

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

**TESE DE DOUTORADO**

**Processo e Caracterização de Ligas Ti-Ni-Cu com Efeito de  
Memória de Forma Solidificadas Rapidamente**

GEORGE CARLOS DOS SANTOS ANSELMO

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. WALMAN BENICIO DE CASTRO

Co-orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. CARLOS JOSÉ DE ARAUJO

CAMPINA GRANDE-PB

Agosto/2014

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

## **Processo e Caracterização de Ligas Ti-Ni-Cu com Efeito de Memória de Forma Solidificadas Rapidamente**

GEORGE CARLOS DOS SANTOS ANSELMO

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Materiais e Estruturas Ativas

Orientador:

Profº Dr. WALMAN BENICIO DE CASTRO

Co-orientador:

Profº Dr. CARLOS JOSÉ DE ARAUJO

CAMPINA GRANDE-PB  
Agosto/2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

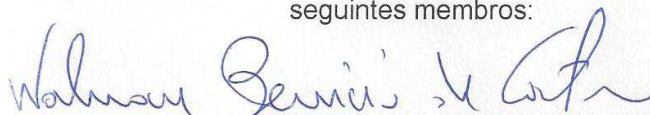
- A618p Anselmo, George Carlos dos Santos.  
Processo e caracterização de ligas Ti-Ni-Cu com efeito de memória de forma solidificadas rapidamente / George Carlos dos Santos Anselmo. – Campina Grande, 2014.  
140 f. : color.
- Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.
- "Orientação: Prof. Dr. Walman Benicio de Castro".  
Referências.
1. Metalurgia – Engenharia de Materiais. 2. Ti-Ni-Cu. 3. Melt Spinning.  
4. Ligas com Memória de Forma. I. Castro, Walman Benicio de. II. Título.

CDU 620:669(043)

PROCESSO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS TI-NI-CU COM EFEITO DE  
MEMÓRIA DE FORMA SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE

GEORGE CARLOS DOS SANTOS ANSELMO

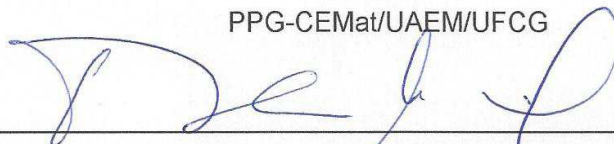
Tese Aprovada em 29/08/2014 pela banca examinadora constituída dos  
seguintes membros:



Dr. Walman Benício de Castro

Orientador

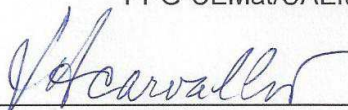
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr. Theophilo Moura Maciel

Examinador Interno

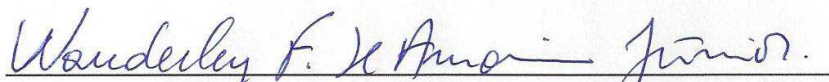
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho

Examinadora Interna

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior

Examinador Externo

UAEM/UFCG



Dr. Cezar Henrique Gonzalez

Examinador Externo

DEM/UFPE

## **Dedicatória**

À família,  
pelo amor e confiança.

## Agradecimentos

Deixo registrado aqui, os meus sinceros agradecimentos àquelas pessoas que contribuíram efetivamente para a realização desta Tese e às instituições que de alguma forma apoiaram nesse intento:

Agradeço a Deus por me permitir saúde, força e perseverança durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais GERALDO ANSELMO e MARIA EDITE S. ANSELMO, aos meus irmãos GERMANO ANSELMO e GEORMÁRIA ANSELMO, aos meus sobrinhos NÍCKOLAS e MIGUEL, a meu cunhado RONIMACK TRAJANO e a toda família que durante estes anos me deram apoio, confiança, alto estima e acima de tudo amor.

Agradeço ao professor Dr. WALMAN BENÍCIO CASTRO pela orientação, incentivo e a paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Professor Dr. CARLOS JOSÉ DE ARAÚJO pela orientação e por ceder o laboratório e equipamentos para a realização dos ensaios.

Agradeço aos Laboratórios e a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UFCG.

Ao DEMA-UFSCAR, na pessoa do Prof. Dr. CLAUDIO KIMINAMI, pela disposição de fabricar as fitas Ti-Ni-Cu pelo processo *Melt Spinning*.

Aos colegas do LAMMEA/UAEM/UFCG pelo apoio e companheirismo.

A Capes pelo suporte financeiro (Bolsa de Pesquisa) no desenvolvimento desta pesquisa.

À banca examinadora: Dr<sup>a</sup>. LAURA HECKER CARVALHO, Dr. THEOPHILO MOURA MACIEL, Dr. WANDERLEY FERREIRA DE AMORIM JUNIOR e Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ.

Muito obrigado.

## **Epígrafe**

“Não é no silêncio que os homens se fazem, mas na palavra, no trabalho, na ação-reflexão”.

- Paulo Freire -

## SUMÁRIO

RESUMO.....	i
INDICE DE FIGURAS .....	iii
INDICE DE TABELAS.....	vi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	vii
1. INTRODUÇÃO .....	p.1
2.1 Organização da Tese .....	p.10
2. OBJETIVOS.....	p.11
2.1 Objetivo Geral .....	p.11
2.2 Objetivos Específicos .....	p.11
3. JUSTIFICATIVA .....	p.12
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	p.14
4.1. Surgimento de Ligas com Efeito de Memória de Forma (Breve Histórico) .....	p.14
4.2. Fitas Solidificadas Rapidamente com Efeito de Memória de Forma .....	p.15
4.3. Transformações de Fases e o Efeito de Memória de Forma .....	p.16
4.3.1. Transformações Martensíticas em Ligas com Efeito de Memória de Forma.....	p.16
4.3.2. Efeito de Memória de Forma.....	p.19
4.4. Superelasticidade.....	p.20
4.5. Ligas Ti-Ni-Cu.. .....	p.22
4.6. Processo de Solidificação Rápida.....	p.24
4.6.1. Conceitos de Solidificação Rápida.....	p.28
4.6.2. Processo de Solidificação Rápida por Injeção de Metal Líquido em Volante de Cobre ( <i>do inglês Melt Spinnig</i> ).....	p.29
4.6.3. Parâmetros do Processo de Fabricação de Fitas por Melt Spinning .....	p.30
4.7. Aplicações das Ligas com Memória de Forma p.....	32
4.7.1. Aplicação das SMA como Microsensores e Miniatuadores .....	p.33
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	p.38
5.1 Fluxograma da Metodologia .....	p.38
5.2 Obtenção das Ligas Ti-Ni-Cu.....	p.40
5.2.1 Seleção e Pesagem de Material Ti-Ni-Cu.....	p.40
5.2.2 Processo de Fusão das Ligas Ti-Ni-Cu .....	p.41
5.2.3 Tratamento Térmico de Solubilização das Ligas Ti-Ni-Cu .....	p.43
5.2.4 Análise Química por EDX de Ligas Ti-Ni-Cu .....	p.45
5.3. Fabricação das Fitas Ti-Ni-Cu por <i>Melt Spinnig</i> .....	p.46
5.3.1 Obtenção das Fitas Ti-Ni-Cu por <i>Melt Spinning</i> .....	p.46



5.3.2. Tratamento Térmico de Recozimento das Fitas Ti-Ni-Cu .....	p.47
5.4 Caracterização das Ligas e Fitas Ti-Ni-Cu .....	p.49
5.4.1 Identificação das Fases por RDX.....	p.49
5.4.2 Análise Térmica.....	p.50
5.4.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura-DSC .....	p.50
5.4.2.2 Medição de Resistência Elétrica em Função da Temperatura-SMRT .....	p.52
5.4.4 Análise em Microscopia Eletrônica de Varredura .....	p.55
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	p.56
6.1 Obtenção e Caracterização de Ligas Ti-Ni-Cu .....	p.56
6.1.1 Obtenção das Ligas Ti-Ni-Cu.....	p.56
6.1.2 Caracterização das Ligas Ti-Ni-Cu.....	p.60
6.1.2.1 Análise Microestrutural das Ligas Ti-Ni-Cu por Difração de Raio-X (DRX).....	p.62
6.1.2.2 Determinação das Temperaturas de Transformação das Ligas Ti-Ni-Cu .....	p.65
6.1.2.3 A influência do Cu nas Temperaturas de Transformação das Ligas Ti-Ni-CuInfluência do Cu nas Temperaturas de Transformação das Ligas.....	p.69
6.2. Obtenção e Caracterização de Fitas Ti-Ni-Cu.....	p.80
6.2.1 Influência da Solidificação Rápida e da Adição de Cu na Microestrutura de Fitas Ti-Ni-Cu .....	p.83
6.2.2 Influência da Rápida Extração de Calor na Estrutura de Solidificação de Fitas Ti-Ni-Cu .....	p.91
6.2.3 Influência do Tamanho de Grão nas Temperaturas de Transformação de Fitas Ti-Ni-Cu .....	p.97
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	p.117
7.1 Conclusões .....	p.117
7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	p.118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	p.118

# Processo e Caracterização de Ligas Ti-Ni-Cu com Efeito de Memória de Forma Solidificadas Rapidamente

## RESUMO

ANSELMO, G.C.S. Processo e Caracterização de Ligas Ti-Ni-Cu com Efeito de Memória de Forma Solidificadas Rapidamente. 2014. Tese (Doutorado), Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2014.

Ligas com efeito de memória de forma possuem grande potencial para aplicações nos setores da robótica, automotivo, aeronáutico, medicina e na produção de atuadores miniaturizados. O objetivo desse trabalho foi investigar e desenvolver materiais com efeito de memória de forma (*Shape Memory Effect - SME*) das ligas Ti-Ni-Cu na forma de fitas micrométricas produzidos por meio de *Melt Spinning*. A metodologia utilizada para produção das ligas Ti-Ni-Cu foi via fusão a plasma (*Plasma Skull Push-Pull*), e para fabricação de fitas utilizou-se a técnica de solidificação rápida por injeção de metal líquido em volante de cobre nas velocidades de 38 e 50 m/s, logo após as ligas e fitas Ti-Ni-Cu foram caracterizadas por: DSC, SMRT, DRX, MEV. Inicialmente barras prismáticas da liga Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (x=3,4,5,6,7%at.Cu) foram produzidas via fusão a plasma. Por meio solidificação rápida obteve-se fitas com espessuras de 30 a 45 µm com a variação da velocidade do volante de cobre de 38 e 50 m/s no *Melt Spinning*. Ensaio de DRX revelam a presença da fase B19' nas ligas brutas de fusão a temperatura ambiente. As ligas apresentaram transformações de fase em único estágio B2↔B19'. As temperaturas de transformação A<sub>s</sub> das ligas Ti-Ni-Cu decrescem com o incremento de Cu. Concluiu-se que as temperaturas de transformação martensíticas (M<sub>s</sub>) de fitas Ti-Ni-Cu decrescem com a diminuição do tamanho de grão, e os valores de histerese e entalpia decrescem quando altas taxas de super-resfriamento são alcançadas no *Melt Spinning*.

**Palavras-Chave:** Ti-Ni-Cu, *Melt Spinning*, Ligas com Memória de Forma.

# Process and Characterization of Ti-Ni-Cu Alloys with Shape Memory Effect Rapid Solidification

## ABSTRACT

ANSELMO, G.C.S. Process and Characterization of Ti-Ni-Cu Alloys with Shape Memory Effect Rapid Solidification. 2014. Tese (Doutorado), Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2014.

Alloys with shape memory effect have immense potential for applications in robotics, automotive and aeronautics industry, medicine and in the production of miniaturized actuators. The aim of this study was to investigate, develop and manufacture materials with shape memory effect of Ti-Cu-Ni alloys in the form of micrometer tapes produced by Melt Spinning. The methodology used for the production of Ti-Cu-Ni alloys by fusion plasma (Plasma Skull Push-Pull), and manufacturing tapes used the technique of rapid solidification injection of liquid metal into the copper wheel speeds 38 and 50 m/s. alloy and Ti-Ni-Cu ribbons were characterization by: DSC, SMRT, XRD, SEM. Initially prismatic bars of Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (x = 3,4,5,6,7 at.Cu%) had been produced by plasma fusion. With the rapid solidification is obtained tapes with thicknesses between 30 to 45 μm with the variation of the speed of the wheel covers 38 and 50 m / s the melt spinning. XRD tests reveal the presence of the B19' in gross phase alloy melting temperature. The alloys showed phase transformations in single stage B2↔B19'. The transformation temperatures of the alloy Ti-Cu-Ni decrease with the increase of Cu. We conclude that the temperatures of martensitic transformation (M<sub>s</sub>) of Ti-Ni-Cu ribbons decreases with decreasing grain size, and hysteresis values and enthalpy decreases when high rates of super-cooling are achieved in Melt Spinnig.

**Keywords:** Ti-Ni-Cu Ribbons; Melt Spinning, Shape Memory Alloy.

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Protótipo patenteado de motor SMA (Patente - Single Wire Nitinol Engine – N° 4450686, inventor: Ridgway Banks, em maio de 1984).....	p.1
Figura 2. Dispositivo SMA com fios Ni-Ti: (a) sistema de aquecimento e resfriamento simples e (b) esquema de curva de tensão em função das temperaturas de transformação de fase. Fonte: Avirovik <i>et al.</i> (2014).....	p.2
Figura 3. Esquema do fenômeno de efeito de memória de forma (Transformações de fases: Austenita e Martensita).....	p.3
Figura 4. Micro-válvula com atuador SMA (Fita Ni-Ti) (Fonte: JOHNSON <i>et al.</i> , 2007).....	p.4
Figura 5. Compósitos ativos: (a) Molde confeccionado para preparação dos compósitos ativos (b) Microscopia Eletrônica de Varredura da interface entre o fio Ni-Ti e a matriz do nanocompósito epóxi/argila (LEAL <i>et al.</i> , 2012) .....	p.4
Figura 6. Micromanipulador fabricado com compósitos de matriz de fitas Ti-Ni-Cu SMA. Fonte: Zakharov <i>et al.</i> (2002).....	p.5
Figura 7. Dispositivos SMA: (a) Válvula de irrigação SMA, (b) Atuador SMA (Trava/Destrava). Fonte: Autosplice (2013).....	p.6
Figura 8. Equipamento de fabricação de fitas por meio da solidificação rápida por injeção de metal líquido em volante de cobre (Melt Spinning).....	p.6
Figura 9. Protótipo de um micro-gripe, usando uma fita Ni-Ti-Cu SMA que funciona como sensor/atuador simultaneamente (HESSELBACH <i>et al.</i> , 1994).....	p.7
Figura 10. Microscopia ótica da fita Ni-Ti SMA. Fonte: Mehrabia <i>et al.</i> ( 2012).....	p.7
Figura 11. Fitas equiatômica Ni-Ti na forma quebradiça e frações pequenas. Fonte: Anselmo (2010). p.8	
Figura 12. Curvas representativas das entalpias de formação de solução sólida, a fase amorfa e os compostos intermetálicos, calculadas a partir do modelo de Miedema para o sistema Ni-Ti. Fonte: Mercier & Melton (1979).....	p.13
Figura 13. Ilustrações das transformações de fases martensíticas. Fonte: (NISHIYAMA, 1978)..... .....	p.17
Figura 14. Representação da energia livre em relação as temperaturas de transformação de fases. Fonte: (NISHIYAMA, 1978).....	p.17
Figura 15. Estruturas Cristalinas: CFC, CCC e Hexagonal.....	p.18
Figura 16. Imagem das maclas de uma liga de titânio com 5% em peso de níquel com microestrutura lamelar típica da fase alfa. Fonte: Cascadan (2012). .....	p.18
Figura 17. Esquema ilustrativo de estruturas cristalinas de LMF: a) Austenita final,(b) Martensita inicial e (c) Martensita final.....	p.19
Figura 18 Representação esquemática da curva típica de transformação numa LMF.....	p.20
Figura 19. Diagrama esquemático do fenômeno de superelasticidade das LMF. (adaptado de WILLIAMS, 2010).....	p.22
Figura 20. Efeito da concentração de Ni nas Temperaturas de Transformação inicial (Ms) da Liga Ni-Ti. Fonte: Hanlon <i>et al.</i> (1967).....	p.22
Figura 21. Influência do Cobre nas Temperaturas de Transformação inicial de ligas Ni-Ti-Cu. Fonte: Mercier & Melton (1979).....	p.23
Figura 22. Fluxograma do processo de solidificação rápida mostrando a formação das várias microestruturas com o aumento do super-resfriamento. Fonte: (CASTRO <i>et al</i> , 2001).....	p.26

Figura 23. Energia livre como uma função da temperatura do líquido, e várias fases sólidas. TE, TSM e Tg denotam as temperaturas de fusão para o estado estável, metaestável e a temperatura de transição vítrea respectivamente.....	p.27
Figura 24. Desenho esquemático mostrando o funcionamento do <i>Melt Spinning</i> .....	p.30
Figura 25. Mão robótica com tecnologia SMA. Fonte: Otsuaka & Walman, 1998. ....	p.31
Figura 26. <i>Stent</i> SMA de Ni-Ti. Fonte: HZDE (2014).....	p.32
Figura 27. Fios de Nitinol SMA em forma de arcos.....	p.33
Figura 28. Espelhos micro usinados SAM: (a) horizontal e (b) vertical. (DEIMEL, 1991).. ....	p.35
Figura 29. Nova válvula de mistura utilizando molas helicoidais de SMA e de polarização (Fonte: OTSUKA & REN, 1999) .....	p.36
Figura 30. Fimes finos de Ti-Ni como micro atuadores (FU, 2002).....	p.37
Figura 31. Micrografia eletrônica de varredura da TWSME micropiça EMF (BELLOUARD, 2000). E seu princípio de funcionamento é mostrado na imagem 3 (barra de escala de 500 $\mu\text{m}$ ).....	p.38
Figura 32. Fluxograma da metodologia adotada para a realização do trabalho.....	p.39
Figura 33. Materiais das ligas Ti-Ni-Cu: a) Titânio, b) Níquel e c) Cobre.. ....	p.40
Figura 34. Balança de precisão Marte, modelo AL200C, máximo de 200g e mínimo de 0,02g .....	p.41
Figura 35. Imagem do forno da Máquina Discovery All da EDG Equipamentos.....	p.42
Figura 36 a,b. Sequência de obtenção da liga Ti-Ni-Cu pela técnica Plasma Skull Push-Pull: a) Fusão da Ti-Ni-Cu; b) botão da liga. ....	p.43
Figura 37. Cortadeira de precisão BUEHLER. Modelo Isomet. ....	p.44
Figura 38. Amostras das ligas Ti-Ni-Cu em Forno Elétrico TITAN Platinum Quartz .....	p.45
Figura 39. Equipamento " <i>Melt-Spinning</i> " modelo D 7400 Tbingen.....	p.46
Figura 40. Cadinho de Quartz utilizado no processo do Melt Spinning .....	p.46
Figura 41. Esquema do processo de fabricação de fitas por Melt Spinnig.....	p.47
Figura 42. Forno elétrico de tratamento térmico (Modelo Platinum Quartz – Titan).....	p.48
Figura 43. Difratorômetro de Raios - X da SHIMADZU- modelo XRD 6000.....	p.49
Figura 44. Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC): a) equipamento modelo DSC Q20, b) Porta-amostra com cadinhos... ..	p.51
Figura 45. Imagens de: a) Fita Ti-Ni-Cu soldada em eletrodos na forma de lâminas e b) Fita Ti-Ni-Cu mergulhada no banho térmico Cadinho de Quartz utilizado no processo do Melt Spinning .....	p.52
Figura 46. a,b e c: (a) Imagens do Banho térmico, (b) computador com programa de visualização dos dados coletados e (c) Fonte de alimentação.....	p.53
Figura 47. Equipamento para lixamento das amostras da Arotec.....	p.56
Figura 48. Máquina politriz, modelo Arapol E, fabricante Arotec... ..	p.56
Figura 49. Microscópio Ótico da marca Olympus modelo BX51.....	p.56
Figura 50 Produtos da fusão da liga Ti-Ni <sub>50-x</sub> -Cu <sub>x</sub> : a) Elementos da fusão (Ti, Ni e Cu); b) Barra prismática com dimensões de 3,2 cm de comprimento, 2,5 de largura e 0,5 cm de espessura e c) lâminas das barras prismáticas. Microscópio Ótico da marca Olympus modelo BX51.....	p.57
Figura 51. Liga Ni-Ti equiatômica (com 50%at Ni) obtida pelo processo de fusão a plasma (PSPP) Máquina politriz ,modelo Arapol E, fabricante Arotec.....	p.58

- Figuras 52. EDX das amostras das ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> nas composições: a) 4 %at., b) 5%at., c) 6%at. e d) 7%at Cu.....p.59
- Figuras 53. Micrografias de ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub>, sendo: a) 3%at.Cu, b)4%at. Cu, c)5%at. Cu, d) 6%at. Cu, e) 7% at Cu.EDX das amostras das ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> nas composições: a) 4 %at., b) 5%at., c) 6%at. e d) 7%at Cu.....p.61
- Figura 54. Micrografia da liga 50%at. Ni-Ti obtida por meio de observação no microscópio ótico.. p.63
- Figura 55. Padrão de DRX das ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> produzidas por PSPP, nas composições atômicas de cobre: a) 4%, b) 5%, c) 6% e d) 7%.....p.64
- Figura 56. Curvas de DSC das ligas Ti-Ni-Cu brutas de fusão e solubilizadas com concentrações de Cu: a) 3%at. b) 4%at, c) 5%at, d) 6%at, e) 7% at.EDX das amostras das ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> nas composições: a) 4 %at., b) 5%at., c) 6%at. e d) 7%at Cu.....p.66
- Figura 57. Curvas de DSC da liga equiatômica 50%at. Ni-Ti bruta de fusão obtida por PSPP p.69
- Figura 58. Conteúdo de Cu na liga Ti-Ni-Cu solubilizada em relação às temperaturas de transformação (As, Ms).....p.69
- Figura 59. Variação das entalpias de transformação de fases da liga Ti-Ni-Cu no aquecimento e resfriamento ( $\Delta H_{A-M}$  e  $\Delta H_{M-A}$ )... p.71
- Figura 60 a, b e c. Curvas de resistência elétrica para as ligas de composição 3, 4, 5, 6 e 7 %at. Cu tratadas a 800°C por 15 minutos, concentração de Cu: a) 4%, b)5%, c)6% e d)7%.Conteúdo de Cu na liga Ti-Ni-Cu solubilizada em relação às temperaturas de transformação (As, Ms).....p.74
- Figura 61. Gráfico da relação das Temperaturas de Transformação As e Ms em função do teor de Cu (% atômica) das ligas Ti-Ni-Cu.....p.75
- Figura 62. Modelo ilustrativo da estrutura monoclinica (B19') de ligas Ni-Ti EMF, apresentando o ângulo  $\beta$  da célula unitária. ....p.76
- Figura 63. Representação gráfica do comportamento da estrutura cristalina da fase B2 com o incremento de Cu em ligas Ni-Ti equiatômicas. Adaptado de (BRICKNELL et al., 1979).....p.77
- Figura 64. Produtos da solidificação rápida por Melt Spinning: Fitas Ti-Ni-Cu, sendo: a) 1, 2 3 e 4 respectivamente nas composições: 4, 5, 6 e 7 % at. Cu na velocidade de 38 m/s e b) 1, 2, 3, 4 respectivamente nas composições 4,5, 6 e 7 %at. Cu na velocidade de 50 m/s.....p.79
- Figura 65. Fita da liga solidificada rapidamente Ti-Ni-Cu na composição de 3 %at. Cu na velocidade de: a) 38 m/s e b) 50 m/s.....p.80
- Figura 66. Microscopia eletrônica de varredura de fitas Ti-Ni-Cu: a) Fita 4%at. Cu (38 m/s), b) Fita 4%at. Cu (50 m/s), c) Fita 5%at. Cu (38 m/s), d) Fita 5%at. Cu (50 m/s), e) Fita 6%at. Cu (38 m/s), f) Fita 6%at. Cu (50 m/s), g) Fita 7%at. Cu (38 m/s) e h) Fita 7%at. Cu (50 m/s).....p.84
- Figura 67. Microscopia eletrônica de varredura da fita fabricada por Melt Spinning na velocidade de 50 m/s de composição Ti-43%at.Ni-7%at Cu tratada na temperatura de 600°C por 15 minutos. Regiões: a) regiões distintas de cristalização e crescimento de grão; b) região de grãos maiores e alongados b) grãos micrométricos, c) região amorfizada... p.85
- Figura 68. Microscopia ótica de fitas Ti-Ni-Cu fabricadas com velocidade do volante de 38 e 50 m/s tratadas em diferentes temperaturas e períodos nas composições de a) 4%\_38, b) 4%\_50, c) 5%\_38, d) 5%\_50, e) 6%\_38 e f) 6%\_50.....p.87
- Figura 69. Padrão de DRX de fitas Ti-Ni-Cu não tratadas fabricadas nas velocidades de rotação de 38 m/s e 50 m/s e ligas Ti-Ni-Cu produzidas por PSPP, com: a) 4% at. Cu, b) 5% at. Cu, c) 6% at. Cu e d) 7% at. Cu.....p.91
- Figura 70. Padrão de DRX de fitas Ti-Ni-Cu tratadas (600°C por 15 minutos) fabricadas nas velocidades de rotação de 38 m/s e 50 m/s com teores de Cu de: a) 4% at., b) 5% at., c) 6% at. e d) 7% at.....p.96

- Figura 71. Resultados de medidas de resistência elétrica em função da temperatura de fitas Ti-Ni-Cu não tratadas solidificadas rapidamente na velocidade do volante de cobre de 50 m/s..... p.97
- Figura 72. Padrão de DRX de fitas Ti-Ni-Cu tratadas (600°C por 15 minutos) fabricadas nas velocidades de rotação de 38 m/s e 50 m/s com teores de Cu de: a) 4% at., b) 5% at., c) 6% at. e d) 7% at..... p.104
- Figura 73. Curvas de DSC das fitas Ti-Ni-Cu: a) 3% at. Cu\_50 m/s, b) 4%at.Cu\_38m/s, c) 4%at.Cu\_50m/s, d)5%at.Cu\_38m/s, e)5%at.Cu\_50m/s, f) 6%at.Cu\_38m/s, g) 6%at.Cu\_50m/s, h)7%at.Cu\_38m/s, i) 7%at.Cu\_50m/s..... p.107
- Figuras 74. Curvas de resistência elétrica para as fitas das ligas Ti-Ni-Cu solidificadas rapidamente por Melt Spinning, sendo: a) 4%\_38m/s, b) 4%\_50 m/s, c) 6% \_38 m/s, d) 6%\_50 m/s, e) 7%\_38 m/s e f) 7%\_50 m/s..... p.109
- Figura 75. Curvas de transformação de fases obtidas nos ensaios de SMRT das fitas Ti-Ni-Cu tratadas a 600°C por 15 minutos. a) 3%at. Cu\_38 m/s, b) 4%at. Cu\_38 m/s, c) 6%at.Cu\_38 m/s, d) 6%at.Cu\_50 m/s, e) 7%at.Cu\_38 m/s, f) 7%at.Cu\_50 m/s. Tabela 11 Temperaturas de transformação de fitas Ti-Ni-Cu tratadas obtidas por meio de SMRT..... p.114
- Figura 76. Gráfico da influência do cobre nas temperaturas de transformações  $A_s$  e  $M_s$  das fitas Ti-Ni-Cu fabricadas na velocidade do volante de 38 m/s tratadas a 600°C por 15 minutos..... p.116

## INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composições retiradas das amostras de Ti-Ni-Cu e Ni-Ti por EDX.....	p.60
Tabela 2. Temperaturas de Transformação das ligas Ti-Ni <sub>50-x</sub> -Cu <sub>x</sub> solubilizadas, sendo x = 3, 4, 5, 6 e 7% at. e de uma liga de referência 50%at. Ni-Ti. ....	p.68
Tabela 3. Variação das entalpias de transformação da liga Ti-Ni <sub>50-x</sub> -Cu <sub>x</sub> (%at.) no resfriamento ( $\Delta$ HA-M) e no aquecimento ( $\Delta$ HM-A).....	p.70
Tabela 4. Valores de Histerese (HT) das ligas Ti-Ni-Cu e Ni-Ti.....	p.72
Tabela 5. Medidas das temperaturas de transformação das ligas Ti-Ni-Cu obtidas por ensaio de Resistência Elétrica em função da Temperatura.....	p.74
Tabela 6. Fitas Ti-Ni <sub>50-x</sub> -Cu <sub>x</sub> (x = 3, 4, 5, 6 e 7 %at.) solidificadas rapidamente nas velocidades do volante de 38 e 50 m/s tratadas termicamente .....	p.82
Tabela 7. Temperaturas de transformação de fase das fitas Ti-Ni-Cu tratadas obtidas por DSC.....	p. 99
Tabela 8. Variação das entalpias de transformação no resfriamento ( $\Delta$ HA-M) das fitas Ti-Ni <sub>50-x</sub> -Cu <sub>x</sub> (%at.) tratadas fabricadas com velocidades do volante de 38 e 50 m/s.....	p.102
Tabela 9. Variação das entalpias de transformação no aquecimento ( $\Delta$ HM-A) das fitas Ti-Ni <sub>50-x</sub> -Cu <sub>x</sub> (%at.) fabricadas com velocidades do volante de 38 e 50 m/s .....	p.104
Tabela 10. Influência dos tratamentos térmicos nas temperaturas de transformação de fitas de composição 7%at de Cu fabricada na velocidade de rotação do volante de Cu de 38 m/s. .	p.104
Tabela 11. Temperaturas de transformação de fitas Ti-Ni-Cu tratadas obtidas por meio de SMRT..	p.105
Tabela 12. Temperaturas de transformação obtidas por meio de SMRT de fitas Ti-Ni-Cu tratadas a 600°C por 15 minutos.....	p.107
Tabela 13. Efeitos dos tratamentos térmicos em fitas Ti-Ni-Cu solidificadas rapidamente nas velocidades do volante de 38 e 50 m/s.....	p.112
Tabela 14. Temperaturas de transformação de fases de fitas Ti-Ni-Cu tratadas a 600°C por 15 minutos e solidificadas nas velocidades do volante de 38 e 50 m/s. ....	p.116



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

### ABREVIATURAS

- $A_f$  - Temperatura final de transformação austenítica
- $A_s$  - Temperatura inicial de transformação austenítica
- $A_p$  - Temperatura pico da transformação austenítica
- CCC - Cúbica de corpo centrado
- CFC - Cúbica de face centrada
- FFMS-*Free-Flight Melt Spinning*
- CBMS-*Chill-Block Melt Spinning*
- CCT - Centro de Ciências e Tecnologia
- $\Delta G$ -Energia de ativação
- NOL-*Naval Ordnance Laboratory*
- MEMS-*Micro Electro Mechanical Systems*
- UAMat – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
- EMF - Efeito de Memória de Forma
- MEV-*Scanning Electron Microscopy*
- SMFT - Sistema de Medição de Força em função da Temperatura
- LVDT- *Linear Variable Differential Transformer*
- DRX- *Diffraction Ray-X*
- $M_s$  - temperatura inicial de transformação martensítica
- $M_f$  - temperatura final de transformação martensítica
- $M_p$  - temperatura pico da transformação martensítica
- ec: Amplitude térmica de resfriamento
- eh: Amplitude térmica de aquecimento
- ppm - Parte por milhão
- SMF - *Shape Memory Effect*
- SMRT – Sistema de Medição da Resistência Elétrica em função da Temperatura
- HT - Histerese de Transformação
- VIM - *Vacuum Induction Melting*
- XRD - *X Ray Diffraction*
- PSPP - *Plasma Skull Push-Pull*
- B2 -Austenita
- B19 - Martensita Ortorrômbica

B19` - Martensita Monoclínica

DSC-*Differential Scanning Calorimetry*)

SMRT - Sistema de Medição de Resistência Elétrica em função da Temperatura

DMA-*Dynamic Mechanical Analysis*

%wt - Percentual em peso

%at - Percentual atômico

EMFS - Efeito Memória de Forma Simples

EMFR - Efeito Memória de Forma Reversível

SMRF - Sistema de Medição da Força em função da Temperatura

DMA - *Dynamic Mechanical Analysis*

## **SÍMBOLOS**

Å - Angstrom

C - Carbono

Fe - Ferro

Cr - Cromo

Pa - Pascal

MPa - Megapascal

g/cm<sup>3</sup> - Gramas por centímetro cúbico

J - Joule

µm - Micrometro

K/s - Kelvin por segundos

O - Oxigênio

Au-Cd - Ouro-Cadmio

Cu-Zn - Cobre - Zinco

α - alfa

µ - Mícron

K - Kelvin

Ni-Ti - Níquel – Titânio

## PUBLICAÇÕES

ANSELMO, G.C.S.; DE CASTRO, WALMAM B. ; DE ARAÚJO, C.J. . Study of Heat Treatment on Phase Transformation of Ni-44,8 wt% Ti Ribbons Obtained by Melting Spinning. Materials Science Forum (Online), v. 775-776, p. 112-117, 2014.

ANSELMO, G. C. S; de Castro, W. B. ; DE ARAÚJO, C. J. ; DE ARAÚJO, C. J. The effect of rapid solidification and grain size on the transformation temperatures of Ni-44,8wt%Ti melt spun alloy. MRS Proceedings, v. 1373, p. imrc-1373-s4-20, 2012.

ANSELMO, G. C. S. ; Castro, W.B ; Araújo, C.J . Martensitic Characterization of the Ti45.3Ni54.7 Melt Spun Alloy. Materials Sciences and Applications (Online), v. 2, p. 1256-1259, 2011.

ANSELMO, G. C. S. ; Castro, W.B ; Araújo, C.J . Medidas de resistência elétrica em função da temperatura de fitas Ni-Ti com efeito de memória de forma solidificadas rapidamente. Revista Tecnologia (UNIFOR), v. 32.2, p. 187-193, 2011.

Araújo, C.J ; ANSELMO, G. C. S. ; Castro, W.B . Caracterização de uma fita Ni-Ti com efeito de memória de forma obtida por solidificação rápida. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCG), v. 6, p. 140-145, 2011.

RAMOS, A. P; ANSELMO, G.C.S.; 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. CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA - COBEM, 2014. v. 1. p. 1.

ANSELMO, G.C.S; Castro, W.B; Araújo, C.J. INFLUÊNCIA DO Cu NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO EM LIGAS Ti-Ni-Cu COM EFEITO DE MÉMORIA DE FORMA. In: XI Congresso Ibero - Americano de Engenharia Mecânica, 2013, La Plata - Argentina. in XI Congresso Ibero - Americano de Engenharia Mecânica, 2013.

ANSELMO, G. C. S.; Castro, W.B; Araújo, C.J. Estudo das Variáveis de Tratamento Térmico nas Temperaturas de Transformação Martensíticas de Fitas Ni-44,8%Ti Utilizando Planejamento Fatorial. In: CIBEM 2013- XI Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica, 2013, La Plata. XI Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica. LA PLATA: CIBIM, 2013. v. 1. p. 235-235.

ANSELMO, G. C. S.; Castro, W.B; Araújo, C.J. INFLUENCIA DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DO MELTING SPINNING NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FITAS Ni-Ti-Cu COM EFEITO DE MEMORIA DE FORMA. In: CIBEM 2013 - XI Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica, 2013, La Plata. CIBEM 2013 - XI Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica. LA PLATA: CIBIM, 2013. v. 1. p. 284-284.

ANSELMO, G. C. S.; Castro, W.B; Araújo, C.J. INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DO TRATAMENTO TÉRMICO NA TEMPERATURA DE TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DE FITAS Ni-44,8%Ti OBTIDAS POR MELTING SPINNING. In: 20º CBECIMAT-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville. nais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012. v. 1. p. 6218-6225.

ANSELMO, G. C. S. ; Castro, W.B ; Araújo, C.J . INFLUÊNCIA DO TITÂNIO E DA TAXA DE RESFRIAMENTO NA MICROESTRUTURA E NA TEMPERATURA DE INÍCIO DE TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA EM LIGAS Ni-Ti COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA SOLIDIFICADAS RAPIDAMENTE. In: VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2012, São Luis. Anais do VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2012. v. 1. p. 1-5.

ANSELMO, G. C. S.; Araújo, C.J; Castro, W.B. CHARACTERIZATION OF THE NI-TI RIBBONS SHAPE MEMORY ALLOYS (SMAs) FABRICATED BY MELT-SPINNING. In: 21st International Congress of Mechanical Engineering - COBEM 2011, 2011, Natal. Proceedings of the 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering, 2011. v. 1. p. 17.

ANSELMO, G. C. S. ; Castro, W.B ; Araújo, C.J . CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DE UMA LIGA Ni-Ti SOLIDIFICADA RAPIDAMENTE. In: 6º

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 2011, Caxias do Sul RS. 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 2011.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais e estruturas ativas para atuar como dispositivos tem sido objeto de intensas pesquisas nessas últimas décadas. No sentido de auxiliar ou mesmo substituir partes integrantes de equipamentos ou até sendo um dispositivo ativo, gerando força por meio de recuperação de deformação depois de aplicada uma carga. A utilização de materiais com características ativas envolve diversos estudos: de composição, processos de fusão e conformação, de caracterização física, de termomecânica e microestrutural. Estes materiais são conhecidos como “Materiais Ativos” ou SMA (do inglês *Shape Memory Alloy*) (OTSUKA & REN, 2005).

O efeito de memória de forma foi encontrado pela primeira vez em uma liga Ti-Ni equiatômica (BUEHLER *et al.*, 1963; WANG *et al.*, 1965). Embora o mesmo efeito tenha sido descoberto anteriormente em ligas Au-47,5 at.% Cd e In-Ti (OTSUKA & REN, 2005), não atraiu muita atenção dos pesquisadores. Mas, já as ligas à base de Ni-Ti se tornaram bastante conhecidas logo após a descoberta, em parte, pelas publicações realizadas por pesquisadores do Laboratório Bélico Naval dos EUA (do inglês *Naval Ordnance Laboratory–USA*) (OTSUKA & REN, 2005).

Uma das primeiras invenções utilizando a liga nitinol (Ni-Ti) foi publicada no Jornal Americano “*The Milwaukee Journal*” em dezembro de 1973, com o título “Motor sem uso de combustível”, que poderia atingir uma

rotação de 70 rpm, com a tecnologia SMA, utilizando-se fios Ni-Ti, onde se obtinha uma geração de força com o aquecimento e resfriamento dos fios Ni-Ti. Este equipamento ficou conhecido como Motor Banks. A Figura 1 apresenta o protótipo do motor Banks.

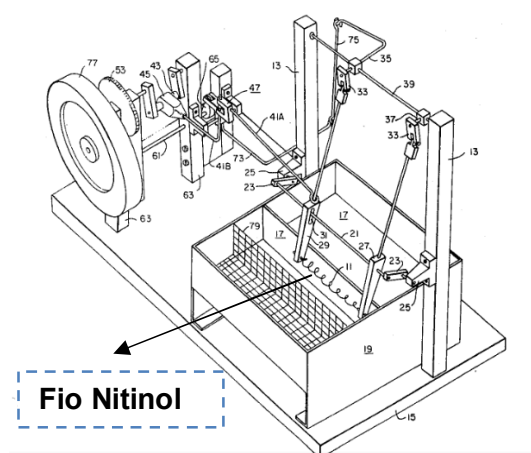


Figura 1. Protótipo patenteado de motor SMA (Patente - Single Wire Nitinol Engine – N° 4450686, inventor: Ridgway Banks, em maio de 1984).

A partir do surgimento de variados inventos com SMA, o campo das pesquisas sobre ligas nitinol obteve seu espaço no meio acadêmico e industrial. Então, teve início à busca por investigar, desenvolver e produzir materiais e dispositivos de menor custo, com processos otimizados e de fácil produção à base de ligas Ni-Ti.

Inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas com SMA por instituições e empresas visando à concepção de novas aplicações em várias áreas do conhecimento humano. Isso devido aos materiais ativos se caracterizarem por reagir a impulsos do ambiente externo, tais como: temperatura, tensão e/ou corrente elétrica, campo magnético, carga mecânica, entre outros (PERKINS, 1981; WAYMAN, 1992; CULSHAW, 1996 e OTSUKA & REN, 2005), como o atuador apresentado na Figura 2.

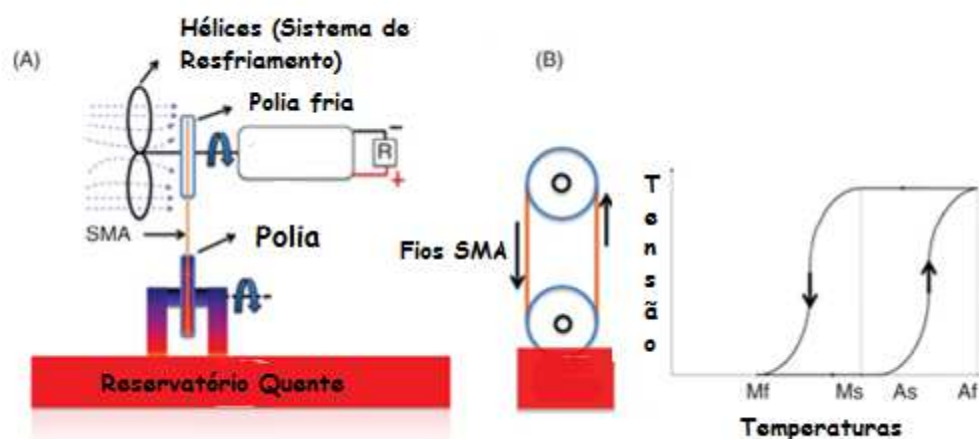


Figura 2. Dispositivo SMA com fios Ni-Ti: (a) sistema de aquecimento e resfriamento simples e (b) esquema de curva de tensão em função das temperaturas de transformação de fase. Fonte: Avirovik *et al.* (2014).

Dessa forma, por apresentarem características peculiares de memorizar uma forma, esses materiais passaram a ser conhecidos por Ligas com Memória de Forma (LMF). O efeito de memória de forma se dá devido a alterações estruturais das ligas, havendo uma mudança de fase quando ocorre a variação de temperatura no material.

Na Figura 3 são apresentadas as transformações de fase que geram o efeito de memória de forma.

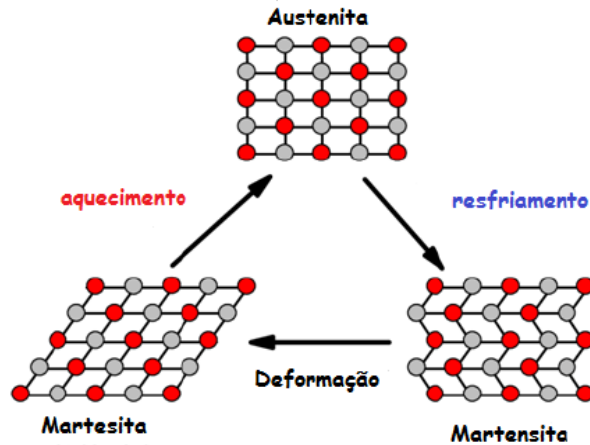


Figura 3. Esquema do fenômeno de efeito de memória de forma (Transformações de fases: Austenita e Martensita). Fonte: autor da tese.

As LMF são materiais metálicos considerados ativos por possuírem a surpreendente capacidade de retornar a uma forma anterior a uma deformação plástica induzida, caso seja aplicado um campo de temperatura suficiente para gerar uma transformação de fase reversível, do tipo martensítica termoelástica. Este fenômeno, designado por Efeito de Memória de Forma (EMF), está intimamente associada a uma transformação de fase do tipo martensítica, cristalograficamente reversível (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

Em virtude do fenômeno EMF, as LMF (Ligas com Memória de Forma) produzidas na forma de fitas e fios possibilitaram o uso como atuadores, consequentemente apresentando grande potencial para aplicações na robótica, setor automotivo e aeronáutico, medicina e na produção de atuadores miniaturizados em geral. Esse potencial se dá devido ao potencial de geração de forças e deslocamento capazes de produzir movimento e possibilitando desempenhar variadas funções. Um exemplo é o caso da microválvula, que utiliza fitas SMA (Figura 4), desenvolvida por Johnson *et al.* (2007).



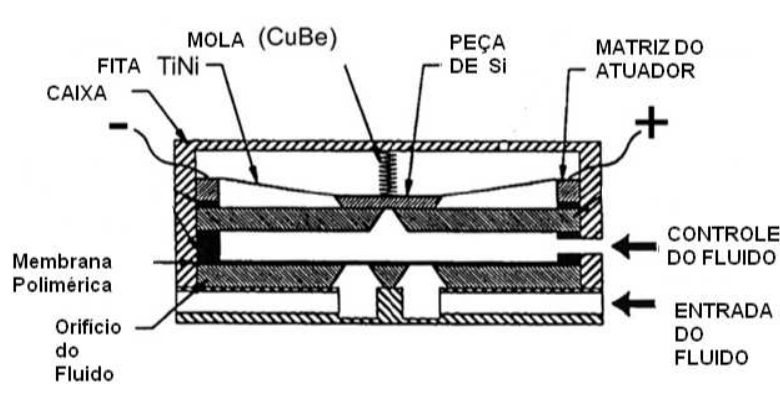


Figura 4. Micro-válvula com atuador SMA (Fita Ni-Ti) (Fonte: JOHNSON *et al.*, 1997).

A micro-válvula, com dimensões de 5 mm × 8 mm x 2 mm, utiliza-se de uma fita Ni-Ti para aplicação em micro controle de pressão, onde se tem uma abertura cônica controlada por um micro-atuador, sendo que no resfriamento a abertura se fecha e no aquecimento se abre (Figura 4).

Outra possibilidade de uso dos atuadores de LMF é na concepção de compósitos ativos devido às forças de recuperação que podem ser desenvolvidas no interior da estrutura quando do seu aquecimento (JANG & KISHI, 2005; DE ARAÚJO *et al.*, 2008; LEAL *et al.*, 2012), como os desenvolvidos por Leal *et al.* (2012), que de acordo com seus resultados constatou uma recuperação do módulo de armazenamento do compósito ativos durante o aquecimento na faixa de transformação de fase dos fios de Ni-Ti quando a fração volumétrica foi mantida em torno de 3,5%. Na Figura 5 é apresentado o desenvolvimentos da pesquisa com compósitos de base SMA.

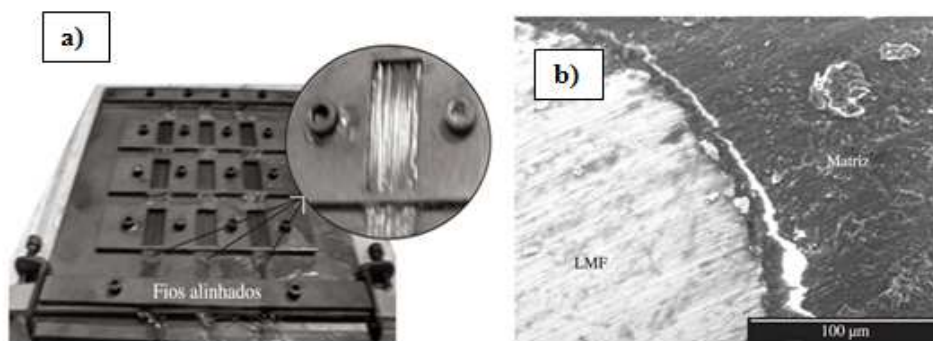


Figura 5. Compósitos ativos: (a) Molde confeccionado para preparação dos compósitos ativos (b) Microscopia Eletrônica de Varredura da interface entre o fio Ni-Ti e a matriz do nanocompósito epóxi/argila (LEAL *et al.*, 2012).

Outro desafio que vem mobilizando pesquisas com ligas EMF é no sentido de obter dispositivos de pequenas dimensões. Nesse campo, abre-se, portanto, as janelas para as pesquisas no sentido de encontrar formas de reduzir espaço (miniaturização), resposta mais rápida a comandos e maior rendimento energético. Dentre os materiais capazes de permitir estes tipos de melhorias, estão às ligas EMF, capazes de funcionar como sensores e/ou atuadores, caso da Figura 6, que apresenta um micromanipular clínico de compósito SMA.

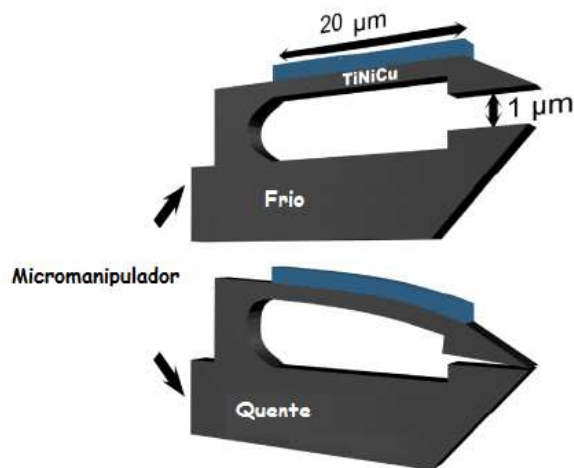
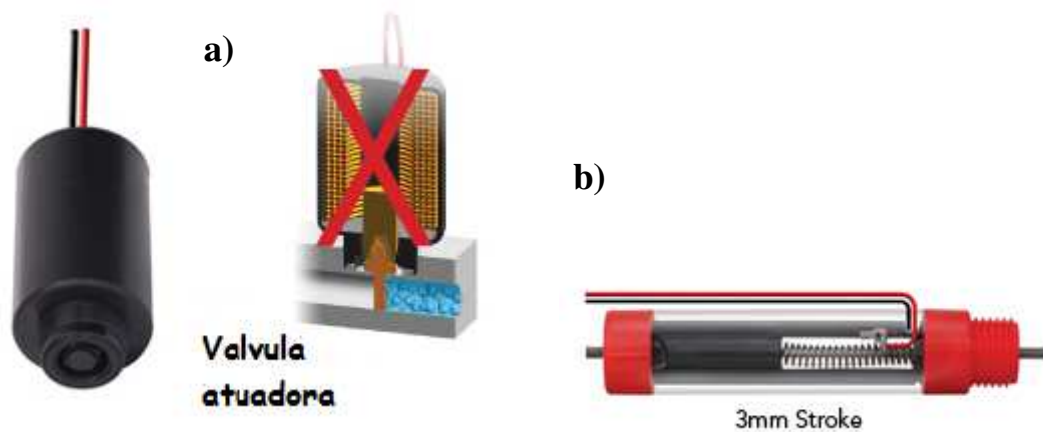


Figura 6. Micromanipulador fabricado com uma matriz de fita Ti-Ni-Cu SMA. Fonte: Zakharov *et al.* (2002).

Na busca por obter dispositivos microatuadores e/ou sensores, intensivos estudos foram e estão sendo realizados com as LMF. Alguns dispositivos já estão sendo utilizados em escala comercial (Figura 7 a,b), e uma gama de outros estão em fases experimentais, tais como os protótipos desenvolvidos por diversos autores (EMILIAVACA *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2012; DE ARAÚJO *et al.*, 2008a; BARTH *et al.*, 2012; MERTMANN, 1997 e BERNARD, 1998).



Figuras 7. Dispositivos SMA: (a) Válvula de irrigação SMA, (b) Atuador SMA (Trava/Destrava). Fonte: Autosplíce (2013).

Uma proposta alternativa para desenvolvimento de dispositivos SMA está despertando grande interesse da comunidade científica. A proposta se baseia nos processos de solidificação rápida, que permitem obter materiais com fases intermetálicas, com interessantes propriedades de resistência mecânica e resistência à oxidação.

Uma técnica avançada de solidificação rápida está tendo uma atenção especial, por permitir produzir fitas de espessuras micrométricas (na ordem de 30  $\mu\text{m}$ ) apenas com uma etapa de processamento. Esta técnica é conhecida por *Melt Spinning* (Figura 8), objeto de estudo dessa tese, e que já faz parte de linhas de pesquisa, como as desenvolvidas por outros autores (CASTRO *et al.*, 2011a; NAM *et al.*, 1990b; DALLE *et al.*, 2001; DUTKIEWICZ *et al.*, 1999; LOJEN *et al.*, 2005).



Figura 8. Equipamento de fabricação de fitas por meio da solidificação rápida por injeção de metal líquido em volante de cobre (*Melt Spinning*).

Um motivo para o grande avanço em pesquisas com a técnica *Melt Spinning* está nas vantagens que apresenta: facilidade de formar fases metaestáveis, diminuição brusca do problema de segregação, aumento da solubilidade sólida, refino da microestrutura, possibilidade de obtenção de metais amorfos ou nanocristalinos e obtenção de fitas finas para aplicações específicas das ligas SMA (WEI *et al.*, 1998; HESSELBACH *et al.*, 1994; ANSELMO *et al.*, 2012). Na Figura 9 é apresentada uma aplicação das fitas produzidas por *Melt Spinning*, na concepção de um microgripe.

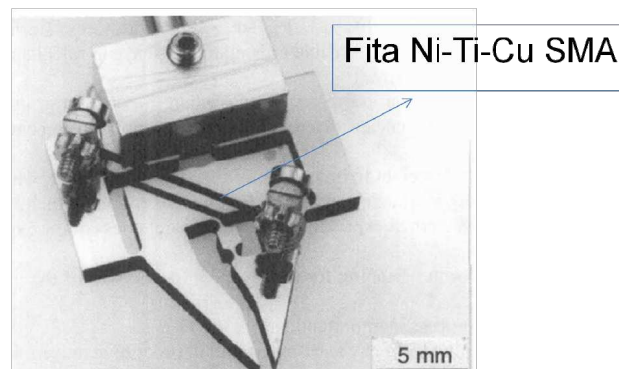


Figura 9. Protótipo de um micro-gripe, usando uma fita Ni-Ti-Cu SMA que funciona como sensor/atuador simultaneamente (HESSELBACH *et al.*, 1994).

A pesquisa com fitas solidificadas rapidamente por *Melt Spinning* (Figura 10) está se revelando bastante promissora para o desenvolvimento de sensores e atuadores eletrotermomecânicos. Por isso, existe um grande interesse em pesquisas na área, como observado em trabalhos recentes (NUÑEZ-MENDOZA *et al.*, 2012; ANSELMO *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2006, XING *et al.*, 2006).



Figura 10. Microscopia ótica da fita Ni-Ti SMA. Fonte: Mehrabia *et al.*( 2012).

No entanto, existe certa dificuldade em se obter fitas solidificadas rapidamente com ligas binárias de composições Ni-Ti, por se apresentarem frágeis, na forma de pequenos fragmentos (forma quebradiça), como observado por (ANSELMO *et al.*, 2010; DALLE *et al.*, 1999). Na Figura 11 são apresentadas fitas de composição Ni-Ti fabricadas por *Melt Spinning*.



Figura 11. Fitas equiatômica Ni-Ti na forma quebradiça e frações pequenas. Fonte: Anselmo (2010).

Contudo, ao se incrementar um terceiro elemento na liga Ni-Ti, se obtém uma boa qualidade e ductilidade, como visto em ligas de composições: Ni-Ti-Cu, Ti-Ni-Nb (DALLE *et al.*, 1999).

Sabe-se que fitas com alto teor de cobre (>15%at. Cu) em ligas Ti-Ni-Cu, apresentam fases intermediárias (B19) (NAM *et al.*, 1990), que são de interesse para certas aplicações como o caso de microatuadores.

Sendo assim, fitas de Ti-Ni-Cu com baixa adição de cobre (< 10% at.Cu) podem ser excelentes candidatas para uso como microatuadores e/ou microsensores SMA, por apresentarem um único estágio de transformação (B2-B19'), como observado nos estudos realizados no presente trabalho, e claro, por apresentarem espessuras na ordem de 30  $\mu\text{m}$  depende da velocidade do volante de cobre do *Melt Spinning*.

Mas, todavia, mesmo com várias pesquisas no desenvolvimento de fitas SMA, algumas dificuldades em obter fitas foram encontradas, pois, o trabalho seguiu em obter ligas de Ti-Ni-Cu, com baixo teor de cobre, para manutenção

das propriedades da liga base Ni-Ti, e sem a presença de fase R, já que seria um empecilho para atuação de microdispositivos SMA.

Pesquisas apontavam que com o incremento de Cu (cobre) na liga Ni-Ti inibiam a formação de fase R (OTSUKA & REN, 2005), então, a solução foi incrementar baixos teores atômicos de Cu<sub>x</sub> na liga (x = 3, 4, 5, 6 e 7 %at.), e verificar o comportamento das curvas de transformação de fase.

Além do incremento de Cu na liga, outra forma de supressão de fase R seria através do próprio processo de fabricação de fitas por injeção do metal líquido em um volante de cobre (*Melt Spinning*), mas, no entanto, já se sabia que a liga com base de níquel e cobre tinham características de TFA (Tendência de Formação de Amorfo), isto é, teores altos de Cu em ligas Ti-Ni-Cu com baixa taxa de resfriamento podem ocasionar o aparecimento de estruturas vítreas ou amorfas. Sabe-se que com a técnica *Melt Spinning*, se tem um controle de taxa de resfriamento, fixando alguns parâmetros e controlando a velocidade do volante de cobre. E, por isso, foi estudada a obtenção de fitas com velocidades do volante de 38 e 50 m/s.

Outro propósito foi observar a histerese térmica, já que seriam necessários menores histereses para aplicação em dispositivos e sensores.

Então, o trabalho desenvolvido nesta tese visou à aplicação e avaliação da técnica de solidificação rápida por injeção de metal líquido num volante de cobre (*Melt Spinning*) em ligas Ti-Ni-Cu, variando a concentração de cobre (3, 4, 5, 6 e 7 %at.) em substituição ao níquel (Ni), no sentido de se obter fitas SMA de espessuras micrométricas, com a possibilidade de aplicação em microsensores e/ou atuadores.

## **1.1 Organização da Tese**

O desenvolvimento do trabalho foi dividido em três etapas: Na primeira etapa em obter as ligas Ti-Ni-Cu utilizando o processo de fusão a plasma; Na segunda etapa em fabricar fitas finas (por *Melt Spinning*) variando a velocidade do volante de cobre em 38 e 50 m/s; e por último, caracterizar os produtos da fusão de ligas Ti-Ni-Cu e da fabricação de fitas solidificadas rapidamente.

Na etapa inicial de produção das ligas (descritas no capítulo de Metodologia e estudadas no capítulo de Resultados e Discussões), utilizou-se

a técnica de fusão a plasma (do inglês *Plasma Skull Push-Pull -PSPP*). Para tanto, medidas de pesagem das massas dos elementos da liga foram realizadas, para valores de 3, 4, 5, 6 e 7 %at. de Cu, sendo que para cada liga se pesou 30 g. Após cinco refusões, os botões da liga foram injetados em cadinho de alumínio de forma prismática. As barras obtidas foram conseqüentemente cortadas transversalmente no sentido da espessura e tratadas a 800°C por 15 minutos, para posteriores caracterizações: DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e SMRT (Sistema de Medição de Resistência Elétrica em função da Temperatura).

Na segunda etapa ocorreu à fabricação de fitas (descritos nos capítulos de Metodologia e Resultados e Discussões) por *Melt Spinning*, variando velocidade do volante 38 m/s e 50 m/s.

Na etapa final foram realizadas caracterizações: Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês *DSC-Differential Scanning Calorimetry*); Difração de Raio-x (do inglês *Diffraction Ray-x.*); Espectrometria de Difração de Raio; Sistema de Medição de Resistência Elétrica em função da Temperatura (SMRT) (do inglês *Electrical Resistance as a Function of Temperature*); Microscopia Ótica; Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês *Scanning Electron Microscopy*).

Portanto, no Capítulo 1 (Introdução), encontra-se uma abordagem resumida sobre ligas SMA e suas aplicações, e breves justificativas que levaram ao desenvolvimento da tese. No capítulo 2 e 3 foram abordados assuntos sobre objetivos e justificativos da presente tese. No Capítulo 4 se faz uma abordagem do estado arte, revisando sobre o fenômeno de memória de forma, as ligas Ni-Ti e Ti-Ni-Cu, o processo de solidificação rápida por injeção de metal líquido em volante de cobre (*Melt Spinning*) e as possíveis aplicações de ligas e fitas SMA.

As técnicas de análise são observadas no Capítulo 5, cobrindo deste as análises microestruturais até obtenção das temperaturas de transformações com as técnicas DSC e SMRT.

Resultados e Discussões desta tese foram apresentados no Capítulo 6, vislumbrando todas as análises visadas nos objetivos específicos, e suas discussões para cada caracterização realizada. No final (Capítulo 7)

apresentaram-se as conclusões, descrevendo um resumo de cada resultado obtido com discussões e posteriores sugestões para trabalhos futuros.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi produzir e caracterizar ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (x= 3, 4, 5, 6, e 7 %at), solidificadas rapidamente por meio de injeção de metal líquido num volante de cobre (*Melt Spinning*), para a obtenção de fitas micrométricas com efeito de memória de forma.

### 2.2. Objetivos Específicos

Em termos específicos, a pesquisa visou:

1. Produzir ligas Ti-Ni-Cu com efeito de memória de forma com composições em porcentagem atômica de Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub>, sendo x= 3, 4, 5, 6 e 7, substituindo o níquel por cobre, por meio da técnica PSPP (do inglês *Plasma Skull Push-Pull*);
2. Caracterizar as ligas após tratamentos térmicos de solubilização de 800°C por 15 minutos nas ligas obtidas por: Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (do inglês *Differential Scanning Calorimetry-DSC*); Difração de Raios-X (do inglês *Diffraction Ray-X*); Espectrometria de Difração de Raios-X; Microscopia Ótica e por um Sistema de Medição de Resistência Elétrica em função da Temperatura (SMRT) (do inglês *Electrical Resistance as a Function of Temperature*);
3. Obter fitas Ti-Ni-Cu com efeito de memória de forma por meio da técnica *Melt Spinning*, variando a velocidade do volante de 38 e 50 m/s;
4. Caracterizar as fitas Ti-Ni-Cu tratadas e não tratadas por meio de: Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (do inglês *Differential Scanning Calorimetry-DSC*), Difração de Raios-X (*DRX*); Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês *Scanning Electron*



*Microscopy*), Sistema de Medição de Resistência Elétrica em função da Temperatura (SMRT) (do inglês *Electrical Resistance as a Function of Temperature*);

5. Realizar estudos prospectivos para aplicações de fitas Ti-Ni-Cu EMF como microatuadores e/ou sensores.

### 3. JUSTIFICATIVA

No presente trabalho, buscou-se desenvolver materiais capazes de serem aplicados em dispositivos miniaturizados, para tanto, foram estudadas LMF (Ligas com Memória de Forma) de composições Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (x = 3, 4, 5, 6 e 7 %at.), substituindo cobre por níquel.

Na atualidade (Ano 2014) pouco se tem relacionado sobre ligas Ni-Ti incrementadas com baixo teor de Cu, a maioria dos estudos se refere apenas a ligas Ni-Ti. Portanto, no sentido de se obter fitas, ligas Ti-Ni-Cu foram preparadas utilizando processo de fusão a plasma. Comercialmente são utilizadas técnicas de fusão por arco e por feixe de elétrons, ou ainda por indução sob vácuo na produção de ligas nitinol, como observado por Frenzel (FRENZEL *et al.*, 2004). A produção de ligas de Ni-Ti e Ti-Ni-Cu por fusão a plasma apresentaram com excelentes qualidades, como as obtidas por Silva *et al.* (2010) e Anselmo (2010).

Sabe-se que as ligas Ni-Ti possuem boa combinação de propriedades de resistência mecânica, resistência à corrosão e efeitos memória de forma, e assim, pode ser explorada de várias maneiras até que o limite de fadiga afete seu uso (FRENZEL *et al.*, 2004).

Então, o fato de escolher ligas de composições Ti-Ni-Cu, com baixos teores de Cu, foi devido intrinsecamente a manter as propriedades da liga nitinol, sem a interferência da fase R, com baixa histerese térmica, no sentido de futuras aplicações como microdispositivos.

Sabe-se que a supressão da fase R pode ocorrer tanto por processo de solidificação rápida, como também, por incrementos de Cu na liga binária Ni-Ti (LIN & JOHNSON, 1995; ZHANG *et al.*, 2002).

Estudos no sentido de obter ligas metálicas de grãos refinados, têm se intensificado, como os realizados por Wang *et al.* (1999). Então, também

objetivando fitas de grãos refinados na ordem de 10 a 20  $\mu\text{m}$ , processos de solidificação rápida foram realizados utilizando a técnica *Melt Spinning*, que consegue fabricar fitas de estruturas amorfo-cristalinas e obter espessuras de fitas de até 20  $\mu\text{m}$ , dependendo da velocidade do volante de cobre.

Uma preocupação foi a amorfização das fitas como verificados por Inoue *et al.* (2004) e Xu *et al.* (2004), pois sabe-se que ligas com Ni e Cu possuem tendência a amorfizar, conforme explicado na Figura 12, onde apresenta as entalpias de formação de solução sólida, a fase amorfa e os compostos intermetálicos para o sistema Ni-Ti.

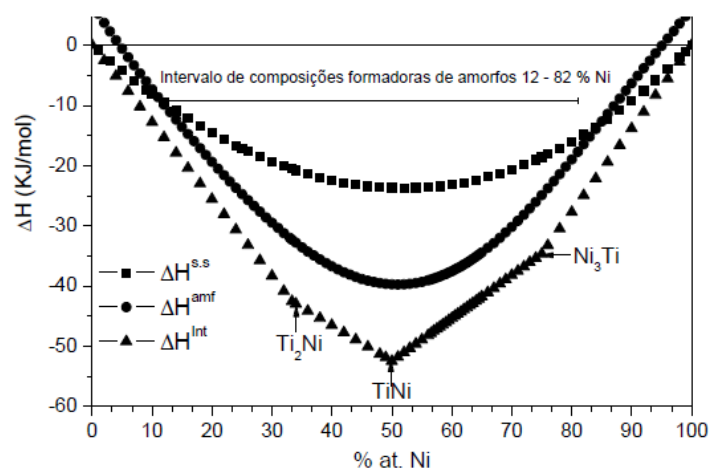


Figura 12. Curvas representativas das entalpias de formação de solução sólida, a fase amorfa e os compostos intermetálicos, calculadas a partir do modelo de Miedema para o sistema Ni-Ti. Fonte: Mercier & Melton (1979).

Regiões de formação de amorfos podem ser observadas tanto em ligas binárias Ni-Ti como ternárias Ti-Ni-Cu, dependendo da composição se tem a tendência a formar amorfo, em composições nas quais as entalpias das fases cristalinas são mais negativas que aquelas das fases amorfas ( $\Delta H^{amf}$ ). Além disso, pesquisas indicam que o Cu por natureza possui uma alta tendência em formar fase amorfa (HANG & INOUE, 2004; YANG *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2000; HANG & INOUE, 2003).

Outro propósito foram atender as necessidades de um dispositivo de resposta rápida, por isso, com o incremento de Cu se objetivou alcançar pequenas histereses de transformação de fase, como obtidos em trabalhos de Nam *et al.* (1990)

No entanto, ainda precisava-se constatar se com incrementos de 3 a 7% at. Cu haveria apenas um estágio de transformação B2-B19 como descrito nos trabalhos de Es-Souni *et al.* (2001).

No Brasil, existem poucas pesquisas referentes a ligas com baixo teor de Cu (3, 4, 5, 6 e 7% at.), e menos ainda com fitas produzidas por solidificação rápida com tais composições. Sendo assim, pela real necessidade de se conhecer mais profundamente o comportamento das temperaturas de transformação e a possível aplicação desses materiais (fitas Ti-Ni-Cu EMF) em dispositivos, se objetivou desenvolver este trabalho de tese.

#### **4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A presente tese se baseia nos estudos realizados anteriormente com ligas EMF, portanto, neste capítulo se aborda o estudo de ligas EMF, contemplando a transformações de fases (B2 e B19'), e especificamente uma abordagem mais minuciosa da fase R.

Uma visão mais próxima dos processos de solidificação rápida e as alterações que ocorrem no material devido às altas taxas de super-resfriamento são contempladas neste capítulo, como também, é revelado o conhecimento do processo e estudos que utilizaram a técnica *Melt Spinning*, na intenção de se obter fitas finas. Finalizando tem-se um tópico que realça o uso de ligas EMF e o vasto campo de aplicações.

Para um entendimento inicial, dois tópicos seguintes (4.1 e 4.2), abrem para as primeiras abordagens que propuseram o presente trabalho de tese.

##### **4.1. Surgimento de Ligas com Efeito de Memória de Forma (Breve Histórico)**

Segundo William J. Buehler (BUEHLER *et al.*, 1963)., as ligas EMF não tiveram uma descoberta acidental, mas, foi obra de diversas pesquisas no sentido de encontrar materiais especiais capazes de resolver problemas estruturais. Em meados da década de 50, Buehler em conjunto com pesquisadores do Laboratório Naval Americano faziam pesquisas no interesse

de encontrar materiais capazes de suportar os rigores de altas temperaturas de mísseis.

Em meio aos seus trabalhos, observaram ligas metálicas de fases intermediárias e de alto ponto de fusão. No entanto, somente depois de observações de registros científicos na biblioteca do congresso americano (EUA) (do inglês *United States of American*), é que direcionaram a pesquisa em ligas com características especiais.

De acordo com os estudos, os registros datavam do ano de 1932, e revelavam uma reversibilidade da transformação martensítica numa liga Au-Cd, caracterizada por observação metalográfica e variação da resistividade elétrica.

Em 1938, Buehler *et al.* (1963) ainda se deparou com outra liga de Cu-Zn, onde constatavam a formação e o desaparecimento de agulhas de martensita quando se reduzia e aumentava a temperatura.

Depois de uma série de pesquisas, as primeiras evidências do Efeito de Memória de Forma (EMF) foram constatadas em 1949 (BUEHLER *et al.*, 1963; OTSUKA & REN, 2005) e, logo após por Chang e Read em 1951 (BUEHLER *et al.*, 1963) numa barra de Au-Cd.

O EMF de ligas equiatômicas de Ni-Ti, somente foi descoberto em 1962 (OTSUKA & REN, 2005). Imediatamente uma ampla gama de pesquisas tiveram início, como reportados por Otsuka & Wayman (1998). Esta liga foi denominada nitinol, um acrônimo relativo à sua composição (Ni-Ti) e ao *Naval Ordnance Laboratory* (NOL), nos EUA, onde a liga foi descoberta (ANDREASSEN, 1978; BARRAS & MYERS, 2000). Imediatamente, o nitinol se demonstrou um grande potencial comercial, principalmente, devido ao baixo custo comparado ao de outras ligas com memória de forma então existentes, a maioria constituída de metais nobres.

À medida que o EMF foi sendo melhor compreendido se teve cada vez mais projetos de dispositivos acionados por variações de temperaturas, que propiciam as mudanças de fase, e ocasionam o fenômeno da mudança de forma.

## **4.2 Fitas Solidificadas Rapidamente com Efeito de Memória de Forma**

O desafio de pesquisas recentes se direciona a obter fitas finas solidificadas em altas taxas de resfriamento com efeito de memória de forma.

Fitas finas de ligas Ti-Ni atraiu muita atenção com relação a possíveis aplicações em microatuadores e dispositivos microeletromecânicos (do inglês *Micro Electro Mechanical Systems*-MEMS).

O processamento dessas fitas é difícil de conseguir utilizando-se de técnicas convencionais, como o processo conhecido por laminador *Twin-Roll* (HENDRICKS, 1995).

Uma das primeiras fitas Ti-Ni produzidas foi utilizando-se o método de deposição a vácuo, desenvolvida por Sekiguchi *et al.* (1983)

No entanto, a presente pesquisa teve o interesse de ir avançar nas pesquisas, no sentido de ter fitas finas com estruturas de grãos refinados. Pois, sabe-se que menores tamanhos de grãos, melhoram as propriedades mecânicas e microestruturais (OTSUKA & REN, 2005).

Uma alternativa foi vista em processos inovadores tais como os de solidificação rápida utilizando a técnica *Melt Spinning*. Esta técnica utiliza-se um super-resfriamento onde se obtém uma rápida extração de calor quando um líquido super-resfriado é lançado em um volante de cobre em alta velocidade, produzindo fitas finas, com espessuras que chegam a 20  $\mu\text{m}$  e estruturas cristalinas de grãos refinados.

## **4.3 Transformações de Fases e o Efeito de Memória de Forma**

### **4.3.1 Transformações Martensíticas em Ligas com Efeito de Memória de Forma**

A transformação martensítica observada nos metais é um tipo especial de transformação de fase por nucleação e crescimento sem difusão que acontece no estado sólido e ocorre pela movimentação cooperativa entre os átomos da interface que separa a fase matriz da fase martensítica (NISHIYAMA, 1978).

Em princípio a martensita, fruto das transformações martenstíticas, é uma solução sólida substitucional ou intersticial que pode ser induzida termicamente ou mecanicamente. O que se observa é alterações de rede a partir de alongações, cisalhamentos e movimentos de contrações em certos sentidos, dependendo da orientação cristalográfica da liga.

Na Figura 13 é apresentada a mudança de fase com nucleação de martensita onde ainda se observa a interface das fases matriz e martenstítica. Os movimentos são observados em escala macroscópica e microscópica. Este fenômeno é estudado por vários pesquisadores (NISHIYAMA, 1978; FUNAKUBO, 1987; OTSUKA & WAYMAN, 1998).

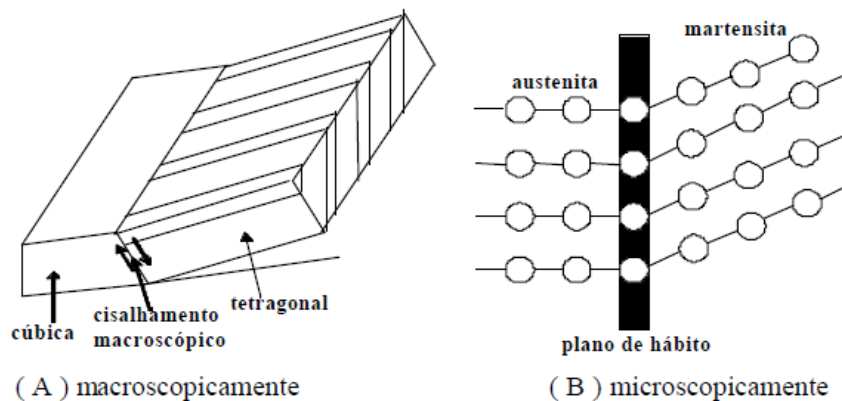


Figura 13. Ilustrações das transformações de fases martenstíticas. Fonte: (NISHIYAMA, 1978).

A força motriz para nucleação de uma fase provém da variação de energia livre. A diminuição da energia livre favorece a transformação de fase. Durante o resfriamento, a energia livre para formação da martensita é menor que a energia livre para a formação da austenita. A temperatura de estabilização da austenita é acima de  $A_s$  e a temperaturas de formação da martensita é abaixo de  $M_s$  (NISHIYAMA, 1978). Na Figura 14 pode-se observar a temperatura de equilíbrio  $T_0$  entre as fases austenita e martensita. Para temperaturas acima de  $T_0$ , a energia livre do sistema favorece a nucleação da austenita e para temperaturas abaixo de  $T_0$ , a variação na energia livre favorece a formação da martensita. A diferença entre as temperaturas  $T_0$  e  $M_s$  para a formação da martensita é chamada de superesfriamento.

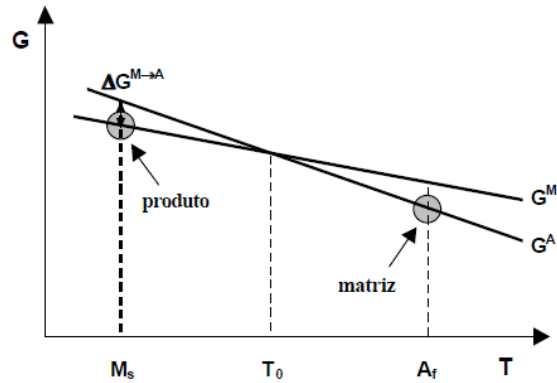


Figura 14. Representação da energia livre em relação as temperaturas de transformação de fases. Fonte: (NISHIYAMA, 1978).

O termo transformação martensítica é largamente utilizado e representa um tipo de transformação de fase no estado sólido (SHIMIZU & TADAKI, 1987). A transformação martensítica que ocorre nas ligas com memória de forma produz uma martensita termoelástica que tem origem numa austenita.

A austenita (CFC) transforma-se em domínios de estrutura CCC ou TCC (Figura 15), esses domínios apresentam-se sob a forma lenticular ou de plaquetas alongadas (Figura 16).

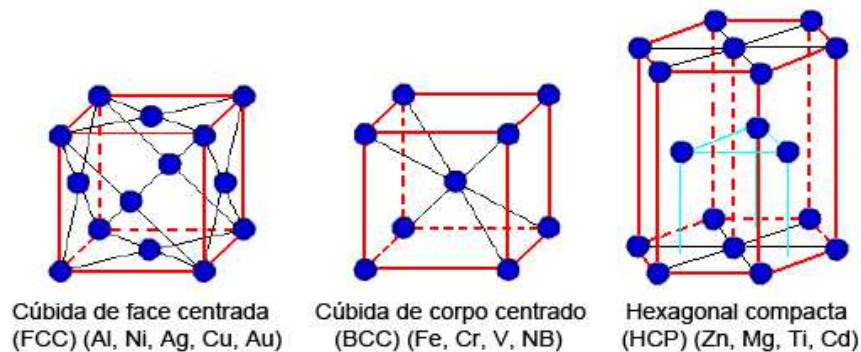


Figura 15. Estruturas Cristalinas: CFC, CCC e Hexagonal.

Por extensão, as estruturas criadas com estas características de transformações são chamadas de “martensitas” e as transformações cristalográficas sem difusão que lhes dão origem são chamadas de “transformações martensíticas” (CHIAVERINI, 1996).



Figura 16 Imagem das maclas de uma liga de titânio com 5% em peso de níquel com microestrutura lamelar típica da fase alfa. Fonte: Cascadan (2012).

Na transformação martensítica termoelástica, a interface austenita-martensita é móvel e ao ser aquecido, a reversão da martensita em austenita ocorre pelo movimento em sentido contrário a essa interface. A martensita ocorre tipicamente sob a forma de plaquetas macladas umas em relação às outras. Embora a transformação seja de 1ª ordem, ela não tem lugar a uma temperatura fixa, mas sim ao longo de um intervalo de temperaturas (OTSUKA & ren, 2005).

As transformações de fases em LMF ocorrem entre duas fases particulares, chamadas *Austenita* (A) e *Martensita* (M). A fase Austenita (Figura 17a) é a fase de alta temperatura ou “fase-mãe” e apresenta uma estrutura cristalina cúbica, enquanto a martensita é a fase que apresenta uma estrutura monoclinica em ligas Ni-Ti. A transformação de austenita em martensita pode levar a martensita maclada (Figura 17b), na ausência de tensões internas e externas, ou martensita demaçada (Figura 17c) se tal tensão existir num nível suficiente.



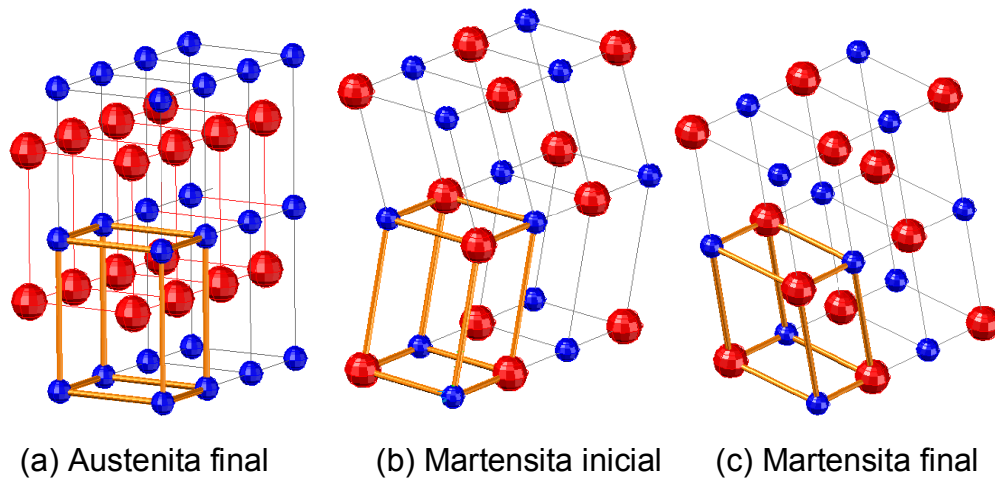


Figura 17. Esquema ilustrativo de estruturas cristalinas de LMF: a) Austenita final, (b) Martensita inicial e (c) Martensita final. Fonte: Adaptado Nitinol (2014).

#### 4.3.2 Efeito de Memória de Forma

O efeito de memória de forma está associado a mudanças de fases em ligas metálicas que possuem propriedades particulares. Sabe-se que o efeito de memória deve-se a mudanças de estruturas no estado sólido e ocorrem durante certa variação de temperatura, como observado por Otsuka e Ren (2005).

Quando deformadas plasticamente e sujeitas a um carregamento térmico apropriado, as LMF demonstram a capacidade de recuperar a forma anterior à deformação introduzida ou de gerar grandes forças de restituição caso restringindo seu retorno de forma. Essa propriedade está associada a uma transformação de fase no estado sólido, dependente da temperatura, do tipo martensítica termoelástica (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

A transformação também apresenta histerese que é um deslocamento da temperatura em que se tem o início da transformação martensítica ( $M_s$ ) e o início da transformação austenítica ( $A_s$ ). Devido a isso, a histerese é dada pela diferença entre a temperatura onde se tem 50% de fração transformada de austenita ( $A_{50}$ ) e a temperatura de 50% de fração transformada de martensita ( $M_{50}$ ), ou seja,  $A_{50}-M_{50}$ . Normalmente, a histerese das transformações martensíticas termoelásticas situam-se entre 5°C a 30°C que varia com a

composição química e o tipo de estrutura cristalina das ligas (DUERIG *et al*, 1990).

Na Figura 18 são apresentados os principais pontos das transformações que são definidos como se segue:

$M_s$ : Temperatura de início da transformação martensítica;

$M_f$ : Temperatura de término da transformação direta;

$A_s$ : Temperatura de início da transformação austenítica;

$A_f$ : Temperatura de término da transformação inversa;

$H_t$ : Histerese térmica da transformação ( $H_t = A_{f50\%} - M_{s50\%}$ ).

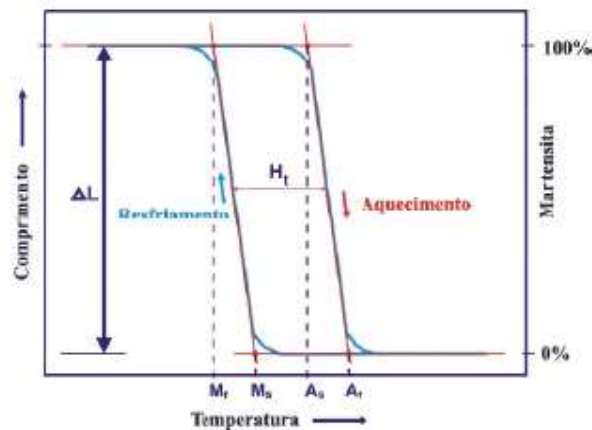


Figura 18. Representação esquemática da curva típica de transformação numa LMF. Fonte: autor da tese.

A transformação de austenita em martensita começa na ausência de tensão, em uma temperatura conhecida como a temperatura inicial da martensita ( $M_s$ ). A transformação continua a se desenvolver com a temperatura decrescendo até a temperatura final da martensita ( $M_f$ ) ser alcançada. Quando a LMF é aquecida da fase martensita na ausência de tensão, a transformação reversa (martensita para austenita) começa na temperatura inicial da austenita ( $A_s$ ), e após atingir a temperatura final da austenita ( $A_f$ ), o material é completamente austenita. Existe muitas vezes uma histerese entre as regiões de transformação  $A_s$  para  $A_f$  e  $M_s$  para  $M_f$ , que é devida à energia irreversivelmente dissipada sob a forma de atrito interno durante a transformação. A transformação austenita vai sempre terminar em uma

temperatura maior que a transformação martensita ( $A_f > M_f$ ) (QIDWAI *et al.*, 2000; LAGOUDAS *et al.*, 1996; OTSUKA & REN, 2005; (KOHL, 2010).

#### 4.4. Superelasticidade

Outro fenômeno da martensita termoelastica importante apresentado pelas LMF é o fenômeno de superelasticidade. Neste caso, a LMF é mantida sempre no seu estado mais quente, ou seja, na fase austenita, conforme ilustra a Figura 19. Nesse caso, pode-se induzir a formação de martensita por carregamento mecânico a temperatura constante, ou seja, deformando a LMF. Quando a carga é retirada, a estrutura martensítica retorna totalmente para a fase austenítica, recuperando a forma anterior sem necessidade de aquecimento. Assim, o comportamento tensão-deformação do fenômeno de superelasticidade envolve grandes deformações reversíveis (1 – 2), que podem atingir valores situados entre 5 % e 10 % em tração. A deformação macroscópica é produzida como resultado da formação de variantes de martensita induzidas pelo carregamento mecânico. Quando a tensão é retirada, a martensita deixa de ser a fase mais estável e se retransforma em austenita (YOON & YEO, 2008).

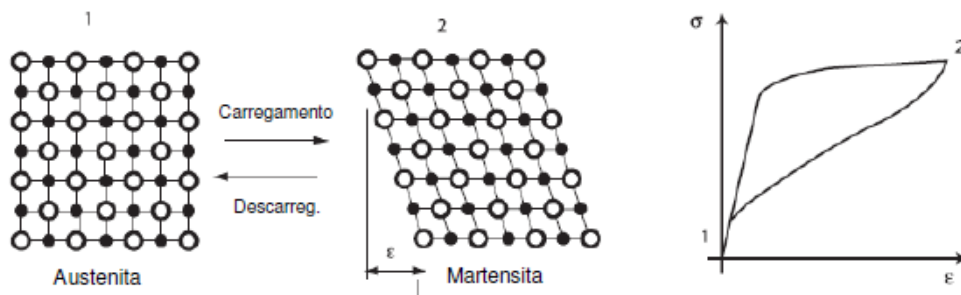


Figura 19. Diagrama esquemático do fenômeno de superelasticidade das LMF. (adaptado de WILLIAMS, 2010).

#### 4.5. Ligas Ti-Ni-Cu

Para a presente tese foram estudadas ligas com composições de titânio, níquel e cobre, e por meio da revisão bibliográfica desse tópico se pode compreender melhor as ligas EMF.

De início foi verificado que ligas a base de Níquel-Titânio possuía peculiaridades bastante complexas, ao ponto que 1% de níquel já se tinha alterações nas temperaturas de transformação. A Figura 20 apresenta o efeito do níquel nas temperaturas de transformação da liga Ni-Ti.

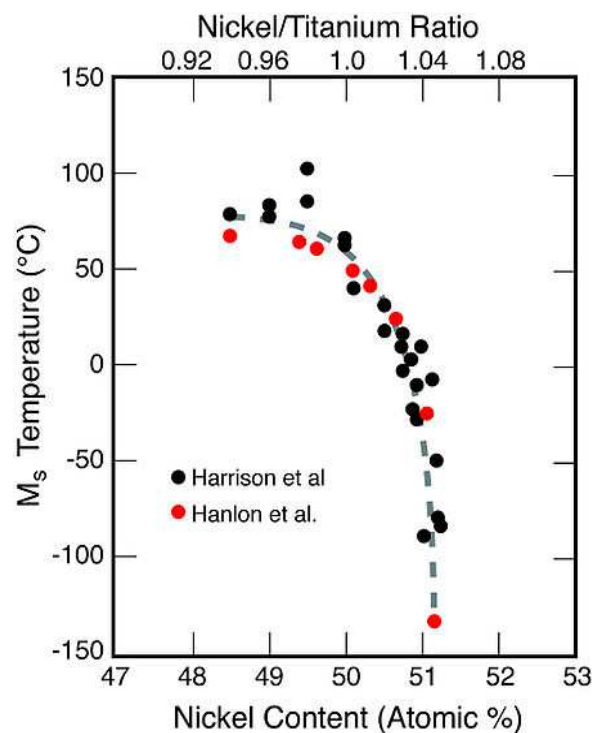


Figura 20. Efeito da concentração de Ni nas Temperaturas de Transformação inicial ( $M_s$ ) da Liga Ni-Ti. Fonte: Hanlon *et al.* (1967).

Além do efeito causado pelo níquel, o cobre quando incrementado, também provoca efeitos nas temperaturas de transformação, como verificado na Figura 21.

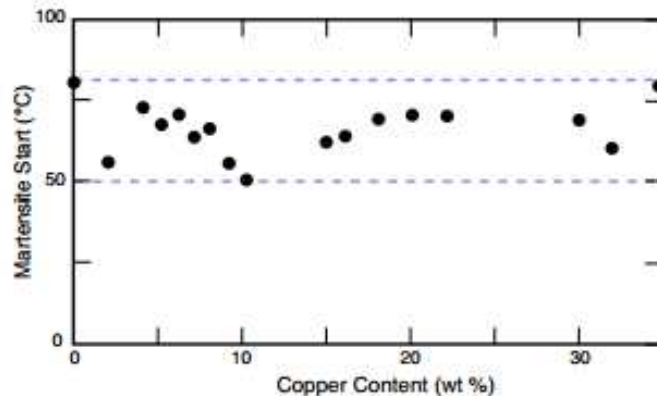


Figura 21. Influência do Cobre nas Temperaturas de Transformação inicial de ligas Ni-Ti-Cu. Fonte: Mercier & Melton (1979).

Adicionando elementos de liga ternários (Hf, Zn, Nb, Cu, Fe, etc) a liga memória de forma binária Ni-Ti pode alterar as temperaturas de transformação, a histerese de transformação e as propriedades mecânicas/ termomecânicas da liga binária. A seleção do elemento ternário é baseada na aplicação de interesse (LIU, 2003).

Nas ligas 50%at.-xNi-50%at.Ti-Cux uma fração de níquel é substituída pelo cobre. Assim, essa substituição afeta o comportamento da transformação e as características de memória de forma (SABURI, 1998).

De acordo com Sachdeva (1997) o cobre dissolve-se na fase B2 (austenita) em concentrações acima de 30%. Entretanto, as soluções sólidas Ni-Ti-Cu mais utilizadas na prática são as que contêm de 5 a 10% de cobre.

Os efeitos do cobre nas propriedades da liga são:

- Cobre de 10 a 15% muda a estrutura cristalográfica da fase de baixa temperatura (martensítica). A transformação de fases ocorre na seguinte seqüência: B2 (austenita, BCC) para B19 (martensita ortorrômbica) para B19'(martensita monoclinica) no resfriamento;
- A histerese térmica reduz de 40K na liga binária para 11K para a ternária com 10% Cu;
- A histerese de tensão superelástica diminui, ou seja, a diferença no nível de tensão entre o carregamento e a restauração diminui.

Como foi dito anteriormente, a histerese de transformação de B2 → B19' nas ligas Ni-Ti-Cu é muito menor que a transformação B2 → B19' que

ocorre nas ligas binárias. Essa pequena histerese é explicada pela maior facilidade de movimentação da interface durante a transformação (SABURI *et al.*, 1986).

Também através de análises de curvas obtidas por DSC das ligas binárias e ternárias, Es-Souni *et al.* (2001) verificaram que as ligas Ni-Ti-Cu apresentavam uma transformação direta da austenita para martensita, enquanto as ligas Ni-Ti se transformavam primeiro em fase R para depois se transformarem em B19' à baixa temperatura (temperaturas  $A_f$  de ambas são semelhantes).

A adição de cobre também afeta o comportamento mecânico, sendo que à medida que se aumenta a porcentagem de cobre na liga, há uma grande diminuição da histerese de transformação. Outras ocorrências em ligas com cobre são a redução da histerese de tensão superelástica e a prevenção da precipitação de  $Ti_3Ni_4$  no envelhecimento. Assim, evita-se também que a temperatura  $M_s$  mude por diferenças na velocidade de resfriamento (SABURI, 1998).

#### **4.6. Processo de Solidificação Rápida**

Do ponto de vista físico, a solidificação pode ser definida como um processo de transformação de fase líquida em fase sólida que, de forma controlada, é largamente utilizado na moderna tecnologia industrial (KURZ & FISHER, 1989).

Na tecnologia eletrônica, por exemplo, a solidificação é empregada como um processo de purificação de metais e semicondutores e na obtenção de monocristais de alta perfeição para a fabricação de microcircuitos de computadores, calculadoras, instrumentos de precisão, lasers e equipamentos de telecomunicação (CAMPOS FILHO & DAVIES, 1978).

Na tecnologia metalúrgica, por outro lado, a solidificação é empregada na conformação de metais por fundição, na produção de lingotes para posterior conformação mecânica e na união de componentes metálicos por soldagem a fusão (CAHN & HAANSEN, 1983). Impulsionados por curiosidade científica Duwez e colaboradores (DUWEZ & WILLENS, 1963) iniciaram, entre 1959 e 1960, o estudo da influência das altas taxas de resfriamento em metais

fundidos durante sua solidificação, no Laboratório de Engenharia de Keck do Instituto de Tecnologia da Califórnia, em Pasadena, EUA. Após tentativas infrutíferas, o grupo conseguiu produzir alguns miligramas de metal resfriado rapidamente através da técnica "gun", a uma taxa de resfriamento estimada como sendo superior a  $10^6$  K/s. Com o estudo de algumas poucas ligas binárias, como Cu-Ag, Ag-Ge, Au-Ge, Ag-Si e Au-Si, foi possível vislumbrar a alta potencialidade dos metais solidificados rapidamente. Atualmente, sabe-se que uma alta taxa de resfriamento na solidificação resulta em apreciável refino da microestrutura e, numa substancial melhoria das propriedades macroscópicas. Um esforço mundial no sentido de desenvolver métodos e aplicações da solidificação rápida iniciou-se nos anos 70, resultando hoje, numa identificável Tecnologia de Solidificação Rápida (ANANTHARAMAN & SURYANARAYANA, 1987).

#### **4.6.1. Conceitos de Solidificação Rápida**

Solidificação de um líquido requer super-resfriamentos abaixo da temperatura de fusão da liga, isto porque a nucleação e o crescimento da fase sólida necessitam de uma força motriz termodinâmica que é gerada de um excesso de energia livre do fundido super-resfriado (KURZ & FISHER, 1989).

Solidificação próxima do equilíbrio requer níveis de super-resfriamentos baixos para que a nucleação seja ativada termicamente e a interface sólido-líquido avance (HERLACH *et al*, 1998). Entretanto, se o super-resfriamento aumenta, a força motriz termodinâmica cresce significativamente. Isto leva a um processo denominado de solidificação rápida, que abre novos caminhos para a obtenção de novos materiais. A Figura 22 apresenta resumidamente a consequência microestrutural da solidificação rápida.

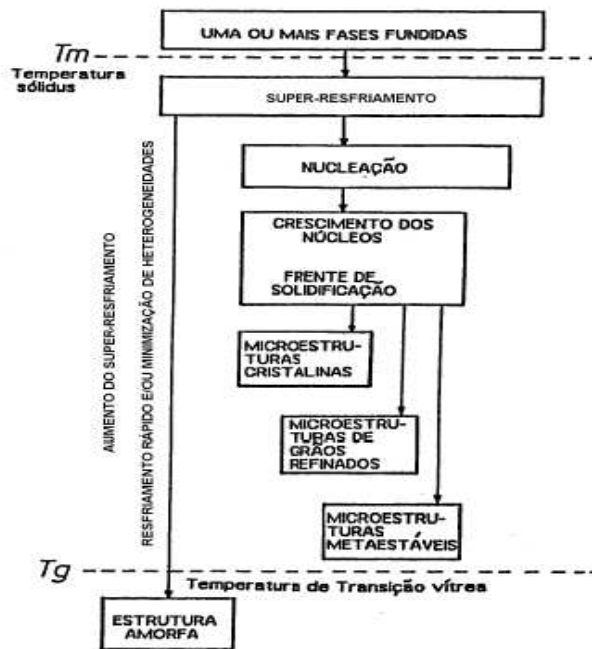


Figura 22. Fluxograma do processo de solidificação rápida mostrando a formação das várias microestruturas com o aumento do super-resfriamento.

Fonte: (CASTRO *et al.*, 2001).

A solidificação rápida pode levar o fundido a solidificar em vários estados metaestáveis (ASSADI *et al.*, 1998; GREER, 1993), como: Substancial aumento da solubilidade no estado sólido de um ou mais metais em outro; Refino de grão extremo em metais e ligas; Considerável redução da microsegregação em ligas; Formação de novas fases cristalinas metaestáveis; Retenção da liga fundida, em condições de líquido super-resfriado ou vítreo (formação do metal vítreo ou amorfo).

A Figura 23 apresenta a dependência da temperatura do líquido como uma função da Energia Livre de Gibbs e várias fases sólidas, incluindo o estado vítreo (TURNBULL, 1950).



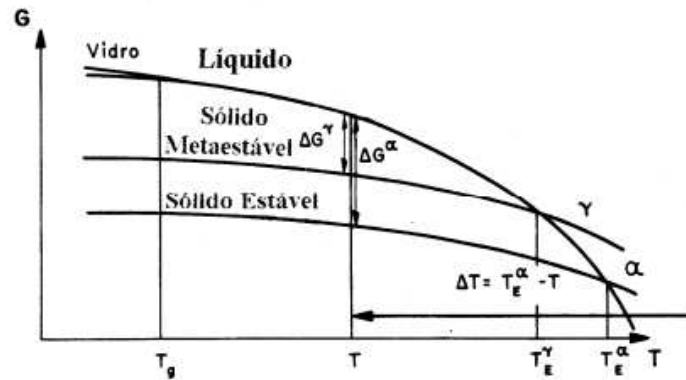


Figura 23. Energia livre como uma função da temperatura do líquido, e várias fases sólidas.  $T_E$ ,  $T_{SM}$  e  $T_g$  denotam as temperaturas de fusão para o estado estável, metaestável e a temperatura de transição vítrea respectivamente.

A curva do líquido e sólido estáveis define a temperatura de equilíbrio. A diferença  $\Delta G$  da energia livre entre o líquido e a fase sólida,  $\Delta G = G_S - G_L$  define a força motriz para a solidificação, sendo negativa quando a temperatura de nucleação é menor que a temperatura de equilíbrio,  $T < T_E$ . Observa-se que um sólido metaestável requer uma força motriz para solidificação muito maior que a força motriz para obtenção de um sólido estável. Se o super-resfriamento for alto o suficiente para que a temperatura do líquido atinja a temperatura do estado vítreo da liga sem solidificar, então se obtêm um sólido amorfo.

A existência do super-resfriamento é uma condição termodinâmica necessária, contudo não é suficiente. A nucleação de um cristal pré-seleciona a fase cristalina estável ou metaestável, ou seja, isto é um processo termicamente ativado. A energia de ativação  $\Delta G^*$  para a formação de um núcleo estável é controlada basicamente pela energia de interface sólido-líquido  $\sigma$ . No caso de nucleação heterogênea, a energia de interface  $\sigma$  é uma função da molhabilidade  $f(\theta)$  entre o líquido e o substrato catalítico, onde  $\theta$  é o ângulo de molhamento (KURZ & FISHER, 1989).

Nucleação heterogênea ocorre nas paredes do molde e/ou na superfície do fundido pela formação de óxidos metálicos. Essa nucleação também pode ocorrer no interior do fundido pela presença de impurezas catalíticas (KELTON, 1991). Em muitos casos, existe um super-resfriamento crítico, segundo a literatura (HERLACH *et al.*, 1998), é o nível de super-resfriamento necessário para atingir o estado metaestável da liga durante a solidificação.

O valor de super-resfriamento crítico depende da natureza do material e da estrutura das fases presentes. Para formação de materiais compósitos *in situ* formados de ligas peritéticas super-resfriadas, o valor de super-resfriamento crítico é muito baixo, já para a formação microestruturas equiaxiais, grãos refinados e vidros metálicos, o valor de super-resfriamento crítico é muito alto.

Numa definição geral, pode-se considerar que os processos de solidificação rápida são aquelas onde taxas de resfriamento entre  $10^3$  e  $10^7$  K/s são impostas durante a solidificação do metal. Essas taxas de resfriamento atuam sobre a microestrutura do material de várias maneiras, entre elas as principais são:

- Diminuição do tamanho médio de grão;
- Aumento da solubilidade no sólido;
- Refino ou eliminação das segregações;
- Desenvolvimento de fases metaestáveis;
- Formação de fases amorfas.

Em termos simples, a alta taxa de resfriamento envolvida na solidificação rápida limita o tempo para a difusão à longa distância, resultando em estruturas com grãos finos e quimicamente homogêneos, diferentemente do que ocorre com os materiais processados convencionalmente. Realmente, é possível relacionar as dimensões das microestruturas observadas em materiais solidificados rapidamente com as composições das ligas e condições de resfriamento, mostrando claramente que a taxa de resfriamento atua diretamente nos processos de nucleação e crescimento envolvidos (KURZ & FISHER, 1984).

Em taxas de resfriamento baixas (1-100 K/s) se tem um efeito menor no processo de nucleação, este que é afetado pelo aumento na velocidade de resfriamento e os efeitos microestruturais resultam, primariamente, em mudanças nos processos de crescimento. Um equilíbrio local é mantido na interface sólido-líquido e a temperatura e composição coexistentes na frente de solidificação como observados no diagrama de fases em equilíbrio. Nestas condições, pode-se estabelecer que o gradiente de temperatura na interface

sólido-líquido e a velocidade dessa interface são os parâmetros mais importantes na determinação da microestrutura de solidificação. Estruturas celulares ou dendríticas, com dimensões macroscópicas, são comumente observadas em materiais lingotados, onde as taxas de resfriamento envolvidas são baixas. Um aumento na taxa de resfriamento resulta em um significativo refino no tamanho celular ou no espaçamento entre os ramos da dendrita (KURZ & FISHER, 1984; JONES, 1984).

#### **4.6.2. Processo de Solidificação Rápida por Injeção de Metal Líquido em Volante de Cobre (do inglês *Melt Spinnig*)**

Embora as técnicas de solidificação rápida existam há quase 40 anos, essa técnica utilizada em ligas EMF reporta menos que uma década. Sabe-se que o termo solidificação rápida é bastante amplo, e assim está relacionado com as taxas de resfriamento de ligas metálicas. Processos de solidificação com altas taxas de resfriamento  $10^6$  K/s são considerados rápidos. Uma das técnicas incluídas neste grupo é conhecida por *Melt Spinnig* utilizada para a fabricação de ligas na forma de fitas objeto de estudos deste trabalho.

Nas diversas técnicas utilizadas para a produção de materiais metálicos solidificados rapidamente duas condições básicas são necessárias: Primeiramente, o metal líquido deve ser solidificado com pelo menos uma das dimensões extremamente pequena, a fim de promover rápida extração de calor. Segundo, o fundente deve encontrar um meio que absorva o calor rapidamente. Satisfeitas estas condições, o metal líquido pode solidificar-se sob a forma de pequenas esferas, fios cilíndricos finos ou tiras, e pode ser resfriado através de gás, líquido ou sólido (ANANTHARAMAN & SURYANARAYANA, 1987).

Atualmente, a técnica mais comumente utilizada na fabricação de tiras solidificadas rapidamente denomina-se "*Melt Spinning*". Realmente, o desenvolvimento desta técnica promoveu um acelerado desenvolvimento da tecnologia de solidificação rápida durante os anos 70.

O processo "*Melt Spinning*" pode ser subdividido em duas classes, de acordo com os meios de refrigeração do metal líquido:

- *Free-Flight Melt Spinning* (FFMS): como explicito no título, o metal líquido solidifica-se ao ar;

- *Chill-Block Melt Spinning* (CBMS): neste caso o metal líquido solidifica-se sobre um substrato metálico móvel.

O processo CBMS (1908) foi desenvolvido e aperfeiçoado por Pond e colaboradores (ANANTHARAMAN & SURYANARAYANA, 1987) e envolve um jato de metal líquido que incide diretamente sobre um volante com bom coeficiente de troca de calor, com rotação constante e superfície fria, onde o filete é remodelado e solidificado. Quando o jato é lançado sobre o substrato, a partir de um orifício circular, forma-se uma poça com cerca do dobro do diâmetro do filete. Essa poça é carregada pela superfície do volante, durante determinado tempo de contacto, e expelida pela ação da força centrífuga, após o início do processo de solidificação, como pode ser visto esquematicamente na Figura 24.

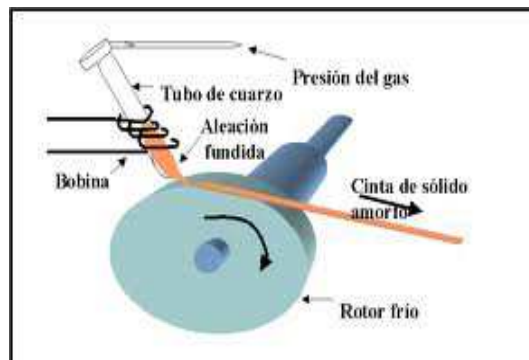


Figura 24. Desenho esquemático mostrando o funcionamento do *Melt Spinning*.

Na versão original de Pond, a volante do CBMS girava sobre um eixo vertical com um sulco circular côncavo sobre a superfície lateral do volante. Essa ranhura tinha o objetivo de receber o metal líquido. Tiras contínuas e longas podem ser produzidas pela técnica, com 1 a 100  $\mu\text{m}$  de espessura para velocidades periféricas do volante entre 15 e 300 m/s. Pond e Maddin (POND, 1958) mudaram o design do equipamento fazendo com que a ejeção do metal líquido ocorresse através de um fino orifício sobre a superfície plana de um volante girando sobre um eixo horizontal. Estes autores observaram que o

impacto causado pela ejeção do metal líquido sobre volante causa melhor extração de calor, entre o metal e o reservatório de calor, do que o modelo anterior. A facilidade de execução e a velocidade de processamento contribuíram para difusão da técnica CBMS. No processo CBMS, e em todas as suas variações, a taxa de resfriamento obtida facilmente ultrapassa os  $10^6$  K/s.

#### **4.6.3. Parâmetros do Processo de Fabricação de Fitas por *Melt Spinning***

O processo de solidificação das fitas pode ser extremamente sensível a pequenas variações de um dos muitos parâmetros existentes durante o desenvolvimento. Fatores tais como a velocidade do volante, a temperatura do metal líquido injetado, a espessura da pressão do bico de ejeção, afetam a espessura da fita. Outras variáveis, tais como o material do volante, a sua temperatura, e a distância entre ele e a saída, influenciam a aderência e a qualidade da fita. A análise química das fitas não refletem diferenças em composições do material inicial utilizado no processo (INCO-COPERNICUS, 1999).

O objetivo de obter fitas largas e de boa qualidade, ou seja, obter material não frágil, com uma superfície lisa, sem buracos ou rachaduras, se consegue otimizando a combinação de todos esses fatores, dependendo das ligas desejadas. A ideia é evitar tais problemas como citados abaixo:

- 1) furos micrométricos causada pela formação de microbolhas de gás, durante a solidificação, dependendo da viscosidade do gás e do metal fundido;
- 2) grandes poros, devido ao rompimento da fita a partir da superfície do volante, que pode ser reforçada por uma falta de boas propriedades mecânicas da liga ou resistência de união da superfície do disco.

#### **4.7. Aplicações das Ligas com Memória de Forma**

São muitas as aplicações possíveis do efeito de memória de forma. Um primeiro grupo de aplicações consiste em tirar proveito da capacidade de retorno livre à forma inicial, desse modo, vários são os campos, como por exemplo na medicina e na robótica. Na robótica temos o desenvolvimento de

mãos a partir da tecnologia SMA, como apresentado na Figura 25, movimentação de dedos a partir de fios SMA.

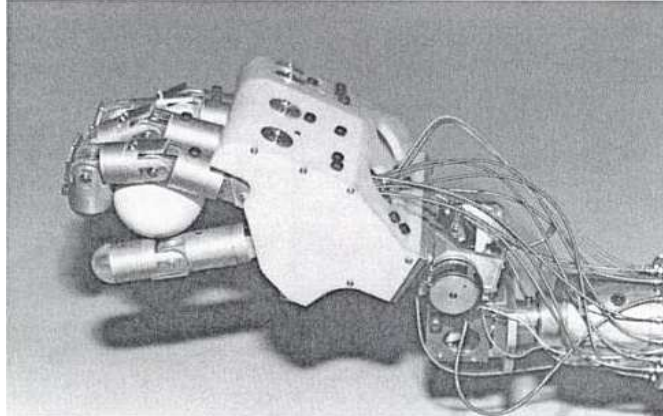


Figura 25. Mão robótica com tecnologia SMA. Fonte: Otsuaka & Walman, 1998.

Aplicações na medicina pode ser observadas em “*stent*”, estrutura utilizada para manter o segmento do vaso aberto após a realização da angioplastia, isto é, abertura de um vaso arterial ou venoso que estava parcial ou totalmente obstruído. O *stent* com LMF é amplamente utilizado nas especialidades como radiologia intervencionista, cirurgia vascular e cardiologia. Antes de ser colocado no corpo humano, o *stent* sofre uma compressão encontrando-se e seu estado martensítico e sua forma é modificada. É introduzido no vaso e com o aquecimento da temperatura do corpo, ele se expande retornando a sua forma original, conforme apresentado na Figura 26.

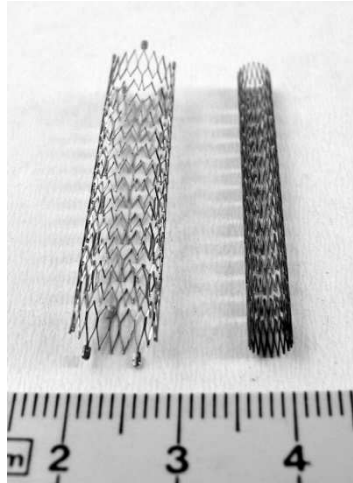


Figura 26. *Stent* SMA de Ni-Ti. Fonte: HZDE (2014).

As ligas com efeito de memória de forma apresentam, durante os estágios de transformação de fase, elevados índices de deformação para uma pequena variação de tensão. Assim, o uso das LMF em aparelhos ortodônticos elimina a necessidade de repetidos apertos, acelerando o processo corretivo. Os aparelhos com memória de forma proporcionam um maior conforto aos pacientes durante a instalação e também no processo corretivo. Na Figura 27 são apresentados fios ortodônticos da liga de Nitinol (Ni-Ti), disponíveis para uso comercial.



Figura 27. Fios de Nitinol SMA em forma de arcos. Fonte: CETODR, 2014.

#### **4.7.1. Aplicação da SMA como Microsensores e Miniatuadores**

A indústria automobilística, as telecomunicações, os sistemas médicos e biomédicos representam o mercado principal. Adicionalmente, as áreas de instrumentação, controle de processos, aeronáutica e certamente a automação industrial veem nesses micro-mecanismos mecânicos uma forma de desenvolver sensores e atuadores para aplicações antes limitadas pelo tamanho dos dispositivos. Embora os microssistemas não sejam realmente novos (sensores de pressão miniaturizados datam do decênio de 1960), a nomenclatura utilizada ainda não está padronizada.

O termo micro-máquinas (do inglês micromachines) é muito usado na Ásia, enquanto que os europeus preferem o termo 'microssistemas' (do inglês microsystems). Nos EUA a sigla 'MEMS' (do inglês Micro-Electro-Mechanical Systems) permanece o termo dominante para referenciar não apenas dispositivos eletro-mecânicos mas também estruturas micro-usinadas de forma geral. O termo 'MOEMS' (do inglês Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems) pode também ser encontrado quando componentes óticos estão envolvidos. Talvez o termo mais abrangente seja 'MST'(Microsystems Technology), embora ainda pouco encontrado. O termo 'micromachining', por sua vez, refere-se às técnicas ou ao processo de micro-usinagem propriamente dito.

O principal esforço mundial na atualidade está na miniaturização e na integração dos sensores e atuadores, uma vez que o desenvolvimento dos circuitos eletrônicos, tanto digitais quanto analógicos, apresenta-se bastante avançado. Além disso, o microssistema final pode ser implementado de forma híbrida ou monolítica. Híbrida quando este é composto por mais de um chip, geralmente quando a eletrônica é separada das estruturas micro usinadas (mecânicas).

O grande desafio consiste em fabricar micro-sensores e micro-atuadores sobre um substrato antes utilizado apenas para a construção de componentes eletrônicos (transistores, diodos, resistores,...). Estes dispositivos têm sido construídos principalmente através do uso de micro-estruturas suspensas ou micro-usinadas.

O desenvolvimento de sensores/atuadores SMA desperta a atenção para diversos campos da engenharia, principalmente na área de robótica,



substituindo os atuadores convencionais de grande peso e ruidosos, como válvulas solenóides, motores, etc. Como SMA's têm propriedades únicas que metais comuns não têm, de grande potencial para várias aplicações. Na verdade, mais de 10000 patentes foram propostas no passado, e é difícil classificar todas as aplicações (OTSUKA & REN, 1999).

Os atuadores de SMA são considerados os de maior capacidade de produção de trabalho por volume de material em comparação com outros materiais utilizados como atuadores (LAGOUDAS, 2008). Além disso, eles permitem uma concepção de atuador de acionamento direto muito simples e pode ser acionado diretamente por uma corrente elétrica com aquecimento resistivo simples. Aplicações como atuadores foram realizados em vários campos, como em aparelhos elétricos, dispositivos de automóveis, robótica, etc.

Uma das aplicações pode ser observada na Figura 28, onde é a primeira e talvez a mais evidente utilização de estruturas micro-usinadas para a área da opto-eletrônica é a construção de micro-espelhos para a reflexão de sinais luminosos.

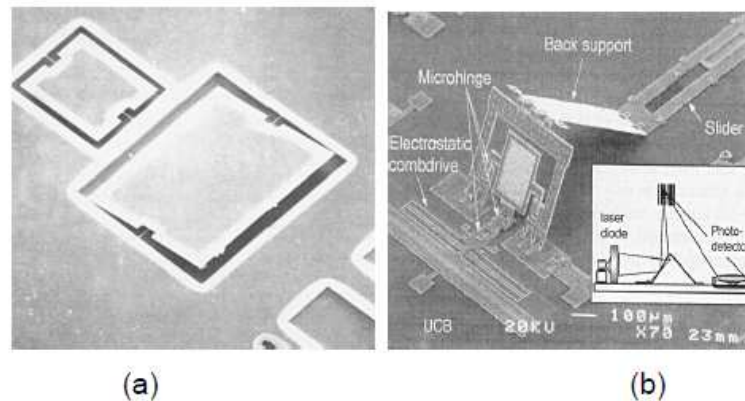


Figura 28. Espelhos micro usinados SAM: (a) horizontal e (b) vertical (DEIMEL, 1991).

Os espelhos podem se apresentar tanto verticais quanto horizontais, e tanto fixos quanto móveis, onde é apresentado um espelho vertical fixo pode ser exemplificado por uma parede refletora com orientação de  $45^\circ$  em guias de ondas para a mudança de direção de  $90^\circ$  na propagação do sinal (DEIMEL, 1991). Espelhos horizontais móveis eletrostáticos, ou de torção, por sua vez,

correspondem basicamente a largas membranas refletoras sustentadas por estreitos eixos flexíveis (BÜHLER, 1997 e DICKENSHEETS, 1998).

O movimento ou posicionamento de tais membranas horizontais é feito com o uso de eletrodos colocados dentro da cavidade (sobre o substrato) e abaixo da estrutura. Este tipo de espelho é bastante promissor para a construção de conjuntos ou *arrays* de pixels.

Na Figura 29, outro microsistema, é um aparelho que é constituído por uma mola helicoidal SMA e uma mola de polarização, que se opõem uma à outra. Quando a temperatura da água misturada é demasiado elevada, a SMA se expande e contrai a mola de polarização, uma vez que mola SMA é mais forte, resultando em menor abertura para água quente e uma abertura maior para a água fria, enquanto que quando a temperatura da água misturada é baixa, acontece o contrário.

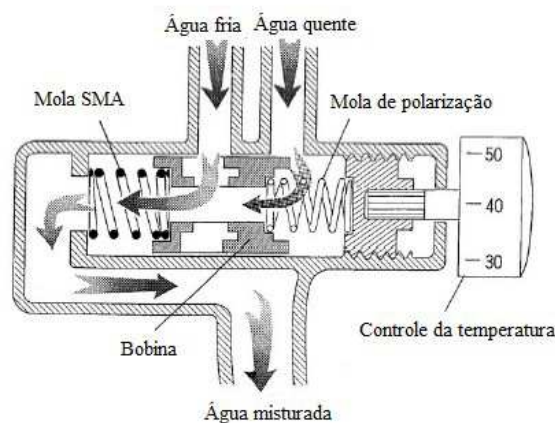


Figura 29. Nova válvula de mistura utilizando molas helicoidais de SMA e de polarização (Fonte: OTSUKA & REN, 1999).

Várias são as aplicações com efeito de memória na forma de fitas numa variedade de dispositivos termosensíveis, tais como:

- Vários elementos micro-electro-mecânicos, compatíveis com a tecnologia do silício;
- Indicadores de temperatura;
- Relés térmicos e detectores de sistemas de alarme de incêndio;
- Reguladores de temperatura em unidades para controle de temperatura;

- Sensores para líquido-vapor superaquecidos em radiadores de resfriamento, camisas de refrigeração em transformadores industriais, trocadores de calor e caldeiras a vapor;
- Termosensores para controle de processos de produção.

Filmes finos de ligas de memória de forma (SMA) têm potencial para ser um dos principais mecanismos de aplicação para micro atuadores. O trabalho produzido por volume de micro atuadores de filmes finos de SMA excede o de outros mecanismos de micro atuadores como eletrostáticos, magnéticos, bi-metálicos, piezoelétrico e termopneumático, etc. No entanto, devido à falta de entendimento sobre as propriedades dos filmes finos de SMAs e controle dos parâmetros de deposição, eles não receberam tanta atenção como as tecnologias de outros microactuadores. Até agora, grande esforço tem sido feito para produzir filmes finos de Ti-Ni utilizando como base uma técnica de sputtering (FU, 2001 e KRULEVITCH, 1996). O sucesso de implementação de micro atuadores usando filmes de Ti-Ni requer uma boa compreensão da relação entre microestrutura, processamento e propriedades dos filmes de Ti-Ni (Figura 30). As características de memória de forma dos filmes de Ti-Ni depende significativamente dos fatores metalúrgicos (tal como a composição da liga, temperatura de recozimento ou envelhecimento) e condições da técnica de sputtering (tais como a pressão do gás argônio, a influência do plasma, temperatura do substrato, etc) (SHIH, 2001 e ISHIDA, 1995).

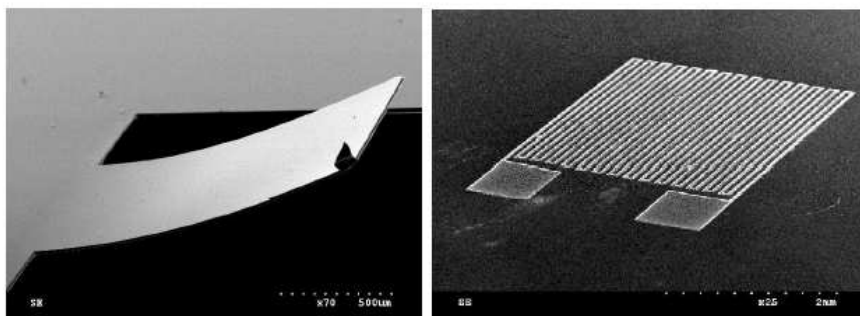


Figura 30. Fimes finos de Ti-Ni como micro atuadores (FU, 2002).

Outra aplicação foi uma pinça micro-endoscópica EMF (BELLOUARD, 2000 & BELLOUARD *et al.*, 1997). O dispositivo consiste de uma única peça de metal laminado (composição Ni-Ti-Cu) cortada a laser com espessura de 180µm. O princípio é mostrado na Figura 31, onde a pinça se abre no aquecimento e se fecha no resfriamento. O calor é fornecido por resistência elétrica.

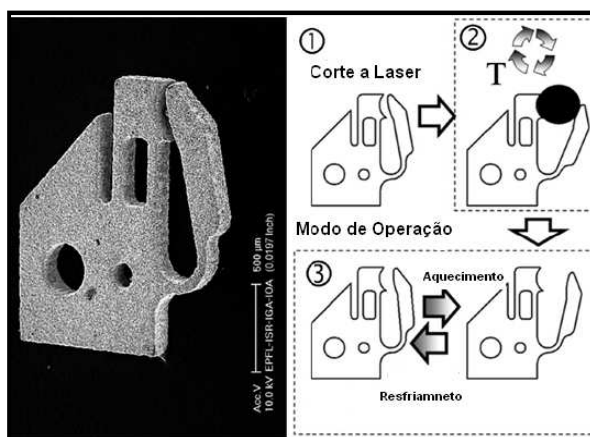


Figura 31. Micrografia eletrônica de varredura da TWSME micropinça EMF (BELLOUARD, 2000). E seu princípio de funcionamento é mostrado na imagem 3 (barra de escala de 500 µm).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

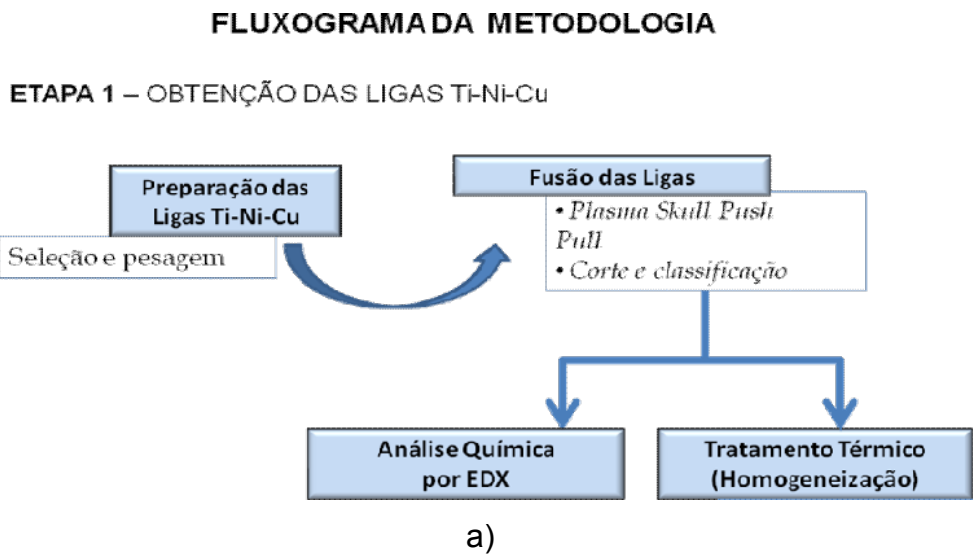
Para melhor entendimento do trabalho é apresentado na Figura 32 o fluxograma metodológico, que orienta as atividades que foram desenvolvidas seguindo o que foi proposto inicialmente nos objetivos específicos.

O trabalho, como observado anteriormente nos objetivos propostos, visou obter ligas Ti-Ni-Cu com composições variando de 3 a 7%at. de Cu em substituição ao níquel, para que se tivesse uma variedade de fitas da liga Ti-Ni-Cu (produzidas por *Melt Spinning*) com a proposta de ser aplicadas em microdispositivos. Para tanto, foi necessário uma infraestrutura laboratorial, encontrada nos laboratórios: da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM)/Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas - LaMMEA, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMat) (Laboratório de

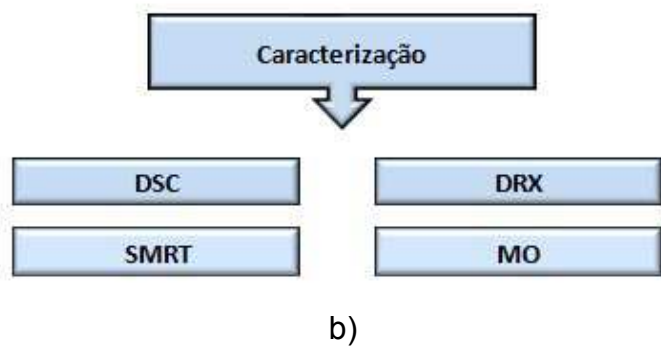
Caracterização de Materiais) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e do Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

### 5.1. Fluxograma da Metodologia

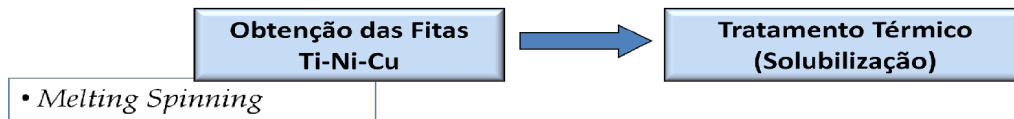
A metodologia utilizada foi dividida em três etapas e está condensada no fluxograma apresentado na Figuras 32 a, b, c e d, onde se observa as atividades que foram realizadas e discutidas na apresentação dessa tese.



Depois de tratamentos térmicos de homogeneização, as ligas Ti-Ni-Cu passaram a etapa de caracterização:



## ETAPA 2 – FABRICAÇÃO DAS FITAS Ti-Ni-Cu



c)

## ETAPA 3 – CARACTERIZAÇÃO DE FITAS Ti-Ni-Cu



d)

Figura 32. Fluxograma da metodologia adotada para a realização do trabalho: a) Etapa1, b) Etapa1- caracterização; c) Etapa 2 e d) Etapa 3.

## 5.2. Obtenção das Ligas Ti-Ni-Cu

### 5.2.1. Seleção e Pesagem de Material das Ligas Ti-Ni-Cu

Com intuito de conhecer as propriedades da liga do sistema Ti-Ni-Cu no que se refere ao efeito de memória de forma, foram produzidas ligas com potencialidade de aplicações do tipo microatuadores e/ou sensores, ou seja, com temperaturas de transformação na faixa de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As ligas foram produzidas variando a concentração de Cu (cobre) nas porcentagens de 3, 4, 5, 6 e 7%at.Cu, sendo assim, substituindo apenas o Ni (níquel) na liga Ti-Ni-Cu. Os materiais utilizados para compor as ligas foram: Níquel comercialmente puro (>99,9%), Titânio biomédico ASTM F67-00 (grau 2) e Cobre comercial (Figura 33). A quantidade de material que foi pesado para cada liga

aproximadamente 30 g, utilizando-se uma balança de precisão, como visto na Figura 34.

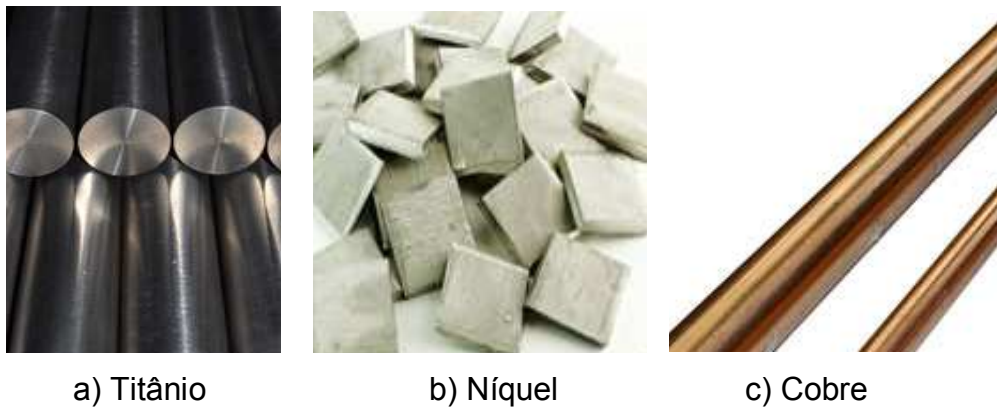


Figura 33. Materiais das ligas Ti-Ni-Cu: a) Titânio, b) Níquel e c) Cobre.

No intuito de se observar o comportamento das ligas em estudo, foi produzido uma liga SMA de referência. A liga produzida obedeceu aos mesmos critérios de fusão em forno a plasma, com carga de 30 g, e com composição: Ni50%at-Ti. As amostras foram pesadas numa balança de precisão máx.200g e mín.0,2g, marca Marte, modelo AL200C, conforme apresentado na Figura 34.



Figura 34. Balança de precisão Marte, modelo AL200C, máximo de 200g e mínimo de 0,02g.

### 5.2.2. Processo de Fusão das Ligas Ti-Ni-Cu

As ligas Ti-Ni-Cu foram fabricados a partir dos metais puros Ti, Ni e Cu utilizando a técnica PSPP (do inglês *Plasma Skull Push-Pull*) usando o equipamento de fusão *Discovery All* da EDG Equipamentos (Figura 35) mesmo processo foi validado por De Araújo *et al* (2009) na fabricação de LMF dos sistemas Ni-Ti e Cu-Al.



Figura 35. Imagem do forno da Máquina Discovery All da EDG Equipamentos.

Essa etapa do trabalho foi de extrema importância, pois uma pequena mudança na composição ou a presença de oxigênio na ordem de alguns ppm podem modificar fortemente a composição da liga Ti-Ni-Cu. Por isso, foi realizada a fusão dos três elementos em conjunto, tentando minimizar a contaminação por oxigênio, já que o Ti é altamente reativo com o oxigênio.

A técnica PSPP utiliza o plasma térmico como meio de transmissão de energia para fundir a maioria dos metais (exceto metais com alto teor de zinco), inclusive titânio, níquel, cromo e cobalto.

No equipamento, as amostras foram derretidas em forno à vácuo com a potência de fusão variando de 15-17kW, com pressão interna da câmara  $10^{-2}$  Pa, conforme Figura 36, o gás utilizado foi o argônio, que pertence à classe dos gases nobres, cuja característica principal é a de ser inerte, ou seja, não se combinar com nenhum outro elemento químico, sendo encontrado na natureza



em pequenas proporções. Com atmosfera controlada por gás argônio se obtêm ligas parciais ou totalmente livres de oxidação. Para prevenir a contaminação do metal fundido pelo material do cadinho, é utilizado o processo *Skull* de fusão, em que o material é fundido sobre uma fina camada dele mesmo. O equipamento Discovery utiliza também no processo de fundição e conformação o sistema *Push-Pull* (empurra-puxa, pela injeção de metal fundido no molde) onde o molde é submetido a uma pressão de 0,2 MPa (2 kg/cm<sup>2</sup>) na parte superior e vácuo na parte inferior na intenção de obter ligas com boa qualidade.

A sequência de obtenção da liga Ti-Ni-Cu pela técnica Plasma *Skull Push-Pull* pode ser observada na Figura 36 a,b. Inicialmente os elementos puros pesando em média 30 g foram colocados em um cadinho de cobre em ordem decrescente de ponto de fusão, isto é, a sequência de adição dos elementos químicos no cadinho foi realizada pela combinação de elemento de mais baixo com elemento de mais alto ponto de fusão. Por critério se seguiu: Titânio (1668°C), Níquel (1455 °C) e Cobre (1084°C). Um eletrodo rotativo de tungstênio origina uma tocha de plasma em atmosfera de argônio, provocando a fusão dos elementos puros como mostrado na Figura 36 a,b.

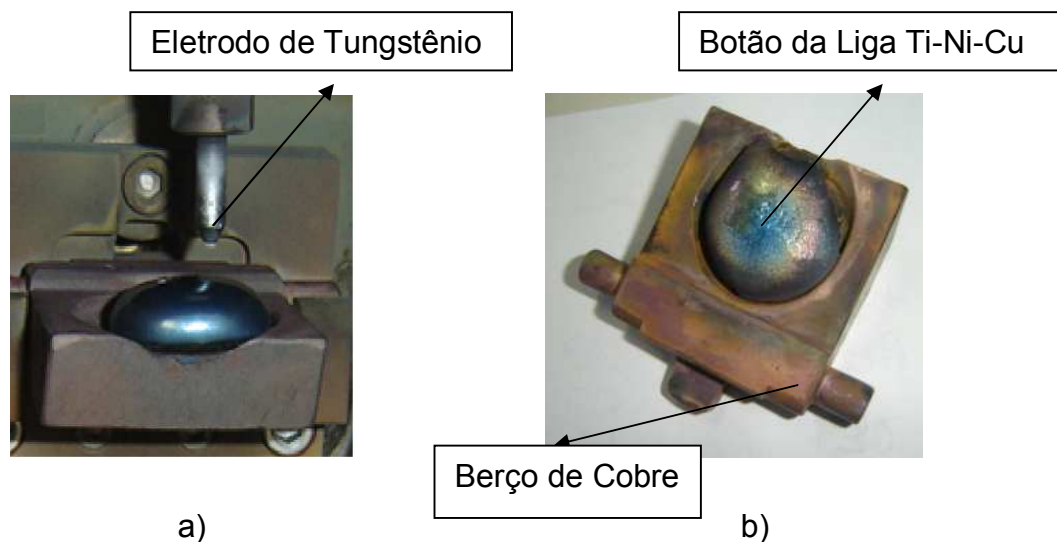


Figura 36 a,b. Sequência de obtenção da liga Ti-Ni-Cu pela técnica Plasma Skull Push-Pull: a) Fusão da Ti-Ni-Cu; b) botão da liga.

Uma vez que o metal foi completamente fundido, realiza-se automaticamente a injeção em uma coquilha cilíndrica de alumínio para se obter um produto conformado. Para o trabalho foi escolhido a forma prismática, devido a facilidade do corte em finas pastilhas. No entanto, antes da injeção para formação da pastilha, o botão da liga foi fundido cinco vezes para efeito de homogeneização do produto final.

Os lingotes na forma de barras prismáticas com dimensões aproximadas de 3,2 cm de comprimento e 0,5 cm foram resfriados ao ar. Logo após, foram realizados cortes no sentido longitudinal ao comprimento das barras prismáticas para uso na fabricação das fitas por *Melt Spinning*.

O produto obtido foi cortado em máquina de corte de precisão da marca BUEHLER, modelo Isomet, apresentada na Figura 37.



Figura 37. Cortadeira de precisão BUEHLER. Modelo Isomet.

Após o processo de cortes, as amostras (lingote em forma de barra prismática) foram pesadas novamente, fixando o peso em 10g para posterior utilização no equipamento *Melt Spinning*. Em média se obteve a máxima perda em massa de aproximadamente 15% do total de carga utilizada (30 g) para cada amostra, o que provavelmente se deve ao fato de parte do metal ter ficado aderido no molde após injeção da liga fundida. Essa perda de massa, contudo, não altera a composição das ligas, como verificado nos ensaios de EDX, onde se encontrou uma porcentagem tolerável nas composições elementares.

### 5.2.3. Tratamento Térmico de Solubilização de Ligas Ti-Ni-Cu

Tratamentos térmicos são essenciais na restauração e recristalização do material. Depois de alguns processos, tais quais de fusão e tratamentos termomecânicos, os materiais podem apresentar defeitos que podem ser eliminados total ou parcialmente, submetendo a liga a uma temperatura elevada durante um período de tempo especificado. A eliminação desses defeitos produz um efeito capaz de modificar a estrutura do material (SILVA, 2008).

No caso das ligas Ti-Ni-Cu a solubilização serviu para homogeneizar, e assim obter melhores curvas de transformação necessárias para estudos em DSC. Para tanto, as ligas brutas de fusão Ti-Ni-Cu, passaram por um tratamento térmico de 800°C por 15 minutos em forno elétrico TITAN Platiniun Quartz da EDG Equipamentos (Figura 38).

As amostras foram resfriadas ao ar. Logo após, foram realizados ensaios em DSC para verificar o comportamento das curvas, estas que se apresentaram com aspectos clássicos de curvas de transformação.

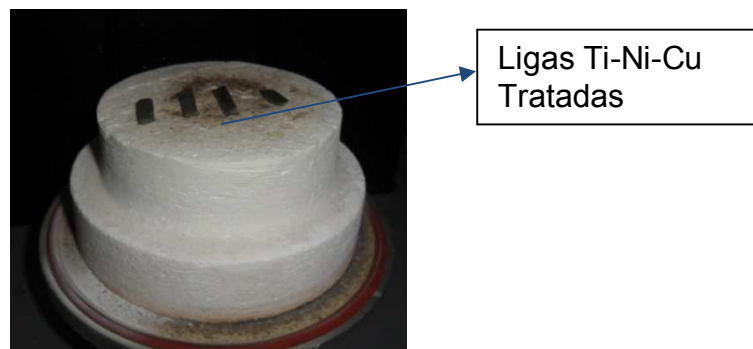


Figura 38. Amostras das ligas Ti-Ni-Cu em Forno Elétrico TITAN Platiniun Quartz.

### 5.2.4. Análise por EDX de Ligas Ti-Ni-Cu

O EDX (do inglês *Energy-Dispersive X-ray*) é uma técnica analítica utilizada para análises de caracterização química de uma amostra. Ele se baseia na investigação de uma interação de alguma fonte de raios-X com a excitação de uma amostra. As suas capacidades de caracterização são

devidos, em grande parte, ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma única estrutura atômica permitindo único conjunto de picos no seu espectro de raios-X. Para estimular a emissão de raios-X característicos a partir de uma amostra, uma elevada energia do feixe de partículas é focada na amostra em estudo, com isso ocorre a excitação que pode ser observada e captada, e assim se pode ter elementos químicos que constituem uma amostra.

A espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios- X foi realizada usando um MEV-EDX (Philips XL 30 IPEN). Com o objetivo de avaliar as superfícies das amostras de Ti-Ni-Cu foram feitas análises semi-quantitativas por EDX em regiões das ligas, com a finalidade de se identificar a composição química elementar dos mesmos. A análise por EDX tem como vantagem detecção de vários elementos químicos com número atômico maior ou igual a cinco de forma rápida (ELIADES E BRANTLEY, 2000).

A profundidade de análise por EDX é de aproximadamente 1 $\mu$ m, o limite de detecção é de 0,1% por peso. Para esta análise foram cortadas lâminas das amostras brutas de fusão.

### **5.3. Fabricação das Fitas Ti-Ni-Cu**

#### **5.3.1 Obtenção das Fitas Ti-Ni-Cu por *Melt Spining***

Para obtenção das fitas foi utilizada a solidificação rápida por meio de injeção de metal líquido em volante de cobre (*Melt Spinning*). Neste processo se utiliza o princípio da extração rápida de calor como forma de se obter microestruturas refinadas e/ou amorfas. Na Figura 39 é apresentado modelo D 7400 Tbingen do Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMA/UFSCar.

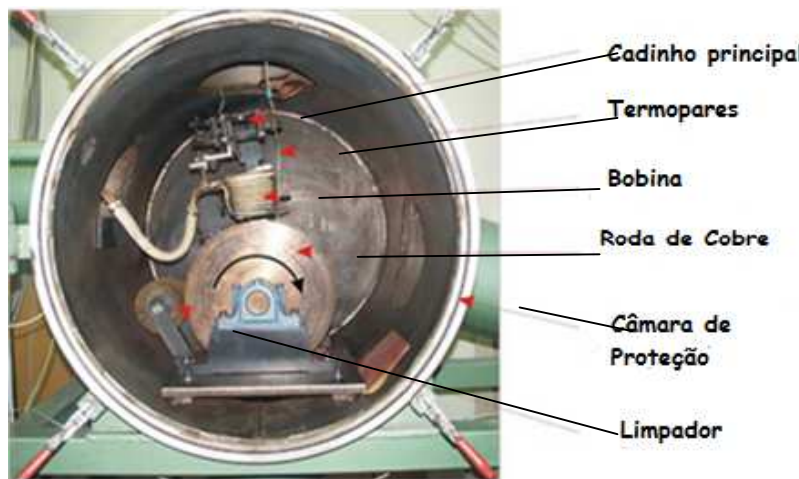


Figura 39. Equipamento “*Melt-Spinning*” modelo D 7400 Tbingen.

No processo de fabricação de fitas, lâminas dos lingotes (pesando 10 g) que foram produzidos pelo processo de fusão PSPP no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA/UFCEG), foram previamente preparados e colocados no interior de um cadinho de quartzo (Figura 40), previamente decapado com solução aquosa de 1% vol. HF, 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. Antes da fusão, a câmara do *Melt-Spinning* foi evacuada 0,001 Pa e preenchida com argônio ultrapuro até 26664,398 Pa, sendo esse procedimento repetido por cinco vezes.

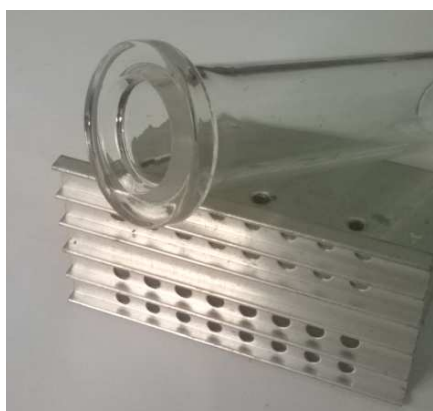


Figura 40. Cadinho de Quartzo utilizado no processo do *Melt Spinning*.

Fonte: autor da tese.

A pressão final utilizada foi de 39996,598 Pa e a pressão de ejeção, de 66660,996 Pa, havendo, portanto uma sobrepressão de 26664,398 Pa. Após a liga ser refundida numa temperatura de aproximadamente 1350°C foi ejetada para fora do cadinho. O orifício de vazamento do cadinho utilizado foi de aproximadamente 1mm. A ejeção do líquido foi direcionada a um volante de cobre de grande massa, com distância e ângulos pré-definidos. O volante de cobre em movimento contínuo com velocidade de giro de 38 e 50 m/s faz com que se tenha uma alta extração de calor, fazendo com que a inércia do giro tem-se o lançamento do metal líquido numa certa direção capaz de produzir fitas. Alguns parâmetros foram previamente fixados tais como: a distância da ponta de ejeção do tubo para o volante (0,5 mm) e o ângulo entre o cadinho e o vetor normal ao volante (5°). Na Figura 41 é visto o esquema que traduz o que acontece no processo de obtenção das fitas.

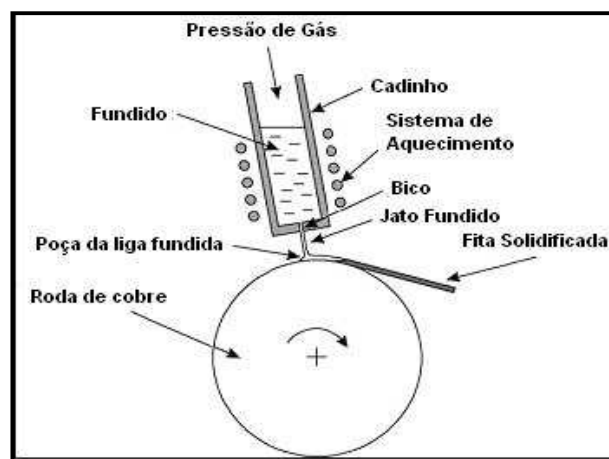


Figura 41. Esquema do processo de fabricação de fitas por Melt Spinning. Fonte: Anselmo (2010).

No processo de solidificação rápida por *Melt Spinning*, a espessura depende da variável velocidade. O comprimento varia de acordo com a massa total da porção fundida no volante de cobre, essa porção pode diminuir com o aumento da velocidade do volante, e assim, obtendo-se fitas com espessuras menores a cada frequência de giro utilizada, como observado por Anselmo (2010).

### 5.3.2. Tratamento Térmico de Recozimento das Fitas Ti-Ni-Cu

Devido a problemas de tensões residuais causadas pelo processo *Melt Spinning*, foi realizado um processo de tratamento térmico. Mesma situação foi encontrada por pesquisadores (MORAWIEC *et al.*, 1995; NAM *et al.*, 1999; SATTO *et al.*, 2001), pois no caso dos materiais de grãos super-refinados um processo de tratamento de crescimento de grão é necessário, para que se possa obter as temperaturas transformações martensíticas e, portanto, o efeito de memória de forma. No entanto, os tratamentos dependem do estado microestrutural do material, de modo que, vários tratamentos foram realizados, com posteriores ensaios em DSC, no intuito de se ter melhores curvas possíveis de temperaturas de transformação. Sabe-se que cada tratamento pode proporcionar diferentes microestruturas e, portanto, comportamentos diferentes de temperaturas de transformação, como descrito por (DALLE, 2001).

Cada amostra (Fitas Ti-Ni-Cu) foi submetida a tratamentos térmicos variando os períodos de tempo e temperatura. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno elétrico TITAN Platinum Quartz da EDG Equipamentos, apresentado na Figura 42. E logo após tratadas, às fitas foram resfriadas ao ar.



Figura 42. Forno elétrico de tratamento térmico (Modelo Platinum Quartz – Titan).

## 5.4. Caracterização das Ligas e Fitas Ti-Ni-Cu

### 5.4.1. Identificação das Fases por DRX

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. A técnica de Difração de Raios - X (RDX - X-ray diffraction) auxiliará na identificação das fases das ligas fitas Ti-Ni-Cu . O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X SHIMADZU modelo XRD 6000 (Figura 43), radiação Cu K que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente. O ângulo  $2\theta$  variou de 30 a 90, na possibilidade de obter todas as fases presentes nas ligas e fitas Ti-Ni-Cu.



Figura 43. Difratorômetro de Raios - X da SHIMADZU- modelo XRD 6000.



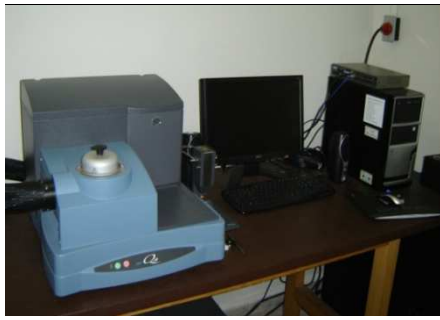
## 5.4.2. Análise Térmica

### 5.4.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura-DSC

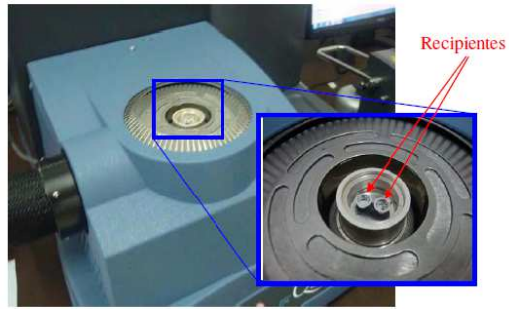
As ligas e fitas Ti-Ni-Cu foram analisadas por Calorimetria Diferencial de Varredura. Os métodos mais comuns utilizados para obtenção das transformações de fases são via DSC (*Differential Scanning Calorimetry-DSC*). O ensaio seguiu a norma ASTM F2004-00 Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis (ASTM, 2005a), e o BFR, Bend and Free Recovery, de acordo com a Norma ASTM F2082-06 Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery (ASTM, 2009), para curvatura e livre recuperação pelo método de classificação de ligas Nitinol nas temperaturas  $A_f$  e  $A_s$ .

A calorimetria exploratória diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimetry-DSC*) consiste na medição da quantidade de energia térmica absorvida ou liberada por uma amostra ao ser submetida a um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento que atravesse os intervalos de temperaturas de transformação. O calorímetro diferencial de varredura consiste de um forno dotado de dispositivo ultra-sensível a temperatura, um cronômetro e um registrador. Este método se baseia no aquecimento de duas amostras (padrão de referência e a liga a ser analisada) postas separadamente em cadinhos de alumina ( $Al_2O_3$ ) posicionados lado-a-lado no interior do forno. Na faixa do aquecimento a amostra de referência não deve sofrer nenhuma transformação de fase. Amostras de pequenos pesos e dimensões foram colocadas em cadinhos, conforme visto na Figura 31b, e em sequencia foram estabelecidos os parâmetros: taxa de aquecimento e resfriamento de  $5^\circ C/min$ , e período variando de  $100^\circ C \leftrightarrow 0^\circ C$  (aquecimento e resfriamento).

No DSC, a referência foi o próprio cadinho de alumínio. Neste calorímetro a temperatura máxima de aquecimento é  $700^\circ C$ . O DSC é da Marca: TA Instruments (DuPont), Modelo: DSC Q20, com Especificações: Faixa de temperatura de  $-180^\circ C$  à  $+700^\circ C$ , conforme Figura 44.



a)



b)

Figura 44. Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC): a) equipamento modelo DSC Q20, b) Porta-amostra com cadinhos.

As propriedades térmicas do material também podem ser investigadas por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (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 conhecida, 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.

A fração de energia liberada ou absorvida e a fração transformada são proporcionais a área compreendida entre a curva e sua linha de base em uma curva obtida no DSC, com isso, se pode determinar as entalpias de transformação austeníticas e martensíticas, como também, as temperaturas de transformação.

#### 5.4.2.2 Medição de Resistência Elétrica em Função da Temperatura-SMRT

Visando a caracterização térmica das amostras, foi utilizado um equipamento desenvolvido por Reis *et al.* (2006), que foi capaz de realizar a medição da resistência elétrica em função da temperatura em amostras desses

materiais, na faixa de 0 a 150 °C, denominada Sistema de Medição de Resistência elétrica em função da Temperatura (SMRT). A técnica se baseia na Lei de Joule (também conhecida como efeito Joule) que é uma lei física que expressa a relação entre o calor gerado e a corrente elétrica que percorre um condutor em determinado tempo. As fitas foram soldadas em eletrodos de aço através do processo de micro-soldas (Figura 45a), e logo após, mergulhadas em banho térmico (Figura 45b), e submetidas a uma passagem de corrente elétrica contínua de 0,4 A. Com o aquecimento e resfriamento que já eram pré-definidos, se obteve curvas de transformação, representadas através da variação de resistência elétrica em função a temperatura.

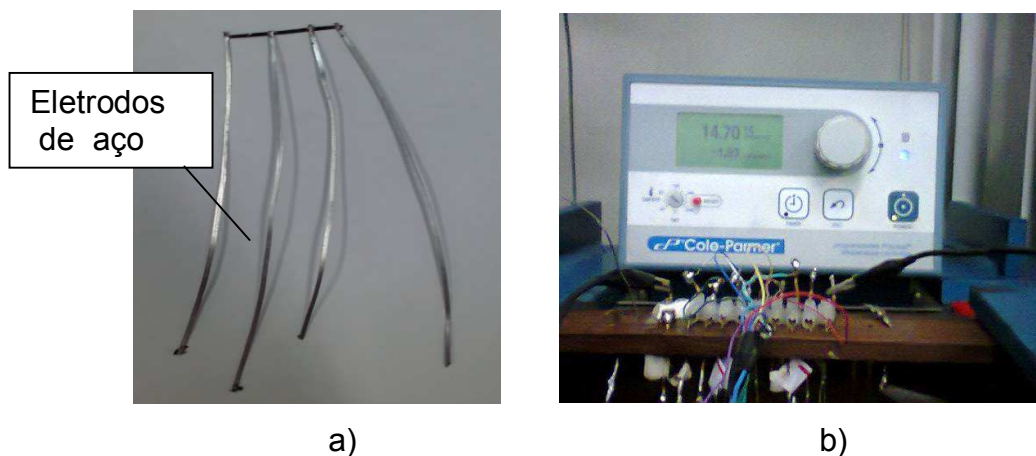


Figura 45. Imagens de: a) Fita Ti-Ni-Cu soldada em eletrodos na forma de lâminas e b) Fita Ti-Ni-Cu mergulhada no banho térmico.

A Figura 46.a,b e c apresenta uma fotografia da plataforma que foi utilizada nas medições composta por banho térmico regulável (a), uma fonte de potência CC (2), um sistema de aquisição de dados com placa de interface GPIB e um computador com programa de visualização dos dados coletados (b). O banho termoregulável (a) é da marca Cole-Parmer, modelo 12101-56 CE, e permite trabalhar na faixa de 0 a 150 °C, com um reservatório de 13 litros onde fica alojado um fluido. O fluido onde a amostra fica completamente imersa é o óleo de silicone Rhodorsil 47V de aquecimento e resfriamento exotérmico. A fonte de alimentação CC (c) 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 ½ dígitos.

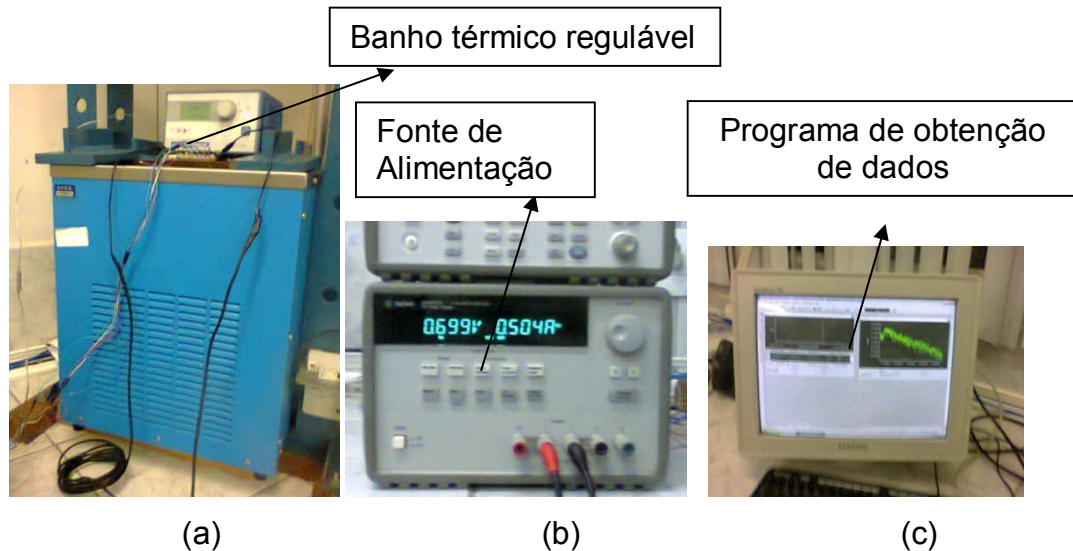


Figura 46 a,b e c. (a) Imagens do Banho térmico, (b) computador com programa de visualização dos dados coletados e (c) Fonte de alimentação.

### 5.4.3. Análise por Microscopia Ótica

A microscopia ótica dos materiais em estudo: ligas e fitas Ti-Ni-Cu SMA, foram realizadas a fim de se observar a microestrutura formada o mesmo procedimento foi utilizado por Anselmo (2010) em fitas Ni-Ti.

O processo metalográfico começa como o embutimento das amostras: amostras das ligas brutas tratadas e fitas Ti-Ni-Cu tratadas, realizadas no Laboratório de Metalografia da UAEM/UFCG. As ligas tal como as fitas foram embutidas na posição longitudinal da espessura, utilizando resinas acrílicas de cura à quente (VIPI FLASH).

Quanto à preparação manual, as superfícies das amostras foram lixadas numa lixadeira manual da Arotec (Figura 47), 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.



Figura 47. Equipamento para lixamento das amostras da Arotec.

O procedimento de polimento foi conduzido em uma politriz manual, como apresentado na Figura 48, inicialmente com alumina de granulometria 3 ( $0,3\mu\text{m}$ ) e depois de 2 ( $0,05\mu\text{m}$ ). Entre um polimento e outro as amostras foram lavadas em água corrente e secadas utilizando-se álcool etílico auxiliado por um secador elétrico.



Figura 48. Máquina politriz ,modelo Arapol E, fabricante Arotec.

Para revelação da microestrutura, a superfície das amostras (fitas e ligas) foi posteriormente atacada com uma solução ácida na composição:  $4\% \text{HNO}_3 + 6\% \text{HF} + 23\% \text{H}_2\text{O}_2 + 67\% \text{H}_2\text{O}$  (100 ml) por 50 segundos.

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 49).

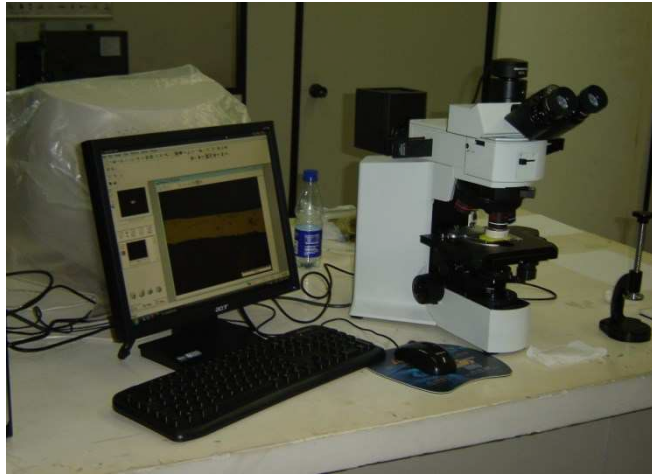


Figura 49. Microscópio Ótico da marca Olympus modelo BX51.

#### 5.4.4. Análise em Microscopia Eletrônica de Varredura

Amostras de fitas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (do inglês *Scanning Electron Microscopy*) com o objetivo de observar as microestruturas de solidificação obtidas por meio do processo *Melt Spinning*.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. Contudo, foi realizado MEV nas amostras de fitas Ti-Ni-Cu para uma melhor definição da

estrutura superficial. As imagens foram obtidas usando um MEV-EDX (Philips XL 30 IPEN) do Laboratório de Caracterização da unidade acadêmica de materiais.

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1. Obtenção e Caracterização de Ligas Ti-Ni-Cu**

#### **6.1.1 Obtenção das Ligas Ti-Ni-Cu**

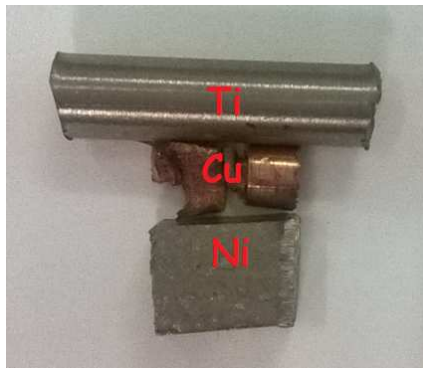
O objetivo desse tópico é apresentar a obtenção das ligas de composição atômica  $\text{Ti-Ni}_{50-x}\text{-Cu}_x$  ( $x = 3, 4, 5, 6$  e  $7 \text{ %at.}$ ) por meio do processo PSPP, e logo após, as caracterizações por: DSC, SMRT, EDX, RDX e Microscopia Ótica, com a finalidade de conhecer o comportamento das ligas em termo de temperaturas de transformação e suas características microestruturais.

Os resultados e discussões apresentados no presente estudo de ligas Ti-Ni-Cu, tiveram o propósito voltado para o conhecimento dos efeitos da adição de Cu em ligas Ni-Ti com efeito de memória de forma. Os estudos permitiram compreender os resultados obtidos de fitas Ti-Ni-Cu solidificadas rapidamente por *Melt Spinning*.

Na Figura 50 é apresentado o produto das fusões das ligas Ti-Ni-Cu por PSPP.

No sentido de caracterizar e processar o produto das fusões, doze (12) lingotes variando a concentração de cobre (3, 4, 5, 6, e 7%at. Cu) em substituição ao níquel, foram produzidos. O vazamento foi realizado no interior de moldes de alumínio de volume interno na forma de barra prismática (Barra prismática com dimensões de 3,2 cm de comprimento, 2,5 de largura e 0,5 cm de espessura).





(a)



(b)



(c)

Figura 50. Produtos da fusão da liga Ti-Ni50-x-Cux: a) Elementos da fusão (Ti, Ni e Cu); b) Barra prismática com dimensões de 3,2 cm de comprimento, 2,5 cm de largura e 0,5 cm de espessura e c) lâminas das barras prismáticas.

Logo após a produção das ligas produzidas na forma prismática, processamentos de cortes foram realizados, sendo que, seis destinados ao processamento por *Melt Spinning* e os seis restantes para estudos via caracterizações.

Obteve-se êxito nas produções de ligas Ti-Ni-Cu, e o mesmo foi obtido por algumas pesquisas, utilizando-se a técnica PSPP. Trabalhos como os de (SILVA *et al.*, 2010; DE ARAÚJO *et al.*, 2009; MELO *et al.* (2009).) obtiveram produtos conformados em forma de cilindro, barras e cones com ligas Ni-Ti e Ni-Ti-Cu com propósitos de obter elementos de uso da engenharia mecânica (parafusos, porcas e arruelas).



No intuito de estudar o incremento de Cu na liga, uma liga Ni-Ti de referência foi produzida (Figura 51).

A liga Ni-Ti equiatômica (50%at Ni), também foi obtida pelo mesmo processo (PSPP). E caracterizações foram realizadas (DSC e Microscopia Ótica), permitindo observar que mesmo com baixos teores de Cu na liga Ti-Ni-Cu, alterações foram percebidas.



Figura 51. Liga Ni-Ti equiatômica (com 50%at Ni) obtida pelo processo de fusão a plasma (PSPP).

Mesmo com êxito na produção das ligas do presente trabalho, alguns fatores foram de peculiar dificuldade, como o controle de composição química, pois pesquisas relatam que pequenas mudanças na composição podem afetar as características físicas e térmicas, por exemplo, a variação de 0,1%at de níquel na liga pode ocasionar uma diferença de 10°C nas temperaturas de transformações (OTUBO *et al.*, 2005a).

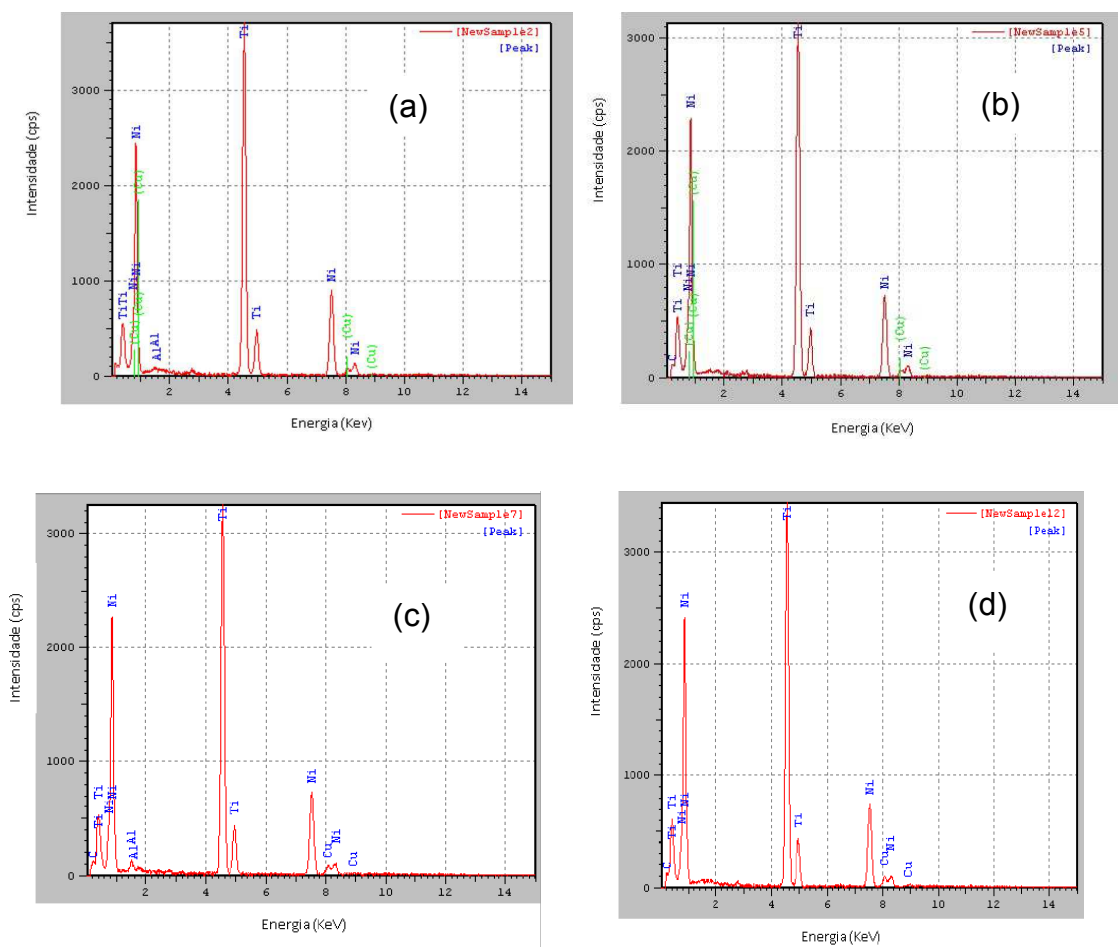
Outro fato importante é o grau de contaminação por oxigênio e carbono, pois a contaminação por carbono forma precipitados TiC, e por oxigênio  $Ti_4Ni_2O$ , ambos removem titânio da matriz e deixam a liga rica em níquel (OTUBO *et al.*, 2005a).

Pouco se conhece sobre ligas Ti-Ni-Cu com baixo teor de cobre, contudo, pesquisas já indicam que o cobre reduz a histerese de transformação e diminui a tensão de orientação da Martensita (SHAW & KRISHNAN, 2005).

Incrementos de Cu na liga binária Ti-Ni alteram a estrutura cristalina, e subsequentemente as temperaturas de transformação (OTSUKA & REN, 2005).

Então, para garantir e certificar as composições das ligas Ti-Ni-Cu, e observar presença de contaminantes na liga, análises com EDX foram realizadas e são apresentadas nas Figuras 52.

Na Figura 52(a) foi observada ausência de Cu, e uma explicação para o fato pode está relacionada com problemas de homogeneização, já que as ligas tiveram tratamentos de solubilização somente após as análises em EDX, então, possivelmente a área escolhida para observar e medir as composições pode está pobre em Cu, contudo outras áreas foram observadas e mensuradas e constataram presença de cobre dentro do que foi proposto para este trabalho.



Figuras 52. EDX das amostras das ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> nas composições: a) 4 %at., b) 5%at., c) 6%at. e d) 7%at Cu.

A presença do Alumínio (Al) na Figura 52 a e c pode indicar uma pequena contaminação na amostra, sendo esta ocasionada pelo próprio alumínio do cadinho ou por outro elemento químico semelhante

atomisticamente ao alumínio, no entanto, a concentração desse elemento foi insignificante, não ultrapassando o teor de 0,5 %at.

Os resultados obtidos confirmam as concentrações de Ti, Ni e Cu para cada liga com percentuais aproximados de 3, 4, 5 6, e 7%at. Cu (Tabela 1).

Tabela 1. Composições retiradas das amostras de Ti-Ni-Cu e Ni-Ti por EDX.

Nº	1	2	3	4	Ni-Ti
Massa Atômica (at.%)	3,89	4,90	6,07	7,10	50,12%Ni

Em relação às composições das ligas, apenas foi observado uma pequena discrepância entre os resultados obtidos no conteúdo de cobre na liga Ti-Ni-Cu, principalmente entre as composições de 4 e 5%at Cu.

Os problemas de homogeneização foram sanados quando se realizou tratamentos térmicos de solubilização a 800°C por 15 minutos, essa confirmação foi obtida a partir de ensaios realizados em DSC, onde se observou curvas de transformação de fases regulares após tratamentos térmicos nas ligas Ti-Ni-Cu.

## 6.1.2 Caracterização das Ligas Ti-Ni-Cu

### 6.1.2.1 Microscopia Ótica das Ligas Ti-Ni-Cu

Ligas de Ti-Ni-Cu e Ni-Ti foram metalograficamente preparadas, com processos de embutimento, lixamento e polimento no Laboratório de Metalografia da Unidade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande, e os resultados são apresentados nas Figuras 53 e 54.

As Figuras 53 apresentam as micrografias das amostras das ligas Ti-Ni-Cu tratadas a 800°C por 15 minutos, com aumento de 1000x e referência de 20 µm.

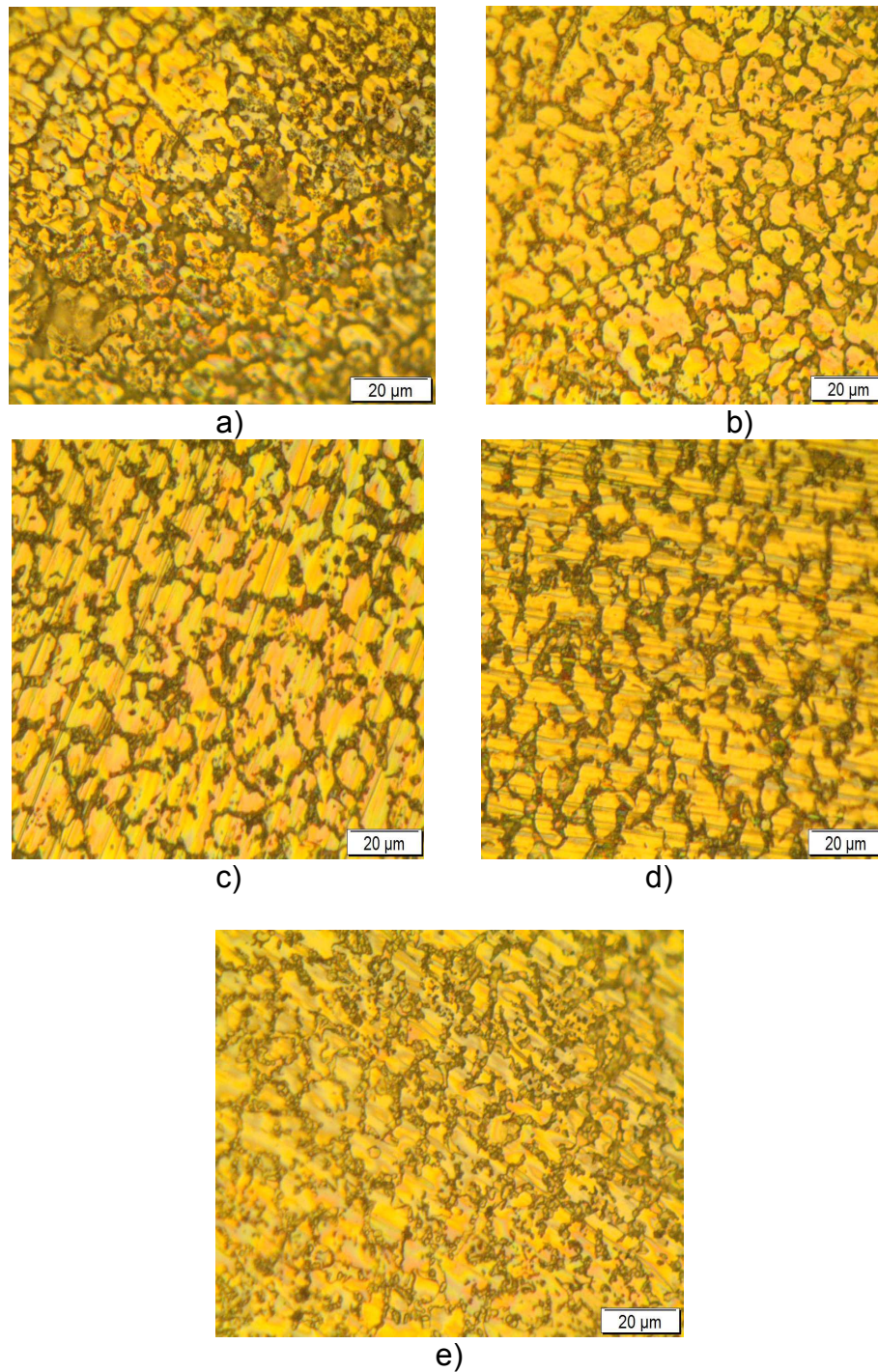


Figura 53. Micrografias de ligas  $\text{Ti-Ni}_{50-x}\text{-Cu}_x$ , sendo: a) 3%at. Cu, b) 4%at. Cu, c) 5%at. Cu, d) 6%at. Cu, e) 7% at Cu.

As micrografias apresentadas são típicas de ligas adicionadas de Cu. Observa-se que com adição de Cu na liga ocorre sensivelmente a formação de eutético correspondente a textura cristalográfica martensítica B19'.

Ligas ternárias Ti-Ni-Cu apresentam formação de eutéticos em regiões abaixo da linha Líquidos (L) em diagramas de equilíbrio de fases, com a

formação a partir de  $L = \beta + \Delta$  sendo  $\beta$  a fase de Ti,  $\Delta$  fase de equilíbrio dos elementos Ti, Ni, e Cu e  $\gamma$  a fase amorfa (Ni, Cu). Em 600°C existe somente solução sólida que dependendo da composição das ligas Ti-Ni-Cu pode ocorrer mudança de fases (ALISOV *et al.*, 1986).

Nas ligas com teores de Cu abaixo de 10% at. coexistem fases  $\beta + \Delta$  e  $\beta$ . A fase  $\beta$  se estende até 20%at. Cu na liga ternária Ti-Ni-Cu.

Nas micrografias se percebe que ao adicionar cobre mudanças de textura ocorrem nos contornos de grão, uma explicação seria devido a alterações de parâmetros atômicos, que promovem uma mudança na estrutura da liga. Sabe-se que ao adicionar cobre em ligas binárias Ni-Ti, mudanças estruturais ocorrem, tais como parâmetros de rede, e se obtêm fases distintas daquelas presentes em ligas binárias Ni-Ti (OTSUKA & REN, 2005), com isso, as micrografias se alteram como é verificado na Figura 54 que apresenta uma micrografia da liga 50%at. Ni-Ti. Na Figura 54 pode ser observada a microestrutura da liga Ni-Ti tratada a 800°C por 15 minutos, após a fusão a plasma.

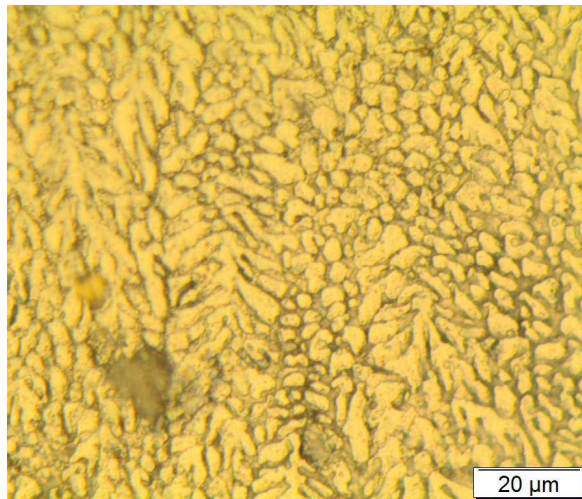


Figura 54. Micrografia da liga 50%at. Ni-Ti obtida por meio de observação no microscópio óptico.

Aparentemente percebe-se que a microestrutura da liga Ni-Ti é homogênea com ramos dendríticos alinhados. A imagem da microscopia

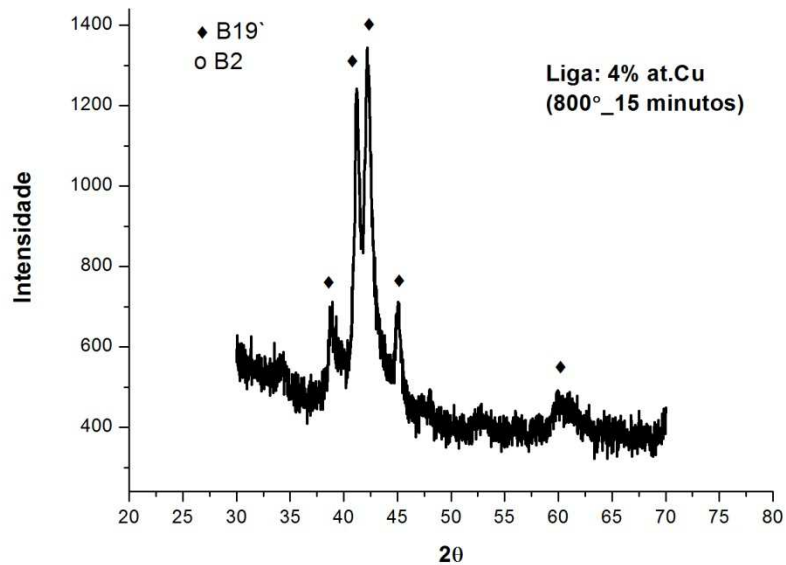


aparenta estrutura de fase martensítica com grãos alongados, tipo maclas, bem diferente quando comparado com ligas Ti-Ni-Cu.

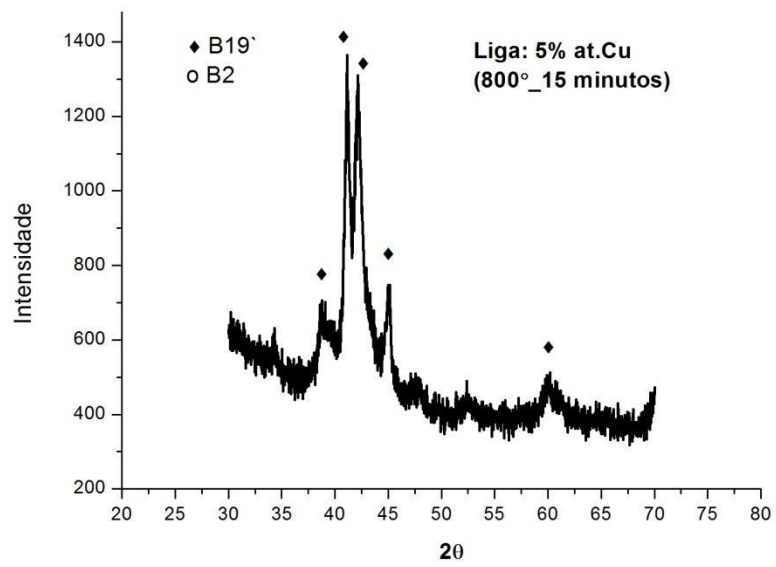
### 6.1.2.2 Análise Microestrutural das Ligas Ti-Ni-Cu por Difração de Raio-X (DRX)

Para analisar a estrutura de formação das ligas, experimentos com DRX foram realizados e os resultados obtidos são apresentados na Figura 55. Para essa etapa de trabalho as amostras foram cortadas em lâminas finas e solubilizadas a 800°C por 15 minutos. Na Figura 55 são apresentados os difatogramas das ligas com diferentes concentrações de Cu.

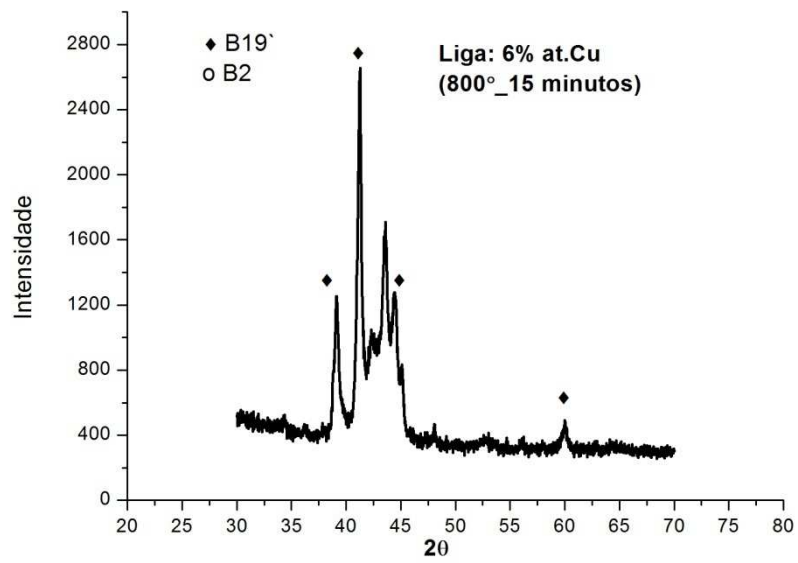
Foi observado que na temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) as ligas Ti-Ni-Cu apresentaram a presença de estrutura da fase B19' (monoclínica).



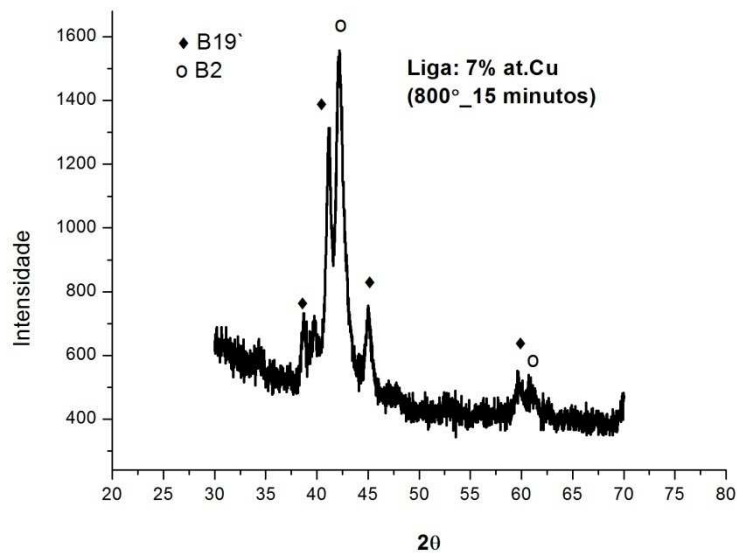
a)



b)



c)



d)

Figura 55. Padrão de DRX das ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> produzidas por PSPP, nas composições atômicas de cobre: a) 4%, b) 5%, c) 6% e d) 7%.

Em ligas binárias Ni-Ti equiatômicas além da formação de estruturas B2 e B19', coexistem outra fase, que antecede a martensita, identificada como fase R, de estrutura ortorrômbica. Esta fase intermediária é formada a partir de precipitados, e provocam alterações na estrutura das ligas, ocasionando dois estágios de transformação. A formação de precipitados na liga depende do processo de solidificação e composições do binário Ni-Ti. Composições acima de 50 %at. Ni em ligas Ni-Ti podem formar variados precipitados.

Outro aspecto importante que se observou foi à inexistência de fase R nos resultados de difratogramas de todas as ligas Ti-Ni-Cu em estudo. Segundo Saburi (1998) o incremento de Cu na liga Ni-Ti inibe a formação de precipitados na matriz B2, com isso, suprimindo a fase R.

E, de acordo com Liu (2003), em ligas Ni-Ti-Cu ocorre uma transformação direta em um único estágio (B2-B19') quando a concentração de Cu é aproximadamente menor que 10 %at., em ligas acima de 10 %at. Cu pode apresentar a fase B19 (martensita ortorrômbica) que precede a fase B19' (MOBERLY & MELTON, 1990), portanto, não é o caso das ligas Ti-Ni-Cu apresentadas neste trabalho, no qual se tem no máximo 7% at. de Cu.



A incidência de picos da fase B2 de pouca intensidade no difratograma foram observados na liga de composição Ti-43%at.Ni-7%at.Cu. Segundo Satto *et al.* (2001), conteúdos de Cu substituído por Ni na liga do sistema Ni-Ti-Cu afetam as temperaturas de transformação, diminuindo  $A_s$  com a adição de Cu até 8% at. Portanto, o fato é que com o incremento de Cu ocorre a redução de  $A_s$  que pode está presente em temperaturas mais baixas próximas de Temperaturas ambientes.

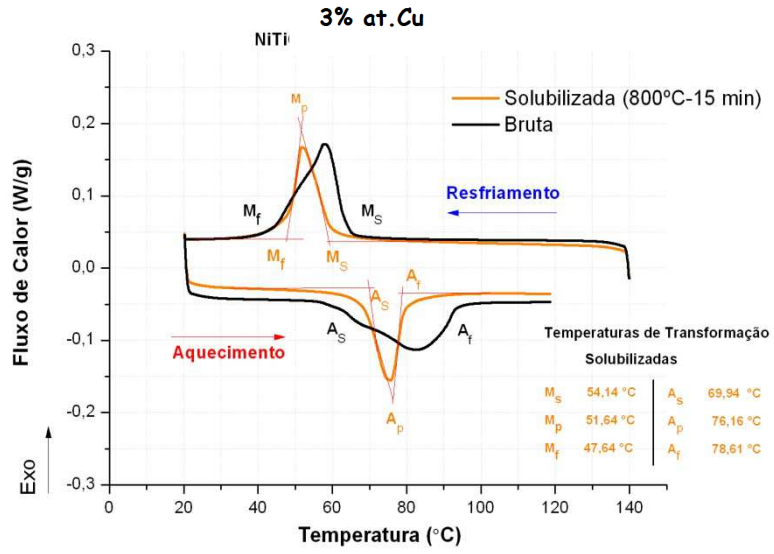
### **6.1.2.3 Determinação das Temperaturas de Transformação das Ligas Ti-Ni-Cu**

Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês *Differential Scanning Calorimetry-DSC*) foram obtidas das ligas com intuito de medir as temperaturas de transformações.

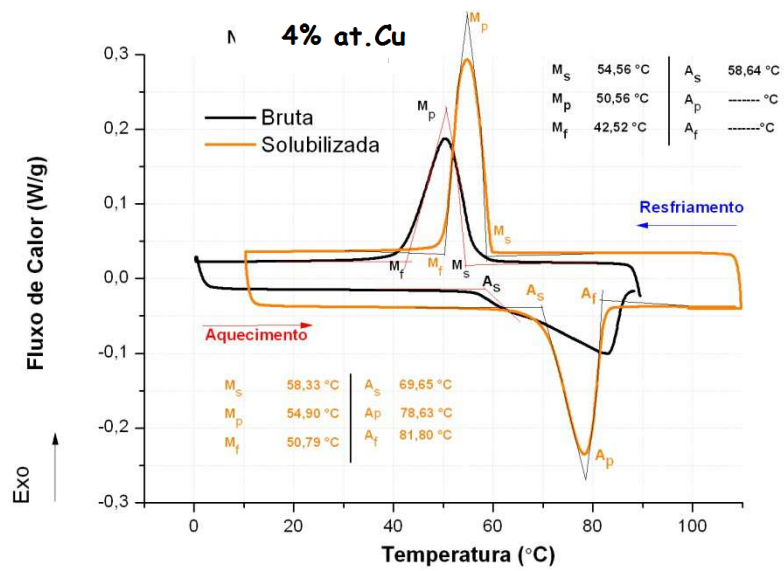
As curvas de DSC são apresentadas na Figura 55 correspondentes às ligas Ti-Ni-Cu solubilizadas, em diferentes concentrações de Cu. Devido à falta de homogeneização das ligas, não se obteve picos de transformação definidos, o mesmo identificado por Goryczka T. & Van Humbeeck (2006) que obteve curvas de DSC irregulares devido à falta de homogeneização das ligas Ti-Ni-Cu produzida por tecnologia do pó.

Portanto, foi necessário realizar tratamentos térmicos de solubilização, de 800 °C por 15 minutos, o mesmo realizado por Nam *et al.* (1990a), que realizou solubilização a 1123 K (850°C) por 1000 s (16 minutos).

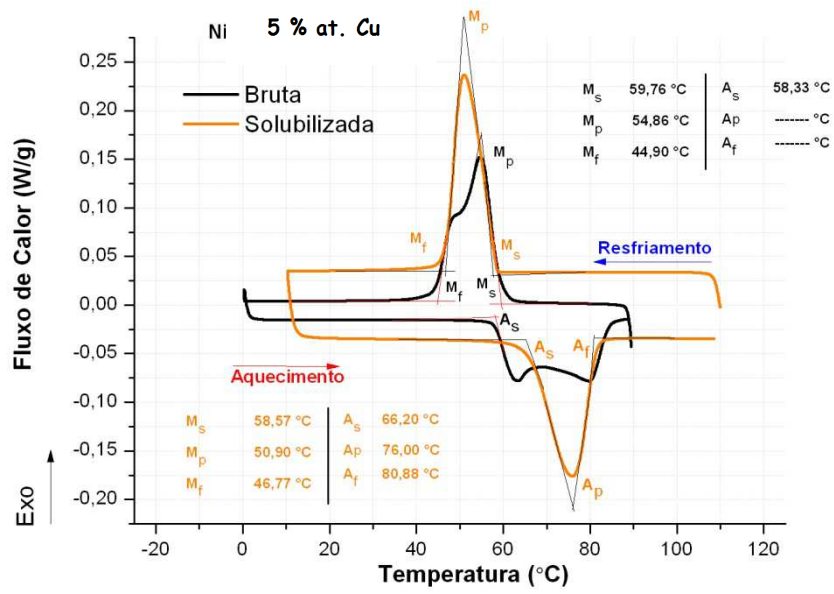
Silva *et al.* (2008) produziu uma liga de composição nominal Ti-45Ni-5Cu (% at), via fusão por plasma (PSPP), como também, uma liga Ti-Ni equiatômica, com o objetivo de fazer comparações dentre as mesmas. Em seu estudo, as ligas foram submetidas a tratamentos de homogeneização de 840°C em um patamar de 2.400 s (40 minutos) com posterior resfriamento rápido em água a  $T_{amb}$ .



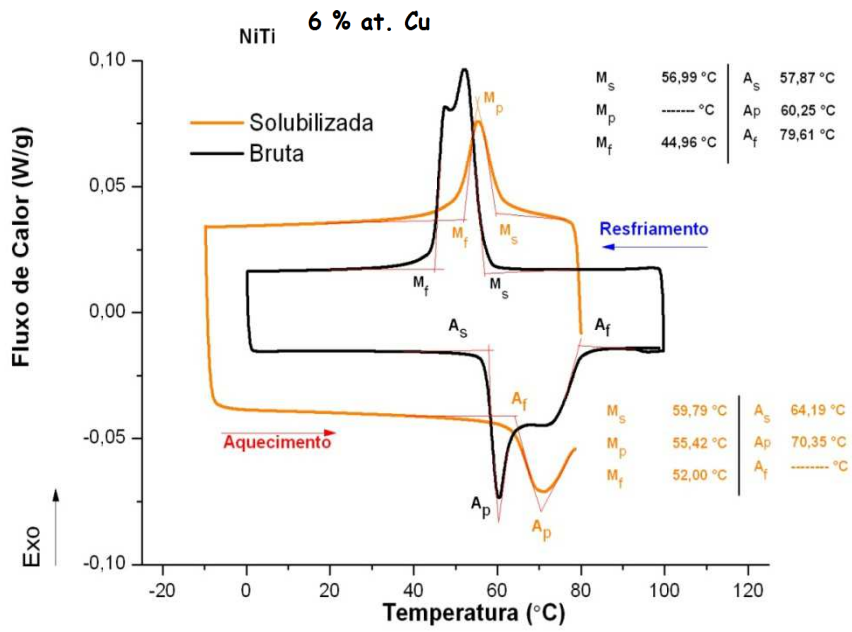
a)



b)



c)



d)

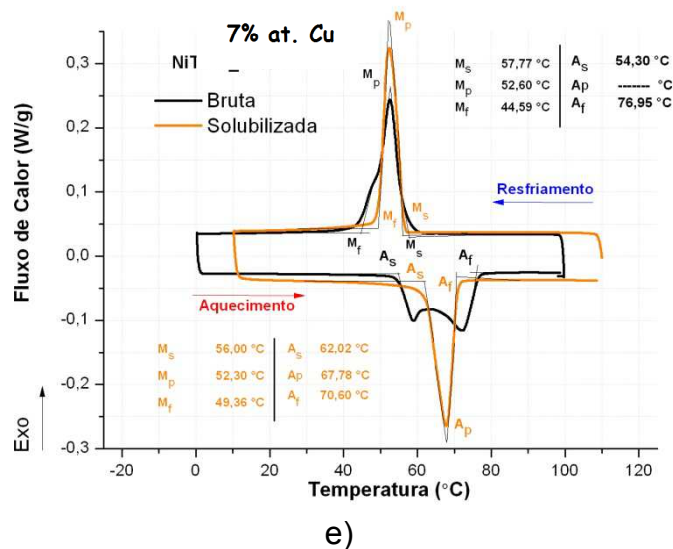


Figura 56. Curvas de DSC das ligas Ti-Ni-Cu brutas de fusão e solubilizadas com concentrações de Cu: a) 3%atCu; b) 4%atCu; c) 5%atCu; d) 6%atCu; e) 7% atCu.

As curvas de DSC das ligas brutas apresentam picos duplos, atribuídos á heterogeneidade da amostra. sendo assim, visando homogeneizar o sistema, realizou-se um tratamento térmico de solubilização a 800°C por 15 minutos, este tipo de procedimento é reportado da literatura (NOGUEIRA, 1995). A solidificação destas ligas ocorre, em geral, em condições fora de equilíbrio, isto é, o resfriamento e a solidificação ocorrem tão rapidamente que não há tempo suficiente para que a liga atinja a composição de equilíbrio por difusão, de forma que a composição resultante não é homogênea ao longo do lingote, para tanto, realizou-se a solubilização para se obter homogeneidade da liga (NOGUEIRA, 1995).

Com a solubilização se pode perceber com clareza a transformação em apenas um estágio B2-B19', com picos bem definidos (Figura 56e).

Na Figura 57 é apresentada a curva de DSC das temperaturas de transformação de uma liga Ni-Ti (referência para os estudos) na composição 44.93 wt% Ni (50% at. Ni). A liga obtida, assim como as ligas de diferentes concentrações de Cu, foi submetida a tratamento de solubilização a 800 °C por 15 minutos, e apresentou um único estágio de transformação, não significando que não apresente dois estágios, posteriormente, após ciclos térmicos.

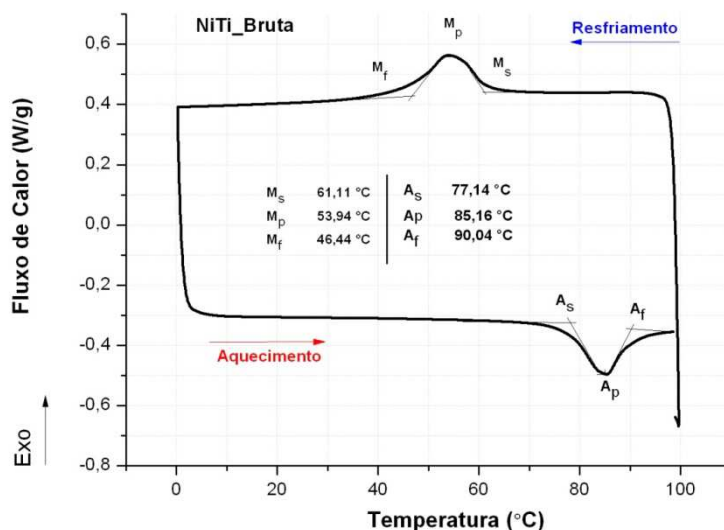


Figura 57. Curvas de DSC da liga equiatômica 50%at. Ni-Ti bruta de fusão obtida por PSPP.

A liga Ni-Ti apresentou temperaturas de transformação em  $T_{amb}$  ( $M_s = 61,11$  °C e  $A_f = 90,04$  °C), o mesmo obtido por (HANLON *et al.*, 1967; KORNILOV *et al.*, 1971), certificando que sua composição está coerente com o que já foi desenvolvido.

Uma liga equiatômica desenvolvida por Otubo *et al.* (2003) por meio de fusão por feixes de elétrons, que é considerado um processo mais puro, isto é, sem tanta contaminação, obteve temperaturas de transformação ( $A_p = 82,4$  °C e  $M_p = 50,2$  °C), numa liga equiatômica Ni-Ti, valores estes semelhantes aos obtidos neste trabalho (com  $A_p = 85,16$  °C e  $M_p = 53,94$  °C).

Ligas Ni-Ti apresentam precipitados dependendo exclusivamente de suas composições, abaixo de 50%at. Ni apresenta-se precipitados  $Ti_2-Ni$ , e acima de 50%at. Ni apresenta-se  $Ni_3-Ti$  (MERCIER & MELTON, 1979). A formação de precipitados na liga Ni-Ti proporciona o surgimento da fase R.

### 6.2.2.3 A influência do Cu nas Temperaturas de Transformação das Ligas Ti-Ni-Cu

Com a solubilização, foram obtidas curvas com picos definidos de martensitas e austenitas em todas as composições, e assim, foi realizados

estudos mais concisos sobre o incremento de Cu e sua influência nas temperaturas de transformação nas ligas Ti-Ni-Cu.

Os resultados das temperaturas de transformação obtidas por DSC são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Temperaturas de Transformação das ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> solubilizadas, sendo x = 3, 4, 5, 6 e 7% at. e de uma liga de referência 50%at. Ni-Ti.

PSPP X	Temperaturas de Transformação			
	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>
3% at.	54,14	47,64	65,54	78,61
4% at.	58,33	50,79	69,65	81,80
5% at.	58,57	46,77	66,20	80,88
6% at.	59,79	52,00	64,19	79,90
7% at.	56,00	49,36	62,02	70,60
Ni-Ti	61,11	46,44	77,14	90,04

Os resultados obtidos indicam que a adição de Cu influi muito pouco nas temperaturas de transformação M<sub>s</sub>, onde se observa que o valor mais alto está em torno de 7 °C (de M<sub>s</sub> da liga com 3 %at. para a liga de referência Ni-Ti). No entanto, para valores de A<sub>s</sub>, tem-se até 15 °C de alteração (de A<sub>s</sub> da liga com 7 %at.Cu para a liga de referência Ni-Ti). Na Figura 58 é apresentado o comportamento das temperaturas de transformação M<sub>s</sub> e A<sub>s</sub> das ligas Ti-Ni-Cu produzidas por PSPP.

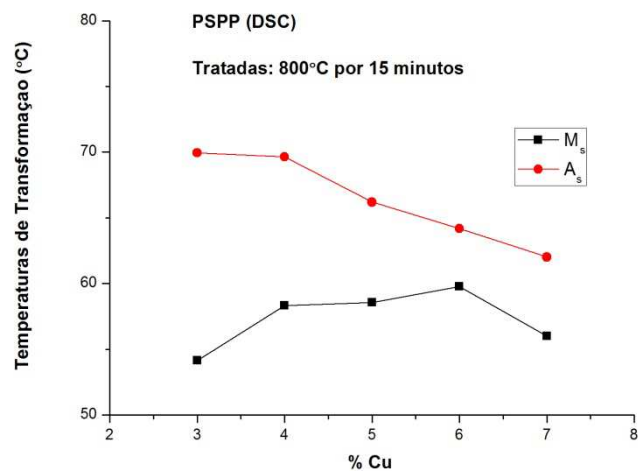


Figura 58. Conteúdo de Cu na liga Ti-Ni-Cu solubilizada em relação às temperaturas de transformação ( $A_s$ ,  $M_s$ ).

Observa-se que com a adição de Cu (3, 4, 5, 6 e 7 %at.) em substituição ao Ni, promove uma diminuição de  $A_s$ . O mesmo efeito foi observado por Lobodyuk & Mcdyuck (1997), provando que a baixa concentração de Cu (< 10%at.) provoca uma diminuição nas temperaturas de transformação  $A_s$ . Segundo Satto *et al.* (2001), conteúdos de Cu substituído por Ni na liga do sistema Ni-Ti-Cu afetam as temperaturas de transformação, diminuindo  $A_s$  com a adição de Cu abaixo de 8% at. Com relação a  $M_s$  observa-se um comportamento diferente de  $A_s$ , ocorre uma variação não linear das temperaturas de transformação martensíticas, não ocorrendo alteração significativa em  $M_s$ . Nam *et al.* (1990b) também observou o mesmo fenômeno nos estudos com ligas (Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub>), sendo x = 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20 %at.

Foi constatado que os valores de  $M_s$  da liga equiatômica Ni-50%at.Ti são bastantes semelhantes aos da ligas ternárias Ti-Ni-Cu. Portanto, com os resultados de DSC foi observado que o aumento do incremento de cobre reduz as temperaturas de transformação austeníticas. E assim, afetando o comportamento das temperaturas de transformação e as características de memória de forma (SABURI, 1998).

Em geral o Cu é considerado um pseudobinário da liga Ni-Ti, já que o mesmo possui um raio atômico semelhante ao do níquel. Embora as temperaturas de transformação e a magnitude dos efeitos de memória são em

grande parte afetada, o cobre promove várias mudanças estruturais importantes: Adicionado de 3% at. a 10% at., proporciona no resfriamento uma pequena variação nas temperaturas em comparação com ligas equiatomicas Ni-Ti (Ni variando de 44 a 50% at.), além de diminuir a histerese térmica, como observado por Fukuda (2000) e eliminar a fase R presente em ligas Ni-Ti (ES-SOUNI *et al.*, 2001; SABURI *et al.*, 1986, SUBURI, 1998).

Outro estudo que foi realizado está relacionado com as energias necessárias para que ocorram as transformações de fases nas ligas Ti-Ni-Cu. Essas energias são verificadas nas variações de entalpia das transformações.

A entalpia corresponde às energias necessárias para ocorrer às transformações de estruturas. As forças químicas surgem das diferenças de energias livre de Gibbs entre as fases austenitas e martensitas. Os valores de variação de entalpia em ligas de Ni-Ti são superiores as ligas ternárias Ti-Ni-Cu, como observado por Otsuka & Ren (2005) que constatou  $\Delta H=20$  J/g e Wang *et al.* (2010) ao redor de 24 J/g.

Na Tabela 3 são apresentadas as variações de entalpia de transformações de fases da liga Ti-Ni-Cu no aquecimento e resfriamento ( $\Delta H_{A-M}$  e  $\Delta H_{M-A}$ ).

Tabela 3. Variação das entalpias de transformação da liga Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (%at.) no resfriamento ( $\Delta H_{A-M}$ ) e no aquecimento ( $\Delta H_{M-A}$ ).

<b>x</b>	<b>4%</b>	<b>5%</b>	<b>6%</b>	<b>7%</b>	<b>Ni-Ti</b>
<b><math>\Delta H_{A-M}</math> (J/g)</b>	18,73	17,10	15,83	14,65	21,06
<b><math>\Delta H_{M-A}</math> (J/g)</b>	17,91	16,31	14,54	14,44	20,51

Observa-se que com o incremento de cobre na liga Ti-Ni-Cu, as entalpias de fases diminuem, chegando a 14 J/g na liga com incremento de 7%at. Cu.

A razão da redução na variação de entalpia de  $\Delta H$  (J/g) com aumento de composição de Cu pode ser explicado por parâmetros termodinâmicos.

Os parâmetros termodinâmicos são divididos em duas categorias: 1. Forças químicas e 2. não-químicas (físico-mecânicas).

A origem de forças químicas são as diferenças nas estruturas atômicas da austenita e martensita.



As forças não-químicas surgem de duas principais contribuições:

- A primeira é a necessidade de acomodar as formas transformadas e suas mudanças de volume. A energia elástica é armazenada durante a fase austenita e liberada durante as transformações martensíticas;

- A segunda contribuição é a energia dissipada na liga SMA, durante o trabalho interno no momento da transformação. O trabalho interno é dedicado principalmente para superar os obstáculos de atrito opostos durante o movimento interfacial, tanto no aquecimento como no resfriamento. Essa contribuição representa a parte irreversível das energias não-químicas e é responsável pela histerese térmica como observado em muitas transformações termoelásticas (KHALIL-ALLAFIA & AMIN-AHMADIB, 2009). Com a adição de cobre até 7%at. Cu na liga ocorre uma redução das variações de entalpia na liga, como verificado na Figura 59.

Significando que com baixas energias, em relação à liga Ni-Ti, tem-se transformações de fase nas ligas Ti-Ni-Cu, devido as mudanças de volume e menor trabalho interno. Segundo Saburi *et al.* (1986) o incremento de Cu em ligas de base Ni-Ti, reduz a entalpia de transformação, devido a facilidade de movimento das interfaces das discordâncias.

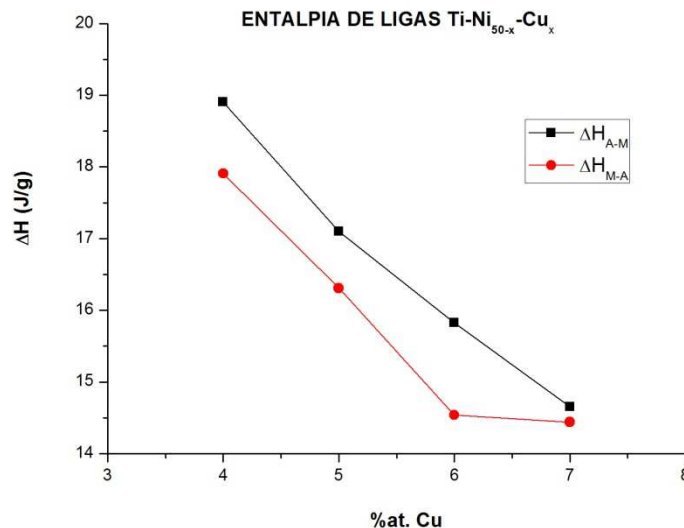


Figura 59. Variação das entalpias de transformação de fases da liga Ti-Ni-Cu no aquecimento e resfriamento ( $\Delta H_{A-M}$  e  $\Delta H_{M-A}$ ).

As entalpias estão diretamente relacionadas com as histereses de transformação, quanto menor a entalpia menor será a histerese térmica

(KHALIL-ALLAFIA & AMIN-AHMADIB, 2009; OTSUKA & REN, 2005), como os verificados na Tabela 4. A histerese térmica decresce com o incremento de Cu na liga, além de que, o valor de histerese da liga Ni-Ti é maior do que os apresentados por ligas Ti-Ni-Cu. Resultados obtidos por Nam *et al.* (1990) confirmam que ligas binárias Ni-Ti possuem entalpias maiores que ligas ternárias de Ti-Ni-Cu, conforme observado na Tabela 4.

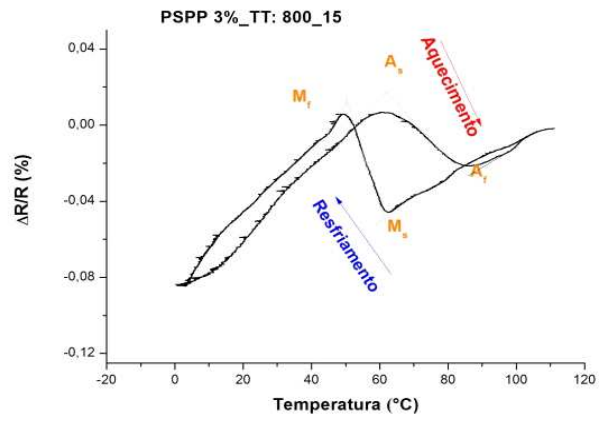
Pesquisas realizadas por Nam *et al.* (1990) observaram que valores ainda mais baixos de histerese térmica são verificados em ligas com alto teor de Cu, e estes valores podem chegar a 4 K em ligas com 20%at. Cu.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de histerese térmica ( $H_T = A_P - M_P$ ) para ligas Ti-Ni-Cu, nas composições de 3, 4, 5, 6, e 7 %at. Cu. É notado que existe uma diferença considerável quando observado as ligas de Ni-Ti e as incrementadas por Cu, conforme verificado na Tabela 4. De acordo com pesquisas (OTSUKA & REN, 2005; OTSUKA & WAYMAN, 1998) valores de histerese de ligas binárias Ni-Ti estão na ordem de 15 a 30°C. A histerese das ligas Ti-Ni-Cu apresentaram valores (24,82 a 14,93°C) dentro do desejado para aplicações em microatuadores, pois apresentaram uma rápida resposta de transformação.

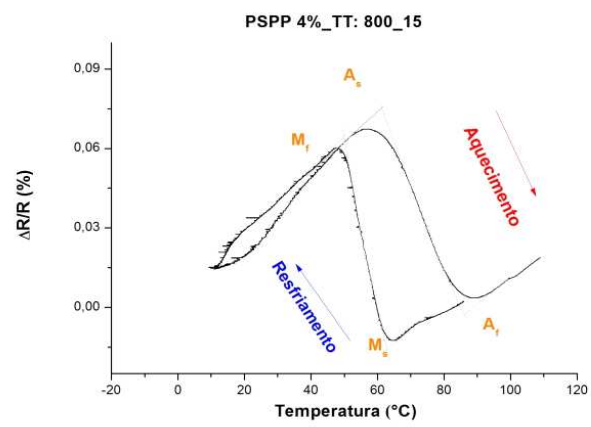
Tabela 4. Valores de Histerese ( $H_T$ ) das ligas Ti-Ni-Cu e Ni-Ti.

<b>x</b>	<b>3%</b>	<b>4%</b>	<b>5%</b>	<b>6%</b>	<b>7%</b>	<b>Ni-Ti</b>
<b><math>H_T</math> (°C)</b>	24,82	23,73	25,10	14,93	15,48	31,22

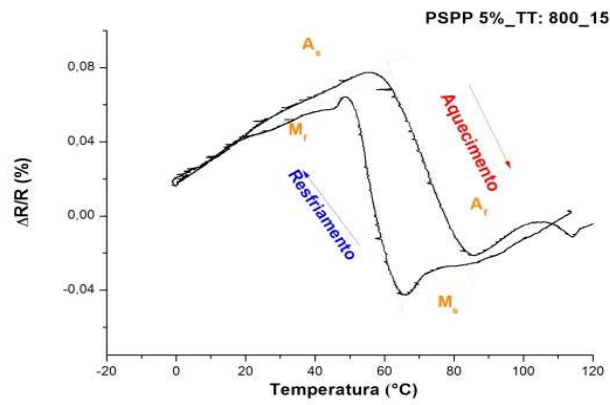
Todos os resultados de DSC foram confirmados quando realizadas as medidas de resistência elétrica das ligas para também se obter as temperaturas de transformação. Nas Figuras 60 a, b e c são apresentadas as curvas de resistência elétrica para as ligas de composição 3, 4, 5, 6 e 7 %at. Cu tratadas a 800°C por 15 minutos, o mesmo tratamento realizado para as amostras submetidas a ensaios no DSC.



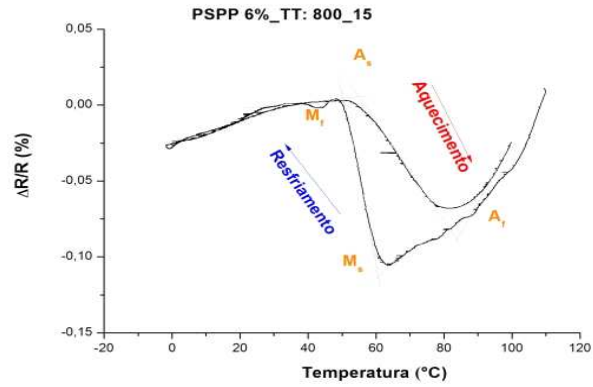
a)



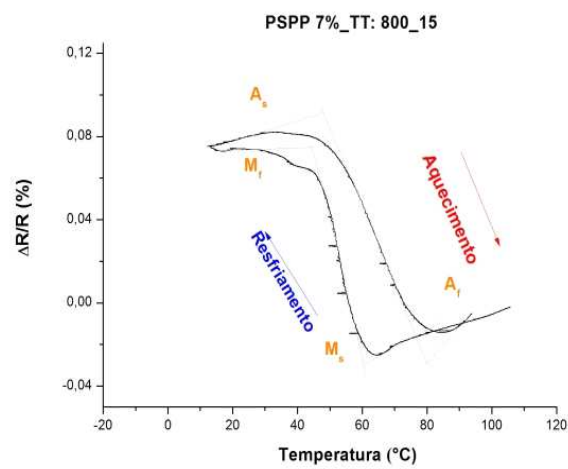
b)



c)



d)



e)

Figuras 60 a, b e c. Curvas de temperaturas de transformação de ligas Ti-Ni-Cu na composição de: 3, 4, 5, 6 e 7 %at. Cu tratadas a 800°C por 15 minutos: a) 4%at. Cu, b)5%at. Cu, c)6%at. Cu e d)7%at. Cu.

Observa-se, também, nessas curvas, uma diminuição das temperaturas de transformação  $A_s$  e alterações variantes de  $M_s$  como o aumento do teor de Cu nas ligas, como observado na Tabela 5.

Tabela 5. Medidas das temperaturas de transformação das ligas Ti-Ni-Cu obtidas por ensaio de Resistência Elétrica em função da Temperatura.

PSPP	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)
3%_TT(800_15)	61,17	50,30	61,92	85,91
4%_TT(800_15)	62,85	50,10	61,13	86,08
5%_TT(800_15)	65,14	50,47	60,69	83,28
6%_TT(800_15)	60,57	50,48	55,04	83,80
7%_TT(800_15)	60,17	44,57	47,82	79,62

Na Figura 61 é apresentado o resultado da relação de  $M_s$  e  $A_s$  em função do teor de Cu nas ligas Ti-Ni-Cu.

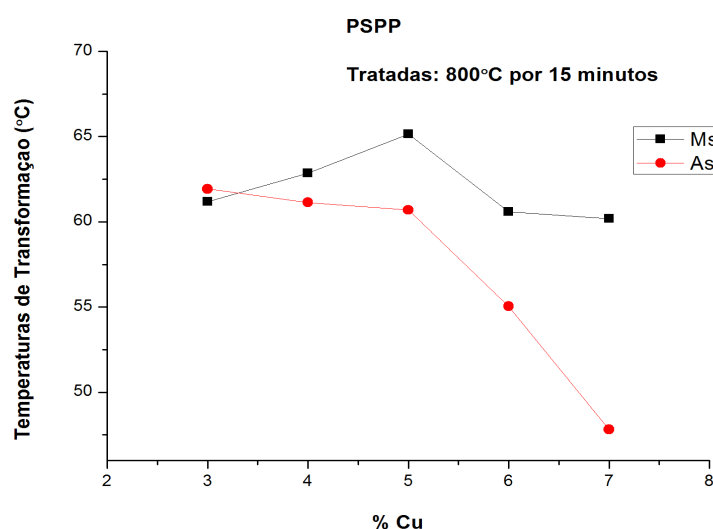


Figura 61. Gráfico da relação das Temperaturas de Transformação  $A_s$  e  $M_s$  em função do teor de Cu (% atômica) das ligas Ti-Ni-Cu.

Como antes observado nos resultados dos ensaios em DSC, o mesmo fenômeno ocorreu nos ensaios de resistência elétrica, com a diminuição de  $A_s$  quando Cu é incrementado na liga, mesmo fato se observou em ligas (Ti-45%at. Ni-5%at. Cu e Ti-42,5%at. Ni-7,5%at. Cu) apresentadas no trabalho de Nam *et al.* (1990). Em relação às temperaturas de transformação  $M_s$  se observa um aumento crescente de 3 a 5% at.Cu e uma redução de 5 a 7% at. Cu. Em outros trabalhos as  $M_s$  reduzem com o incremento de Cu, no entanto, esta percepção só é vista em estudos de intervalos maiores de incrementos de Cu, como observados por Nam *et al.* (1990).

Com o acréscimo de Cu na liga houve uma inibição de formação de precipitados, eliminando a presença de fase R, como constados nas curvas de DSC e no sistema de medição de resistência elétrica em função da temperatura.

Sabe-se que modificações acontecem na liga binária Ti-Ni EMF quando é adicionado diversos elementos de liga. É reportado que um terceiro elemento de liga pode alterar as temperaturas de transformações, no sentido de aumentar ou diminuir (HOMA, 1987; LINDQUIST & WAYMAN, 1989). Conhece-se que a maioria dos elementos acrescentados em ligas Ti-Ni diminuem as temperaturas de transformação, no entanto, alguns elementos como: Pd, Pt, Au, Zr e Hf, quando acrescentados aumentam as temperatura de transformação. Portanto, Ti-Ni-Pd, Ti-Ni-Zr e Ti-Ni-Hf são considerados como candidatos de ligas com memória de forma de alta temperatura.

Em ligas Ti-Ni-Cu é reportado que as temperaturas de transformação iniciais ( $M_s$ ) são menos sensíveis à alteração de composição, como observado na Figura 60, fazendo com que se tenha um controle melhor quando se deseja temperaturas de transformação objetivando certa aplicação.

As temperaturas de transformação obtidas nesse trabalho estão acima da temperatura ambiente. Segundo Otsuka & Ren (2005), outra característica que é observada nas ligas Ti-Ni-Cu são as temperaturas de transformação relativamente elevadas (acima  $T_{amb}$ ), no entanto, se torna possível realizar o efeito de memória de forma em torno da temperatura ambiente.

O comportamento das temperaturas de transformação  $M_s$  está relacionado com o ângulo de distorção da célula unitária da estrutura cristalina da fase B19' (monoclínica), isto é, quanto maior o ângulo  $\beta$  (Figura 62) quantidades superiores de energia serão necessárias para que aconteça a transformação martensítica.

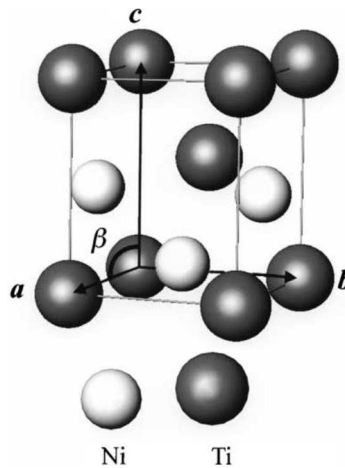


Figura 62. Modelo ilustrativo da estrutura monoclinica (B19') de ligas Ni-Ti EMF, apresentando o ângulo  $\beta$  da célula unitária. Fonte: Otusuka & Ren (2005).

Sabe-se que com o incremento de cobre na liga Ti-Ni-Cu o ângulo  $\beta$  sofre uma redução, diminuindo o atrito interno (cisalhamento) nas redes cristalinas e facilitando a transformação de fase, explicando porque nas composições de 3 a 5% at.Cu a  $M_s$  possui valores maiores que em composições de 6 e 7 %at. Cu nas ligas Ti-Ni-Cu. Em ligas Ni-Ti equiatômicas, os valores do ângulo  $\beta$  são de  $96,8^\circ$  (OTSUKA & REN, 2005) e com incremento de cobre ocorre uma redução do ângulo para  $92-93^\circ$  (< 25 at. % de Cu) (MOBERLY & MELTON, 1990; GORYCZKA *et al.*, 2001).

Estudos também apontam que a substituição inicial de Cu por Ni em ligas Ti-Ni-Cu produzem pequenas alterações nos parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ), tanto nas fases de alta temperatura como em baixa temperatura.

Na Figura 63 é observado o aumento do parâmetro  $a_\beta$  da estrutura cristalina da fase B2, na temperatura de  $155^\circ\text{C}$ , com a adição de Cu na liga binária Ni-Ti. E foi notado que ao atingir concentrações superiores a 10%at. Cu, a estrutura cristalina da fase B2 permanece notavelmente constante com valores de  $a_\beta$  próximos a  $3,06 \text{ \AA}$ .

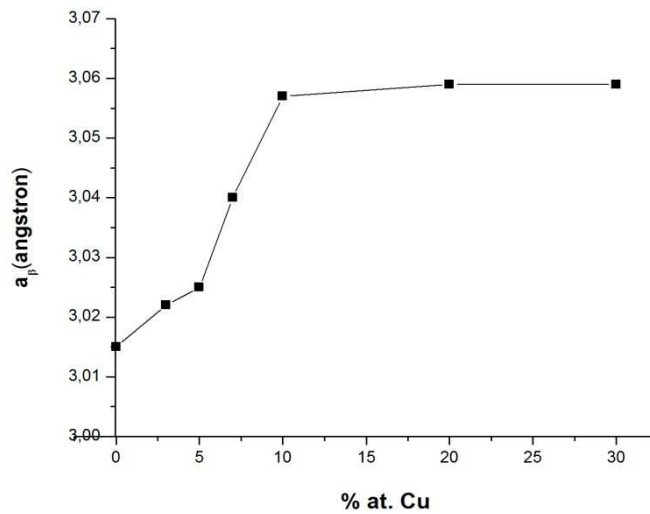


Figura 63. Representação gráfica do comportamento da estrutura cristalina da fase B2 com o incremento de Cu em ligas Ni-Ti equiatômicas. Adaptado de (BRICKNELL *et al.*, 1979).

Portanto, os estudos revelam que as propriedades da liga Ti-Ni se alteram atômica e quimicamente ao adicionar Cu mesmo com baixos teores, e os efeitos provocam mudanças microestruturais, térmicas e químicas. Em resumo, o principal efeito das substituições de Cu é o de reduzir a distorção necessária para formar a estrutura da fase martensítica a partir da fase mãe (austenítica) (BRICKNELL *et al.*, 1979).

Então, com os resultados apresentados nesta primeira etapa de estudo concluir-se:

- a. Valores de  $A_s$  diminuí com a adição de Cu na liga Ti-Ni-Cu;
- b. Ocorre a inibição da fase R;
- c. Redução da variação de entalpia com a adição de Cu;
- d. Redução de histerese térmica com o incremento de Cu na liga;
- e. Incrementos de Cu proporciona uma redução do ângulo monoclinico e aumento dos parâmetros de rede;
- f. Substituições de Cu na liga Ti-Ni-Cu reduzem a distorção necessária para formar a estrutura da fase martensítica a partir da fase mãe.



## 6.2. Obtenção e Caracterização de Fitas Ti-Ni-Cu

No presente capítulo se encontra resultados da obtenção de fitas das ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (x = 3, 4, 5, 6, 7 %at.) por meio de solidificação rápida (*Melt Spinning*), além das caracterizações físicas, microestruturais, térmicas e mecânicas, com intuito de conhecer as propriedades de fitas Ti-Ni-Cu e suas possíveis aplicações como microdispositivos.

Diversos estudos com ligas Ni-Ti (NAM *et al.*, 1990; ANSELMO, 2010) obtiveram por meio da solidificação rápida fitas de espessuras milimétricas com características únicas, a partir da técnica *Melt Spinning*, tais como: (1) grãos refinados, (2) a formação de fases metaestáveis, (3) uma textura fina de distribuição de precipitados, e (4) a supressão de precipitados grosseiros no contorno de grão (ISHIDA *et al.*, 2009). Além disso, com o processo *Melt Spinning* se obtém fitas livres de inclusões, tais como carbonetos. Todas as pesquisas com fitas solidificadas rapidamente revelam uma contribuição para a melhoria do EMF e boas propriedades mecânicas (ISHIDA *et al.*, 2009).

No entanto, fitas de ligas binárias Ni-Ti equiatômicas possuem os seguintes inconvenientes quando consideradas como atuadores funcionais: (1) dificuldade em controlar a temperatura de transformação, (2) dificuldade em dobrar quando flexionada, (3) o comportamento de transformação em dois estágios (B2 $\leftrightarrow$ R e R $\leftrightarrow$ B19'), e (4) grandes histereses térmicas.

Na Figura 64 é apresentado o produto da solidificação rápida na forma de fitas finas milimétricas em torno de 25 $\mu$ m com diferentes composições. Observam-se aspectos de boa qualidade, mesmo que nas fitas com composições de 4 e 5 %at. Cu se obteve aspectos mais grosseiros e comprimentos bem menores com relação às fitas de 6 e 7 %at. Cu.

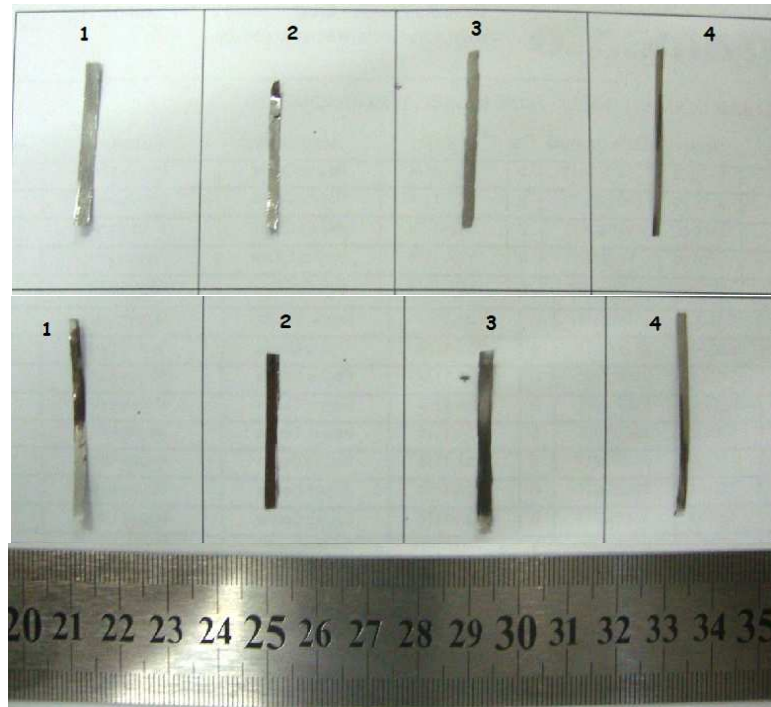


Figura 64. Produtos da solidificação rápida por *Melt Spinning*: Fitas Ti-Ni-Cu, sendo: a) 1, 2 3 e 4 respectivamente nas composições: 4, 5, 6 e 7 % at. Cu na velocidade de 38 m/s e b) 1, 2, 3, 4 respectivamente nas composições 4,5, 6 e 7 %at. Cu na velocidade de 50 m/s.

Para o presente trabalho foram produzidas fitas variando a velocidade do volante de cobre de 38 e 50 m/s no *Melt Spinning*. No entanto, fitas com 3 %at. não se obteve bons resultados, pois se apresentaram na forma quebradiça, conforme apresentado nas Figuras 65.



a)



b)

Figura 65. Fita da liga solidificada rapidamente Ti-Ni-Cu na composição de 3 %at. Cu na velocidade de: a) 38 m/s e b) 50 m/s.

Para algumas composições, tais como Ni-Ti equiatômicas, é particularmente difícil obter boas qualidades de fitas, pois se apresentam muito frágeis e quebradiças. Outros trabalhos com fitas apontam que a adição de Hf ou Cu ( $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  e  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ ) melhora a ductilidade e a lisura da superfície, mas também diminui o efeito de  $M_s$  (INCO-COPERNICUS, 1999; LIU, 2003).

A taxa de resfriamento é um dos principais fatores que afetam sensivelmente a qualidade das fitas e as propriedades mecânicas, possivelmente devido as alterações na viscosidade do fluido, que está diretamente relacionado com o volume específico, o qual diminui com a velocidade do volante de cobre (CANTOR *et al.*, 1991).

No entanto, existem muitos outros fatores que podem ter maior ou menor contribuição no resultado final. Por exemplo, a velocidade do volante, controla a espessura da fita, enquanto que a temperatura e os materiais podem variar de aderência e de condutividade térmica para o material fundido, como também, a distância entre o orifício e volante influenciam na produção de bolhas e a uniformidade do produto, e as dimensões do orifício e a pressão de ejeção pode mudar o fluxo de metal fundido. O tipo de gás usado pode introduzir impurezas no material, etc. Então todos esses parâmetros devem ser rigorosamente definidos para termos um padrão na produção de fitas.

Segundo Anselmo (2010) fitas Ni-Ti produzidas por *Melt Spinning* apresentaram frágeis e quebradiças, e conseqüentemente, impossibilitando ensaios mecânicos, tal como ensaios Dinâmico Mecânicos. Em outros trabalhos também apresentaram tais problemas, como os realizados por Inco-copernicus (1999).

Ao contrário das fitas Ni-Ti, as fitas Ti-Ni-Cu obtidas no desenvolvimento deste trabalho tiveram resultados de excelente qualidade, especialmente na rugosidade e ductilidade. Pesquisadores como Kang *et al.* (2008), também conseguiram produzir fitas da liga Ti-Ni-Cu, com alto teor de cobre, através da solidificação rápida por *Melt Spinning*, com boas qualidades.

As fitas Ti-Ni-Cu produzidas nesse trabalho apresentaram melhores qualidade quando se aumentou a velocidade do volante de cobre de 38 para 50 m/s. Pesquisas observam que com o aumento da velocidade do volante de cobre melhores fitas são produzidas. Uma explicação seria a inibição da microsegregação e a nucleação de precipitados com o aumento da taxa de solidificação (NAM *et al.*, 1990).

No presente trabalho, se observou que com o aumento da velocidade do volante de cobre de 38 para 50 m/s, ocorreu a diminuição da espessura das fitas de aproximadamente 45 $\mu$ m para 30 $\mu$ m, o mesmo efeito foi observado por Anselmo (2010), e outros pesquisadores como Kima *et al.* (2006a).

O aumento da velocidade do volante provocou a redução da espessura da fita, isto porque o coeficiente de transferência de calor na interface volante-fita é maior e a velocidade de resfriamento aumenta, provocando uma alta extração de calor. Isto significa que, a quantidade de metal líquido depositado no volante é bem menor quando se aumenta a velocidade de rotação do volante, produzindo uma menor espessura de fita. Conclui-se que a variação da velocidade do volante permite um efetivo controle da taxa de resfriamento do processo *Melting Spinning* (KIMA *et al.*, 2006a).

### 6.2.1 Influência da Solidificação Rápida e da Adição de Cu na Microestrutura de Fitas Ti-Ni-Cu

Nas Figuras 66 são apresentadas as microestruturas típicas das fitas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), do lado em contato com o volante, de fitas (não tratadas) das ligas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (x = 4, 5, 6 e 7 %at.) produzidas por *Melting Spinning* na velocidade de rotação do volante de 38 m/s e 50 m/s, com a temperatura de vazamento do metal líquido fixa em 1350 °C.

Foi observado que nas fitas fabricadas com velocidades do volante de 50 m/s apresentaram um ultra-refino de grãos abaixo de 5µm quanto se adicionou maiores teores de Cu na liga Ni-Ti-Cu, como apresentado nas Figuras 66 (e, g). O grão ficou bastante refinado ao ponto de ficar imperceptível na observação no equipamento MEV, mesmo com o aumento de 3000x.

Na velocidade de 38 m/s grãos maiores e alongados são observados (Figuras 65 - b, d, f e h), no entanto, com a adição de Cu na liga, se observava uma diminuição gradativa do tamanho de grão, conforme Tabela 6.

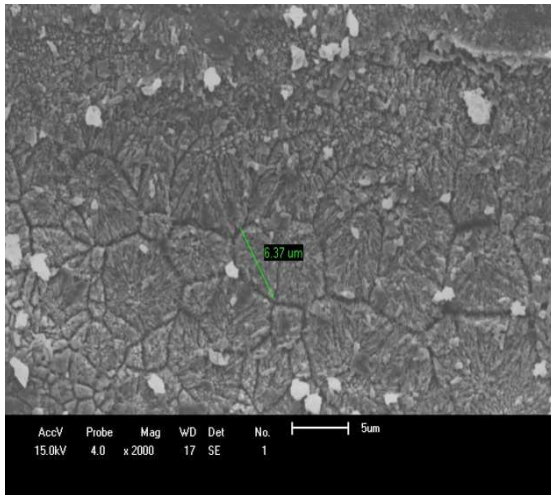
Na Tabela 6 são apresentados os valores médios de tamanho de grão conferidos após medidas em cada fita produzida na velocidade de 38 m/s, com diferentes composições.

Tabela 6. Tamanho de grãos de fitas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (x = 4, 5, 6 e 7 %at.) na velocidade do volante de 38 m/s.

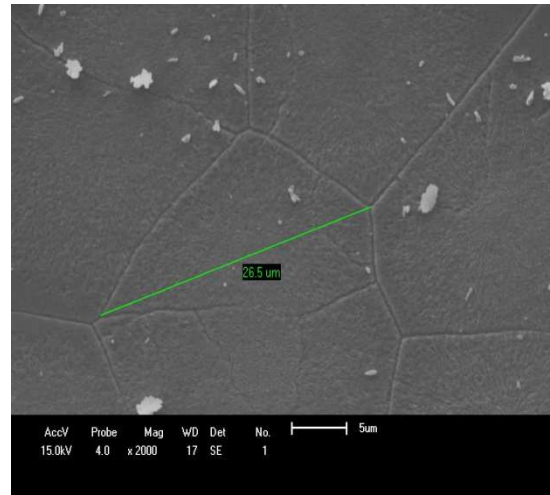
X	4%	5%	6%	7%
Tamanho de Grão (µm)	25-30	25-30	15-20	10-15

É compreendido que com altas velocidades de resfriamento, durante a solidificação e resfriamento posterior, há apenas um tempo muito curto disponível para processos de difusão e para a aproximação do equilíbrio termodinâmico. Assim, a solidificação rápida pode conduzir microestruturas extremamente finas (LOJEN *et al.*, 2007).

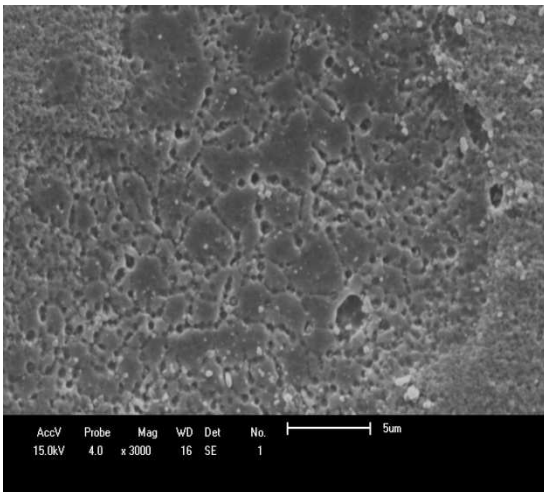
Percebe-se que o incremento de cobre em ligas binárias Ni-Ti, favorece a formação de grãos refinados quando sujeitos a taxas de resfriamento relativamente altas. Uma explicação seria o fato que o Cu por natureza possui uma alta tendência em formar fase amorfa (HANG & INOUE, 2004; YANG *et al.*, 2006), então, através de um controle da velocidade de rotação do volante de cobre, tem-se fitas com regiões de grãos ultra-finos na ordem de 1-2  $\mu\text{m}$ , como observado por Santamarta & Schryvers (2003) em ligas com teores de cobre acima de 20%at.



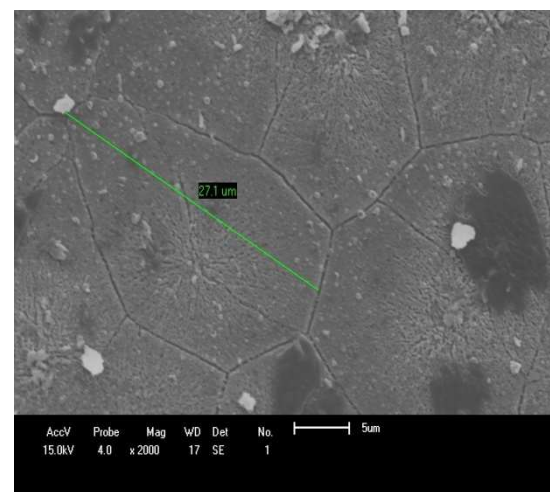
a)



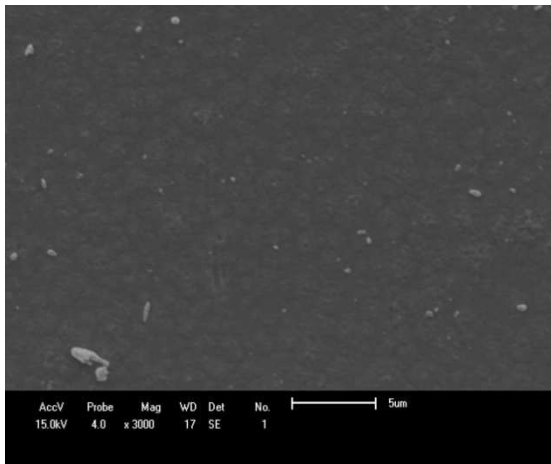
b)



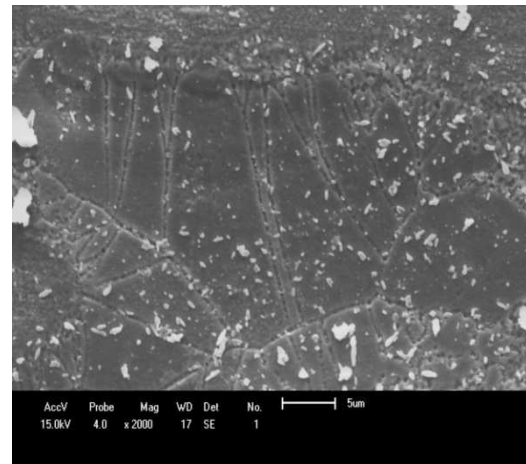
c)



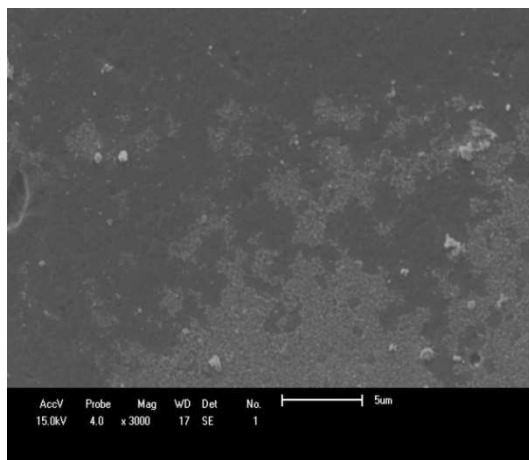
d)



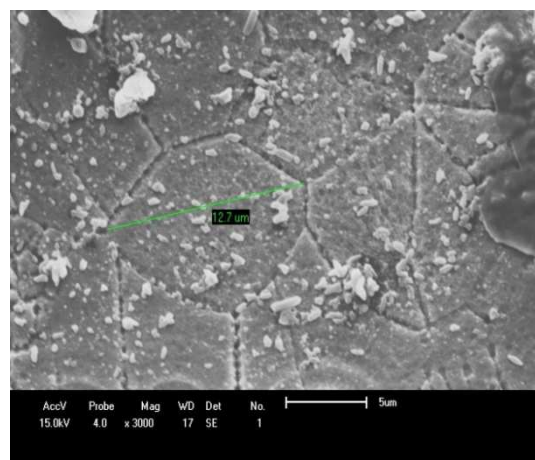
e)



f)



g)



h)

Figura 66. Microscopia eletrônica de varredura de fitas Ti-Ni-Cu: a) Fita 4%at. Cu (38 m/s), b) Fita 4%at. Cu (50 m/s), c) Fita 5%at. Cu (38 m/s), d) Fita 5%at. Cu (50 m/s), e) Fita 6%at. Cu (38 m/s), f) Fita 6%at. Cu (50 m/s), g) Fita 7%at. Cu (38 m/s) e h) Fita 7%at. Cu (50 m/s).

Em certas ligas, taxas de resfriamento altas podem até mesmo produzir estruturas amorfas como em fitas solidificadas rapidamente por *Melt Spinning*, e em outros processos de solidificação rápida, onde tem sido utilizada obtenção de metais amorfos (STOKLOSA *et al.*, 2003). Entre as ligas proponentes a formação de interfaces amorfo-cristalinas, estão as com base Ni-Ti SMA, ligas  $Ti-Ni_{50-x}Cu_x$  e ligas com Hf, Zr, Nb. No entanto, para tais formações se necessita certa quantidade significativa desses elementos de liga e uma taxa alta de super-resfriamento (KOLOMYTSEV *et al.*, 2001; DALLE *et al.*, 1999).

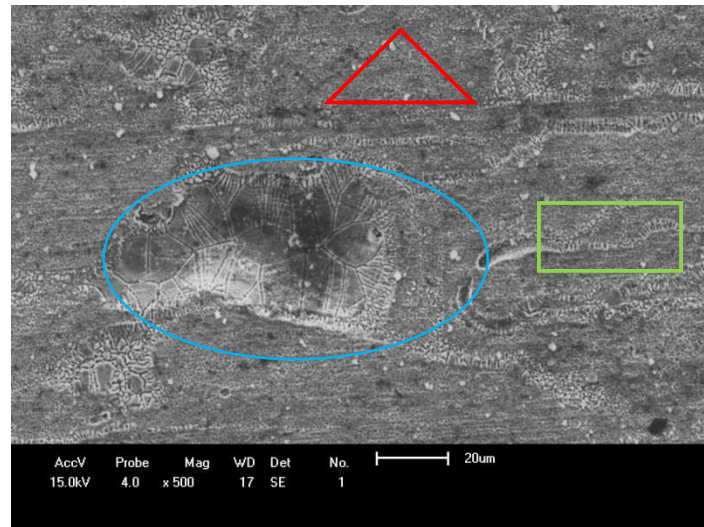
Portanto, compreende-se que, para se ter uma formação amorfo-cristalino em ligas Ti-Ni-Cu é necessário um alto teor de cobre (> 20%at.) com uma taxa relativamente baixa de super-resfriamento, ou um baixo teor de cobre com taxas maiores de super-resfriamento. Concluindo-se que, em específico para as fitas Ti-Ni-Cu, produzidas nesse trabalho, houve um ultra-refino com aumento de teor de Cu ( 6 a 7%) e velocidade do volante de 50 m/s. Como também, a medida que se acrescentava Cu na liga e se fixava a taxa de resfriamento (velocidade do volante de 38 m/s) os grãos se apresentavam com menores tamanhos (entre 10-15  $\mu\text{m}$ ).

Nas Figuras 67 é apresentada a microscopia eletrônica de varredura da fita tratada a 600°C por 15 minutos, fabricada por *Melt Spinning* na velocidade de 50 m/s na composição Ti-43%at.Ni-7%at Cu.

A fita passou por tratamento térmico na temperatura de 600°C por um período de 15 minutos. Com o tratamento térmico se observou o aparecimento de grãos, não apresentados antes em fitas não tratadas (6 e 7% at. Cu) na velocidade de 50 m/s do volante de cobre.

Foram observadas na microscopia (MEV) três regiões distintas, sendo: b) região de grãos maiores e alongados; c) grãos super-refinados e d) região característica de formação de estrutura amorfa, confirmada quando realizados posteriores ensaios de RDX.





a)

Figura 67. Microscopia eletrônica de varredura da fita fabricada por *Melt Spinning* na velocidade de 50 m/s de composição Ti-43%at.Ni-7%at Cu tratada na temperatura de 600°C por 15 minutos. Regiões: triângulo vermelho- regiões distintas de cristalização e crescimento de grão; elíptica azul- região de grãos maiores e alongados; retângulo verde- grãos micrométricos.

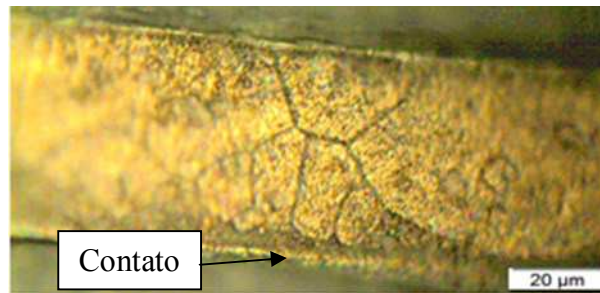
Tratamentos térmicos apropriados favorecem crescimentos de grãos, no entanto, são necessários temperaturas e períodos maiores para ocorrer à recristalização em ligas amorfizadas, como o caso apresentado na Figura 66. Pois, o tratamento de 600°C por 15 minutos apenas condicionou o crescimento de grãos em certas regiões da fita Ti-Ni-Cu. Segundo Dalle *et al.* (2001) o período e a temperatura de tratamento pode conduzir a microestruturas diferentes e, portanto, a diferentes comportamentos na transformação.

Portanto, tratamentos térmicos em altas temperaturas e períodos foram realizados (600, 650 e 750 °C em 1h e 3h) no sentido de se observar os grãos formados, como também, posteriormente mensurar as temperaturas de transformações obtidas por meio de DSC.

Estudos aplicando a técnica de microscopia ótica foram realizados em fitas Ti-Ni-Cu tratadas com temperaturas e períodos maiores e seus resultados são apresentados nas Figuras 68.

Observa-se que quando se aumenta a velocidade de rotação do volante se obtém uma diminuição do tamanho de grão. A região da fita em contato com

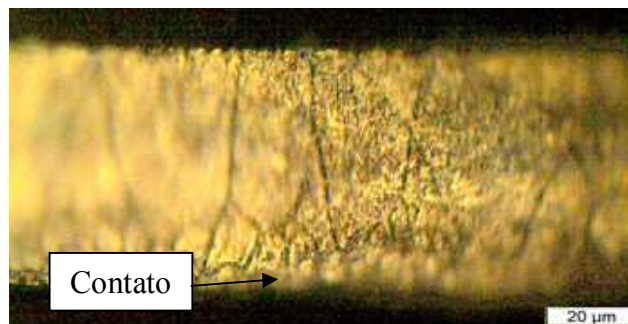
o volante por resfriar mais rapidamente produz grãos bem menores, logo em seguida acompanhadas de grãos maiores e mais alongados (Figuras 68).



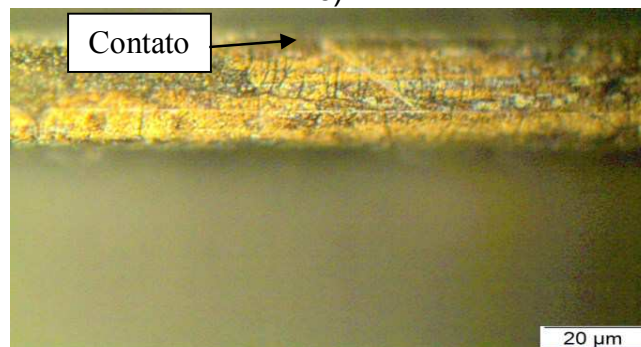
a)



b)



c)



d)

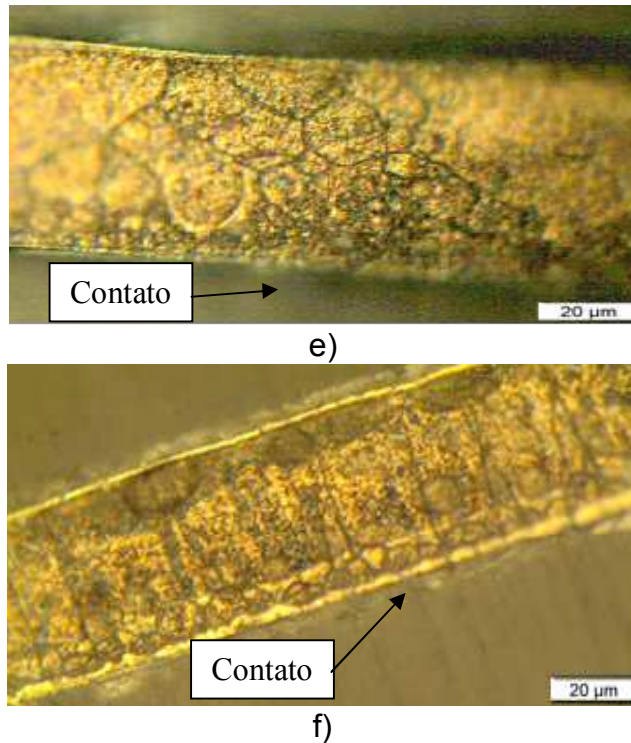


Figura 68. Microscopia ótica de fitas Ti-Ni-Cu fabricadas com velocidade do volante de 38 e 50 m/s tratadas em diferentes temperaturas e períodos nas composições de a) 4%atCu\_38, b) 4%atCu\_50, c) 5%at.Cu\_38, d) 5%at.Cu\_50, e) 6%at.Cu\_38 e f) 6%at.Cu\_50.

A solidificação rápida conduz a distâncias de difusão mais curtas, e assim constitui estruturas refinadas de diâmetros  $0,01 \mu\text{m}$  (JONES, 1977). No entanto, com os tratamentos térmicos apropriados, obteve-se crescimento de grãos que possibilitou o estudo da influência da taxa de solidificação na estrutura das fitas obtidas por *Melt Spinning*.

Percebeu-se que o lado em contato com o volante de cobre possui grãos menores do que os apresentados do lado oposto (livre do volante). O lado da fita em contato com o volante tem um resfriamento mais rápido levando a um processo de solidificação com alto nível de super-resfriamento. Sabe-se que a força motriz para a solidificação de um fundido super-resfriado é a diferença das energias de Gibbs entre o sólido e o líquido. Entretanto, o tamanho de grão da liga solidificada muda com o aumento do super-resfriamento. Quando o super-resfriamento é pequeno, a solidificação acontece em condições de equilíbrio, fazendo com que tanto a nucleação quanto o crescimento dos cristais ocorram lentamente. Mas quando o super-resfriamento é alto a

nucleação e a velocidade de crescimento dos cristais também são altas, provocando refino de grão na microestrutura (WU & LIN, 2006).

A presença de uma região de grãos finos na superfície da fita em contato com o volante de cobre pode ser explicada em termos de uma intensa competição entre os cristais inicialmente nucleados na superfície super-resfriada. Quando o metal líquido "molha" a superfície do volante, pequenos cristais tendem a nuclear e crescer rapidamente.

Esses cristais formam-se sobre a superfície em contato com o volante e, também, dentro de uma determinada região próxima, devido ao grande super-resfriamento. Esses cristais possuem orientações cristalográficas de crescimento ao acaso dentro do líquido. Porém, alguns cristais possuirão direções de crescimento mais favoráveis que outros e, portanto, crescerão mais rapidamente. Essa região de grãos finos caracteriza-se por grande homogeneidade química, bem próxima à do líquido precursor. Com a diminuição da taxa de resfriamento nas posições mais internas do líquido, esses cristais de orientação mais privilegiada tendem a se alongar, ocupando o espaço à frente dos cristais menos propensos ao crescimento, no sentido contrário ao gradiente de temperatura.

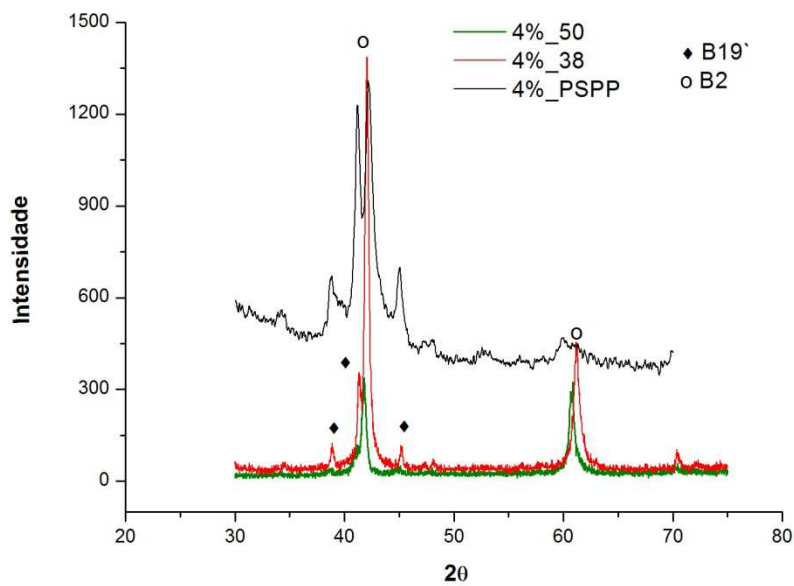
Esse procedimento de alongamento é auxiliado por uma parcela de calor liberado para o meio, devido à elevação repentina da temperatura durante o resfriamento. Essa elevação repentina da temperatura durante o resfriamento pode ocasionar, inclusive, uma parcial refusão do metal solidificado ou, ainda, causar o desprendimento de alguns ramos de dendritas devido à refusão de suas bases de sustentação. Continuando o resfriamento, esses cristais privilegiados continuam a crescer. Porém, devido à diminuição da taxa de resfriamento, a velocidade da interface sólido-líquido tende a diminuir e esta interface tende a tornar-se irregular. Neste ponto, inicia-se o crescimento dendritico. Esse crescimento dendritico cessa quando ocorre o encontro das interfaces, explicando assim, grãos colunares presentes em todas as fitas Ti-Ni-Cu solidificadas rapidamente.

Em alguns trabalhos sobre ligas Ni-Ti (XING *et al.*, 2006; LIN & WUN, 2006; Chang, 2008) e outras ligas com efeito de memória de forma (BATTEZZATI *et al.*, 2007; LEE & WAYMAN, 1986) são relatados a diminuição do tamanho de grão a medida que aumentava-se a velocidade do volante do

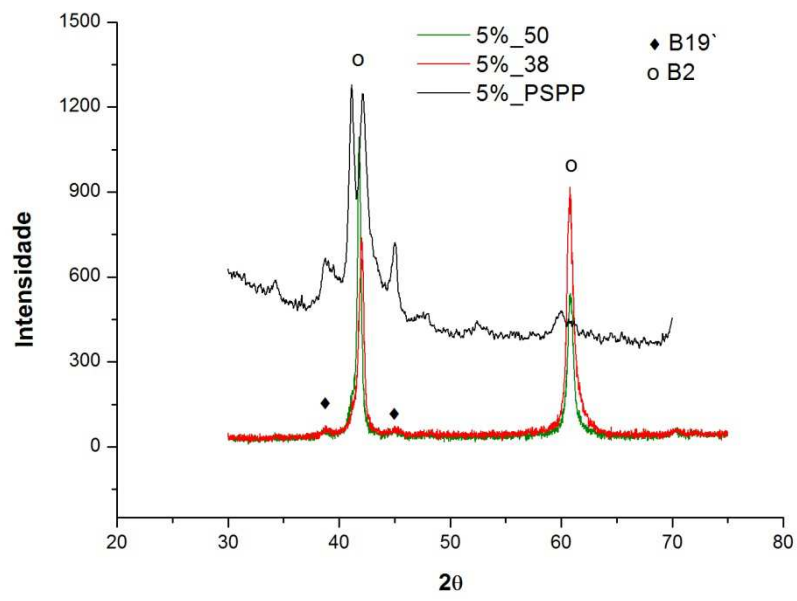
processo *Melting Spinning*, atribuindo também esse fato ao processo de solidificação rápida provocada pela rápida extração de calor, o que retarda a nucleação e o crescimento dos grãos.

### 6.2.2 Influência da Rápida Extração de Calor sobre a Estrutura de Solidificação de Fitas Ti-Ni-Cu

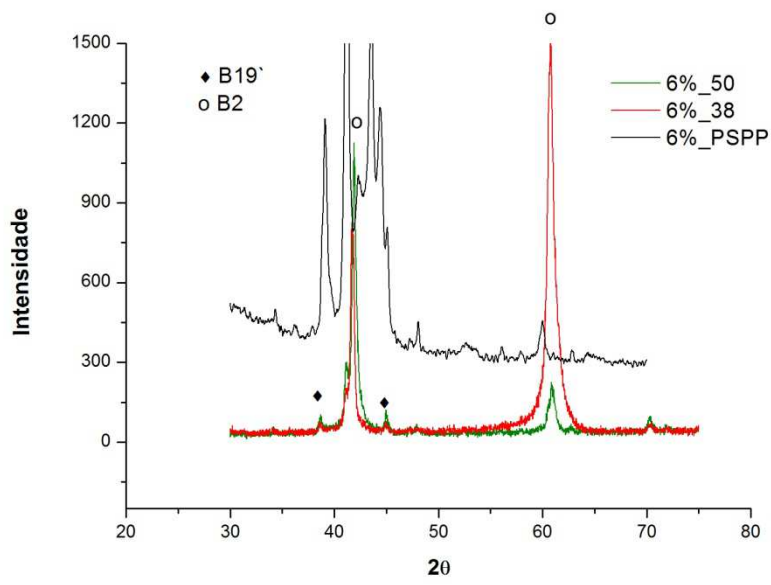
Para analisar a estrutura de solidificação das fitas, experimentos com difração de raios-x (DRX) foram realizados e os resultados obtidos para as fitas das ligas Ti-Ni-Cu são apresentados nas Figuras 69 a, b e d. Os gráficos apresentados correspondem às fitas não tratadas solidificadas rapidamente com a velocidade do volante de cobre de 38 e 50 m/s e amostras de ligas solubilizadas (800°C por 15 minutos) produzidas por PSPP.



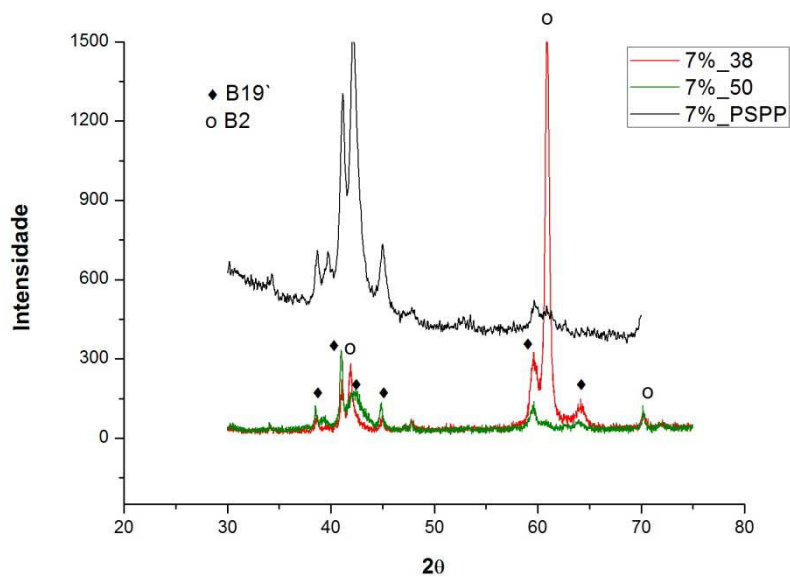
a)



b)



c)



d)

Figura 69. Padrão de DRX de fitas Ti-Ni-Cu não tratadas fabricadas nas velocidades de rotação de 38 m/s e 50 m/s e ligas Ti-Ni-Cu produzidas por PSPP, com: a) 4% at. Cu, b) 5% at. Cu, c) 6% at. Cu e d) 7% at. Cu.

Os resultados de DRX mostram alterações das intensidades e quantidade de picos de cristalização de ligas Ti-Ni-Cu produzidas por PSPP e fitas fabricadas por *Melt Spinning*.

Verifica-se que houve uma redução da quantidade de picos de cristalização quando analisadas fitas em relação a ligas. A quantidade de picos de cristalização está diretamente relacionada com os processos de solidificação. Taxas de resfriamento baixas, um pequeno número de grãos nucleia em alta temperatura e continua a crescer com o resfriamento gradual. Estes cristais primários podem sofrer uma grande variedade de crescimentos após o início da nucleação à baixa temperatura, enquanto produzem uma distribuição espacial heterogênea na estrutura solidificada.

No entanto, durante a solidificação rápida, a nucleação em alta temperatura pode ser suprimida, e se isto ocorrer haverá um tempo insuficiente para um grande número de crescimentos antes que temperaturas menores sejam alcançadas e a taxa de nucleação aumente. Como resultado final na



estrutura solidificada é observado, não somente grãos finos, como também uma distribuição de tamanhos mais uniforme. Tais fenômenos foram confirmados por Kim *et al.* (2006) e Kang *et al.* (2008).

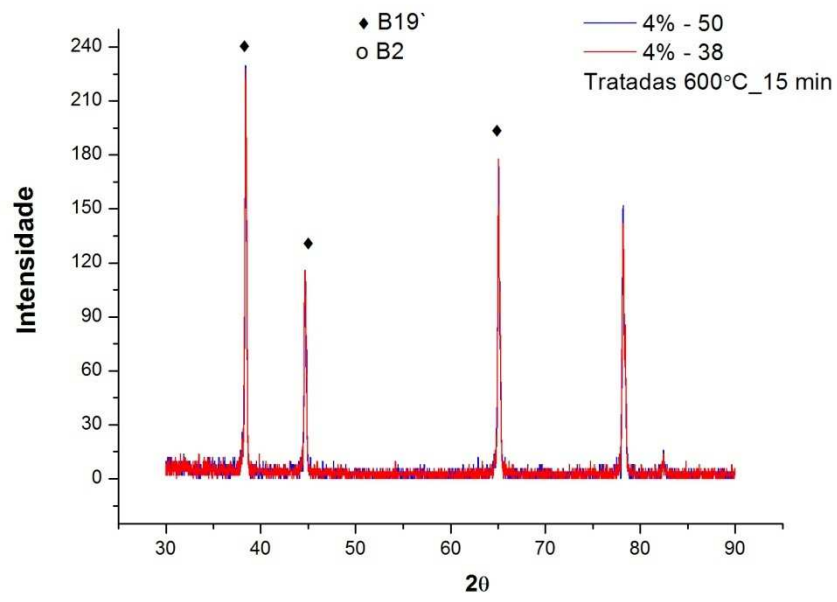
Como verificado nas ligas Ti-Ni-Cu do presente trabalho, foi também apresentado nas fitas um único estágio de transformação de fases, dentre as fases B2 e B19'. Sendo que nas fitas houve aparecimento de fases de estrutura cúbica (B2), possivelmente devido ao processo de *Melt Spinning* que promove a redução das temperaturas de transformação com o aumento da velocidade de rotação do volante de cobre, com isso, é possível se observar picos de cristalização da fase B2 em temperatura ambiente. Pesquisas recentes comprovam os mesmos efeitos (Battezzati et al, 2007; Lee & Wayman, 1986; Anselmo et al, 2011; Kima et al, 2006c).

No DRX de fitas com composição de Ti-43%at Ni-7%at. Cu são observados picos de cristalização mais intensos de fase B2, indicando que com o incremento de cobre na liga ocorre maior redução das temperaturas de transformação de fases, possibilitando ter fases austeníticas a baixas temperaturas, conforme verificado por Nam *et al.* (1990).

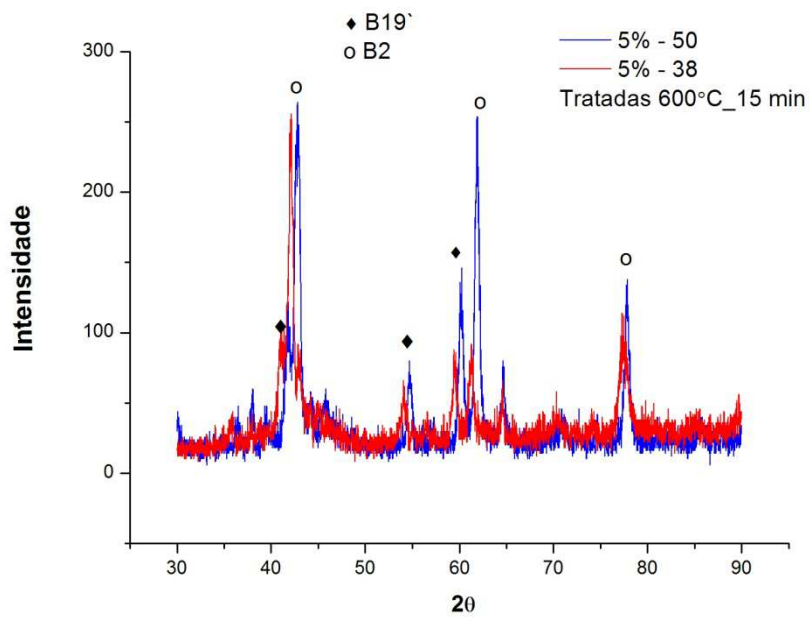
Outro efeito da relação adição de cobre e super-resfriamento foi o aparecimento de picos de amorfização no RDX de fitas com teores de 7%at Cu fabricadas na velocidade de 50 m/s no *Melt Spinning*. Sabe-se que com o processo de solidificação rápida ocorrem alterações microestruturais ocasionando a cristalização ainda com o metal no estado líquido, e com isso formando regiões de concentração cristalinas cobertas por regiões de estrutura amorfa. No entanto, somente pode ocorrer tal situação em fitas Ti-Ni-Cu na condição que exista alto teor de Cu e super-resfriamentos relativamente baixos ou teores de Cu reduzidos para super-resfriamento relativamente mais altos. Wen-Jun et al. (2009) observou amorfização em fita de composição Ti-25%at.Ni-25%at.Cu solidificadas por *Melt Spinning* na velocidade do volante de 37 m/s.

Após tratamento térmico de 600°C por 15 minutos com as fitas Ti-Ni-Cu, ensaios de DRX foram realizados e seus resultados são apresentados nas Figuras 70 a,b c e d.

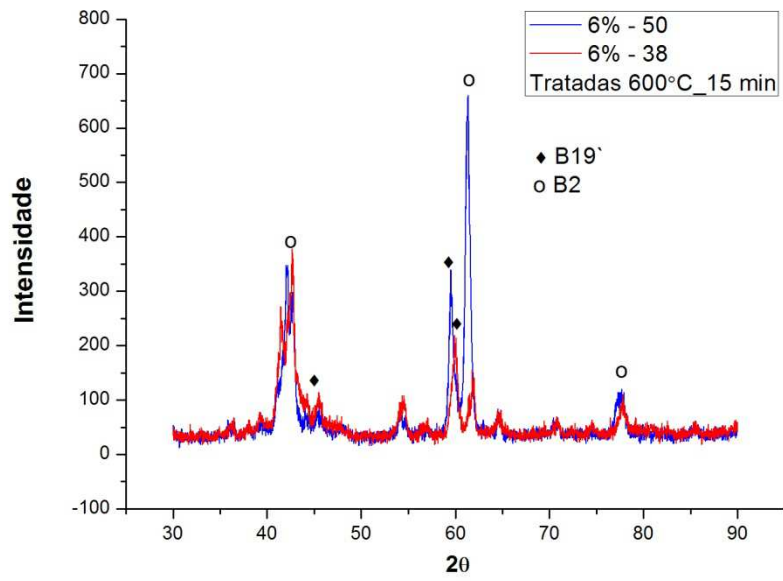




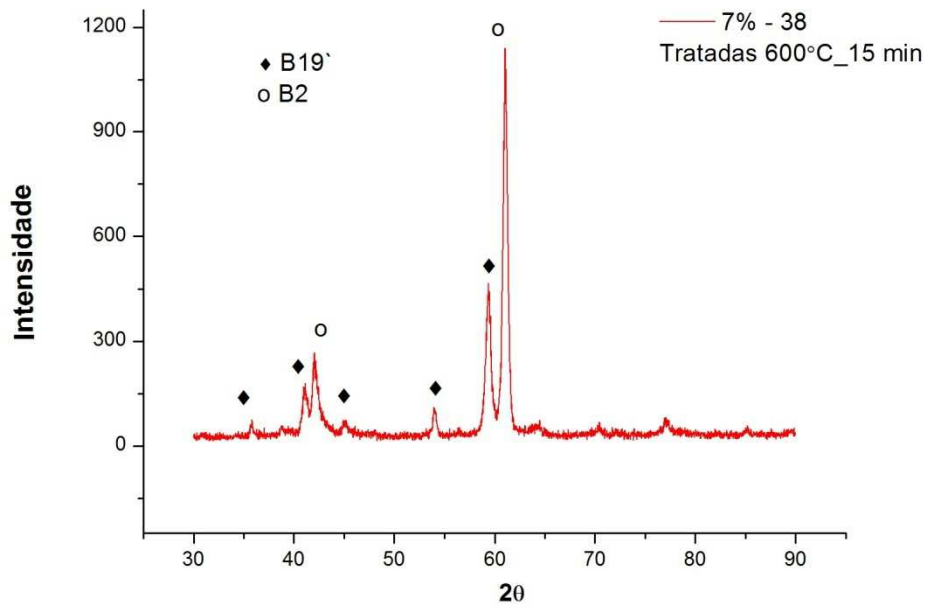
a)



b)



c)



d)

Figura 70. Padrão de DRX de fitas Ti-Ni-Cu tratadas (600°C por 15 minutos) fabricadas nas velocidades de rotação de 38 m/s e 50 m/s com teores de Cu de: a) 4% at., b) 5% at., c) 6% at. e d) 7% at.

Resultados de DRX de fitas Ti-Ni-Cu tratadas a 600°C por 15 minutos comprovam que houve um crescimento de grão em todas as fitas analisadas, como observado a prevalência de números de picos superiores às fitas não tratadas. Pesquisas de Nam *et al.* (1990) confirma que tratamentos térmicos de recozimento acima de 600°C induzem a cristalização. Outros trabalhos também realizaram tratamentos para cristalização (TSUJI & NOMURA, 1992; KANG *et al.*, 2008).

### **6.2.3 Influência do Tamanho de Grão sobre as Temperaturas de Transformação de Fitas Ti-Ni-Cu**

No sentido de se obter as temperaturas de transformação de fase das fitas Ti-Ni-Cu, tratamentos térmicos foram realizados até se ter os mais apropriados, ou seja, que apresentassem melhores curvas de transformação de fases, já que as fitas não tratadas não apresentaram curvas de transformação de fases, como verificadas na Figura 71.

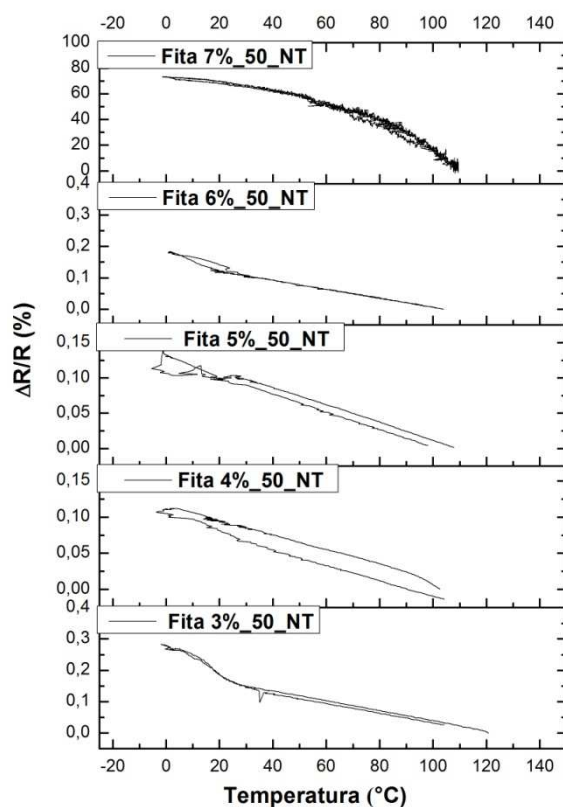
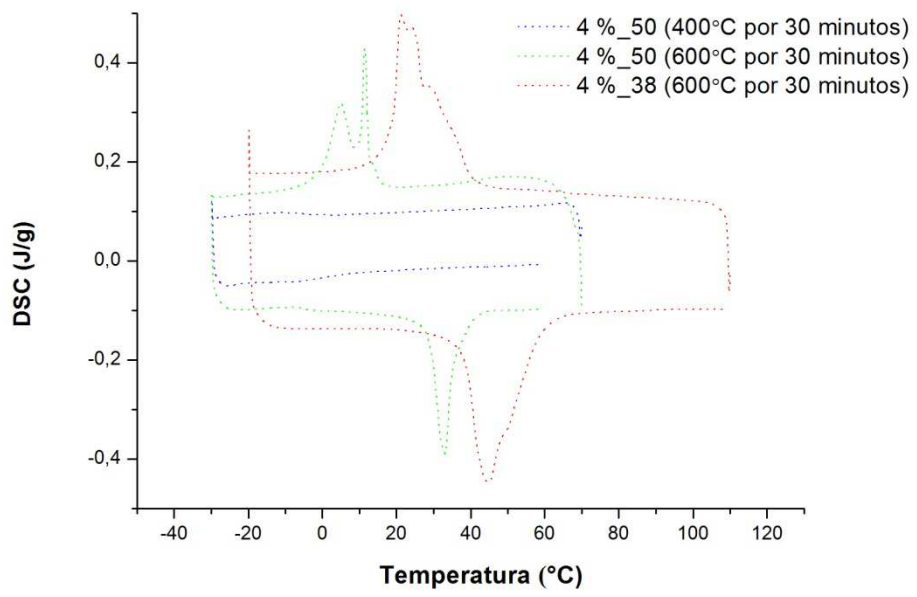
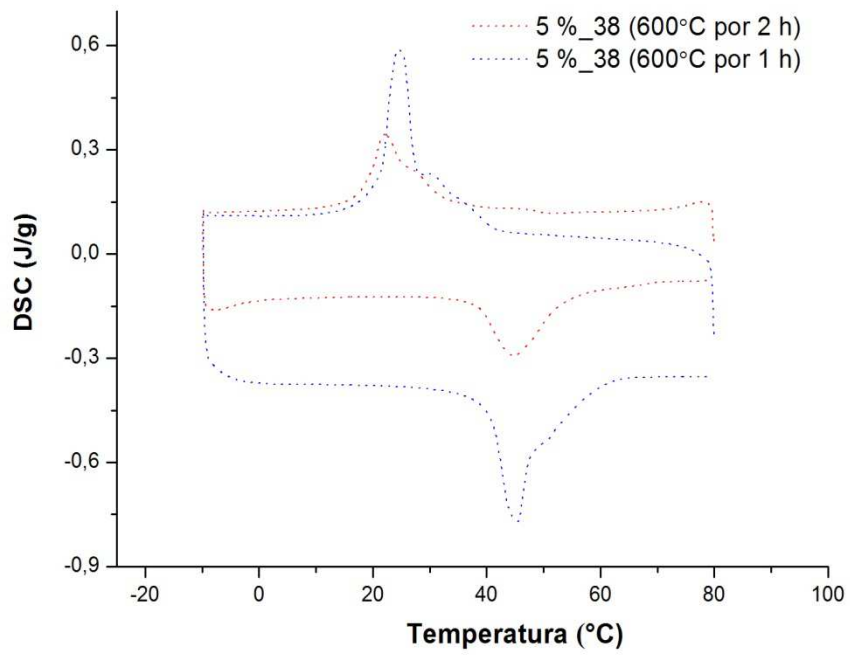


Figura 71. Resultados de medidas de resistência elétrica em função da temperatura de fitas Ti-Ni-Cu não tratadas solidificadas rapidamente na velocidade do volante de cobre de 50 m/s.

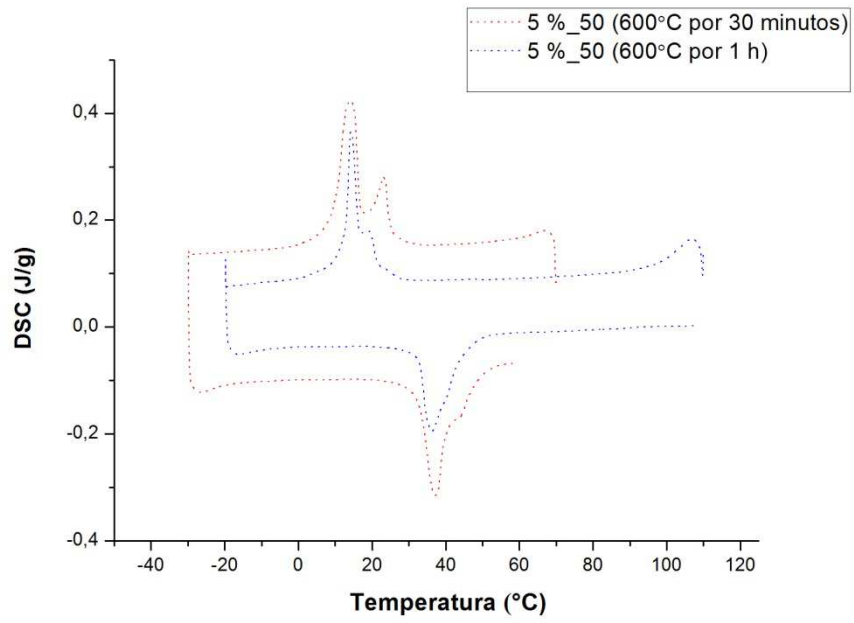
Observa-se que sem um tratamento térmico apropriado não se obtém curvas de transformação. Várias pesquisas (KIM *et al.*, 2006); ISHIDA *et al.*, 1993) constaram que tratamentos térmicos são necessários para se obter curvas de transformação em fitas de base Ni-Ti e ternárias Ti-Ni-Cu. Para tanto, foram realizados diversos tratamentos como apresentado nas Figuras 71.



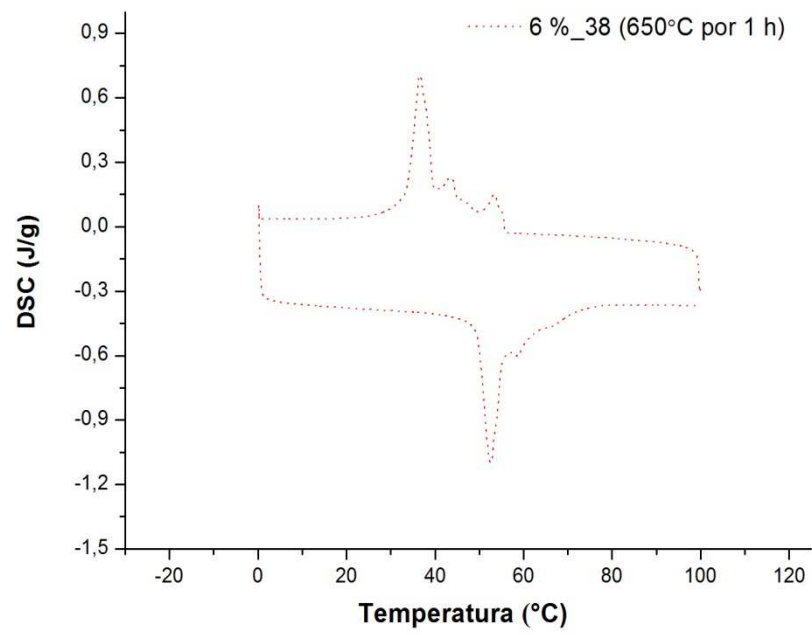
a)



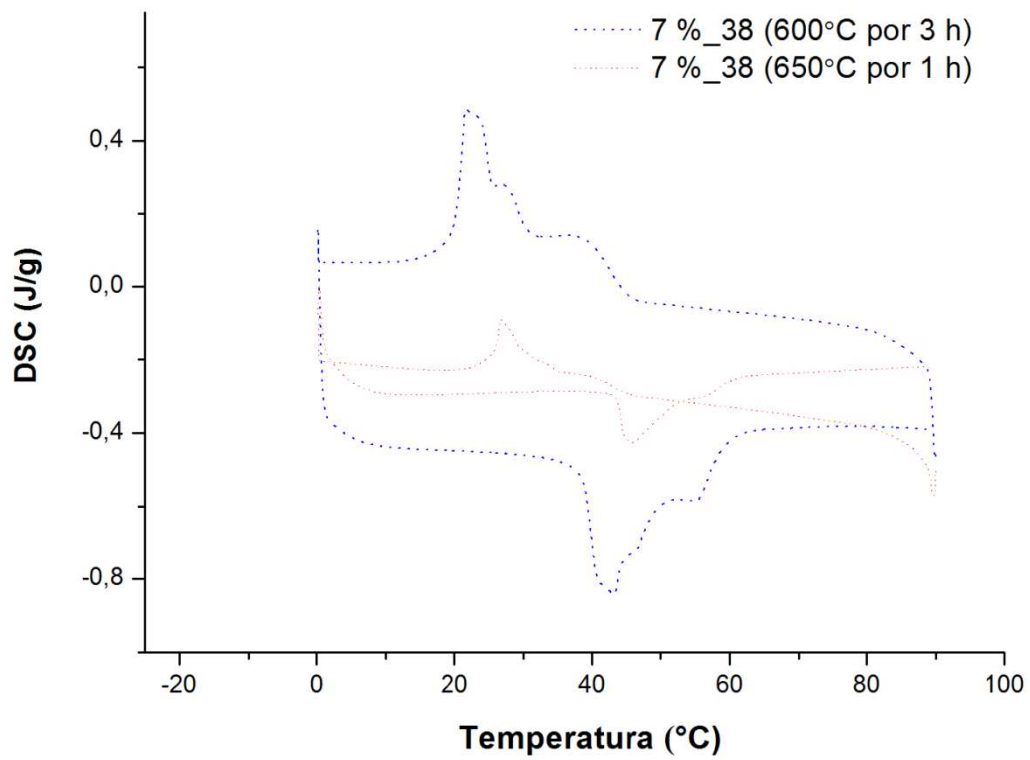
b)



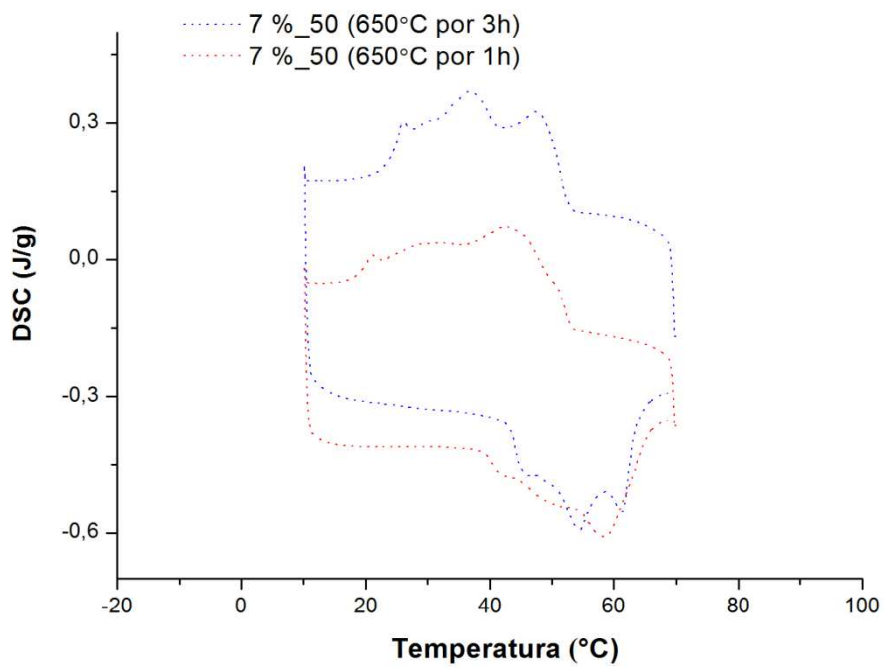
c)



d)



e)



f)

Figura 71. DSC de curvas de transformação de fases de fitas submetidas a vários tratamentos térmicos com diferentes temperaturas e períodos.

Devido às alterações de composição de cada fita Ti-Ni-Cu, como também, devido ao processo de solidificação rápida por *Melt Spinning*, foi necessário realizar vários tratamentos térmicos que possibilitou um acompanhamento de ensaios por DSC.

Segundo Dalle *et al.* (2001) o período e a temperatura de tratamento pode conduzir a microestruturas diferentes e, portanto, a diferentes comportamentos na transformação.

Dois fatores são responsáveis por necessidades de tratamentos térmicos nas fitas Ti-Ni-Cu, um deles está ligado ao fato de altas taxas de super-resfriamento conduzirem a microestruturas de grão refinados e até soluções sólidas amorfas. Outro fator importante são as tensões provenientes do processo de solidificação rápida, então alívios de tensões também são necessários.

As camadas de grãos muito finos foram observadas nos ensaios de microscopia ótica do lado da fita Ti-Ni-Cu que teve contato com o volante de cobre. O alto refino de grão da fita proporcionou barreiras à transformação de fase, portanto, tratamentos térmicos foram necessários, tal como realizados por (KANG *et al.*, 2008; SANTAMARTA & SCHRYVERS, 2003).

E assim, as fitas Ti-Ni-Cu que apresentaram melhores curvas de transformação de fase observadas no DSC foram as submetidas a temperaturas de tratamentos de 600, 650 e 750°C, por períodos de 1 e 3 horas, com resfriamento ao ar, conforme apresentado na Tabela 6.

Na Tabela 7 são apresentados os tratamentos térmicos realizados onde se obteve curvas mais apropriadas das temperaturas de transformação de fases das fitas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (x = 3, 4, 5, 6 e 7 %at.).



Tabela 7. Fitas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (x = 3, 4, 5, 6 e 7 %at.) solidificadas rapidamente nas velocidades do volante de 38 e 50 m/s tratadas termicamente.

Fitas	Temperatura	Período
3%_50m/s	600° C	1h
4%_38m/s	600° C	1h
4%_50m/s	600° C	1h
5%_38m/s	600° C	1h
5%_50m/s	600° C	1h
6%_38m/s	650 ° C	3h
6%_50m/s	650 ° C	3h
7%_38m/s	750° C	3h
7%_50m/s	750° C	3h

Compreende-se que por meio de tratamento de recozimento se obtém cristalização com baixas temperaturas (por exemplo, 420°C) ocorrendo o crescimento de cristais já existentes na matriz, em vez de nucleação de novos cristais, resultando em grãos grossos. Quando a temperatura de recozimento para a cristalização é levada (acima de 600°C), a nucleação de novos cristais ocorrerá vigorosamente já que a energia térmica suficiente para a nucleação é fornecido, resultando em grãos finos. Mantendo esta alta temperatura após a conclusão de nucleação, no entanto, se tem rápido crescimento de grãos, portanto, explicando os tratamentos que foram realizados neste trabalho.

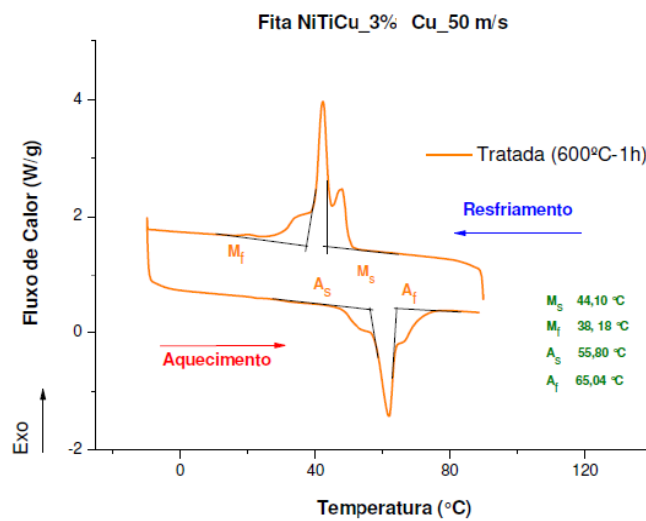
Tratamentos de recozimento para induzir a cristalização foram realizados em multietapas em ligas Ni-Ti-Cu, como verificado no trabalho de (TSUJI & NOMURA, 1992), onde realizou na primeira etapa: temperaturas de 500, 524 e 550 por 40 s, numa segunda etapa: 474°C por 1 hora, e logo após foram avaliados outros tratamentos com 474, 500, 524 ou 550 °C por 1 hora.

Com o incremento de Cu na liga ocorre a tendência de formar grãos mais refinados quanto se tem taxas de super-resfriamento altas. Segundo Ribeiro (2005), o efeito dos elementos que favorecem a cristalização, como o

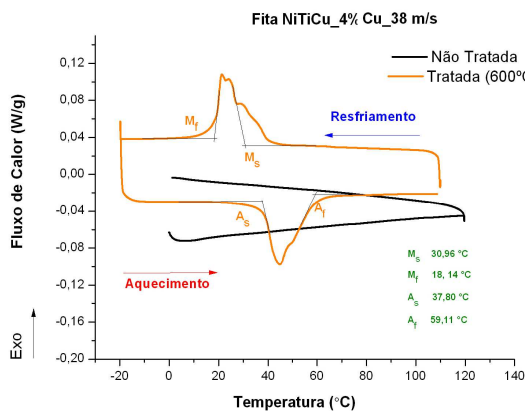
Cu e de elementos inibidores do crescimento de grão, dá origem a uma estrutura cristalina muito refinada e uniforme.

Portanto, logo após tratadas às fitas Ti-Ni-Cu ensaios de DSC foram realizados e medidas de temperaturas de transformação de fases extraídas por meio da técnica de tangentes às curvas de transformação.

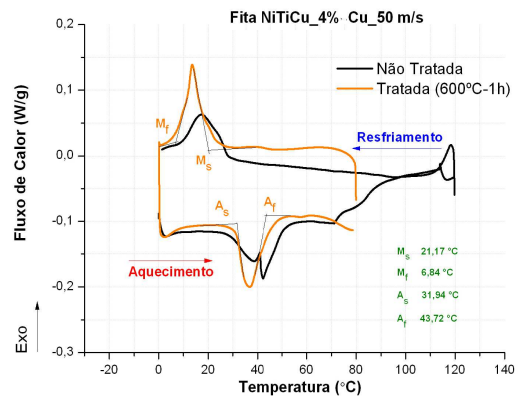
Então, as curvas 72 a, b, c, d, e, apresentam os resultados dos ensaios em DSC das fitas Ti-Ni-Cu fabricadas nas velocidades do volante de 38 m/s e 50 m/s.



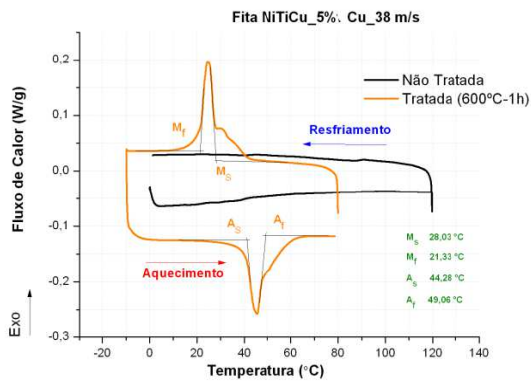
a)



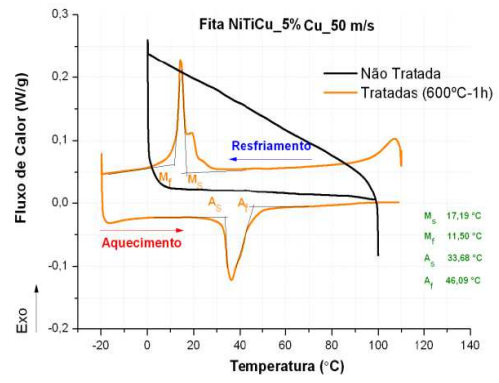
b)



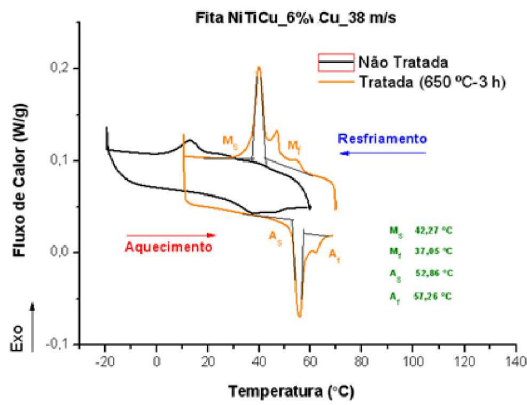
c)



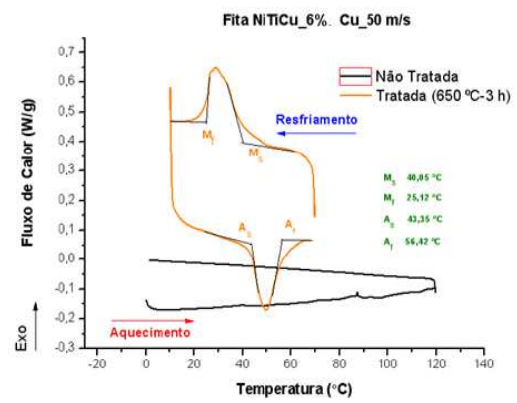
d)



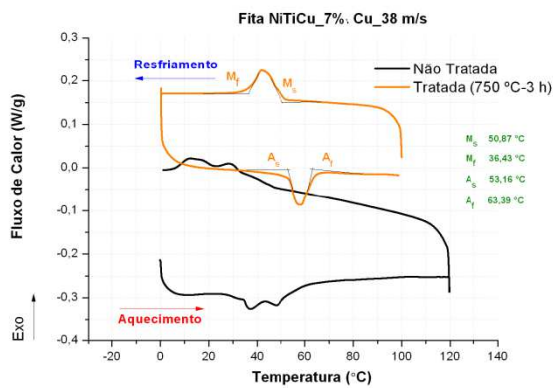
e)



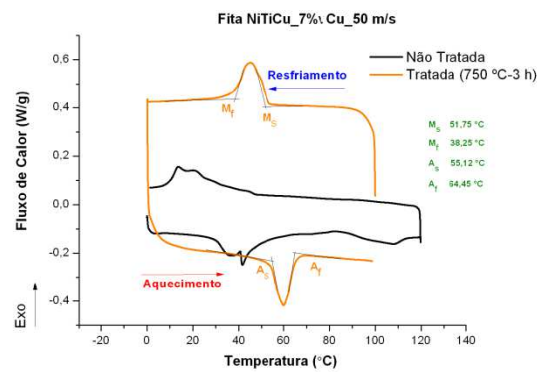
f)



g)



h)



i)

Figura 72. Curvas de DSC das fitas Ti-Ni-Cu: a) 3% at. Cu\_50 m/s, b) 4%at.Cu\_38m/s, c) 4%at.Cu\_50m/s, d)5%at.Cu\_38m/s, e)5%at.Cu\_50m/s, f) 6%at.Cu\_38m/s, g) 6%at.Cu\_50m/s, h)7%at.Cu\_38m/s, i) 7%at.Cu\_50m/s.

Com as curvas obtiveram-se as temperaturas de transformação das fitas Ti-Ni-Cu, e seus resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Temperaturas de transformação de fase das fitas Ti-Ni-Cu tratadas obtidas por DSC.

<b>Fitas</b>	<b>M<sub>s</sub> (°C)</b>	<b>M<sub>f</sub>(°C)</b>	<b>A<sub>s</sub>(°C)</b>	<b>A<sub>f</sub>(°C)</b>
<b>3%_50</b>	44,10	38,18	55,80	65,04
<b>4%_38</b>	30,96	18,14	37,80	59,11
<b>4%_50</b>	21,17	6,84	31,94	43,72
<b>5%_38</b>	28,03	21,33	44,28	49,06
<b>5%_50</b>	17,19	11,50	33,68	46,09
<b>6%_38</b>	42,27	37,05	52,86	57,26
<b>6%_50</b>	40,05	25,12	43,35	56,42
<b>7%_38</b>	50,87	36,43	53,16	63,39
<b>7%_50</b>	51,75	38,25	55,12	64,45

Foi observado que com a aumento da velocidade do volante de cobre houve uma redução das temperaturas de transformações (M<sub>s</sub>, M<sub>f</sub>, A<sub>s</sub> e A<sub>f</sub>). Além do que as transformações se deram em um único estágio de transformação B2 ↔ B19'.

A partir de 4%at Cu ocorreu um aumento das temperaturas M<sub>s</sub> chegando a 51,75 °C na fita 7%at Cu na velocidade de 50 m/s, verificando uma diferença de quase 30 °C.

Com o aumento da velocidade do volante de cobre ocorre uma diminuição de M<sub>s</sub>, já observado em outros trabalhos (KANG *et al.*, 2008; WAITZ & KARNTHALER, 2004). Os contornos de grãos servem como uma barreira adicional, e assim, existe uma necessidade de maior energia para a transformação martensítica (WAITZ *et al.*, 2007).

Em alguns trabalhos sobre ligas Ni-Ti (XING *et al.*, 2006; LIN & WUN, 2006; CHANG, 2008) e outras ligas com efeito de memória de forma (BATTEZZATI *et al.*, 2007; LEE & WAYMAN, 1986; ANSELMO *et al.*, 2011; KIMA *et al.*, 2006c) são relatados a diminuição do tamanho de grão a medida que aumenta-se a velocidade do volante do processo *Melting Spinning*, atribuindo também esse fato ao processo de solidificação rápida provocada pela rápida extração de calor, o que retarda a nucleação e o crescimento dos grãos, influenciando na redução das temperaturas de transformação de fases.

Com o processo de solidificação rápida ocorreu a redução de tamanhos de grãos em relação às ligas Ti-Ni-Cu da presente tese e, assim, promoveram também a diminuição das entalpias de transformação com o incremento de Cu na liga Ti-Ni-Cu, como observado nas Tabela 8 e 9

Medidas de variação de entalpia de transformação das fitas Ti-Ni-Cu foram realizadas e são apresentadas na Tabela 9 e 10.

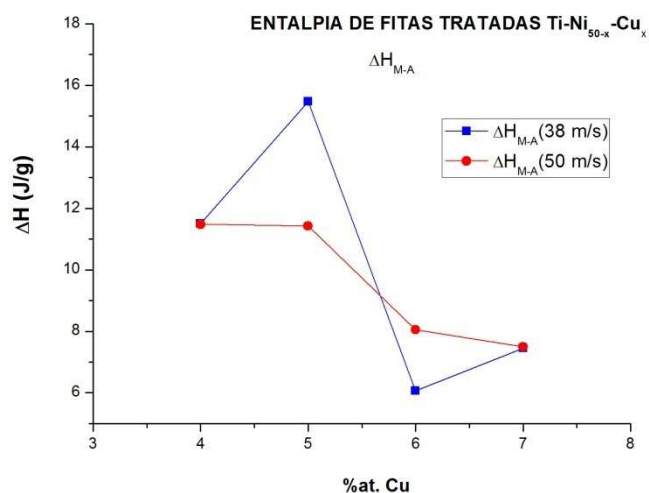
Tabela 9. Variação das entalpias de transformação no resfriamento ( $\Delta H_{A-M}$ ) das fitas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (%at.) tratadas fabricadas com velocidades do volante de 38 e 50 m/s

<b>x</b>	<b>4%</b>	<b>5%</b>	<b>6%</b>	<b>7%</b>
<b><math>\Delta H_{A-M}</math> (38 m/s) (J/g)</b>	11,33	15,80	6,52	7,45
<b><math>\Delta H_{A-M}</math> (50 m/s) (J/g)</b>	11,44	11,99	8,07	7,51

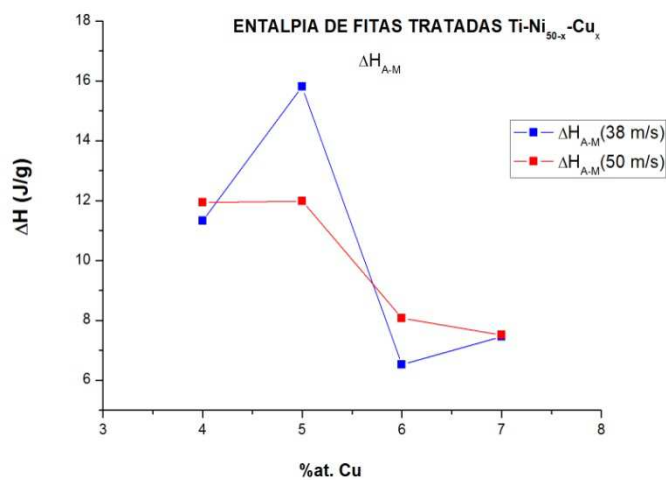
Tabela 10. Variação das entalpias de transformação no aquecimento ( $\Delta H_{M-A}$ ) das fitas Ti-Ni<sub>50-x</sub>-Cu<sub>x</sub> (%at.) fabricadas com velocidades do volante de 38 e 50 m/s

<b>x</b>	<b>4%</b>	<b>5%</b>	<b>6%</b>	<b>7%</b>
<b><math>\Delta H_{M-A}</math> (38 m/s) (J/g)</b>	11,50	15,47	6,07	7,75
<b><math>\Delta H_{M-A}</math> (50 m/s) (J/g)</b>	11,48	11,43	8,05	7,50

Na Figura 73 são apresentados os gráficos que demonstram o comportamento das entalpias de acordo com a adição de cobre nas fitas Ti-Ni-Cu.



a)



b)

Figura 73. Gráficos das variações de entalpia no aquecimento e resfriamento em relação à concentração de cobre nas fitas Ti-Ni-Cu, sendo: a) entalpias no aquecimento e b) entalpias no resfriamento.

Foi verificado que as entalpias decrescem com o incremento de Cu na liga, o mesmo verificado por Nam et al. ( 1990). Como foi verificado nas ligas Ti-Ni-Cu onde as entalpias reduziam com o incremento de cobre, as fitas também apresentaram esse comportamento tanto no resfriamento quanto no aquecimento.

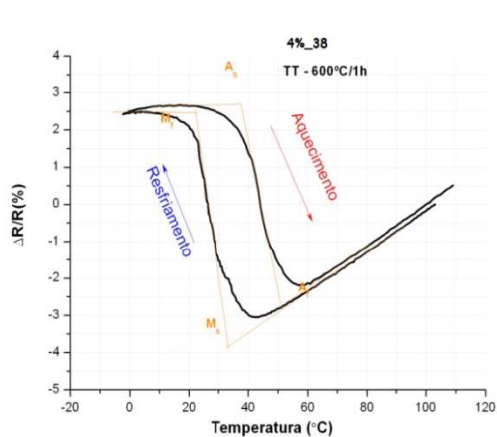
Na Tabela 11 são apresentadas as influências do tratamento térmico sobre temperaturas de transformação iniciais ( $M_s$ ) e a entalpia de transformação no aquecimento ( $\Delta H_{M-A}$ ) na fita de composição 7%at.Cu e fabricada na velocidade do volante de 38 m/s.

Tabela 11. Influência dos tratamentos térmicos nas temperaturas de transformação de fitas de composição 7%at de Cu fabricada na velocidade de rotação do volante de Cu de 38 m/s.

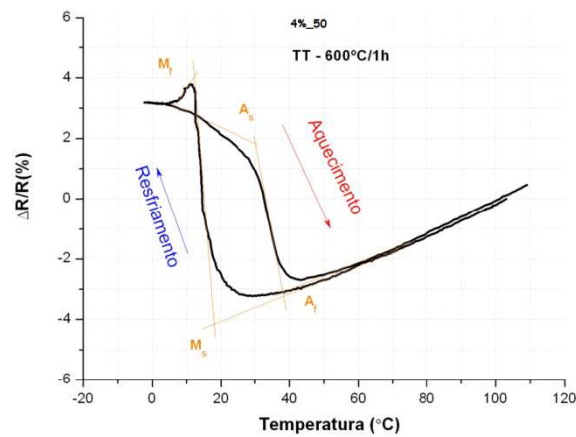
Fita 7% 38 m/s		
Tratadas	$M_s$ (°C)	$\Delta H_{M-A}$ (J/g)
(650°C_1h)	31,08	4,44
(650°C_3h)	30,43	-
(750°C_3h)	50,87	7,45

Foi observado que com o aumento do período e temperaturas de tratamento térmico houve um aumento das temperaturas de transformação  $M_s$  (31,08 para 50,87°C), como também, um aumento da entalpia de transformação no aquecimento (4,44 para 7,45 J/g), significando que tratamentos com temperaturas maiores e períodos mais longos ocorre crescimento de grão ou alívio de tensões que produzem efeitos significativos nas temperaturas de transformação de fitas Ti-Ni-Cu, o mesmo observado por Kang *et al.* (2008) e Santamarta & Schryvers (2003).

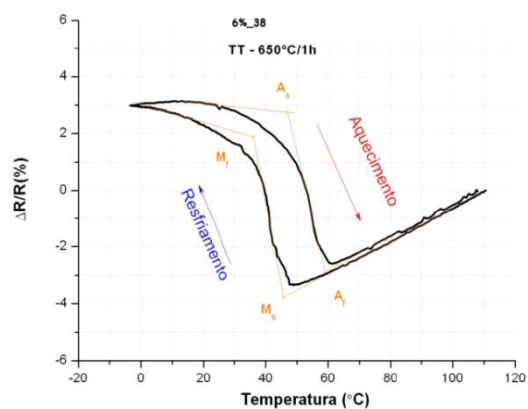
Todos esses resultados de DSC foram confirmados quando foram realizadas as medidas de resistência elétrica das fitas obtidas por *Melting Spinning* para também se obter as temperaturas de transformação. Nas Figuras 74 a, b, c, d, e, f, são apresentadas as curvas de resistência elétrica para as fitas das ligas Ti-Ni-Cu solidificadas rapidamente por *Melt Spinning*.



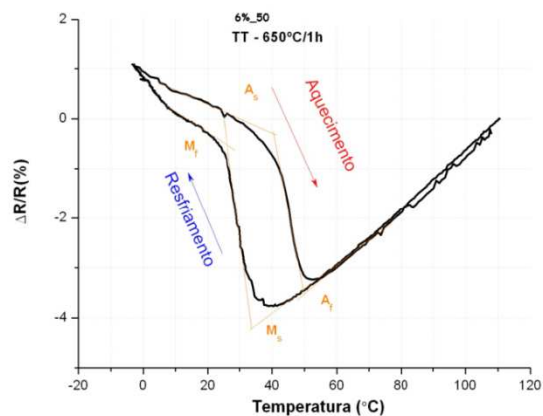
a)



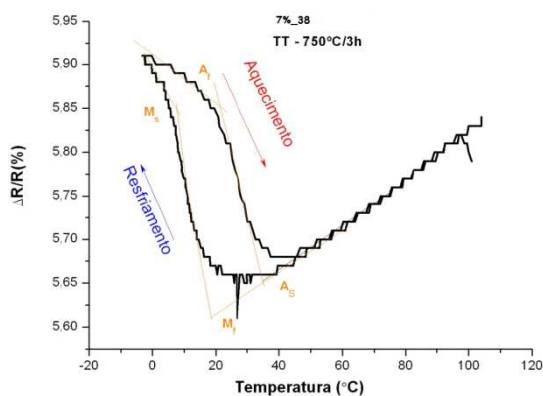
b)



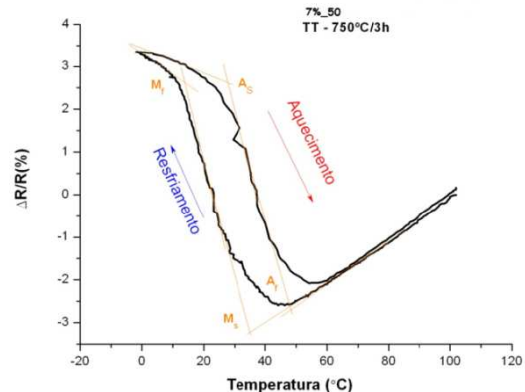
c)



d)



e)



f)

Nas Figuras 74. Curvas de resistência elétrica para as fitas das ligas Ti-Ni-Cu solidificadas rapidamente por *Melt Spinning*, sendo: a) 4%\_38m/s, b) 4%\_50 m/s, c) 6%\_38 m/s, d) 6%\_50 m/s, e) 7%\_38 m/s e f) 7%\_50 m/s.



Observa-se, também, nessas curvas, uma diminuição das temperaturas de transformação como o aumento da velocidade de rotação do volante do *Melting Spinning*.

No presente estudo procurou-se observar o comportamento de ligas Ti-Ni-Cu solidificadas rapidamente na forma de fitas micrométricas tratadas termicamente quando submetidas a uma corrente contínua de 0,4 A em função de um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento (0 ↔ 100°C).

Na Figura 74 a,b,c,e,f, são apresentadas as curvas de transformação referentes aos ensaios no Sistema de Medição de Resistência Elétrica em Função da Temperatura (SMRT). Estudos sob a ótica da resistividade elétrica em função da temperatura tem sido amplamente realizados com LMF (AIROLDI *et al.*, 1995), principalmente com ligas a base de Ni-Ti (UCHIL *et al.*, 2002; UCHIL *et al.*, 1998; SILVA & ARAÚJO, 2007; NETO *et al.*, 2008; NOVAK *et al.*, 2008).

Com relação às fitas Ti-Ni-Cu observa-se que não houve presença da fase-R, como observado anteriormente nas curvas de DSC, significando que a substituição de Ni por Cu na liga a partir de 4%at Cu suprimiu esta fase intermediária, o mesmo observado por (ES-SOUNI *et al.*, 2001).

Na Tabela 12 são verificadas as temperaturas de transformação das fitas Ti-Ni-Cu tratadas obtidas por meio de SMRT.

Tabela 12. Temperaturas de transformação de fitas Ti-Ni-Cu tratadas obtidas por meio de SMRT.

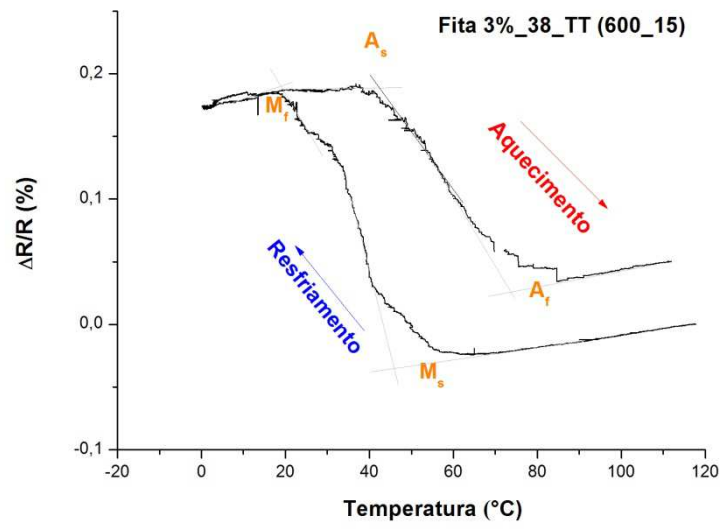
<b>Fitas Tratadas</b>	<b>M<sub>s</sub>(°C)</b>	<b>M<sub>f</sub>(°C)</b>	<b>A<sub>s</sub>(°C)</b>	<b>A<sub>f</sub>(°C)</b>
4%_38	33,39	22,30	37,70	52,20
4%_50	18,17	12,34	30,06	37,2
5%_38	-	-	-	-
5%_50	-	-	-	-
6%_38	45,43	35,87	47,32	58,96
6%_50	33,76	20,06	40,91	49,92
7%_38			28,38	35,19
7%_50	35,22	13,71	26,10	48,49

Com o aumento da velocidade do volante de cobre houve uma redução das temperaturas de transformação, significando que com as altas taxas de resfriamento ocorre uma alteração da microestrutura, isto é, um maior refino de grão quando aumenta a velocidade do volante no *Melt Spinning*, com isso, aumenta a resistência elétrica a passagem dos elétrons servindo como barreiras a transformação (CHANG *et al.*, 2005; KIMA *et al.*, 2006b).

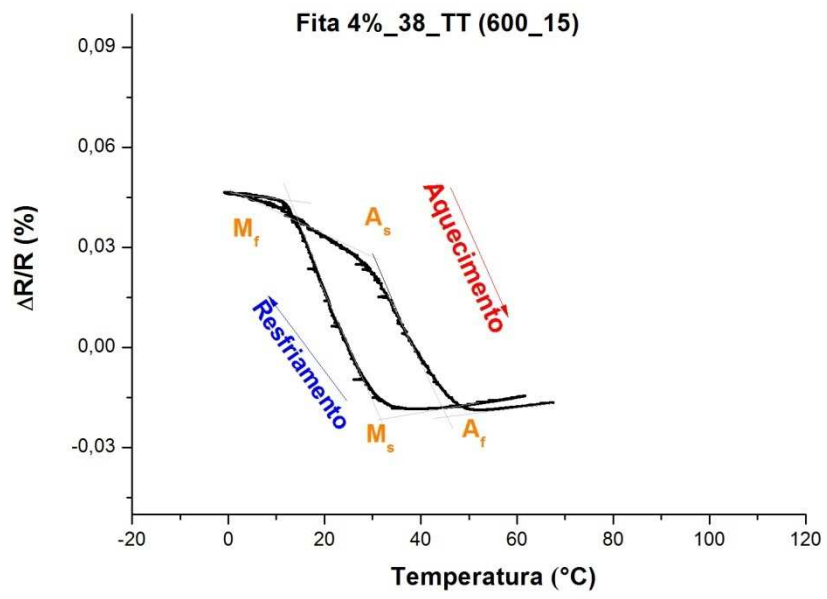
Em metais clássicos a resistência aumenta quando a temperatura aumenta (HALLIDAY & RESNICK, 1984), diferente dos metais SMA e alguns outros elementos em que a resistência diminui com o aumento da temperatura. Os valores das temperaturas de transformação adquiridos no ensaio SMRT apresentaram semelhantes aos observados nos ensaios de DSC.

Foi observado que com um incremento de Cu na liga ocorre um aumento das temperaturas de transformação ( $M_s$ ,  $A_s$  e  $M_f$ ,  $A_f$ ), o mesmo fenômeno também foi observado nas curvas dos ensaios de DSC, e nos estudos de ligas Ti-Ni-Cu reveladas por ANSELMO *et al.* (2012).

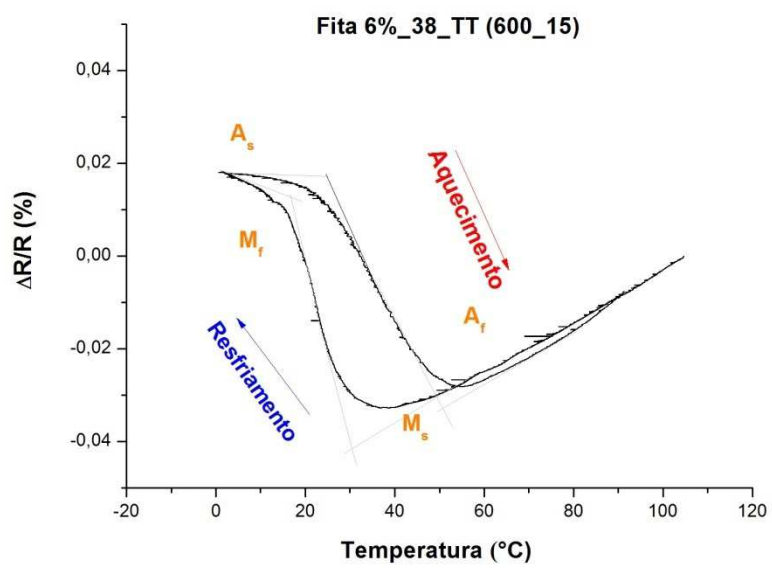
Fitas Ti-Ni-Cu foram tratadas termicamente por temperaturas de 600°C e períodos de 15 minutos, e conseqüentemente foram realizados ensaios em SMRT na verificação de temperaturas de transformação. Nos ensaios em SMRT é possível obter as temperaturas de transformações, antes não conseguidas em DSC, devido ao SMRT apresentar uma maior sensibilidade como constatado por Nam *et al.* (1990) na caracterização de fitas de composições: Ti-45%at.Ni-5%at.Cu e Ti-42,5%at.Ni-7,5%at.Cu. Os resultados dos ensaios de SMRT das fitas Ti-Ni-Cu tratadas a 600°C por 15 minutos são apresentados nas Figuras 75.



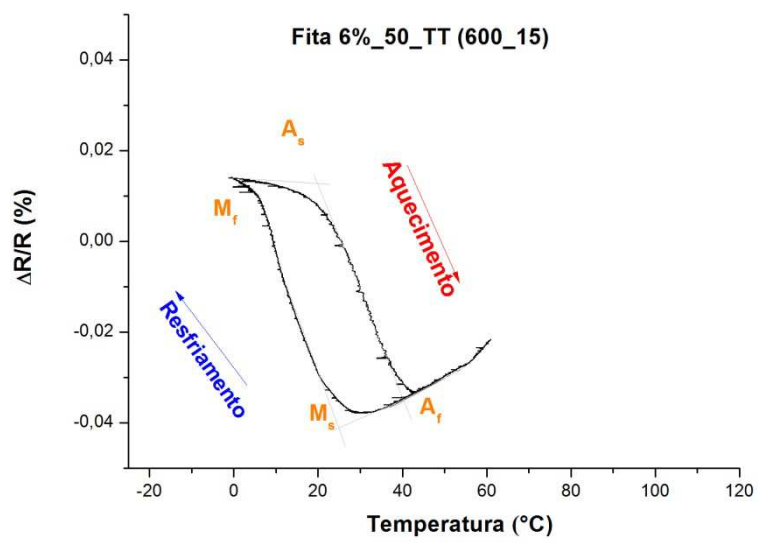
a)



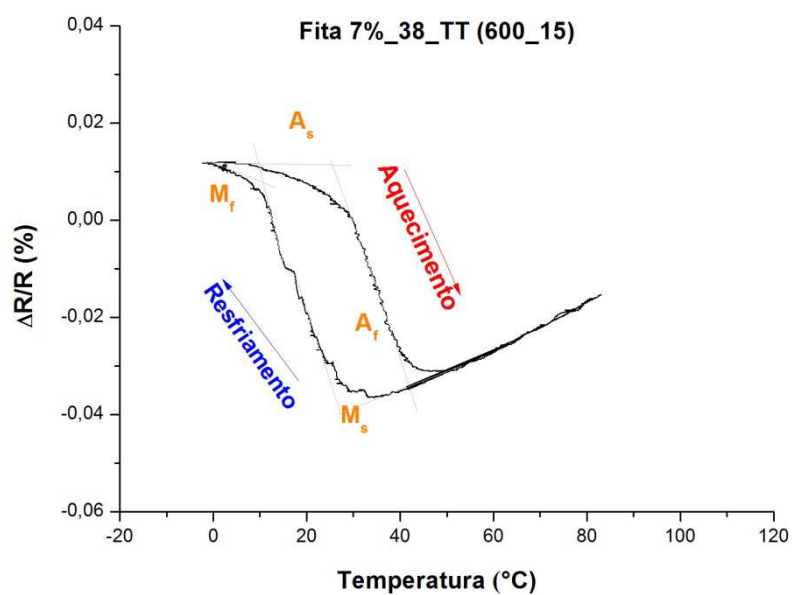
b)



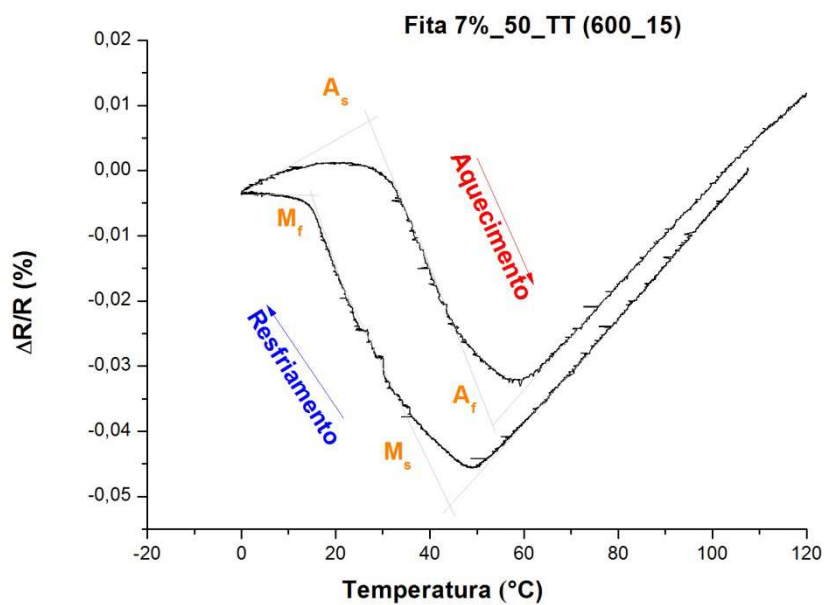
c)



d)



e)



f)

Figura 75. Curvas de transformação de fases obtidas nos ensaios de SMRT das fitas Ti-Ni-Cu tratadas a 600°C por 15 minutos. a) 3%at. Cu\_38 m/s, b) 4%at. Cu\_38 m/s, c) 6%at.Cu\_38 m/s, d) 6%at.Cu\_50 m/s, e) 7%at.Cu\_38 m/s, f) 7%at.Cu\_50 m/s.

Observa-se que as curvas de transformação de fases das fitas Ti-Ni-Cu apresentaram apenas um estágio de transformação (B2 ↔ B19') como verificado em resultados anteriores de SMRT.

Foi percebido alterações nas temperaturas de transformação quando observados os tratamentos anteriores com os realizados a 600°C por 15 minutos, como foi verificado na Tabela 13. Na Tabela 13 são verificadas as temperaturas de transformação obtidas por meio de SMRT de fitas Ti-Ni-Cu tratadas a 600°C por 15 minutos.

Tabela 13. Temperaturas de transformação obtidas por meio de SMRT de fitas Ti-Ni-Cu tratadas a 600°C por 15 minutos.

Fitas	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)
3%_38_TT(600_15)	45,91	19,05	42,81	73,80
3%_50_TT(600_15)	-	-	-	-
4%_38_TT(600_15)	31,64	13,14	30,67	45,53
4%_50_TT(600_15)	-	-	-	-
5%_38_TT(600_15)	-	-	-	-
5%_50_TT(600_15)	-	-	-	-
6%_38_TT(600_15)	30,31	16,80	24,41	50,41
6%_50_TT(600_15)	24,74	6,57	20,67	40,45
7%_38_TT(600_15)	29,73	10,69	26,90	41,55
7%_50_TT(600_15)	44,01	14,70	27,07	53,35

Em fitas Ti-Ni-Cu produzidas na velocidade de 38 m/s, as temperaturas de transformação M<sub>s</sub> reduzem a partir do teor de 4%at. Cu até 7%at.Cu (31,64 a 29,73 °C), uma redução insignificante em comparação a temperaturas de transformação A<sub>s</sub> (73,80 a 41,55 °C). Pode-se então concluir que com tratamentos de 600°C por 15 minutos se obtém fitas de M<sub>s</sub> com pouca variação e um bom controle linear de A<sub>s</sub>. Alguns resultados de redução de M<sub>s</sub> e A<sub>s</sub> também são verificados em alguns trabalhos (WEN-JUN *et al.*, 2009 e NAM *et al.*, 2005). Uma melhor observação do fenômeno de redução das temperaturas de transformação é vista no gráfico da Figura 76. Na Figura 76 é apresentado gráfico da influência do cobre nas temperaturas de transformações A<sub>s</sub> e M<sub>s</sub> das fitas Ti-Ni-Cu fabricadas na velocidade do volante de 38 m/s.

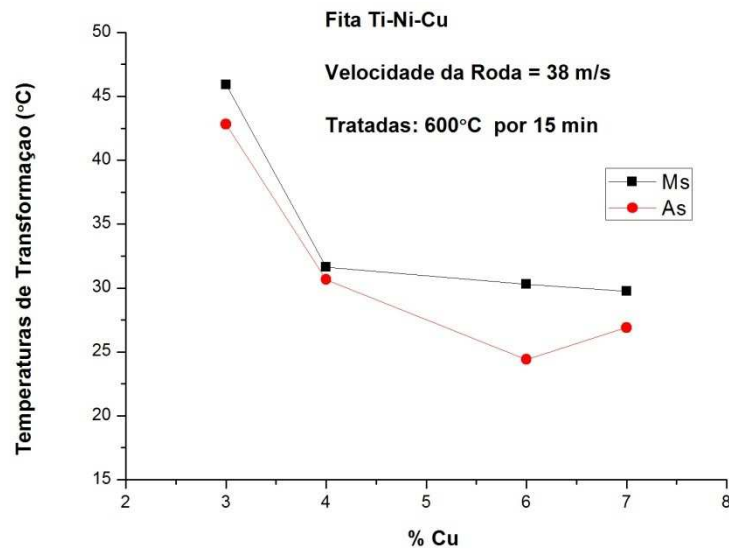


Figura 76. Gráfico da influência do cobre nas temperaturas de transformações  $A_s$  e  $M_s$  das fitas Ti-Ni-Cu fabricadas na velocidade do volante de 38 m/s tratadas a 600°C por 15 minutos.

Os mesmos fenômenos de redução de  $A_s$  e  $M_s$  são percebidos em fitas tratadas a 600°C por 15 minutos fabricadas na velocidade de 50 m/s.

Em relação aos resultados de SMRT dos outros tratamentos térmicos realizados, foi percebido que houve um aumento de  $M_s$  quando se teve tratamentos térmicos com temperaturas e períodos mais acentuados, como observado na Tabela 14.

Tabela 14. Efeitos dos tratamentos térmicos em fitas Ti-Ni-Cu solidificadas rapidamente nas velocidades do volante de 38 e 50 m/s.

Fitas	600°C_15 min	600°C_1h
	$M_s$ (°C)	$M_s$ (°C)
4%_38	31,64	33,39
4%_50	-	18,17
	600°C_15 min	650°C_1h
6%_38	30,31	45,43
6%_50)	24,74	33,76

Com o processo de solidificação rápida houve um refinamento de grão, o mesmo visto por Chen *et al.* (2008) e observado por (JONES, 1977) que revelou: “Entre os efeitos de solidificação rápida, o refinamento da microestrutura é talvez o mais universal, afetando a escala de braços dendríticos, misturas eutéticas, e dispersões de partículas e grãos na estrutura. Sabe-se que  $M_s$  aumenta com o aumento da temperatura de recozimento, devido ao aumento no tamanho do grão, o que diminui a barreira de energia adicional proveniente do limite de grão (WAITZ & KARNTHALER, 2004).

Portanto, o efeito da velocidade do volante de cobre associado com o incremento Cu promovem uma redução das temperaturas de transformação  $M_s$ . E assim, com tratamentos térmicos apropriados se tem um controle de aumento e redução de  $M_s$ . Mas, tratamentos térmicos mais altos fragilizam as fitas, não permitindo sua utilização para fins de aplicações como dispositivos.

## **7. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

### **7.1. Conclusões**

Partindo dos resultados apresentados nesse trabalho pode-se ter que:

1. A técnica de *Melt Spinning* permite a produção de fitas de espessura da ordem de 30  $\mu\text{m}$  e 45  $\mu\text{m}$  em apenas uma etapa de processamento;
2. O incremento de Cu na liga provoca sensíveis alterações nas temperaturas de transformação, provocando redução das temperaturas de transformação  $A_s$ .
3. Nas curvas de transformações de fase de ligas Ti-Ni-Cu apresentadas após a solubilização obteve-se um único estágio de transformação B2 – B19’;
4. A temperatura de transformação martensítica ( $M_s$ ) de fitas e ligas Ti-Ni-Cu tendem a diminuir com a diminuição do tamanho de grão, e os valores de histerese e entalpia diminuem quando altas taxas de super-resfriamento são alcançadas no *Melt Spinnig*;



5. Resultados do MEV comprovam a existência de três regiões distintas de grãos em fitas solidificadas na velocidade de 50 m/s na composição de Ti-43%at. Ni-7%at.Cu;
6. As entalpias de transformação das fitas da liga Ti-Ni-Cu diminuem com o incremento de Cu.

## 7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Em trabalhos futuros a técnica (*Melt Spinning*) empregada na presente tese pode ser utilizada no estudo de outras ligas com propriedades diferentes, tais como ligas com base Ni-Ti incrementadas por háfnio ou molibdênio que possuem alto ponto de fusão, objetivando maior dureza e resistência em altas temperaturas.

Outra sugestão seria utilizar ligas Ti-Ni-Cu estudadas nesse trabalho, para desenvolvimento de elementos tais como parafusos e porcas SMA, já que foram observadas as boas propriedades de memória de forma na liga.

## REFERÊNCIAS

ALISOV, S.P. A, BUDBERG, P.B.; VOLNSKAYA, N.B. AND KOBLKUN, A.N. Phase Equilibria in the Alloy System TiCu-TiNi-TiCuNi, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metally*, 1986, 5, p. 210.

ANANTHARAMAN, T.R.; SURYANARAYANA, C. *Rapidly solidified materials*, Trans Tech Publications, EUA, 1987.

ANDREASEN, G.F., MORROW, R.E. Laboratory and clinical analyses of Nitinol wire *American Journal of Orthodontics*. 73, 2, 142-51, Feb, 1978.

ANSELMO, G. C. S.; DE CASTRO, W. B.; ARAÚJO, C. J. The effect of rapid solidification and grain size on the transformation temperatures of Ni-44,8wt%Ti melt spun alloy. *MRS Proceedings*, v. 1373, p. imrc-1373-s4-20, 2012.

ANSELMO, G. C. S; CASTRO, WALMAN B.; ARAÚJO, CARLOS JOSÉ DE. Influence of the particle size on phase transformation temperatures of Ni-49at.%Ti shape memory alloy powders. *Materials Science Forum*, v. 661, p. 124-127, 2010a.

ANSELMO, G.C.S. Influência da Solidificação Rápida nas Temperaturas de Transformação de Ligas Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma. 2010. 63f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

ASSADI, H., BARTH, M., GREER, A. L. AND HERLACH, D. M., “Kinetics of solidification of intermetallic compounds in the Ni-Al system” *Acta Mater.*, 46, p. 491-500, 1998.

AUTOSPLICE:<http://www.autosplice.com.br/Product/http://www.autosplice.com.br/Product/>, acesso em 20 de janeiro de 2014.

AVIROVIK, D. *et al.* Millipede-inspired locomotion through novel U-shaped piezoelectric motors. *Smart Mater Struct.* v. 23, n. 03 , 2014.

BARRAS, C.D.J., MYERS, K.A. Nitinol - It's use in vascular surgery and other applications. *European Journal of Vascular and Endovascular Surgery*, 19, 564-569, june, 2000.

BARTH, JOHANNES., MEGNIN, CHRISTOF., KOHL, MANFRED. A Bistable Shape Memory Alloy Microvalve With Magnetostatic Latches, *Journal of Microelectromechanical Systems*, VOL. 21, N. 1, 2012.

BELLOUARD Y., CLAVEL R., BIDAUX J.-E., GOTTHARD R. T, SIDLER T., *Proc. Shape Memory Superelastic Technol.*, Pacific Grove, CA, pp. 245– 250, 1997.

BELLOUARD Y., PhD Dissertation, no. 2308, Lausanne, 2000.

BERNARD, W. L.; *et. al.*; Thin-film shape-memory alloy actuated micropumps. Journal of Microelectromechanical Systems, v 7, n 2, p 245-251, June 1998.

BRICKNELL, R. H., MELTON, K. N., MERCIER O. The Structure of Ni-Ti-Cu Shape Memory Alloys, METALLURGICAL TRANSACTIONS A, AMERICAN SOCIETY FOR METALS AND THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME, VOLUME 10A, JUNE 1979-693.

BUEHLER, W. J.; GILFRICH, J. W.; WILEY, R. C. (1963). "Effects of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys Near Composition TiNi". Journal of Applied Physics 34 (5): 1475–1477.

BÜHLER, J. *et. al.*; Electrostatic Aluminum Micromirrors Using Double-pass Metallization. Journal of Microelectromechanical Systems, v 6, n. 2, p 126-135, June 1997.

CAHN, R.W.; HAANSEN, P., "Physical Metallurgy", Third edition, North Holland Physics Publishing, Amsterdam, p.477-491, 1983.

CAMPOS FILHO, M. P., DAVIES, C. J. "Solidificação e fundição de metais e suas ligas", Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1978.

CANTOR, B., Kim, W. T., Bewlay, B. P., Gillen, A. G. J. Mater. Sci., Vol. 26, 1991, 1266 - 1276.

CASCADAN, D. Efeito do oxigênio intersticial nas propriedades mecânicas e biocompatibilidade da liga Ti-5Ni. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

CASTRO, W.B. Ligas Solidificadas Rapidamente: Ciência, Tecnologia e Aplicações, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.1, p. 37-44, 2006.

CASTRO, WALMAN, B.; ANSELMO, G.C.S; ARAÚJO, CARLOS JOSÉ DE. Martensitic Characterization of the Ti<sub>45.3</sub>Ni<sub>54.7</sub> Melt Spun Alloy. *Materials Sciences and Applications*, v. 2, p. 1256-1259, 2011a.

CETODR, disponível em: [www.cetodr.com](http://www.cetodr.com), acesso em 10-08-2014.

CHANG, S.H. , WU, S.K.; WU, L.M. Shape memory characteristics of as-spun and annealed Ti<sub>51</sub>Ni<sub>49</sub>, crystalline ribbons, *Intermetallics* 18 (2010) 965–971.

CHEN, GANG; CAO, PENG ; WEN GUIAN ; EDMONDS NEIL; LI, YIMIN . Using an agar-based binder to produce porous NiTi alloys by metal injection moulding. *Intermetallics*, Volume 37, Pag. 92–99. 2013.

CHIAVERINI, V. “Aços e Ferros Fundidos”. 6 Ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1990, p. 576.

CULSHAW, B. “Smart structures and materials”, Artech House Optoelectronic Library, England, 1996.

DALLE, F., DEZELLUS, A., ELGOYHEN, C., LARNICOL, M., MASSE, M., OCHIN, P., et al. Final report of the E.U. INCO-Copernicus project IC15-CT96-0704; 1999.

DALLE, F., KOLOMYTSEV, V., OCHIN, P., PORTIER R. Melt-spun ribbons of Ti-HfNi-Re shape memory alloys: annealing above crystallization temperature. *Scripta Materialia* 44, 929-934, 2001.

DE ARAÚJO, C J ; RODRIGUES, L F A ; COUTINHO NETO, J F ; REIS, R P B . Fabrication and static characterization of carbon-fiber-reinforced polymers with embedded NiTi shape memory wire actuators. *Smart Materials and Structure*, v. 17, p. 065004, 2008.

DE ARAÚJO, C. J. ; GOMES, A. A. C.; SILVA, J. A. ; CAVALCANTI, A. J. T.;GONZALEZ, C. H. . Fabrication of shape memory alloys using the plasma

skull push pull process. Journal of Materials Processing Technology, v. 209, p. 3657-3664, 2009.

DE ARAÚJO, C. J.; GOMES, A. A. C.; SILVA, J. A.; CAVALCANTI, A. J. T.; GONZALEZ, C. H. . Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push pull process. Journal of Materials Processing Technology, v. 209, p. 3657-3664, 2009.

DEIMEL, P. P. Micromachining processes and structures in micro-optics and optoelectronics. Journal of Micromechanics and Microengineering, v 1, p 199-222, 1991.

DICKENSHEETS, D. L. e KINO, G. S. Silicon-micromachined scanning confocal optical microscope. Journal of Microelectromechanical Systems, v 7, n 1, p 38-47, Mar. 1998.

DISCOVERY Plasma: Manual de Instalação, Operação e Manutenção. EDG Equipamentos e Controles Ltda. 2005.

DUERIG, T. W.; MELTON, K. N.; STÖCKEL, D. WAYMAN, C. M. "Engineering Aspects of Shape Memory alloys". Butterworth -Heinemann Ltd, 1990, p. 3 - ASTM D4092, Standard Terminology for plastics: Dynamics Mechanical Properties, United States, 4p., 2001.

DUTKIEWICZ, J., CZEPPE, T., MORGIEL, J. Effect of titanium on structure and martensitic transformation in rapidly solidified Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloys. Materials Science and Engineering A273-275, 703-707, 1999.

DUWEZ, P.; WILLENS, R.H., Trans. Metall. Soc. AIME 227 p.362,1963.

EGAMI, T., JOHNSON W.L. Introduction and background, en Elements of Rapid Solidification, Ed. M.A. Otoni, Springer Series in Materials Science, 1-21, 1998.

ELIADES, G.; BRANTLEY, W.A. Instrumental techniques for study of orthodontic materials. In: BRANTLEY, W.A. Orthodontic materials: scientific and clinical aspects. Stuttgart: Thieme, 2000. 310p.

EMILIAVACA, A. ; M.B.A. CAVALCANTI ; ARAÚJO, C. J. ; REIS, RÔMULO PIERRE BATISTA DOS ; SOUTO, C. R. . DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO PARA CICLAGEM TÉRMICA USANDO MÓDULOS PELTIER. In: XIX Congresso Brasileiro de Automática, 2012, Campina Grande - PB. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Automática, CBA 2012, 2012. v. 1. p. 4257-4264.

ES-SOUNI, M.; ES-SOUNI, M.; BRANDIES, H.F. "On the transformation behaviour, mechanical properties and biocompatibility of two NiTi-based shape memory alloys: NiTi42 and NiTi42Cu7". Biomaterials, n.22, p. 2153-2161, 2001. FRENZEL, J. et. al. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles. Materials science e engineering, p. 299-310, 2004.

FU, Y.; DU, H.; Ti-Ni shape memory alloy thin films for microactuator application, 2002.

FU, Y.Q. et. al.; Applied Physics Letters, v 89, 171922, 2006.

FUKUDA, T. MATER. Sci. Forum, 327, 115, 2000.

GOMES, A. A. C., REIS, R. P. B., SILVA, N. J., DE ARAÚJO, C. J., Caracterização de ligas com memória de forma fabricadas por fusão a plasma e moldagem por injeção. Anais do Congresso Anual da ABM, Santos-SP, p. 2680-2689, 2008.

GONZALEZ, C. H. "Obtenção e Caracterização das Ligas B-CuSn e BCuZnSn com Efeito Memória de Forma". Dissertação de mestrado, João Pessoa, 1993, p.4 - 57.

GORYCZKA T., HUMBEECK J. VAN., Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering VOLUME 17, ISSUE 1-2, July-August, 2006.

GORYCZKA, T., KAROLUS M., OCHIN, P. MORAWIEC, H. Structure of melt spun Ni<sub>25</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>25</sub> ribbons studied by X-ray diffraction, J. Phys. IV France 11, 2001.

GORYCZKA, T., KAROLUS, M., OCHIN, P, MORAWIEC, H. J Phys IV 2001; 11:345.

GREER, A. L., "Confusion by design", Nature, 366, p. 303-304, 1993.

HANG, W.; INOUE, A. Formation and mechanical properties of Cu-based u-Zr-Ga bulk glassy alloys. Materials Transactions JIM, 45, 532, 2004.

HANLON, J.E.; BUTLER,S.R.; Wasilewsk,R.J., Trans. AIME 239, 1323, 1967.

HENDRICKS, C., Strip casting technology – A revolution in the steel industry, in: Metallurgical Plant and Technology International, vol. 18, no. 3, pp. 42-49, 1995.

HERLACH, D. M. *et al.* "Undercooled melts: science, technology and application", Proceedings of the European Symposium on the Utilisation of the International Space Station, Netherlands, p. 315-322, 1998.

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

HOMA, T. IN: FUNAKUBO H, editor. Shape memory materials. New York: Gordon and Breach Scientific Publishers; 1987. p.83.

HUMBEECK, J. V. Damping capacity of thermoelastic martensite in shapememory alloys. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 355, p. 58-64, 2003.

HZDR, Disponível em: [www.hzdr.com](http://www.hzdr.com), acesso em: 08-08-2014.

INCO-COPERNICUS project IC15-CT96-0704. Final report ,1999.

INOUE, A.; ZHANG, W. Formation and mechanical properties of Cu-Hf-Al bulk glassy alloys with a large supercooled liquid region of over 90 K. *Journal of Materials Research*, v. 18, n. 6, 1435, 2003.

INOUE, A.; ZHANG, W.; SAIDA, J. Synthesis and fundamental properties of cu-based bulk glassy alloys in binary and multi-component systems. *Materials Transactions JIM*, v. 45 n. 4, 1153, 2004.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. [www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=ligas-memoria-forma&id=010170101108](http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=ligas-memoria-forma&id=010170101108), acesso em 20 de Janeiro de 2013.

ISHIDA, A. et. al.; *Mater. Trans. JIM*, 36, 1349, 1995.

ISHIDA, A., in: MIYAZAKI, A., FU, Y.Q., HUAN, W.M. (Eds.), *Thin Film Shape Memory*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009, pp. 145–165.

ISHIDA, A., TAKEI, A., MIYAZAKI, S., *Thin Solid Films* 228, 210, 1993.

JANG, B.K.; KISHI, T.; Thermomechanical Response of TiNi Fiber-Impregnated CFRP Composites. *Materials Letters*, v. 59, pp. 2472 – 2475, 2005.

JIA, P. et al. A new Cu-Hf-Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility. *Scripta Materialia*, 54, 2165, 2006.

JOHNSON A.D., MARTYNOV V.V., *Proc. 2nd Int. Conf. Shape Memory Superelastic Technol.*, Pacific Grove, CA, pp. 149–154. 1997.



JONES, H., in R. E. Smallman and J. E. Harris (eds.), Vacancies 76, Metals Society, London, 1977, p. 175.

JONES, H., Mat. Sei. Engineering 65, p.145, 1984.

KANG, S.W.; LEE, Y.H.; LIM, Y.M.; NAM, J.M.; NAM, T.H.; KIM, Y.W. Scripta Mater. 59, 1186, 2008a.

KANG, SEOK-WON, LEE, YONG-HEE, LIM, YEON-MIN, NAM, JUNG-MIN, NAMA, TAE-HYUN, KIMB, YEON-WOOK. Relationship between grain size and martensitic transformation start temperature in a Ti–30Ni–20Cu alloy ribbon. Scripta Materialia, 59, p. 1186–1189, 2008.

KELTON, K. F. “Crystal nucleation in liquids and glasses” - Solid State Physics, 45, p.75, 1991.

KHALIL-ALLAFIA, J., AMIN-AHMADIB, B. The effect of chemical composition on enthalpy and entropy changes of martensitic transformations in binary NiTi shape memory alloys, Journal of Alloys and Compounds 487 (2009) 363–366.

KIM, YEON-WOOK; YUN, YOUNG-MOK; NAM, TAE-HYUN. Microstructures and shape memory characteristics of rapidly solidified Ti50Ni30Cu20 alloy ribbons, Materials Science and Engineering, A 438–440, p. 540–544, 2006.

KIMA, Y.; MALARRIA J.; ELGOYHEN C.; OCHIN P; PORTIER, R. Shape memory properties of Cu-based thin tapes obtained by rapid solidification. Materials Science and Engineering, A 438–440, 763–767, 2006a.

KIMA, Y.; YUN, Y.; NAM, T. The effect of the melt spinning processing parameters on the solidification structures in Ti–30 at.% Ni–20 at.% Cu shape memory alloys. Materials Science and Engineering, A. 438-440, p.545–548, 2006b.

KOLOMYTSEV, V., BABANLY, M., MUSIENKO, R., SEZONENKO, A., OCHIN, P., DEZELLUS, A., et al. J Phys IV, 2001, p.11-457.

KORNILOV I.I., KACHUR E.V., BELOUSOV, O.K. Investigações dilatométricas das transformações em composto TiNi. J. Fizika metallov i Metallovedenie (FFM) – Russia, 32-2: 420-422 (1971).

KRULEVITCH, P. et. al.; Journal of Microelectromechanical Systems, 5, 270, 1996.

KURZ, W.; FISHER, D.J. “Fundamentals of solidification”, Third Edition, Trans. Tech Publications, Switzerland, 1989.

LAGOUDAS, D. C.; BO, Z.; QIDWAI, M. A. “A unified thermodynamic constitutive model for SMA and finite element analysis of active metal matrix composites, Mechanics of Composite Materials and Structures” 3 (1996) 153–179.

LAGOUDAS, Dimitris C. (Ed.). Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications. Texas: Springer Science Business Media, 2008.

LEAL, A. S. C.; SILVA, S. M. L.; DE ARAÚJO, C. J. Comportamento termomecânico de compósitos ativos preparados com nanocompósitos epóxi/argila organofílica e fios de liga Ni-Ti com memória de forma, Polímeros vol.22 n.2, São Carlos, 2012, Epub Apr. 10, 2012

LEE, S.; WAYMAN, C.M. Grain refinement of Cu-Zn-Al shape memory alloys. Metallography, v.19, p. 401-419, 1986.

LI, C. et al. Dynamic crystallization process in a supercooled liquid region of Cu<sub>40</sub>Ti<sub>30</sub>Ni<sub>15</sub>Zr<sub>10</sub>Sn<sub>5</sub> amorphous alloy. Journal of Non-Crystalline Solids, 261 (2000) 108.

LIN, N.K.; WU, S.K. Martensitic transformation of grain-size mixed Ti<sub>51</sub>Ni<sub>49</sub> melt-spun ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, p.171–175, 2006.

LIN, X. H.; JOHNSON, W. L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 6514.

LINDQUIST, P.G, WAYMAN, C.M. *Proc MRS Int. Mtg. Adv Materials*, 1989;9:123.

LIU, YONG. “Mechanical and thermomechanical properties of a Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> melt spun ribbon”, *Materials Science and Engineering*, v. A354, p.286-291, 2003.

LOBODYUK, V.A., MCDYUCK, M.M. Characteristics of the martensitic transformation in the low-alloyed Ti-Ni alloys. *Metallurgical Physics and Advances Technologies* 16, p.493- 503, 1997.

LOJEN, G.; ANZEL, I.; KENEISL, A.; KRIZMAN, A.; UNTERWEGER, E.; KOSEC, B.; BIZJAK, M. Microstructure of Rapidly Solidified Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Ribbons, *Journal of Materials Processing Technology*, 162-163, p. 220-229, 2005.

MEHRABIA, K., BRUNCKOA, M., KNEISLA, A.C. Microstructure, mechanical and functional properties of NiTi-based shape memory ribbons, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 526 , Pages 45–52, 2012.

MELO, ADELAIDE COSTA DE et al. FABRICAÇÃO DE MOLAS BELLEVILLES COM MEMÓRIA DE FORMA POR FUSÃO A PLASMA E MOLDAGEM POR INJEÇÃO, IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de educação Tecnológica, Anais: IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de educação Tecnológica, Belém-PA, 2009.

MERCIER, O.; MELTON, K.N. *Met. Trans.* 10a, 38, 1979.

MERTMANN, M. e HORNBOKEN, E.; Grippers for the Micro Assembly Containing Shape Memory Actuators and Sensors; Colloque C5, Supplement au Journal de Physique; novembro 1997.

MOBERLY, W.J., MELTON, K.N. Ni-Ti-Cu shape memory alloys en Engineering aspects of shape memory alloys, Ed. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel y C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., p.46-57, 1990.

MOBERLY, W.J.; MELTON, K.N. In: Duerig TW, Melton NK, Stockel D, Wayman CM, editors. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. London: Butterworth-Heinemann; 1990. p. 46.

MORAWIEC, H.; STRÓZ, D.; CHROBAK, D. Effect of deformation and thermal treatment of NiTi alloy on transition sequence. Journal de Physique IV-C2, 205-210, 1995.

NAM T.H., SABURI T., KAWAMURA Y. AND SHIMIZU K. Shape memory characteristics associated with the  $B2 \leftrightarrow B19$  and  $B19 \leftrightarrow B19'$  transformations in a Ti-40Ni-10Cu (at%) alloy. Materials Transactions JIM 31, 262-269, 1990b.

NAM, T.H., SABURI T., KAWAMURA Y., SHIMIZU K., Mater. Trans. JIM 31, 262, 1990.

NAM, T.H., SABURI, T., SHIMIZU, K. Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys. Materials Transactions JIM 31 (11), 959-967, 1990a.

NAM, TAE-HYUM, *et al.* Microstructures and shape memory characteristics of Ti-25Ni-25Cu (at.%) alloy ribbons, Smart Mater Struct, 14, S239-2244, 2005.

NITINOL, Disponível em: [http://www.nitinol.com/media/files/material-properties-pdfs/sm495\\_wire\\_data%20%5BConverted%5D\\_v2.pdf](http://www.nitinol.com/media/files/material-properties-pdfs/sm495_wire_data%20%5BConverted%5D_v2.pdf). Acesso em: 10-08-2014.

NOGUEIRA, R. A., Estudo da segregação e da homogeneização na liga cu-50%ni: influência da deformação e da recristalização na homogeneização, 1995, Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear, São Paulo-SP.

NUÑEZ-MENDOZA, E.; LÓPEZ CUELLAR, E.; CASTRO, WALMAN B. ;LÓPEZ WALLE, B. Effect of the linear velocity during the melt spinning process on shape memory transformation of Ni-Ti ribbons. MRS Proceedings, v. 1373, p. imrc-1373-s4-19, 2012.

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

OTSUKA, K., WAYMAN, C.M., “Shape Memory Materials”, Edited by K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1998.

OTUBO, J. Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP –Campinas/SP. 1996, 212p.

OTUBO, J. et al. Scale up of Ni-Ti shape memory alloy production by EBM. Journal of Physique, IV France, v. 112, p.873-876, 2003.

PAIVA, A; SAVI, M. A.; PACHECO, P. M. C. L. “Modelos Constitutivos para Ligas com Memória de Forma”. In: CONGRESSO TEMÁTICO DE APLICAÇÕES DE DINÂMICA E CONTROLE DASOCIEDADE BRASILEIRA DE MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL (SBMAC), 2, 2003, São José dos Campos. Anais... São José dos Campos: 2003.

PERKINS, J. Shape Memory Behavior and Thermoelastic Martensitic Transformations, *Materials Science and Engineering*, 51, p. 181-192, 1981.

POND, R.B., U.S. Patent No. 2, 825, p. 108, 1958.

QIDWAI, M. A.; LAGOUDAS, D. C. "Numerical implementation of a shape memory alloy thermomechanical constitutive model using return mapping algorithms", *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 47 (2000) 1123–1168.

RIBEIRO, R. A. Estudo da cinética de cristalização de ligas metálicas amorfas a base de Fe-B-Si. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ. 2005. 86f.

RODRIGUES, LUIZ FERNANDO ALVES. Identificação da histerese térmica de atuadores de ligas com memória de forma usando redes neurais artificiais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2011. Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

RODRIGUES, LUIZ FERNANDO ALVES; TRAVASSOS, G. D.; VILAR, Z. T.; REIS, RÔMULO PIERRE B.; ARAÚJO, C. J. PARAFUSO SUPERELÁSTICO DE LIGA COM MEMÓRIA DE FORMA. In: VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM, 2012, São Luis - MA. Anais do CONEM 2012. Rio de Janeiro - RJ: ABCM, 2012. v. 1. p. 1-9, 2012.

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

SABURI, T.; KOMATSU, K.; NENNO, S; WATANABE, Y. *Less-Common Met.* v.118, p.217, 1986.

SABURI, T: Shape Memory Materials, (Cambridge University Press, Cambridge, 1998) pp. 49–96.

SACHDEVA, R.C.L. Ortodontia com temperatura de transformação variável. Copper Ni-Ti torna isto uma realidade. Clinical Impressions, v. 1, n.1, 1997.

SANTAMARTA, R.; SCHRYVERS, D; Mater. Trans. 44, 1760, 2003.

SANTAMARTA, RUBÉN; SCHRYVERS, DOMINIQUE. Microstructure of a Partially Crystallised Ti50Ni25Cu25 Melt-Spun Ribbon, Materials Transactions, Vol. 44, No. 9 (2003) pp. 1760 to 1767.

SATTO, C., LEDDA, A., POTAPOV, P., JANSSENS, J.F., SCHRYVERS, D. Phase transformations and precipitation in amorphous Ti50Ni25Cu25 ribbons. Intermetallics 9, p. 395-401, 2001.

SEKIGUCHI Y, FUNAMI K, FUNAKUBO T. Proc 32nd, Materials Society Annual Conf, 1983. p. 65.

SHAW, J . A.; KYRIAKIDES, S. Thermomechanical aspects of Ni-Ti. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 43 (8): pp. 1243-1281, 1995.

SHIMIZU, K.; TADAKI, T. Shape memory effect: mechanism. In: FUNAKUBO, H. p. 59, 1987.

SILVA, M. M., SILVA, N. J., GOMES, A. A. C., DE ARAUJO, C. J., SANTOS, M. A., Obtenção de uma liga Ti-Ni-Cu com memória de forma: comparações com a liga Ti-Ni equiatômica. Anais do Congresso Anual da ABM, Santos- SP, p. 810-2819, 2008.

SILVA, N. J. ; SILVA, J. A. ; REIS, R. P. B. ; SIMÕES, J. B. ; DE ARAÚJO, C. J. Manufacture and Electro-Thermomechanical Characterization of a SMA Copper-Based Cylindrical Connector. Materials Science Forum, v. 643, p. 29-35, 2010.

STOKLOSA, Z., RASEK, J., KWAPULINSKI, P., HANECZOK, G., BADURA, G. LELATKO, J. *Mat Sci Eng C*, 2003, p. 23-49.

TSUJI, K.; NOMURA, K. Evaluation and Effects of Ni-Ti-Cu alloy composition and heat treatment temperature after cold working on phase transformation characteristics *Journal of Materials Science* 27/ 2199-2204, 1992.

TURNBULL, D. - "Formation of crystal nuclei in liquid metals", *Journal Appl. Phys.*, 21, p. 1022, 1950.

VAN HUMBEECK, J., "Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 355, pp. 58-64, 2003.

VIANA, J.G., Melhoria de uma Máquina Eletromecânica e uso do Programa Computacional Labview para Testes em Materiais com Efeito Memória de Forma. Trabalho de Conclusão Curso (TCC) Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UFPG), Campina Grande-PB, 2008.

WAITZ, T., ANTRETTTER, T.; FISHER, F.D., SIMHA, N.K.; KARNTHALER, H.P., *J. Phys. Solids* 55, 419, 2007.

WAITZ, T.; KARNTHALER. H. P. Martensitic transformation of NiTi nanocrystals embedded in an amorphous matrix *Acta Mater.* 52 5461–9 [9], 2004.

WANG, F. E.; BUEHLER, W. J.; PICKART, S. J. (1965). "Crystal Structure and a Unique Martensitic Transition of TiNi". *Journal of Applied Physics* 36 (10): 3232–3239.

WANG, X. et al. Bulk amorphous Ni<sub>75-x</sub>Nb<sub>5</sub>MxP<sub>20-y</sub>By (M=Cr, Mo) alloys with large supercooling and high strength. *Materials Transactions JIM*, 40,1130, 1999.



WAYMAN, C. M.; Shape memory and Related Phenomena, Progress in Materials Science, v. 36, p. 203-224, 1992.

WEI, Z. G., SANDSTROM, R., MIYAZAKI S. J. Mater. Sci. 333763. 1998.

WEN-JUN, HE, *et al.* Martensitic transformation and mechanical properties of Ti-rich Ti-Ni-Cu melt-spun ribbon, Trans. Nonferrous Met. Soc, China, 19, 1464-1469, 2009.

WILLIAMS, E., SHAW, G., ELAHINIA, M., Control of an Automotive Shape Memory Alloy Mirror Actuator, Mechatronics, v.20, p.527–534, 2010.

WOLAA LEAF, Winter 2006, Volume VIII, Issue I, WOL Oral History Supplement. Site: [http://www.wolaa.org/files/Nitinol\\_Oral\\_History.pdf](http://www.wolaa.org/files/Nitinol_Oral_History.pdf), acesso em 10 de fevereiro de 2013.

XING, H.; KIM, H. Y.; MIYAZAKI S. Microstructures of Ti-48%Ni shape memory melt-spun ribbons. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, p. 1-16, 2006.

XU, D. *et al.* Formation and properties of new Ni-based amorphous alloys with critical casting thickness up to 5 mm. Acta Materialia, 52, 3493, 2004.

YANG, L. *et al.* Design of Cu<sub>8</sub>Zr<sub>5</sub>-based bulk metallic glasses. Applied Physics Letters, 88 241913, 2006.

YOON, S. H., YEO, D. J., “Experimental Investigation of Thermo-Mechanical Behaviors in Ni-Ti Shape Memory Alloy”. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, Vol.19, p. 283-289, 2008.

ZHANG, T. YAMAMOTO, T.; INOUE, A. Formation, thermal stability and mechanical properties of (Cu<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.1</sub>)<sub>100-x</sub>M<sub>x</sub> (M=Fe,Co,Ni) bulk glassy alloys. Materials Transactions JIM, 43, 3222, 2002.



This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.