

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

**INFLUÊNCIA DA SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA NAS TEMPERATURAS DE  
TRANSFORMAÇÃO DE LIGAS NI-TI COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA**

**George Carlos dos Santos Anselmo**

**Campina Grande  
Março/2010**

---

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

**INFLUÊNCIA DA SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA NAS TEMPERATURAS DE  
TRANSFORMAÇÃO DE LIGAS NI-TI COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA**

George Carlos dos Santos Anselmo

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

Orientador: Dr. Walman Benício Castro

Co-orientador: Dr. Carlos José de Araújo

Agência Financiadora: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e  
Tecnológico - CNPq

Campina Grande

Março/2010

---



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

A618i

2010

Anselmo, George Carlos dos Santos

Influência da solidificação rápida nas temperaturas de transformação de ligas NI-TI com efeito de memória de forma / George Carlos dos Santos Anselmo. - Campina Grande, 2010.

63f. : il. color.

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

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Walman Benício Castro, Prof. Dr. Carlos José de Araújo.

1. Ligas de Metais Nobres. 2. Ligas NI-TI. 3. Memória de Forma - Ligas. 4. Solidificação Rápida - Influência. I. Título.

CDU[669.21/.23].055(043)

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais Geraldo e Maria,  
aos meus irmãos Germano e Geormária,  
com muito carinho e amor,  
dedico este trabalho.

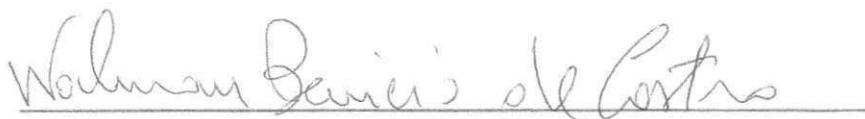
## **CURRICULUM VITAE**

- Engenheiro Agrícola pela UFCG (2006).

**Influência da Solidificação Rápida nas Temperaturas de Transformação  
de Ligas Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma**

**George Carlos dos Santos Anselmo**

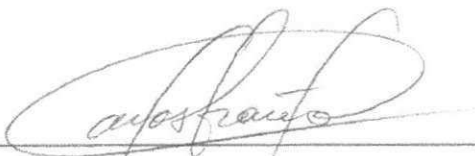
Dissertação Aprovada em 05/03/2010 pela banca examinadora constituída dos  
seguintes membros:



Dr. Walman Benício de Castro

Orientador

UAEM – UFCG



Dr. Carlos José de Araújo

Co-Orientador

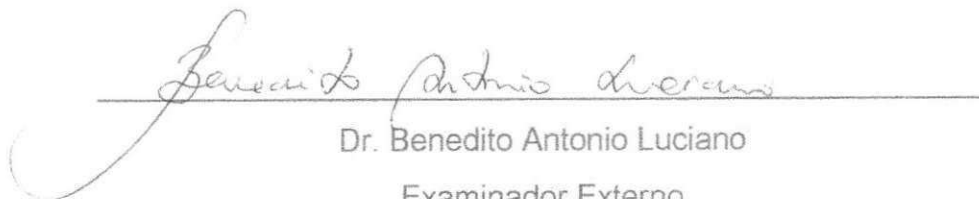
UAEM – UFCG



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

Examinadora Interna

UAEMa – UFCG



Dr. Benedito Antonio Luciano

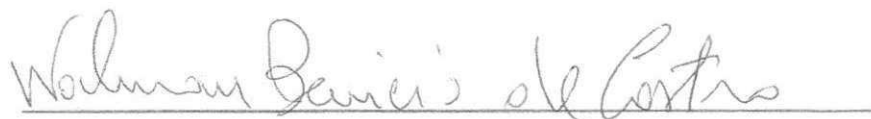
Examinador Externo

UAEE – UFCG

**Influência da Solidificação Rápida nas Temperaturas de Transformação  
de Ligas Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma**

**George Carlos dos Santos Anselmo**

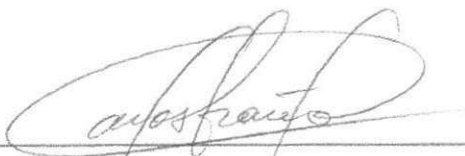
Dissertação Aprovada em 05/03/2010 pela banca examinadora constituída dos  
seguintes membros:



Dr. Walman Benício de Castro

Orientador

UAEM – UFCG



Dr. Carlos José de Araújo

Co-Orientador

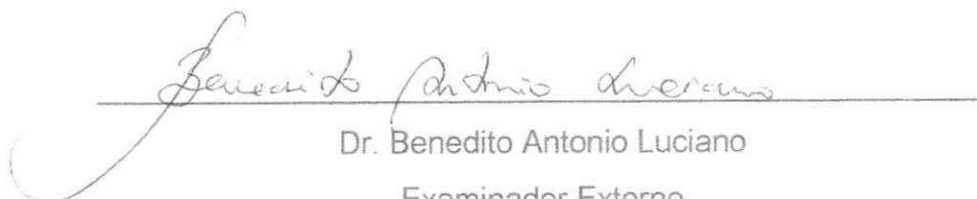
UAEM – UFCG



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

Examinadora Interna

UAEMa – UFCG



Dr. Benedito Antonio Luciano

Examinador Externo

UAEE – UFCG

## AGRADECIMENTOS

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

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

Aos meus pais Geraldo Anselmo e Maria Edite S. Anselmo, aos meus irmãos Germano e Geormária, a meu sobrinho Nickolas, 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 Walman Benício Castro pela orientação, o incentivo e a paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Professor Carlos José de Araújo pela co-orientação e por ceder o laboratório e equipamentos para a realização dos experimentos.

Agradeço aos professores do curso de pós-graduação em Engenharia de Materiais, como também a Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais da UFCG.

Ao DEM da UFPE, na pessoa do Prof. Dr Cezar Henrique Gonzalez que permitiu as análises de DSC.

Ao ITA, na pessoa do Prof. Dr. Jorge Otubo, pela doação das ligas NiTi.

Ao DEMA-UFSCAR, na pessoa do Prof. Dr. Claudio Kiminami, pela fabricação das fitas NiTi por *Melt Spinning*.

Aos colegas do LAMMEA/UAEM/UFCG pela ajuda e companheirismo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro no desenvolvimento desta pesquisa, através do projeto "casadinha" UFCG-ITA

À banca examinadora: Dra. Laura Hecker Carvalho e Dr. Benedito Antonio Luciano.

Muito obrigado.

## RESUMO

Investigar, produzir e desenvolver ligas à base de Ni-Ti com memória de forma (Shape Memory Effect - SME) com geometria de fitas utilizando uma técnica de resfriamento rápido (técnica de melt spinning), é o principal objetivo da nossa pesquisa. Porém, é muito difícil produzir fitas com espessuras muito finas a partir de ligas pré-deformadas à base de NiTi utilizando a técnica convencional, que é a de laminação, pois o trabalho vai ser árduo e o custo do processo se torna alto. Além disso, a tecnologia convencional por laminação de obtenção de fitas provoca diminuição do efeito de memória de forma das ligas. Observou-se que variando-se a velocidade da roda a espessura da fita diminuiu pela rápida extração de calor. Isso provocou uma diminuição do tamanho de grão das fitas pois a extração rápida de calor induz a um alto super-resfriamento. Com os tamanhos de grão menores as temperaturas de transformação das fitas e uma supressão da fase R foram observadas, pois o aumento do número de contornos de grão e os defeitos causados pela tensão residual, gerados pela rápida extração de calor advinda do processo de solidificação rápida, agem como barreiras para a transformação martensítica diminuindo as temperaturas de transformação.



## ABSTRACT

Ti–Ni alloys have been attracting attention by their high performance of shape memory effect and decrease of thermal and stress hysteresis in comparison with Ti–Ni binary alloys. However, rapidly solidified Ti–Ni alloy ribbons have been known to have the shape memory effect and superelasticity superior to the alloy ingots fabricated by conventional casting. This is ascribed to the microstructural changes introduced by a rapid solidification process. Generally there are four advantages of rapid solidification over the slower conventional solidification techniques. It is considered that all of these effects have been attempted to improve shape memory effects in the rapidly solidified ribbons. Solidification structures and shape memory characteristics of Ti–Ni alloys ribbons prepared by melt spinning. The increase of the of the wheel velocity from 30 to 50 m/s results in a decrease of the ribbon thickness. When the ribbon is produced at a higher wheel velocity in melt spinning, the degree of supercooling becomes high because of its thinner thickness. The grain boundaries and defects can act as barriers to the martensitic transformation as a result of extra energy required during transformation. Thus fine-grain ribbons which have lots of grain boundaries would be expected to have lower transformation temperatures.

## PUBLICAÇÕES

### Artigos Publicados:

- ANSELMO, G. C. S.; CASTRO W. B.; ARAÚJO, C.J. Influence of rapid solidified of Ni-49%at.Ti shape memory alloy. In: 1st BRASILIAN SYMPOSIUM ON FUNCTIONAL AND STRUCTURAL MATERIALS, 19 a 21 de agosto de 2009, João Pessoa-PB.

### Artigos Aceitos:

- ANSELMO, G. C. S.; CASTRO W. B.; ARAÚJO, C.J.; REIS, R.P. Influência da solidificação rápida nas temperaturas de transformação em fitas NiTi obtidas por *melt spinning*. In: VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brasil.

## SUMÁRIO

	Pag.
AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	ii
ABSTRACT .....	iii
PUBLICAÇÕES .....	iv
SUMÁRIO .....	v
ÍNDICE DE TABELAS .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	x
1. INTRODUÇÃO e OBJETIVOS .....	3
1.1. Objetivo geral .....	3
1.2. Objetivos específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Introdução.....	4
2.2. Ligas NiTi.....	8
2.3. Produção das ligas NiTi.....	10
2.4. Solidificação rápida de ligas com memória de forma.....	11
2.5. Transformações martensíticas.....	18
2.6. Transformações martensíticas das ligas de NiTi EMF.....	19
2.7. O efeito memória de forma.....	19
2.7.1. Efeito memória de forma simples.....	19
2.7.2. Efeito memória de forma Reversível.....	20
2.7.3. Comportamento superelástico.....	20
2.8. Aplicação das ligas com efeito de memória de forma (EMF).....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
3.1. Produção da liga NiTi.....	27
3.2. Fabricação das fitas NiTi por solidificação rápida.....	27
3.3. Preparação metalográfica e microscopia ótica.....	30
3.4. Análise de resistência elétrica em função da temperatura.....	31
3.5. Análise calorimétrica.....	34

3.6. Caracterização microestrutural – DRX.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1. Influência da velocidade de rotação da roda na espessura da fita.....	40
4.2. Influência da velocidade de rotação da roda na microestrutura.....	40
4.3. Influência do tamanho de grão nas temperaturas de transformação...	41
4.4. Influência da rápida extração de calor na estrutura de solidificação....	43
5. CONCLUSÕES .....	49
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	53
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 1 - Algumas ligas que apresentam o efeito de memória de forma	5
Tabela 2 - Propriedades das ligas NiTi com memória de forma	9
Tabela 3 - Taxas de resfriamento e tamanho de grãos associados com vários processos de solidificação	15
Tabela 4 - Parâmetros de produção de ligas já desenvolvidas e de ligas em desenvolvimento	18
Tabela 5 - Composição e temperaturas de transformação no lingote VIM40 e VIM 47	29
Tabela 6. Valores das temperaturas de transformação.	46

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Representação esquemática da curva típica de transformação numa LMF. Fonte: Gonzalez, 1993.	7
Figura 2: Fluxograma do processo de solidificação rápida mostrando a formação das várias microestruturas com o aumento do super-resfriamento. Fonte: (Castro et al, 2001).	13
Figura 3. Representação esquemática do processo <i>Melt Spinning</i> .	16
Figura 4. Estrutura monoclinica da martensita em ligas Ni-Ti equiatômica $a=2,889\text{\AA}$ ; $b=4,120\text{\AA}$ ; $c=4,622\text{\AA}$ ; $\beta=96,8^\circ$ .	20
Figura 5. Caminhos de transformação para ligas à base de NiTi (Otsuka & Ren, 2005).	21
Figura 6. Diagrama de fases da liga NiTi. Fonte: (Massalski, 1990).	22
Figura 7. Representação das temperaturas de transformação martensíticas termoelásticas de estruturas cristalinas das fases austenítica e martensítica.	23
Figura 8. Barras de Ni intercaladas com tiras de Ti dentro da caixa de Ti (a), conjunto foi fechado formando uma caixa retangular e consolidado com solda TIG (b).	28
Figura 9. Lingotes de NiTi com fabricados por VIM no ITA.	29
Figura 10. Temperatura de transformação martensítica ( $M_p$ ) em função da composição de Níquel (Rigo et al, 2006).	30
Figura 11. Equipamento de <i>Melt Spinning</i> do DEMA/UFSCAR.	31
Figura 12. Fitas de NiTi - VIM 47 (a) e VIM 40 (b) embutidas no sentido longitudinal da espessura.	32
Figura 13. Fitas NiTi - VIM 40 (a) e VIM 47 (b), com colagem no sentido longitudinal da largura.	32
Figura 14. Máquina politriz, modelo Arapol E, fabricante Arotec.	33
Figura 15. Microscópio Olympus modelo BX51.	33
Figura 16. Esquema ilustrativo do efeito Peltier.	34
Figura 17. Ilustração esquemática do SMRT-plus. Fonte: Reis (2007).	35

Figura 18. Plataforma de medição da resistência elétrica em função da 35 temperatura em amostras de NiTi com EMF (SMRT-plus).	
Figura 19. Programa de comando e aquisição de dados utilizado do 36 SMRT-Plus.	
Figura 20. Máquina de micro soldagem T <sub>g</sub> K.	37
Figura 21. Amostras de fitas Ni-Ti (VIM40 e VIM47) soldadas em 37 eletrodos de aço.	
Figura 22. Calorímetro Diferencial de Varredura, modelo 823e marca, 38 fabricante Mettler Toledo.	
Figura 23. Esquema de difração de raios X. No detalhe a interação do 39 feixe com a amostra de forma construtiva (Lei de Bragg).	
Figura 24. Relação entre a espessura da fita e a velocidade de rotação 40 do <i>melting spinning</i> para as fitas da liga VIM 40 e VIM 47.	
Figura 25. Microscopia ótica da fitas da liga VIM 40 na velocidade de: a) 42 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.	
Figura 26. Microscopia ótica da fitas da liga VIM 47 na velocidade de: 42 a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.	
Figura 27. Curvas de DSC da liga VIM40 para as fitas obtidas com 45 velocidades da roda de: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.	
Figura 28. Curvas de DSC da liga VIM47 para as fitas obtidas com 45 velocidades da roda de: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.	
Figura 29. Curvas de resistência elétrica para as fitas da liga VIM40 48 fabricadas nas seguintes velocidades de rotação: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.	
Figura 30. Curvas de resistência elétrica para as fitas da liga VIM47 49 fabricadas nas seguintes velocidades de rotação: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.	
Figura 31. Padrão de DRX de fitas da liga VIM40 fabricadas 51 nas seguintes velocidades de rotação: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.	
Figura 32. Padrão de DRX de fitas da liga VIM47 fabricadas 53 nas seguintes velocidades de rotação: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.	

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

### ABREVIATURAS

- $A_f$  - temperatura final de transformação austenítica  
 $A_i$  - temperatura inicial de transformação austenítica  
 $A_p$  - temperatura pico da transformação austenítica  
CCC - cúbica de corpo centrado  
CFC - cúbica de face centrada  
CCT - Centro de Ciências e Tecnologia  
DEMA - Departamento de Engenharia de Materiais  
DSC - *Differential Scanning Calorimeter*  
EMF - efeito de memória de forma  
ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica  
 $M_i$  - 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  
MRS - Metais e Ligas Solidificados Rapidamente  
MIT - Martensita Induzida por Tensão  
NiTi - Níquel-Titânio  
ppm - parte por milhão  
SMF - *Shape Memory Effect*  
SMRT – Sistema de Medição da Resistência Elétrica em função da Temperatura  
T - histerese de transformação  
VIM - *Vaccum Induction Melting*  
XRD - *X Ray Diffraction*  
%wt - percentual em peso  
%at – percentual atômico  
EMFS - Efeito Memória de Forma Simples



EMFR - efeito memória de forma reversível

SMRT-plus – sistema de medição da resistência em função da temperatura

VIM40 - lingote de NiTi com 49,42%at.Ni

VIM47- lingote de NiTi 49,93%at.Ni

## 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 - micronmetro

K/s - Kelvin por segundos

O - oxigênio

Au-Cd - ouro-cadmio

Cu-Zn - cobre - zinco

α - alfa

µ - micron

K - kelvin

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais inteligentes são aqueles capazes de reagirem a alterações do meio que os envolve. Dentre estes materiais estão as ligas com Efeito de Memória de Forma (EMF), que são metais que quando submetidas a uma deformação plástica possuem a capacidade de retornar à sua forma original depois de um aquecimento subsequente. Se a recuperação de forma for impedida, de alguma maneira, forças elevadas podem ser geradas, através do Efeito de Memória de Forma (EMF). Estas características de geração de força, sensibilidade térmica e atuação termomecânica, promovem o potencial de desenvolvimento de vários dispositivos e equipamentos avançados.

De acordo com Miyazaki & Otsuka (1989), as primeiras ligas com EMF foram desenvolvidas na década de 50 em AuCd (1951) e In-Tl (1953). Posteriormente, foram desenvolvidas as ligas de NiTi (Jackson et al, 1972) e ligas a base de cobre. Mais recentemente, foi verificado também que ligas a base de ferro como Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Mn-Si (Maki, 1989) e ligas inoxidáveis como as desenvolvidas por Otubo (1994), apresentavam o fenômeno do EMF. Na maioria das ligas não ferrosas, o EMF está associado à transformação martensítica termoelástica, cuja característica principal é apresentar pequena histerese de transformação,  $A_s - M_s$ , onde  $M_s$ , é a temperatura de início da transformação martensítica no resfriamento e  $A_s$  é a temperatura de início da reversão da martensita em austenita no aquecimento. Essa martensita pode também ser reorientada por força externa (tração, compressão, dobramento, etc.) resultando como consequência uma deformação. A recuperação dessa deformação pseudoelástica com o aquecimento é o que se denomina EMF. Pesquisas afirmam que ligas NiTi EMF foram descobertas em 1960 por Buehler e Wang, quando procuravam por uma liga para uso naval que conferisse vantagens tais como: não ser magnética, resistente aos meios com cloretos principalmente à água do mar. Esta descoberta aconteceu no Laboratório Naval em Silver Spring, Maryland. Por isso, a liga metálica NiTi com composições ao redor da composição equiatômica é denominada "NITINOL", é uma sigla derivada de Ni= níquel, Ti=

titanium, N= navy, O= ordenance, L= laboratory . Estas ligas podem ser aplicadas em diversas áreas tais como: naval, aeronáutica, nuclear, automobilística, de utilidades domésticas, robótica e também na medicina e odontologia. São ligas com ótima resistência à fadiga e à corrosão e altamente biocompatíveis, favorecendo seu uso em aplicações médicas. A faixa de temperatura na qual ocorre a recuperação de forma pode variar de -50°C até 110°C, dependendo principalmente da composição química da liga. No entanto é uma liga bastante difícil de ser elaborada devido a facilidade de contaminação por carbono e oxigênio.

O processo de produção de lingotes NiTi é ainda um grande problema devido principalmente à contaminações por carbono e oxigênio que tornam a liga frágil e alteram as temperaturas de transformação. O primeiro método desenvolvido para produção das ligas NiTi foi via fusão em forno de indução a vácuo (VIM - *Vacuum Induction Melting*), em que se utilizam cadinho e lingoteira de grafita especial. Essa grafita é a responsável pela contaminação pelo carbono que reage tanto com o níquel quanto com o titânio. A contaminação por oxigênio é devido à pressão não tão elevada (da ordem de 10 Pa) dentro da câmara de fusão Rigo (2002).

As ligas de NiTi possuem restrições quanto a impurezas como oxigênio, carbono e nitrogênio, visto que as temperaturas de transformação de fase são muito sensíveis estas impurezas. Por exemplo, a presença de 1,0% de oxigênio pode reduzir a temperatura de transformação martensítica e criar uma fase com fragilidade aparente (Bram, 2002).

Existem várias vantagens da aplicação de solidificação rápida em ligas com efeito de memória de forma, quais sejam: facilidade de formar fases metaestáveis, diminuição brusca do problema de segregação, aumento da solubilidade sólida, refino da microestrutura, possibilidade de obtenção de metais vítreos ou quase-cristalinos e fabricação de fitas finas para aplicações específicas das ligas como micro sensores e/ou micro atuadores.

Técnicas de solidificação rápida, como a sinterização por combustão e síntese por choque, tem sido utilizadas para obter ligas de NiTi partindo de pós elementares. No entanto, estes métodos têm apresentado uma porosidade

substancial e alguns problemas com controle dimensional das peças. Alguns pesquisadores reportam que utilizam o pó de NiTi pré-ligado seguido do método de compressão isostática a quente (Mcneese, 2000).

Um dos processos que utiliza o princípio da extração rápida de calor é o *Melt Spinning*. Nesse processo, um jato de metal líquido fundido é lançado sob pressão sob um volante girando a uma alta velocidade. Obtêm-se assim fitas metálicas com espessura variando diretamente com a pressão de lançamento do metal e inversamente com a velocidade do volante. A fita possui estrutura que pode variar de quase-cristalina a amorfa, além de uma espessura que é difícil de ser obtida pelo método convencional (laminação). Metais com esta estrutura possuem características bem particulares tais como: grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregação, fases metaestáveis e amorfas.

### **1.1. Objetivo geral**

O objetivo geral do presente trabalho foi a produção e caracterização de ligas avançadas à base de NiTi com efeito memória de forma na geometria de fitas finas, utilizando o processo de solidificação rápida (*Melt Spinning*).

### **1.2. Objetivos específicos**

Em termos específicos, o trabalho visa:

1. Obter ligas à base de Ni-Ti processadas através da técnica convencional de fusão em forno de indução a vácuo (*Vacuum Induction Melting – VIM*);
2. Realizar o processamento das ligas à base de Ni-Ti com memória de forma através da técnica de *Melt Spinning*, variando a velocidade do volante de cobre;
3. Caracterizar as propriedades físicas e microestruturais das fitas obtidas pelo processo de solidificação rápida.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Introdução**

Os primeiros passos no sentido da descoberta do efeito de memória de forma foram dados em 1932. Nessa época foi constatada a reversibilidade da transformação martensítica numa liga AuCd por observação metalográfica e através do registro da variação da resistividade elétrica. Em 1938 foi observado, numa liga de CuZn, a formação e o desaparecimento de agulhas de martensita, reduzindo e aumentando a temperatura, respectivamente. O efeito de memória de forma propriamente dito foi posto em evidência em 1949 e, depois, também por Chang & Read (1951) numa barra de AuCd. Contudo, apenas em 1962, quando Buehler et al, 1960, descobriram o efeito de memória de forma numa liga equiatômica de NiTi, é que a investigação, tanto dos aspectos metalúrgicos, quanto relativamente às potenciais aplicações práticas, começou a despertar interesse. No espaço de 10 anos surgiram no mercado uma grande variedade de produtos comerciais e o estudo do efeito de memória de forma foi intensificado. Neste momento assiste-se a uma intensificação destes estudos ao mesmo tempo em que novos produtos entram no mercado todos os anos. À medida que o efeito de memória de forma foi sendo melhor compreendido, uma grande diversidade de outras ligas manifestando este tipo de comportamento foi sendo investigada. Na Tabela 1 são apresentadas algumas ligas com suas respectivas composições que podem apresentar fenômenos de memória de forma.

Tabela 1. Algumas ligas que apresentam o efeito de memória de forma. Fonte: Fernandes (2006).

Ligas	Composição	Gama de temperaturas de transformação	Histerese de transformação
Ag-Cd	44-49 at.% Cd	-190 to -50	≈15
Au-Cd	46.5/50 at.%Cd	30 to 100	≈15
Cu-Al-Ni	12-14.5 wt% Al 3-4.5 wt% Ni 3-4.5 wt% Ni	-140 to 100	≈35
Cu-Sn	≈15 at.% Sn	-120 to 30	
Cu-Zn	38.5-41.5 wt% Zn	-180 to -10	≈10
Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al)	a few wt% of X	-180 to 200	≈10
In-Ti	18/23 at.% Ti	60 to 100	≈4
Ni-Al	36-38 at.% Al	-180 to 100	≈10
Ni-Ti	49-51 at.% Ni	-50 to 110	≈30
Fe-Pt	≈25 at.% Pt	≈-130	≈4
Mn-Cu	5-35 at.% Cu	-250 to 180	≈25
Fe-Mn-Si	32 wt% Mn, 6 wt% Si	-200 to 150	≈100

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 com ordem a largas distâncias. Segundo Otubo (1996), na transformação martensítica termoelástica, a interface austenita-martensita é móvel e ao ser aquecida, 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. A caracterização das ligas com memória de forma pode ser realizada por meio da determinação das temperaturas críticas de transformação. Estas temperaturas podem ser verificadas na Figura 1, que apresenta uma curva típica de transformação numa LMF. Grande parte dessas

transformações ocorre sobre uma relativamente estreita faixa de temperatura, porém o início e o término da transformação durante o aquecimento e o resfriamento se estendem sobre um intervalo de temperatura maior e que depende dos elementos de liga, tratamentos térmicos e outros fatores. 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  $5^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$  que varia com a composição química e o tipo de estrutura cristalina das ligas (Duerig et al, 1990).

Na Figura 1 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 ( $H_t = A_{50} - M_{50}$ );

$e_c$ : Amplitude térmica de resfriamento ( $e_c = M_f - M_s$ );

$e_h$ : Amplitude térmica de aquecimento ( $e_h = A_f - A_s$ ).

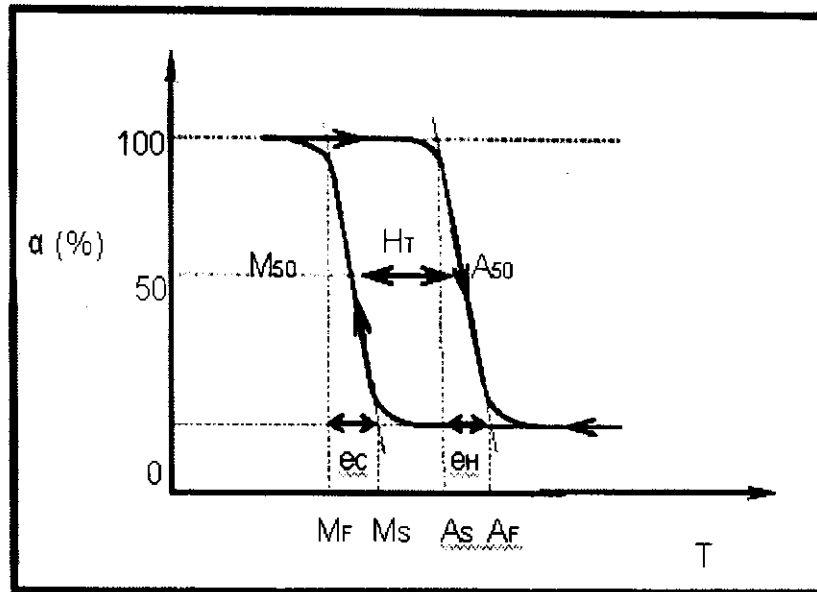


Figura 1. Representação esquemática da curva típica de transformação numa LMF. Fonte: Gonzalez (1993).

As transformações martensíticas modificam as características físicas dos materiais, devido à mudança de fases e a reorientação das agulhas de martensita. Dentre as principais características encontradas na fase martensítica temos:

- A composição química de ambas as fases é a mesma;
- As transformações martensíticas ocorrem por um mecanismo de cisalhamento entre átomos;
- As transformações de martensita para austenita, conhecida também como transformação reversa;
- As amostras apresentam irregularidades macroscópicas conhecidas como relevo de superfície. Estas distorções são provocadas pela natureza cisalhante da transformação. A mudança de forma é considerada como uma inclinação da superfície livre, de maneira a minimizar a energia da deformação.
- Durante o aquecimento das amostras das LMF, se a temperatura for mantida fixa entre as temperaturas  $A_s$  e  $A_f$ , a transformação fica estabilizada até que ocorra novamente o aumento da temperatura. Este



fato também pode ser observado no resfriamento, quando a temperatura é mantida fixa entre as temperaturas críticas de transformação  $M_s$  e  $M_f$  (Gonzalez ,1993).

## 2.2. Ligas NiTi

As ligas com memória de forma de da família NiTi são as ligas mais bem sucedidas hoje porque combinam boas propriedades funcionais tais como força mecânica elevada, boa resistência a corrosão e boas propriedades elétricas (Saburi ,1998; Otsuka et al, 1999).

As ligas Ni-Ti já são objeto de exploração comercial. A base das ligas NiTi com memória de forma é o composto intermetálico equiatômico NiTi. Este composto intermetálico apresenta uma solubilidade moderada do Ni e do Ti, assim como de outros elementos metálicos, além de apresentar uma ductilidade comparável à de outras ligas metálicas. Esta boa solubilidade permite a modificação significativa tanto das suas propriedades mecânicas como das temperaturas de transformação. É comum estas ligas conterem enriquecimento por Ni que pode atingir cerca de 1%. O Fe e o Cr também são frequentemente adicionados (para reduzir as temperaturas de transformação), bem como o Cu (para reduzir a histerese de transformação e diminuir a tensão de orientação da martensita).

Ligas de NiTi apresentam os melhores resultados dentre as ligas com EMF, com recuperação de forma em torno de 8%, em temperaturas variando de -50°C a 110 °C (Stoeckel, 1989).

A presença de contaminantes nas ligas NiTi como o oxigênio e carbono, pode também alterar as temperaturas de transformação e degradar as propriedades mecânicas, o que faz com que seja desejável minimizar presença destes elementos.

As principais propriedades físicas do sistema binário NiTi e algumas das suas características mecânicas no estado recozido constam da Tabela 2. Nota-se que o intervalo de transformação da liga NiTi equiatômica está entre os valores de -200 °C a 110°C. O encruamento por deformação à frio (até 50% de

redução, em muitos casos), além de um tratamento térmico adequado, pode conduzir a uma maior facilidade de deformação da martensita, ao mesmo tempo que a austenita apresenta uma maior resistência. Tratamentos termomecânicos adequados podem também viabilizar a manifestação do efeito de memória de forma duplo. Um dos maiores desafios neste sistema de ligas consiste em desenvolver procedimentos de tratamento mais adequados para a obtenção das características pretendidas.

Devido à elevada reatividade do Ti, a fusão destas ligas tem que ser feita sob vácuo ou em atmosfera inerte, sendo para isso utilizadas comercialmente técnicas como a fusão por arco de plasma, por feixe de elétrons ou por indução sob vácuo. Os lingotes obtidos são depois deformados à quente por forjamento, laminação ou extrusão. A trefilagem é normalmente utilizada para produzir arames com dimensões que podem chegar até 0,05 mm, estes apresentando excelentes características de superfície. A usinagem de ligas de NiTi é geralmente difícil, exigindo ferramentas e procedimentos especiais.

Tabela 2 - Propriedades das ligas Ni-Ti com memória de forma. Fonte: Fernandes (2006).

<b>Propriedades térmicas</b>	
Ponto de fusão (°C)	-- 1300
Densidade (g . cm <sup>-3</sup> )	6.45
Resistividade ( $\mu\Omega . Cm$ )	
Austenite	100
Martensite	78
Condutividade eléctrica ( W / m . K )	
Austenite	18
Martensite	8.5
Capacidade calorífica ( J / kg . K )	400
<b>Propriedades mecânicas</b>	
Módulo de Young ( GPa ) (°)	
Austenite	-- 80
Martensite	25 a 40
Tensão de cedência ( MPa )	
Austenite	195 a 690
Martensite	70 a 140
UTS ( MPa )	895
<b>Propriedades características do efeito de memória de forma</b>	
Temperaturas de transformação ( °C )	-200 a 210
Deformação recuperável	8.5
Histerese ( °C )	15 a 25
Resistência à corrosão	Excelente. Semelhante a dos aços inox da série AISI 300

### 2.3. Produção das ligas Ni-Ti

Muito embora as ligas com EMF de NiTi sejam conhecidas desde os anos 70, a literatura relacionada ao processo de produção é muito escassa em comparação à de caracterização e principalmente ao fenômeno de transformação martensítica, devido às dificuldades para produção. Existem muito poucos produtores de ligas NiTi em todo mundo. No Brasil são poucos os grupos de pesquisa trabalhando em liga com EMF de NiTi, (Koshimizu & Yamamoto, 1992). Há muitas maneiras em que as ligas de NiTi podem ser produzidas. No entanto, comercialmente, o processo de fusão por indução a vácuo vem sendo mais utilizado (Drennen et al, 1968).

O Brasil ainda não produz essa liga em escala comercial, principalmente devido a dificuldades tanto em termos de elaboração como em termos de

processamento termomecânico. Tais dificuldades referem-se principalmente à contaminação por carbono e oxigênio que torna a liga frágil e alteram as suas temperaturas de transformações de fase.

Pesquisas desenvolvidos pela equipe do professor Carlos José de Araújo da UFCG, mostram a viabilidade da técnica PSPP na produção de ligas NiTi, como também a fabricação de dispositivos à base de ligas com efeito de memória de forma (Silva et al, 2006).

O primeiro método desenvolvido para produção da liga NiTi foi via fusão em forno de indução a vácuo (VIM - *Vacuum Induction Melting*, este processo usa cadinhos de lingoteiras de grafita. A contaminação pelo carbono vem do cadinho de grafita, que reage com o níquel e o titânio (Rigo et al, 2005). O uso de outros tipos de cadinho como o MgO e a alumina pode provocar a contaminação por oxigênio (Otubo et al, 2008). A contaminação por oxigênio pode advir também devido ao oxigênio residual no interior do forno, cuja pressão interna da câmara de fusão é da ordem de 10 Pa.

O material do cadinho recomendado para o processo VIM é a grafita e para tal, a contaminação de oxigênio é desprezível, embora a de carbono deva ser considerada. A concentração de carbono na liga NiTi fundida depende largamente da temperatura de fusão. Se a temperatura de fusão exceder 1723 K, o uso de um cadinho de grafite é impraticável. Felizmente, o ponto de fusão da liga NiTi estequiométrica está em torno de 1510 K, sendo assim, o procedimento de fundição pode ser executado com cadinho de grafite. A concentração de carbono no lingote preparado sob operação pertinente fica em torno de 200 a 500ppm. Para baixas concentrações de carbono na liga NiTi, as características de memória de forma da liga não são afetadas (Suzuki, 1998).

No Brasil, o grupo do professor Jorge Otubo vem trabalhando no processamento de ligas com EMF de NiTi desde 1997 utilizando dois processos, o EBM (*Electron Beam Melting* – fusão por feixe de elétrons) e o VIM (*Vacuum Induction Melting* – fusão por indução a vácuo) numa tentativa de produção de lingotes em escala piloto.

## **2.4. Solidificação rápida de ligas com memória de forma**

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, 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, 1983).

A solidificação de um líquido requer super-resfriamentos abaixo da temperatura de fusão da liga. Isto porque, a nucleação e o crescimento da fase sólida necessita de uma força motriz termodinâmica que é gerada a partir de um excesso de energia livre do fundido super-resfriado (Kurz, 1989). A solidificação próximo do equilíbrio requer níveis de super-resfriamentos baixos para que a nucleação seja ativada termicamente e a interface sólido-líquido avance. 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. Na Figura 2 são apresentados resumidamente a consequência microestrutural da solidificação rápida. A solidificação rápida pode levar o fundido solidificar em vários estados metaestáveis (Assadi et al, 1998; Greer, 1993).

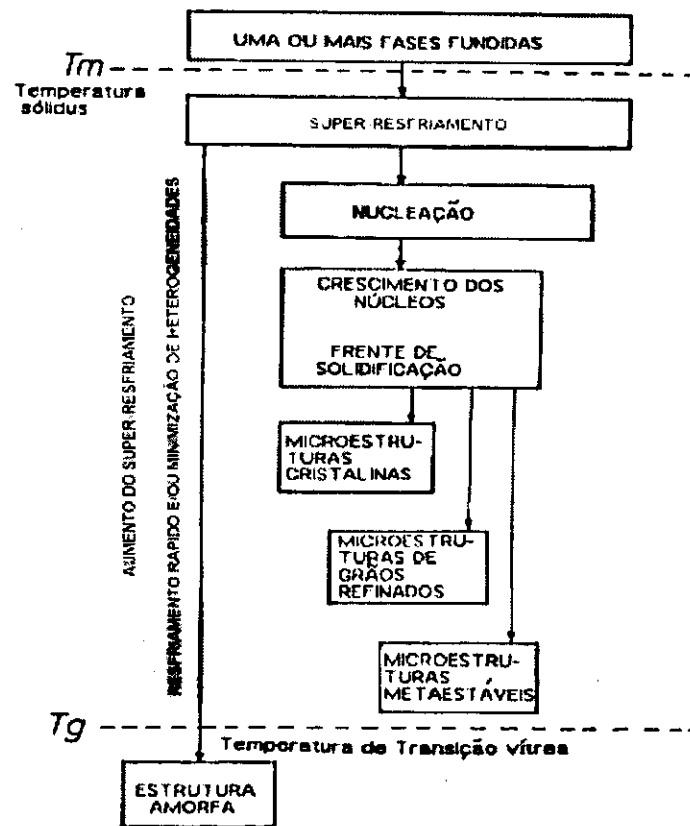


Figura 2: Fluxograma do processo de solidificação rápida mostrando a formação das várias microestruturas com o aumento do super-resfriamento.

Fonte: (Castro et al, 2001).

Conforme mencionado anteriormente a solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico tais como grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas (Castro et al, 2001). Alguns produtos de metais e ligas solidificados rapidamente já estão no mercado sendo comercializados e aplicados frequentemente, sem que o usuário tenha conhecimento disso, e numerosos outros estão sendo desenvolvidas e transferidos para a indústria para exploração comercial. Metais vítreos, produzidos por solidificação rápida, vem sendo empregados em dispositivos elétricos e magnéticos, que vem sendo estudados desde os anos 60 (Duwez , 1981).

Enquanto os métodos de solidificação tradicionais impõe ao metal taxas de resfriamento durante a solidificação na faixa de  $10^{-6}$  à  $10^2$  K/s, nos métodos

de altas taxas de extração de calor a faixa é de  $10^3$  à  $10^9$  K/s, como apresentado na Tabela 3.

Há várias técnicas reportadas na literatura para se obter solidificação rápida, as quais podem ser basicamente agrupadas em duas categorias:

- a) Extração rápida de calor;
- b) Imposição de altos níveis de super-resfriamento ao metal pela eliminação ou minimização de sítios catalíticos para a nucleação heterogênea.

Um dos processos que utiliza o princípio da extração rápida de calor é o *Melt Spinning*. Nesse processo, um jato de metal líquido fundido é lançado sob pressão sobre um volante girando a uma alta velocidade. Ao chocar-se com o volante, que atua como substrato, o jato de metal líquido cria uma bolsa. Essa bolsa, que é gerada pela projeção contínua de metal líquido, serve de reservatório por onde emerge uma fita de metal que, após ser solidificada rapidamente, é lançada fora do volante através da força centrífuga. A espessura da fita varia diretamente com a pressão de lançamento do metal e inversamente com a velocidade do volante.

Tabela 3. Taxas de resfriamento e tamanho de grãos associados com vários processos de solidificação.

			Características do Sólido	
Taxa de resfriamento	Designação	Processos e Produtos	Espessura Limite	Tamanho de Grão
<b>A. PROCESSOS NORMAIS DE SOLIDIFICAÇÃO</b>				
$10^{-9} - 10^{-6}$	Muito Baixa	Lingotes e grandes peças fundidas em areia	6 m	0,5-5,0mm
$10^{-6} - 10^0$	Baixa	Lingotes e peças normais	0,2 - 6 m	50-500 $\mu$ m
$10^0 - 10^2$	Média	Fitas finas, fundição em matriz e atomização normal	6 - 20 mm	5 - 50 $\mu$ m
<b>B. PROCESSOS DE SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA</b>				
$10^3 - 10^6$	Alta	Atomização de pós finos, Extrusão e extração de metal líquido	200 - 6000 $\mu$ m	0,5 - 5,0 $\mu$ m
$10^6 - 10^9$	Ultra-alta	<i>Melt Spinning</i> , Deposição por Spray	6 - 200 $\mu$ m	0,05-0,5 $\mu$ m



Na Figura 3 é visto esquematicamente o processo *Melt Spinning*. Os parâmetros operacionais para a obtenção das fitas são controladas no processo *Melt Spinning* através das seguintes variáveis:

- a) pressão de ejeção do metal líquido fundido;
- b) ângulo de injeção do metal líquido fundido;
- c) velocidade do volante;
- d) diâmetro do furo do bocal do cadinho.

O processo *Melt Spinning* apresenta altas taxas de resfriamento, da ordem de  $10^5$  a  $10^9$  K/s.

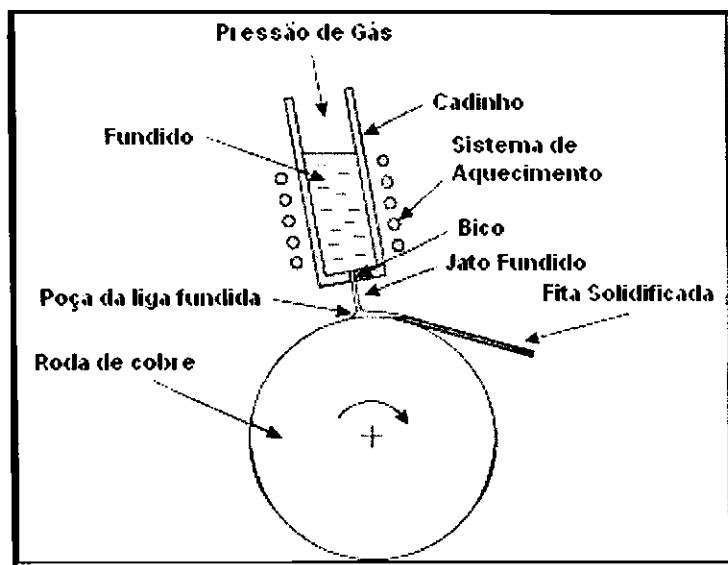


Figura 3. Representação esquemática do processo *Melt Spinning*.

A formação de uma estrutura amorfa, a partir de um líquido, está intrinsecamente ligada à taxa de resfriamento imposta. A mínima taxa de resfriamento necessária para que isso ocorra é chamada de taxa crítica de resfriamento e varia de acordo com o material, dependendo de suas características químicas e termodinâmicas. Em qualquer processo de solidificação, contudo, a taxa crítica de resfriamento é aquela mínima necessária para que a cristalização seja evitada e o líquido permaneça num estado super-resfriado até alcançar uma viscosidade elevada e suficiente para

que nenhuma força externa seja capaz de fazê-lo fluir em tempos de observações usuais. Nesse ponto, então, o material é como um sólido amorfo (Mariano, et al, 2004).

Alguns trabalhos da literatura têm utilizado resfriamento rápido para obter ligas com efeito de memória de forma em forma de fitas, como é verificado no trabalho de Pinto et al em 2006, onde se obteve resultados que mostraram a formação de uma matriz amorfa e fases cristalinas nas fitas solidificadas rapidamente. Inoue et al em 1994, reportaram que novas ligas amorfas com uma larga faixa de região de líquido super-resfriado antes da cristalização são formados pela solidificação rápida em sistemas de liga ternários a base Ln-, Mg-, Zr-, Hf- e Ti onde os elementos constituintes têm significantes diferenças entre seus raios atômicos. Os autores concluíram que ligas com mais de três elementos com maior, médio e pequeno tamanho atômico, como também com entalpia da mistura bastante negativa entre os elementos, apresentam facilidade para formar vidros. Em trabalho posterior os autores estudaram a formação de vidros de ligas a base Cu- por solidificação rápida e encontraram uma larga faixa de composição de ligas Cu-Ag-Ce (que têm diferentes tamanhos de raio atômico), usando o processo *Melt Spinning*. Apesar da dificuldade de produzir uma solução sólida supersaturada de Cu-Ag. Segundo os autores a adição de Ce no sistema Ag-Cu abria a possibilidade de produção por *Melt Spinning* de novas ligas Cu-Ag-Ce amorfas. Havendo a formação de fases amorfas numa faixa de conteúdo de 5 a 55 % Ag e 3 a 10 % Ce. A Tabela 4 mostra uma comparação dos parâmetros de produção de ligas NiTi já desenvolvidas e as futuras ligas que poderão ser desenvolvidas através das técnicas de resfriamento rápido.

A solidificação rápida das ligas do sistema NiTi tem sido tradicionalmente estudada para composições ricas em Ti. Composições como Ni65%at.Ti, Ni60%at.Ti (Fukunaga et al, 1984), em 23-46 %at. e 55-64 %at. Ni (Buschow, 1984) foram reportadas como formadoras de estrutura amorfa em fitas solidificadas por "*melt-spinning*". Entretanto, nenhuma relação entre a composição Ni50%at.Ti (Murty et al, 1992) e a formação de estrutura amorfa foi discutida.

Tabela 4 - Parâmetros de produção de ligas já desenvolvidas e de ligas em desenvolvimento.

<b>Aspectos</b>	<b>Desenvolvida</b>	<b>Em desenvolvimento</b>
Composição da liga	Ti-Ni-Cu (Com variação de Cu de 8-35% at.)	Ti-Ni com adições de Fe, Al, Hf, Zr, Pd, B, Si
Espessura, $\mu\text{m}$	30 - 50	20 - 60
Largura, mm	0,5 – 2,5	Acima de 20
Comprimento de uma peça, m	Acima de 200	Acima de 300
Temperatura de recuperação do efeito de memória, $^{\circ}\text{C}$ (Varia de acordo com a composição da liga)	De +30 a +70	De -100 a +350
Máxima tensão reversível, % (dependendo do modo de deformação com grau de recuperação de memória de forma até 90-100%)	3 - 7	Acima de 14
Força desenvolvida devido ao efeito de memória de forma, MPa	Acima de 700	Acima de 1000

## 2.5. Transformações martensíticas

As transformações martensíticas ocorrem devido ao movimento cooperativo de átomos da fase matriz por mecanismo de cisalhamento mantendo uma correspondência de rede entre os reticulados da fase matriz e produto (Naganuma et al, 1998; Laurentis, 2002). Normalmente, a altas temperaturas tem-se a fase austenítica que é cúbica e a fase martensítica é encontrada quando o material está a baixas temperaturas e apresenta menor simetria que a fase matriz. Nas ligas a base de cobre sua estrutura é

geralmente ortorrômbica. A morfologia da fase martensítica é formada por finas estruturas chamadas de agulhas ou plaquetas de auto-acomodação (Andrade, 1978; Quadros & Gonzalez, 1992). Inicialmente estas microestruturas foram estudadas para os aços quando representam uma fase dura proveniente dos tratamentos térmicos de têmpera em aço com teor de carbono igual ou superior a 0,4% (Chiaverini, 1990).

## **2.6. Transformações martensíticas das ligas de NiTi EMF**

O fato de que transformações martensíticas ocorrem em ligas de NiTi pode ser comprovado por Microscopia ótica, que revela o alívio superficial esperado para este tipo de transformação. Na Figura 4, por exemplo, pode-se observar o progressivo crescimento do alívio superficial à medida que se resfria uma amostra de NiTi abaixo da temperatura  $M_s$  e seu subsequente desaparecimento quando se aumenta a temperatura. As setas mostram o crescimento com o resfriamento e depois o desaparecimento com o aquecimento, das agulhas de martensita no interior do grão em destaque no centro da amostra. É possível observar como se intensifica o alívio superficial, ou seja, como a fase martensítica que progressivamente se forma altera a superfície da amostra à medida que a temperatura é reduzida, e como o efeito se reverte indicando o desaparecimento da martensita quando a temperatura aumenta.

Análises de difração de raios-X revelam que a fase de alta temperatura nas ligas de NiTi equiatômicas é ccc (tipo B2) com parâmetro de rede  $a=3 \text{ \AA}$  enquanto a martensita se apresenta sob a forma da estrutura monoclinica (distorção de uma estrutura B19) mostrada na Figura 5 (Jacobus et al, 1996).

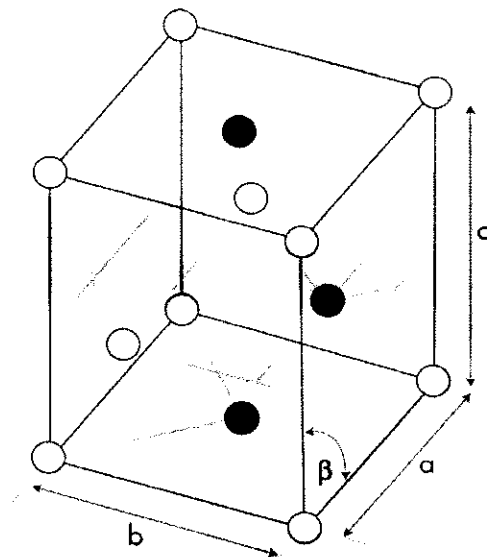


Figura 4. Estrutura monoclinica da martensita em ligas Ni-Ti equiatômica  
 $a=2,889\text{\AA}$ ;  $b=4,120\text{\AA}$ ;  $c=4,622\text{\AA}$ ;  $\beta=96,8^\circ$ .

Nas ligas NiTi quase equiatômicas, o EMF e a super elasticidade (SE) ocorrem em associação com a transformação da martensita termoelástica, a partir de uma fase mãe ( $\beta$ ) com uma estrutura cúbica B2 ordenada, para uma fase final de estrutura monoclinica B19'. Pode ocorrer também em associação com a transformação em duas etapas: a partir de B2 para uma fase trigonal R ou para uma fase ortorrômbica B19, e em seguida para a fase B19'. Estas etapas são sensíveis à fina estrutura da fase mãe  $\beta$ , além de outros fatores tais como o teor de Ni, envelhecimento, tratamento termomecânico e adição de elementos de liga que alteram a estrutura e afetam o controle do comportamento de memória (Otsuka & Ren, 2005). Na Figura 5 é apresentado de forma esquemática estes caminhos de transformação.

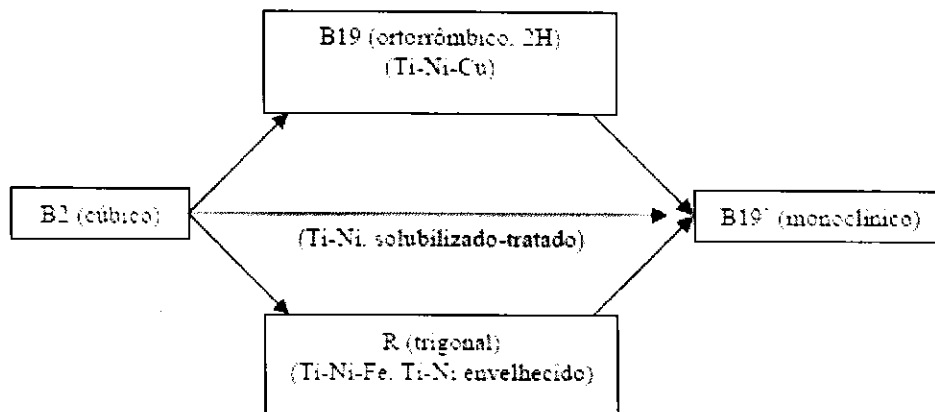


Figura 5. Caminhos de transformação para ligas à base de NiTi (Otsuka & Ren, 2005).

Nos diagramas de equilíbrio de fases para o sistema NiTi, a região da fase B2 é muito estreita para as temperaturas abaixo de 650 °C. A Fig. 6 é o diagrama da liga NiTi proposto por Massalski et al (1990) com destaque ao equilíbrio das fases entre B2 e  $Ti_3Ni_4$ .

Goryczka & Morawiec (2004) fizeram um minucioso trabalho de investigação em uma liga NiTi com 51,2 %at de Ni para identificar a fase R a partir de padrões de difração de Raios X. Os resultados dos parâmetros são bem próximos aos apresentados por Saburi (1998) e reafirmam a estrutura trigonal, a qual utiliza o plano  $\{111\}_R$  e a direção  $\langle 112 \rangle_R$  como a etapa final de transformação para a fase martensítica monoclinica.

A transformação  $B2 \rightarrow B19'$  permite uma considerável recuperação de forma em torno de 7%, bem superior quando comparada com a transformação  $B2 \rightarrow R$ , que contribui com aproximadamente 0,8%. Entretanto, a histerese térmica desta última também é pequena e isso é uma boa característica para a aplicação em sensores (Otsuka & Wayman, 1998).

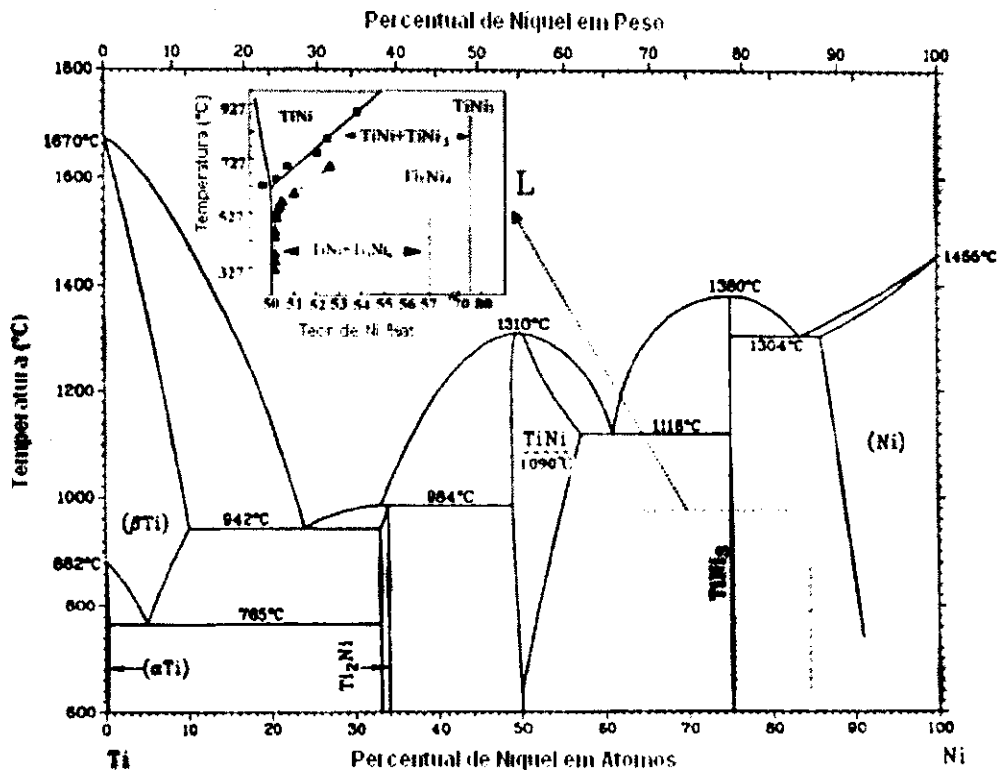


Figura 6. Diagrama de fases da liga NiTi. Fonte: (Massalski , 1990).

## 2.7. O efeito memória de forma

O efeito memória de forma, abreviadamente conhecido por EMF, é uma das propriedades das transformações martensíticas termoelásticas. O efeito principal desta propriedade é a recuperação de forma por meio de aquecimento acima das temperaturas críticas de transformação (Otsuka & Wayman, 1998), (Duerig et al, 1999). Neste tipo de transformação existem duas fases envolvidas a martensita (fase de baixa temperatura) e a austenita (fase de alta temperatura). Este tipo de transformação é diferente das transformações martensíticas que ocorrem nos aços comuns, pois neste tipo de material a transformação ocorre de forma explosiva. Na Figura 7 se observa o movimento atômico na estrutura, onde se verifica o resfriamento da austenita para formar a fase martensita que é depois submetida à deformação. A deformação produzida é recuperada submetendo a amostra a aquecimento até a

temperatura final de transformação da fase austenítica. A fase martensítica é mais maleável que fase austenítica e por isso é mais fácil de deformar. No aquecimento, ao atingir a temperatura crítica de transformação austenítica ou inversa, o material começa a recuperação da forma. Este processo é realizado sem difusão atômica, mas por movimento cooperativo dos átomos, principalmente por cisalhamento (Otsuka & Wayman, 1998).

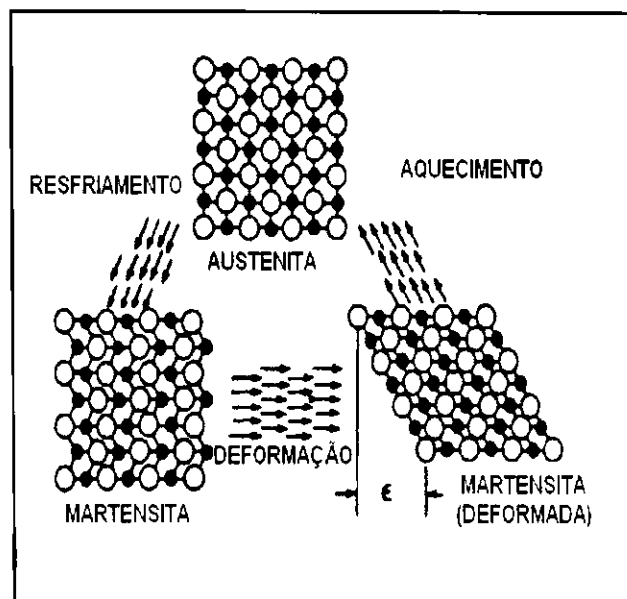


Figura 7. Representação dos movimentos atômicos ocorridas durante o aquecimento e resfriamento em uma estrutura metálica EMF.

### 2.7.1. Efeito memória de forma simples (EMFS ou *One-way shape memory effect* - OWSME)

O efeito memória de forma simples (EMFS) é aquele observado quando o material encontra-se no estado martensítico, onde a temperatura é inferior a temperatura  $M_f$ , e é aplicada uma carga capaz de gerar uma deformação aparentemente permanente. Esta deformação, que persiste após a retirada da tensão é chamada pseudoplástica, pois pode ser recuperada após o aquecimento do material até uma temperatura superior ao  $A_s$ .



### **2.7.2. Efeito memória de forma Reversível (EMFR ou *Two-way shape memory effect* - TWSME)**

No EMFS apenas a forma da fase matriz pode ser recuperada. Em certas circunstâncias, existe a possibilidade de se recuperar as formas das fases austenítica e martensítica sem aplicação de cargas externas, mas a mudança de forma é promovida apenas pela variação de temperatura. Neste caso, o efeito é conhecido como efeito memória de forma reversível (EMFR), conforme Otsuka & Wayman (1998). O termo *Two-Way Shape Memory Effect* (TWSME) foi usado por Delaey et al em 2004 para designar este efeito espontâneo e reversível de forma durante o resfriamento e aquecimento, que foi observado depois de determinados procedimentos termomecânicos que teriam sido aplicados ao material (Delaey et al, 2004). Estes procedimentos foram denominados de educação ou treinamento (Stalmans et al, 1991; Flores Zuninga et al, 1996). Durante o treinamento pode-se associar uma forma a cada fase, em função de um determinado tratamento termomecânico.

### **2.7.3. Comportamento superelástico**

Quando uma LMF é aquecida acima da temperatura  $A_f$ , temos no material a fase de alta temperatura ou austenítica. A fase martensítica pode ser induzida a esta temperatura por carregamento, onde o material se deforma induzindo a fase martensítica. A fase austenítica reaparece quando a tensão é liberada no material, com a recuperação da forma inicial. Este fenômeno onde a martensita é induzida por tensão a elevadas temperaturas é conhecido como superelasticidade.

### **2.8. Aplicação das ligas com efeito de memória de forma (EMF)**

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; um exemplo deste tipo de aplicações é o filtro de

coágulos sanguíneos. O arame de NiTi é previamente educado para assumir uma forma que lhe permita fixar-se às paredes internas das veias. Esse filtro é deformado a baixa temperatura de modo a poder ser inserido na veia pretendida; ao ser sujeito ao calor do corpo humano, retoma a forma para que foi educado.

Em algumas aplicações o componente de memória de forma é concebido de forma a poder exercer uma força significativa ao longo de um dado percurso muitas vezes durante um grande número de ciclos. É o caso do conector de placas de circuitos impressos fabricado por Beta Phase Inc. Neste sistema, o conector, ao ser aquecido, força a abertura de uma mola. Ao arrefecer, o atuador de NiTi é facilmente deformado pela mola, conduzindo a um aperto do conector que garante um eficaz estabelecimento das ligações elétricas.

Baseado no mesmo princípio foram desenvolvidas várias aplicações para as ligas Cu-Zn-Al; um desses exemplos é a válvula de segurança contra incêndio que incorpora um atuador concebido de forma a cortar o fluxo de gases tóxicos ou inflamáveis em caso de fogo. Ainda possível utilizar uma parte da recuperação da forma inicial para posicionar de forma precisa um mecanismo, tendendo a que a transformação ocorra num intervalo de temperaturas e não a uma temperatura fixa.

Muitas aplicações foram também comercializadas de modo a tirar proveito do fenómeno de pseudoelasticidade (ou superelasticidade) destas ligas:

- armações de óculos superelásticas que permitem absorver elevadas deformações sem se danificarem;
- arames de guias de catéteres para introduzir ao longo de vasos sanguíneos sem correr o risco de sofrer deformações irreversíveis;
- arames usados em ortodontia para correção da posição de dentes.

As ligas de NiTi apresentam-se particularmente promissoras para aplicações biomédicas. Estas ligas têm uma excelente resistência à corrosão, excelente biocompatibilidade, podem ser fabricadas em dimensões suficientemente reduzidas, além de poderem apresentar excelente elasticidade

e capacidade de funcionarem como atuadores disponibilizando forças significativamente importantes. Os primeiros esforços para explorar a potencialidade de utilização das ligas de NiTi em implantes. A partir de 1970 a utilização destas ligas em aplicações da área da medicina expandiu-se fortemente. A principal razão deste interesse prende-se com o fato de as características superelásticas e o efeito de memória de forma se manifestarem em paralelo com um muito boa biocompatibilidade.

Desde meados da década de 80, com especial ênfase a partir de 1990, que diversos investigadores se têm dedicado à análise das condições de obtenção de películas finas de Nitinol (NiTi) e ao estudo das suas características estruturais, mecânicas e elétricas, bem como à viabilidade da sua aplicação na fabricação de microdispositivos (mecânicos e eletromecânicos). Estas películas finas têm sido depositadas sobre substratos de natureza diversificada, incluindo o silício, e com espessuras que variam desde os 0,2  $\mu\text{m}$  até aos 50  $\mu\text{m}$ . Usando o aquecimento por efeito de Joule, estas películas podem ser atuadas eletricamente, apresentando, como atuadores, características interessantes decorrentes sobretudo das elevadas velocidades de arrefecimento possíveis de se obter devido à sua geometria (elevado valor da razão superfície exterior/volume). Por outro lado, os atuadores baseados em películas finas com efeito de memória permitem produzir forças e deslocamentos significativos recorrendo a correntes elétricas do tipo das que se utilizam nos circuitos integrados.

As aplicações visadas para as ligas de memória de forma no domínio da microfabricação são: micromanipuladores, microválvulas, ou como “portas” de dispositivos MOS usados em microeletrônica.

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.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Produção da liga NiTi**

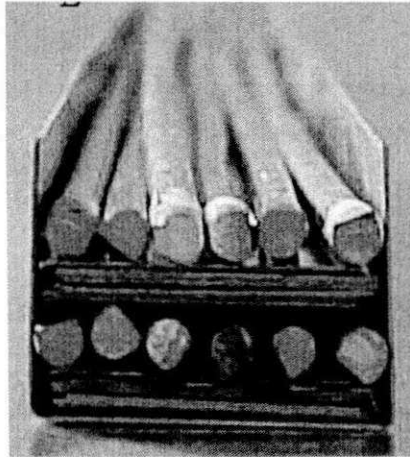
As ligas NiTi utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Prof. Jorge Otubo do ITA no âmbito do projeto “Casadinha” UFCG-ITA financiado pelo CNPq. Os lingotes das ligas à base de NiTi foram produzidos via fusão em forno de indução a vácuo (*Vacuum Induction Melting* - VIM). Este é o processo mais usual para produção da liga com EMF de NiTi, que apresenta algumas vantagens em relação aos outros processos, tais como: fácil controle da composição química devido à agitação magnética, relativamente fácil controle operacional e possibilidade de desgaseificação. Uma das desvantagens é a contaminação do material fundido por carbono o qual advém do uso do cadinho de grafita e da lingoteira de grafita.

Para o presente trabalho, os lingotes de NiTi foram fundidos em forno a vácuo com o potência de fusão que variando de 15 a 17kW, com pressão interna da câmara  $10^{-2}$  Pa. Depois de fundidos os lingotes da liga NiTi foram caracterizados por DSC com o equipamento DSC STA 409C da NETZCH, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/s e faixa de temperatura variando em torno de -143,1 a 149,8 °C. A partir das curvas de DSC foram observados as temperaturas de transformação martensíticas. Outra caracterização realizada foi a análise química que determinou a composição da liga NiTi após fundida.

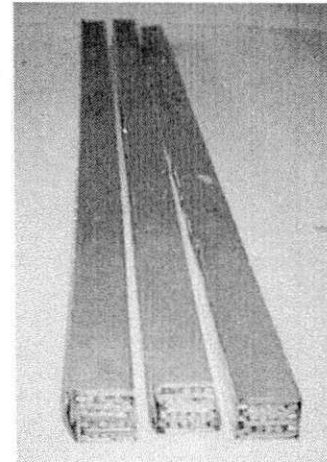
O processo de produção do lingote NiTi foi dinâmico na qual a matéria (Ni+Ti) em forma de barra, alimentava continuamente o forno, como também a extração do lingote era feita de maneira contínua.

Para a montagem da carga de alimentação foram utilizadas tiras de titânio obtidas a partir de chapas de titânio, cortadas em uma guilhotina nas

dimensões 900 x 35 x 0,41mm e barras de níquel, de 4,3mm de diâmetro. O conjunto foi fechado formando uma caixa retangular e consolidado com solda TIG autógena (sem adição de elemento de solda), como visto na Figura 8.



a)



b)

Figura 8. Barras de Ni intercaladas com tiras de Ti dentro da caixa de Ti (a), conjunto foi fechado formando uma caixa retangular e consolidado com solda TIG (b).

A carga inserida no forno consistiu de placas do titânio da classe 1 intercaladas com as placas de níquel eletrolíticas. A carga foi ajustada sobre um bloco de NiTi que estava já dentro do cadinho de grafita. As purezas do Ni e Ti foram respectivamente 99.80%wt. e 99.95%wt. O bloco de NiTi serviu como um acionador de partida de fusão. Para a fusão foi usado cadinhos de grafita a baixa porosidade (alta densidade).

Na Figura 9 são verificadas as dimensões do lingote produzido: 55 mm de diâmetro, 260 mm de comprimento e com massa ao redor de  $4,3 \times 10^3$  g.

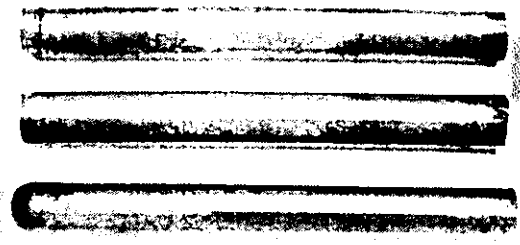


Figura 9. Lingotes de NiTi com fabricados por VIM no ITA.

Na Tabela 5 são mostradas as composições das ligas NiTi produzidas com as concentrações de carbono e oxigênio identificadas por EDS. Verifica-se também as temperaturas de entalpia e de transformação martensítica e austenítica.

Os lingotes produzidos tiveram composições de Ni diferenciados, sendo 54,70%wt para o lingote denominado VIM40 e com 55,20%wt para o lingote VIM47. As concentrações de oxigênio e carbono para cada lingote foram respectivamente: 0,066 %wt e 0,1113 %wt para o VIM40 e 0,028%wt e 0,0486%wt para o VIM47. Ainda se verificou que para o VIM40 com maior concentração de carbono, houve um aumento significativo nas temperaturas de transformação, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Composição e temperaturas de transformação no lingote VIM40 e VIM 47.

Amostra	Ni(%wt) Nominal	Ni(%wt) FRX	C (%wt)	O (%wt)	M <sub>I</sub> (°C)	M <sub>P</sub> (°C)	M <sub>F</sub> (°C)	A <sub>I</sub> (°C)	A <sub>P</sub> (°C)	A <sub>F</sub> (°C)
VIM 40	54,70	54,72	0,066	0,1113	59,3	52,2	44,0	67,6	82,4	87,8
VIM 47	55,20	55,10	0,028	0,0486	49,7	43,6	34,9	58,0	73,3	77,9

A presença de carbono e do oxigênio acima de seu limite de solubilidade precipitam TiC e Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O, retirando respectivamente o titânio da matriz (Otubo et al, 2008) por isso se obtém alterações nas temperaturas de transformação da liga NiTi objeto de estudo desse trabalho.

Niraj Nayan et al (2007) encontraram dificuldades para trabalhar com ligas que possuem diferentes concentrações de carbono. Os autores relatam

que a trabalhabilidade de ligas com concentrações de carbono acima de 1500 ppm, na temperatura ambiente, foi muito baixa, tornando o material relativamente quebradiço.

O enriquecimento de Ni, acima da composição equiatômica, na matriz comparada à composição nominal inicial e como mostrado por Rigo et al (2006) (Figura 10), possibilitou menor presença de carbono na liga, e assim influenciando bem menos nas temperaturas de transformação da liga. Consequentemente para ter o lingote final perto da composição original, os contaminantes de carbono e oxigênio devem ser mantidos abaixo de seu limite solubilidade.

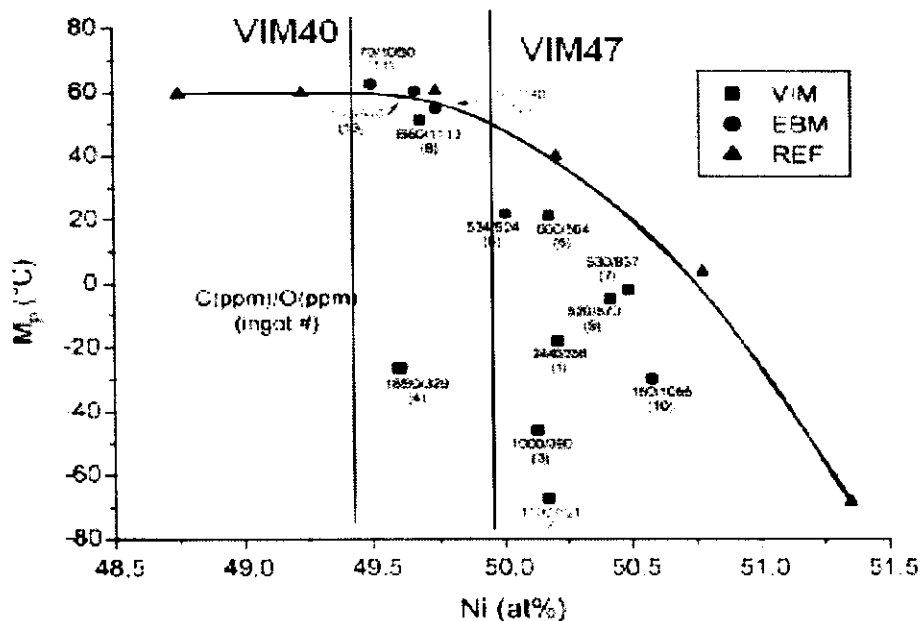


Figura 10. Temperatura de transformação martensítica ( $M_p$ ) em função da composição de Níquel (Rigo et al, 2006).

### 3.2. Fabricação das fitas NiTi por solidificação rápida

Para obtenção das fitas foi utilizada a técnica de solidificação rápida *Melt Spinning*. Neste processo utiliza-se o princípio da extração rápida de calor, conforme verificado no aparato técnico da Figura 11.

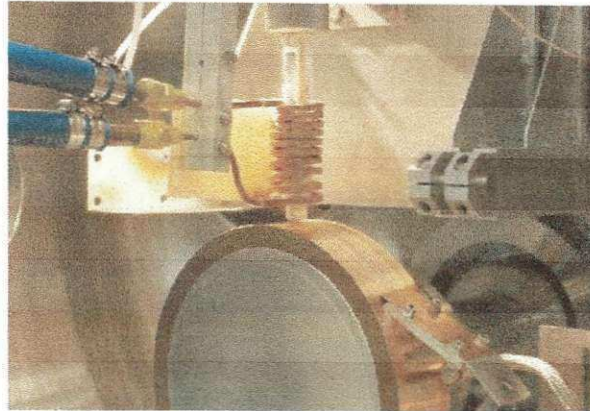


Figura 11. Equipamento de *Melt Spinning* do DEMA/UFSCAR.

Pedaços do lingote foram previamente preparados e colocados no interior de um cadinho e estes alojados no interior de uma bobina de indução que se encontra numa câmara com atmosfera de argônio para então ser refundido. A ejeção da liga líquida ocorreu na temperatura de aproximadamente  $1350^{\circ}\text{C}$ , com uma pressão de 200 mbar, sobre um volante de cobre em movimento com velocidade de giro de 30, 40 e 50 m/s. A distância da ponta de ejeção do cadinho para o volante foi de 0,5 mm e o ângulo entre o cadinho e o vetor normal à roda foi de  $5^{\circ}$ .

### 3.3. Preparação metalográfica e microscopia ótica

A microscopia ótica dos materiais em estudo VIM 40 e VIM 47, foram realizadas a fim de se observar o refinamento de grão, verificando assim o quanto de refino se obteve nas fitas produzidas por *Melting Spinning*.

O processo de embutimento de 6 (seis) amostras e a preparação metalográfica manual foram realizadas no Laboratório de Metalografia da UAEM/UFMG.

As fitas foram embutidas na posição longitudinal da espessura, utilizando resinas acrílicas de cura à quente (VIPI FLASH) conforme Fig. 12.

Para as demais amostras, por possuírem uma espessura muito fina na ordem de  $30\ \mu\text{m}$  e largura de 2 mm, foi necessária a fixação das mesmas na



posição longitudinal a largura em uma superfície plana utilizando fita adesiva dupla face, conforme mostrado na Fig. 13.

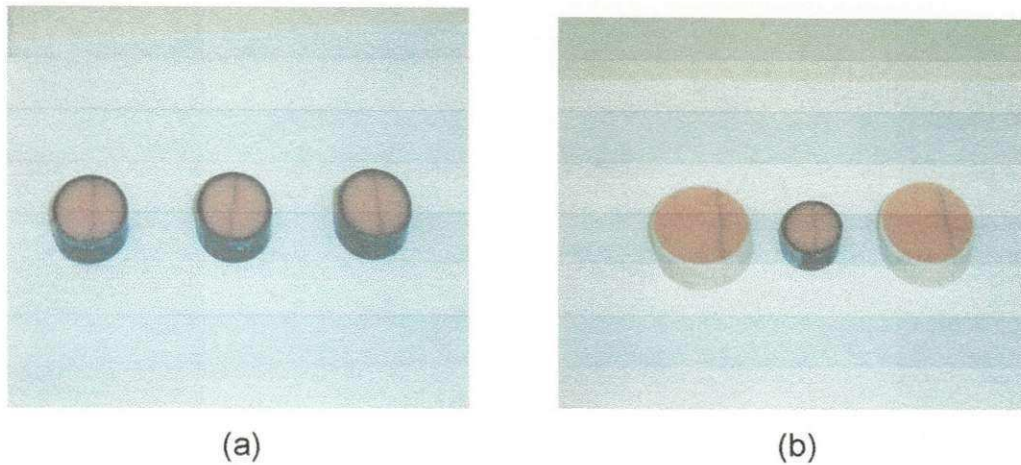


Figura 12. Fitas de NiTi - VIM 47 (a) e VIM 40 (b) embutidas no sentido longitudinal da espessura.

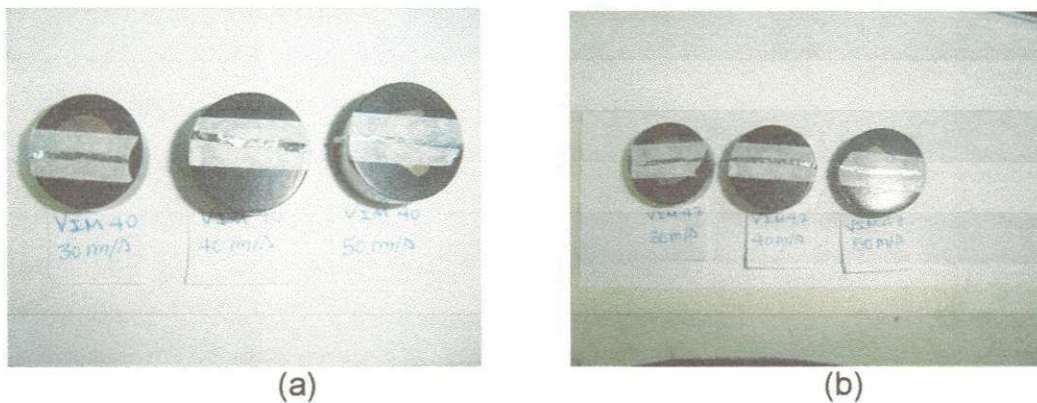


Figura 13. Fitas NiTi - VIM 40 (a) e VIM 47 (b), com colagem no sentido longitudinal da largura.

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

O procedimento de polimento foi conduzido em uma politriz manual, como mostrado na Figura 14, inicialmente com alumina de granulometria 3

(0,3 $\mu$ m) e depois a de 2 (0,05 $\mu$ 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 14. Máquina politriz ,modelo Arapol E, fabricante Arotec.

Para revelação da microestrutura, a superfície das amostras foi posteriormente atacada com uma solução de HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O numa proporção de 3%, 15% e 82% respectivamente, durante 7 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 15).



Figura 15. Microscópio Olympus modelo BX51.

### 3.4. Análise de resistência elétrica em função da temperatura (SMRT – Plus)

A caracterização física da transformação martensítica reversível, foi realizada em um sistema de medição da variação de resistência elétrica de amostras das fitas NiTi em função da temperatura. O sistema possui uma pastilha Peltier que permite trabalhar na faixa de -30 a 200 °C.

O efeito Peltier é o inverso do termopar: uma corrente elétrica é forçada a passar por junções de metais diferentes, resultando em aquecimento de uma e resfriamento de outra, conforme ilustrado na Figura 16.

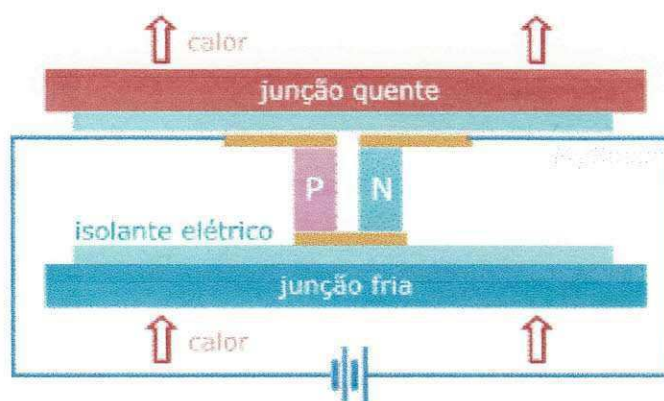


Figura 16. Esquema ilustrativo do efeito Peltier.

O sistema consiste de uma pastilha termoelétrica, duas fontes de potência elétrica, um sistema de aquisição de dados com placa de interface GPIB, um computador com programa de visualização dos dados coletados e um sistema de dissipação de calor. A pastilha termoelétrica é do fabricante MELCOR, modelo UT15-12-40-F2. As fontes de alimentação são 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. A tensão utilizada foi de 8 v. A Figura 17 mostra o diagrama esquemático desse sistema de medição desenvolvidos por Reis (2007), que foi denominado SMRT-plus.

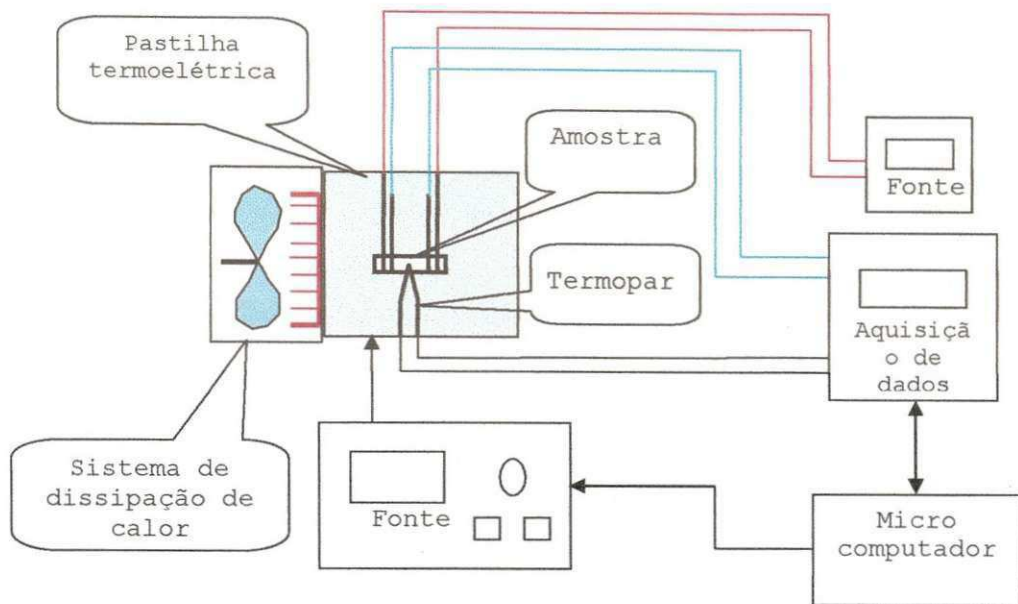


Figura 17. Ilustração esquemática do SMRT-plus. Fonte: Reis (2007).

A Figura 18 mostra uma fotografia do sistema SMRT-plus ilustrado na Figura 18.

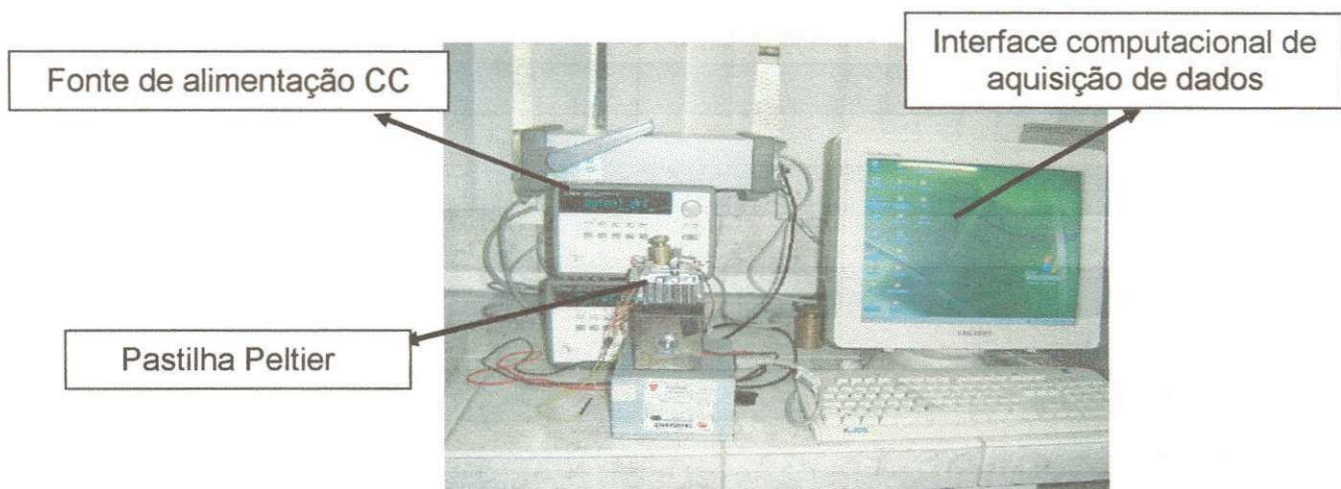


Figura 18. Plataforma de medição da resistência elétrica em função da temperatura em amostras de NiTi com EMF (SMRT-plus).

O tempo estimado de medição varia de acordo com o material, mas em média cada ensaio teve duração de 5 a 10 minutos. O programa de aquisição de dados e comando do módulo de Peltier, ilustrado na Figura 19, na verdade é

uma macro criada especificamente para o SMRT-Plus e foi escrito em linguagem Visual Basic no próprio editor do Microsoft Office. Esse programa funciona no ambiente Excel e trabalha coletando os dados do sistema de aquisição e ao mesmo tempo controlando as tensões de alimentação do módulo de Peltier.

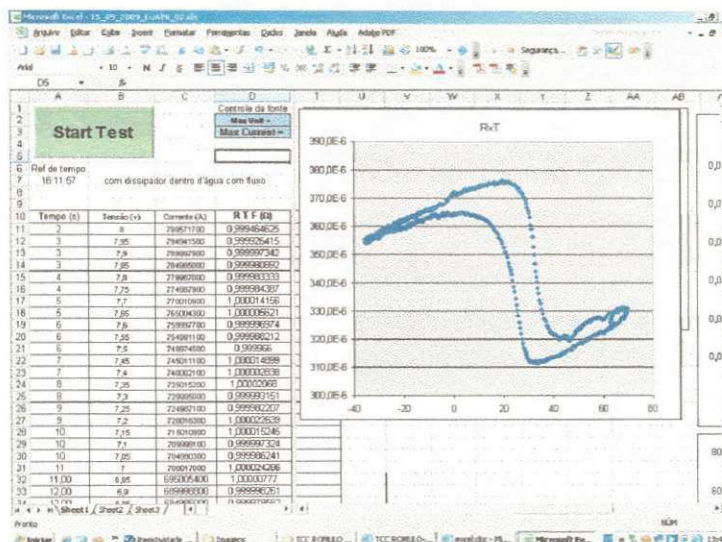


Figura 19. Programa de comando e aquisição de dados utilizado do SMRT-Plus.

Para a preparação das amostras utilizou-se eletrodos de aço, que foram laminados em um laminador elétrico. Com a utilização de uma máquina de micro soldagem por descarga capacitiva (Figura 20), foi realizado o processo de soldagem das fitas NiTi aos eletrodos de aço (Figura 21).

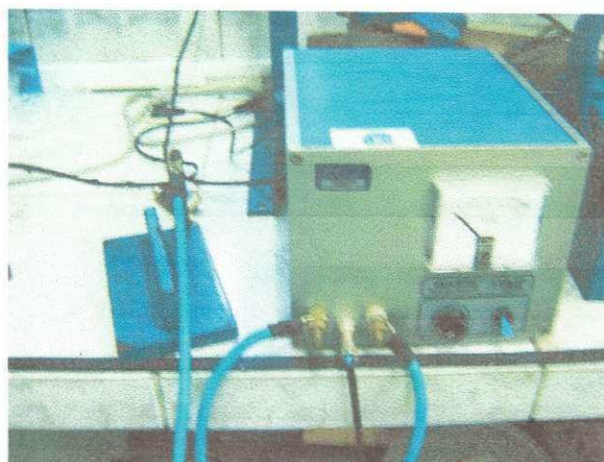
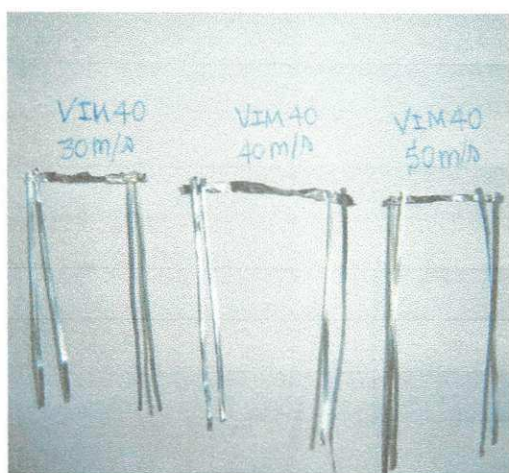
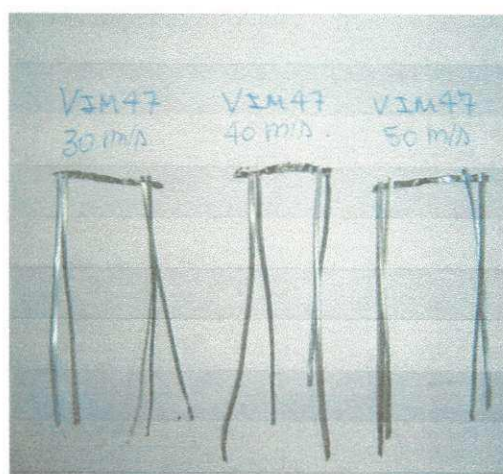


Figura 20. Máquina de micro soldagem T<sub>g</sub>K.



(a)



(b)

Figura 21. Amostras de fitas Ni-Ti (VIM40 e VIM47) soldadas em eletrodos de aço.

O método das tangentes consiste em se traçar retas tangentes às curvas de aquecimento e de resfriamento, os pontos de encontro destas retas identificam as coordenadas dos pontos de inflexão que determinam as temperaturas críticas de transformação.

### 3.5. Análise calorimétrica

As propriedades térmicas do material 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 conhecido, pode-se determinar a evolução térmica da amostra-teste, o que inclui a obtenção de dados como temperaturas de cristalização, temperaturas de fusão, temperaturas de transições vítreas, regiões de relaxação térmica, entalpias envolvidas nesses processos, calores específicos, etc. Para a fita NiTi foi observado as temperaturas de transformação.

O calorímetro utilizado é da marca Mettler Toledo, modelo 823e, conforme Figura 22. Os ensaios foram realizados a taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  durante ambos os segmentos (aquecimento e resfriamento) O testes foram realizados no intervalo de temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$ .

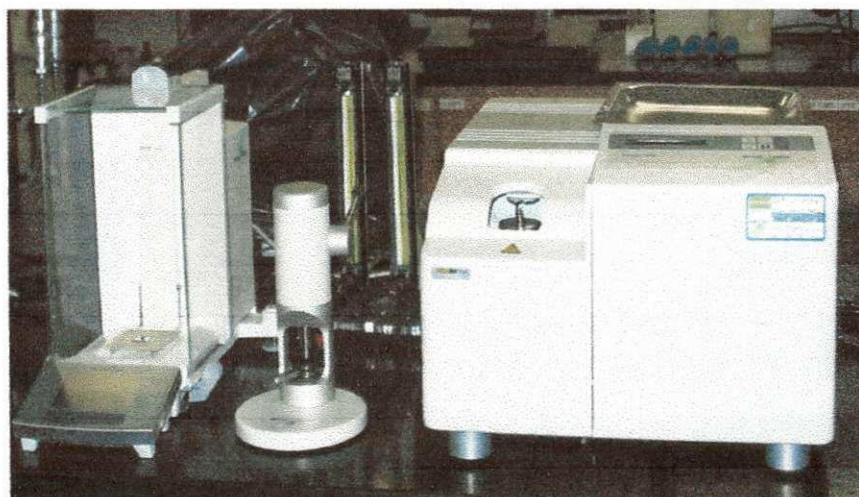


Figura 22. Calorímetro Diferencial de Varredura, modelo 823e marca, fabricante Mettler Toledo.

### 3.6. Caracterização microestrutural – 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. Um esquema da difração de raios-x em cristais está mostrado na Figura 23.

A técnica de Difração de Raios - X (DRX) auxiliou na identificação das fases presentes das fitas de NiTi. O equipamento que foi utilizado é um difratômetro de raios da marca X SHIMADZU modelo XRD 6000, usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  obtida de tubo de alvo de cobre a uma tensão de 40 kV.

As amostras foram preparadas e colocadas em porta amostra, onde foram fixadas com fita adesiva dupla face.

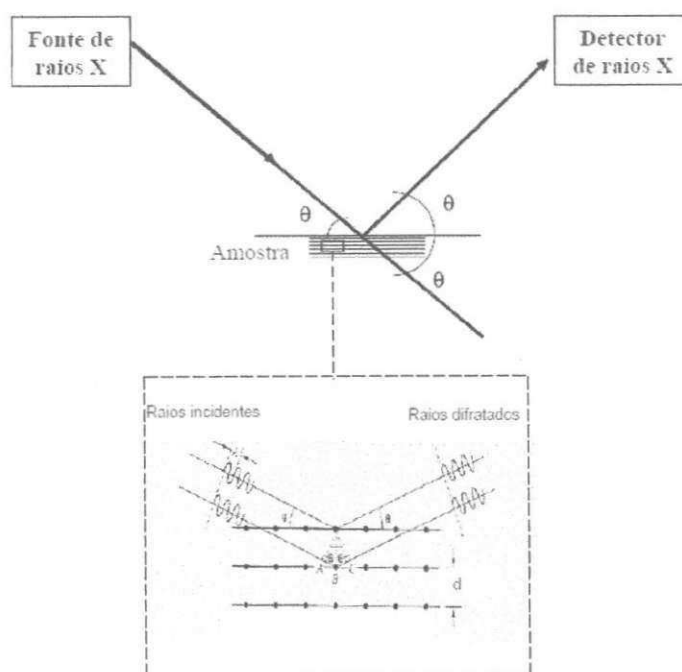


Figura 23. Esquema de difração de raios X. No detalhe a interação do feixe com a amostra de forma construtiva (Lei de Bragg).



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Influência da velocidade de rotação da roda na espessura da fita

Observa-se na Figura 24 que a espessura da fita diminuiu com o aumento da velocidade de rotação da roda do *melting spinning*. Quando a velocidade da roda aumentou de 30 m/s para 50 m/s a espessura da fita diminuiu de 47  $\mu\text{m}$  para 29  $\mu\text{m}$  para a liga VIM40 e 40  $\mu\text{m}$  para 31  $\mu\text{m}$  para a liga VIM47, mantendo uma temperatura de vazamento do metal constante em 1.350 °C para as duas ligas. O aumento da velocidade da roda provocou a redução da espessura da fita, isto porque o coeficiente de transferência de calor na interface roda-fita é maior e a velocidade de resfriamento aumenta, provocando uma alta extração de calor. Isto significa que, a quantidade de metal líquido depositado na roda é bem menor quando se aumenta a velocidade de rotação da roda, produzindo uma menor espessura da fita. Conclui-se que a variação da velocidade da roda permite um efetivo controle da taxa de resfriamento do processo *melting spinning* (Kima et al, 2006a).

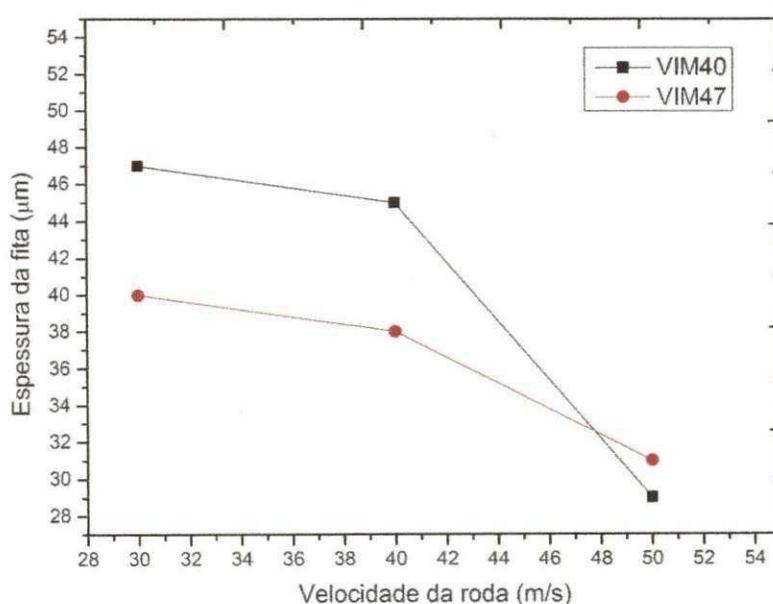
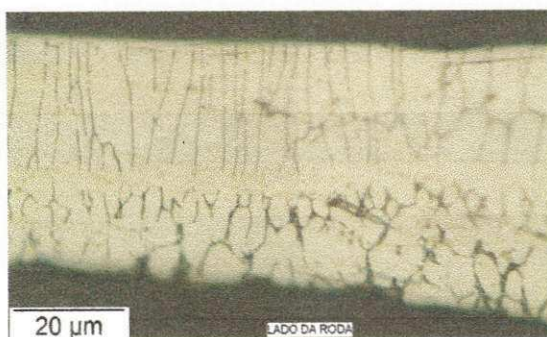


Figura 24. Relação entre a espessura da fita e a velocidade de rotação do *melting spinning* para as fitas da liga VIM 40 e VIM 47.

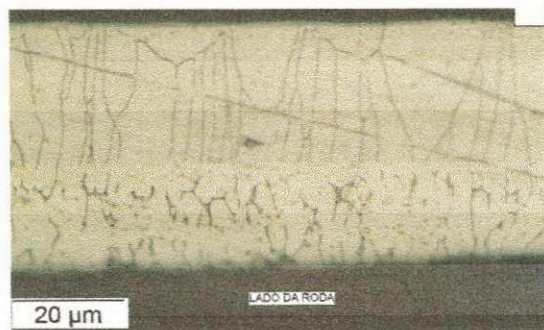
## 4.2. Influência da velocidade de rotação da roda na microestrutura

Nas Figuras 25 e 26 são apresentadas as microestruturas típicas obtidas por microscopia ótica da seção transversal das fitas produzidas por *melting spinning* na velocidade de rotação da roda de 30 m/s, 40 m/s e 50 m/s, com a temperatura de vazamento do metal líquido fixa em 1350 °C, das ligas VIM 40 e VIM 47 respectivamente. Observa-se que quando aumenta-se a velocidade de rotação da roda observa-se um diminuição do tamanho de grão. A região da fita em contato com a roda por resfriar mais rapidamente produz grãos bem menores, logo em seguida acompanhadas de grãos maiores e mais alongados. O lado da fita em contato com a roda 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).

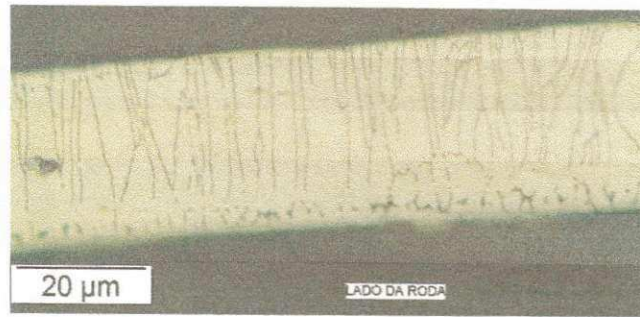
Quanto maior a taxa de extração de calor, mais rápida é a velocidade de crescimento devido ao alto grau de super-resfriamento que está submetido à liga. Como consequência do alto grau de super-resfriamento, o processo de solidificação é rápido e uma microestrutura mais refinada é obtida (Chen et al, 2008).



a)

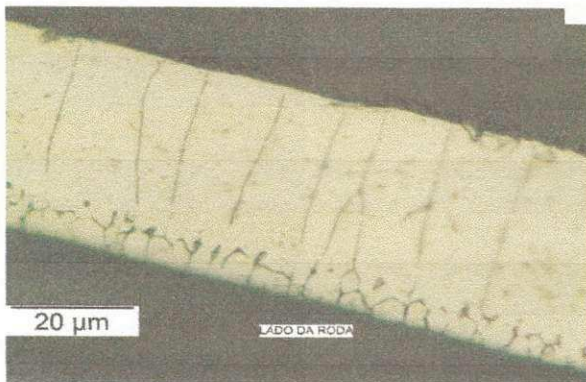


b)



c)

Figura 25. Microscopia ótica das fitas da liga VIM 40 na velocidade de: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.



a)



b)



c)

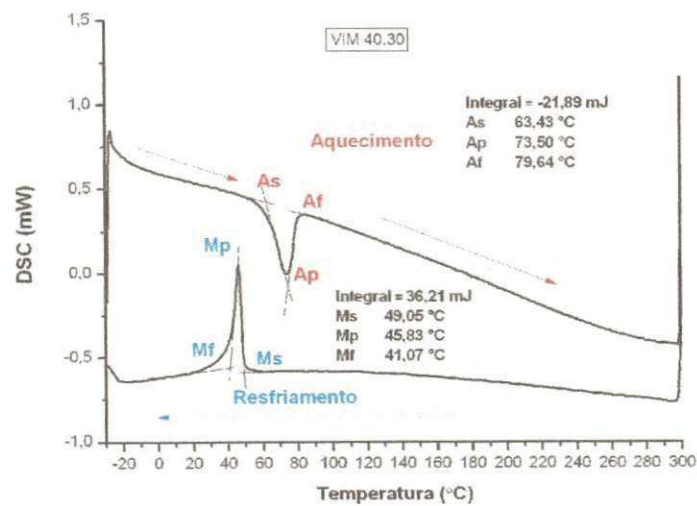
Figura 26. Microscopia ótica das fitas da liga VIM 47 na velocidade de: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.

Em alguns trabalhos sobre ligas NiTi (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 aumenta-se a velocidade da roda do processo *melting spinning*,

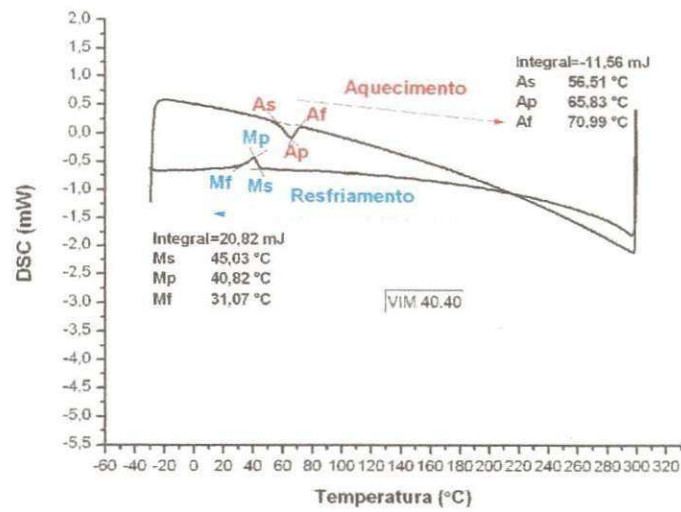
atribuindo também esse fato ao processo de solidificação rápida provocada pela rápida extração de calor, o que retarda a nucleação e o crescimento dos grãos.

#### 4.3. Influência do tamanho de grão nas temperaturas de transformação

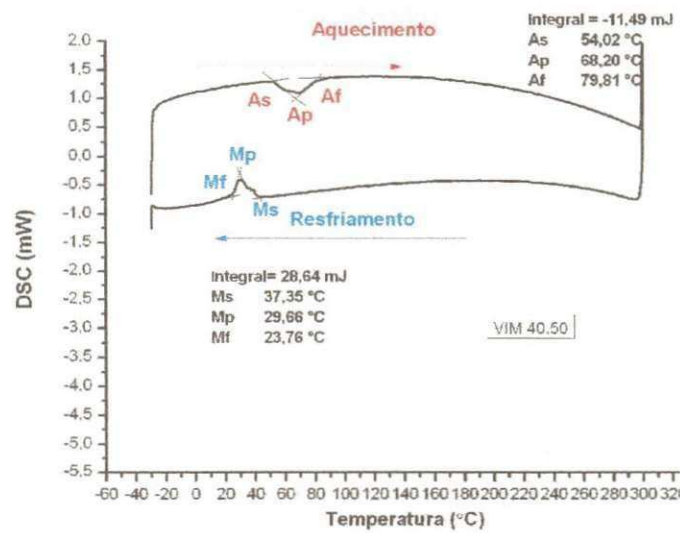
Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram obtidas para as fitas no intuito de medir as temperaturas de transformação. As curvas 27 a, b e c são relacionadas com a liga VIM40 e as curvas 28 a, b e c são relacionadas com a liga VIM47. Observa-se que em todas as curvas foi observado apenas um pico de transformação tanto no aquecimento como no resfriamento.



a)

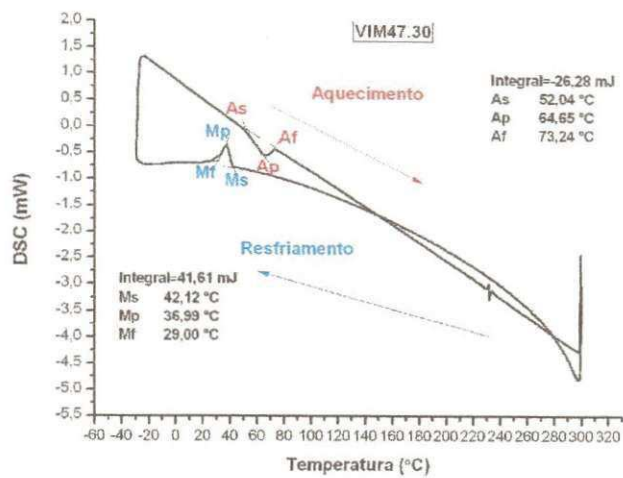


b)

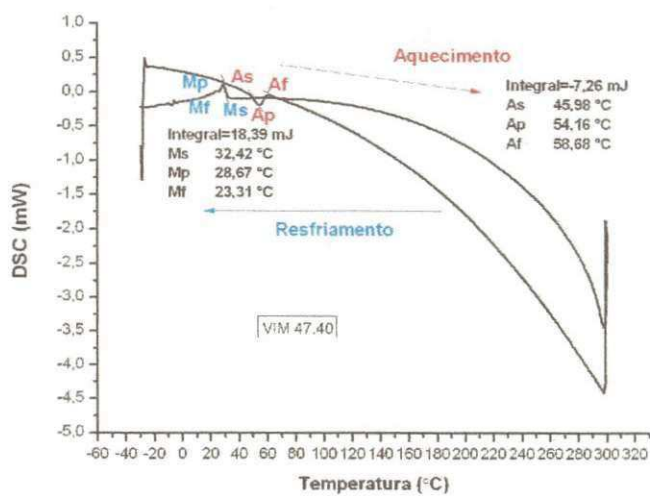


c)

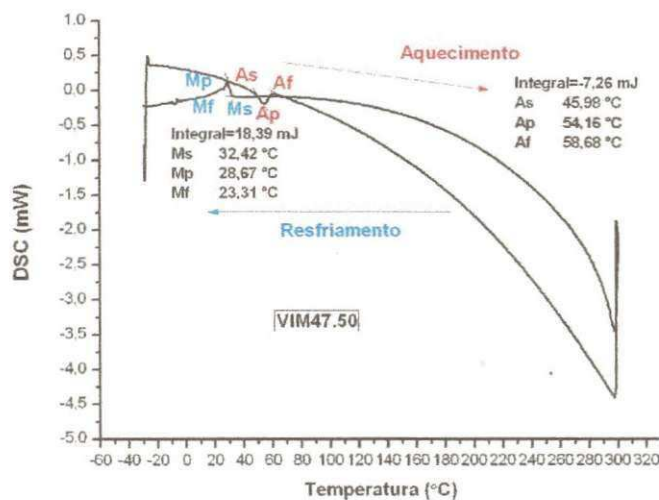
Figura 27. Curvas de DSC da liga VIM40 para as fitas obtidas com velocidades da roda de: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.



a)



b)



c)

Figura 28. Curvas de DSC da liga VIM47 para as fitas obtidas com velocidades da roda de: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.

Na Tabela 6 são apresentados todos os valores das temperaturas de transformação, tanto da liga como fabricada como das fitas obtidas por *melting spinning* com variação da velocidade da roda.

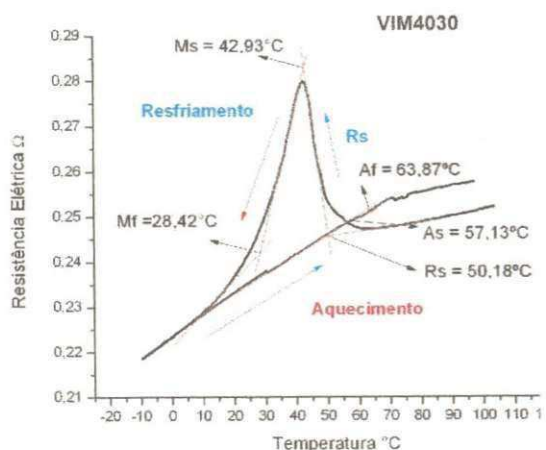
Tabela 6. Valores das temperaturas de transformação.

<b>Amostra</b>	<b>Ni (%wt) Nominal</b>	<b>M<sub>I</sub> (°C)</b>	<b>M<sub>P</sub> (°C)</b>	<b>M<sub>F</sub> (°C)</b>	<b>A<sub>I</sub> (°C)</b>	<b>A<sub>P</sub> (°C)</b>	<b>A<sub>F</sub> (°C)</b>
<b>VIM 40 (Bruta de Fusão)</b>	<b>54,7</b>	<b>59,3</b>	<b>52,2</b>	<b>44,0</b>	<b>67,6</b>	<b>82,4</b>	<b>87,8</b>
VIM40V30	54,7	49,0	45,8	41,0	63,4	73,5	79,6
VIM40V40	54,7	45,0	40,8	31,0	56,5	65,8	70,9
VIM40V50	54,7	37,3	29,6	23,7	54,0	68,2	79,8
<b>VIM 47 (Bruta de Fusão)</b>	<b>55,2</b>	<b>49,7</b>	<b>43,6</b>	<b>34,9</b>	<b>58,0</b>	<b>73,3</b>	<b>77,9</b>
VIM47V30	55,2	42,1	36,9	29,0	52,0	64,6	73,2
VIM47V40	55,2	32,4	28,7	23,3	45,9	54,1	58,6
VIM47V50	55,2	28,7	26,5	22,5	44,2	51,9	53,3

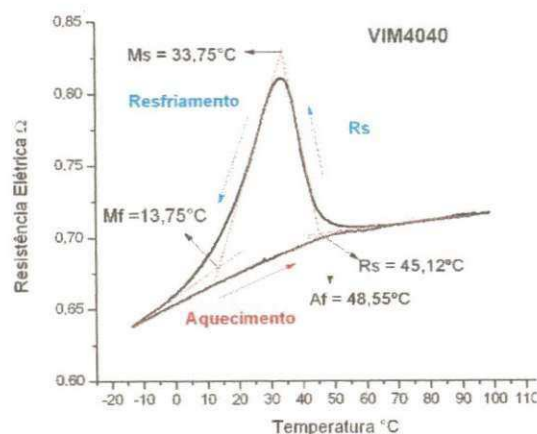
Observa-se que com o aumento da velocidade da roda as temperaturas de transformação diminuíram, tanto para a liga VIM40 quanto para a liga VIM47. Essa queda nos valores de temperaturas de transformação está relacionada com o tamanho de grão, ou seja, quanto maior a velocidade da roda, um menor tamanho de grão será obtido na microestrutura da liga, como ilustrado nas Figuras 25 e 26. Observa-se que os picos de transformação são pequenos e largos com pequenas entalpias de transformação (em torno de 20 J/g) e que histereses de transformação são pequenas (da ordem de 10 a 15 °C) (Kima et al, 2006b). Isto porque, o processo de solidificação rápida gerada pela alta extração de calor da roda de cobre quando da obtenção das fitas, gera uma grande quantidade de defeitos e tensão residual. O contorno de grão e os defeitos causados pela tensão residual podem agir como barreiras para a

transformação martensítica como um resultado da energia extra requerida durante a transformação, levando a uma diminuição das temperaturas de transformação quando a velocidade da roda é aumentada (Chang et al, 2005).

Todos esses resultados foram confirmados quando foram realizadas as medidas de resistência elétrica na fitas obtidas por *melting spinning* para também se obter as temperaturas de transformação. Nas Figuras 29 a, b e c são apresentadas as curvas de resistência elétrica para as fitas da liga VIM40 e nas Figuras 30, b e c são apresentadas as curvas de resistência elétrica para as fitas da liga VIM47. Observa-se, também, nessas curvas, uma diminuição das temperaturas de transformação como o aumento da velocidade de rotação da roda do *melting spinning*.

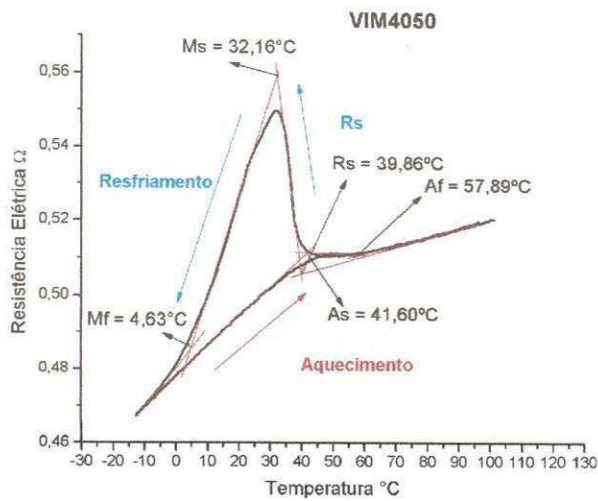


a)



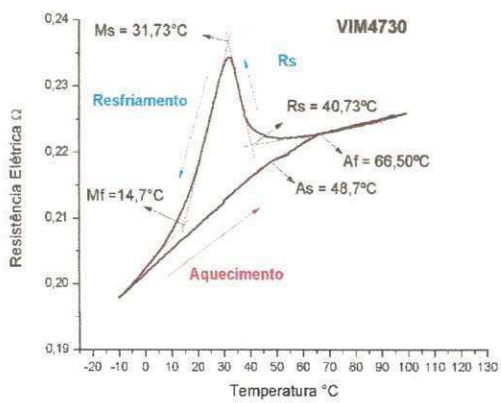
b)



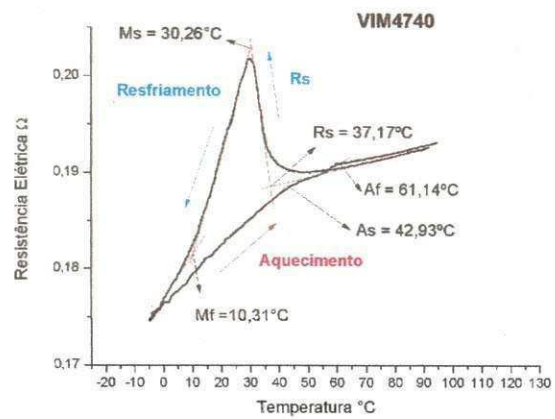


c)

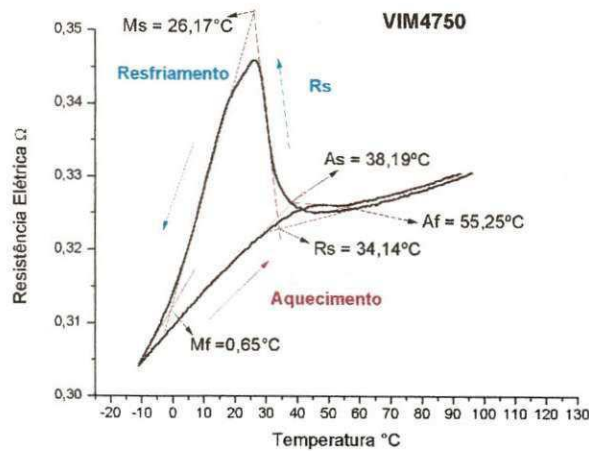
Figura 29. Curvas de resistência elétrica para as fitas da liga VIM40 fabricadas nas seguintes velocidades de rotação: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.



a)



b)



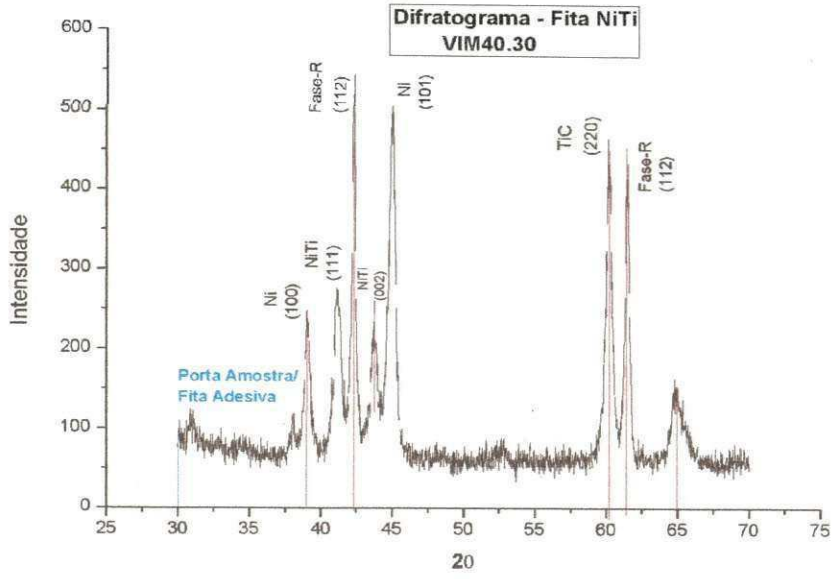
c)

Figura 30. Curvas de resistência elétrica para as fitas da liga VIM47 fabricadas nas seguintes velocidades de rotação: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.

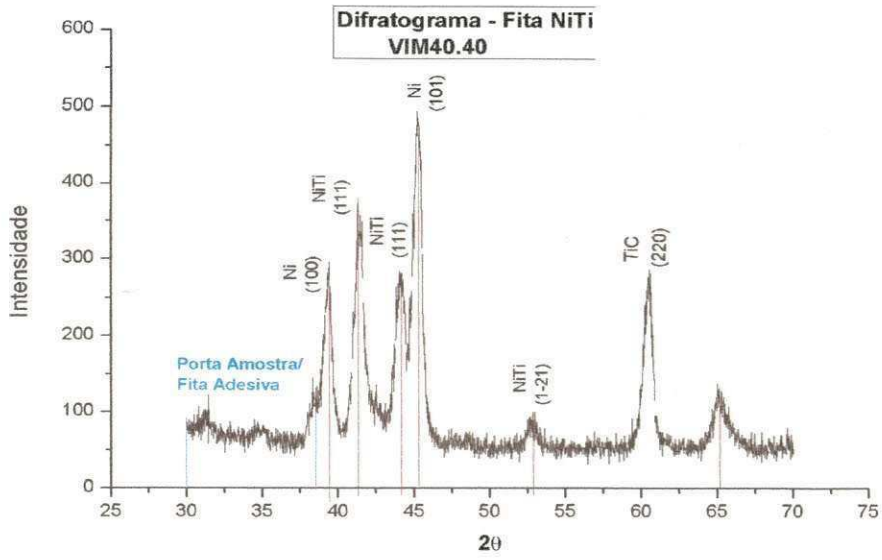
Alguns trabalhos reportam o efeito do tamanho de grão nas temperaturas de transformação de fitas obtidas por técnicas de resfriamento rápido (Chang et al, 2005; Kima et al, 2006c; Morawiec et al, 1999), atribuindo esse fenômeno aos contornos de grão e os defeitos causados pela tensão residual, gerados pela rápida extração de calor advinda do processo de solidificação rápida, que agem como barreiras para a transformação martensítica diminuindo as temperaturas de transformação.

#### 4.4. Influência da rápida extração de calor na estrutura de solidificação

Para analisar a estrutura de solidificação das fitas, experimentos com Difração de Raios-X (DRX) foram realizados e os resultados obtidos para a liga VIM40 são apresentados nas Figuras 31 a, b e c e para a liga VIM47 nas Figuras 32 a, b e c.



a)



b)

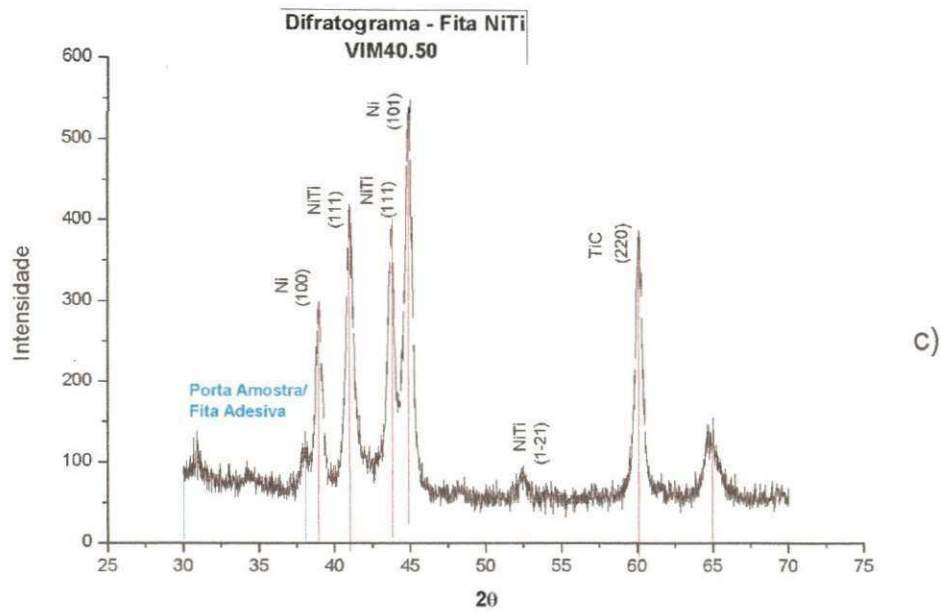
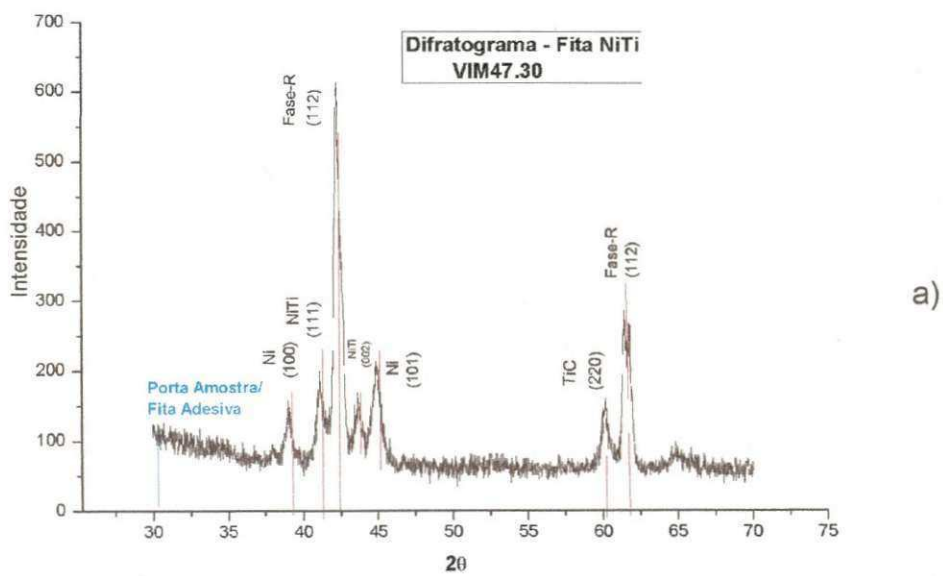
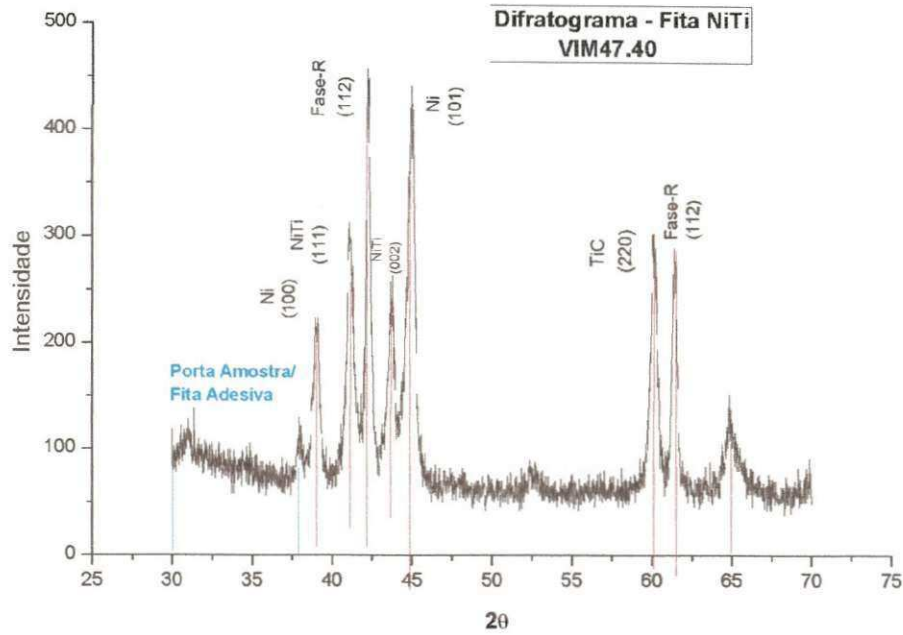
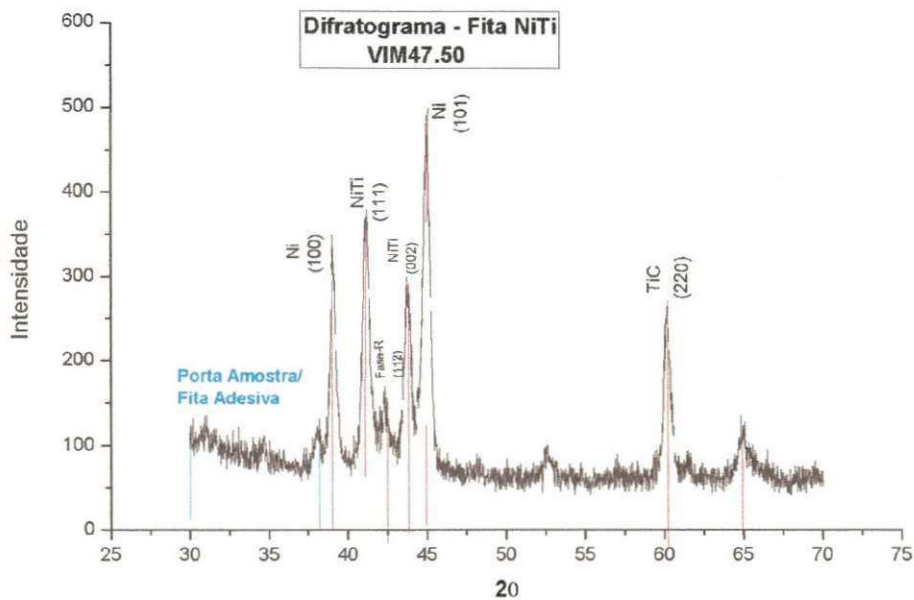


Figura 31. Padrão de DRX de fitas da liga VIM40 fabricadas nas seguintes velocidades de rotação: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.





b)



c)

Figura 32. Padrão de DRX de fitas da liga VIM47 fabricadas nas seguintes velocidades de rotação: a) 30 m/s; b) 40 m/s e c) 50 m/s.

Observa-se que, com o aumento da velocidade da roda, a fase R vai sendo suprimida e apenas a fase B19 (TiC) aparece nos difratogramas apresentados. Para as fitas da liga VIM40, com o aumento da velocidade de rotação da roda de 30 m/s para 40 m/s, a fase R foi totalmente suprimida,

aparecendo apenas a fase B19. Por outro lado, nas fitas da liga VIM47 a fase R não foi totalmente suprimida com o aumento da velocidade de rotação da roda, sendo observado que ainda uma pequena quantidade de fase R na fita que foi obtida com a velocidade da roda de 50 m/s. Isso provavelmente se deve ao fato da menor presença de Ti na liga, pois o Ti favorece o retardo da formação martensítica diminuindo as temperaturas de transformação (Dutkiewicz et al, 1999).

O fato de que a fase R é suprimida ou completamente desaparece provavelmente pode ser atribuído ao aumento do nível de super-resfriamento causado pelo aumento da velocidade de rotação da roda que levaria a produção de fases metaestáveis. Observa-se em alguns trabalhos da literatura que a supressão de todas as fases em determinadas regiões, principalmente no lado da fita em contato com a roda, dá-se pelo fato da formação de fitas completamente amorfas (Kima et al, 2006b; Park et al, 2006; Kima et al, 2006a).

## 5. CONCLUSÕES

Após os resultados obtidos neste trabalho, chegamos as seguintes conclusões:

- 1- A técnica de *melting spinning* permite a produção de fitas da ordem de 30 µm em apenas uma etapa de processamento;
- 2- A velocidade de rotação da roda do *melting spinning* permite um efetivo controle da taxa de resfriamento do processo;
- 3- O aumento da velocidade de rotação da roda provocou um processo de solidificação gerando com isso grãos bem mais refinados, principalmente na região da fita que estava em contato com a roda;
- 4- A diminuição do tamanho de grão com o aumento da velocidade de rotação da roda induziu na redução das temperaturas de transformação induzidas pela maior quantidade de contornos de grão e tensões residuais que retardam a formação da martensita;

5- A presença da fase R foi diminuindo á medida que a velocidade de rotação da roda aumentava. Isto provavelmente é porque o processo de solidificação rápida provocada pela alta extração de calor favorece o aparecimento de fases metaestáveis (fase B19) e suprime as fases estáveis (fase R).

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar tratamentos térmicos de recozimento em diferentes temperaturas nas ligas obtidas por *melting spinning*;
2. Realizar ensaios de tração nas fitas brutas de fusão obtidas por *melting spinning* e tratadas termicamente;
3. Variar outros parâmetros de processos do *melting spinning* (pressão de injeção, distância do cadinho até a roda, temperatura de vazamento do metal líquido) e observar suas influências nas temperaturas de transformação de ligas com memória de forma;
4. Estudar a solidificação rápida de outras ligas com efeito de memória de forma;
5. Testar as fitas obtidas por *melting spinning* na aplicação de micro-sensores.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE M. S. "Características Estruturais e Termoelástica de uma liga TiNi Aproximadamente Equiatômica na faixa de Temperatura 20-100°C". Dissertação de Mestrado - UFMG, p.8-43, 1978.

ADNYANA, D. N. Effect of grain size on transformation temperatures in a grain-refined, copper-based, shape-memory alloy. **Metallography**. V. 19, n. 2, p. 187-196, 1986.

ASSADI, H.; BARTH, M.; GREER, A. L.; Herlach, D. M., "Kinetics of solidification of intermetallic compounds in the Ni-Al system". **Acta Mater**. v.46, p. 491-500, 1998.

BATTEZZATI, L.; FIORE G.; MASSAZZA, M. "A shape memory gold alloy processed by rapid solidification". **Journal of Alloys and Compounds**. p.264–267, 2007.

BELLEN, P.; HARI KUMAR; K. C. E.; WOLLANTS, P. "Thermodynamic assesment of the NiTi phase diagram". **Z. Metallkd.** v. 87, p.972-978. 1996.

BRAM, M.; Ahmad-Khanlou, A.; Heckmann, A.; Fuchs, B.; Buchkremer, H. e Stöver, D., Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloys parts. **Materials Science and Engineering**. v.A337, p.254-263, 2002.

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

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.

CASTRO, W. B.; MAIA, M. L.; KIMINAMI, C. S.; BOLFARINI, C., "Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys". **Materials Science and Engineering**, A304-306, p. 255, 2001.

CHANG, S.H.; WU, S.K.; CHANG, G.H. Grain size effect on multiple-stage transformations of a cold-rolled and annealed equiatomic TiNi alloy. **Scripta Materialia**, v.52, p. 1341–1346, 2005.

CHEN, Y.Z.; LIU, F; YANG, G.C.; LIU, N.; YANG, C.L.; XIE, H.; ZHOU, Y.H., "Grain refinement of Fe<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> alloys at low undercooling". **Materials Characterization**, v. 59, p. 412 – 416, 2008.

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



DELAEY, L.; KRISHNAN, R. V.; TAS, H.; WARLIMONT, H. "Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations". **Journal of Materials Science**, p. 1521-1535, 2004.

DEV, S.C.; MOHANTY, O. N. Rapidly Solidified Low-Silver Brazing Filler Alloy Foils. **Journal of Materials Science**, p. 29, 1994.

DRENNEN D.C.; JACKSON C.M.; WAGNER H.J. **The Development of Melting and Casting Procedures for Nitinol Nickel-Base Alloys**, Research Report Sandia Laboratories, Albuquerque, 1968.

DUERIG, T. M.; PELTON, A.; STÖCKEL, D. "An Overview of Nitinol Medical Applications". **Materials Science and Engineering**, p. 273-275, 1999.

DUERIG, T. W.; MELTON, K. N.; STÖCKEL, D. WAYMAN, C. M. "**Engineering Aspects of Shape Memory alloys**". Butterworth -Heinemann Ltd, 1990, p. 3 - 385.

DUTKIEWICZ.; CZEPE T.; MORGIEL J. Effect of titanium on structure and martensic transformation in rapidly solidified Cu–Al–Ni–Mn–Ti alloys. **Materials Science and Engineering**, A273–275, p. 703–707, 1999.

DUWEZ P. "Metallic Glasses – Historical Background", **Topics in Applied Physics**, v. 46, p. 19, 1981.

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

FLORES ZUNINGA, H.; RIOS-JARA, D.; BELKAHLA, S. NIKA, V.; GUÉNIN, G. "The Training and Re-training Procedures For The Two Way Shape Memory

Effect and Its Degradation in a Cu-Al-Be Alloy”. **Scripta Metallurgica et Materialia**, , p. 1899 – 1904, 1996.

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

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

GORYCZKA, T., MORAWIEC, H. Structure studies of the R-phase using X-ray diffraction methods. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 137-141, 2004.

GREER, A. L. “Confusion by design”. **Nature**, p. 303-304, 1993.

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

INOUE, A., PARK, J., MASUMOTO, T. Formation of Amorphous Cu-Ag-Ce Alloys by Rapid Solidification and Their Thermal and Mechanical Properties. **Materials Transactions**, v. 35,1994.

JACKSON, C. M.; WAGNER, H. J. E.; WASLEWSKI, R. J. NASA Report - SP, 5110, 1972.

JACOBUS, K.; SEHITOGLU, H.; BALZER, M. Effect of stress state on the stress induced martensitic transformation in polycrystalline Ni-Ti alloy. **Metallurgical and Materials Transactions**. 27A, p.3066-73, 1996.

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. Microstructures and shape memory characteristics of rapidly solidified Ti50Ni30Cu20 alloy ribbons. **Materials Science and Engineering**, A. 438-440, p.540–544, 2006b.

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, 2006c.

KOSHIMIZU, S.; Yamamoto, C. S. “Transformação martensítica da liga com efeito de memória de forma NiTi”, Anais do 10° CBECIMAT, ÁGUAS DE LINDÓIA, SP, Dez, 1992, p.449-451.

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

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

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

LIN, N.K.; WU, S.K. Martensitic transformation of grain-size mixed Ti51Ni49 melt-spun ribbons. **Journal of Alloys and Compounds**, p.171–175, 2006.

MAKI, T.; “**Recent development in Fe-based shape memory alloys**”, Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium, p. 225-230, 1989.

MARIANO, N. A.; MAY, J. E.; KURI, S. E. Ligas Finemet nanocristalizadas a partir de precursores amorfos. **Rev. Esc. Minas**. v.57, 2004.

MASSALSKI, T.B; OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P.R.; KACPRZAK, L. Binary alloy phase diagrams. **Materials Park**. 2ª Ed., p.3- 287,1990.

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

MIYAZAKI, S. E OTSUKA, K.; "Development of shape memory alloys", **ISIJ International**, v.29, p.353-377, 1989.

MORAWIEC H.; LELA,TKO J.; STROZ D.; GIGLA, M. **Materials Science and Engineering**, v.A273–275, p. 708–712 ,1999.

NAGANUMA, T.; KYO, M.; UEKI, T., TAKEDA, K.; ISHIBASHI5, J.I. "A New, Automatic Hydrothermal Fluid Sampler Using a Shape-Memory Alloy". **Journal of oceanography**, vl. 54, p. 241 – 246, 1998.

NIRAJ NAYAN, N.; GOVIND; SAIKRISHNA, C. N.; VENKATA RAMAIAH, K.; BHAUMIK, S. K.; SUSEELAN NAIR, K.; MITTAL, M. C. Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible. **Materials Science and Engineering**, v. 465, p. 44-48, 2007.

OLIVEIRA, C. S. "Obtenção e Caracterização das ligas Cu-Zn-Al e Cu-Zn, Com Efeito de Memória de Forma", Tese de mestrado, João Pessoa.1994. p. 3 -49.

OTSUKA K., REN X., **Intermetallics** 7 , 1999, p. 511–528.

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**”, Cambridge University Press, Cambridge, UK 1998, p. 1 – 131.

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.; MEI, P. R. E KOSHIMIZU S.; 1994, “Desenvolvimento de novos aços inoxidáveis com efeito de memória de forma”, IV Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, INOX'94, 23 a 25 de nov. de 1994, S. Paulo, SP, p.131-136.

OTUBO, J.; RIGO, O.D.; COELHO; A.A.; NETO, C.M.; MEI, P.R. The influence of carbon and oxygen content on the martensitic transformation temperatures and enthalpies of NiTi shape memory alloy. **Materials Science and Engineering**. v.A 481–482, p.639–642, 2008.

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

PINA, E. A. C. “**Estudo da Estabilização na Liga Cu-Al-Mn com Memória de Forma**” Dissertação de Mestrado UFPE, Recife, 2006. p.1 – 23.

PINTO, M.A. ; BONAVINA, L.F.; OLIVEIRA M.F.; C. RIOS, T. ; BOLFARINI C, KIMINAMI, C.S., W.J. BOTTA F. SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA EM LIGAS A BASE DE Ti 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

QUADROS, N. F.; GONZALEZ, C. H. "Ligas Com Memória de Forma. As Ligas Cu-Sn e Cu-Zn-Sn". Anais do 10º CBECIMAT, 1992, pp 467 – 470.

QUEIROGA, S.L.M. "Estudo de uma liga Cu-Al-Ni com memória de forma visando aplicações em sistema de proteção contra sobrecargas de elétricas". Tese de mestrado, UFCG, Campina Grande, 2006, p. 1 – 23.

REIS, R. P. B. **Desenvolvimento de um Sistema de Ciclagem Térmica Utilizando o Efeito Termoelétrico: Aplicação a Caracterização de Ligas com Memória de Forma**. Monografia (TCC Engenharia Mecânica), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2007.

RIGO O. D.; OTUBO J.; C. NETO MOURA; KAUFMAN M. J.; MEI P. R.; O efeito da qualidade de cadinho de grafite e de suas dimensões sobre o grau de contaminação por carbono na liga NiTi com EMF processado no VIM. 15º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 9 a 13 de Novembro de 2002, Natal, RN.

RIGO O.D.; OTUBO J.; MEI P.R. Proceedings of the 60º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, MG, Brazil, 25–28 July, 2005, p.2412–2420.

RIGO, O. D.; OTUBO, J.; MOURA NETO, C.; MEI, P. R. NiTi SMA production using ceramic filter during pouring the melt. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 162-63, p. 116-20, 2005.

SABURI T., IN: OTSUKA K., WAYMAN C.M. (Eds.), **Shape Memory Materials**, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998, p. 49–73.

SABURI, T., Ti-Ni shape memory alloys. Em: Otsuka, K., Wayman, C.M. (editores), **Shape Memory Materials**, Cambridge University Press, p.49-71, 1998.

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

SILVA, M. M.; SILVA, N. J.; GOMES, A. A. C.; REIS, R. P. B.; ARAÚJO, C. J.; SANTOS, M. A. Estudo de uma liga base ti-ni com memória de forma visando aplicações em conexões de tubulações na indústria do petróleo e gás, 17º Cbecimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

SRINIVASAN, A. V.; MCFARLAND, D. M. “**Smart Structures Analysis and Design**”. Cambridge University Press. Cambridge. UK, 2001, p. 1 – 121.

STALMANS, R; VAN HUMBEECK, J; DELAEY, L. “ Training and The Two Way Memory Effect in Copper Based Shape memory Alloys”. Journal de Physique IV, Supplément au Journal de Physique III, Col. C4. EUROMAT 91, p. 403-408,1991.

STOECKEL, D. Fabrication and properties of nickel – titanium shape memory alloy wires. **Wire Journal international**, p.30-40, 1989.

SUZUKI, Y. Fabrication of shape memory alloys. In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. New York: Cambridge University Press, p. 133-48, 1998.

WU, S.K.; LIN, K..N. Martensitic transformation of grain-size mixed Ti51Ni49melt-spun ribbons. **Journal of Alloys and Compounds**, 424 , 171–175, 2006.

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