

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

Melânea Almeida Ramalho Medeiros

**LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ ($x= 0$ a $25\%at$): OBTENÇÃO
POR FUSÃO A ARCO E REPROCESSAMENTO POR CENTRIFUGAÇÃO EM
MOLDE CERÂMICO**

Campina Grande – PB

2021

Melânea Almeida Ramalho Medeiros

**LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ (x= 0 a 25%at): OBTENÇÃO
POR FUSÃO A ARCO E REPROCESSAMENTO POR CENTRIFUGAÇÃO EM
MOLDE CERÂMICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Carlos José de Araújo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2021

M4881

Medeiros, Melânea Almeida Ramalho.

Ligas com memória de forma $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ ($x= 0$ a 25%at): obtenção por fusão a arco e reprocessamento por centrifugação em molde cerâmico / Melânea Almeida Ramalho Medeiros. – Campina Grande, 2021.

113 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. Carlos José de Araújo".

Referências.

1. Ligas TiNiNb. 2. Ligas com Memória de Forma. 3. Fusão a Arco Plasma. 4. Fundição de Precisão. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Título.

CDU 669.018(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2008).
- Especialização em Engenharia de Equipamento On e Off Shore pela UCP (2011).
- Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela UFRJ (2017)

MELÂNEA ALMEIDA RAMALHO MEDEIROS

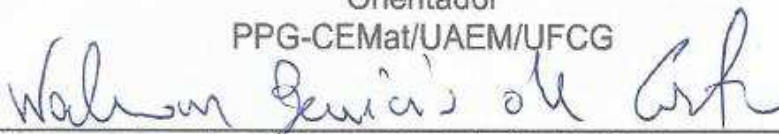
LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA Ti50Ni50-XNbx (x= 0 a 25%at): OBTENÇÃO
POR FUSÃO A ARCO E REPROCESSAMENTO POR CENTRIFUGAÇÃO EM
MOLDE CERÂMICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de **Doutor em Ciência
e Engenharia de Materiais**.

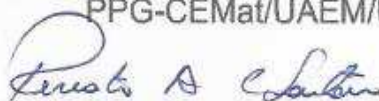
Aprovado em: 18/11/2021



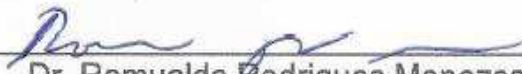
Dr. Carlos José de Araújo
Orientador
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr. Walman Benício de Castro
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
Examinador Externo
UABQ/UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Rodinei Medeiros Gomes
Examinador Externo
DTM/UFPB

Dedico este trabalho à Deus, por tudo que fez e proporcionou. Aos meus pais, Antonio e Marilene, ao meu amado esposo, Hugo, e as minhas filhas Isabella e Manuella, pelo amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus por tudo o que Ele representa na minha vida e por todas as bênçãos, desafios, aprendizagem e oportunidades concebidas durante essa caminhada.

Aos meus pais, Antonio e Marilene, pelo amor, carinho, ensinamentos e educação.

Ao meu amado esposo Hugo pelo amor, suporte, paciência e por sempre me incentivar e apoiar em todos os momentos.

As minhas amadas filhas Isabella e Manuella, por tanto amor e compreensão.

Ao Prof. Dr. Carlos José de Araújo por toda orientação, conselhos, paciência, confiança e sugestões dadas para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, pelo interesse, confiança, realização de todos os ensaios de DRX, além dos ensinamentos e conhecimento passado.

Agradeço a todos os colegas do LaMMEA, em especial a Paulo César, Magna, Estephanie e Chico, pela disponibilidade de sempre me ajudar com uso de equipamentos, além das conversas, contribuições, amizade e companheirismo durante esta caminhada.

Aos doutorandos Ronaldo, por todo apoio na fabricação das telas e moldes cerâmicos, e Ricardo pelos ensaios de ultramicrodureza, além de todo o suporte, troca de ideias e contribuições nessa jornada.

Aos técnicos: Daniella pelas análises de MEV e Cícero por todo suporte na oficina mecânica da UAEM.

A todos que fazem parte do Laboratório de Corrosão, em especial a Arthur Filgueira e Moisés, pelos ensaios de EDX e a Josiane Costa.

Ao mestre Antônio Aristófares por toda a receptividade, amizade e apoio na minha chegada ao laboratório, assim como todo o suporte na preparação das minhas primeiras amostras e na realização dos ensaios de fusão.

Ao Laboratório de Síntese e Materiais Vítreos (Lasmav) da UFCG em especial a Yuri, Danilo e Edson que realizaram os ensaios de DSC.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que contribuíram de forma direta e indiretamente para a realização desde trabalho.

RESUMO

As ligas com memória de forma (LMF) ternárias baseadas no sistema NiTi com adição de Nb têm chamado a atenção de diversas áreas da engenharia, devido a possibilidade de melhorias em uma série de propriedades mecânicas e funcionais. Assim, este trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência do teor de Nb, na transformação de fase, na microestrutura e fases formadas na liga ternária TiNiNb em comparação com a liga binária equiatômica Ni₅₀Ti₅₀ (%at). Foram obtidas seis composições distintas para a LMF TiNiNb por fusão a arco de plasma sob atmosfera de argônio, com adição de 5, 10, 15, 20 e 25%at de Nb em substituição ao Ni no sistema Ti₅₀Ni_{50-x}Nb_x. Em seguida, as composições com 0, 10 e 15%at de Nb foram selecionadas em função da quantidade de Nb para verificação da sua fundibilidade por meio da fabricação de telas por fundição de precisão via centrifugação. Para as ligas obtidas por fusão a arco, os resultados mostram, por meio de ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC), que apenas após um tratamento térmico de homogeneização a 900°C por 1 h, todas as composições estudadas apresentam uma transformação de fase em uma única etapa durante o resfriamento e aquecimento, com as entalpias de transformação diminuindo de forma quase linear com o aumento do teor de Nb. Por outro lado, a adição de Nb tem um efeito limitado sobre as temperaturas de transformação de fase, com a temperatura de início de formação da martensita (M_s) permanecendo praticamente constante (~38°C). Foi observado que a microestrutura das ligas é constituída por matriz NiTi (B2 e B19') e algumas fases secundárias (Ni₄Ti₃ e Ni₃Ti) para a liga binária e fases a base de Nb (β Nb, NiTi₂, Nb₂Ni e NbTi) para as ligas ternárias. A microscopia eletrônica de varredura revelou microestruturas com a presença de dendritas com grande quantidade de β Nb que evoluíram de tamanho com o aumento do conteúdo de Nb. A adição de Nb e consequentes alterações na microestrutura contribuíram para a diminuição da dureza média, passando de 527 HV na liga equiatômica NiTi para valores entre 259 e 396 HV nas ligas TiNiNb. O teor de Nb, no entanto, teve um efeito mais limitado sobre o comportamento do módulo de elasticidade, que foi maior na liga Ti₅₀Ni₃₀Nb₂₀ (66 GPa) e menor na liga Ti₅₀Ni₄₅Nb₅ (52 GPa), com uma variação geral inferior a 20%. De uma forma geral, foi confirmada a boa capacidade de reprocessamento por fundição de precisão das LMF TiNiNb, possibilitando a fabricação de telas finas. Estas telas apresentaram maiores níveis de dureza e de módulo de elasticidade em relação as ligas de base obtidas por fusão a arco.

Palavras-chave: Ligas TiNiNb. Ligas com Memória de Forma. Fusão a arco plasma. Fundição de precisão.

ABSTRACT

NiTi shape memory alloys (SMA) with the addition of Nb have attracted attention for several areas of engineering, due to improvements in a series of mechanical and functional properties. Thus, this work has as general objective to evaluate the influence of Nb content on the microstructure, phase transformation and mechanical behavior of the ternary TiNiNb alloys compared to the equiatomic binary Ni₅₀Ti₅₀ (%at) alloy. Six TiNiNb compositions were obtained by plasma arc melting under argon atmosphere, with Nb contents of 5, 10, 15, 20 and 25%at Nb in the Ti₅₀Ni_{50-x}Nb_x system. Compositions with 0, 10 and 15%at of Nb were selected according to the amount of Nb to verify the possibility of manufacture of screens by a centrifugal investment casting process. For alloys obtained by arc melting the results show, by means of differential scanning calorimetry (DSC) tests, that after a heat treatment of homogenization at 900°C for 1h, all studied compositions present a single-step phase transformation during cooling and heating, with the transformation enthalpies decreasing almost linearly with the increase in the Nb content. On the other hand, Nb addition has a limited effect over phase transformation temperatures, with the martensite start temperature (M_s) remaining practically constant (~38°C). The microstructure of the alloys is constituted by NiTi matrix (B2 and B19') and some secondary phases (Ni₄Ti₃ and Ni₃Ti) for the binary alloy and Nb-based phases (β Nb, NiTi₂, Nb₂Ni and NbTi) for the ternary alloys. Scanning electron microscopy (SEM) revealed microstructures with the presence of dendrites with a large amount of β Nb that evolved in size with increasing Nb content. The Nb addition and consequent microstructure changes contributed to the decrease in the average hardness, from 527 HV in NiTi to values between 259 and 396 HV in TiNiNb alloys. The Nb content, however, had a more limited effect over the behavior modulus of elasticity, which was highest in the Ti₅₀Ni₃₀Nb₂₀ alloy (66 GPa) and lowest in the Ti₅₀Ni₄₅Nb₅ alloy (52 GPa), with an overall variation of less than 20%. In general, the good castability by investment casting of the TiNiNb SMA was confirmed in the manufacture of thin screens. These screens showed higher levels of hardness and modulus of elasticity compared to the base alloys obtained by arc melting.

Keywords: TiNiNb alloys. Shape Memory Alloys. Plasma arc melting. Investment casting. Castability.

PUBLICAÇÕES

MEDEIROS, M. A. R.; De ARAÚJO, C. J. Thermal, microstructural and elastic modulus behavior of $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ ($x = 0-25\%$ at) shape memory alloys obtained by plasma arc melting. **Journal of Alloys and Compounds**, v.866,158970, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158970>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Mudança da microestrutura que ocorre nas ligas com memória de forma. Diagrama esquemático da transformação de fase martensítica. (Fonte: adaptado de Lagoudas, 2008)	25
Figura 2- Transformação de fase induzida por temperatura sem carregamento mecânico (Fonte: adaptado de Lagoudas, 2008)	26
Figura 3- Ilustração esquemática do efeito memória de forma: curva tridimensional tensão-deformação-temperatura em uma LMF NiTi (Fonte: adaptado de Lagoudas, 2008).	27
Figura 4- Ilustração esquemática do comportamento mecânico típico do fenômeno de SE em LMF (Fonte: adaptado de Lagoudas, 2008).	29
Figura 5- Diagrama de fases da liga NiTi (Fonte: adaptado de Otsuka & Ren, 2005)	31
Figura 6 - Detalhe do diagrama de fases da região de ligas equiatômicas (Fonte: adaptado de Otsuka & Wayman, 1998)	31
Figura 7- Temperatura inicial da transformação martensítica (M_s) em função do teor de Ni. (Fonte: Yamauchi et al., 2011)	33
Figura 8 - Diagrama ternário NiTiNb - Seção isotérmica á 900°C (adaptado de Guanjun & Shiming, (2000) e Gupta, (2008)).	36
Figura 9 – MEV da liga eutética Ni ₄₀ Ti ₄₀ Nb ₂₀ . a) Região enriquecida com Nb com dendritas de Nb pro-eutéticas; b) Região enriquecida com Ni e Ti com dendritas pró-eutéticas NiTi e Ti ₂ Ni (adaptado de Bewerse et al., 2015).	39
Figura 10 – Imagens de MEV das ligas TiNiNb. (b) Ti ₅₀ Ni ₃₅ Nb ₁₅ com microestrutura granular eutética; (a) e (c) Ti ₅₀ Ni ₄₀ Nb ₁₀ e Ti ₅₀ Ni ₃₀ Nb ₂₀ consistem em estruturas dendriticas primárias e eutéticas (adaptado de Piao et al., 1992).	41
Figura 11 – Temperatura de transformação de fases (M_s) em relação a quantidade de Nb (%at) (adaptado de Piao et al. (1992)).	41
Figura 12 - Diferentes aplicações biomédicas para LMF NiTi. a) Stent b) Placas ósseas c) Fios ortodônticos ((Fonte: adaptado de Zanatta et al., 2015; Mazzonetto et al., 2010; Fernandes et al., 2011)	43
Figura 13 - Ponte Iroise na França. Vista geral dos cabos de aço. (A) Cabos com dispositivo de LMF de NiTi (Fonte: adaptado de Torra et al. 2013)	44
Figura 14 - Espirais de LMF NiTiNb (Fonte: adaptado de PAN et al., 2020).	45
Figura 15 – Desenho esquemáticos de Limas endodônticas produzidas com LMF NiTiNb (Fonte: adaptado de Aloise & Garman, 2007).	45

Figura 16 - Solidificação de um metal. (a) Molde metálico (região 1: zona coquilhada, região 2: zona colunar; região 3: zona equiaxial central). (b) Molde cerâmico (Fonte: adaptado de Garcia, 2011).....	48
Figura 17 - Etapas típicas de um processo de fundição de precisão (Adaptado de Materialise, 2021).....	51
Figura 18 – Equipamento Discovery All Metals (Fonte: EDG, 2005).....	54
Figura 19 - Sequência de fusão e injeção utilizando o processo PSPP. a) Forno a Plasma; b) Matéria Prima; c) Fusão; d) e e) Botão da liga; f) Molde Metálico; g) Produto Obtido (Fonte: autoria própria).	55
Figura 20 – Obtenção de amostras de lâminas de TiNiNb. a) Produto obtido após a fusão e injeção no molde retangular; b) Lâminas da liga cortada pelo processo de eletroerosão; c) Amostra lixada (Fonte: autoria própria).	56
Figura 21 - Gráfico da carga aplicada em função da profundidade de penetração. As profundidades de penetração máxima ($h_{m\acute{a}x}$), permanente (h_p), recuperável (h_r) e de contato (h_c). (Fonte: adaptado de Oliver & Pharr (1992))......	59
Figura 22 - Projeto do modelo CAD no Autodesk Inventor® para ser impresso em resina. Dimensões em mm. (Fonte: autoria própria).	61
Figura 23 – Processo de impressão 3D das telas da Fig. 22 em resina (a) Equipamento Anycubic Photon® de impressão 3D em resina; (b) Impressão das telas; (c) Telas impressas e retiradas da impressora; (d) Limpeza da tela na Anycubic Washer and Cure 2.0®; (e) Cura da tela na Anycubic Washer and Cure®; (f) Modelo de tela obtida em resina (Fonte: autoria própria).	62
Figura 24 - Processo de obtenção do molde cerâmico. (a) modelo em resina preso na borracha; (b) modelo em resina montado no interior do anel metálico; (c) Introdução do revestimento cerâmico no anel metálico; (d) Cura do molde; (e) Sinterização do molde; (f) Molde após cura em forno. (Fonte: autoria própria).	63
Figura 25 - Processo de fusão por indução com moldagem por centrifugação das telas LMF TiNiNb. (Fonte: autoria própria).....	64
Figura 26 –Telas obtidas com diferentes parâmetros (rotação e temperatura) e respectivas replicas (Fonte: Adaptada do trabalho de Oliveira Filho, 2020).	65
Figura 27 - Remoção da tela TiNiNb de seus canais de alimentação utilizando uma micro retífica da marca Dremel®. a) Tela; b) Canais de alimentação e massalote (Fonte: autoria própria).....	66
Figura 28 - Canais de alimentação e telas embutida: a) C0 (Ti ₅₀ Ni ₅₀); b) C10 (Ti ₅₀ Ni ₄₀ Nb ₁₀) e c)C15 (Ti ₅₀ Ni ₃₅ Nb ₁₅) (Fonte: Autoria própria).	67
Figura 29 - Esquema das regiões de medição da dureza e do módulo de elasticidade nas telas e canais (Fonte: Autoria própria).....	67

Figura 30 - Curvas de DSC para as amostras da Liga TiNiNb na condição bruta de fundição.....	68
Figura 31 - Curvas de DSC para as amostras da Liga TiNiNb tratada termicamente.	69
Figura 32 – Temperaturas de Transformação de fase em função da quantidade de Nióbio nas ligas TiNiNb	70
Figura 33 – Entalpia de Transformação de fase em função da quantidade de Nióbio nas ligas TiNiNb	71
Figura 34 - Difração de Raios X para as ligas TiNiNb tratadas termicamente a 900°C/1h.	72
Figura 35 - Microestrutura da liga Ti ₅₀ Ni ₅₀ (C0) observada por: (a) MEV (BSE); (b) EDS.	75
Figura 36 - Microestrutura da liga Ti ₅₀ Ni ₅₀ (C0) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.	75
Figura 37 – Microestrutura da liga de Ti ₅₀ Ni ₄₅ Nb ₅ (C5) observada por: (a) MEV (BSE); (b) EDS.....	76
Figura 38 - Microestrutura da liga Ti ₅₀ Ni ₄₅ Nb ₅ (C5) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.....	76
Figura 39 - Microestrutura da liga Ti ₅₀ Ni ₄₀ Nb ₁₀ (C10) observada por: (a) MEV (BSE); (b) EDS.....	77
Figura 40 - Microestrutura da liga Ti ₅₀ Ni ₄₀ Nb ₁₀ (C10) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.....	77
Figura 41 – Microestrutura da liga Ti ₅₀ Ni ₃₅ Nb ₁₅ (C15) observada por: (a) MEV (BSE);(b) EDS.....	78
Figura 42 - Microestrutura da liga Ti ₅₀ Ni ₃₅ Nb ₁₅ (C15) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.....	78
Figura 43 – Microestrutura da liga Ti ₅₀ Ni ₃₀ Nb ₂₀ (C20) observada por: (a) MEV(BSE); (b) EDS.....	79
Figura 44 - Microestrutura da liga Ti ₅₀ Ni ₃₀ Nb ₂₀ (C20) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.....	79
Figura 45 – Microestrutura da liga Ti ₅₀ Ni ₂₅ Nb ₂₅ (C25) observada por: (a) MEV (BSE);(b) EDS.....	79

Figura 46 - Microestrutura da liga $Ti_{50}Ni_{25}Nb_{25}$ (C25) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.....	80
Figura 47 – a) Microdureza a b) Módulo de Elasticidade em função da quantidade de Nióbio nas ligas TiNiNb.	82
Figura 48 – Indentações realizadas na matriz de todas as ligas TiNiNb.	83
Figura 49 – Curvas Carga-Descarga para todas as composições TiNiNb.	84
Figura 50- Relação do grau de elasticidade da liga TiNiNb com a quantidade de Nb.	85
Figura 51 – Telas obtidas pelos processos PSPP e FIC para a) $Ti_{50}Ni_{50}$, b) $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ e c) $Ti_{50}Ni_{35}Nb_{15}$	86
Figura 52 - Curvas de DSC para as telas de TiNiNb tratadas termicamente a $900^{\circ}C/1h$	87
Figura 53 – Comparação entre as Temperaturas de Transformações de fase das Ligas C10 e C15 com as Telas C10 e C15.	89
Figura 54 – Microestrutura obtida por MEV (BSE) sem ataque químico e com aumento de 10000x, para as telas: a) $Ti_{50}Ni_{50}$ (C0), b) $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ (C10) e c) $Ti_{50}Ni_{45}Nb_{15}$ (C15).	91
Figura 55 – Microestrutura da tela $Ti_{50}Ni_{50}$ (C0) com ataque químico e aumento de 10000x: (a) MEV (SE), (b) EDS.....	92
Figura 56 – Microestrutura da tela $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ (C10) com ataque químico e aumento de 10000x: (a) MEV (SE), (b) EDS.....	92
Figura 57 – Microestrutura da tela $Ti_{50}Ni_{35}Nb_{15}$ (C15) com ataque químico e aumento de 10000x: (a) MEV (SE), (b) EDS.....	93
Figura 58 – Comparação entre os valores obtidos no ensaio de microdureza para as telas, canais de alimentação e ligas TiNiNb, com 0, 10 e 15%at de Nb.....	94
Figura 59 – Comparação entre os valores obtidos para o módulo de elasticidade das telas, canais de alimentação e ligas TiNiNb, com 0, 10 e 15%at de Nb.....	95
Figura 60 – Indentações realizadas na matriz das telas TiNiNb.....	96
Figura 61 – Comparação entre as Curvas Carga-Descarga obtidas pelas Telas e ligas TiNiNb.	97
Figura 62- Comparação dos resultados obtidos pelas telas e ligas TiNiNb para a relação ao graus de recuperação elástica e a quantidade de Nb.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fases presentes no sistema NiTiNb e seus dados estruturais de Guanjun & Shiming, 2000 e Gupta, 2008).....	37
Tabela 2 - Nomenclatura e composições nominais das LMF TiNiNb selecionadas para este trabalho.....	52
Tabela 3 - Temperaturas de transformação de fase, histerese térmica (HT) e entalpias de transformação de fase (ΔH) das ligas TiNiNb tratadas termicamente.....	69
Tabela 4 - Composição química das ligas brutas de fusão.....	74
Tabela 5 - Composição química das ligas tratadas termicamente (900°C/1h).....	74
Tabela 6 - Composição química das ligas TiNiNb, tratadas termicamente a 900°C/1h, obtidas por energia dispersiva em MEV.....	81
Tabela 7 - Microdureza e módulo de elasticidade das ligas TiNiNb.....	81
Tabela 8 - As profundidades de penetração máxima ($h_{m\acute{a}x}$), recuperável (h_r), permanente (h_p) e grau de recuperação elástica (η_h) das ligas TiNiNb.....	84
Tabela 9 - Temperaturas de transformação de fase, histerese térmica (HT) e entalpias de transformação de fase (ΔH) das telas de TiNiNb tratadas termicamente a 900°C/1h.....	88
Tabela 10 - Composição química das telas TiNi e TiNiNb tratadas termicamente a 900°C/1h através da análise de EDX.....	89
Tabela 11 - Composição química das telas TiNi e TiNiNb tratadas termicamente a 900°C/1h obtidas através da análise de EDS.....	89
Tabela 12 - Microdureza e módulo de elasticidade das telas TiNiNb e seus canais de alimentação.....	94
Tabela 13 - As profundidades de penetração máxima ($h_{m\acute{a}x}$), recuperável (h_r), permanente (h_p) e grau superelasticidade (η_h) das Telas TiNiNb.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A_f – Temperatura final da transformação reversa martensita – austenita
- A_p – Temperatura de pico da transformação de fase reversa para formação da fase austenita ($B_{19'} \rightarrow B_2$ ou $R \rightarrow B_2$)
- A_s – Temperatura de início da transformação reversa martensita – austenita
- ASTM - *American Society for Testing and Materials*
- A_f – Temperatura final da transformação reversa martensita – austenita
- A_p – Temperatura de pico da transformação de fase reversa para formação da fase austenita ($B_{19'} \rightarrow B_2$ ou $R \rightarrow B_2$)
- A_s – Temperatura de início da transformação reversa martensita – austenita
- $B_{19'}$ – Designação para estrutura cristalina monoclinica da martensita
- B_{19} – Designação para estrutura cristalina ortorrômbica da martensita
- B_2 – Designação para estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da austenita
- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CCC- Cúbica de corpo centrado
- CFC - Cúbica de face centrada
- Cu – Cobre
- COD - Crystallography Open Database
- DSC - Calorimetria diferencial exploratória
- DRX – difração de raios-X
- EDG - Edg Equipamento e controles
- EDS - Espectroscopia por energia dispersiva
- EDX - Técnica de fluorescência de raios X com detector de energia dispersiva
- EMF - Efeito memória de forma
- EMFD - Efeito Memória de Forma Duplo
- EMFS - Efeito Memória de Forma Simples
- EUA- Estados Unidos da America
- FIC - Fusão de indução com injeção por centrifugação
- HC – Hexagonal Compacta
- H_t – Histerese térmica
- $h_{m\acute{a}x}$ - Profundidade de penetração na carga máxima
- h_p - Profundidade de penetração permanente

h_r - Profundidade de penetração residual em carga zero.

LaMMEA Laboratório multidisciplinar de materiais e estruturas ativas

Lasmav - Laboratório de Síntese e Materiais Vítreos

LMF - Ligas com memória de forma

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

M_s – Temperatura de início de transformação direta austenita – martensita

M_f – Temperatura final da transformação direta austenita – martensita

M_p – Temperatura de pico da transformação de fase direta para formação da fase martensita

Ni –Níquel

Nb – Níóbo

P - PSPP - Plasma *Skull Push-Pull*

R – Romboédrica

SE - Superelasticidade

Si –Silício

SMA- Shape Memory Alloy

Ti- Titânio

TMT – Transformação Martensítica Termoelástica

UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica

UFPG - Universidade Federal de Campina Grande

UFPB - Universidade Federal da Paraíba

LISTA DE SÍMBOLOS

- σ_{Af} – Tensão final de transformação de fase martensítica reversa
 σ_{As} – Tensão inicial de transformação de fase martensítica reversa
 σ_{Mf} – Tensão final de transformação de fase martensítica direta
 σ_{Ms} – Tensão inicial de transformação de fase martensítica direta
 ΔH – Entalpia de transformação de fase
 ΔEA -Entalpia de transformação austenita
 ΔEM - Entalpia de transformação martensita
 E – Módulo de elasticidade
 $\%at$ – Porcentagem atômica
 $^{\circ}C$ – Grau Celsius
 η_h - Grau de superelasticidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Ligas com Memória de Forma (LMF)	23
2.2	Transformação Martensítica das LMF	24
2.3	Comportamento Termomecânico das LMF	26
2.3.1	Efeito Memória de Forma (EMF)	26
2.3.2	Superelasticidade (SE)	28
2.4	Ligas NiTi	30
2.4.1	Sistema Binário NiTi	30
2.4.2	Ligas com Memória de Forma do Sistema NiTi	32
2.5	Ligas NiTiNb	34
2.5.1	Niobio (Nb)	34
2.5.2	Ligas com Memória de Forma do Sistema Ternário NiTiNb	35
2.6	Aplicações das LMF NiTi e NiTiNb	42
2.7	Tratamento Térmico das LMF NiTi e LMF NiTiNb	46
2.8	Princípios de Solidificação e Fundição de Precisão	47
2.8.1	Princípios de Solidificação	47
2.8.2	Fundição de Precisão	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	Materiais	52
3.2	Metodologia	53
3.2.1	Primeira Etapa	53
3.2.1.1	Fabricação das LMF TiNiNb	53
3.2.1.2	Análise de Composição Química, Caracterização Microestrutural, Térmica e Mecânica das LMF TiNiNb	56
3.2.2	Segunda Etapa	59
3.2.2.1	Fabricação das Telas LMF	60

3.2.2.2	Análise de Composição Química, Caracterização Térmica, Microestrutural e Mecânica das Telas LMF TiNiNb	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	Primeira Etapa: Caracterização da LMF TiNiNb obtidas por fusão a arco ...	68
4.1.1	Análise Térmica	68
4.1.2	Difração de Raios X (DRX)	72
4.1.3	Análise de Composição Química e Caracterização Microestrutural	73
4.1.4	Análise de Microdureza e Módulo de Elasticidade (DUH)	81
4.2	Segunda Etapa: Caracterização das telas de LMF TiNiNb obtidas por indução e centrifugação.	86
4.2.1	Análise Térmica	87
4.2.2	Análise de Composição Química e Caracterização Microestrutural	89
4.2.3	Análise de Microdureza e Módulo de Elasticidade (DUH)	93
5	CONCLUSÃO	99
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1 INTRODUÇÃO

As Ligas com Memória de Forma (LMF) constituem um grupo de materiais metálicos que apresentam algumas funcionalidades, por meio de dois efeitos principais: o Efeito de Memória de Forma (EMF), fenômeno pelo qual o material tem sua forma original restaurada após a reversão de deformações pseudoplásticas com aquecimento acima de uma temperatura crítica; e a Superelasticidade (SE), que permite uma LMF que é deformada a partir da aplicação de uma carga mecânica suficientemente elevada, a uma temperatura acima deste valor crítico, restaure sua forma original por meio do simples descarregamento mecânico (Lagoudas, 2008; Otsuka & Wayman, 1998; Duerig et al., 1990).

Várias ligas metálicas podem apresentar os fenômenos de EMF e SE, mas há crescente interesse científico e tecnológico no sistema NiTi. Isso se deve às suas melhores propriedades mecânicas, biocompatibilidade e as propriedades funcionais (EMF e SE) superiores dessas LMF em comparação com outras (principalmente as LMF de base cobre). Estas características únicas das LMF NiTi têm proporcionado o seu uso nas mais diversas áreas, desde a indústria aeroespacial, nuclear, automobilística, robótica, civil, medicina, odontologia, e até mesmo em materiais com utilidades domésticas (Duerig et al., 1990; Otsuka & Ren, 2005; Jani et al., 2014; Wang et al., 2014; Hong et al., 2015; Sashihara et al., 2006).

Sabe-se que as propriedades funcionais de ligas quase equiatômicas de NiTi são fortemente dependentes da quantidade de Ni e da presença de elementos de ligas. Dessa forma, vários elementos de liga têm sido avaliados para melhorar as propriedades mecânicas e contribuir para reduzir a possibilidade de toxicidade do Ni. O nióbio (Nb) tem sido usado como um elemento ternário na LMF NiTi e atraído considerável atenção nos últimos anos por se tratar de um elemento resistente à corrosão que pode modificar as temperaturas de transformação e aumentar a histerese térmica ao substituir o Ni e o Ti simultaneamente (Melton et al. 1989). Além disso, a faixa de temperatura de transformação de fase de algumas composições do NiTiNb permite que o material, após deformado, atinja a temperatura ambiente sem recuperação de deformação por efeito memória de forma, o que é conveniente para algumas aplicações, pois as peças de NiTiNb podem ser armazenadas e transportadas em temperatura ambiente (Melton et al. 1989; Zhang et al., 1990).

Ainda, a adição ternária de Nb a LMF NiTi é muito atraente para o desenvolvimento de aplicações em engenharia biomédica e medicina devido à sua excelente biocompatibilidade.

O efeito da composição nas propriedades mecânicas, microestrutura e temperaturas de transformação de fase de LMF NiTiNb já foram objeto de algumas investigações. Alguns autores avaliaram o comportamento mecânico e as propriedades funcionais do NiTiNb, indicando que a evolução da microestrutura e as temperaturas de transformação de fase são fortemente dependentes da razão Ni/Ti e da quantidade de Nb adicionado (He et al., 2004; Zhao et al., 2006; Fu et al., 2009; Bao et al., 2011; Piotrowski et al., 2012; Li et al., 2017; Zhang et al., 2018). No entanto, estudos mais detalhados sobre o NiTiNb com maiores concentrações de Nb para substituir exclusivamente o Ni, ainda são muito limitados (Piao et al., 1992; Li et al., 2014; Dagdalen et al., 2018 e Dagdalen et al., 2020). A maioria das pesquisas utiliza baixa concentração de Nb, entre 3 e 9 %at. Existem algumas exceções, adicionando entre 0 e 30% de Nb, mas com análise limitada e não substituindo exclusivamente o Ni (Simpson et al., 1986; Piao et al., 1992; He et al., 2004; He et al., 2006; Xiao et al., 2009; Yin et al., 2019).

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo principal produzir ligas TiNiNb com teor crescente de Nb substituindo apenas o Ni, seguindo a composição $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$, para $x = 0, 5, 10, 15, 20$ e 25 %at, para avaliar a capacidade de fundição (fundibilidade) em reprocessamento por centrifugação tendo por base o formato de telas delgadas (espessura inferior a 1 mm). Ressalta-se que não existem informações na literatura internacional para este tipo de reprocessamento com LMF TiNiNb.

Assim, as ligas foram produzidas pelo processo de fusão a arco de plasma e a análise do efeito do teor de Nb é focada na microestrutura, temperaturas de transformação, entalpias, microdureza e módulo de elasticidade. Em seguida, foi avaliado como estas ligas se comportam em função da quantidade de Nb na fabricação de produtos de formas mais complexas, do tipo tela, por reprocessamento em fundição de precisão, com refusão por indução magnética seguida de injeção por centrifugação em molde cerâmico. Posteriormente, a caracterização geral foi realizada com o objetivo de analisar o comportamento de cada tela após tratamento térmico de homogeneização, visando uma comparação com o material de partida. Sendo assim, nesse trabalho um importante aspecto avaliado é a influência do elemento Nb na

capacidade de preenchimento dos moldes das telas e o respectivo impacto sobre o comportamento da transformação de fase que origina as propriedades funcionais de EMF e SE.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas com Memória de Forma (LMF)

As Ligas com Memória de Forma, conhecidas internacionalmente por Shape Memory Alloys (SMA), têm sido objeto de interesse em pesquisas significativas há mais de 5 décadas (Otsuka & Wayman, 1998). Essas LMF constituem uma classe de compostos metálicos que apresentam propriedades únicas que a maioria dos metais e ligas não possuem. As LMF apresentam a capacidade de recuperar uma deformação pseudo plástica, introduzida por aplicação de carga mecânica, e retornar à sua forma original através de um aquecimento acima de uma temperatura crítica. (Buehler et al. 1968; Cross, et al. 1969; Duerig et al., 1990; Otsuka & Ren, 2005; Yamauchi et al., 2011).

A razão pela qual as LMF podem recuperar a sua forma inicial após elevadas deformações é devido a sua microestrutura. O mecanismo de recuperação de forma ocorre por meio de uma transformação de fase conhecida por “transformação martensítica”, que no caso das LMF é reversível com a temperatura. Este mecanismo apresenta duas fases distintas: a fase austenítica, com temperatura mais alta e de rigidez elevada e a fase martensítica, a baixa temperatura e sendo mais deformável. Estas fases apresentam a mesma composição química e a mudança da fase, de baixa temperatura para alta temperatura, e vice-versa, ocorre sem difusão atômica (Aganuma et al., 1998; Otsuka & Wayman, 1998).

São diversas as ligas que exibem o efeito de memória de forma e superelasticidade. No entanto, diferenças na sua composição modificam profundamente as suas características, como as temperaturas de transformação, o ciclo histerético, a deformação máxima reversível, ou até mesmo propriedades como a resistência à fadiga (Alam et al., 2007). Entre as principais LMF são citadas as de base cobre, base de ferro e as de base NiTi, sendo esta última a mais usada devido, principalmente, à estabilidade, praticidade e desempenho termomecânico em aplicações tecnológicas (Oliveira, 2007).

Essas aplicações tecnológicas vão desde peças para montagens, abrangendo juntas de tubos, braçadeiras e fixadores; como na construção civil na tenacidade de concreto, atenuadores de vibrações e vigas; abrangendo peças para automóveis e

equipamentos elétricos e como dispositivos sensíveis a variações de temperatura; até a medicina, com aplicações biomédicas nas áreas ortopédicas e cardiovasculares, instrumentos cirúrgicos e aparelhos ortodônticos (Wang et al., 2014; Hong et al., 2015; Sashihara et al., 2006; Shabalovskaya, 1996; Es-Souni et al., 2005; Elahinia et al., 2012).

2.2 Transformação Martensítica das LMF

As propriedades superelásticas e de memória de forma encontradas em ligas metálicas está relacionado à uma transformação do tipo martensítica termoelástica. Essa transformação de fase é adifusional ocorrente em sólidos, no qual átomos se movem cooperativamente devido ao mecanismo de cisalhamento e se rearranjam para uma organização cristalina nova, mas com composição química idêntica à inicial (Lagoudas et al., 2008; Otsuka & Wayman, 1998; Otsuka & Wayman, 1999).

As LMF podem apresentar duas fases com estruturas cristalinas distintas e, portanto, propriedades diferentes em uma determinada faixa de temperatura. A austenita, fase de alta temperatura, normalmente apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (B2) de alta simetria, enquanto a martensita, fase de temperatura mais baixa, tem uma simetria inferior, podendo ocorrer sob a forma de cristais monoclinicos (B19'), ortorrômbicos (B19) ou tetragonais. Pode ocorrer também uma fase intermediária de cristais romboédrico nas LMF Ni-Ti, dependendo da composição ou da adição de elementos de liga, denominada de fase R. Esta fase intermediária está associada a condições específicas e geralmente desaparece com tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 600°C (Wu & Lin, 2000; Otsuka e Wayman, 1998; Kim *et al.*, 2004; Song *et al.*, 2006; Lagoudas, 2008; Shaw *et al.*, 2008).

A transformação da fase austenita para martensita, ou da fase matriz para a fase produto, pode ter diferentes direções de orientação, mais conhecidas como variantes (Otsuka & Wayman, 1998). Essas variantes podem se apresentar de duas formas: martensita maclada, com 24 variantes, ou seja, 24 subtipos com diferentes orientações cristalográficas, a qual é formada pelo resfriamento do material, e a martensita não-maclada ou reorientada, com apenas 1 variante, que é obtida após aplicação de um carregamento mecânico, como ilustrado na Figura 1.

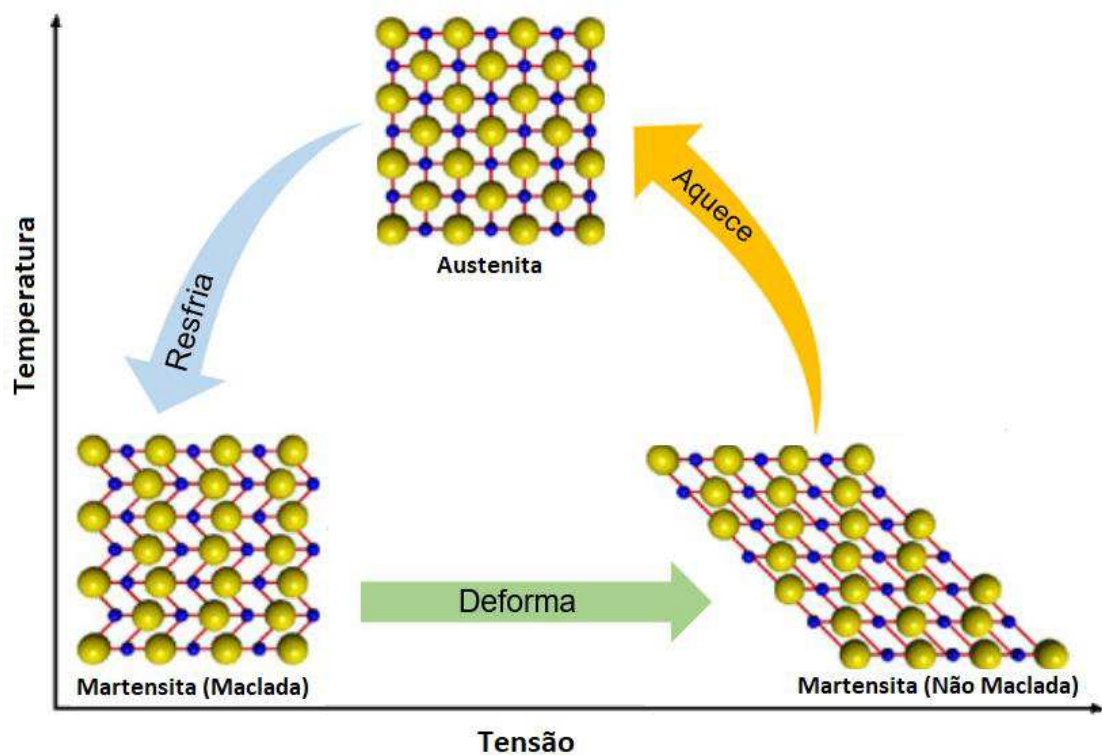


Figura 1- Mudança da microestrutura que ocorre nas ligas com memória de forma. Diagrama esquemático da transformação de fase martensítica. (Fonte: adaptado de Lagoudas, 2008)

Devido às propriedades termomecânicas das LMF, a influência da temperatura é bastante importante para o tipo de comportamento que estas irão apresentar quando solicitadas. Desta forma, são definidos quatro temperaturas características para todas as LMF, como pode ser vista na Figura 2: a temperatura do início da transformação martensítica (M_s), na qual a transformação entre a fase austenítica e a martensítica tem início; a temperatura de fim da transformação martensítica (M_f), a partir da qual toda a microestrutura se encontra na fase martensítica; a temperatura de início da transformação austenítica (A_s), a partir da qual se inicia o processo de transformação entre a fase martensítica e a austenítica; e a temperatura de fim da transformação austenítica (A_f), a partir da qual a estrutura atômica do material se encontra por completo na fase austenítica (Zhu, 1994; Otsuka & Wayman, 1999).

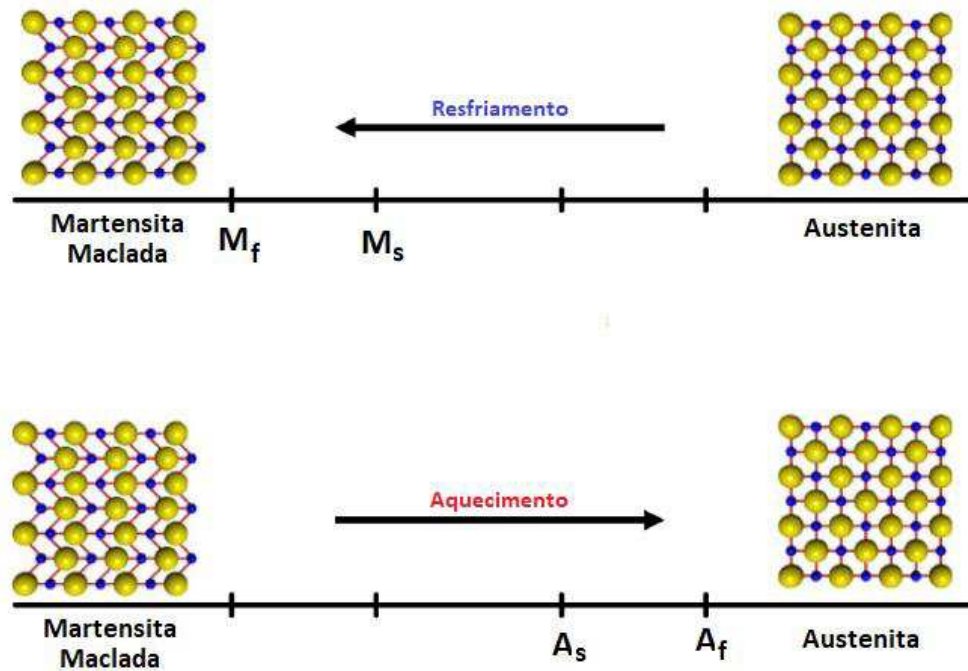


Figura 2- Transformação de fase induzida por temperatura sem carregamento mecânico (Fonte: adaptado de Lagoudas, 2008)

2.3 Comportamento Termomecânico das LMF

2.3.1 Efeito Memória de Forma (EMF)

O termo Efeito de Memória de Forma pode ser definido como a capacidade de um material em “lembrar” sua forma original, ou seja, é uma habilidade do material voltar a sua forma original através de aquecimento com temperaturas superiores à temperatura de transformação martensítica, após ter sido deformado plasticamente em seu estado martensítico. Neste caso, a LMF é deformada em sua fase martensita maclada e depois descarregada abaixo da temperatura A_f . Posteriormente, ao ser aquecida acima da temperatura A_f , a liga recupera a sua forma anterior à deformação introduzida, transformando-se novamente em sua fase austenítica (Otsuka & Wayman, 1998; Lagoudas, 2008).

Na Figura 3 é possível observar, esquematicamente, as mudanças de fase levando em consideração as temperaturas, tensões e deformações. Ao centro dos três eixos, observa-se o material em sua fase martensita maclada, em seguida esse material sofre um carregamento e conseqüentemente sua mudança de fase

martensita maclada para a martensita não-maclada, que permanece mesmo após o descarregamento. Em seguida ocorre o aquecimento e transformação da fase martensita não-maclada para a fase austenítica, onde ocorre a recuperação do formato original do objeto e logo após o resfriamento até sua fase original.

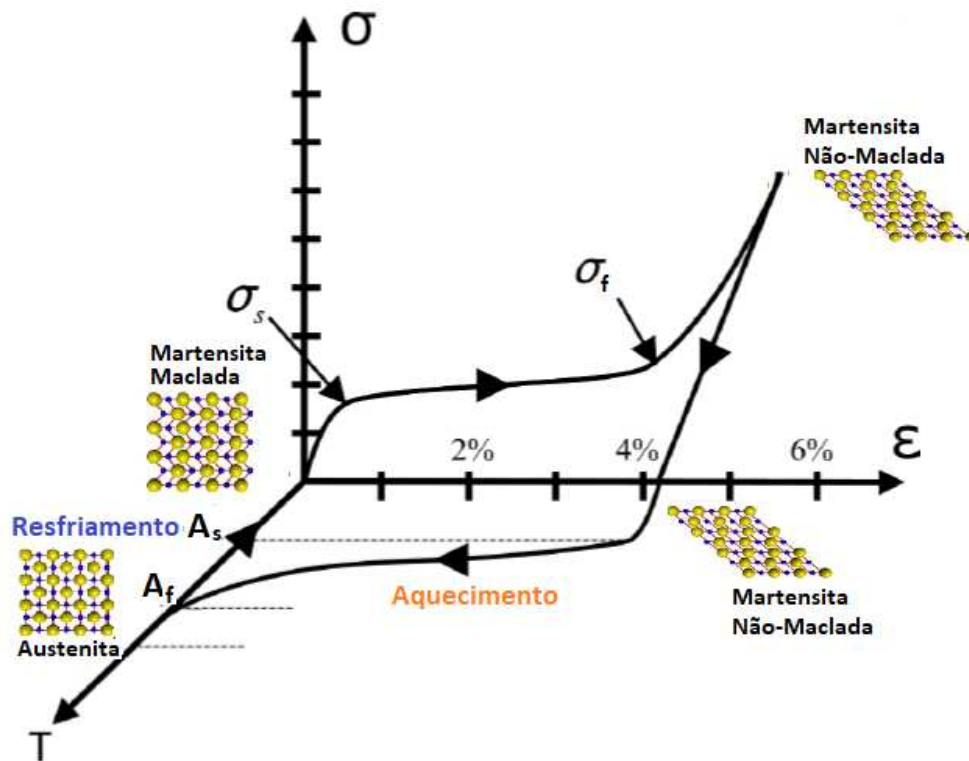


Figura 3- Ilustração esquemática do efeito memória de forma: curva tridimensional tensão-deformação-temperatura em uma LMF NiTi (Fonte: adaptado de Lagoudas, 2008).

Basicamente, o EMF acontece por que internamente ao material o movimento atômico total entre dois planos adjacentes de átomos é menor do que a distância interatômica total, quando comparado a arranjos normais de redes cristalinas. Esse mecanismo confere à LMF a capacidade de retornar a sua forma inicial, pela formação de fortes ligações eletrônicas que reorganizam átomos que estavam fora de posição de forma instantânea (Thompson, 2000).

De acordo com o comportamento mecânico da liga em função do ciclo térmico, o efeito memória de forma pode ser de dois diferentes tipos: Efeito Memória de Forma Simples (EMFS) e Efeito Memória de Forma Duplo (EMFD) ou reversível.

O efeito memória de forma simples (EMFS) é aquele observado quando existe um ciclo termomecânico que depende da formação da martensita, induzida por uma

carga aplicada capaz de gerar uma deformação aparentemente permanente. Esta deformação, que persiste após a retirada do carregamento mecânico é chamada pseudoplástica, pois pode ser recuperada após o aquecimento do material até uma temperatura superior a A_f .

O Efeito de Memória de Forma Duplo (EMFD) refere-se à uma mudança espontânea de forma do material, sem aplicação de carga externa, durante aquecimento e resfriamento. Este fenômeno está associado a um campo de tensões internas associadas a alterações induzidas na estrutura do material durante a ciclagem termomecânica (Eucken & Duerig, 1989). Conforme mencionado anteriormente, quando esse efeito é observado tem-se a mudança da forma do elemento sem que seja necessária a imposição de carregamento externo com consequente deformação do material. As LMF de NiTi podem ser treinadas para ter o EMFD com até 8% de deformação recuperável (Lagoudas, 2008).

2.3.2 Superelasticidade (SE)

A superelasticidade (ou pseudoelasticidade) corresponde a habilidade das LMF em recuperar a sua forma original após carregamento e descarregamento a uma temperatura acima de A_f (austenita), originando uma deformação elástica significativa, superior a 8%. Este é um evento isotérmico por natureza e que envolve o armazenamento de energia potencial. Nesse fenômeno o material pode sofrer grandes deformações reversíveis, através do carregamento mecânico, sem deformações plásticas após a retirada da carga. A fase cristalográfica estável nessa situação (LMF acima da temperatura A_f e suficiente nível de tensão mecânica) é chamada de “martensita induzida por tensão”, que é cristalograficamente semelhante a martensita orientada (maclada) A fase austenítica reaparece quando a tensão mecânica é liberada no material, levando a recuperação da forma inicial (Yoon e Yeo, 2008; Duerig et al. 1990).

Na Figura 4 pode-se observar o comportamento superelástico para temperaturas acima da temperatura austenítica. Esse processo se assemelha ao processo da elasticidade, pois ao aplicar uma tensão mecânica, pode ocorrer uma transformação de fase a temperatura austenítica.

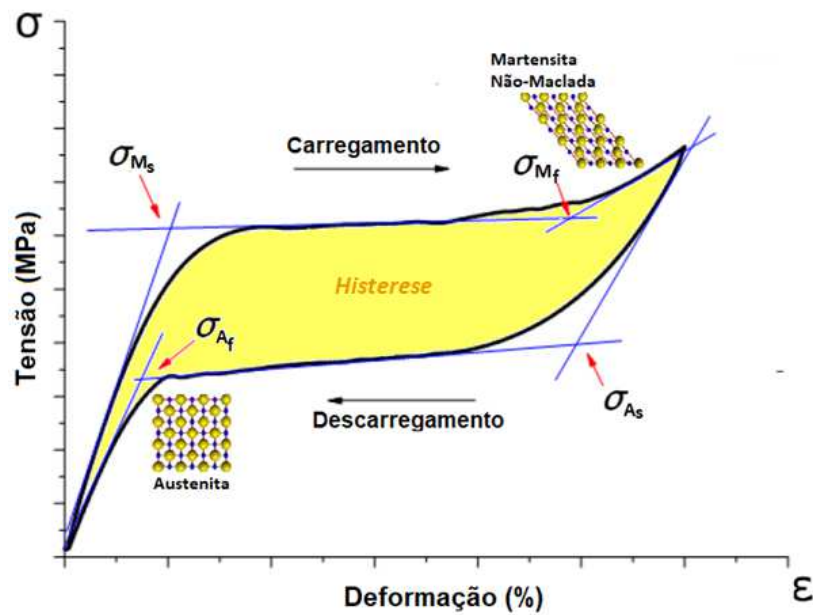


Figura 4- Ilustração esquemática do comportamento mecânico típico do fenômeno de SE em LMF (Fonte: adaptado de Lagoudas, 2008).

Na Figura 4 observa-se o comportamento mecânico típico deste efeito com uma deformação relativamente grande e pequena variação de tensão. Ao centro dos dois eixos o material está livre de tensões, no estado indeformado. Aplicando-se tensão, o material vai passar pelo regime elástico, na fase austenita. A tensão σ_{Ms} é denominado tensão crítica para a formação da martensita não-maclada, onde inicia-se a nucleação e crescimento da martensita induzida pela tensão. O patamar que vai da tensão σ_{Ms} para σ_{Mf} representa o crescimento das variantes de martensita induzida pela tensão, onde há um grande acréscimo na deformação do material sem um aumento considerável na tensão. Retirando a tensão aplicada no material, a deformação é recuperada pela transformação reversa, apresentando assim recuperação elástica da deformação. A tensão σ_{As} é o valor de tensão no qual a martensita induzida pela tensão se torna instável. A partir deste ponto o material sofre a transformação reversa que vai da tensão σ_{As} até σ_{Af} . A deformação residual é recuperada pelo efeito elástico e após a retirada dessa carga, o material recupera seu formato e sua forma inicial, percorrendo uma histerese, onde sua área expressa é a energia absorvida durante o processo.

2.4 Ligas NiTi

2.4.1 Sistema Binário NiTi

Como já dito, a aplicabilidade da liga NiTi é vasta já que o EMF pode ocorrer em temperaturas variadas. A quantidade de níquel na composição da liga é fator que determina a temperatura na qual o EMF irá se manifestar. Portanto, o controle da exata composição química da liga se faz necessário.

No diagrama de fases do sistema NiTi, apresentado na Figura 5, pode-se observar todas as mudanças de estrutura presentes com quantidades de níquel que variam de 0 a 100% em temperaturas que variam de 0°C a 1800°C. Nessa figura observa-se uma região de composição estequiométrica, ou seja, perfeitamente balanceada, composta de 55% de Ni e 45% de Ti para temperaturas de aproximadamente 630°C, é nessa faixa de temperatura que a liga de NiTi sofre uma decomposição eutetóide em $Ti_2Ni+TiNi_3$. Abaixo de 630°C encontra-se dois campos binários, como se observa na Figura 6, o primeiro formado por NiTi e Ti_2Ni entre 45% e 62% de Ti (ou 38% a 55% de Ni) e o segundo formado por NiTi e $TiNi_3$ entre 21.5% e 45% de Ti (ou 55% a 78,5% de Ni) (Otsuka & Ren, 1999).

Há 900°C existem três fases intermediárias no sistema NiTi: Ni_3Ti (β), NiTi (γ) e $NiTi_2$ (δ), onde a fase NiTi apresenta uma estrutura ordenada cúbica de corpo centrado do tipo B2 que em altas temperaturas é chamada de austenita, a fase $NiTi_2$ apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) e a fase $TiNi_3$ uma estrutura hexagonal compacta (HC). Em temperaturas mais elevadas, observa-se uma região triangular, "NiTi", que em temperaturas acima de 1090°C apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e abaixo dessa temperatura apresenta uma estrutura cúbica ordenada (B2 fase austenita-cúbica). Se da região B2, uma liga é resfriada em água, ocorre uma transformação martensítica de B2 para B19' (fase martensítica – monoclinica) abaixo da respectiva temperatura M_s (Otsuka & Ren, 1999; Wu & Lin, 2000). Além das fases estáveis citadas acima, pode ocorrer também o surgimento de outras fases como Ti_3Ni_4 por curtos períodos de tempo e baixas temperaturas de envelhecimento.

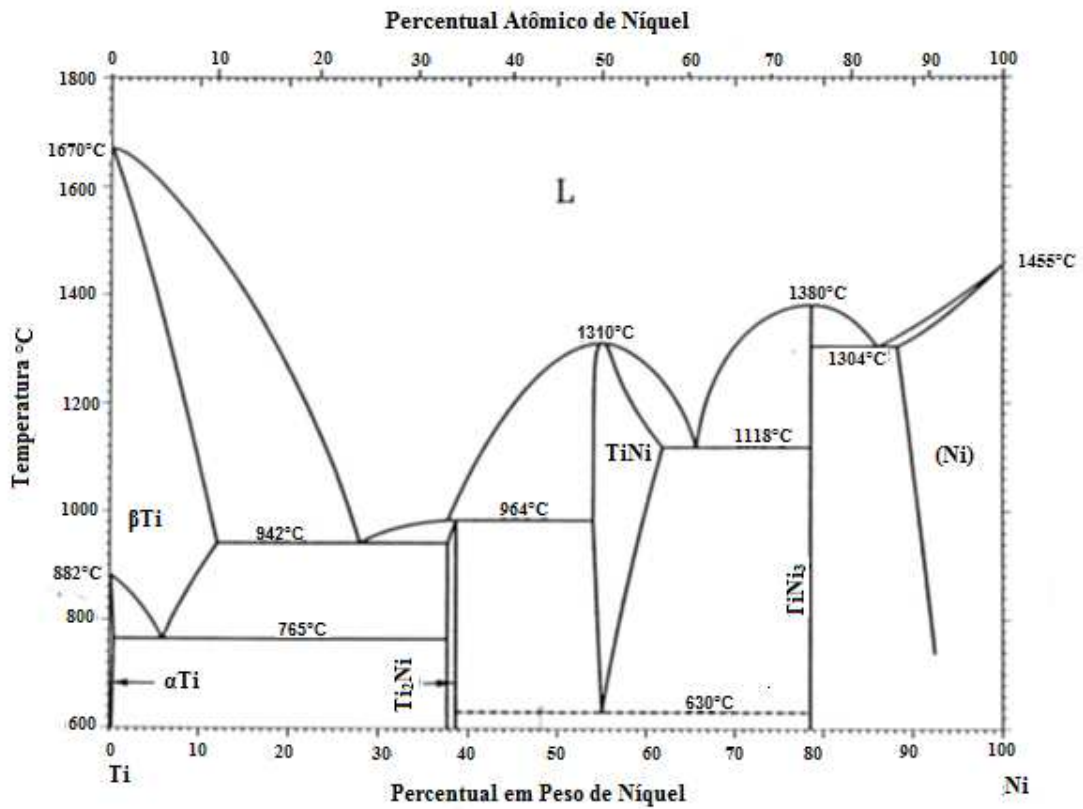


Figura 5- Diagrama de fases da liga NiTi (Fonte: adaptado de Otsuka & Ren, 2005)

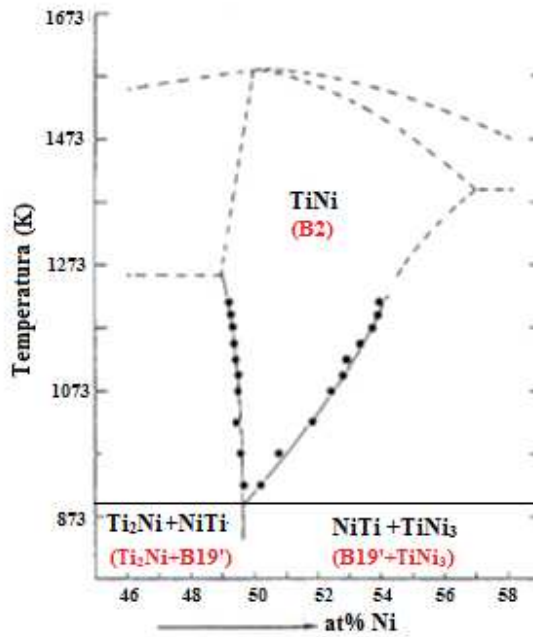


Figura 6 - Detalhe do diagrama de fases da região de ligas equiatômicas (Fonte: adaptado de Otsuka & Wayman, 1998)

2.4.2 Ligas com Memória de Forma do Sistema NiTi

As ligas NiTi são um composto intermetálico. Este composto apresenta uma solubilidade moderada do Níquel (Ni) e do Titânio (Ti), assim como de outros elementos metálicos, além de apresentar uma ductilidade comparável à de outras ligas metálicas (Krishnan et al., 1974). Esta solubilidade de um maior número de elementos permite uma modificação significativa tanto das suas propriedades mecânicas quanto das suas temperaturas de transformação (Frenzel, et al., 2004).

Devido à elevada reatividade do Ti, a fusão dessas ligas deve ser feita preferencialmente sob vácuo ou em atmosfera inerte, sendo comercialmente utilizada técnicas como a fusão por arco de plasma ou por feixe de elétrons, ou ainda por indução a vácuo (Frenzel, et al., 2004).

Estas ligas são materiais funcionais bastante atraentes não apenas como ligas de memória de forma prática com alta resistência e ductilidade, mas também como aquelas que exibem propriedades físicas únicas, como comportamentos de pré-transformação, que são enriquecidas por várias transformações martensíticas. Além disso, estas ligas possuem ótimas resistências à fadiga, ao desgaste e à corrosão, excelentes propriedades de amortecimento, e são altamente bioinertes, com um comportamento mecânico peculiar devido a sua maior facilidade de deformação em baixas temperaturas do que em altas temperaturas (Stoeckel, 1990).

As ligas do sistema binário NiTi apresentam os melhores desempenhos dentre as ligas com EMF, com recuperação em forma de 8%, em temperaturas que podem variar de -50°C a 110°C. (Ren et al., 1999; Lagoudas, 2008; Lecce & Concilio, 2014). Um dos desafios deste sistema binário consiste em desenvolver procedimentos de tratamentos termomecânicos apropriados para a obtenção das características de memória de forma almejadas por determinada aplicação. A faixa de temperatura no tratamento térmico que conduz à obtenção do EMF é normalmente efetuada em faixas de temperaturas compreendidas entre 400°C e 800°C (Szurman et al., 2012).

As ligas baseadas na composição equiatômica de Níquel e de Titânio são capazes de recuperar a sua forma inicial após deformações significativas, além de demonstrar uma grande estabilidade em aplicações cíclicas, grande resistência à corrosão e elevada resistência elétrica (Fugazza, 2003). À temperatura ambiente, as ligas NiTi enriquecidas em Ni são geralmente austeníticas e apresentam o efeito

superelástico, enquanto as ligas NiTi equiatômicas e as enriquecidas com Ti são martensíticas e apresentam efeito memória de forma com aquecimento posterior (Otsuka & Ren, 2005).

A difícil fabricação destas ligas de NiTi explica o seu elevado custo no mercado. No entanto, devido as suas características excelentes quando comparadas com outras ligas, torna-as as mais usadas em aplicações comerciais (Gandhi & Wolons, 1999; Desroches & Smith, 2003).

A temperatura de transformação martensítica inicial (M_s) máxima pode ser obtida com liga binária de NiTi com aproximadamente 70 °C. A temperatura de transformação é fortemente dependente da concentração de Ni como mostrada na Figura 7. Nessa figura observa-se que o aumento nos teores de Ni superiores a 49.8 at% na liga, proporciona uma diminuição drástica na temperatura M_s para quase 0K e para dos teores de Ni inferiores a 49,8 at% na matriz da liga, não provoca diretamente quaisquer alterações na temperatura M_s , a qual permanece com seu valor máximo (Otsuka & Ren, 2005). A razão para uma região constante de M_s na região quando o teor de Ni é inferior a 49,8% atômico pode ser atribuído ao conteúdo de Ni constante na fase de Ni-Ti, devido a surgimento de precipitados Ti_2Ni (Lexcelent, 2013).

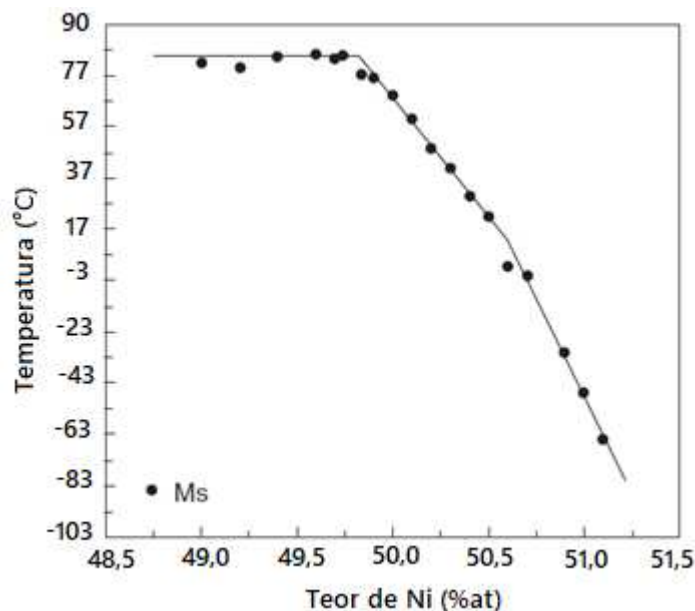


Figura 7- Temperatura inicial da transformação martensítica (M_s) em função do teor de Ni. (Fonte: Yamauchi et al., 2011)

2.5 Ligas NiTiNb

2.5.1 Nióbio (Nb)

O nióbio é um elemento de ocorrência natural. Ele é um sólido metálico, dúctil, de elevado ponto de fusão e de alta resistência à corrosão devido à formação de uma película superficial de óxido, chamada de camada de passivação. À temperatura ambiente, o metal não reage com hidrogênio, ar, água ou ácidos, exceto o fluorídrico e sua mistura com o ácido nítrico. Sob aquecimento, reage com a maioria dos elementos não metálicos, gerando produtos que frequentemente são intersticiais e não estequiométricos (Greenwood, 2003 e CBMM, 2021).

A maior parte do metal em circulação no mundo é proveniente de jazidas de minérios localizadas no Brasil e no Canadá. Com relação ao Brasil, o país produz cerca de 93% do metal consumido e tem aproximadamente 96,9% da reserva mundial. A maior parte do metal minerado no Brasil (~ 87%) é exportada, principalmente para os países da União Europeia, EUA, China e Japão (DNPM, 2017).

Por sua característica de aprimorar propriedades e funcionalidades, o nióbio é usado em uma grande variedade de materiais e de aplicações. Atualmente, as aplicações comerciais do nióbio se devem principalmente às suas características peculiares, pois apesar da dureza e resistência que ele agrega às ligas metálicas, o composto puro é macio e de baixa densidade (8,57 g/cm³). Além disso, é dúctil, maleável e em pequenas quantidades melhora consideravelmente algumas propriedades mecânicas do aço. Assim, seu principal emprego é na obtenção de ligas, especialmente aquelas envolvendo aços de alta resistência que são amplamente utilizados na indústria automobilística e naval (plataformas marítimas) e na construção civil (pontes, oleodutos, viadutos e edifícios) (Torra et al. 2013; Pan et al. 2020). Na indústria aeroespacial, o nióbio é amplamente utilizado na produção de superligas que operam a altas temperaturas, e que estão presentes na composição de motores a jato de alto desempenho para fins comerciais e militares. Além disso, em ligas de titânio, o nióbio é um elemento de liga do tipo β -estabilizador muito eficiente, sendo também utilizado na fabricação de ligas supercondutoras como por exemplo, NbTi que são utilizados em equipamentos importantes nas áreas química e médica como aparelhos Ressonância Magnética Nuclear (Ferreira, 1996).

Dentre as diversas aplicações do Nióbio, as ligas ternárias baseadas no sistema NiTi com adição de Nb têm despertado interesse de diversas áreas da engenharia, devido a melhorias nas propriedades de memória de forma.

2.5.2 Ligas com Memória de Forma do Sistema Ternário NiTiNb

A adição de Nb em LMF de NiTi foi estudada pela primeira vez em 1986 (Duerig et al., 1990) devido as excelentes características do Nb. Em termos econômicos e estratégicos para o país, ressalta-se que o Brasil além de possuir as maiores reservas de Nb, é o maior produtor mundial. Em termos científicos, trata-se de um metal resistente à corrosão e a altas temperaturas, que pode agregar novas características as LMF de base NiTi.

Já foi verificado que peças de LMF NiTiNb podem ser armazenadas e transportadas em temperatura ambiente (Melton et al. 1989; Zhang et al., 1990) e que a adição ternária de Nb a LMF NiTi é muito atraente para o desenvolvimento de aplicações em engenharia e medicina devido à sua excelente biocompatibilidade (Semlitsch, 1995; Melton et al. 1989).

As ligas NiTiNb na faixa de composição adequada podem mostrar uma histerese de temperatura notavelmente ampla e a alteração dessa propriedade na liga é atribuída à presença de partículas de β -Nb em sua microestrutura, apesar deste não poder ser considerado o único nem o principal fator responsável pela expansão da histerese de transformação (Melton et al., 1989). Isso porque, o aumento de Nb dissolvido na matriz de NiTi, ou seja, a presença do Nb em solução sólida, também é apontado como um aspecto que estabelece o controle das características de transformação martensítica dessas ligas.

Algumas composições das ligas de NiTiNb exibem uma diferença elevada na temperatura de transformação do início da austenita (A_s) e de início da martensita (M_s) ($A_s - M_s > 140^\circ\text{C}$) após a deformação (Zhao et al., 2001). Além disso, pesquisas anteriores (Bao et al., 2011; Guo et al., 2020) também mostram que o Nb é um elemento de liga eficaz para a liga de NiTi equiatômica. É relatado que as propriedades mecânicas da liga de NiTi podem ser melhoradas pelas adições de Nb, ao mesmo tempo em que se preservam as boas características de memória de forma da liga (Zhao et al., 2006; Otsuka & Wayman, 1998).

Há alguns anos atrás, Guanjun & Shiming (2000) estudaram o sistema NbNiTi, a 900°C, usando uma técnica de par de difusão. Os pares de difusão, selados em cápsulas de sílica, foram recozidos por 400h a 900°C e a seção isotérmica de 900°C é apresentada na Figura 8.

A Figura 8 e a Tabela 1 mostram a presença de todas as fases binárias existentes a 900°C, ou seja, as fases ρ , β , ζ , π e μ . A extensão de todas as fases binárias, exceto a fase β , é $< 5 \text{ at\% Nb}$ ou Ti. A fase β se estende até 10 at% Nb. Existe uma pequena região de fase γ (estrutura CFC) no lado do Ni, e da fase α (estrutura CCC) no lado do Nb e Ti. Nesta investigação, a presença de uma nova fase ternária (X5) foi encontrada entre a fase Nb_7Ni_6 e NiTi na composição $\text{Nb}_{40}\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{15}$. As outras fases intermediárias encontradas nesta investigação são X1, X2, X3 e X4, que foram relatadas anteriormente por Pryakhina et al. (1966), e estão detalhadas na Tabela 1.

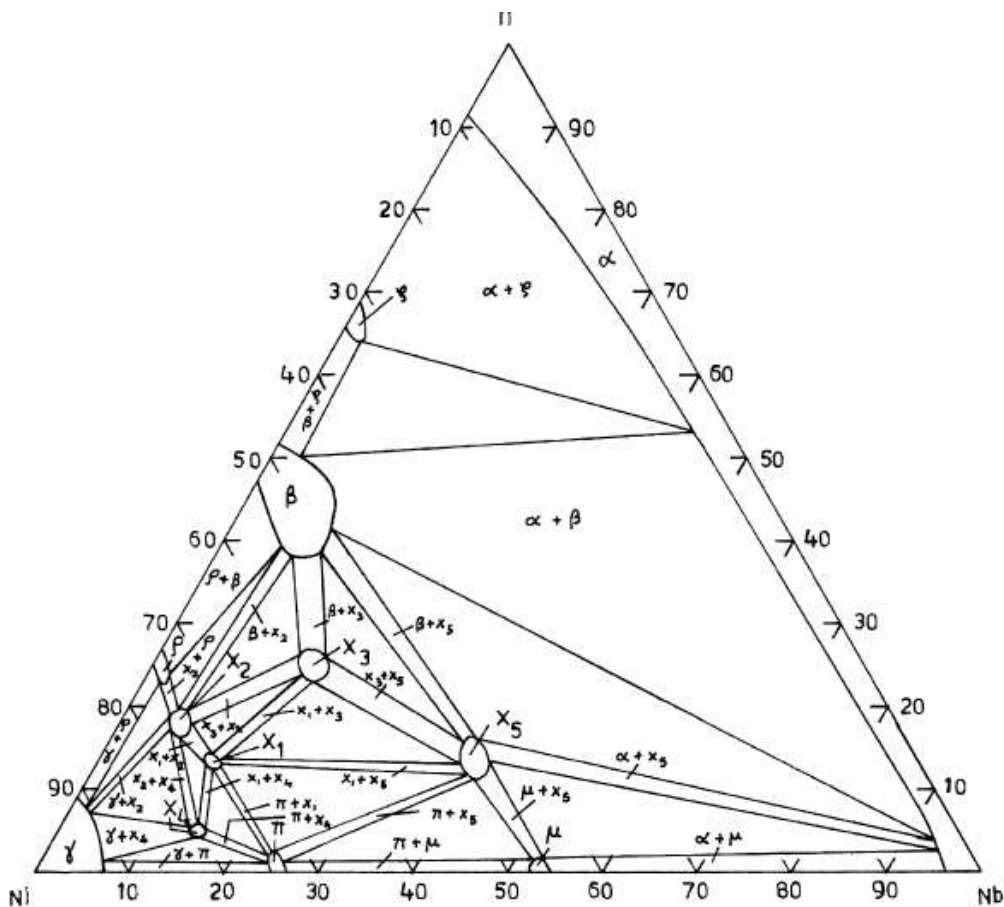


Figura 8 - Diagrama ternário NiTiNb - Seção isotérmica á 900°C (adaptado de Guanjun & Shiming, (2000) e Gupta, (2008)).

Tabela 1- Fases presentes no sistema NiTiNb e seus dados estruturais de Guanjun & Shiming, 2000 e Gupta, 2008).

Fase	Composição	Símbolo	Grupo Espacial	Tipo	Parâmetro de rede, nm		
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
α	(β Ti,Ni), (β Ti,Nb)	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	W
γ	(Ni)	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cu
ε	(α Ti,Ni), (α Ti,Nb)	<i>hP2</i>	<i>P6$_3$/mmc</i>	Mg
δ	NbNi ₈	<i>tI18</i>	...	NbNi ₈	1.08	...	0.36(a)
π	NbNi ₃	<i>oP8</i>	<i>Pmmm</i>	Cu ₃ Ti	0.5116	0.4259	0.4565
μ	Nb ₇ Ni ₆	<i>hR13</i>	<i>R$\bar{3}m$</i>	W ₆ Fe ₇	0.4893	...	2.664(b)
ρ	Ni ₃ Ti	<i>hP16</i>	<i>P6$_3$/mmc</i>	Ni ₃ Ti	0.5101	...	0.8307
β	NiTi	<i>cP2</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	CsCl	0.3015
ζ	NiTi ₂	<i>cF96</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	CFe ₃ W ₃	1.1324
X ₁	Nb ₁₃ Ni ₇₅ Ti ₁₂	<i>h</i>	0.257	...	0.422
X ₂	Nb ₅ Ni ₇₅ Ti ₂₀
X ₃	Nb ₁₅ Ni ₅₆ Ti ₂₉	<i>o</i>	0.879	1.187	0.881
X ₄	Nb ₁₅ Ni ₈₀ Ti ₅
X ₅	Nb _{40.3} Ni _{45.1} Ti _{14.6}

A maioria das pesquisas realizadas para esta liga apresentam uma baixa concentração de Nb, entre 3 e 9%at. A liga Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ é considerada como sendo uma LMF padrão para esse sistema ternário, com larga histerese em temperatura que permite novas aplicações, e por isso é alvo de muitas pesquisas (Zhao et al., 2001, Zhao et al., 2006; Guo & Kato, 2015; Piotrowski et al., 2012; Wang et al., 2012). Sua preparação é difícil porque o ponto de fusão do nióbio é muito mais elevado do que os do titânio e níquel. Sua sensibilidade aos tratamentos termomecânicos permite que seja martensítica ou austenítica em uma ampla faixa de temperatura, entre 60°C e 80°C. Dentre alguns estudos relacionados a essa liga, podemos citar Zhao et al. (2006) que comparou a liga Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ a outras três ligas com 4.5Nb%at (Ni₄₈Ti_{47.5}Nb_{4.5}, Ni_{49.3}Ti_{46.2}Nb_{4.5} e Ni_{49.6}Ti_{45.9}Nb_{4.5}). Esses autores observaram que o Nb dissolvido na matriz de NiTi desempenha um papel fundamental no controle das características de transformação martensítica das LMF de NiTi (Nb), resultando em ampla histerese térmica após a pré-deformação das ligas em estado martensítico.

Tong et al. (2014) também realizaram uma pesquisa com a liga Ni₄₇Ti₄₄Nb₉, que foi processada por extrusão angular em canais iguais (ECAP) a 450°C em oito passes. Estes autores verificaram que o ECAP é eficaz no refinamento da microestrutura da liga, a qual consiste em matriz B2-NiTi e fase β -Nb com uma microestrutura homogênea que está relacionada à distribuição da fase β -Nb. A transformação martensítica para esta liga é caracterizada por transformação de

estágio único e as temperaturas de transformação são mais baixas em comparação com as da amostra inicial que não foi extrudada.

Em outra pesquisa, Shu et al. (2014) estudaram o efeito da temperatura de recozimento na temperatura de transformação de fase e microestrutura da liga $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ processada por laminação a quente. Segundo os autores, os resultados mostram que o tratamento de recozimento abaixo de 900°C eleva a temperatura de transformação de fase M_s . Para tratamentos térmicos acima de 900°C , a temperatura M_s não mostra nenhuma mudança substancial. O Nb se dissolve gradualmente na matriz de NiTi, até a solução completa a 950°C .

Outros aspectos observados nos estudos realizados para as ligas ternárias NiTiNb, são as condições com que os elementos são distribuídos em cada composição de liga. Dentre as pesquisas encontradas na literatura podemos observar quatro condições diferentes:

- i) Ligas $(\text{NiTi})_{50-0.5x}\text{Nb}_x$, onde o Nb substitui o Ni e o Ti simultaneamente;
- ii) Ligas $\text{Ni}_x\text{Ti}_y\text{Nb}_z$, onde o Nb substitui o Ni e o Ti aleatoriamente;
- iii) Ligas $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Nb}_x$, onde o Nb substitui exclusivamente o Ti;
- iv) Ligas $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Nb}_x$, onde o Nb substitui exclusivamente o Ni;

i) Ligas $(\text{NiTi})_{50-0.5x}\text{Nb}_x$

Algumas pesquisas apresentadas na literatura para este tipo de liga ternária, em que o Nb substitui o Ni e o Ti simultaneamente, revelam estudos com a quantidade de nióbio com concentrações que variam de 0 a 25%at. Dentre alguns trabalhos, podemos citar o trabalho de Piao et al. (1992) e Xiao et al. (2009), que estudaram a composição $(\text{NiTi})_{50-0.5x}\text{Nb}_x$, respectivamente, onde o teor de Nb aumentou de 0 para 25%at. Em ambos os trabalhos, os autores observaram que a resistência ao escoamento diminuiu primeiro e depois aumentou substancialmente. Para Xiao et al. (2009), além do aumento da quantidade de Nb outro fator que afetou as propriedades da liga foi o processo de laminação empregado. Piao et al. (1992), também observou em suas ligas uma microestrutura eutética do tipo B2-NiTi e rica em Nb.

Mais recentemente, Yin et al. (2019) estudaram a liga $\text{Ni}_{50-x/2}\text{Ti}_{50-x/2}\text{Nb}_x$ ($x = 18, 20$ e 22 %at) com três composições nominais: hipoeutética, eutética e hipereutética, respectivamente. Essas composições foram preparadas usando fusão por indução a vácuo. Segundo os autores, os resultados mostraram que diferentes

conteúdos de Nb levam a diferentes microestruturas das ligas e, além disso, a diferença da razão Ni/Ti entre a matriz NiTi primária e a estrutura eutética NiTi influenciou fortemente no comportamento de transformação de fase. Essa situação é semelhante a encontrada por Bewerse et al. (2015) que analisaram a microestrutura da liga eutética Ni₄₀Ti₄₀Nb₂₀ e observaram além de diferentes microestruturas (Figura 9), excelentes propriedades mecânicas aliadas às propriedades superelásticas.

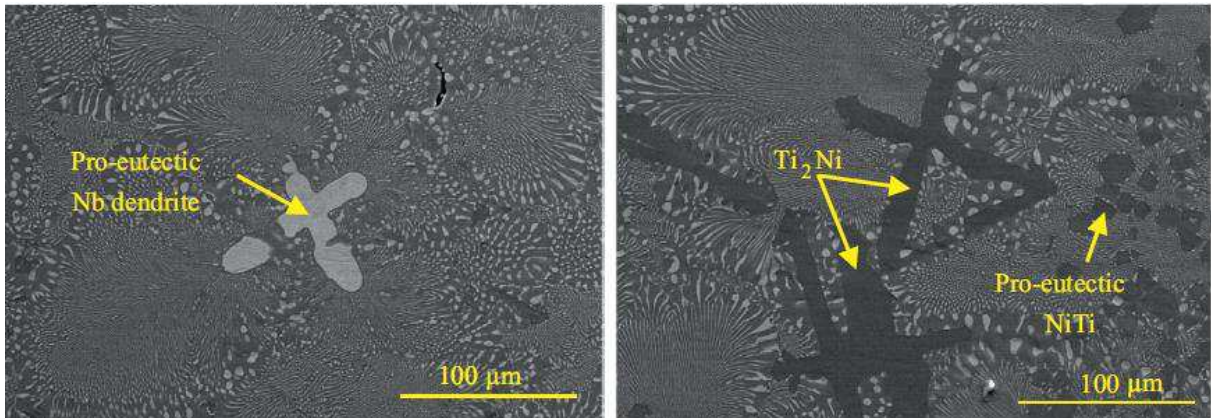


Figura 9 – MEV da liga eutética Ni₄₀Ti₄₀Nb₂₀. a) Região enriquecida com Nb com dendritas de Nb pro-eutéticas; b) Região enriquecida com Ni e Ti com dendritas pró-eutéticas NiTi e Ti₂Ni (adaptado de Bewerse et al., 2015).

ii) Ligas Ni_xTi_yNb_z

Dos poucos estudos relatados para esse tipo de liga, podemos destacar o trabalho de Fan et al. (2019) que analisou ligas Ni_xTi_yNb_z ($x/y = 1,0645 / x-y \approx 3, z = 0, 2, 4, 6, 9 \text{ %at}$) ricas em Ni e sua influência na transformação de fase e nas propriedades mecânicas. Os autores verificaram que precipitados de Ni₄Ti₃ são observados nas ligas com 0 e 2%at Nb após envelhecimento e resfriamento do forno, e que a precipitação dessa fase Ni₄Ti₃ aumenta drasticamente a temperatura de transformação (M_s) da liga sem Nb. No entanto, para a liga com 2%at Nb não ocorreu nenhuma mudança. Além disso, com o aumento da adição de Nb a temperatura de transformação (M_s) foi reduzida e aumentou a quantidade de precipitados β Nb que se distribuíram densamente entre as regiões eutéticas das ligas com 6 e 9%at Nb.

Outra pesquisa que pode ser citada é a de Ying et al. (2011) que estudaram ligas com baixo teor de nióbio, Ni_{50.2}Ti_{46.3}Nb_{3.5}, Ni_{49.9}Ti_{45.6}Nb_{4.5} e Ni_{49.8}Ti_{45.2}Nb_{5.0}. Os autores relatam que os resultados experimentais mostram que com o aumento do teor

de Nb, a tensão de escoamento aumentou e o alongamento diminuíram gradativamente, no entanto ainda são valores altos, da ordem 640 MPa e 22 %, respectivamente. Além disso, verificou-se que para a liga com 5%at de Nb houve uma tensão de recuperação de 7,4%. Logo, eles acreditam que as ligas de NiTiNb com baixo teor de Nb podem obter boas características de memória de forma.

iii) Ligas $Ni_{50}Ti_{50-x}Nb_x$

Para esse tipo de liga o Nb substitui exclusivamente o Ti. Zhang et al. (2018) realizaram um estudo para a composição $Ni_{50}Ti_{50-x}Nb_x$ ($x = 0, 1, 3$ e 5%at), com o objetivo de analisar os efeitos do elemento Nb em pequenas quantidades na evolução da microestrutura e no comportamento de endurecimento da liga $Ni_{55}Ti_{45}$. As microestruturas das ligas temperadas e envelhecidas são compostas principalmente de matriz B2-NiTi, precipitados de Ni_4Ti_3 em nanoescala e uma pequena quantidade de fases Ti_2Ni e Ni_3Ti_2 . Porém, nenhuma fase contendo Nb foi detectada. Entretanto, Piao et al. (1992), estudaram a liga $Ni_{50}Ti_{50-x}Nb_x$ para concentrações ainda menores de Nb, de 0 a 3%at. Segundo os autores, a microestrutura observada para essas ligas correspondeu a fase B2 primária e apenas uma pequena micro-segregação de Nb foi observada. Além disso, as temperaturas M_s dependem da razão Ni / Ti.

iv) Ligas $Ni_{50-x}Ti_{50}Nb_x$

Para as ligas NiTiNb em que o Nb substitui exclusivamente o Ni, é possível citar especialmente o trabalho de Piao et al. (1992), que investigou a adição de 0 a 30%at de Nb na liga $Ni_{50-x}Ti_{50}Nb_x$. Os autores relatam que a microestrutura mudou com o aumento da adição de Nb (Figura 10) e que as temperaturas M_s se mantiveram quase constantes (Figura 11).

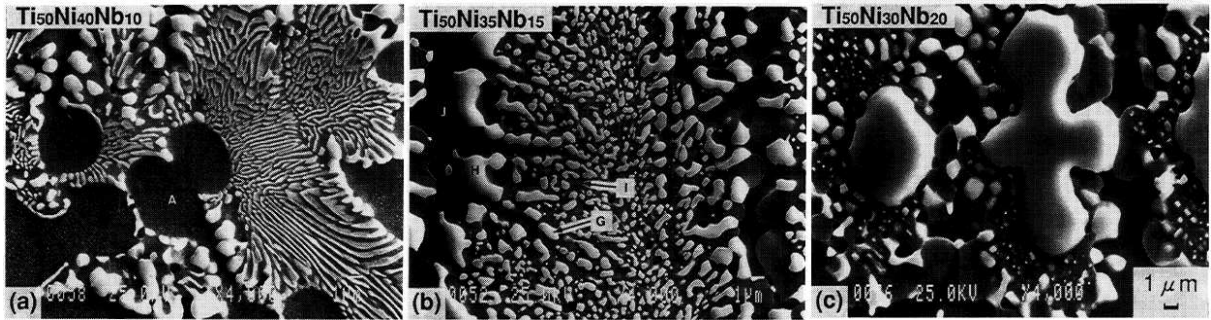


Figura 10 – Imagens de MEV das ligas TiNiNb. (b) $Ti_{50}Ni_{35}Nb_{15}$ com microestrutura granular eutética; (a) e (c) $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ e $Ti_{50}Ni_{30}Nb_{20}$ consistem em estruturas dendríticas primárias e eutéticas (adaptado de Piao et al., 1992).

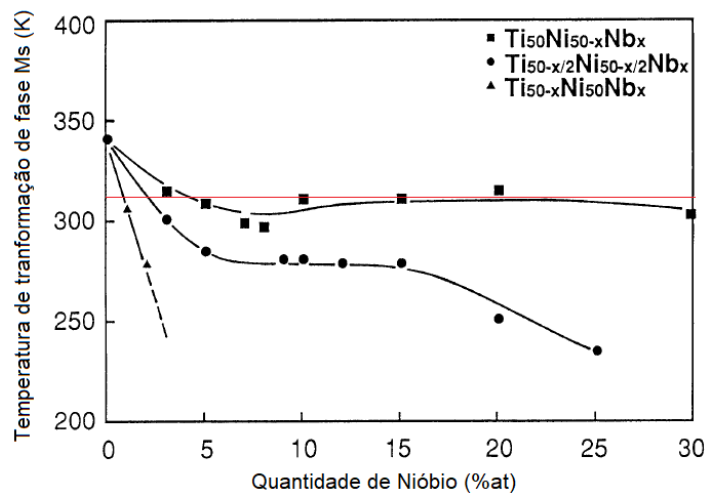


Figura 11 – Temperatura de transformação de fases (M_s) em relação a quantidade de Nb (%at) (adaptado de Piao et al. (1992)).

Entretanto, Dagdelen et al. (2018) realizaram um estudo comparativo entre a liga $Ni_{30}Ti_{50}Nb_{20}$ e $Ni_{30}Ti_{50}Ta_{20}$ produzidas através do método de fusão a arco. Os autores relataram que ambas as ligas apresentaram efeito memória de forma e são caracterizadas por uma transformação de fase de $B19'$ para $B2$, porém a entalpia foi maior para a LMF $Ni_{30}Ti_{50}Nb_{20}$. Mais recentemente, Dagdelen et al. (2020) estudaram as ligas $Ni_{(29-x)}Ti_{50}Nb_{(21+x)}$ ($x = 0, 1, 2, 3, \text{ e } 4\%at$). Segundo os autores, a presença de Nb dissolvido na matriz das ligas foi o principal motivo para o alargamento da histerese de temperatura. Além disso, observou-se também a transformação da fase $B19'$ para fase $B2$ e temperaturas iniciais de martensita (M_s) abaixo da temperatura ambiente, o que as tornam adequadas para implantes superelásticos.

Li et al. (2014) estudaram composições nominais de $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ com concentração de Nb variando de 0 a 10%at, totalizando 5 amostras. Foi observado

que a maioria das partículas Nb são bem distribuídas na matriz TiNi e a fase (Ti,Nb)₂Ni é encontrada entre a fase Nb e TiNi. A resistência à tração e o módulo de elasticidade das ligas TiNiNb aumentam com o aumento dos teores de Nb, por isso o Nb desempenhou um papel importante no ajuste da composição e no aprimoramento da microestrutura e das propriedades mecânicas das ligas TiNiNb.

2.6 Aplicações das LMF NiTi e NiTiNb

As potencialidades na aplicação das ligas com memória são atrativas em inúmeras indústrias, uma vez que as suas características únicas possibilitam a resolução de problemas. Deste modo, são várias as áreas onde este material tem assumido um papel muito relevante, através de aplicações inovadoras que resultam no desenvolvimento de novos produtos e até mesmo em grandes avanços de certas indústrias. Comercialmente há mais interesse nas ligas a base de NiTi e Cu-Al, já que o EMF é mais acentuado nessas ligas.

As Ligas NiTi aproximadamente equiatômicas são tecnologicamente importantes devido às propriedades do efeito memória de forma e propriedades superelásticas (Otsuka & Wayman,1998; Hsieh & Wu, 2005). Entretanto, as aplicações dessas ligas são condicionadas a temperaturas menores que 100°C, devido à temperatura de início de transformação martensítica, Ms, ser usualmente menor que 60°C. Liga com memória de forma de alta temperatura, com Ms superior a 100°C tem sido pesquisada devido as suas potenciais aplicações em várias áreas.

A maior parte dos dispositivos criados inicialmente, para as LMF NiTi, funcionava como conectores termomecânicos para tubulações hidráulicas, e, com o passar dos anos, as aplicações das LMF são vastas e bastante diversificadas, existindo no mercado industrial milhares de produtos diferentes nas mais diversas áreas como a biomédica, aeroespacial, civil, robótica e petróleo e gás (P&G) (Zanatta et al., 2015; Torra et al. 2013; Farias et al.,2009; Park et al., 2003).

Na medicina as ligas com memória de forma NiTi têm inspirado uma série de pesquisas em diversos campos dessa área, dentre as inúmeras aplicações, algumas delas são dispositivos conhecidos como “stents”, dispositivos ortodônticos usados em procedimentos médicos de intervenção minimamente invasiva e percutânea, componentes ortopédicos como implantes de quadril, grampos ósseos, mini sondas

de filmes finos para aplicação de determinados medicamentos, e telas de titânio usadas para fixação de fraturas ósseas em diversos procedimentos cirúrgicos que tem apresentado sucesso quando utilizadas adequadamente (Zanatta et al., 2015; Pelton et al., 2008; Mantovani, 2000; Fernandes et al., 2011; Yamauchi et.al., 2011; Petrini & Migliavacca, 2011; Bourguignon et al., 2005; Ortega et al., 2010; Yamashita et al., 2014; Shan et al., 2015; Kontio, 2004; Jani et al. 2014). Alguns exemplos estão ilustrados na Figura 12.



Figura 12 - Diferentes aplicações biomédicas para LMF NiTi. a) Stent b) Placas ósseas c) Fios ortodônticos ((Fonte: adaptado de Zanatta et al., 2015; Mazzonetto et al., 2010; Fernandes et al., 2011)

No campo da engenharia civil há também um crescente interesse, principalmente nos últimos anos, na incorporação das LMF aplicadas em soluções construtivas e de reabilitação de estruturas. Uma problemática sobre a qual se têm incidido grandes esforços, tanto ao nível do estudo como da aplicação prática, é o controle de vibrações em estruturas devidas a ações dinâmicas, como exemplo, pode-se citar na redução das amplitudes de oscilação sofrida pela estrutura de uma ponte estaiada, Figura 13, onde se optou utilizar um dispositivo fabricado em LMF superelástica de NiTi acoplado a cabos de aço para reduzir as amplitudes de oscilação sofridas pela estrutura (Torra et al. 2013). Entretanto, no campo aeroespacial, as LMF estão sendo desenvolvidas para serem usadas como antenas de satélites flexíveis, sistemas de isolamento e atuadores em painéis solares (Xenos-Despina & Karamichailidou, 2016; Silvestre, 2016).



Figura 13 - Ponte Iroise na França. Vista geral dos cabos de aço. (A) Cabos com dispositivo de LMF de NiTi (Fonte: adaptado de Torra et al. 2013)

Um importante avanço foi observado no campo da robótica e próteses, com o uso das ligas NiTi com efeito memória de forma para fabricação de músculos artificiais – robóticos ou para próteses médicas (Wen et al. 1994; Kim et al. 2009, Xenos-Despina & Karamichailidou, 2016; Farías et al 2009). Já a indústria petrolífera tem mostrado extenso interesse na utilização da capacidade dos atuadores de LMF em dispositivos de lançamento e em sistemas de proteção para equipamentos de perfuração de poços, como por exemplo, conexão de tubos, vedação de *blowout* e dispositivo de pré-carga para juntas flangeadas (Park et al., 2003).

As ligas de NiTiNb são importantes materiais funcionais que podem apresentar uma ampla histerese em temperatura, EMF e excelentes propriedades mecânicas, o que tem possibilitado aplicações na construção civil e na área biomédica. Pan et al., 2020 estudaram os efeitos do modo de empacotamento de espirais de LMF NiTiNb com uma grande pré-tensão no comportamento cíclico lateral das colunas da ponte através de vários ensaios estáticos. Os autores afirmaram que os resultados do teste demonstraram que a liga com uma grande pré-tensão melhora significativamente a ductilidade e a capacidade de dissipação de energia, e que as LMF espirais reduzem a colisão no concreto e atrasam a flambagem das barras de aço. A Figura 14 mostra as espirais dessa LMF NiTiNb.



Figura 14 - Espiraes de LMF NiTiNb (Fonte: adaptado de PAN et al., 2020).

Na medicina, Besselink & Sachdeva (2002) produziram uma liga superelástica de NiTiNb com um conjunto permanente de módulos elásticos entre 40–50 GPa. O carregamento ocorreu a 500 MPa, onde poderia recuperar 6–8% de seu alongamento. Segundo os autores, o material produzido foi biocompatível e foi sugerido para uso em aplicações na área médica, como ortodontia e stents, e poderia ser manuseado para fazer aparelhos médicos, cliques e componentes de mola. Aloise & Garman, 2007 desenvolveram instrumentos endodônticos superelásticos, como limas e alargadores, em que uma operação de torção é realizada em temperatura baixa ou ambiente, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 15.

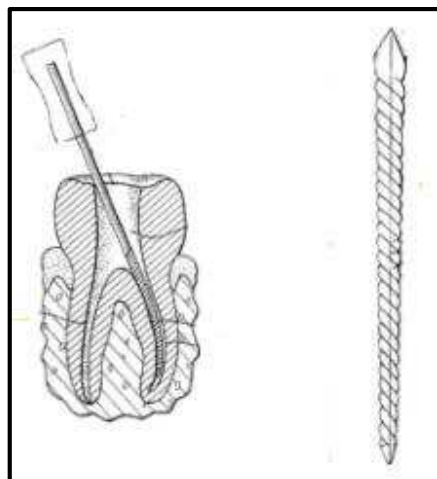


Figura 15 – Desenho esquemáticos de Limas endodônticas produzidas com LMF NiTiNb (Fonte: adaptado de Aloise & Garman, 2007).

2.7 Tratamento Térmico das LMF NiTi e LMF NiTiNb

As ligas de NiTi atingem o efeito de memória de forma e superelasticidade quando tratadas termicamente e quando apresentam estequiometrias específicas. Alguns tratamentos térmicos possibilitam a formação da fase martensítica, onde ocorre à transformação B2-B19', dependendo do elemento de liga e do tratamento termomecânico (Vechietti, 2012; Ren et al., 2001). Entretanto, algumas vezes a transformação martensítica pode ser suprimida de tal forma que a transformação cessa nas fases intermediárias B19 ou R. A fase trigonal R pode também ser induzida por envelhecimento nas ligas de NiTi ricas em Ni produzindo precipitados de Ni₄Ti₃ ou por deformação plástica seguida de tratamento térmico de recozimento ou por transformação cíclica (Ren et al., 2001).

O tratamento térmico necessário à obtenção do desejado EMF nas ligas NiTi é normalmente efetuado a temperaturas compreendidas entre 500°C e 900°C, mas este efeito também pode ser conseguido, embora com tempos mais longos, a temperaturas entre 300 e 350°C (Fernandes, 2003). O componente no qual se pretende induzir o efeito de memória de forma tem que ser mecanicamente forçado, durante o tratamento, na forma pretendida. Os tratamentos mais utilizados são o recozimento e normalização que consistem em submeter à liga a temperaturas entre 450°C e 650°C em atmosfera controlada, por um intervalo de tempo não superior a 1 hora devido à pequena quantidade de massa da liga, sendo resfriada em ar ou dentro do forno com um fluxo de gás inerte, a fim de evitar a contaminação ou a oxidação dos metais da liga.

Esse tipo de procedimento produz ligas NiTi com efeito de memória de forma com transformações de fase da matriz B2 para a fase B19' (Vargas, 2007). As ligas com memória de forma permitem a recuperação do formato original com a atuação de consideráveis forças de restituição, após a imposição de uma variação de temperatura ou aplicação de tensões, devido à transformação de fase austenita-martensita (Fan, 2004).

Com relação as ligas NiTiNb pode-se dizer que os tratamentos térmicos utilizados nessas ligas são pouco explorados. Na literatura há relatos dos tratamentos térmicos de homogeneização após o processo de fabricação por fusão a arco e fusão

por indução. Em ambos os casos, as temperaturas utilizadas para o tratamento térmico são normalmente compreendidas entre 850°C e 900°C.

Para as ligas NiTiNb produzidas por fusão a arco podemos citar os trabalhos realizados por Piao et al. (1992), Fu et al. (2009), Cronemberge et al. (2019) e Wei & Xinqing (2009), que utilizaram a temperatura de 850°C para homogeneização da liga com o tempo variando de 40 minutos a 2 horas, com exceção do trabalho realizado por Piao et al. (1992), que usou a temperatura de 900°C por 1 hora.

Entretanto, Fan et al. (2019), Bao et al. (2011), He et al. (2005) e Sun et al. (2020) utilizaram a fusão por indução para produzir as ligas com temperaturas de 850°C para a homogeneização e o tempo variando entre 40 minutos e 1,5 horas com resfriamento em água. Com exceção de Fan et al. 2019, que usou 900°C por 2,5 horas.

2.8 Princípios de Solidificação e Fundição de Precisão

2.8.1 Princípios de Solidificação

O processo de fundição de peças tem a solidificação como a transformação fundamental devido à estrutura que se forma após a solidificação, pois determina as propriedades resultantes dos produtos finais, não somente no caso de produtos fundidos, que são utilizados no estado bruto de fusão, mas também quando estes produtos são posteriormente trabalhados para produção de barras, chapas e fios (Ashby and Jones, 1986; Callister, 2007; Beeley e Smart, 2008). Essa transformação líquido-sólido depende de particularidades, como por exemplo, composição química da liga, material do molde e superaquecimento (Kiminami et al., 2013).

Os metais puros e as ligas de composição eutéicas solidificam-se de forma similar (Garcia, 2011). Uma vez fixada à composição química da liga metálica, a dinâmica do processo de solidificação é quem vai determinar a microestrutura resultante. As peças fundidas são obtidas por solidificação do metal líquido no molde que se processa em duas etapas sucessivas de nucleação e crescimento, ou seja, iniciam-se por núcleos que se desenvolvem tanto no seio da fase líquida quanto nas paredes destes formando cristais, e cada cristal, na medida que cresce, forma o grão (Ashby and Jones, 1986; Callister, 2007; Garcia, 2011). Dessa forma, a etapa de

nucleação ou mais precisamente a quantidade de núcleos determinará o tamanho dos grãos (Garcia, 2011). Por outro lado, a velocidade de crescimento (causada principalmente pelo gradiente térmico) determina a forma de crescimento da frente de solidificação e, conseqüentemente, a forma dos grãos (Mariotto et al., 1987).

O controle do processo de solidificação é conseguido a partir do projeto do molde (Beeley e Smart, 2008) e como a solidificação se dá da parede do molde para seu interior, à medida que o calor é retirado do sistema, os grãos da microestrutura do sólido formado são, colunares, longos, estreitos e perpendiculares à parede do molde.

A Figura 16 apresenta o comportamento das frentes de solidificação para um metal vazado em dois diferentes tipos de molde: metálico e cerâmico, respectivamente (Garcia 2011).

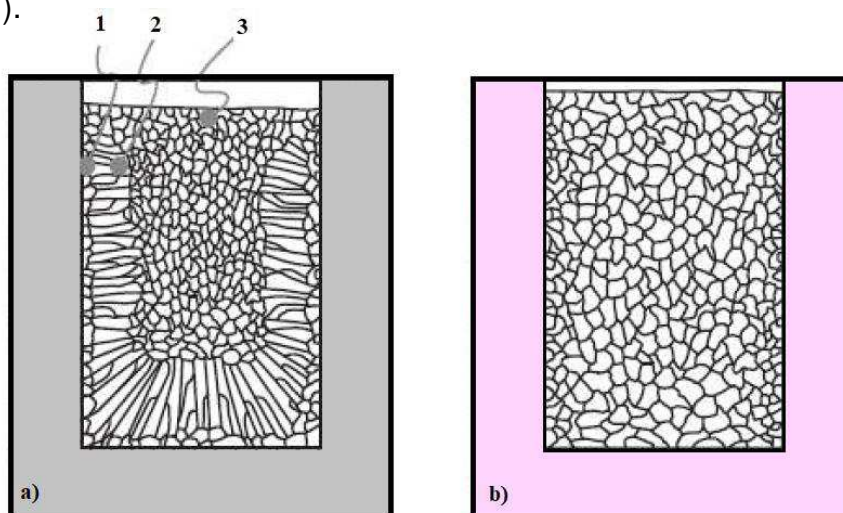


Figura 16 - Solidificação de um metal. (a) Molde metálico (região 1: zona coquilhada, região 2: zona colunar; região 3: zona equiaxial central). (b) Molde cerâmico (Fonte: adaptado de Garcia, 2011)

O molde metálico é capaz de impor altas taxas de extração de calor que proporciona no fundido três regiões distintas de formação granular como pode ser visto na Figura 16a. Já o molde cerâmico, devido ao baixo gradiente de extração de calor, favorece uma estrutura mais uniforme ao longo de todo o fundido, conforme Figura 16b. Isso mostra claramente que a taxa de resfriamento do material influencia sua microestrutura de forma direta bem como suas propriedades (Kondic, 1973).

Muitos defeitos podem ocorrer na fundição de peças devido o projeto inadequado do sistema metal/molde, dos fenômenos que acompanham a transformação líquido/sólido e dos fluxos de calor e de massa que ocorrem durante a

solidificação (Garcia, 2011). Em condições práticas de fundição, todos os produtos metalúrgicos, contêm vazios, inclusões e outras imperfeições que contribuem para uma variação aceitável de qualidade (Mariotto *et al.*, 1987).

Segundo Groover (2014), os defeitos comuns a todos os processos de fundição são:

- A falha de preenchimento: surge em fundidos e solidificam antes que a cavidade do molde seja totalmente preenchida. As causas típicas desse defeito são: fluidez do metal fundido insuficiente; temperatura de vazamento muito baixa; vazamento feito de forma muito lenta, e/ou seção transversal do fundido muito fina.
- A delaminação: ocorre quando duas frações do metal fluem juntas, a falta de fusão entre as duas frentes devido a uma solidificação prematura. As causas são similares às da falha de preenchimento.
- As gotas frias: resultam de respingos durante o vazamento, causando a formação de grânulos sólidos de metal que ficam aprisionados no fundido. Procedimentos de vazamento e projeto de sistema de canais evitem os respingos.
- Cavidade de contração ou “rechupe”: Depressão na superfície ou um vazio interno no fundido, causado pela contração na última região a solidificar-se. Geralmente essa falha é formada próximo à superfície e, nesse caso, o problema pode ser resolvido com o projeto adequado de um massalote.
- A microporosidade: É uma rede de pequenos vazios distribuídos por todo o fundido, causada pela contração que ocorre no fim da solidificação do metal nos espaços entre a estrutura dendrítica. Esse defeito é geralmente associado a ligas devido a forma que a solidificação se desencadeia nos metais que apresentam essa tendência, devido à larga diferença entre as temperaturas *liquidus* e *solidus*.
- Ruptura a quente, também chamada trinca a quente, ocorre nos estágios finais da solidificação ou nos primeiros estágios do resfriamento, quando a contração do fundido é restringida devido as baixas deformações do molde.

2.8.2 Fundição de Precisão

O processo de fundição está entre os mais antigos métodos de fabricação de produtos metálicos com a finalidade de apresentarem características mecânicas, microestruturais, geométricas e dimensionais. Groover (2014) define fundição com sendo um processo que consiste em vaziar (despejar) metal líquido num molde contendo uma cavidade com formato e medidas correspondentes aos da peça a ser fabricada.

Os diferentes processos de fundição existentes seguem o mesmo princípio, o metal fundido flui por gravidade ou outra força para dentro de um molde, onde se solidifica e toma a forma desejada. O que diferencia os outros processos de fundição é o tipo e material de molde utilizado, a forma de injeção do metal e o volume de material fundido (Beeley e Smart, 2008). Na maioria dos processos de fundição o molde utilizado deve ser destruído a fim de remover o produto obtido por esse processo (Groover, 2014).

Dentre os diversos processos de fundição, cada qual com sua característica, a fundição de precisão se destaca por permitir a produção de peças com grande variedade de detalhes, tamanhos, formatos (desde as mais simples até as mais complexas) de forma unitária ou em série podendo ainda obter geometrias que não seriam possíveis através dos processos de usinagem (Groover, 2014).

A fundição de precisão, ou como é popularmente conhecida “fundição por cera perdida” é um dos mais antigos processos de conformação mecânica dos metais. As manufaturas que normalmente produzem peças por esse processo de cera perdida são: a aeroespacial, automobilística, eletrônica, alimentícia, agrícola, petroquímica, mecânica, têxtil, marítima, nuclear, médica e odontológica (Bidwell, 1997). Além da possibilidade de os produtos serem produzidos a partir de vários tipos de ligas e com intervalo de massa variando de gramas a 5 quilogramas, esse processo tem como vantagem a reprodutibilidade, liberdade de projeto, aceitável acabamento superficial, redução de custos e minimização de desperdícios com material e principalmente conformação complexa. E como desvantagens têm-se o alto custos com molde (que não pode ser reutilizado), baixas taxas de solidificação (em molde não metálicos) e dimensões das peças limitadas quando comparadas às produzidas por fundição em areia (Kiminami et al., 2013).

O processo fundição de precisão começa com a impressão 3D do seu modelo em cera ou resina, com um ou mais canais de alimentação. A peça é colocada em um recipiente adequado e coberta por uma camada de revestimento cerâmico. Quando o revestimento se solidifica, é aquecido em temperaturas pré-definidas para fundir a cera ou resina no seu interior, e permitir que ela escorra para fora do molde e forme a cavidade. Em seguida, o metal fundido é vazado no interior do molde, escoando no seu interior e preenchendo todo os vazios deixados pelo escoamento da cera. O molde é quebrado e o modelo de metal é removido manualmente. Após a retirada de todo revestimento cerâmico as peças são cortadas, jateadas e separadas do canal até que se tenha a peça desejada, como representado esquematicamente na Figura 17.

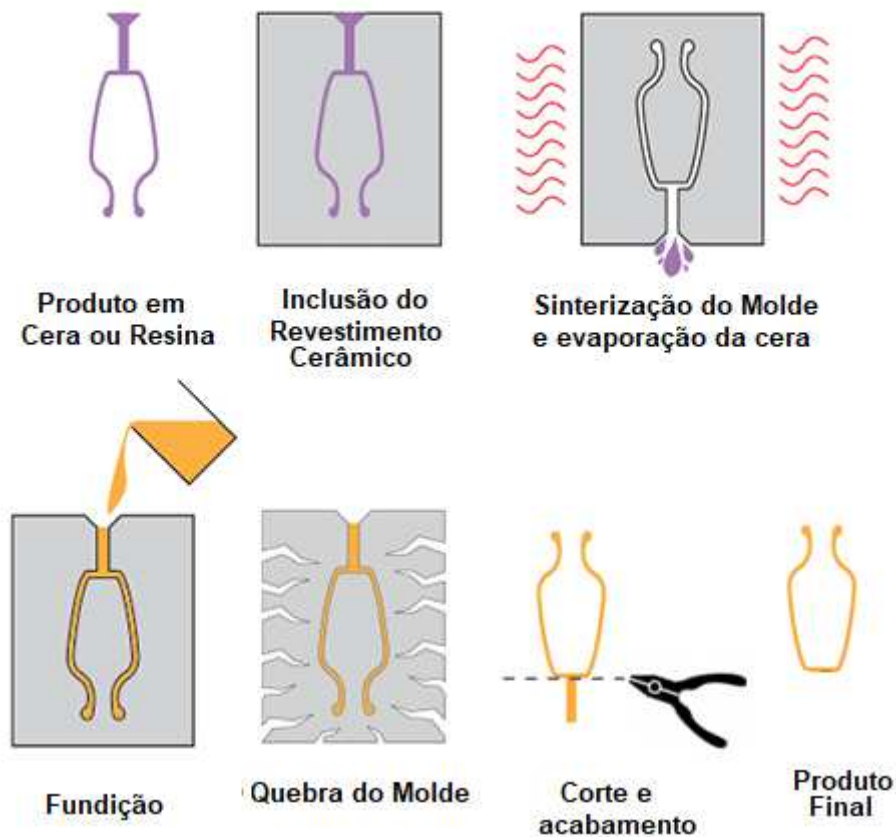


Figura 17 - Etapas típicas de um processo de fundição de precisão (Adaptado de Materialise, 2021)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram obtidas diferentes composições de uma liga ternária composta por Ti, Ni e Nb, com intuito de obter transformação de fase e, conseqüentemente, propriedades funcionais de efeito memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE), acompanhadas de boa resistência mecânica e menor módulo de elasticidade comparativamente ao titânio puro de grau biomédico.

3.1 Materiais

Para este trabalho especificamente, dada a maior escassez de trabalhos encontrados na literatura, o Nb foi introduzido em substituição exclusivamente ao Ni, como elemento ternário, a partir da LMF equiatômica de NiTi. Assim, foi utilizada a relação de composição química $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ (at%), com $x = 0, 5, 10, 15, 20$ e 25% , totalizando seis composições diferentes, conforme resumido na Tabela 2. A partir daqui toda a nomenclatura ternária começa por “Ti” pois as LMF são mais ricas em titânio (em %at).

Tabela 2 - Nomenclatura e composições nominais das LMF TiNiNb selecionadas para este trabalho.

Amostra	%Nb (at%)	Composição $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$
C0	0	$Ti_{50}Ni_{50}$
C5	5	$Ti_{50}Ni_{45}Nb_5$
C10	10	$Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$
C15	15	$Ti_{50}Ni_{35}Nb_{15}$
C20	20	$Ti_{50}Ni_{30}Nb_{20}$
C25	25	$Ti_{50}Ni_{25}Nb_{25}$

Os elementos utilizados para a obtenção das composições das LMF TiNiNb foram:

- Níquel eletrolítico comercialmente puro (>99,5%), fornecido por Votorantim (Brasil);
- Titânio biomédico grau 2, fornecido por Tibrasil (Brasil);
- Nióbio puro fornecido pela CBMM (Brasil).

As composições do sistema TiNiNb resumidas na Tabela 2 foram fabricadas no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA), vinculado a Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2 Metodologia

A primeira etapa consistiu na fabricação e caracterização das composições de LMF TiNiNb, por meio do processo de fusão a arco de plasma em forma de botões de aproximadamente 10 gramas. Com esse material de partida, foram realizados ensaios preliminares com o objetivo de analisar o comportamento da transformação de fase, além das microestruturas e fases formadas em função do teor de Nb. A segunda parte consistiu na fabricação de pequenas telas de LMF TiNiNb por meio do processo de fundição de precisão. Para tanto, foram escolhidas algumas composições do material de partida da primeira etapa, em função da quantidade de Nb. As composições selecionadas foram submetidas a refusão por indução eletromagnética seguida de injeção por centrifugação em moldes cerâmicos sólidos, com base no trabalho realizado anteriormente por Montenegro (2016) e mais recentemente por Oliveira Filho (2020). Em seguida, foi realizada a caracterização térmica, microestrutural e mecânica para analisar o comportamento de cada protótipo de tela obtido, conforme descrito nas seções a seguir.

3.2.1 Primeira Etapa

3.2.1.1 Fabricação das LMF TiNiNb

Neste trabalho a obtenção das cargas referentes as composições das LMF TiNiNb (Tabela 2) foi realizada usando o equipamento de fusão Discovery All Metals, da EDG Equipamentos e Controles, mostrado na Figura 18. Essa máquina utiliza o plasma térmico como meio de transmissão de energia para fundir a maioria dos metais (exceto metais com alto teor de zinco), inclusive titânio, níquel, cromo e cobalto. O tempo médio de exposição da tocha plasma (que atinge uma temperatura estimada em 2500°C, segundo o fabricante) no ciclo para fusão, por exemplo, do titânio com 25 gramas, é da ordem de 35 segundos. Nesse equipamento, o gás inerte utilizado é o

argônio, e a tocha de plasma obtida permite fundir metais e ligas com um mínimo de oxidação. Para evitar a contaminação do metal fundido pelo material do cadinho, é utilizado o processo Skull de fusão, em que o material é fundido sobre uma fina camada dele mesmo (EDG, 2005).



Figura 18 – Equipamento Discovery All Metals (Fonte: EDG, 2005)

No processo de fusão e conformação o equipamento utiliza o sistema *Push-Pull* (empurra-puxa, que faz a injeção de metal fundido no molde). Nesse sistema, o molde é submetido a uma pressão de 0,2 MPa na parte superior e vácuo na parte inferior, resultando em uma fundição de alta qualidade e total segurança.

Os elementos que foram utilizados na fabricação das composições de LMF TiNiNb foram separados, identificados e pesados em uma balança de precisão (Shimadzu, AUY220). Posteriormente foram decapados com solução ácida de 50ml HNO₃ + 50ml HF (para retirar eventuais impurezas superficiais ao serem cortados e pesados).

Em seguida, cada composição, devidamente pesada, foi levada para fusão à plasma, utilizando a tecnologia *Plasma Skull Push-Pull* (PSPP), por meio do equipamento Discovery All Metals. Conforme já mencionado, nesse processo a LMF é fundida sobre um cadinho de cobre e, depois, injetada para dentro de um molde. De acordo com De Araújo et al. (2009) esse processo de fabricação é extremamente rápido e garante uma boa homogeneidade da LMF de base NiTi após cinco ciclos de

fusão e refusão. Ao final dos ciclos de fusão, o metal líquido é injetado em um molde, criando um padrão pré-determinado pelas cavidades dos moldes, que torna possível a fabricação de pequenos produtos semiacabados, como pastilhas, tubos, barras, entre outros.

Para as LMF TiNiNb produzidas nessa pesquisa foram realizadas 6 fusões, onde as duas primeiras foram realizadas com Ni e Nb, originando uma liga NiNb inicial, e a partir da terceira até a sexta fusão foi acrescentado o Ti, com o intuito de homogeneizar ao máximo cada composição. Ao final dos 6 ciclos de fusão, o metal líquido foi injetado em um molde de cobre bipartido com cavidade de prisma retangular. A Figura 19 ilustra a sequência dessa técnica de fabricação da LMF e o produto obtido para cada composição.

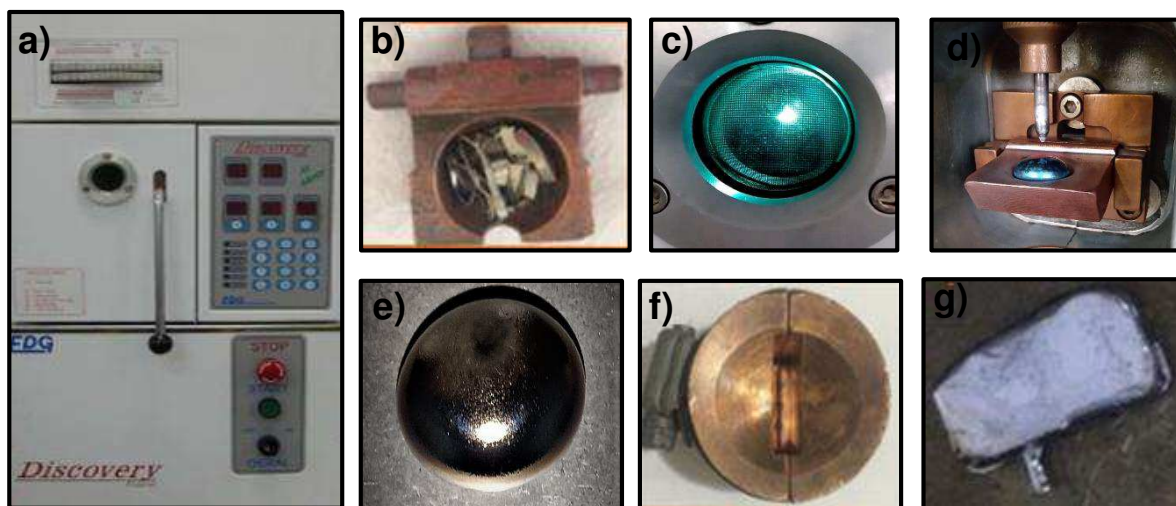


Figura 19 - Sequência de fusão e injeção utilizando o processo PSPP. a) Forno a Plasma; b) Matéria Prima; c) Fusão; d) e e) Botão da liga; f) Molde Metálico; g) Produto Obtido (Fonte: autoria própria).

3.2.1.1.1 Corte e preparação das amostras

O produto obtido, de cada liga, foi levado ao corte usando a técnica de eletroerosão a fio. Foram obtidas amostras no formato de lâminas retangulares com 1 mm de espessura, como pode ser visto na Figura 20. Em seguida, as lâminas foram lixadas em uma sequência de lixas de granulometria de 400, 600, 800 e 1200 *mesh* e depois submetidas a tratamento térmico.

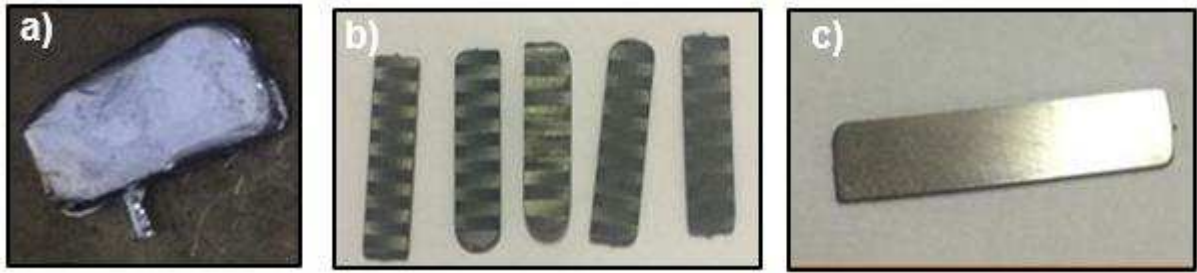


Figura 20 – Obtenção de amostras de lâminas de TiNiNb. a) Produto obtido após a fusão e injeção no molde retangular; b) Lâminas da liga cortada pelo processo de eletroerosão; c) Amostra lixada (Fonte: autoria própria).

3.2.1.1.2 Tratamento Térmico

Para homogeneização das ligas foi realizado um tratamento térmico à 900°C durante 1 h no Forno FCVE-II, do fabricante EDG equipamentos, sob atmosfera de Nitrogênio (N₂) e subsequente resfriamento em água a temperatura ambiente. Esse tratamento térmico foi selecionado com base na literatura (Piao et al., 1992).

Após o tratamento térmico as amostras foram lixadas, para retirada de óxidos, em uma sequência de lixas de granulometria de 400, 600, 800 e 1200 *mesh* e polidas em solução de alumina com granulometria de 1µm, 0,3 µm e 0,05µm. Após o polimento as amostras foram levadas para a etapa de caracterização.

3.2.1.2 Análise de Composição Química, Caracterização Microestrutural, Térmica e Mecânica das LMF TiNiNb

Além das propriedades estruturais convencionais, como limite de resistência, limite de elasticidade, módulo de elasticidade, dentre outras, produzir componentes a partir de LMF permite a obtenção de novas propriedades funcionais como os efeitos de memória de forma (EMF) e a superelasticidade (SE). Portanto, é necessário realizar a caracterização dos corpos de prova (LMF TiNiNb) nos estados bruto de fundição e tratado termicamente. Para isso, foram realizadas análises químicas, microestruturais, térmicas e mecânicas, conforme descrito nos itens a seguir.

3.2.1.2.1 Análise de Composição Química

Para a análise da composição química de cada liga TiNiNb foi empregada inicialmente a técnica de fluorescência de raios X com detector de energia dispersiva (EDX), utilizando um espectrômetro digital Shimadzu, modelo 720. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Corrosão da UFCG, a fim de determinar a composição real de cada liga, comparativamente as composições nominais previamente estabelecidas (Tabela 2).

3.2.1.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A partir da LMF produzida é importante avaliar as temperaturas de transformação de fase (A_s , A_f , M_s , M_f e da fase R, caso ocorra), uma vez que estas temperaturas influenciam o comportamento termomecânico do material. Para essa análise foi utilizada a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) para determinar as temperaturas, energias de transformação e histerese térmica.

Os testes para as amostras brutas de fundição foram realizados utilizando um calorímetro DSC modelo Q20, de marca TA Instruments, disponível no LaMMEA/UFCG. Inicialmente foi usada uma faixa de temperatura de -80 a 80°C. Já as amostras tratadas termicamente foram analisadas em um calorímetro da mesma marca e modelo, em uma faixa de temperatura de -30°C a 120°C, localizado no Laboratório de Síntese e Materiais Vítreos (LASMAV) da UFCG. Em ambos os ensaios foram utilizadas taxas de aquecimento e resfriamento fixadas em 10°C/min de acordo com as Norma ASTM F2004/2005, específicas para LMF NiTi.

3.2.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

Para verificar a microestrutura e o efeito do Nb na liga NiTi originalmente equiatômica, as amostras foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Vega3, marca Tescan, com feixe de elétrons retroespalhados (*BSE – Backscattered Electrons*). Adicionalmente, foram realizados ensaios utilizando um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) digital da Oxford, modelo X-ACT IE150 que é acoplado ao MEV, visando identificar eventuais partículas

de Nb e formação de compostos TiNb, NiTi e outros, além de determinar os percentuais dos elementos contidos na liga por meio de análise pontual, linear e superficial (de área). Desta análise obteve-se um espectro (microanálise qualitativa) e percentuais (%wt ou %at) de cada elemento químico presente na amostra (semi-quantitativa). A composição química foi obtida pela média de pelo menos 3 leituras em cada fase.

3.2.1.2.4 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para auxiliar na identificação das fases presentes nas ligas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD 6100, do Laboratório de Corrosão, operando com radiação $K\alpha$ do cobre, uma tensão de 30 kV e uma corrente elétrica de 30 mA. Os ensaios foram realizados no modo contínuo, na região de 2θ compreendida entre 20° e 90° , utilizando fendas de 5° e velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$. O software XRD-6100 V4.1, acoplado ao hardware do equipamento, gerou os arquivos que o banco de dados é acessado a fim de identificar o material inspecionado. Nesse trabalho os picos mais intensos das amostras foram identificados utilizando COD (Crystallography Open Database).

3.2.1.2.5 Microdureza e Módulo de Elasticidade (DUH)

Após a análise de MEV, as mesmas amostras foram submetidas a testes de ultramicrodureza. Estes testes foram realizados em um Ultra-microdurômetro dinâmico modelo DUH – W211S da marca Shimadzu. Com esse equipamento é possível obter também o módulo de elasticidade, além da dureza do material. A técnica de indentação usada foi do tipo carga-descarga, realizadas em cinco regiões diferentes usando um penetrador piramidal (Berkovich) com carga de 200 mN, tempo de penetração de 10 segundos e tempo de espera da descarga de 10 segundos. A média dos valores de microdureza e de módulo de elasticidade foram calculadas com base nas cinco leituras do teste.

Esse ensaio permite que se avalie a dureza com base na profundidade de penetração na região indentada e o módulo de elasticidade, com o auxílio de um computador acoplado ao equipamento. Para esse estudo, a leitura da dureza Vickers

pode ser expressa em função do carregamento aplicado a amostra e profundidade do indentador, como ilustrado na Figura 21. O grau de recuperação elástica (η_h) das ligas pode ser caracterizado pela razão de recuperação de profundidade como definida na Equação (1):

$$\eta_h = \frac{h_{m\acute{a}x} - h_r}{h_{m\acute{a}x}} \quad (1)$$

onde $h_{m\acute{a}x}$ é a profundidade de penetração na carga máxima e h_r é a profundidade de penetração residual em carga zero.

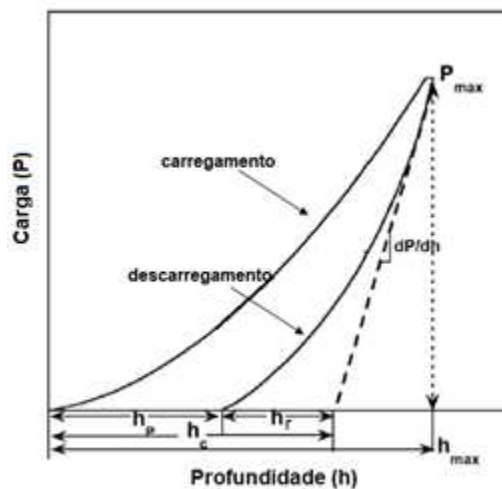


Figura 21 - Gráfico da carga aplicada em função da profundidade de penetração. As profundidades de penetração máxima ($h_{m\acute{a}x}$), permanente (h_p), recuperável (h_r) e de contato (h_c). (Fonte: adaptado de Oliver & Pharr (1992)).

3.2.2 Segunda Etapa

Um dos principais desafios na obtenção de LMF é desenvolver procedimentos e tratamentos térmicos adequados para a obtenção das características requeridas. Logo, a partir da análise dos resultados obtidos na primeira etapa, referentes a fabricação da LMF TiNiNb, foram selecionadas as composições, $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ e $Ti_{50}Ni_{35}Nb_{15}$ (C0, C10 e C15, respectivamente), para a realização da segunda etapa da pesquisa. Essas composições foram selecionadas a partir dos resultados de entalpia de transformação e módulo elástico, obtidos nas amostras da primeira etapa.

No intuito de avaliar a produção de objetos com formato mais complexo a partir das ligas TiNiNb, a tela de células quadradas foi selecionada devido aos estudos

realizados por Simões (2016), Montenegro (2016) e mais recentemente Oliveira Filho (2020) mostrarem que é possível a fabricação desses produtos de ligas NiTi e NiTiCu. As telas são obtidas por fundição de precisão, buscando um completo preenchimento do molde. Sendo assim, nesse trabalho um importante aspecto a ser avaliado é a influência do elemento Nb na capacidade de preenchimento dos moldes das telas com canais de alimentação em “V90°” (Figura 22) e a manutenção da transformação de fase que origina as propriedades funcionais de EMF e SE.

3.2.2.1 Fabricação das Telas LMF

O processo de fabricação das telas LMF por fundição de precisão está dividido em duas etapas. A primeira etapa consiste na obtenção das LMF, enquanto que a segunda etapa consiste do processo de preparação dos modelos em resina e dos moldes cerâmicos utilizados na fundição de precisão. Após a fabricação das LMF TiNiNb e da fabricação dos moldes, é realizada a fundição de precisão que consiste em um processo de fusão por indução com uma moldagem por centrifugação. Após a fundição ocorre a desmoldagem e limpeza do material fundido.

3.2.2.1.1 Fabricação de Telas LMF TiNiNb

Conforme mencionado anteriormente, para a fabricação de cada composição (botão), os metais puros foram levados para fusão a plasma, utilizando o processo PSPP, por meio do equipamento Discovery All Metals. Nessa fase foram realizados 7 ciclos de fusão e refusão para cada carga, conforme descrito na seção 3.2.1.2.

Para o processo de fabricação de cada tela foram utilizados botões de TiNiNb com aproximadamente 15 gramas para cada fundição, considerando o volume da tela e a massa específica da liga com o objetivo de garantir o total preenchimento da cavidade do molde cerâmico e ainda haver um excesso para a formação do *massalote*, além das possíveis perdas de material inerentes ao processo utilizado.

3.2.2.1.2 Fabricação dos Modelos em Resina e Moldes Cerâmicos

Para o molde cerâmico a ser utilizado na fundição de precisão por cera perdida é necessária a confecção do modelo em resina ou em cera com a geometria que se deseja fabricar, montada com seus canais de alimentação.

Nesse trabalho foi utilizado o ambiente CAD do Autodesk Inventor® para desenhar o modelo da tela a ser fabricada de acordo com as limitações geométricas impostas pelo equipamento de fundição por centrifugação. A geometria CAD da tela pode ser visualizada na Figura 22.

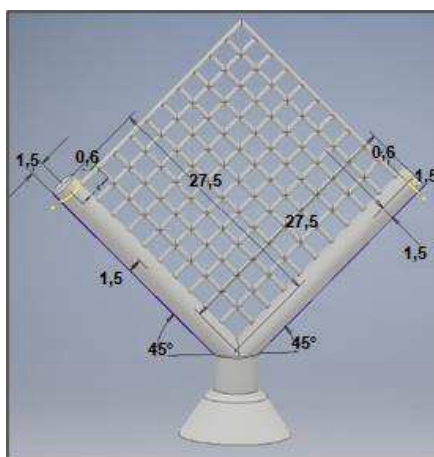


Figura 22 - Projeto do modelo CAD no Autodesk Inventor® para ser impresso em resina. Dimensões em mm. (Fonte: autoria própria).

Baseado nos resultados de Montenegro (2016), foi utilizada um tipo de tela com estrutura celular quadrada. Porém, no nosso caso os modelos foram fabricados em resina usando uma impressora 3D de alta performance, modelo *Photon*, da marca *Anycubic*. Esse equipamento se destaca pela alta precisão e qualidade na impressão de diversas geometrias, baseada em um *slice* de fótons que é incidido em uma resina fotopolimerizante, gerando então a geometria desejada a partir da polimerização da resina. A Figura 23 ilustra a sequência do processo de fabricação das telas de resina na impressora 3D e o respectivo modelo de tela fabricado (Figura 23f).

As telas em resina têm aproximadamente 25 x 25 x 0,6mm e são impressas com os canais de alimentação de aproximadamente 3mm de diâmetro, com a finalidade de simplificar a fabricação e garantir uma boa qualidade na transição entre o canal de alimentação e a tela durante a fundição.

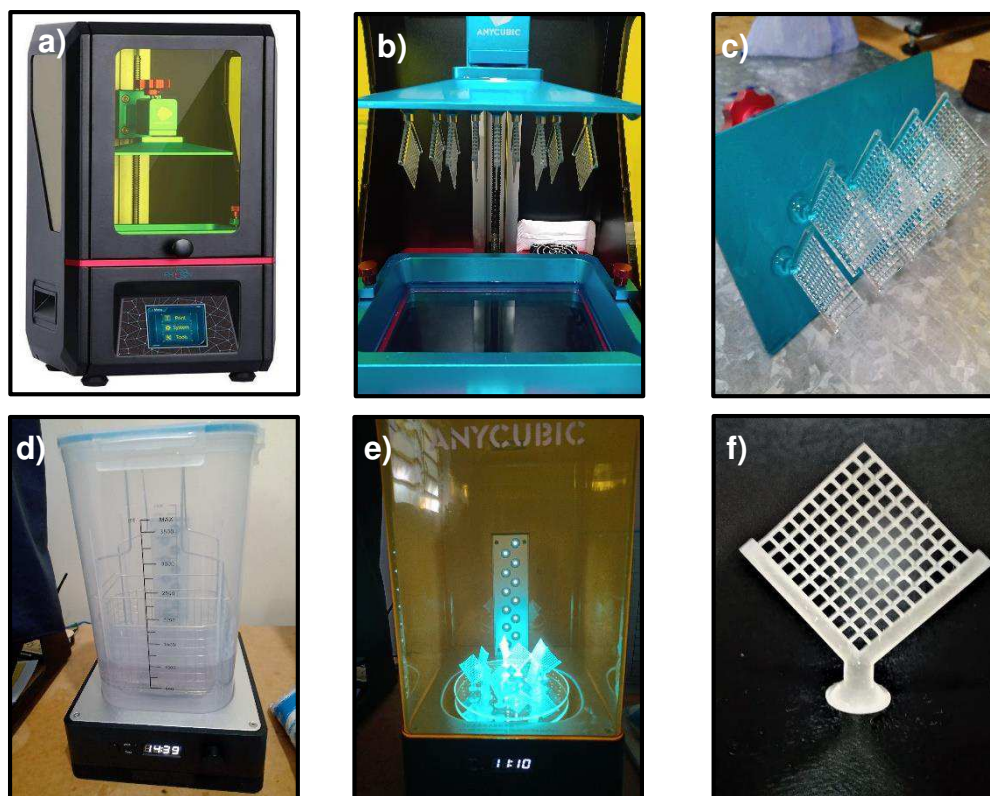


Figura 23 – Processo de impressão 3D das telas da Fig. 22 em resina (a) Equipamento Anycubic Photon® de impressão 3D em resina; (b) Impressão das telas; (c) Telas impressas e retiradas da impressora; (d) Limpeza da tela na Anycubic Washer and Cure 2.0®; (e) Cura da tela na Anycubic Washer and Cure®; (f) Modelo de tela obtida em resina (Fonte: autoria própria).

Para a obtenção dos moldes cerâmicos a partir dos modelos em resina, foi utilizado o revestimento cerâmico Micro Fine 1700, do fabricante Talmax, indicado para a fabricação de ligas de titânio em aplicações odontológicas. Para a preparação do revestimento cerâmico é necessário homogeneizar o revestimento bruto em pó com uma solução de água destilada e uma solução de cura do revestimento. O revestimento foi misturado manualmente com o auxílio de um misturador mecânico por 60 segundos até que o revestimento estivesse completamente homogêneo. Na sequência a mistura homogeneizada foi vertida em um anel metálico de maneira a encobrir todo o modelo de tela em resina. Durante o derramamento da lama cerâmica, o anel foi colocado sobre uma mesa vibratória, para facilitar a erupção das bolhas provenientes do processo de preparação, e depois posto para secagem.

Após isso, o conjunto do anel com o modelo foi submetido a um tratamento térmico de sinterização em um forno FCVE-II, do fabricante EDG equipamentos. Nesse ciclo térmico, a temperatura foi mantida a 300°C durante 30 minutos e

posteriormente elevada a uma razão de 30°C/min até 900°C, patamar em que é mantida por mais 30 minutos. Esse procedimento foi realizado de acordo com as indicações da fabricante do revestimento cerâmico. Tal ciclo térmico tem como objetivo principal evaporar o modelo em resina, deixando assim a cavidade no molde para posteriormente ser preenchido pelo metal fundido, além de garantir a cura completa do molde cerâmico. A Figura 24 ilustra a montagem do modelo em resina na base de borracha e o processo de obtenção do molde cerâmico.

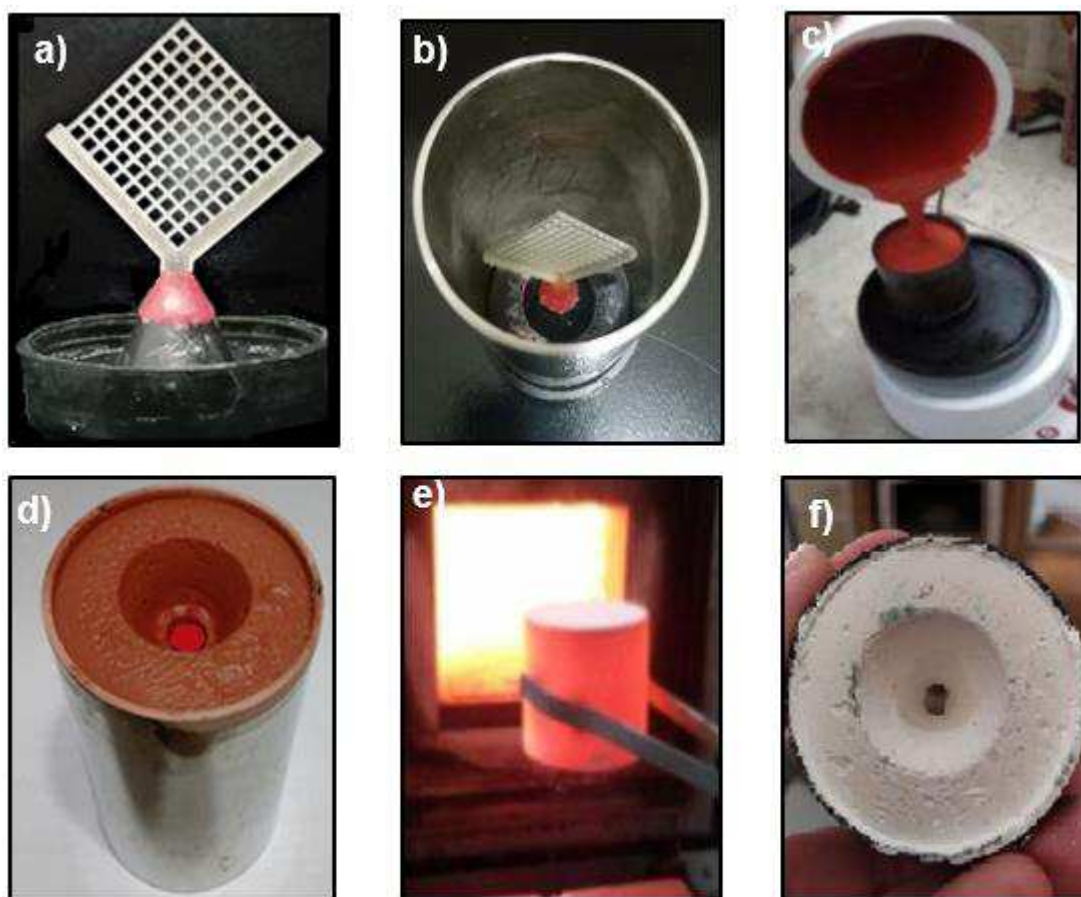


Figura 24 - Processo de obtenção do molde cerâmico. (a) modelo em resina preso na borracha; (b) modelo em resina montado no interior do anel metálico; (c) Introdução do revestimento cerâmico no anel metálico; (d) Cura do molde; (e) Sinterização do molde; (f) Molde após cura em forno. (Fonte: autoria própria).

3.2.2.1.3 Fusão por Indução com Injeção por Centrifugação (FIC)

Para a fundição final, foi utilizado o equipamento de fusão e conformação PowerCAST 1700, da marca EDG Equipamentos e Controles. Nesse equipamento, a carga da LMF foi colocada no interior de um cadinho cerâmico, e a sua superfície foi

submetida a um fluxo constante de gás argônio de proteção, para minimizar eventuais reações de oxidação devido ao contato do metal fundido com o ar ambiente. Quando se atinge a fusão completa da carga de LMF TiNiNb, que pode ser verificada por inspeção visual, é iniciado o segundo passo da fundição que é a moldagem por centrifugação. No equipamento todo o conjunto (LMF + molde cerâmico) é rotacionado e por atuação da força centrífuga, o metal fundido é forçado para o interior do molde cerâmico, preenchendo toda a cavidade no seu interior. Na Figura 25 são ilustradas as principais etapas do processo de fundição de precisão utilizando a moldagem por centrifugação, utilizando os botões da LMF TiNiNb e os moldes cerâmicos.

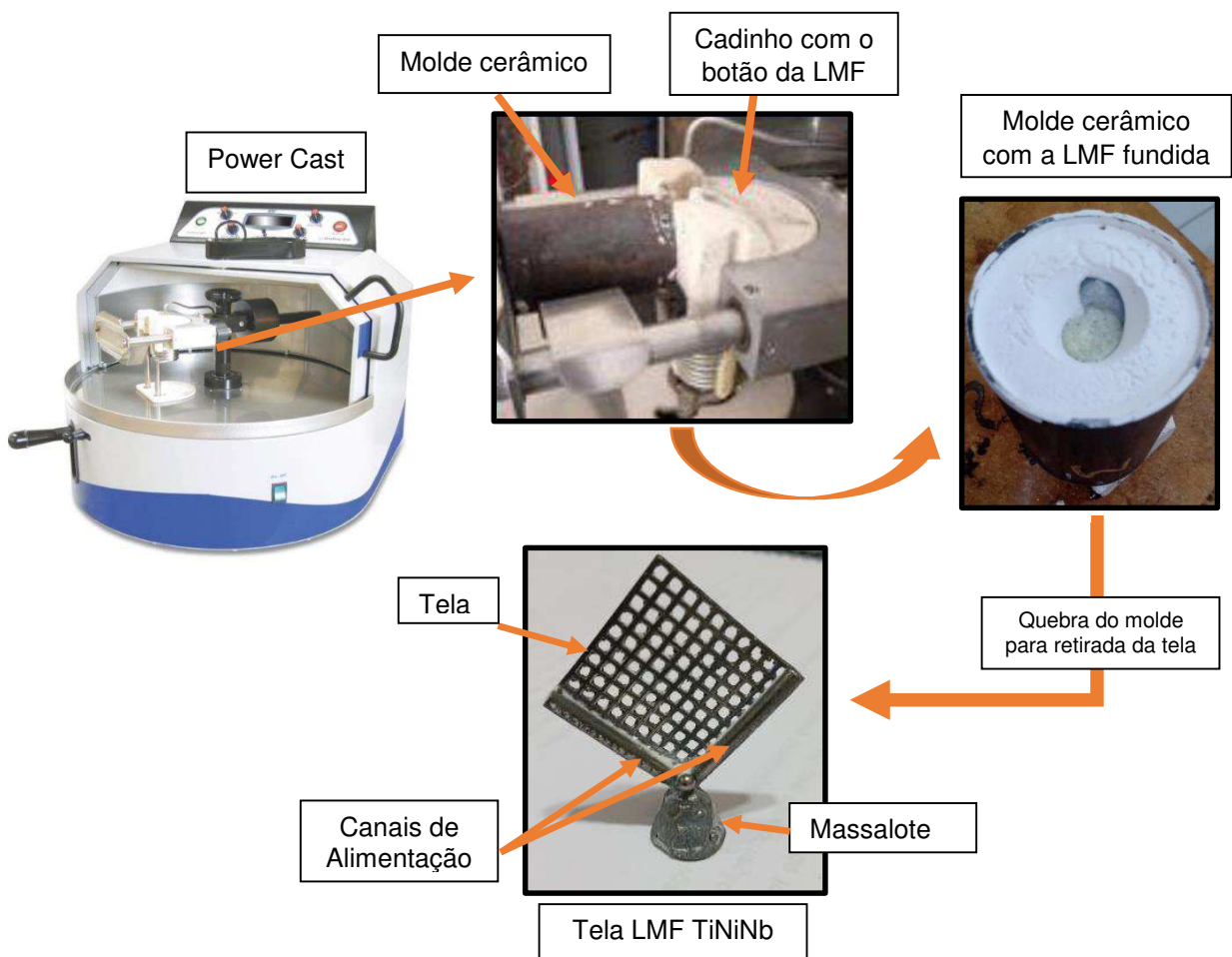


Figura 25 - Processo de fusão por indução com moldagem por centrifugação das telas LMF TiNiNb. (Fonte: autoria própria).

Os parâmetros utilizados para a obtenção das telas foram selecionados a partir do trabalho de pesquisa que está sendo realizado por de Oliveira Filho (2020).

Nesse trabalho foi possível verificar que as telas processadas com os parâmetros máximos (450 rpm e 1560 °C) atingiram 100% de capacidade de fundição (preenchimento completo da geometria de tela), de acordo com o modelo proposto por Qiu *et al.* (2015). Na Figura 26 é possível visualizar um dos resultados práticos do trabalho de Oliveira Filho (2020).

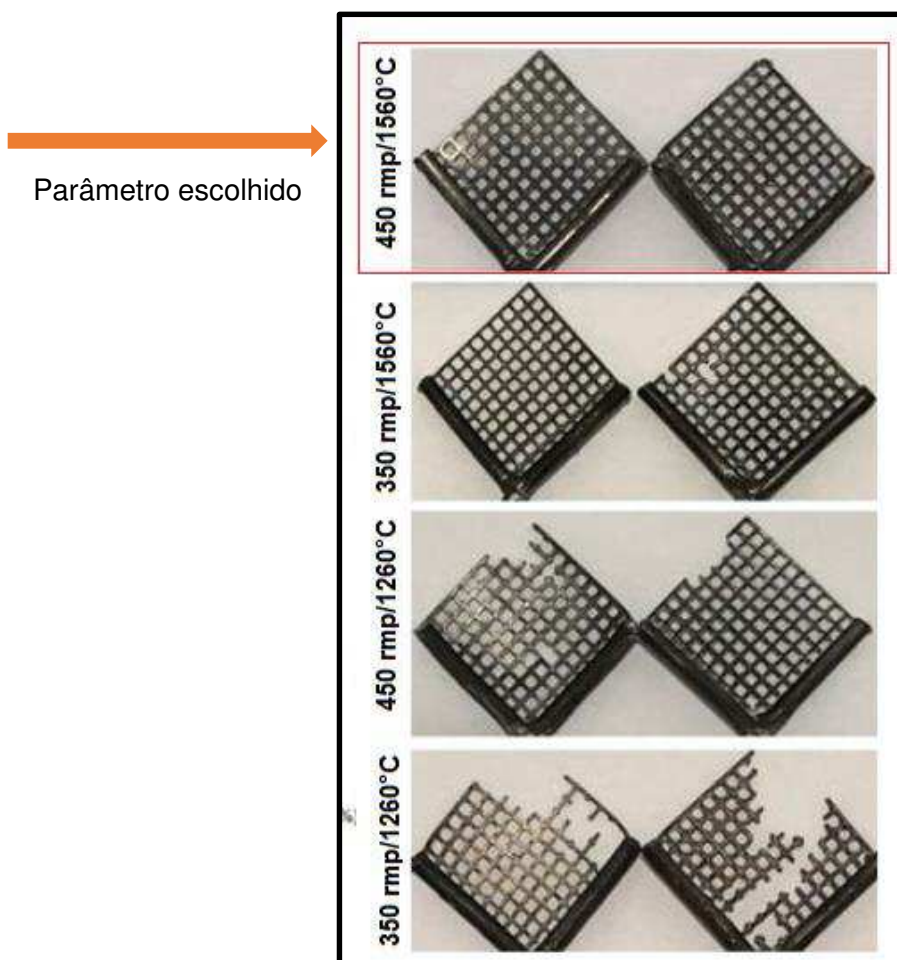


Figura 26 –Telas obtidas com diferentes parâmetros (rotação e temperatura) e respectivas replicas (Fonte: Adaptada do trabalho de Oliveira Filho, 2020).

Após a fundição e conformação por centrifugação, os resíduos do revestimento cerâmico que ficaram na tela foram removidos com jateamento de óxido de alumínio de granulação 100µm e pressão aproximada de 4,5 kg/cm². Em seguida, os componentes foram limpos com solução ácida (50mL HNO₃ + 50mL HF) por 30 segundos, lavados em álcool e água, secados e levados ao forno para tratamento térmico (homogeneização e solubilização a 900°C por 1 hora).

Conforme pode ser visto na Figura 27, após o tratamento térmico foi realizado um procedimento de remoção da tela dos seus canais de alimentação utilizando uma micro retífica da marca Dremel®. Durante o corte as telas foram constantemente submergidas em água para evitar o superaquecimento localizado no ponto de corte, prevenindo eventuais alterações na microestrutura das telas. Em seguida, as telas foram lixadas, para retirada de óxidos, em uma sequência de lixas de granulometria de 600, 800 e 1200 *mesh* e polidas em solução de alumina com granulometria de 1 μm , 0,3 μm e 0,05 μm . Após o polimento as amostras foram levadas para a etapa de caracterização.

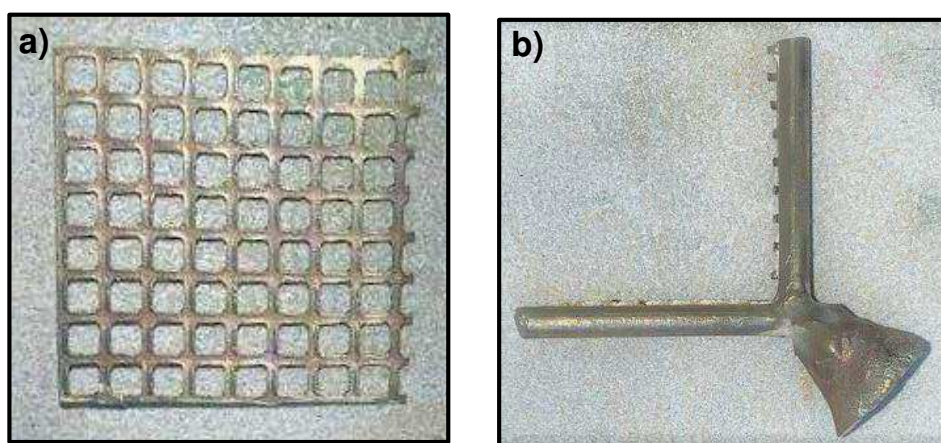


Figura 27 - Remoção da tela TiNiNb de seus canais de alimentação utilizando uma micro retífica da marca Dremel®. a) Tela; b) Canais de alimentação e massalote (Fonte: autoria própria).

3.2.2.2 Análise de Composição Química, Caracterização Térmica, Microestrutural e Mecânica das Telas LMF TiNiNb

Para realizar a caracterização das telas de LMF TiNiNb foram realizadas, mais uma vez, as análises químicas, térmicas, mecânicas e microestruturais para verificar o comportamento de cada tela, como descrito nas seções anteriores para os materiais de base.

Nessa etapa, a única diferença ocorreu para as análises de ultramicrodureza. Nesse caso, as telas e os canais de alimentação foram embutidos, conforme pode ser visto na Figura 28. Essas amostras foram lixadas em uma sequência de lixas com granulometria de 600, 800 e 1200 *mesh* e polidas em solução de alumina com granulometria de 1 μm , 0,3 μm e 0,05 μm . Mais uma vez, os ensaios foram realizados em um Ultra-microdurômetro dinâmico modelo DUH – W211S da marca Shimadzu, utilizando os mesmos parâmetros informados na seção 3.2.1.2.5.

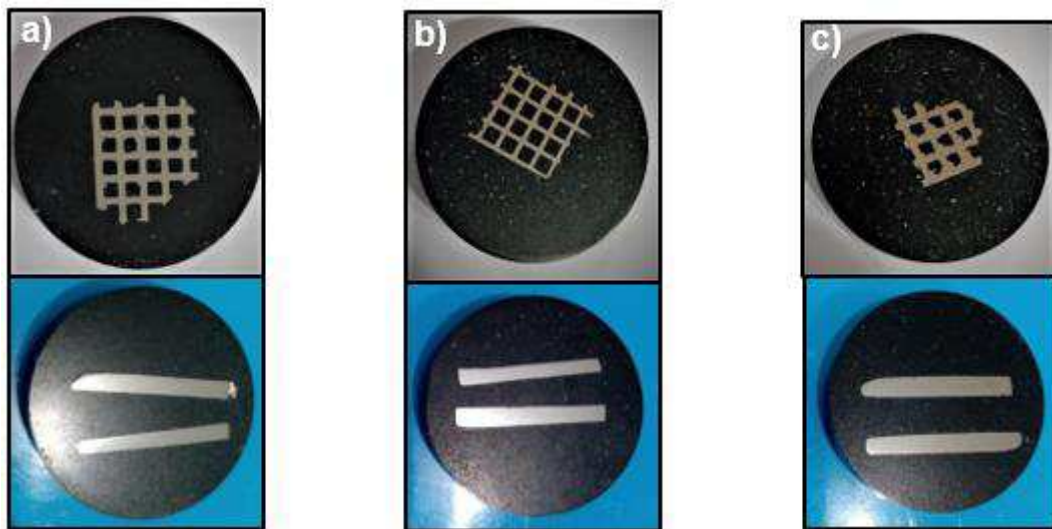


Figura 28 - Canais de alimentação e telas embutida: a) C0 ($\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$); b) C10 ($\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{10}$) e c) C15 ($\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{15}$) (Fonte: Autoria própria).

Na Figura 29 é possível visualizar as regiões onde as indentações foram realizadas para medição da dureza Vickers e do módulo de elasticidade das telas TiNiNb obtidas.

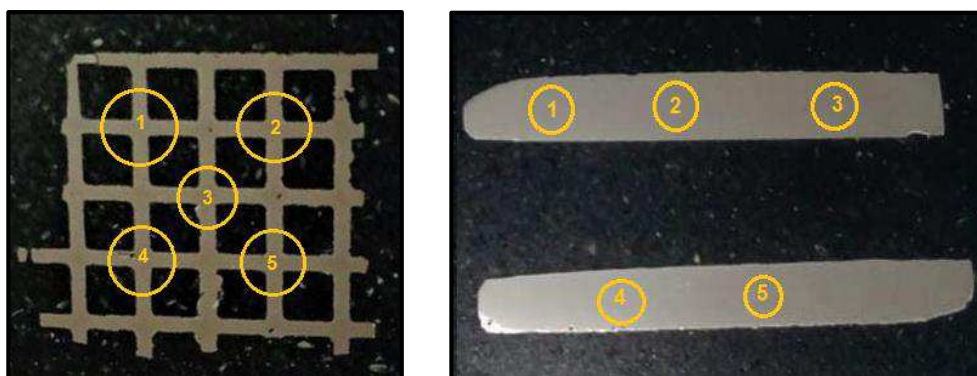


Figura 29 - Esquema das regiões de medição da dureza e do módulo de elasticidade nas telas e canais (Fonte: Autoria própria).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Primeira Etapa: Caracterização da LMF TiNiNb obtidas por fusão a arco

4.1.1 Análise Térmica

A análise térmica foi realizada através do ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) nas amostras brutas de fundição e nas amostras tratadas termicamente a 900°C/1h, no intuito de determinar as temperaturas de transformação de fase das ligas TiNiNb. As Figuras 30 e 31 mostram as curvas resultantes do ensaio de DSC respectivamente.

Na Figura 30 observa claramente um comportamento de transformação apenas para as amostras C0 e C5. O pico exotérmico no resfriamento representa a transformação da austenita para a martensita e o pico endotérmico no aquecimento mostra a transformação reversa da martensita para a austenita.

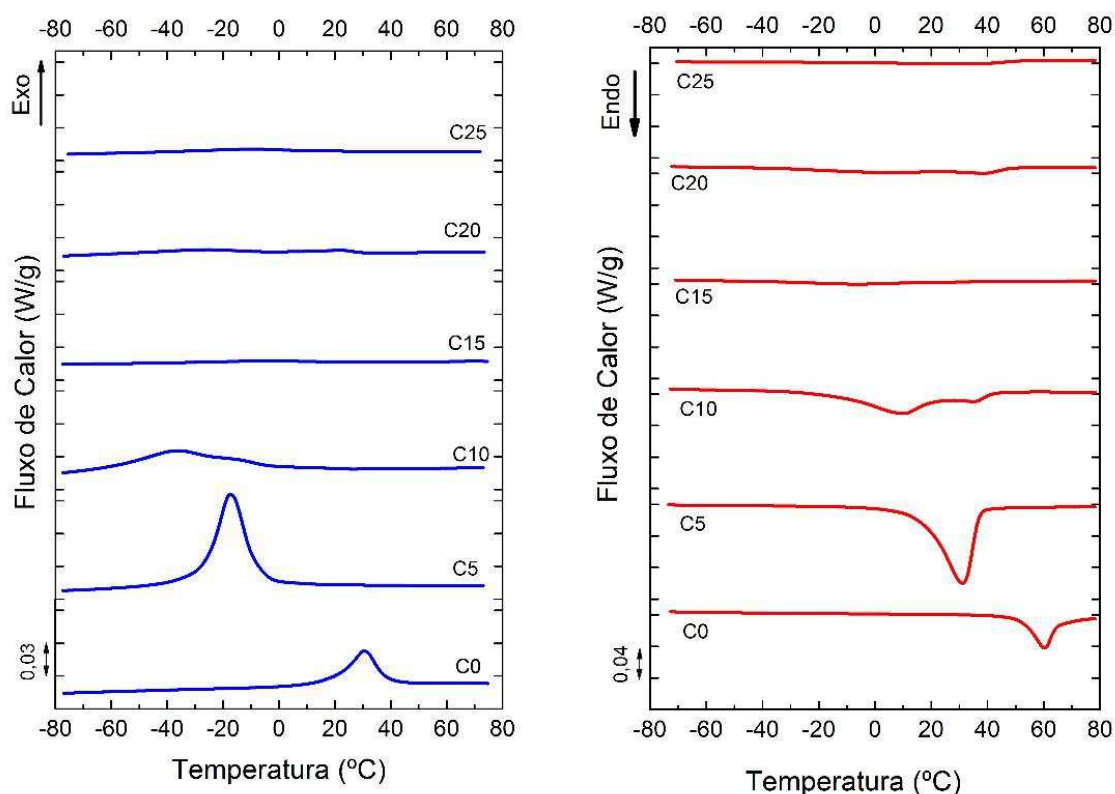


Figura 30 - Curvas de DSC para as amostras da Liga TiNiNb na condição bruta de fundição.

As curvas de DSC das composições de LMF TiNiNb tratadas termicamente são apresentadas na Figura 31. As temperaturas de transformação, entalpias e valores de

histerese térmica estão resumidas na Tabela 3. As curvas de transformação direta e reversa para todas as ligas são caracterizadas por uma transformação de etapa única, sem transformação de fase R identificável.

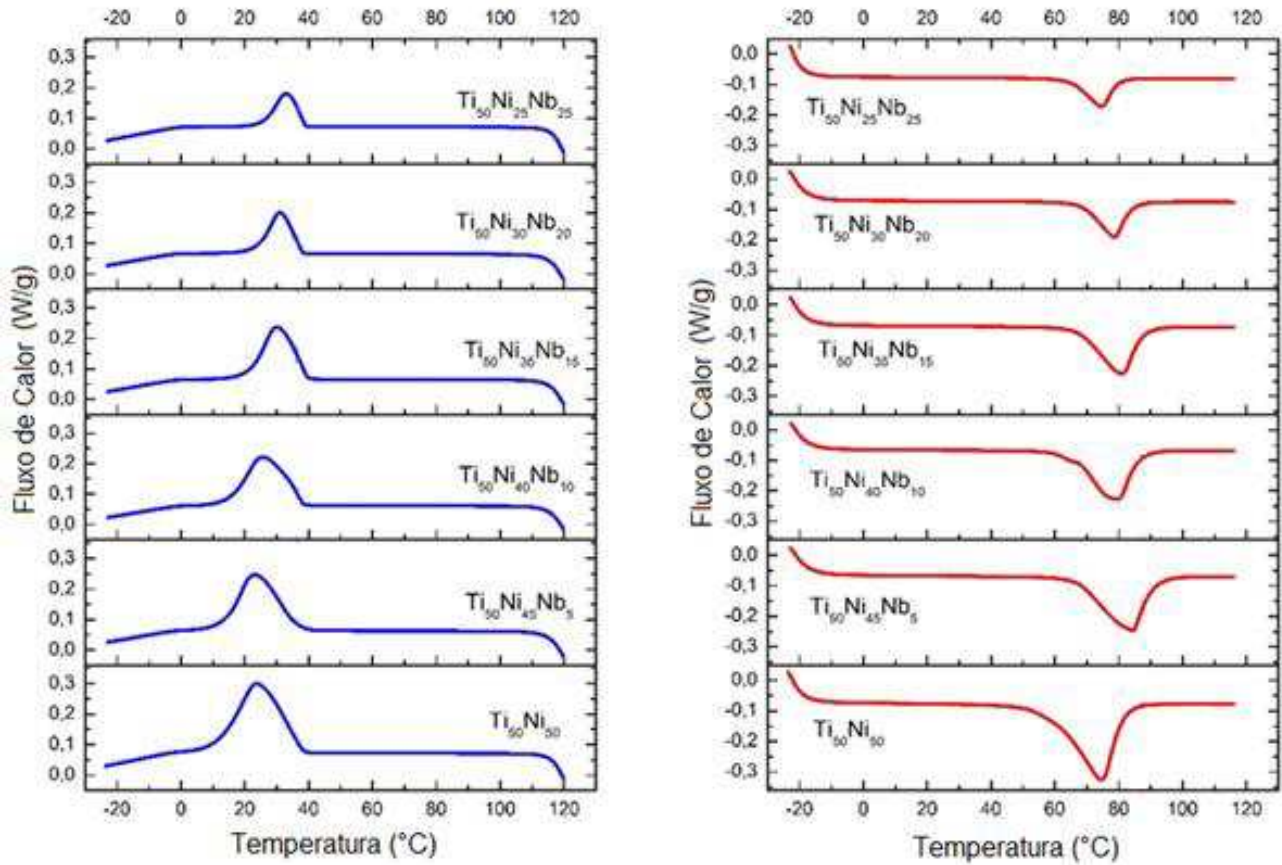


Figura 31 - Curvas de DSC para as amostras da Liga TiNiNb tratada termicamente.

Tabela 3 - Temperaturas de transformação de fase, histerese térmica (HT) e entalpias de transformação de fase (ΔH) das ligas TiNiNb tratadas termicamente.

Ligas	Temperatura de Transformação (°C)				H_T (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	
	M_s	M_f	A_s	A_f		Resfriamento	Aquecimento
C0	38.2	12.6	58.5	81.4	50.9	21.6	22.1
C5	36.5	14.3	66.3	90.5	61.1	15.8	16.0
C10	38.3	16.0	65.3	86.1	53.8	14.0	13.9
C15	39.8	22.3	67.2	87.1	50.8	11.6	11.6
C20	38.2	24.4	68.4	84.0	47.6	7.1	6.9
C25	39.0	26.3	64.7	79.6	41.6	5.4	5.3

Esses resultados mostram que a adição de nióbio tem relativamente pouca influência sobre algumas das temperaturas de transformação, principalmente M_s , que é praticamente constante, variando de $36,5^\circ\text{C}$ a $39,8^\circ\text{C}$. A maior exceção é o M_f , que dobrou, passando de aproximadamente $12,6$ para $26,3^\circ\text{C}$. Seguindo esta tendência, a temperatura de A_s e A_f experimentou um aumento de cerca de 10°C com a adição de Nb. Esses resultados indicam a presença de um material predominantemente martensítico à temperatura ambiente para todas as ligas TiNiNb fabricadas, conforme mostrado na Figura 32, o que implica que o efeito de memória de forma pode ser observado após deformação em temperatura ambiente seguida de aquecimento.

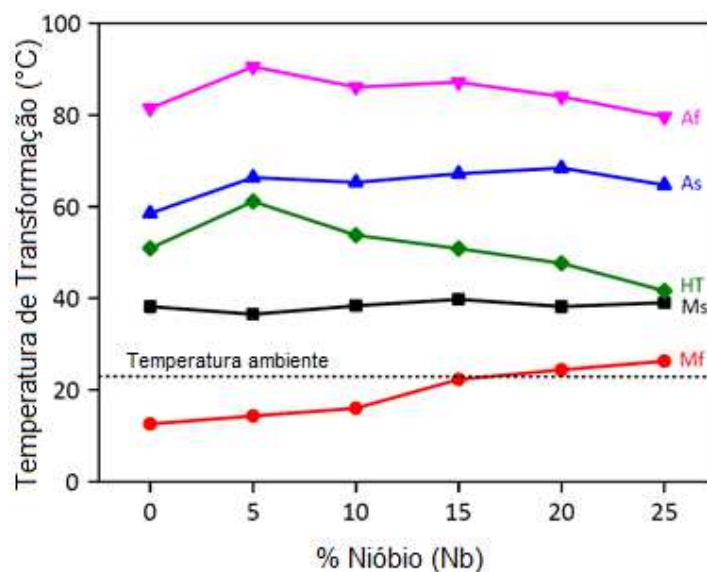


Figura 32 – Temperaturas de Transformação de fase em função da quantidade de Nióbio nas ligas TiNiNb

No geral, o aumento da porcentagem de Nb causou deslocamento de pico para a direita, elevando as temperaturas de transformação. A possível razão para esse aumento são as mudanças na composição da matriz e o fato de que estas se tornam ligas TiNiNb ricas em Ti. Resultados semelhantes foram encontrados por Piao et al. (1992) usando ligas $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ com a porcentagem de nióbio variando de 3 a 30% de Nb. Um tratamento térmico a 1173K (900°C) resultou em M_s quase constante, com valores entre 36 e 42°C , para as composições com 5, 10, 15 e 20% de Nb. De acordo com Piao et al. (1992) a constância de M_s ocorre porque a razão Ni/Ti é menor que 1. Dagdelen & Aydogdu (2018), observaram em seu estudo que de acordo com os resultados de DSC obtidos para a liga $Ti_{50}Ni_{30}Nb_{20}$ produzida pelo método de fusão a

arco sem tratamento térmico, a temperatura M_s foi da ordem de $27,9^\circ\text{C}$. Já em 2020, Dagdelen et al. (2020) estudaram as ligas $\text{Ni}_{(29-x)}\text{Ti}_{50}\text{Nb}_{(21+x)}$ ($x = 0, 1, 2, 3, \text{ e } 4$) e segundo os autores, as temperaturas de transformação de fase aumentaram com a diminuição do Ni e o aumento do teor de Nb na liga, porém as temperaturas iniciais de martensita permaneceram entre 20 e 29°C , o que as tornam adequadas para implantes superelásticos.

Em relação à entalpia de transformação de fase, calculada como a área dentro dos picos de DSC e mostrada na Figura 33, verifica-se uma acentuada diminuição quase linear durante o resfriamento e aquecimento com o aumento do teor de Nb, de cerca de 22J/g (liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$) para 5 J/g (liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Nb}_{25}$). O mesmo foi relatado por Dagdelen et al. (2020), onde as entalpias de transformação das ligas com teor de Nb entre 21 e 25% at, diminuíram de $5,9$ para $3,6\text{ J/g}$, respectivamente. Essa diminuição é esperada, uma vez que a substituição do Ni por Nb resulta em uma quantidade menor de NiTi transformado. Estudos mostram que os valores de entalpia de 21 a 22 J/g são típicos para LMF NiTi solubilizado (850°C por 1 h) sem a transformação intermediária da fase-R (Otsuka & Wayman, 1998; He et al., 2006).

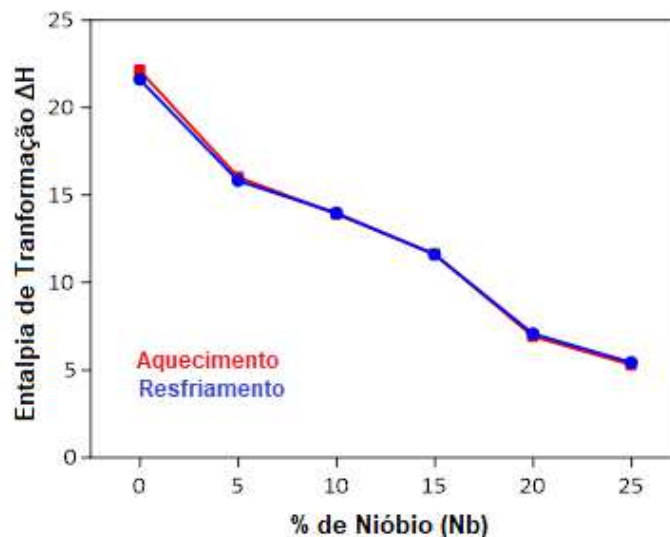


Figura 33 – Entalpia de Transformação de fase em função da quantidade de Nióbio nas ligas TiNiNb

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi realizada para examinar o efeito da adição de Nb na evolução da microestrutura e para identificar as fases presentes nas ligas TiNiNb tratadas termicamente a 900°C/1h. Os padrões de DRX estão apresentados na Figura 34 e os picos foram identificadas utilizando os dados da base COD (*Crystallography Open Database*).

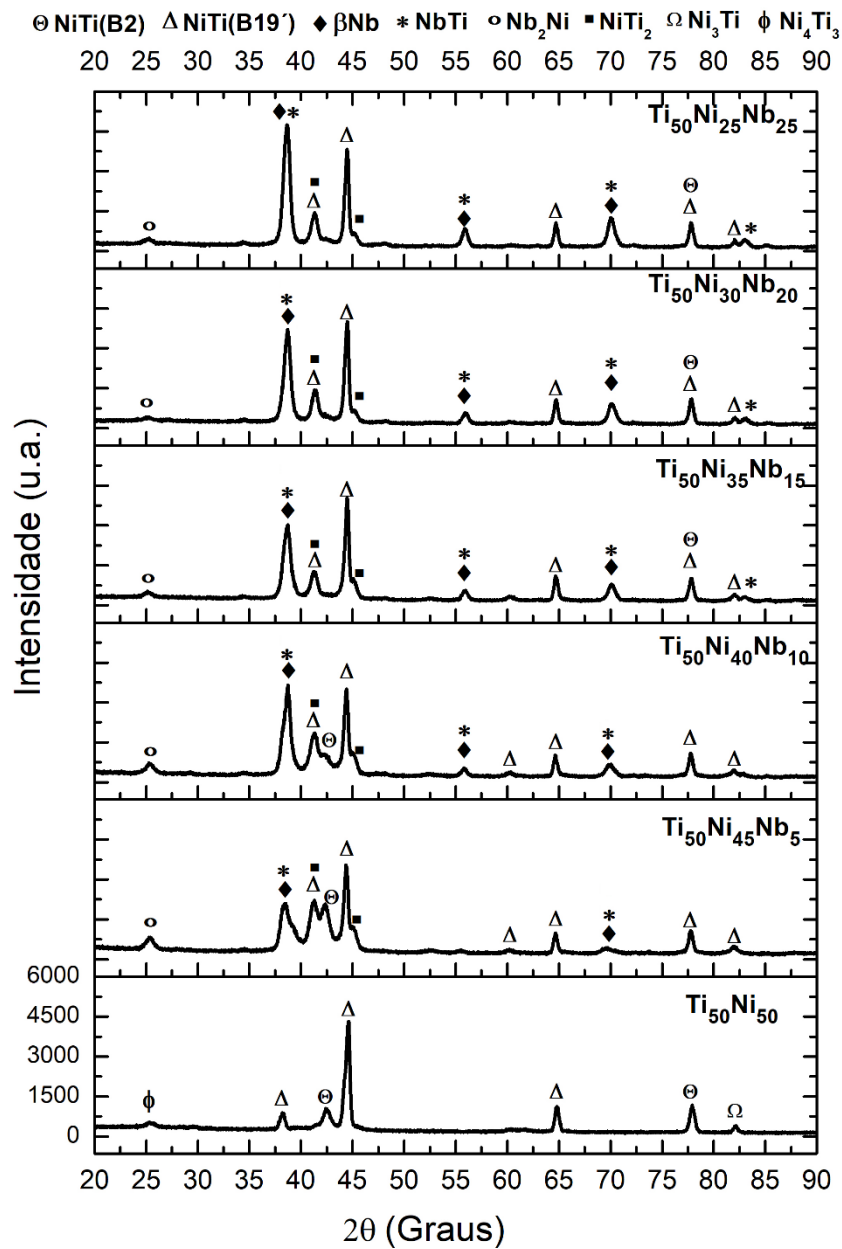


Figura 34 - Difração de Raios X para as ligas TiNiNb tratadas termicamente a 900°C/1h.

Os espectros obtidos nas análises de DRX demonstram que as fases constituintes das ligas TiNiNb podem ser caracterizadas pelas fases de austenita NiTi B2 (PDF-96-110-0133), martensita NiTi B19' (PDF-96-210-6109), β Nb (PDF-96-400-0949), Nb₂Ni (PDF-96-156-1078), NbTi (PDF-96-152-3206), NiTi₂ (PDF-96-152-7849), Ni₃Ti (PDF-00-101-0453) e Ni₄Ti₃ (PDF-96-152-2817).

Na Figura 34 foi observado que para a liga binária Ti₅₀Ni₅₀ (C0), além da fase primária NiTi, austenítica (B2) e martensítica (B19'), foram identificadas duas fases secundárias, incluindo Ni₄Ti₃ e Ni₃Ti rica em Ni.

Para as ligas ternárias TiNiNb, além da matriz de NiTi (B2 e B19'), também foi observado pico de reflexão da fase β Nb. Com a adição de Nb, os picos das fases Ni₄Ti₃ e Ni₃Ti foram suprimidas e surgiram outros três picos secundários, NiTi₂, Nb₂Ni e NbTi, em todas as composições. Para a primeira composição com Nb, Ti₅₀Ni₄₅Nb₅, dois picos de β Nb e NbTi de menor intensidade podem ser observados, no entanto, para as composições com adição de 10 a 25%at de Nb, os picos dessas fases aumentaram gradualmente conforme o teor de Nb aumentou em cada liga.

Li et al. (2014) relataram em seu estudo, que para as ligas Ti₅₀Ni_{50-x}Nb_x (x = 0; 2,5; 5; 7,5 e 10%at) sinterizadas a 1050°C, o aumento do teor de Nb de 0 a 10 %at diminuíram a intensidade dos picos das fases TiNi e Ti₃Ni₄, enquanto a intensidade dos picos da fase β -Nb, Ti₂Ni e TiNb aumentaram. Entretanto, Dagdelen et al. (2020) estudaram as ligas Ni_(29-x)Ti₅₀Nb_(21+x) (x = 0, 1, 2, 3, e 4) e observaram apenas três fases em todas as amostras. As fases principais B2 e B19', além da fase β -Nb. Segundo os autores, enquanto as fases típicas presentes nas ligas não foram influenciadas pelo aumento da razão de Nb, a intensidade dos picos ricos em Nb aumentou comparativamente. Isso ocorre porque Nb é um elemento ativo e seus átomos podem substituir na rede no lugar de átomos de Ni, mas apenas por uma quantidade limitada, afirmam os autores.

4.1.3 Análise de Composição Química e Caracterização Microestrutural

Após a fabricação das ligas TiNiNb com adição de diferentes teores de Nb foi realizada a análise da composição química em todas as ligas em seu estado bruto de fundição e tratado termicamente, para verificação da composição final. Os resultados dessas análises estão apresentados nas Tabela 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4 - Composição química das ligas brutas de fusão.

Liga	Ti (%at)	Ni (%at)	Nb (%at)
C0	48,3 ± 0,1	51,7 ± 0,1	-
C5	49,1 ± 0,1	45,4 ± 0,1	5,5 ± 0,0
C10	49,4 ± 0,5	40,1 ± 0,4	10,5 ± 0,1
C15	49,0 ± 0,3	35,5 ± 0,3	15,5 ± 0,1
C20	49,5 ± 0,4	30,4 ± 0,1	20,1 ± 0,4
C25	50,3 ± 0,8	25,3 ± 0,3	24,4 ± 0,9

Tabela 5 - Composição química das ligas tratadas termicamente (900°C/1h).

Liga	Ti (%at)	Ni (%at)	Nb (%at)
C0	46,9 ± 0,2	53,1 ± 0,2	-
C5	50,4 ± 0,8	44,4 ± 0,7	5,2 ± 0,1
C10	49,3 ± 0,1	40,3 ± 0,1	10,4 ± 0,1
C15	49,1 ± 0,5	35,4 ± 0,3	15,5 ± 0,2
C20	50,2 ± 0,1	29,9 ± 0,1	19,9 ± 0,1
C25	50,1 ± 0,2	24,6 ± 0,1	25,3 ± 0,2

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 4 e 5, observa-se um bom controle composicional com relação a composição nominal, tanto para o estado bruto de fundição quanto para as ligas tratadas termicamente. Esse controle em LMF é muito importante devido à alta sensibilidade que esses materiais apresentam com mínimas variações na composição. Portanto, dentre todas as ligas analisadas pode-se dizer que as fusões, utilizadas no processo, foram realizadas com bastante eficácia, com exceção da liga C0, que em ambos os casos houve uma discrepância entre a porcentagem do Ti e Ni em relação ao valor esperado. Essa diferença pode ocorrer devido a uma variação natural do equipamento de até 3%.

A caracterização microestrutural das ligas TiNiNb foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As imagens referentes ao MEV e EDS das amostras tratadas termicamente a 900°C/1h estão apresentadas nas Figuras 35 a 47, mostrando a morfologia dos elementos precipitados, além das diferentes microestruturas obtidas com cada composição.

As Figura 35 e 36 mostram a microestrutura da LMF Ni₅₀Ti₅₀ (C0) sem e com ataque químico, respectivamente. De acordo com as imagens apresentadas nas Figura 35 e 36 é possível observar como os grãos e seus contornos estão dispostos ao longo da matriz NiTi e através do mapeamento de EDS, na região indicada na Figura 35b e Figura 36a, pode-se observar uma distribuição homogênea dos elementos de liga para essa composição. Nessa liga, a presença das partículas de Ni₄Ti₃ e Ni₃Ti foram detectadas apenas através dos espectros de difração de raios X, Figura 34, o que implica que elas estão presentes apenas em pequena quantidade.

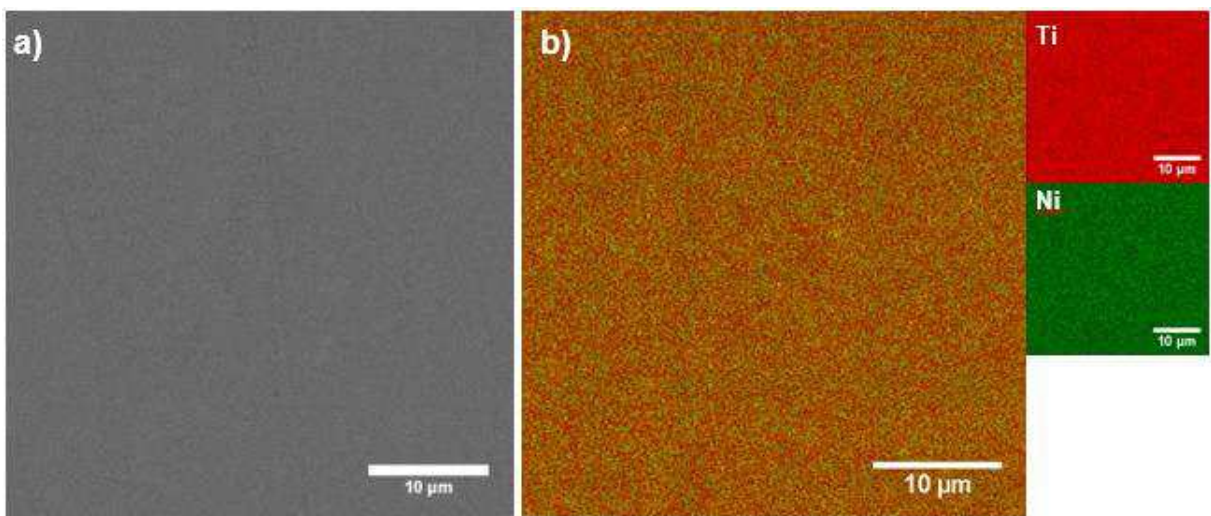


Figura 35 - Microestrutura da liga Ti₅₀Ni₅₀ (C0) observada por: (a) MEV (BSE); (b) EDS.

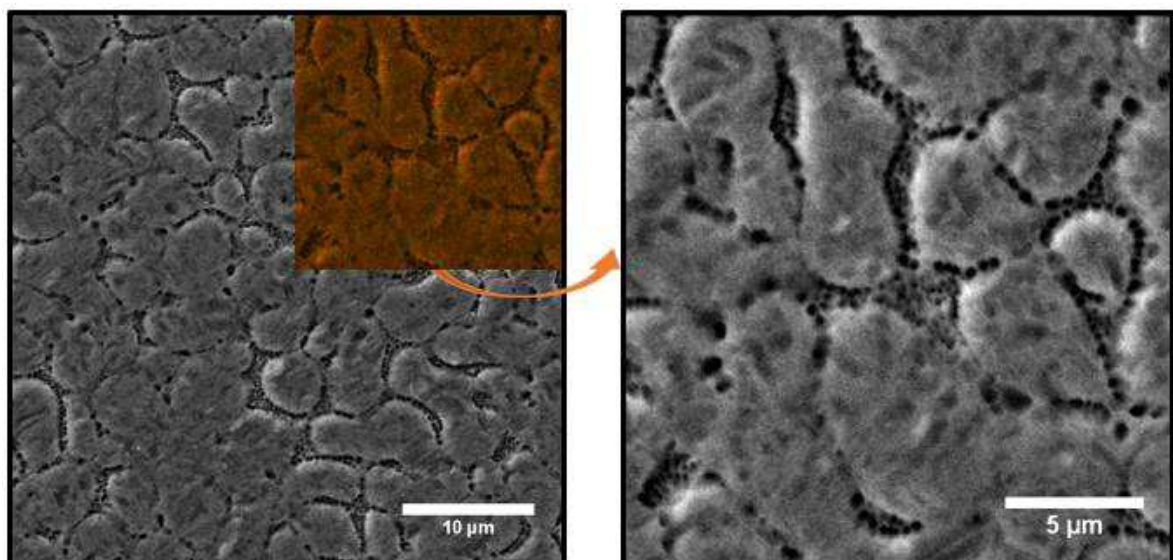


Figura 36 - Microestrutura da liga Ti₅₀Ni₅₀ (C0) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.

Nas Figuras 37 e 38 observa-se a microestrutura da liga com 5%at de Nb (C5). De acordo com a análise de EDS essa composição é composta por uma matriz eutética (NiTi + Nb), com poucas partículas de β Nb dispersas na matriz, e outras duas fases que se alojam nos contornos de grãos, onde as regiões claras são ricas em Nb (β Nb) e as regiões escuras são formadas por NiTi₂. Essas fases também foram encontradas no DRX.

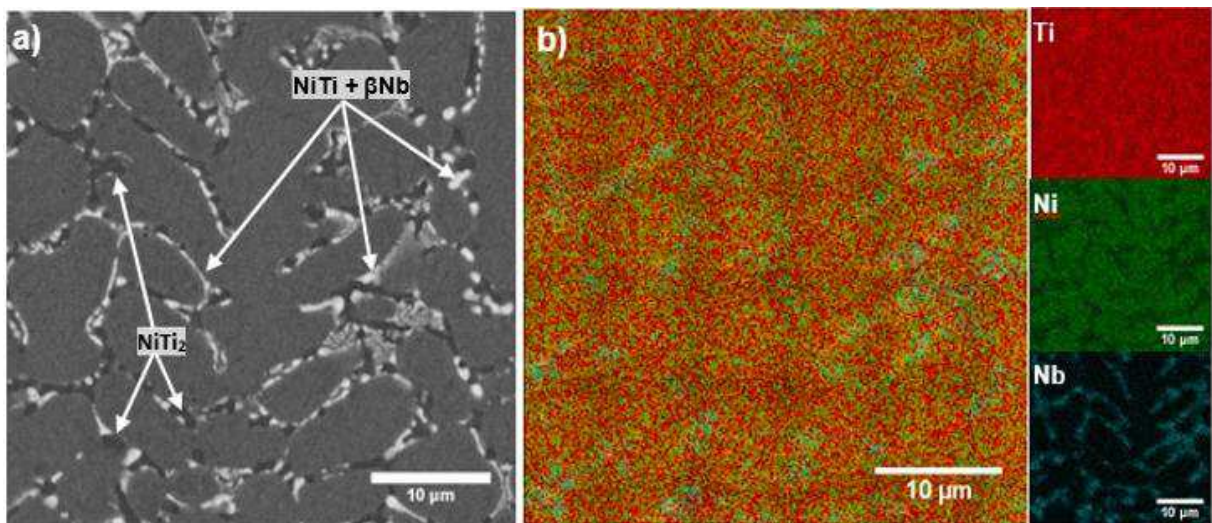


Figura 37 – Microestrutura da liga de Ti₅₀Ni₄₅Nb₅ (C5) observada por: (a) MEV (BSE); (b) EDS.

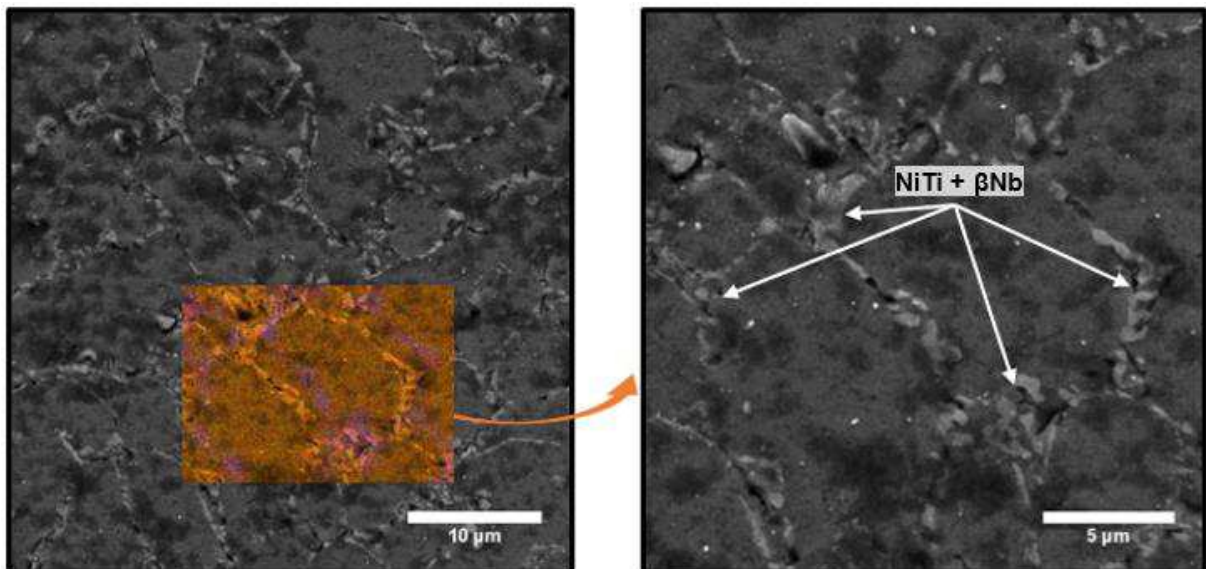


Figura 38 - Microestrutura da liga Ti₅₀Ni₄₅Nb₅ (C5) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.

Na Figura 39 o mesmo foi observado para a amostra com 10%at de Nb, onde a composição também é formada por uma matriz eutética (NiTi + β Nb) e outras duas fases ao longo dos contornos de grãos, β Nb (região clara) e NiTi₂ (região escura), que além de corroborar com as fases encontradas nos difratogramas de raios X, também está de acordo com os resultados obtidos por Li et al. (2014). Segundo esses autores, as ligas Ti₅₀Ni_{50-x}Nb_x (x = 0; 2,5; 5; 7,5 e 10%at) sinterizadas a 1050°C, mostram que maioria das partículas de Nb são bem distribuídas na matriz TiNi e a fase (Ti, Nb)₂Ni é encontrada no domínio de ligação entre a fase Nb e a fase TiNi. Na Figura 40 foram encontradas as mesmas fases, porém com o ataque químico foi possível observar a formação de algumas dendritas primárias.

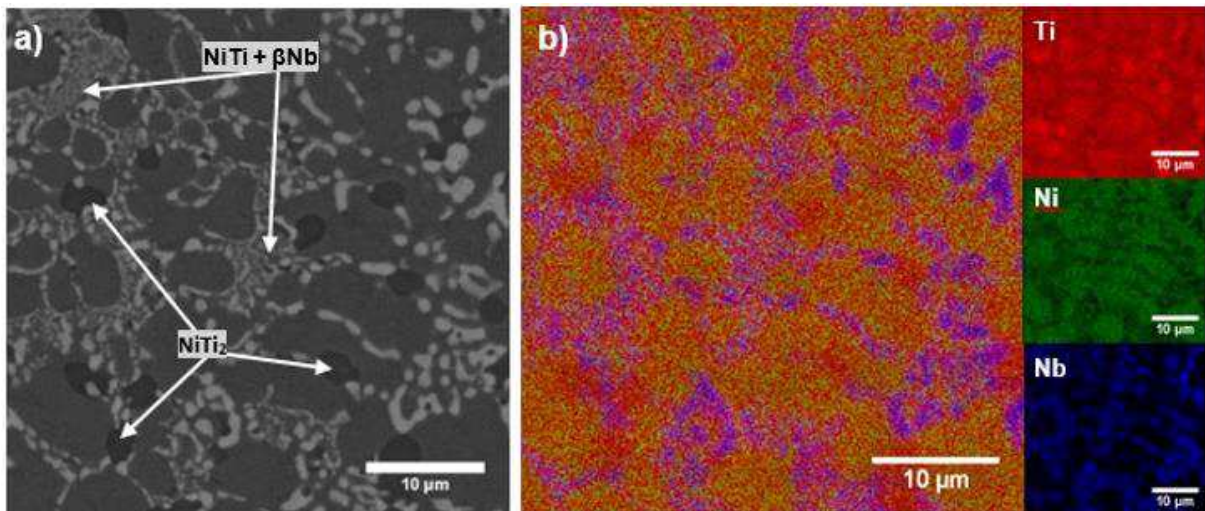


Figura 39 - Microestrutura da liga Ti₅₀Ni₄₀Nb₁₀ (C10) observada por: (a) MEV (BSE); (b) EDS.

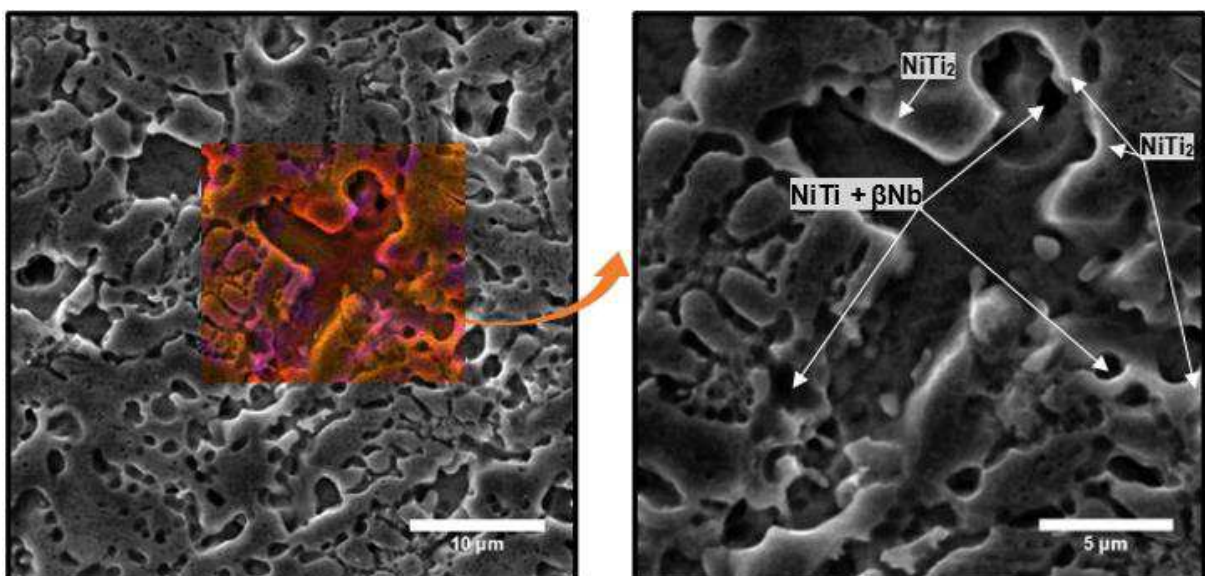


Figura 40 - Microestrutura da liga Ti₅₀Ni₄₀Nb₁₀ (C10) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.

De acordo com a análise EDS e a difração de raios X, também foi possível identificar as fases presentes nas ligas com 15, 20 e 25%at de Nb, porém devido o aumento do teor de Nb, observou-se uma maior fração volumétrica da estrutura eutética em relação as ligas com 5 e 10%at de Nb, mostrando que o Nb não pode ser completamente dissolvido na matriz NiTi. Nas Figuras 41 a 46 as microestruturas das ligas são formadas por 3 regiões distintas: dendríticas ricas em Nb (β Nb); região cinza claro formada pela matriz NiTi com pequena quantidade de Nb; e a região cinza escuro que corresponde a fase NiTi_2 e Nb com poucas partículas de Nb para a liga com 15%at de Nb, e rica em partículas de Nb (β Nb) para as ligas com 20 e 25%at de Nb.

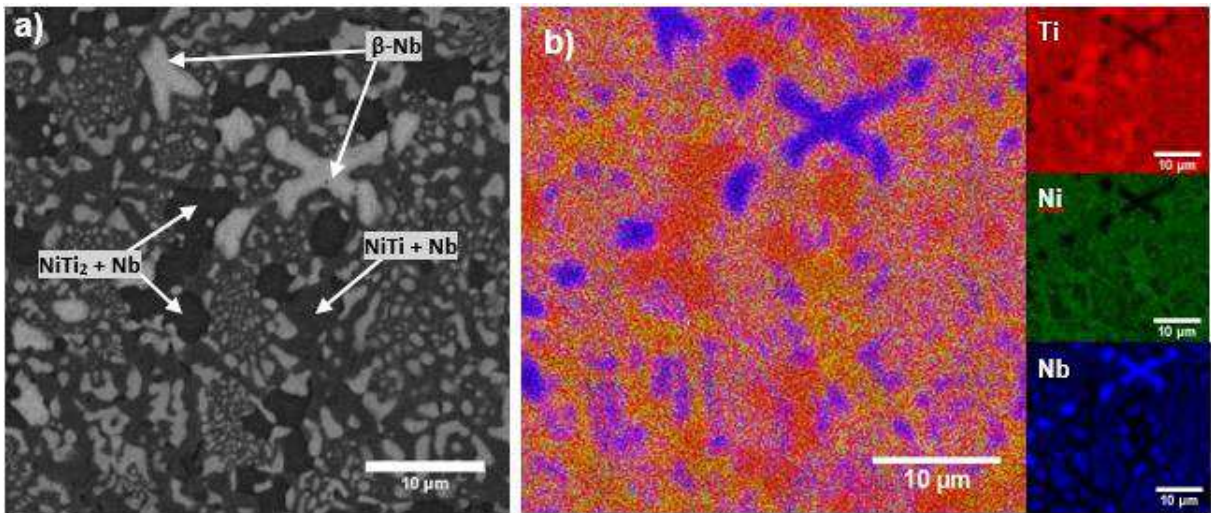


Figura 41 – Microestrutura da liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{15}$ (C15) observada por: (a) MEV (BSE);(b) EDS.

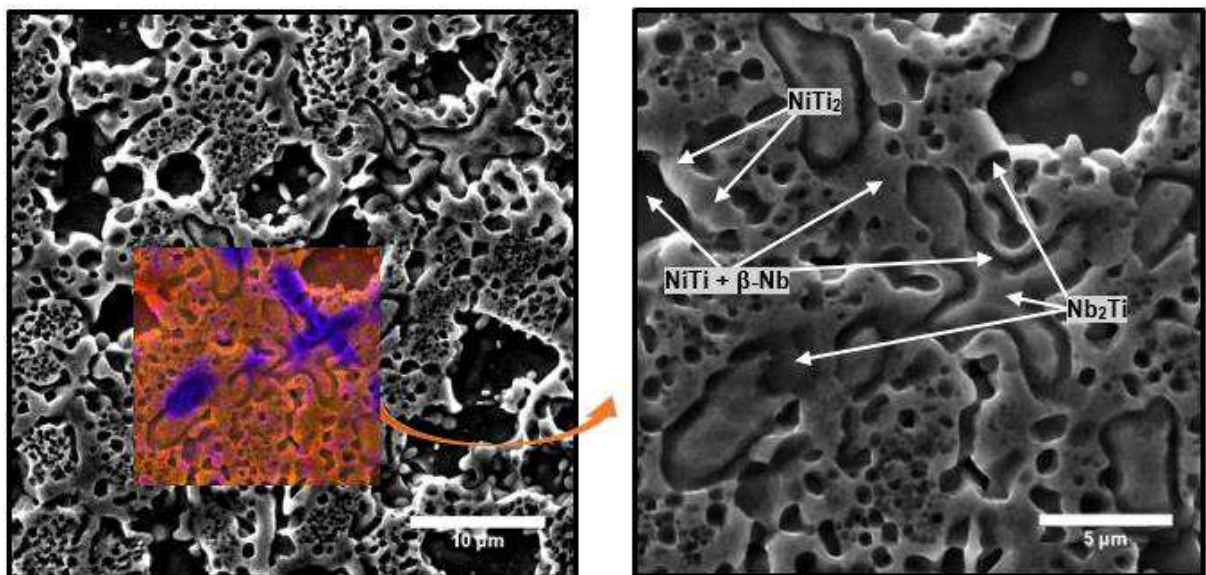


Figura 42 - Microestrutura da liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Nb}_{15}$ (C15) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.

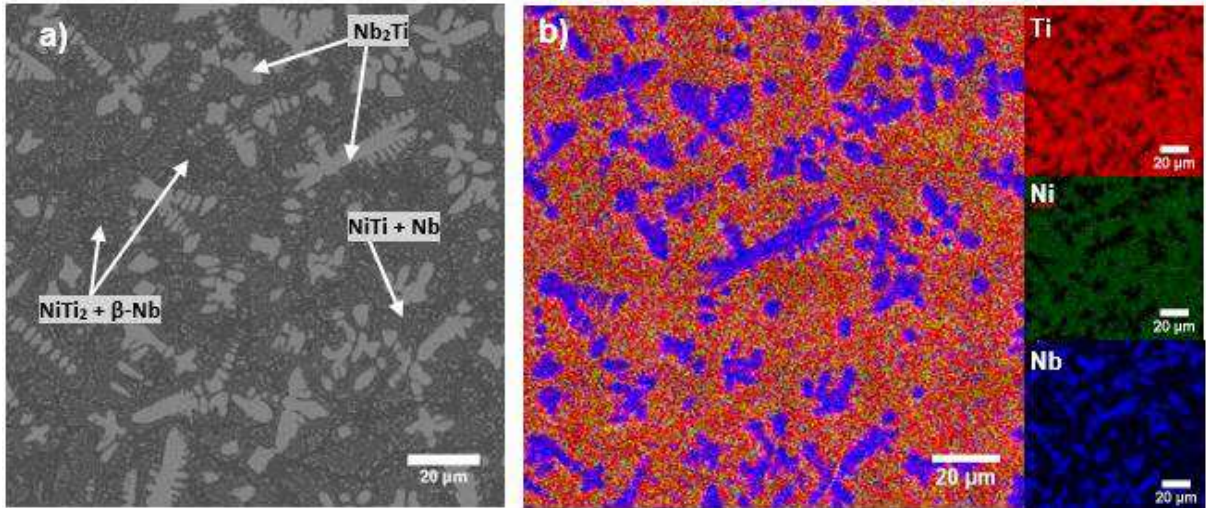


Figura 43 – Microestrutura da liga $Ti_{50}Ni_{30}Nb_{20}$ (C20) observada por: (a) MEV(BSE); (b) EDS.

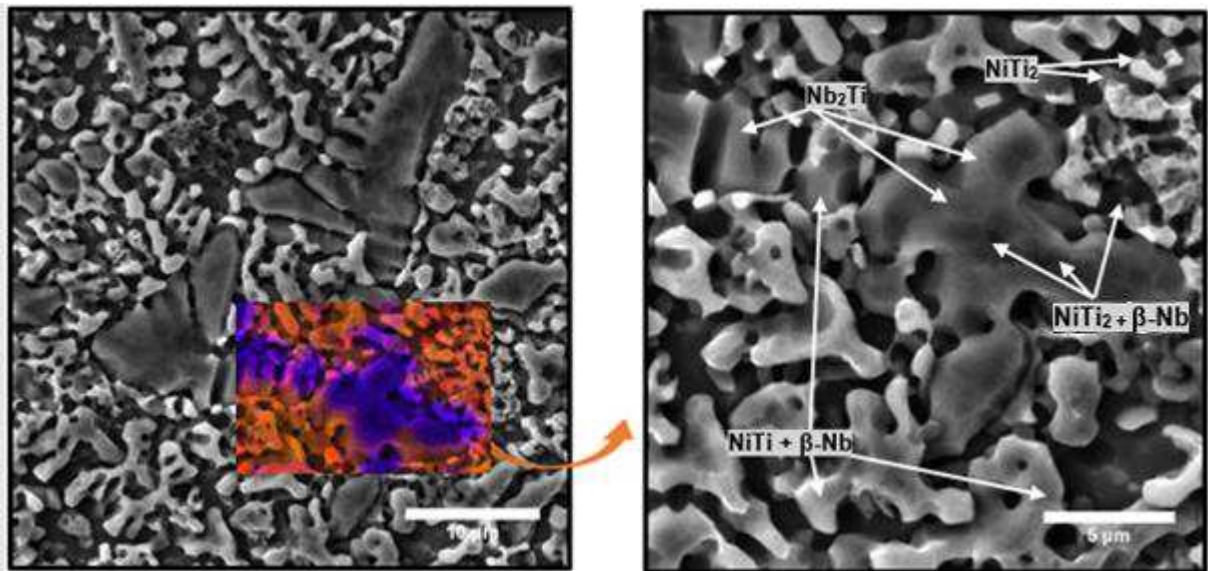


Figura 44 - Microestrutura da liga $Ti_{50}Ni_{30}Nb_{20}$ (C20) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.

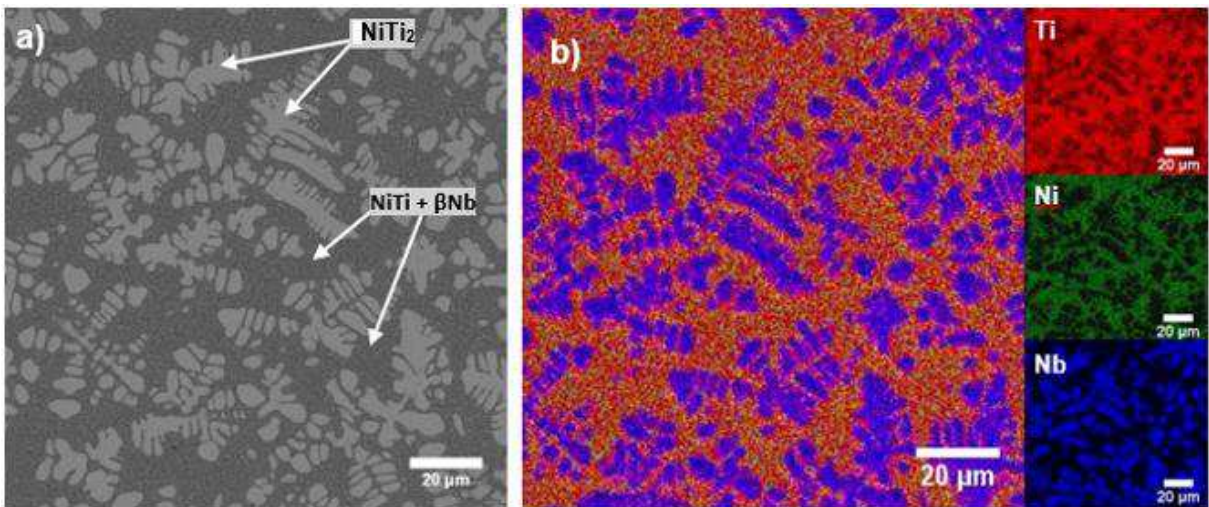


Figura 45 – Microestrutura da liga $Ti_{50}Ni_{25}Nb_{25}$ (C25) observada por: (a) MEV (BSE);(b) EDS.

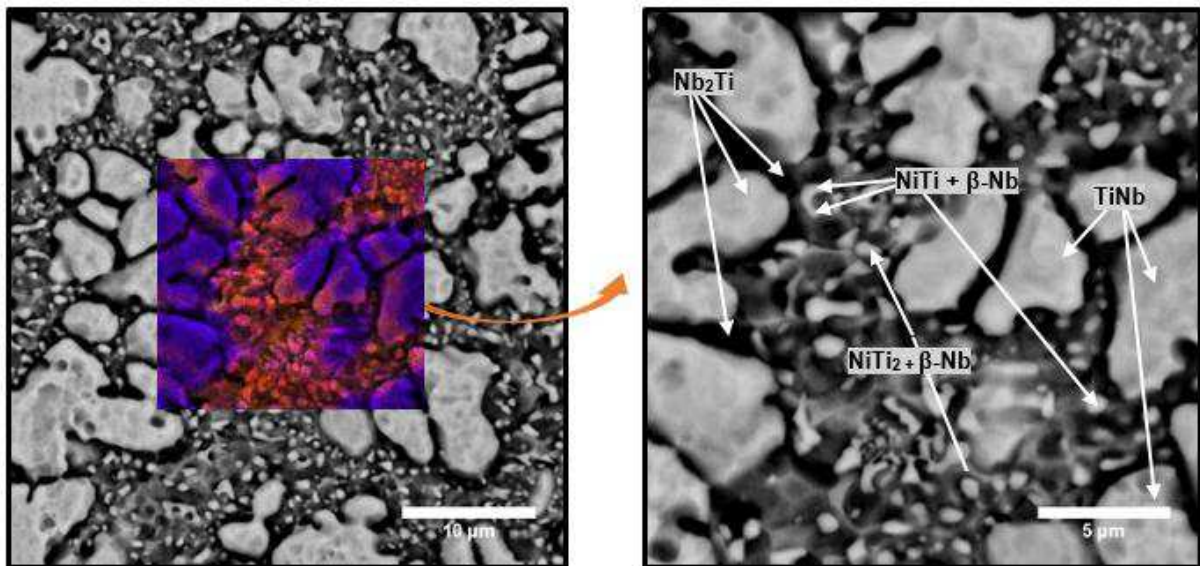


Figura 46 - Microestrutura da liga $Ti_{50}Ni_{25}Nb_{25}$ (C25) observada por MEV (SE): (a) aumento de 5000x com EDS na região selecionada (b) Região que foi realizado o EDS.

Piao et al. (1992) também identificaram em suas composições a presença de dendritas e ligas eutéticas com 10, 15 e 20%at de Nb. Para as ligas com 15%at de Nb, os autores observaram uma fase clara rica em Ti e Nb e duas fases escuras, sendo uma fase NiTi rica Nb e a outra fase mais escura sendo NiTi+TiNb rica em Ti e pobre em Nb. Já para as ligas com 10 e 20%at de Nb, Piao et al. (1992), observaram que além de uma fase dendritica primária muito rica em Nb com pouco NiTi dissolvido, também apresentavam um eutético com NiTi rico em Nb.

No entanto, Dagdelen & Aydogdu (2018) observaram que para uma liga $Ti_{50}Ni_{30}Nb_{20}$ a estrutura dendrítica era composta por fase Nb_2Ti rica em Nb e a matriz era composta por Ti_2Ni . Em 2020, Dagdelen et al., observaram também em ligas com 21 a 25%at de Nb, que as dendritas tinham uma fase rica em Nb (Nb_2Ti). Além disso, como o Nb estava concentrado nas estruturas dendríticas, ficou claro que a quantidade de dendritas aumentava à medida que se adicionava Nb.

Para a análise das composições químicas das ligas TiNiNb, medidas por EDS, foram escolhidas quatro regiões aleatórias em cada composição estudada e a média desses valores estão apresentados na Tabela 6. As proporções dos elementos Ti, Ni e Nb correspondem bem às composições nominais. O controle da composição durante a fabricação do LMF é muito importante devido à alta sensibilidade que esses materiais apresentam a variações mínimas de composição. Portanto, a partir desses

resultados, pode-se considerar que as fusões foram eficientes, indicando que um bom controle composicional foi alcançado no processo de fabricação.

Tabela 6 - Composição química das ligas TiNiNb, tratadas termicamente a 900°C/1h, obtidas por energia dispersiva em MEV.

Liga	Ti (at%)	Ni (at%)	Nb (at%)
C0	49,5 ± 0,4	50,5 ± 0,4	-
C5	46,7 ± 1,2	48,1 ± 1,4	5,2 ± 0,2
C10	51,1 ± 0,0	38,0 ± 0,1	10,9 ± 0,1
C15	51,0 ± 0,4	33,3 ± 0,2	16,7 ± 0,6
C20	49,5 ± 1,3	29,2 ± 1,2	21,3 ± 0,1
C25	50,5 ± 0,3	26,0 ± 0,2	23,5 ± 0,2

4.1.4 Análise de Microdureza e Módulo de Elasticidade (DUH)

A microdureza Vickers (HV) e o módulo de elasticidade das ligas TiNiNb foram calculados a partir de valores medidos em cinco pontos diferentes para cada composição, conforme mostrado na Tabela 7 e na Figura 47.

Tabela 7 - Microdureza e módulo de elasticidade das ligas TiNiNb

Liga	Microdureza (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa)
C0	527 ± 25	65 ± 1
C5	259 ± 11	52 ± 1
C10	270 ± 24	57 ± 2
C15	260 ± 17	52 ± 3
C20	369 ± 13	66 ± 2
C25	396 ± 7	59 ± 2

A Tabela 7 e a Figura 47 a, mostram que a liga binária Ni₅₀Ti₅₀ apresentou o maior valor de dureza, cerca de 527 HV. Já nas ligas ternárias com adição de Nb, a dureza foi menor, variando entre 259 e 396HV. Porém, em relação apenas ao TiNiNb, o aumento da dureza não foi proporcional ao teor de Nb mostrando que há uma heterogeneidade nas amostras. Para as ligas com composição entre 5 e 15%at de Nb a dureza foi quase constante, variando entre 259 e 270HV, e para as ligas com 20 e

25%at de Nb com valores de 369 e 396 HV. Possivelmente, o aumento de dureza observado nas ligas com 20% e 25% de Nb pode estar associado ao aumento considerável do tamanho das dendritas β Nb, em comparação às ligas com menor teor de Nb. Zhang et al. (1991), encontraram valores de dureza na faixa de 355 HV para a matriz NiTi e em torno de 250 HV para a fase eutética (NiTi + β Nb). Da mesma forma, Tosetti et al. (2014) e Bewerse et al. (2015) mediram valores de dureza em torno de 299 HV para a fase eutética.

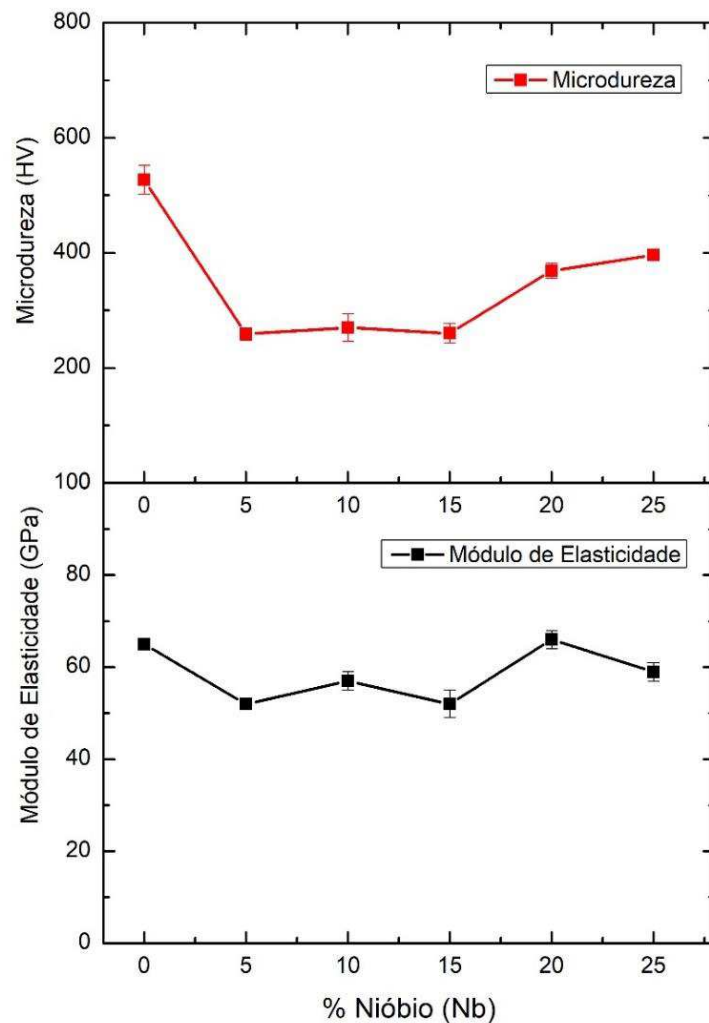


Figura 47 – a) Microdureza a b) Módulo de Elasticidade em função da quantidade de Nióbio nas ligas TiNiNb.

Para o módulo de elasticidade, Tabela 7 e Figura 47b, foi observado uma variação (inferior a 20%) entre as ligas, mesmo quando se compara o TiNiNb ternário com o NiTi binário. Isso indica que, em geral, a adição de Nb diminui o módulo de

elasticidade da matriz NiTi (principalmente na faixa de 5 a 15% de Nb), independentemente da fase da matriz (B2 ou B19') e do tamanho da dendrita rica em Nb.

Na Figura 48 é possível observar as imagens obtidas após as indentações realizadas na matriz de cada liga. Vale ressaltar ainda, que foram realizadas indentações nas dendritas das composições com Nb e foi observado os mesmos valores obtidos na matriz.

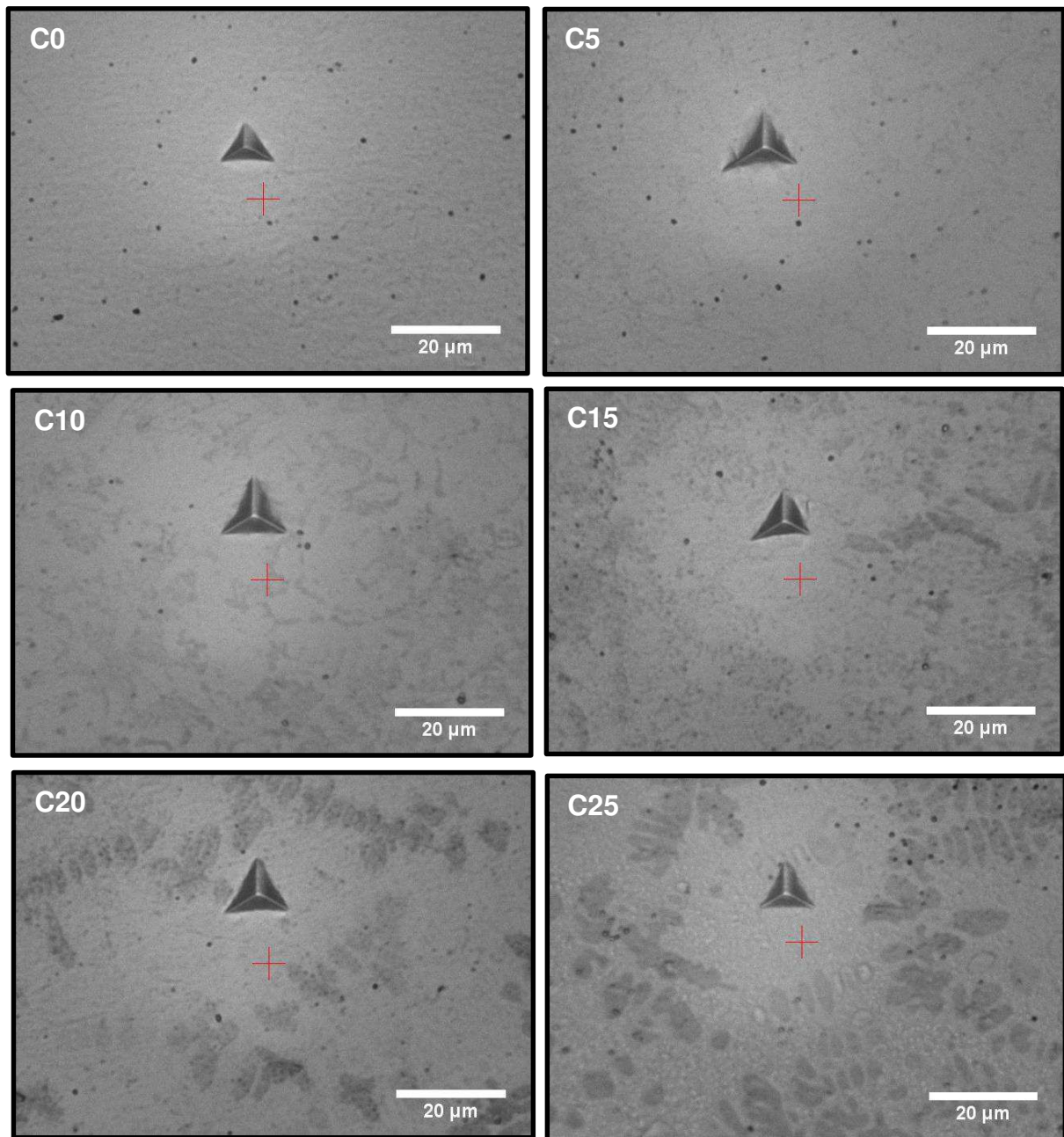


Figura 48 – Indentações realizadas na matriz de todas as ligas TiNiNb.

A Figura 49 mostra as curvas carga-descarga para todas as composições da liga TiNiNb sob a carga de 200mN, e os valores obtidos para as profundidades de penetração estão na Tabela 8.

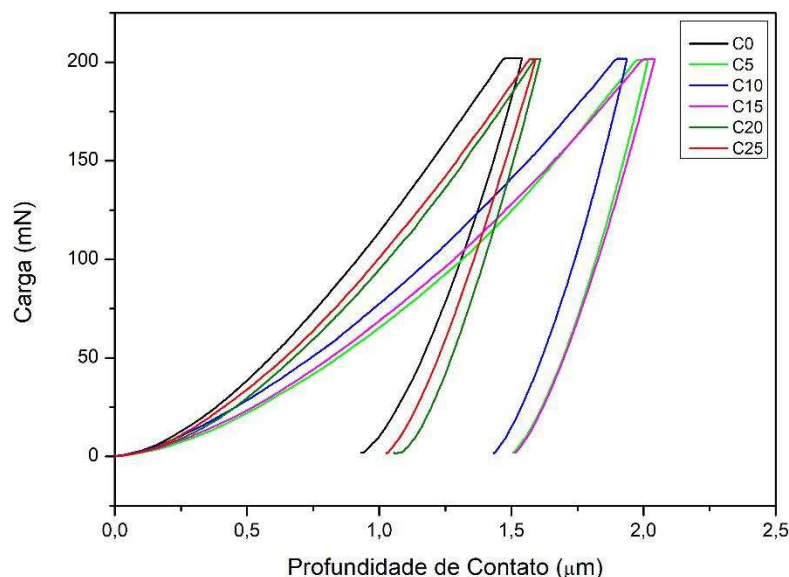


Figura 49 – Curvas Carga-Descarga para todas as composições TiNiNb.

Tabela 8 - As profundidades de penetração máxima ($h_{m\acute{a}x}$), recuperável (h_r), permanente (h_p) e grau de recuperação elástica (η_h) das ligas TiNiNb.

Amostra	$h_{m\acute{a}x}$ (μm)	h_r (μm)	h_p (μm)	η_h (%)
C0	1,54	1,12	0,93	27,27
C5	2,02	1,65	1,51	18,32
C10	1,94	1,57	1,44	19,07
C15	2,04	1,64	1,51	19,61
C20	1,61	1,21	1,06	24,84
C25	1,59	1,14	1,03	28,30

A partir da Tabela 8 e da Figura 50, podemos observar que os valores do grau de recuperação elástica para as amostras C5, C10 e C15 foram de 18,32%, 19,07% e 19,61%, respectivamente. Enquanto que para as amostras C20 e C25 foram de aproximadamente 24,84% e 28,30%. Logo, percebe-se que há influência direta com o aumento da composição de Nb presente na liga, aumentando assim o valor do grau de recuperação elástica.

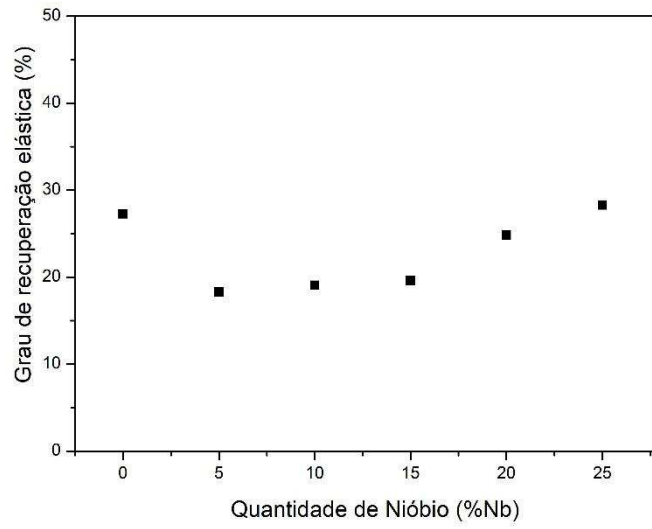


Figura 50- Relação do grau de elasticidade da liga TiNiNb com a quantidade de Nb.

4.2 Segunda Etapa: Caracterização das telas de LMF TiNiNb obtidas por indução e centrifugação.

A partir do cumprimento das etapas descritas no processo metodológico e dos resultados de entalpia de transformação e módulos elástico obtidos na primeira etapa, foi possível determinar as composições para a obtenção de telas.

Como visto anteriormente, as composições com 5 a 15% de Nb além de apresentarem os módulos de elasticidades menores, obtiveram também os maiores valores de entalpia de transformação em relação as composições de 20 e 25% Nb, ou seja, mais transformação de fase. Sendo assim, as telas selecionadas para a fabricação das telas foram as C0, C10 e C15.

Na Figura 51 mostra as telas resultantes dos processos PSPP e FIC para as ligas $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ e $Ti_{50}Ni_{35}Nb_{15}$. Na Figura 51 observam-se todas as estruturas que compõem a fundição: massalote, canais de alimentação e as telas.

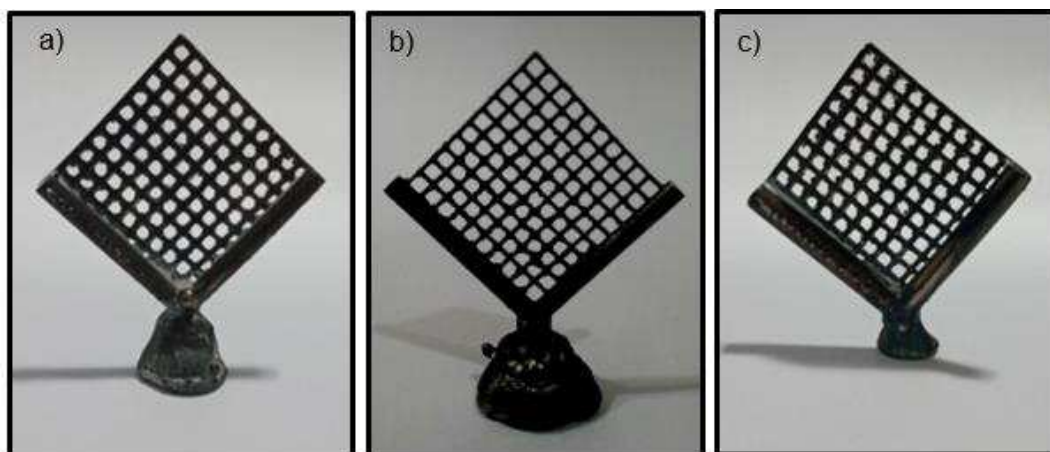


Figura 51 – Telas obtidas pelos processos PSPP e FIC para a) $Ti_{50}Ni_{50}$, b) $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ e c) $Ti_{50}Ni_{35}Nb_{15}$

De acordo com a Figura 51 é possível verificar que é possível obter as telas com 100% de preenchimento a partir de um canal de alimentação em $V90^\circ$ e utilizando os parâmetros máximos de rotação e temperatura (450 rpm e $1560^\circ C$), conforme proposto por de Oliveira Filho (2020) para LMF NiTi binárias. Para a fabricação das telas foram utilizados modelos impressos em resina, conforme apresentado na metodologia deste trabalho, no item 3.2.2.1.2, os quais foram projetados com as dimensões de 25 x 25 x 0,6mm e canais de alimentação com diâmetro médio de 3,0mm. Após finalizado o processo de fundição as telas mostradas na Figura 51

apresentaram dimensões em média de 25 x 25 x 0,62mm para a liga Ti₅₀Ni₅₀, 25 x 25 x 0,61mm para a Ti₅₀Ni₄₀Nb₁₀ e 25 x 25 x 0,63mm para a liga Ti₅₀Ni₃₅Nb₁₅.

4.2.1 Análise Térmica

A análise térmica foi realizada através do ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) nas telas tratadas termicamente a 900°C/1h, no intuito de determinar as temperaturas de transformação de fase das telas TiNiNb obtidas por indução e centrifugação. A Figura 52 mostra as curvas resultantes do ensaio de DSC e as temperaturas de transformação, entalpias e valores de histerese térmica estão resumidas na Tabela 9.

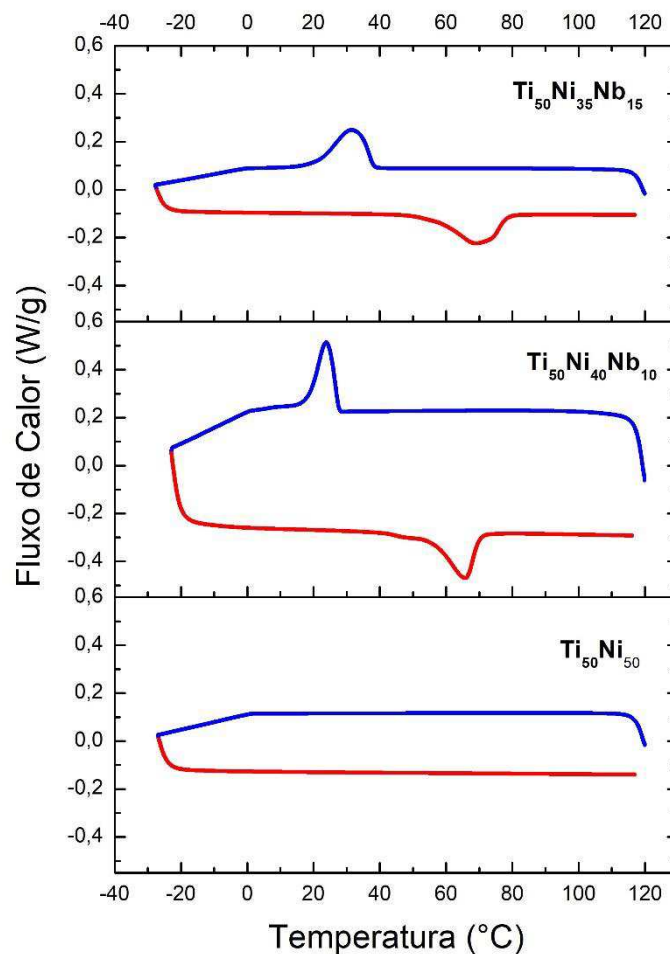


Figura 52 - Curvas de DSC para as telas de TiNiNb tratadas termicamente a 900°C/1h.

Tabela 9 - Temperaturas de transformação de fase, histerese térmica (HT) e entalpias de transformação de fase (ΔH) das telas de TiNiNb tratadas termicamente a 900°C/1h.

Tela	Temperatura de Transformação (°C)				H_T (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	
	M_s	M_f	A_s	A_f		Resfriamento	Aquecimento
C0	-	-	-	-	-	-	-
C10	28.1	17.4	54,2	70.6	42.0	9.7	10.8
C15	38.8	19.5	54.3	78.9	37.9	10.5	10.4

Na Figura 52 as curvas de transformação direta (resfriamento) e reversa (aquecimento) foram observadas apenas para as telas C10 e C15. Essas curvas são caracterizadas por uma transformação de etapa única, sem transformação de fase intermediária R identificável.

Para a tela binária Ni₅₀Ti₅₀ não foram detectados picos de transformação de fase, na faixa de temperatura em que o ensaio de DSC foi realizado (-30 a 120°C). Como as ligas NiTi são muito sensíveis à relação dos teores de Ni e Ti, qualquer variação no teor de Ni acima de 50%at na liga, proporciona uma diminuição drástica na temperatura M_s para quase -273°C. Então provavelmente, para a tela binária, houve fuga na composição, o que poderá ser observado posteriormente na análise da composição das telas.

Os resultados obtidos na Tabela 9 mostram que as telas C10 e C15 apresentam valores semelhantes para as temperaturas analisadas, com exceção das temperaturas de transformação M_s e A_f que aumentaram cerca de 10°C para as telas com 15%at de Nb. A temperatura M_s aumentou de 28,1 (C10) para 38,8°C (C15) e a A_f aumentou de 70,6 (C10) para 78,8°C (C15).

A partir dos valores de temperaturas de transformação obtidos para as telas (C10 e C15) e comparando-os com as ligas (C10 e C15) obtidas por fusão a arco, observa-se a presença de um material predominantemente martensítico à temperatura ambiente para ambos os casos. Assim, é possível afirmar que o processo de fabricação utilizado para obtenção das telas e das ligas não influenciou significativamente nas temperaturas de transformação, conforme mostrado na Figura 53.

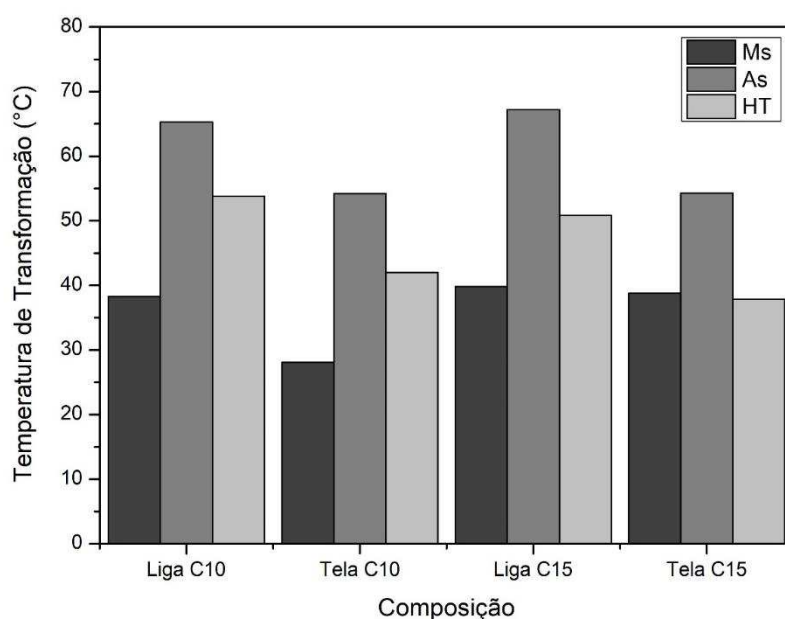


Figura 53 – Comparação entre as Temperaturas de Transformações de fase das Ligas C10 e C15 com as Telas C10 e C15.

4.2.2 Análise de Composição Química e Caracterização Microestrutural

Após a fabricação das telas TiNi e TiNiNb foi realizada a análise da composição química através da técnica de fluorescência de raios X com detector de energia dispersiva (EDX) e espectroscopia de energia dispersiva em MEV (EDS). Os resultados dessas análises estão apresentados nas Tabela 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10 - Composição química das telas TiNi e TiNiNb tratadas termicamente a 900°C/1h através da análise de EDX.

Tela	Ti (%at)	Ni (%at)	Nb (%at)	Si (%at)
C0	47,71 ± 0,36	52,29 ± 0,37	-	-
C10	48,38 ± 1,66	39,72 ± 1,74	10,20 ± 0,44	1,69 ± 3,7
C15	55,23 ± 2,01	25,81 ± 1,87	14,58 ± 0,91	4,38 ± 4,66

Tabela 11 - Composição química das telas TiNi e TiNiNb tratadas termicamente a 900°C/1h obtidas através da análise de EDS.

Telas	Ti (%at)	Ni (%at)	Nb (%at)	Si (%at)
C0	46,37 ± 5,61	51,80 ± 4,16	-	1,8 ± 1,49
C10	49,93 ± 0,94	39,37 ± 0,85	9,4 ± 0,60	1,3 ± 0,81
C15	50,83 ± 1,63	34,20 ± 2,11	14,37 ± 0,75	0,6 ± 0,37

Para as análises de EDX e EDS as telas foram limpas, decaçadas em solução ácida, lixadas e polidas após a desmoldagem do revestimento cerâmico. Porém, de acordo com as composições químicas apresentadas nas Tabelas 10 e 11, observa-se que além dos elementos Ni, Ti e Nb, foi observada também a presença de uma pequena quantidade de Silício (Si). Nas duas análises, a presença de Si na composição das ligas se justifica pelo fato da composição do revestimento, utilizado na produção do molde cerâmico, ser composta por 92% de Si.

Observando a Tabela 10, percebe-se um bom controle composicional apenas para a tela com 10%at de Nb (C10). As demais composições, C0 e C15, apresentaram variações nos elementos de Ni e Ti, enquanto a quantidade de Nb foi preservada. Essa diferença pode ocorrer devido a uma variação natural do equipamento de medição EDX, de até 3%. Já para a análise obtida através do EDS, mostrada na Tabela 11, as telas C10 e C15 apresentaram um bom controle composicional, entretanto a tela binária Ni₅₀Ti₅₀ (C0) apresentou uma considerável variação maior. Ressalta-se que esse controle composicional é muito importante devido à alta sensibilidade que as LMF binárias de NiTi apresentam com mínimas variações na composição. Como já dito anteriormente, quando a quantidade de Ni fica acima de 50%at proporciona uma diminuição drástica na temperatura M_s , e nesse caso, para as duas análises (EDX e EDS), o Ni ficou entre 51,80 e 52,29 %at. Logo, a temperatura M_s pode ser inferior a -110°C. Assim sendo, devido a fuga de composição nessa liga, os picos de transformação de fase para a liga C0 não foram detectados no ensaio de DSC (Figura 52).

A caracterização microestrutural das telas TiNiNb foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As imagens referentes ao MEV e EDS das amostras tratadas termicamente a 900°C/1h, com e sem ataque químico, estão apresentadas nas Figuras 54 a 57, mostrando a morfologia dos elementos precipitados, além das diferentes microestruturas obtidas com cada composição.

Na Figura 54 são observadas as microestruturas das telas sem ataque químico e nas Figuras 55 a 57 são apresentadas as microestruturas das telas C0, C10 e C15, com ataque químico obtidas por MEV e EDS, respectivamente.

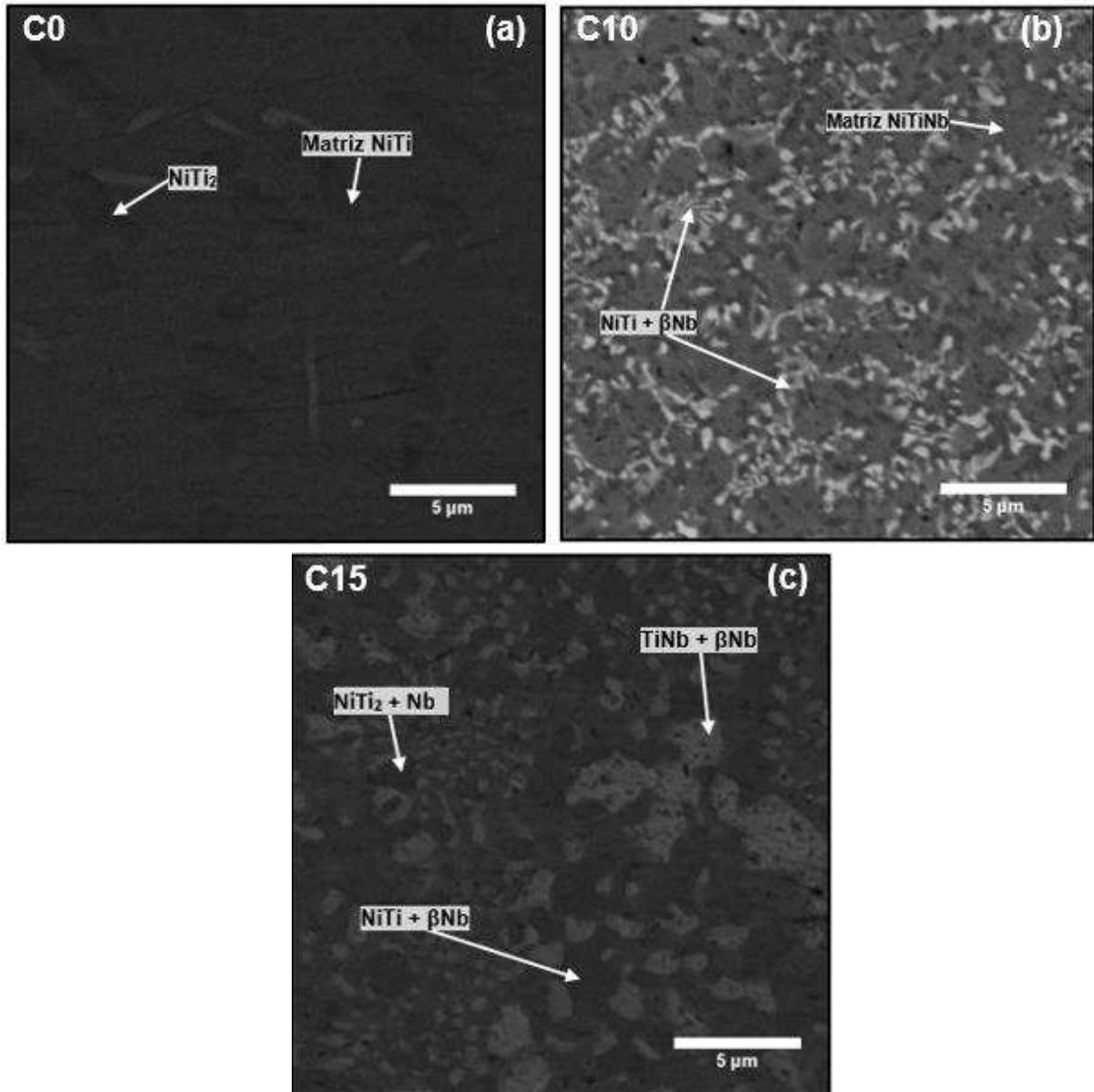


Figura 54 – Microestrutura obtida por MEV (BSE) sem ataque químico e com aumento de 10000x, para as telas: a) $Ti_{50}Ni_{50}$ (C0), b) $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ (C10) e c) $Ti_{50}Ni_{45}Nb_{15}$ (C15).

Nas Figuras 54a e 55, foi observado para a tela binária $Ti_{50}Ni_{50}$ (C0), uma microestrutura homogênea, onde toda a região analisada é composta por uma matriz NiTi nas regiões mais claras e escuras, e algumas partículas de $NiTi_2$ dispersas na matriz NiTi.

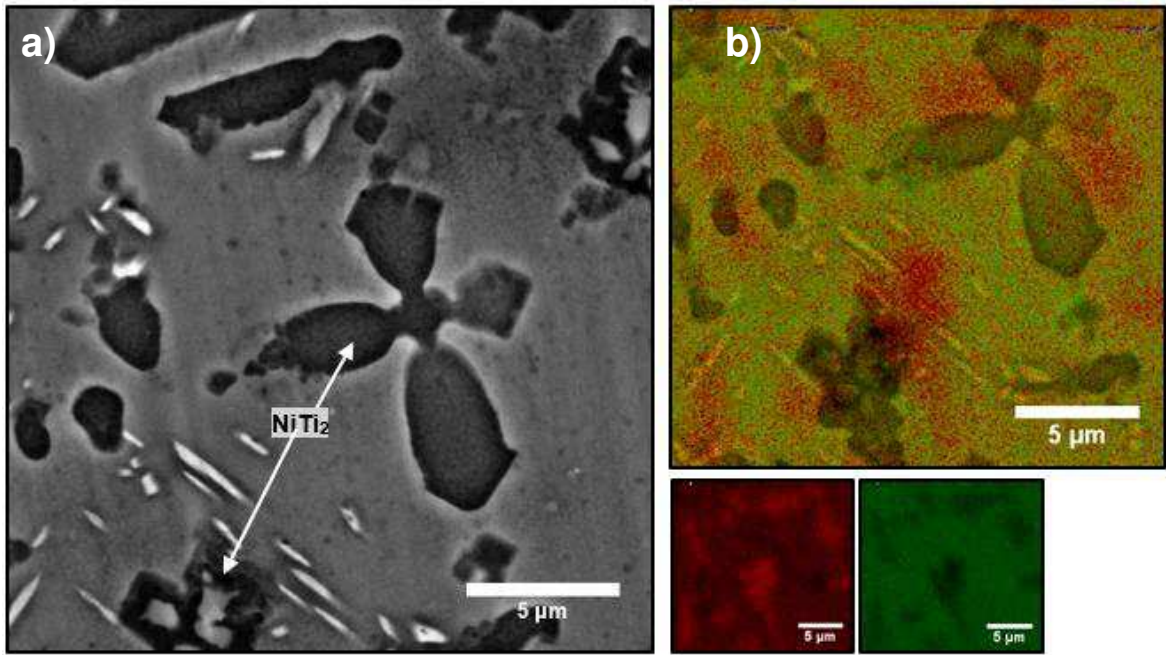


Figura 55 – Microestrutura da tela $Ti_{50}Ni_{50}$ (C0) com ataque químico e aumento de 10000x: (a) MEV (SE), (b) EDS.

Para as microestruturas das telas com 10%at de Nb (C10) foi observado uma matriz eutética (NiTi + Nb) e ao longo dos contornos de grãos uma região NiTi rica em βNb (região clara), como pode ser observado na Figura 54b e 56.

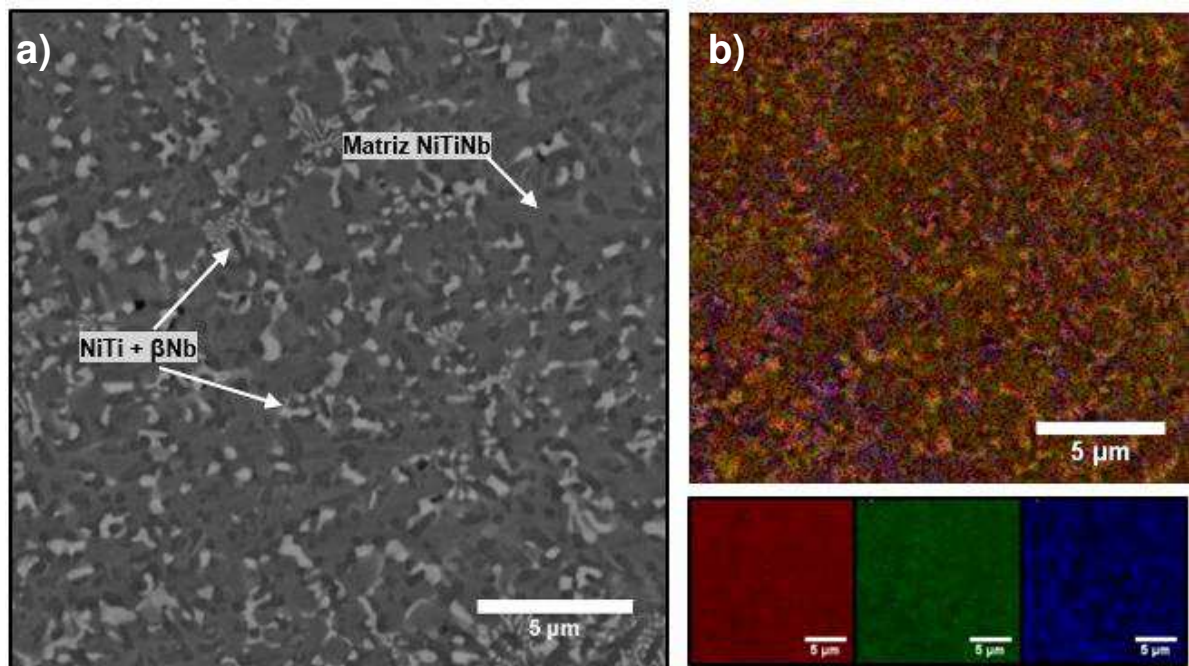


Figura 56 – Microestrutura da tela $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ (C10) com ataque químico e aumento de 10000x: (a) MEV (SE), (b) EDS.

Para a tela com 15%at de Nb (C15) observa-se também uma matriz eutética (NiTi + Nb), além de estruturas dendríticas ricas em Nb (β Nb) e uma região cinza escuro que corresponde a fase NiTi₂ e Nb, com poucas partículas de Nb, como apresentado nas Figuras 54c e 57.

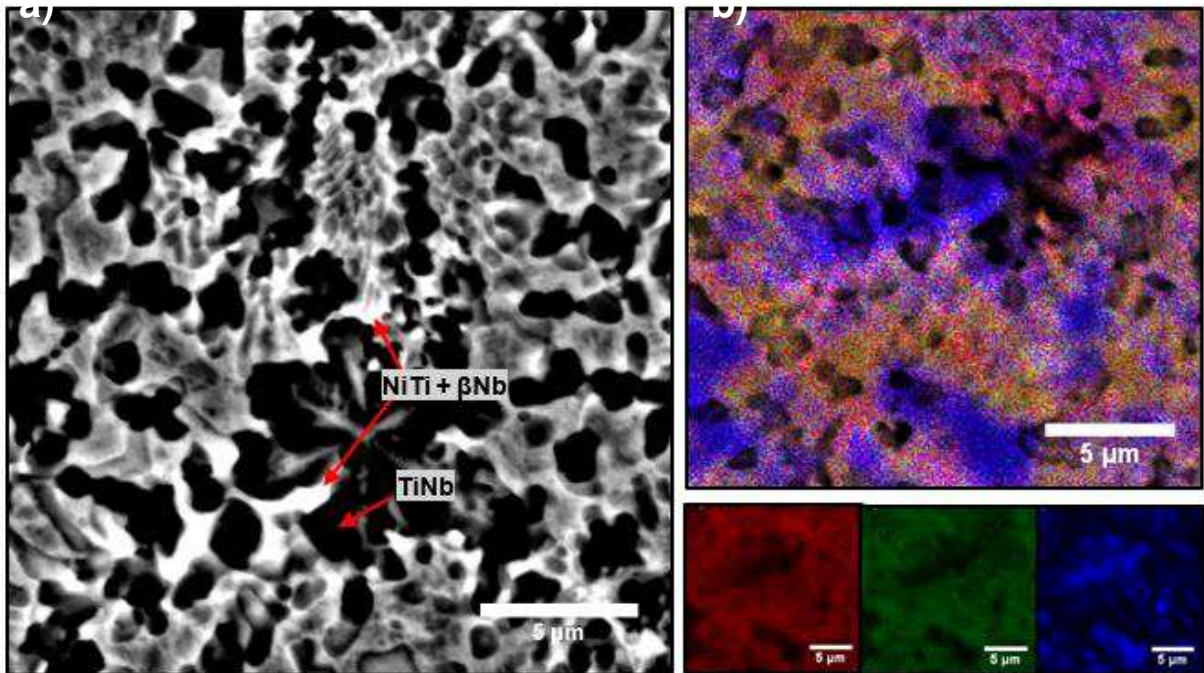


Figura 57 – Microestrutura da tela Ti₅₀Ni₃₅Nb₁₅ (C15) com ataque químico e aumento de 10000x: (a) MEV (SE), (b) EDS.

A partir dos resultados obtidos para as análises de MEV/EDS das telas e das ligas TiNiNb produzidas por fusão a arco, foi possível observar que as telas apresentaram uma melhor homogeneização do processo em relação as ligas obtidas por fusão a arco. Como observado nas imagens e corroborado com o DRX, a fase NiTi₂ estava presente nas ligas C10 e C15 em maior quantidade, ou seja, a fase NiTi₂ foi mais diluída no processo de fusão por indução e centrifugação e formou mais constituintes com presença de Nb, como as fases TiNb, NiTi+ β Nb, TiNb+ β Nb.

4.2.3 Análise de Microdureza e Módulo de Elasticidade (DUH)

A microdureza (HV) e o módulo de elasticidade foram avaliados para as telas de TiNiNb e seus canais de alimentação, com o objetivo de verificar o comportamento mecânico de cada amostra. Os resultados foram calculados a partir de valores

medidos em cinco pontos diferentes para cada composição, conforme apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Microdureza e módulo de elasticidade das telas TiNiNb e seus canais de alimentação.

Ligas	Telas		Canais de alimentação	
	Microdureza (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Microdureza (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa)
C0	765 ± 4	115 ± 8	664 ± 7	105 ± 6
C10	447 ± 1	77 ± 4	397 ± 6	88 ± 9
C15	433 ± 6	86 ± 9	325 ± 4	86 ± 9

De acordo com os dados da Tabela 12, verifica-se que o aumento do teor de nióbio provoca uma diminuição no valor da dureza e do módulo de elasticidade em relação a tela da liga binária Ni₅₀Ti₅₀.

A telas e os canais de alimentação da composição C0, Ni₅₀Ti₅₀, apresentaram valores de dureza de 765 HV e 664 HV, respectivamente. Para as composições com adição de 10 e 15%at de Nb, a diminuição da dureza foi proporcional ao aumento do teor de Nb para as telas e os canais. Nas telas C10 e C15, a dureza diminuiu de 447HV para 433 HV e nos canais de alimentação de 397 HV para 325HV. A Figura 57 mostra a comparação dos valores obtidos para a dureza das telas, dos canais de alimentação e das ligas TiNiNb obtidas por fusão a arco.

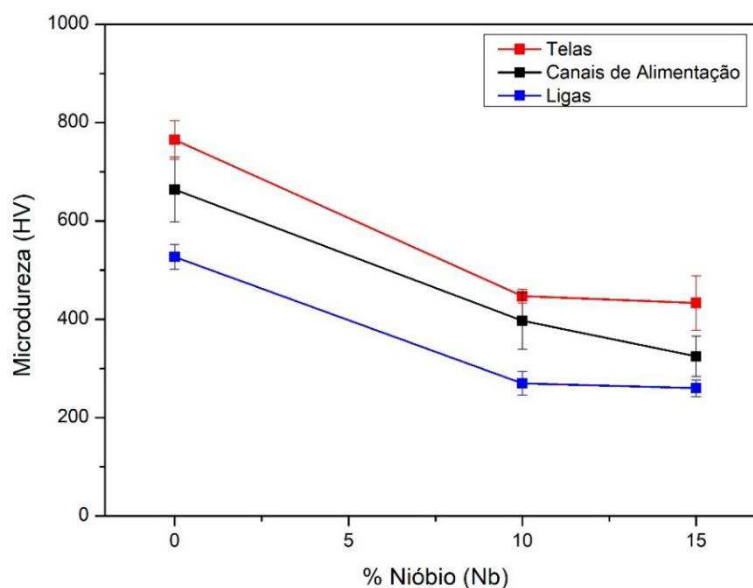


Figura 58 – Comparação entre os valores obtidos no ensaio de microdureza para as telas, canais de alimentação e ligas TiNiNb, com 0, 10 e 15%at de Nb.

Comparando os resultados da microdureza obtidos para as telas, canais e ligas de base, na Figura 58, observa-se que as telas apresentaram os maiores valores para as três composições e condições. Esses dados corroboram os resultados obtidos anteriormente no MEV e DRX, em que as telas apresentaram formação de mais constituintes a base de Nb, ou seja, com a presença do Nb na rede cristalina, a microestrutura apresenta um maior endurecimento, talvez pelo fato do excesso de dentritas de Nb causarem mais tensões residuais na matriz NiTi.

Para o módulo de elasticidade, foi observado que com a adição de Nb, os valores diminuíram em relação a tela binária Ti₅₀Ni₅₀. Isso indica que, em geral, a adição de Nb diminui o módulo de elasticidade da matriz NiTi.

A telas e os canais de alimentação da composição C0, Ni₅₀Ti₅₀, apresentaram módulo de elasticidade muito próximos, 115 GPa e 105GPa, respectivamente. Para as composições com adição de 10 e 15%at de Nb, o módulo elástico aumentou de 77GPa para 86GPa para as telas e se manteve quase constante nos canais de alimentação, com valores de 86 e 88GPa, mas em todos os casos os valores são inferiores as telas Ni₅₀Ti₅₀. A Figura 59 mostra a comparação dos valores obtidos para a dureza das telas, dos canais de alimentação e das ligas TiNiNb obtidas por fusão a arco e observa-se que as telas apresentaram os maiores valores para as três composições em relação as ligas obtidas por fusão a arco.

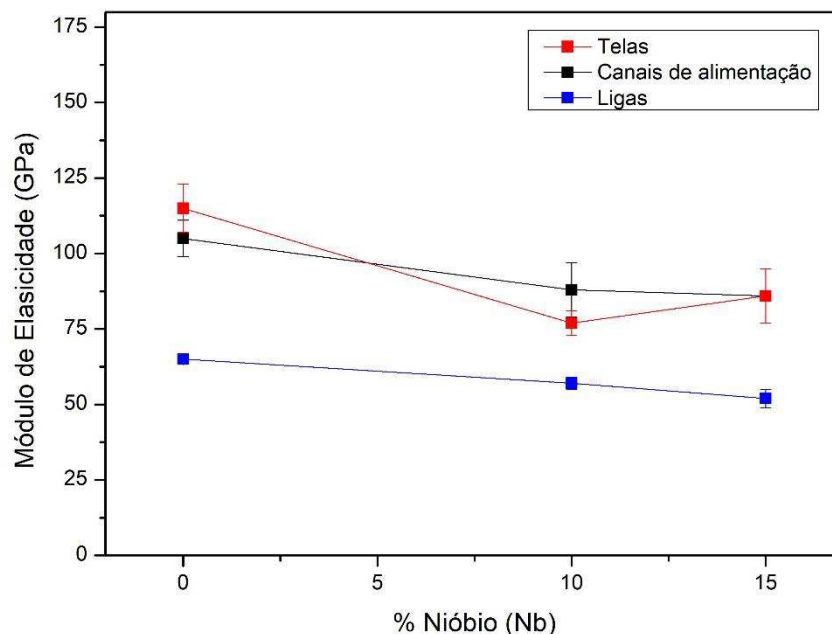


Figura 59 – Comparação entre os valores obtidos para o módulo de elasticidade das telas, canais de alimentação e ligas TiNiNb, com 0, 10 e 15%at de Nb.

Como já mencionado anteriormente, as ligas e as telas foram obtidas por dois processos diferentes. As ligas TiNiNb foram obtidas por fusão a arco, e as telas foram obtidas por fusão por indução seguida de injeção por centrifugação em molde cerâmico. Diante dos resultados obtidos para DRX, MEV, módulo de elasticidade e dureza, via ultramicrodureza, podemos dizer que os valores foram distintos devido ao processo de fabricação utilizado. De acordo com os resultados, o processo de centrifugação aumentou as propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade nas telas.

Na Figura 60 é possível observar as imagens obtidas após as indentações realizadas em cada tela. Vale ressaltar ainda que foram realizadas indentações nas dendritas das composições com Nb e foi observado que os valores obtidos são muito próximos daqueles verificados na matriz.

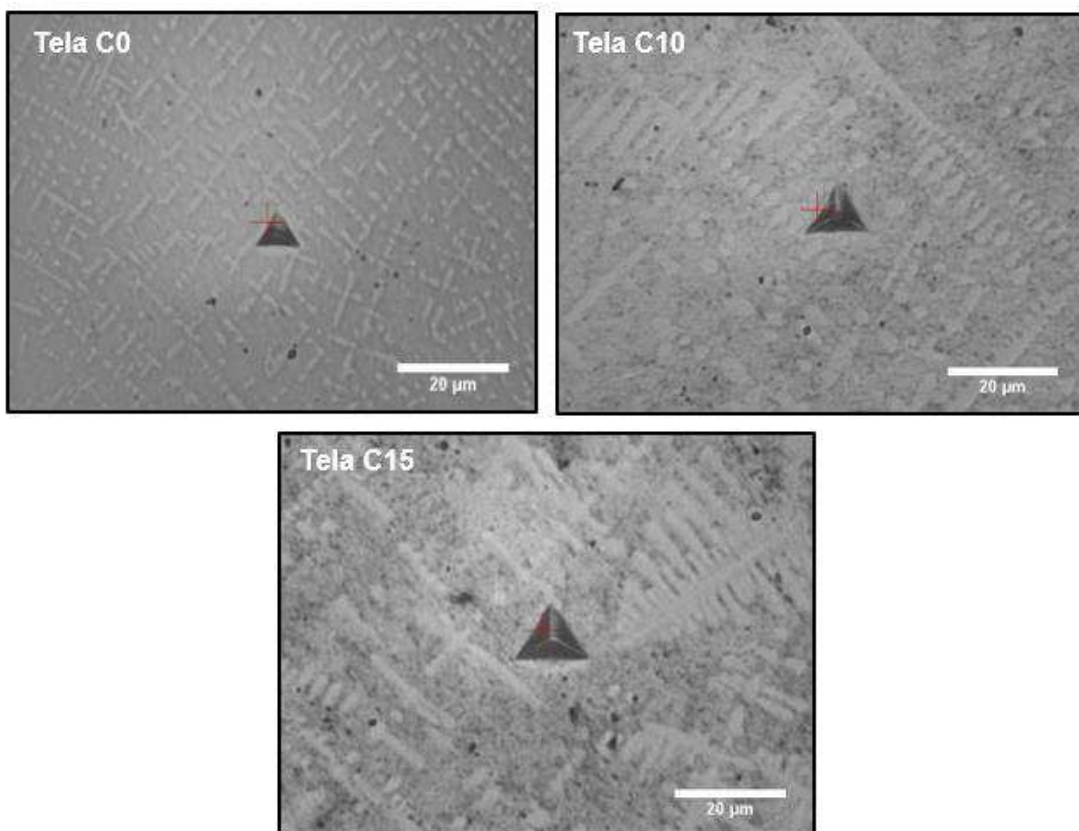


Figura 60 – Indentações realizadas na matriz das telas TiNiNb.

A Figura 61 mostra a comparação das curvas de indentação carga-descarga obtidas para as telas (via centrifugação) e para as ligas TiNiNb (via fusão a arco) sob a carga de 200mN. Os valores obtidos para as profundidades de penetração e graus de recuperação elástica estão na Tabela 13.

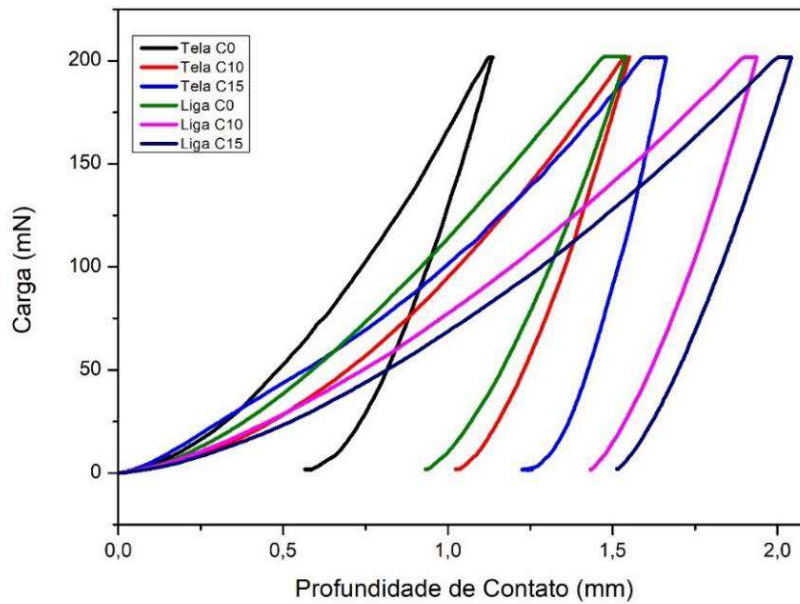


Figura 61 – Comparação entre as Curvas Carga-Descarga obtidas pelas Telas e ligas TiNiNb.

Tabela 13 - As profundidades de penetração máxima ($h_{m\acute{a}x}$), recuperável (h_r), permanente (h_p) e grau superelasticidade (η_h) das Telas TiNiNb.

Tela	$h_{m\acute{a}x}$ (μm)	h_r (μm)	h_p (μm)	η_h (%)
C0	1,18	0,84	0,69	28,81
C10	1,58	1,26	1,09	20,25
C15	2,44	2,15	1,99	11,89

A partir da Tabela 13 e Figura 62 podemos observar que os valores do grau de recuperação elástica para a amostra C0 foi de 28,81% e para as amostras C10 e C15 foram de 20,25% e 11,89%, respectivamente. Logo, percebe-se que o grau de recuperação elástica diminuiu com o aumento do teor de Nb. Esse comportamento apresentado nas telas provavelmente ocorreu por uma menor quantidade de austenita retida nas telas em relação as ligas obtidas por fusão a arco.

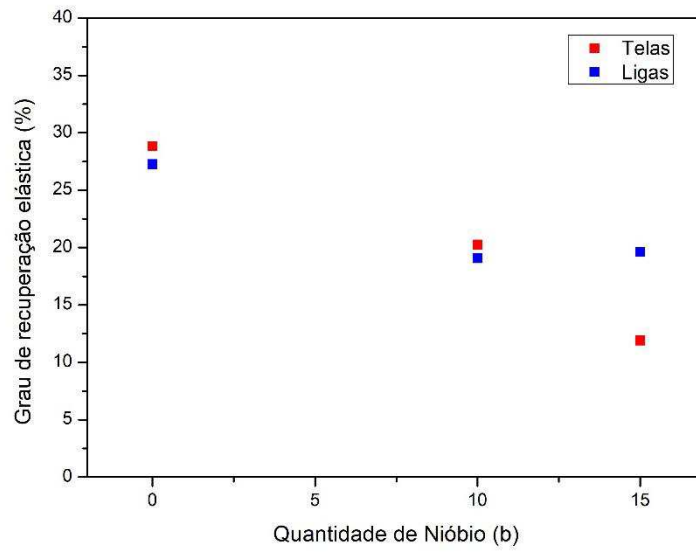


Figura 62- Comparação dos resultados obtidos pelas telas e ligas TiNiNb para a relação ao graus de recuperação elástica e a quantidade de Nb.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho de pesquisa foi possível estabelecer às seguintes conclusões:

Com relação as propriedades das LMF TiNiNb obtidas pelo processo de fusão a arco, na primeira etapa do trabalho:

- Foi possível a obtenção de ligas do sistema TiNiNb, com adição de Nb exclusivamente no lugar do Ni, pelo processo de fusão a arco de plasma com injeção em molde de cobre;
- O processo de fabricação permitiu um bom controle das composições projetadas, com valores obtidos para os elementos Ti, Ni e Nb muito próximos das composições nominais;
- Para todas as composições submetidas ao tratamento térmico de 900°C por 1 h, foi possível observar que a transformação de fase induzida termicamente de B2 NiTi em B19' NiTi ocorre em uma única etapa (sem fase R intermediária), e a adição de Nb resultou em valores praticamente constantes de temperaturas iniciais de transformação da martensita (M_s), em torno de 38°C. Esses resultados indicam a presença de um material predominantemente martensítico à temperatura ambiente para todas as ligas TiNiNb fabricadas;
- Observou-se que além da matriz de NiTi (B2 e B19') em todas as ligas, também foram identificadas na liga binária $Ti_{50}Ni_{50}$ duas fases secundárias, Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti . Com a adição de Nb, surgiu o pico de reflexão da fase βNb e nas ligas com 5 a 25%at de Nb, as fases Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti foram suprimidas e surgiram outros três picos secundários, $NiTi_2$, Nb_2Ni e $NbTi$, em todas as composições;
- Foi verificada, para as ligas com 5 e 10%at de Nb, uma matriz eutética (NiTi + βNb) e outras duas fases ao longo dos contornos de grãos com βNb e $NiTi_2$. Para as composições na faixa de 15 a 25%at de Nb foi observada a evolução de microestruturas dendríticas, com grandes quantidades de βNb , além da matriz eutética (NiTi + βNb) e fases NiTi e TiNb.
- Os valores de dureza medidos foram da ordem de 527HV para liga binária NiTi e na faixa de 259 a 396 HV para as ligas ternárias (NiTi + βNb). O maior módulo de elasticidade foi medido na liga $Ti_{50}Ni_{30}Nb_{20}$ (66 GPa), e o menor valor na liga $Ti_{50}Ni_{45}Nb_5$ (52 GPa). No entanto, a variação geral do módulo foi inferior a 20%

quando se compara todas as ligas. Os valores de níveis de recuperação elástica encontrados mostram que provavelmente há uma heterogeneidade de fases em ambas as amostras, onde a matriz martensítica ocasiona o bloqueio da recuperação elástica (austenita) durante a indentação.

Com relação as propriedades das telas TiNiNb obtidas por fusão por indução seguida de centrifugação em molde cerâmico, na segunda etapa do trabalho, foi constatado que:

- Foi possível obter as telas com 100% de fundibilidade (preenchimento do molde cerâmico), por indução e centrifugação, utilizando canais de alimentação em V a 90° e os parâmetros máximos de rotação e temperatura (450 rpm e 1560°C);
- Para a tela binária Ti₅₀Ni₅₀ (C0) não foi possível observar picos de transformação de fase, na faixa de temperatura avaliada (-30 a 120°C), devido a fuga de composição durante o processo. Para as telas com 10 e 15%at de Nb foram observados valores semelhantes de temperaturas de transformação, com exceção das temperaturas de transformação M_s e A_f que são superiores em cerca de 10°C para as telas com 15%at de Nb. Semelhantemente as ligas de base, os resultados indicam a presença de um material predominantemente martensítico à temperatura ambiente para todas as duas telas com presença de Nb;
- Foi verificada para a tela C0 uma microestrutura homogênea composta por uma matriz NiTi e poucas partículas de NiTi₂. Para as telas com 10 e 15%at de Nb foi observado uma matriz eutética (NiTi + Nb), além de regiões ricas em βNb para a tela C10 e fases TiNb e estruturas dendríticas ricas em βNb para as telas C15;
- Para os resultados de dureza e módulo de elasticidade foi observado que o aumento do teor de nióbio provoca uma diminuição no valor da dureza e do módulo de elasticidade em relação a tela de liga binária Ni₅₀Ti₅₀. Com relação as ligas de base, verificou-se que a dureza e o módulo de elasticidade aumentam como um resultado das mudanças microestruturais causadas pelo reprocessamento por fundição de precisão em molde cerâmico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados, é possível sugerir algumas contribuições principais para a realização de trabalhos futuros:

- Avaliar a possibilidade de laminação das telas LMF TiNiNb a frio e/ou a quente, destacando as alterações no comportamento mecânico de tais elementos;
- Estudar a aplicabilidade das ligas TiNiNb como biomaterial, de modo a identificar a contribuição do Nb em termos de biocompatibilidade desse material;
- Realizar estudos de corrosão nas ligas e telas de TiNiNb para identificar a influência do Nb nessa propriedade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGANUMA, T. A. N.; YO, M. A. K.; EKI, T. A. U. A New , Automatic Hydrothermal Fluid Sampler Using a Shape-Memory Alloy. **Journal of Oceanography**, v. 54, p. 241–246, 1998.

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

ALOISE, C. A.; GARMAN, G. T. Method of manufacturing an endodontic instrument, Google Patents (2007).

ASHBY, M. F. AND JONES, D. R. H. **Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design**. Pergamon Press, Oxford, 1986.

BAO, Z., GUO, S., XIAO, F., & ZHAO, X. Development of NiTiNb in-situ composite with high damping capacity and high yield strength. **Progress in Natural Science: Materials International**, n21(4), p.293–300, 2011.

BEELEY, P. R.; SMART, R. F. **Investment casting**. London, UK: Institute of Materials London, 2008.

BESSELINK, P.A.; SACHDEVA, R. C. Ni-Ti-Nb alloy processing method and articles formed from the alloy, Google Patents,(2002).

BEWERSE, C., BRINSON, L. C., & DUNAND, D. C. Microstructure and mechanical properties of as-cast quasibinary NiTi–Nb eutectic alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v.627, p.360–368, 2015.

BIDWELL, H. T. **Investment Casting Handbook**. Investment Casting Institute. ISBN 1560610492, 1997.

BOURGUIGNON FILHO, COSTA, A.T.; IBRAHIM, D.; BLAYA, D.S.; VIEGAS, V.N.; OLIVEIRA, M. G. Fraturas orbitárias blowout: Tratamento com telas de titânio. **Revista de Cirurgia e Traumatologia Buco Maxilo Facial**, Camaragibe, v. 5, n. 3, p.35-42, set. 2005.

BUEHLER, W. J.; WANG, F. E. A Summary of Recent Research on the Nitinol Alloys and their Potential Application in Ocean Engineering. **Ocean Engineering**, v. 1, p. 105–120, 1968.

CALLISTER, W. D. J. **Materials Science and Engineering: An Introduction. 7ª edição**. USA: John Wiley & Sons, INC, 975p., 2007.

CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Usos e usuários finais de nióbio. Disponível em <https://cbmm.com/pt/niobio>. Acessado em: Janeiro. 2021.

CRONEMBERGER, M.E.R.; MENEZES, V.H.F.; DA SILVA, R.; SANTOSA, Í. G. R.; SORDIA, V. L.; KURIA, S. E.; ROVEREA, C. A. D. Effect of Nb Content in the Microstructural and Thermal Characteristics of NiTiNb Shape Memory Alloys. **Materials Research**. 22(suppl. 1), 2019.

CROSS, W. B.; KARIOTIS, A. H.; STIMLER, F. J. **Nitinol Characterization Study. Ohio**, 1969.

DAGDELEN, F., & AYDOGDU, Y. Transformation behavior in NiTi–20Ta and NiTi–20Nb SMAs. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Agosto 2018.

DAGDELEN, F.; BALCI, E.; QADER, I. N.; OZEN, E.; KOK, M.; KANCA, M. S.; ABDULLAH, S. S.; MOHAMMED, S. S. Influence of the Nb Content on the Microstructure and Phase Transformation Properties of NiTiNb Shape Memory Alloys. **JOM**, 2020.

DE ARAÚJO, C.J. et al. Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push–pull process. **Journal of Materials Processing Technology**, [s.l.], v. 209, n. 7, p.3657-3664, Elsevier BV, abr.2009.

DE OLIVEIRA FILHO, R.M. **Otimização do processo de fundição por centrifugação na produção de componentes mecânicos de ligas com memória de forma do sistema Ni-Ti**. Seminário – Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, UFCG, 2020).

DESROCHES, R.; SMITH, B. – Shape memory alloys in seismic resistant design and retrofit: a critical review of their potential and limitations. **Journal of Earthquake Engineering**, v.7, n.3, p. 1-15, 2003.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Nióbio*. Disponível em <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2017>. Acessado em: 20 novembro de 2019.

DUERIG, TW; MELTON, KN; STOCKEL, D; WAYMAN, CM. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. London: Butterworth-Heinemann; 1990.

ELAHINIA, M. H.; HASHEMI, M.; TABESH, M.; BHADURI, S. B. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 5, p. 911-946, 2012.

EDG. Discovery Plasma: Manual de Instalacao, Operacao e Manutencao. EDG Equipamentos e Controles Ltda. 2005.

ES-SOUNI, M.; ES-SOUNI, M.; FISCHER-BRANDIES, H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 3, p. 557-567, 2005.

EUCKEN, S., DUERIG, T.W. The Effects of Pseudoelastic Prestraining on the Tensile Behaviour and Two-Way Shape Memory Effect in Aged NiTi. **Acta Metallurgica**, v. 37 n. 8, 2245-2252, 1989.

FAN, G., Chen,W., Yang, S., Zhu, J., Ren, X. e Otsuka, K., Origin of abnormal multistage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys, **Acta Materialia**, 52, p.4351–4362, 2004.

FAN, Q.C.; SUN, M.Y.; ZHANG, Y.H.; WANG, Y.Y.; ZHANG, Y.; PENG, H.B.; SUN, K.H.; FAN, X.H.; HUANG, S.K.; WEN, Y.H. Influence of precipitation on phase transformation and mechanical properties of Ni-rich NiTiNb alloys. **Materials Characterization**, 154, p.148–160, 2019.

FARIAS, V., SOLIS, L., MELENDEZ, L., GARCIA, C., & VELAZQUEZ, R.; **A four-fingered robot hand with shape memory alloys**. Africon 2009.

FERNANDES, F. M. B., Ligas com memória de forma. Departamento de Ciências dos materiais – CENIMAT. Universidade de Nova Lisboa. 2003.

FERNANDES, D. J.; PERES, R. V.; MENDES, et al., "Understanding the Shape-Memory Alloys Used in Orthodontics", **ISRN Dentistry**, 2011.

FERREIRA, G.A.L.; MÓL, G.S. e SILVA, R.R. Criogenia e supercondutividade. **Química Nova na Escola**, v. 3, p. 8-10, 1996.

FRENZEL, J. et. al. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles. **Materials science e engineering**, p. 299-310, 2004

FU, X., GUOJUN, M., XINQING, Z., & HUIBIN, X.; Effects of Nb Content on Yield Strength of NiTiNb Alloys in Martensite State. **Chinese Journal of Aeronautics**, n.22(6), p.658–662, 2009.

FUGAZZA, D. **Shape-memory alloy devices in earthquake engineering: mechanical properties, constitutive modelling and numerical simulations**. Master's thesis, Universidade de Pavia, Itália, Setembro 2003.

GANDHI, F.; WOLONS, D. – Characterization of the pseudoelastic damping behavior of shape memory alloy wires using complex modulus. **Smart Materials and Structures**, Vol. 8, 1, Fevereiro, p. 49-56, 1999.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. 2°. Campinas, SP, Brasil: UNICAMP, 399, 2011.

GREENWOOD, N.N. Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity. **Catalysis Today**, v. 78, p. 5-11, 2003.

GROOVER, M. P. **Introdução aos processos de fabricação**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: LTC, 758. ISBN 9788521625193, 2014.

GUANJUN, Y., & SHIMING, H. Study on the phase equilibria of the Ti–Ni–Nb ternary system at 900°C. **Journal of Alloys and Compounds**, 297(1-2), p.226–230, 2000.

GUO, W., & KATO, H. Submicron-porous NiTi and NiTiNb shape memory alloys with high damping capacity fabricated by a new top-down process. **Materials & Design**, v.78, p74–79, 2015.

GUO, S., SHI, Y., ZHANG, H., MENG, Q., SU, R., ZHANG, J., ... ZHAO, X. Design and fabrication of a Nb/NiTi superelastic composite with high critical stress for inducing martensitic transformation and large recoverable strain for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, 112, 110894, 2020.

GUPTA, K. P. The Nb-Ni-Ti (Niobium-Nickel-Titanium) System—Update. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, 29(2), 194–197, 2008.

HE, X.-M., RONG, L.-J., LI, Y.-Y., YAN, D.-S., & JIANG, Z.-M. Study of the Ni_{41.3}Ti_{38.7}Nb₂₀ wide transformation hysteresis shape-memory alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 35(9), 2783–2788, 2004.

HE, X.-M., YAN, D.S.; RONG, L.-J., LI, Y.-Y X. **Effect of Thermal Cycling on Martensitic Transformation Characteristics of (Ni₄₇Ti₄₄)_{100-x}Nb_x Shape Memory Alloys**, AIP Conf. Proc., vol. 824, pp. 11–18, 2006.

HONG, J.; YAN, W.; MA, Y.; ZHANG, D.; YANG, X. Experimental investigation on the vibration tuning of a shell with a shape memory alloy ring. **Smart Materials and Structures**, v. 24, n. 10, p. 105007, 2015.

HSIEH, S. F., & WU, S. K. Damping characteristics of a Ti_{40.5}Ni_{49.5}Zr₁₀ shape memory alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 403(1-2), p.154–160, 2005.

JANI, J. M.; LEARY, M.; SUBIC, A.; GIBSON, M. A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. **Materials & Design**, v. 56, p. 1078-1113, 2014.

KIM, J. I.; LIU, Y.; MIYAZAKI, S. Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti - 50.9at.%Ni. **Acta Materialia**, v. 52, n. 2, p. 487–499, 2004.

KIM, S., HAWKES, E., CHOY, K., JOLDAZ, M., FOLEYZ, J., WOOD, R. "Micro artificial muscle fiber using NiTi spring for soft robotics," **2009 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems**. pp. 2228-2234, 2009.

KIMINAMI, C. S.; CASTRO, W. B.; OLIVEIRA, M. F. **Introdução aos processos de fabricação de produtos metálicos**. 1°. São Paulo, SP, Brasil: Blucher, 2013. 235 ISBN 9788521206828.

KONDIC, V. **Princípios metalúrgicos de fundição**. São Paulo, SP, Brasil: Polígono, 340, 1973.

KONTIO, R. Treatment of orbital fractures: the case for reconstruction with autogenous bone. **Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 62, n. 7, p. 863-868, 2004.

KRISHNAN, R.V.; DELAEY, L.; WARLIMONT, H. et al. Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations, Part. 1 Structural and microstructural changes. **Journal of Materials Science**, vol. 9, p. 1521-1535, 1974.

LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. First ed. College Station, TX: Springer US, 2008.

LECCE, L.; CONCILIO, A. **Shape Memory Alloy Engineering: For Aerospace, Structural and Biomedical Applications**. 1°. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2014.

LEXCELLENT, C. **Shape-memory alloys handbook**. 1°. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 400, 2013.

LI, J.; WANG, H.; LIU, J.; RUAN, J. Effects of Nb addition on microstructure and mechanical properties of TiNiNb alloys fabricated by elemental powder sintering. **Materials Science and Engineering A**, 609, p. 235–240, 2014.

LI, X., TU, X.-Q., LIU, B.-Q., SONG, J.-M., LUO, W., LEI, Y; HU, Q.-M. Composition-dependent elastic properties in TiNi-Nb from first principle calculations. **Journal of Alloys and Compounds**, n.706, p.260–266, 2017.

MANTOVANI, Diego. Shape memory alloys: Properties and biomedical applications. **Springer Science + Business Media.JOM**, [s.l.], v. 52, n. 10, p.36-44, out. 2000.

MARIOTTO, C. L.; ALBERTINI, E.; FUOCO, R. **Sistemas de enchimento e alimentação de peças fundidas**. 1°. São Paulo, SP, Brasil: Associação Brasileira de Metais, 134, 1987.

MATERIALISE NV. **How Does Lost-Wax 3D Printing & Casting Work?** Disponível em: <https://imaterialise.helpjuice.com/design-printing/lost-wax-3d-printing-casting>. Acessado em: Outubro de 2021.

MELTON, K. N.; PROFT, J. L.; DUERIG, T. W. Proc. MRS Int. **Meeting on Advanced Materials**, Tokyo, pp. 165-70, 1989.

MONTENEGRO, E. D. O. S. **Estudo do comportamento termomecânico de telas de ligas com memória de forma Ni-Ti obtidas por fundição de precisão**. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFCG, 2016.

OLIVER, W.C. & PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, 7(6), 1564-1583, 1992.

OTSUKA, K.; REN, X. Recent developments in the research of shape memory alloys. **Intermetallics**, v. 7, n. 5, p. 511-528, 1999.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge university press, 1999.

OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 5, p. 511-678, 2005.

PAN, S.; YUE, R.; HUI H.; FAN, S. Lateral cyclic behavior of bridge columns confined with pre-stressed shape memory alloy wires. **Journal of Asian Architecture and Building Engineering**. 2020.

PARK, G., MUNTGES, D. E., INMAN, D. J., “Self-Repairing Joints Employing Shape-Memory Alloy Actuators”, **Overview - Smart Structural Materials**, p.33,2003.

PELTON, A.R.; SHROEDER, V.; MITCHELL, M.R.; GONG, X.Y.; BARNEY, M.; ROBERTSON, S.W. Fatigue and durability of nitinol stents. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, vol. 1, 2008.

PETRINI, L.; MIGLIAVACCA, F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. **Journal of Metallurgy**, v. 2011, n. Figure 1, p. 1–15, 2011.

PIAO, M.; MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K.; NISHIDA, N. Effects of Nb addition on the microstructure of TiNi alloys. **Materials Transactions, JIM**, v.33, n.4, p.337-345, 1992.

PIOTROWSKI, B., BEN ZINEB, T., PATOOR, E., & EBERHARDT, A.; Modeling of niobium precipitates effect on the Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ Shape Memory Alloy behavior. **International Journal of Plasticity**, 36, 130–147, 2012.

PRYAKHINA, L. I., MYASNIKOVA, K. P., BURNASHOVA, V. V., CHERKASHIN, E. E., & MARKIV, V. T. Ternary intermetallic compounds in the system Ni-Ti-Nb. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, 5(8), p.643–650, 1966.

QIU, K. J.; LIU, Y.; ZHOU, F. Y.; WANG, B. L.; LI, L.; ZHENG, Y. F.; LIU, Y. H. Microstructure, mechanical properties, castability and in vitro biocompatibility of Ti-Bi alloys developed for dental applications. **Acta Biomater**, v. 15, p. 254-65, 2015.

REN, X.; MIURA, N.; TANIWAKI, K.; OTSUKA, K.; SUZUKI, T.; TANAKA, K.; CHUMLYAKOV, Y. I.; ASAI, M. Understanding the martensitic transformations in TiNi-based alloys by elastic constants measurement. **Materials Science and Engineering: A**, v. 273, p. 190-194, 1999.

REN, X.; MIURA, N.; ZHANG, J.; OTSUKA, K.; TANAKA, K.; KOIWA, M.; SUZUKI, T.; YU. I. CHUMLYAKOV, ASAI, M.; A comparative study of elastic constants of TiNi based alloys prior to martensitic transformation. **Materials Science and Engineering A** 312, p.196–206, 2001.

SASHIHARA, E. M.; RIGO, O. D.; COUTO, A. A.; MEI, P. R.; OTUBO, J. Comportamento mecânico de uma liga Ni-Ti com efeito memória de forma. In: **61º Congresso Anual da ABM**, p.2574-2582, 2006.

SEMLITSCH, M. 15 years experience with the Ti-6Al-7Nb alloy for joint prostheses. **Biomed Technologies**, v. 40, n.12, p.347-355, 1995.

SHABALOVSKAYA, S. A. On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 6, n. 4, p. 267-289, 1996.

SHAN, X. et al. Surgical reconstruction of maxillary and mandibular defects using a printed titanium mesh. **Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, Elsevier BV. [s.l.], v. 73, n. 7, p.1437-1478, jul. 2015.

SHAW, J. A.; CHURCHILL, C. B.; IADICOLA, M. A. Tips and tricks for characterizing shape memory alloy wire: Part 1-differential scanning calorimetry and basic phenomena. **Experimental Techniques**, v. 32, n. 5, p. 55–62, 2008.

SHU, X. Y., LU, S. Q., LI, G. F., LIU, J. W., & PENG, P. Nb solution influencing on phase transformation temperature of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 609, p.156–161, 2014.

SILVESTRE, M. N. **Obtenção da Liga NiTi por Metalurgia do Pó**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

SIMÕES, Jackson de Brito. **Fabricação de componentes miniaturizados de ligas com memória de forma Ni-Ti usando fundição de precisão**. 2016. 243 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

SIMPSON, J.; STOCKEL, D. **Cast Microstructure of a Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloy**, Pract. Met. 23, p.357-361, 1986

SONG, G.; MA, N.; LI, H. N. Applications of shape memory alloys in civil structures. **Engineering Structures**, v. 28, p. 1266–1274, 2006.

STOECKEL, D. **Shape memory actuators for automotive applications**. Materials & Design, v. 11, n. 6, p. 302-307, 1990.

SUN M, FAN Q, WANG Y, YANG Q, CHEN J, HUANG S, ZHANG Y. {111}<110> Orientation Induced Anisotropy of Shape Memory Effect in NiTiNb Pipe Joints. **Metals**; 10(6):776, 2020.

SZURMAN, I.; KOCICH, R.; KURSA, M. **Shape Memory Alloys: Fabrication and processing**. 1°. Berlin, Germani: Academic Publishing Lap Lambert, 2012.

THOMPSON, S. An overview of nickel–titanium alloys used in dentistry. **International Endodontic Journal**, v. 33, n. 4, p. 297-310, 2000.

TONG, Y. X., JIANG, P. C., CHEN, F., TIAN, B., LI, L., ZHENG, Y. F., ... VALIEV, R. Z. Microstructure and martensitic transformation of an ultrafine-grained TiNiNb shape memory alloy processed by equal channel angular pressing. **Intermetallics**, v.49, p.81–86, 2014.

TORRA, V., AUGUET, C., ISALGUE, A., CARRERAS, G., TERRIAULT, P., & LOVEY, F. C. Built in dampers for stayed cables in bridges via SMA. The SMARTeR-ESF project: A mesoscopic and macroscopic experimental analysis with numerical simulations. **Engineering Structures**, v.49, p.43–57, 2013.

TOSETTI JP, DA SILVA GA, OTUBO J. Microstructure evolution during fabrication of Ni-Ti-Nb SMA wires. **Materials Science Forum**, Trans Tech Publ, Zürich, p. 534–537, 2014.

VARGAS, A. L. M., **Deposição e caracterização de revestimentos de Ni-Ti e Ni-Ti/Nb para aplicações biomédicas**. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2007

VECHIETTI, F. A. **Estudo das Temperaturas de Transformação de Fases e da Caracterização da Superfície da Liga NiTi Submetida a Diferentes Tratamentos Térmicos para Aplicação em Órtese Metálica**. 2012. 109 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M.

WANG, M., JIANG, M., LIAO, G., GUO, S., & ZHAO, X.; Martensitic transformation involved mechanical behaviors and wide hysteresis of NiTiNb shape memory alloys. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22(2), p.130–138, 2012.

WANG, D.; HOU, S.; WANG, Y.; DING, X.; REN, S.; REN, X.; WANG, Y. Superelasticity of slim hysteresis over a wide temperature range by nanodomains of martensite. **Acta Materialia**, v. 66, p. 349-359, 2014.

WEI, L., & XINQING, Z.. Mechanical Properties and Transformation Behavior of NiTiNb Shape Memory Alloys. **Chinese Journal of Aeronautics**, 22(5), 540–543, 2009.

WEN, M., TU, G. F., ZONG, Q. Y., XIE, C. X., "A study of NiTi shape memory alloy springs and its application in a new robotic actuator." **Proceedings of 1994 IEEE International Conference on Industrial Technology - ICIT '94**. pp. 215-219,1994.

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

XENOS-DESPINA, S., & KARAMICHAILIDOU. **The Unique Properties, Manufacturing Processes and Applications of Near Equatomic Ni-Ti Alloys**. Filellinon, Grécia: Department of Mechanical Engineering. University of Thessaly. 2016

XIAO F, ZHAO X Q, XU H B, et al. **Damping capacity and mechanical property of NiTiNb shape memory alloys**. *Acta Metallurgica Sinica*; v.45(1): p.626-632, 2009.

YAMASHITA, Yoshio et al. Mandibular reconstruction using a titanium mesh sheet processed by laser welding after segmental mandibulectomy for implant placement. **Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, Medicine, and Pathology**, [s.l.], Elsevier BV. v. 26, n. 4, p.511-514, out. 2014..

YAMAUCHI, K. Shape memory and superelastic alloys: technologies and applications. **Woodhead Publishing**, 2011.

YIN, H., MA, G., FAN, Q., WANG, Y., HUANG, S., & YI, Y. Thermal-Induced Phase Transformation Behavior of NiTiNb Hypoeutectic, Eutectic, and Hypereutectic Alloys. **Metals**, 9(2), p.214, 2019.

YING, C.; HAI-CHANG, J.; LI-JIAN, R.; LI, X.; XIN-QING Z.. Mechanical behavior in NiTiNb shape memory alloys with low Nb content. **Intermetallics**. 19(2), p.0–220, 2011.

YOON, S. H.; YEO, D. J. Experimental Investigation of Thermo-Mechanical Behaviors in Ni—Ti Shape Memory Alloy. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 19, n. 3, p. 283-289, 2008.

ZANATTA, A. M.; · BOEIRA, A.; ·SCHLOTEFELDT A.; SANTOS, E.C.; Avaliação Dimensional e Integridade Superficial em Peças de Nitinol Usinadas por Eletroerosão. **8º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação**, 2015.

ZHANG, C.S.; ZHAO, L.C.; DUERIG, T.W.; WAYMAN, C.M. Effects of deformation on the transformation hysteresis and shape memory effect in a Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ alloy. **Scripta Metallurgica et Materialia**. v.24(9) p. 1807–1812, 1990.

ZHANG, C. S., WANG, Y. Q., CHAI, W., & ZHAO, L. C. The study of constitutional phases in a Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v.28(1), p.43–50, 1991.

ZHANG, F., ZHENG, L., WANG, F., & ZHANG, H. Effects of Nb additions on the precipitate morphology and hardening behavior of Ni-rich Ni 55 Ti 45 alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, n.735, p.2453–2461, 2018.

ZHAO LC, CAI W, ZHENG YF. Microstructural evolution and deformation micromechanism of cold-deformed TiNi-based alloys. **Materials Science Forum**; 394–395: p. 185–92. 2001

ZHAO, X.; YAN, X.; YANG, Y.; XU, H. Wide hysteresis NiTi (Nb) shape memory alloys with low Nb content (4.5 at.%). **Materials Science and Engineering A**, v. 438, p. 575-578, 2006.

ZHU, J. H. The effect of rapid solidification on martensitic transformation in a copper based shape memory alloy. 1994.