

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

“Estudo da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  e sua influência nas propriedades mecânicas e funcionais de uma liga Ti-51% Ni”

Autor: Guilherme Simões Pandolfi  
Orientador: Leandro de Arruda Santos

Junho  
2020

Guilherme Simões Pandolfi

“Estudo da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  e sua influência nas propriedades mecânicas e funcionais de uma liga Ti-51% Ni”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de concentração: Metalurgia Física  
Orientador: Leandro de Arruda Santos

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia  
2020

P189e Pandolfi, Guilherme Simões.  
Estudo da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  e sua influência nas propriedades mecânicas e funcionais de uma liga Ti-51%Ni [recurso eletrônico] / Guilherme Simões Pandolfi. – 2020.  
1 recurso online (xxiii, 151 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Leandro de Arruda Santos.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f.: 147 -151.

Bibliografia: f. 133 -146.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metais – Propriedades Mecânicas – Teses. 3. Precipitação (Química) – Teses. 4. Metalurgia Física – Teses. I. Santos, Leandro de Arruda. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Tese intitulada "**Estudo da Cinética de Precipitação do Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> e sua Influência nas Propriedades Mecânicas e Funcionais de uma Liga Ti-51%Ni**", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pelo candidato **Guilherme Simões Pandolfi**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Leandro de Arruda Santos  
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono  
Dr. (UFMG)

Prof. Eric Marchezini Mazzer  
Dr. (UFMG)

Natália Isabel de Azevedo Lopes  
Dr<sup>a</sup> (SENAI/MG)

Prof. Carlos José de Araújo  
Dr. (UFCG)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 19 de junho de 2020

Dedico esta tese ao Eterno de Israel e ao seu Filho, o Senhor Jesus Cristo, pela permissão e auxílio para concluí-la. Aos meus pais Aldo Mendes Pandolfi e Márcia Patrícia Simões Pandolfi, à minha irmã Amanda Simões Pandolfi, ao meu irmão Henrique Simões Pandolfi e à minha futura esposa Karen Alves Santos pelo constante apoio e incentivo.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, ao ETERNO DE ISRAEL, pela oportunidade de existir e viver para Sua glória, e ao meu SENHOR JESUS CRISTO, por meio de quem tudo foi criado e será restaurado.

A toda minha família, parentes e amigos, especialmente meus pais Aldo Mendes Pandolfi e Márcia Patrícia Simões Pandolfi, à minha irmã Amanda Simões Pandolfi, ao meu irmão Henrique Simões Pandolfi e à minha futura esposa Karen Alves Santos pela confiança e contínua motivação.

Ao professor Leandro de Arruda Santos por aceitar o convite de orientação, a qual foi fundamental para a conclusão deste trabalho, especialmente nos momentos de dúvida e dificuldade, além de todo conhecimento transmitido.

À professora Berenice Mendonça Gonzalez por seu apoio e consideração, assim como pela sua sabedoria e sinceridade nas conversas que tivemos durante este trabalho.

Ao professor Vicente Tadeu Lopes Buono por disponibilizar o Laboratório de Raios X.

Ao professor Dagoberto Brandão Santos pelo acesso ao Laboratório de Metalografia.

Aos colegas Pedro Damas, Suzanny Martins, Jéssica Dornelas e Bárbara Pagotto pela enorme colaboração e disposição na realização dos procedimentos experimentais.

Aos técnicos do Centro de Microscopia da UFMG Henrique Limborço, Érico Freitas, Marcelo da Cruz Costa e Thaís da Silva Azevedo pelo auxílio na preparação e análise das amostras.

Ao Centro de Microscopia da UFMG por providenciar os equipamentos necessários para realização da microscopia eletrônica de transmissão.

Ao CNPq e a CAPES-PROEX pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG pela oportunidade de obter o título de doutor, e a todos que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## RESUMO

Neste estudo, analisou-se a influência da temperatura e do tempo de envelhecimento na cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , assim como no comportamento mecânico e funcional de uma liga comercial Ti-51.0%at. Ni. Para investigar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , foi proposto um parâmetro numérico baseado nas temperaturas das transformações de fase, denominado  $M_p^{global}$ , o qual permitiu avaliar a fração reagida de  $Ti_3Ni_4$  para cada condição de envelhecimento. O modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Erofeyev-Kolmogorov mostrou-se adequado na descrição da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , devido à ótima correlação entre o modelo e os dados experimentais. Os expoentes de Avrami obtidos para a liga Ti-51.0% Ni indicam que a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  é controlada por difusão, o crescimento do precipitado é unidimensional, e provável ocorrência de saturação de sítios para nucleação durante o processo de precipitação. A energia de ativação aparente estimada para a precipitação de  $Ti_3Ni_4$  na liga de Ti-51% Ni foi de 108 ( $\pm$  8) kJ/mol. Frações volumétricas de  $Ti_3Ni_4$  foram estimadas para diversas condições de envelhecimento por meio do parâmetro  $M_p^{global}$ . Considerando envelhecimentos por 1h, as amostras envelhecidas a 400 e 450°C exibiram o maior limite de escoamento aparente da martensita, os menores valores de tensão para indução de martensita e foram as únicas que mudaram o comportamento funcional de superelasticidade para efeito memória de forma. Estes resultados estão associados às maiores frações volumétricas de  $Ti_3Ni_4$  nessas amostras em relação às demais. Quanto à influência do tempo de envelhecimento nas amostras tratadas a 350, 400 e 450°C, foi possível correlacionar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  com as mudanças observadas no limite de escoamento aparente da martensita, na tensão necessária para indução de martensita, na deformação plástica após o ciclo de 6% de deformação e no comportamento funcional das amostras. Os maiores níveis de endurecimento por precipitação foram atingidos nas amostras envelhecidas a 350°C, seguido pelos envelhecimentos a 400 e 450°C. A tensão necessária para indução de martensita exibiu os menores valores nas amostras envelhecidas a 450°C, enquanto as envelhecidas a 350°C exibiram os maiores valores. Envelhecimentos por até 2h apresentaram as menores deformações plásticas nas amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C, sendo, provavelmente, condições que suscitem melhor resistência à fadiga funcional. Quanto à

resistência à fadiga estrutural, as condições de envelhecimento 400°C/8h; 400°C/4h e 450°C/2h promoveram os melhores resultados. A resistência à fadiga estrutural das amostras envelhecidas é influenciada pela quantidade de fase R na matriz, pelo nível de tensão durante o carregamento e pela extensão do estágio III de deformação ocasionado.

**Palavras chave:** NiTi, Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, envelhecimento, cinética de precipitação, fração volumétrica, comportamento mecânico.

## ABSTRACT

This study analyzed the influence of aging temperature and aging time on  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  precipitation kinetics, besides its impact on the mechanical and functional behavior of a commercial Ti-51.0 at.% Ni alloy. It investigated  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  precipitation kinetics through a proposed numerical parameter based on the phase transformations temperatures, called  $M_p^{global}$ , which allowed to estimate  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  reacted fraction for each aging condition. The Johnson-Mehl-Avrami-Erofeyev-Kolmogorov model proved to be adequate in describing the  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  precipitation kinetics due to the excellent correlation between the model and the experimental data. The Avrami exponents obtained for the Ti-51.0% Ni alloy indicate that the  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  precipitation is controlled by diffusion, the growth of the precipitate is one-dimensional, and the probable occurrence of saturation of sites for nucleation during the precipitation process. The apparent activation energy estimated for  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  precipitation in the Ti-51% Ni alloy was  $108 (\pm 8)$  kJ/mol. It estimated  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  volumetric fraction for several aging conditions using the parameter  $M_p^{global}$ . Considering aging for 1h, the samples aged at 400 and 450°C exhibited the highest values for the martensite apparent yield strength, the lowest stress values for martensite induction, and changed the functional behavior from superelasticity to shape memory effect. These results are associated with the higher volumetric fractions of  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  in these samples compared to the others. Regarding the influence of aging time in samples aged at 350, 400, and 450°C, it was possible to correlate  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  precipitation kinetics with the changes observed in the martensite apparent yield strength, the tension required to induce martensite, the plastic deformation after the 6% deformation cycle, and the functional behavior. The highest levels of precipitation hardening were achieved in samples aged at 350°C, followed by those aged at 400 and 450°C. The stress required for martensite induction exhibited the lowest values in samples aged at 450°C, while those aged at 350°C exhibited the highest values. Aging for up to 2h presented the smallest plastic deformations in samples aged at 350, 400, and 450°C, being conditions that probably provide better resistance to functional fatigue. Concerning the resistance to structural fatigue, the aging conditions 400°C/8h, 400°C/4h, and 450°C/2h promoted the best results. In aged samples, this property depends on the amount of R-phase in the matrix, the level of stress during loading, and the extent of the stage III deformation occasioned.

**Keywords:** NiTi, Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, aging, precipitation kinetics, volumetric fraction, mechanical behavior.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> - Aplicações existentes e potenciais das ligas NiTi no campo da biomedicina (Traduzida de JANI <i>et al.</i> , 2014). .....	27
<b>Figura 3.2</b> - Esquema bidimensional para a deformação de Bain: (a) estrutura completamente austenítica; (b) formação de uma variante de martensita e presença da interface austenita/martensita ou plano de hábito; (c) crescimento da variante de martensita; (d) estrutura completamente martensítica (Adaptado de WAYMAN & DUERIG, 1990). .....	29
<b>Figura 3.3</b> - Esquema das deformações invariantes de rede existentes para a ocorrência da TM: (a) mudança de forma devido a TM; (b) acomodação de deformação mediante escorregamento e (c) acomodação de deformação mediante maclação (Adaptado de WAYMAN & DUERIG, 1990). .....	30
<b>Figura 3.4</b> - Representação esquemática de um contorno de macla delimitando duas variantes de martensita (Adaptado de WAYMAN & DUERIG, 1990). .....	31
<b>Figura 3.5</b> - Representação esquemática da reconfiguração de maclas da martensita sob aplicação de tensão: (a) estado não deformado, (b) acomodação de maclas e formação de maclas compostas, (c) reorientação da martensita, (d) reorientação adicional e demaclação da martensita, (e) processo de demaclação, e (f) geração de deslocamentos pela deformação adicional (Adaptado de LIU <i>et al.</i> , 1999). .....	32
<b>Figura 3.6</b> - Temperaturas de início e fim da transformação martensítica e da transformação reversa. ....	34
<b>Figura 3.7</b> - Tensões críticas para escorregamento da austenita e indução de martensita em função da temperatura (Adaptada de SANTOS, 2013). .....	35
<b>Figura 3.8</b> - Representação esquemática do EMF. ....	36
<b>Figura 3.9</b> - Comportamento mecânico apresentado por materiais com e sem a presença de superelasticidade (Adaptado de WAYMAN & DUERIG, 1990). .....	38

<b>Figura 3.10</b> - Diagrama esquemático representando as regiões de EMF e SE em função da tensão e temperatura: (A) representa um material com maior resistência à deformação plástica, e (B) um material com menor resistência à deformação plástica (Adaptado de OTSUKA & WAYMAN, 1998).....	38
<b>Figura 3.11</b> - Diagrama de fases do sistema NiTi (Adaptado de MASSALSKI <i>et al.</i> , 1990).....	39
<b>Figura 3.12</b> - Diagrama TTT para um liga NiTi com 52% de Ni (Adaptada de NISHIDA <i>et al.</i> , 1986).....	40
<b>Figura 3.13</b> - Representação esquemática da distorção na rede ocasionada pela precipitação de Ti <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> (TADAKI <i>et al.</i> , 1986).....	41
<b>Figura 3.14</b> - Representação das células unitárias das fases: (a) austenita B2 e (b) martensita B19' (SANTOS, 2013; OTSUKA & REN, 2005).....	42
<b>Figura 3.15</b> - Curva DSC para uma liga Ti-51,2% Ni envelhecida a 500 °C por 1 hora (Adaptado de FAN <i>et al.</i> , 2006).....	44
<b>Figura 3.16</b> - Esquema dos mecanismos 1 e 2, baseados em heterogeneidades de pequena escala causada pela precipitação (Adaptada de CARROLL <i>et al.</i> , 2003).....	46
<b>Figura 3.17</b> - Modelo unificado proposto para explicar a evolução microestrutural de ligas NiTi com baixa (a e b) e alta (c e d) supersaturação de Ni. Na figura, C <sub>inicial</sub> e C <sub>envelhecida</sub> representam o perfil de concentração de Ni antes e após o envelhecimento. C.G indica contorno de grão (Adaptada de FAN <i>et al.</i> , 2004).....	48
<b>Figura 3.18</b> - Relação esquemática entre a taxa de nucleação e a supersaturação de Ni no interior e nos contornos de grão. A supersaturação é a concentração de Ni além do seu limite de solubilidade na fase NiTi a uma dada temperatura. A taxa de nucleação heterogênea e a taxa de nucleação homogênea são identificadas por I <sub>HET</sub> e I <sub>HOM</sub> , respectivamente (Adaptada de FAN <i>et al.</i> , 2004).....	49
<b>Figura 3.19</b> - Efeito do tempo de envelhecimento no comportamento das curvas DSC e uma liga Ti-50,7% Ni durante o resfriamento. A amostra recozida foi tratada a 1123K por	

900s. As demais foram envelhecidas a 773K por 1, 10 e 100h (Adaptada de KHALIL-ALLAFI <i>et al.</i> , 2002).....	50
<b>Figura 3.20</b> - Curvas DSC de uma liga Ti-51% Ni envelhecidas por 5 horas nas temperaturas de (b) 300°C; (c) 350°C; (d) 400°C; (e) 450°C e (f) 500°C. Na condição (a) a liga está no estado solubilizado (Adaptada de PELTONEN <i>et al.</i> , 2008). .....	52
<b>Figura 3.21</b> - Estágios da evolução da TM de ligas NiTi em função da temperatura e tempo de envelhecimento (Adaptada de ZHENG <i>et al.</i> , 2008).....	53
<b>Figura 3.22</b> - Relação entre $M_s$ e o teor de Ni para uma liga binária NiTi. Os símbolos referem-se aos dados experimentais obtidos por diferentes autores. A linha sólida é a relação obtida por cálculos termodinâmicos (Traduzida de TANG, 1997).....	54
<b>Figura 3.23</b> - Temperaturas de transformação em função do número de ciclos alternados de envelhecimentos entre 713 e 823K (440 e 550°C) para uma liga Ti-51% Ni. O tempo de envelhecimento à 713K foi fixado em 86,4ks. Para a temperatura de 823K, os tempos de envelhecimento foram de (a) 0,6ks; (b) 3,6ks; (c) 86,4ks; e (d) 172ks (Traduzida de ZHANG <i>et al.</i> , 1999).....	56
<b>Figura 3.24</b> - Esquema da relação entre a temperatura de envelhecimento e a temperatura de transformação baseada no equilíbrio entre a matriz TiNi e os precipitados de $Ti_3Ni_4$ . (Traduzida de ZHANG <i>et al.</i> , 1999).....	57
<b>Figura 3.25</b> - Curva solvus do $Ti_3Ni_4$ na matriz TiNi estimada a partir das medidas de temperaturas de transformação martensítica. A curva solvus do $TiNi_3$ é definida pelo diagrama de equilíbrio Ti-Ni (Traduzida de JIANG <i>et al.</i> , 2008).....	57
<b>Figura 3.26</b> - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para uma liga NiTi rica em Ni submetida a diversas condições de envelhecimento (Traduzida de KHALIL-ALLAFI <i>et al.</i> , 2004).....	58
<b>Figura 3.27</b> - Efeito da temperatura de envelhecimento nas temperaturas de transformação de uma liga Ti-50,9% Ni para um tempo de envelhecimento de 1,8ks (Traduzida de ZHENG <i>et al.</i> , 2008). .....	59

<b>Figura 3.28</b> - Efeito do tempo de envelhecimento em $R_s$ e $M_s$ para ligas NiTi com teores de Ni de 51 e 52,6% (Traduzida de OTSUKA & REN, 2005).....	60
<b>Figura 3.29</b> - Esquemática dos estágios que caracterizam o comportamento mecânico de uma liga NiTi submetida à tração uniaxial. ....	61
<b>Figura 3.30</b> - Variação da tensão crítica para formação de MIT (linha cheia) e para deformação plástica (linha tracejada) com o tempo de envelhecimento para uma liga Ti-50,8% Ni (SAEDI <i>et al.</i> , 2016).....	62
<b>Figura 3.31</b> - Comportamento mecânico à temperatura ambiente de uma liga Ti-50,9% Ni envelhecida em diferentes temperaturas (Traduzida de JIANG <i>et al.</i> , 2009).....	63
<b>Figura 3.32</b> - Comportamento mecânico da liga Ti-50,9% Ni em função da temperatura de envelhecimento para um tempo de envelhecimento de 1h (Adaptada de JIANG <i>et al.</i> , 2009). ....	64
<b>Figura 3.33</b> - Influência da amplitude de deformação na vida útil sob fadiga: (a) para três fios com diâmetros diferentes à uma velocidade de rotação de 200 rpm; (b) para diferentes velocidades de rotação entre 100 e 800 rpm (Adaptada de SAWAGUCHI <i>et al.</i> , 2003). ....	67
<b>Figura 4.1</b> - Fluxograma da metodologia proposta para o estudo da cinética de precipitação do $Ti_3Ni_4$ e sua influência nas propriedades mecânicas e funcionais em uma liga Ti-51% Ni. ....	70
<b>Figura 4.2</b> - Esquema das curvas tensão-deformação referentes ao ciclo até 6% de deformação e carregamento até a ruptura, indicando os parâmetros obtidos. ....	76
<b>Figura 4.3</b> - Esquema do dispositivo de bancada utilizado para ensaios de flexão rotativa, com ângulo de dobramento de $60^\circ$ (Adaptada de FIGUEIREDO, 2006).....	78
<b>Figura 4.4</b> - Preparação das lâminas para MET por meio da técnica FIB: a) extração longitudinal da lâmina e b) lâmina após afinamento necessário para a MET. ....	79
<b>Figura 5.1</b> - Esquema indicando como as variáveis presentes no cálculo do parâmetro	

$M_p^{global}$ podem ser obtidas em uma curva DSC.....	88
<b>Figura 5.2</b> - Caracterização da amostra solubilizada: (a) Difração de raios X; (b) Calorimetria exploratória diferencial; (c) Ensaio de tração.....	90
<b>Figura 5.3</b> - Padrões de DRX das amostras envelhecidas entre 300 e 600°C por 1h. ...	91
<b>Figura 5.4</b> - Curvas DSC das amostras envelhecidas entre 300 e 600°C por 1h.....	93
<b>Figura 5.5</b> - Influência da temperatura de envelhecimento no parâmetro $M_p^{global}$ para amostras envelhecidas por 1h. A condição solubilizada está indicada na temperatura de envelhecimento de 800°C. ....	96
<b>Figura 5.6</b> - Padrões de DRX das amostras do bloco II para as seguintes temperaturas de envelhecimento: a) 350°C; b) 400°C; c) 450°C. ....	97
<b>Figura 5.7</b> - Influência do tempo de envelhecimento na quantidade estimada de fase R em temperatura ambiente nas amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C.....	98
<b>Figura 5.8</b> - Influência da temperatura e tempo de envelhecimento no parâmetro $M_p^{global}$ para amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C.....	100
<b>Figura 5.9</b> - Linearização da equação JMAEK para obtenção dos parâmetros cinéticos $n$ e $k$ para amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C. ....	101
<b>Figura 5.10</b> - Linearização da equação de Arrhenius para estimativa da energia de ativação referente à precipitação do $Ti_3Ni_4$ em uma liga Ti-51% Ni. ....	103
<b>Figura 5.11</b> - Influência do tempo de envelhecimento na fração volumétrica estimada de $Ti_3Ni_4$ para as temperaturas de envelhecimento de 350, 400 e 450°C e suas respectivas curvas ajustadas. ....	106
<b>Figura 5.12</b> - Microscopia eletrônica de transmissão (a) da amostra envelhecida a 350°C por 24h, mostrando a matriz NiTi (1) e o precipitado de $Ti_3Ni_4$ (2). A caracterização por EDS da matriz NiTi (b) e do precipitado de $Ti_3Ni_4$ (c) são apresentadas.....	109
<b>Figura 5.13</b> - Microscopia eletrônica de transmissão das amostras envelhecidas nas	

condições: (a) 350°C/1h, (b) 350°C/24h, (c) 450°C/1h, (d) 450°C/24h..... 110

**Figura 5.14** - Curvas tensão-deformação das amostras do bloco I: a) carregamento até a ruptura; b) carregamento até 6% de deformação seguido de descarregamento..... 111

**Figura 5.15** - Efeito da temperatura de envelhecimento no limite de escoamento aparente da martensita (LEAM) e na fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ . Os valores correspondentes à amostra solubilizada estão indicados na temperatura de envelhecimento de 800°C.... 112

**Figura 5.16** - Influência da temperatura de envelhecimento na tensão para indução de martensita (TIM) e na fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  para amostras envelhecidas por 1h. A amostra solubilizada é indicada na temperatura de envelhecimento de 800°C. .... 114

**Figura 5.17** - Efeito da temperatura de envelhecimento na razão TIM/LEAM e na deformação plástica após o ciclo de deformação total de 6%. A amostra solubilizada é indicada na temperatura de envelhecimento de 800°C..... 115

**Figura 5.18** - Curvas tensão-deformação das amostras do bloco II: (a) carregamento até a ruptura e (b) carregamento até 6% das amostras envelhecidas a 350°C; (c) carregamento até a ruptura e (d) carregamento até 6% das amostras envelhecidas a 400°C; (e) carregamento até a ruptura e (f) carregamento até 6% das amostras envelhecidas a 450°C. .... 117

**Figura 5.19** - Influência do tempo de envelhecimento no limite de escoamento aparente da martensita para as temperaturas de envelhecimento de 350, 400 e 450°C. .... 118

**Figura 5.20** - Efeito do tempo de envelhecimento na tensão para indução de martensita para amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C..... 119

**Figura 5.21** - Influência do tempo de envelhecimento na deformação plástica de amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C após o ciclo de carregamento até 6% de deformação, seguido de descarregamento e aquecimento..... 121

**Figura 5.22** - Deformação no estágio III durante o carregamento até 6% de deformação. .... 122

**Figura 5.23** - Comportamento funcional à temperatura ambiente para as amostras nas condições como recebida, solubilizada e envelhecidas. .... 123

**Figura 5.24** - Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento na resistência à fadiga estrutural de baixo ciclo para uma amplitude de deformação de 3%. .... 125

## LISTA DE TABELAS

- Tabela IV.1** - Condições experimentais referentes aos blocos de testes I e II..... 72
- Tabela V.1** - Quantidade estimada de fase R à temperatura ambiente para amostras envelhecidas entre 300 e 600°C por 1h. .... 92
- Tabela V.2** - Temperaturas de pico das transformações necessárias para o cálculo de  $M_p^{global}$ . Os valores entre parênteses representam o desvio padrão. .... 94
- Tabela V.3** - Temperaturas de pico das transformações referentes às amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C por tempos de envelhecimento de até 24h. Os valores entre parênteses representam o desvio padrão. .... 99

## LISTA DE NOTAÇÕES

A ou B2	Austenita
A <sub>f</sub>	Temperatura final de formação da austenita
A <sub>s</sub>	Temperatura inicial de formação da austenita
%at.	Percentual atômico
B19' ou M	Martensita B19'
Cu-K <sub>α</sub>	Raio X característico da transição L-K para o cobre
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E <sub>a</sub>	Energia de ativação aparente
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EMF	Efeito memória de forma
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
F <sub>r</sub>	Fração reagida
Ga	Gálio
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
k	Constante cinética
k <sub>0</sub>	Fator pré-exponencial
LEAM	Limite de escoamento aparente da martensita
LMF	Liga com memória de forma

$M_d$	Temperatura máxima para formação da martensita induzida por tensão
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
$M_f$	Temperatura final de formação da martensita
MIT	Martensita induzida por tensão
$M_s$	Temperatura inicial de formação da martensita
$n$	Expoente de Avrami
Ni	Níquel
NiTi	Níquel-Titânio
R	Fase R
$R_f$	Temperatura final de formação da fase R
$R_s$	Temperatura inicial de formação da fase R
SE	Superelasticidade
SHS	<i>Self-propagating High-temperature Synthesis</i>
$T_d$	Temperatura de deformação
Ti	Titânio
TIM	Tensão crítica para indução de martensita
TIM/LEAM	Razão entre a tensão crítica para indução de martensita e o limite de escoamento aparente da martensita
TM	Transformação martensítica
$T_o$	Temperatura de equilíbrio austenita-martensita B19'

TR	Transformação martensítica reversa
TTT	Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação
$\Delta G^{A \rightarrow M}$	Varição de energia livre associada à transformação martensítica
$\Delta G_Q^{A \rightarrow M}$	Varição de energia livre química por unidade de volume associada à transformação martensítica
$\Delta G_{NQ}^{A \rightarrow M}$	Varição de energia livre não química que se opõe à transformação martensítica
$\Delta H$	Varição de entalpia
$\Delta S$	Varição de entropia
$\Delta T$	Varição de temperatura
$\varepsilon$	Deformação
$\lambda$	Comprimento de onda
$\sigma$	Tensão uniaxial

## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2 - OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
<b>3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>26</b>
3.1 - Ligas NiTi .....	26
3.2 - Transformação martensítica.....	28
3.3 - Efeito memória de forma e superelasticidade.....	35
3.4 - Sistema NiTi .....	39
3.5 - Transformação martensítica em ligas NiTi.....	42
3.6 - Tratamentos térmicos e termomecânicos nas ligas NiTi .....	44
3.7 - Tratamento térmico de envelhecimento nas ligas NiTi .....	45
3.7.1 - Influência nas etapas da transformação martensítica.....	45
3.7.2 - Influência nas temperaturas de transformação .....	54
3.7.3 - Influência da temperatura e tempo de envelhecimento nas propriedades mecânicas e funcionais.....	60
3.7.4 - Influência da temperatura e tempo de envelhecimento na resistência à fadiga.....	65
<b>4 - METODOLOGIA.....</b>	<b>69</b>
4.1 - Material.....	71
4.2 - Tratamentos de envelhecimento .....	71
4.3 - Técnicas e ensaios de caracterização .....	72
4.3.1 - Comportamento da transformação martensítica .....	72
4.3.1.1 - Calorimetria exploratória diferencial .....	72
4.3.1.2 - Difração de raios X.....	73
4.3.2 - Comportamento mecânico .....	74

4.3.2.1 - Ensaio de tração .....	74
4.3.2.2 - Ensaio de fadiga por flexão rotativa .....	77
4.3.3 - Microscopia eletrônica de transmissão .....	78
4.4 - Cinética de precipitação .....	79
<b>5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>82</b>
5.1 - Parâmetro proposto para avaliação da cinética de precipitação do Ti <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> na liga Ti-51% Ni.....	82
5.2 - Caracterização da liga NiTi superelástica após solubilização .....	89
5.3 - Efeito da temperatura de envelhecimento na transformação martensítica e no parâmetro $M_p^{global}$ nas amostras do bloco I .....	91
5.4 - Efeito do tempo de envelhecimento na transformação martensítica e no parâmetro $M_p^{global}$ nas amostras do bloco II.....	96
5.5 - Cinética de precipitação do Ti <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> na liga Ti-51% Ni.....	100
5.6 - Estimativa da fração volumétrica de Ti <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> por meio do parâmetro $M_p^{global}$ .	104
5.7 - Influência da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas das amostras do bloco I .....	110
5.8 - Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento nas propriedades mecânicas e funcionais das amostras do bloco II.....	116
5.9 - Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento na resistência à fadiga estrutural de baixo ciclo para as amostras do bloco II .....	125
<b>6 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>127</b>
<b>7 - CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO .....</b>	<b>131</b>
<b>8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>132</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>133</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>147</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

As ligas com memória de forma (LMF) são materiais caracterizados por apresentarem os fenômenos de superelasticidade (SE) e efeito memória de forma (EMF), ambos associados à transformação martensítica reversível existente nestas ligas. Estas características conferem às LMF uma ampla gama de aplicações, compreendendo os campos da robótica, automobilístico, aeroespacial e biomédico. Em um contexto geral, a liga NiTi é a mais eminente LMF, pois apresenta boa resistência mecânica, resistência a corrosão, biocompatibilidade e melhores propriedades funcionais (SE e EMF).

A SE ocorre quando a fase de alta temperatura (austenita) é estável na temperatura de trabalho, e o EMF, quando a fase de baixa temperatura (martensita) é estável na temperatura de trabalho. Portanto, em função do processamento da liga, o seu comportamento funcional será SE ou EMF. O controle da composição química e dos tratamentos termomecânicos aos quais a liga é submetida durante o processo de fabricação são fundamentais na determinação de qual fenômeno o material apresentará após sua produção. Contudo, tais controles também podem ser aplicados nas ligas após sua produção (um exemplo é o tratamento térmico de envelhecimento), cujo intuito é alterar o comportamento funcional da liga quando necessário.

No caso de ligas NiTi ricas em níquel (acima de 50,5%at.), o tratamento térmico de envelhecimento é capaz de tornar os fenômenos de SE e EMF intercambiáveis devido a alteração da composição química da matriz. Isto ocorre devido à formação de precipitados metaestáveis ricos em níquel, sendo o  $Ti_3Ni_4$  o mais importante. Dependendo da extensão do processo de precipitação, é possível que a liga superelástica passe a ter o comportamento EMF, uma vez que a diminuição do teor de níquel na matriz devido à precipitação eleva as temperaturas de transformação martensítica.

Além da mudança no comportamento funcional, a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  pode alterar consideravelmente o comportamento mecânico do material quando submetido à esforços de tração uniaxial e fadiga, seja pelo endurecimento da matriz e/ou pela estabilização da fase martensítica à temperatura ambiente. Assim, torna-se relevante compreender como a temperatura e o tempo de envelhecimento influenciam na precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , e, conseqüentemente, no comportamento funcional e mecânico de ligas NiTi envelhecidas.

Diante do exposto, este trabalho pretende avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , e correlacioná-la com as mudanças observadas no comportamento mecânico e funcional de uma liga Ti-51%at. Ni envelhecida.

## 2 - OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  em uma liga NiTi e mostrar como o desenvolvimento desta precipitação altera as temperaturas de transformação martensítica e as propriedades mecânicas e funcionais da liga Ti-51% Ni.

Os objetivos específicos são:

- Proposição de um parâmetro numérico capaz de avaliar indiretamente a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  em ligas NiTi envelhecidas.
- Determinar os parâmetros cinéticos  $n$  e  $k$  do modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Erofeyev-Kolmogorov (JMAEK) para as temperaturas de envelhecimento de 350, 400 e 450°C, e estimar a energia de ativação relacionada à precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga Ti-51% Ni.
- Estimar a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  em função do tempo de envelhecimento para as temperaturas de envelhecimento de 350, 400 e 450°C na liga Ti-51% Ni.
- Determinar a influência da temperatura de envelhecimento sobre as temperaturas de transformação martensítica, as propriedades mecânicas e funcionais da liga Ti-51% Ni, correlacionado as mudanças observadas com a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ .
- Determinar a influência do tempo de envelhecimento sobre as temperaturas de transformação martensítica, as propriedades funcionais e mecânicas da liga Ti-51% Ni, correlacionado as mudanças observadas com a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ .

### 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

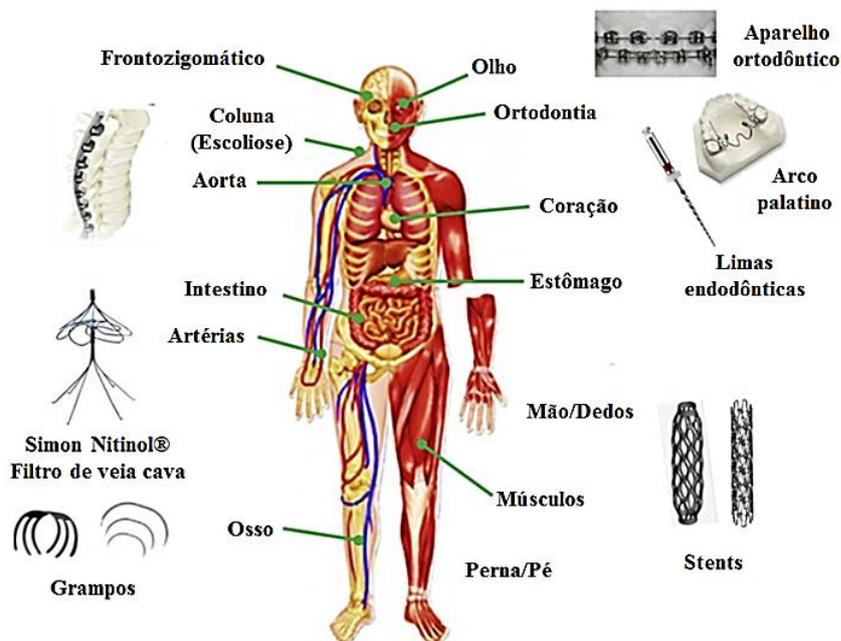
#### 3.1 - Ligas NiTi

As ligas com memória de forma (LMF) são materiais caracterizados por apresentarem os fenômenos efeito memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE), sendo ambos inexistentes nos metais e ligas metálicas convencionais. O EMF é uma propriedade única de certas ligas associada à transformação martensítica reversa, na qual o material, após ser deformado a baixa temperatura, recupera sua forma original mediante aquecimento acima de uma temperatura crítica, chamada temperatura de transformação reversa. A SE está associada à transformação martensítica da fase de alta temperatura, onde o material consegue recuperar grande quantidade de deformação não linear (até 18%) após a retirada da carga aplicada. Ambos os efeitos dependem da transformação martensítica, sendo a SE um caso particular de EMF (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

A literatura reporta que a primeira LMF foi descoberta por Arne Ölander, em 1932, e o termo “memória de forma” foi relatado por Vernon em 1941. Em 1951, Chang e Read encontraram o EMF em uma liga Au-47,5%at. Cd, sem, contudo, atrair a atenção da sociedade científica. No caso das ligas NiTi, o EMF foi encontrado primeiramente por BUEHLER *et al.* (1963) para uma liga NiTi equiatômica, no *Naval Ordnance Laboratory* (NOL). As ligas NiTi são também conhecidas por Nitinol, termo originado pela junção da composição química do material e seu local de descoberta (NiTi + NOL). Logo após sua descoberta, as ligas NiTi tornaram-se muito populares, e, atualmente, são as ligas com EMF de maior importância prática, com aplicações na área automotiva, aeroespacial, robótica e biomédica (JANI *et al.*, 2014; DELVILLE *et al.*, 2010; OTSUKA & REN, 2005; DUERIG *et al.*, 1999).

No campo da biomedicina, as ligas NiTi possuem ampla aplicação devido à sua ótima resistência à corrosão, excelente comportamento mecânico e boa biocompatibilidade. Estas ligas são utilizadas na produção de dispositivos médicos na área de cardiologia, neurologia, radiologia, ortopedia, ortodontia, entre outros; sendo, atualmente, os *stents* endovasculares sua principal aplicação. Os *stents* também têm sido utilizados em tratamentos gastrointestinais, renais, biliares e de aneurismas. (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2012; CHUN *et al.*, 2010; ROBERTSON & RITCHIE, 2007; BOGDANSKI *et al.*, 2002;

RONDELLI, 1996). A Figura 3.1 apresenta as aplicações existentes e potenciais para as ligas NiTi no campo biomédico.



**Figura 3.1** - Aplicações existentes e potenciais das ligas NiTi no campo da biomedicina (Traduzida de JANI *et al.*, 2014).

A produção e o processamento de ligas NiTi são desafiadores, uma vez que estas ligas são extremamente reativas devido ao elevado teor de titânio. Assim, processos que envolvam elevadas temperaturas (por exemplo, fusão e lingotamento) podem resultar em contaminação e propriedades funcionais não satisfatórias (FRENZEL *et al.*, 2010; MENTZ *et al.*, 2008; WU, 2001).

Apesar disso, os métodos mais comuns para a produção destas ligas envolvem a fusão do material. Nesta categoria, a literatura descreve os processos de fusão por indução a vácuo (VIM) e de fusão a arco sob vácuo (VAM), sendo ambos utilizados comercialmente. O vácuo é necessário devido à alta reatividade do Ti com o oxigênio, sendo o uso de atmosfera inerte com argônio também possível (JIAO *et al.*, 2010; FRENZEL *et al.*, 2004; SUZUKI, 1998).

Outro método existente é a metalurgia do pó, uma técnica promissora na produção de materiais intermetálicos (DONG *et al.*, 2010; JIAO *et al.*, 2010). As reações envolvidas neste processo são bastante exotérmicas e o calor gerado pode se propagar através dos

reagentes, favorecendo a continuidade destas reações por todo o material. Este processo, em especial, é chamado *Self-propagating High-temperature Synthesis* (SHS). O processo SHS torna possível a produção de ligas NiTi com elevada pureza (dependendo da pureza dos pós utilizados) e porosidade controlada. Ainda que o processo apresente bons resultados, sua aplicação é ainda limitada à fabricação de amostras em escala laboratorial (NOVÁK *et al*, 2016; BASSANI *et al.*, 2014).

Além destes métodos, as ligas NiTi podem ser obtidas por meio da técnica de eletro-desoxidação, que consiste na remoção do oxigênio presente em óxidos metálicos por meios eletroquímicos, com a formação do metal no cátodo (JIAO *et al.*, 2010; JACKSON *et al.*, 2008). Recentemente, o processo SLM (Selective Laser Melting) tem ganhado atenção significativa para a manufatura de peças de NiTi (SAEDI *et al.*, 2016).

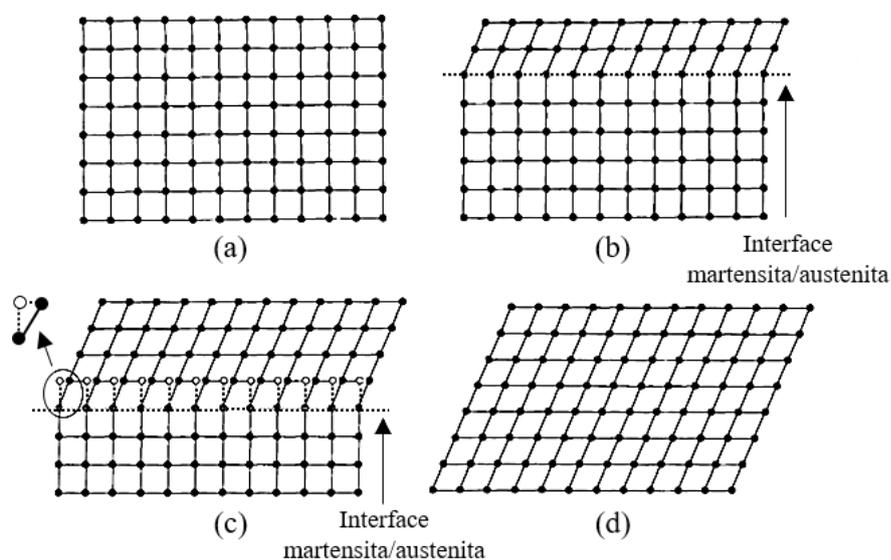
O processamento mecânico dos lingotes de NiTi pode ser realizado mediante forjamento, laminação ou extrusão a quente. A maioria dos processos de deformação a frio pode ser aplicada, contudo, a alta capacidade de encruamento do material torna o recozimento necessário. A trefilação é normalmente utilizada para produção de fios com dimensões que atingem 0,05mm de diâmetro. Por fim, após o processamento mecânico, a liga deve passar pelo tratamento termomecânico denominado *shape setting*, no qual a forma desejada do material é memorizada (FERNANDES, 2003; SUZUKI, 1998).

### **3.2 - Transformação martensítica**

O EMF e a SE se relacionam intimamente com a transformação martensítica (TM), tornando a compreensão desse tipo de transformação fundamental. Por definição, a TM é uma transformação de fase no estado sólido que ocorre de maneira virtualmente adifusional, através do deslocamento coordenado e simultâneo dos átomos, produzindo predominantemente distorção da rede cristalina. Normalmente, a austenita (fase de alta temperatura) tem estrutura cúbica e a martensita (fase de baixa temperatura) possui menor simetria. O aumento de temperatura pode tornar a martensita instável, causando a transformação reversa (TR) (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

Em termos cristalográficos, a TM é frequentemente descrita por meio de dois fenômenos: a deformação de Bain e a deformação invariante de rede. A deformação de Bain consiste

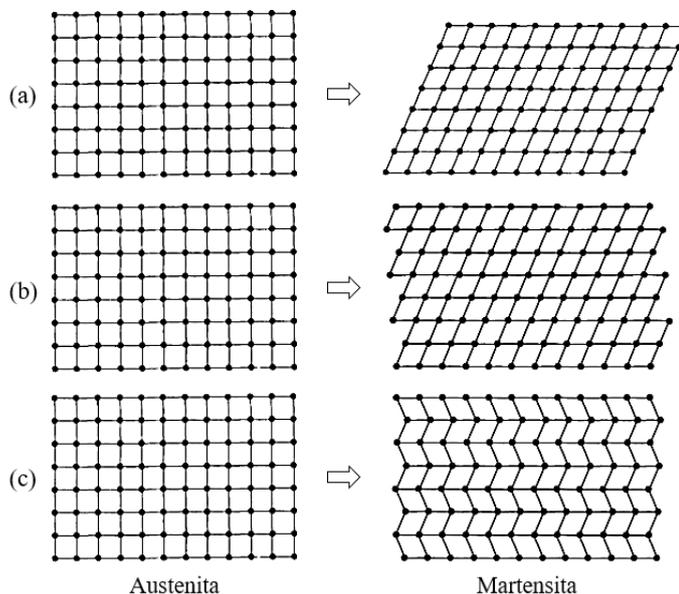
em todos os movimentos atômicos necessários para produzir uma nova estrutura a partir da anterior, como mostrado esquematicamente na Figura 3.2. Pelo fato da TM estar associada à mudança de forma, como mostrado na Figura 3.3 (a), a formação da martensita gera um campo de deformação ao seu redor. Por ser uma transformação caracterizada por nucleação e crescimento, estes processos desenvolvem-se de maneira a reduzir a deformação na rede causada pela martensita, o que é possível através da deformação invariável de rede. Existem dois mecanismos de deformação invariável de rede: escorregamento e maclação, como mostrados nas Figuras 3.3 (b) e (c), respectivamente. Assim, a deformação invariante de rede consiste em acomodar a deformação causada pela formação da martensita sem alteração da sua forma final (OTSUKA & WAYMAN, 1998; WAYMAN & DUERIG, 1990).



**Figura 3.2** - Esquema bidimensional para a deformação de Bain: (a) estrutura completamente austenítica; (b) formação de uma variante de martensita e presença da interface austenita/martensita ou plano de hábito; (c) crescimento da variante de martensita; (d) estrutura completamente martensítica (Adaptado de WAYMAN & DUERIG, 1990).

O escorregamento é um processo permanente, sendo um mecanismo comum de acomodação em várias martensitas. O mecanismo de maclação não é capaz de acomodar mudanças de volume, mas consegue acomodar mudanças de forma de maneira reversível, pois não envolve a quebra de ligações como o escorregamento. Assim, para o EMF ocorrer em grande extensão é necessário que a maclação seja o mecanismo de

acomodação predominante. No caso das ligas NiTi isto é possível pelo fato da TM envolver uma mudança de volume muito pequena (WAYMAN & DUERIG, 1990).

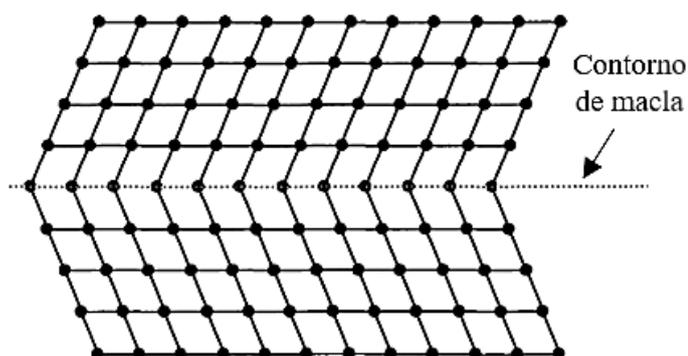


**Figura 3.3** - Esquema das deformações invariantes de rede existentes para a ocorrência da TM: (a) mudança de forma devido a TM; (b) acomodação de deformação mediante escorregamento e (c) acomodação de deformação mediante maclação (Adaptado de WAYMAN & DUERIG, 1990).

No mecanismo de acomodação por maclação são criadas regiões com configurações energeticamente equivalentes, porém com orientações cristalográficas distintas. Estas regiões são chamadas variantes de martensita, e consistem em rotações e/ou imagens especulares umas das outras. A interface entre as variantes de martensita, denominada contorno de macla (Figura 3.4), caracteriza-se por apresentar energia relativamente baixa e coerência atômica, podendo se mover com relativa facilidade pela aplicação de tensão. A análise cristalográfica mostra que os contornos entre placas de martensita também se comportam como contornos de maclas, ou seja, as próprias placas individuais de martensita são maclas em relação às placas adjacentes. Assim, o termo contornos de macla refere-se geralmente aos contornos entre as placas de martensita e aos contornos dentro das placas (WAYMAN & DUERIG, 1990).

As variantes de martensita são criadas de modo a minimizar a energia de deformação da rede causada pela TM, uma vez que apenas a maclação não é capaz de aliviar toda a deformação provocada. Assim, a deformação da rede é minimizada por meio da

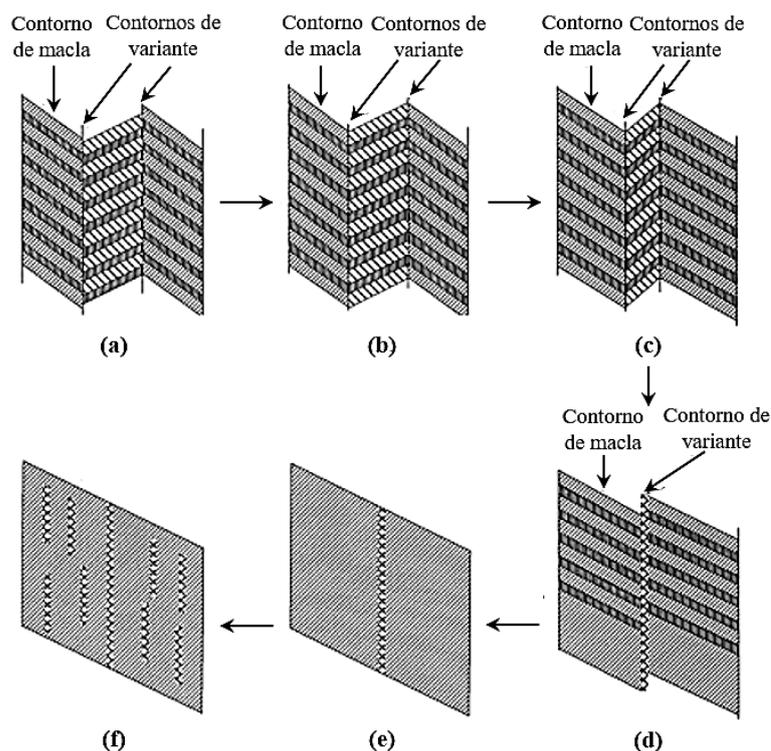
combinação destas variantes de martensita, o que é conhecido como auto-acomodação da martensita. Essa auto-acomodação deve ser elástica ou o menos plástica possível. A região que delimita duas variantes de martensita adjacentes é chamado contorno de variante. Embora a TM possa originar até 24 variantes de martensita, o processo de auto-acomodação da martensita pode ser obtido por meio de apenas duas ou quatro destas variantes (WAYMAN & DUERIG, 1990; OTSUKA & WAYMAN, 1998).



**Figura 3.4** - Representação esquemática de um contorno de macla delimitando duas variantes de martensita (Adaptado de WAYMAN & DUERIG, 1990).

Os contornos de variantes podem se movimentar quando a estrutura martensítica é submetida à aplicação de tensão. Nesse caso, variantes de martensita favoravelmente orientadas em relação à direção da tensão aplicada crescem em detrimento das demais, processo denominado reorientação da martensita. Simultaneamente, no interior da variante com orientação favorável, ocorre a movimentação dos contornos de macla, processo conhecido como demaclação (WAYMAN & DUERIG, 1990). A Figura 3.5 esquematiza os processos de reorientação e demaclação da martensita.

Sob aspectos termodinâmicos, a força motriz para a ocorrência da TM é a diferença de entropia entre as fases austenita e martensita. A austenita tem entropia vibracional mais alta, contribuindo significativamente para a entropia do sistema, ao passo que a martensita tem entropia vibracional mais baixa. Assim, a TM é a transformação de um estado de alta entropia (austenita) para um estado de baixa entropia (martensita) em uma faixa de temperatura usualmente não muito alta, sendo o estado de baixa entropia favorecido a baixas temperaturas e o estado de alta entropia favorecido a altas temperaturas (OTSUKA & REN, 1999).



**Figura 3.5** - Representação esquemática da reconfiguração de maclas da martensita sob aplicação de tensão: (a) estado não deformado, (b) acomodação de maclas e formação de maclas compostas, (c) reorientação da martensita, (d) reorientação adicional e demaclação da martensita, (e) processo de demaclação, e (f) geração de deslocações pela deformação adicional (Adaptado de LIU *et al.*, 1999).

As transformações martensíticas (TMs) podem ser classificadas em duas categorias: termoelásticas e não-termoelásticas. Uma TM termoelástica caracteriza-se por apresentar força motriz de transformação muito pequena e boa mobilidade da interface austenita/martensita, tanto no resfriamento quanto no aquecimento; e por ser cristalograficamente reversível, ou seja, a martensita é revertida em austenita com sua orientação original. Uma TM não termoelástica é caracterizada por elevada força motriz de transformação e interface austenita/martensita imóvel; e a transformação reversa ocorre pela renucleação da austenita. Sabe-se que o EMF e a SE são geralmente características de TM termoelásticas (OTSUKA & REN, 2005; OTSUKA & SHIMIZU, 1970; KESSLER & PITSCH, 1967;)

Em geral, a variação de energia livre associada à transformação martensítica ( $\Delta G^{A \rightarrow M}$ ) pode ser representada segundo a equação 3.1:

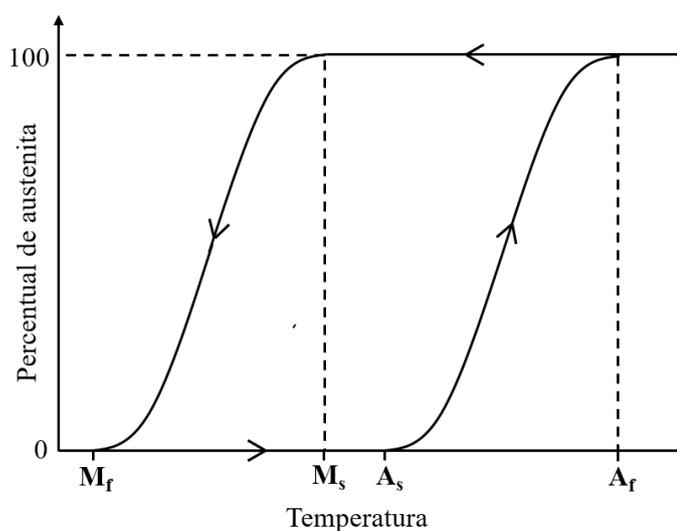
$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta G_Q^{A \rightarrow M} + \Delta G_{NQ}^{A \rightarrow M} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

sendo  $\Delta G_Q^{A \rightarrow M}$  a variação de energia livre química por unidade de volume associada à transformação da austenita em martensita, e  $\Delta G_{NQ}^{A \rightarrow M}$  a variação de energia livre não química que se opõe à transformação, seja deformação elástica armazenada e/ou energia de superfície.

Como a interface martensita-austenita tem natureza semi-coerente, a energia de superfície deve ser pequena, de modo que o termo  $\Delta G_{NQ}^{A \rightarrow M}$  consistiria majoritariamente pela energia de deformação elástica. A energia de deformação elástica por unidade de volume de martensita varia com sua morfologia (razão comprimento/espessura), sendo que, durante o equilíbrio termoelástico, a placa de martensita continua a aumentar sua razão comprimento/espessura até que os termos  $\Delta G_Q^{A \rightarrow M}$  e  $\Delta G_{NQ}^{A \rightarrow M}$  se igualem. Assim, uma placa de martensita com comprimento constante pode aumentar ou diminuir de espessura quando a temperatura de transformação é abaixada ou elevada, respectivamente. Esta é a origem do termo “transformação termoelástica” (WAYMAN & BHADSHIA, 1996).

Segundo OTSUKA & WAYMAN (1998), a maioria das TM apresentam valores elevados para os termos  $\Delta G_Q^{A \rightarrow M} + \Delta G_{NQ}^{A \rightarrow M}$ . Por causa disso, existe a necessidade de um super-resfriamento da austenita para a nucleação da martensita, como também de um superaquecimento da martensita para a TR. Além disso, isto explica porque a transformação martensítica ocorre em uma faixa de temperatura, entre a temperatura inicial ( $M_s$ ) e a temperatura final ( $M_f$ ) de transformação martensítica, visto que a energia elástica ao redor da martensita dificulta o seu crescimento, sendo necessária a redução de temperatura para o prosseguimento da TM.

Como dito anteriormente, a TM ocorre em uma faixa de temperatura, assim como visto para a TR Na Figura 3.6 são mostradas as temperaturas de início e fim da TM durante o resfriamento,  $M_s$  e  $M_f$  respectivamente, e as temperaturas de início e fim da TR durante o aquecimento,  $A_s$  e  $A_f$  respectivamente. Percebe-se que existe uma histerese térmica entre TM e TR, associada ao atrito gerado pelo movimento dos contornos de macla e de variantes, e pode ser interpretada como a energia dissipada pelo sistema durante o ciclo de TM e TR. A magnitude dessa histerese varia de acordo com a liga, mas valores de 20 a 40 °C são muito comuns em LMF (WAYMAN & DUERIG, 1990).



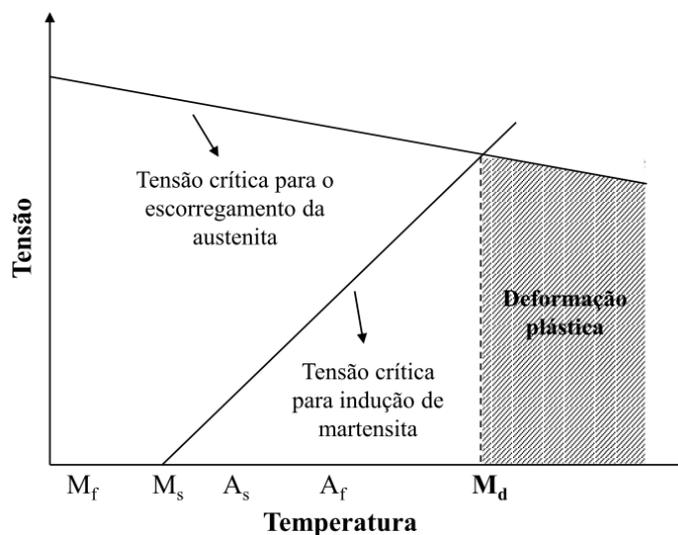
**Figura 3.6** - Temperaturas de início e fim da transformação martensítica e da transformação reversa.

Como a TM envolve um mecanismo de cisalhamento, esta transformação é assistida pela aplicação de tensão, de modo que martensita pode ser obtida mesmo em temperaturas acima de  $M_s$  (ou  $A_f$ ). Este fenômeno é chamado martensita induzida por tensão (MIT). Para um estado de tensão uniaxial, o efeito da tensão na TM pode ser avaliado através da relação termodinâmica de Clausius-Clapeyron (Eq. 3.2):

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon T} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde  $\sigma$  é a tensão uniaxial,  $T$  é a temperatura,  $\varepsilon$  é a deformação causada pela transformação,  $\Delta S$  é a variação de entropia da TM por unidade de volume, e  $\Delta H$  é a variação de entalpia da TM por unidade de volume (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

A relação de Clausius-Clapeyron indica que quanto maior a temperatura, maior a tensão necessária para a formação de MIT, pois altas temperaturas estabilizam a austenita. Entretanto, existe uma temperatura, denominada  $M_d$ , em que a tensão necessária para a formação de MIT é igual ao limite de escoamento da austenita (Figura 3.7). Assim, para temperaturas superiores a  $M_d$ , não é possível a formação de MIT, uma vez que a deformação plástica da austenita é iniciada. O intervalo para a formação de MIT é, portanto, entre  $M_s$  e  $M_d$  (WAYMAN & DUERIG, 1990).



**Figura 3.7** - Tensões críticas para escorregamento da austenita e indução de martensita em função da temperatura (Adaptada de SANTOS, 2013).

### 3.3 - Efeito memória de forma e superelasticidade

Uma vez entendido a TM e suas particularidades, o EMF e SE podem ser compreendidos com maior facilidade. Segundo visto na seção anterior, a TM possui temperaturas características, como  $M_f$ ,  $M_s$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  e  $M_d$ , que determinam o comportamento mecânico de uma LMF. Segundo MELTON & MERCIER (1979) e MIYAZAKI *et al.*, (1981), quatro regimes de temperatura podem ser distinguidos para uma LMF, em função da sua temperatura de deformação ( $T_d$ ):

(1)  $T_d < M_f$  : Neste caso, a quantidade variável de deformação inicial resulta de uma combinação dos processos de reorientação e demacção da martensita, ambos devido à tensão aplicada. Nesta faixa de temperatura, a tensão de fluxo diminui com o aumento da temperatura, porque a deformação procede do movimento dos contornos de variante e de macla, sendo ambos os processos termicamente ativados. Nestas condições, a liga apresenta a chamada quasiplasticidade, caracterizada por uma grande deformação residual proveniente dos processos de reorientação e demacção da martensita, sem a formação de MIT.

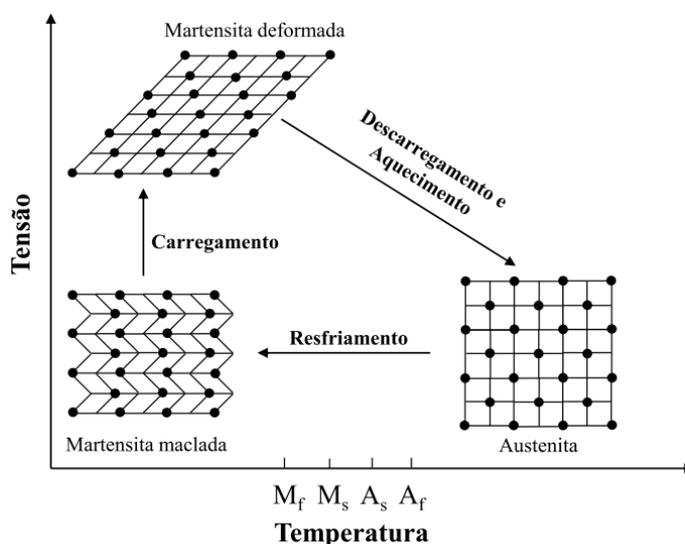
(2)  $M_s < T_d < A_f$  : Haverá a formação de MIT no carregamento, que permanecerá estável mesmo com a retirada da tensão. Verifica-se um pico de tensão no ponto de escoamento, onde começaria a formação de MIT. Para uma temperatura de trabalho entre  $M_f$  e  $M_s$ , os

processos serão uma mistura dos casos (1) e (2).

(3)  $A_f < T_d < M_d$  : Neste intervalo de temperatura, a MIT no ciclo de carregamento é instável na ausência de tensão e, conseqüentemente, é revertida em austenita na descarga. Este comportamento caracteriza a chamada SE.

(4)  $T_d > M_d$  : Como dito anteriormente, a deformação plástica precede a formação de MIT, uma vez que a tensão crítica requerida para induzir a TM é superior à tensão crítica para ocorrência da deformação plástica pelo movimento de deslocções. A deformação plástica é responsável pela presença da deformação residual após a descarga, o que aumenta para maiores temperaturas.

O EMF ocorre quando o material é deformado em temperaturas abaixo de  $A_s$  e recupera sua forma original em virtude da TR, ao ser aquecido acima de  $A_f$  (Figura 3.8) Assim, o EMF requer que a estrutura martensítica seja estável na  $T_d$ . Para uma recuperação completa da forma original, a deformação inicial não deve ultrapassar um valor crítico, sendo, aproximadamente, de 6%. (OTSUKA & WAYMAN, 1998; MELTON & MERCIER, 1979).



**Figura 3.8** - Representação esquemática do EMF.

Para  $T_d < A_s$ , a martensita pode ser facilmente deformada pelos mecanismos de reorientação e demaclação. A deformação da martensita deve-se à mudança da quantidade de cada variante de martensita (reorientação) como também da demaclação das variantes

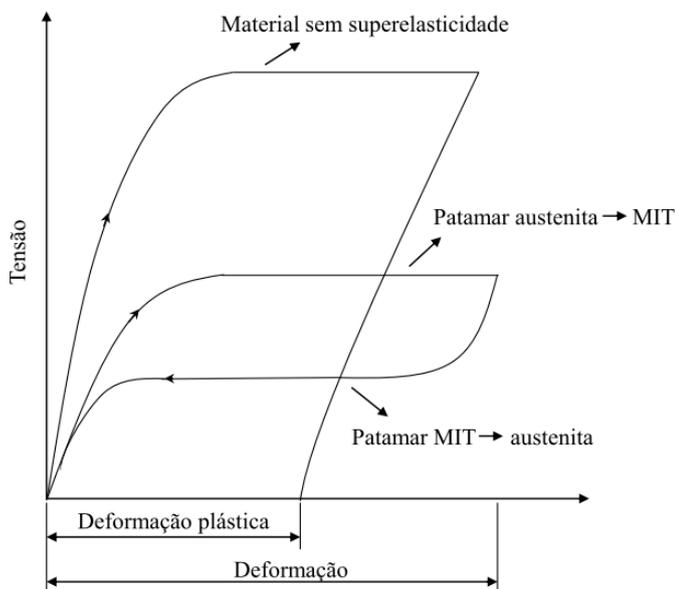
mais favorecidas. Após a deformação, caso o material seja aquecido acima de  $A_f$ , a martensita transforma-se em austenita (TR) e recupera sua forma original, pois todas as variantes de martensita formadas vieram de um mesmo cristal de austenita. Recuperada a forma original, ao resfriar-se o material, a austenita voltará a ser martensita (TM), contudo, neste caso, não haverá mudança de forma, devido ao mecanismo de autoacomodação, que minimiza a deformação causada pela TM (TSUCHIYA, 2011).

A SE ocorre quando o material é deformado em temperaturas entre  $A_f$  e  $M_d$ , pois nesta faixa, a MIT é estável sob a aplicação de tensão, porém instável com a retirada da tensão. Neste caso, a variante de MIT formada será aquela cuja deformação é máxima na direção da tensão aplicada, desaparecendo após a retirada da tensão. A Figura 3.9 exemplifica curvas tensão-deformação de um material com e outro sem a SE. Para o material com SE, o patamar superior da curva corresponde à formação da MIT, enquanto o patamar inferior representa a reversão da MIT em austenita quando a carga é retirada. Percebe-se que a deformação do material com SE é completamente recuperada após a descarga, ou seja, o material volta à sua forma original, de modo que a SE é um caso particular do EMF. Em termos práticos, diz-se que um material é superelástico quando este comportamento ocorre em temperatura ambiente, ou seja,  $A_f$  está abaixo da temperatura ambiente (ARRUDA, 2013; TSUCHIYA, 2011; WAYMAN & DUERIG, 1990).

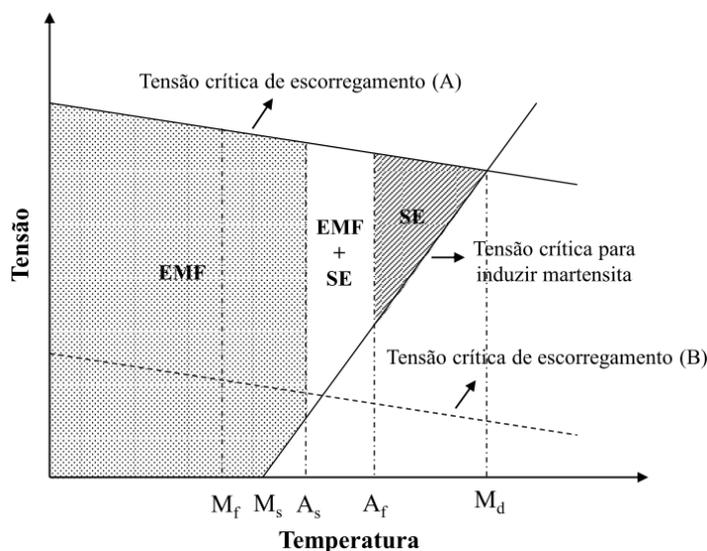
As deformações pseudoelásticas podem chegar a deformações reversíveis de até 10% em certas ligas, sendo 8% um valor típico para as ligas NiTi. Comparando-se estes valores com a deformação elástica típica dos materiais convencionais de engenharia, percebe-se que a SE é um fenômeno excêntrico presente nas LMF (WAYMAN & DUERIG, 1990).

Resumindo, o EMF ocorre para  $T_d$  abaixo de  $A_s$ , com a recuperação de sua forma original mediante aquecimento acima de  $A_f$ . Com relação à SE, a  $T_d$  precisa estar entre  $A_f$  e  $M_d$ , pois nesta região a MIT é instável após a retirada da tensão. Contudo, para a faixa de temperatura entre  $A_s$  e  $A_f$ , ambos os efeitos ocorrem de maneira parcial, como mostrado na Figura 3.10. Nesta figura, a linha com inclinação positiva representa a tensão crítica para a indução de martensita, referente à relação de Clausius-Clapeyron. As linhas com inclinação negativa representam a tensão crítica para deformação plástica de um material com maior resistência mecânica (linha A) e outro com menor resistência (linha B). Desde que a deformação plástica não pode ser recuperada mediante o aquecimento (EMF) ou a

retirada de tensão (SE), o nível de tensão aplicado deve ser inferior à tensão crítica para deformação plástica. Portanto, são condições essenciais para a ocorrência do EMF e a SE a reversibilidade cristalográfica da TM e a ausência de deformação plástica (OTSUKA & WAYMAN, 1998).



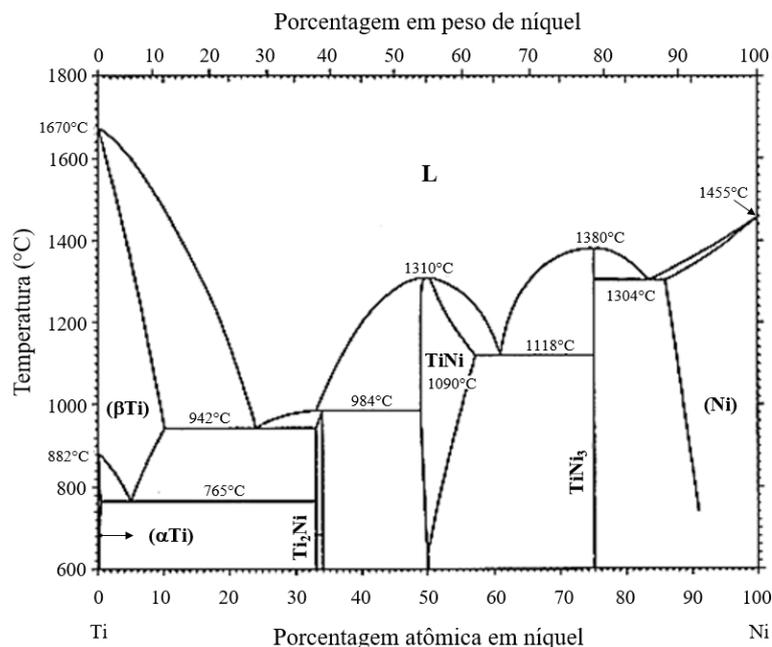
**Figura 3.9** - Comportamento mecânico apresentado por materiais com e sem a presença de superelasticidade (Adaptado de WAYMAN & DUERIG, 1990).



**Figura 3.10** - Diagrama esquemático representando as regiões de EMF e SE em função da tensão e temperatura: (A) representa um material com maior resistência à deformação plástica, e (B) um material com menor resistência à deformação plástica (Adaptado de OTSUKA & WAYMAN, 1998).

### 3.4 - Sistema NiTi

O diagrama de fases NiTi foi estabelecido de maneira consensual após o estudo de diversos pesquisadores, uma vez que foi alvo de controvérsias por 30 anos. Segundo OTSUKA & REN (2005), o diagrama de fases NiTi mais confiável na atualidade é o publicado por MASSALSKI *et al.* (1990), cujo diagrama é mostrado na Figura 3.11.

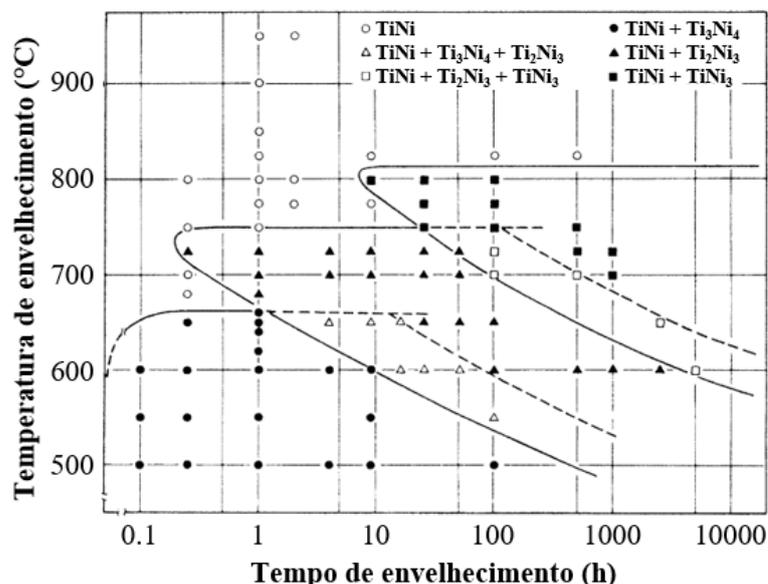


**Figura 3.11** - Diagrama de fases do sistema NiTi (Adaptado de MASSALSKI *et al.*, 1990).

Ligas NiTi com teores de níquel acima de 50.5% *at.*\* sofrem decomposição lenta durante seu resfriamento a partir de altas temperaturas ou mediante envelhecimento em temperaturas abaixo de 700 °C após terem sido solubilizadas (SABURI, 1998). A Figura 3.12 apresenta o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) de uma liga com 52% de Ni envelhecida após sua solubilização à 1000 °C.

NISHIDA *et al.* (1986) descobriram que as fases  $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$  e  $TiNi_3$  são formadas em função do tempo e da temperatura de envelhecimento. Para tempos e temperaturas menores ocorre o aparecimento da fase  $Ti_3Ni_4$ , para valores de tempo e temperatura intermediários o  $Ti_2Ni_3$  é encontrado e para valores ainda maiores de tempo e temperatura ocorre a formação do  $TiNi_3$ .

\* Toda composição química apresentada a partir deste momento sem unidade está em percentual atômico.



**Figura 3.12** - Diagrama TTT para um liga NiTi com 52% de Ni (Adaptada de NISHIDA *et al*, 1986).

Como visto na Figura 3.12, existem três faixas de temperatura na qual a sequência de decomposição é única:

1) Envelhecimento em temperaturas abaixo de 680 °C



2) Envelhecimento em temperaturas entre 680 °C e 750 °C



3) Envelhecimento em temperaturas entre 750 °C e 800 °C



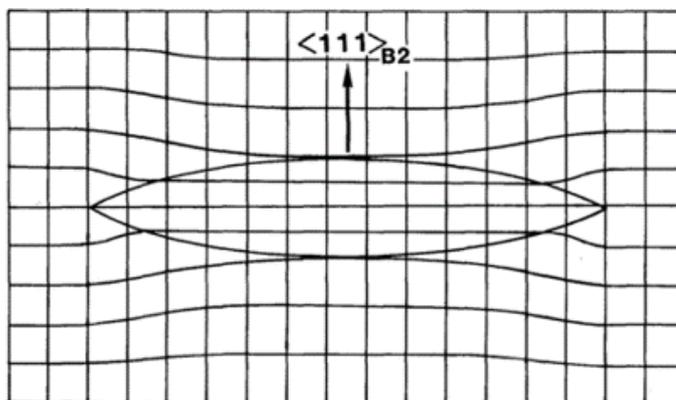
NISHIDA *et al.* (1986) observaram que em envelhecimentos mais longos a fase  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  preexistente é absorvida pela matriz, e o número e o tamanho das partículas da fase  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$  aumentam. Da mesma forma, envelhecimentos ainda mais longos causam a absorção pela matriz da fase  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$  preexistente, com um aumento no número e no tamanho das partículas da fase  $\text{TiNi}_3$ . Devido a este comportamento, confirmou-se que o  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  e o  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$  são fases metaestáveis, enquanto o  $\text{TiNi}_3$  é a fase de equilíbrio.

A fase TiNi, também chamada fase  $\beta$ , possui estrutura cristalina cúbica do tipo B2 (semelhante ao CsCl) com parâmetro de rede de 0,3015nm em temperatura ambiente

(PHILIP & BECK, 1957). Esta fase tem papel fundamental na transformação martensítica, e, portanto, no EMF apresentado pelas ligas NiTi (OTSUKA & REN, 2005).

A fase  $\text{TiNi}_3$  apresenta estrutura cristalina hexagonal do tipo  $\text{DO}_{24}$ , com parâmetros de rede  $a = 0.51010\text{nm}$ ,  $c = 0.83067\text{nm}$  e  $c/a = 1.6284$  (TAYLOR & FLOYD, 1950). O precipitado  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$  possui duas fases distintas em função da temperatura, sendo que uma fase é transformada na outra por meio de uma transformação martensítica. A fase de alta temperatura tem estrutura cristalina tetragonal, grupo espacial  $I4/mmm$ , com parâmetros de rede  $a = 0.3095\text{nm}$  e  $c = 1.3585\text{nm}$ , para temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . A fase de baixa temperatura possui estrutura cristalina ortorrômbica, grupo espacial  $Bbmm$ , com parâmetros de rede  $a = 0.4398\text{nm}$ ,  $b = 0.4370\text{nm}$  e  $c = 1.3544\text{nm}$ , para temperatura de  $25^\circ\text{C}$  (HARA *et al.*, 1997).

A fase  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  possui estrutura cristalina romboédrica, grupo espacial  $R3$ , com parâmetros de rede  $a = 0.670\text{nm}$  e  $\alpha = 113,8^\circ$  (TADAKI *et al.*, 1986; NISHIDA *et al.*, 1986; SABURI *et al.*, 1986). Sua estrutura deriva da estrutura B2 da fase TiNi por meio da substituição de átomos de Ti por átomos de Ni, de modo que, nos estágios iniciais de envelhecimento, estes precipitados são coerentes com a matriz B2, produzindo campos de deformação em suas proximidades (Figura 3.13). Os campos de deformação gerados influenciam diretamente no EMF das ligas NiTi. Além disso, a precipitação de  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  aumenta a resistência da matriz B2, melhorando sua recuperabilidade (KAINUMA *et al.*, 1986; SABURI *et al.*, 1982; MIYAZAKI *et al.*, 1982).

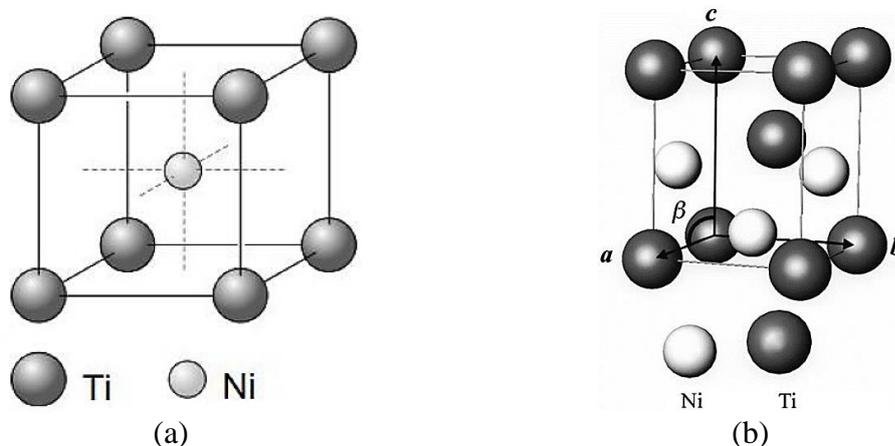


**Figura 3.13** - Representação esquemática da distorção na rede ocasionada pela precipitação de  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  (TADAKI *et al.*, 1986).

### 3.5 - Transformação martensítica em ligas NiTi

Nesta seção serão abordadas as particularidades da TM para as ligas NiTi, o que possibilita entender como os tratamentos termomecânicos afetam estas ligas. Nas ligas NiTi, a austenita corresponde à fase B2 descrita na seção anterior, enquanto a martensita pode existir de duas formas distintas, a martensita B19' e a fase R. Logo, o EMF nas ligas NiTi existe quando a martensita B19' ou a fase R são estáveis na temperatura de trabalho.

A martensita B19' possui estrutura cristalina monoclinica pertencente ao grupo espacial P21/m. Os parâmetros de rede para uma liga Ti-49,2%Ni são:  $a = 0,2898\text{nm}$ ,  $b = 0,4108\text{nm}$ ,  $c = 0,4646\text{nm}$  e  $\beta = 97,78^\circ$ , sendo dependentes da composição. A célula unitária da fase B19' tem um alongamento de 10% em relação à direção [223] da fase B2, de modo que a recuperação de forma é máxima nesta direção (KUDOH *et al.* 1985; OTSUKA & WAYMAN, 1998). As células unitárias da austenita B2 e da martensita B19' são mostradas na Figura 3.14.



**Figura 3.14** - Representação das células unitárias das fases: (a) austenita B2 e (b) martensita B19' (SANTOS, 2013; OTSUKA & REN, 2005).

A fase R possui estrutura cristalina trigonal, com parâmetros de rede  $a = 0,738\text{nm}$  e  $c = 0,532\text{nm}$ . A estrutura trigonal da fase R pertence ao grupo espacial P3 e possui alongamento de 0,94% em relação à direção [111] da fase B2. Este valor é uma ordem de grandeza menor que o alongamento apresentado pela martensita B19' (GOO & SINCLAIR, 1985; HARA *et al.*, 1997).

A TM em ligas NiTi aproximadamente equiatômicas depende do estado inicial do

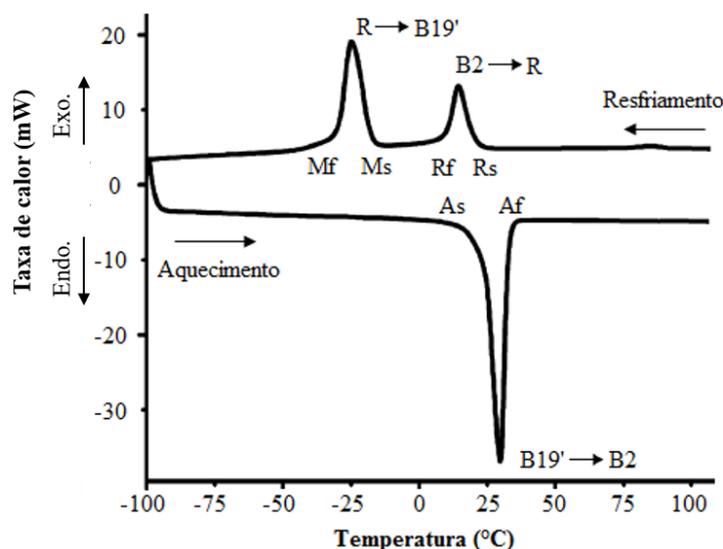
material. No caso de ligas no estado recozido, a TM envolve a transformação da fase B2 diretamente para a fase B19' ( $B2 \rightarrow B19'$ ). Em ligas submetidas à tratamentos termomecânicos, tratamento de envelhecimento ou que possuem em sua estrutura outros elementos de liga, a TM pode ocorrer em duas etapas:  $B2 \rightarrow R$  e  $R \rightarrow B19'$ , sendo a fase R um estado intermediário (OTSUKA & WAYMAN, 1998). Por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é possível determinar de que maneira a TM procede. A Figura 3.15 apresenta o caso onde a TM ocorre em duas etapas.

Na Figura 3.15 pode-se distinguir dois picos durante o resfriamento da liga NiTi envelhecida. O primeiro pico é referente à transformação completa da austenita na fase R ( $B2 \rightarrow R$ ), sendo  $R_s$  e  $R_f$  as temperaturas de início e fim de formação da fase R, respectivamente. O segundo pico corresponde à transformação da fase R em B19' ( $R \rightarrow B19'$ ), que ocorre numa condição de maior super-resfriamento. Durante o aquecimento é visto apenas um pico, que corresponde à transformação direta da fase B19' em austenita ( $B19' \rightarrow B2$ ). No caso de uma liga NiTi recozida, o comportamento esperado no resfriamento seria o mesmo do aquecimento, com apenas um pico.

A fase B19' é termodinamicamente mais estável que a fase R, contudo, sua formação está associada com elevadas deformações (da ordem de 10%), de modo que precipitados e subestruturas de deslocamentos dificultam a formação desta fase, pois atuam como obstáculos à sua nucleação. Como a fase R tem associada à sua formação deformações bem inferiores que a fase B19' (cerca de 1%), a presença de precipitados e deslocamentos têm influência muito menor na formação desta fase, sendo preferível sua nucleação em relação à fase B19'. Isto explica por que nas ligas NiTi envelhecidas ou tratadas termomecânicamente a TM ocorre em duas etapas. Para super-resfriamentos consideráveis ( $\Delta T = T - T_0$ ), a nucleação da fase B19' se torna preferencial, uma vez que a força motriz é proporcional ao super-resfriamento. Na relação anterior,  $T_0$  é a temperatura de equilíbrio entre B2 e B19' (CARROLL *et al.*, 2003).

Entretanto, SITEPU *et al.* (2002), por meio de experimentos envolvendo difração de nêutrons, demonstraram que nem sempre o primeiro pico está associado apenas a uma transformação de fase, a princípio,  $B2 \rightarrow R$ . Os resultados mostraram que em alguns casos o primeiro pico pode também estar associado à transformação  $B2 \rightarrow B19'$ , ou seja,

pode existir a formação concomitante das fases R e B19'.



**Figura 3.15** - Curva DSC para uma liga Ti-51,2% Ni envelhecida a 500 °C por 1 hora (Adaptado de FAN *et al.*, 2006).

### 3.6 - Tratamentos térmicos e termomecânicos nas ligas NiTi

Como descrito anteriormente, para que um material apresente EMF e SE de maneira satisfatória, a tensão crítica para deformação plástica precisa ser elevada, de modo a evitar a deformação por deslizamento de deslocações. Os tratamentos térmicos e termomecânicos são métodos eficazes para o aumento da tensão crítica para deformação plástica, e, portanto, melhoram o EMF e a SE. Os tratamentos térmicos influenciam a TM mediante a precipitação de fases metaestáveis, que alteram a composição química da matriz e induzem campos de tensão na rede cristalina. Os tratamentos termomecânicos envolvem a deformação da liga com o intuito de criar uma subestrutura de deslocações na austenita, com consequente aumento na resistência à deformação plástica. (ABOUTALEBI *et al.*, 2015; KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2002).

Ligas NiTi com teor de níquel entre 50-50,5% são insensíveis a tratamentos térmicos, pois não apresentam precipitação de  $Ti_3Ni_4$ . Entretanto, tais ligas são sensíveis a tratamentos termomecânicos, por exemplo, recozimento abaixo de 500°C após trabalho a frio, o que permite o alívio de tensões sem destruir a subestrutura de deslocações gerada (SABURI, 1998).

Ligas com teores de níquel superiores a 50,5% podem ser tratadas térmica e termomecanicamente, por meio de envelhecimento após trabalho a frio. Nestas ligas, o tratamento térmico de envelhecimento é um dos métodos mais eficazes para controlar as temperaturas de TM e aumentar a resistência mecânica, devido a precipitação das fases  $Ti_3Ni_4$ ,  $Ti_2Ni_3$  e  $TiNi_3$ . O processo de precipitação e as propriedades de memória de forma do material após envelhecido dependem da temperatura e tempo de envelhecimento, da taxa de resfriamento e da composição química da liga (TURABI *et al.*, 2015; KARACA *et al.*, 2013; MOTEMANI *et al.*, 2009).

### 3.7 - Tratamento térmico de envelhecimento nas ligas NiTi

#### 3.7.1 - Influência nas etapas da transformação martensítica

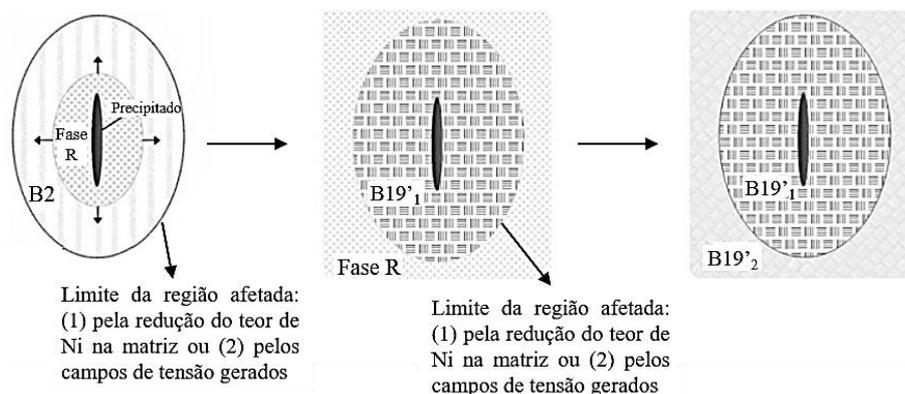
Foi visto anteriormente que a TM em ligas NiTi pode ocorrer mediante uma ou duas etapas, dependendo da condição da liga. No caso de uma liga envelhecida, esperar-se-ia uma curva DSC com dois picos no resfriamento, devido à presença de precipitados na matriz. Contudo, ligas NiTi ricas em Ni e envelhecidas podem apresentar na curva DSC dois, três ou até quatro picos durante seu resfriamento, sendo este comportamento amplamente divulgado na literatura. (CHIANG *et al.*, 2008; CHROBAK & STROZ, 2005; BATAILLARD *et al.*, 1998; MORAWIEC *et al.*, 1997).

A literatura apresenta diversas teorias para explicar a existência de três ou mais picos nas curvas DSC de ligas NiTi envelhecidas. Estas teorias baseiam-se em mecanismos distintos, sendo os principais associados a:

1) *Campos de tensão ao redor dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$* : Baseia-se na formação de campos de tensão ao redor dos precipitados metaestáveis de  $Ti_3Ni_4$ , como mostrado na Figura 3.16. O primeiro pico corresponderia à transformação  $B2 \rightarrow R$ , sendo a fase R nucleada na interface matriz/precipitado e seu crescimento em direção à matriz. O segundo e terceiro pico corresponderiam à transformação  $R \rightarrow B19'$ , contudo em locais distintos. O segundo pico estaria associado à transformação  $R \rightarrow B19'$  nas regiões afetadas pelos campos de tensão, ou seja, nas proximidades dos precipitados. O terceiro pico corresponderia à mesma transformação nas regiões da matriz não afetadas pelos campos de tensão. Assim, regiões afetadas pelos campos de tensão favoreceriam a

transformação  $R \rightarrow B19'$  (BATAILLARD *et al.*, 1998).

2) *Perfil de concentração de Ni entre precipitados ricos em Ni*: A evolução apresentada nas curvas DSC pode ser explicada pela combinação de: (a) diminuição do teor de Ni da matriz em regiões de precipitação e (b) a preferência de nucleação da fase R em detrimento da fase B19' (Figura 3.16). Em ligas NiTi ricas em Ni, as temperaturas de transformação ( $R_s$ ,  $R_f$ ,  $M_s$  e  $M_f$ ) diminuem com o aumento do teor de Ni. O processo de precipitação causaria uma heterogeneidade no teor de Ni da matriz, que teria menores teores nas regiões próximas aos precipitados. Assim, as temperaturas de transformação seriam aumentadas nestas regiões, favorecendo a formação da martensita. Como dito acima, pelo fato da fase R ter maior facilidade de nucleação, o primeiro pico corresponderia à transformação  $B2 \rightarrow R$ , enquanto os outros dois picos estariam relacionados à transformação  $R \rightarrow B19'$ . O segundo pico corresponderia à transformação  $R \rightarrow B19'$  nas regiões próximas aos precipitados, onde as temperaturas de transformação seriam maiores. O terceiro pico corresponderia à mesma transformação nas regiões mais ricas em Ni, ou seja, nas regiões mais afastadas dos precipitados. Percebe-se que as explicações 1 e 2 baseiam-se em heterogeneidades de pequena escala causadas pela precipitação (KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2002).



**Figura 3.16** - Esquema dos mecanismos 1 e 2, baseados em heterogeneidades de pequena escala causada pela precipitação (Adaptada de CARROLL *et al.*, 2003).

3) *Precipitação heterogênea de partículas*: A precipitação heterogênea de  $Ti_3Ni_4$  nas proximidades dos contornos de grão pode explicar a existência dos três picos observados nas curvas DSC. Neste caso, o primeiro pico corresponderia à transformação  $B2 \rightarrow R + B19'$  nas regiões contendo os precipitados de  $Ti_3Ni_4$ . O segundo pico seria a

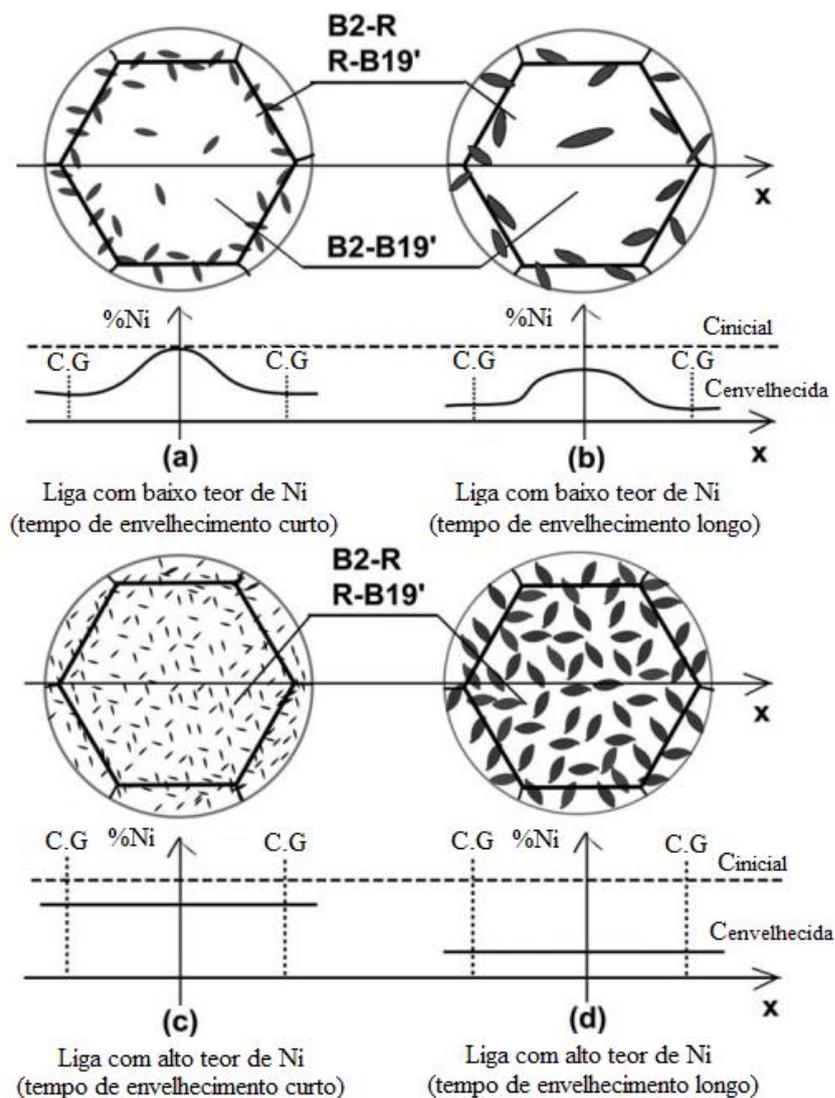
transformação da fase R destas regiões em B19' ( $R \rightarrow B19'$ ). O terceiro pico corresponderia à transformação direta de B2 em B19' ( $B2 \rightarrow B19'$ ) nas regiões livres de precipitação, ou seja, no interior dos grãos (MICHUTTA *et al.*, 2006; DLOUHY *et al.*, 2003).

4) *Grau de supersaturação de Ni na matriz*: FAN *et al.* (2004) avaliaram o envelhecimento de monocristais e policristais de NiTi com alto (51,5%) e baixo (50,6%) teor de Ni, e obtiveram os seguinte resultados:

- No caso dos monocristais, todos apresentaram dois picos nas curvas DSC, independentemente do teor de Ni. Isso contraria os mecanismos (1) e (2) propostos anteriormente, pois segundo eles, a precipitação de  $Ti_3Ni_4$  nos monocristais deveria causar a presença de três picos nas curvas DSC. Portanto, os autores sugeriram que os mecanismos (1) e (2), baseados em heterogeneidades de pequena escala causadas pela precipitação, não explicam o comportamento da TM em três etapas.

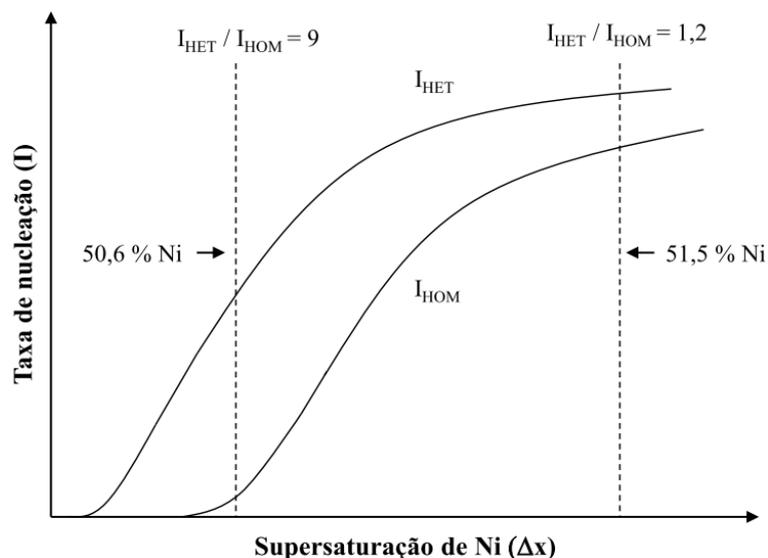
- No caso dos policristais, as curvas DSC tiveram comportamentos distintos, apresentando três picos para os policristais com menor teor de Ni e dois picos para os policristais com maior teor de Ni. Isto indica que a presença dos contornos de grão é responsável pela existência de três picos nas curvas DSC, contudo não é uma condição suficiente. Assim, os autores propuseram que existe uma competição entre a precipitação heterogênea de  $Ti_3Ni_4$  nos contornos de grão e a tendência de precipitação homogênea quando a supersaturação de Ni na matriz é elevada (Figura 3.17). Caso a precipitação heterogênea prevaleça, a curva DSC apresentará três picos, caso contrário, apenas dois.

O entendimento deste mecanismo pode ser obtido por meio da teoria cinética de transformações de fases. Quanto maior a supersaturação de Ni na matriz, maior é a variação de energia livre associada à precipitação de  $Ti_3Ni_4$ , o que leva a uma menor energia de ativação para a nucleação destes precipitados. Analisando a razão entre a taxa de nucleação heterogênea e a taxa de nucleação homogênea percebe-se que a razão diminui com o aumento da supersaturação de Ni na matriz (Figura 3.18). Isso implica que em uma matriz supersaturada de Ni o efeito dos contornos de grão como locais preferenciais de nucleação é reduzido, favorecendo a nucleação homogênea (OTSUKA & REN, 2005).



**Figura 3.17** - Modelo unificado proposto para explicar a evolução microestrutural de ligas NiTi com baixa (a e b) e alta (c e d) supersaturação de Ni. Na figura,  $C_{inicial}$  e  $C_{envelhecida}$  representam o perfil de concentração de Ni antes e após o envelhecimento. C.G indica contorno de grão (Adaptada de FAN *et al.*, 2004).

Segundo OTSUKA & REN (2005), os mecanismos 1, 2 e 3 sugerem que a existência de três picos deveria ser o caso normal, e não especial, pois heterogeneidades na distribuição de tensão na rede cristalina e no teor de Ni na matriz, e a presença de contornos de grão sempre estão presentes. Contudo, percebe-se que a maioria das curvas DSC apresentadas na literatura mostram apenas dois picos, e não três. Assim, os três primeiros mecanismos propostos não explicariam o motivo da maioria das curvas apresentarem dois picos, ao contrário do quarto mecanismo.



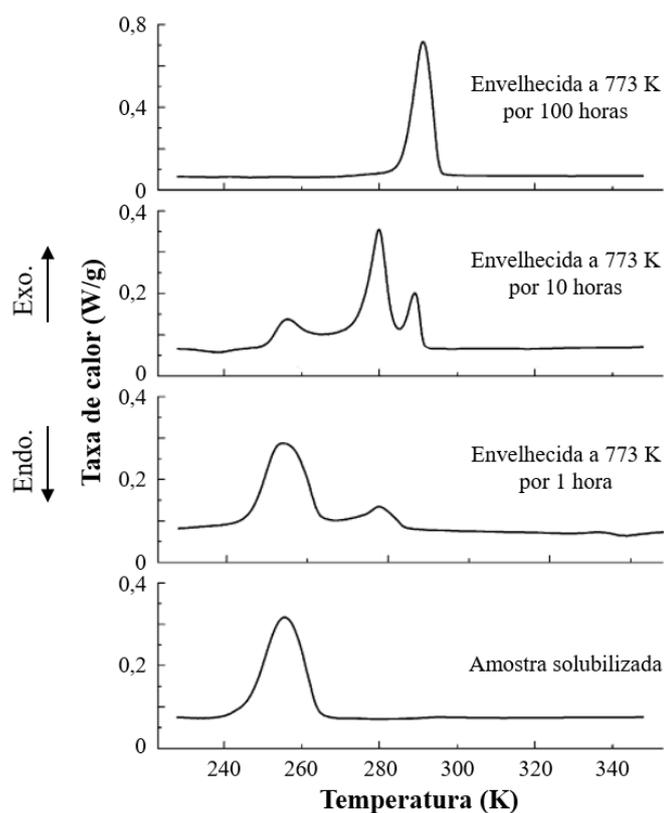
**Figura 3.18** - Relação esquemática entre a taxa de nucleação e a supersaturação de Ni no interior e nos contornos de grão. A supersaturação é a concentração de Ni além do seu limite de solubilidade na fase NiTi a uma dada temperatura. A taxa de nucleação heterogênea e a taxa de nucleação homogênea são identificadas por  $I_{HET}$  e  $I_{HOM}$ , respectivamente (Adaptada de FAN *et al.*, 2004).

ADHARAPURAPU & VECCHIO (2017) acreditam que a presença de três ou mais picos nas curvas DSC de ligas NiTi envelhecidas não se deve a um único mecanismo, mas que todos os mecanismos propostos podem ser responsáveis por este comportamento da TM. Os autores citam outros mecanismos relevantes, além dos quatro explicados anteriormente, como, por exemplo, a influência do tamanho de grão.

A literatura mostra que o número de picos encontrados nas curvas DSC de ligas NiTi ricas em Ni envelhecidas depende do tempo de envelhecimento (Figura 3.19). De fato, as curvas apresentam um ou dois picos após um curto tempo de envelhecimento, três picos para tempos intermediários e, novamente, um ou dois picos para longos tempos de envelhecimento. Esta evolução pode ser descrita pelos termos 1-2-3-2-1 ou 2-3-2, em que cada número representa o número de picos em função do tempo de envelhecimento. No caso 2-3-2, a evolução é conhecida como *two-three-two transformation behavior*. (KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2004; KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2002). A seguir é apresentada uma explicação para este comportamento.

Considerando um tempo de envelhecimento intermediário, os precipitados de  $Ti_3Ni_4$  são

coerentes com a matriz e nucleiam-se heterogeneamente nos contornos de grão, de modo que a curva DSC apresentará três picos. Para um tempo de envelhecimento maior, os precipitados ficam maiores e mais espaçados entre si. O aumento de tamanho faz com que os precipitados percam a coerência com a matriz, enquanto o aumento do espaçamento diminui a variação do teor de Ni na matriz. Isto faz com que a formação da fase R não ocorra preferencialmente ao redor dos precipitados, mas em toda a matriz. Assim, a TM passa a ocorrer em duas etapas:  $B2 \rightarrow R + B19'$  e  $R \rightarrow B19'$ , seja nas regiões próximas ou distantes dos precipitados. Por fim, um tempo de envelhecimento excessivo faz com que os precipitados continuem crescendo, diminuindo ainda mais o teor de Ni da matriz. A redução do teor de Ni na matriz aumenta a força motriz da reação direta  $B2 \rightarrow B19'$ , tornando desnecessária a formação da fase R. Assim, a curva DSC apresentará apenas um pico (KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2004; KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2002).

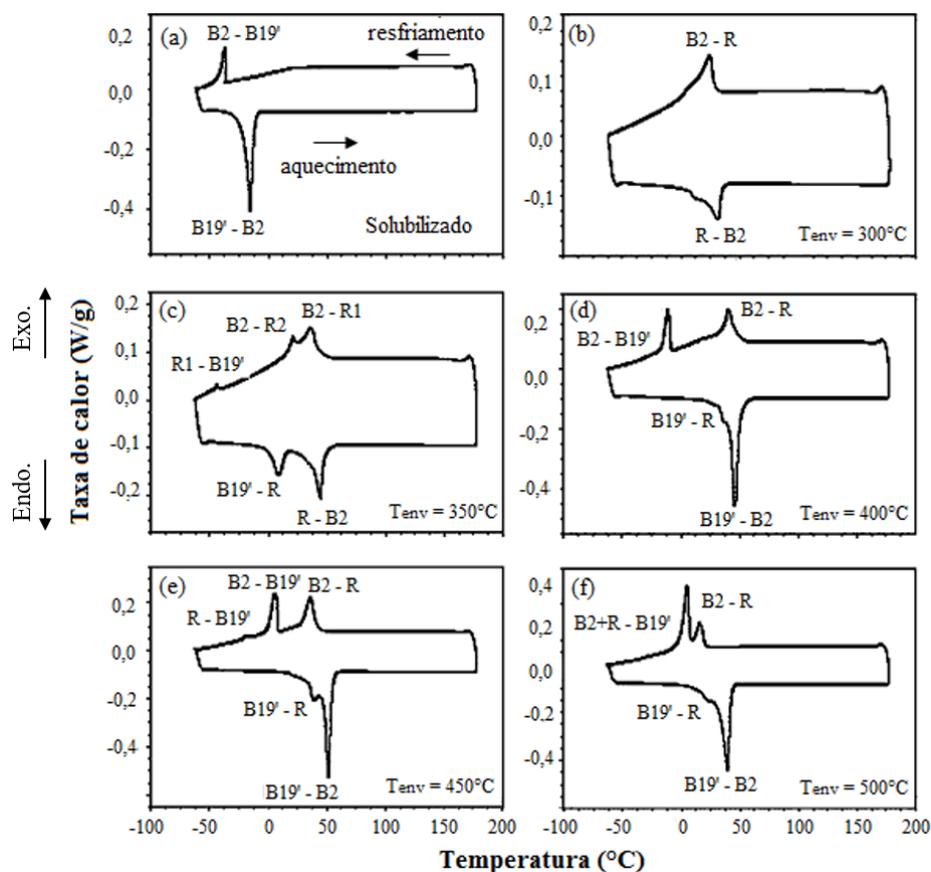


**Figura 3.19** - Efeito do tempo de envelhecimento no comportamento das curvas DSC e uma liga Ti-50,7% Ni durante o resfriamento. A amostra recozida foi tratada a 1123K por 900s. As demais foram envelhecidas a 773K por 1, 10 e 100h (Adaptada de KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2002).

Além do tempo de envelhecimento e do teor de níquel, a temperatura de envelhecimento influencia no comportamento da TM de ligas NiTi ricas em Ni envelhecidas. Ligas com até 51% de Ni, envelhecidas entre temperaturas intermediárias, de 400 a 500°C, apresentam, em geral, a TM em três etapas, uma referente à fase R ( $B2 \rightarrow R$ ) e duas referentes à fase B19' ( $R \rightarrow B19'$ ;  $B2 \rightarrow B19'$ ). Envelhecimentos em baixa temperatura, entre 200 e 300°C, também apresentam a TM em três etapas, porém de forma distinta. Neste caso, ocorrem duas etapas para fase R ( $B2 \rightarrow R1$ ;  $B2 \rightarrow R2$ ) e uma etapa para fase B19' ( $R2 \rightarrow B19'$ ). No caso, R1 representa a formação de fase R nas proximidades dos precipitados e R2 nas regiões distantes dos precipitados (ZHOU *et al.*, 2005; KIM *et al.*, 2004).

ZHOU *et al.* (2005) apontam que a existência de três picos nas curvas DSC de ligas NiTi envelhecidas a baixa temperatura resulta da competição entre a precipitação heterogênea nos contornos de grão e da precipitação homogênea quando existe uma supersaturação de Ni na matriz. É a mesma explicação proposta por FAN *et al.* (2004) para o caso de envelhecimentos em temperaturas intermediárias. Assim, a fase R é formada em duas etapas quando existir uma heterogeneidade, em larga escala, no teor de Ni entre os contornos de grão e o seu interior. Caso o teor de Ni na matriz seja elevado, a força motriz para nucleação homogênea torna-se alta, a fase R é formada apenas em uma etapa, e a curva DSC apresenta dois picos ao invés de três.

PELTONEN *et al.* (2008) avaliaram para uma liga Ti-51% Ni como a temperatura de envelhecimento afeta o comportamento da TM (Figura 3.20). Os resultados mostram que para as temperaturas de envelhecimento de 350 e 450°C a TM ocorre em três etapas, porém, em duas etapas para a temperatura de 400°C. Isto sugere que as duas etapas para fase R ( $B2 \rightarrow R1$  e  $B2 \rightarrow R2$ ) existentes na temperatura de 350°C passam a ser apenas uma na temperatura de 400°C, e que, na temperatura de 450°C, a formação da fase B19' passa a ocorrer em duas etapas ( $B2 \rightarrow B19'$  e  $R \rightarrow B19'$ ) ao invés de uma.



**Figura 3.20** - Curvas DSC de uma liga Ti-51% Ni envelhecidas por 5 horas nas temperaturas de (b) 300°C; (c) 350°C; (d) 400°C; (e) 450°C e (f) 500°C. Na condição (a) a liga está no estado solubilizado (Adaptada de PELTONEN *et al.*, 2008).

ZHENG *et al.* (2008) estudaram para uma liga Ti-50,9% Ni a evolução da TM para temperaturas de envelhecimento entre 200 e 627°C. Os autores sugerem que, em função da temperatura, o comportamento da TM possa ser dividido em cinco estágios (Figura 3.21), sendo que as temperaturas que determinam cada estágio dependem da composição da liga, da temperatura de solubilização utilizada e do tempo de envelhecimento. A evolução, com o aumento da temperatura, seria:

- Estágio I: Ocorrência do rearranjo atômico como precursor para a precipitação. Isto levaria a uma redução na ordem da matriz B2, causando a supressão da transformação B2 → B19'.

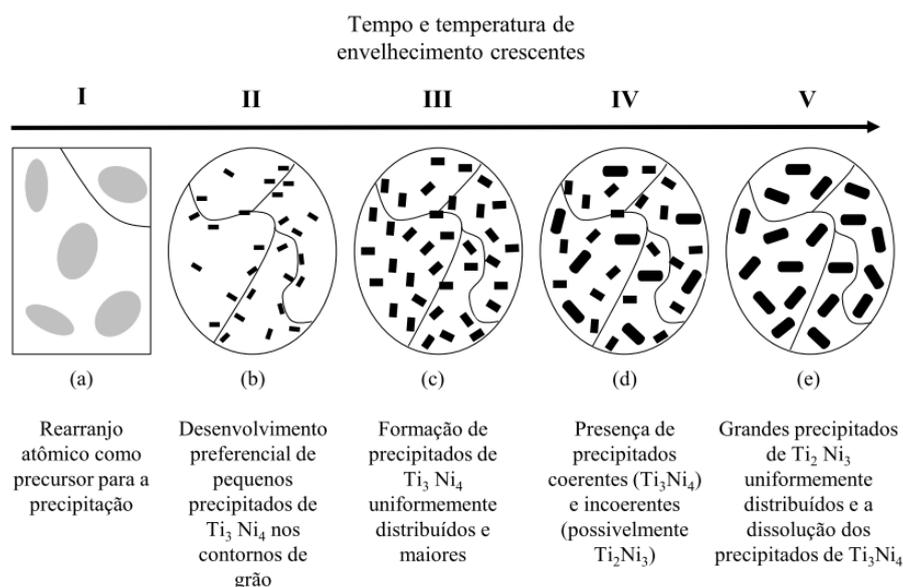
- Estágio II: Desenvolvimento preferencial de pequenos precipitados coerentes de Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> nos contornos de grão, causando heterogeneidade microestrutural de longa escala. Ocorreria a transformação B2 → R nas proximidades dos precipitados, mas a

transformação  $R \rightarrow B19'$  seria vista apenas para maiores temperaturas. Para os autores, a ausência desta transformação no estágio II está relacionada com a desordem ainda existente na matriz B2 causada no estágio I.

- Estágio III: Formação de precipitados de  $Ti_3Ni_4$  uniformemente distribuídos. Ocorrência das transformações  $B2 \rightarrow R$  e  $R \rightarrow B19'$ . A evolução da transformação  $R \rightarrow B19'$  com o aumento da temperatura indica a recuperação gradual do ordenamento da fase B2 com o progresso da precipitação.

- Estágio IV: Formação de precipitados incoerentes mais estáveis (possivelmente  $Ti_2Ni_3$ ). A microestrutura apresentaria finos precipitados de  $Ti_3Ni_4$  e precipitados maiores de  $Ti_2Ni_3$ , causando heterogeneidade microestrutural de pequena escala. Nas regiões próximas aos precipitados coerentes de  $Ti_3Ni_4$  ocorreriam as transformações  $B2 \rightarrow R$  e  $R \rightarrow B19'$ . Nas pequenas regiões entre os precipitados incoerentes de  $Ti_2Ni_3$  apenas a transformação  $B2 \rightarrow B19'$  aconteceria.

- Estágio V: Grandes precipitados de  $Ti_2Ni_3$  uniformemente distribuídos e a dissolução dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ . A matriz B2, por sofrer a redução no seu teor de Ni, seria transformada na fase  $B19'$  ( $B2 \rightarrow B19'$ ), sendo a presença dos precipitados incoerentes de  $Ti_2Ni_3$  ineficaz para a formação da fase R.

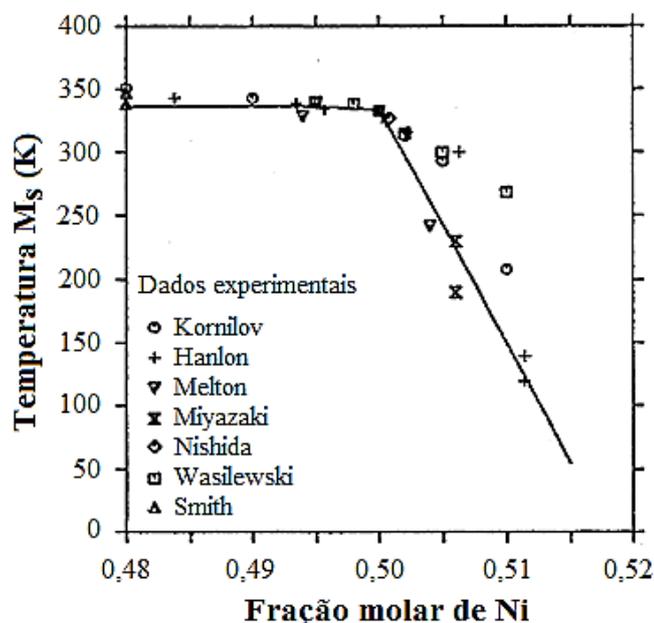


**Figura 3.21** - Estágios da evolução da TM de ligas NiTi em função da temperatura e tempo de envelhecimento (Adaptada de ZHENG *et al.*, 2008).

ADHARAPURAPU & VECCHIO (2017) afirmam que a sequência apresentada pela TM depende da composição da liga, da temperatura e do tempo de envelhecimento, da taxa de resfriamento, do tratamento termomecânico prévio, do tamanho de grão e se a liga é monocristalina ou policristalina. Assim, não se pode generalizar o comportamento da TM em função de um único parâmetro (temperatura de envelhecimento, por exemplo), a menos que os demais permaneçam constantes.

### 3.7.2 - Influência nas temperaturas de transformação

As temperaturas de TM dependem bastante da composição química da liga NiTi, em especial do teor de Ni. Em uma liga binária NiTi, enquanto o teor de Ni solubilizado na matriz é inferior a 50%, as temperaturas de TM não são afetadas pela variação no teor deste elemento. Contudo, quando o teor de Ni excede 50%, o aumento no seu teor diminui drasticamente as temperaturas de TM, como mostrado na Figura 3.22. De fato, ligas com teores de Ni excedendo 51,5% possuem temperatura de TM próxima de 0K. Assim, a maneira mais efetiva de alterar as temperaturas de TM é através da mudança de composição química da liga, o que pode também ser realizado por meio do envelhecimento (OTSUKA & REN, 2005).



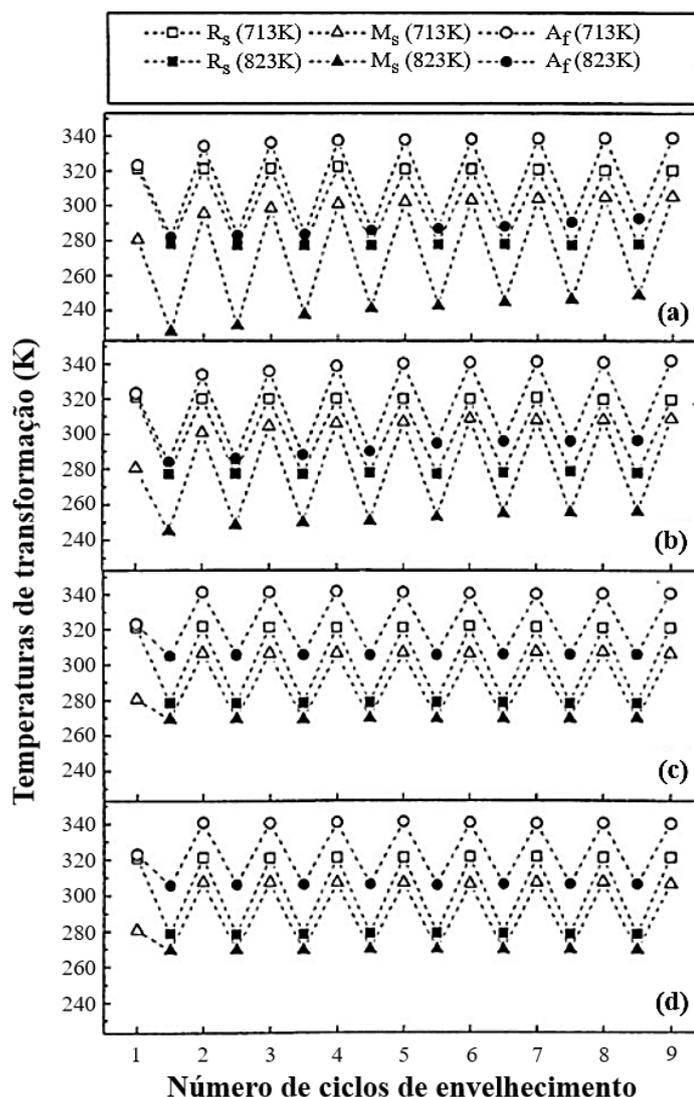
**Figura 3.22** - Relação entre  $M_s$  e o teor de Ni para uma liga binária NiTi. Os símbolos referem-se aos dados experimentais obtidos por diferentes autores. A linha sólida é a relação obtida por cálculos termodinâmicos (Traduzida de TANG, 1997).

FRENZEL *et al.* (2010) encontraram expressões numéricas para a dependência das temperaturas  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  e  $A_f$  com o teor de Ni. Segundo os autores, os resultados confirmam a tendência destas temperaturas diminuírem com o aumento do teor de Ni. Como mostrado na Figura 3.22, a temperatura  $M_s$  pode se desviar da tendência linear predita pela termodinâmica. Para os autores, a explicação consiste no modelo proposto por TANG *et al.* (1999). Este modelo afirma que o desvio da linearidade é mais acentuado para ligas com maiores teores de Ni, pois maiores quantidades de Ni causam mudanças nas propriedades magnéticas da liga.

HORIKAWA *et al.* (1989) realizaram para uma liga Ti-51% Ni curtos ciclos de envelhecimento nas temperaturas de 440 e 510°C. Eles observaram que a alternância entre as temperaturas de envelhecimento produziu alternância nas temperaturas de TM, e que estas parecem ser controladas pela temperatura de envelhecimento.

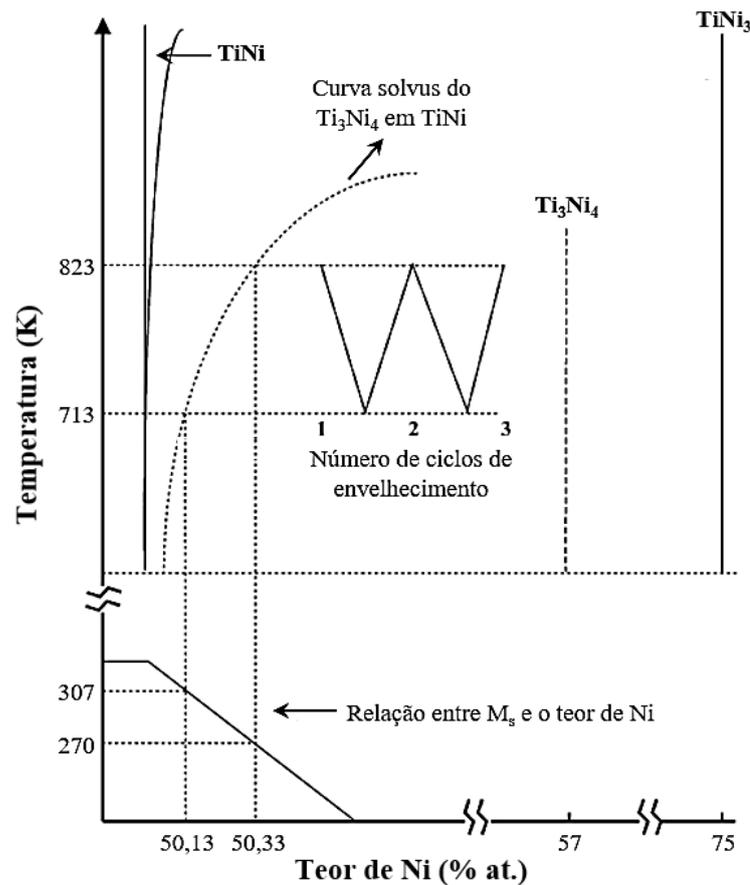
ZHANG *et al.* (1999) realizaram para uma liga Ti-51% Ni longos ciclos de envelhecimento nas temperaturas de 713 e 823K (440 e 550°C), e perceberam comportamento semelhante ao descrito por HORIKAWA *et al.* (1989). A Figura 3.23 mostra que a alternância na temperatura de envelhecimento causa mudanças alternadas na composição química da matriz B2, o que, por sua vez, é a responsável pelas mudanças alternadas nos valores de  $R_s$  e  $M_s$ . Além disso, a liga apresentou maiores valores de  $R_s$ ,  $M_s$  e  $A_f$  para a menor temperatura de envelhecimento.

ZHANG *et al.* (1999) propôs que a relação entre a temperatura de envelhecimento e as temperaturas de TM depende do equilíbrio metaestável entre as fases TiNi e  $Ti_3Ni_4$  (Figura 3.24). Embora o  $Ti_3Ni_4$  seja uma fase metaestável, e o  $TiNi_3$  a fase de equilíbrio, o  $Ti_3Ni_4$  é bastante estável em temperaturas abaixo de 600°C, de modo que, sob condições normais de envelhecimento, apenas esta fase é observada. Na Figura 3.24, a linha tracejada no diagrama de fases representa o limite de solubilidade de Ni na matriz de TiNi quando em equilíbrio metaestável com a fase  $Ti_3Ni_4$ . Percebe-se que maiores temperaturas aumentam o limite de solubilidade de Ni na matriz de TiNi, diminuindo as temperaturas de TM da liga. Isto explica por que aumentos na temperatura de envelhecimento não causam, necessariamente, aumentos nas temperaturas de TM.

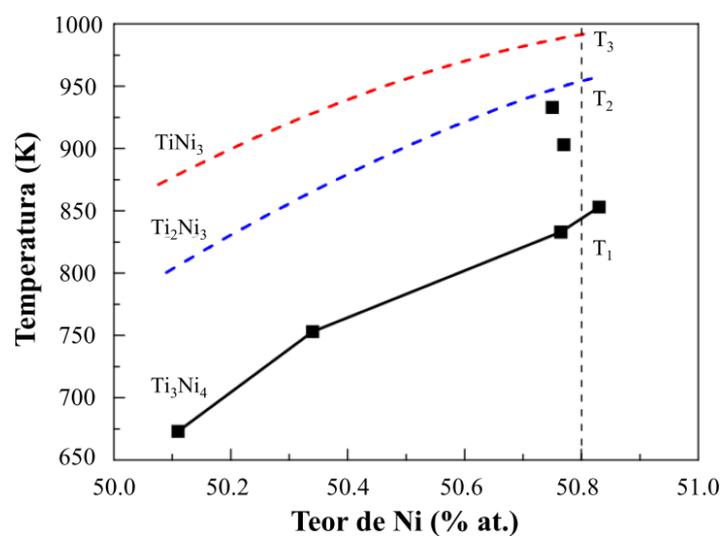


**Figura 3.23** - Temperaturas de transformação em função do número de ciclos alternados de envelhecimentos entre 713 e 823K (440 e 550°C) para uma liga Ti-51% Ni. O tempo de envelhecimento à 713K foi fixado em 86,4ks. Para a temperatura de 823K, os tempos de envelhecimento foram de (a) 0,6ks; (b) 3,6ks; (c) 86,4ks; e (d) 172ks (Traduzida de ZHANG *et al.*, 1999).

Em trabalho mais recente, JIANG *et al.* (2008) encontraram para uma liga Ti-50,8% Ni que longos ciclos de envelhecimento nas temperaturas de 673, 753 e 833K (400, 480 e 560°C) causam mudanças cíclicas nas temperaturas de TM, e que, as temperaturas  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  e  $A_f$  aumentam com a diminuição da temperatura de envelhecimento. Segundo os autores, o equilíbrio metaestável entre as fases TiNi e  $Ti_3Ni_4$  é o responsável pelos resultados encontrados. A Figura 3.25 apresenta a solubilidade de Ni em TiNi quando em equilíbrio metaestável com a fase  $Ti_3Ni_4$ , em função da temperatura.

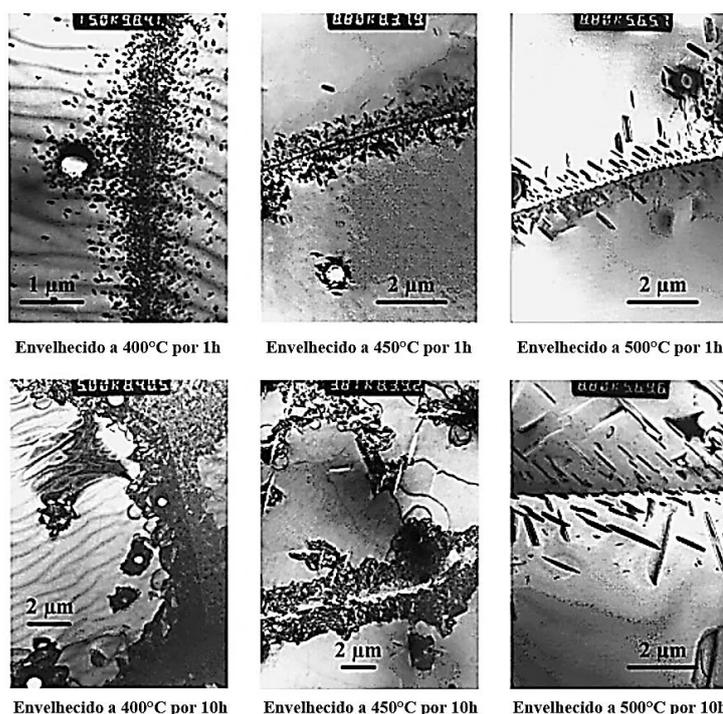


**Figura 3.24** - Esquema da relação entre a temperatura de envelhecimento e a temperatura de transformação baseada no equilíbrio entre a matriz TiNi e os precipitados de  $Ti_3Ni_4$ . (Traduzida de ZHANG *et al.*, 1999).



**Figura 3.25** - Curva solvus do  $Ti_3Ni_4$  na matriz TiNi estimada a partir das medidas de temperaturas de transformação martensítica. A curva solvus do  $TiNi_3$  é definida pelo diagrama de equilíbrio Ti-Ni (Traduzida de JIANG *et al.*, 2008).

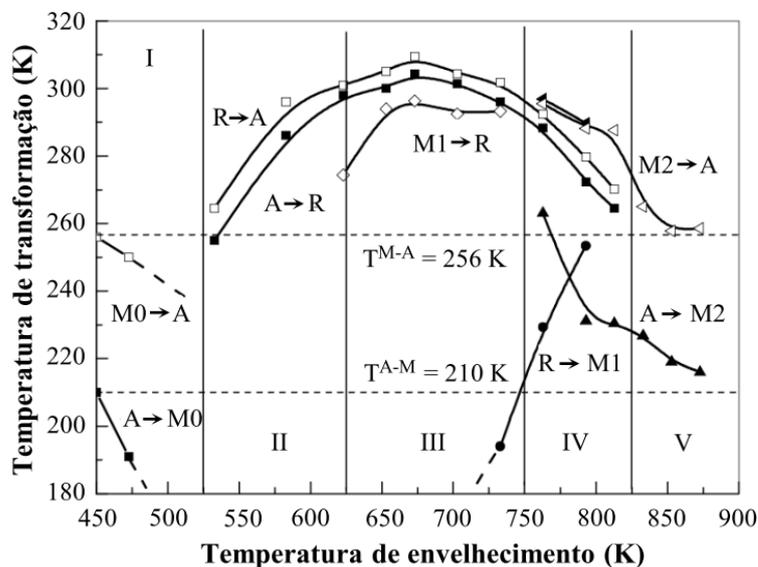
KHALIL-ALLAFI *et al.* (2004) avaliaram por meio de microscopia eletrônica de transmissão a evolução microestrutural de uma liga Ti-50,7% Ni submetida a diversas condições de envelhecimento (Figura 3.26). Aparentemente, para um mesmo tempo de envelhecimento, menores temperaturas de envelhecimento favoreceram a formação de precipitados. DREXEL *et al.* (2006) reportam que a taxa de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  atinge seu máximo em  $400^\circ C$ . Segundo PELTON *et al.* (2003), a taxa máxima de precipitação ocorre a  $450^\circ C$ .



**Figura 3.26** - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para uma liga NiTi rica em Ni submetida a diversas condições de envelhecimento (Traduzida de KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2004).

ZHENG *et al.* (2008) avaliaram para uma liga Ti-50,9% Ni o efeito da temperatura de envelhecimento nas temperaturas de TM (Figura 3.27). No intervalo entre 650 e 873K (377 e  $600^\circ C$ ), a temperatura das transformações  $B2 \leftrightarrow B19'$  e  $B2 \leftrightarrow R$  (indicadas por  $A \leftrightarrow M2$  e  $A \leftrightarrow R$ , respectivamente), em geral, diminuem com o aumento da temperatura de envelhecimento, favorecendo o comportamento superelástico da liga. No caso das transformações  $A \rightarrow R$  e  $R \rightarrow A$ , suas respectivas temperaturas de transformação alcançam um máximo em torno de 670K ( $397^\circ C$ ), e depois, reduzem com o aumento da temperatura de envelhecimento. Isto parece indicar a existência de uma faixa de

temperatura de envelhecimento ótima para a estabilização da martensita na temperatura ambiente, e, portanto, para a obtenção do EMF.

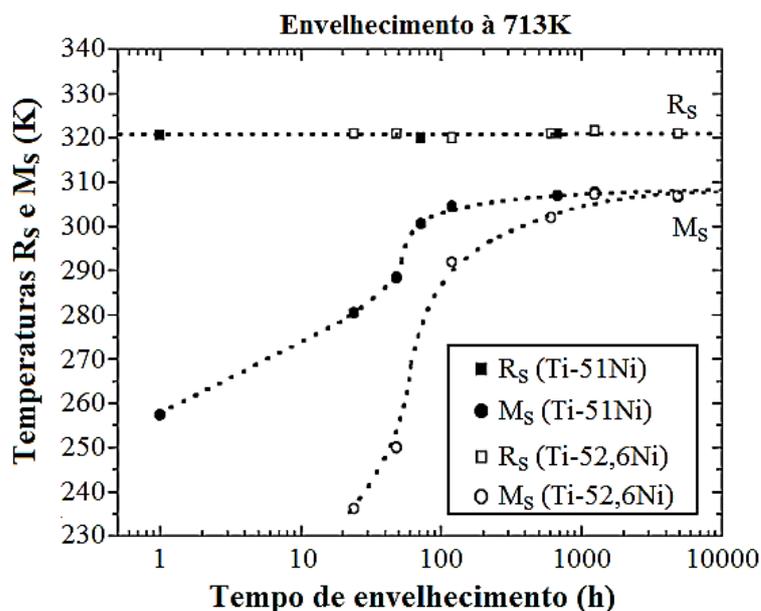


**Figura 3.27** - Efeito da temperatura de envelhecimento nas temperaturas de transformação de uma liga Ti-50,9% Ni para um tempo de envelhecimento de 1,8ks (Traduzida de ZHENG *et al.*, 2008).

O tempo de envelhecimento também influencia as temperaturas de TM, conforme mostrado na Figura 3.28. Os resultados mostram que  $R_s$  é praticamente independente do tempo de envelhecimento, indicando que o equilíbrio é alcançado rapidamente. Por outro lado, o comportamento de  $M_s$  deve-se à evolução do tamanho, densidade e nível de coerência dos precipitados com o tempo de envelhecimento. A influência do  $Ti_3Ni_4$  é superior nas transformações  $B2 \rightarrow B19'$  e  $R \rightarrow B19'$  do que na transformação  $B2 \rightarrow R$ , devido à maior deformação da rede inerente às duas primeiras transformações. Logo, a transformação  $B2 \rightarrow R$  é insensível ao tamanho, densidade e nível de coerência dos precipitados, o que explica sua quase independência com o tempo de envelhecimento. Por outro lado, as transformações  $B2 \rightarrow B19'$  e  $R \rightarrow B19'$  são dificultadas quando existe uma elevada densidade de precipitados. Como maiores tempos de envelhecimento diminuem a densidade e o nível de coerência dos precipitados, envelhecimentos por tempos mais longos causam o aumento nas temperaturas destas transformações (XUE *et al.*, 2011; PELTONEN *et al.*, 2008; OTSUKA & REN, 2005; ZHANG *et al.*, 1999).

XUE *et al.* (2011) encontraram para uma liga Ti-51% Ni que o comportamento de  $R_s$  com

o tempo de envelhecimento depende da temperatura de envelhecimento. Para envelhecimentos acima de 400°C,  $R_s$  é, praticamente, independente do tempo de envelhecimento. Para envelhecimentos abaixo de 300°C, o valor de  $R_s$  aumenta para maiores tempos de envelhecimento. Os autores sugerem que este contraste no comportamento de  $R_s$  esteja ligado à dependência da taxa de nucleação dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$  com a temperatura de envelhecimento.



**Figura 3.28** - Efeito do tempo de envelhecimento em  $R_s$  e  $M_s$  para ligas NiTi com teores de Ni de 51 e 52,6% (Traduzida de OTSUKA & REN, 2005).

### 3.7.3 - Influência da temperatura e tempo de envelhecimento nas propriedades mecânicas e funcionais

Como visto na seção 3.3, o comportamento mecânico das ligas NiTi depende da temperatura na qual o material é deformado. Segundo GALL *et al.* (1999) e LIU *et al.* (1999), o comportamento de ligas testadas em temperaturas acima de  $A_f$  pode ser descrito em quatro estágios, conforme apresentado na Figura 3.29. Estes estágios são:

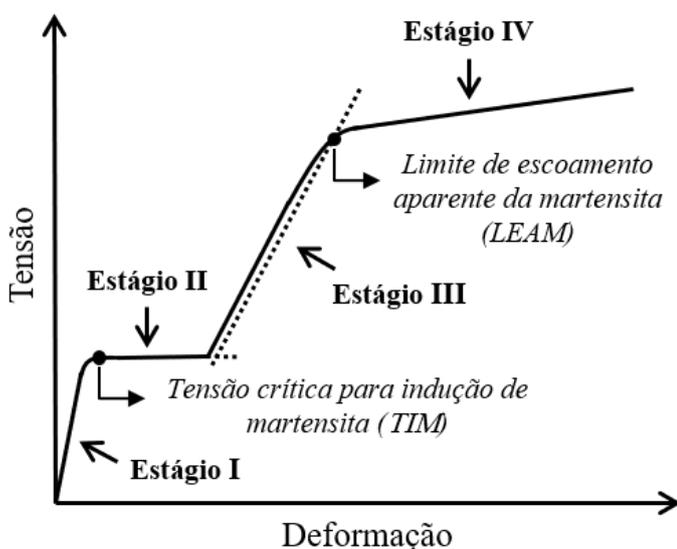
Estágio I: Considera-se, geralmente, a deformação elástica da austenita ou outros mecanismos de deformação, que dependem da estrutura inicial do material e dos tratamentos termomecânicos anteriores. Em função disto, é possível a ocorrência de deformação elástica de fase R, reorientação de fase R e transformação  $B2 \rightarrow R$  induzida por tensão. Em todos os casos, este estágio representa a deformação inicial que precede

o comportamento não linear entre a tensão e a deformação.

Estágio II: Deformação inelástica associada à formação da MIT. A tensão crítica para a ocorrência deste estágio é denominada tensão crítica para indução de martensita (TIM).

Estágio III: Coexistência das deformações elástica e plástica da MIT, além da formação de martensita orientada preferencialmente.

Estágio IV: Deformação plástica da MIT. O ponto que caracteriza a transição entre os estágios III e IV é denominado limite de escoamento aparente da martensita (LEAM). Este ponto é determinado deslocando a linha que caracteriza o estágio III em 0,2%, encontrando-se o ponto de interseção com a curva. É o mesmo método aplicado na determinação do limite de escoamento de materiais que apresentam limite de escoamento contínuo.



**Figura 3.29** - Esquemática dos estágios que caracterizam o comportamento mecânico de uma liga NiTi submetida à tração uniaxial.

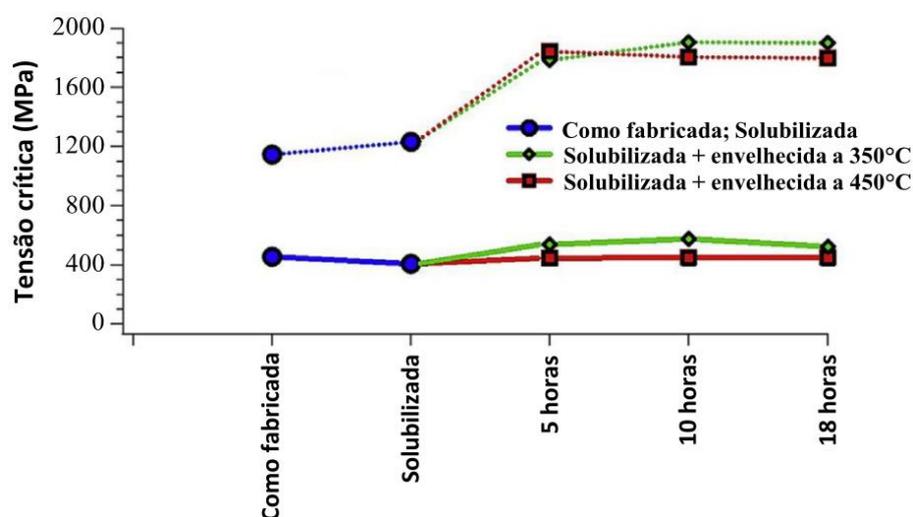
Para ligas tracionadas em temperaturas abaixo de  $M_s$ , a principal diferença localiza-se no estágio II. Nesse caso, a região de patamar não apresenta serrilhados, porém possui um aspecto mais homogêneo, estando associado à reorientação da martensita e à deformação de Lüders (LIU *et al.*, 1999; MIYAZAKI *et al.*, 1981).

VOJTECH *et al.* (2014) encontrou para uma liga Ti-50,9% Ni severamente deformada que aumentos na temperatura de envelhecimento na faixa de 300 a 450 °C causam uma

progressiva redução na tensão crítica para formação da MIT. Os autores apontam a precipitação de  $Ti_3Ni_4$  como principal responsável por este comportamento, pois o aumento de temperatura diminuiria o teor de Ni solubilizado na matriz, aumentando a temperatura  $M_s$ , e, portanto, facilitando a formação de MIT.

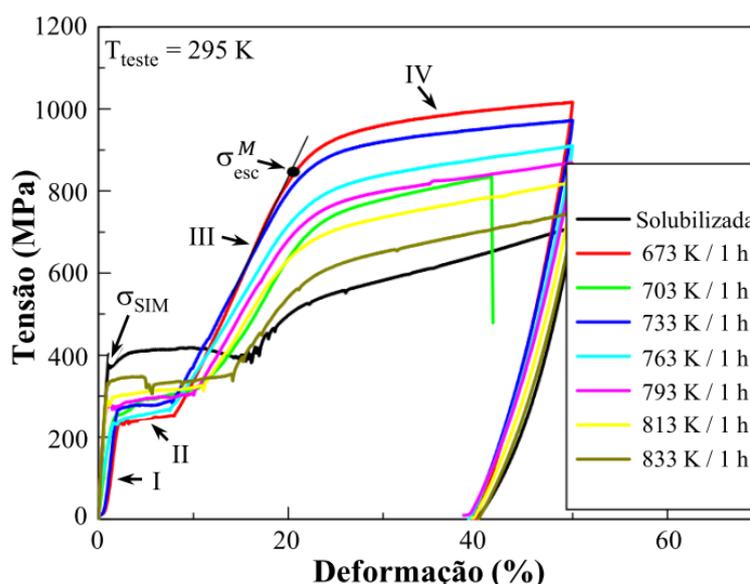
ZHAO *et al.* (2012) estudaram o efeito do envelhecimento no comportamento mecânico de uma liga  $Ti_{48.8}Ni_{50.8}V_{0.4}$ . Segundo os autores, o limite de escoamento da MIT e a tensão crítica para formação da MIT dependem da temperatura de envelhecimento. Para um tempo de envelhecimento de 30 minutos, aumentos de temperatura até  $450^\circ C$  aumentam o limite de escoamento da MIT, alcançando seu valor máximo devido a precipitação de  $Ti_3Ni_4$ . A tensão crítica para formação de MIT diminui continuamente com o aumento da temperatura de envelhecimento, uma vez que as temperaturas de TM aumentam, facilitando a indução de martensita.

SAEDI *et al.* (2016) relataram que envelhecimentos de uma liga Ti-50,8% Ni melhoraram o fenômeno de SE, o que foi atribuído ao endurecimento por precipitação causado pelo  $Ti_3Ni_4$ . A resistência mecânica da liga é aumentada (Figura 3.30) quando os precipitados são coerentes e pequenos. Porém, maiores tempos de envelhecimento favorecem o crescimento destes precipitados e diminui a distância entre eles, o que pode torná-los semicoerentes ou incoerentes com a matriz, diminuindo o efeito de endurecimento.



**Figura 3.30** - Variação da tensão crítica para formação de MIT (linha cheia) e para deformação plástica (linha tracejada) com o tempo de envelhecimento para uma liga Ti-50,8% Ni (SAEDI *et al.*, 2016).

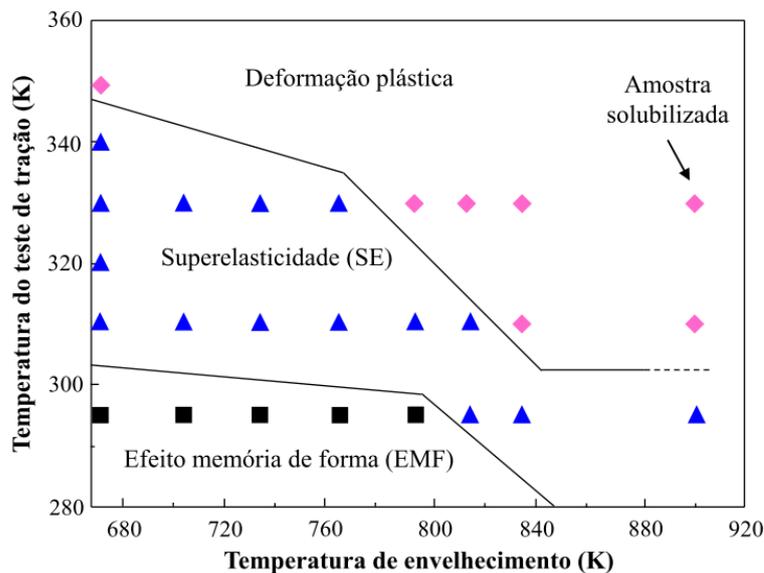
JIANG *et al.* (2009) perceberam que para uma liga Ti-50,9% Ni, aumentos na temperatura de envelhecimento na faixa entre 400 e 600°C, elevam, de forma moderada, a tensão crítica para indução de martensita (TIM), porém, diminuem bastante o limite de escoamento da martensita (Figura 3.31). Esta diminuição favorece a ocorrência de deformação plástica durante a formação da MIT, diminuindo a SE do material. A Figura 3.32 apresenta como a temperatura de envelhecimento afetou o comportamento mecânico desta liga sob tração uniaxial em diferentes temperaturas. Esta figura revela que uma liga inicialmente superelástica pode, mediante seu envelhecimento, apresentar EMF, o que é desejável em algumas situações. Além disso, a faixa de temperatura para a ocorrência da SE diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento, assim como os valores de temperatura que limitam esta faixa.



**Figura 3.31** - Comportamento mecânico à temperatura ambiente de uma liga Ti-50,9% Ni envelhecida em diferentes temperaturas (Traduzida de JIANG *et al.*, 2009).

Ainda na Figura 3.32, percebe-se que para as amostras tracionadas na temperatura de 295K (22°C), o comportamento da liga passou de EMF para SE quando envelhecida em temperaturas acima de 800K (523°C), indicando que maiores temperaturas de envelhecimento podem desfavorecer o processo de precipitação, devido à maior capacidade de solubilização de Ni na matriz. O desfavorecimento do processo de precipitação explica o fato da deformação plástica ser facilitada nos envelhecimentos em temperaturas mais elevadas, pois tais condições diminuiriam a densidade de precipitados,

como também aumentariam o tamanho dos precipitados remanescentes na matriz.



**Figura 3.32** - Comportamento mecânico da liga Ti-50,9% Ni em função da temperatura de envelhecimento para um tempo de envelhecimento de 1h (Adaptada de JIANG *et al.*, 2009).

KIM & MIYAZAKI (2005) apontam que a tensão crítica para a deformação por escorregamento aumenta abruptamente com o aumento da densidade de nano-precipitados (com tamanho inferior a 10nm) na matriz, além do ligeiro aumento na máxima deformação recuperável. Para tempos e temperaturas de envelhecimento em que o tamanho dos precipitados ultrapasse 15nm ocorre a diminuição da tensão crítica para a deformação por escorregamento e da máxima deformação recuperável.

No caso das ligas NiTi recozidas e com teores de Ni superiores a 51,5%, o alto teor de níquel solubilizado na matriz faz com que as temperaturas de TM fiquem bem abaixo da temperatura ambiente. Como a SE depende da MIT, quanto mais estável for a austenita, maiores tensões serão necessárias para formação da MIT, de modo que, se  $M_d$  for inferior à temperatura ambiente, a SE não pode ser obtida. Como o envelhecimento destas ligas aumenta as temperaturas de TM devido à precipitação de  $Ti_3Ni_4$ , este tratamento pode ser aplicado para melhorar ou tornar a SE possível (KARACA *et al.*, 2013).

ABOUTALEBI *et al.* (2015) encontraram que uma liga Ti-51,5% Ni, envelhecida por 1 hora, nas temperaturas de 400 e 500°C, apresentou SE completa quando testada na

temperatura ambiente. Para o tratamento a 400°C, o patamar para formação da MIT foi superior ao patamar apresentado para o tratamento a 500°C, o que, segundo os autores, se deve ao fato do tratamento a 400 °C produzir na liga maiores tensões internas. Isto aumenta o limite de escoamento da austenita, de modo que a formação da MIT ocorre para maiores níveis de tensão. Para as temperaturas de 300 e 600°C, a liga apresentou SE parcial, enquanto para 700 °C nenhuma SE foi vista.

### **3.7.4 - Influência da temperatura e tempo de envelhecimento na resistência à fadiga**

Segundo EGGELER *et al.* (2004), o carregamento cíclico é uma característica de grande potencial nas aplicações das ligas NiTi com memória de forma, independentemente se a liga apresenta memória de forma mecânica (superelasticidade ou SE) ou térmica (EMF). A atuação de um carregamento cíclico pode estar associada à fadiga estrutural e funcional, o que limita a vida útil dos componentes com memória de forma.

Por "fadiga estrutural", entende-se o dano microestrutural que se acumula durante o carregamento cíclico e, eventualmente, leva à falha por fadiga. Segundo a literatura, a "fadiga estrutural" é governada pela nucleação e crescimento de trincas, preferencialmente superficiais, até a ruptura do material, além de ser dependente da microestrutura (KANG & SONG, 2015; ROBERTSON *et al.*, 2012; PELTON, 2011).

O termo "fadiga funcional" refere-se ao fato da SE e do EMF diminuírem com o aumento do número de ciclos, o que pode tornar o material inapto para continuar sua aplicação original. A "fadiga funcional" está associada com o aumento da deformação residual a cada ciclo, devido a transformação reversa ocorrer de forma incompleta e ao aumento de defeitos cristalinos produzidos no ciclo termomecânico, limitando o número de ciclos até a falha em poucos milhares (CHOWDHURY & SEHITOGLU, 2017; SEDMAK *et al.*, 2015, DELVILLE *et al.*, 2010; EGGELER *et al.*, 2004). Segundo KANG & SONG (2015), como a fadiga funcional do material é alcançada frequentemente antes de sua fadiga estrutural, o estudo acerca da fadiga em ligas NiTi avalia a fadiga funcional em conjunto com a deformação cíclica até sua ruptura.

Assim, visto que na fadiga funcional o material é degradado quanto à sua SE ou EMF, a literatura indica parâmetros objetivos que identificam se o material chegou à condição de

fadiga funcional. O critério de determinação da fadiga funcional para ligas NiTi SE pode ser um valor crítico de deformação residual que o material atinge após carregamento cíclico (WAGNER *et al.* 2008). Outro critério utilizado é a energia dissipada por ciclo, de modo que se tal valor diminui para 4% do valor apresentado no primeiro ciclo, considera-se que o material atingiu a fadiga funcional (SONG *et al.*, 2014; DUNAND-CHÂTELLET & MOUMNI, 2012; PREDKI *et al.*, 2006).

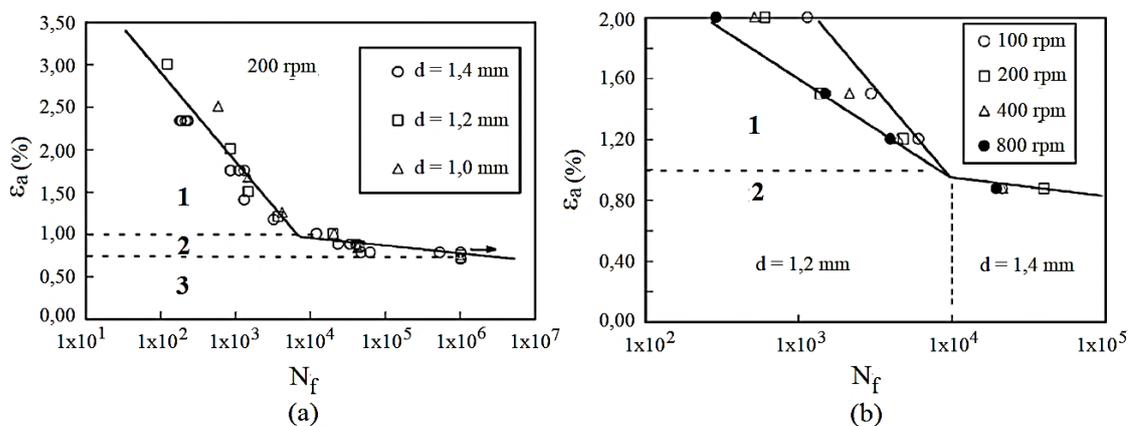
Evidências experimentais sugerem que deslocamentos são criadas ao longo das interfaces entre maclas durante a formação da MIT, e permanecem na austenita quando o material é descarregado (BOWERS *et al.*, 2014; NORFLEET *et al.*, 2009). Como a tensão para formação de MIT é superior à tensão para sua reversão em austenita, parece provável que a formação e movimentação das deslocamentos ocorra preferencialmente durante a formação de MIT. No entanto, é igualmente possível que a movimentação das deslocamentos também ocorra durante o processo reverso, seja mediante o descarregamento ou aquecimento (HELLER *et al.*, 2018).

HELLER *et al.* (2018) apontam que a deformação não recuperável após ciclos termomecânicos de ligas NiTi durante a transformação reversa (M-A) foi comparável ou até maior do que a deformação não recuperável durante a formação de MIT na maioria dos testes com amostras SE e EMF, resultado contrastante com a percepção comum. Além disso, a deformação não recuperável cresce exponencialmente com o aumento da tensão e temperatura nas quais ocorrem a formação de MIT e sua reversão em austenita. Para racionalizar os resultados obtidos, os autores propuseram um modelo teórico para explicar a ocorrência de deformação plástica durante as transformações martensíticas direta e reversa. Contudo, parece não haver consenso na literatura com relação ao mecanismo que leva ao acúmulo de danos durante os ciclos termomecânicos (ZHANG *et al.*, 2016).

Quanto à microestrutura do material, McKELVEY & RITCHIE (1999) apontam que o crescimento de uma trinca é mais lento na fase martensítica do que na austenítica, e que a formação da MIT reduz a taxa de crescimento das trincas. FIGUEIREDO *et al.* (2009) relatam que a vida em fadiga de um fio martensítico estável em relação ao austenítico estável é consideravelmente maior (aproximadamente 100 vezes), em todos os níveis de amplitude de deformação. Segundo os autores, a maior dificuldade de propagação das trincas na martensita parece advir principalmente de três fatores, a redução na

concentração das deformações e tensões; maior ductilidade da martensita, que eleva o nível de deformação plástica na ponta das trincas (embotamento) e a presença de múltiplas variantes, promovendo o aumento de ramificação das trincas.

SAWAGUCHI *et al.* (2003) realizaram testes de fadiga por flexão rotativa de fios Ti-50,9 Ni% superelásticos com raios de curvatura e diâmetros de fio diferentes (1,0; 1,2 e 1,4 mm), bem como em diferentes velocidades de rotação. Os resultados demonstraram que a vida em fadiga está relacionada com as deformações máximas atingidas na superfície do material durante os carregamentos de tração e compressão ( $\epsilon_a$ ). Segundo os autores, as curvas  $\epsilon_a$ - $N_f$  obtidas podem ser subdivididas em três estágios (Figura 3.33). No estágio 1 (para  $\epsilon_a > 1\%$ ), a ruptura por fadiga ocorre precocemente, ou seja, com uma baixa vida útil à fadiga ( $N_f$ ), sendo as características da falha por fadiga fortemente dependente da amplitude de deformação aplicada ( $\epsilon_a$ ) e da velocidade de rotação. No estágio 2 (para  $0,75\% < \epsilon_a < 1\%$ ), a vida útil sob fadiga tem um aumento considerável, além de ser caracterizada por uma dispersão estatística significativa. No estágio 3 (para  $\epsilon_a < 0,75\%$ ), a ruptura por fadiga não ocorre após  $10^6$  ciclos. Apesar da alta vida útil sob fadiga para amplitudes de deformação abaixo de 0,75%, TUSEK *et al.* (2018) lembram que, na maioria dos casos, tal amplitude está limitada à região elástica do material (estágio I da curva tensão-deformação), onde não ocorre a formação de MIT. Assim, aplicações onde a formação de MIT é necessária, provavelmente submeterá o material a amplitudes superiores a 0,75%, diminuindo a vida útil sob fadiga.



**Figura 3.33** - Influência da amplitude de deformação na vida útil sob fadiga: (a) para três fios com diâmetros diferentes à uma velocidade de rotação de 200 rpm; (b) para diferentes velocidades de rotação entre 100 e 800 rpm (Adaptada de SAWAGUCHI *et al.*, 2003).

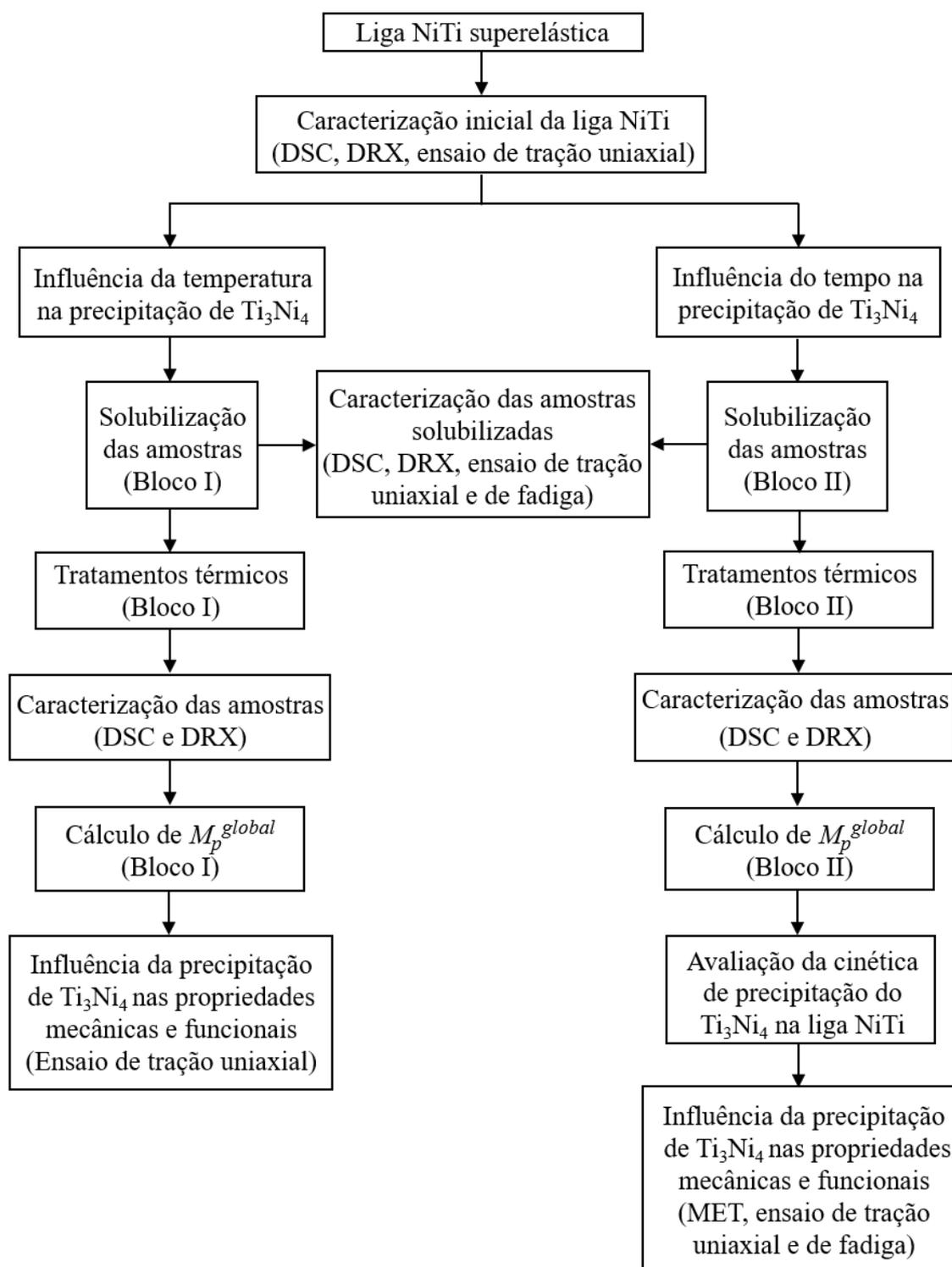
Além da amplitude de deformação, diâmetro do fio e velocidade de rotação, outros parâmetros podem afetar o comportamento sob fadiga de ligas NiTi, dentre eles a temperatura de teste, o acabamento superficial e a geometria da amostra (NORWICH & FASCHING, 2009; REINOEHL *et al.*, 2000), sendo a temperatura de teste bastante influente na resistência à fadiga do NiTi (PELTON *et al.*, 2013; MIYAZAKI *et al.*, 1999).

#### 4 - METODOLOGIA

A metodologia apresentada a seguir objetiva o estudo da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  e sua influência nas propriedades mecânicas e funcionais em uma liga Ti-51% Ni. O estudo foi dividido em duas vertentes, visando avaliar separadamente tanto a influência da temperatura de envelhecimento (amostras do bloco I) quanto do tempo de envelhecimento (amostra do bloco II) na precipitação do  $Ti_3Ni_4$ . Após a caracterização das amostras na condição como recebida, foram realizados os tratamentos de solubilização, e a posterior caracterização das amostras solubilizadas, por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX) e ensaio de tração uniaxial.

A avaliação da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  foi realizada mediante a determinação das temperaturas de transformação martensítica, por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC), e pela quantificação das fases presentes após o envelhecimento, mediante difratometria de raios X (DRX). Através destes resultados, foi proposto um parâmetro indireto, denominado  $M_p^{global}$ , para avaliar a fração reagida de  $Ti_3Ni_4$  para cada tempo de envelhecimento. A cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  foi avaliada segundo o modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Erofeyev-Kolmogorov (JMAEK), sendo determinados os parâmetros cinéticos deste modelo e estimada a energia de ativação para o processo de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga Ti-51% Ni. A caracterização da matriz NiTi e do  $Ti_3Ni_4$  foram realizadas mediante microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o auxílio da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

Estimativas da fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  foram realizadas para os tempos de envelhecimento analisados, visando associar a influência da precipitação do  $Ti_3Ni_4$  nas propriedades mecânicas e funcionais da liga Ti-51% Ni envelhecida. A influência da precipitação no comportamento mecânico do material foi analisada para as condições de tração uniaxial e carregamento cíclico, enquanto a influência no comportamento funcional avaliou se o material após o envelhecimento apresentava SE ou EMF. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma contendo resumidamente as etapas da metodologia que foram utilizadas para a execução deste trabalho.



**Figura 4.1** - Fluxograma da metodologia proposta para o estudo da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  e sua influência nas propriedades mecânicas e funcionais em uma liga Ti-51% Ni.

#### 4.1 - Material

O material estudado foi uma liga NiTi inicialmente superelástica na forma de fio com 1,0mm de diâmetro, fabricada pela empresa Confluent Medical Technologies (Fremont, CA, EUA). De acordo com o certificado enviado pela empresa, a liga possui composição química Ti-51,0% Ni em percentual atômico. Foram cortadas amostras com 12cm de comprimento para a realização dos procedimentos a seguir.

#### 4.2 - Tratamentos de envelhecimento

A primeira etapa dos tratamentos de envelhecimento consistiu na solubilização de todas as amostras à 800°C por 30 minutos. A solubilização tem por objetivo principal evitar que os fenômenos de recuperação e recristalização ocorram durante os envelhecimentos. Caso não fosse realizada a solubilização, a recristalização e a recuperação poderiam ocorrer de forma mais acentuada nos envelhecimentos com maiores tempos e temperaturas, dificultando a análise isolada do efeito da precipitação nas propriedades do material (VOJTECH *et al.*, 2014). Além disso, a solubilização torna a condição inicial das amostras mais homogênea, padronizando-a.

Os tratamentos de solubilização e envelhecimento foram realizados em um forno mufla com controlador digital de temperatura e sem controle de atmosfera. Para evitar a oxidação excessiva do NiTi, que é altamente reativo em atmosfera contendo oxigênio, os fios foram inicialmente envelopados com uma lâmina de aço inoxidável austenítico. Em seguida, os fios envelopados foram envoltos em uma lâmina de titânio comercial para evitar ao máximo a oxidação do NiTi. Ao término do tratamento térmico, as amostras foram temperadas em água à temperatura ambiente.

Os tratamentos térmicos foram divididos em dois blocos, conforme mostrado na Tabela IV.1. No primeiro bloco (bloco I), foram escolhidas temperaturas de envelhecimento entre 300 e 600°C, mantendo-se o tempo de envelhecimento fixo de 1h. Nos experimentos do bloco I, foi possível avaliar a influência da temperatura de envelhecimento nas propriedades funcionais e mecânicas do material e nas características da TM. No segundo bloco (bloco II), foram realizados, para três temperaturas do bloco I, tratamentos para diversos tempos de envelhecimento, variando de 0,5h a 24h. O intuito dos tratamentos do

bloco II foi avaliar a influência do tempo de envelhecimento nas propriedades funcionais e mecânicas do material e nas características da TM, como também estudar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga em questão. As três temperaturas escolhidas foram 350, 400 e 450°C, pois foram as temperaturas que mais favoreceram a precipitação do  $Ti_3Ni_4$ .

**Tabela IV.1** - Condições experimentais referentes aos blocos de testes I e II

<b>Bloco de teste</b>	<b>Bloco I</b> (Envelhecimento por 1h)	Temperatura de envelhecimento (°C)
		300
		350
		400
		450
		500
		550
		600
	<b>Bloco II</b> ( $T_{env} = 350, 400 \text{ e } 450^\circ\text{C}$ )	Tempo de envelhecimento (h)
		0,5
		2
		4
		8
		16
24		

### 4.3 - Técnicas e ensaios de caracterização

#### 4.3.1 - Comportamento da transformação martensítica

##### 4.3.1.1 - Calorimetria exploratória diferencial

Por meio da calorimetria exploratória diferencial foram obtidas as temperaturas de transformação martensítica dos fios NiTi tratados termicamente e na condição recebida. Cada condição envelhecida foi avaliada em triplicata. Para isso, foram cortadas de cada amostra envelhecida três pequenos fragmentos do fio, com aproximadamente 3mm de comprimento. Estes fragmentos foram colocados em um cadinho de alumínio sem tampa para a realização do DSC. Um cadinho de alumínio vazio foi utilizado como referência.

Os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio com uma taxa de resfriamento e aquecimento de 10°C/min, de acordo com a norma ASTM F 2004-05. O equipamento utilizado consiste no calorímetro do tipo “Fluxo de Calor” (DSC 60, Shimadzu, Kyoto, Japão). As amostras foram aquecidas de -100 a 100°C, com tempo de espera de 1 minuto para estabelecimento do equilíbrio térmico, e, então, resfriadas até -100°C. As temperaturas das transformações martensíticas foram determinadas pelo valor de temperatura associado ao pico de cada transformação. Embora seja comum a caracterização das TMs por meio das temperaturas de início e fim da transformação, a literatura também se utiliza do uso da temperatura na qual o pico da TM acontece (JIANG *et al.*, 2008; ZHENG *et al.*, 2008).

A transformação associada com cada pico no DSC foi determinada utilizando-se os valores de histerese térmica apresentada entre os picos no resfriamento e aquecimento. A histerese térmica é a diferença entre as temperaturas de pico de uma transformação durante seu resfriamento (transformação direta) e aquecimento (transformação reversa). Por exemplo, a pequena diferença entre as temperaturas de pico das transformações A-R e R-A resultam em uma pequena histerese térmica. Por outro lado, as transformações R-M1 e M1-R são conhecidas por exibirem uma histerese térmica bem maior (CHIANG *et al.*, 2008; OTSUKA & REN, 2005; KIM *et al.*, 2004). Portanto, a histerese térmica característica de cada transformação martensítica foi utilizada para a determinação das transformações associadas com cada pico apresentado no DSC.

#### **4.3.1.2 - Difração de raios X**

Quanto à análise por DRX, uma amostra para cada condição de envelhecimento foi avaliada, inclusive na condição apenas solubilizada. As amostras avaliadas tinham 12cm, e foram cortadas em 12 pedaços de 1cm cada, que foram coladas lado a lado em uma fita adesiva, cujo intuito é aumentar a área para a incidência dos raios X. Como o corte das amostras envolve aplicação de tensão, tanto MIT quanto martensita deformada plasticamente podem ser geradas, alterando as fases presentes no material envelhecido. Para reverter a MIT em austenita, cada pedaço de fio cortado foi aquecido em água à temperatura em torno de 80°C, acima da temperatura  $A_f$ . No caso da martensita deformada plasticamente tentou-se minimizar a sua formação durante o corte das amostras, já que o processo de deformação por escorregamento é permanente.

Apesar do uso das folhas de aço inoxidável austenítico e titânio comercial para evitar a oxidação excessiva do NiTi, foi avaliada a necessidade de limpeza superficial das amostras envelhecidas, uma vez que a formação de óxidos de titânio e titânio-níquel estavam afetando a análise mediante difração de raios X. Assim, após cada envelhecimento, a limpeza superficial das amostras foi realizada com o auxílio de uma lixa abrasiva de pequena granulometria (#600 mesh). Em seguida, as amostras com a superfície limpa foram mergulhadas em água quente para reverter qualquer martensita induzida por tensão causada pelo uso da lixa abrasiva.

As análises por DRX foram conduzidas à temperatura ambiente, e realizadas no difratômetro de raios X Philips Panalytical PW1710 (Almelo, Holanda), com radiação Cu-K $\alpha$  [ $\lambda$  (K $\alpha$  médio) = 1,54184Å e  $\lambda$  (K $\alpha_1$ ) = 1,54056Å] e cristal monocromador de grafita. As condições experimentais serão: ângulo de varredura entre 20 e 110°, passo de 0,02° e tempo de passo de 2,5 segundos. Os picos de difração foram indexados de acordo com os padrões cujo ICSD *Collection Code* são: #188000 (DENYS *et al.*, 2013) para a austenita, #164156 (SITEPU, 2008) para a martensita, #166370 (SITEPU, 2009) para a fase R, e #166371 (SITEPU, 2009) para o Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> (ver Anexos) Esses padrões foram obtidos na base *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) através do Portal da Capes.

O programa computacional GSAS (Los Alamos National Laboratory, Novo México, EUA) com a interface gráfica EXPGUI (criada por Brian Toby) foi utilizado para a quantificação das fases presentes nas amostras envelhecidas, baseando-se no método de Rietveld. Para a quantificação pelo método Rietveld, utilizaram-se os passos apresentados na apostila “Etapas para quantificação de fases pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS”, baseada nos trabalhos de GUALTIERI (2003) e McCUSKER *et al.* (1999).

### **4.3.2 - Comportamento mecânico**

#### **4.3.2.1 - Ensaios de tração**

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios *Instron 5582* (Instron, Chicago, EUA), à temperatura ambiente (25°C). Os ensaios seguiram as instruções contidas na norma ASTM F 2516-14. O software *Bluehill 2* (Instron, Chicago,

EUA) foi utilizado na aquisição dos dados. Os corpos de prova ensaiados consistiram em um comprimento total de 12cm, e comprimento útil de 6cm.

O ensaio de tração descrito na norma ASTM F 2516-14 consiste em duas etapas. Primeiro, o material é tracionado até que sua deformação total atinja 6%, sendo, então, descarregado. Uma vez que a tensão no descarregamento alcance valores inferiores a 7MPa, o material é novamente tracionado até sua ruptura. Contudo, como era necessário determinar a deformação plástica após o ciclo de 6% de deformação, o carregamento até a ruptura foi realizado apenas depois que a deformação plástica após o ciclo de 6% foi obtida. Assim, a amostra não foi tracionada até a ruptura logo após a tensão alcançar valores inferiores a 7MPa, porém, a amostra foi retirada da máquina de tração, e, realizadas as medições necessárias, colocada novamente para ser tracionada até a ruptura.

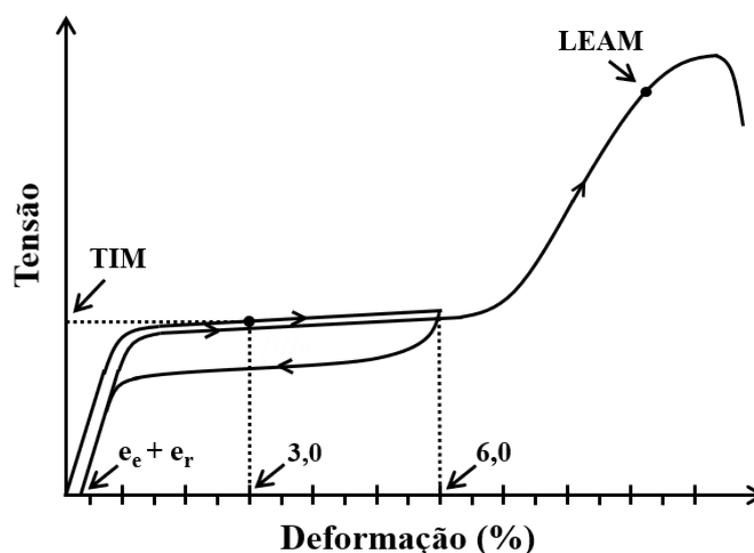
Os ensaios de tração até 6% de deformação foram realizados a uma taxa de deformação de  $3,33 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , enquanto para os ensaios até a ruptura, a taxa de deformação foi de  $3,33 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ . A deformação do material durante o ensaio de ciclo até 6% foi obtida por meio de um extensômetro mecânico. No caso do carregamento até a ruptura, foi possível o uso do extensômetro para deformações até 20%, pois a partir deste valor, o extensômetro escorregava com muita facilidade, o que interrompia o ensaio. Assim, para valores acima de 20%, a deformação foi estimada através do deslocamento do cabeçote da máquina.

Para cada condição de envelhecimento foram realizados três ensaios de tração. A partir das curvas tensão-deformação obtidas (Figura 4.2), foram calculados os valores médios de alguns parâmetros, sendo eles:

- *Tensão para indução de martensita (TIM)*: Segundo a norma ASTM F 2516-14, é a tensão correspondente a uma deformação de 3% da amostra durante o carregamento. Embora o termo TIM, segundo a norma, aplica-se à formação de martensita a partir da austenita, no caso de amostras envelhecidas com a presença/predominância de fase R, este parâmetro passa a representar a tensão necessária para a formação de martensita a partir da fase R. De acordo com NG & SUN (2006), quando a amostra é constituída de austenita e fase R, primeiramente ocorre a indução de fase R a partir da austenita, e posteriormente, a fase R é transformada em martensita (corresponde ao platô formado).

- *Limite de escoamento aparente da martensita (LEAM)*: É o valor de tensão que caracteriza a transição entre os estágios III e IV, a partir do qual ocorre predominantemente a deformação plástica da martensita. Este parâmetro é importante para avaliar o endurecimento por precipitação causado pelo  $Ti_3Ni_4$ .

- *Deformação plástica ou residual após o ciclo de 6% ( $e_r$ )*: É a deformação permanente no material após ser submetido ao ciclo de 6% de deformação e aquecido acima de  $A_f$  para recuperação da deformação elástica ( $e_e$ ).



**Figura 4.2** - Esquema das curvas tensão-deformação referentes ao ciclo até 6% de deformação e carregamento até a ruptura, indicando os parâmetros obtidos.

Para determinar a deformação plástica após a deformação total de 6% foram marcados, antes do ensaio de tração, dois pontos na região do comprimento útil da amostra, e medida a distância entre eles. Após o ensaio de tração, a amostra foi aquecida até atingir temperaturas acima de  $A_f$ , para que toda deformação associada ao EMF ou SE fosse recuperada, e permanecesse apenas a deformação plástica. Realizado o aquecimento, foi medida novamente a distância entre os dois pontos anteriormente marcados e calculada a deformação plástica. A distância entre os pontos foi determinada com o uso de um paquímetro digital (Mitutoyo Corporation, Japão). Por meio da deformação plástica após um ciclo de deformação, foi possível inferir acerca da resistência à fadiga funcional do material, admitindo que o comportamento quanto à deformação plástica apresentado para um ciclo seja um indicativo da deformação plástica acumulada após vários ciclos.

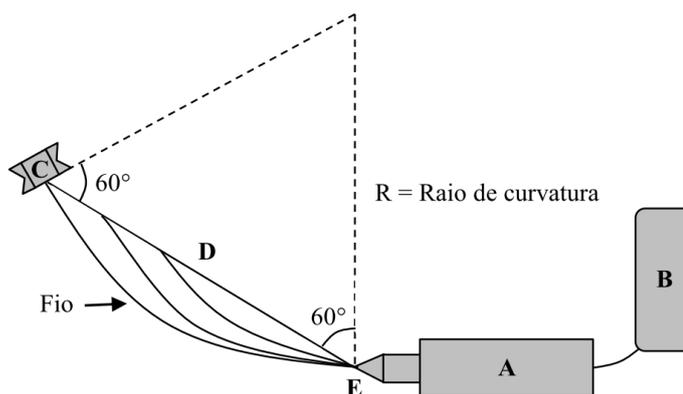
No ensaio de carregamento até 6% também foi determinado o comportamento funcional do material, ou seja, se o material apresentou SE, SE+EMF, EMF ou deformação plástica excessiva. No caso do material SE, a curva de tração apresentou os patamares superior e inferior. No caso da ocorrência conjunta de SE e EMF, o patamar inferior não ocorreu de maneira completa, porém é perceptível que o material reverte parcialmente a MIT. No caso da inexistência do patamar inferior (não sendo perceptível a reversão parcial da MIT durante o descarregamento), o material pode apresentar EMF ou deformação plástica excessiva (DPE). O material foi considerado como apresentando EMF se a deformação plástica previamente calculada foi inferior a 0,3%, enquanto amostras que apresentaram deformações plásticas acima de 0,3% foram classificadas como apresentando DPE.

#### **4.3.2.2 - Ensaios de fadiga por flexão rotativa**

Ensaios de fadiga por flexão rotativa foram realizados para todas as condições de envelhecimento do bloco II, mantendo uma amplitude de deformação de 3%. O intuito desses ensaios foi avaliar o efeito da precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na resistência à fadiga estrutural e comparar com o efeito visto nos ensaios de tração uniaxial. A metodologia utilizada foi aplicada por FIGUEIREDO *et al.* (2009).

Um esquema do equipamento para a realização dos ensaios de flexão rotativa é mostrado na Figura 4.3. O equipamento consiste de um motor elétrico de corrente contínua que pode ser alimentado até uma tensão máxima de 9,6V (A), uma fonte regulável Tektronix PS282 DC Power Suply, 188W; 231VA; 50-60Hz (B), através da qual também é feito o controle da velocidade de rotação, e um sistema para posicionamento do arame (C-E). O fio a ser ensaiado é fixado ao motor por um mandril posicionado na direção do eixo da barra nesse ponto (E). A outra extremidade do fio é apoiada em um pequeno rolamento (C), através de um orifício de 1,1mm de diâmetro (10% maior que o diâmetro do fio), permitindo assim, nesse ponto, tanto a rotação do fio em torno de seu próprio eixo, quanto o deslocamento linear tangente a este eixo.

A contagem do número de ciclos até a ruptura indicará a resistência a fadiga estrutural do material. Com isso, espera-se correlacionar a resistência à fadiga estrutural com a microestrutura das amostras e outras propriedades mecânicas influenciadas pela precipitação do  $Ti_3Ni_4$  (por exemplo, os valores de TIM).



**Figura 4.3** - Esquema do dispositivo de bancada utilizado para ensaios de flexão rotativa, com ângulo de dobramento de  $60^\circ$  (Adaptada de FIGUEIREDO, 2006).

### 4.3.3 - Microscopia eletrônica de transmissão

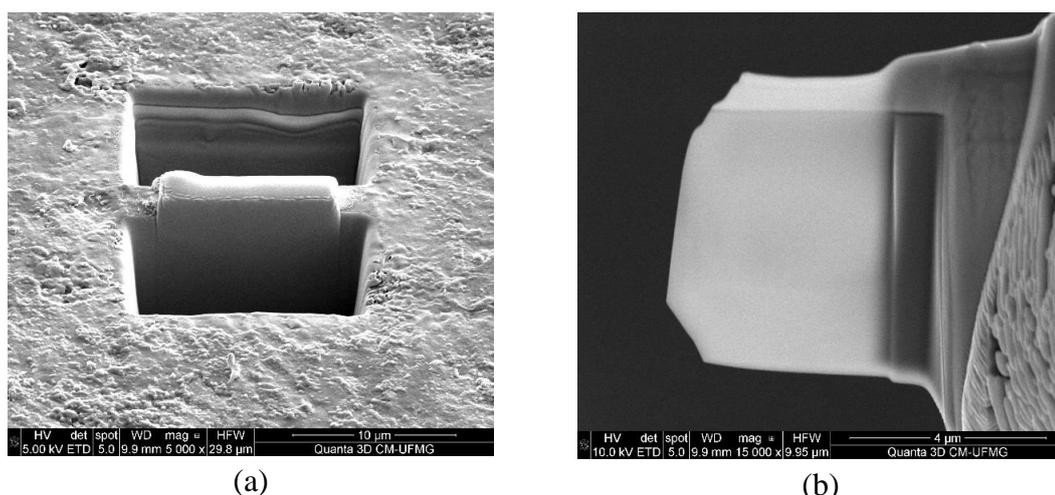
A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para avaliar visualmente o efeito da temperatura e tempo de envelhecimento na quantidade e tamanho dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , além de caracterizá-los morfológicamente e quimicamente. A microscopia eletrônica de transmissão foi necessária para caracterização do  $Ti_3Ni_4$  devido ao tamanho nanométrico desses precipitados (dezenas a centenas de nanômetros), sendo difícil sua caracterização mediante difração de raios X. Foram escolhidas para caracterização por MET quatro condições de envelhecimento:  $350^\circ C/1h$ ,  $350^\circ C/24h$ ,  $450^\circ C/1h$  e  $450^\circ C/24h$ .

Os fios de NiTi para MET foram inicialmente cortados para preparação da seção transversal. A preparação consistiu em um lixamento (#320, #600, #1200 e #1500 mesh), seguido de polimento com pasta de diamante (1, 3 e  $6\mu m$ ), de modo a obter uma superfície lisa e uniforme. Em seguida, foi realizado um ataque por 30s com o reagente composto, em percentual volumétrico, por 10% de ácido fluorídrico (HF), 40% de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e 50% de água destilada (ZHENG *et al.*, 2008) para revelar os contornos de grão. Em seguida, escolheu-se uma região próxima dos contornos de grão para a fabricação da lâmina de NiTi para transmissão. A lâmina foi obtida por meio da técnica de *Focused Ion Beam* (FIB).

Na técnica FIB é feita inicialmente a deposição de uma fina camada de platina na região onde a lâmina será obtida para protegê-la contra o feixe iônico. A região central do fio é escolhida para obtenção da lâmina de modo a evitar a oxidação existente na superfície do

fio. Em seguida, são obtidas duas trincheiras, uma de cada lado da lâmina a ser obtida, bombardeando-se essas regiões com um feixe iônico de gálio [Figura 4.4(a)]. A seguir, a lâmina é destacada do material, e soldada em uma grade apropriada para a análise no microscópio eletrônico de transmissão. Por fim, a lâmina passa pelos processos de afinamento e limpeza [Figura 4.4(b)] adequando-se os valores de tensão e corrente do feixe iônico (DELVILLE *et al.*, 2010; PELTON & VITARELLI, 2000).

A técnica FIB foi realizada no microscópio eletrônico de varredura FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI (Hillsboro, USA) e as análises por transmissão no microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI-200kV (Hillsboro, USA). A caracterização química da matriz NiTi e dos precipitados formados foi realizada por meio da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).



**Figura 4.4** - Preparação das lâminas para MET por meio da técnica FIB: a) extração longitudinal da lâmina e b) lâmina após afinamento necessário para a MET.

#### 4.4 - Cinética de precipitação

A cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga Ti-51% Ni foi avaliada por meio da variação das temperaturas de transformação martensíticas em função do tempo de envelhecimento. Para isso, foi proposto no presente trabalho uma forma de avaliar, indiretamente, o teor de Ni na matriz por meio das temperaturas de transformação martensíticas. Esta avaliação indireta do teor de Ni na matriz foi realizada através de um parâmetro numérico, nomeado  $M_p^{global}$  ou temperatura de pico global para formação da martensita. O significado desse

parâmetro é detalhado na seção 5.1.

A ideia contida neste parâmetro é o fato do processo de precipitação em um liga NiTi alterar o teor de Ni na matriz, sendo isto dependente da quantidade de precipitado formado. Como em uma liga NiTi as temperaturas de TM são influenciadas pela quantidade de Ni presente na matriz, é possível que a cinética de precipitação possa ser avaliada, de forma indireta, por meio da variação destas temperaturas de TM. Portanto, o parâmetro  $M_p^{global}$  baseia-se nas temperaturas de TM apresentadas pelas amostras após cada condição de envelhecimento.

O modelo cinético aplicado para avaliar a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  foi o proposto por Johnson-Mehl-Avrami-Erofeyev-Kolmogorov (JMAEK), o qual se baseia nos processos de nucleação e crescimento. A equação do modelo JMAEK (Eq. 4.1) é:

$$F_r(t) = 1 - \exp(-kt)^n \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde  $F_r(t)$  é a fração reagida da espécie analisada (no caso  $Ti_3Ni_4$ ),  $k$  é o parâmetro associado à taxa de crescimento da fase formada,  $n$  é o parâmetro associado à forma geométrica da fase formada, podendo ser um número não inteiro e  $t$  é o tempo decorrido para a transformação.

Em termos quantitativos, para cada tempo de envelhecimento ( $t$ ), o cálculo da fração reagida ( $F_r$ ) é feito meio da seguinte relação (Eq. 4.2):

$$F_r(t) = [P(t) - P(t=0)] / [P(t=\infty) - P(t=0)] \quad (\text{Eq. 4.2})$$

onde  $P(t=0)$  é o parâmetro  $P$  avaliado na amostra solubilizada,  $P(t)$  é o parâmetro  $P$  avaliado na amostra solubilizada e envelhecida por um tempo  $t$  e  $P(t=\infty)$  é o parâmetro  $P$  avaliado na amostra solubilizada e envelhecida por um tempo muito longo. Representa o valor esperado do parâmetro  $P$  na condição de equilíbrio termodinâmico

O parâmetro  $P$  indicado na equação 4.2 é genérico, e depende de cada caso. Neste trabalho, os valores de  $M_p^{global}$  foram utilizados como o parâmetro  $P$  para avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  em um liga Ti-51%Ni. O embasamento teórico e as equações propostas para o cálculo de  $M_p^{global}$  são apresentados na seção 5.1.

Realizado os cálculos de  $F_r$  para cada condição de envelhecimento, o método utilizado para avaliar se a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  segue a equação de JMAEK foi calcular os valores de  $\ln\{\ln[1/(1-F_r)]\}$  em função de  $\ln(t)$ . Neste caso, a Eq 4.1 torna-se conforme mostrado na Eq 4.3:

$$\ln\{\ln[1/(1 - F_r)]\} = n.\ln(t) + n.\ln(k) \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Caso o processo de precipitação siga a equação de JMAEK, a regressão linear dos pontos apresenta um alto índice de correlação. O valor de  $n$  é determinado pela inclinação da reta obtida pela regressão, enquanto o valor de  $k$  por intermédio do intercepto linear.

Para avaliar a energia de ativação aparente do processo de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga Ti-51% Ni, foi utilizada a equação de Arrhenius, cuja forma linearizada é (Eq 4.4):

$$\ln(k) = -E_a / RT + \ln(k_0) \quad (\text{Eq. 4.4})$$

onde  $k$  é a constante cinética,  $k_0$  é o fator pré-exponencial ou fator de frequência,  $E_a$  é a energia de ativação aparente da transformação,  $R$  é a constante universal dos gases perfeitos e  $T$  é a temperatura absoluta na qual ocorre a transformação (K).

Assim, por meio das constantes cinéticas  $k$  obtidas para as temperaturas de 350, 400 e 450 °C, foi plotado um gráfico com os valores de  $\ln(k)$  e o inverso da temperatura de envelhecimento na escala absoluta ( $1/T$ ). A energia de ativação aparente foi obtida multiplicando-se a inclinação da reta ajustada pelo valor da constante universal dos gases perfeitos ( $R$ ), e o fator de frequência como sendo o exponencial do intercepto no eixo y.

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 - Parâmetro proposto para avaliação da cinética de precipitação do $Ti_3Ni_4$ na liga Ti-51% Ni

Nesta seção é feita a descrição do parâmetro numérico  $M_p^{global}$ , cujo intuito é avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga Ti-51% Ni, e correlacionar o processo de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  (fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ ) com as alterações nas propriedades mecânicas e funcionais da liga Ti-51% Ni envelhecida.

Como visto na revisão bibliográfica, as transformações martensíticas podem ocorrer mediante diferentes números de estágios (de um a quatro). Além disso, mesmo transformações martensíticas com o mesmo número de estágios podem apresentar uma sequência de transformação distinta, dependendo da temperatura de envelhecimento, tempo de envelhecimento, composição inicial da liga e assim por diante. Como o trabalho tem o intuito de propor um parâmetro capaz de avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  e estimar sua fração volumétrica, o ideal é que sua aplicação seja a mais abrangente possível, independentemente do número de estágios e/ou sequência da TM. Por este motivo, neste trabalho foram propostas equações para calcular o parâmetro  $M_p^{global}$  considerando dois casos complexos de TM. Foram escolhidas TMs ocorrendo em quatro estágios, o primeiro caso considerando transformações A – R, R – M1, A – M2, A – M3, e o segundo caso as transformações A – R1, R1 – M1, A – R2, R2 – M2. Estes dois casos foram escolhidos, porque as equações propostas para eles podem ser aplicadas para os casos mais simples (TMs que ocorrem em um, dois ou três estágios), sendo útil para a maioria das TMs reportadas na literatura. A abrangência das equações propostas para os casos de TM mais simples serão discutidas mais adiante.

Partindo do pressuposto de que a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  diminui a quantidade de níquel dissolvida na matriz de NiTi, e o fato das temperaturas de TM dependerem da quantidade de níquel presente na matriz (FRENZEL *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2008), é plausível avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  através da variação das temperaturas de TM com o tempo de envelhecimento. Como as temperaturas de TM aumentam com a diminuição da quantidade de níquel na matriz, espera-se que à medida que o tempo de envelhecimento aumente, maiores sejam essas temperaturas.

Contudo, uma vez que a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga Ti-51% Ni é heterogênea, isto cria uma dependência entre a quantidade de níquel na matriz com a posição, ou seja, nos arredores de onde o  $Ti_3Ni_4$  é precipitado, a quantidade de níquel na matriz será inferior do que nas regiões onde a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  é menos favorecida, como o interior do grão (ver Figura 3.17). Assim, para avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  deve ser considerado a quantidade média de níquel ao longo da matriz, e não apenas valores locais, devido ao gradiente de concentração de níquel ao longo da matriz.

Além dessas quatro temperaturas de TM, é necessário estimar qual é, percentualmente, a extensão da região onde a quantidade de níquel é menor devido à precipitação do  $Ti_3Ni_4$ . Como a formação da fase R é favorecida apenas na região mais próxima do  $Ti_3Ni_4$ , parece razoável que a quantidade de fase R presente na amostra indique, indiretamente, a extensão da região onde a quantidade de níquel é menor. Assim, quanto maior a quantidade de fase R formada, maior é a extensão do processo de precipitação, e, conseqüentemente, menor a quantidade de níquel presente na matriz. Por este motivo, foi utilizado o método de Rietveld para avaliar a quantidade da fase R presente em cada amostra à temperatura ambiente.

Diante do exposto acima, a quantidade média de níquel ao longo da matriz ( $C_{Ni}^{global}$ ) pode ser estimada segundo a equação 5.1:

$$C_{Ni}^{global} = [C_{Ni}^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4} \%R + C_{Ni}^{distante\ do\ Ti_3Ni_4} (100 - \%R)] / 100 \quad (Eq. 5.1)$$

onde  $C_{Ni}^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4}$  é a concentração média de níquel na região próxima dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ ,  $C_{Ni}^{distante\ do\ Ti_3Ni_4}$  é a concentração média de níquel na região distante dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , e  $\%R$  é a quantidade percentual de fase R formada a partir da austenita durante o resfriamento.

Como as temperaturas das transformações martensíticas do tipo A→M são associadas com a quantidade de níquel presente na matriz (FRENZEL *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2008), a equação 5.1 pode ser reescrita utilizando as temperaturas das transformações martensíticas A→M no lugar das concentrações médias de níquel. Desta forma, reescrevendo a equação 5.1, a quantidade de níquel global ao longo da matriz ( $C_{Ni}^{global}$ ) é

substituída pelo parâmetro chamado *temperatura de pico global para formação da martensita* ( $M_p^{global}$ ), cujo valor é calculado através da equação 5.2:

$$M_p^{global} = [M_p^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4} \%R + M_p^{distante\ do\ Ti_3Ni_4} (100 - \%R)] / 100 \quad (\text{Eq. 5.2})$$

onde  $M_p^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4}$  é a temperatura de pico estimada para a formação de martensita na região próxima dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ ,  $M_p^{distante\ do\ Ti_3Ni_4}$  é a temperatura de pico estimada para a formação de martensita na região distante dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$  e  $\%R$  é a quantidade percentual de fase R formada a partir da austenita durante o resfriamento.

A equação 5.2 pode ser aplicada a qualquer TM relatada na literatura. A diferença entre cada TM recai em como os termos  $M_p^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4}$  e  $M_p^{distante\ do\ Ti_3Ni_4}$  devem ser calculados. Assim, como citado anteriormente, dois casos complexos de TM foram analisados, e equações foram propostas para o cálculo dos termos  $M_p^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4}$  e  $M_p^{distante\ do\ Ti_3Ni_4}$ .

*1º Caso: TM ocorrendo através dos estágios A-R, R-M1, A-M2, A-M3*

Inicialmente, faz-se necessário identificar qual(is) dos 4 estágios ocorre(m) na região próxima dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , e qual(is) ocorre(m) na região mais distante destes precipitados. Como dito anteriormente, a formação da fase R é favorecida devido à formação dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ . Portanto, espera-se que as transformações A-R e R-M1 estejam associadas à região mais próxima dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , enquanto as transformações A-M2 e A-M3 à região do interior dos grãos, onde não há precipitação do  $Ti_3Ni_4$ .

Quando se obteve a equação 5.2 a partir da equação 5.1, foi dito que as temperaturas das transformações martensíticas do tipo A→M são associadas com a quantidade de níquel presente na matriz. Contudo, no caso em análise, a transformação A-M na região próxima dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$  é hipotética, pois como nesta região ocorre a formação da fase R, a transformação A-M é substituída pelas transformações A-R e R-M (OTSUKA & REN, 2005; CARROL *et al.*, 2004; KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2004). Assim, torna-se

necessário correlacionar as temperaturas das transformações A–R e R–M com a temperatura da transformação hipotética A–M (que ocorreria na ausência dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ ). Para se entender a correlação entre estas três temperaturas de transformação, é necessário compreender o efeito do  $Ti_3Ni_4$  no comportamento da TM.

Sabe-se que os precipitados de  $Ti_3Ni_4$  originam dois efeitos que afetam bastante o comportamento da TM, sendo um deles a alteração na concentração de Ni na matriz e o outro a indução de campos de tensão devido à coerência entre o precipitado e a matriz. Como a deformação associada à transformação A-R é pequena, a formação da fase R não é muito suscetível às tensões geradas pela precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , de acordo com a relação de Clausius-Clapeyron (XUE *et al.*, 2011; OTSUKA & REN, 2005). Assim, variações na temperatura da transformação A-R devem-se exclusivamente à alteração da concentração de Ni na matriz NiTi causada pela precipitação do  $Ti_3Ni_4$ . Por outro lado, a formação da martensita (M1) a partir da fase R (R-M1) está associada a uma distorção da rede cristalina bem maior, e, para esta transformação, as tensões geradas pela precipitação possuem um grande efeito. Isso quer dizer que variações na temperatura da transformação R-M1 estão associadas tanto à variação no teor de Ni da matriz como também a variações nos valores de tensão geradas pela precipitação (XUE *et al.*, 2011; OTSUKA & REN, 2005). Assim, à medida que os precipitados perdem a coerência com a matriz devido o seu crescimento, diminuindo assim as tensões geradas na rede cristalina, a temperatura da transformação R-M é bastante afetada (cresce com a diminuição das tensões), o que não ocorre no caso da transformação A-R.

A partir da análise anterior, a temperatura da transformação A-R ( $T_p^{A-R}$ ) parece ser um bom parâmetro para estimar a quantidade de Ni na matriz próxima aos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , pois qualquer variação no seu valor está associada exclusivamente à variação de Ni nas proximidades dos precipitados. No caso da temperatura de transformação R-M1 ( $T_p^{R-M1}$ ), não seria possível avaliar, isoladamente, quanto da sua variação estaria associada à variação do teor de Ni na matriz, pois parte de sua variação estaria associada a mudanças nas tensões geradas pelos precipitados.

Portanto, nesse primeiro caso, o termo  $M_p^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4}$  foi calculado de acordo com a equação 5.3:

$$M_p^{\text{próximo do Ti}_3\text{Ni}_4} = T_p^{A-R} - C \quad (\text{Eq. 5.3})$$

onde  $T_p^{A-R}$  é a temperatura de pico da transformação A-R e  $C$  é um fator de correção.

O fator de correção  $C$  apresentado na equação 5.3 foi necessário, porque se apenas  $T_p^{A-R}$  fosse utilizado para estimar  $M_p^{\text{próximo do Ti}_3\text{Ni}_4}$ , os valores de  $M_p^{\text{global}}$  seriam superestimados. Segundo KIM *et al.* (2004), embora a transformação A-R não seja afetada pelas tensões geradas pela precipitação como a transformação R-M, ainda assim a transformação A-R ocorre em temperaturas ligeiramente mais altas do que seria esperado para a transformação hipotética A-M na ausência de campos de tensão. Portanto, o objetivo do fator de correção proposto é atenuar/eliminar a superestimativa que ocorreria caso apenas  $T_p^{A-R}$  fosse utilizado para estimar  $M_p^{\text{próximo do Ti}_3\text{Ni}_4}$ . Caso esse fator de correção não fosse aplicado, a quantidade de Ni na matriz seria subestimada, e a quantidade de  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  formado seria superestimada.

Para estimar o fator de correção  $C$ , determinou-se qual é a superestimativa que ocorre na condição em que o equilíbrio metaestável  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4\text{-NiTi}$  é alcançado. Nesta condição, a literatura reporta qual é o valor de temperatura esperado para a transformação hipotética A-M1  $(T_p^{A-M})_{eq.met.}$ . A literatura também reporta qual é o valor máximo que a temperatura da transformação A-R atinge  $(T_p^{A-R})_{max}$ , sendo que este valor ocorre justamente quando o equilíbrio metaestável  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4\text{-NiTi}$  é alcançado na região onde a fase R é formada (XUE *et al.*, 2011). Por meio destas duas temperaturas, é possível estimar um fator de correção  $C$  que evite/atenua a superestimativa do termo  $M_p^{\text{próximo do Ti}_3\text{Ni}_4}$ , conforme a equação 5.4:

$$C = (T_p^{A-R})_{max} - (T_p^{A-M})_{eq.met.} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

onde  $(T_p^{A-R})_{max}$  é o máximo valor da temperatura de pico da transformação A-R, e  $(T_p^{A-M})_{eq.met.}$  é o valor esperado para a temperatura de pico da transformação A-M1 no estado de equilíbrio metaestável.

Por meio de resultados prévios da literatura, os valores utilizados para  $(T_p^{A-R})_{max}$  foram

58, 57, 48, 35 e 11°C, enquanto os valores de  $(T_p^{A-M})_{eq. met.}$  foram 44, 42, 35, 21 e 1°C, para as temperaturas de envelhecimento de 300, 350, 400, 450 e 500°C, respectivamente (XUE *et al.*, 2011; FRENZEL *et al.*, 2010; JIANG *et al.*, 2008; OTSUKA & REN, 2005; KIM *et al.*, 2004).

Como o cálculo do fator de correção  $C$  proposto é realizado para a condição de equilíbrio metaestável, ele não pôde ser determinado para cada tempo de envelhecimento. Assim, utilizou-se o fator de correção calculado no equilíbrio metaestável para todos os tempos de envelhecimento. Teoricamente, embora o valor de  $C$  possa variar com o tempo de envelhecimento, espera-se que sua variação seja pequena, e, como será visto, a simplificação proposta não interferiu nos resultados em geral.

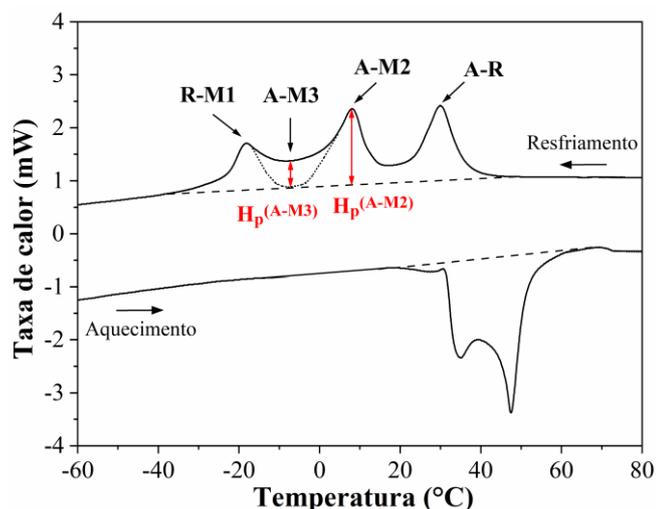
O cálculo do termo  $M_p^{distante do Ti_3Ni_4}$  consiste em uma média ponderada entre as temperaturas de pico para as transformações A-M2 e A-M3, e as respectivas alturas desses picos, conforme a equação 5.5:

$$M_p^{distante do Ti_3Ni_4} = (T_p^{A-M2} H_p^{A-M2} + T_p^{A-M3} H_p^{A-M3}) / (H_p^{A-M2} + H_p^{A-M3}) \quad (\text{Eq. 5.5})$$

onde  $T_p^{A-M2}$  é a temperatura de pico da transformação A-M2,  $H_p^{A-M2}$  é a altura do pico da transformação A-M2 em relação à linha base,  $T_p^{A-M3}$  é a temperatura de pico da transformação A-M3 e  $H_p^{A-M3}$  é a altura do pico da transformação A-M3 em relação à linha base.

A Figura 5.1 apresenta uma curva DSC indicando como as variáveis  $T_p^{A-R}$ ,  $T_p^{A-M2}$ ,  $H_p^{A-M2}$ ,  $T_p^{A-M3}$  e  $H_p^{A-M3}$  podem ser obtidas para o cálculo dos termos  $M_p^{próximo do Ti_3Ni_4}$  e  $M_p^{distante do Ti_3Ni_4}$ . Como dito no início da seção, apesar de toda a formulação matemática proposta anteriormente ter se baseado em uma TM de quatro estágios, as equações 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 podem ser aplicadas, com pequenas modificações, para amostras que apresentem TM em um, dois ou três estágios. Isso pode ser feito excluindo-se os termos associados a transformações inexistentes ou por simplificação, dependendo do caso. Por exemplo, se uma liga NiTi apresenta TM três estágios (uma transformação A-R, uma transformação R-M1 e uma transformação A-M2), a equação 5.3 não terá alteração, mas a equação 5.5 não terá os termos associados à transformação A-M3, sendo reduzida à

temperatura de pico da transformação A-M2. No caso de uma liga NiTi apresentar a transformação martensítica em duas etapas (A-R e R-M1), o cálculo de  $M_p^{global}$  é reduzido à equação 5.3, pois a quantidade de fase R formada a partir da austenita seria 100%. Por fim, no caso de uma liga NiTi com TM em um único estágio (A-M),  $M_p^{global}$  é reduzida à temperatura de pico dessa transformação.



**Figura 5.1** - Esquema indicando como as variáveis presentes no cálculo do parâmetro  $M_p^{global}$  podem ser obtidas em uma curva DSC.

2 ° Caso: TM ocorrendo através dos estágios A-R1, R1-M1, A-R2, R2-M2

Neste caso, existem duas transformações A-R, uma ocorrendo próxima aos precipitados de  $Ti_3Ni_4$  (A-R1), e outra distante destes precipitados (A-R2) (ZHOU *et al.*, 2005; KIM *et al.*, 2004). Conforme detalhado no 1° caso, quando a transformação A-R ocorre, a temperatura desta transformação é uma medida razoável para avaliar o teor de níquel na região da matriz onde a fase R é formada. Portanto, o termo  $M_p^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4}$  pode ser estimado usando a temperatura da transformação A-R1 (Eq. 5.6), e o termo  $M_p^{distante\ do\ Ti_3Ni_4}$  por meio da temperatura da transformação A-R2 (Eq. 5.7), como mostrado a seguir:

$$M_p^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4} = T_p^{A-R1} - C \quad (\text{Eq. 5.6})$$

$$M_p^{distante\ do\ Ti_3Ni_4} = T_p^{A-R2} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

onde  $T_p^{A-R1}$  é a temperatura de pico da transformação A-R1,  $C$  é o fator de correção apresentado anteriormente (Eq. 5.4), e  $T_p^{A-R2}$  é a temperatura de pico da transformação A-R2.

Comparando as equações 5.6 e 5.7, observa-se que no termo  $M_p^{distante\ do\ Ti_3Ni_4}$  não foi utilizado o fator de correção  $C$ . Segundo KIM *et al.* (2004), no caso da transformação A-R2, como ela ocorre em uma região menos afetada pelos campos de tensão gerados pelos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , não é visto a mesma superestimativa associada à transformação A-R1. Assim, optou-se por não aplicar o fator de correção para o cálculo do termo  $M_p^{distante\ do\ Ti_3Ni_4}$ .

Assim, calculados os termos  $M_p^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4}$  e  $M_p^{distante\ do\ Ti_3Ni_4}$ , o parâmetro  $M_p^{global}$  foi calculado seguindo a ideia apresentada na Eq. 5.2, com a diferença de que o termo %R refere-se, neste 2º caso, apenas à quantidade da fase R formada na transformação A-R1, como mostrado na Eq. 5.8:

$$M_p^{global} = [M_p^{próximo\ do\ Ti_3Ni_4} \%RI + M_p^{distante\ do\ Ti_3Ni_4} (100 - \%RI)] / 100 \quad (\text{Eq. 5.8})$$

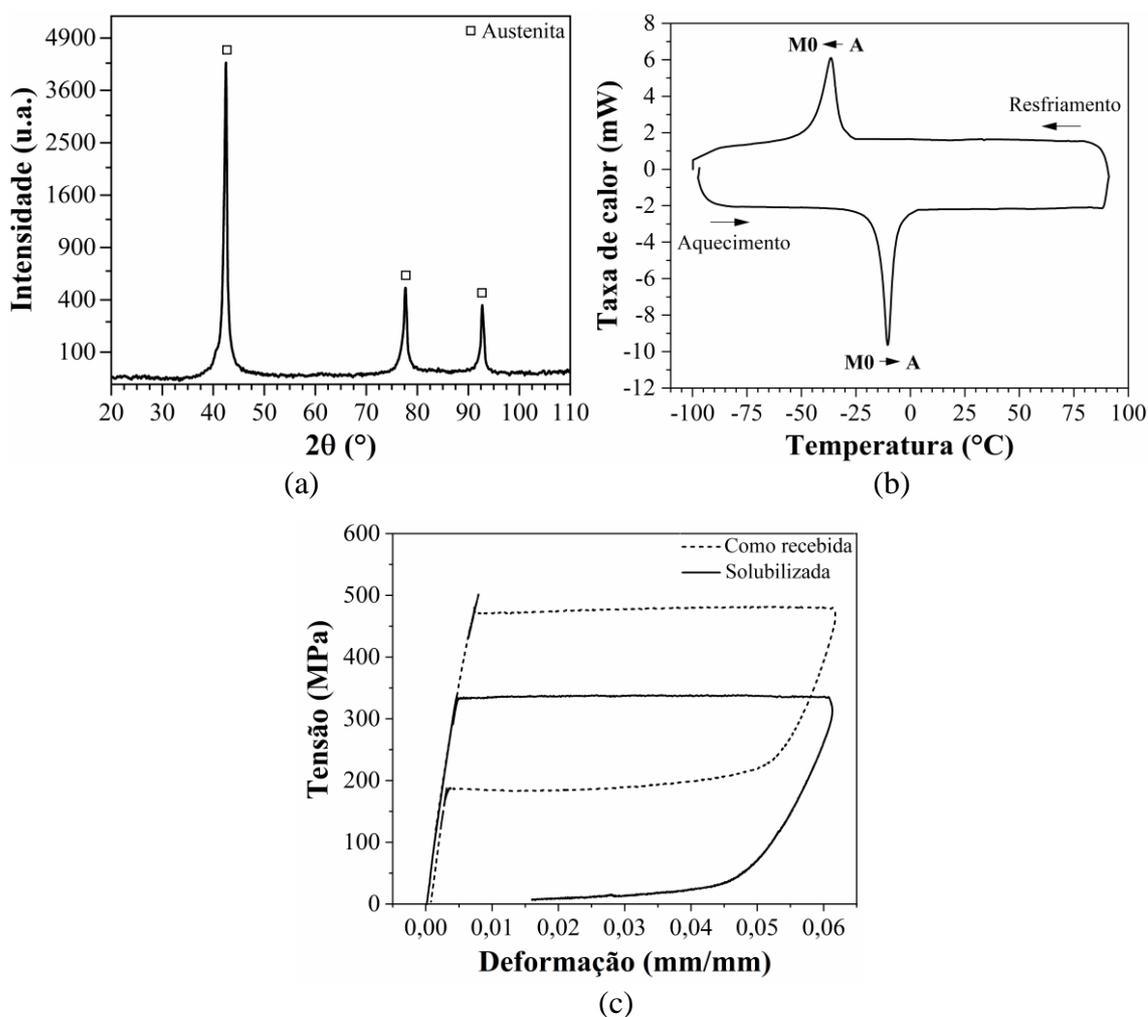
onde %RI é a quantidade de fase R formada a partir da austenita próximo aos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ .

Apresentada a metodologia proposta para o cálculo de  $M_p^{global}$ , apresenta-se nas seções seguintes como este parâmetro foi utilizado para avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , e estimar a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  para diversas condições de envelhecimento.

## 5.2 - Caracterização da liga NiTi superelástica após solubilização

As Figuras 5.2(a), 5.2(b) e 5.2(c) mostram, respectivamente, a difratometria de raios X (DRX), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e o teste de tração uniaxial referente às amostras solubilizadas. Na Figura 5.2(a), observa-se apenas um pico no resfriamento e um pico no aquecimento, que representam as transformações martensíticas direta (A-M0) e reversa (M0-A), respectivamente. Como a transformação martensítica direta se inicia em torno de  $-25\text{ °C}$  (com pico em  $-36\text{ °C}$ ), a amostra deve conter apenas austenita

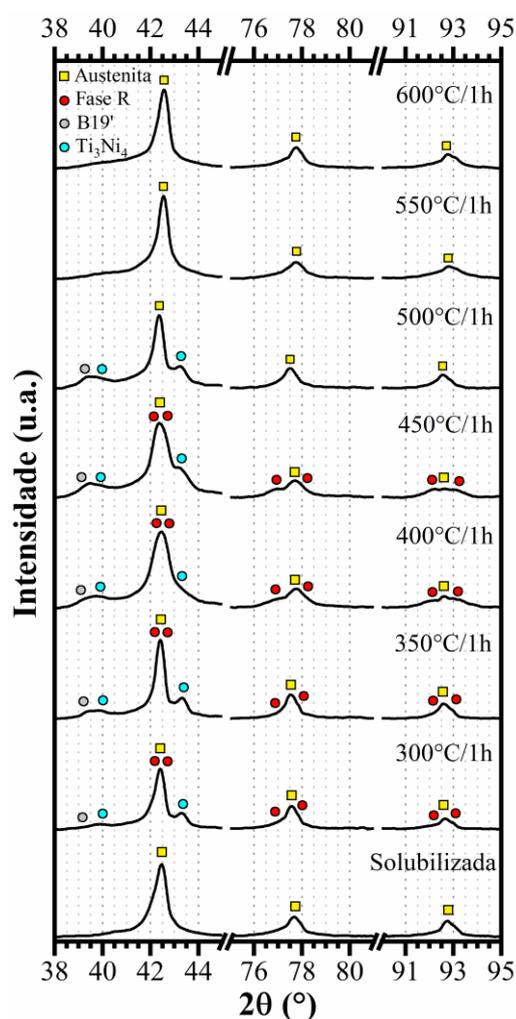
à temperatura ambiente. Isto foi confirmado pela análise de DRX [Figura 5.2(b)]. No caso do teste de tração uniaxial [(Figura 5.2(c)], observa-se que a amostra solubilizada apresentou, assim como a amostra na condição como recebida, o fenômeno de superelasticidade (SE), caracterizada pelo patamar inferior formado após o descarregamento. Contudo, um aumento considerável na deformação plástica após o ciclo de carregamento/descarregamento e uma diminuição na tensão para indução de martensita foram observados na amostra solubilizada, indicando a ocorrência dos fenômenos de recuperação e recristalização através do tratamento de solubilização. Isto concorda com a literatura, pois a recristalização em uma liga NiTi ocorre por volta de 500 a 550°C (VOJTECH *et al.*, 2014). Assim, o tratamento de solubilização permitiu que apenas o efeito da precipitação do  $Ti_3Ni_4$  nas propriedades mecânicas fosse estudado.



**Figura 5.2** - Caracterização da amostra solubilizada: (a) Difração de raios X; (b) Calorimetria exploratória diferencial; (c) Ensaio de tração.

### 5.3 - Efeito da temperatura de envelhecimento na transformação martensítica e no parâmetro $M_p^{global}$ nas amostras do bloco I

A Figura 5.3 apresenta os padrões de DRX medidos para as amostras envelhecidas em diferentes temperaturas por 1h. Analisando os padrões de DRX, as amostras envelhecidas a 300, 350, 400 e 450°C apresentaram austenita e fase R à temperatura ambiente, enquanto apenas austenita foi identificada nas amostras envelhecidas a 500, 550 e 600°C.



**Figura 5.3** - Padrões de DRX das amostras envelhecidas entre 300 e 600°C por 1h.

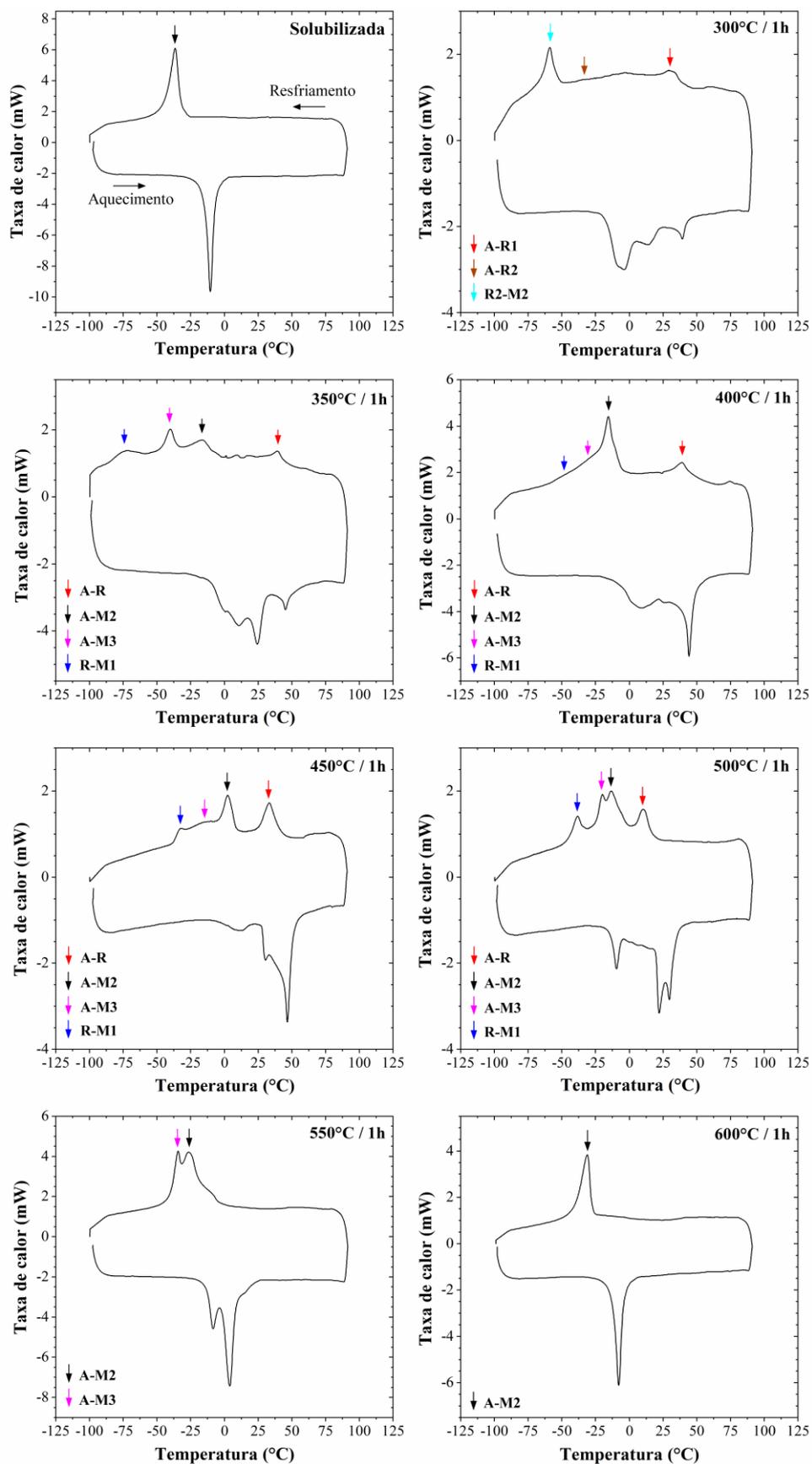
A Tabela V.1 apresenta a quantidade estimada, pelo método Rietveld, de fase R à temperatura ambiente nas amostras envelhecidas. Os resultados indicam que envelhecimentos a partir de 500°C por 1h não estabilizam a fase R à temperatura ambiente, enquanto envelhecimentos a 400 e 450°C produzem as maiores quantidades de fase R à temperatura ambiente.

**Tabela V.1** - Quantidade estimada de fase R à temperatura ambiente para amostras envelhecidas entre 300 e 600°C por 1h.

<b>Condição de envelhecimento</b>	<b>Fase R (%)</b>
300°C / 1h	28
350°C / 1h	39
400°C / 1h	54
450°C / 1h	54
500°C / 1h	0
550°C / 1h	0
600°C / 1h	0

Foi possível identificar para as amostras envelhecidas a 300, 350, 400, 450 e 500°C picos associados ao  $Ti_3Ni_4$ , sugerindo a presença deste precipitado (SILVA *et al.*, 2019; EL-BAGOURY, 2016; PROKOFIEV *et al.*, 2010). No entanto, estes picos não foram vistos nas amostras envelhecidas a 550 e 600°C, possivelmente devido à menor fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ . Os padrões de DRX não apresentaram picos associados a óxidos (óxidos de Ni, Ti, ou de Ni e Ti), atestando a eficácia da limpeza mecânica realizada através da lixa abrasiva de pequena granulometria. Além disso, foi identificada a presença de martensita B19' em muitas amostras envelhecidas. Uma possível explicação para a presença de martensita B19' seria a distorção produzida nas amostras após o resfriamento em água das amostras solubilizadas, pois a distorção indica a presença de tensões residuais na amostra, que provavelmente induziram a formação de martensita B19'.

Avaliando-se as curvas DSC das amostras do bloco I (Figura 5.4), o comportamento da TM variou bastante com a temperatura de envelhecimento. No caso das amostras envelhecidas a 350, 400, 450 e 500°C, a TM ocorreu em quatro estágios (A-R; R-M1; A-M2 e A-M3). Nas amostras envelhecidas a 300°C, a TM apresentou três estágios [A-R1; A-R2 e R2-M2]. As amostras envelhecidas a 550°C apresentaram TM em dois estágios (A-M2 e A-M3), enquanto as amostras envelhecidas a 600°C apresentaram TM em único estágio (A-M2). Na Tabela V.2 são apresentadas as temperaturas de transformação necessárias para o cálculo de  $M_p^{global}$  para cada condição de envelhecimento. Nota-se que nesta tabela não foram listadas as temperaturas de transformação R-M1 e R2-M2.



**Figura 5.4** - Curvas DSC das amostras envelhecidas entre 300 e 600°C por 1h.

**Tabela V.2** - Temperaturas de pico das transformações necessárias para o cálculo de  $M_p^{global}$ . Os valores entre parênteses representam o desvio padrão.

Condição de envelhecimento	Temperatura de pico da transformação (°C)			
	T <sub>A-M3</sub>	T <sub>A-M2</sub>	T <sub>A-R1</sub>	T <sub>A-R2</sub>
300°C / 1h	-	-	28,9 (0,6)	-34,0 (0,2)
350°C / 1h	-38,5 (1,2)	-13,0 (2,8)	40,1 (1,3)	-
400°C / 1h	-27,0 (1,7)	-13,7 (2,3)	39,6 (0,6)	-
450°C / 1h	-16,5 (1,4)	1,1 (1,2)	32,6 (0,7)	-
500°C / 1h	-20,3 (0,4)	-13,8 (0,5)	9,7 (0,6)	-
550°C / 1h	-35,4 (0,8)	-26,0 (1,5)	-	-
600°C / 1h	-	-32,3 (1,0)	-	-

De acordo com CHIANG *et al.*, (2008), a precipitação heterogênea do Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> é a principal causa para a ocorrência da TM em múltiplos estágios, pois o processo de precipitação gera uma evolução microestrutural complexa, gerando heterogeneidades em grande e pequena escala. Tais heterogeneidades, seja de gradiente químico ou campos de tensão, afetam diretamente a sequência de transformação de fase.

Nas amostras onde a TM ocorreu em quatro estágios, as transformações observadas, no resfriamento, foram uma transformação A-R, uma transformação R-M e duas transformações A-M. Como a martensita é formada em três momentos distintos, elas foram denotadas como M1, M2 e M3 para diferenciação. Assim, as transformações A-R e R-M1 ocorrem nas regiões próximas aos precipitados de Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, enquanto as transformações A-M2 e A-M3 ocorrem no interior dos grãos, onde o efeito de distorção da rede cristalina causado pelo Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> não é capaz de favorecer a formação da fase R.

No caso da amostra envelhecida a 300°C, a TM em três estágios (A-R1; A-R2 e R2-M2) condiz com a literatura, pois envelhecimentos em temperaturas inferiores a 300°C resultam na ocorrência de transformações A-R em dois estágios (ZHOU *et al.*, 2005; KIM *et al.*, 2004), ou transformações R-M em dois estágios (FAN *et al.*, 2006). No presente caso, a TM apresentou a transformação A-R em dois estágios (A-R1 e A-R2), e uma transformação R-M (R2-M2). Não foi possível identificar a transformação R1-M1, a qual,

provavelmente, ocorre em temperaturas inferiores à utilizada na obtenção das curvas DSC (KIM *et al.*, 2004).

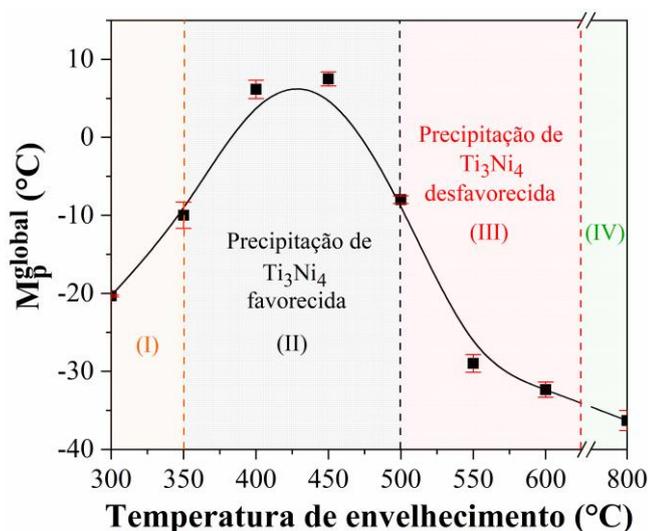
Com relação às amostras envelhecidas a 550 e 600°C, ambas não apresentaram a formação de fase R, com a TM ocorrendo em dois estágios (A-M2 e A-M3) e um estágio (A-M), respectivamente. A explicação é o fato da precipitação do  $Ti_3Ni_4$  se tornar desfavorável nestas temperaturas de envelhecimento, impedindo a formação da fase R, e, conseqüentemente, diminuindo o número de estágios da TM (ZHENG *et al.*, 2008).

As temperaturas de transformação apresentadas na Tabela V.2 estão em concordância com os resultados obtidos pela DRX. Nas amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C, a temperatura de pico para a transformação A-R foi próxima ou acima da temperatura ambiente (25°C), confirmando a fase R identificada nestas amostras (Tabela V.1). Nas amostras envelhecidas a 500°C, a temperatura de pico para a transformação A-R é inferior à 25°C, o que condiz com a ausência de fase R à temperatura ambiente. Na amostra envelhecida a 300°C, a temperatura de pico da transformação A-R1 durante o resfriamento está acima da temperatura ambiente, em concordância com a fase R identificada no padrão de DRX. Por fim, nas amostras envelhecidas a 550 e 600°C, como as temperaturas das transformações A-M2 e A-M3 estão abaixo de 25°C, isto corrobora a presença apenas de austenita nos seus padrões de DRX.

No caso da amostra envelhecida a 500°C, embora exista a formação de fase R durante o resfriamento, não foi possível estimar a quantidade formada, pois a temperatura de pico para a transformação A-R foi inferior à 25°C. Assim, para que fosse possível calcular o valor de  $M_p^{global}$  para esta condição de envelhecimento, considerou-se a quantidade de fase R formada abaixo da temperatura ambiente como sendo igual à quantidade de fase R formada na amostra envelhecida a 450°C, que foi a condição de envelhecimento mais próxima com a formação de fase R.

A Figura 5.5 apresenta os valores de  $M_p^{global}$  calculados para as amostras envelhecidas por 1h. Como o valor de  $M_p^{global}$  está relacionado à quantidade média de níquel na matriz, valores de  $M_p^{global}$  maiores significam menor quantidade média de níquel na matriz, e, conseqüentemente, maior fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ . A Figura 5.5 foi dividida em

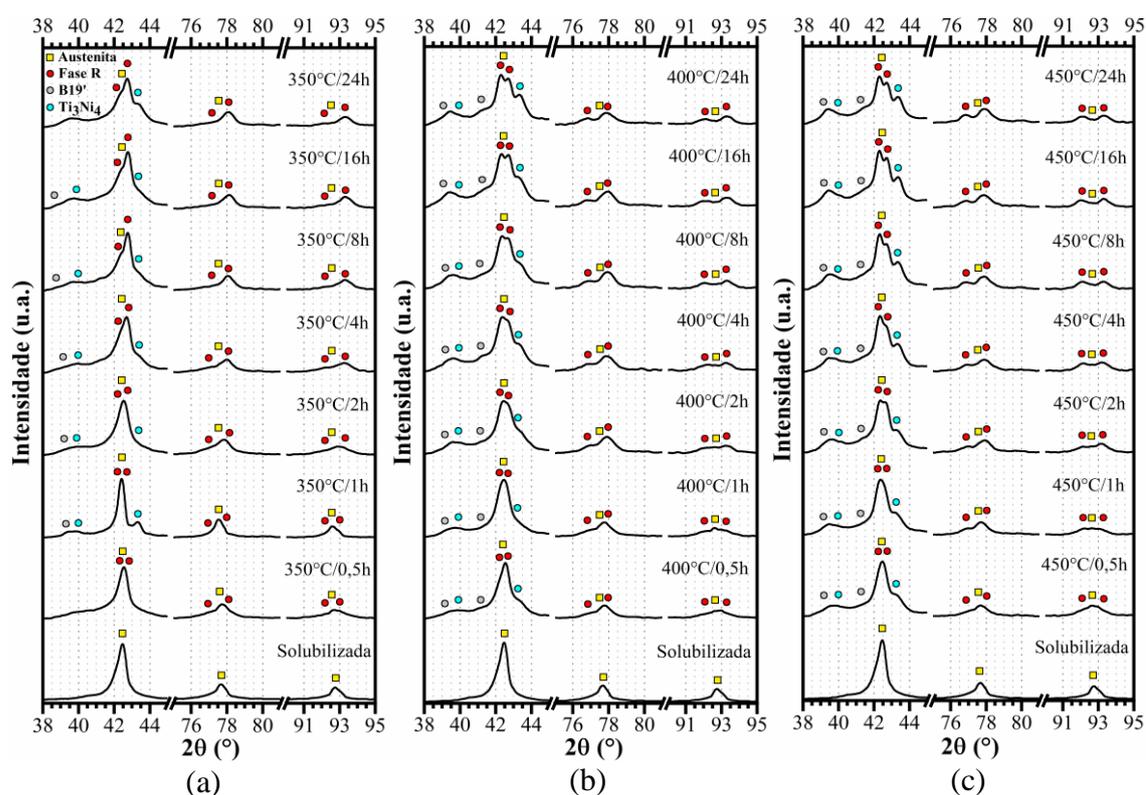
quatro regiões, descritas a seguir. A região I abrange temperaturas de envelhecimento abaixo de 350°C, onde a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  é termodinamicamente favorável, mas a cinética é lenta devido à baixa difusividade (KIM *et al.*, 2004). A região II abrange temperaturas de envelhecimento entre 350 e 500°C, onde a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  é favorecida em termos termodinâmicos e cinéticos, produzindo a maior quantidade de  $Ti_3Ni_4$  para envelhecimentos durante 1h (PELTON *et al.*, 2003). A região III compreende temperaturas de envelhecimento acima de 500°C, onde a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  se torna termodinamicamente menos favorecida, porém a cinética é favorecida devido às temperaturas mais altas. A região IV corresponde a temperaturas de envelhecimento onde o  $Ti_3Ni_4$  não é mais precipitado, dando lugar a precipitados mais estáveis, como o  $Ti_2Ni_3$  ou  $TiNi_3$  (OTSUKA & REN, 2005). Com base nesses resultados, foram escolhidas as temperaturas de 350, 400 e 450°C para avaliar a influência do tempo de envelhecimento no parâmetro  $M_p^{global}$ , e, conseqüentemente, avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ .



**Figura 5.5** - Influência da temperatura de envelhecimento no parâmetro  $M_p^{global}$  para amostras envelhecidas por 1h. A condição solubilizada está indicada na temperatura de envelhecimento de 800°C.

#### 5.4 - Efeito do tempo de envelhecimento na transformação martensítica e no parâmetro $M_p^{global}$ nas amostras do bloco II

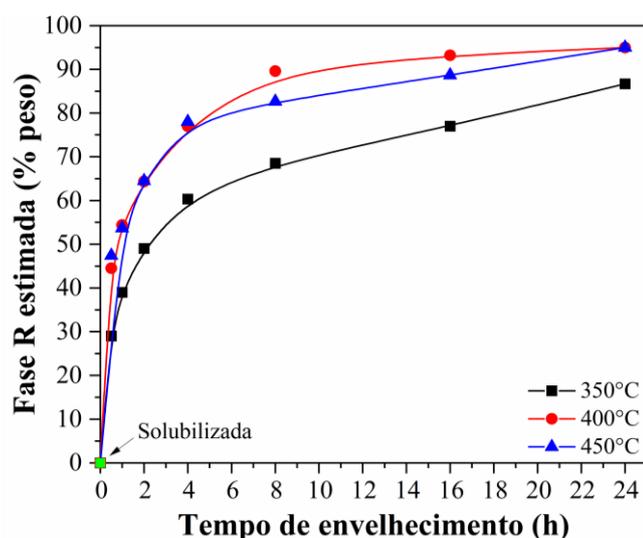
A Figura 5.6(a-c) apresenta os padrões de DRX obtidos para as amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C para vários tempos de envelhecimento.



**Figura 5.6** - Padrões de DRX das amostras do bloco II para as seguintes temperaturas de envelhecimento: a) 350°C; b) 400°C; c) 450°C.

Analisando os padrões de DRX, praticamente todas as amostras apresentaram, fase R, austenita, martensita B19' e o precipitado  $Ti_3Ni_4$  à 25°C. Os picos característicos associados à fase R e ao  $Ti_3Ni_4$  tornaram-se mais visíveis à medida que o tempo de envelhecimento aumentou, indicando uma maior quantidade de ambas as fases. No caso da fase R, isto foi confirmado avaliando-se influência do tempo de envelhecimento na quantidade estimada de fase R à temperatura ambiente (Figura 5.7).

Como a formação da fase R acontece na região da matriz com menor quantidade de Ni, à medida que a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  progride, esta região empobrecida em Ni avança, aumentando a quantidade de fase R formada. Além disso, como temperaturas de envelhecimento mais altas favorecem a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , o avanço da região mais empobrecida em Ni é mais rápido. Isto explica o fato das amostras envelhecidas a 400 e 450°C apresentarem maiores quantidades de fase R do que as amostras envelhecidas a 350°C. No entanto, os argumentos apresentados são válidos desde que os precipitados de  $Ti_3Ni_4$  permaneçam coerentes/semicoerentes com a matriz, pois esta condição é fundamental para a formação da fase R.



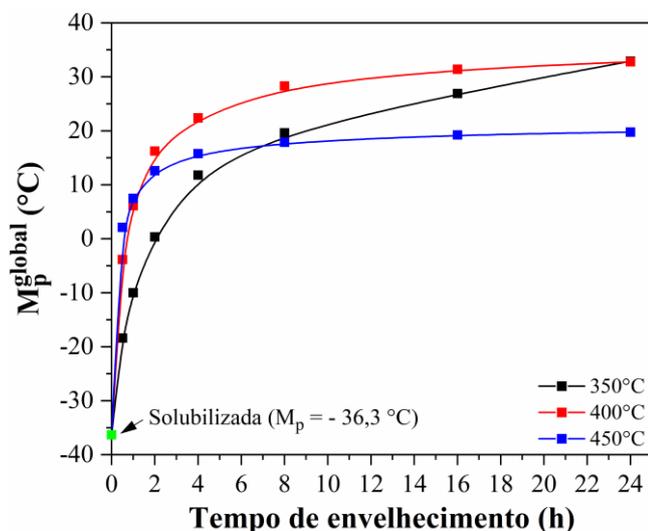
**Figura 5.7** - Influência do tempo de envelhecimento na quantidade estimada de fase R em temperatura ambiente nas amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C.

A Tabela V.3 apresenta as temperaturas de pico das transformações referentes às amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C por tempos de envelhecimento de até 24h (As curvas DSC estão apresentadas na seção Anexo, ao fim da tese). Todas as condições de envelhecimento analisadas apresentaram TM em quatro estágios (A–R, R–M1, A–M2, A–M3), tendo alterações apenas na posição e altura dos picos com o aumento do tempo de envelhecimento.  $M_p^{global}$ . Nota-se que não foi apresentada na tabela V.3 as temperaturas da transformação R-M1, visto que tal valor não foi necessário para o cálculo de  $M_p^{global}$ . A partir dos resultados apresentados na Figura 5.7 e na Tabela V.3, foram calculados os valores de  $M_p^{global}$  para cada condição de envelhecimento.

A Figura 5.8 apresenta a influência da temperatura e do tempo de envelhecimento nos valores de  $M_p^{global}$ . Como esperado, os valores de  $M_p^{global}$  aumentam para tempos de envelhecimento mais longos. Isto é um indicativo da diminuição na quantidade média de Ni na matriz devido à precipitação do  $Ti_3Ni_4$ . Para tempos de envelhecimento excessivamente longos, o parâmetro  $M_p^{global}$  tende a um valor limite, correspondente ao equilíbrio metaestável entre a matriz de NiTi e os precipitados de  $Ti_3Ni_4$ . Esse valor limite foi obtido anteriormente para o cálculo do fator de correção  $C$  (Eq. 5.4), e foi nomeado  $(T_p^{A-M})_{eq. met.}$ . Como será visto na seção seguinte, os valores de  $(T_p^{A-M})_{eq. met.}$  foram utilizados na avaliação da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ .

**Tabela V.3** - Temperaturas de pico das transformações referentes às amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C por tempos de envelhecimento de até 24h. Os valores entre parênteses representam o desvio padrão.

Condição de envelhecimento	Temperatura de pico da transformação (°C)		
	T <sub>A-M3</sub>	T <sub>A-M2</sub>	T <sub>A-R1</sub>
350°C / 0,5h	-40,1 (0,4)	-15,2 (1,8)	36,8 (0,4)
350°C / 1h	-38,5 (1,2)	-13,0 (2,8)	40,1 (1,3)
350°C / 2h	-30,6 (1,2)	-9,5 (0,7)	43,0 (0,5)
350°C / 4h	-23,9 (1,7)	-13,1 (1,4)	46,4 (1,1)
350°C / 8h	-25,2 (0,8)	0,8 (1,6)	49,3 (1,2)
350°C / 16h	-24,6 (0,9)	13,1 (0,9)	50,4 (0,5)
350°C / 24h	8,8 (1,3)	17,1 (1,3)	50,6 (0,2)
400°C / 0,5h	-26,1 (0,8)	-12,4 (1,1)	34,6 (0,9)
400°C / 1h	-27,0 (1,7)	-13,7 (2,3)	39,6 (0,6)
400°C / 2h	-19,2 (1,5)	-1,7 (1,0)	40,8 (0,5)
400°C / 4h	-19,6 (0,9)	6,7 (0,2)	41,9 (0,2)
400°C / 8h	0,8 (2,6)	18,1 (1,3)	43,7 (1,1)
400°C / 16h	6,4 (3,9)	28,1 (2,3)	45,1 (1,9)
400°C / 24h	10,6 (0,9)	32,1 (0,0)	46,5 (0,7)
450°C / 0,5h	-13,5 (2,2)	-7,6 (1,6)	28,2 (1,5)
450°C / 1h	-16,5 (1,4)	1,1 (1,2)	32,6 (0,7)
450°C / 2h	-7,8 (1,4)	8,6 (1,2)	30,5 (1,1)
450°C / 4h	1,2 (1,3)	15,0 (0,8)	32,4 (0,8)
450°C / 8h	8,2 (1,6)	16,5 (0,3)	33,4 (0,6)
450°C / 16h	14,3 (0,6)	19,7 (0,5)	33,6 (0,9)
450°C / 24h	18,5 (2,5)	20,6 (0,6)	33,8 (1,8)



**Figura 5.8** - Influência da temperatura e tempo de envelhecimento no parâmetro  $M_p^{global}$  para amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C.

### 5.5 - Cinética de precipitação do $Ti_3Ni_4$ na liga Ti-51% Ni

Para o estudo da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga Ti-51% Ni assumiu-se que a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  ocorre por meio dos fenômenos de nucleação e crescimento. A cinética das transformações que ocorrem através da nucleação e crescimento de partículas de uma fase produto em condições isotérmicas é descrita pela equação isotérmica de JMAEK (TORRENS-SERRA *et al.*, 2011; SINHA & MANDAL, 2011; STARINK, 2001), conforme apresentada a seguir (Eq. 5.9):

$$F_r(t) = 1 - \exp(-kt)^n \quad (\text{Eq. 5.9})$$

onde  $F_r(t)$  é a fração reagida da fase produto,  $k$  é um parâmetro que incorpora as taxas de nucleação e crescimento da fase produto,  $n$  é um parâmetro associado à forma geométrica da fase produto, conhecido como expoente de Avrami (que pode ser um número não inteiro, e  $t$  é o tempo decorrido para a transformação).

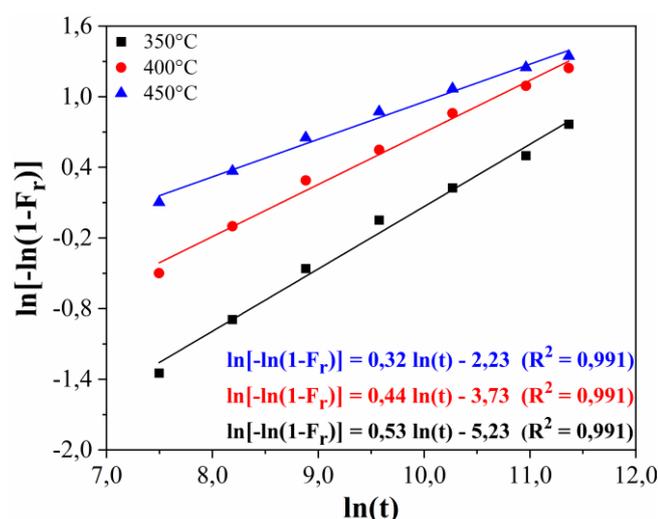
A fração reagida de  $Ti_3Ni_4$  ( $F_r$ ) foi calculada através do parâmetro  $M_p^{global}$ , como sendo (Eq. 5.10):

$$F_r(t) = (M_p^{global}(t) - M_p^{solubilizada}) / (M_p^{global\ max} - M_p^{solubilizada}) \quad (\text{Eq. 5.10})$$

onde  $M_p^{global}(t)$  é o valor de  $M_p^{global}$  para o tempo de envelhecimento  $t$ ,  $M_p^{solubilizada}$  é a

temperatura de pico para formação da martensita na amostra solubilizada ( $t = 0$ ), e  $M_p^{global\ max}$  é o valor máximo de  $M_p^{global}$  (envelhecimento muito longo). Como previamente descrito, considerou-se  $M_p^{global\ max} = (T_p^{A-M})_{met. eq.}$ .

A Figura 5.9 apresenta um gráfico de  $[\ln(-\ln(1-F_r))]$  em função de  $\ln(t)$ , com as regressões lineares para cada temperatura de envelhecimento. Por meio das regressões lineares foram obtidos os valores dos parâmetros cinéticos do modelo JMAEK ( $n$  e  $k$ ), sendo  $n$  a inclinação da reta obtida por regressão linear e  $n \cdot \ln(k)$  o intercepto no eixo y.



**Figura 5.9** - Linearização da equação JMAEK para obtenção dos parâmetros cinéticos  $n$  e  $k$  para amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C.

Os valores dos coeficientes de determinação obtidos ( $R^2$ ) próximos de 1 indicam que o modelo JMAEK foi adequado para a análise da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ . Isto indica que o processo de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  ocorre mediante nucleação e crescimento, como previamente suposto. Além disso, esse resultado sugere que o parâmetro proposto  $M_p^{global}$  é adequado para avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga Ti-51% Ni.

Os valores do expoente de Avrami obtidos foram 0,53 ( $\pm 0,02$ ); 0,44 ( $\pm 0,02$ ) e 0,32 ( $\pm 0,04$ ) para temperaturas de envelhecimento de 350°C, 400°C e 450°C, respectivamente. O significado destes valores é analisado a seguir. Segundo o modelo JMAEK, o valor teórico para o expoente de Avrami ( $n$ ) pode ser calculado por meio de (Eq. 5.11):

$$n = N_{dim} \cdot g + B \quad (\text{Eq. 5.11})$$

onde  $N_{dim}$  é a dimensionalidade do crescimento da fase produto,  $g$  tem o valor de 1 para crescimento linear ou 0,5 para crescimento parabólico (controlado por difusão), e  $B$  pode assumir o valor de 0 no caso de saturação dos sítios de nucleação (ausência de nucleação durante a transformação), ou 1 no caso de nucleação contínua à uma taxa de nucleação constante (STARINK, 2001).

De acordo com a literatura, os precipitados de  $Ti_3Ni_4$  têm forma geométrica lenticular (KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2002; TADAKI *et al.*, 1986) e, portanto, crescimento unidimensional ( $N_{dim} = 1$ ). Além disso, admitindo-se que o crescimento seja um processo controlado por difusão ( $g = 0,5$ ), o valor esperado para o expoente de Avrami seria  $n = 0,5 + B$ . A admissão do crescimento ser um processo controlado por difusão é plausível, uma vez que o NiTi é uma solução sólida substitucional. Assim,  $n$  poderia assumir valores entre 0,5 e 1,5, sendo 0,5 no caso de saturação dos sítios para nucleação ( $B = 0$ ), e 1,5 no caso de nucleação contínua à taxa de nucleação constante ( $B = 1$ ).

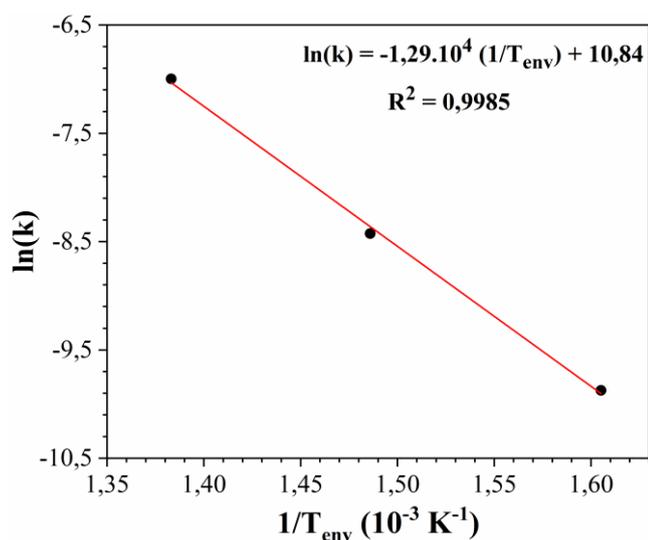
Comparando-se a faixa de valores teóricos esperados para  $n$  com os obtidos experimentalmente, percebe-se que para as três temperaturas de envelhecimento, os valores de  $n$  estão próximos de 0,5. Este resultado sugere que o mecanismo de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  seja, de fato, controlado por difusão ( $g = 0,5$ ), e confirma seu crescimento unidimensional ( $N_{dim} = 1$ ). Quanto ao parâmetro  $B$ , numa primeira análise, seria sugerido que seu valor seja 0, pois, neste caso, o valor teórico de  $n$  seria 0,5, próximo do experimental. Contudo, isto indicaria a ausência de nucleação durante a precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , o que não é razoável. Além disso, sendo a nucleação do  $Ti_3Ni_4$  heterogênea, é plausível admitir que, caso a saturação dos sítios para nucleação ocorra, seja durante o processo de precipitação (XUE *et al.*, 2011), o que representaria um valor de  $B$  entre 0 e 1. Assim, seria razoável que os valores experimentais de  $n$  fossem superiores a 0,5, o que não foi visto.

Apesar dos valores experimentais de  $n$  não terem sido superiores a 0,5, isto pode ser explicado analisando-se as premissas utilizadas para o desenvolvimento do modelo JMAEK. Dentre estas premissas, o modelo JMAEK considera que a nucleação da fase produto seja homogênea (STARINK, 2001). Segundo a literatura, no caso das transformações onde a nucleação heterogênea é preferencial, o valor do expoente de

Avrami é reduzido quando comparado ao valor previsto pelo modelo JMAEK, pois o expoente de Avrami depende da taxa de nucleação, e esta é inferior no caso de nucleação heterogênea (SINHA & MANDAL, 2011; CHRISTIAN, 2002; SUN *et al.*, 1996).

Portanto, como nas amostras envelhecidas houve a precipitação heterogênea de  $Ti_3Ni_4$ , isto pode explicar o fato dos valores experimentais de  $n$  terem sido inferiores aos teoricamente esperados. Também é possível que a influência da precipitação heterogênea no valor de  $n$  dependa da temperatura de envelhecimento, pois as três temperaturas de envelhecimento apresentaram valores de  $n$  distintos.

A energia de ativação aparente ( $E_a$ ) para a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  foi estimada por meio dos valores de  $k$  obtidos para cada temperatura de envelhecimento. A Figura 5.10 mostra um gráfico de  $\ln(k)$  em função de  $(1/T_{\text{envelhecimento}})$ , com sua respectiva regressão linear. A partir dos resultados fornecidos pela regressão linear, a energia de ativação aparente foi estimada multiplicando-se a inclinação da reta pela constante universal dos gases ideais ( $R$ ), e o fator de frequência ( $k_0$ ) como sendo o exponencial do intercepto linear. Assim, a energia de ativação estimada para a precipitação de  $Ti_3Ni_4$  na liga NiTi foi de  $108 (\pm 8)$  kJ/mol, com fator de frequência de  $5,2 (\pm 4,2) 10^4 s^{-1}$ .



**Figura 5.10** - Linearização da equação de Arrhenius para estimativa da energia de ativação referente à precipitação do  $Ti_3Ni_4$  em uma liga Ti-51% Ni.

Segundo TORRENS-SERRA *et al.* (2011), assumindo que a taxa de nucleação por unidade de volume não transformado de material ( $I$ ), e o coeficiente de difusão ( $D$ )

possam ser descritos na forma da equação de Arrhenius, com  $E_I$  e  $E_D$  sendo as respectivas energias de ativação para a nucleação e difusão, a energia de ativação aparente da transformação ( $E_a$ ) é dada por (Eq. 5.12):

$$E_a = (0.5 N_{dim} E_D + B E_I) / (0.5 N_{dim} + B) \quad \text{se } g = 0.5 \quad (\text{Eq. 5.12})$$

onde  $N_{dim}$  e  $B$  são os mesmos parâmetros apresentados anteriormente na equação 5.11.

Analisando a Eq. 5.12, o valor da  $E_a$  está sempre entre  $E_I$  e  $E_D$ , sendo igual a  $E_D$  quando  $B = 0$ . No presente caso, parece razoável considerar  $E_I < E_D$ , isto é, a difusão do níquel na matriz como um estágio mais lento do que a nucleação heterogênea do  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ . Isso porque a nucleação heterogênea possui energia de ativação menor que a nucleação homogênea, além do fato da liga NiTi ser uma solução sólida substitucional, cujo processo de difusão é mais lento quando comparado à uma solução sólida intersticial. Portanto, considerando  $E_I < E_D$ , a seguinte relação  $E_I < E_a < E_D$  é válida para qualquer valor de  $B > 0$ . Comparando o valor estimado para  $E_a$ , 108 ( $\pm 8$ ) kJ/mol, com a energia de ativação para a difusão de níquel ( $E_D$ ) em uma liga NiTi, cujo valor é 143 ( $\pm 11$ ) kJ/mol (DIVINSKI *et al.*, 2009), conclui-se, como esperado, que  $E_a < E_D$ .

### 5.6 - Estimativa da fração volumétrica de $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ por meio do parâmetro $M_p^{global}$

Conforme visto na seção anterior, o parâmetro  $M_p^{global}$  mostrou-se adequado para a avaliação da cinética de precipitação do  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  em uma liga NiTi. Na sequência, é proposta uma metodologia capaz de estimar a fração volumétrica de  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  em função dos valores de  $M_p^{global}$ .

Sabe-se que o  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  é um precipitado cuja concentração de níquel é superior à presente na matriz da liga Ti-51% Ni, de modo que a nucleação e crescimento desses precipitados diminuem a concentração de níquel na matriz. A concentração média de níquel na matriz NiTi ( $C_{Ni}$ ) em função da fração volumétrica de  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  é dada por (Eq. 5.13):

$$C_{Ni}(t) = (C_0 - V_f(t) C_p) / (1 - V_f(t)) \quad (\text{Eq. 5.13})$$

onde  $C_{Ni}(t)$  é a concentração atômica média de níquel na matriz após um tempo de envelhecimento  $t$ ,  $C_0$  é a concentração atômica de níquel na matriz para a amostra

solubilizada ( $t = 0$ ),  $V_f(t)$  é a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  após um tempo de envelhecimento  $t$ , e  $C_p$  é a concentração atômica de níquel no  $Ti_3Ni_4$ , cujo valor é 57.1% (KHALIL-ALLAFI *et al.*, 2001; GALL *et al.*, 1999).

Embora a quantidade de níquel presente na matriz não seja conhecida para cada condição envelhecida, é possível estimar tais valores através do parâmetro  $M_p^{global}$ , uma vez que este parâmetro é um indicativo da concentração média de níquel na matriz. FRENZEL *et al.* (2010) obtiveram equações que correlacionam a quantidade de níquel em solução na matriz de NiTi com as temperaturas de início e fim para formação da martensita,  $M_s$  (Eq. 5.14) e  $M_f$  (Eq. 5.15), respectivamente, quando a TM ocorre em etapa única ( $A \rightarrow M$ ). As equações propostas pelos autores são:

$$M_s = 4511,2373 - 83,42425.\%Ni\ at. - 0,04753.204,86781^{(\%Ni\ at. - 50)} \quad (\text{Eq. 5.14})$$

$$M_f = 4400,1481 - 81,7914.\%Ni\ at. - 0,00347.1176,53709^{(\%Ni\ at. - 50)} \quad (\text{Eq. 5.15})$$

Através das equações 5.13 e 5.14, foi calculada a temperatura  $M_p$ , como sendo a média entre as temperaturas  $M_s$  e  $M_f$ . Por meio de sucessivas iterações, considerou-se como a concentração atômica média de níquel na matriz o valor cuja seguinte condição foi satisfeita (Eq. 5.16):

$$M_p^{global} = (M_s + M_f)/2 \quad (\text{Eq. 5.16})$$

Assim, por meio dessa metodologia, tanto os valores de  $C_{Ni}(t)$  quanto de  $C_0$  foram estimados. Uma vez que o valor de  $C_p$  é 57,1% para o  $Ti_3Ni_4$ , a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  foi estimada para cada condição de envelhecimento.

A Figura 5.11 apresenta as frações volumétricas estimadas para as amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C, e seus respectivos ajustes de curva. Devido ao comportamento assintótico dos dados calculados (tendência à um valor limite), utilizou-se como base para o ajuste de curva a equação de Hill (Eq. 5.17), cujo modelo é utilizado para avaliação da cinética enzimática no campo da bioquímica (GESZTELYI *et al.*, 2012):

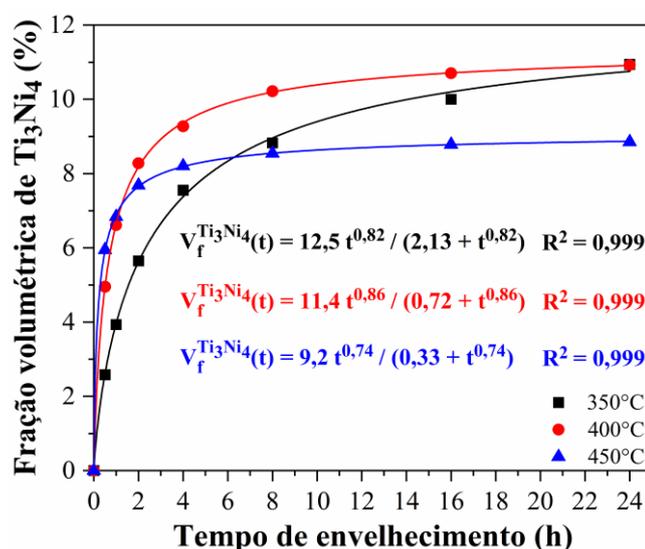
$$V_{reação}(t) = V_{reação}^{max} \cdot (S_{concentração})^n / [k^n + (S_{concentração})^n] \quad (\text{Eq. 5.17})$$

onde  $V_{reação}(t)$  é a taxa da reação enzimática,  $V_{reação}^{max}$  é a taxa máxima da reação enzimática,  $S_{concentração}$  é a concentração do substrato,  $k$  é a constante de Hill e  $n$  é o coeficiente de Hill.

Para o ajuste de curva apresentado na Figura 5.11, a equação de Hill foi modificada, substituindo-se a taxa de reação ( $V_{reação}$ ) por  $V_f^{Ti_3Ni_4}(t)$ , e a concentração de substratos ( $S_{concentração}$ ) pelo tempo de envelhecimento ( $t$ ). Assim, o ajuste da curva foi realizado mediante a seguinte equação (Eq. 5.18):

$$V_f^{Ti_3Ni_4}(t) = (V_f^{Ti_3Ni_4})_{max} \cdot t^m / (a^m + t^m) \quad (\text{Eq. 5.18})$$

onde  $V_f^{Ti_3Ni_4}(t)$  é a fração volumétrica estimada de  $Ti_3Ni_4$  para um tempo de envelhecimento  $t$ ,  $(V_f^{Ti_3Ni_4})_{max}$  é a fração volumétrica máxima de  $Ti_3Ni_4$  (equilíbrio metaestável),  $a$  e  $m$  são constantes positivas e  $t$  é o tempo de envelhecimento (em horas). Os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) bem próximos de 1 indicam que o ajuste de curva proposto foi adequado.



**Figura 5.11** - Influência do tempo de envelhecimento na fração volumétrica estimada de  $Ti_3Ni_4$  para as temperaturas de envelhecimento de 350, 400 e 450°C e suas respectivas curvas ajustadas.

A Figura 5.11 pode ser dividida em três regiões levando-se em conta o posicionamento relativo das curvas. Para tempos de envelhecimento curtos (abaixo de 1h), a fração

volumétrica estimada de  $Ti_3Ni_4$  nas amostras envelhecidas a  $450^\circ C$  é maior do que nas envelhecidas a  $350$  e  $400^\circ C$ . Para tempos de envelhecimento entre 2h e 24h, amostras envelhecidas a  $400^\circ C$  apresentam os maiores valores para a fração volumétrica estimada de  $Ti_3Ni_4$ , enquanto que para tempos de envelhecimento mais longos (acima de 24h), são as amostras envelhecidas a  $350^\circ C$  que possuem os maiores valores de fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ . Isso pode ser entendido analisando a influência da termodinâmica e cinética na precipitação do  $Ti_3Ni_4$ .

A influência da termodinâmica pode ser percebida pela posição relativa das curvas para tempos de envelhecimento bem longos. Neste caso, amostras envelhecidas a  $350^\circ C$  possuem a maior fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  quando o equilíbrio metaestável é atingido (12,5%), seguido pelas envelhecidas a  $400^\circ C$  (11,4%) e  $450^\circ C$  (9,2%). Este resultado é consistente com a literatura, pois a quantidade máxima de  $Ti_3Ni_4$  formada aumenta para menores temperaturas de envelhecimento (XUE *et al.*, 2011; JIANG *et al.*, 2008; OTSUKA & REN, 2005; ZHANG *et al.*, 1999).

Quanto à influência da cinética, percebe-se que o equilíbrio metaestável  $NiTi-Ti_3Ni_4$  é atingido com menores tempos de envelhecimento nas amostras envelhecidas a  $450^\circ C$ , seguido pelas envelhecidas a  $400^\circ C$  e  $350^\circ C$ . Este resultado indica que o envelhecimento a  $450^\circ C$  é o mais favorecido cineticamente, favorecendo o processo de difusão do níquel na matriz (XUE *et al.*, 2011). Portanto, maiores temperaturas de envelhecimento favorecem a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , mas, por outro lado, tornam a precipitação menos favorecida termodinamicamente.

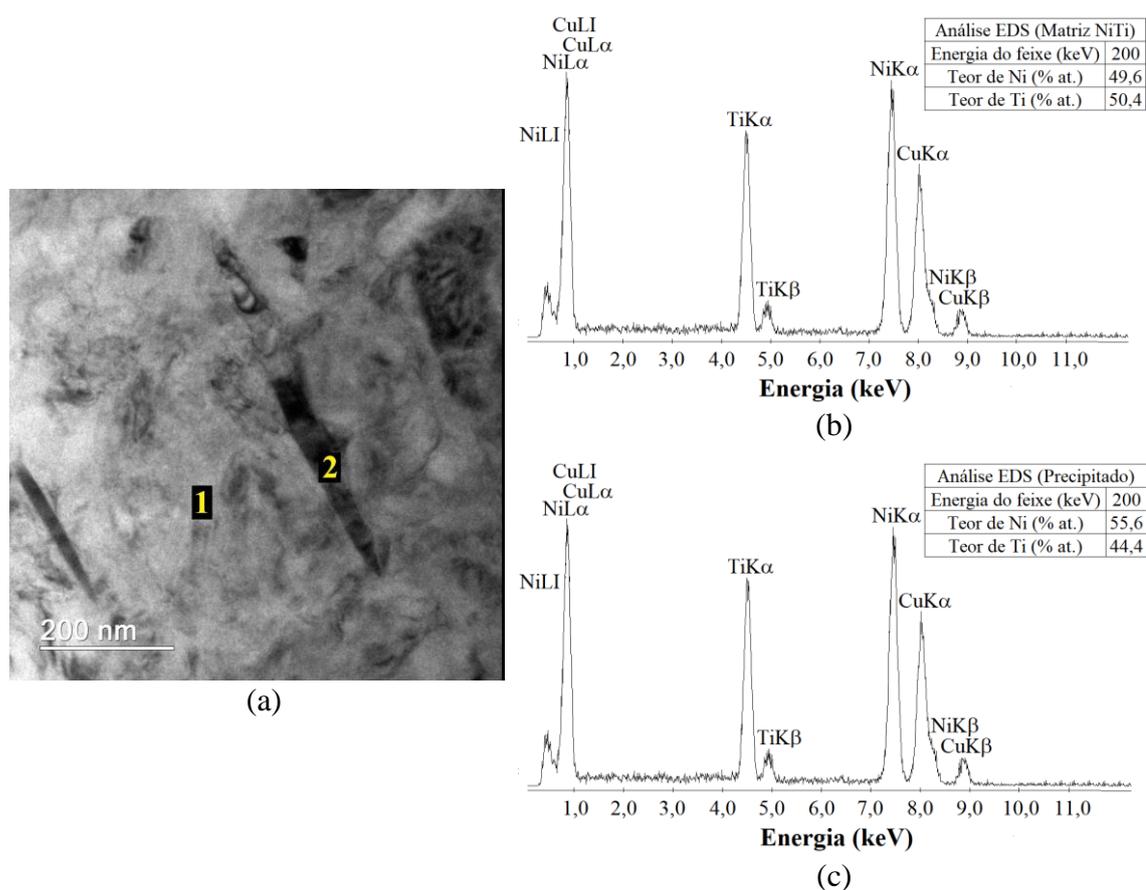
JIANG *et al.* (2008) relatam que a quantidade de níquel solubilizado no equilíbrio metaestável  $NiTi-Ti_3Ni_4$  para envelhecimentos a  $400$  e  $450^\circ C$  seriam de, aproximadamente, 50,11% e 50,26%, respectivamente. Utilizando esses resultados, as frações volumétricas estimadas de  $Ti_3Ni_4$  no equilíbrio metaestável seriam 12,5% e 10,6% para envelhecimentos a  $400$  e  $450^\circ C$ , respectivamente. Tais valores são ligeiramente superiores aos estimados no presente estudo, que foram de 11,4% e 9,2%, respectivamente. Uma possível razão para esta diferença é dada a seguir.

Como mencionado anteriormente, a estimativa da fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  foi realizada por meio das equações propostas por FRENZEL *et al.* (2010). Segundo os

autores, o efeito do carbono e do oxigênio dissolvidos durante o processo de obtenção da liga NiTi deve ser levado em conta no cálculo da quantidade real de níquel na matriz NiTi, pois tais elementos produzem compostos como o TiC e o  $Ti_4Ni_2O$ , causando a diminuição na concentração de titânio na matriz e, conseqüentemente, o aumento do teor de níquel na matriz. Nas equações propostas por estes autores, esse aumento na quantidade de níquel na matriz é considerado, o que explica os menores valores estimados para fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ .

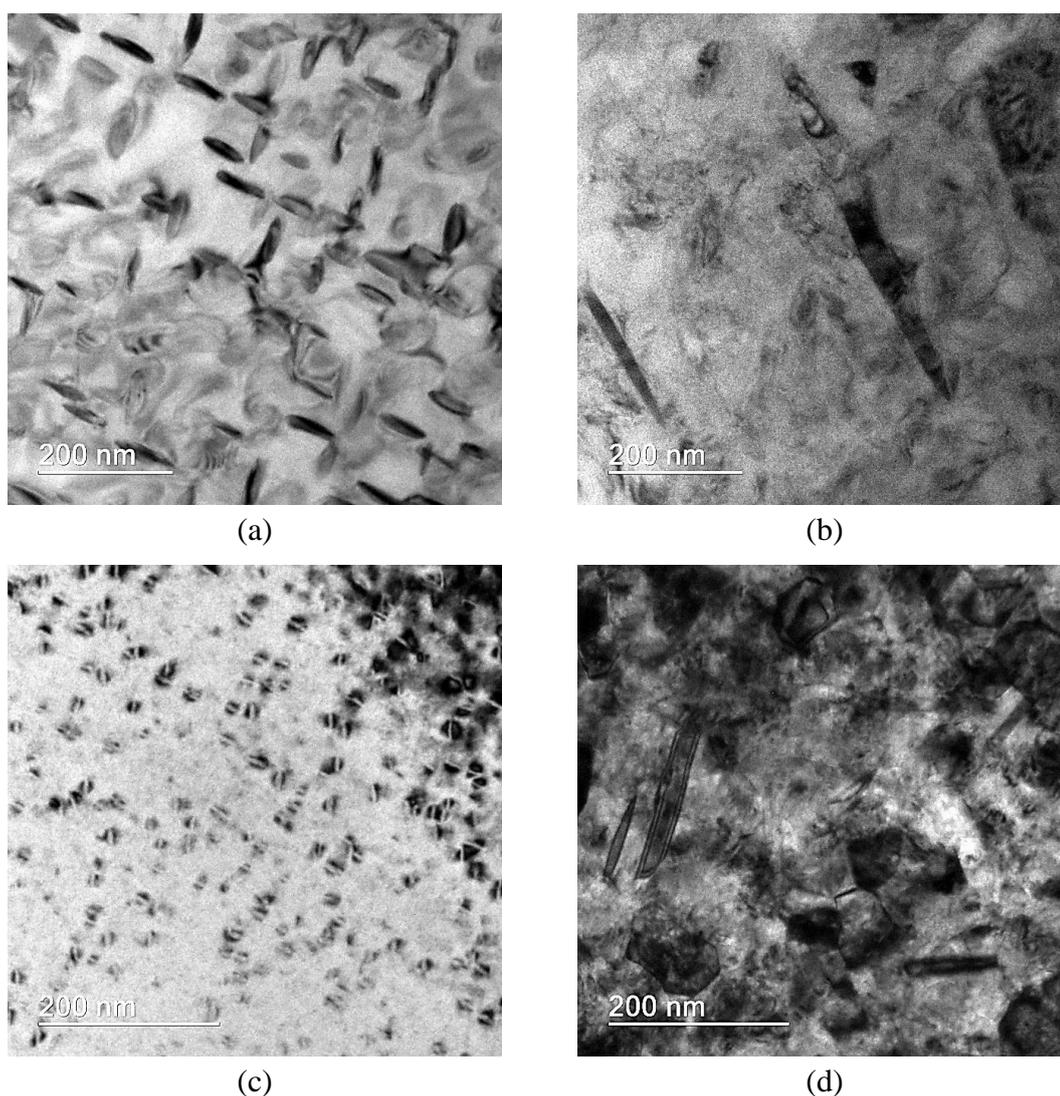
À título de comparação, FRENZEL *et al.* (2010) dizem que uma liga nominal com 50,7% Ni pode ter, de fato, 50,85% Ni em solução, dependendo do teor de oxigênio e carbono presente na liga. Assim, se os valores obtidos por JIANG *et al.* (2008) para o teor de Ni na matriz quando se atinge o equilíbrio metaestável for acrescido em 0,1%, os valores passariam a ser 50,21% e 50,36% para envelhecimentos a 400 e 450°C, respectivamente. Considerando os valores corrigidos, as frações volumétricas estimadas de  $Ti_3Ni_4$  no equilíbrio seriam de 11,5% e 9,5% para envelhecimentos a 400 e 450°C, respectivamente, valores bem mais próximos dos estimados no presente trabalho (11,4% e 9,2%).

A Figura 5.12(a) apresenta uma micrografia da amostra envelhecida a 350°C/24h, identificando duas fases, a matriz NiTi (1), e o precipitado de interesse (2). A caracterização química destas fases foi realizada através da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), cujos resultados estão nas Figuras 5.12(b) e 5.12(c). Em termos morfológicos, a micrografia revela que o precipitado formado é lenticular, o que, a princípio, corresponde à morfologia do  $Ti_3Ni_4$ . Contudo, apenas a análise morfológica não é segura para confirmar a presença do  $Ti_3Ni_4$ . Assim, analisando os resultados de composição química obtidos pela técnica EDS, a proporção atômica de níquel na região do precipitado (55,6%) é bem próxima da esperada para o  $Ti_3Ni_4$  (57,1%) o que confirma a sua presença. Provavelmente, o feixe de elétrons durante a análise não colidiu apenas no precipitado, mas também na região da matriz NiTi, o que explica o valor ligeiramente inferior obtido pela análise. Quanto a matriz NiTi, o teor de níquel obtido (49,6%) foi inferior ao da composição inicial da liga (51,0%), indicando o empobrecimento em níquel da matriz NiTi após o envelhecimento. Contudo, no caso da amostra analisada (350°C/24h), o teor de níquel esperado na matriz NiTi estaria em torno de 50,2%, valor ligeiramente superior ao obtido experimentalmente.



**Figura 5.12** - Microscopia eletrônica de transmissão (a) da amostra envelhecida a 350°C por 24h, mostrando a matriz NiTi (1) e o precipitado de  $Ti_3Ni_4$  (2). A caracterização por EDS da matriz NiTi (b) e do precipitado de  $Ti_3Ni_4$  (c) estão apresentadas ao lado.

A Figura 5.13(a-d) apresenta as micrografias obtidas através de MET para as amostras envelhecidas a 350 e 450°C, por tempos de 1h e 24h. As micrografias revelam a presença dos precipitados lenticulares de  $Ti_3Ni_4$  em todas as condições de envelhecimento. Além disso, percebe-se, como esperado, que tempos de envelhecimento mais longos favoreceram o crescimento dos precipitados, aumentando o tamanho médio deles. No caso da amostra envelhecida a 350°C, o tamanho dos precipitados observados estão em torno de 60-80nm para 1h de envelhecimento, enquanto para um envelhecimento de 24h, é possível visualizar precipitados de até 300nm. A influência da temperatura e do tempo de envelhecimento nas propriedades mecânicas e funcionais das amostras envelhecidas são discutidas nas seções seguintes, levando em consideração como ambas as variáveis influenciam na fração volumétrica e no tamanho médio dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ .



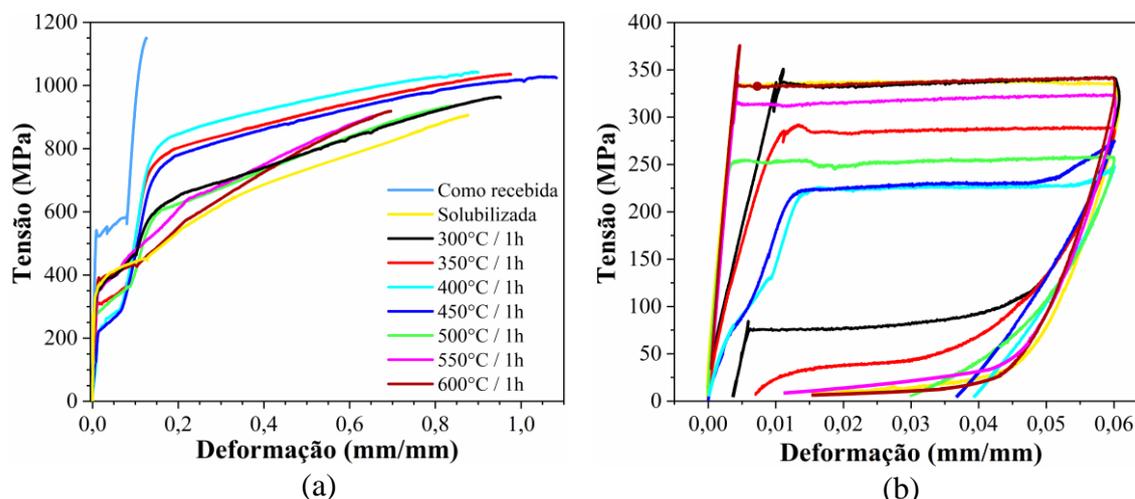
**Figura 5.13** - Microscopia eletrônica de transmissão das amostras envelhecidas nas condições: (a) 350°C/1h, (b) 350°C/24h, (c) 450°C/1h, (d) 450°C/24h.

### **5.7 - Influência da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas das amostras do bloco I**

Nesta seção são apresentados os resultados referentes à influência da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas de amostras envelhecidas por 1h (bloco I), buscando correlacionar as mudanças observadas nas propriedades mecânicas com o processo de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ .

A Figura 5.14(a) apresenta as curvas tensão-deformação até a ruptura das amostras do bloco I, enquanto a Figura 5.14(b) apresenta as curvas tensão-deformação para um carregamento até 6% destas mesmas amostras. Percebe-se como a temperatura de

envelhecimento tem grande influência no limite de escoamento aparente da martensita, assim como na tensão para indução de martensita.



**Figura 5.14** - Curvas tensão-deformação das amostras do bloco I: a) carregamento até a ruptura; b) carregamento até 6% de deformação seguido de descarregamento.

Considerando ligas envelhecidas de NiTi ricas em Ni, a análise do limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) deve levar em consideração a contribuição referente ao endurecimento por solução sólida na matriz de NiTi e à precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , como segue (Eq. 5.19):

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_g \quad (\text{Eq. 5.19})$$

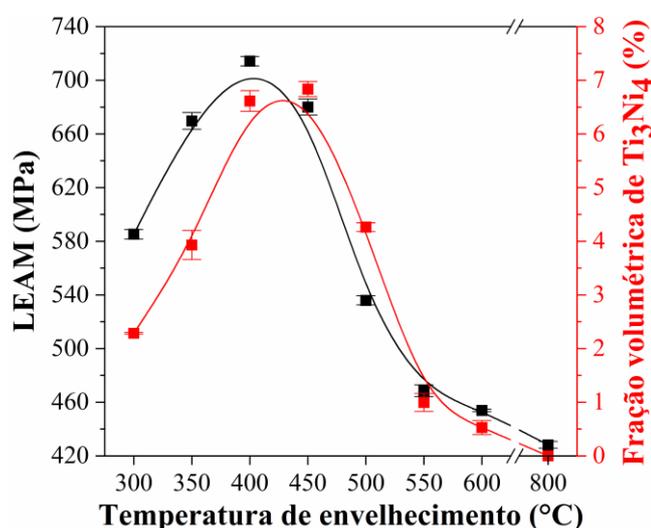
onde  $\sigma_0$  é a tensão de atrito da rede devido à solução sólida, cujo valor depende da composição química, e  $\sigma_g$  representa os efeitos de endurecimento gerados pelos precipitados.

O endurecimento devido à formação de precipitados pode ser descrito conforme a equação 5.20 (FAN *et al.*, 2014; ARDELL, 1985):

$$\sigma_g = M\varepsilon^{3/2}G(rf/b)^{1/2} \quad (\text{Eq. 5.20})$$

onde  $M$  é uma constante numérica variando de 2,6 a 3,7,  $\varepsilon$  é a deformação devido ao desajuste na interface coerente,  $G$  é o módulo de cisalhamento da matriz,  $b$  é o módulo do vetor de Burgers da deslocação na matriz, enquanto  $r$  e  $f$  representam o tamanho e a fração volumétrica de precipitados, respectivamente.

A Figura 5.15 mostra a influência da temperatura de envelhecimento no limite de escoamento aparente da martensita (LEAM) e na fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  para as amostras envelhecidas por 1h. Ambas as curvas apresentam o mesmo comportamento com a temperatura de envelhecimento, indicando uma correlação entre LEAM e a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ . Este resultado concorda com a Eq. 5.20, uma vez que maiores frações volumétricas de  $Ti_3Ni_4$  aumentam o endurecimento da matriz desde que a coerência precipitado/matriz permaneça. Assim, o aumento observado no LEAM das amostras envelhecidas entre 300 e 500°C pode ser atribuído ao endurecimento por precipitação causado pelo  $Ti_3Ni_4$ .



**Figura 5.15** - Efeito da temperatura de envelhecimento no limite de escoamento aparente da martensita (LEAM) e na fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ . Os valores correspondentes à amostra solubilizada estão indicados na temperatura de envelhecimento de 800°C.

Segundo PELTON *et al.* (2003), amostras de Ti-50,8% Ni, envelhecidas a temperaturas entre 300 e 450°C, por tempos de envelhecimentos de até 3h, apresentam aumentos na resistência mecânica à tração devido endurecimento por precipitação causado pelo  $Ti_3Ni_4$ . FAN *et al.* (2017) relatam que uma liga Ti-51% Ni envelhecida a 500°C por 1 e 12h apresentou um considerável aumento no limite de escoamento aparente da martensita, o que foi atribuído à precipitação do  $Ti_3Ni_4$ . Segundo os autores, o  $Ti_3Ni_4$  tem papel fundamental no endurecimento observado em ligas NiTi ricas em Ni envelhecidas.

ZHENG *et al.* (2008) relatam que o envelhecimento acima de 560°C por mais de 30 minutos em uma liga de Ti-50,9% Ni não promove a precipitação de  $Ti_3Ni_4$  (precipitado

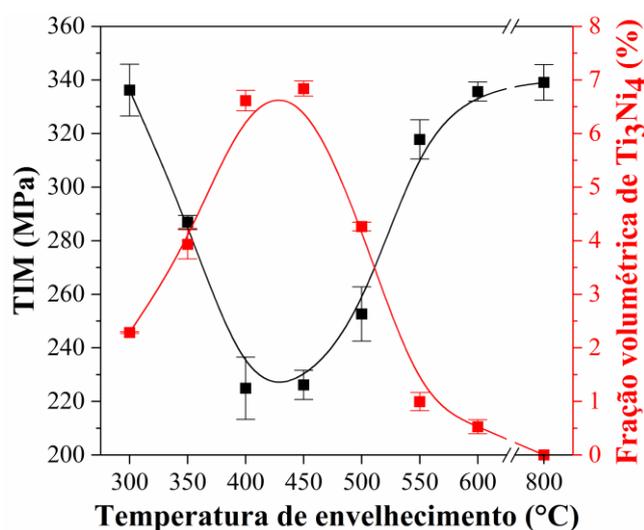
coerente), mas do  $Ti_2Ni_3$  (precipitado incoerente), causando pouco ou nenhum endurecimento por precipitação na matriz. Contudo, EL-BAGOURY *et al.* (2014) reportam que amostras envelhecidas à  $600^\circ C$  por 3h produzem uma quantidade muito pequena de  $Ti_3Ni_4$ , causando pouco endurecimento da matriz. Assim, ambos resultados concordam com o pequeno aumento no valor do LEAM nas amostras envelhecidas a  $550$  e  $600^\circ C$  (em comparação com a amostra solubilizada), enquanto os maiores aumentos ocorreram nas amostras envelhecidas abaixo de  $550^\circ C$ .

No entanto, segundo a equação 5.20, o endurecimento por precipitação causado pelo  $Ti_3Ni_4$  depende de outros fatores além de sua fração volumétrica, como seu tamanho ( $r$ ) e a deformação causada na matriz ( $\varepsilon$ ). Sabe-se que o tamanho dos precipitados tem influência no parâmetro  $\varepsilon$ , pois, à medida que o precipitado cresce, a coerência entre a matriz e o precipitado varia. Assim, o aumento do tamanho dos precipitados pode aumentar ou diminuir a tensão de escoamento, visto que se  $r$  cresce,  $\varepsilon$  pode aumentar ou diminuir.

Analisando os resultados das amostras envelhecidas a  $350$  e  $500^\circ C$ , ambas apresentaram valores próximos para a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ , embora o valor do LEAM tenha sido significativamente maior para a amostras envelhecida a  $350^\circ C$ . Este resultado sugere que os menores precipitados formados na amostra envelhecida a  $350^\circ C$  possuem um efeito de endurecimento bem superior ao gerado pelos precipitados na amostra envelhecida a  $500^\circ C$  (EL-BAGOURY, 2016; EL-BAGOURY *et al.*, 2014). O efeito do tamanho dos precipitados também é percebido comparando-se as amostras envelhecidas a  $350$  e  $450^\circ C$ . Embora ambas apresentem valores de LEAM próximos, a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  foi significativamente menor na amostra envelhecida a  $350^\circ C$ .

FAN *et al.* (2017) apontam que para uma liga Ti-51% Ni envelhecida entre  $500$  e  $600^\circ C$ , a fração volumétrica e o tamanho do precipitado de  $Ti_3Ni_4$  diminuíram e aumentaram, respectivamente, com o aumento da temperatura de envelhecimento, diminuindo o valor de LEAM. Segundo os autores, tanta a redução na fração volumétrica quanto o aumento no tamanho dos precipitados foram responsáveis pela redução observada no LEAM. Isto mostra que a influência da temperatura de envelhecimento no LEAM deve considerar o efeito concomitante da fração volumétrica e do tamanho dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ .

A Figura 5.16 apresenta a influência da temperatura de envelhecimento na tensão para a indução da martensita (TIM) e na fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ . As curvas indicam uma correlação entre TIM e a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ , uma vez que amostras com maiores frações volumétricas de  $Ti_3Ni_4$  apresentaram menores valores para a TIM, especialmente as envelhecidas a 400 e 450°C. Como as amostras envelhecidas por 1h apresentam uma matriz predominantemente austenítica (com exceção das envelhecidas a 400 e 450°C), os valores de TIM correspondem à indução de martensita a partir da austenita. Neste caso, sabe-se que a TIM é fortemente afetada pela quantidade de níquel presente na matriz NiTi, pois o níquel estabiliza a fase austenítica. Considerando este princípio, quanto maior a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ , menor a quantidade de níquel na matriz, diminuindo a estabilidade termodinâmica da austenita, com consequente diminuição nos valores da TIM (OTSUKA & REN, 2005), que é exatamente o comportamento revelado na Figura 5.16.

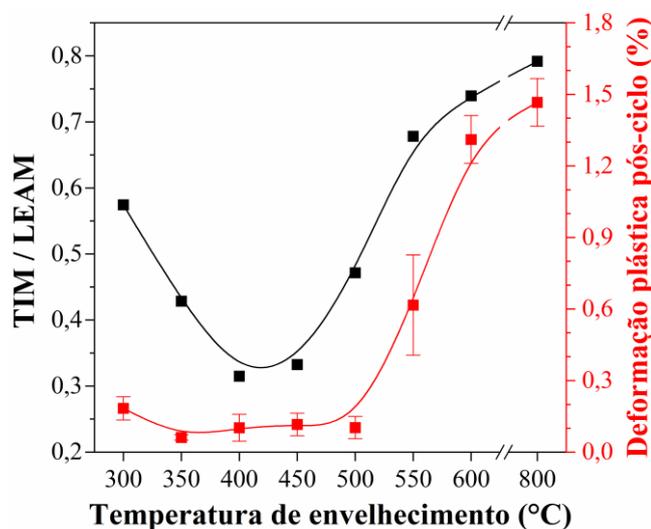


**Figura 5.16** - Influência da temperatura de envelhecimento na tensão para indução de martensita (TIM) e na fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  para amostras envelhecidas por 1h. A amostra solubilizada é indicada na temperatura de envelhecimento de 800°C.

Embora exista uma correlação entre a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  e os valores de TIM, deve-se avaliar o processo de difusão do níquel durante o processo de precipitação. Comparando-se as amostras envelhecidas a 300 e 600°C, embora ambas apresentem valores de TIM próximos, a fração volumétrica  $Ti_3Ni_4$  foi maior para a amostra envelhecida a 300°C, que, à princípio, deveria ter menores valores de TIM. Contudo, a

difusão do níquel à 300°C é bem menos favorável do que à 600°C, isto é, embora tenha maior quantidade de precipitado formado, a região interna do grão da amostra envelhecida a 300°C, onde a austenita é estável, possui teores de níquel próximos do encontrado na amostra envelhecida a 600°C. Isto é confirmado ao perceber que a temperatura da transformação A-R2 da amostra envelhecida a 300°C é próxima da temperatura da transformação A-M2 da amostra envelhecida a 600°C (Tabela V.2).

A Figura 5.17 apresenta a influência da temperatura de envelhecimento na razão TIM/LEAM (razão entre a tensão para indução de martensita e o limite de escoamento aparente da martensita) e na deformação plástica após o ciclo de deformação até 6%. Como a tensão média durante a etapa de carregamento é próxima de TIM, e LEAM é o valor de tensão acima do qual a deformação plástica é predominante, a razão TIM/LEAM é um indicativo da probabilidade de ocorrência de deformação plástica durante o ciclo de deformação até 6%. Os resultados mostram que a deformação plástica foi pequena nas amostras cuja razão TIM/LEAM foi menor, conforme o esperado.



**Figura 5.17** - Efeito da temperatura de envelhecimento na razão TIM/LEAM e na deformação plástica após o ciclo de deformação total de 6%. A amostra solubilizada é indicada na temperatura de envelhecimento de 800°C.

Comparando a amostra solubilizada às amostras envelhecidas entre 350 e 500°C, a deformação plástica teve uma redução substancial, de 1,5% para cerca de 0,25% (diminuição de 83%). Esta redução decorre da diminuição nos valores de TIM causado pelo empobrecimento em níquel da matriz, pois a deformação plástica cresce

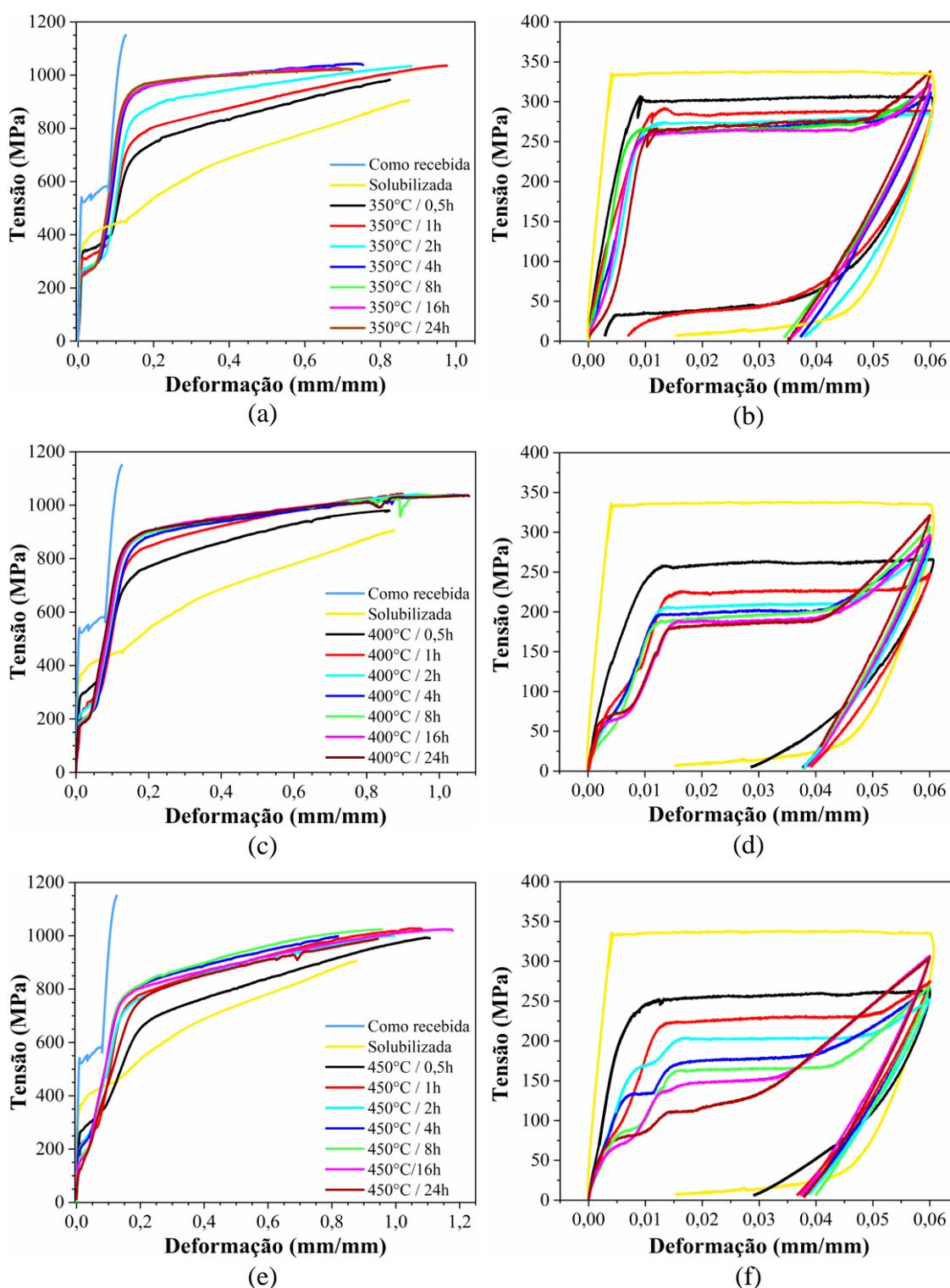
exponencialmente com o valor de TIM (HELLER *et al.*, 2018), assim como pela presença dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , que efetivamente resistem ao movimento das deslocções (PELTON *et al.*, 2003). No caso das amostras envelhecidas a 550 e 600°C, a deformação plástica apresentou valores mais expressivos após o ciclo de 6%, o que condiz com os valores da razão TIM/LEAM mais elevados.

Como visto, as amostras envelhecidas entre 350 e 500°C apresentaram as menores deformações plásticas após um ciclo de deformação até 6%. Supondo que para uma maior quantidade de ciclos a deformação plástica permanecesse menor para estas amostras (comprovação experimental necessária), pode-se dizer que tais amostras apresentariam os melhores resultados quanto à fadiga funcional, pois tanto a superelasticidade (SE) quanto o efeito memória de forma (EMF) são inibidos caso o acúmulo de deformação não recuperável atinja um valor crítico (WAGNER *et al.*, 2008; EGGER *et al.*, 2004).

### **5.8 - Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento nas propriedades mecânicas e funcionais das amostras do bloco II**

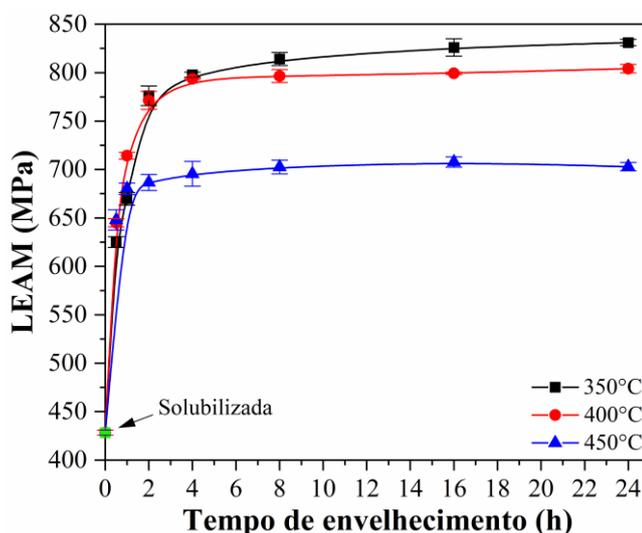
Nesta seção, apresenta-se como as propriedades mecânicas e funcionais da liga Ti-51% Ni é influenciada pela variação da temperatura e do tempo de envelhecimento, correlacionando-as à fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ . Foram avaliadas as mesmas condições de envelhecimento utilizadas na seção 5.5 para o estudo da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$ , isto é, temperaturas de envelhecimento de 350, 400 e 450°C, e tempos de envelhecimento de até 24h.

As Figuras 5.18(a), 5.18(c) e 5.18(e) apresentam as curvas tensão-deformação até a ruptura das amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C, respectivamente, enquanto as Figuras 5.18(b), 5.18(d) e 5.18(f) apresentam as curvas tensão-deformação para um carregamento até 6% das amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C, respectivamente. À princípio, percebe-se que ambos, a temperatura e o tempo de envelhecimento, causam mudanças no comportamento mecânico e funcional das amostras, e isto, como será visto, está intimamente relacionado com a precipitação do  $Ti_3Ni_4$ . Assim como na seção anterior, foi analisada a variação nos valores do LEAM, TIM e deformação plástica após o carregamento até 6% de deformação, além da classificação do comportamento funcional apresentado por cada amostra.



**Figura 5.18** - Curvas tensão-deformação das amostras do bloco II: (a) carregamento até a ruptura e (b) carregamento até 6% das amostras envelhecidas a 350°C; (c) carregamento até a ruptura e (d) carregamento até 6% das amostras envelhecidas a 400°C; (e) carregamento até a ruptura e (f) carregamento até 6% das amostras envelhecidas a 450°C.

A Figura 5.19 apresenta o efeito do tempo de envelhecimento no limite de escoamento aparente da martensita (LEAM) para amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C. Comparando as curvas de LEAM e a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  (Figura 5.11), observa-se que ambas aumentam com o tempo de envelhecimento, confirmando a influência da fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  no endurecimento por precipitação. Além disso, observa-se para as três temperaturas que, após um certo tempo de envelhecimento, o valor de LEAM reduz seu aumento, permanecendo quase constante, porém, sem apresentar uma queda notável. Este resultado sugere que envelhecimentos de até 24h não causaram uma perda considerável de coerência entre a matriz e os precipitados, mesmo que a MET tenha revelado o aumento no tamanho médio dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$  (Figura 5.13).



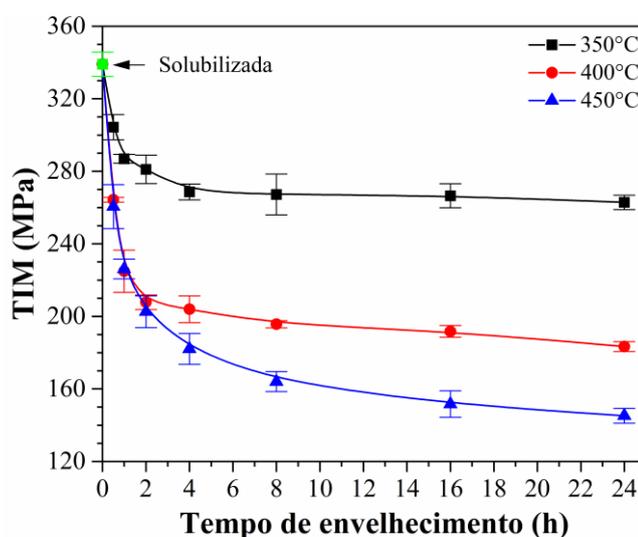
**Figura 5.19** - Influência do tempo de envelhecimento no limite de escoamento aparente da martensita para as temperaturas de envelhecimento de 350, 400 e 450°C.

Contudo, FAN *et al.* (2017) relatam que em uma liga Ti-51% Ni, envelhecidas entre 500 e 600°C, por 1,5 e 12h, o aumento do tempo de envelhecimento promove um aumento considerável no tamanho médio dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , acompanhado por um aumento menos considerável da fração volumétrica. Nessas condições, o tamanho médio dos precipitados desempenha um papel decisivo no LEAM, ou seja, o seu valor diminui para envelhecimentos mais longos devido ao crescimento acentuado dos precipitados, e conseqüente perda gradual de coerência com a matriz NiTi. Assim, quanto maior a temperatura de envelhecimento, menor será o tempo de envelhecimento necessário para gerar uma diminuição considerável nos valores de LEAM.

Analisando amostras envelhecidas entre 1h e 4h, a fração volumétrica estimada de  $Ti_3Ni_4$  é menor nas envelhecidas a 350°C do que a 450°C, embora apresentem maiores valores de LEAM. Como a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  é mais lenta para 350°C do que 450°C, espera-se que os precipitados na primeira condição sejam mais finos, produzindo maior endurecimento que os precipitados mais grosseiros (produzidos a 450°C). No caso das amostras envelhecidas a 400°C, o endurecimento por precipitação apresentado é intermediário, porém próximo do apresentado pelas amostras envelhecidas a 350°C.

Por fim, os valores de LEAM obtidos para todas as condições de envelhecimento foram inferiores ao apresentado pelo material na condição como recebida. Enquanto o último apresentou um LEAM em torno de 950MPa (221% maior se comparado à amostra solubilizada), o valor máximo obtido nas amostras envelhecidas foi de 830MPa para a condição 350°C/24h (193% maior se comparado à amostra solubilizada). Assim, embora a precipitação de  $Ti_3Ni_4$  promova um endurecimento considerável da matriz, este foi inferior ao endurecimento por deformação à frio presente na amostra como recebida.

A Figura 5.20 mostra a influência do tempo de envelhecimento na tensão crítica para indução de martensita (TIM) em amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C. Como a TIM depende das fases presentes na matriz após o envelhecimento, sua análise foi dividida em dois grupos, sendo o primeiro das amostras cuja matriz é predominantemente austenítica, e o segundo das amostras com predominância de fase R na matriz.



**Figura 5.20** - Efeito do tempo de envelhecimento na tensão para indução de martensita para amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C.

No caso do primeiro grupo, que consiste das amostras envelhecidas até 1h, como a austenita é predominante, a indução de martensita ocorre a partir da austenita. Neste caso, como visto para as amostras do bloco I, o valor de TIM é fortemente afetado pela quantidade de níquel presente na matriz NiTi. Para as três temperaturas de envelhecimento, o valor de TIM diminui com o aumento do tempo de envelhecimento, e, conseqüentemente, com o aumento da fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ . Este resultado confirma a influência da quantidade de níquel na matriz como principal responsável pela redução observada nos valores de TIM no caso das amostras cuja matriz é predominantemente austenítica (FAN *et al.*, 2017; OTSUKA & REN, 2005).

No segundo grupo de amostras (envelhecimentos acima de 1h), como a matriz tem predominância de fase R, a martensita induzida por tensão advém, predominantemente, da fase R, e não mais da austenita. Neste caso, deve-se considerar a estabilidade termodinâmica da fase R em relação à martensita, isto é, os valores de temperatura para a transformação R-M. Assim, quanto menor for a temperatura para a transformação R-M, maior é a estabilidade da fase R, o que aumenta o valor de TIM, segundo a relação de Clausius-Clapeyron (DUEBIG & BHATTACHARYA, 2015).

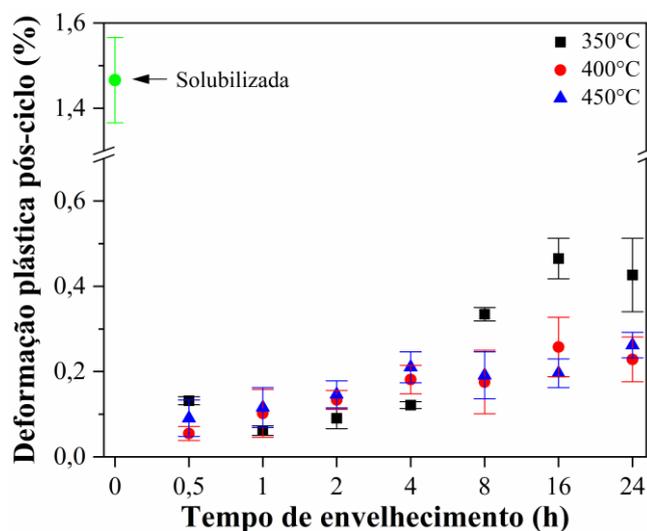
Como a formação da martensita a partir da fase R (R-M) está associada a uma considerável distorção da rede cristalina, a temperatura de transformação R-M é bastante afetada por variações nos níveis de tensão geradas pela precipitação do  $Ti_3Ni_4$  (OTSUKA & REN, 2005). Assim, à medida que os precipitados perdem parte de sua coerência com a matriz devido ao seu crescimento, as tensões geradas na rede cristalina diminuem, causando o aumento na temperatura da transformação R-M (XUE *et al.*, 2011).

Voltando à Figura 5.20, é visto, para as três temperaturas de envelhecimento, a diminuição dos valores de TIM. Tal diminuição deve-se, portanto, à diminuição das tensões geradas na rede pelos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , o que facilita a indução da martensita a partir da fase R. De acordo com XUE *et al.* (2011), amostras envelhecidas a 400 e 450°C apresentaram um aumento na temperatura de transformação R-M para envelhecimentos acima de 1h, o que explicaria a diminuição observada nos valores de TIM nas amostras envelhecidas a 400 e 450°C.

No caso das amostras envelhecidas a 350°C, os valores de TIM são superiores, e

apresentam diminuição mais comedida com o aumento do tempo de envelhecimento quando comparadas às amostras envelhecidas a 400 e 450°C. Ambos os resultados podem estar associados à menor velocidade de crescimento dos precipitados, uma vez que precipitados mais finos geram maior distorção na rede cristalina, e o crescimento mais lento justificaria a redução mais comedida nos valores de TIM. Analogamente, para as amostras envelhecidas a 450°C, os menores valores de TIM e sua redução mais acentuada estariam associadas à maior velocidade de crescimento dos precipitados.

A Figura 5.21 mostra a influência do tempo de envelhecimento na deformação plástica das amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C após terem sido submetidas ao ciclo de deformação até 6%, seguido de descarregamento e aquecimento para recuperação da deformação elástica. Para as três temperaturas avaliadas, percebe-se que amostras envelhecidas por até 2h tiveram menor de deformação plástica, o que pode indicar melhor resistência à fadiga funcional (WAGNER *et al.*, 2008; EGGELER *et al.*, 2004).

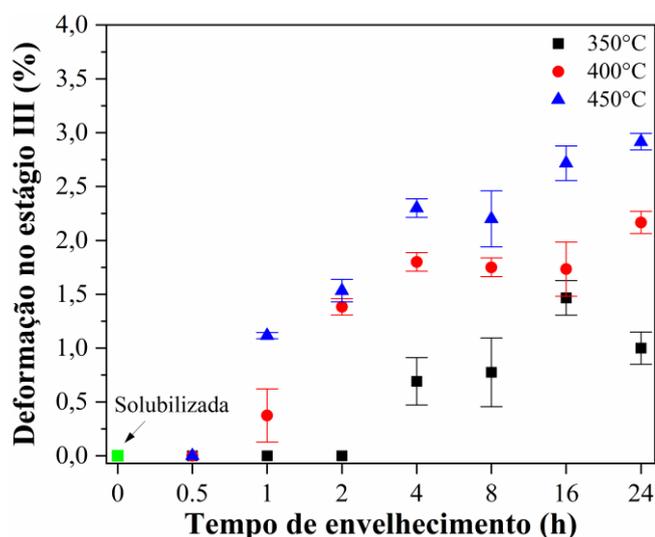


**Figura 5.21** - Influência do tempo de envelhecimento na deformação plástica de amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C após o ciclo de carregamento até 6% de deformação, seguido de descarregamento e aquecimento.

Por outro lado, envelhecimentos por tempos acima de 2h parecem facilitar a ocorrência de deformação plástica nas amostras. Poder-se-ia sugerir que a principal razão para isto fosse uma perda de coerência excessiva entre a matriz NiTi e os precipitados de  $Ti_3Ni_4$ . Contudo, como avaliado anteriormente, não foi visto nenhuma redução notável nos valores de LEAM (Figura 5.19), sendo descartada tal explicação.

Contudo, avaliando-se as curvas tensão-deformação para o ciclo até 6% [Figuras 5.18(b) 5.18(d) e 5.18(f)], percebe-se uma mudança de comportamento mecânico à medida que o tempo de envelhecimento é aumentado. As curvas tensão-deformação passam a apresentar o chamado estágio III de deformação (ver Figura 3.29), o qual, segundo a literatura, inicia-se após o término do patamar de formação da MIT, e é caracterizado pela coexistência das deformações elástica e plástica da MIT (OTSUKA & REN, 2005; GALL *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 1999). Assim, amostras apresentando o estágio III de deformação possuem maior probabilidade de originar deformação plástica.

A Figura 5.22 apresenta a extensão do estágio III nas curvas tensão-deformação das amostras envelhecidas do bloco II. Os resultados mostram que a extensão do estágio III durante o ciclo de deformação até 6% aumentou para envelhecimentos mais longos, o que pode explicar o aumento observado na deformação plástica das amostras envelhecidas por tempos além de 2h. O fato das amostras envelhecidas a 350°C terem apresentado os maiores aumentos na deformação plástica pode estar associada aos maiores valores de TIM, uma vez que a deformação plástica cresce exponencialmente com o aumento da tensão (HELLER *et al.*, 2018).

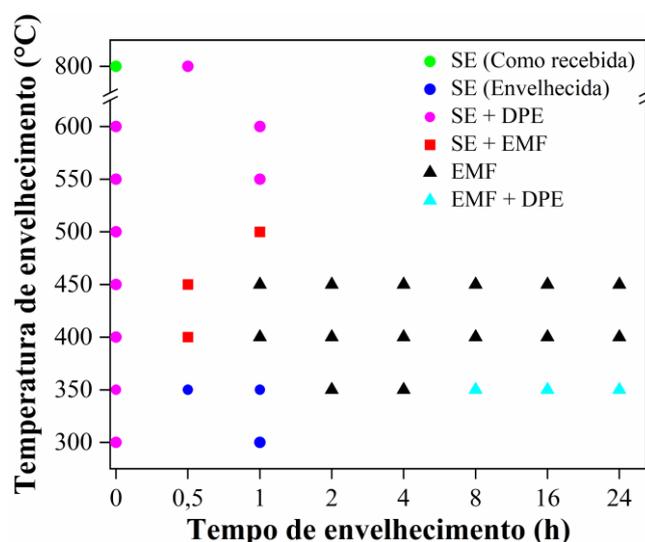


**Figura 5.22** - Deformação no estágio III durante o carregamento até 6% de deformação.

Apesar de incomum, existe uma explicação para a existência do estágio III de deformação mesmo para pequenos valores de deformação (6%, por exemplo). Segundo a literatura, amostras cuja matriz é constituída apenas de fase R podem apresentar o estágio III de deformação quando submetidas a deformações inferiores a 6% (NG & SUN, 2006). Isto

concorda com os resultados observados, pois tempos de envelhecimento mais longos estabilizaram maior quantidade de fase R (Figura 5.7), assim como favoreceram a ocorrência do estágio III.

A Figura 5.23 apresenta o comportamento funcional das amostras à temperatura ambiente durante o ciclo de carga/descarga até 6% de deformação. O comportamento funcional foi classificado considerando quatro possibilidades: amostras com apenas superelasticidade (SE), amostras com coexistência de superelasticidade e efeito de memória de forma (SE + EMF), amostras com apenas efeito de memória de forma (EMF) ou amostras com deformação plástica excessiva (DPE). Dentre as amostras que apresentaram SE, foi realizada a distinção com relação à condição dessas amostras (como recebida e envelhecida). Dentre as amostras que apresentaram DPE, foi feita a distinção se a amostra apresentou SE (SE + DPE) ou EMF (EMF + DPE).



**Figura 5.23** - Comportamento funcional à temperatura ambiente para as amostras nas condições como recebida, solubilizada e envelhecidas.

O tratamento de solubilização na amostra recebida não alterou seu comportamento funcional, sendo a SE ainda observada (JIANG *et al.*, 2009). No entanto, a principal diferença foi a deformação plástica após o ciclo de carga/descarga, a qual foi bem superior no caso da amostra solubilizada (SE + DPE). Este resultado demonstra como a subestrutura de deslocamentos é fundamental para tornar a SE ou o EMF funcional de um ponto de vista prático, pois impedem/evitam de maneira eficaz a deformação plástica.

Em relação ao efeito da temperatura de envelhecimento nas amostras envelhecidas por 1h, as amostras envelhecidas a 400 e 450°C foram as únicas que apresentaram somente EMF. Isto concorda com maior fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  presente nessas amostras, uma vez que a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  diminui a estabilidade termodinâmica da austenita, favorecendo o EMF no lugar da SE. Estes resultados concordam com o reportado na literatura, pois uma liga Ti-50,9% Ni, envelhecida por 1h, apresenta SE quando envelhecida em temperaturas acima de 520°C, enquanto o EMF é observado caso o envelhecimento ocorra entre 400 e 520°C (JIANG *et al.* 2009). Ainda com relação às amostras envelhecidas por 1h, a SE apresentada pela amostra envelhecida a 300°C é superior à apresentada pelas amostras envelhecidas a 550 e 600°C, pois sua deformação plástica foi bem inferior após o ciclo de deformação (Figura 5.17).

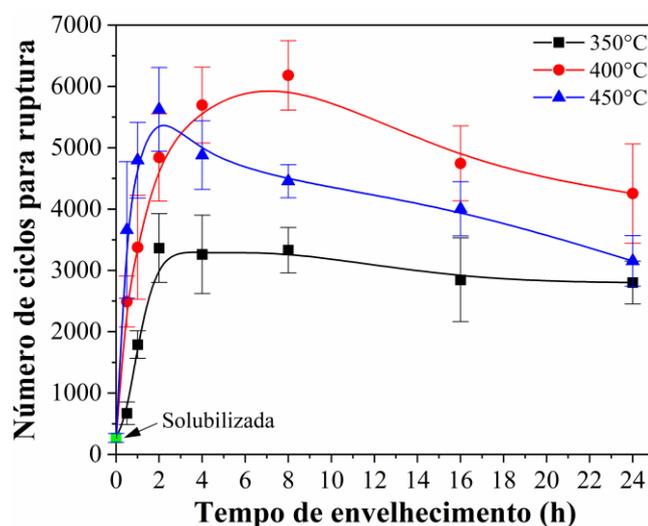
Examinando o efeito do tempo de envelhecimento nas amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C, observa-se uma mudança gradual de SE para EMF com o aumento do tempo de envelhecimento, passando pela coexistência desses comportamentos. No entanto, o tempo de envelhecimento necessário para a mudança completa de SE para EMF depende da temperatura de envelhecimento, sendo necessários envelhecimentos mais curtos para as amostras envelhecidas a 400 e 450°C (1h) do que a 350°C (2h). Isto concorda com a Figura 5.11, pois a precipitação de  $Ti_3Ni_4$  foi mais abundante nas amostras envelhecidas a 400 e 450°C (para tempos de envelhecimento até 4h), o que, conseqüentemente, estabilizou maior quantidade de fase R à temperatura ambiente (Figura 5.7). Envelhecimentos mais longos (a partir das 8h) tornam o EMF menos duradouro, uma vez que, após alguns ciclos de carregamento/descarregamento, a deformação plástica acumulada impediria o EMF, especialmente nas amostras envelhecidas a 350°C, que tiveram maiores deformações plásticas.

Portanto, para a liga Ti-51% Ni, espera-se que amostras envelhecidas nas condições 400°C/1h, 450°C/1h e 350°C/2h apresentem EMF com maior resistência à fadiga funcional, isto é, suporte maiores números de ciclos de carregamento/descarregamento antes da deterioração completa do EMF. Embora as condições 400°C/0,5h, 450°C/0,5h e 350°C/1h tenham apresentado as menores deformações plásticas após o carregamento até 6% de deformação (Figura 5.21), tais condições não conseguiram promover no material a mudança completa de SE para EMF.

### 5.9 - Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento na resistência à fadiga estrutural de baixo ciclo para as amostras do bloco II

Além do comportamento mecânico sob ensaio de tração uniaxial, analisou-se o efeito do tempo e da temperatura de envelhecimento na resistência à fadiga estrutural de baixo ciclo (amplitude de deformação de 3%) para as amostras do bloco II.

A Figura 5.24 apresenta o número de ciclos necessários para a fratura dos fios de NiTi em função da temperatura e do tempo de envelhecimento. Comparada à condição solubilizada, todas as amostras envelhecidas exibiram considerável melhoria na resistência à fadiga. Uma das razões é a estabilização da fase R em temperatura ambiente devido ao tratamento de envelhecimento (Figura 5.7), pois a fase R, sendo uma fase martensítica, apresenta resistência à fadiga bem superior à austenita (FIGUEIREDO *et al.*, 2009; FIGUEIREDO *et al.*, 2006). Além disso, as amostras envelhecidas são submetidas à níveis de tensão inferiores (menores valores de TIM) em relação à amostra solubilizada durante o carregamento até 3%, o que dificulta a deformação plástica, e conseqüentemente, a nucleação de trincas (Figura 5.21).



**Figura 5.24** - Influência da temperatura e do tempo de envelhecimento na resistência à fadiga estrutural de baixo ciclo para uma amplitude de deformação de 3%.

Avaliando-se a influência da temperatura de envelhecimento, as amostras envelhecidas a 400 e 450°C tiveram melhor resistência à fadiga estrutural, especialmente para envelhecimentos até 8h. Dentre as condições avaliadas, os envelhecimentos a 400°C/8h,

400°C/4h e 450°C/2h promoveram os maiores ganhos na resistência à fadiga estrutural, sendo os resultados das três condições equivalentes estatisticamente. Isto pode ser explicado por, ao menos, dois motivos. Primeiro, envelhecimentos a 400 e 450°C conseguiram estabilizar maior quantidade de fase R em temperatura ambiente em comparação aos envelhecimentos a 350°C. Segundo, o nível de tensão aplicado nestas amostras foi bem inferior ao aplicado nas amostras envelhecidas a 350°C (menores valores de TIM), dificultando a nucleação de trincas.

Considerando a influência do tempo de envelhecimento, é visto para as três temperaturas de envelhecimento que, inicialmente, a resistência à fadiga estrutural melhora à medida que o tempo de envelhecimento aumenta, atingindo seu ápice, porém, apresenta uma piora para envelhecimentos mais longos. A melhora inicial deve-se tanto ao aumento da quantidade de fase R na matriz (Figura 5.7), quanto à redução no nível de tensão durante o carregamento (Figura 5.20) para envelhecimentos mais longos. A piora na resistência à fadiga estrutural está possivelmente ligada ao aumento do estágio III de deformação, no qual a nucleação de trincas seria favorecida. Segundo a Figura 5.22, as amostras envelhecidas a 400 e 450°C apresentam a maior extensão do estágio III de deformação, o que explicaria porque as amostras envelhecidas nestas apresentaram uma redução bem mais acentuada na resistência a fadiga estrutural do que as amostras envelhecidas a 350°C.

Portanto, no caso de amostras Ti-51% Ni solubilizadas e envelhecidas a 350, 400 e 450°C, a resistência à fadiga estrutural pode ser compreendida avaliando-se como a temperatura e o tempo de envelhecimento influenciam na quantidade de fase R estabilizada na matriz, no nível de tensão sob o qual a amostra é submetida (por exemplo, o valor de TIM), e na extensão do estágio III de deformação. Em geral, toda variação que aumente a quantidade da fase R e/ou dificulte a deformação plástica localizada melhorará a resistência à fadiga estrutural (SILVA *et al.*, 2019; KANG & SONG, 2015; ROBERTSON *et al.*, 2012; PELTON, 2011).

## 6 - CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou a influência da temperatura e do tempo de envelhecimento no comportamento das transformações martensíticas, na cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  e nas propriedades mecânicas e funcionais de uma liga comercial Ti-51.0% Ni. As principais conclusões obtidas foram:

### 1) Quanto ao comportamento das transformações martensíticas:

1.1) Considerando as curvas DSC obtidas e resultados prévios da literatura, observou-se, para envelhecimentos por 1h, que amostras envelhecidas a 300°C apresentaram TM ocorrendo em três estágios [A-R1; A-R2 e R2-M2], as amostras envelhecidas a 350, 400, 450 e 500°C apresentaram TM em quatro estágios (A-R; R-M1; A-M2 e A-M3), as amostras envelhecidas a 550°C apresentaram TM em dois estágios (A-M2 e A-M3), e as amostras envelhecidas a 600°C apresentaram TM em único estágio (A-M).

1.2) No caso das amostras envelhecidas a 350, 400, 450 e 500°C, as transformações A-R e R-M1 ocorrem nas regiões próximas aos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ , enquanto as transformações A-M2 e A-M3 nas regiões distantes dos precipitados. Esse comportamento da TM evidencia a nucleação heterogênea do  $Ti_3Ni_4$  na liga Ti-51% Ni para essas condições de envelhecimento.

1.3) Avaliando a influência do tempo de envelhecimento nas amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C, as curvas de DSC mostraram que a TM durante o resfriamento manteve 4 etapas para todas as condições de envelhecimento, indicando que mesmo para tempos de envelhecimento longos (até 24h), o  $Ti_3Ni_4$  mantém um nível de coerência com a matriz. Contudo, à medida que o tempo de envelhecimento aumenta, esta coerência diminui, pois os picos de transformação ficam mais próximos, tendendo a se tornar apenas um pico para um tempo de envelhecimento excessivamente grande (condição onde os precipitados perdem completamente a coerência com a matriz).

### 2) Quanto à cinética de precipitação do $Ti_3Ni_4$ :

2.1) A cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  foi bem descrita por meio do modelo JMAEK, evidenciando que a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  acontece mediante os fenômenos de nucleação e crescimento. Além disso, o parâmetro  $M_p^{global}$ , proposto no presente estudo, foi adequado para avaliar a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga Ti-51% Ni.

2.2) Os expoentes de Avrami ( $n$ ) obtidos foram 0,53 ( $\pm 0,02$ ); 0,44 ( $\pm 0,02$ ) e 0,32 ( $\pm 0,04$ ) para as temperaturas de envelhecimento de 350, 400 e 450°C, respectivamente. Estes valores indicam que a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  é controlada por difusão, o crescimento do precipitado é unidimensional, e provável ocorrência de saturação de sítios para nucleação durante o processo de precipitação.

2.3) Os expoentes de Avrami obtidos foram inferiores ao valor teórico esperado. A nucleação heterogênea do  $Ti_3Ni_4$  pode ser a principal explicação para o desvio observado.

2.4) A energia de ativação aparente estimada para a precipitação de  $Ti_3Ni_4$  na liga de Ti-51% Ni foi de 108 ( $\pm 8$ ) kJ/mol, e o fator de frequência estimado foi de 5,1 ( $\pm 4,2$ )  $10^4 s^{-1}$ .

2.5) Quanto à fração volumétrica estimada de  $Ti_3Ni_4$ , tempos de envelhecimento abaixo de 1h produziram nas amostras envelhecidas a 450°C os maiores valores de fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ . Para tempos de envelhecimento entre 2h e 24h, a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  tornou-se maior nas amostras envelhecidas a 400°C, enquanto para tempos de envelhecimento mais longos (acima de 24h), as amostras envelhecidas a 350°C possuem a maior quantidade de  $Ti_3Ni_4$ .

2.6) A fração volumétrica estimada de  $Ti_3Ni_4$  no equilíbrio metaestável NiTi/ $Ti_3Ni_4$  foi de 12,5; 11,4 e 9,2% para envelhecimentos a 350, 400 e 450°C, respectivamente.

### 3) Quanto às propriedades mecânicas e funcionais da liga

3.1) Considerando envelhecimentos por 1h, as amostras envelhecidas a 400 e 450°C exibiram os maiores valores para o LEAM e os menores valores de TIM.

Ambos os resultados estão associados às maiores frações volumétricas de  $Ti_3Ni_4$  nessas amostras em relação às demais.

3.2) Para amostras envelhecidas por 1h, somente envelhecimentos a 400 e 450°C tiveram seu comportamento alterado de SE para EMF, atestando o maior volume de  $Ti_3Ni_4$  formado. Além disso, o endurecimento por precipitação causado pelo  $Ti_3Ni_4$  contribuiu para a redução da deformação plástica do material, tornando as propriedades funcionais mais eficazes e duradouras.

3.3) Em relação ao efeito do tempo de envelhecimento nas amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C, os maiores níveis de endurecimento por precipitação foram atingidos nos envelhecimentos a 350°C, seguido pelos envelhecimentos a 400 e 450°C (considerando envelhecimentos até 24h). A influência da temperatura e do tempo de envelhecimento no endurecimento por precipitação deve considerar o tamanho e a fração volumétrica dos precipitados de  $Ti_3Ni_4$ .

3.4) A tensão necessária para indução de martensita (TIM) diminuiu com o aumento do tempo de envelhecimento para os envelhecimentos a 350, 400 e 450°C. Além disso, os menores valores de TIM ocorreram nas amostras envelhecidas a 450°C, enquanto as envelhecidas a 350°C exibiram os maiores valores. Ambos resultados podem estar associados com a variação da estabilidade termodinâmica da fase R à medida que o processo de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  acontece (por exemplo, a variação na temperatura de transformação R-M), sendo que condições onde a fase R é mais estável teriam maiores valores de TIM.

3.5) Envelhecimentos de até 2h foram as condições que apresentaram as menores deformações plásticas nas amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C. Assim, espera-se que estas amostras apresentem os melhores resultados de resistência à fadiga funcional. É provável que o aumento da deformação plástica nas amostras envelhecidas por mais de 2h seja consequência direta da ocorrência do estágio III de deformação.

3.6) Observou-se a mudança gradual no comportamento funcional das amostras de SE para EMF com o aumento do tempo de envelhecimento, devido à maior

fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ .

3.7) Dentre os envelhecimentos avaliadas, as condições  $400^{\circ}C/1h$ ,  $450^{\circ}C/1h$  e  $350^{\circ}C/2h$  foram aquelas que alteraram o comportamento funcional da liga Ti-51% Ni de SE para EMF com melhor resistência à fadiga funcional.

3.8) As amostras envelhecidas a  $400$  e  $450^{\circ}C$  tiveram melhor resistência à fadiga estrutural, especialmente para envelhecimentos até 8h. Isto deve-se à maior quantidade de fase R em temperatura ambiente e ao menor valor de TIM apresentado por estas amostras em comparação às envelhecidas a  $350^{\circ}C$ . Dentre as condições avaliadas, os envelhecimentos a  $400^{\circ}C/8h$ ,  $400^{\circ}C/4h$  e  $450^{\circ}C/2h$  promoveram os maiores ganhos na resistência à fadiga estrutural.

3.9) Inicialmente, a resistência à fadiga estrutural melhora à medida que o tempo de envelhecimento aumenta, atingindo seu ápice, porém, apresenta uma piora para envelhecimentos mais longos. A melhora deve-se tanto ao aumento da quantidade de fase R na matriz, quanto à redução no nível de tensão durante o carregamento. Já a piora, está possivelmente ligada ao aumento do estágio III de deformação para envelhecimentos mais longos, no qual a nucleação de trincas seria favorecida.

## 7 - CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

Com relação aos resultados obtidos neste trabalho, pode-se ressaltar como contribuições originais ao conhecimento os seguintes pontos:

- 1) Proposição e validação do parâmetro  $M_p^{global}$  como forma de avaliar indiretamente a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  em ligas NiTi, sendo necessário apenas a utilização das técnicas de DSC e DRX.
- 2) A cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga NiTi é bem descrita pelo modelo JMAEK, evidenciando que sua precipitação acontece mediante os fenômenos de nucleação e crescimento.
- 3) Obtenção dos parâmetros cinéticos do modelo JMAEK ( $n$  e  $k$ ) para a cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  em uma liga Ti-51% Ni envelhecida nas temperaturas de 350, 400 e 450°C.
- 4) Estimativa da energia de ativação para a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  na liga de Ti-51% Ni, cujo valor foi de 108 ( $\pm$  8) kJ/mol.
- 5) Metodologia para estimar a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$  em amostras envelhecidas a partir do parâmetro proposto  $M_p^{global}$  e dados da literatura.
- 6) Análise da influência da temperatura e do tempo de envelhecimento nas propriedades mecânicas e funcionais da liga Ti-51% Ni, correlacionando as mudanças observadas com a fração volumétrica de  $Ti_3Ni_4$ .

## 8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões são apresentadas a seguir para trabalhos futuros visando o estudo da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  em uma liga NiTi, e sua influência nas propriedades mecânicas e funcionais da liga:

- 1) Estudo da cinética de precipitação do  $Ti_3Ni_4$  em uma liga NiTi com teor de Ni acima de 52%, visando favorecer a precipitação homogênea. Assim, poderá ser feita uma comparação entre os valores obtidos para o parâmetro cinético  $n$  e o valor teórico esperado segundo o modelo JMAEK.
- 2) Avaliar o efeito da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas e funcionais da liga NiTi considerando a faixa entre 350 e 450°C, utilizando a maior quantidade de condições possíveis (por exemplo, de 20 em 20°C), visto que neste intervalo de temperatura a precipitação do  $Ti_3Ni_4$  é bastante favorecida.
- 3) Estudar o efeito do tempo de envelhecimento nas propriedades mecânicas e funcionais da liga NiTi considerando tempos de até 2h, avaliando a maior quantidade de condições possíveis (por exemplo, de 15 em 15 minutos), visto que envelhecimentos de até 2h geram mudanças consideráveis nas propriedades mecânicas e funcionais do material.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUTALEBI, M.R.; KARIMZADEH, M.; SALEHI, M.T.; ABBASI, S.M.; MORAKABATI, M. Influences of aging and thermomechanical treatments on the martensitic transformation and superelasticity of highly Ni-rich Ti-51.5 at. % Ni shape memory alloy. *Thermochimica Acta*, v.616, p.14-19, 2015.
- ADHARAPURAPU, R.R.; VECCHIO, K.S. Effects of aging and cooling rate on the transformation of nanostructured Ti-50.8Ni. *Journal of Alloys and Compounds*, v.693, p.150-163, 2017.
- ARDELL, A.J., Precipitation hardening. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.16, p.2131-2165, 1985.
- BASSANI, P.; PANSERI, S.; RUFFINI, A.; MONTESI, M.; GHETTI, M.; ZANOTTI, C.; TAMPIERI, A.; TUISSI, A. Porous NiTi shape memory alloys produced by SHS: microstructure and biocompatibility in comparison with Ti<sub>2</sub>Ni and TiNi<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.25, p.2277-2285, 2014.
- BATAILLARD, L.; BIDAUX, J.-E.; GOTTHARDT, R. Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations. *Journal Philosophical Magazine A*, v.78, p.327-344, 1998.
- BIESIEKIERSKI, A.; WANG, J.; GEPREEL, M. A.; WEN, C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomaterialia*, v.8, p.1661-1669, 2012.
- BOGDANSKI, D.; KÖLLER, M.; MÜLLER, D.; MUHR, G.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H.P.; STÖVER, D.; CHOI, J.; EPPLE, M. Easy assessment of the biocompatibility of Ni–Ti alloys by in vitro cell culture experiments on a functionally graded Ni-NiTi-Ti material. *Biomaterials*, v.23, p.4549-4555, 2002.
- BOWERS, M.L.; CHEN, X.; DE GRAEF, M.; ANDERSON, P.M.; MILLS, M.J. Characterization and modeling of defects generated in pseudoelastically deformed NiTi microcrystals. *Scripta Materialia*, v.78-79, p.69-72, 2014.

- CARROLL, M.C.; SOMSEN, C.; EGGELER, G. Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Scripta Materialia*, v.50, p.187-192, 2004.
- CHIANG, L.J.; LI, C.H.; HSU, Y.F.; WANG, W.H. Age-induced four-stage transformation in Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v.458, p.231-237, 2008.
- CHOWDHURY, P.; SEHITOGLU, H. Deformation physics of shape memory alloys – fundamentals at atomistic frontier. *Progress in Materials Science*, v.88, p.49-88, 2017.
- CHRISTIAN, J.W. *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*. 2<sup>a</sup> ed. Oxford, UK, Pergamon Press, 1975.
- CHROBAK, D.; STROZ, D. Two-stage R phase transformation in a cold-rolled and annealed Ti-50.6 at.% Ni alloy. *Scripta Materialia*, v.52, p.757-760, 2005.
- CHUN, H.J.; KIM, E.S.; HYUN, J.J.; KWON, Y.D.; KEUM, B.; KIM, C.D. Gastrointestinal and biliary stents. *Journal of Gastroenterology and Hepatology*, v.25, p.234-243, 2010.
- DELVILLE, R.; MALARD, B.; PILCH, J.; SITTNER, P.; SCHRYVERS, D. Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin Ni-Ti wires by pulsed electric current studied by transmission electron microscopy. *Acta Materialia*, v.58, p.4503-4515, 2010.
- DENYS, R.V.; ZAVALIY, I.Y.; BEREZOVETS, V.V.; PAUL-BONCOUR, V.; PECHARSKY, V.K. Phase equilibria in the Mg-Ti-Ni system at 500 °C and hydrogenation properties of selected alloys. *Intermetallics*, v.32, p.167-175, 2013.
- DIVINSKI, S.V.; STLOUKAL, I.; KRAL, L.; HERZIG, Chr. Diffusion of titanium and nickel in B2 NiTi. *Defect and Diffusion Forum*, v.289-292, p.377-382, 2009.
- DLOUHY, A.; KHALIL-ALLAFI, J.; EGGELER, G. Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi alloys--an in-situ transmission electron microscopy investigation. *Journal Philosophical Magazine*, v.83, p.339-363, 2003.

- DONG, H.X.; JIANG, Y.; HE, Y.H.; ZOU, J.; XU, N.P.; HUANG, B.Y.; LIU, C.T.; LIAW, P.K. Oxidation behavior of porous NiAl prepared through reactive synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, v.122, p.417-423, 2010.
- DREXEL, M.J.; SELVADURAY, G.S.; PELTON, A.R. The effects of cold work and heat treatment on the properties of nitinol wire. In: *Proceedings of the international conference on shape memory and superelastic Technologies*, Pacific Grove, USA, 2006: ASM International; p.447-54, 2008.
- DUERIG, T.W.; BHATTACHARYA, K. The influence of the R-phase on the superelastic behavior of NiTi. *Shape Memory Superelasticity*, v.1, p.153-161, 2015.
- DUERIG, T.; PELTON, A.; STÖCKEL, D. An overview of nitinol medical applications. *Materials Science and Engineering A*, v.273-275, p.149-160, 1999.
- DUNAND-CHÂTELLET, C.; MOUMNI, Z. Experimental analysis of the fatigue of shape memory alloys through power-law statistics. *International Journal of Fatigue*, v.36, p.163-170, 2012.
- EGGELER, G.; HORNBOGEN, E.; YAWNY, A.; HECKMANN, A.; WAGNER, M. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.378, p.24-33, 2004.
- EL-BAGOURY, N. Comparative study on microstructure and martensitic transformation of aged Ni-rich NiTi and NiTiCo shape memory alloys. *Metals and Materials International*, v.22(3), p.468-473, 2016.
- EL-BAGOURY, N.; HESSIEN, M.M.; ZAKI, Z.I. Influence of aging on microstructure, martensitic transformation and mechanical properties of NiTiRe shape memory alloy. *Metals and Materials International*, v.20, p.997-1002, 2014.
- FAN, G.; ZHOU, Y.; CHEN, W.; YANG, S.; REN, X.; OTSUKA, K. Precipitation kinetics of Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> in polycrystalline Ni-rich TiNi alloys and its relation to abnormal multi-stage transformation behavior. *Materials Science and Engineering A*, v.438-440, p.622-626, 2006.

- FAN, Q.C.; LI, B.S.; ZHANG, Y., The microstructure and properties of (FeCrNiCo)Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub> high-entropy alloys and their TiC-reinforced composites. *Materials Science and Engineering A*, v.598, p.244-250, 2014.
- FAN, Q.C.; ZHANG, Y.H.; WANG, Y.Y.; SUN, M.Y.; MENG, Y.T.; HUANG, S.K.; WEN, Y.H. Influences of transformation behavior and precipitates on the deformation behavior of Ni-rich NiTi alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.700, p.269-280, 2017.
- FERNANDES, F.M.B. *Ligas com memória de forma*. Departamento de Ciência dos Materiais/CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, 2003.
- FIGUEIREDO, A.M.; MODENESI, P.; BUONO, V. Low-cycle fatigue life of superelastic NiTi wires. *International Journal of Fatigue*, v.31, p.751-758, 2009.
- FRENZEL, J.; GEORGE, E.P.; DLOUHY, A.; SOMSEN, C.; WAGNER, M.F.-X, EGGELER, G. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*, v.58, p.3444-3458, 2010.
- FRENZEL, J.; ZHANG, Z.; NEUKING, K.; EGGELER, G. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles. *Journal of Alloys and Compounds*, v.385, p.214-223, 2004.
- GALL, K.; SEHITOGLU, H.; CHUMLYAKOV, Y.I.; KIREEVA, I.V. Pseudoelastic cyclic stress-strain response of over-aged single crystal Ti-50.8at%Ni. *Scripta Materialia*, v.40, p.7-12, 1999.
- GALL, K.; SEHITOGLU, H.; CHUMLYAKOV, Y.I.; KIREEVA, I.V.; MAIER, H.J. The Influence of Aging on Critical Transformation Stress Levels and Martensite Start Temperatures in NiTi: Part II – Discussion of Experimental Results, *Journal of Engineering Materials and Technology*, v.121, p.28-37, 1999.
- GESZTELYI, R.; ZSUGA, J.; KEMENY-BEKE, A.; VARGA, B.; JUHASZ, B.; TOSAKI, A. The Hill equation and the origin of quantitative pharmacology. *Archive for History of Exact Sciences*, v.66, p.427-438, 2012.

- GOO, E.; SINCLAIR, R. The B2 to R Transformation in  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  and  $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$  alloys. *Acta Metallurgica*, v.33, p.1717-1723, 1985.
- GUALTIERI, A. F. *A guided training exercise of quantitative phase analysis using EXPGUI*. Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Modena e R.E, 2003.
- HARA, T.; OHBA, T.; OTSUKA, K.; NISHIDA, M. Phase Transformation and Crystal Structures of  $Ti_2Ni_3$  Precipitates in Ti–Ni Alloys. *Materials Transactions JIM*, v.38, p.277-284, 1997.
- HELLER, L.; SEINER, H.; SITTNER, P.; SEDLÁK, P.; TYC, O.; KADERAVEK, L. On the plastic deformation accompanying cyclic martensitic transformation in thermomechanically loaded NiTi. *International Journal of Plasticity*, v.111, p.53-71, 2018.
- HORIKAWA, H.; TAMURA, H.; OKAMOTO, Y. HAMANAKA, H.; MIURA, T. Reversible Characteristic Changes in Yield Stresses of a NiTi Alloy. In: Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials. *Materials Research Society*, v.9. p.195-200, 1989.
- JACKSON, B.; JACKSON, M. DYE, D.; INMAN, D.; DASHWOOD, R. Production of NiTi via the FFC Cambridge process. *Journal of The Electrochemical Society*, v.155, p.171-177, 2008.
- JANI, J.M.; LEARY, M.; SUBIC, A.; GIBSON, M.A. A review of shape memory alloy research, applications, and opportunities. *Materials and Design*, v.56, p.1078-1113, 2014.
- JIANG, F.; LIU, Y.; YANG, H.; LI, L.; ZHENG, Y. Effect of ageing treatment on the deformation behavior of Ti–50.9 at.% Ni. *Acta Materialia*, v.57, p.4773-4781, 2009.
- JIAO, S.; ZHANG, L.; ZHU, H.; FRAY, D.J. Production of NiTi shape memory alloys via electro-deoxidation utilizing an inert anode. *Electrochimica Acta*, v.55, p.7016-7020, 2010.
- KAINUMA, R.; MATSUMOTO, M.; HONMA, T. The mechanism of the all-round shape memory effect in a Ni-rich TiNi alloy. In: Proceedings of the. International

Conference Martensitic Transformations. *Japan Institute of Metals*, Tokyo, p.717-722, 1986.

- KANG, G.; SONG, D. Review on structural fatigue of NiTi shape memory alloys: Pure mechanical and thermo-mechanical ones. *Theoretical and Applied Mechanics Letters*, v.5, p.245-254, 2015.

- KARACA, H.E.; KAYA, I.; TOBE, H.; BASARAN, B.; NAGASAKO, M.; KAINUMA, R.; CHUMLYAKOV, Y. Shape memory behavior of high strength Ni<sub>54</sub>Ti<sub>46</sub> alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.580, p.66-70, 2013.

- KESSLER, H.; PITSCH, W. On the nature of the martensite to austenite reverse transformation. *Acta Metallurgica*, v.15, p.401-405, 1967.

- KHALIL-ALLAFI, J.; DLOUHY, A.; EGGELER, G. Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. *Acta Materialia*, v.50, p.4255-4274, 2002.

- KHALIL-ALLAFI, J.; DLOUHY, A.; NEUKING, K.; EGGELER, G. Influence of precipitation and dislocation substructure on phase transformation temperatures in a Ni-rich NiTi-shape memory alloy. *Journal de Physique IV*, v.11, p.529-534, 2001.

- KHALIL-ALLAFI, J.; EGGELER, G.; DLOUHY, A.; SCHMAHL, W.W.; SOMSEN, C. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A*, v.378, p.148-151, 2004.

- KHALIL-ALLAFI, J.; REN, X.; EGGELER, G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*, v.50, p.793-803, 2002.

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

- KIM, J.I.; MIYAZAKI, S. Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti-50.9 at. % Ni alloy. *Acta Materialia*, v.53, p.4545-4554, 2005.

- KUDOH, Y.; TOKONAMI, M.; MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K. Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method. *Acta Metallurgica*, v.33, p.2049-2056, 1985.
- LIU, X.; WANG, Y.; YANG, D.; QI, M. The effect of ageing treatment on shape-setting and superelasticity of a nitinol stent *Materials. Characterization*, v.59, p.402-406, 2008.
- LIU, Y.; LIU, Y.; HUMBEECK, J.V. Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi. *Acta Materialia*, v.47, p.199-209, 1999.
- LIU, Y.; XIE, Z.; HUMBEECK, J.V.; DELAY, L. Deformation of shape memory alloys associated with twinned domain re-configurations. *Materials Science and Engineering A*, v.273-275, p.679-684, 1999.
- MASSALSKI, T.B.; OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L. *Binary alloy phase diagrams*. 2<sup>a</sup> ed., ASM International, Ohio, 1990, 2874p.
- McCUSKER, L.B.; VON DREELE, R.B.; COX, D.E.; LOUEÈR, D.; SCARDI, P. Rietveld Refinement Guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v.32, p.36-50, 1999.
- McKELVEY, A.L.; RITCHIE, R.O. Fatigue-crack propagation in Nitinol, a shape-memory and superelastic endovascular stent material. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.47, p.301-308, 1999.
- MELTON, K.N.; MERCIER, O. Fatigue of NiTi thermoelastic martensites. *Acta Metallurgica*, v.27, p.137-144, 1979.
- MENTZ, J.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H.P.; STÖVER, D. Influence of heat treatments on the mechanical properties of high-quality Ni-rich NiTi produced by powder metallurgical methods. *Materials Science and Engineering A*, v.481-482, p.630-634, 2008.
- MIYAZAKI, S.; MIZUKOSHI, K.; UEKI, T.; SAKUMA, T.; LIU, Y. Fatigue life of Ti-50 at.% Ni and Ti-40Ni-10Cu (at.%) shape memory alloy wires. *Materials Science and Engineering A*, v.273-275, p.658-663, 1999.

- MIYAZAKI, S.; OHMI, Y.; OTSUKA, K.; SUZUKI, Y. Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys. *Journal of Physique*, Supplement 12, v.43, p.255-260, 1982.
- MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K.; SUZUKI, Y. Transformation pseudoelasticity and behavior in a Ti-50.6 at. % Ni alloy. *Scripta Metallurgica*, v.15, p.287-292, 1981.
- MORAWIEC, H.; ILCZUK, J.; STROZ, D.; GORYCZKA, T.; CHROBAK, D. Two-Stage Martensitic Transformation in NiTi Alloys Caused by Stress Fields. *Journal de Physique*, v.7, p.155-159, 1997.
- MOTEMANI, Y.; NILI-AHMADABADI, M.; TAN, M.J.; BORNAPOUR, M.; RAYAGAN, Sh. Effect of cooling rate on the phase transformation behavior and mechanical properties of Ni-rich NiTi shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v.469, p.164-168, 2009.
- NG, K.L.; SUN, Q.P. Stress-induced phase transformation and detwinning in NiTi polycrystalline shape memory alloy tubes. *Mechanics of Materials*, v.38, p.41-56, 2006.
- NISHIDA, M.; WAYMAN, C.M.; HONMA, T. Precipitation processes in near equi-atomic TiNi shape memory alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.17, p.1505-1515, 1986.
- NISHIDA, M.; WAYMAN, C.M.; KAINUMA, R.; HONMA, T. Further electron microscopy studies of the Ti<sub>11</sub>Ni<sub>14</sub> phase in an aged Ti-52 at. % Ni shape memory alloy. *Scripta Metallurgica*, v.20, p.899-904, 1986.
- NORFLEET, D.M.; SAROSI, P.M.; MANCHIRAJU, S.; WAGNER, M.F.-X.; UCHIC, M.D.; ANDERSON, P.M.; MILLS, M.J. Transformation-induced plasticity during pseudoelastic deformation in Ni-Ti microcrystals. *Acta Materialia*, v.57, p.3549-3561, 2009.
- NORWICH, D.; FASCHING, A. A Study of the Effect of Diameter on the Fatigue Properties of NiTi Wire. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.8, p.558-562, 2009.

- NOVÁK, P.; SKOLÁKOVÁ, A.; PIGNOL, D.; PRUSA, F.; SALVETR, P.; KUBATÍK, T.F.; PERRIERE, L.; KARLÍK, M. Finding the energy source for self-propagating high-temperature synthesis production of NiTi shape memory alloy. *Materials Chemistry and Physics*, v.181, p.295-300, 2016.
- OTSUKA, K.; REN, X. Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.273-275, p.89-105, 1999.
- OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, v.50, p.511-678, 2005.
- OTSUKA, K.; SHIMIZU, K. Memory effect and thermoelastic martensite transformation in Cu-Al-Ni alloy. *Scripta Metallurgica*, v.4, p.469-472, 1970.
- OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. Mechanism of shape memory effect and superelasticity. In: OTSUKA, K. ; WAYMAN, C.M. *Shape Memory Materials*. 1<sup>a</sup> ed., Cambridge, UK, Cambridge University Press; 1998.
- PELTON, A.R. Nitinol fatigue: a review of microstructures and mechanisms. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.20, p.613-617, 2011.
- PELTON, A.R.; FINO-DECKER, J.; VIEN, L.; BONSIGNORE, C.; SAFFARI, P.; LAUNEY, M.; MITCHELL, M.R. Rotary-bending fatigue characteristics of medical-grade Nitinol wire. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v.27, p.19-32, 2013.
- PELTON, A.R.; RUSSELL, S.M.; DICELLO, J. The physical metallurgy of nitinol for medical applications. *Journal of Metals*, v.55, p.33-37, 2003.
- PELTON, B.L.; VITARELLI, J. The Effect of E-Beam Sterilization on the Microstructure of NiTi Medical. In: Proceedings of the. International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. Pacific Grove, California, USA, p.97-102, April, 2000.
- PELTONEN, M.; LINDROOS, T.; KALLIO, M. Effect of ageing on transformation kinetics and internal friction of Ni-rich Ni-Ti alloys. *Journal of Alloys and Compounds*,

v.460, p.237-245, 2008.

- PHILIP, T.V.; BECK, P.A. CsCl-type ordered structure in binary alloys of transition elements. *Transactions of AIME*, v.209, p.1269-1271, 1957.

- PREDKI, W.; KLÖNNE, M.; KNOPIK, A. Cyclic torsional loading of pseudoelastic NiTi shape memory alloys: Damping and fatigue failure. *Materials and Science Engineering A*, v.417, p.182-189, 2006.

- PROKOFIEV, E.A.; BUROW, J.A.; PAYTON, E.J.; ZARNETTA, R.; FRENZEL, J.; GUNDEROV, D.V.; et al. Suppression of Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitation by grain size refinement in Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Advanced Engineering Materials*, v. 12(8), p.747-753, 2010.

- REINOEHL, M.; BRADLEY, D.; BOUTHOT, R.; PROFT, J. *Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies* eds S.M. Russel and Alan R. Pelton, (Pacific Grove, California: International Organization on SMST, 2001) p.397-403.

- ROBERTSON, S.W.; PELTON, A.R.; RITCHIE, R.O. Mechanical fatigue and fracture of Nitinol. *International Materials Reviews*, v.57, p.1-37, 2012.

- ROBERTSON, S.W.; RITCHIE, R.O. In vitro fatigue-crack growth and fracture toughness behavior of thin-walled superelastic Nitinol tube for endovascular stents: a basis for defining the effect of crack-like defects. *Biomaterials*, v.28, p.700-709, 2007.

- RONDELLI, G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*, v.17, p.2003-2008, 1996.

- SABURI, T. Ti-Ni shape memory alloys. In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. *Shape Memory Materials*. New York: Cambridge, 1998.

- SABURI, T.; NENNO, S.; FUKUDA, T. Crystal structure and morphology of the metastable X phase in shape memory Ti-Ni alloys. *Journal of the Less Common Metals*, v.125, p.157-166, 1986.

- SABURI, T.; TATSUMI, T.; NENNO, S. Effects of heat treatment on mechanical behavior of Ti-Ni alloys. *Journal of Physique*, Supplement 12, v.43, p.261-266, 1982.
- SAEDI, S.; TURABI, A.S.; ANDANI, M.T.; HABERLAND, C.; KARACA, H.; ELAHINIA, M. The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*, v.677, p.204-210, 2016.
- SANTOS, L.A. Aplicação do método dos elementos finitos na análise do comportamento mecânico de instrumentos endodônticos de níquel-titânio. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2013. 116 p.
- SAWAGUSHI, T.; KAUSTRATER, G.; YAMNY, A. WAGNER, M.F.-X.; EGGELER, G. Crack initiation and propagation in 50.9 At. pct Ni–Ti pseudoelastic shape-memory wires in bending-rotation fatigue. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.34, p.2847-2860, 2003.
- SEDMÁK, P.; SITTNER, P.; PILCH, J., CURFS, C. 2015. Instability of cyclic superelastic deformation of NiTi investigated by synchrotron X-ray diffraction. *Acta Materialia*, v.94, p.257-270, 2015.
- SILVA, J.D; MARTINS, S.C, LOPES, N.I de A.; RESENDE, P.D.; SANTOS, L.A.; BUONO, V.T.L. Effects of aging treatments on the fatigue resistance of superelastic NiTi wires. *Materials and Science Engineering A*, v.756, p.54-60, 2019.
- SILVA, J.D; LOPES, N.I de A.; RESENDE, P.D.; SANTOS, L.A.; BUONO, V.T.L. Effect of initial phase constitution in the low-cycle fatigue of NiTi wires. *SN Applied Sciences*, v.1, article 1591, 2019.
- SITEPU, H. Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdate ( $\text{MoO}_3$ ) and calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) powders and a Ni-rich  $\text{Ni}_{50.7}\text{Ti}_{49.30}$  alloy. *Powder Diffraction*, v.24 (4), p.315-326, 2009.
- SITEPU, H. In situ structural and texture analyses of monoclinic phase for polycrystalline Ni-rich  $\text{Ti}_{49.86}\text{Ni}_{50.14}$  alloy from neutron diffraction data. *Powder Diffraction*, v.23 (1), p.35-40, 2008.

- SITEPU, H.; SCHMAHL, W.W.; KHALIL-ALLAFI, J.; EGGELER, G.; DLOUHY, A.; TOEBBENS, D.M.; TOVAR, M. Neutron diffraction phase analysis during thermal cycling of a Ni-rich NiTi shape memory alloy using the Rietveld method. *Scripta Materialia*, v.46, p.543-548, 2002.
- SONG, D.; KANG, G.; KAN, Q.; YU, C.; ZHANG, Ch. The effect of martensite plasticity on the cyclic deformation of super-elastic NiTi shape memory alloy. *Smart Materials and Structure*, v.23, p.1-7, 2014.
- STARINK, M.J. On the meaning of the impingement parameter in kinetic equations for nucleation and growth reactions. *Journal of Materials Science*, v.36, p.4433-4441, 2001.
- SUN, N.X.; LIU, X.D.; LU, K. An explanation to the anomalous Avrami exponent. *Scripta Materialia*, v.34, n.8, p.1201-1207, 1996.
- SUZUKI, J. Fabrication of shape memory alloys. In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. *Shape Memory Materials*. 1<sup>a</sup> ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998.
- TADAKI, T.; NAKATA, Y.; SHIMIZU, K.; OTSUKA, K. Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51at%Ni shape memory alloy. *Transaction of the Japan Institute of Metals*, v.27, n.10, p.731-740, 1986.
- TANG, W. Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.28, p.537-544, 1997.
- TAYLOR, A.; FLOYD, R.W. Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals. *Acta Crystallographica*, v.3, p.285-289, 1950.
- TSUCHIYA, K. Mechanisms and properties of shape memory effect and superelasticity in alloys and other materials: a practical guide. In: YAMAUCHI, K.; OHKATA, I.; TSUCHIYA, K.; MIYAZAKI, S. *Shape Memory and Superelastic Alloys: Applications and Technologies*. Woodhead Publishing, 2011, 207 p.
- TURABI, A.S.; SAEDI, S.; SAGHAIAN, S.M.; KARACA, H.E.; ELAHINIA, M. Experimental characterization of shape memory alloys. In: *Shape Memory Alloy*

*Actuators: Design, Fabrication and Experimental Evaluation*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, p.239, 2015.

- TUSEK, J.; ANDREJ, Z.; ČEBRON, M.; BROJAN, M.; ŽUZEK, B.; ENGELBRECHT, K.; CADELLI, A. Elastocaloric effect vs fatigue life: Exploring the durability limits of Ni-Ti plates under pre-strain conditions for elastocaloric cooling. *Acta Materialia*, v.150, p.295-307, 2018.

- VOJTECH, D.; MICHALCOVÁ, A.; CAPEK, J.; MAREK, I.; DRAGOUNOVÁ, L. Structural and mechanical stability of the nano-crystalline Ni e Ti (50.9 at. % Ni) shape memory alloy during short-term heat treatments. *Intermetallics*, v.49, p.7-13, 2014.

- WAGNER, M.F.; NAVAN, N.; RAMAMURTY, U. Healing of fatigue damage in NiTi shape memory alloys. *Journal of Physics D*, v.41, p.1-4, 2008.

- WAYMAN, C.M.; BHADESHIA, H.K.D.H. Phase transformations, nondiffusive. In: CAHN, R.W.; HAASEN, P. *Physical Metallurgy*. 4<sup>a</sup> ed., Elsevier Science Publishers BV, 1996.

- WAYMAN, C.M.; DUERIG, T.W. An introduction to martensite and shape memory. In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd, 1990, 499 p.

- WU, M.H. Fabrication of nitinol materials and components. *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST)*, Kunming, China, p.285-291, 2001.

- XUE, D.; ZHOU, Y.; REN, X. The effect of aging on the B2-R transformation behaviors in Ti-51 at % Ni alloy. *Intermetallics*, v.19, p.1752-1758, 2011.

- ZHANG, J.; CAI, W.; REN, X.; OTSUKA, K.; ASAI, M. The nature of reversible change in  $M_s$  temperatures of Ti-Ni alloys with alternating aging. *Materials Transactions JIM*, v.40, p.1367-1375, 1999.

- ZHANG, X.; WANG, S.; YAN, X.; YUE, D.; SUN, R.; ZHOU, X. Probabilistic analysis for the functional and structural fatigue of NiTi wires. *Materials and Design*, v.102,

p.213-224, 2016.

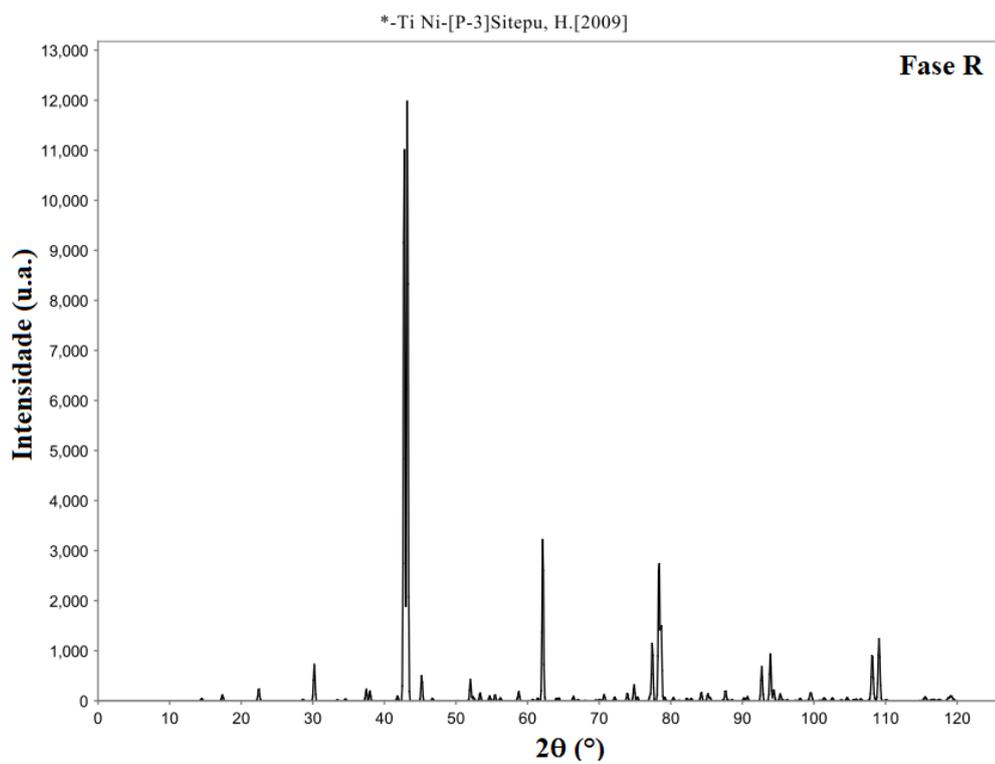
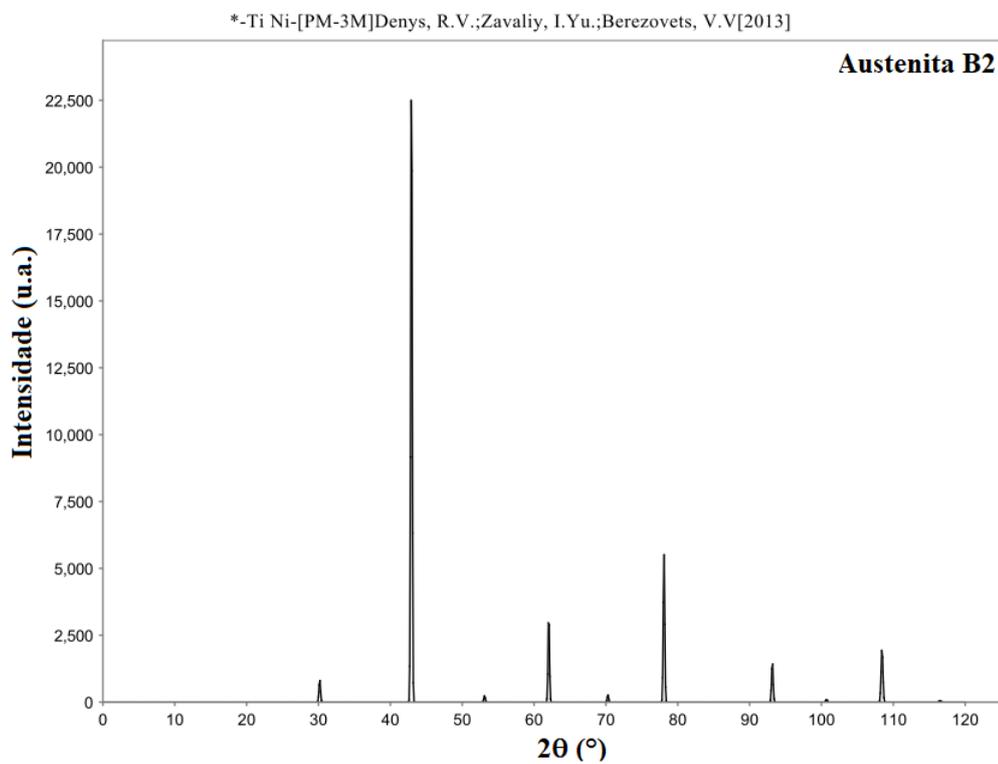
- ZHAO, H.; LIANG, C.Q.; LIU, J.T.; TONG, Y.X.; CHEN, F.; TIAN, B.; LI, L.; ZHENG, Y.F. Effect of aging treatment on superelasticity of a  $\text{Ti}_{48.8}\text{Ni}_{50.8}\text{V}_{0.4}$  alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.21, p.2566-2571, 2012.

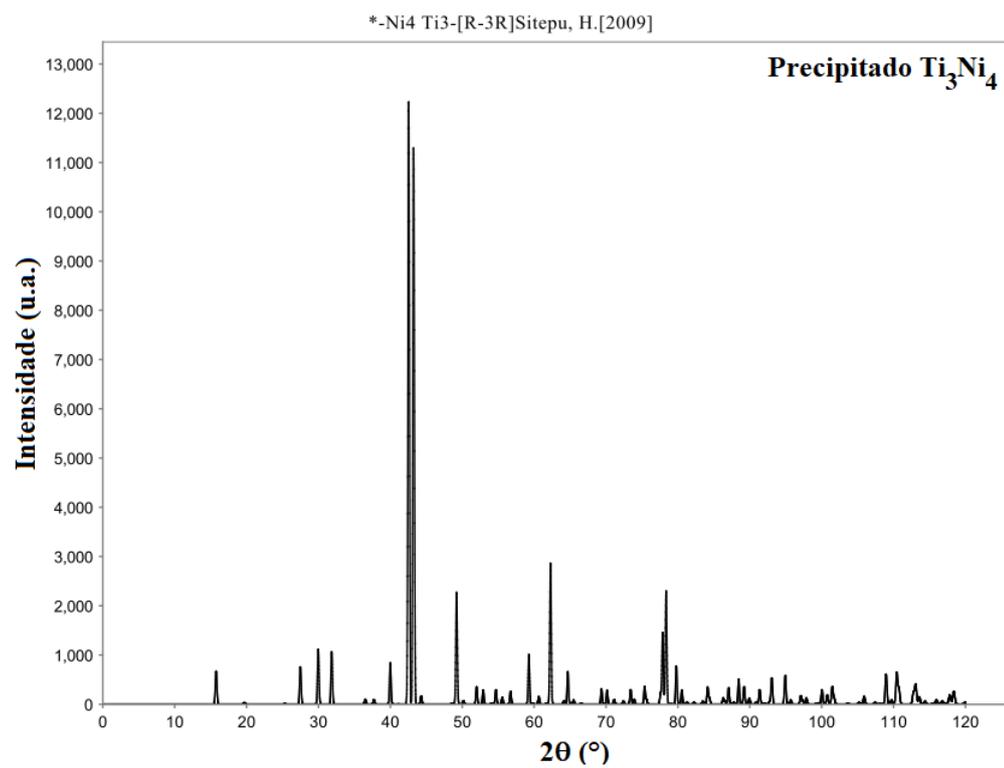
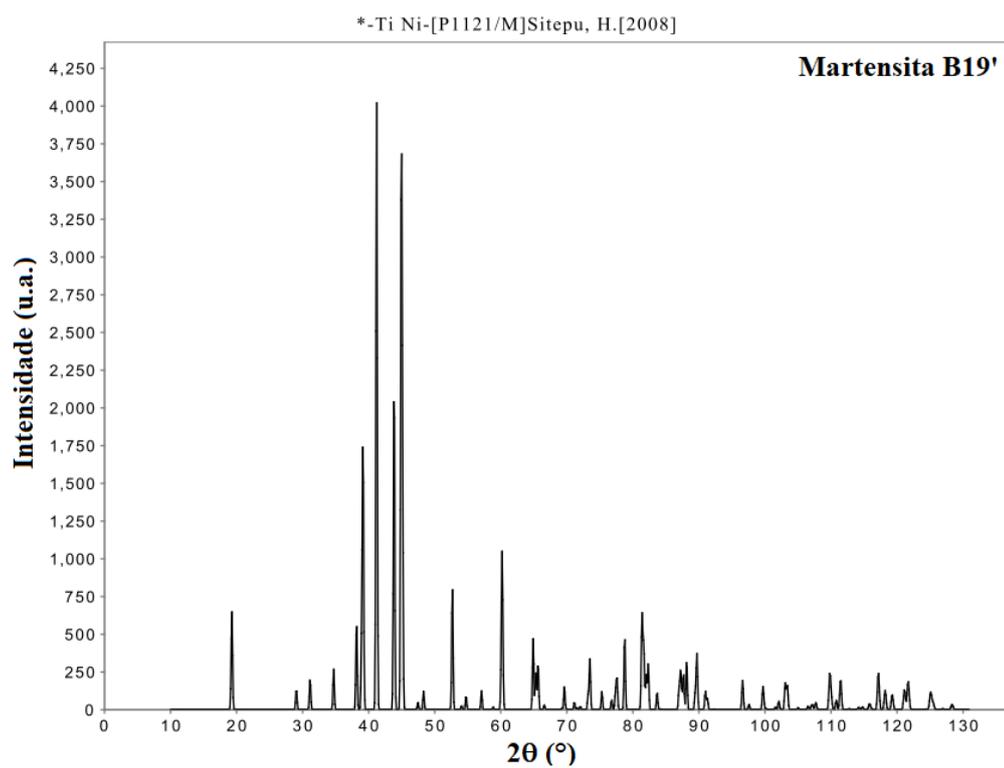
- ZHENG, Y.; JIANG, F.; LI, L.; YANG, H.; LIU, Y. Effect of ageing treatment on the transformation behavior of Ti-50.9 at.% Ni alloy. *Acta Materialia*, v.56, p.736-745, 2008.

- ZHOU, Y.; ZHANG, J.; FAN, G.; DING, X.; SUN, J.; REN, X.; OTSUKA, K. Origin of 2-stage R-phase transformation in low-temperature aged Ni-rich Ti–Ni alloys. *Acta Materialia*, v.53, p.5365-5377, 2005.

## APÊNDICES

## Apêndice A - Padrões de difração de raios X utilizados na identificação e quantificação das fases





**Apêndice B - DSC das amostras envelhecidas a 350, 400 e 450°C por até 24h**