



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TARSILA TENÓRIO LUNA DA SILVA

**COMPORTAMENTO TERMOELÁSTICO DE FIOS DE NI-TI COM EFEITO
MEMÓRIA DE FORMA PROCESSADOS POR LAMINAÇÃO A FRIO**

Recife
2022

TARSILA TENÓRIO LUNA DA SILVA

**COMPORTAMENTO TERMOELÁSTICO DE FIOS DE NI-TI
COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA PROCESSADOS POR LAMINAÇÃO A FRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientadores: Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araujo Filho.

Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez.

Recife

2022

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

S586c Silva, Tarsila Tenório Luna da.
Comportamento termoelástico de fios de Ni-Ti com efeito memória de forma processados por laminação a frio / Tarsila Tenório Luna da Silva. – 2022.
153 f.: il., figs., quads., tabs. e abev.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araujo Filho.
Orientador: Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2022.
Inclui referências e anexos.

1. Engenharia mecânica. 2. Propriedades termoelásticas. 3. Ligas de Ni-Ti. 4. Ligas com memória de forma. 5. Laminação a frio. 6. Indicadores de desempenho. I. Araujo Filho, Oscar Olimpio de (Orientador). II. Gonzalez, Cezar Henrique (Orientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-303

TARSILA TENÓRIO LUNA DA SILVA

**COMPORTAMENTO TERMOELÁSTICO DE FIOS DE NI-TI COM EFEITO
MEMÓRIA DE FORMA PROCESSADOS POR LAMINAÇÃO A FRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Materiais e fabricação.

Aprovada em: 03/06/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araujo Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar (Examinador Externo)
Universidade Estadual de Pernambuco

Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava (Examinador Externo)
Universidade Estadual de Pernambuco

Dedico este trabalho aos meus familiares e amigos que sempre foram meu apoio em tempos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os professores, técnicos, colegas, familiares e amigos pela força e ensinamentos necessários para a conclusão deste trabalho.

Agradeço também a FACEPE pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho estuda o comportamento das propriedades termoelásticas de ligas com memória de forma de base Ni-Ti deformados por laminação a frio. Inicialmente, dois fios comerciais de memória de forma de base Ni-Ti com composição química e história térmica distintas foram selecionados. Estes fios foram submetidos à tratamentos térmicos para obtenção de temperaturas de transformações martensíticas acima de 0°C. As amostras selecionadas foram laminadas a frio, e então, sofreram caracterização térmica pelo método de calorimetria diferencial de varredura. Em seguida, uma amostra de cada fio foi selecionada para caracterização de fases por difração de raios-X, e ensaio mecânico de tração (tensão-deformação) e microdureza Vickers para avaliar as propriedades mecânicas obtidas. Análises dos resultados indicaram uma otimização das propriedades termoelásticas e mecânicas das amostras laminadas, além da presença da martensita induzida por tensão. Por fim, estas amostras foram comparadas conforme análise de indicadores de produção, desempenho mecânico, térmico e custos associados. Esta metodologia pode ser aplicada em novas aplicações tecno-científicas para aumento e análise de desempenho em ligas com memória de forma.

Palavras-chave: propriedades termoelásticas; ligas de Ni-Ti; ligas com memória de forma; laminação a frio; indicadores de desempenho.

ABSTRACT

This work studies behaviors of thermoelastic properties in NiTi-based shape memory alloys deformed by cold rolling. Initially, two commercial NiTi-based shape memory wires with different chemical composition and thermal history were selected. These wires were subjected to heat treatments to obtain temperatures of martensitic transformations above 0°C. The selected specimens were cold rolled and then thermally characterized by the differential scanning calorimetry method. Then, a specimen of each wire was selected for phase characterization by X-ray diffraction, and mechanical tensile test (stress-strain) and Vickers microhardness to evaluate the mechanical properties obtained. Analysis of the results indicated an optimization of the thermoelastic and mechanical properties of the rolled specimens, in addition to the presence of stress-induced martensite. Finally, these specimens were compared according to the analysis of KPIs performances, mechanical and thermal performance and costs. This methodology can be applied in new techno-scientific applications for performance enhancement and analysis in shape memory alloys.

Keywords: thermoelastic properties; Ni-Ti alloys; shape memory alloys; cold rolling; performance KPIs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Efeito memória de forma simples	24
Figura 2 –	Efeito de memória de forma reversível	25
Figura 3 –	Comportamento superelástico em ligas monocristalinas e policristalinas	26
Figura 4 –	Pseudoelasticidade	27
Figura 5 –	Planos de maclação	28
Figura 6 –	Diagrama de histerese	30
Figura 7 –	Estruturas cristalina das fases identificadas nas ligas com memória de forma	32
Figura 8 –	A deformação de uma esfera unitária em um elipsóide por cisalhamento	33
Figura 9 –	Ponto de equilíbrio das fases martensítica e austenítica	37
Figura 10 –	Martensita induzida por tensão	38
Figura 11 –	Diagrama de fases parcial e TTT das ligas de Ni-Ti	39
Figura 12 –	Apresentação esquemática do processo de formação da (a) austenita pura e (b) martensita pura	42
Figura 13 –	Esquema do forno por plasma (a-d) e Sequência do processo PSPP para fusão e injeção em molde	43
Figura 14 –	Forno centrífugo de indução da marca EDG	45
Figura 15 –	Representação esquemática do processo de laminação	45
Figura 16 –	Processo de laminação e sua redução de espessura	46
Figura 17 –	Diagrama esquemático do uso de molas de LMF no sistema BOP	51
Figura 18 –	Atuador rotativo acionado por LMF	51
Figura 19 –	Stents autoexpansíveis de Ni-Ti	52
Figura 20 –	Fios de LMF aplicados em asas de avião	53
Figura 21 –	Laminador de bancada da marca G3	58
Figura 22 –	Percentuais de laminação do fio MSA	59
Figura 23 –	Percentuais de laminação do fio BCW	60
Figura 24 –	Máquina utilizada no ensaio de tração	65
Figura 25 –	Curvas de calorimetria do fio de MSA como fabricado	68

Figura 26 –	Curvas de calorimetria do fio MSA tratado termicamente. Temperaturas diversas	69
Figura 27 –	Picos da fase R ($R_{50\%}$) para o fio tipo MSA. Condições térmicas diversas	73
Figura 28 –	Picos da fase martensita ($M_{50\%}$) para o fio tipo MSA. Condições térmicas diversas	73
Figura 29 –	Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio MSA	74
Figura 30 –	Energia livre de Gibbs para as condições de TT com fase R	76
Figura 31 –	Energia livre de Gibbs para as condições de TT sem fase R	77
Figura 32 –	Curvas de calorimetria do fio MSA como fabricado, reduções de 2,60 e 5,81%	78
Figura 33 –	Curvas de calorimetria do fio MSA como fabricado, reduções de 7,10, 10,10 e 14,85%	79
Figura 34 –	Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese do fio MSA como fabricado, laminado reduções entre 2,60 e 14,85%	81
Figura 35 –	Energia livre de Gibbs das amostras de MSA, sem tratamento térmico, laminadas	83
Figura 36 –	Curvas de calorimetria do fio MSA termicamente tratado por 600°C durante 1h seguindo de têmpera em água à 25°C, reduções de 3,22, 5,81, 9,68 e 13,55%	84
Figura 37 –	Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para o fio MSA na condição térmica TT600/25°C_1h, laminados	86
Figura 38 –	Energia livre de Gibbs das amostras de MSA, tratadas termicamente à 600°C por 1h seguido de têmpera em água a 25°C, laminadas	88
Figura 39 –	Comportamento da histerese (°C) em relação ao percentual de redução (%) de espessura dos fios de MSA laminados	89
Figura 40 –	Espectro de DRX da amostra MSA 1	90
Figura 41 –	Espectro de DRX da amostra MSA 2	92
Figura 42 –	Espectro de DRX da amostra MSA 3	94

Figura 43 –	Espectro de DRX da amostra MSA 4	95
Figura 44 –	Espectro de DRX da amostra MSA 5	97
Figura 45 –	Tamanho do cristalito do fio MSA	98
Figura 46 –	Tensão (MPa) x Deformação (mm/mm) de MSA	100
Figura 47 –	Ensaio de microdureza Vickers dos corpos de prova MSA	104
Figura 48 –	Curvas de calorimetria do fio de BCW como fabricado	105
Figura 49 –	Curvas de calorimetria do fio BCW, condições térmicas diversas	106
Figura 50 –	Picos da fase martensita ($M_{50\%}$) para o fio tipo BCW. Condições térmicas diversas	109
Figura 51 –	Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio BCW	110
Figura 52 –	Energia livre de Gibbs para o fio BCW tratado termicamente	111
Figura 53 –	Curvas de calorimetria do fio BCW tratado termicamente à 400°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C. Redução de 2,97%	113
Figura 54 –	Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio BCW tratado termicamente à 400°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado	114
Figura 55 –	Energia livre de Gibbs para o fio BCW condição térmica TT400/25°C_1h, laminado a uma redução de 2,97%	116
Figura 56 –	Curvas de calorimetria do fio BCW condição térmica TT400/25°C_4h, laminado, reduções diversas	117
Figura 57 –	Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio BCW tratado termicamente à 400°C por 4h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado	120
Figura 58 –	Energia livre de Gibbs para o fio BCW condição térmica TT400/25°C_4h, laminado nas reduções de 2,97 a 23,76%	122
Figura 59 –	Espectro de DRX da amostra BCW 1	125
Figura 60 –	Espectro de DRX da amostra BCW 2	126

Figura 61 –	Espectro de DRX da amostra BCW 3	128
Figura 62 –	Espectro de DRX da amostra BCW 4	129
Figura 63 –	Espectro de DRX da amostra BCW 5	130
Figura 64 –	Tamanho do cristalito do fio BCW	132
Figura 65 –	Tensão (MPa) x Deformação (mm/mm) dos corpos de prova BCW	133
Figura 66 –	Indentação da amostra BCW_400/25°C_4h, cargas de 500g(0,05kgf), 300g (0,03kgf) e 200g (0,02kgf)	135
Figura 67 –	Ensaio de microdureza Vickers dos corpos de prova BCW	138

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 –	Estados de deformação das ligas com memória de forma laminadas a frio	41
Quadro 2 –	Classificação dos fios de Ni-Ti laminados a frio	47
Quadro 3 –	Estados de deformação martensítica de ligas de Ti-50,8at%Ni laminadas a frio	49
Quadro 4 –	Características dos fios de Ni-Ti	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Comparação entre as ligas de base Ni-Ti, Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni	23
Tabela 2 –	Tipos de nucleação da fase martensítica em ligas de base Ni-Ti	35
Tabela 3 –	Condições de tratamentos térmicos fio MSA	55
Tabela 4 –	Condições de tratamentos térmicos fio BCW	56
Tabela 5 –	Amostras selecionadas para laminação	56
Tabela 6 –	Amostras selecionadas para experimentos complementares	62
Tabela 7 –	Parâmetros utilizados na difração de raios-X	63
Tabela 8 –	Condições de tratamentos térmicos e temperaturas de transformação martensítica do fio MSA	71
Tabela 9 –	Condições de tratamentos térmicos e temperaturas da fase R do fio MSA	72
Tabela 10 –	Entalpias das transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e as energias de nucleação das amostras do fio MSA, condições térmicas diversas	75
Tabela 11 –	Temperaturas críticas do fio MSA, como fabricado, laminado	80
Tabela 12 –	Temperaturas críticas da fase R do fio MSA, como fabricado, laminado	81
Tabela 13 –	Entalpias das transformações de fases das amostras laminadas do fio MSA, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação, reduções diversas	82
Tabela 14 –	Temperaturas críticas do fio MSA tratado termicamente à 600°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado	85
Tabela 15 –	Entalpias das transformações de fases das amostras laminadas do fio MSA na condição térmica TT600/25°C_1h, reduções de 3,20 a 13,55%	87
Tabela 16 –	Resultados de DRX da amostra MSA 1	91
Tabela 17 –	Resultados de DRX da amostra MSA 2	93
Tabela 18 –	Resultados de DRX da amostra MSA 3	94

Tabela 19 –	Resultados de DRX da amostra MSA 4	96
Tabela 20 –	Resultados de DRX da amostra MSA 5	97
Tabela 21 –	Propriedades mecânicas dos corpos de prova MSA	101
Tabela 22 –	Microdureza Vickers das amostras MSA	103
Tabela 23 –	Condições de tratamentos térmicos e temperaturas de transformação martensítica do fio BCW	108
Tabela 24 –	Entalpias das transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação das amostras tratadas termicamente do fio BCW, condições térmicas diversas	111
Tabela 25 –	Temperaturas críticas do fio BCW tratado termicamente à 400°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado	113
Tabela 26 –	Temperaturas críticas da fase R do fio BCW tratado termicamente à 400°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado	114
Tabela 27 –	Entalpias das transformações de fases, temperaturas de superresfriamento e energia de nucleação das amostras do fio BCW na condição térmica TT400/25°C_1h laminada e não laminada	115
Tabela 28 –	Temperaturas críticas dos fios BCW tratado termicamente à 400°C por 4h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado	119
Tabela 29 –	Entalpias das transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação das amostras do fio BCW na condição térmica TT400/25°C_4h laminada nas reduções de 2,97 a 23,76% e não laminada	121
Tabela 30 –	Resultados de DRX da amostra BCW 1	125
Tabela 31 –	Resultados de DRX da amostra BCW 2	127
Tabela 32 –	Resultados de DRX da amostra BCW 3	128
Tabela 33 –	Resultados de DRX da amostra BCW 4	129
Tabela 34 –	Resultados de DRX da amostra BCW 5	130
Tabela 35 –	Propriedades mecânicas dos corpos de prova BCW	134

Tabela 36 –	Microdureza Vickers das amostras BCW	137
Tabela 37 –	Análise de desempenho dos fios MSA e BCW	139

LISTA DE ABREVIACÕES

ASM	Sociedade Americana de Metais (<i>American Society of Metals</i>)
ASTM	Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
BOP	Proteção de <i>Blowout</i>
DSC	Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DRX	Difracção de Raios-X
EMF	Efeito Memória de Forma
LMF	Ligas com Memória de Forma
MEV	Microscopia Eletrnica de Varredura
MIT	Martensita Induzida por Tensão
NOL	<i>Naval Ordnance Laboratory</i>
PSPP	Plasma <i>Skull-Push Pull</i>
TM	Transformações Martensíticas
TMT	Transformação Termomecânica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVO	20
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	UM BREVE HISTÓRICO SOBRE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA....	22
2.2	NATUREZA DO EMF E SUAS PROPRIEDADES TERMOELÁSTICAS	24
2.3	TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	27
2.3.1	Fase R	31
2.3.2	Teoria cristalográfica fenomenológica	33
2.3.3	Tipos de transformações martensíticas	35
2.4	MARTENSITA INDUZIDA POR TENSÃO	37
2.5	ESTADOS DE DEFORMAÇÃO DAS LMF.....	39
2.6	FABRICAÇÃO DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA	43
2.6.1	Método de fusão à Plasma <i>Skull-Push Pull</i> (PSPP)	43
2.6.2	Método de fusão por indução a vácuo	44
2.7	PROCESSO DE LAMINAÇÃO	45
2.7.1	Laminação a frio de ligas com efeito memória de forma.....	47
2.8	APLICAÇÃO DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA.....	49
2.9	ESTUDOS RECENTES SOBRE PROCESSAMENTO DE LMF	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1	MATERIAIS.....	54
3.2	MÉTODOS	55
3.2.1	Tratamentos térmicos dos fios.....	55
3.2.2	Laminação dos fios	56
3.2.3	Análise térmica diferencial de varredura (DSC)	60
3.2.4	Difração de Raios-X (DRX).....	61
3.2.5	Ensaio de Tração.....	65
3.2.6	Ensaio de Microdureza.....	66
3.2.7	Análise de desempenho dos fios	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	RESULTADOS DO FIO MSA	68
4.1.1	Tratamentos térmicos do fio MSA.....	68

4.1.2	Laminação dos fios MSA	77
4.1.3	Difração de raios-X do fio MSA	90
4.1.4	Ensaio de tração do fio MSA.	100
4.1.5	Ensaio de microdureza do fio MSA	102
4.2	RESULTADOS DO FIO BCW.....	105
4.2.1	Tratamentos térmicos do fio BCW	105
4.2.2	Laminação do fio BCW.....	112
4.2.3	Difração de raios-X do fio BCW.....	124
4.2.4	Ensaio de tração do fio BCW.....	133
4.2.5	Ensaio de microdureza do fio BCW.	135
4.3	ANÁLISE DE DESEMPENHO DOS FIOS MSA E BCW	139
5	CONCLUSÕES	141
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
	REFERÊNCIAS.....	144
	ANEXO A - MEMORY-METALLE GmbH. INFO – SHEET No. 13 NITINOL ALLOY TYPES, CONDITIONS AND SURFACES.....	151

1 INTRODUÇÃO

Na seleção de materiais funcionais para uso industrial, a escolha de um método de fabricação em detrimento de outro vai além da forma final da peça, as características metalúrgicas, mecânicas e térmicas e fenomenológicas do efeito memória, necessitam ser conhecidas pelo projetista para que haja uma aplicação segura. Os métodos de conformação plástica modificam também estas características, principalmente em materiais com propriedades ativas.

Apesar de já serem utilizados em diversas aplicações nas áreas: médicas, aeronáutica, petroquímica, automotiva, entre outras. As ligas com memória de forma ainda não têm seu potencial totalmente conhecido. Cabe a ciência estudar a relação destes com os métodos de aplicação existentes (Castilho, 2011) (Lagoudas, 2008) (Oliveira, 2007) (Pina, 2006).

Segundo (Kocich, 2013) e colaboradores, a laminação a frio de ligas com efeito memória de forma é um processo muito mais difícil que a laminação a quente, sendo vantajoso apenas como processo de acabamento. Porém um fator que vem sendo bastante demandado é a economia de energia referente aos tratamentos térmicos iniciais e intermediários, e neste ponto a laminação a frio é mais vantajosa.

O efeito memória de forma manifesta-se na diferença de energia livre entre as fases austenítica (matriz) e martensítica. A energia de nucleação é composta de uma fase motriz (potencial químico), que é a energia livre de Gibbs das fases (acomodação da mudança de estrutura cristalina), e das forças resistivas (não-químicas) constituídas pela energia de deformação elástica e a dissipação de energia devido às resistências passivas ao movimento da interface. A movimentação das redes cristalinas libera energia quando submetida a uma determinada quantidade de tensão, com a recristalização do material obtida no processo de laminação a quente esta energia não é aproveitada (Gonzalez, 2002).

Este estudo tem como objetivo principal avaliar o desempenho de dois fios de Ni-Ti com diâmetros, características químicas e histórico térmico distintos, conformados plasticamente por laminação a frio. Para este processo foram selecionados tratamentos térmicos de baixo ciclo, com durações de 1 e 4 horas, e temperaturas de tratamentos térmicos variando entre 300-700°C, para todas as amostras o resfriamento foi realizado em água à 25°C.

Os fios foram submetidos a tratamentos térmicos de recozimento e recristalização com intuito de obter temperatura inicial e final da transformação martensítica acima de 0°C, assim tornando-se desnecessário o uso de criogenia e/ou resfriamento dos fios.

Os fios foram então laminados em temperatura ambiente até o ponto onde as fases martensitas e austenitas não foram mais identificados, neste ponto a análise calorimétrica por varredura (DSC) foi utilizada.

As amostras foram então submetidas ao ensaio de difração de raios-X (DRX), com intuito de verificar as fases presentes e o tamanho dos cristalitos.

Por último, foram realizados ensaios mecânicos de tração e microdureza Vickers, para associar estas propriedades ao desempenho dos fenômenos de memória de forma.

1.1 OBJETIVO

Estudar o comportamento termoelástico de fios Ni-Ti com efeito memória de forma para aumentar o desempenho a partir da indução da martensita por laminação a frio.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleção dos fios a serem estudados: composição química, condição térmica inicial, espessura dos fios, temperatura da fase final austenítica (A_F);
- Tratamentos térmicos dos fios selecionados para obtenção das temperaturas de transformação da fase martensítica (M_S e M_F) acima de 0°C;
- Laminação a frio dos fios termicamente tratados;
- Caracterizações térmica por calorimetria diferencial de varredura para verificar a manutenção do efeito memória de forma pós-laminação, a histerese térmica das reações, a energia de nucleação da fase martensita e as amplitudes de aquecimento e resfriamento;

- Caracterização por difração de raios-X, com objetivo de verificar as fases existentes, as estruturas cristalinas, os planos de hábito e os tamanhos dos cristalitos;
- Ensaio de tração para verificar as tensões de escoamento e ruptura, e a deformação sofrida;
- Ensaio de microdureza Vickers para obter a dureza das amostras laminadas;
- Avaliação de desempenho dos fios laminados: percentual máximo de redução, precisão entre reduções, número de passes de laminação, número médio de passes entre reduções, histerese térmica, energia necessária para nucleação da fase martensítica, tamanho do cristalito, tensões de escoamento e ruptura, deformação, dureza e custo de energia elétrica durante o processamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo traz uma revisão da literatura estudada para realização deste trabalho.

2.1 UM BREVE HISTÓRICO SOBRE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

Em 1890, Adolf Martens descobriu a fase martensita nas ligas de Fe-C. Esta descoberta impulsionou o estudo do fenômeno da transformação martensítica no início do século XXI, porém o conceito de efeito memória de forma e transformações martensítica termoelástica não foram estabelecidos logo de imediato (LAGOUDAS, 2008).

O efeito memória de forma foi primeiramente encontrado em uma liga de Au-47,5at.%Cd por Chang e Read na década de 30 e logo após nas ligas de In-Tl, Cu-Zn e Cu-Al-Ni. Em 1932, Scheil e Ölander observaram a reversibilidade nas ligas de Au-Cd através de medições de resistividade e do comportamento tipo borracha destas ligas (LAGOUDAS, 2008) (OTSUKA, 1998).

O conceito de transformação martensítica termoelástica foi introduzido por Kurdjumov e Khandros em 1949, em experimentos com ligas de Cu-Zn e Cu-Al onde eles observaram a reversibilidade térmica da estrutura martensítica (LAGOUDAS, 2008).

Apesar de descoberto na década de 1930, o efeito memória de forma começou a ser aplicado tecnologicamente na década de 1960, quando Buehler e seus colaboradores descobriram que as ligas com memória de forma poderiam ser utilizadas para substituir a solda nos tubos submetidos à alta pressão nas tubulações do submarino nuclear americano Nautilus. A partir de então, o *U. S. Naval Ordnance Laboratory* (NOL) financiou seus estudos que desenvolveram uma das ligas com memória de forma mais utilizadas, o Nitinol (Ni+Ti+Nol), que contém aproximadamente Ni-50at.%Ti. Durante este período algumas características das ligas, tais como, tratamento térmico, composição química e microestrutura começaram a ser estudados (LAGOUDAS, 2008) (STOECKEL, 1995).

Atualmente, 90% das aplicações de LMF utilizam a liga de base Ni-Ti, ou as ligas terciárias Ni-Ti-Cu e Ni-Ti-Nb. As ligas Nitinol (Ni+Ti+Nol), possuem aproximadamente 49 a 57wt%Ni, com temperaturas de transição entre -50°C à 110°C e histerese de 30°C em média. Ligas a base de Cu-Zn e Cu-Al, também

apresentam o efeito memória de forma. A Tabela 1 apresenta dados comparativos entre ligas de base Ni-Ti, Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni (LAGOUDAS, 2008).

Tabela 1 – Comparação entre as ligas de base Ni-Ti, Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni

Propriedade	Ni-Ti	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni
Temperatura máxima de recuperação de forma (°C)	100	120	200
Deformação máxima (%)	8	6	5
Histerese (°C)	12-50	10-25	15-20
Módulo de elasticidade (GPa) – fase austenita	41,5	35,0	40,0
Módulo de elasticidade (GPa) – fase martensita	7,0	8,0	32,0
Tensão de ruptura (MPa)	700	600	500-800
Densidade (g/cm³)	6,05	7,6-8,0	7,02
Resistividade (μΩ cm)	80-90	8,5-9,7	11-13
Capacidade térmica (J/Kg K)	837	400	373-574

Fonte: Lagoudas (2008).

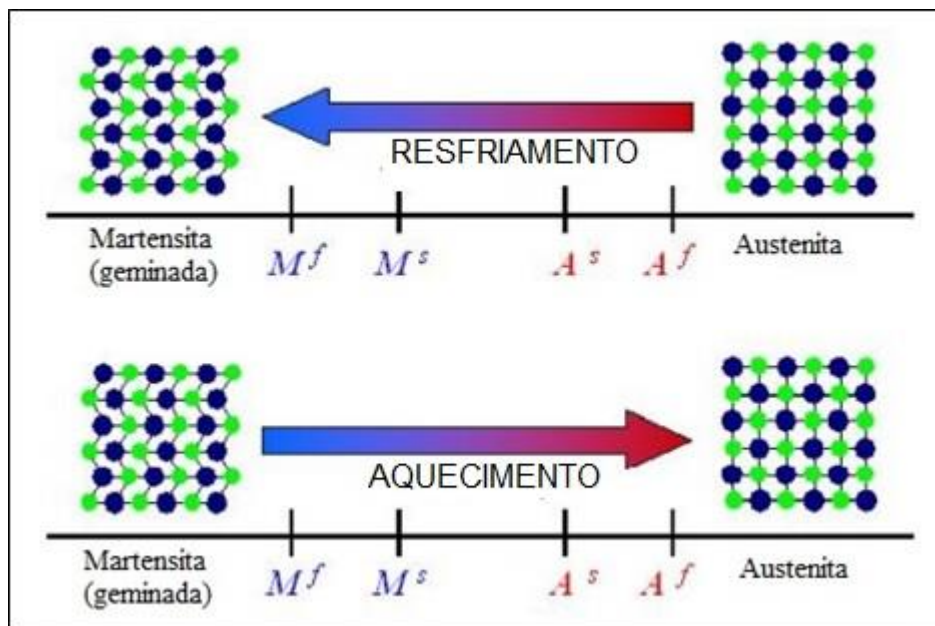
Outras características das ligas Ni-Ti são: boas propriedades mecânicas, boa resistência a corrosão e biocompatibilidade (GONZALEZ, 2002) (PINA, 2006) (STOECKEL, 1995).

2.2 NATUREZA DO EMF E SUAS PROPRIEDADES TERMOELÁSTICAS

Ligas com memória de forma (LMF) são ligas metálicas capazes de voltar a uma forma ou tamanho após aplicação de uma tensão externa ou variação de temperatura, quando submetido a um determinado número de ciclos termomecânicos (OTSUKA, 1997).

Os fenômenos do efeito memória de forma (EMF) são propriedades termoelásticas da transformação martensítica, podendo ser divididos em: efeito memória de forma simples, efeito memória de forma reversível, pseudoelasticidade, que dependendo da fase inicial a ser deformada, divide-se em: superelasticidade (austenita) e comportamento tipo borracha (martensita) (LAGOUDAS, 2008) (OLIVEIRA, 2007) (PINA, 2006). No efeito memória de forma simples a mudança de fase é feita mediante resfriamento ou aquecimento, ocorrendo em apenas uma direção. A Figura 1 representa o efeito memória de forma simples (DARJAN, 2007).

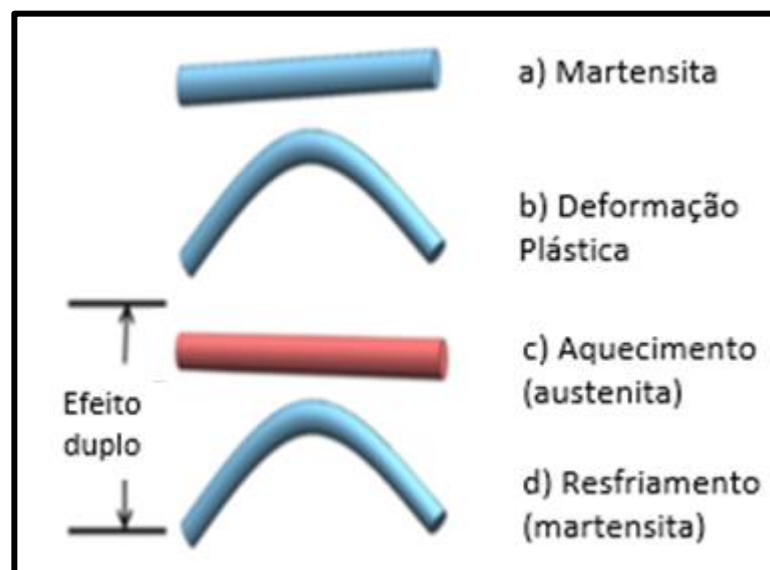
Figura 1 – Efeito memória de forma simples.



Fonte: Darjan (2007).

O efeito memória de forma reversível ocorre quando o material fica susceptível a “memorizar” uma forma a alta temperatura e outra forma a baixa temperatura. Este efeito é obtido através de ciclagens termomecânicas de aquecimento e resfriamento num intervalo que abrange as temperaturas críticas da transformação martensítica. Este procedimento é denominado de “treinamento” ou “educação”. Após este procedimento, quando as tensões externas são eliminadas, a amostra educada se deforma espontaneamente durante o resfriamento e recomeça seu ciclo (PINA, 2006). A Figura 2 apresenta o efeito memória de forma reversível.

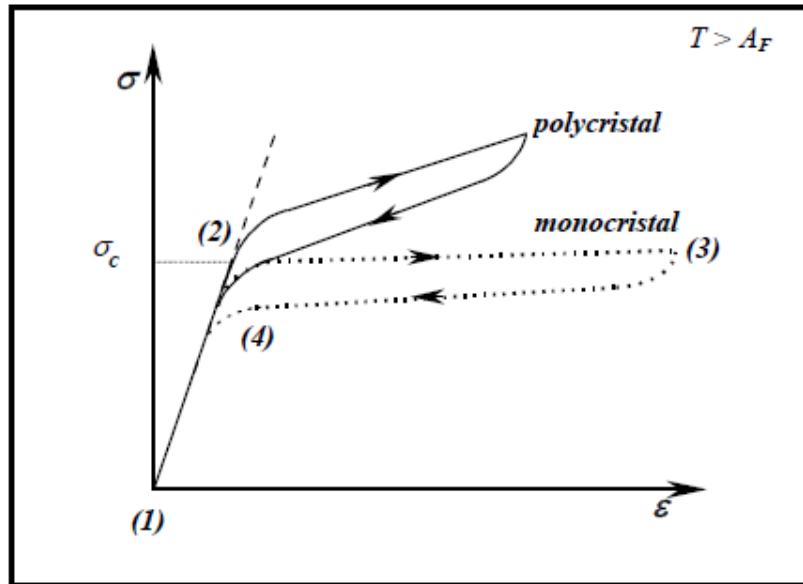
Figura 2 – Efeito memória de forma reversível.



Fonte: Patil (2017).

O efeito superelástico ocorre quando a liga com memória de forma no estado austenítico, sobre carregamento, apresenta transformação martensítica induzida por tensão. A recuperação da forma ocorre durante o descarregamento (GONZALEZ, 2002). A Figura 3 apresenta o comportamento superelástico em ligas monocristalinas e policristalinas.

Figura 3 – Comportamento superelástico em ligas monocristalinas e policristalinas.

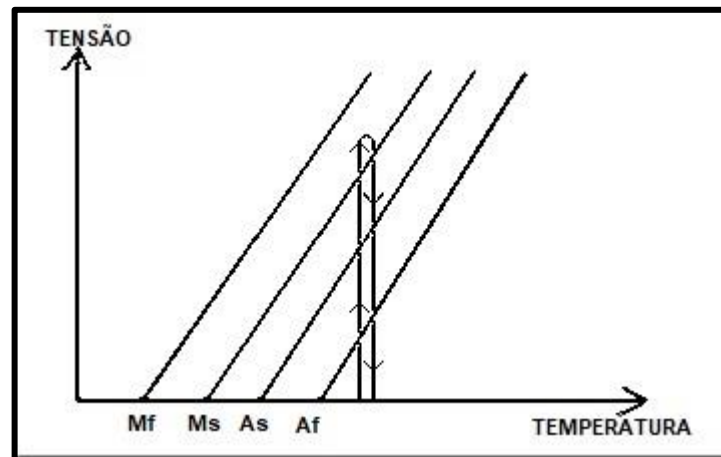


Fonte: Carma (2001).

Inicialmente, ocorre uma deformação elástica para os dois casos (fase austenita). Ao atingir a tensão crítica de deformação (σ_c), o comportamento muda conforme o caso. Para monocristais, o aumento da tensão provoca o crescimento de monovariantes martensita-martensita acompanhada de uma grande deformação da liga para uma tensão quase constante, em detrimento de movimentos das interfaces austenita-martensita. Os cristais monocristalinos chegam a deformações de até 10% e, ao retirar o carregamento sofrido, elas retornam ao seu estado natural sem qualquer deformação residual. Para policristais, os contornos de grãos criam tensões internas favorecendo a indução de multivariantes, resultando em menor deformação e tensão residual. As ligas pseudoelásticas apresentam uma deformação relativamente alta para uma baixa variação de tensão, esta deformação não é vista em outros tipos de ligas metálicas (GONZALEZ, 2002).

A pseudoelasticidade ocorre quando a LMF está completamente na fase austenítica (temperatura maior que A_F). Diferente do efeito memória de forma, a pseudoelasticidade ocorre sem mudança de temperatura. A Figura 4 demonstra esse processo, a liga na fase austenita é tensionada transformando-se em martensita. Como não há mudança de temperatura, após o descarregamento a liga retorna para a fase austenita (CARMA, 2001).

Figura 4 – Pseudoelasticidade.



Fonte: Carma (2001).

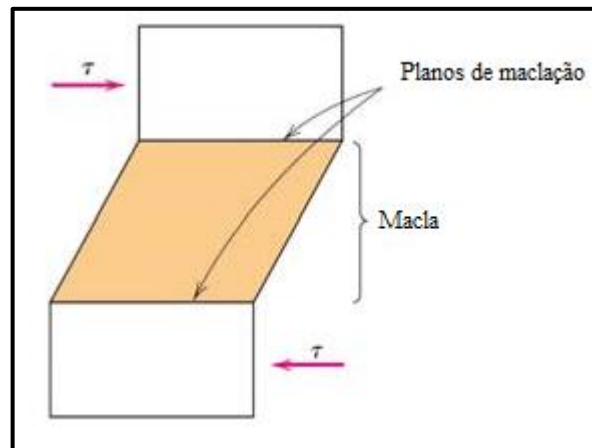
O comportamento tipo borracha é muito parecido com a superelasticidade, porém ele ocorre no estado martensítico quando se submete uma amostra no estado deformado a novos ciclos de deformação. Este efeito induz as LMF uma forte capacidade de amortecimento devido ao movimento reversível das interfaces martensita-martensita e ao movimento das interfaces martensita-austenita (CARDELÚS, 1996) (PEREIRA, 2006) (STOECKEL, 1995).

2.3 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

Transformação Martensítica (TM) é uma mudança de fase cristalina que ocorre entre duas fases sólidas devido a uma função displaciva inelástica de primeira ordem (sem difusão), resultante do cisalhamento dos planos da fase mãe (fase austenítica) que possui estrutura cúbica de super rede e alta simetria (FUNAKUBO, 1987) (GONZALEZ, 2002) (LAGOUDAS, 2008) (OTSUKA, 1998) (PITTERI, 2003).

Esse cisalhamento age ao longo dos contornos de grãos e ocorre por maclação, processo ao qual o plano inicial (denominado plano de hábito), geralmente de estrutura CCC ou HC, tem suas posições espelhadas levando os átomos para uma nova posição, como é mostrado na Figura 5 (CALLISTER, 2018) (PITTERI, 2003).

Figura 5 – Planos de maclação.



Fonte: Callister (2018, p. 187).

A maioria destas estruturas austenitas são CCC, porém há exceções em algumas ligas com rede desordenada (In-Ti, Fe-Pd e Mn-Cu) onde a fase mãe é CFC. Este cisalhamento resulta numa nova fase, denominada martensita de menor simetria e 24 variantes, que pode ter estrutura cristalina tetraédrica, monoclinica, hexagonal ou ortorrômbica. Esta transformação é exotérmica, ou seja, libera energia (FUNAKUBO, 1987) (GONZALEZ, 2002) (LAGOUDAS, 2008) (OTSUKA, 1998) (STOECKEL, 1995).

As ligas com memória de forma em geral possuem duas fases: uma martensita, de estrutura monoclinica B19', dúctil e que ocorre a baixas temperaturas; uma austenita, de estrutura cúbica B2, mais rígida e que ocorre a altas temperaturas (OLIVEIRA, 2007) (STOECKEL, 1995). O efeito memória de forma existe em decorrência da transformação martensítica. A fase martensita é obtida após resfriamento da liga inicialmente na fase austenita, sem necessidade de aplicação de tensão, esta martensita também é chamada de martensita geminada, ou transformação direta ($B2 \rightarrow B19'$). O aquecimento posterior fará com que ocorra novamente o processo de geminação, resultando no retorno para a fase austenita, ou transformação reversa ($B19' \rightarrow B2$) (FUNAKUBO, 1987) (GONZALEZ, 2002) (LAGOUDAS, 2008) (OTSUKA, 1998).

O crescimento das agulhas da martensita depende da energia de nucleação entre as fases austenita (mãe) e martensita. A força motriz (potencial químico) é a diferença entre energia livre de Gibbs das fases (acomodação da mudança de

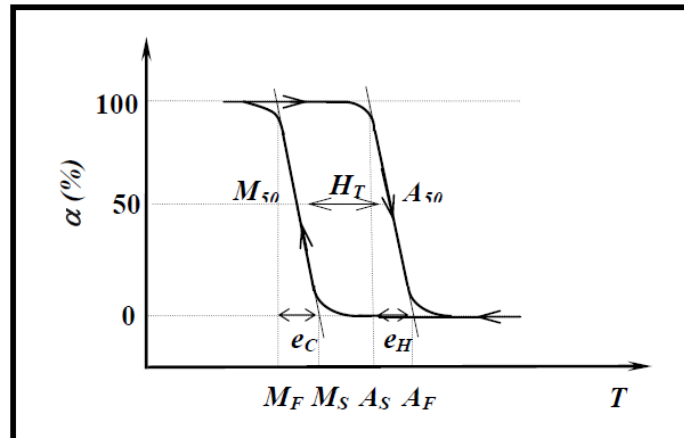
estrutura cristalina), e das forças resistivas (não-químicas) constituídas pela energia de deformação elástica e a dissipação de energia devido às resistências passivas ao movimento da interface (OLIVEIRA, 2007) (PINA, 2006).

A falta da difusão neste processo faz com que a transformação martensítica ocorra quase instantaneamente, em velocidades comparáveis a velocidade do som nos sólidos (~ 103 m/s). Esta transformação é caracterizada por uma baixa variação de volume e alto cisalhamento nos planos. A fase martensita possui um plano de hábito específico composto de plaquetas (ou agulhas) achatadas. Durante a transformação, múltiplos planos de hábito podem coexistir na estrutura da fase austenita, devido à simetria destes cristais. As placas com mesmo plano de hábito e mesma direção de cisalhamento são denominadas variantes da martensita (CARMA, 2001) (PITTERI, 2003).

Estas variantes podem existir de duas formas: geminadas e como combinação de agulhas reorientadas em que uma variante específica é dominante (LAGOUDAS, 2008). A temperatura e a deformação são as variantes termodinâmicas externas que influenciam nas transformações martensíticas. É esta deformação que confere nos materiais uma forma a alta e outra a baixa temperatura, e dá-lhes a capacidade de deformação reversível (CARMA, 2001).

As transformações termoelásticas podem ser representadas através do diagrama de histerese demonstrado na Figura 6. A histerese é resultante da dissipação de energia causado pelos choques das discordâncias alinhado a criação de defeitos cristalinos. A histerese térmica nas ligas com memória de forma é medida pela diferença entre a fração de 50% de martensita transformada e 50% de austenita transformada. O diagrama também demonstra a amplitude de resfriamento (e_c) e de aquecimento (e_H) (CASTILHO, 2001) (OLIVEIRA, 2007) (PINA, 2006).

Figura 6 – Diagrama de Histerese.



Fonte: Carma (2001).

Onde:

M_S : Temperatura inicial da transformação martensítica.

M_F : Temperatura final da transformação martensítica.

M_{50} : Temperatura a 50% da fração de martensita transformada.

A_S : Temperatura inicial da transformação austenítica.

A_F : Temperatura final da transformação austenítica.

A_{50} : Temperatura a 50% da fração de austenita transformada.

$H_T (M)$: Histerese térmica da transformação austenita-martensita ($H_T = A_{50\%} - M_{50\%}$).

$H_T (R)$: Histerese térmica da transformação austenita-fase R ($H_T = A_{50\%} - M_{50\%}$).

e_C : amplitude térmica de resfriamento ($e_C = M_F - M_S$).

e_H : amplitude térmica de aquecimento ($e_H = A_F - A_S$).

Para o cálculo das temperaturas de transformação deste trabalho foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura. Este equipamento tem como princípio comparar a energia fornecida a um material termicamente inerte usado

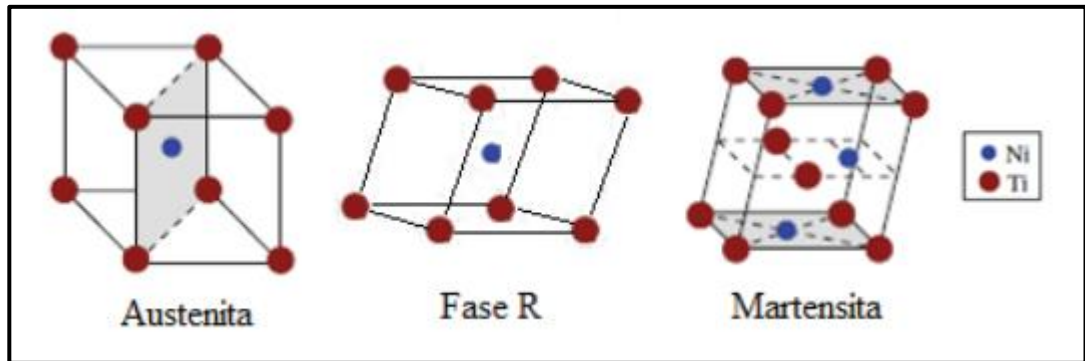
como referência em função da temperatura ou do tempo, à medida que o material é aquecido ou resfriado (PEREIRA, 2009).

2.3.1 Fase R

Além das fases austenita e martensita, nas ligas com efeito memória de forma, em especial nas ligas de base Ni-Ti, pode ocorrer o surgimento de uma fase de estrutura romboédrica denominada fase R. Considerada como uma fase pré-martensítica, a fase R ocorre em decorrência de uma deformação de rede na fase austenita (estrutura cúbica), devido aos precipitados Ni_4Ti_3 . Os estudos de Guénin (1994) mostraram que estes precipitados surgem em ligas equiatômicas de Ni-Ti recozidas a temperaturas superiores a 600°C (KHELFAOUI, 2000) (OTSUKA, 1998).

Silva (2014) e colaboradores identificaram a fase R em ligas de Ni-Ti ricas em Ni tratadas termicamente. Silva (2021) as identificou na fabricação de uma liga de Ni-Ti equiatômica com efeito memória de forma pelo método à plasma *skull-push pull*. Fan (2006) e seus colaboradores investigaram a formação do precipitado Ni_4Ti_3 em cristais policristalinos ricos em Ni e identificaram um comportamento anormal na amostra com 50,4% de Ni. Esta liga exibiu três estágios de transformação martensita, independente do tempo de envelhecimento, o que foi explicado pelo aparecimento dos precipitados de Ni_4Ti_3 no contorno e no interior dos grãos, prejudicando a homogeneização do policristal. Esses resultados são consistentes com o mecanismo de diferentes comportamentos de transformação resultantes da competição entre a precipitação preferencial dos contornos de grãos de partículas de Ni_4Ti_3 e uma tendência para precipitação homogênea quando a supersaturação de Ni é grande. A Figura 7 ilustra a configuração das estruturas cristalina das três principais fases identificadas nas ligas de Ni-Ti com memória de forma: austenita, fase R e martensita.

Figura 7 – Estruturas cristalina das fases identificadas nas ligas com memória de forma.



Fonte: Lima (2017).

A fase Ni_4Ti_3 é o precipitado metaestável formador da fase R de estrutura cristalina romboédrica (JCPDS 39-1113, 2000), ela ocorre na temperatura de recozimento mais baixa e o tempo de recozimento mais curto. A fase Ni_3Ti , precipitado estável formador da fase martensita de estrutura hexagonal (JCPDS 75-0878, 2000), surge na temperatura de recozimento mais alta e no tempo de recozimento mais longo, enquanto a fase Ni_3Ti_2 , fase também intermediária na formação da fase martensita de estrutura cristalina romboédrica (JCPDS 27-0345, 2000) aparece na temperatura e tempo de recozimento intermediário (JIANG, 2013).

A fase R possui uma distorção de rede em torno de 1%, enquanto na fase martensita pode chegar a 10%. Por este motivo, durante a formação ($\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19}'$) os precipitados Ni_4Ti_3 há uma distorção adicional na rede cristalina afetando energeticamente em maior grau a transição entre a fase austenita para a martensita B19' do que entre a fase R. De forma análoga, as elevadas densidades de discordâncias, que agem como obstáculos a distorção de rede, são reduzidas para transformações que envolvem a fase R (OTSUKA, 2005) (PEREIRA, 2013).

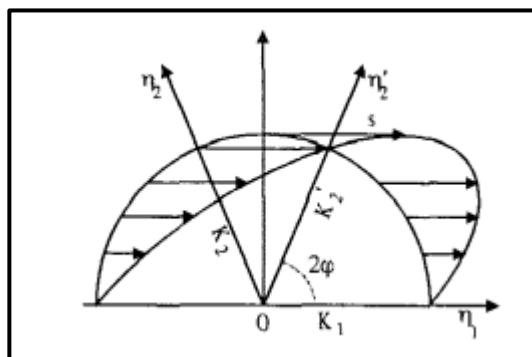
Quando resultante do trabalho a frio, o alto teor de discordâncias geradas pelo trabalho residual afeta a histerese da transformação $\text{R} \rightarrow \text{M}$. Rigamonti (2017) e seus colaboradores denominado este ciclo como forma de folha. Este ciclo é mais estreito, com menor histerese em relação ao ciclo com forma de bandeira, não apresenta ponto de nucleação marcado, nem platôs e tem uma maior taxa de tensão-deformação conseguindo assim maiores forças. Estas características tornam interessante a aplicação em *stents* e molas que requerem histereses menores.

Wu (2000) e seus colaboradores estudaram o comportamento da trefilação de ligas de Ni-Ti com fase R, assumindo que esta fase tem comportamento semelhante a fase martensita. Os resultados do trabalho de Wu (2000) também mostraram a martensita movimentando-se em direção a fase R e o percentual de deformação máxima apresentada foi de 15,36%. Nos resultados de calorimetria para a redução de 10,38% ainda é possível visualizar a presença da fase R, o pico da fase R aumenta de 40,8°C para 52,0°C na primeira trefilação (5,26%), após a variação é menor que 6°C.

2.3.2 Teoria cristalográfica fenomenológica

A estrutura da fase martensita é causada por falhas de empilhamento e maclação. Duas maclas são cristais geralmente relacionados por uma operação de simetria em relação a um plano de espelho ou um eixo de rotação. Na nucleação de deformação, uma macla é criada por um cisalhamento adequado, podendo atuar como um modo de deformação sob estresse. Uma esfera unitária e um elipsóide, (Figura 8) será usado como resultado de um cisalhamento, K e η representam, respectivamente, o plano e a direção deste cisalhamento (Otsuka, 1998).

Figura 8 – A deformação de uma esfera unitária em um elipsóide por cisalhamento.



Fonte: Otsuka (1998, p. 12).

Conforme figura 8, K_1 é o plano invariante e K_2 é o plano que não sofre distorção neste processo. O plano normal a K_1 e paralelo a η_1 é denominado plano de cisalhamento. A interseção entre K_2 e o plano de cisalhamento é denominada η_2 .

K_1 , K_2 , η_1 , η_2 e um cisalhamento ocasionado pela geminação s são chamados elementos da nucleação.

Estudos de Otsuka (1971), Gupta Johnson (1973) e Knowles e Smith (1982) identificaram os planos e direções formadores desta fase utilizando técnicas de microscopia eletrônica de alta resolução e difração de raios-X.

A nucleação do tipo I ocorre quando dois vetores de rede estão no plano K_1 , e o terceiro vetor da rede é paralelo a direção η_2 . Neste caso, K_1 e η_2 são representados por índices racionais, e os duas maclas estão relacionados por uma simetria de espelho em relação ao plano K_1 .

A nucleação do tipo II ocorre quando dois vetores de rede estão no plano K_2 , e o terceiro vetor da rede é paralelo a direção η_1 . Neste caso, K_2 e η_1 são representados por índices racionais, enquanto K_1 e η_2 são irracionais.

Em alguns sistemas cristalinos, K_1 , K_2 , η_1 e η_2 podem ser todos índices racionais. Esta é denominada nucleação composta, quando os duas maclas têm as duas características de simetria (OTSUKA, 1997).

A Tabela 2 apresenta os tipos de geminação da fase martensita encontrados nas ligas de base Ni-Ti.

Tabela 2 – Tipos de nucleação da fase martensita em ligas de base Ni-Ti.

Tipos de nucleação	Plano K_1	Direção η_1	Plano K_2	Direção η_2
$\{\bar{1} \bar{1} 1\}$ Tipo I	$(\bar{1} \bar{1} 1)$	$[0,54 \ 0,45 \ 1]$	$(0,25 \ 0,51 \ 1)$	$[\bar{2} \bar{1} 1]$
Tipo I	$(\bar{1} \bar{1} 1)$	$[0,54 \ \overline{0,46} \ 1]$	$(0,25 \ \overline{0,51} \ 1)$	$[\bar{2} \ 1 \ 1]$
$\{1 \ 1 \ 1\}$ Tipo I	$(1 \ 1 \ 1)$	$[\overline{1,51} \ 0,51 \ 1]$	$(\overline{0,67} \ 0,34 \ 1)$	$[2 \ 1 \ 1]$
Tipo I	$(1 \ \bar{1} \ 1)$	$[\overline{1,51} \ \overline{0,51} \ 1]$	$(\overline{0,67} \ \overline{0,34} \ 1)$	$[2 \ \bar{1} \ 1]$
$\{0 \ 1 \ 1\}$ Tipo I	$(0 \ 1 \ 1)$	$[1,57 \ 1 \ 1 \ \bar{1}]$	$(0,72 \ 1 \ \bar{1})$	$[0 \ 1 \ 1]$
Tipo I	$(0 \ 1 \ \bar{1})$	$[\overline{1,57} \ 1 \ 1]$	$(\overline{0,72} \ 1 \ 1)$	$[0 \ 1 \ \bar{1}]$
$\langle 0 \ 1 \ 1 \rangle$ Tipo II	$(0,72 \ 1 \ \bar{1})$	$[0 \ 1 \ 1]$	$(0 \ 1 \ 1)$	$[1,57 \ 1 \ \bar{1}]$
Tipo II	$(\overline{0,72} \ 1 \ 1)$	$[0 \ 1 \ \bar{1}]$	$(0 \ 1 \ \bar{1})$	$[\overline{1,57} \ 1 \ 1]$
Composto	$(0 \ 0 \ 1)$	$[1 \ 0 \ 0]$	$(1 \ 0 \ 0)$	$[0 \ 0 \ 1]$
	$(1 \ 0 \ 0)$	$[0 \ 0 \ 1]$	$(0 \ 0 \ 1)$	$[1 \ 0 \ 0]$

Fonte: Onda (1992).

A fase R pode ser imaginada como uma distorção romboédrica da fase austenítica cúbica, com uma das quatro direções $[1 \ 1 \ 1]$ da austenita cúbica esticada. A fase martensita pode ser imaginada como uma distorção monoclinica da fase austenítica cúbica com um estiramento desigual ao longo de duas direções perpendiculares $(1 \ 1 \ 0)$ seguida por uma mudança no ângulo entre $[1 \ 1 \ 0]$ e $[0 \ 0 \ 1]$ (DUEIRIG, 2015).

2.3.3 Tipos de transformações martensíticas

A presença da transformação martensítica em ligas metálicas ocorre de formas diversas, são elas:

- Transformação martensítica tipo atérmica

Neste tipo de transformação martensítica o processo de nucleação do cristal não necessita de ativação térmica. Se uma LMF for mantida numa isoterma entre as

temperaturas do M_s e M_F , a reação permanecerá constante até que a faixa de temperatura diminua. Esta transformação ocorre independente do tempo (FUNAKUBO, 1987).

- Transformação martensítica tipo Burst (transformação explosiva)

A transformação martensítica explosiva não é muito favorável para as LMF, pois geralmente resulta em ligas com histerese muito larga, dificultando ou até impossibilitando a reversibilidade das ligas. É geralmente o tipo de transformação martensítica ocorrida nos aços. Nas ligas com memória de forma ocorre principalmente para as ligas de Fe-Ni e Fe-Ni-C com M_s abaixo de 0°C . Esta transformação ocorre de forma extremamente rápida, sendo formada uma grande quantidade de martensita num único evento (FUNAKUBO, 1987).

- Transformação martensítica tipo isotérmica

Este tipo de transformação ocorre quando se realiza um tratamento térmico dentro de um intervalo específico de composição química. A quantidade de martensita formada é função da temperatura da isotérmica de tratamento e do tempo, este último fator a diferencia da transformação martensítica atérmica (FUNAKUBO, 1987).

- Transformação martensítica tipo termoelástica

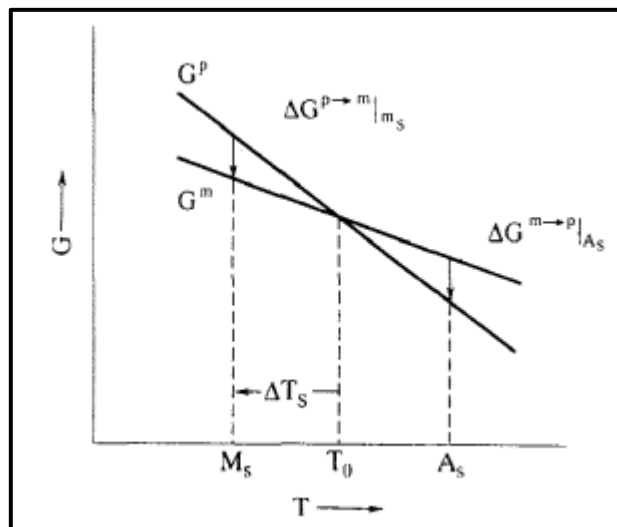
Este é o tipo de transformação martensítica ocorrida nas ligas com memória de forma trata-se basicamente de duas fases: austenita (alta temperatura) e martensita (baixa temperatura), que mudam de forma através de mudança de temperatura ou aplicação de tensão (martensita induzida por tensão), e são cristalograficamente reversíveis.

A transformação martensítica em ligas de cobre está associada à formação da fase martensita, que é uma fase metaestável que ocorre à baixa temperatura, formada a partir da fase β (austenita) que é uma fase estável ocorrida à alta temperatura. A transformação martensítica nas ligas de Cu-Zn e Cu-Al segue os princípios da martensita termoelástica (FUNAKUBO, 1987) (PINA, 2006).

2.4 MARTENSITA INDUZIDA POR TENSÃO

As propriedades termoelásticas das ligas com memória de forma ocorrem devido aos equilíbrios térmicos e elásticos. Quando o equilíbrio térmico é interrompido, ocorre uma movimentação de expansão ou contração nas agulhas da martensita, por esse motivo o equilíbrio das fases martensita e austenita dependem fortemente da temperatura. A Figura 9 apresenta o ponto de temperatura (T_0) onde a energia livre da fase martensítica (G_M) e da fase austenítica (G_P) estão no menor nível de energia, ocorrendo assim o equilíbrio das fases (GONZALEZ, 2002) (OLIVEIRA, 2011) (OTSUKA, 1977).

Figura 9 – Ponto de equilíbrio das fases martensítica e austenítica.



Fonte: Otsuka (1998, p. 23).

Na Figura 9 é visto a representação esquemática de curvas de energia livre para ambas as fases mãe e martensítica, e sua relação com as temperaturas M_s e A_s . A energia necessária para a transformação martensítica é fornecida pelo super-resfriamento até a temperatura M_s identificado na figura 11 por ΔT_s (GONZALEZ, 2002).

$\Delta G^{P \rightarrow M}$ é a variação de energia necessária para formação da fase martensita (transformação direta) e $\Delta G^{M \rightarrow P}$ é a variação de energia necessária para formação da fase austenita (transformação inversa). Tong e Wayman (1974) ressaltaram que para melhor aproximação nas transformações elásticas $T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_s)$ (OTSUKA, 1998).

A pseudoelasticidade é regida pela transformação martensítica induzida por tensão (MIT), a transformação martensita é manifestada por cisalhamento, e é facilitada pela aplicação de uma tensão externa de tração ou compressão. Originando uma diminuição na energia livre. Esta transformação segue o modelo termodinâmico de Patel-Cohen (1953) representado pela Equação (1):

$$\Delta G \sigma^{P \rightarrow M} = m_1^p \tau + m_1^n \sigma_n \quad (1)$$

Onde:

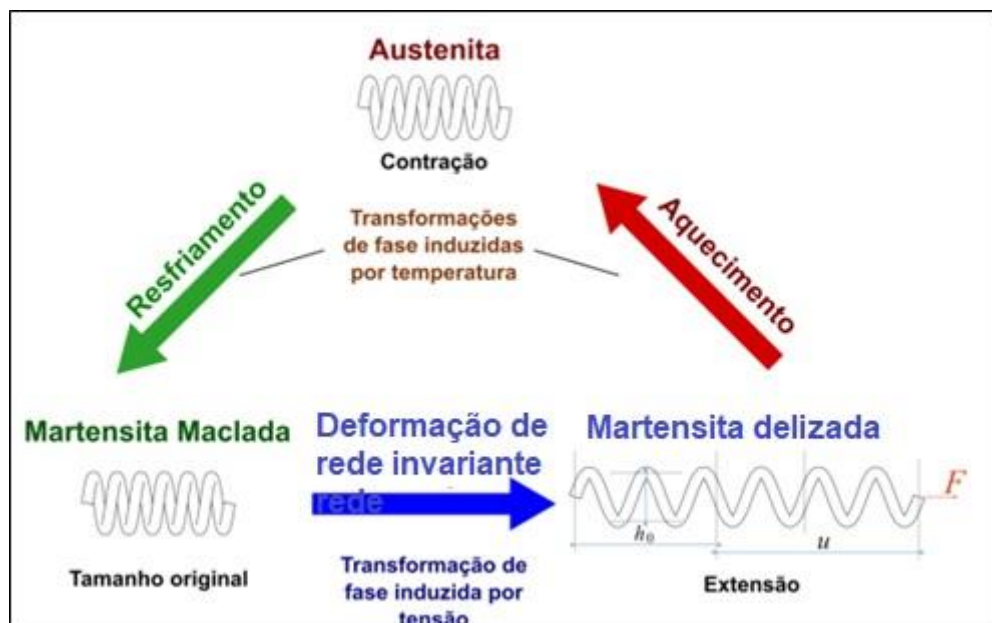
m_1 : a amplitude da mudança de forma.

n e p : representam respectivamente as direções normal e paralela da mudança de forma.

τ e σ_n : são respectivamente os componentes da sollicitação externa, tensão de cisalhamento e normal no plano de hábito da direção d .

A Figura 10 ilustra as fases austenita e martensita induzidas por gradiente de temperatura, além da deformação obtida na martensita maclada induzida por tensão resultante na fase martensita não-maclada, a mola de comprimento inicial h_0 tem seu comprimento estendido (u) após aplicação de uma força F .

Figura 10 – Martensita induzida por tensão.

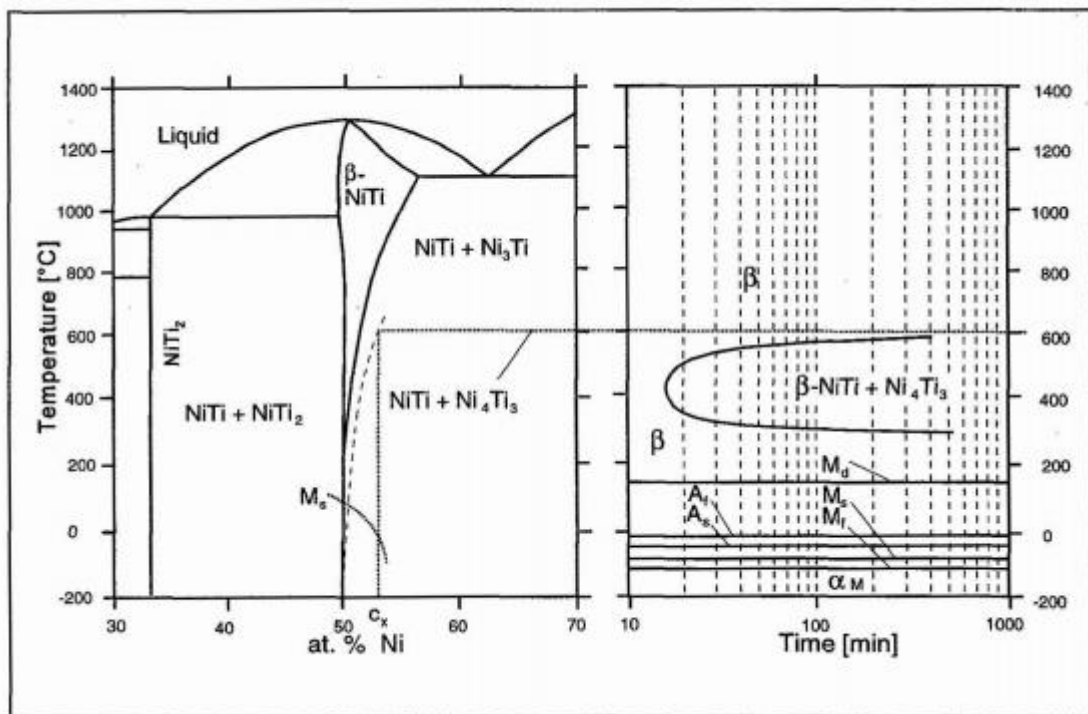


Fonte: Silva (2018).

2.5 ESTADOS DE DEFORMAÇÃO DAS LMF

Os tratamentos termomecânicos (TMT) são usados para modificar a microestrutura da fase austenita ou martensita pela introdução de defeitos de rede e/ou partículas de uma segunda fase. Treppmann (1997) e seus colaboradores discutiram sistematicamente as formas geradas por TMT usando ligas à base de Ni-Ti e Cu como exemplos. A Figura 11 apresenta o diagrama de fase Ni-Ti na faixa de composição química entre 30-70%, c_x é o percentual atômico de níquel na liga, M_s a temperatura inicial da martensita. Nesta faixa é apresentado o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para ciclos de deformação em baixa temperatura. Nele consta as isotermas formadas através de tratamentos térmicos. Abaixo de M_F é formada a fase martensítica α_M , acima da temperatura máxima em que a martensita pode ser induzida por tensão (M_d) a fase austenita β é ativada, processo denominado betatização, na faixa de temperatura entre $300^\circ\text{C} \geq T \geq 600^\circ\text{C}$ são formadas a fase β -NiTi + Ni_4Ti_3 .

Figura 11 – Diagrama de fases parcial e TTT das ligas de base Ni-Ti.



Fonte: Treppman (1997).

A fase β tem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) transformada após o resfriamento da fase alotrópica do titânio na fase α (hexagonal compacta). Uma forma de obter a fase β em baixas temperaturas é a adição de no mínimo 5 at.%Ni nas ligas equiatômicas. Na Figura 11 esta fase é observada e é notado o decaimento da curva *liquidus* nessa faixa de composição química (LIN, 2009). Usando as ligas de base Ni-Ti como exemplo para mostrar as principais características, Treppman (1997) distinguiu seis faixas de temperatura com comportamento diferente durante o tratamento termomecânico (Quadro 1).

Quadro 1 – Estados de deformação das ligas com memória de forma laminadas a frio.

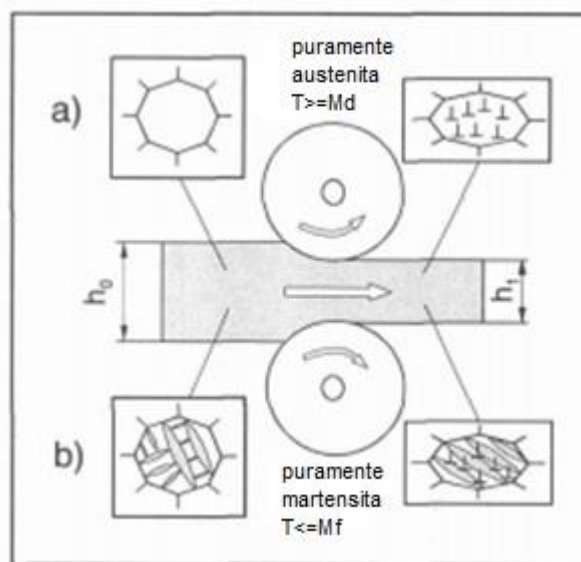
Estado da liga	Range de temperatura	Possíveis transformações no estado sólido durante a deformação
Deformação plástica oriunda da forma puramente austenita	$T_1 \geq M_d^*$	Deformação da fase austenita estável (fase β)
	$T_2 \geq M_d^*$	Deformação de duas fases (β -NiTi+Ni ₄ Ti ₃) (austenita + fase R)
Deformação na forma mista	$A_F < T_3 < M_d^*$	Formação da martensita a partir da austenita deformada plasticamente (martensita induzida por deformação)
	$M_S < T_4 < T_3$	Martensita induzida por tensão a partir da fase β não-deformada e sua deformação plástica subsequente
	$M_F < T_5 < M_S$	Conclusão da formação da martensita, reorientação da martensita induzida pela temperatura e sua deformação plástica subsequente
Deformação plástica oriunda da forma puramente martensita	$T_6 \leq M_F$	(Pseudoelasticidade) Reorientação da martensita e deformação plástica subsequente

M_d^* = é a temperatura máxima em que a martensita pode ser induzida por tensão.

Fonte: Treppmann (1997).

Conforme apresentado na Figura 12, a deformação plástica da austenita (forma puramente austenita) pode ser obtida quando $T \geq M_d$. A deformação plástica da martensita (forma puramente martensita) pode ser obtida quando $T \leq M_F$. A estrutura cristalina é achatada pelo processo de deformação, gerando grãos com direções perpendiculares entre seus eixos x e y, ocasionado pelo cisalhamento resultante da laminação (TREPPMANN, 1997).

Figura 12 – Apresentação esquemática do processo de formação (a) puramente austenita e (b) puramente martensita.



Fonte: Treppmann (1997).

A deformação plástica na forma mista será possível no range de temperatura $M_F < T < M_d$. Esta faixa de temperatura é constituída por uma fração de martensita formada a partir da austenita plasticamente deformada, outra fração da martensita induzida por tensão (MIT) que é a fase β não deformada e sua subsequente deformação plástica, e finalmente, a última fração refere-se à reorientação da martensita induzida pela temperatura e sua subsequente deformação plástica. A fase R das ligas de Ni-Ti é encontrada na faixa de temperatura $M_d < T \leq 450^\circ\text{C}$ (TREPPMANN, 1997).

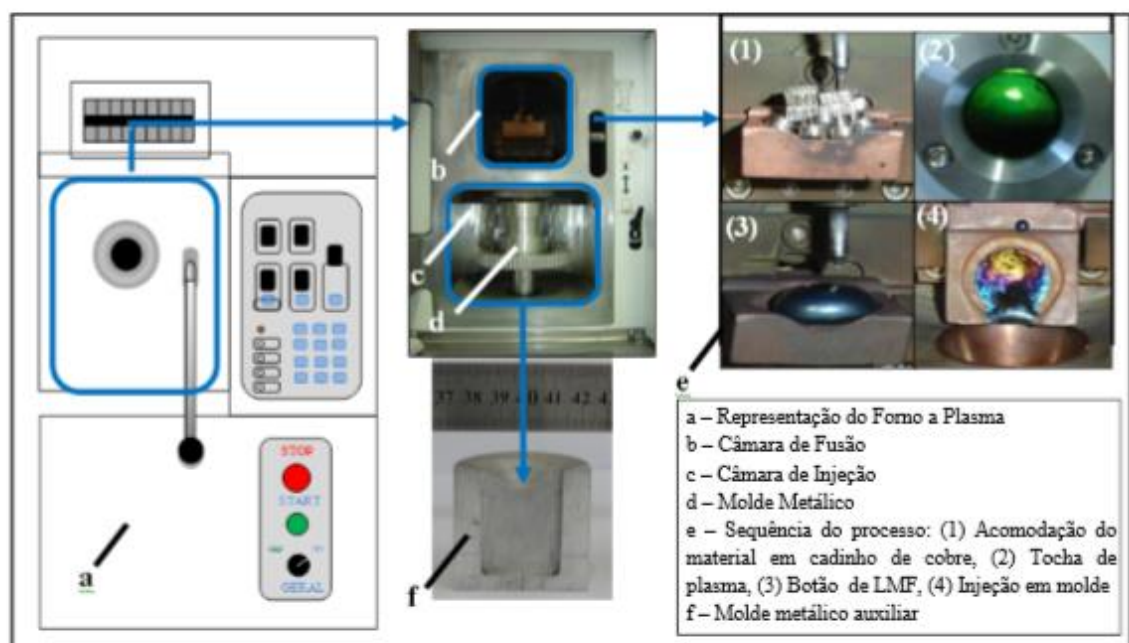
2.6 FABRICAÇÃO DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

Para garantir o efeito memória de forma, o método de fabricação deve ser controlado, garantindo homogeneidade, densificação e pureza das ligas. Dentre os processos que visam garantir a qualidade do produto estão o método de fusão à plasma *skull-push pull* e o método de fusão por indução a vácuo.

2.6.1 Método de fusão à Plasma *Skull-Push Pull* (PSPP)

No método de fusão à plasma *skull push-pull*, o material metálico é fundido através de uma chama de plasma como meio de transmissão de energia. O plasma é um gás ionizante e altamente aquecido, cujo calor é suficiente para fundir praticamente todos os metais e suas ligas de forma limpa e eficiente. A Figura 13 apresenta as partes constituintes do forno de fusão à plasma e a sequência do processo PSPP, que recebe esse nome devido à pressão exercida pelo vácuo sobre o material na cavidade do molde, realizando o preenchimento contínuo do molde (SIMÕES, 2017).

Figura 13 - Esquema do forno por plasma (a-d) e Sequência do processo PSPP para fusão e injeção em molde.



Fonte: Silva (2014).

No início do processo é feito a acomodação do material no cadinho de cobre. A distância entre o material e a tocha é controlada e medida por um padrão determinado pelo fabricante. Caso a altura do material não esteja no padrão a máquina relatará erro. Outro ponto que deverá ser controlado é a posição dos materiais. Na produção de ligas, o material de maior ponto de fusão deverá ficar mais próximo a tocha. Após fechada a câmara e acionado a máquina, a tocha do eletrodo de tungstênio será acionada e fará movimentos rotativos propiciando a fundição do material através do procedimento *skull*, processo onde o material funde-se através de uma camada fina. O tempo de fusão será determinado pelo tipo de material a ser fundido. Por último, o gás argônio é injetado na câmara ocasionando a injeção no molde do material, por conta dessa sequência empurra-puxa dar-se o nome ao processo *push-pull* (FERNANDES, 2013) (SIMÕES, 2017).

2.6.2 Método de fusão por indução a vácuo

Neste método o metal é fundido por duplo vácuo, sob o qual o metal é aquecido por efeito Joule ocasionado por correntes alternadas induzidas no metal. Fornos de indução podem ser equipados com unidade centrífuga, garantindo melhor homogeneidade da amostra, além de garantir uma alta pureza do fundido e a proteção quanto a oxidação, fato que pode vir a ocorrer nas ligas de Ni-Ti. Os cadinhos utilizados podem ser de grafite, alumina (Al_2O_3) e óxido de magnésio (MgO), onde a escolha vai depender da liga a ser fabricada (SIMÕES, 2017). A Figura 14 apresenta um forno centrífugo por indução da marca EDG.

Figura 14 – Forno centrífugo por indução da marca EDG.

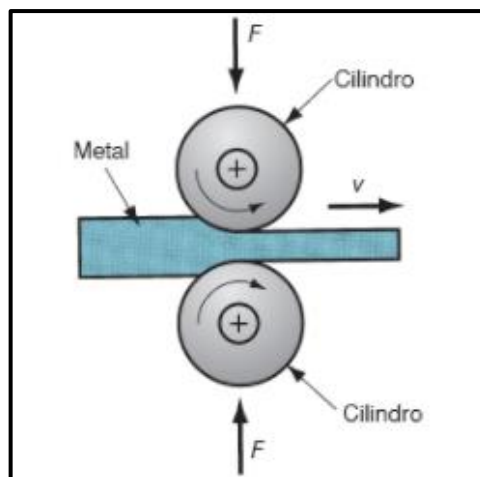


Fonte: Dental Cremer (2022).

2.7 PROCESSO DE LAMINAÇÃO

A laminação é um processo mecânico onde um material é conformado entre rolos sofrendo deformação plástica devido a tensões compressivas indiretas, auxiliadas por tensões de cisalhantes, ocasionadas pela motorização dos cilindros, a força de atrito entre o material e os cilindros de laminação é a responsável por essa deformação. Neste processo a seção é modificada em forma de barra, lingote, chapa ou fio. A Figura 15 representa este processo (FERREIRA, 2010).

Figura 15 – Representação esquemática do processo de laminação.



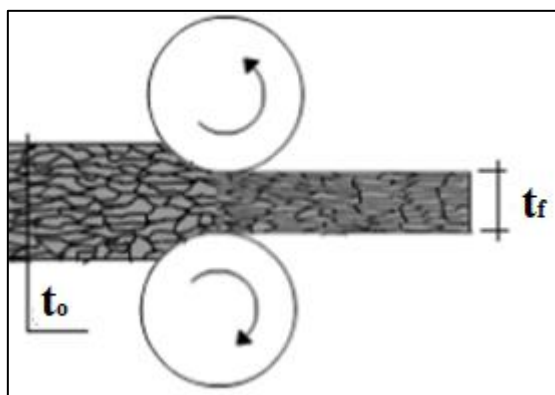
Fonte: Groover (2014, p. 260).

O laminador é uma máquina composta por no mínimo dois rolos de trabalho, que são fixados em uma estrutura de apoio, normalmente chamada de gaiola. Seu acionamento é composto por motor, caixa de transmissão e mancais de apoio, esse conjunto é responsável por fornecer potência aos rolos e controlar sua velocidade. Este processo tem como uma das suas principais vantagens o bom controle dimensional. As dimensões finais do produto a ser laminado são determinadas pela abertura dos rolos (FERREIRA, 2010) (GROOVE, 2014).

Quanto as temperaturas de trabalho, o processo de laminação pode ocorrer a frio, quando a temperatura de trabalho é menor que a temperatura de recristalização e a quente, onde a temperatura de trabalho é maior que a temperatura de recristalização do material (FERREIRA, 2010). O trabalho a frio acrescenta maior resistência mecânica e dureza a liga, melhor acabamento superficial e tolerâncias mais estreitas. Para isso exige elevadas forças e potências na conformação dos materiais. Os grãos resultantes são achatados, alongados e anisotrópicos (estrutura de grãos orientados). O trabalho a quente necessita de menores forças e potências do maquinário e permite maiores deformações do material e grãos isotrópicos (GROOVE, 2014).

A Figura 16 traz o desenho esquemático de um processo de laminação e a redução de espessura ocorrida.

Figura 16 – Processo de laminação e sua redução de espessura.



Fonte: Ferreira (2010).

A Equação (2) apresenta a fórmula utilizada para determinar os percentuais de redução obtidos na laminação dos fios:

$$r = \frac{t_0 - t_f}{t_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

t_0 = espessura inicial do fio;

t_f = espessura final do fio;

r = percentual de redução.

2.7.1 Laminação a frio de ligas com efeito memória de forma

Nos estudos de Choi (2020) e seus colaboradores fios de Ni-Ti com 1,057mm de espessura foram submetidos a laminação a frio, obtendo redução de área máxima de 9,42%. Choi classificou este processo em 3 tipos de laminação a frio: leve, moderada e severa. A Quadro 2 apresenta as características de cada uma.

Quadro 2 – Classificação dos fios de Ni-Ti laminados a frio.

Leve	Moderada	Severa
- A faixa de redução ficou entre 1% – 3%. - A curva DSC não muda seriamente. - Mudanças iniciais no módulo de elasticidade. - A transformação de fase inversa está disponível. - A tensão de recuperação gerada é baixa.	- A faixa de redução ficou entre 4% – 5%. - A curva do DSC não muda seriamente. - O comportamento elástico inicial recupera a rigidez da martensita. - A transformação de fase inversa está parcialmente disponível. - Tensão de recuperação gerada e taxa de recuperação de espessura são máximos.	- A faixa de redução ficou entre 7% – 10%. - A curva DSC mudou seriamente, e as temperaturas de transição mudaram. - A rigidez elástica inicial torna-se mais rígida como as dos materiais metálicos convencionais. - A fase R quase desapareceu. - A tensão de recuperação gerada é constante e a espessura da taxa de recuperação

		tem tendência decrescente.
--	--	----------------------------

Fonte: Choi (2020).

Jiang (2020) e seus colaboradores estudaram a martensita induzida mecanicamente em ligas de Ni-Ti-Fe, com efeito memória de forma, submetidos a compressão no plano de deformação, chegando à conclusão de que a deformação plástica necessária para que ocorra o deslizamento das discordâncias desempenha um papel importante na formação da transformação martensítica induzida mecanicamente, diferente da martensita induzida por tensão onde o deslizamento das discordâncias só ocorre após a deformação.

Lin (1994) estudou o efeito da laminação a frio no comportamento de ligas com memória de forma com 10% de redução de área, identificando que a liga equiatômica de Ni-Ti laminada a frio submetida posteriormente a uma transformação martensítica inversa em $T < 300^{\circ}\text{C}$, o efeito de fortalecimento induzido por deslocamentos de laminação a frio pode melhorar significativamente o efeito de memória de forma característico (EMF) e a pseudoelasticidade da liga. Lin e Wu (1994) analisaram o comportamento de tração de uma liga de Ni-Ti equiatômica laminada a frio e transformada inversamente.

Zhang (2020) submeteu ligas superelásticas à base de Ni-Ti à laminação a frio severa e observou que a reorientação da martensita induzida por tensão (fase B19') domina a reação. Khelfaoui (2020) realizou laminação a frio em três ligas à base de Ni-Ti, evidenciando o comportamento displacivo das transformações martensíticas (direta e inversa).

Liang (2022) descreveu os estados de deformação martensítica de ligas de Ti-50,8at%Ni laminadas a frio para diversos níveis redução de espessura (r) levando as conclusões elencadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Estados de deformação martensítica de ligas de Ti-50,8at%Ni laminadas a frio.

Redução de espessura (r)	Conclusões
$r < 27\%$	visualizado por MEV e DRX uma forte presença das fases B2 e B19'.
$r = 27\%$	nanodomínios da fase martensita B19' de variante única em escala atômica são observados usando microscopia eletrônica de transmissão de varredura.
$r \geq 27\%$	presença das fases B2 e B19'. Superelasticidade com pequena histerese, módulo ajustável e propriedades de resistência à fadiga funcional.

Fonte: Liang (2022).

2.8 APLICAÇÃO DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

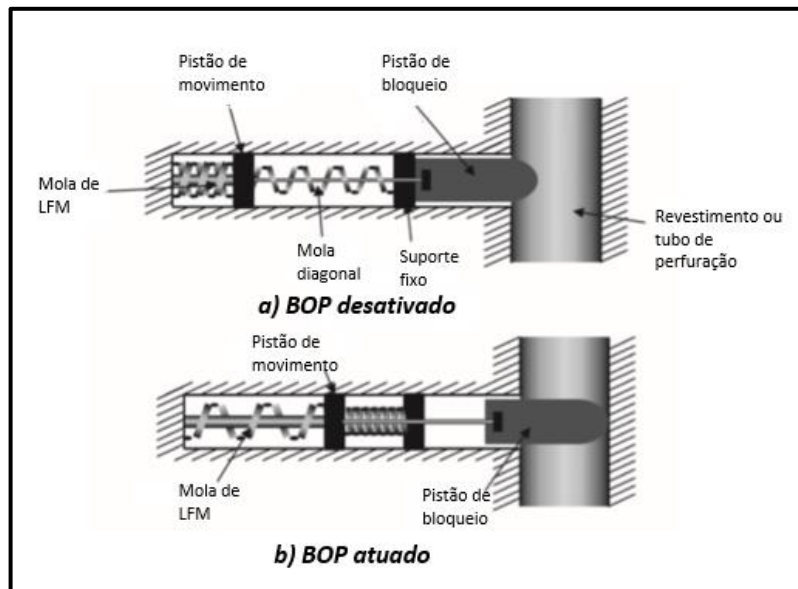
As características de funcionamento e controle garantem as ligas memória de forma diversas aplicações industriais, tais como automotiva, indústria civil, petrolífera, aeroespacial etc. Por serem biocompatíveis, as ligas de Ni-Ti possuem também aplicações em áreas médicas e odontológicas.

2.8.1 Aplicações industriais

Os BOPs (*blowout prevent*) são mecanismos usados contra falhas na indústria de petróleo e gás. Eles operam criando fluido hidráulico pressurizado através de meios eletro-hidráulicos, puramente hidráulicos, eletro-hidráulicos ou multiplexados. Esses sistemas, em geral, são caros, ineficientes e volumosos, pois a pressão efetiva criada pelos cilindros do BOP reduz drasticamente em proporção à profundidade submersa do BOP devido à característica hidrostática da água, responsável indiretamente por um alto número de acumuladores de alta pressão e aumenta a pressão de pré-carga de gás. Além disso, falhas de operação são recorrentes nesse sistema. Tendo em vista estes possíveis problemas, as LMFs podem ser usadas para produzir uma nova geração de BOPs, permitindo a integração de componentes econômicos, mais rápidos e mais compactos.

A Figura 17 apresenta um método, onde molas de compressão de LMF ativadas geram forças que empurram um pistão de bloqueio para desligar o poço. O controle é obtido ajustando a corrente elétrica fornecida a liga. Depois que a LMF esfria (após a desativação), as molas diagonais reposicionam o sistema em seu estado original aberto. A Figura 17 (a) mostra que quando o BOP está desativado, a mola de LMF é comprimida e o pistão de bloqueio é mantido aberto por uma mola pressionada. Quando o BOP é energizando (figura 17b) a mola de LMF supera a força gerada pela mola polarizada e move o pistão de bloqueio para a direita, fechando assim o poço e evitando uma ruptura (PATIL, 2017) (SHAOYUN, 2014).

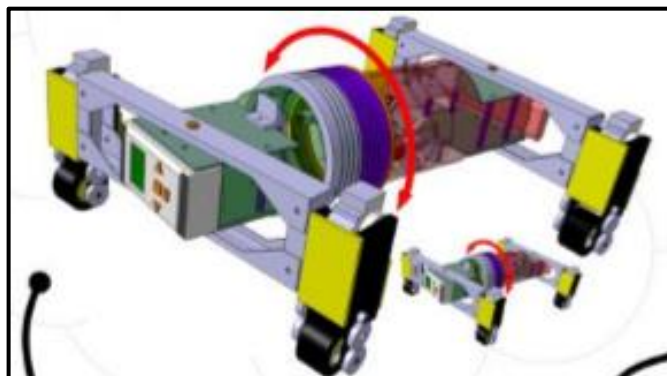
Figura 17 – Diagrama esquemático do uso de molas de LMF no sistema de BOP.



Fonte: Patil (2017).

A Figura 18 apresenta um projeto de atuador rotativo acionado por um fio com efeito de memória unidirecional (ativado por aquecimento Joule), para criar a rotação de um ponto material de uma estrutura com eixo oco de movimento bidirecional com um curso angular limitado, a rotação reversa é obtida devido a elasticidade da estrutura que atua como uma mola de polarização (YUAN, 2018).

Figura 18 – Atuador rotativo acionado por LMF.

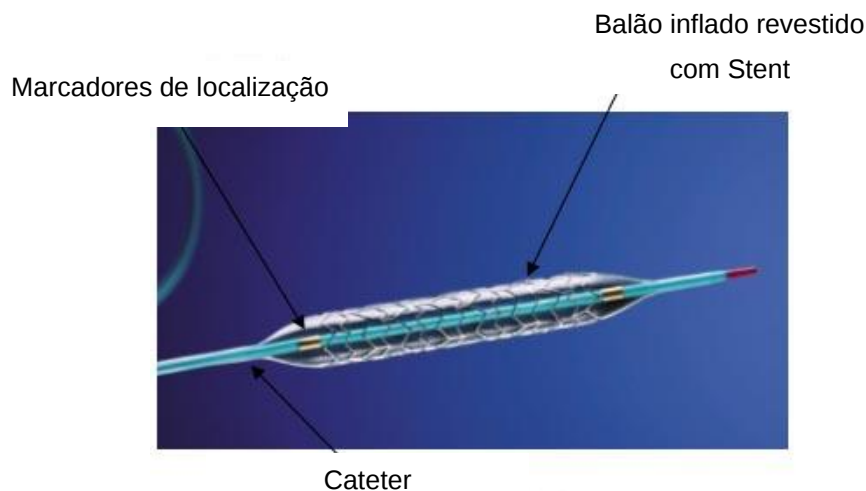


Fonte: Yuan (2018).

2.8.2 Aplicações nas áreas médicas

Ligas de Ni-Ti são usadas na fabricação de *stents* autoexpansíveis. Estes dispositivos superelásticos de Ni-Ti, geralmente tubulares, são usados em artérias para impedir diminuições significativas de vasos e dutos, podendo ser aplicados no interior do esôfago, ducto biliar, vasos sanguíneos ou sistema cardiovascular, como um anel interno. Também podem ser utilizados em operação de angioplastia (cirurgia de diminuição do estômago) que utilizam o balão. Suas propriedades termoelásticas os levam a auto expansão o que sustenta o diâmetro interno, tornando mais vantajosa sua utilização em relação aos *stents* feitos de ligas de aço inoxidáveis. A Figura 19 representa tubulações de stents de ligas Ni-Ti (DUEIRIG, 2004).

Figura 19 - Stents autoexpansíveis de Ni-Ti.



Fonte: Duerig (2004).

2.8.3 Aplicações na área aeronáutica

A Figura 20 apresenta a aplicação do novo conceito de asas de avião, chamado *smart wings*, um sistema compacto e eficiente onde uma corrente elétrica substitui conectores e atuadores.

Figura 20 – Fios de LMF aplicados em asas de avião.



Fonte: Oliveira (2013) apud Sofla (2010).

2.9 ESTUDOS RECENTES SOBRE PROCESSAMENTO DE LMF

Sharma (2018) estampou chapas de Ni-Ti dimensões de 60mm×50mm e 0,25mm de espessura à laser, uma técnica avançada de conformação não convencional usada para deformar chapas metálicas e não metálicas. A potência do feixe de linha do laser, o diâmetro do ponto, a velocidade de marcação e número de passes determinaram o padrão final da peça trabalhada. Verificou-se que há um certo incremento não linear no ângulo de flexão com um incremento da potência (30, 40 e 50W) e do número de passes (10 e 20 passes). O DSC identificou a presença dos picos das fases martensita e austenita para potência de 30W em ambos os números de passes. Para as potências de 40 e 50W foi verificada a presença das fases R, martensita e austenita.

Lemke (2021) verificou o aumento da trabalhabilidade de ligas trefiladas de Ni-Ti-Hf ocorrido com a adição de Nb, os resultados mostrando uma deformação abaixo de 1,00% para as amostras sem Nb, e chegando à deformação máxima de 6,00% em amostras com adição de 8,00at.%Nb.

Kim (2021) fabricou um vidro metálico Ni-Ti-Cu-Zr-Si superelástico em escala milimétrica (espessura: ~450µm) através do método de estampagem a quente de chapas fundidas sobrepostas.

Xu (2022) fabricou estruturas *honeycomb* de Ni-Ti, com efeito memória de forma, por manufatura aditiva de fusão seletiva a laser e obteve peças de alta qualidade com densidade relativa de 99,5%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção tem como objetivo apresentar os materiais e métodos empregados na realização deste trabalho. O trabalho em questão contou com métodos experimentais de caracterizações qualitativas e quantitativas.

Os experimentos foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco. A metodologia experimental será descrita e detalhada a seguir.

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram usados fios de Ni-Ti produzidos pela Memory-Metalle GmbH, os detalhes acerca destes fios encontram-se no Anexo A. O Quadro 4 apresenta as características dos fios de Ni-Ti utilizados e suas devidas classificações.

Quadro 4 – Características dos fios de Ni-Ti.

Fio	Composição química	Condição Térmica	A_F	Espessura (mm)
BCW	Ti-50,2at%Ni a Ti-50,4at%Ni.	apenas trabalhado a frio, sem nenhum tratamento térmico posterior.	25 a 35°C	2,02
MSA	Ti-50,0at%Ni a Ti-49,8at%Ni.	recozimento padrão à temperatura média de 500°C.	55 a 65°C.	1,55

Fonte: Memory-Metalle GmbH.

É visto que trata-se de uma liga equiatômica (MSA) e uma liga com alto teor de Ni (BCW). Na seleção do fio MSA foram usados como base os trabalhos de Oliveira (2011) e Silva (2018), onde foi constatado que os tratamentos térmicos de baixo tempo de ciclo (1 e 4h) suprimiram a fase R, mantendo a faixa das temperaturas de transformação da fase martensita acima de 0°C. O fio BCW foi

selecionado por não apresentar tratamento térmico posterior, fato que facilita na manutenção de temperaturas de transformações martensítica acima de 0°C após tratamentos térmicos de baixo tempo de ciclo. A adição do Ni provoca diminuição nas temperaturas de transformação (OTSUKA, 1997).

3.2 MÉTODOS

Esta seção descreverá os métodos aplicados neste trabalho.

3.2.1 Tratamentos térmicos dos fios

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno do tipo Mufla da marca JUNG, com potência de 4kW, pertencente ao Laboratório de Materiais Inteligentes (LMI) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Esses tratamentos tiveram como objetivo estabilizar as temperaturas das transformações martensíticas acima de 0°C para os dois tipos de fios e a supressão da fase R quando existente.

A Tabela 3 apresenta as condições de tratamentos térmicos realizados no fio MSA. A Tabela 4 apresenta as condições de tratamentos térmicos realizados no fio BCW.

Tabela 3 – Condições de tratamentos térmicos fio MSA.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Meio de resfriamento
400	4	têmpera em água à 25°C
500	1	têmpera em água à 25°C
500	4	têmpera em água à 25°C
600	1	têmpera em água à 25°C
600	4	têmpera em água à 25°C
700	1	têmpera em água à 25°C

Fonte: A autora (2022).

Tabela 4 – Condições de tratamentos térmicos fio BCW.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Meio de resfriamento
300	1	têmpera em água à 25°C
300	4	têmpera em água à 25°C
400	1	têmpera em água à 25°C
400	4	têmpera em água à 25°C
500	1	têmpera em água à 25°C

Fonte: A autora (2022).

As temperaturas iniciais de tratamentos térmicas foram decididas com base no diagrama TTT da liga Ni-Ti (Figura 11 da seção 2.5) e no histórico térmico de cada fio, como o fio BCW não apresentava nenhum tratamento térmico anterior foi decidido utilizar uma temperatura inicial mais baixa. A cada tratamento térmico realizado foi retirado uma amostra do fio para realização de análise térmica, com intuito de verificar as fases existentes e suas temperaturas de formação. A partir destes dados foi decidido a realização ou não de novos tratamentos térmicos.

3.2.2 Laminação dos fios

A Tabela 5 apresenta as amostras selecionadas para laminação.

Tabela 5 – Amostras selecionadas para laminação.

Amostra	Tratamento Térmico		
	Temperatura de TT (°C)	Tempo (h)	Resfriamento
NiTi_MSA_como fabricado	Sem tratamento térmico.		
NiTi_MSA_600°C_1h	600	1	Têmpera em água a 25°C
NiTi_BCW_400°C_1h	400	1	Têmpera em água a 25°C
NiTi_BCW_400°C_4h	400	4	Têmpera em água a 25°C

Fonte: A autora (2022).

As amostras para laminação foram selecionadas de acordo com as temperaturas de transformações martensítica, optou-se por amostras onde $M_s \geq 25^\circ\text{C}$ ou $R_s \geq 25^\circ\text{C}$ com objetivo de ativar a martensita induzida por tensão (MIT) durante a laminação a frio.

O fio MSA como fabricado apresentou temperatura de $R_s \geq 25^\circ\text{C}$, devido a isso foi decidido laminar o fio sem tratamento térmico, ocasionando economia de energia elétrica e tempo, fatores importantes para tomada de decisão em projetos. A segunda condição selecionada foi a amostra tratada termicamente à 600°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C , por não apresentar a fase R, ter $M_s \geq 25^\circ\text{C}$ e $M_F \geq 0^\circ\text{C}$ e ser mais atrativa do ponto de vista dos requisitos econômicos apresentados acima do que as outras amostras que apresentaram os mesmos requisitos.

Sobre o fio BCW duas condições térmicas demonstraram temperaturas de transformações martensíticas bem próximas, são elas: tratamento térmico à temperatura de 400°C por 1h, seguida de resfriamento por têmpera em água a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e tratamento térmico à temperatura de 400°C por 4h, seguida de resfriamento por têmpera em água a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Ambas apresentaram a temperatura final de formação da fase martensita (M_F) acima do 0°C . As curvas calorimétricas não identificaram a presença da fase R, porém conforme o diagrama de fases e o diagrama TTT das ligas de base Ni-Ti (Figura 11 da seção 2.5), a fase romboédrica surge em ligas de Ni-Ti com alto teor de Ni na faixa de temperatura entre 400 - 600°C . Isso também motivou a seleção das amostras devido a possibilidade da fase R está retida e ser induzida por tensão.

Para a laminação dos fios foi utilizado um laminador de bancada, da marca G3 (Figura 21), com 2cv (1,47kW) de potência, pertencente ao Laboratório de Materiais Inteligentes (LMI) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O incremento de um dente da engrenagem central equivalente a aproximadamente 0,03mm de abertura. Para a medição da espessura dos fios foi utilizado um paquímetro com 0,01mm de precisão.

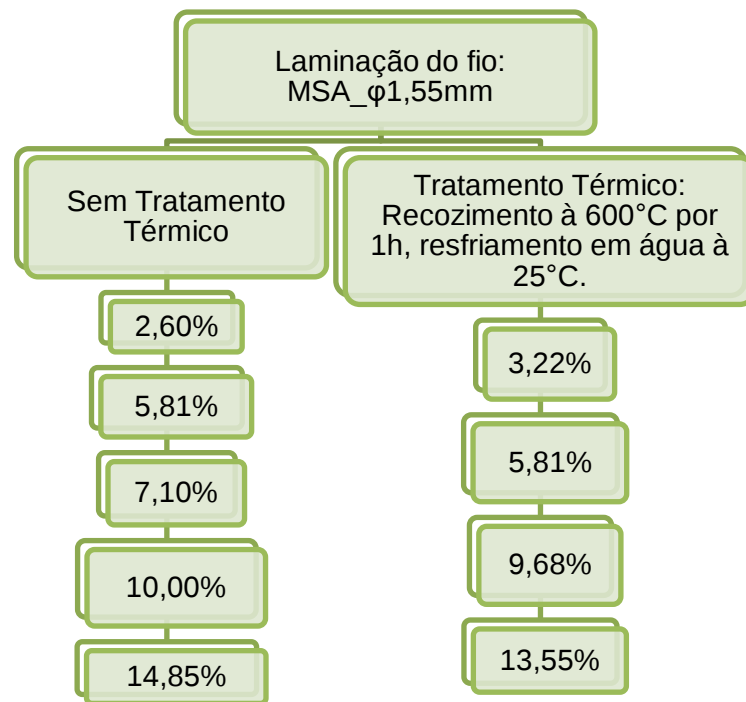
Figura 21 – Laminador de bancada da marca G3.



Fonte: A autora (2022).

Na realização da primeira etapa da laminação foram necessários 10 passos para obter os primeiros percentuais de laminação do fio MSA. A partir do segundo percentual de redução foram usados 3 passes para cada amostra. Após cada redução foi realizado o experimento de calorimetria diferencial de varredura para verificar a presença das fases de transformações martensíticas, as laminações foram cessadas ao não ser mais verificada estas fases. A Figura 22 apresenta os percentuais de laminação do fio MSA nas duas condições térmicas descritas na Tabela 5.

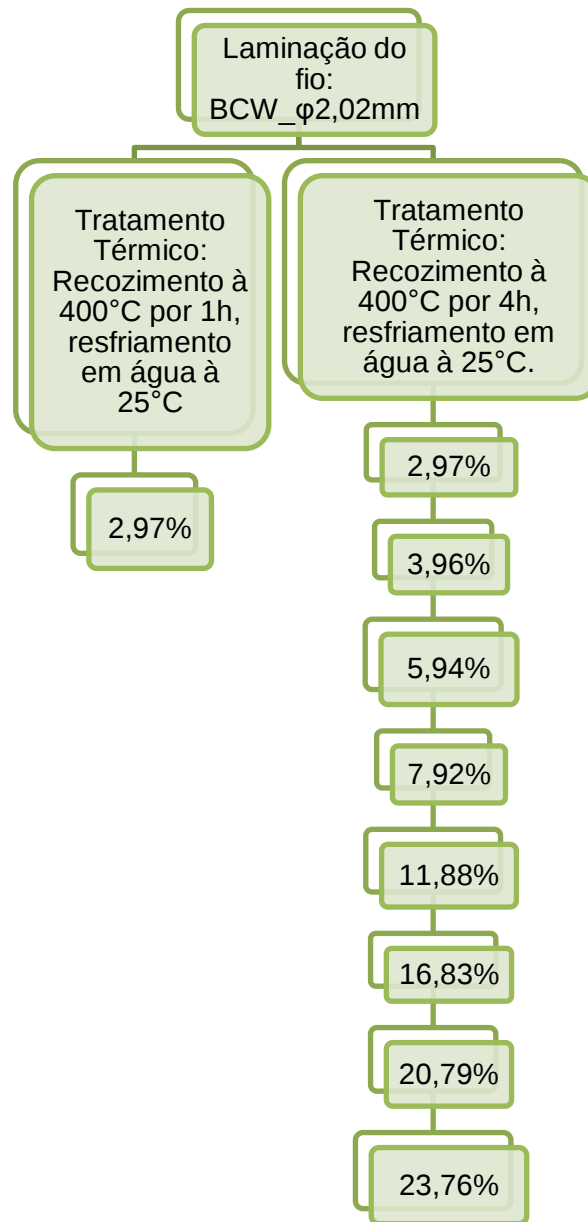
Figura 22 – Percentuais de laminação do fio MSA.



Fonte: A autora (2022).

Para as amostras do fio BCW foram necessários 2 passes a cada etapa. Após cada redução foi realizado o experimento de calorimetria diferencial de varredura para verificar a presença das fases de transformações martensíticas, as laminações foram cessadas ao não ser mais verificada estas fases. A Figura 23 apresenta os percentuais de laminação do fio BCW nas três condições térmicas descritas na Tabela 5.

Figura 23 – Percentuais de laminação do fio BCW.



Fonte: A autora (2022).

3.2.3 Análise térmica diferencial de varredura (DSC)

A análise térmica dos fios foi realizada no DSC Modelo 823e da marca Mettler Toledo, com o software analisador Star^e. O DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) pertencente ao Laboratório de Materiais Inteligentes (LMI) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As análises determinaram as temperaturas críticas de transformação, a histerese

térmica do sistema, as amplitudes de resfriamento e aquecimento e a entalpia de transformação, resultante da integral do pico dividida pela massa da amostra conforme Figura 6 (seção 2.3). O range de temperatura utilizado foi de -30 a 100°C (MSA) e -10 a 100°C (BCW), e uma velocidade de 10°C/min.

Através dos dados levantados por este experimento foram calculados os parâmetros necessários na construção do gráfico energia livre de Gibbs x temperaturas críticas de transformação martensita (Figura 9, seção 2.4).

3.2.4 Difração de Raios-X (DRX)

A partir desta etapa os experimentos foram realizados apenas para uma condição térmica. Dentre os objetivos deste trabalho está a comparação entre o desempenho dos fios MSA e BCW, portanto, dentre as opções apresentadas foi escolhido o fio com tratamento térmico a 600°C por 1h, seguindo de têmpera em água a 25°C para MSA e o fio com tratamento térmico a 400°C por 4h, sendo ambos apenas com as fases martensita e austenita, logo com características termoelásticas semelhantes. Além disso o fio BCW apresentou a fase R apenas pós-laminação, tratamento térmico a 400°C por 1h, não obteve um percentual de redução satisfatório. Para facilitar o entendimento as amostras foram identificadas conforme Tabela 6.

Tabela 6 – Amostras selecionadas para experimentos complementares.

Amostras	Condição térmica	Espessura inicial (mm)	Espessura final (mm)	Percentual de redução (%)
MSA 1	Tratamento	1,55	1,55	0
MSA 2	térmico à 600°C	1,55	1,50	3,22
MSA 3	por 1h, seguido de	1,50	1,46	5,81
MSA 4	têmpera em água	1,46	1,38	10,96
MSA 5	a temperatura ambiente.	1,38	1,34	13,55
BCW 1	Tratamento	2,02	2,02	0
BCW 2	térmico à 400°C	2,02	1,90	5,94
BCW 3	por 4h, seguido de	1,90	1,78	11,88
BCW 4	têmpera em água	1,78	1,68	16,83
BCW 5	a temperatura ambiente.	1,68	1,54	23,76

Fonte: A autora (2022).

Este experimento tem como objetivo identificar as fases das ligas produzidas, as estruturas cristalinas destas fases, os planos de hábito e a distribuição do tamanho de cristalitos. O difratômetro utilizado neste trabalho foi o Shimadzu modelo XRD-7000, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Os parâmetros utilizados estão presentes da Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros utilizado na difração de raios-X.

Parâmetros do tubo de raios-X		Parâmetro de varredura	
Alvo	Cu	Ângulo de varredura	θ à 2θ
Voltagem	40kV	Range de varredura	15° à 85°
Corrente	3mA	Velocidade de varredura	$1^\circ/\text{min}$

Fonte: A autora (2022).

Para parametrizar os resultados foi utilizado o *software* Match!3, que identificou os ângulos de Bragg dos picos, o espaçamento interplanar e a relação entre a intensidade do pico, intensidade inicial (I/I_0) e o FWHM.

O fenômeno de difração é regido pela Lei de Bragg (Equação 3):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Onde:

n = número do pico;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética;

d = espaçamento interplanar;

θ = ângulo de Bragg.

Para o cálculo do espaçamento interplanar é utilizada a lei dos espaçamentos interplanares (Equação 4):

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (4)$$

Onde:

h, k e l = índices de Miller.

a, b e c = parâmetros de rede do cristal.

(CALLISTER, 2018).

A análise de distribuição do tamanho de cristalitos é semi-quantitativa, devido a textura de deformação dos fios laminados. O tamanho do cristalito é a menor porção do material que fornece um padrão coerente de difração de raios-X (Dicio, 2022), é calculado pela Equação de Scherrer (5).

$$T_C = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

Onde:

T_C = tamanho do cristalito.

K = constante que depende da forma das partículas.

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética.

θ = ângulo de difração.

β (FWHM) = largura na metade da altura do pico de difração (em radianos).

(BLEICHER, 2000) (CALLISTER, 2018) (CULLITY, 2001).

Nos cálculos realizados foi utilizado $K=0,91$, por não se ter conhecimento posterior sobre a forma das partículas (VIANA, 2010).

Para identificação das fases, estruturas cristalinas e planos de hábito foram usados como base os trabalhos de Oliveira (2011), Jiang (2013) e Otsuka (1998) que apresentam espectros de DRX para ligas de NiTi equiatômicas e ricas em Ni, e fichas JCPDS das fases Ni-Ti e Ni₃Ti.

3.2.5 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram conduzidos no Laboratório de Caracterização de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) empregando-se uma máquina servo-hidráulica universal de ensaios mecânicos da marca Instron modelo 8801 (Figura 24), os dados da medição foram coletados pelo *software* Bluehill.

Figura 24 – Máquina utilizada no ensaio de tração.



Fonte: Virgolino (2017).

As amostras de fios de Ni-Ti foram preparadas com comprimento total de 65mm e comprimento útil de 32mm. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente e a taxa de deformação foi de $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ para todas as amostras.

As amostras foram submetidas a forças trativas até a ruptura para determinação das propriedades e comportamentos mecânicos dos fios estudados. Estes ensaios foram realizados segundo os parâmetros da norma ABNT NBR 6349, que trata do ensaio de tração em barras, cordoalhas e fios de aço para armaduras de proteção.

3.2.6 Ensaio de Microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados no microdurômetro Vickers da marca EMCA Test Durascan pertence ao Laboratório de Microscopia e Análise Macroestrutural (LAMAM) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As amostras de fio foram embutidas em resina a quente, pois as temperaturas de transformação das ligas de Ti-Ni são superiores as usadas neste processo, posteriormente foram lixadas em lixas d'água de 400, 600, 1000, 1200 e 2000, em seguida polidas com paste de diamante de 3 e 1µm em pano de polimento.

As cargas utilizadas foram de 500g (0,05kgf) para as amostras do fio MSA e 300g (0,03kgf) as amostras do fio BCW com tempo de aplicação de 15s para ambos e 10 indentações por amostra. As indentações foram feitas longitudinalmente.

Estes ensaios foram realizados segundo a norma ABNT NBR 6507-1 - Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers. Parte 1: Método do ensaio.

3.2.7 Análise de desempenho dos fios

Para a análise de desempenho dos fios foram levantados os seguintes indicadores:

- **Percentual máximo de redução (%)**: calculado conforme equação 5 da seção 2.7 e procedimento descrito na seção 3.2.2.
- **Precisão entre reduções (%)**: cálculo da redução média obtida entre passes de laminação.
- **Número passes (unid.)**: somatório do total de passes necessário para obter a redução máxima.

- **Número médio de passes entre reduções (passes/redução):** cálculo do número de passes necessário na obtenção de cada redução dividido pelo número total de passes.
- **Histerese térmica (°C):** calculado conforme procedimento descrito na seção 2.3 e dados obtidos pelo experimento descrito na seção 3.2.3.
- **Energia de nucleação (J.K.g⁻¹):** calculado conforme procedimento descrito na seção 2.5 e dados obtidos pelo experimento descrito na seção 3.2.3.
- **Tamanho do cristalito (nm):** calculado conforme equação 3 da seção 2.3 e dados obtidos pelo experimento descrito na seção 3.2.4.
- **Deformação (%), tensões de escoamento e ruptura (MPa):** dados obtidos pelo experimento descrito na seção 3.2.5.
- **Dureza (HV):** dados obtidos pelo experimento descrito na seção 3.2.6.
- **Custo de energia elétrica (R\$):** o consumo elétrico para o uso do forno de tratamento térmico e do laminador foi calculado através da Equação (6):

$$\text{consumo (kwh)} = \frac{\text{potência do equipamento (W)} * \frac{h}{dia} * n^{\circ} dias}{1000} \quad (6)$$

O custo de energia elétrica foi calculado através da Equação (7):

$$\text{custo de energia elétrica (R\$)} = \text{consumo} * \text{preço do kwh} \quad (7)$$

A potência dos equipamentos foram de 4kW para o forno de tratamento térmico do tipo Mufla (seção 3.2.1) e 1,47kW para o laminador (seção 3.2.2).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Essa seção apresenta os resultados do trabalho e suas devidas discussões. Para melhor entendimento, a apresentação dos resultados foi separada para cada fio.

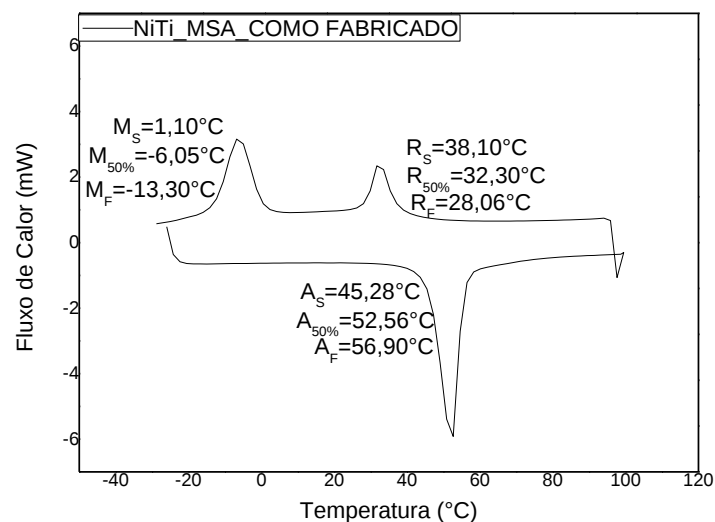
4.1 RESULTADOS DO FIO MSA

A seção a seguir apresenta os resultados dos experimentos do fio MSA.

4.1.1 Tratamentos térmicos do fio MSA

O fio do tipo MSA, como fabricado, foi submetido a análise térmica diferencial de varredura, cuja curva calorimétrica é apresentada na Figura 25.

Figura 25 – Curvas de calorimetria do fio MSA como fabricado.

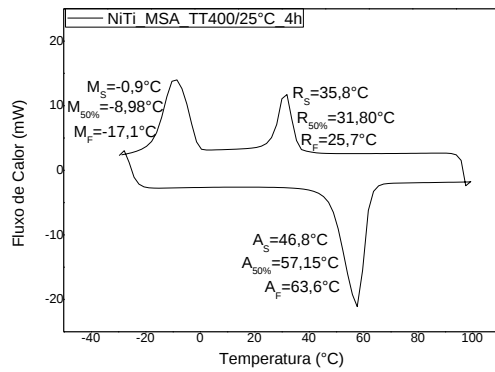


Fonte: A autora (2022).

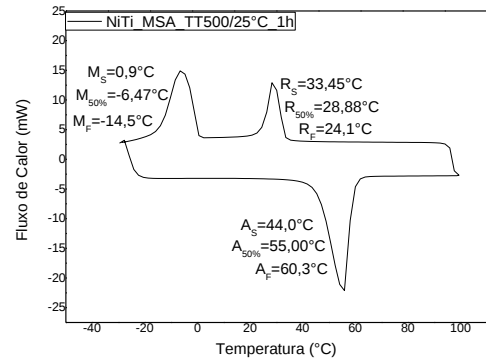
O fio do tipo MSA (Figura 25), após fabricado, sofreu recozimento padrão sendo possível identificar a presença dos picos da fase R, austenita e martensita. A Figura 26 (a-f) apresentam as curvas calorimétricas dos fios de MSA submetidos aos tratamentos térmicos listados na tabela 6 da seção 3.2.1. Nas Tabelas 8 e 9 são

apresentadas as temperaturas críticas de transformações martensíticas, as histereses e as amplitudes de aquecimento e resfriamento dos fios MSA tratados termicamente.

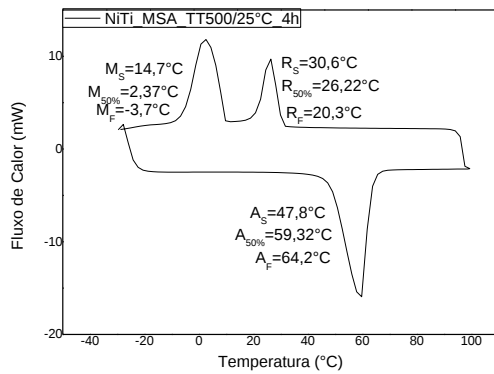
Figura 26 - Curvas de calorimetria do fio MSA tratado termicamente. Temperaturas diversas.



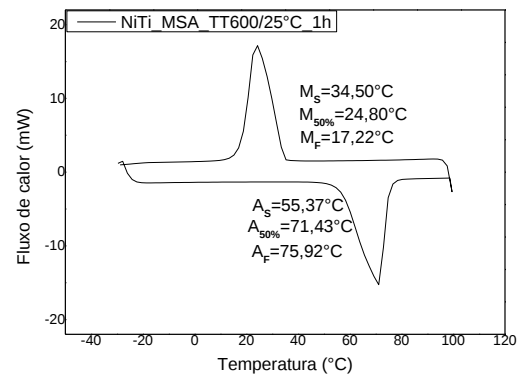
(a)



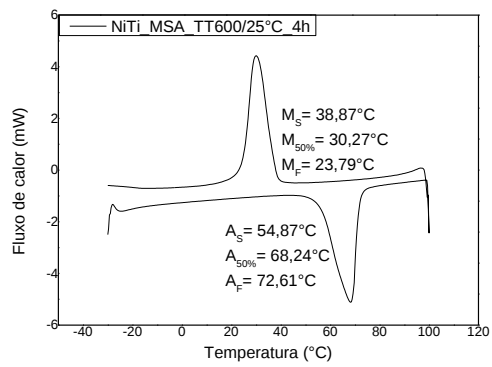
(b)



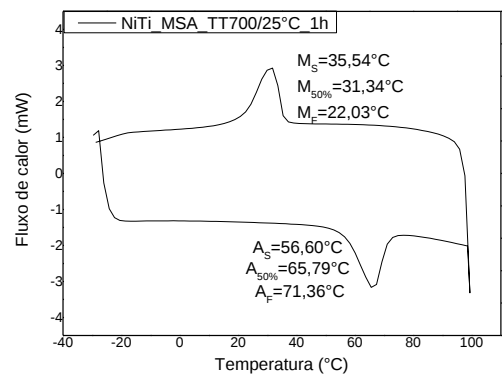
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: A autora (2022).

Tabela 8 – Condições de tratamentos térmicos e temperaturas de transformação martensítica do fio MSA.

Amostra	Temperaturas críticas (°C)								
	A _S	A _{50%}	A _F	e _H	M _S	M _{50%}	M _F	e _C	H _T
s/TT	45,28	52,56	56,90	11,62	1,10	-6,05	-13,30	- 12,20	58,61
TT400/25 °C _4h	46,80	57,15	63,90	17,10	-0,90	-8,98	-17,10	- 18,00	66,13
TT500/25 °C _1h	44,00	55,00	60,03	16,03	0,90	-6,47	-14,50	- 13,60	61,47
TT500/25 °C _4h	47,80	59,32	64,20	16,40	14,70	2,37	-3,70	- 18,40	56,95
TT600/25 °C _1h	55,37	71,43	75,92	20,55	34,50	24,80	17,22	- 17,28	46,63
TT600/25 °C _4h	54,87	68,24	72,61	17,74	38,87	30,27	23,79	- 15,08	37,97
TT700/25 °C_1h	56,60	65,79	71,36	14,76	35,54	31,34	22,03	- 13,51	34,45

Fonte: A autora (2022).

Tabela 9 – Condições de tratamentos térmicos e temperaturas da fase R do fio MSA.

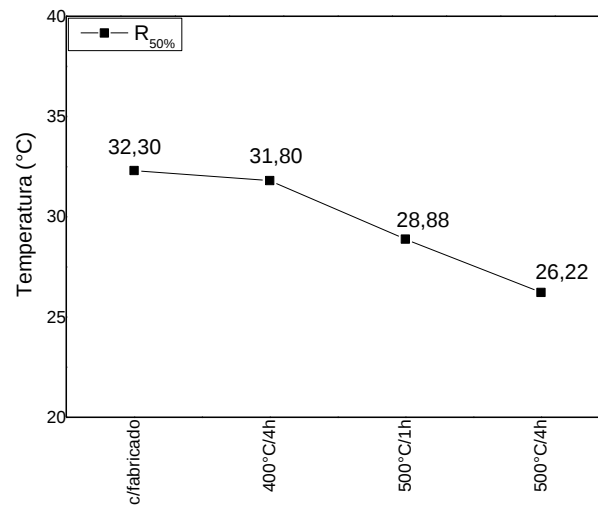
Amostras	R_s (°C)	R_{50%} (°C)	R_F (°C)	H_R (°C)
s/TT	38,10	32,30	28,06	20,26
TT400/25°C _4h	35,80	31,80	25,70	25,35
TT500/25°C _1h	33,45	28,88	24,10	26,12
TT500/25°C _4h	30,60	26,22	20,30	33,10

Fonte: A autora (2022).

Os resultados apresentados identificaram a presença da fase R em 4 condições: como fabricado (Figura 25), tratado termicamente à 400/25°C por 4h (figura 26a), tratado termicamente à 500/25°C por 1h (Figura 26b) e tratado termicamente à 500/25°C por 4h (Figura 26c). As curvas mostraram uma aproximação entre picos das fases R e martensita.

A Figura 27 mostra a tendência de diminuição nas temperaturas de pico da fase R (R_{50%}) nas condições discutidas.

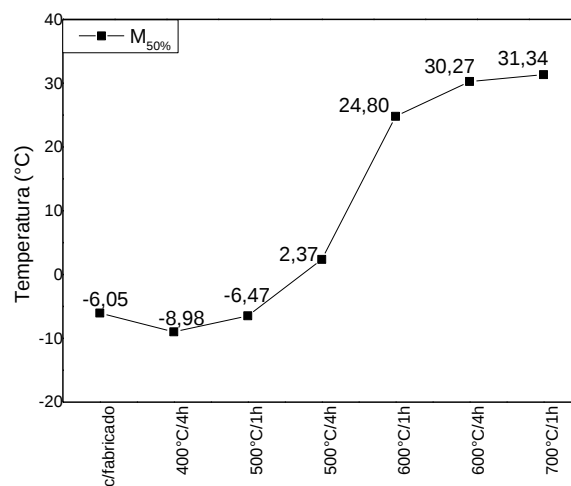
Figura 27 – Picos da fase R ($R_{50\%}$) para o fio tipo MSA. Condições térmicas diversas.



Fonte: A autora (2022).

Nas condições de tratamento térmico: 600/25°C por 1h (Figura 26d), 600/25°C por 4h (Figura 26e) e 700/25°C por 1h (Figura 26f), nota-se que a fase R foi suprimida. Há também uma queda da histerese com o aumento da temperatura de tratamento. A Figura 28 apresenta os picos da fase martensita.

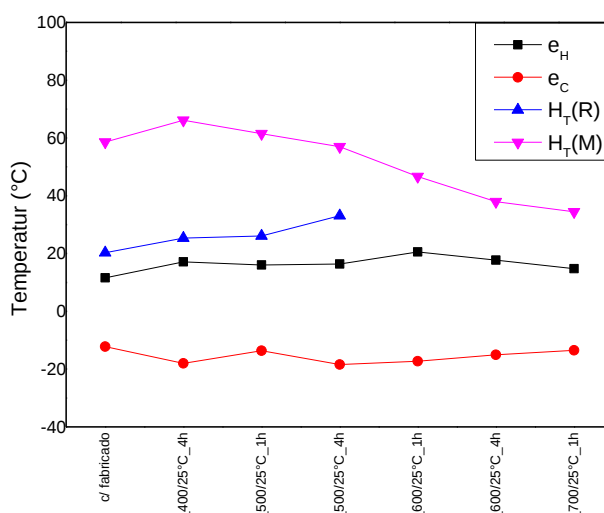
Figura 28 – Picos da fase martensita ($M_{50\%}$) para o fio tipo MSA. Condições térmicas diversas.



Fonte: A autora (2022).

É possível notar que as temperaturas de $M_{50\%}$ aumentaram com o aumento das temperaturas e dos tempos de tratamento térmico. A Figura 29 apresenta as amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio MSA.

Figura 29 – Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio MSA.



Fonte: A autora (2022).

A histerese e a amplitude de aquecimento aumentam com o início dos tratamentos térmicos. Seguindo os tratamentos térmicos, a histerese diminui com o aumento da temperatura e do tempo, nas amplitudes de aquecimento e resfriamento a variação é pouco significativa, em torno de $\pm 4^\circ\text{C}$. A histerese na fase R aumenta com a realização de tratamentos térmicos de maior temperatura e tempo.

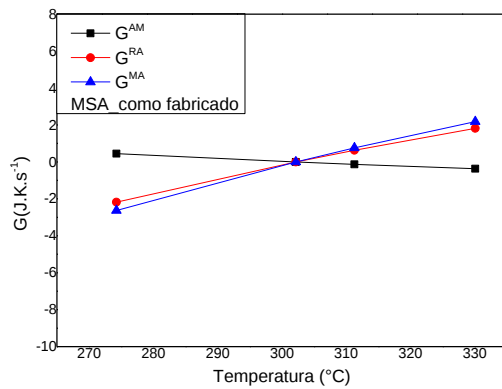
A Tabela 10 apresenta as entalpias das transformações de fases, as temperaturas de super-resfriamento e as energias de nucleação das amostras do fio MSA para os tratamentos térmicos realizados. A Figura 30 apresenta a energia livre de Gibbs para essas condições: como fabricado, TT400/25°C_4h, TT500/25°C_1h e TT500/25°C_4h.

Tabela 10 – Entalpias das transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e as energias de nucleação das amostras do fio MSA, condições térmicas diversas.

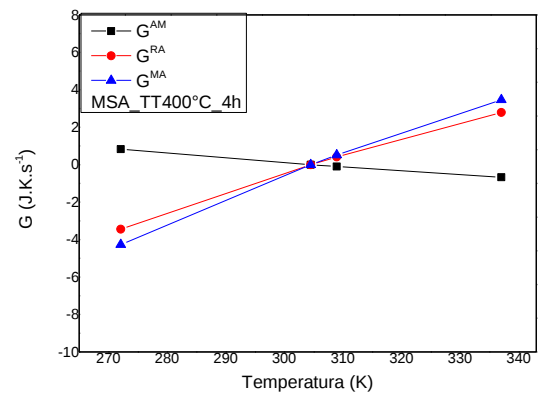
Amostra	Entalpias das transformações de fases (J/g)			Temperatura De super-resfriamento (K)	Energia de Nucleação (J.K.g ⁻¹)
	Entalpia da fase austenita	Entalpia da fase R	Entalpia da fase martensita	ΔT_s	ΔG^{PM}
S/TT	-17,20	4,26	8,65	27,90	3,02
TT400/25 °C_4h	-21,16	7,46	14,42	32,40	5,12
TT500/25 °C_1h	-23,34	7,68	16,52	29,56	5,24
TT500/25 °C_4h	-23,24	7,79	15,88	24,75	4,06
TT600/25 °C_1h	-19,88	-	20,28	20,71	5,41
TT600/25 °C_4h	-17,39	-	16,19	16,87	3,63
TT700/25 °C_1h	-2,68	-	2,62	17,91	0,61

Fonte: A autora (2022).

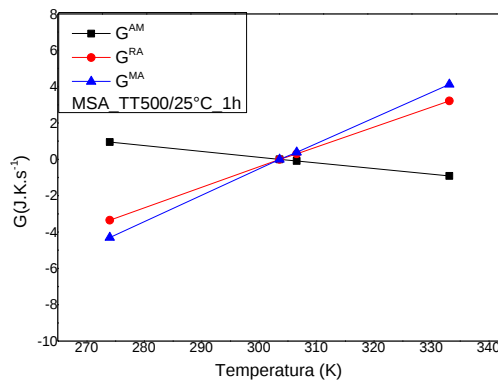
Figura 30 - Energia livre de Gibbs para as condições de TT com fase R.



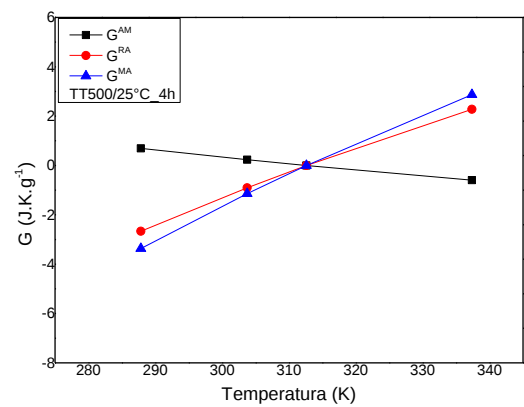
(a)



(b)



(c)



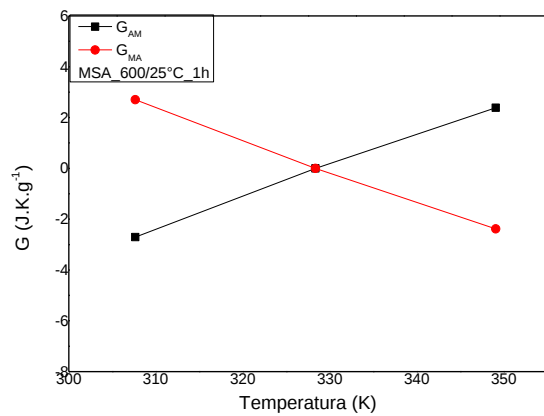
(d)

Fonte: A autora (2022).

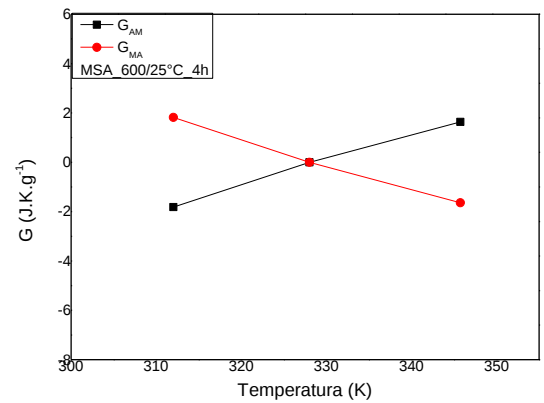
A Figura 30a apresenta uma baixa energia de formação da reação direta e inversa. Nas Figuras 30b e 30c, percebe-se um aumento na energia livre de Gibbs disponível à transformação com o aumento da temperatura de tratamento térmico, aumentando a energia de formação das reações termoelásticas. Na Figura 30d há uma diminuição da energia de formação.

A Figura 31 (a-c) apresenta a energia livre de Gibbs para essas condições: como fabricado, TT600/25°C_1h, TT600/25°C_4h e TT700/25°C_1h.

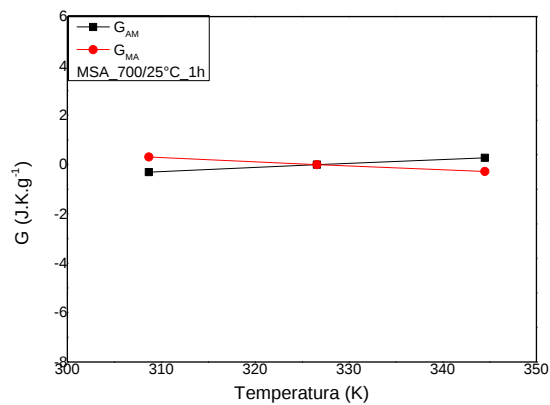
Figura 31 - Energia livre de Gibbs para as condições de TT sem fase R.



(a)



(b)



(c)

Fonte: A autora (2022).

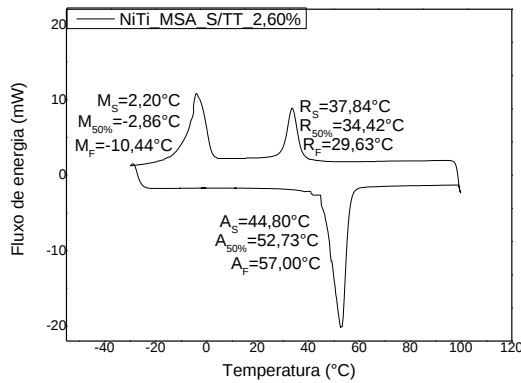
Nos gráficos apresentados na Figura 31 é percebido uma diminuição da energia de ativação da fase martensita em relação a temperatura e ao tempo de tratamento térmico. A Figura 31c apresenta a energia de ativação mais baixa dentre as apresentadas.

4.1.2 Laminação dos fios MSA

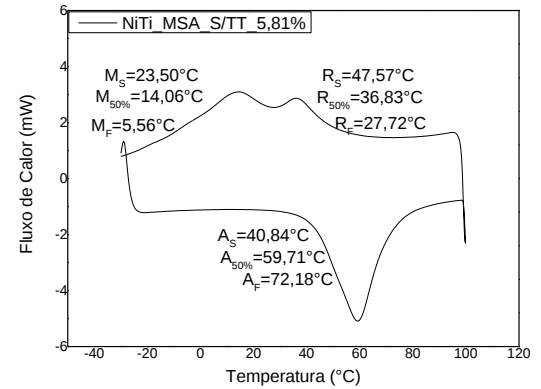
A Tabela 5 da seção 3.2.2 apresenta as condições térmicas das amostras selecionadas para laminação.

Primeiramente, foi realizado a análise térmica no fio de MSA conforme fabricado (Figura 24), que será utilizado como base nesta primeira etapa dos resultados. As Figuras 32a e 32b apresentam as reduções de 2,60 e 5,81%.

Figura 32 – Curvas de calorimetria do fio MSA como fabricado, reduções de 2,60 e 5,81%.



(a)

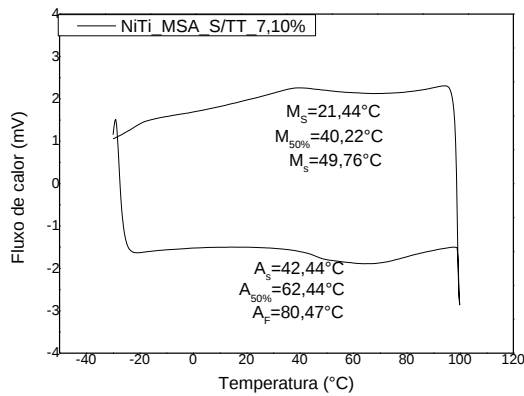


(b)

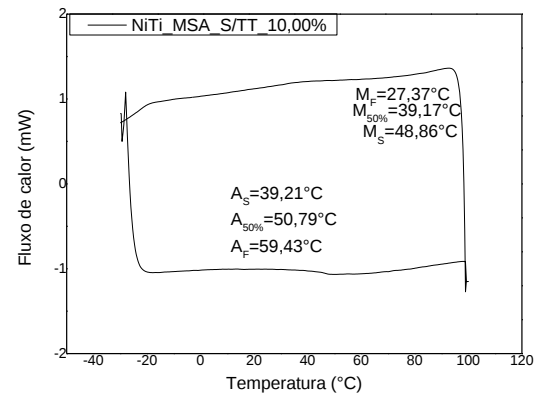
Fonte: A autora (2022).

Os fios laminados apresentam alteração das suas temperaturas de resfriamento, porém a fase R ainda é evidente. A fase austenita, em ambos os casos, permanece com pouca alteração. As Figuras 33 (a-c) apresentam as curvas de calorimetria para as reduções de 7,10, 10,00 e 14,85%.

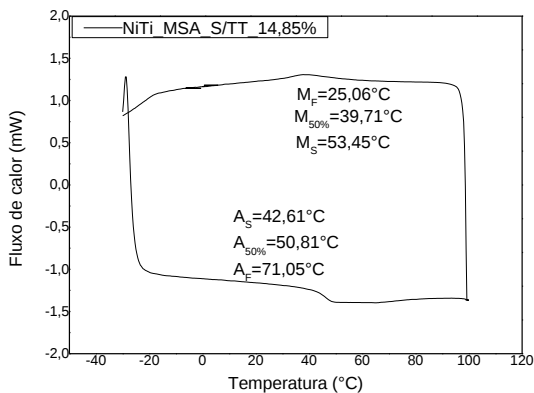
Figura 33 – Curvas de calorimetria do fio MSA como fabricado, reduções de 7,10, 10,00 e 14,85%.



(a)



(b)



(c)

Fonte: A autora (2022).

A laminação dos fios MSA com a fase R apresentou inicialmente resistência de processamento de laminação, provavelmente devido as barreiras levantando indícios de que a amostra apresentava alto percentual da fase austenita (CHOI, 2020). Aos 2,60 e 5,81% de redução, a fase R permanece presente, porém há uma aproximação das condições termodinâmicas das fases R e martensita. Aos 7,10% de redução a fase intermediária R é suprimida e a amostra é facilmente deformada para 10,00 e 14,85% de redução, após esta ocorre o bloqueio da transformação por aumento da densidade das discordâncias e o desaparecimento dos picos característicos da transformação martensítica. Conforme os resultados apresentados

por Choi (2020), o percentual de redução apresentado caracteriza a deformação do fio como severa.

As Tabelas 11 e 12 apresentam as temperaturas críticas, as amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese dos fios de MSA, na condição como fabricado, laminado.

Tabela 11 - Temperaturas críticas do fio MSA, como fabricado, laminado.

Amostra	Temperaturas críticas (°C)								
	A _s	A _{50%}	A _F	e _H	M _S	M _{50%}	M _F	e _C	H _T
MSA_s/T T	42,28	52,56	56,90	14,62	1,10	-6,05	-13,03	- 14,13	58,61
MSA_S/T T_2,60%	44,80	52,73	57,00	12,20	2,20	-2,89	-10,44	- 12,64	55,62
MSA_S/T T_5,81%	40,84	59,71	72,18	31,34	23,50	14,06	5,56	- 17,94	45,65
MSA_S/T T_7,10%	42,44	62,44	80,47	38,03	49,76	40,22	21,44	- 28,32	22,22
MSA_S/T T_10,00 %	39,21	50,79	59,43	20,22	48,86	39,17	27,37	- 21,49	11,62
MSA_S/T T_14,85 %	42,61	50,81	71,05	28,44	53,45	39,71	25,06	- 28,39	11,10

Fonte: A autora (2022).

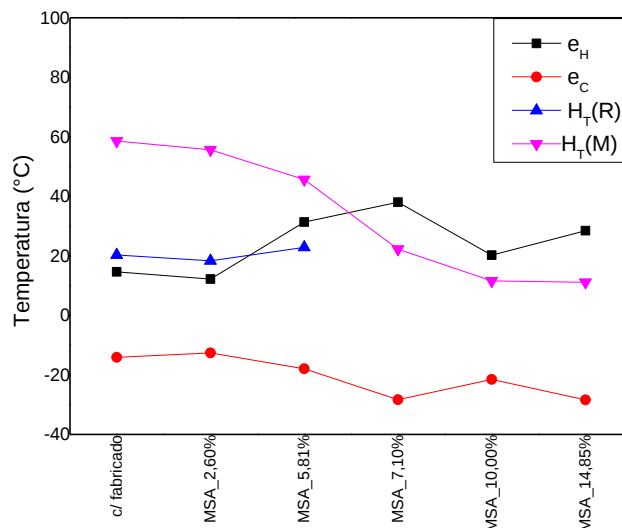
Tabela 12 – Temperaturas críticas da fase R do fio MSA, como fabricado, laminado.

Amostras	R _s (°C)	R _{50%} (°C)	R _F (°C)	H _R (°C)
MSA_s/TT	38,10	32,30	28,06	20,26
MSA_S/TT_2,60%	37,84	34,42	29,63	18,31
MSA_S/TT_5,81%	47,57	36,83	27,72	22,88

Fonte: A autora (2022).

A Figura 34 apresenta as amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio MSA.

Figura 34 – Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese do fio MSA como fabricado, laminado reduções entre 2,60 e 14,85%.



Fonte: A autora (2022).

Nas amostras laminadas com fase R (como fabricado, reduções de 2,60 e 5,81%), a amplitude de aquecimento aumenta e a amplitude de resfriamento diminui, a histerese tem um leve aumento. As amostras laminadas sem fase R apresentaram amplitudes com comportamento não-linear e diminuição da histerese chegando a uma diferença de temperatura mínima de 11,10°C.

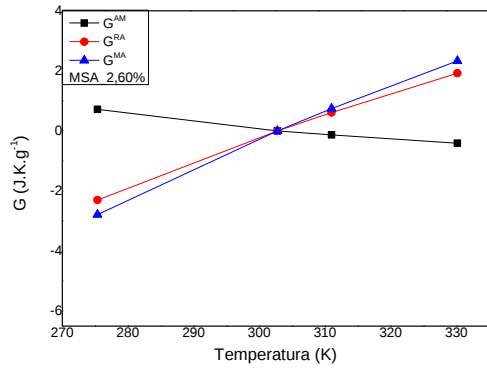
A Tabela 13 apresenta as entalpias das transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação das amostras laminadas do fio MSA para as reduções de 2,60 à 14,85% e a Figura 35 (a-e) apresenta os gráficos energia livre de Gibbs x temperatura destas amostras.

Tabela 13 – Entalpias das transformações de fases das amostras laminadas do fio MSA, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação, reduções diversas.

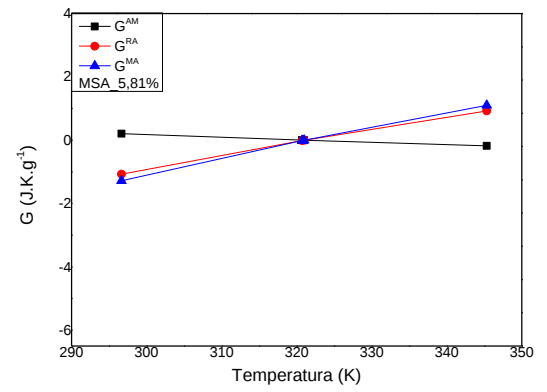
Amostra	Entalpias das transformações de fases (J/g)			Temperatura de Super-resfriamento (K)	Energia de Nucleação (J.K.g ⁻¹)
	Entalpia da fase austenita	Entalpia da fase R	Entalpia da fase martensita		
MSA_S/TT	-17,20	4,26	8,65	27,90	3,02
MSA_S/TT_2,60 %	-17,62	5,52	10,49	27,40	3,41
MSA_S/TT_5,81 %	-12,19	0,90	3,43	24,34	1,51
MSA_S/TT_7,10 %	-1,68	-	1,26	15,35	0,61
MSA_S/TT_10,00 %	-0,37	-	0,20	5,28	0,28
MSA_S/TT_14,85 %	-1,07	-	0,43	8,80	0,02

Fonte: A autora (2022).

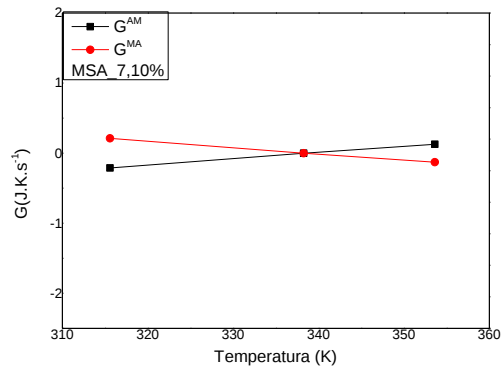
Figura 35 - Energia livre de Gibbs das amostras de MSA, sem tratamento térmico, laminadas.



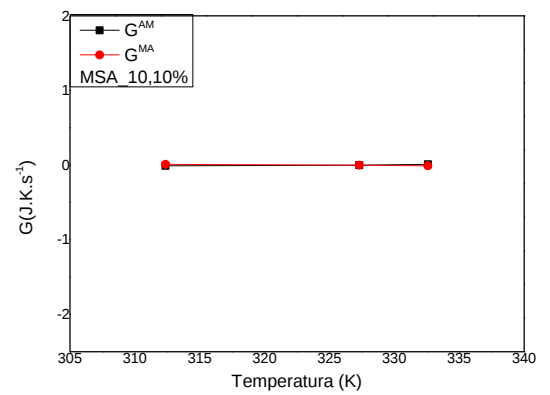
(a)



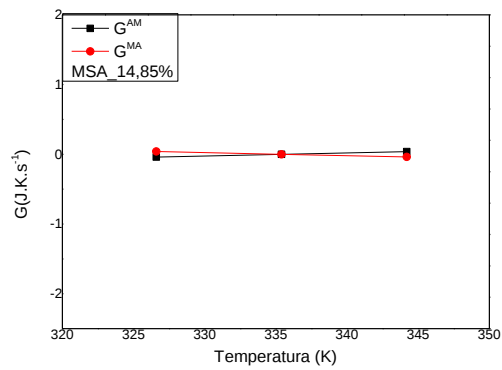
(b)



(c)



(d)



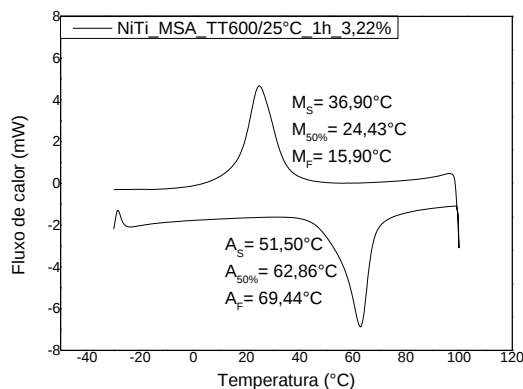
(e)

Fonte: A autora (2022).

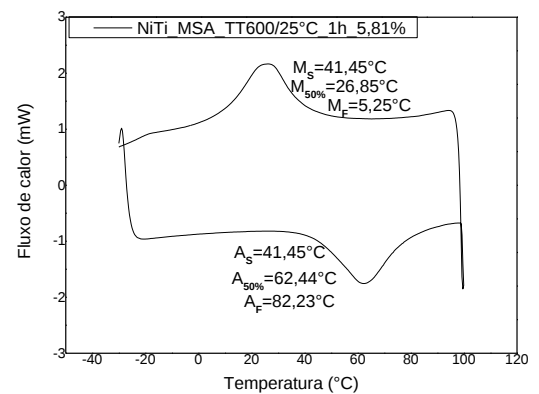
Os dados apresentados mostram que a temperatura de super-resfriamento diminui a cada redução de laminação, exceto entre as reduções de 10,00 e 14,85%. A energia de nucleação aumenta após a primeira redução, nas demais diminui.

As Figuras 36 (a-d) apresentam os resultados das análises térmicas do fio MSA termicamente tratado por 600°C durante 1h (figura 26d), seguindo de têmpera em água à 25°C, sem redução e nas reduções 3,22, 5,81, 9,68 e 13,55%.

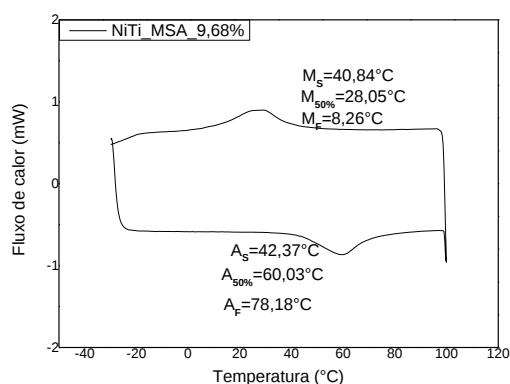
Figura 36 – Curvas de calorimetria do fio MSA termicamente tratado por 600°C durante 1h seguindo de têmpera em água à 25°C, reduções de 3,22, 5,81, 9,68 e 13,55%.



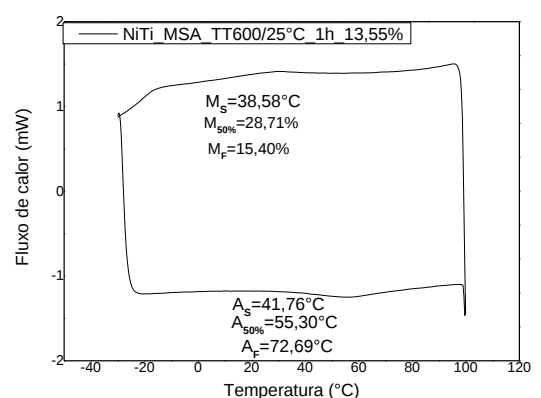
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: A autora (2022).

Os resultados apresentados acima visaram observar a variação das temperaturas de transformação martensítica durante laminação na fase martensita, por isso foi escolhido o fio com a fase R suprimida. A Tabela 14 apresenta as temperaturas críticas, as amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese dos fios de MSA tratados termicamente.

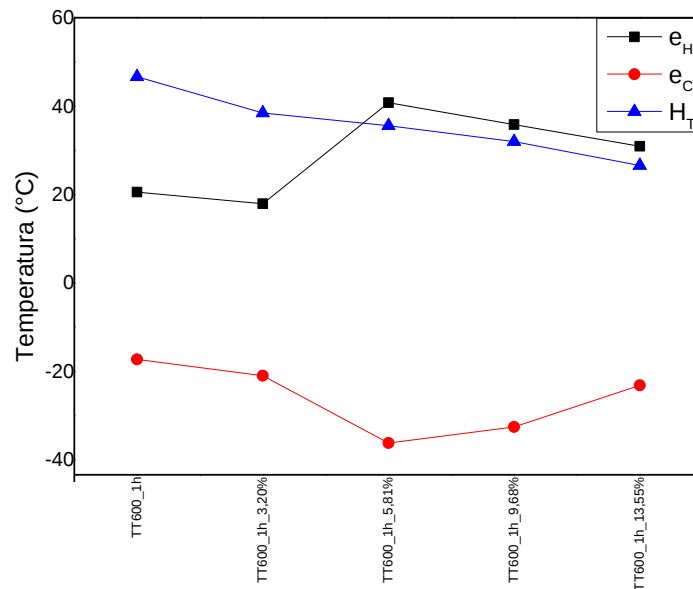
Tabela 14 – Temperaturas críticas do fio MSA tratado termicamente à 600°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado.

Amostra	Temperaturas críticas (°C)								
	A _s	A _{50%}	A _F	e _H	M _S	M _{50%}	M _F	e _C	H _T
MSA_TT 600/25°C _1h	55,37	71,43	75,92	20,55	34,50	24,80	17,22	- 17,28	46,63
MSA_TT 600/25°C _1h_3,20 %	51,50	62,86	69,44	17,94	36,90	24,43	15,90	- 21,00	38,43
MSA_TT 600/25°C _1h_5,81 %	41,44	62,44	82,23	40,79	41,45	26,85	5,25	- 36,20	35,59
MSA_TT 600/25°C _1h_9,68 %	42,37	60,03	78,18	35,81	40,84	28,05	8,26	- 32,58	31,98
MSA_TT 600/25°C _1h_13,5 5%	41,76	55,30	72,69	30,93	38,53	28,71	15,40	- 23,13	26,59

Fonte: A autora (2022).

A figura 37 apresenta a variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para o fio MSA na condição térmica TT600/25°C_1h, laminados.

Figura 37 – Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para o fio MSA na condição térmica TT600/25°C_1h, laminado.



Fonte: A autora (2022).

As variações nas amplitudes de resfriamento e aquecimento têm comportamentos contrários, a amplitude de resfriamento diminui com o aumento do percentual de laminação, enquanto a amplitude de aquecimento aumenta. A histerese diminui com o aumento da laminação chegando ao valor mínimo de 26,56°C.

A Tabela 15 apresenta as entalpias de transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação das amostras laminadas do fio MSA na condição térmica TT600/25°C_1h, reduções de 3,20 a 13,55%.

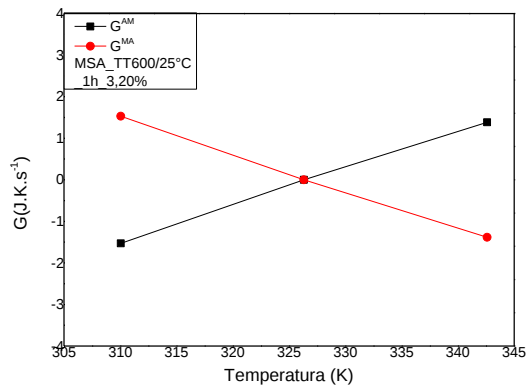
Tabela 15 – Entalpias das transformações de fases das amostras laminadas do fio MSA na condição térmica TT600/25°C_1h, reduções de 3,20 a 13,55%.

Amostra	Entalpias das transformações de fases (J/g)		Temperatura de super-resfriamento (K)	Energia de Nucleação (J.K.g ⁻¹)
	Entalpia da fase austenita	Entalpia da fase martensita	ΔT_s	ΔG^{PM}
MSA_TT600/25°C_1h	-19,88	20,28	20,71	5,41
MSA_TT600/25°C_1h_3,20%	-14,88	14,26	16,27	3,06
MSA_TT600/25°C_1h_5,81%	-4,94	5,68	20,39	1,37
MSA_TT600/25°C_1h_9,68%	-3,20	2,91	18,67	0,73
MSA_TT600/25°C_1h_13,55%	-0,50	0,26	17,08	0,08

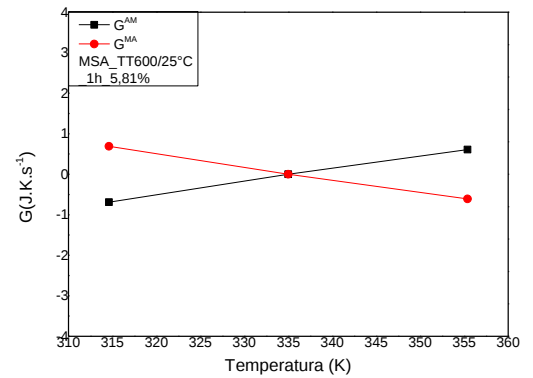
Fonte: A autora (2022).

A Figura 38 apresenta o comportamento da energia livre de Gibbs das amostras de MSA, tratadas termicamente à 600°C por 1h seguido de têmpera em água a 25°C, laminadas.

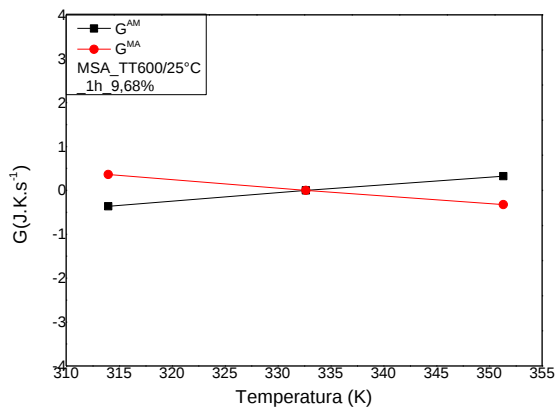
Figura 38 - Energia livre de Gibbs das amostras de MSA, tratadas termicamente à 600°C por 1h seguido de têmpera em água a 25°C, laminadas.



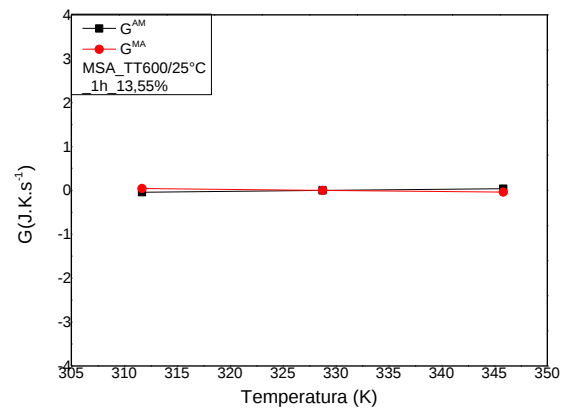
(a)



(b)



(c)



(d)

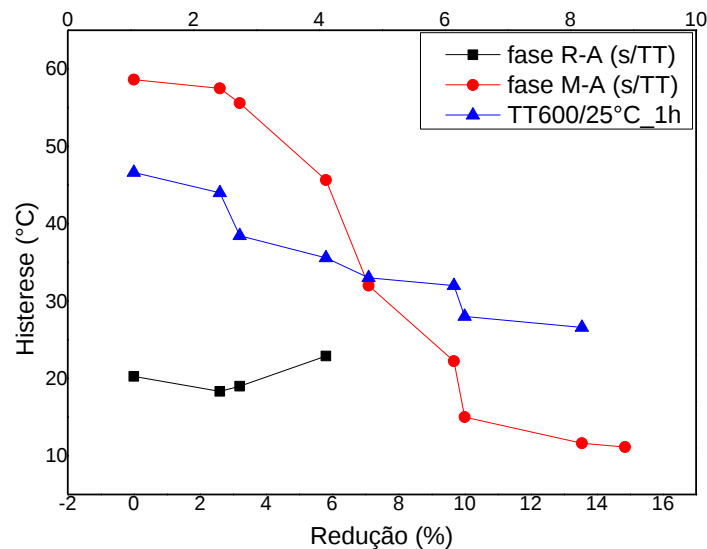
Fonte: A autora (2022).

A Figura 38 mostra que a diferença de energia livre de Gibbs disponível à transformação diminui com o aumento da deformação. A liga deformada em 13,55% mostra que não há energia livre disponível à transformação. As fases austenita e martensita encontram-se praticamente em equilíbrio entre as temperaturas de 310 e 345 K.

A Figura 39 apresenta graficamente este comportamento para as duas amostras laminadas, para a amostra não tratada termicamente é apresentado a histerese entre os picos das fases R e austenita, e entre os picos das fases

martensita e austenita, com intuito de comparar o comportamento visando aplicações em ambas as fases.

Figura 39 – Comportamento da histerese (°C) em relação ao percentual de redução (%) de espessura dos fios de MSA laminados.



Fonte: A autora (2022).

Conforme apresentado em todos os casos a histerese diminuiu com o aumento do percentual de deformação das amostras. É interessante ressaltar que a histerese da amostra na fase R é menor que a histerese da amostra TT600/25°C_1h para os mesmos percentuais de laminação. A baixa histerese é importante para o uso de aplicações onde necessita-se de resposta rápida do atuador, como o BOP, apresentado na seção 2.9.1 (PATIL, 2017). Após o desaparecimento da fase R, a histerese da amostra sem tratamento térmico continua obtendo uma diminuição de histerese menor que a amostra tratada termicamente.

Os resultados apresentados para o fio do tipo MSA com e sem tratamento térmico foram semelhantes no quesito percentual de laminação, demonstrando que a fase R possui energia termoelástica o suficiente para induzir a deformação do material. Os resultados apresentados demonstram que pode haver deformação plástica subsequente em fios trabalhados na fase R, com manutenção do efeito

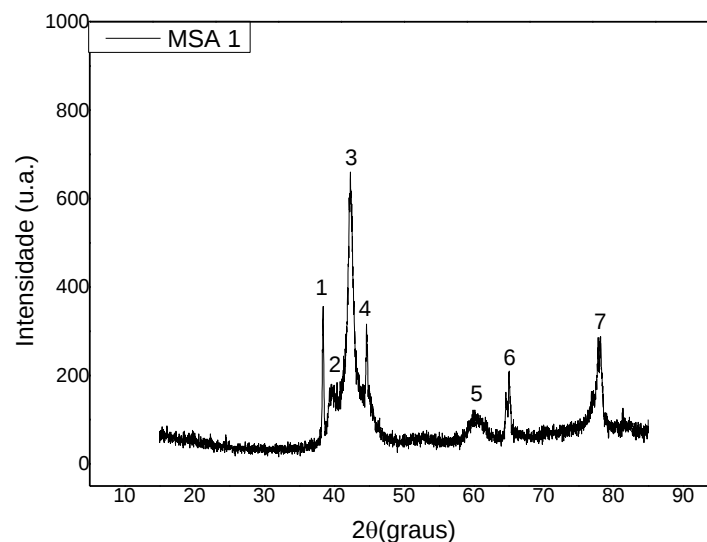
memória de forma e ativação da martensita induzida por tensão (MIT) (TREPPMAN, 1997), visto que as condições termodinâmicas das fases R e martensita aproximam-se resultando na formação da fase B19' (Figura 32b) e no desaparecimento da fase romboédrica (Figura 33a).

4.1.3 Difração de raios-X do fio MSA

A Tabela 6 da seção 3.2.4 apresentou as amostras escolhidas para estes experimentos.

A Figura 40 apresenta os picos de DRX da amostra MSA 1. Na Tabela 16 são apresentados os ângulos dos picos, os espaçamentos interplanares, a relação entre a intensidade do pico e a intensidade inicial do gráfico, além de dados sobre a fase, o plano e a estrutura do material.

Figura 40 – Espectro de DRX da amostra MSA 1.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 16 – Resultados de DRX da amostra MSA 1.

Nº do pico	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Fase	Plano	Estrutura
1	38,42	2,3430	240,64	B19'	(1 1 0)	Monoclínica
2	39,66	2,2726	184,74	B19'	(0 0 2)	Monoclínica
3	42,36	2,1338	1000,00	B2	(1 1 0)	Cúbica
4	44,38	2,0282	264,35	B2	(2 2 0)	Cúbica
				B19'	(1 1 1)	Monoclínica
5	60,16	1,5328	60,36	B19'	(2 2 0)	Monoclínica
				B19'	(0 3 0)	Monoclínica
6	65,00	1,4318	149,80	B19'	(0 0 3)	Monoclínica
7	78,04	1,2245	289,21	B19'	(0 0 4)	Monoclínica

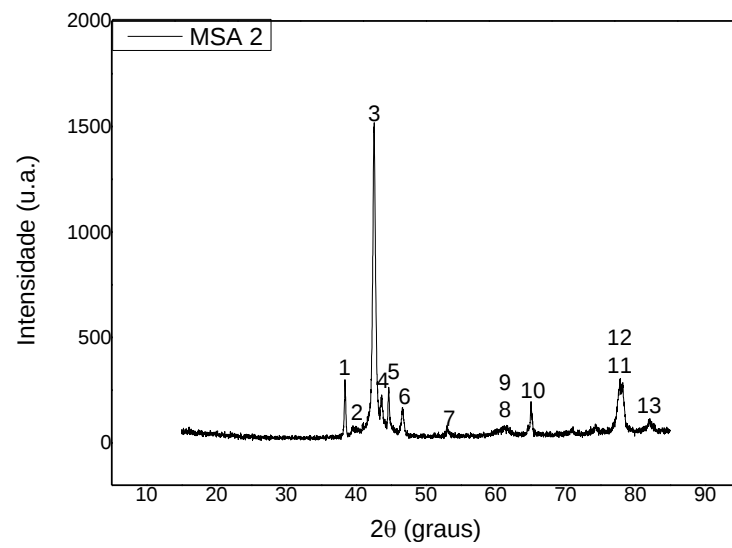
Fonte: A autora (2022).

As fases B19' foram identificadas através das cartas (JCPDS 27-0344, 2000) e (JCPDS 35-1281, 2000). As fases B2 foram identificadas através das cartas (JCPDS 18-0899, 2000) e (JCPDS 19-0850, 2000). E comparadas com os estudos de Otsuka (1971).

Os dados mostraram que apesar da amostra MSA 1 ter sofrido tratamento térmico com intuito de obter a fase martensita na faixa de temperatura de trabalho (temperatura ambiente), ainda há a presença da fase austenita na amostra, identificados pelos picos 3 e 4, porém a fase R não foi identificada, corroborando com os resultados do DSC (Figura 26d).

A Figura 41 apresenta os picos de DRX da amostra MSA 2. Na Tabela 17 são apresentados os ângulos dos picos, os espaçamentos interplanares, a relação entre a intensidade do pico e a intensidade inicial do gráfico, além de dados sobre a fase, o plano e a estrutura do material.

Figura 41 – Espectro de DRX da amostra MSA 2.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 17 – Resultados de DRX da amostra MSA 2.

Nº do pico	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Fase	Plano	Estrutura
1	38,42	2,3430	128,95	B19'	(1 1 0)	Monoclínica
2	39,56	2,2781	24,86	B19'	(0 0 2)	Monoclínica
3	42,58	2,1233	1000,00	B2	(1 1 0)	Cúbica
				Ni ₃ Ti	(1 0 1)	Hexagonal
4	43,64	2,0741	96,88	Ni ₃ Ti	(0 0 4)	Hexagonal
				B19'	(0 2 0)	Monoclínica
5	44,68	2,0282	112,85	B2	(2 2 0)	Cúbica
				B19'	(1 1 1)	Monoclínica
6	46,66	1,9467	76,37	Ni ₃ Ti	(1 0 2)	Hexagonal
7	53,06	1,7260	20,74	Ni ₃ Ti	(1 0 3)	Hexagonal
8	61,24	1,5136	21,89	B19'	(0 2 2)	Monoclínica
				B19'	(0 0 3)	Monoclínica
9	61,66	1,5043	18,33	Ni ₃ Ti	(1 0 4)	Hexagonal
10	65,08	1,4333	76,73	B19'	(2 0 0)	Monoclínica
11	77,78	1,2279	147,23	B2	(2 0 0)	Cúbica
12	78,12	1,2234	64,19	B19'	(0 0 4)	Monoclínica
13	82,00	1,1751	32,31	Ni ₃ Ti	(1 0 6)	Hexagonal

Fonte: A autora (2022).

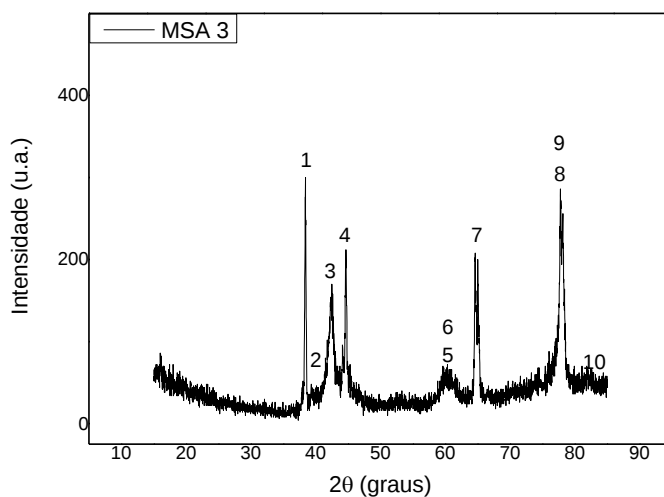
Para identificação dos picos foram usadas as mesmas cartas mencionadas para a amostra MSA 1 e a carta (JCPDS 04-0862, 2000) para identificar a fase Ni₃Ti, o *software* Match!3 identificou este precipitado com base nos artigos de Haglund (1993) e Laves (1939).

Diferente da amostra MSA 1, a amostra MSA 2 foi submetida a laminação, a fase austenita continuou presente e foi identificado o aparecimento da fase hexagonal Ni₃Ti, precipitado intermetálico estável característico da formação da fase martensita (JIANG, 2013).

A Figura 42 apresenta os picos de DRX da amostra MSA 3. Na Tabela 18 são apresentados os ângulos dos picos, os espaçamentos interplanares, a relação

entre a intensidade do pico e a intensidade inicial do gráfico, além de dados sobre a fase, o plano e a estrutura do material.

Figura 42 – Espectro de DRX da amostra MSA 3.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 18 – Resultados de DRX da amostra MSA 3.

N° pico	do	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Fase	Plano	Estrutura
1		38,42	2,3430	1000,00	B19'	(1 1 0)	Monoclínica
2		39,36	2,2892	64,93	B19'	(0 0 2)	Monoclínica
3		42,44	2,1300	480,24	B2	(1 1 0)	Cúbica
					Ni ₃ Ti	(1 0 1)	Hexagonal
4		44,66	2,0291	673,16	B2	(2 2 0)	Cúbica
					B19'	(1 1 1)	Monoclínica
5		59,96	1,5428	116,92	B19'	(1 2 1)	Monoclínica
6		61,74	1,5025	58,12	Ni ₃ Ti	(1 0 4)	Hexagonal
7		65,06	1,4337	497,40	B19'	(2 0 0)	Monoclínica
8		77,80	1,2277	948,91	B2	(2 0 0)	Cúbica
9		78,14	1,2232	588,91	B19'	(0 0 4)	Monoclínica
10		82,58	1,1683	68,44	Ni ₃ Ti	(1 0 6)	Hexagonal

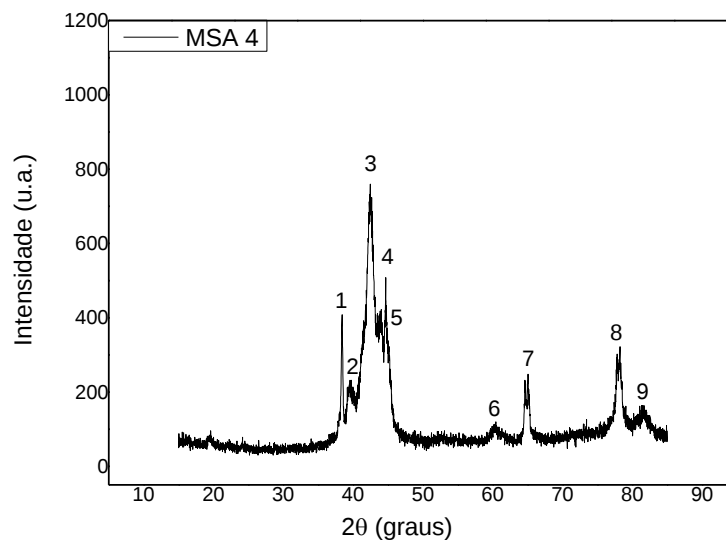
Fonte: A autora (2022).

Para identificação dos picos foram usadas as mesmas cartas mencionadas para as amostras MSA 1 e MSA 2, o *software* Match!3 identificou as fases NiTi com base nos artigos de Haglund (1993) e Sitepu (2009).

Nos resultados da amostra MSA 3 é verificado a mudança do pico de maior intensidade para (1 1 0), cuja fase é exclusivamente B19' monoclínica, o que sinaliza a presença da martensita induzida por tensão (MIT) ocasionada pelas tensões compressivas e cisalhantes ocorridas no material devido ao processo de laminação a frio, já comentado na seção anterior. A movimentação da estrutura iniciou nos planos de hábito orientados pela fase B2 (1 1 0) na amostra MSA 1, na amostra MSA 2 o fio pós-laminado formou a fase Ni₃Ti, intermetálico martensítico estável formado em ligas de base Ni-Ti (JIANG, 2013). A quantidade de picos do precipitado Ni₃Ti diminuiu com o aumento da formação da martensita orientada.

A Figura 43 apresenta os picos de DRX da amostra MSA 4. Na Tabela 19 são apresentados os ângulos dos picos, os espaçamentos interplanares, a relação entre a intensidade do pico e a intensidade inicial do gráfico, além de dados sobre a fase, o plano e a estrutura do material.

Figura 43 – Espectro de DRX da amostra MSA 4.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 19 – Resultados de DRX da amostra MSA 4.

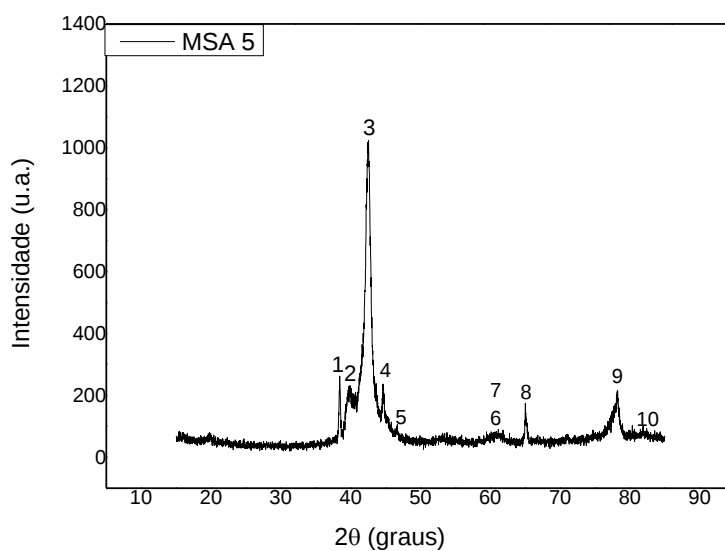
Nº do pico	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Fase	Plano	Estrutura
1	38,40	2,3442	254,08	B19'	(1 1 0)	Monoclínica
2	39,60	2,2759	210,87	B19'	(0 0 2)	Monoclínica
3	42,48	2,1280	1000,00	B2	(1 1 0)	Cúbica
4	43,84	2,0651	347,89	Ni ₃ Ti	(0 0 4)	Hexagonal
				B19'	(0 2 0)	Monoclínica
5	44,66	2,0291	167,91	B2	(2 2 0)	Cúbica
				B19'	(1 1 1)	Monoclínica
6	60,28	1,5354	36,83	B19'	(0 2 2)	Monoclínica
				B19'	(0 0 3)	Monoclínica
7	64,92	1,4364	169,78	B19'	(2 0 0)	Monoclínica
8	78,08	1,2240	256,00	B19'	(0 0 4)	Monoclínica
9	81,62	1,1792	58,93	Ni ₃ Ti	(1 0 6)	Hexagonal

Fonte: (Autora, 2022).

Os resultados da amostra MSA 4 apresentam os planos de escorregamento B2 (1 1 0) com maior intensidade, mesmos planos das amostras MSA 1 e MSA 2. Uma explicação possível seria a recuperação elástica parcial do fio no sentido de um plano de menor energia atômica após um certo nível de deformação.

A Figura 44 apresenta os picos de DRX da amostra MSA 5. Na Tabela 20 são apresentados os ângulos dos picos, os espaçamentos interplanares, a relação entre a intensidade do pico e a intensidade inicial do gráfico, além de dados sobre a fase, o plano e a estrutura do material.

Figura 44 – Espectro de DRX da amostra MSA 5.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 20 – Resultados de DRX da amostra MSA 5.

N° pico	do	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Fase	Plano	Estrutura
1		38,44	2,3419	116,71	B19'	(1 1 0)	Monoclínica
2		39,84	2,2628	161,37	B19'	(0 0 2)	Monoclínica
3		42,50	2,1271	1000,00	B2	(1 1 0)	Cúbica
4		44,68	2,0282	115,57	B2	(2 2 0)	Cúbica
					B19'	(1 1 1)	Monoclínica
5		46,58	1,9498	23,64	Ni ₃ Ti	(1 0 2)	Hexagonal
6		60,24	1,5363	14,73	B19'	(0 2 2)	Monoclínica
					B19'	(0 0 3)	Monoclínica
7		61,12	1,5163	17,15	Ni ₃ Ti	(1 0 4)	Hexagonal
8		65,10	1,4329	65,32	B19'	(0 0 3)	Monoclínica
9		78,16	1,2229	126,69	B19'	(0 0 4)	Monoclínica
10		81,88	1,1765	17,34	Ni ₃ Ti	(1 0 6)	Hexagonal

Fonte: A autora (2022).

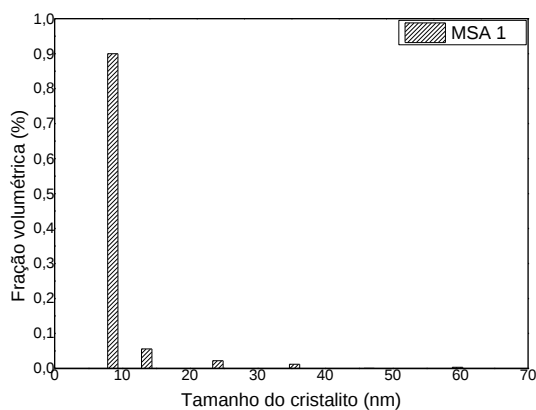
Conforme ocorreu nas amostras MSA 2, 3 e 4, os resultados de DRX do fio MSA identificaram a fase Ni_3Ti . A laminação não resultou na formação total da martensita, porém é notado o alinhamento dos planos de hábito da fase cúbica B2 (1 1 0) e (2 2 0) a partir da amostra MSA 4.

Baseado na tabela 2 da seção 2.4.2, identificou-se nas amostras apresentadas nesta seção a nucleação do tipo I no plano (0 1 1), causada pelo cisalhamento invariante de rede e a nucleação composta no plano (0 0 1), identificada como nucleação de deformação resultante das interações elásticas durante a transformação martensítica. Jiang (2013) identificou a nucleação do tipo II em ligas de Ni-Ti severamente plastificadas e posteriormente recozidas e nucleação composta no plano (0 0 1) nas ligas recristalizadas.

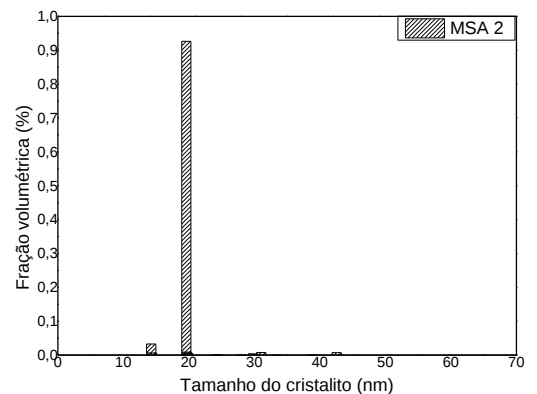
- Tamanho do cristalito

A Figura 45 (a-e) apresenta o tamanho do cristalito das amostras de MSA 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

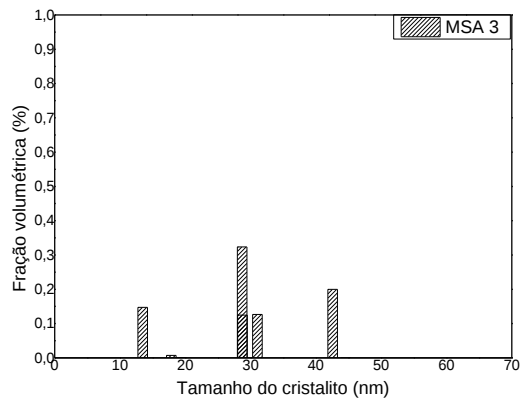
Figura 45 – Tamanho do cristalito do fio MSA.



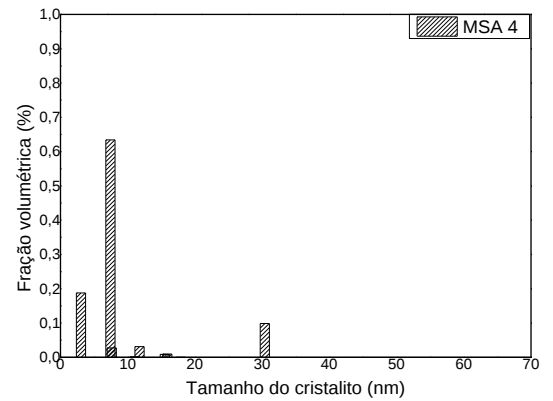
(a)



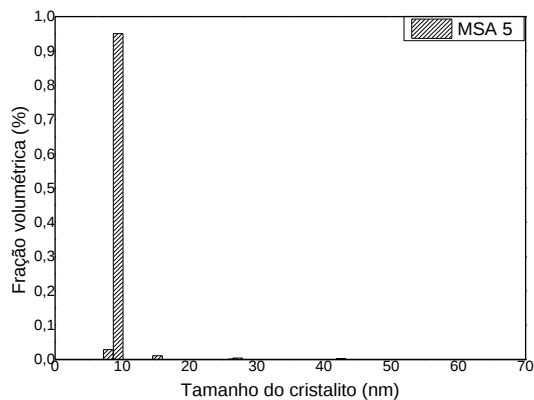
(b)



(c)



(d)



(e)

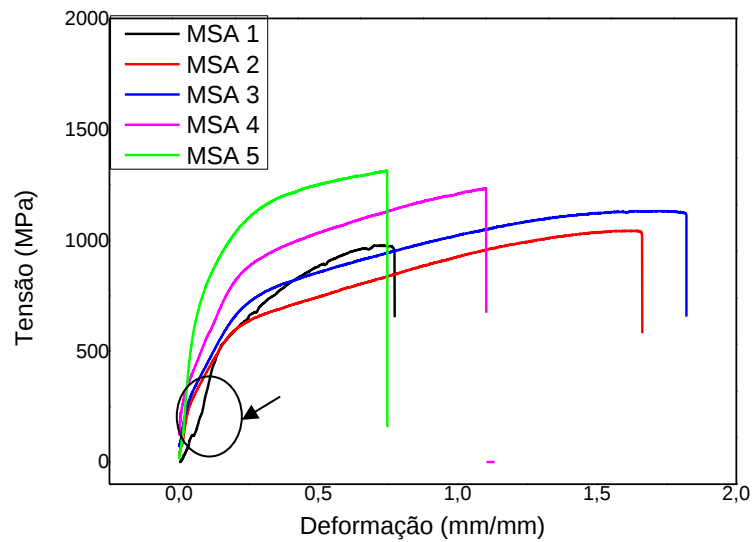
Fonte: A autora (2022).

Nos gráficos das Figuras 45a e 45b é observado o aumento do tamanho dos cristalitos de 10nm para 20nm, na Figura 45c observa-se cristalitos entre 10-45nm, mostrando indícios que a estrutura dos cristalitos está sofrendo mudança de formato provenientes do processo de laminação, a partir da Figura 45d grande parte dos cristalitos retornam ao tamanho inicial observado na Figura 45a, por fim, na Figura 45e há uma maior quantidade de cristalitos com tamanho na faixa de 10nm. Os valores são coerentes com os encontrados por Peterlechner (2011).

4.1.4 Ensaio de tração do fio MSA.

A Figura 46 apresentam os gráficos tensão-deformação dos corpos de prova de MSA. A Tabela 21 apresenta as propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração das amostras do fio MSA.

Figura 46 – Tensão (MPa) x Deformação (mm/mm) de MSA.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 21 – Propriedades mecânicas dos corpos de prova MSA.

Parâmetros	MSA 1	MSA 2	MSA 3	MSA 4	MSA 5
Espessura (mm)	1,55	1,50	1,46	1,38	1,34
Comprimento inicial do fio (mm)	32,00	32,00	32,00	32,00	32,00
Força de ruptura (kN)	1,79	1,80	1,86	1,85	1,85
Tensão de escoamento (MPa)	976,00	1042,00	1071,00	1234,00	1313,00
Tensão de ruptura (MPa)	949,60	1021,30	1050,10	1233,90	1313,50
Comprimento final (mm)	24,64	53,15	58,26	35,24	23,88
Deformação real (mm/mm)	0,77	1,66	1,82	1,10	0,75
Deformação (%)	2,40	5,18	5,69	3,43	2,34

Fonte: A autora (2022).

A amostra MSA 1 apresentou um baixo nível de deformação (2,40%), este resultado pode indicar um percentual elevado da fase austenita, ou o desbloqueio da fase romboédrica retida, hipótese levantada por Olbricht (2011), em seus estudos com ligas de Ni-Ti ricas em níquel, através de um comportamento semelhante ao destacado na Figura 46 (seta).

Os resultados mostraram a deformação aumentando e chegando ao máximo para o corpo de prova da amostra MSA 3 (5,69%). Esta amostra apresentou reorientação da martensita nos resultados de difração de raios-X e maior temperatura das fases finais austenítica (A_F) e martensítica (M_F) nos resultados de calorimetria. Uma explicação possível seria a recuperação elástica parcial do fio no sentido de um plano de menor energia atômica após um certo nível de deformação (FUNAKUBO, 1987) (OTSUKA, 1998).

Nas amostras MSA 4 e MSA 5 a deformação é reduzida para 3,43 e 2,34%, valor semelhante a deformação inicial de 2,40%. A formação do precipitado Ni_3Ti também influencia neste comportamento, visto que o níquel é um elemento de maior dureza. Lin e Wu (1994) analisaram o aumento da tensão de fratura sob ensaio de tração e mostraram que o alongamento diminui com o aumento da redução da espessura e relacionou estes resultados ao efeito de fortalecimento de estruturas e defeitos causados pelo aumento da densidade de discordância na martensita deformada.

As forças máximas obtidas na ruptura do material foram basicamente constantes, houve um leve aumento na deformação do corpo de prova da amostra MSA 3. As tensões de escoamento e ruptura aumentaram diretamente com o percentual de redução do fio, todas as amostras apresentaram valores bem próximos para estes dois parâmetros, mostrando que a quantidade de defeitos na rede cristalina inicialmente eram bastante alta. A curva tensão-deformação teórica mostra uma diminuição de tensão entre o escoamento e a ruptura, porém nas curvas reais de engenharia há um aumento, portanto é coerente este aumento mesmo em pequenas quantidades (CALLISTER, 2018) (LIN e WU, 1994).

A deformação plástica gera na estrutura cristalina do material uma alta densidade de defeitos de cristal, tais como discordâncias, falhas de empilhamento e maclas. Nos corpos de prova MSA laminados, a deformação inicial na fase austenita causa a martensita induzida por tensão (MIT). Em seguida, a martensita é reorientada (LIANG, 2022) (TREPPMAN, 1997). Por fim, a alta densidade de discordâncias geradas neste processo causa o rompimento do material (LIN, 1991) (ZHANG, 2020).

4.1.5 Ensaio de microdureza do fio MSA

A Tabela 22 apresenta os resultados das impressões, da dureza média e do desvio padrão para a microdureza das amostras mencionadas. A Figura 47 apresenta o gráfico do ensaio de microdureza Vickers para os corpos de prova do fio MSA.

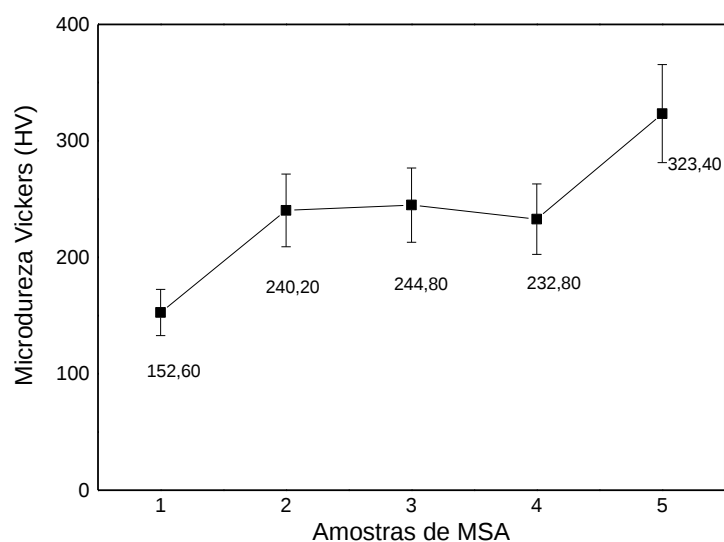
Tabela 22 – Microdureza Vickers das amostras MSA.

Corpo de prova	MSA 1	MSA 2	MSA 3	MSA 4	MSA 5
Indentação 1 (HV)	159,00	234,00	264,00	210,00	321,00
Indentação 2 (HV)	148,00	230,00	231,00	218,00	312,00
Indentação 3 (HV)	153,00	227,00	241,00	220,00	315,00
Indentação 4 (HV)	159,00	232,00	234,00	214,00	323,00
Indentação 5 (HV)	143,00	238,00	237,00	230,00	314,00
Indentação 6 (HV)	175,00	240,00	240,00	247,00	347,00
Indentação 7 (HV)	119,00	252,00	242,00	236,00	335,00
Indentação 8 (HV)	171,00	243,00	251,00	243,00	326,00
Indentação 9 (HV)	148,00	261,00	253,00	252,00	315,00
Indentação 10 (HV)	151,00	245,00	255,00	258,00	326,00
Dureza média (HV)	152,60	240,20	244,80	232,80	323,40

Desvio	14,79	9,96	9,96	16,07	10,35
padrão (%)					

Fonte: A autora (2022).

Figura 47 – Ensaio de microdureza Vickers dos corpos de prova MSA.



Fonte: A autora (2022).

Nos resultados apresentados foi visto que a dureza aumentou com o aumento do percentual de redução do fio MSA, isto ocorreu devido ao processo de laminação das amostras na temperatura ambiente que deformou e encruou o fio.

A amostra MSA 1 apresentou baixa dureza (152,60HV±14,79) devido a amostra está tratada termicamente apresentando temperaturas de $M_{50\%}=24,8^{\circ}\text{C}$ o que implica que durante o experimento o material continha um grande percentual da fase martensítica transformada e ainda não tinha sofrido nenhuma conformação plástica. As demais amostras sofreram altas tensões compressivas e cisalhantes que achataram seus grãos. O que justifica o grande aumento de dureza de MSA 1 para MSA 2 (240,20HV±9,96).

Na amostra MSA 3 (244,80HV±9,96) há um leve aumento na dureza do material, porém na amostra MSA 4 (232,80HV±16,07) há um decréscimo na dureza.

Como visto nos resultados de DRX, na amostra MSA 4 a formação do precipitado Ni_3Ti é menor, sendo o níquel o elemento de maior dureza da liga, nos resultados de tração a deformação da amostra MSA 4. O processo de reorientação e/ou acomodação das variantes martensíticas verificados por Lin (1991) e Zhang (2020) é outra explicação plausível. A amostra MSA 5 apresentou uma alta dureza, o que dá indícios de que nesta redução o material está completamente encruado.

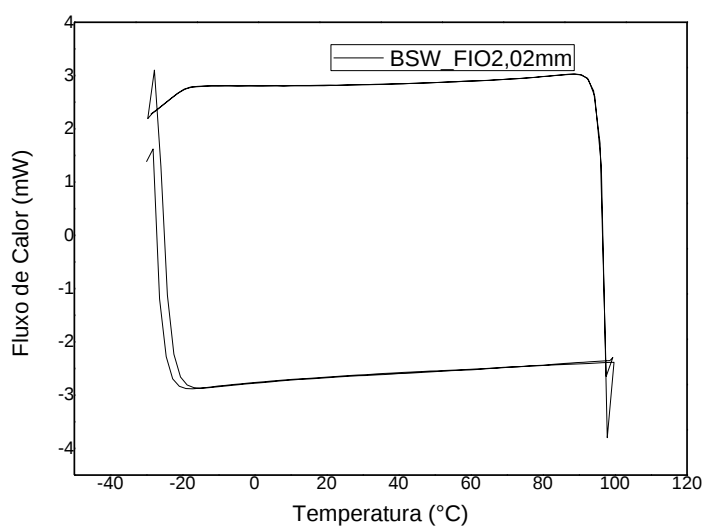
4.2 RESULTADOS DO FIO BCW

Esta seção apresenta os resultados dos experimentos realizados no fio BCW.

4.2.1 Tratamentos térmicos do fio BCW

Conforme seção 3.1, a condição térmica do fio tipo BCW (Figura 48), como recebido, foi trabalhado a frio, sem nenhum tratamento térmico posterior, por esse motivo seu resultado não apresentou picos no resfriamento e no aquecimento.

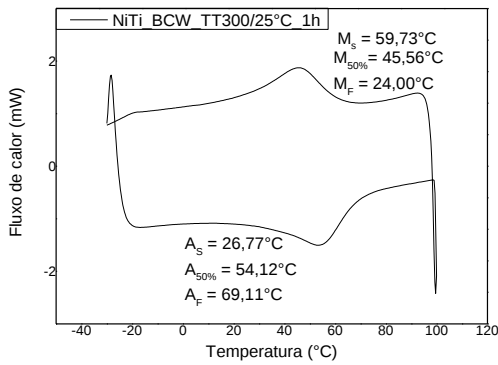
Figura 48 – Curvas de calorimetria do fio BCW como fabricado.



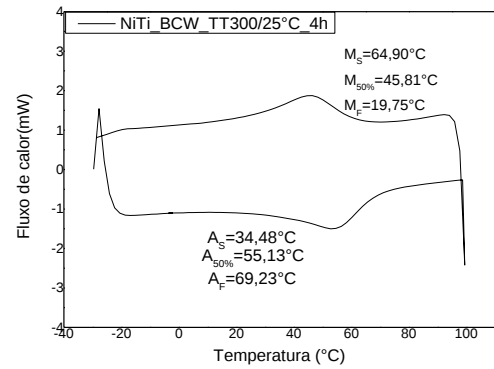
Fonte: A autora (2022).

As Figuras 49 (a-e) apresentam as condições dos tratamentos térmicos listado na tabela 7 da seção 3.2.1. A Tabela 23 as temperaturas de transformação martensítica, suas amplitudes de aquecimento e resfriamento, e as histereses das amostras do fio BCW.

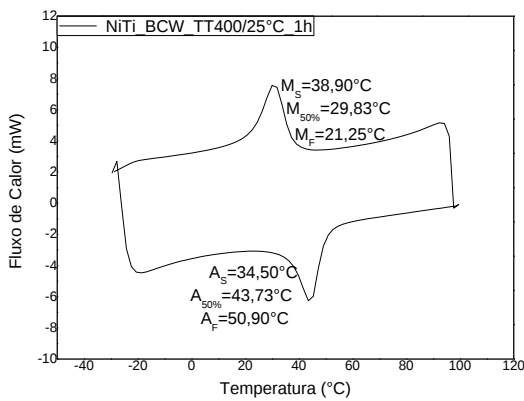
Figura 49 – Curvas de calorimetria do fio BCW, condições térmicas diversas.



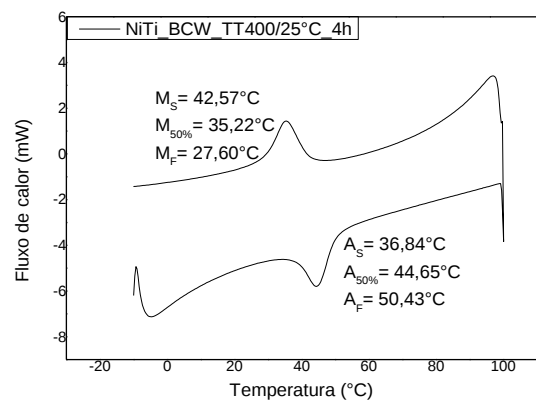
(a)



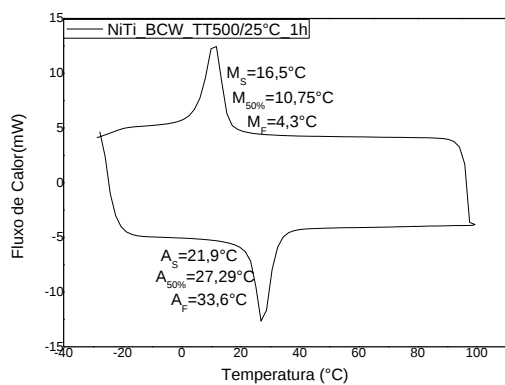
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: A autora (2022).

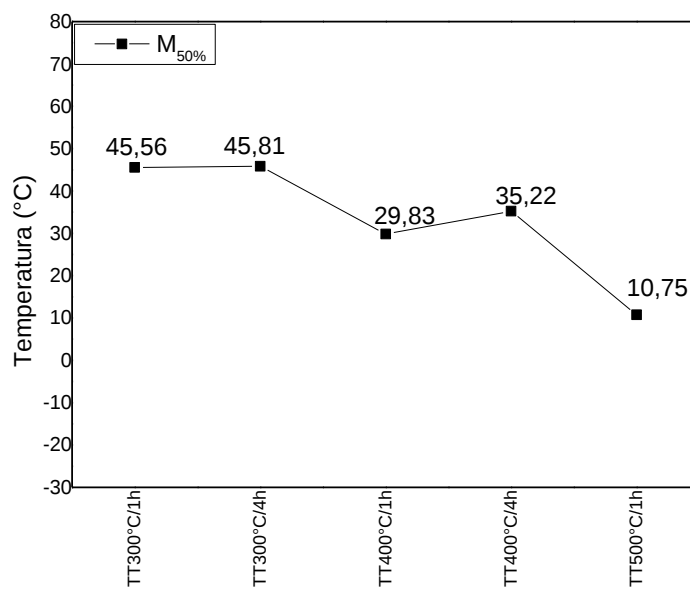
Tabela 23 – Condições de tratamentos térmicos e temperaturas de transformação martensítica dos fios BCW.

Amostra	Temperaturas de Transformação Martensítica (°C)								
	A _S	A _{50%}	A _F	e _H	M _S	M _{50%}	M _F	e _C	H _T
C/ fabricad o	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TT300/25 °C_1h	26,77	54,12	69,11	42,34	59,73	45,56	24,00	- 35,73	8,56
TT300/25 °C_4h	34,48	55,13	69,23	34,75	64,90	45,81	19,75	- 45,15	9,32
TT400/25 °C_1h	34,50	43,73	50,90	16,40	38,90	29,83	21,25	- 17,65	13,90
TT400/25 °C_4h	36,84	44,65	50,43	13,60	42,57	35,22	22,60	- 19,97	9,43
TT500/25 °C_1h	21,90	27,29	33,60	11,70	16,50	10,75	4,30	- 12,20	16,54

Fonte: A autora (2022).

Nas curvas apresentadas é notado que as temperaturas finais de transformação da fase martensita (M_F) são bem próximas 24,00, 19,75, 21,25 e 22,60 °C nos primeiros tratamentos térmicos Figuras 49 (a-d) e acima do 0°C. A partir da Figura 49e, com condição térmica onde as temperaturas são mais altas (TT500°C/1h), há uma diminuição drástica nas temperaturas de transformação, M_F está em tendência de queda para patamares abaixo do 0°C. A Figura 50 apresenta a variação dos picos da fase martensita nas condições térmicas apresentadas. É possível notar a diminuição da temperatura do pico de transformação da fase martensita ($M_{50\%}$) entre as condições de tratamentos térmicos TT300°C/1h, TT400°C/1h e TT500°C/1h. Nas condições TT300°C/4h e TT400°C/4h, $M_{50\%}$ aumenta com o aumento do tempo de tratamento térmico.

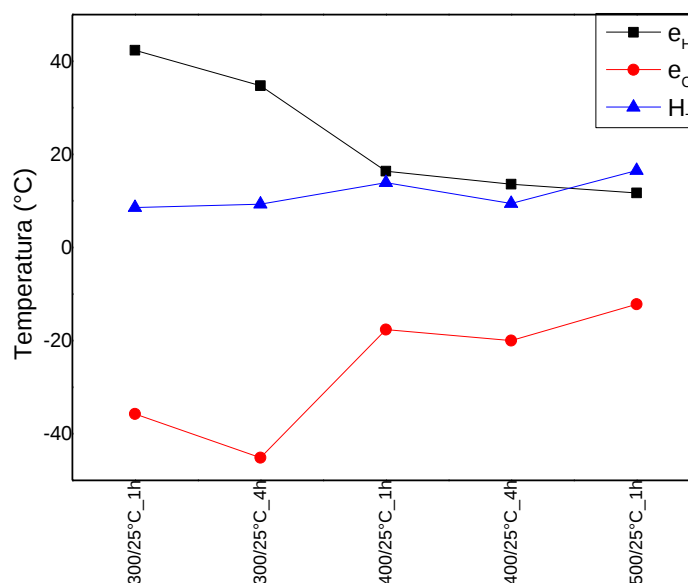
Figura 50 – Picos da fase martensita ($M_{50\%}$) para o fio tipo BCW. Condições térmicas diversas.



Fonte: A autora (2022).

Segundo Treppmann (1997), e a Figura 12 da seção 2.6 apresentada nos estudos dele, o fio BCW tratado termicamente na faixa de temperatura entre 400 e 600 °C apresenta o precipitado Ni_4Ti_3 , formador da fase R. Portanto, é provável que a fase metaestável romboédrica esteja bloqueada para os tratamentos térmicos TT400°C/1h, TT400°C/4h e TT500°C/1h, apresentados nas Figuras 49 (c-e), respectivamente. Bloqueio este causado pela alta densidade de discordâncias proveniente do trabalho a frio, sem tratamento térmico posterior, ao qual o fio foi submetido durante seu processo de fabricação (seção 3.1). A Figura 51 apresenta a variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio BCW.

Figura 51 – Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio BCW.



Fonte: A autora (2022).

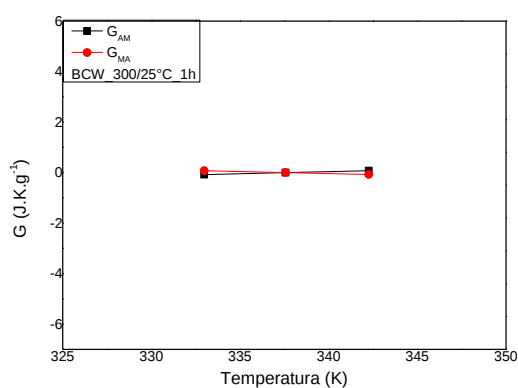
Os resultados acima mostram que a amplitude de aquecimento diminui, enquanto a amplitude de resfriamento aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Para os tratamentos térmicos de 4 horas há uma diminuição pouco acentuada na amplitude de resfriamento. A histerese é aproximadamente constante para as condições TT300/25°C_1h, TT300/25°C_4h e TT400/25°C_4h, nas demais há um aumento pouco acentuado, as histereses em geral são baixas ($H_T \sim 10^\circ\text{C}$), excelentes para aplicações que requerem altas velocidades de atuação. A Tabela 24 mostra as entalpias de transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação das amostras tratadas termicamente do fio BCW. A Figura 52 (a-e) apresenta gráficos com as variações das energias livre de Gibbs das fases austenita e martensita função da temperatura.

Tabela 24 – Entalpias das transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação das amostras tratadas termicamente do fio BCW, condições térmicas diversas.

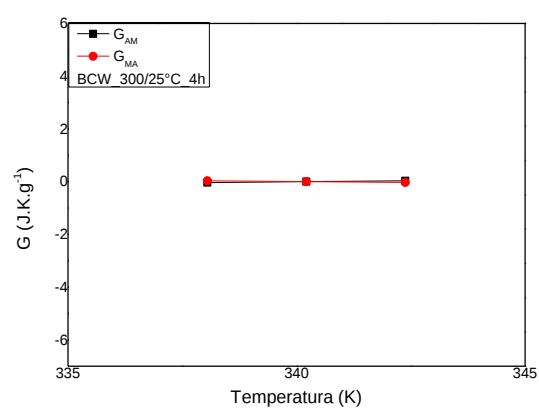
Amostra	Entalpias das transformações de fases (J/g)		Temperatura de super-resfriamento (K)	Energia de Nucleação (J.K.g ⁻¹)
	Entalpia da fase austenita	Entalpia da fase martensita	ΔT_s	ΔG^{PM}
TT300/25°C_1h	-3,59	1,94	4,69	0,15
TT300/25°C_4h	-2,67	2,59	2,16	0,07
TT400/25°C_1h	-4,30	4,74	6,00	0,35
TT400/25°C_4h	-2,83	3,00	3,93	0,14
TT500/25°C_1h	-4,76	5,79	8,55	0,62

Fonte: A autora (2022).

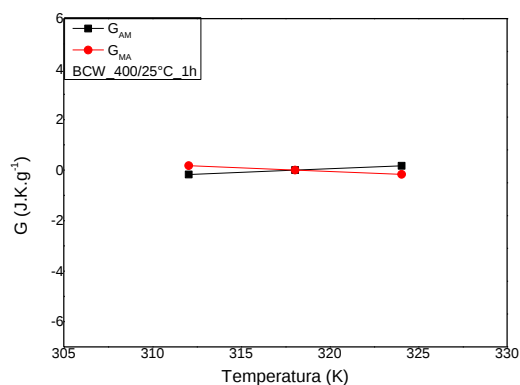
Figura 52 – Energia livre de Gibbs para o fio BCW tratado termicamente.



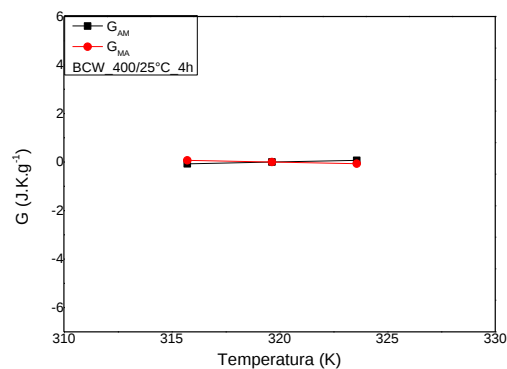
(a)



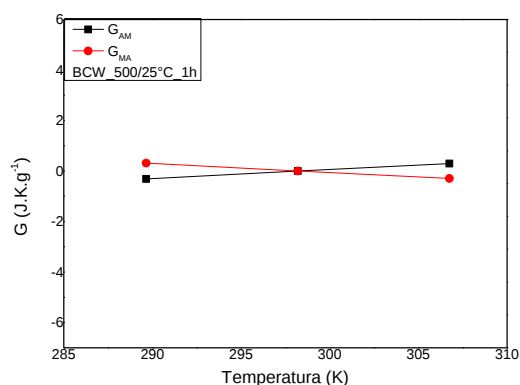
(b)



(c)



(d)



(e)

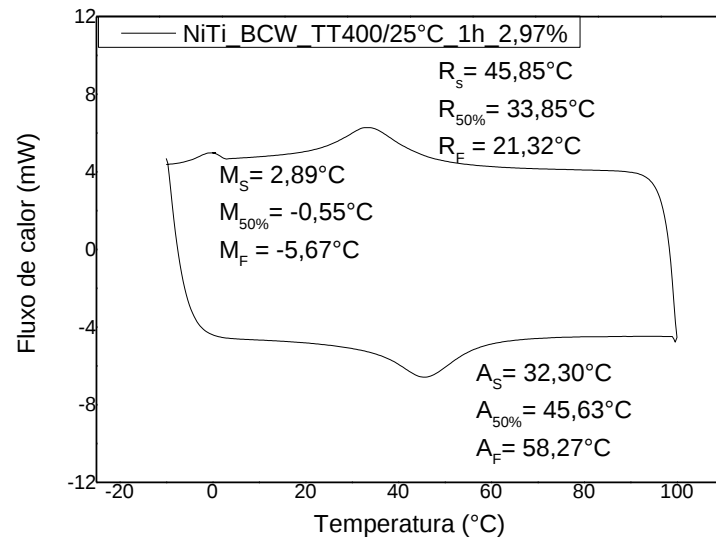
Fonte: A autora (2022).

4.2.2 Laminação do fio BCW

Esta seção apresenta os resultados de DSC obtidos para os fios BCW laminados. Conforme Tabela 5 da seção 3.2.2 foram selecionados para laminação amostras de dois tipos de tratamentos térmicos realizados no fio BCW.

A Figura 52c apresentou a curva de DSC para o fio BCW tratado termicamente a 400°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C, sem redução. A Figura 53 mostra a curva de DSC do fio laminado com redução de 2,97%. As Tabelas 25 e 26 apresentam as temperaturas críticas, suas amplitudes de aquecimento e resfriamento e a histerese.

Figura 53 – Curvas de calorimetria do fio BCW tratado termicamente à 400°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C. Redução de 2,97%.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 25 – Temperaturas críticas do fio BCW tratado termicamente à 400°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado.

Amostras	A_s (°C)	$A_{50\%}$ (°C)	A_F (°C)	e_H (°C)	M_s (°C)	$M_{50\%}$ (°C)	M_F (°C)	e_c (°C)	H_T (M) (°C)
BCW_TT400/ 25°C_1h	34,50	45,34	50,90	16,40	38,90	31,38	30,30	- 8,90	13,96
BCW_TT400/ 25°C_1h_2,9 7%	32,30	45,63	58,27	25,97	2,89	-0,55	-5,97	- 8,56	46,18

Fonte: A autora (2022).

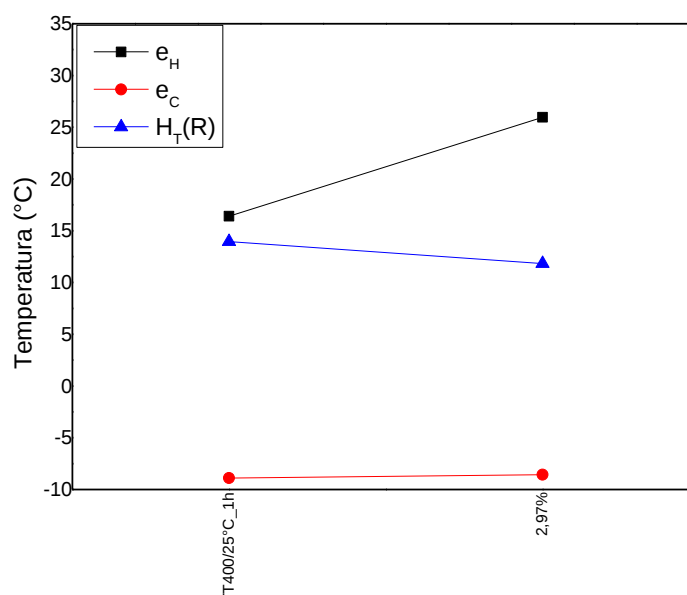
Tabela 26 – Temperaturas críticas da fase R do fio BCW tratado termicamente à 400°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado.

Amostras	R _s (°C)	R _{50%} (°C)	R _F (°C)	H _R (°C)
BCW_TT400/25°C_ 1h	-	-	-	-
BCW_TT400/25°C_ 1h_2,97%	45,58	33,85	21,32	11,78

Fonte: A autora (2022).

A Figura 54 apresenta o gráfico das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese dos resultados referentes as Tabelas 25 e 26. Para a amostra laminada a histerese referenciada foi entre as fases R e austenita.

Figura 54 – Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio BCW tratado termicamente à 400°C por 1h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado.



Fonte: (Autora, 2022).

A histerese pós laminação apresentou uma leve redução, a amplitude de resfriamento foi aproximadamente constante, enquanto a amplitude de aquecimento sofreu um aumento acentuado em relação aos demais parâmetros.

Os resultados demonstrados acima trazem características distintas do fio com e sem laminação, ao identificar o surgimento da fase R na amostra com redução de 2,97%. O trabalho a frio das amostras tratadas ligeiramente acima de M_d (Figura 11, seção 2.5) pode modificar as temperaturas de transformação e a natureza da transformação, induzindo a fase R (KHELFAOUI, 2000) (TREPPMANN, 1997). No experimento em questão, a força de laminação não foi suficiente para vencer o encruamento causado pelo alta densidade de discordâncias geradas pelo trabalho residual da laminação, impossibilitando a deformação. Junte-se a isso o fato da amostra apresentar maior volume que a amostra MSA, que obteve percentuais de reduções moderados quando laminada na fase R (CHOI, 2020) (RIGAMONTI, 2017).

A Tabela 27 apresenta as entalpias das transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação das amostras TT400/25°C_1h não laminada e laminada a uma redução de 2,97%.

Tabela 27 – Entalpias das transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação das amostras do fio BCW na condição térmica TT400/25°C_1h laminada e não laminada.

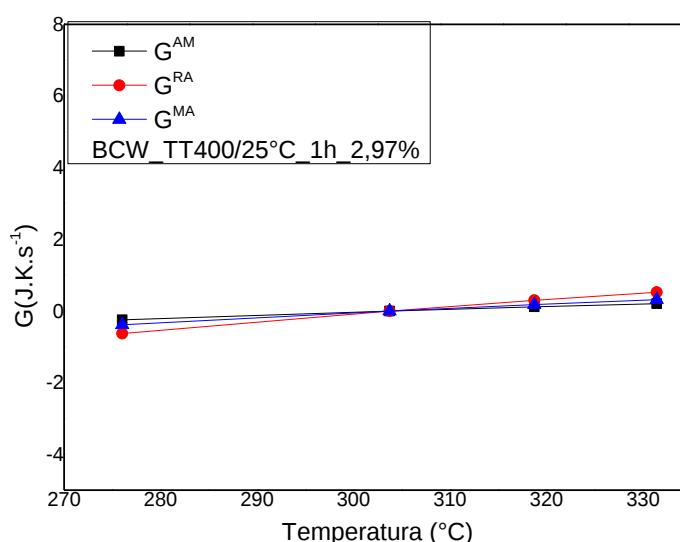
Amostra	Entalpias das transformações de fases (J/g)			Temperatura de Super-resfriamento (K)	Energia de Nucleação (J.K.g ⁻¹)
	Entalpia da fase austenita	Entalpia da fase R	Entalpia da fase martensita	ΔT_s	ΔG^{PM}
TT400/25°C_1h	-4,30	-	4,74	6,00	0,35

TT400/25°C_1h_2,97%	-3,59	2,68	0,23	27,69	0,44
---------------------	-------	------	------	-------	------

Fonte: A autora (2022).

Os resultados mostram uma variação de entalpia alto para a fase R e baixo para a fase martensita. A Figura 55 apresenta a energia livre de Gibbs da amostra TT400/25°C_1h_2,97%.

Figura 55 – Energia livre de Gibbs para o fio BCW condição térmica TT400/25°C_1h, laminado a uma redução de 2,97%.



Fonte: A autora (2022).

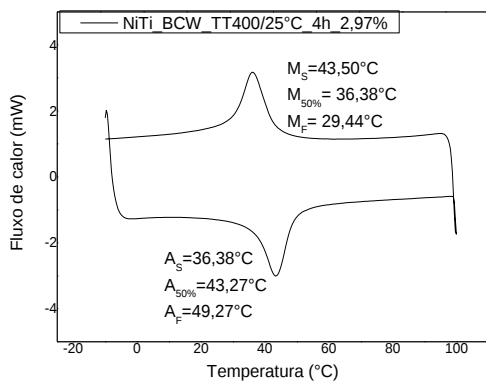
Observa-se que a fase R é a fase de maior influência na energia livre disponível necessária para a mudança de fase. Diferente do que ocorre para as amostras do fio MSA, onde a fase martensita sempre apresentou maior energia livre que a fase R.

A Figura 49d apresentou os resultados de calorimetria para o fio BCW tratado termicamente a 400°C por 4h, seguido de têmpera em água sem redução. A seguir, são apresentados os resultados da laminação do fio nesta condição térmica.

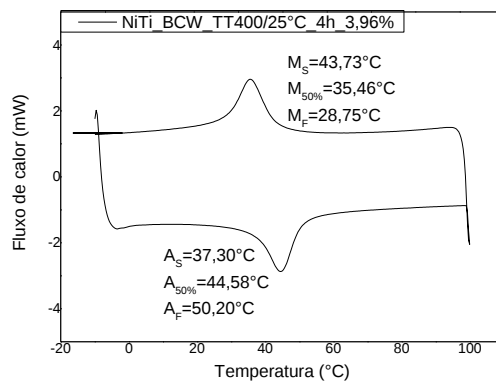
As Figuras 56 (a-h) apresentam os resultados de DSC para as reduções de laminação obtidas do mesmo fio, estas variaram de 2,97 a 23,76%. A Tabela 28

apresenta as temperaturas críticas, suas amplitudes de aquecimento e resfriamento e a histerese.

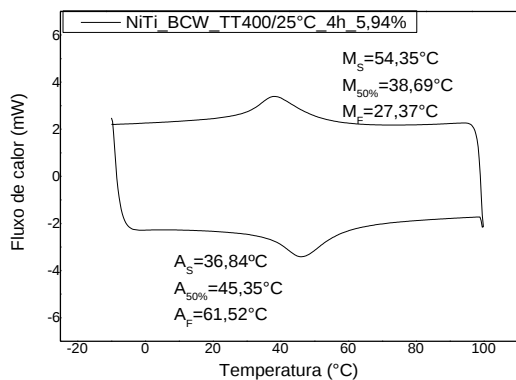
Figura 56 – Curvas de calorimetria do fio BCW condição térmica TT400/25°C_4h, laminado, reduções diversas.



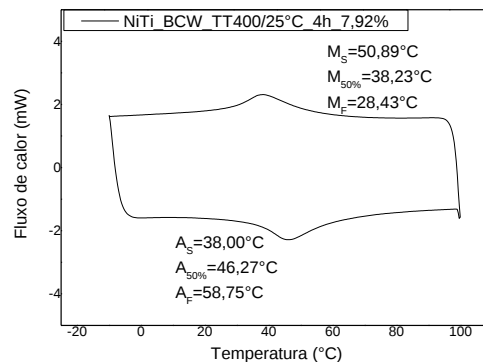
(a)



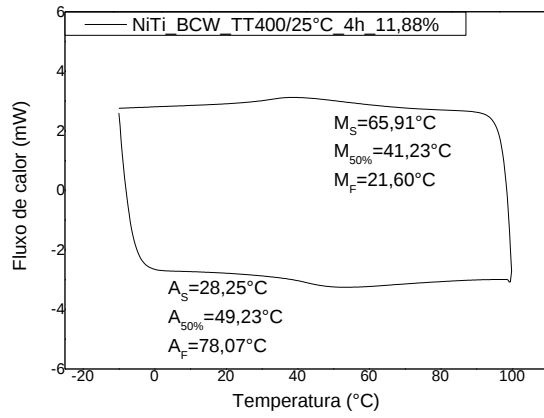
(b)



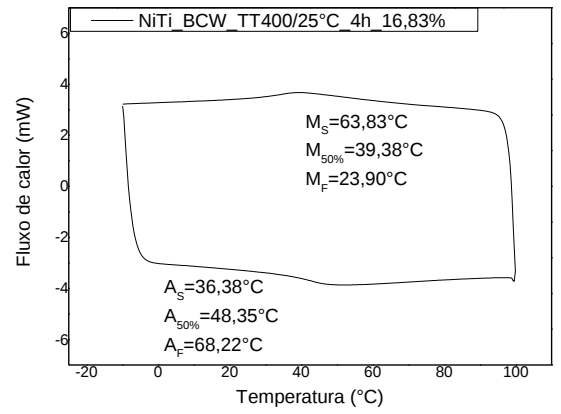
(c)



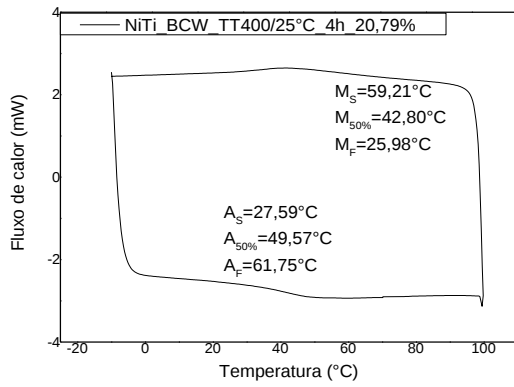
(d)



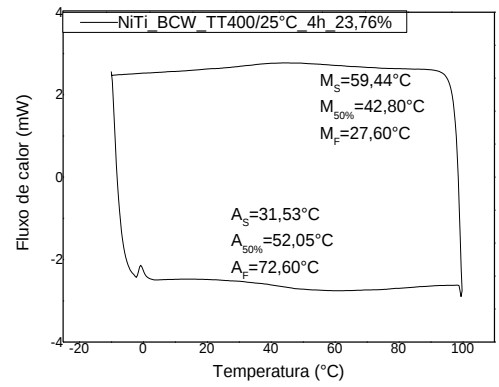
(e)



(f)



(g)



(h)

Fonte: A autora (2022).

Tabela 28 – Temperaturas críticas do fio BCW tratado termicamente à 400°C por 4h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado.

Amostra	Temperaturas críticas (°C)								
	A _s	A _{50%}	A _F	e _H	M _s	M _{50%}	M _F	e _c	H _T
BCW_TT40 0/25°C _4h	36,84	44,65	50,43	13,59	42,57	35,22	27,60	- 14,97	9,43
BCW_TT40 0/25°C _4h_2,97%	36,38	43,27	49,27	12,89	43,50	35,38	29,44	- 14,06	7,89
BCW_TT40 0/25°C _4h_3,96%	37,30	44,58	50,20	12,90	43,73	35,46	28,75	- 14,98	9,12
BCW_TT40 0/25°C _4h_5,94%	36,84	45,35	61,52	24,68	54,35	38,69	27,37	- 26,98	6,66
BCW_TT40 0/25°C _4h_7,92%	38,00	46,27	58,75	20,75	50,89	38,23	28,43	- 22,46	8,04
BCW_TT40 0/25°C _4h_11,88 %	28,25	49,23	78,07	29,64	65,91	41,23	21,36	- 44,55	8,00
BCW_TT40 0/25°C _4h_16,83 %	36,38	48,65	68,22	31,84	63,83	39,38	23,90	- 39,93	9,27

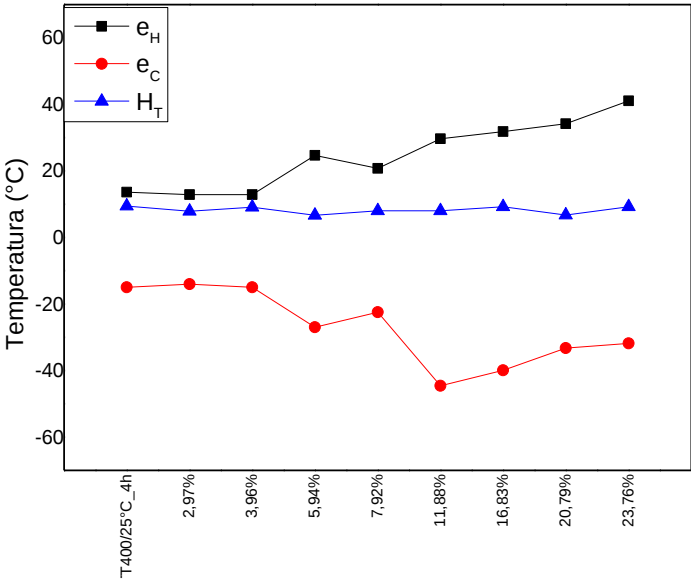
BCW_TT40	27,59	49,57	61,75	34,16	59,21	42,80	25,98	-	6,77
0/25°C								33,23	
_4h_20,79									
%									

BCW_TT40	31,53	52,05	72,60	41,07	59,44	42,80	27,60	-	9,25
0/25°C								31,84	
_4h_23,76									
%									

Fonte: A autora (2022).

A Figura 57 apresenta o gráfico das amplitudes de aquecimento e resfriamento e a histerese dos resultados referentes a Tabela 28.

Figura 57 – Variação das amplitudes de aquecimento e resfriamento, e a histerese para os tratamentos térmicos realizados no fio BCW tratado termicamente à 400°C por 4h, seguido de têmpera em água à 25°C, laminado.



Fonte: A autora (2022).

A Tabela 29 apresenta as entalpias das transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e energia de livre de Gibbs das amostras TT400/25°C_4h não laminada e laminada nas reduções de 2,97 a 23,76%.

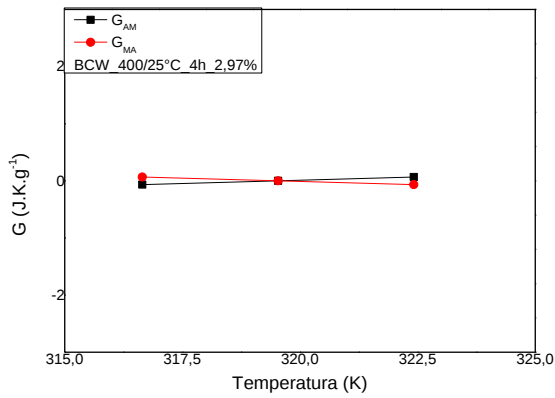
Tabela 29 – Entalpias das transformações de fases, temperaturas de super-resfriamento e energia de nucleação das amostras do fio BCW na condição térmica TT400/25°C_4h laminada nas reduções de 2,97 a 23,76% e não laminada.

Amostra	Entalpias das transformações de fases (J/g)		Temperatura de super-resfriamento (K)	Energia de Nucleação (J.K.g ⁻¹)
	Entalpia da fase austenita	Entalpia da fase martensita	ΔT_s	ΔG^{PM}
TT400/25°C_4h	-2,83	3,00	3,93	0,37
TT400/25°C_4h_2,97%	-3,55	3,75	2,87	0,21
TT400/25°C_4h_3,96%	-3,12	3,93	2,88	0,14
TT400/25°C_4h_5,94%	-3,38	3,66	3,58	0,15
TT400/25°C_4h_7,92%	-2,89	2,84	3,93	0,14
TT400/25°C_4h_11,88%	-1,36	1,53	6,08	0,11
TT400/25°C_4h_16,83%	-1,69	1,96	2,19	0,05
TT400/25°C_4h_20,79%	-1,22	1,93	1,27	0,03
TT400/25°C_4h_23,76%	-0,87	0,96	6,58	0,06

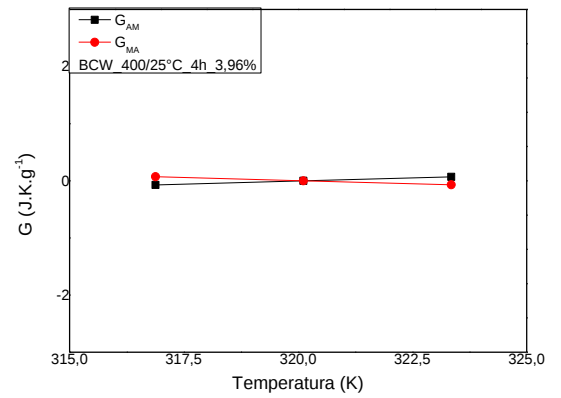
Fonte: A autora (2022).

Os resultados mostram uma variação de entalpia na fase martensita não linear, diferente da fase austenita que apresenta queda. A Figura 58 apresenta a energia de nucleação da amostra TT400/25°C_4h nas reduções de 2,97 a 23,76%.

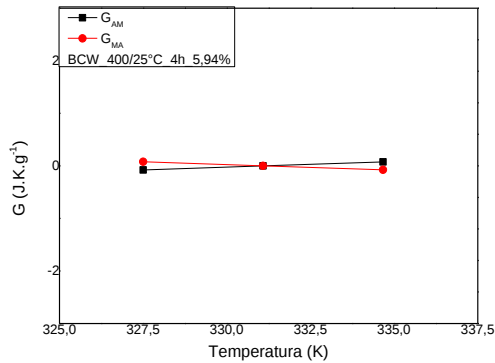
Figura 58 – Energia livre de Gibbs para o fio BCW condição térmica TT400/25°C_4h, laminado nas reduções de 2,97 a 23,76%.



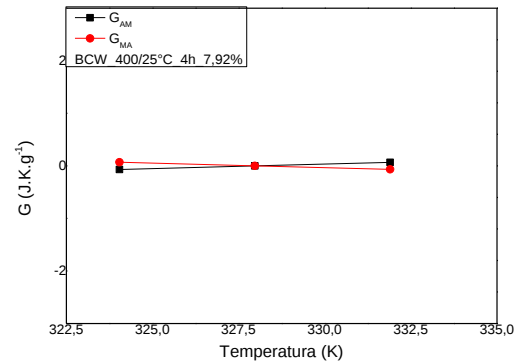
(a)



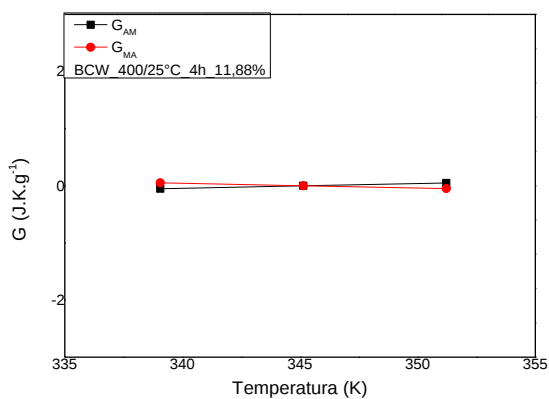
(b)



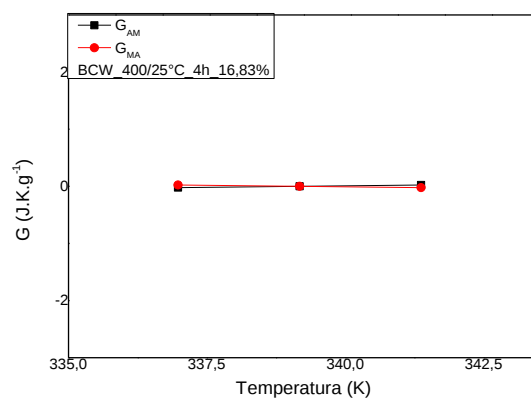
(c)



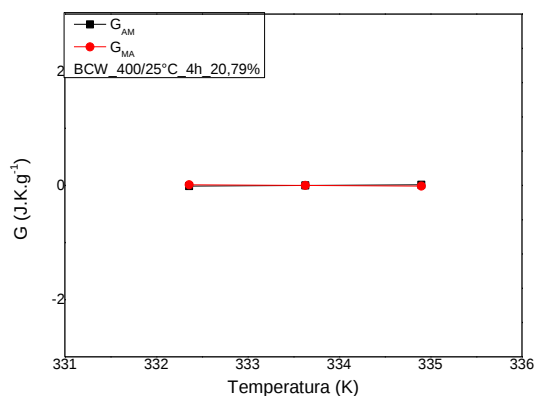
(d)



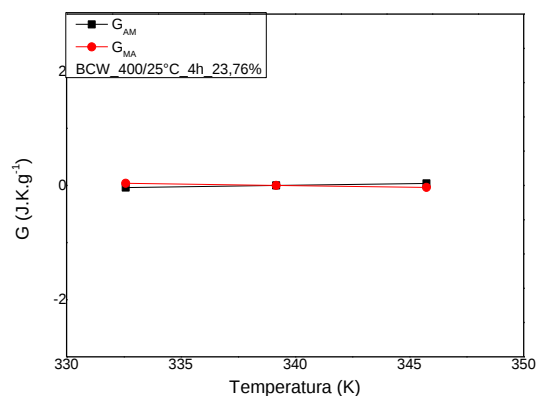
(e)



(f)



(g)



(h)

Fonte: A autora (2022).

Todas as reduções apresentaram baixa energia livre (Tabela 29). Nas reduções mais severas, Figuras 58 (f-g), a energia está próxima de zero.

Comparando os resultados dos dois fios do tipo BCW fica evidente o desempenho superior do fio de condição térmica tratamento térmico a 400°C por 4h, seguido de têmpera em água a 25°C. No aquecimento há um aumento da amplitude com a redução. A amplitude de resfriamento não demonstrou um comportamento linear. A histerese apresentou comportamento aproximadamente constante e abaixo dos 10°C, sendo interessante para o uso de aplicações onde se requer resposta rápida. Para maiores deformações, a fase martensita tende ao bloqueio. A energia termoelástica das amostras é baixa, tendendo a zero para reduções muito severas

(maiores que 16%). Altas quantidades de deformação gera alta densidade de discordâncias e, conseqüentemente, a perda do efeito memória de forma (LIANG, 2022) (KHELFAOUI, 2000) (TREPPMANN, 1997) (ZHANG, 2020).

Esta amostra apresentou uma grande capacidade de recuperação, tanto pela manutenção de baixas histereses térmicas entre passes, quanto pelo alto percentual de redução. Usando com base os trabalhos realizados por (LIANG, 2022) (KHELFAOUI, 2000) (TREPPMANN, 1997) (ZHANG, 2020). Há indícios de que esse comportamento foi devido à reorientação da martensita causada pela martensita induzida por tensão (MIT) seguida pela deformação plástica subsequente, classificada pelo Quadro 1 (seção 2.5) como deformação plástica na forma puramente martensítica.

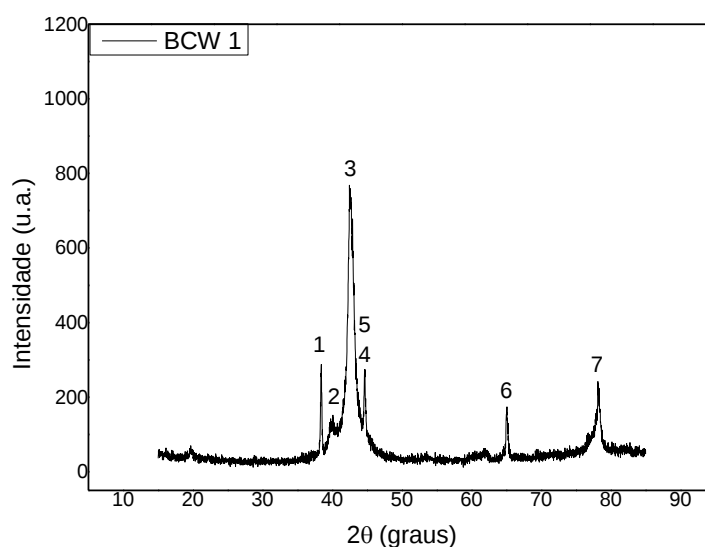
Além dos casos citados, a MIT pode ser formadas a partir de microestruturas já parcialmente transformadas, tais como a austenita não deformada e a martensita reorientada (LIANG, 2022) (KHELFAOUI, 2000) (TREPPMANN, 1997) (ZHANG, 2020).

4.2.3 Difração de raios-X do fio BCW.

A Tabela 6 da seção 3.2.4 apresentou as amostras escolhidas para estes experimentos.

A Figura 59 apresenta os picos de DRX da amostra BCW 1. Na Tabela 30 são apresentados os ângulos dos picos, os espaçamentos interplanares, a relação entre a intensidade do pico e a intensidade inicial do gráfico, além de dados sobre a fase, o plano e a estrutura do material.

Figura 59 – Espectro de DRX da amostra BCW 1.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 30 – Resultados de DRX da amostra BCW 1.

Nº pico	do	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Fase	Plano	Estrutura
1		38,42	2,3430	174,66	B19'	(1 1 0)	Monoclínica
2		39,94	2,2573	115,46	B19'	(0 0 2)	Monoclínica
3		42,64	2,1204	1000,00	B19'	(0 2 0)	Monoclínica
					B2	(1 1 0)	Cúbica
4		44,66	2,0291	191,68	B2	(2 2 0)	Cúbica
5		45,42	1,9969	49,85	B19'	(0 1 2)	Monoclínica
6		65,08	1,4333	109,40	B19'	(0 0 3)	Monoclínica
7		78,20	1,2224	195,05	B19'	(0 0 4)	Monoclínica

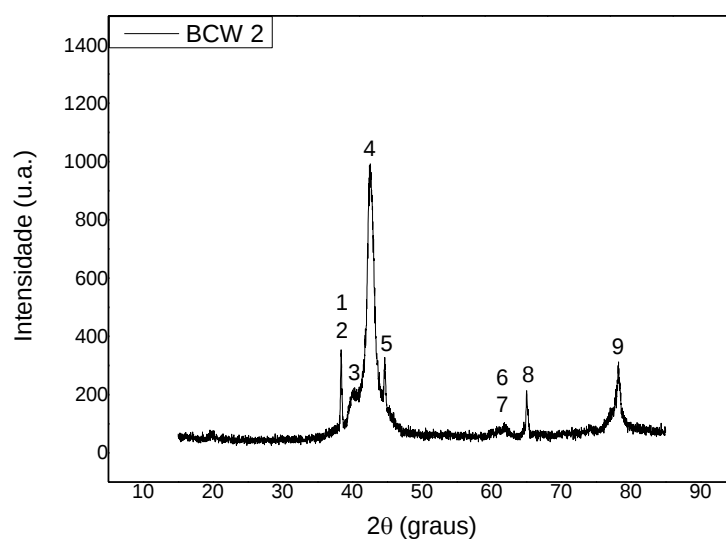
Fonte: A autora (2022).

As fases B19' foram identificadas através das cartas (JCPDS 27-0344, 2000) e (JCPDS 35-1281, 2000), e comparadas com os estudos de Otsuka (1971). As fases B2 foram identificadas através das cartas (JCPDS 18-0899, 2000) e (JCPDS 19-0850, 2000).

Os resultados mostram que o fio BCW 1 tratado termicamente a temperatura de 400°C por 4h, seguido de têmpera, tem a fase martensita parcialmente formada.

A Figura 60 apresenta os picos de DRX da amostra BCW 2. Na Tabela 31 são apresentados os ângulos dos picos, os espaçamentos interplanares, a relação entre a intensidade do pico e a intensidade inicial do gráfico, além de dados sobre a fase, o plano e a estrutura do material.

Figura 60 – Espectro de DRX da amostra BCW 2.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 31 – Resultados de DRX da amostra BCW 2.

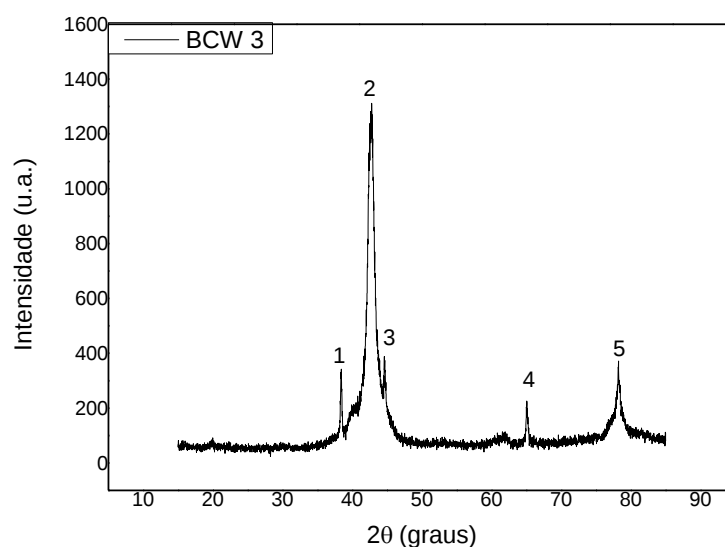
Nº do pico	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	Fase	Plano	Estrutura
1	37,56	2,3947	21,17	B19'	(1 0 1)	Monoclínica
2	38,42	2,3430	167,12	B19'	(1 1 0)	Monoclínica
3	40,26	2,2401	147,68	B19'	(1 $\bar{1}$ 1)	Monoclínica
4	42,60	2,1223	1000,00	B19'	(0 2 0)	Monoclínica
				B2	(1 1 0)	Cúbica
5	44,66	2,0291	166,54	B2	(2 2 0)	Cúbica
6	61,06	1,5176	14,20	B19'	(0 2 2)	Monoclínica
7	61,90	1,4990	20,75	B19'	(0 3 0)	Monoclínica
8	65,08	1,4333	87,47	B19'	(0 0 3)	Monoclínica
9	78,20	1,2224	183,85	B19'	(0 0 4)	Monoclínica

Fonte: A autora (2022).

Os resultados de DRX da amostra BCW 2 apresentou reorientação das variantes da martensita pós-laminação, diminuição do tamanho de cristalito devido ao achatamento delas causados na laminação a frio e o contínuo aparecimento da fase austenita B2 (FERREIRA, 2010).

A Figura 61 apresenta os picos de DRX da amostra BCW 3. Na Tabela 32 são apresentados os ângulos dos picos, os espaçamentos interplanares, a relação entre a intensidade do pico e a intensidade inicial do gráfico, além de dados sobre a fase, o plano e a estrutura do material.

Figura 61 – Espectro de DRX da amostra BCW 3.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 32 – Resultados de DRX da amostra BCW 3.

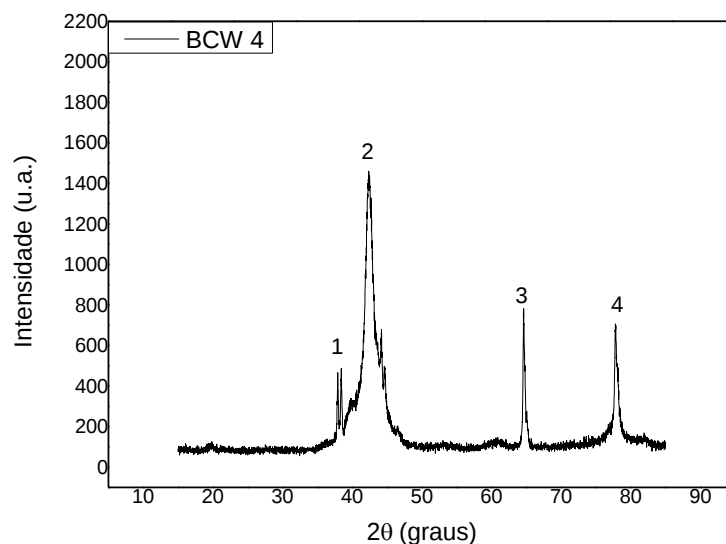
Nº do pico	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Fase	Plano	Estrutura
1	38,42	2,3430	108,00	B19'	(1 1 0)	Monoclínica
2	42,70	2,1176	1000,00	B19'	(0 0 2)	Monoclínica
				B2	(1 1 0)	Cúbica
3	44,60	2,0317	125,30	B2	(2 2 0)	Cúbica
4	65,08	1,4333	53,14	B19'	(0 0 3)	Monoclínica
5	78,22	1,2221	152,22	B19'	(0 0 4)	Monoclínica

Fonte: A autora (2022).

Os picos identificados da amostra BCW 3 mostram as fases B2 e B19'. Houve novamente reorientação das variantes da martensita e o tamanho dos cristalitos diminuíram (JIANG, 2013) (TREPPMANN, 1997).

A Figura 62 apresenta os picos de DRX da amostra BCW 4. Na Tabela 33 são apresentados os ângulos dos picos, os espaçamentos interplanares, a relação entre a intensidade do pico e a intensidade inicial do gráfico, além de dados sobre a fase, o plano e a estrutura do material.

Figura 62 – Espectro de DRX da amostra BCW 4.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 33 – Resultados de DRX da amostra BCW 4.

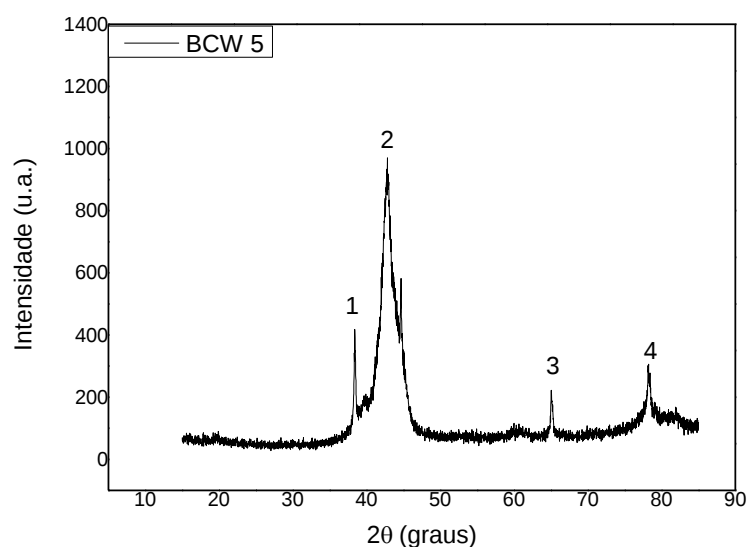
Nº pico	do	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Fase	Plano	Estrutura
1		38,22	2,3548	139,25	B19'	(0 0 2)	Monoclínica
2		42,44	2,1300	1000,00	B19'	(0 2 0)	Monoclínica
3		64,68	1,4412	236,37	B19'	(0 0 3)	Monoclínica
4		77,90	1,2264	281,15	B19'	(0 0 4)	Monoclínica

Fonte: A autora (2022).

Na amostra BCW 4 os picos identificados e as mudanças no plano de hábito dão indícios da reorientação da martensita e deformação plástica subsequente. Conforme o Quadro 1 da seção 2.5, estima-se que o fio foi deformado plasticamente na forma puramente martensítica (JIANG, 2013) (TREPPMANN, 1997).

A Figura 63 apresenta os picos de DRX da amostra BCW 5. Na Tabela 34 são apresentados os ângulos dos picos, os espaçamentos interplanares, a relação entre a intensidade do pico e a intensidade inicial do gráfico, além de dados sobre a fase, o plano e a estrutura do material.

Figura 63 – Espectro de DRX da amostra BCW 5.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 34 – Resultados de DRX da amostra BCW 5.

Nº do pico	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Fase	Plano	Estrutura
1	38,46	2,3407	163,79	B19'	(0 0 2)	Monoclínica
2	42,80	2,1129	1000,00	B19'	(0 2 0)	Monoclínica
3	65,10	1,4329	55,95	B19'	(0 0 3)	Monoclínica
4	78,26	1,2216	166,60	B19'	(0 0 4)	Monoclínica

Fonte: A autora (2022).

Os resultados de DRX dos fios MSA e BCW mostraram comportamentos diferentes, o primeiro identificou a fase hexagonal Ni_3Ti , precipitado estável da fase martensita e a laminação não resultou na formação total da martensita. Diferentemente, o segundo fio apresentou reorientação da martensita com deformação subsequente. Segundo Treppmann (1997), a precipitação da fase estável Ni_3Ti usualmente não é observada nas formas puramente martensítica e austenítica após tratamentos de recozimento, pois esta é uma fase ocorrida em tratamentos térmicos em altas temperaturas, o que explica o não aparecimento deste precipitado nos resultados do fio BCW.

Para a amostra BCW 5 (Figura 63 e Tabela 34) os grãos têm as mesmas direções, comportamento característico de anisotropia devido as altas tensões compressivas e cisalhantes sofridas pelo material na laminação a frio (DIETER, 1981) (FERREIRA, 2010). Zhang (2020) submeteu ligas superelásticas à base de Ni-Ti à laminação a frio severa e observou que a reorientação da martensita induzida por tensão (fase B19') domina a reação, assim como ocorreu com os fios BCW 4 e BCW 5 (LIANG, 2022).

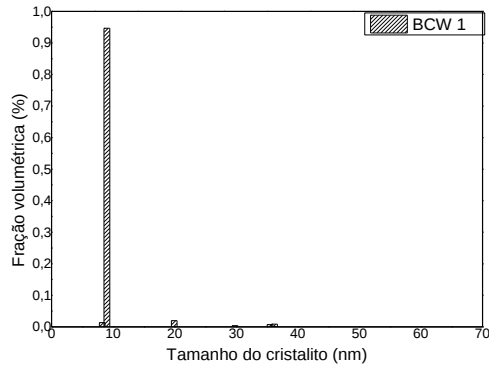
A laminação a frio tende a alongar os grãos na direção da deformação, gerando anisotropia das propriedades mecânicas, visto que o encruamento é significativamente maior na direção da deformação (FERREIRA, 2010) (GROOVE, 2014).

Baseado na tabela 2 da seção 2.4.2 e semelhantemente aos resultados de MSA, identificou-se nas amostras apresentadas nesta seção a nucleação do tipo I no plano $(0\ 1\ 1)$, causada pelo cisalhamento invariante de rede. A nucleação composta no plano $(0\ 0\ 1)$, identificada como nucleação de deformação resultante das interações elásticas durante a transformação martensítica, é dominante nos resultados de BCW 4 e BCW 5. Jiang (2013) identificou a nucleação do tipo II em ligas de Ni-Ti severamente plastificadas e posteriormente recozidas e nucleadas composta no plano $(0\ 0\ 1)$ nas ligas recristalizadas.

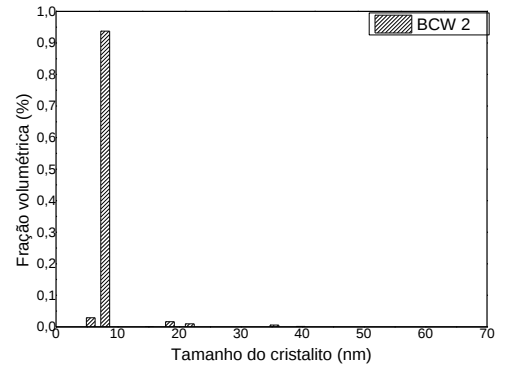
- Tamanho do cristalito

A Figura 64 (a-e) apresenta o tamanho do cristalito das amostras de BCW 1, 2, 3, 4 e 5 submetidas a difração de raios X.

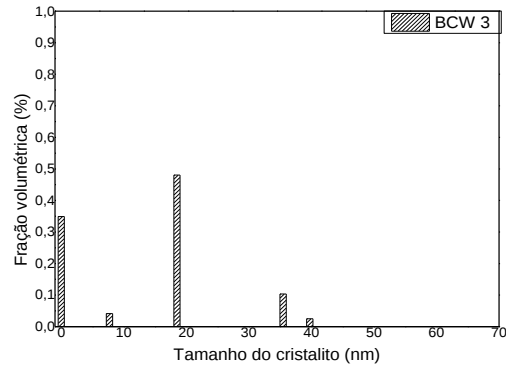
Figura 64 – Tamanho do cristalito do fio BCW.



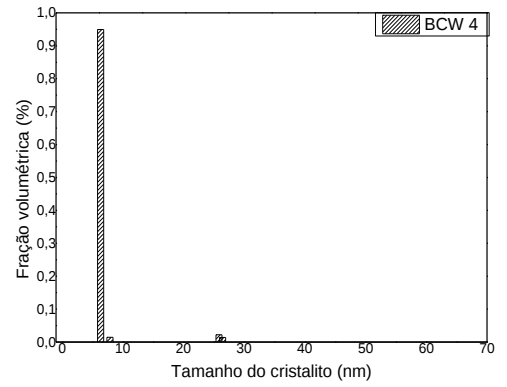
(a)



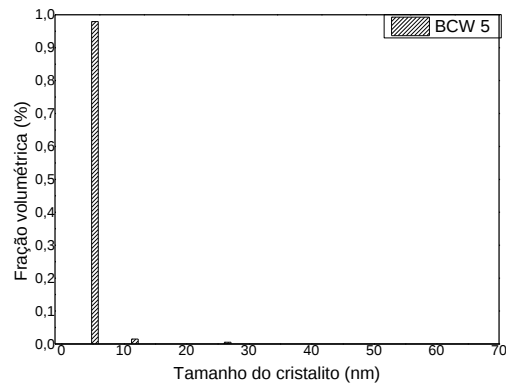
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: A autora (2022).

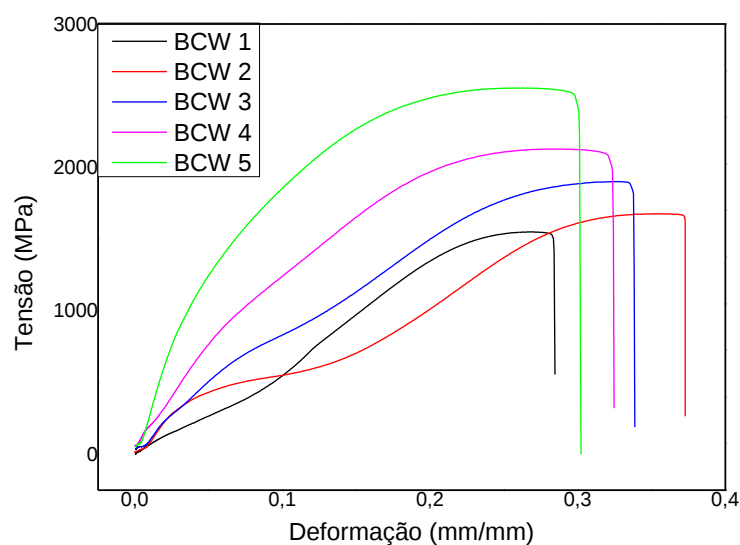
Nos gráficos das Figuras 64a e 64b os cristalitos seguem com tamanhos análogos na faixa de 10nm, na Figura 64c observa-se cristalitos entre 0,1-40nm, mostrando indícios que a estrutura dos cristalitos está sofrendo mudança de formato provenientes do processo de laminação. A partir da Figura 64d observa-se a diminuição do tamanho do cristalito para valores próximos a 8nm. Por fim, na figura 64e, o cristalito chega a seu tamanho mínimo na faixa de 5nm. Os valores observados são coerentes com os encontrados por Peterlechner (2011).

4.2.4 Ensaio de tração do fio BCW.

Esta seção apresenta os resultados do ensaio de tração para as amostras selecionadas (Tabela 6, seção 3.2.4).

A Figura 65 apresentam os gráficos tensão-deformação dos corpos de prova de BCW. A Tabela 35 apresenta as propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração das amostras do fio tipo BCW.

Figura 65 –Tensão (MPa) x Deformação (mm/mm) dos corpos de prova BCW.



Fonte: A autora (2022).

Tabela 35 – Propriedades mecânicas dos corpos de prova BCW.

Parâmetros	BCW 1	BCW 2	BCW 3	BCW 4	BCW 5
Espessura (mm)	2,02	1,90	1,78	1,68	1,54
Comprimento inicial do fio (mm)	32,00	32,00	32,00	32,00	32,00
Força de ruptura (kN)	4,71	4,64	4,58	4,45	4,51
Tensão de escoamento (MPa)	1517,00	1677,00	1901,00	2128,00	2555,00
Tensão de ruptura (MPa)	1470,00	1637,00	1841,00	2007,00	2420,00
Comprimento final (mm)	10,33	11,93	10,79	10,23	10,57
Deformação (mm/mm)	0,32	0,37	0,34	0,32	0,30
Deformação (%)	1,00	1,16	1,06	1,00	0,94

Fonte: A autora (2022).

Os resultados do ensaio de tração para os corpos de prova do fio BCW apresentaram baixo percentual de deformação (~1%). Nas amostras BCW 2 e BCW 3 observou-se um aumento discreto nesta deformação devido a ativação da martensita induzida por tensão ocasionada pelo processo de laminação. O comportamento das amostras BCW 4 e BCW 5 foi causado por uma alta densidade de discordâncias, oriundas do processo de laminação, resultando numa deformação mais baixa do material antes da ruptura.

As cargas de rupturas aplicadas aos corpos de prova foram aproximadamente constantes, porém as tensões de escoamento e ruptura cresceram com o aumento do percentual de redução, isto ocorre devido ao encruamento entre passes de laminação, atrelado ao fato de não haver etapas intermediárias de recozimento e devido a martensita estar em processo de deformação plástica. Diferente do ocorrido com as amostras de MSA, após alcançar altas tensões de escoamento a ruptura

ocorre, conforme as premissas da curva teórica do ensaio de tração (CALLISTER, 2018) (FERREIRA, 2010).

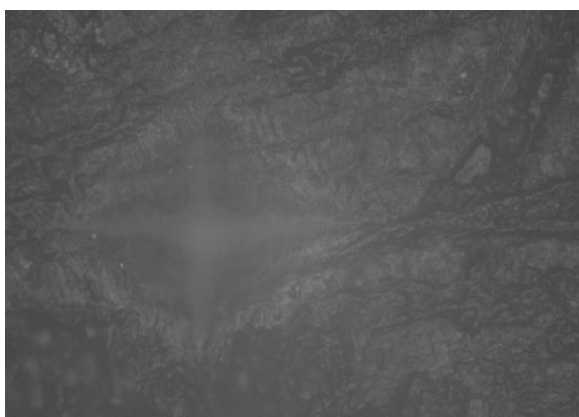
Foi verificado nas curvas tensão-deformação que no regime plástico a tensão aumenta lentamente até a ruptura, característica associada a martensita induzida por tensão (LIN, 1991).

4.2.5 Ensaio de microdureza do fio BCW.

Esta seção apresenta os dados obtidos através do ensaio de microdureza Vickers das amostras laminadas.

A amostra do fio BCW tratada termicamente à temperatura de 400°C por 4h, seguido de têmpera em água a temperatura ambiente não apresentou uma boa leitura das indexações por parte do instrumento com a carga de 500g(0,05kgf) (Figura 66a), portanto, foram testadas cargas menores de 300g (0,03kgf) (Figura 66b) e 200g (0,02kgf) (Figura 66c).

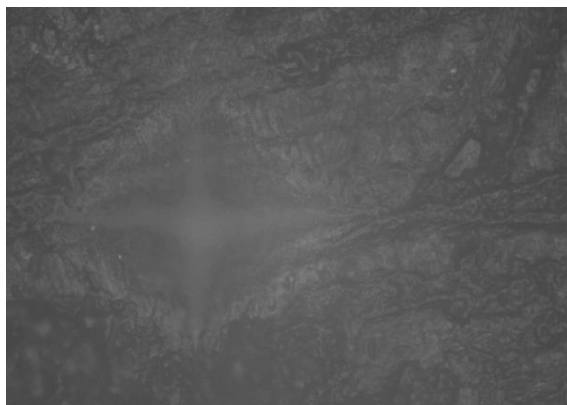
Figura 66 – Indentação da amostra BCW_400/25°C_4h, cargas de 500g(0,05kgf), 300g (0,03kgf) e 200g (0,02kgf) .



(a)



(b)



(c)

Fonte: A autora (2022).

De acordo com as figuras apresentadas a indentação escolhida foi a com carga de 300g (0,03kgf) (Figura 66b) por apresentar o formato piramidal mais definido, esta amostra estava na fase martensita e, portanto, muito mole, o que dificultou o experimento, as demais amostras do fio BCW utilizaram a mesma carga para manter uma uniformidade nos experimentos.

A Tabela 36 apresenta os resultados das impressões, da dureza média e do desvio padrão para a microdureza das amostras mencionadas. A Figura 67 apresenta o gráfico do ensaio de microdureza Vickers para os corpos de prova do fio tipo BCW.

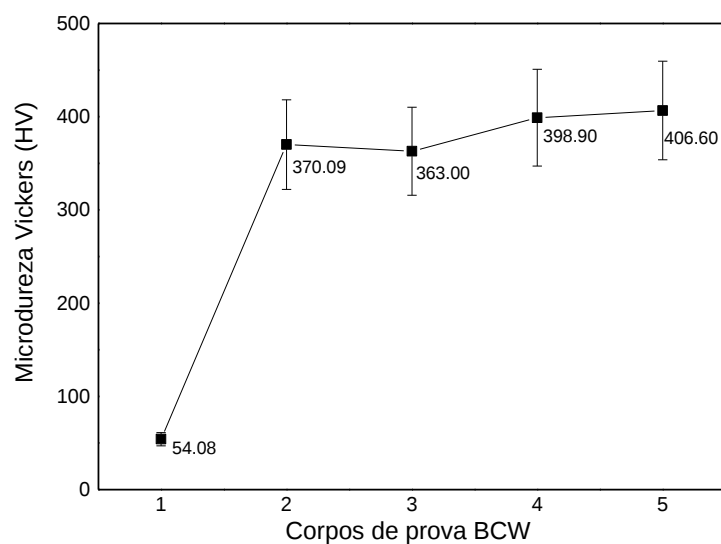
Tabela 36 – Microdureza Vickers das amostras BCW.

Corpo de prova	BCW 1	BCW 2	BCW 3	BCW 4	BCW 5
Indentação 1 (HV)	55,70	376,00	371,00	371,00	397,00
Indentação 2 (HV)	48,60	381,00	362,00	413,00	399,00
Indentação 3 (HV)	54,70	367,00	367,00	403,00	401,00
Indentação 4 (HV)	52,90	369,00	392,00	401,00	403,00
Indentação 5 (HV)	57,90	353,00	350,00	400,00	430,00
Indentação 6 (HV)	60,30	361,00	364,00	407,00	405,00
Indentação 7 (HV)	59,70	374,00	361,00	406,00	413,00
Indentação 8 (HV)	49,10	381,00	356,00	388,00	419,00
Indentação 9 (HV)	55,70	371,00	362,00	391,00	414,00
Indentação 10 (HV)	46,20	376,00	345,00	409,00	385,00
Dureza média (HV)	54,08	370,09	363,00	398,90	406,60

Desvio	4,57	8,39	12,12	11,83	12,08
padrão (%)					

Fonte: A autora (2022).

Figura 67 – Ensaio de microdureza Vickers dos corpos de prova BCW.



Fonte: A autora (2022).

Como ocorrido para o fio MSA, a dureza do fio BCW aumentou com o aumento do trabalho a frio, o que pode ser explicado pelo encruamento causado pela laminação a frio (FERREIRA, 2010).

A amostra BCW 1 mostrou uma dureza muito baixa (54,08HV±4,57) característico da fase martensita, a fase mais mole da liga Ni-Ti. Após a primeira etapa de laminação é verificado um grande aumento na dureza BCW 2 (370,09HV±8,39) característico do processamento do material. Na amostra BCW 3 (363,00HV±12,12) é verificado um decréscimo, os resultados do ensaio de tração desta mesma amostra apresentaram menor deformação e menor rigidez comparado com a amostra BCW 2.

Na amostra BCW 4 (398,90HV±11,83) a dureza voltou a subir e manteve o patamar da amostra BCW 5 (406,60HV±12,08). Os resultados do fio BCW

mostraram um grande aumento após a laminação da amostra e depois a cada redução os valores de dureza foram quase constantes.

4.3 ANÁLISE DE DESEMPENHO DOS FIOS MSA E BCW

A Tabela 37 apresenta o comparativo de desempenho entre os fios MSA tratado termicamente à 600°C por 1h, seguido de resfriamento em água à 25°C e BCW tratado termicamente à 400°C por 4h, seguido de resfriamento em água à 25°C.

Tabela 37 – Análise de desempenho dos fios MSA e BCW.

	MSA_TT600/25°C_1h	BCW_TT400/25°C_4h
Percentual máximo de redução (%)	13,55	23,76
Precisão entre reduções (%)	3,56	2,94
Número de passes (unid.)	19	16
Número médio de passes entre reduções (passes/redução)	4,75	2
Histerese térmica (°C)	26,59-38,43	6,66-9,43
Energia de nucleação (J.K.g⁻¹)	0,08-5,41	0,03-0,37
Tamanho do cristalito (nm)	9,37-42,56	5,40-39,73
Tensão de escoamento (MPa)	1042,00-1313,00	1677,00-2555,00
Tensão de ruptura (MPa)	1021,30-1313,50	1637,00-2420,00
Deformação (%)	2,34-5,69	0,94-1,16
Dureza (HV)	240,20-323,40	370,09-406,60
Custo de energia elétrica (R\$) por passe*	5,21	14,53

Custo de energia	98,99	232,48
elétrica (R\$) total*		

*custo kWh em abril/2022 = R\$ 0,86.

Fonte: A autora (2022).

Tecnicamente o fio BCW apresentou melhor desempenho, com maior percentual e controle de laminação, menor histerese térmica, baixa energia de nucleação, cristalitos com menores tamanhos, aumento significativo nas tensões de escoamento e ruptura e de dureza. Porém os custos associados ao processamento deste fio foram mais elevados, devido ao gasto com tratamento térmico. O desempenho em relação a deformação obtida no ensaio de tração também foi baixo. Sobre o fio MSA os fatores negativos foram a baixa redução, tornando necessário novos tratamentos térmicos para que esse fio obtenha a mesma redução que o fio BCW, e a histerese térmica mais alta, o que aumentaria o tempo de resposta de um dispositivo que o utilize.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho estudou o comportamento das propriedades termoelásticas de ligas com memória de forma de base Ni-Ti após processamento termomecânico por laminação a frio. Para este estudo, foram selecionados dois fios de base Ni-Ti.

Durante as etapas de laminação, as amostras laminadas do fio MSA apresentaram movimentação das suas temperaturas de resfriamento, deformação plástica severa, manutenção do efeito memória de forma e ativação da martensita induzida por tensão (MIT). Na amostra como fabricado a fase R movimenta-se no sentido da fase martensita resultando na formação da fase B19'. Esta amostra obteve histerese mais baixa 11,10°C. Na amostra do fio BCW TT400/25°C_1h laminada foi verificado o surgimento da fase R, porém o fio apresentou deformação plástica leve. Na amostra do fio BCW TT400/25°C_4h foi identificada deformação plástica severa com redução máxima de 23,76% e histerese mínima de 6,66°C. A energia livre de Gibbs foi mais baixa para amostras sem fase R e com reduções severas.

O DRX identificou as fases B2, B19' e o precipitado intermetálico Ni₃Ti nas amostras do fio MSA. No fio BCW foram identificadas apenas as fases austenita (B2) e martensita (B19'). Ambos apresentaram nucleação tipo I e tipo II, causados pelo cisalhamento invariante de rede e pelas interações elásticas durante a transformação martensítica. O fio BCW apresentou maiores ganhos de dureza (406,60HV) e maior tensão de escoamento (2555MPa). O fio MSA obteve maior deformação (5,69%).

Na análise de desempenho o fio BCW apresentou melhor desempenho técnico, com maior percentual e controle de laminação, menor histerese térmica, baixa energia de nucleação, cristalitos com menores tamanhos, aumento significativo nas tensões de escoamento e ruptura e de dureza. Porém os custos associados ao processamento deste fio foram mais caros, devido ao gasto com tratamento térmico, o desempenho em relação a deformação obtida no ensaio de tração também foi baixo. Sobre o fio MSA os fatores negativos foram a baixa redução, tornando necessário novos tratamentos térmicos para que esse fio obtenha a mesma redução que o fio BCW, e a histerese térmica mais alta, o que aumentaria o tempo de resposta de um dispositivo que o utilize.

Ambos os fios apresentaram características importantes e alto desempenho, tais como boas respostas a laminação a frio severa, baixa histerese térmica, bom controle dimensional, nanoestrutura e excelentes propriedades mecânicas. Podendo ser utilizados em aplicações de engenharia de alta complexidade, onde é necessário precisão de atuação e controle.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fabricar molas a partir do fio BCW e avaliar seu desempenho termomecânico.
- Fabricar molas a partir do fio MSA e avaliar seu desempenho termomecânico.
- Ensaio de fadiga em fios BCW e MSA.
- Avaliar tempo de resposta e força gerada durante a mudança de fases.
- Fazer tratamentos térmicos dos fios BCW e MSA laminados e avaliar o comportamento dos grãos.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 6349. **Barras cordoalhas e fios de aço para armaduras de protensão – Ensaio de tração.** 2008
- ABNT NBR 6507-1. **Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers. Parte 1: Método do ensaio.** 2019.
- ASKELAND, D.R.; PRULÉ, P.P. tradução Vertice Translate e All Tasks revisão técnica Glória Dulce de Almeida Soares, Ivan Napoleão Bastos, Wagner Figueiredo Secco. **Ciência e Engenharia dos Materiais.** São Paulo: Cengage Learning, 2012.
- BELLINI, Alberto; COLLI, Marcello; DRAGONI, Eugenio. **Mechatronic Design of a Shape Memory Alloy Actuator for Automotive Tumble Flaps: A Case Study.** IEEE transactions on industrial electronics, vol. 56, No. 7, july 2009.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. **Introdução à difração de raios-X em cristais.** Apostila: Universidade Federal do Ceará, 2000.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.
- CARMA. **Alliages a memoire de forme.** Centre d'Animation Regional en Materiaux Avance. Décembre, 2001.
- CASTILHO, W.S. **Algumas aplicações das ligas com memória de forma Shape Memory Alloys - SMA,** Universidade de Brasília. Sinergia, São Paulo, v. 12, n. 1, p. 99-108, jan/abr 2011.
- CHIAVERINNI, V. **Metalurgia do pó: técnica e produtos.** Associação Brasileira de Metalurgia de Materiais, p.326, 2001.
- CHOI, E.; OSTADRAHIMI, A. and PARK, J. **On mechanical properties of NITI SMA wires prestrained by cold rolling.** Smart Mater. Struct. 29 (2020) 065009 11pp, 2020.
- CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **X-ray Diffraction.** ISBN # 0-201-61091-4. Editora Prentice-Hall do Brasil, Ltda., Rio de Janeiro, 2001.
- DENTAL CREMER. Site: <https://estudantes.dentalcremer.com.br/centrifuga-por-induc-o-power-cast-new-edg-113098.html>. Acessado em: 16 de março de 2022 às 15:11.
- DICIO. **Dicionário Online de Português.** Site: <https://www.dicio.com.br/cristalito/#:~:text=Significado%20de%20Cristalito,Cristalo%20%2B%20ito>. Acessado em: 29 de abril de 2022 às 11:00.
- DIETER, G.E. **Metalurgia Mecânica.** Guanabara Dois. 2nd Ed.; 1981.
- DUERIG, T.W.; PELTON, A.R.; STÖCKEL, D. **The use of superelasticity in medicine.** Nitinol Devices & Components, Inc., Fremont, CA, USA, 2004.
- DUERIG, T.W.; BHATTACHARYA, K. **The influence of the R-phase on the superelastic behavior of NiTi.** Shap. Mem. Superelasticity (2015) 1:153–161, 2015.

FAN, G.; ZHOU, Y.; CHEN, W.; YANG, S.; REN, X.; OTSUKA, K. **Precipitation kinetics of Ti_3Ni_4 in polycrystalline Ni-rich TiNi alloys and its relation to abnormal multi-stage transformation behavior** – Materials Science and Engineering A 438-440 (2006) 622-626, China, 2006.

FERNANDES, F.M.B. **Shape Memory Alloys – Processing, Characterization and Applications**. InTech, Croatia, 2013.

FERREIRA, R.S. **Conformação Plástica Fundamentos Metalúrgicos e Mecânicos**. 2ª ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2010.

FUNAKUBO, H. **Shape memory alloys**. London: Gordon and Breach Science Publishers. 270p. ISBN 2-88124-136-0, 1987.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. 2ª ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.

GONZALEZ, C.H. **Etude des comportements electro-thermomécaniques et de La stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre**. Tese (Doutorado) – L'Institut National des sciences appliquees de Lyon. Matériaux de Lyon. Lyon, abril 2002.

GROOVE, M.P. **Introdução aos Processos de Fabricação**. Grupo GEN, 2014.

HAN, Y.; CHAPPELLE, F.; FAUROUX, J.C.; BALANDRAUD, X. et al. **Concept for a 3D-printed soft rotary actuator driven by a shape-memory alloy**. Smart Mater Struct. 2018.

GUPTA, S.P.; JOHNSON, A.A. **Morphology and Crystallography of β' Martensite in TiNi Alloys**. Trans. JIM, vol. 14, p. 292, 1973.

HAGLUND J.; FERNANDEZ GUILLERMET F., GRIMVALL, G.; KORLING M. **Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides**, Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter (18,1978-) 48, 11685-11691, 1993.

JCPDS 04-0862. **International center for diffraction data**. PCPDFWIN, 2000.

JCPDS 18-0899. **International center for diffraction data**. PCPDFWIN, 2000.

JCPDS 19-0850. **International center for diffraction data**. PCPDFWIN, 2000.

JCPDS 27-0344. **International center for diffraction data**. PCPDFWIN, 2000.

JCPDS 27-0345. **International center for diffraction data**. PCPDFWIN, 2000.

JCPDS 35-1261. **International center for diffraction data**. PCPDFWIN, 2000.

JCPDS 39-1113. **International center for diffraction data**. PCPDFWIN, 2000.

JCPDS 75-0878. **International center for diffraction data**. PCPDFWIN, 2000.

JIANG, S.Y.; YU, J.B.; ZHANG, Y.Q.; XING, X.D. **Mechanically-induced martensite transformation of NiTiFe shape memory alloy subjected to plane strain compression**. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 30(2020) 1325-1334, 2020.

JIANG, S.Y.; ZHANG, Y.Q.; ZHAO, L.; ZHENG, Y. **Influence of annealing on NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation.** Intermetallics 32 (2013) 344e351, 2013.

KHELFAOUI, F. **Effet des traitements thermomécaniques sur les transformations displacives de l'alliage Ti-Ni.** Tese (Doutorado) – L'Institut National des sciences appliquées de Lyon. Matériaux de Lyon. Lyon; 2000.

KIM, J.; KIM, Y.; KIM, W.; KIM, D. **Enhancement of the glass forming ability of superelastic Ni-Ti-Cu-Zr-Si alloy.** Journal of Alloys and Compounds 882 (2021) 160730, 2021

KNOWLES, K.M.; CHRISTIAN, J.W.; SMITH, D.A. **Transmission electron microscopy of martensitic interfaces.** J. Phys. Colloques 43 (1982) C4-185-C4-190, 1982.

LAGOUDAS, D.C. **Shape Memory Alloys – Modeling and Engineering Application.** Edited by Lagoudas, D. C., Springer, Texas-USA, 2008. ISBN 978-0-387-47685-8, 2008.

LAVES, F.; WALLBAUM, H.J. **Die Kristallstruktur von Ni₃-Ti und Si₂-Ti,** Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (144,1977) 101, p. 78-93, 1939.

LEMKE, J.N.; GALLINO, F.; CRESCI, M.; CODA, A. **Achieving improved workability and competitive high temperature shape memory performance by Nb addition to Ni-Ti-Hf alloys.** Scripta Materialia 191 (2021) 161-166, 2021.

LIANG, Q.; ZHAO, S.; LIANG, C.; ZHAO, T.; WANG, D.; DING, X.; LI, S.; WANG, Y.; ZHENG, Y.; REN, X.; MILLS, M.; WANG, Y. **Strain states and unique properties in cold-rolled TiNi shape memory alloys.** Acta Materialia 231 (2022) 117890, 2022.

LIMA, W.M. **Caracterização termomecânica de um fio atuador de liga com memória de forma de Ni-Ti.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Campina Grande, 2017.

LIN, X.; YUE, T.M.; YANG, H.O. **Phase Evolution in Laser Rapid Forming of Compositionally Graded Ti-Ni Alloys.** Journal of Engineering Materials and Technology, v. 139, 2009.

LIN, H.C.; WU, S.K.; CHOU, T.S.; KAO, H.P. **The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy.** Acta Metall. Mater. v. 39, p. 2069–2080, 1991.

LIN, H.C.; WU, S.K. **The tensile behavior of a cold-rolled and reverse-transformed equiatomic TiNi alloy.** Acta metall. Mater. 42. 1994;5(1623-1630), 1994.

MEDEIROS, Marcelo H.F. **Estudo de variáveis que influenciam nas medidas de resistividade de estruturas de concreto armado.** Escola Politécnica da

Universidade de São Paulo – São Paulo, Brasil - © Revista de Engenharia Civil, ISSN 0873 – 1152, 2001.

OLBRICHT, J.; YAWNY, A.; PELEGRINA, J.L.; DLOUHY, A.; EGgeler, G. **On the Stress-Induced Formation of R-Phase in Ultra-Fine-Grained Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys**. Metallurgical and materials transactions A. v. 2556, 42A, 2011.

OLIVEIRA, C.A.N. **Caracterização termoelástica de atuadores helicoidais da liga Cu-Zn-Al com memória de forma**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Engenharia Mecânica, fevereiro 2007.

OLIVEIRA, C.A.N. **Estudo mecano-metalúrgico de fios de ti-ni para aplicação em atuadores de válvulas de fluxo**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

OLIVEIRA, S.A.; SAVI, M.A. **Os materiais inteligentes e suas aplicações**. RMB4^{at}, 2013.

OTSUKA, K. and REN, X. **Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys**, Progress in Materials Science 50(5), 511–678, 2005.

OTSUKA, K.; SAWAMURA, T.; SHIMIZU, K. **Crystal Structure and Internal Defects of Equiatomic TiNi**. Martensite. Phys. Status Solidi A-Appl. Res. 1971;5:457, 1971.

OTSUKA, K., WAYMAN, C.M. **Pseudoelasticity and stress-induced martensitic transformations**. Department of Metallurgy and Mining Engineering and Materials Research Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign, Illinois, 1977.

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

MAGELA, J. O. **Influência de TT e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com EMF**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

NESPOLI, A.; BASSANI, E.; BESSEGHINI, S.; VILA, E. **Rotational mini-actuator activated by two antagonist shape memory alloy wires**. 3rd International Symposium on Shape Memory Materials for Smart Systems. Physics Procedia 10 (2010) 182–188, 2010.

ONDA, T.; BANDO, Y.; OHBA, T. e OTSUKA, K. **Electron Microscopy Study of Twins in Martensite in a Ti-50.0at%Ni alloy**. Materials Transactions, JIM, vol. 33, Nº 4, p. 354-359, 1992.

PATEL, J.R.; COHEN, M. **Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation**. ACTA METALLURGICA, vol. 1, 1953.

PATIL, D.; SONG, G. **A review of shape memory material's applications in the offshore oil and gas industry**. Smart Mater. Struct. 26 (2017) 093002 (17pp), 2017.

- PETERLECHNER, M.; WAITZ, T.; GAMMER, C.; ANTRETTTER, T. **Martensitic phase transformations of nanocrystalline NiTi shape memory alloys.** Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.) 102 (2011) 6, 2011.
- PEREIRA, A.M. **Deformação plástica severa por ECAP de ligas com memória de forma.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de Nova Lisboa. Faculdade de ciências e tecnologia, abril 2013.
- PEREIRA, E.C. **Influência de tratamentos termo-cíclicos sem e sob cargas na estrutura e propriedades da liga monocristalina à base de Cu-Al-Ni com efeitos não elásticos.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Engenharia e Ciência dos Materiais, fevereiro 2006.
- PINA, E.A.C. **Estudo da Estabilização na Liga Cu-Al-Mn com Memória de Forma.** Dissertação de Mestrado UFPE, Recife, p. 1 – 23, 2006.
- PRABHU, B.; SURYANARAYANA, C.; AN, L.; VAIDYANATHAN, R. **Synthesis and characterization of high volume fraction Al-Al₂O₃ nanocomposite powders by high-energy milling.** Material Science and Engineering A 425 (2006) 192-200, 2006.
- REIS, R.P.B.; DE ARAÚJO, C.J.; SILVA, L.A.R.; QUEIROGA, S.L.M. **Desenvolvimento de um Sistema de Medição da Variação de Resistência Elétrica em Função da Temperatura: Aplicação a Caracterização de Ligas com Memória de Forma.** Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. 2006. Recife. Anais do Quarto Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM), Recife, Brasil, p. 1–10, 2006.
- RIGAMONTI, D.; NESPOLI, A.; VILLA, E.; PASSARETTI, F. **Implementation of a constitutive model for different annealed superelastic SMA wires with rhombohedral phase.** Mechanics of Material, v. 112 , p. 88-100, 2017.
- RODRIGUES, J.A. **Raios X: difração e espectroscopia. 51p. (Série apontamentos).** ISBN 85-7600-061-X. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
- SHARMA, A.; PRABU, S.S.M.; PALANI, I.A.; HOSMANI, S.S. and PATIL, R. **Formability studies on Ni-Ti shape memory alloy using laser forming technology.** The 3rd International Conference on Materials and Manufacturing Engineering 2018. Conf. Series: Materials Science and Engineering 390 (2018) 012053, 2018.
- SHAOYUN, A.J. **Research on Shape Memory Alloy to Petroleum Industry.** Applied Mechanics and Materials Vols. 484-485 (2014), p. 110-113, 2014.
- SILVA, K.C.A. **Estudo de fadiga em sensores/atuidores de Ni-Ti com memória de forma.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.
- SILVA, K.C.A.; OLIVEIRA, C.A.N.; ROCHA, J.O.S.; GONZALEZ, C.H.; ARAUJO, O.O.; ROLIM, T. L.; SILVA, F.H.S. **Desenvolvimento de dispositivo para avaliar a**

fadiga funcional de ligas de Ti-Ni com memória de forma. Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, ISSN 1516-392X, agosto de 2015.

SILVA, N.J. **Estudo de ligas com memória de forma Ni-Ti processadas por laminação e extrusão angular.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2014.

SILVA, N.J.; OLIVEIRA, C.A.N.; GONZALEZ, C. H.; DE ARAÚJO, C.J.; ALVES, K.G. B. **Estudo das propriedades de uma liga Ni-Ti com efeito de memória de forma submetida a ECAE e tratada termicamente** - 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, MT, Brasil, 09 a 13 de Novembro de 2014.

SILVA, T.T.L.; VIRGOLINO, F.S.S.; OLIVEIRA, C.A.N.; DE ARAÚJO, C.J.; GONZALEZ, C.H. **Fabricação de uma liga equiatômica de TiNi com efeito memória de forma pelo método plasma skul-push pull.** Revista Engenharia e Tecnologia. V. 13, nº 4, 2021.

SIMÕES, J. B. **Fabricação de componentes miniaturizados de ligas com memória de forma NITI usando fundição de precisão.** Ideia, João Pessoa, 268p., 2017.

SITEPU H., **Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdenite (MoO₃) and calcite (CaCO₃) powders and a Ni-rich Ni_{50.7}Ti_{49.30} alloy** *Note: Aged*. Powder Diffraction 24, p. 315-326, 2009.

SOBRINHO, J.M.B.; CUNHA, F.M.; EMILIAVACA, A.; SOUTO, C.R. and RIES, A. **A compact rotary motor actuated by shape memory alloy mini springs.** Journal of Intelligent Material Systems and Structures. p. 1–13, 2020.

SOFLA, A.Y.N.; MEGUID, S.A.; TAN, K.T. and YEO, W.K. **Shape morphing of aircraft wings: Status and challenges.** Materials & Design. v.31, p. 1284-1292, 2010.

STOECKEL, D. **The Shape Memory Effect – Phenomen, Alloys and Applications.** NDC – Nitinol Device and Components, Inc., Fremont, CA. 1995.

TONG, H.C.; WAYMAN, C.N. **Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites.** Acta Metall., 22 (1974) 887, 1974.

TREPPMANN, D. and HORNBÖGEN, E. **On the Influence of Thermomechanical Treatments on Shape Memory Alloys.** Colloque C5, Supplément au Journal de Physique III. C5-211, 1997.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciências dos materiais.** Ed. Edgard Blücher LTDA. 13º ed., 2000.

VIANA, N. F. **Efeito da deformação plástica no processo de seleção de variantes na transformação martensítica no aço inoxidável austenítico AISI 301L.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2010.

VIRGOLINO, F. S. S. **Comportamento em fadiga termomecânica de fios de liga com memória de forma Ni-Ti-Cu**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2017.

WU, S.K.; LIN, H.C.; YEN, Y.C.; CHEN, J.C. **Wire drawing conducted in the R-phase of TiNi shape memory alloys**. Materials Letters 46 (2000) 175–180, 2000.

YUAN, H.; CHAPELLE, F.; FAUROUX, J.C.; BALANDRAUD X. **Concept for a 3D-printed soft rotary actuator driven by a shape-memory alloy**. Smart Mater. Struct. 27 (2018) 055005, 2018.

XU, Y.; QIU, L.; YUAN, S.; WANG, Y. **Research on shape memory alloy honeycomb structures fabricated by selective laser melting additive manufacturing**. Optics and Laser Technology. 152 (2022) 108160, 2022.

ZHANG, J.; CHEN, T.; LI, W.; BEDNARCIK, J.; DIPPEL, A.C. **High temperature superelasticity realized in equiatomic Ti-Ni conventional shape memory alloy by severe cold rolling**. Materials and Design. 193 (2020) 1008875, 2020.

ANEXO A – MEMORY-METALLE GmbH. INFO – SHEET No. 13 NITINOL ALLOY TYPES, CONDITIONS AND SURFACES.



INFO - SHEET No. 13

NiTiInol Alloy Types, Conditions and Surfaces

A. Chemical Composition

NiTiInol alloys are mainly used due to their specific functional properties. These properties are related to the martensitic phase transformation, which is controlled by two independent parameters: the mechanical stress and the temperature. This means, that a NiTiInol alloy can transform from the austenitic high temperature phase into the martensitic low temperature phase due to the following reasons:

- an increasing mechanical stress exerted on the specimen
 - a decreasing temperature below the martensitic transformation temperatures.
- or a combination of both. Usually, the transformation behaviour of NiTiInol is characterized at a stress level of zero by measuring the characteristic transformation temperatures A_s , A_f or A_{peak} . The chemical composition of an intermetallic compound can certainly be measured, but it has shown to be very critical to bring chemical composition and transformation temperatures in relationship to each other. The reasons for this is:
- The most precise method to analyze composition of NiTiInol is the wet chemical analysis. This method shows the Ni and Ti composition with a tolerance of 0.2 wt-%.
 - The whole range of commercially available alloys is covered by a composition range of less than 2 wt-% of Ni content changes. With this composition window, the NiTiInol alloys cover as much as -100°C up to +100°C for the A_s temperatures.

As a consequence, we can derive that a small change in chemical composition (such as we find in the tolerance window of the chemical analysis) leads to a wide window of transformation temperatures. Therefore, this pure measurement of chemical composition is considered to be unsuitable for the specification of NiTiInol. Today, the specification of the alloy types by transformation temperatures which are measured in a well defined thermo-mechanical condition (annealing at 800 to 850 °C/15 min.) is widely accepted.

B. Classification of Alloy Types

As a consequence of the said, NiTiInol alloys are classified Austenite transformation temperatures in the so-called 'fully annealed condition' at zero stress rather than by chemical composition. We basically distinguish between 6 different alloys and a seventh

alloy that is derived from the others:

- Alloy N (superelastic standard alloy) with an A_s temperature around -10 to -15°C. This alloy is used widely e.g. in guidewires, medical instruments and implants. The measured compositional average is around 51.0 at-% Ni. The alloy is very sensitive to effects of so-called thermo-mechanical treatments.
- Alloy S (superelastic standard alloy) with an A_s temperature around 0°C (slightly 'warmer' than alloy N). This alloy is used widely medical instruments and implants. The measured compositional average is around 50.8 at-% Ni.
- Alloy C (Cr-doped superelastic alloy) with an A_s temperature around -10 to -20°C. This alloy is used for applications where a slightly higher stiffness or torqueability is required, such as guidewires and other medical instruments or implants. The measured Cr content is around 0,25 wt-%.
- Alloy B (standard alloy for body temperature shape memory applications) with an A_s temperature around +25 to +35°C. This alloy is used in applications, where a shape change due to changes in temperatures around body temperature is required. The measured compositional average is around 50.2 to 50.4 at-% Ni.
- Alloy M (standard alloy for intermediate temperature actuation) with an A_s temperature around +55 to +65°C. This alloy is used in applications, where a shape change due to changes in temperatures is required. The measured compositional average is around 50.0 to 49.8 at-% Ni.
- Alloy H (standard alloy for higher temperature actuation) with an A_s temperature around +95 to +110°C. This alloy is mainly used in actuator applications, where an electrical current (or boiling water) are used as actuation energy. The measured compositional average is around 49.6 to 49.4 at-% Ni.
- Flexinol™ wire: this is a special actuator alloy generated by a proprietary process from either alloy M or alloy H exclusively for use in straight wire actuators with maximum performance.

C. Thermomechanical Conditions

NiTinol materials are typically supplied in two different thermomechanical conditions:

- straight annealed: this is the standard condition, with which the alloy is annealed to a well defined straight shape using a standard process with a certain furnace temperature (around 500 °C), for a certain period of time under a defined tensile load. This process leads to a good average of functional properties and is suitable for a multitude of applications.
- shape annealed: the Nitinol alloy is shape-set by a certain heat treatment to a custom specified shape (e.g. expanded to a stent or coiled to a spring). This is done with steel fixtures or tools in different types of furnaces or salt baths.
- as cold worked: material is supplied in this condition is neither straight (or flat) nor does it have good functional properties. Customers typically order this material when they want to apply their own heat treatment to the wire. However, it is recommended to order NiTinol in the shape annealed condition, which gives Memory-Metalle GmbH the chance to carry out the heat treatment under tightly controlled conditions.
- actuator optimized: this process can only be applied to thin wire and is done by using a proprietary process, which Memory-Metalle GmbH has exclusively licenced from its partner company Dynalloy, Inc. The special trade name of this kind of material is Flexinol™.

D. Surfaces

A multitude of surface finishing procedures can be applied to the different shapes. However, the standard surface quality is the grey/black oxide, which forms during heat treatment in air. This oxide layer can also appear as shiny blue surface, if the black oxide was removed prior to the final heat treatment. It can also be removed by pickling, grinding and polishing procedures, which lead to shiny bright metallic surfaces. On finished components Memory-Metalle can also apply more advanced polishing processes like e.g. electropolishing or mechanical polishing in tumble grinders (this is difficult due to the necessary mechanical impact on the alloy).