

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Daniela Cascadan

**EFEITO DOS ELEMENTOS SUBSTITUCIONAL E INTERSTICIAIS NA  
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS Ti-X%pNi, X=  
5, 10, 15, 20**

**Bauru (SP)  
2016**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Daniela Cascadan

**EFEITO DOS ELEMENTOS SUBSTITUCIONAL E INTERSTICIAL NA  
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS Ti-X%pNi, X= 5,  
10, 15, 20**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista, como um dos requisitos à obtenção do título de Doutor pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração “Ciência dos Materiais”, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru (SP)

2016

Cascadan, Daniela.

Efeito de elementos substitucional e intersticiais na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-X%Ni, X = 5, 10, 15, 20 / Daniela Cascadan, 2016  
138 f.: il. CDROM.

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Ligas Ti-Ni. 2. Microestrutura. 3. Microdureza. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



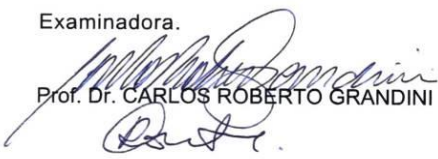
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



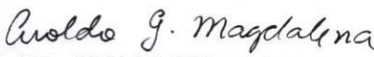
**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE DANIELA CASCADAN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.**

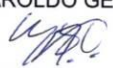
Aos 02 dias do mês de maio do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Sala 1 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. RODRIGO JOSÉ CONTIERI do(a) Faculdade de Ciências Aplicadas / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. PITER GARGARELLA do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. MARCELO FALCÃO DE OLIVEIRA do(a) Escola de Engenharia de São Carlos / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de DANIELA CASCADAN, intitulada **EFEITO DOS ELEMENTOS SUBSTITUCIONAL E INTERSTICIAIS NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS Ti-X%pNi, X=10, 15, 20**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI

  
Prof. Dr. RODRIGO JOSÉ CONTIERI

  
Prof. Dr. PITER GARGARELLA

  
Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA

  
Prof. Dr. MARCELO FALCÃO DE OLIVEIRA

## Agradecimentos

Quero agradecer principalmente ao nosso criador Jeová, pois é um Deus de amor e que me permitiu conhecer e ter a honra de divulgar o seu maravilhoso propósito com relação à Terra e humanidade, de livrar-nos de todos os males e sofrimentos para toda a eternidade.

Agradeço a todos os amigos, parentes e familiares que sempre desejaram o melhor para mim.

Aos professores que tive em todas as etapas do meu aprendizado e que foram grandes exemplos para mim.

Agradeço a todos os meus colegas de laboratório que sempre estiveram à disposição para prestar ajuda quando necessitei e pelo bom convívio.

Aos laboratórios e pessoal pertencentes a USP, UNICAMP e UFSCar que possibilitaram a realização de ensaios necessários a este projeto.

Aos funcionários da UNESP que sempre desempenharam de maneira excelente suas funções.

À CAPES pela bolsa.

Ao meu orientador Beto Grandini por sempre orientar-nos de maneira excelente e acreditar em nosso potencial.

A todos meu muito obrigado!

“O sábio escuta e assimila mais instrução”

“Apenas os tolos desprezam a sabedoria e disciplina” (Provérbios 1:5, 7)

CASCADAN, D. **Efeito de elementos substitucional e intersticiais na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-X%pNi, X= 5, 10, 15, 20.** 2016. 138f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

## RESUMO

Ligas de titânio apresentam grande potencial para uso como biomateriais devido à boa biocompatibilidade e propriedades mecânicas. A adição do níquel ao titânio melhora a resistência ao desgaste, à corrosão e propriedades mecânicas deste elemento. O objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos da dopagem de oxigênio na estrutura, microestrutura e em algumas propriedades mecânicas selecionadas de ligas do sistema Ti-xNi%p, x= 10, 15 e 20. Neste trabalho as ligas foram preparadas pela fusão dos metais comercialmente puros em forno a arco voltaico. Para comprovar a composição das ligas obtidas foram feitas análises químicas por emissão óptica por plasma induzido e EDS, que forneceu também o mapeamento dos elementos titânio e níquel para verificar a homogeneidade das ligas. Tratamentos térmicos de homogeneização foram realizados como preparação para a conformação mecânica, no caso a laminação a quente, e após para obter uma microestrutura mais estável, livre de tensões. A seguir foram realizadas dopagens com oxigênio, variando a pressão deste gás e a temperatura, originando amostras com quantidades diferentes de oxigênio. A estrutura foi analisada por difração de raios-X e a microestrutura por microscopia óptica, eletrônica de varredura e EDS para analisar a distribuição dos elementos titânio e níquel nas fases. A quantificação de oxigênio e nitrogênio foi feita por fusão sob gás inerte. As propriedades mecânicas mensuradas foram dureza e módulo elástico dinâmico. Os resultados mostraram que as amostras apresentam a concentração adequada de níquel e boa homogeneidade dos elementos. As ligas apresentam predominantemente as fases alfa e intermetálica  $Ti_2Ni$  e a quantidade desta aumenta de acordo com a concentração de níquel. Nas amostras  $Ti_{15}Ni$  e  $Ti_{20}Ni$  este intermetálico reagiu com oxigênio formando o trióxido  $Ti_4Ni_2O$ . As microestruturas variaram de acordo com o processamento, assim como os valores de microdureza. Os valores de módulo elástico estão um pouco acima do titânio devido à formação de uma nova fase intermetálica, mas não variaram significativamente com os processamentos e a dopagem com oxigênio.

**Palavras-chave:** ligas Ti-Ni, microestrutura, microdureza, módulo elástico.

CASCADAN, D. **Effect of substitutional and interstitial elements in the microstructure and mechanical properties of Ti-X%wtNi, X= 5, 10, 15, 20 alloys.** 2016. 138p. Thesis (PhD in Materials Science and Technology), UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

### ABSTRACT

Titanium alloys have great potential for use as biomaterials due to the good biocompatibility and mechanical properties. The nickel addition to titanium improves the wear, corrosion and mechanical resistance of this element. The objective of this work was to investigate the effects of oxygen doping on structure, microstructure and on some selected mechanical properties of Ti-xNi wt% ( $x = 10, 15$  and  $20$ ) alloys system. In this work, the alloys were prepared by melting of commercially pure metals in arc furnace. To establish the composition of the obtained alloys chemical analyses were made by induced plasma optical emission and EDS, which also provided the titanium and nickel elements mapping to check the homogeneity of alloys. Homogenization heat treatment was performed in preparation for conformation, in the case hot-rolling, and after, to get a more stable microstructure, free of stress. Oxygen doping were made, by varying the pressure of this gas and temperature, resulting in samples with different quantity of oxygen. The structure was analyzed by x-ray diffraction and the microstructure by optical and scanning electron microscopy, and EDS, to analyze the distribution of the elements titanium and nickel in phases. Quantification of oxygen and nitrogen was made by melting under inert gas. The mechanical properties measured were hardness and elastic modulus. The results showed that the samples have the proper concentration of nickel and titanium, and good homogeneity of the elements. The alloys present predominantly alpha and  $Ti_2Ni$  intermetallic phases and its amount increases according to the nickel concentration. In  $Ti_{15}Ni$   $Ti_{20}Ni$  samples this intermetallic reacts with oxygen forming trioxide  $Ti_4Ni_2O$ . The microstructures varied according to the processing, as well as the values of microhardness. The values of elastic modulus are a little above the titanium due to the formation of new intermetallic phase, but not varied significantly with the processing and oxygen doping.

Keywords: Ti-Ni alloys, microstructure, microhardness, elastic modulus.

## LISTA DE FIGURAS

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1 –</b>  | Diagrama de fases do sistema Ti-Ni na região rica em titânio .....                                                                                                                                                                                        | 22 |
| <b>Figura 2 –</b>  | Difratogramas do titânio e de um material composicionalmente graduado Ti-Ni, obtido por meio da fusão a laser dos metais .....                                                                                                                            | 24 |
| <b>Figura 3 –</b>  | Micrografias obtidas por MEV de ligas Ti-Ni com baixas concentrações de Ni ..                                                                                                                                                                             | 25 |
| <b>Figura 4 –</b>  | Difratograma da liga Ti-7Ni obtida por sinterização dos pós dos metais .....                                                                                                                                                                              | 26 |
| <b>Figura 5 –</b>  | Micrografias obtidas por MEV para a liga Ti-7Ni .....                                                                                                                                                                                                     | 26 |
| <b>Figura 6 –</b>  | Micrografia óptica de uma amostra de Ti-18Ni obtida por fusão dos metais .....                                                                                                                                                                            | 27 |
| <b>Figura 7 –</b>  | Informações sobre a fase alfa do titânio segundo o banco de dados CRYSTMET .....                                                                                                                                                                          | 28 |
| <b>Figura 8 –</b>  | Informações sobre a fase beta do titânio segundo o banco de dados CRYSTMET .....                                                                                                                                                                          | 28 |
| <b>Figura 9 –</b>  | Informações sobre a fase Ti <sub>2</sub> Ni segundo o banco de dados CRYSTMET.....                                                                                                                                                                        | 29 |
| <b>Figura 10 –</b> | (a) Ilustração da localização dos nós e anti-nós para uma onda estacionária numa corda com extremidades livres, com as linhas nodais indicadas e (b) modo de vibração flexional para uma barra de secção retangular, com as linhas nodais indicadas ..... | 30 |
| <b>Figura 11 –</b> | Barra de secção retangular excitada para captação das frequências flexurais .....                                                                                                                                                                         | 30 |
| <b>Figura 12 –</b> | Posição dos nós de vibração para o modo de ressonância flexural .....                                                                                                                                                                                     | 30 |
| <b>Figura 13 –</b> | Esquema básico do posicionamento da amostra para medidas de ressonância flexional, utilizando o método de excitação por impulso .....                                                                                                                     | 31 |
| <b>Figura 14 –</b> | Forno a arco voltaico utilizado para produzir as ligas.....                                                                                                                                                                                               | 34 |
| <b>Figura 15 –</b> | Diagrama expressando a nomenclatura das amostras em todas as condições de processamento .....                                                                                                                                                             | 37 |
| <b>Figura 16 –</b> | Sistema para tratamentos térmico pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais .....                                                                                                                                                        | 37 |
| <b>Figura 17 –</b> | Embutidora, politriz e amostra embutida em baquelite com um caminho de prata para observação no MEV .....                                                                                                                                                 | 40 |
| <b>Figura 18 –</b> | Microdurômetro pertencente ao Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP em Bauru .....                                                                                                                                                 | 41 |
| <b>Figura 19 –</b> | Disposição da amostra para ser medida no equipamento Sonelastic® .....                                                                                                                                                                                    | 41 |
| <b>Figura 20 –</b> | Lingote da liga Ti-10Ni, obtido por fusão dos metais em forno a arco voltaico (à esquerda) e uma amostra de sua seção transversal (à direita). .....                                                                                                      | 42 |
| <b>Figura 21 –</b> | Mapeamento por EDS dos principais elementos da liga Ti-5Ni .....                                                                                                                                                                                          | 44 |
| <b>Figura 22 –</b> | Mapeamento por EDS dos principais elementos da liga Ti-10Ni .....                                                                                                                                                                                         | 44 |
| <b>Figura 23 –</b> | Mapeamento por EDS dos principais elementos da liga Ti-10Ni* .....                                                                                                                                                                                        | 45 |
| <b>Figura 24 –</b> | Mapeamento por EDS dos principais elementos da liga Ti-15Ni .....                                                                                                                                                                                         | 45 |
| <b>Figura 25 –</b> | Mapeamento por EDS dos principais elementos da liga Ti-20Ni .....                                                                                                                                                                                         | 46 |
| <b>Figura 26 –</b> | Fotografia do lingote de uma amostra da liga Ti-10Ni após tratamento térmico de homogeneização (a) e após laminação a quente e corte (b); liga Ti-5Ni após forjamento (c) .....                                                                           | 47 |
| <b>Figura 27 –</b> | Evolução da pressão parcial de oxigênio no tubo onde são realizadas as dopagens, mostrando sua absorção pelas amostras, em cada uma das quatro dopagens realizadas .....                                                                                  | 47 |
| <b>Figura 28 –</b> | Densidade em função da concentração de níquel, para as amostras das ligas Ti-Ni, em todas as condições de processamento .....                                                                                                                             | 50 |
| <b>Figura 29 –</b> | Difratogramas de raios X das amostras das ligas Ti-Ni após fusão, comparado com o Ti-cp .....                                                                                                                                                             | 51 |
| <b>Figura 30 –</b> | Difratogramas de raios X das amostras das ligas Ti-Ni após fusão no intervalo dos principais picos .....                                                                                                                                                  | 54 |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 31 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-5Ni nas condições fundida (#0), forjada (#1) e tratada termicamente após forjamento (#1) .....                                                                            | 54 |
| <b>Figura 32 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-10Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2) .....                                   | 55 |
| <b>Figura 33 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-10Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2) .....                                   | 56 |
| <b>Figura 34 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-10Ni* nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT) e laminada (#1) .....                                                                            | 57 |
| <b>Figura 35 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-10Ni* nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT) e laminada (#1) no intervalo dos principais picos .....                                          | 57 |
| <b>Figura 36 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2) .....                                   | 58 |
| <b>Figura 37 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2) no intervalo dos principais picos ..... | 59 |
| <b>Figura 38 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-20Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2) .....                                   | 60 |
| <b>Figura 39 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-20Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2) no intervalo dos principais picos ..... | 61 |
| <b>Figura 40 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti10Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6) .....                                                                            | 61 |
| <b>Figura 41 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti10Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6) no intervalo dos principais picos .....                                          | 62 |
| <b>Figura 42 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti15Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6) .....                                                                            | 63 |
| <b>Figura 43 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti15Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6) no intervalo dos principais picos .....                                          | 64 |
| <b>Figura 44 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti20Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6) .....                                                                            | 64 |
| <b>Figura 45 –</b> | Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti20Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6) no intervalo dos principais picos .....                                          | 65 |
| <b>Figura 46 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti5Ni com $(0,109 \pm 0,003)$ %p de oxigênio, após a fusão, em duas ampliações diferentes.....                                                                                     | 66 |
| <b>Figura 47 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti5Ni com $(0,26 \pm 0,01)$ %p de oxigênio, após tratamento térmico de homogeneização, em duas ampliações diferentes .....                                                         | 67 |
| <b>Figura 48 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti5Ni#2 com $(0,26 \pm 0,01)$ %p de oxigênio .                                                                        | 67 |
| <b>Figura 49 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti5Ni#2 .....                                                                                                                 | 68 |
| <b>Figura 50 –</b> | Micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#3 com $(0,142 \pm 0,004)$ %p de oxigênio em duas ampliações diferentes.....                                                                                                             | 69 |

|                    |                                                                                                                                                                                                                           |    |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 51 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#3 com $0,1420 \pm 0,004\%$ de oxigênio .....                                                              | 69 |
| <b>Figura 52 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti5Ni#3 .....                                                                                                            | 69 |
| <b>Figura 53 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti10Ni com $(0,360 \pm 0,04) \%$ de oxigênio, $0,1 \%$ de ferro e $(1,5 \pm 0,3) \%$ de nitrogênio, após a fusão, em duas ampliações diferentes.....                          | 70 |
| <b>Figura 54 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários, para a amostra Ti10Ni#0 com $(0,36 \pm 0,04) \%$ de oxigênio e $(1,5 \pm 0,3) \%$ de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.....                       | 71 |
| <b>Figura 55 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons retroespalhados, para a amostra Ti10Ni#0 com $(0,36 \pm 0,04) \%$ de oxigênio e $(1,5 \pm 0,3) \%$ de nitrogênio, nas regiões A e B.....                               | 72 |
| <b>Figura 56 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#0 .....                                                                                                           | 72 |
| <b>Figura 57 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti10Ni com $(0,8 \pm 0,1) \%$ de oxigênio, $0,1\%$ de ferro e $(2,5 \pm 0,4) \%$ de nitrogênio, após tratamento térmico de homogeneização, em duas ampliações diferentes..... | 73 |
| <b>Figura 58 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários, para a amostra Ti10Ni#0TT com $(0,8 \pm 0,1) \%$ de oxigênio e $(2,5 \pm 0,4) \%$ de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.....                       | 73 |
| <b>Figura 59 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons retroespalhados, para a amostra Ti10Ni#0TT com $(0,8 \pm 0,1) \%$ de oxigênio e $(2,5 \pm 0,4) \%$ de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.....                   | 74 |
| <b>Figura 60 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#0TT .....                                                                                                         | 74 |
| <b>Figura 61 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti10Ni com $(0,8 \pm 0,5) \%$ de oxigênio, $0,1\%$ de ferro e $(3 \pm 1) \%$ de nitrogênio, após laminação à quente, em duas regiões diferentes.....                          | 75 |
| <b>Figura 62 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários, para a amostra Ti10Ni#1 com $(0,8 \pm 0,5) \%$ de oxigênio e $(3 \pm 1) \%$ de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.....                             | 75 |
| <b>Figura 63 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons retroespalhados, para a amostra Ti10Ni#1 com $(0,8 \pm 0,5) \%$ de oxigênio e $(3 \pm 1) \%$ de nitrogênio, em duas regiões.....                                       | 76 |
| <b>Figura 64 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#1 .....                                                                                                           | 76 |
| <b>Figura 65 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti10Ni com $(0,49 \pm 0,09) \%$ de oxigênio, $0,1\%$ de ferro e $(1,4 \pm 0,5) \%$ de nitrogênio, após novo tratamento térmico, em duas ampliações diferentes.....            | 77 |
| <b>Figura 66 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#2 com $(0,49 \pm 0,09) \%$ de oxigênio e $(1,4 \pm 0,5) \%$ de nitrogênio.....                            | 77 |
| <b>Figura 67 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#2 .....                                                                                                           | 78 |
| <b>Figura 68 –</b> | Micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#3 com $(0,40 \pm 0,01) \%$ de oxigênio, $0,10\%$ de ferro e $(0,92 \pm 0,08) \%$ de nitrogênio, em duas ampliações .....                                                           | 79 |
| <b>Figura 69 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#3 3 com $(0,40 \pm 0,01)\%$ de                                                                            | 80 |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|                    | oxigênio, 0,10%p de ferro e $(0,92 \pm 0,08)$ %p de nitrogênio .....                                                                                                                                                                   |    |
| <b>Figura 70 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#3 .....                                                                                                                        | 80 |
| <b>Figura 71 –</b> | Micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#4 com $(0,56 \pm 0,09)$ %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e $(0,8 \pm 0,5)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .                                                                     | 81 |
| <b>Figura 72 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#4 com $(0,56 \pm 0,09)$ %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e $(0,8 \pm 0,5)$ %p de nitrogênio .....                       | 81 |
| <b>Figura 73 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#4 .....                                                                                                                        | 82 |
| <b>Figura 74 –</b> | Micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#5 com $(0,44 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e $(1,2 \pm 0,2)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes                                                                       | 82 |
| <b>Figura 75 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#5 com $(0,44 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e $(1,2 \pm 0,2)$ %p de nitrogênio .....                       | 83 |
| <b>Figura 76 –</b> | MEV por elétrons secundários (esquerda) e mapeamento por EDS dos elementos Ti (vermelho) e Ni (verde) da amostra Ti10Ni#5 .....                                                                                                        | 83 |
| <b>Figura 77 –</b> | Micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#6 com $(0,46 \pm 0,09)$ %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e $(1,01 \pm 0,08)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....                                                               | 84 |
| <b>Figura 78 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#6 com $(0,46 \pm 0,09)$ %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e $(1,01 \pm 0,08)$ %p de nitrogênio .....                     | 84 |
| <b>Figura 79 –</b> | MEV por elétrons secundários (esquerda) e mapeamento por EDS dos elementos Ti (vermelho) e Ni (verde) da amostra Ti10Ni#6 .....                                                                                                        | 84 |
| <b>Figura 80 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da nova liga Ti10Ni* com $(0,18 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e $(0,007 \pm 0,002)$ %p de nitrogênio, após a fusão, em duas ampliações diferentes .....                               | 85 |
| <b>Figura 81 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni*#0 com $(0,18 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e $(0,007 \pm 0,002)$ %p de nitrogênio .....                  | 85 |
| <b>Figura 82 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni*#0 .....                                                                                                                       | 86 |
| <b>Figura 83 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da nova liga Ti10Ni*0TT com $(0,2 \pm 0,2)$ %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e $(0,06 \pm 0,04)$ %p de nitrogênio, após o tratamento térmico de homogeneização, em duas ampliações diferentes ..... | 87 |
| <b>Figura 84 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni*#0TT com $(0,2 \pm 0,2)$ %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e $(0,06 \pm 0,04)$ %p de nitrogênio .....                    | 87 |
| <b>Figura 85 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni*#0TT .....                                                                                                                     | 87 |
| <b>Figura 86 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti10Ni*#1 com $(0,23 \pm 0,03)$ %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e $(0,03 \pm 0,02)$ %p de nitrogênio, após laminação à quente .....                                                        | 88 |
| <b>Figura 87 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons retroespalhados, para a amostra Ti10Ni*#1 .....                                                                                                                                     | 88 |
| <b>Figura 88 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni*#1 .....                                                                                                                       | 89 |
| <b>Figura 89 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni#0 com $(0,29 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,6 \pm 0,1)$ %p de nitrogênio, após a fusão, em duas ampliações diferentes .....                                       | 89 |

|                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 90 –</b>  | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#0 com $(0,29 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(0,6 \pm 0,1)$ %p de nitrogênio .....                                                             | 90 |
| <b>Figura 91 –</b>  | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#0 .....                                                                                                                                                                  | 91 |
| <b>Figura 92 –</b>  | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após o tratamento térmico de homogeneização com $(0,35 \pm 0,09)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(0,9 \pm 0,1)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....                                                | 91 |
| <b>Figura 93 –</b>  | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#0TT com $(0,35 \pm 0,09)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(0,9 \pm 0,1)$ %p de nitrogênio, para duas ampliações diferentes .....                          | 92 |
| <b>Figura 94 –</b>  | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#0TT .....                                                                                                                                                                | 92 |
| <b>Figura 95 –</b>  | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após o processo de laminação à quente com $(0,8 \pm 0,3)\%$ p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(1,3 \pm 0,7)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....                                                       | 93 |
| <b>Figura 96 –</b>  | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a, b, c) e retroespalhados (d), para a amostra Ti15Ni#1 com $(0,8 \pm 0,3)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(1,3 \pm 0,7)$ %p de nitrogênio, para duas ampliações diferentes .....                        | 93 |
| <b>Figura 97 –</b>  | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#1 .....                                                                                                                                                                  | 94 |
| <b>Figura 98 –</b>  | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após o novo tratamento térmico de alívio de tensões após o processo de laminação à quente com $(0,30 \pm 0,0384)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(0,5 \pm 0,3)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes..... | 95 |
| <b>Figura 99 –</b>  | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#2 com $(0,30 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(0,5 \pm 0,3)$ %p de nitrogênio, para três ampliações diferentes.....                             | 95 |
| <b>Figura 100 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#2 .....                                                                                                                                                                  | 95 |
| <b>Figura 101 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após a primeira dopagem com oxigênio, com $(0,6 \pm 0,2)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(1,4 \pm 0,5)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....                                                        | 96 |
| <b>Figura 102 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#3, com $(0,6 \pm 0,2)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(1,4 \pm 0,5)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .                                   | 96 |
| <b>Figura 103 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#3 .....                                                                                                                                                                  | 97 |
| <b>Figura 104 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após a segunda dopagem com oxigênio, com $(0,58 \pm 0,02)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(1,27 \pm 0,05)$ %p de nitrogênio. em duas ampliações diferentes .....                                                     | 97 |
| <b>Figura 105 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#4, com $(0,58 \pm 0,02)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(1,27 \pm 0,05)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....                           | 98 |
| <b>Figura 106 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#4 .....                                                                                                                                                                  | 99 |
| <b>Figura 107 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após a terceira dopagem com oxigênio, com $(0,34 \pm 0,02)$ %p de oxigênio, $0,12\%$ p de ferro e $(0,6 \pm 0,1)$                                                                                                            | 99 |

|                     |                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                     | %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....                                                                                                                                                                                                         |     |
| <b>Figura 108 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#5, com $(0,34 \pm 0,02)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,6 \pm 0,1)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....              | 100 |
| <b>Figura 109 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#5 .....                                                                                                                                               | 100 |
|                     | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após a quarta dopagem com oxigênio, com $(0,6 \pm 0,3)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(1,4 \pm 0,5)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....                                           | 101 |
| <b>Figura 111 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#6, com $(0,6 \pm 0,3)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(1,4 \pm 0,5)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .                    | 102 |
| <b>Figura 112 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#6 .....                                                                                                                                               | 102 |
| <b>Figura 113 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni com $(0,30 \pm 0,08)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,8 \pm 0,3)$ %p de nitrogênio, após a fusão, em duas ampliações diferentes .....                                                                | 103 |
| <b>Figura 114 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#0 com $(0,30 \pm 0,08)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,8 \pm 0,3)$ %p de nitrogênio, para duas ampliações diferentes .....             | 103 |
| <b>Figura 115 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#0 .....                                                                                                                                               | 104 |
| <b>Figura 116 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após o tratamento térmico de homogeneização com $(0,20 \pm 0,03)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,7 \pm 0,1)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....                                 | 104 |
| <b>Figura 117 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#OTT com $(0,20 \pm 0,03)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,7 \pm 0,1)$ %p de nitrogênio, para duas ampliações diferentes .....           | 105 |
| <b>Figura 118 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#OTT .....                                                                                                                                             | 106 |
| <b>Figura 119 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após o processo de laminação a quente, com $(0,8 \pm 0,3)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(1,3 \pm 0,4)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....                                        | 106 |
| <b>Figura 120 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#1 com $(0,8 \pm 0,3)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(1,3 \pm 0,4)$ %p de nitrogênio, para duas ampliações diferentes .....               | 106 |
| <b>Figura 121 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#1.....                                                                                                                                                | 107 |
| <b>Figura 122 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após novo tratamento térmico para alívio de tensões após laminação à quente, com $(0,32 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,9 \pm 0,2)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes..... | 107 |
| <b>Figura 123 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#2, com $(0,32 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,9 \pm 0,1)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes .....              | 108 |
| <b>Figura 124 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e                                                                                                                                                                                     | 109 |

|                     |                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                     | níquel, para a amostra Ti20Ni#2.....                                                                                                                                                                                                                |     |
| <b>Figura 125 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após primeira dopagem com oxigênio, com $(0,27 \pm 0,01)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,77 \pm 0,05)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.....                              | 109 |
| <b>Figura 126 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#3, com $(0,27 \pm 0,01)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,76 \pm 0,05)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.....   | 109 |
| <b>Figura 127 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#3.....                                                                                                                                      | 110 |
| <b>Figura 128 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após segunda dopagem com oxigênio, com $(0,35 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,9 \pm 0,1)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.....                                 | 111 |
| <b>Figura 129 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#4, com $(0,35 \pm 0,04)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,9 \pm 0,1)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes. ....    | 111 |
| <b>Figura 130 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#4.....                                                                                                                                      | 112 |
| <b>Figura 131 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após terceira dopagem com oxigênio, com $(0,253 \pm 0,009)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,64 \pm 0,03)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.....                            | 112 |
| <b>Figura 132 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#5, com $(0,253 \pm 0,009)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,64 \pm 0,03)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes..... | 113 |
| <b>Figura 133 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#5.....                                                                                                                                      | 113 |
| <b>Figura 134 –</b> | Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após quarta dopagem com oxigênio, com $(0,24 \pm 0,02)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,56 \pm 0,03)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.....                                | 113 |
| <b>Figura 135 –</b> | Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#6, com $(0,24 \pm 0,02)$ %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e $(0,56 \pm 0,03)$ %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.....   | 114 |
| <b>Figura 136 –</b> | MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#6.....                                                                                                                                      | 114 |
| <b>Figura 137 –</b> | Valores de microdureza e módulo elástico para as amostras das ligas Ti-Ni na condição homogeneizada após laminação.....                                                                                                                             | 116 |
| <b>Figura 138 –</b> | Valores de microdureza para as amostras das ligas Ti-Ni em função da concentração de oxigênio.....                                                                                                                                                  | 116 |
| <b>Figura 139 –</b> | Valores de microdureza para as amostras das ligas Ti-Ni em em função da concentração de nitrogênio.....                                                                                                                                             | 117 |
| <b>Figura 140 –</b> | Valores de módulo elástico para as amostras das ligas Ti-Ni em função da concentração de oxigênio.....                                                                                                                                              | 118 |
| <b>Figura 141 –</b> | Valores de módulo elástico para as amostras das ligas Ti-Ni em função da concentração de nitrogênio.....                                                                                                                                            | 119 |

## LISTA DE TABELAS

|                   |                                                                                                             |    |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1 –</b> | Nomenclatura das amostras em função dos tratamentos termo-mecânico ...                                      | 36 |
| <b>Tabela 2 –</b> | Nomenclatura da nova amostra de Ti10%pNi obtida .....                                                       | 36 |
| <b>Tabela 3–</b>  | Nomenclatura da amostra de Ti5%pNi obtida .....                                                             | 36 |
| <b>Tabela 4 –</b> | Percentuais em peso dos metais e carbono das amostras através de<br>emissão ótica por plasma induzido ..... | 42 |
| <b>Tabela 5 –</b> | Porcentagem atômica e em peso dos elementos titânio e níquel, obtidas<br>por EDS .....                      | 43 |
| <b>Tabela 6 –</b> | Concentrações de oxigênio e nitrogênio nas amostras.....                                                    | 48 |
| <b>Tabela 7 –</b> | Densidade para as amostras das ligas Ti10Ni e Ti10Ni* .....                                                 | 51 |

## Sumário

|           |                                                                         |            |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1-</b> | <b>Introdução.....</b>                                                  | <b>15</b>  |
| 1.1-      | Ligas de Titânio.....                                                   | 16         |
| 1.1.1-    | Ligas Ti-Ni.....                                                        | 17         |
| 1.1.2-    | Oxigênio e Nitrogênio em Ti e Ligas Ti-Ni .....                         | 19         |
| 1.1.3-    | Deformações a quente em ligas Ti-Ni .....                               | 20         |
| 1.2-      | Objetivos.....                                                          | 21         |
| <b>2-</b> | <b>Aspectos Fundamentais.....</b>                                       | <b>22</b>  |
| 2.1-      | Fases do Sistema Ti-Ni na Região Rica em Titânio.....                   | 22         |
| 2.2.1-    | Informações sobre as fases.....                                         | 27         |
| 2.2-      | Obtenção do Módulo de Elasticidade.....                                 | 28         |
| 2.2.1-    | Vibração Flexional de Barras.....                                       | 29         |
| 2.2.2-    | Método Experimental de Excitação por Impulso.....                       | 31         |
| 2.2.3-    | Obtenção do Módulo de Elasticidade.....                                 | 31         |
| <b>3-</b> | <b>Parte Experimental.....</b>                                          | <b>33</b>  |
| 3.1-      | Obtenção das amostras.....                                              | 33         |
| 3.2-      | Tratamentos Termo-Mecânicos.....                                        | 34         |
| 3.3-      | Análise Química e Mapeamento dos Elementos.....                         | 37         |
| 3.4-      | Densidade.....                                                          | 38         |
| 3.5-      | Difração de Raios-X.....                                                | 39         |
| 3.6-      | Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV) .....           | 39         |
| 3.7-      | Microdureza.....                                                        | 40         |
| 3.8-      | Módulo de Elasticidade.....                                             | 40         |
| <b>4-</b> | <b>Resultados e Discussão.....</b>                                      | <b>42</b>  |
| 4.1-      | Obtenção das Amostras, Análise Química e Mapeamento dos Elementos ..... | 42         |
| 4.2-      | Tratamentos Termo-Mecânicos e Classificação das Amostras.....           | 43         |
| 4.3-      | Caracterização das Amostras.....                                        | 46         |
| 4.4.1-    | Análise de Oxigênio e Nitrogênio.....                                   | 48         |
| 4.4.2-    | Densidade.....                                                          | 50         |
| 4.4.3-    | Difração de Raios-X.....                                                | 51         |
| 4.4.4-    | Microscopia Óptica, Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS.....            | 65         |
| 4.4.5-    | Microdureza e Módulo de Elasticidade.....                               | 115        |
| <b>5-</b> | <b>Conclusões.....</b>                                                  | <b>120</b> |
| <b>6-</b> | <b>Prosseguimento do Trabalho.....</b>                                  | <b>122</b> |
| <b>7-</b> | <b>Referências.....</b>                                                 | <b>123</b> |
| <b>8-</b> | <b>Apêndice .....</b>                                                   | <b>129</b> |

## 1 – Introdução

É muito significativo o número de benefícios que o desenvolvimento de biomateriais vem trazendo ao longo das últimas décadas para a população em geral, incluindo implantes dentários, ortopédicos, artérias artificiais, lentes de contato, dentre muitos outros, seja para fins de correção de problemas ou estéticos (WILLIAMS, 2008).

Com o aumento da população e da expectativa de vida, esta demanda é crescente. A indústria de biomateriais movimenta atualmente bilhões de dólares, com uma taxa crescente a cada ano, mostrando a importância das pesquisas para a evolução de biomateriais mais eficazes (HOLZAPFEL, 2013). Estes incluem materiais com propriedades mecânicas mais apropriadas para o uso em questão e menores taxas de liberação de espécies químicas tóxicas para o organismo (NIINOMI, 2012).

Primeiramente, considerava-se que um material para implante não deveria causar nenhuma reação ao organismo, ou seja, ser inerte para não liberar nenhum componente tóxico. No entanto, ao longo dos anos foi descoberto que uma interação é importante, ou seja, o biomaterial não deve simplesmente existir, mas realizar funções (WILLIAMS, 2008). Por isso, uma nova definição de biomateriais foi estabelecida como:

*“Materiais que visam interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir algum tecido ou órgão ou função do corpo”* (WILLIAMS, 1992).

Foi tornando-se óbvio que a reação a um biomaterial pode variar de um local de aplicação para outro e de um organismo para outro. Assim, biocompatibilidade não pode ser definida somente pelas características de um material, mas sim pela situação em que o material é usado:

*“Biocompatibilidade refere-se à capacidade de um material realizar sua função com uma apropriada resposta do organismo hospedeiro numa situação específica”* (WILLIAMS, 1987).

Ao passo que o foco da pesquisa em biomateriais foi mudando da Ciência e Engenharia de Materiais básica em direção a uma proposição envolvendo além de cientistas de materiais, biólogos e cirurgiões, uma nova definição foi estabelecida:

*“Uma nova disciplina dedicada à geração de novos tecidos usando os princípios da Engenharia com um entendimento e aplicação das Ciências Biológicas”* (VACANTI, 2006).

Diversos materiais têm sido utilizados como biomaterial e dentre estes, destacam-se as ligas de titânio (LI, 2014), por possuírem ótima relação resistência mecânica/densidade, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade.

## 1.1 Ligas de Titânio

As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e ao desgaste de um material são largamente ditadas pela microestrutura. As ligas de titânio são privilegiadas, ao passo que um amplo espectro de microestruturas é possível de ser obtido, dependendo da composição química e do processamento. Isto torna as ligas de titânio vantajosas, pois permitem obter a microestrutura desejada para requerimentos específicos (GEETHA, 2009).

O titânio existe em duas formas alotrópicas. Em baixas temperaturas apresenta a chamada fase alfa (com estrutura cristalina hexagonal compacta) e acima de 883 °C apresenta a fase beta (com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado). Alguns elementos chamados de beta estabilizadores tais como nióbio, molibdênio, ferro, vanádio, níquel, dentre outros, ao serem adicionados ao titânio formando ligas, provocam uma diminuição na temperatura beta transus (transição da fase alfa para a fase beta), podendo estabilizar esta fase à temperatura ambiente. Estas fases determinam uma classificação das ligas de titânio: ligas contendo apenas elementos  $\alpha$  estabilizadores consistindo inteiramente nesta fase são conhecidas como ligas  $\alpha$ ; ligas contendo 1-2% de beta estabilizadores e cerca de 5-10% de fase beta são chamadas de quase  $\alpha$ ; ligas contendo maiores quantidades de beta estabilizadores resultando em 10-30% de fase beta são chamadas de ligas  $\alpha + \beta$ ; ligas contendo maiores quantidades de beta estabilizadores onde esta fase pode ser retida mediante resfriamento rápido são conhecidas como  $\beta$  metaestáveis, estas ligas decompõem-se em  $\alpha + \beta$  no envelhecimento (LEYENS, 2005). Logo, a temperatura beta transus cumpre um papel central na evolução da microestrutura e por isso é de grande importância tecnológica determinar o tipo de processamento e tratamentos térmicos, que incluem também a dopagem com oxigênio ou nitrogênio, pois estes elementos presentes na rede cristalina podem afetar sensivelmente as propriedades das mesmas. Por exemplo, foi constatado que o aumento na quantidade de oxigênio aumentou a resistência à corrosão em ligas Ti-13Nb-13Zr devido ao maior crescimento da camada de passivação de óxido de titânio e pelo fato do oxigênio em posições intersticiais causar grandes deformações na rede cristalina, modificando as energias das

bandas eletrônicas (NIEMEYER, 2009). Isso também ocorreu em ligas Ti-9Mo (NOGUEIRA, 2013). Além do mais, o oxigênio como alfa estabilizador em titânio pode provocar a estabilização das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$ , modificando assim suas propriedades mecânicas (MARTINS, 2014).

Em ligas de titânio contendo tântalo e zircônio, foi constatado que a adição destes elementos substitucionais melhora a resistência ao desgaste em comparação com o Ti-hcp, como também o aumento da dureza. Isto foi atribuído ao fato que um material polifásico promove uma maior resistência ao desgaste, que é o caso das ligas (FARIA, 2011).

Elementos substitucionais interferem nas propriedades mecânicas tais como módulo elástico e dureza na medida em que estabilizam fases com tais propriedades diferentes (SILVA, 2012). A fase  $\alpha$ , com maior fator de empacotamento dos átomos, apresenta maior módulo elástico devido à maior proximidade entre os átomos em relação à fase  $\beta$ . Quanto à dureza, uma medida que envolve a resistência à penetração na superfície, geralmente é maior na fase  $\alpha$ , que contém menor número de planos de escorregamento em relação à fase  $\beta$ , tornando o material mais duro e frágil (CALLISTER, 2002). Contudo, dependendo da liga e do processamento realizado, ligas betas podem ter dureza similar.

A dureza aumenta também de acordo com a concentração de elementos substitucionais (CORREA, 2014) e intersticiais (CASCADAN, 2014), que provocam também a diminuição da ductilidade (FLORÊNCIO, 2012). Tratamentos térmicos também modificam os valores de módulo elástico, já que permitem modificar as proporções das fases presentes (FLORÊNCIO, 2012; CORREA, 2014).

Na obtenção do módulo de elasticidade dinâmico por intermédio do pêndulo de torção, foi constatado que este valor varia de acordo com elementos intersticiais. Tais elementos distorcem a rede cristalina e provocam mudanças nas propriedades elásticas das mesmas, caracterizadas pelo decaimento das oscilações livres do sistema (CASCADAN, 2014; CORREA, 2014).

Em alguns casos, o tipo de processamento não interferiu na biocompatibilidade *in vitro* de ligas Ti (DONATO, 2009).

### 1.1.1 Ligas Ti-Ni

O elemento níquel apresenta diversas reações adversas no organismo tais como efeitos carcinogênicos, genotóxico, mutagênico, citotóxico, alérgicos dentre outros (BIESIEKIERSKI, 2012). No entanto, ligado ao titânio, estes problemas são minimizados (NASAB, 2010).

Num trabalho sobre corrosão de ligas de titânio com variadas concentrações de níquel, em solução de Ringer, foi constatado que o potencial de ruptura ocorre a partir de 29%p Ni e decresce rapidamente, indicando que ligas abaixo desta concentração apresentam aplicações promissoras, do ponto de vista de corrosão (CHERN LIN, 1990). Num trabalho posterior sobre biocorrosão em solução de Hank a 37 °C com ligas de Ti contendo 18, 25 e 28,4%p Ni foi concluído que, considerando um parafuso de 1 cm<sup>2</sup> em área, a liberação de níquel diária seria centenas de vezes menor que a contida na ingestão de água. Além disso, a microdureza destas ligas é similar ao enamel (310-390 HVN), sendo próprio para o uso em parafusos dentários (CHERN LIN, 1996).

Num trabalho sobre biocompatibilidade e corrosão da liga de memória de forma TiNi com 50,7at.% de níquel em ambientes fisiológicos simulando fluídos corpóreos em solução de Ringer e em solução de NaCl a 0,9%, os resultados mostraram que a liberação de níquel em ambas soluções foram desprezíveis comparando-se com a ingestão diária. Os testes de biocompatibilidade realizados com células de fibroblastos de ratos mostraram crescimento e desenvolvimento destas células, medidos em tempos diferentes, mostrando o caráter não tóxico desta liga nestes ambientes (KHALIL-ALLAFI, 2010).

Outro estudo sobre as propriedades de corrosão da liga TiNi com memória de forma foi realizado em solução de Hank a 37 °C, comparando-se com outras ligas utilizadas para implante, como o aço inoxidável 316L e a liga Ti-6Al-4V. Os resultados mostraram que a liga TiNi apresenta maior passivação entre estas, diminuindo o potencial de ruptura, principalmente devido à formação da camada de TiO<sub>2</sub> além da camada de fosfato e cálcio após imersão na solução, dificultando a liberação de níquel, de uma taxa inicial de  $14,5 \times 10^{-7} \mu\text{g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , sendo não mais detectado após 10 dias (WEVER, 1998).

Testes *in vivo* realizados em implantes de TiNi em tendões de coelho mostraram biocompatibilidade muito similar ao material de controle. A membrana que encapsula o material TiNi apresentou espessura 35-89  $\mu\text{m}$ , sendo que uma espessura entre 20,3-28,7  $\mu\text{m}$  já seria aceitável nestas condições (KUJALA, 2004).

### 1.1.2 Oxigênio e Nitrogênio em Ti e Ligas Ti-Ni

Conforme considerado no item anterior, a presença de átomos ocupantes de posições intersticiais como nitrogênio e oxigênio influenciam fortemente algumas propriedades da liga como aumento da resistência mecânica e diminuição da ductilidade, além de serem estabilizadores da fase  $\alpha$  e  $\alpha'$  do titânio, diminuindo a temperatura da  $\beta$ -transus.

No caso do elemento nitrogênio, a análise do diagrama de fases do sistema Ti-N (ASM, 2016) mostra que a sua solubilização na fase  $\alpha$  do titânio à temperatura ambiente é 8%. Isto quer dizer que não é prevista a formação de nitretos abaixo desta concentração.

Em ligas Ti-Ni, num trabalho sobre o sistema ternário Ti-Ni-N (FRIEC, 1997) foi estabelecido experimentalmente para a seção isotérmica de 900 °C o diagrama de fases, onde as amostras, que foram produzidas a partir dos pós de titânio, níquel e TiN, sofreram um longo tratamento térmico nesta temperatura e foram resfriadas rapidamente em água. Os resultados mostraram que o equilíbrio das fases é caracterizado pela quantidade considerável de até 11 %at de nitrogênio dissolvido nos interstícios octaédrais da estrutura cristalina de  $Ti_2Ni$ , resultando em  $Ti_2NiN_x$ . Contudo, esta quantia de 11% representa um aumento de menos de 1% nos parâmetros de rede  $a$  da fase  $Ti_2Ni$ , como também da fase  $\alpha$  do titânio, onde havia 18% de nitrogênio dissolvido.

No caso do elemento oxigênio, a análise do diagrama de fases binário do sistema Ti-O (ASM, 2016) mostra que a solubilidade do oxigênio em titânio é alta na temperatura ambiente. Isto quer dizer que não é prevista a formação de óxidos no bulk em baixas concentrações.

Num estudo sobre reações de TiNi com oxigênio (CHUPRINA, 2002) onde pós de TiNi sofreram tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio as fases resultantes consistem em  $Ti_4Ni_2O$ ,  $N_3Ti$ ,  $NiTi$  e na superfície  $TiO_2$ .  $Ti_4Ni_2O$  é chamado de fase  $\eta$  e apresenta um parâmetro de rede  $a = 1,13$  nm, um pouco maior que o parâmetro de rede  $a$  do  $Ti_2Ni$ , de 1,12nm.

O diagrama de fases Ti-Ni-O considerado neste trabalho traz uma seção isoterma a 900 °C e indica que a fase  $\eta$  ( $Ti_4Ni_2O$ ) é uma solução sólida do oxigênio em  $Ti_2Ni$ . Também indica que a liga TiNi tem uma região homogênea e cerca de 2 %at de níquel e que pode dissolver cerca de 4 %at de oxigênio. Na região de  $Ti_2Ni$ , os sítios intersticiais deste composto

podem dissolver cerca de 14% de oxigênio, onde sua densidade cresce cerca de 5 a 6% e o parâmetro de rede pouco muda.

Num trabalho sobre tratamentos térmicos de filmes finos de Ti-50,2Ni (%at) (LIU, 2001) realizados em vácuo de  $5 \times 10^{-3}$  Pa, os resultados das análises por difração de raios X mostraram a fase majoritária B2 (TiNi), além de dois picos de precipitados detectados, um deles é  $N_3Ti$  e outro é  $Ti_2Ni$  ou  $Ti_4Ni_2O$ , nas quais apresentam mesmo padrão de difração. Tal precipitado é considerado  $Ti_4Ni_2O$ , pois reage facilmente com oxigênio e cuja quantidade aumenta de acordo com o aumento da temperatura que é feito o tratamento térmico.

Nos tratamentos feitos em menores temperaturas (550 e 650 °C), ambos os precipitados acham-se dispersos no interior do grão e são indistinguíveis. No tratamento térmico a 750 °C, os precipitados distribuem-se separadamente. As partículas de  $Ti_4Ni_2O$  formam-se ao longo dos contornos de grãos e  $N_3Ti$  distribui-se dentro do grão. Isto é explicado da seguinte forma: a fase  $N_3Ti$  forma primeiramente na parte rica em níquel da matriz TiNi (B2) durante o tratamento térmico. A formação de  $N_3Ti$  enriquece o conteúdo de titânio na matriz TiNi e assim leva à formação da fase  $Ti_2Ni$ , a qual reage facilmente com oxigênio produzindo  $Ti_4Ni_2O$ . Com o aumento da temperatura do tratamento, a difusão do oxigênio nos contornos de grãos é maior que em seu interior e assim os precipitados de  $Ti_4Ni_2O$  formam-se ao longo dos contornos de grãos.

Os diagramas de fases citados acima se encontram no Apêndice.

### 1.1.3 – Deformações a quente em ligas Ti-Ni

Processos de conformação são importantes para se obter amostras simétricas. No caso do sistema Ti-Ni que apresenta fases intermetálicas, serão considerados exemplos da influência de tais fases durante estes processos.

Num estudo sobre a influência de compostos intermetálicos durante deformação a quente da liga Ni-40Ti (%p) (60Nitinol) foi comprovado que os compostos intermetálicos NiTi e  $Ni_3Ti$  tornam a deformação da liga dificultosa (KHAMEI 2010). As amostras tendo 8 mm de diâmetro e 12 mm de largura foram preparadas a partir do lingote homogeneizado. Os testes foram realizados na faixa de temperatura entre 900-1050 °C e com taxas de deformação de  $0,001-0,35 \text{ s}^{-1}$  e imediatamente resfriadas após testes de compressão para análise da microestrutura. Observaram-se as diferenças nas curvas tensão-deformação obtidas quando a

liga era deformada em 900 °C que corresponde à região de alto conteúdo intermetálico (NiTi e Ni<sub>3</sub>Ti) comparado com outra curva onde a deformação foi realizada na região de baixo conteúdo intermetálico entre 950-1050 °C. No primeiro caso a curva apresentou anormalidades e maior limite de escoamento (SHACKELFORD, 2008) concluindo-se que as fases intermetálicas dificultaram a deformação. Isto se dá porque diferentes quantidades de solutos e/ou precipitados resultam em várias interações com as linhas de discordâncias.

Em outro trabalho, ligas Ti-50,2Ni (%at) (BHAGYARAJ, 2013) obtidas por fusão dos metais sofreram tratamentos termo-mecânicos a 850 °C em que a seção transversal destas foram reduzidas de cerca de 70%, por intermédio de seguidos processos de deformação. As amostras foram coletadas em diferentes estágios de processamento e resfriadas em água para estudo microestrutural. Pode ser visto que a morfologia da fase Ti<sub>2</sub>Ni em termos de distribuição, tamanho e formato continuou mudando significativamente durante o processo de deformação a quente. Nos estágios iniciais de deformação a quente, as partículas de Ti<sub>2</sub>Ni tornam-se deformadas e alongadas na direção em que é feita a laminação. Após grande alongação, a partícula passa a fragmentar-se em partículas menores que vão tomando uma forma esférica. Tais fragmentos recristalizam-se até tornarem-se um grão de quase 1 µm. Durante todo esse processo a interface partícula de Ti<sub>2</sub>Ni e matriz permanecem coesas onde esta sofre uma severa deformação plástica resultando em sua amorfização localizada. Este é o papel de partículas de Ti<sub>2</sub>Ni na formação de uma não uniforme e for de equilíbrio microestrutura.

## 1.2 – Objetivos

O objetivo deste trabalho foi analisar o efeito do elemento substitucional níquel e de elementos intersticiais (oxigênio e nitrogênio) na estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas selecionadas de ligas do sistema Ti-xNi, x= 10, 15 e 20 %p. Para tanto, as ligas foram fundidas em um forno a arco, conformadas mecanicamente por laminação a quente e submetidas a tratamentos térmicos em vácuo e em atmosfera de oxigênio.

## 2 – Aspectos Fundamentais

Neste Capítulo serão apresentados os fundamentos para previsão e análise das fases presentes no sistema Ti-Ni, especificamente na região rica em titânio e do método utilizado para obtenção do módulo de elasticidade.

### 2.1 Fases do sistema Ti-Ni na região rica em titânio

Para determinar as fases presentes das ligas preparadas para este trabalho, é mostrado na Figura 1 o diagrama de fases do sistema Ti-Ni, apenas na região rica em titânio.

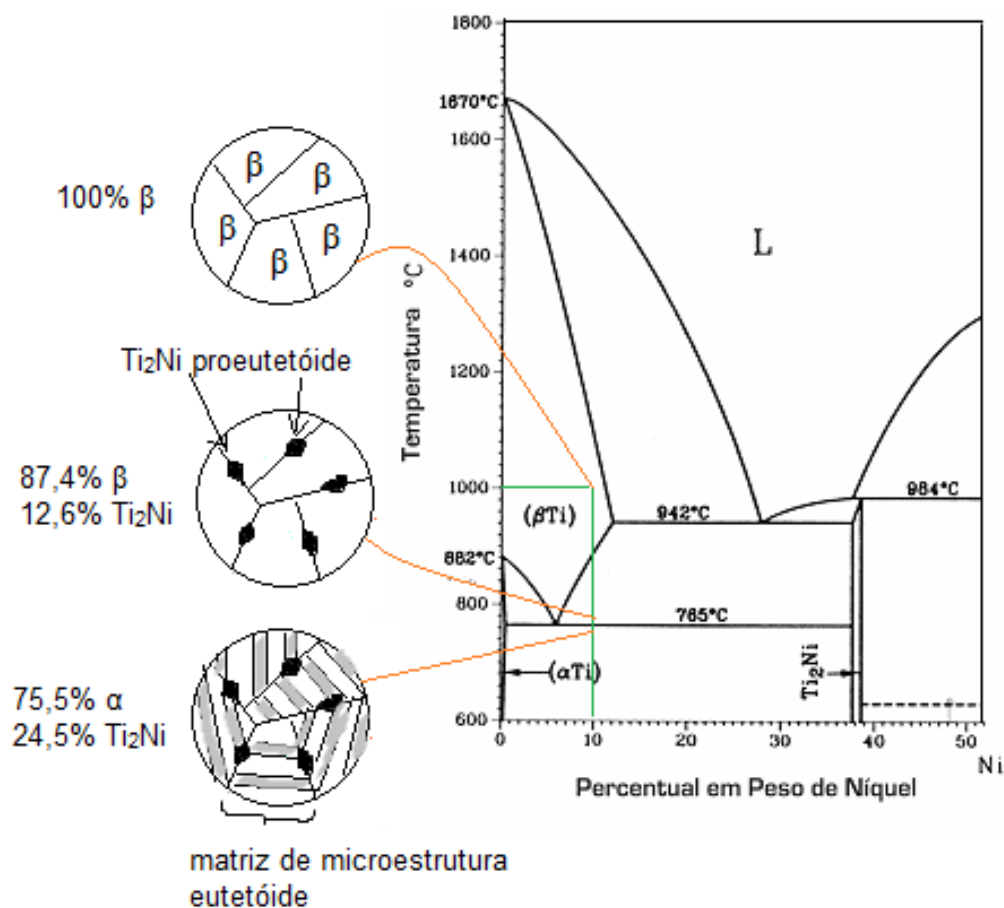


Figura 1 – Diagrama de fases do sistema Ti-Ni na região rica em titânio (adaptado de DUCOS, 2006).

Este diagrama mostra que ligas com concentrações de níquel consideradas neste trabalho (10, 15 e 20% em peso de níquel) apresentam as fases α, β (ambas do titânio) e o

intermetálico  $Ti_2Ni$ , em altas temperaturas. Pela regra da alavanca, quanto maior a concentração de níquel, maior a quantidade deste intermetálico. Pelo decaimento da curva  $\beta$ -transus, conclui-se que a adição de níquel favorece a estabilização desta fase. A  $765\text{ }^{\circ}C$  ocorre a reação eutetóide  $\beta \rightarrow \alpha + Ti_2Ni$ . Pela regra da alavanca, no campo  $\beta + Ti_2Ni$  a quantidade de  $Ti_2Ni$  é menor em relação ao campo  $\alpha + Ti_2Ni$ , numa mesma concentração.

Também na Figura 1 é mostrado um esquema simplificado da evolução da microestrutura de uma liga com 10% em peso de níquel que sofreu um tratamento térmico de homogeneização a  $1000\text{ }^{\circ}C$ , seguido de resfriamento lento, aproximadamente em condições de equilíbrio. Nesta temperatura, a liga apresenta grãos da fase  $\beta$  do titânio. Com o resfriamento, começa a precipitar a fase intermetálica  $Ti_2Ni$ . Numa temperatura logo acima de  $765\text{ }^{\circ}C$ , os precipitados de  $Ti_2Ni$  pro-eutetóides encontram-se numa matriz  $\beta$  de composição eutetóide, logo abaixo de  $765\text{ }^{\circ}C$ , encontram-se a matriz eutetóide, com uma microestrutura granular de fase  $\alpha$  e  $Ti_2Ni$  intercaladas. A partir daí, o intermetálico  $Ti_2Ni$  compõe tanto os precipitados como a matriz eutetóide. Teoricamente, as fases presentes nestas ligas em temperatura ambiente são  $\alpha + Ti_2Ni$ , entretanto, quando a reação eutetóide é suprimida, como no caso em que o resfriamento não é feito em perfeita condição de equilíbrio, há a possibilidade da retenção da fase  $\beta$  em temperatura ambiente, quanto maior for a concentração de níquel, como mostra trabalhos publicados com respeito estas ligas (XU, 2008).

A microestrutura eutetóide assume duas morfologias principais (SHACKELFORD, 2008). Uma delas é conhecida como perlita (de morfologia lamelar) que consiste em lamelas alternadas da fase  $\alpha$  e do composto  $Ti_2Ni$ , formada pela baixa taxa de nucleação e alta taxa de difusão (FRANTI 1978). A outra morfologia é chamada de bainita (de morfologia não lamelar), bem mais fina, devido à grande taxa de nucleação e baixa taxa de crescimento, consistindo em uma dispersão de  $Ti_2Ni$  entre a fase  $\alpha$  proeutetóide (FRANTI, 1978).

No caso dos aços, perlita é o principal produto da decomposição eutetóide a partir de altas temperaturas e bainita em baixas temperaturas e ambas as morfologias estão presentes em temperaturas intermediárias. No entanto, foram observadas diferenças no comportamento da decomposição eutetóide entre sistemas Fe-C e Ti-X, sendo  $X = Bi, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb$  e  $Pd$ . Isto foi explicado com base na teoria de Hillert, devido às diferenças nas morfologias das fases proeutetóide deste sistema (DIEBOLD, 1978). Por exemplo, num trabalho sobre decomposição quase-eutetóide de ligas Ti-Ni rapidamente solidificadas, foi observada a prevalência da perlita sobre a bainita como consequência dos grãos da fase beta reduzidos pela

rápida solidificação, permitindo o crescimento cooperativo entre as fases  $\alpha$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (KRISHNAMURTHY, 1988).

De acordo com o diagrama binário Ti-Ni, uma reação eutética  $L \rightarrow \beta + \text{Ti}_2\text{Ni}$  a 942 °C ocorre numa concentração de 28,4%pNi, inferior a 700 °C em relação à temperatura de fusão do titânio puro (1670 °C), decrescendo assim as temperaturas de fusão e de conformação. Logo, no caso das ligas com 15% e 20% em peso de níquel, em algum momento durante a fusão, há a possibilidade de se desenvolver uma microestrutura composta de precipitados pré-eutéticos da fase  $\beta$  numa matriz eutética, embora a fusão não seja feita em condições de equilíbrio.

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X de ligas obtidas pela fusão a laser do pó dos metais titânio e níquel (LIN, 2009). Os difratogramas mostram as disposições dos picos das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Embora esteja expresso em porcentagem atômica, a porcentagem em peso nesta faixa de concentração tem um valor bem próximo.

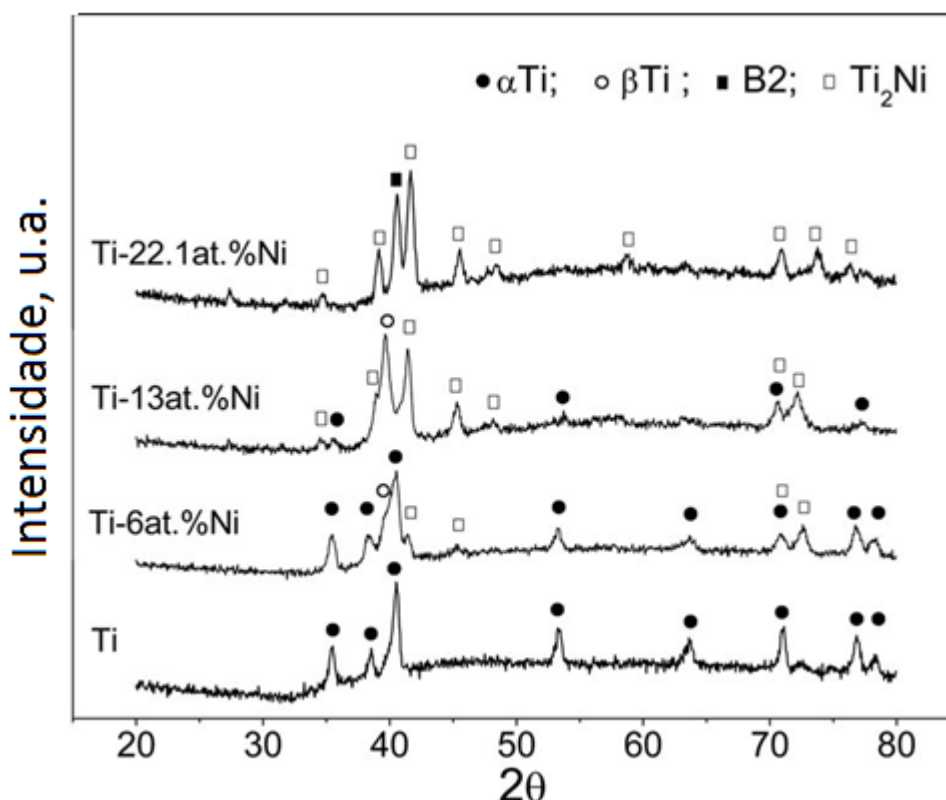


Figura 2 – Difratogramas do titânio e de um material composicionalmente graduado Ti-Ni, obtido por meio da fusão a laser dos metais (LIN, 2009).

Neste mesmo trabalho de Lin e colaboradores (2009), as micrografias obtidas (Figura 3) mostram que, na concentração de 2,5at.% de níquel a decomposição eutetóide da fase  $\beta$  ocorreu. A microestrutura exibe uma típica estrutura bainítica, que é composta de lamelas da fase  $\alpha$  pré-eutetóide, com uma largura média de 2  $\mu\text{m}$ , e precipitados de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  que parece ter nucleado na fase  $\beta$  retida entre as lamelas da fase  $\alpha$ . Quando a composição atinge 6at.% de níquel, uma distribuição uniforme de precipitados finos de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  em grãos da fase  $\beta$  pode ser visto. Ademais, o líquido entre as regiões celulares se solidificou como estruturas eutéticas de  $\beta + \text{Ti}_2\text{Ni}$ . As estruturas de fase quase não são aparentes, pois o aumento da concentração de níquel resulta no decréscimo da largura das lamelas da fase  $\alpha$  e eventualmente na ausência da mesma. Com o aumento da concentração de níquel para 8,6at.%, há uma mudança significativa na microestrutura, de  $\beta$  celular para  $\beta$  dendrítica. A microestrutura consiste em dendritos de grãos  $\beta$  com  $\beta + \text{Ti}_2\text{Ni}$  eutético presente nas regiões interdendríticas. Contudo, a decomposição eutetóide/bainítica de  $\beta$  ainda persiste dentro das dendritas de  $\beta$ , resultando numa mistura de precipitados mais grossos de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  com precipitados mais finos. Com o aumento para 13at.% de níquel, há um aumento na fração volumétrica de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  e um decréscimo no tamanho de grãos da fase  $\beta$ , o que promove a diminuição de precipitados de  $\alpha$  e a formação de precipitados mais grossos de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

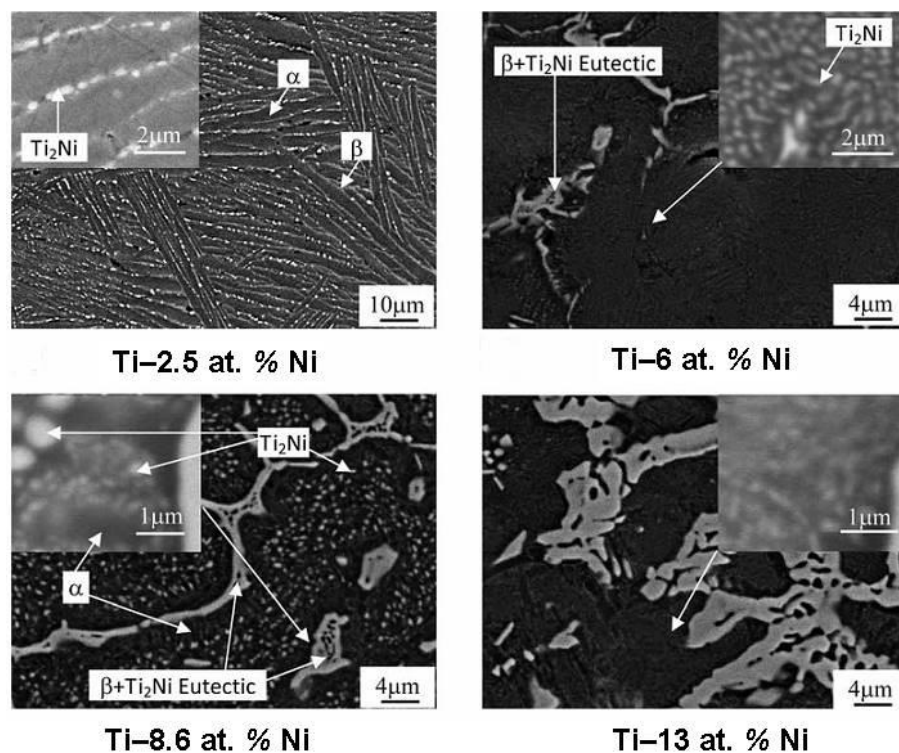


Figura 3 – Micrografias obtidas por MEV de ligas Ti-Ni com baixas concentrações de Ni (adaptado de LIN, 2009).

Na Figura 4 é mostrado o difratograma de outro trabalho onde a liga Ti-7%pNi foi obtida por meio de um processo de sinterização, utilizando a metalurgia do pó, com a adição de uma pequena quantidade de boro (LUO, 2013). A liga apresenta em maior parte a fase  $\alpha$  do titânio e o intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

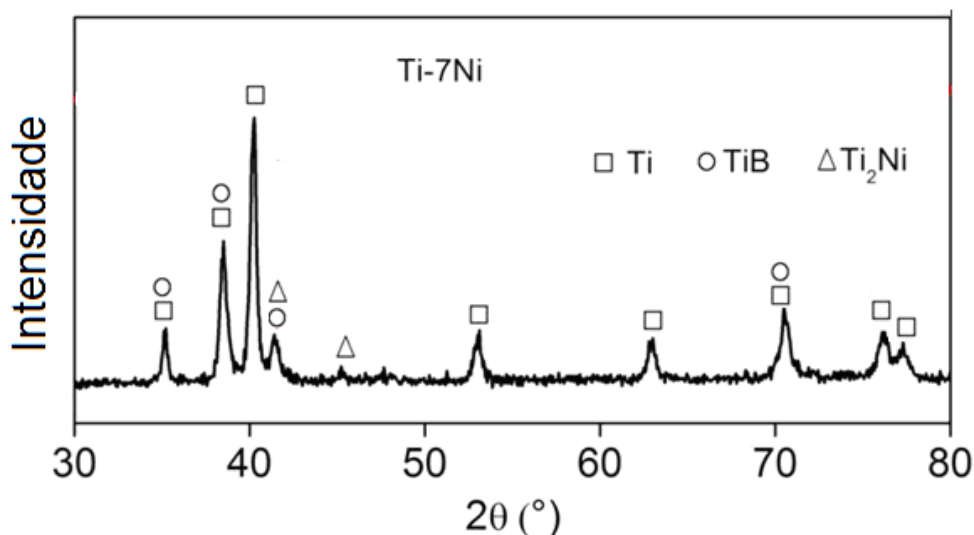


Figura 4 – Difratograma da liga Ti-7Ni obtida por sinterização dos pós dos metais (adaptado de LUO, 2013).

A Figura 5 mostra as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando elétrons retroespalhados, para a liga Ti-7Ni em ampliações crescentes, mostrando precipitados pro-eutetóide da fase  $\alpha$  do titânio numa matriz eutetóide ( $\alpha$ -Ti +  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ), como se estivesse numa composição hipoeutetóide ( $< 6\%$  pNi), mas na verdade a liga apresenta composição hipereutetóide ( $> 6\%$  pNi) e, teoricamente, os precipitados deveriam ser de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

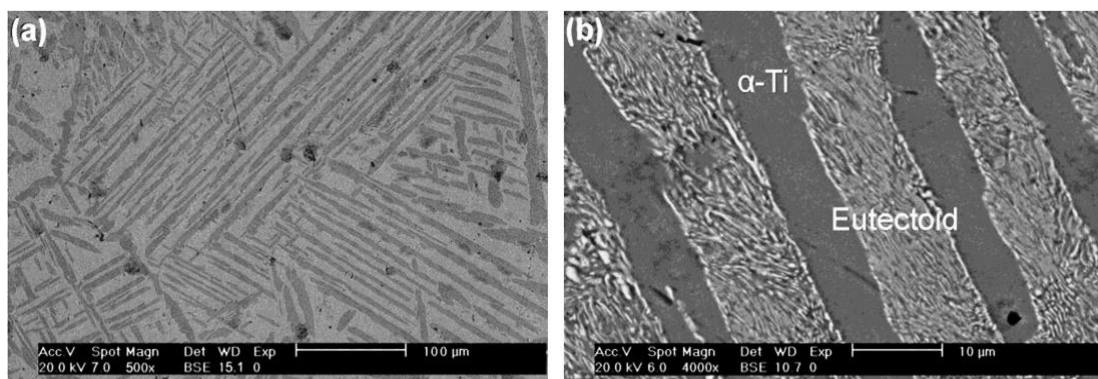


Figura 5 – Micrografias obtidas por MEV para a liga Ti-7Ni (LUO, 2013).

A seguir, uma micrografia de uma amostra da liga Ti-18%Ni obtida pelo mesmo método utilizado neste trabalho, a fusão dos metais comercialmente puros em forno a arco voltaico, em cadinho de cobre, sob atmosfera inerte de argônio, é mostrada na Figura 6. Neste caso, não há formação de microestrutura eutetóide, pois as fases encontram-se separadas e distintas entre si devido à concentração de níquel ser muito maior que 6%, onde ocorre a reação eutetóide.

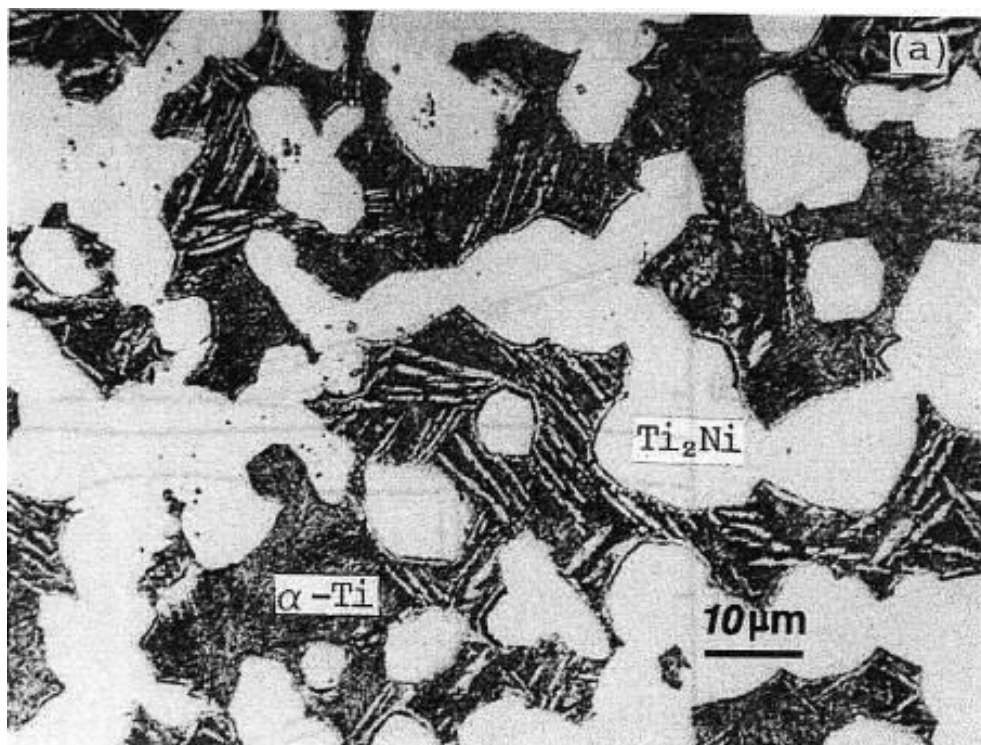


Figura 6 – Micrografia óptica de uma amostra de Ti-18Ni obtida por fusão dos metais (CHERN LIN, 1996).

### 2.1.1 Informações sobre as Fases

É importante conhecer as características das fases do sistema Ti-Ni na região rica em titânio e para tal foi consultado o banco de dados CRYSTMET (CRYSTMET, 2014). As Figuras 7 a 9 trazem a disposição dos átomos numa célula unitária de titânio, suas dimensões e difratograma das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , sendo esta última altamente complexa.

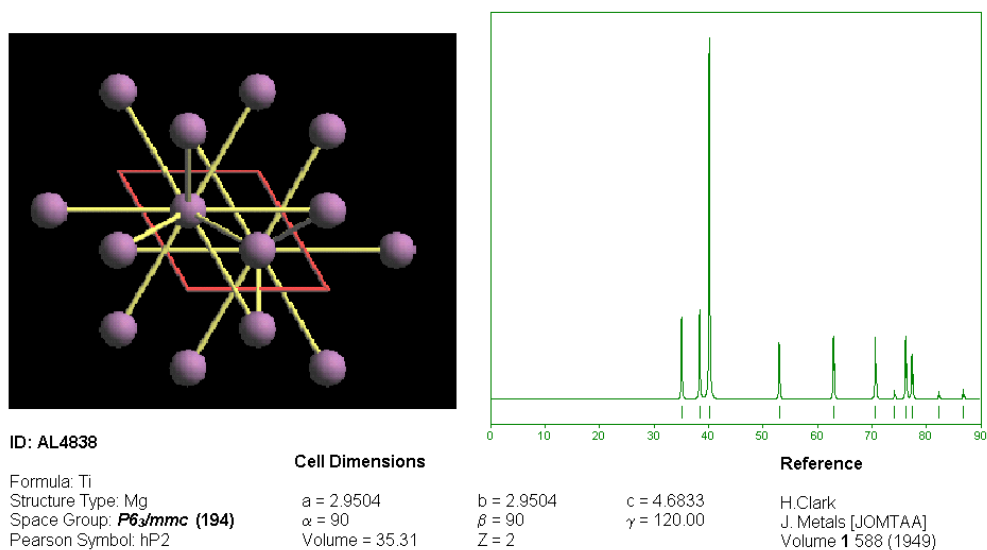


**Figura 7 – Informações sobre a fase  $\alpha$  do titânio segundo o banco de dados CRYSTMET.**

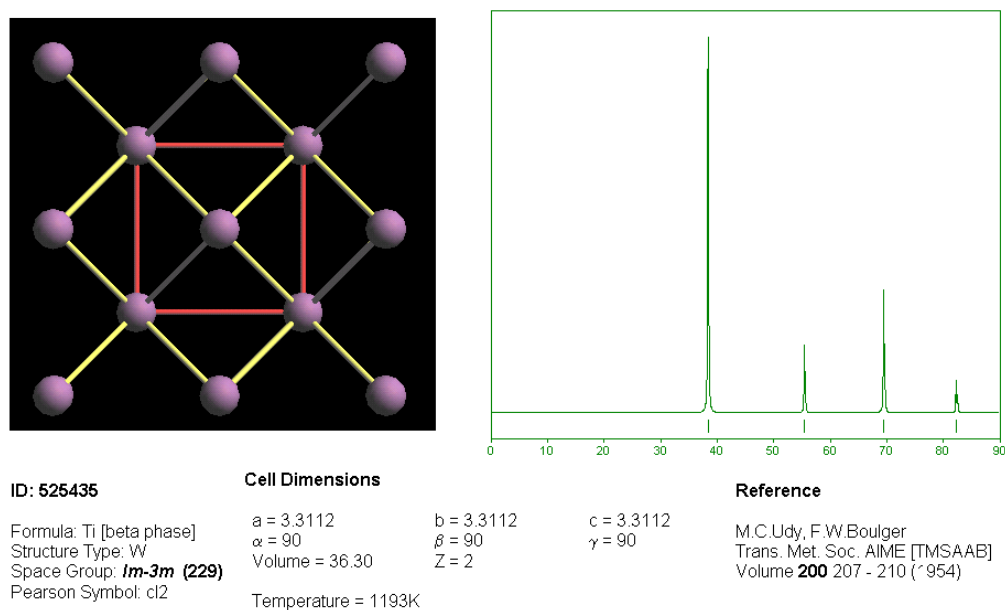


**Figura 8 – Informações sobre a fase  $\beta$  do titânio segundo o banco de dados CRYSTMET.**

## 2.2 Obtenção do Módulo de Elasticidade por meio das Vibrações Livres de um Corpo

O Módulo de Elasticidade é parâmetro fundamental na engenharia e aplicação de materiais, pois é a relação entre tensão e deformação no regime elástico. Para medi-lo há ensaios quase-estáticos, que geralmente são destrutivos, e os não-destrutivos, como os por

ultra-som e os dinâmicos. Estes últimos, além da vantagem de serem rápidos e precisos, empregam pequenas amostras com utilização de baixas cargas.

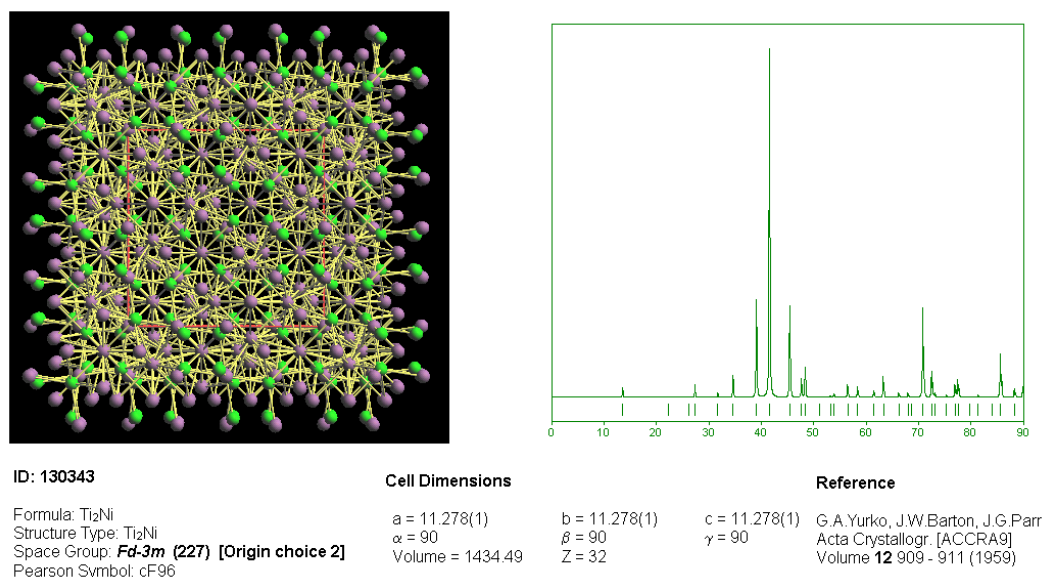


**Figura 9 – Informações sobre a fase  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  segundo o banco de dados CRYSTMET.**

O método dinâmico aqui empregado consiste em calcular o módulo elástico a partir dos modos de vibração fundamentais, ou seja, as frequências de ressonância. Neste caso, o material é excitado por meio de uma “pancada” e o sensor capta a vibração resultante por meio de um microfone, provendo assim a frequência de ressonância na qual será calculado o módulo de elasticidade de acordo com os parâmetros geométricos da amostra.

### 2.2.1 Vibração Flexural de Barras

Ao longo do comprimento de uma barra apoiada livremente, há uma série de nós (ponto de amplitude zero, interferência destrutiva) e anti-nós ou ventres (máximo de amplitude, interferência construtiva), conforme mostrado na Figura 10.

Na menor frequência de ressonância ou frequência fundamental (ou modo fundamental) os pontos nodais estão localizados a 0,224 L de cada extremidade, com os anti-nós no centro e em cada extremidade. Isto significa que se tem um máximo de amplitude no centro e nas extremidades da barra. Desta forma, verifica-se que o modo fundamental flexional surge durante um impacto em que a barra esteja apoiada em seus pontos nodais e o mesmo seja aplicado no lugar do ventre (centro), conforme mostrado nas Figuras 11 e 12.

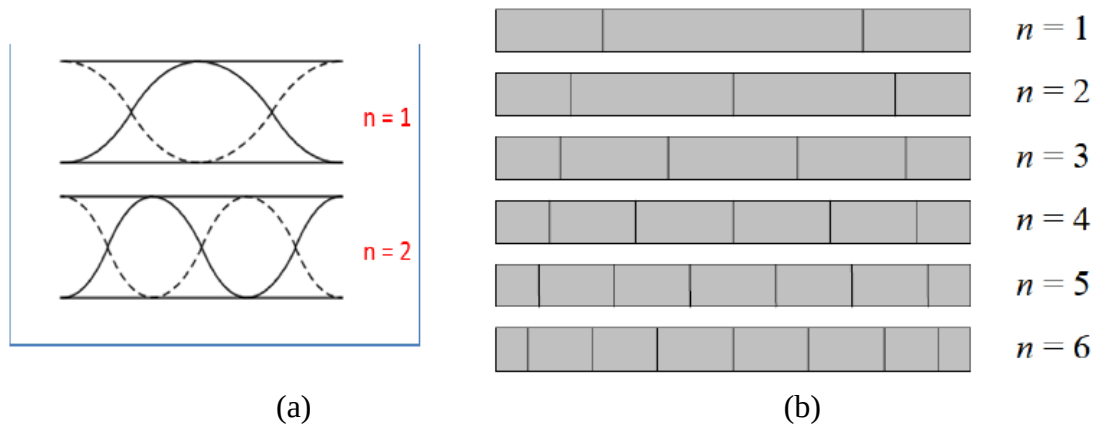


Figura 10 - (a) Ilustração da localização dos nós e anti-nós para uma onda estacionária numa corda com extremidades livres, com as linhas nodais indicada e (b) modo de vibração flexional para uma barra de secção retangular, com as linhas nodais indicadas (adaptado de ATCP Engenharia Física, 2013).

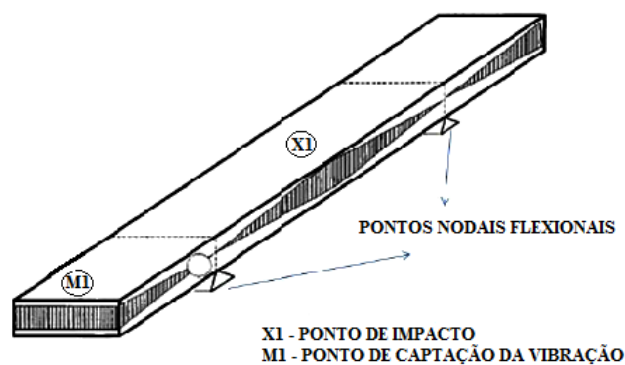


Figura 11 - Barra de secção retangular excitada para captação das frequências flexurais (adaptado de ATCP Engenharia Física, 2013).

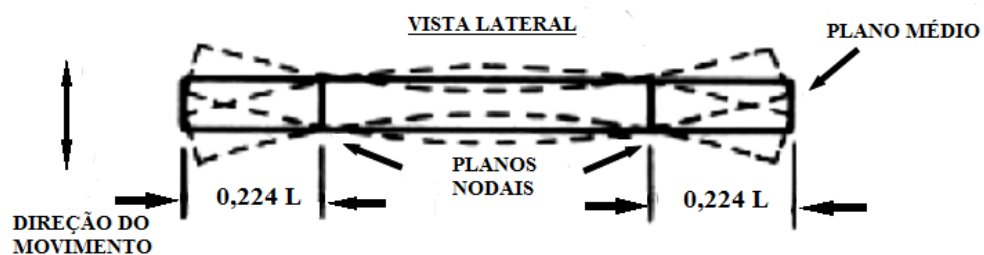


Figura 12 - Posição dos nós de vibração para o modo de ressonância flexural (adaptado de ATCP Engenharia Física, 2013).

## 2.2.2 Método Experimental de Excitação por Impulso

Um sistema para obtenção das frequências naturais pelo método de excitação por impulso está ilustrado na Figura 13 e é composto das seguintes partes, segundo a norma ASTM E1876 – 01 (ASTM E1876, 2009):

- Pulsador: é o dispositivo que aplica o impacto no corpo de prova para gerar as vibrações mecânicas, sem danificá-lo;
- Transdutor: receptor que capta a resposta acústica (energia mecânica) e a converte em sinal elétrico, determinando-se as frequências de ressonância;
- Sistema eletrônico: amplificador, frequencímetro;
- Suporte: é onde a amostra é apoiada.

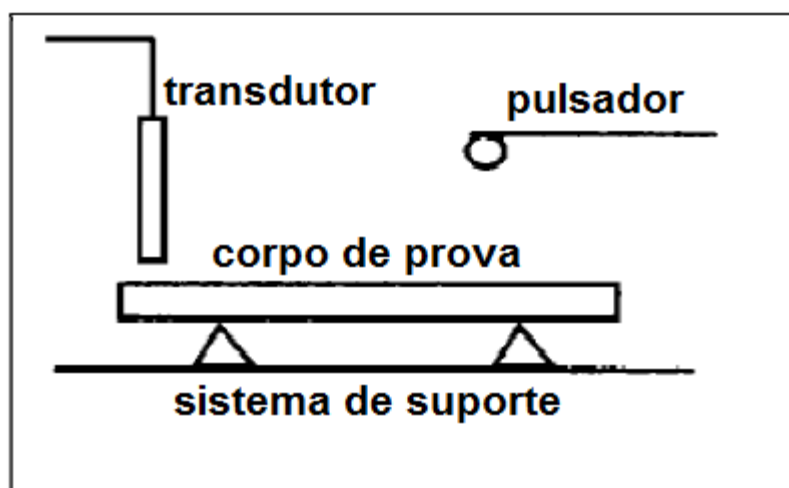


Figura 13 - Esquema básico do posicionamento da amostra para medidas de ressonância flexional, utilizando o método de excitação por impulso (adaptado de ATCP Engenharia Física, 2013).

## 2.2.3 Obtenção do Módulo de Elasticidade

O modelo matemático que se refere a uma barra de secção retangular excitada por flexão está descrito segundo a norma (ASTM E-1876-01, 2001). O Módulo de Elasticidade de Young é dado por:

$$E = 0,9465 \left( \frac{m f_f^2}{b} \right) \left( \frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (1)$$

onde:  $m$  é a massa da barra,  $L$  o comprimento,  $b$  a largura e  $t$  a altura da barra:  $f_f$  é a frequência de ressonância fundamental flexional e  $T_1$  é um fator de correção para o modo fundamental flexional dado por:

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left( \frac{T}{L} \right)^2 - 0,868 \left( \frac{t}{L} \right)^4 - \left[ \frac{8,340(1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \left( \frac{t}{L} \right)^4}{1 + 6,338(1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \left( \frac{t}{L} \right)^2} \right] \quad (2)$$

sendo  $\mu$  a razão de Poisson.

Se  $L/t \geq 20$ , o fator de correção  $T_1$ , dado pela Equação (2), pode ser simplificado para:

$$T_1 = \left[ 1 + 6,585 \left( \frac{t}{L} \right)^2 \right] \quad (3)$$

e  $E$  pode ser calculado diretamente pela Equação (1).

Se  $L/t < 20$  e a razão de Poisson é conhecida, então  $T_1$  pode ser calculado diretamente da Equação (2).

Se  $L/t < 20$  e a razão de Poisson não é conhecida, então um processo iterativo é utilizado para calcular a razão de Poisson, baseando-se nos módulos de Young e cisalhamento experimentais.

### 3 – Parte Experimental

Neste Capítulo, serão apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho para a obtenção, processamento e caracterização das amostras.

#### 3.1 Obtenção das amostras

Para a confecção das amostras, utilizou-se titânio comercialmente puro (pureza de 99,7%) na forma de barra fornecido pela empresa Aldrich Inc. e níquel (pureza de 99,5%) na forma de fio fornecido pela Camacam Industrial Ltda.

O titânio foi cortado por intermédio de um equipamento Isomet 1000 PrecisionSaw da Buehler utilizando-se um disco diamantado e o níquel foi cortado com um alicate industrial. Foi utilizada uma balança analítica Ohaus, modelo Explorer, para a medida de suas massas. Para a remoção das impurezas superficiais dos metais, foi utilizada uma solução de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  na proporção 2:2:1 para a decapagem. Em seguida foram lavados em lavadora ultrassônica Marconi, modelo UNIQUE, imersos em acetona por 20 minutos e mediu-se as massas novamente com mais precisão para obter três lingotes de 100g de cada composição (5, 10, 15 e 20% em peso de Ni) e um lingote e 60 g no caso da liga com 5% em peso de níquel.

Na fusão, os metais de partida foram colocados no cadinho de cobre refrigerado à água do forno a arco-voltaico e, em seguida, foi efetuado vácuo da ordem  $10^{-2}$  mBar na câmara de fusão do forno. Para garantir uma atmosfera sem impurezas na câmara de fusão, foi adicionado argônio com pressão de 2 mBar e, em seguida, novamente foi feito vácuo da ordem de  $10^{-2}$  mBar na câmara de fusão. Este procedimento de purga foi repetido cinco vezes. A fusão foi realizada em atmosfera de argônio, sendo o lingote girado de  $180^\circ$  por diversas vezes e refundindo para garantir a homogeneização completa. Todos estes processos foram realizados no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP, Câmpus de Bauru. A Figura 14 mostra uma fotografia do forno à arco utilizado na fusão das amostras deste trabalho.

### 3.2 Tratamentos Termo-Mecânicos

Após a fusão, os lingotes sofreram um tratamento térmico de homogeneização como preparação para a laminação a fim de se obter uma microestrutura mais estável, evitando trincas e quebras durante o processo de conformação mecânica. Para evitar contaminações, as amostras foram decapadas e lavadas em acetona em lavadora ultra-sônica. O tratamento térmico consistiu em aquecer lentamente as amostras até uma temperatura de trabalho cuja permanência é de 24 horas, seguido de resfriamento lento. Este tratamento foi realizado em um forno em alto vácuo na ordem de  $10^{-6}$  Torr no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP/Bauru, mostrado na Figura 16. A conformação mecânica das amostras é importante porque permite realizar ensaios que requeiram amostras simétricas, além de provocar mudanças na microestrutura e propriedades que são de interesse na análise. A laminação foi realizada numa máquina FENN de 5cv de potência e aquecimento em um forno mufla da EDG, no Laboratório de Fusão por Feixes de Elétrons e Tratamentos Termomecânicos da UNICAMP. O processamento consiste em aquecer as amostras até aproximadamente 1000°C para facilitar sua deformação e em seguida comprimi-las na laminadora onde sua espessura é reduzida de 1 mm, repetindo-se este processo até que a espessura da amostra seja de 7 mm.



**Figura 14 – Forno a arco voltaico utilizado para produzir as ligas.**

O forjamento rotativo a quente na amostra Ti5Ni foi realizado no mesmo local, com uma máquina FENN, após aquecimento em forno resistivo entre 780 e 860 °C, seguido de redução de suas dimensões iniciais e resfriamento ao ar. Após a conformação mecânica, é importante realizar novamente um tratamento térmico para alívio de tensões para recristalização das microestruturas, pois estas ficaram deformadas e com tensões internas, devido ao tratamento agressivo da laminação. Para tal, as amostras foram decapadas e lavadas com acetona, segundo procedimento descrito anteriormente.

Com uma microestrutura mais estável, as amostras estão prontas para os processos de dopagem com oxigênio que foram realizados no mesmo sistema do tratamento térmico. As amostras foram inseridas num tubo de quartzo onde se fez o vácuo da ordem de  $10^{-6}$  Torr. Em seguida deu-se início o aquecimento na taxa de 10°C/min até atingir o patamar da temperatura de dopagem, onde o gás oxigênio foi inserido e o tubo imediatamente isolado assim que atingisse a pressão desejada. Após duas horas, tempo necessário para o oxigênio difundir-se por toda a amostra de forma homogênea, segundo as leis de Fick (SHACKELFORD, 2008), as amostras foram resfriadas rapidamente por meio de jatos de água lançados no exterior do tubo, para evitar a desgaseificação. Se esta temperatura for acima de 765 °C e abaixo de 942 °C, onde ocorre uma mudança de fase ( $\beta + \text{Ti}_2\text{Ni} \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ ), poderá haver a formação de microestruturas martensíticas, fora do equilíbrio. Em cada temperatura, são realizadas duas dopagens com pressões de oxigênio diferentes para variar a quantidade deste gás nas amostras e analisar sua influência. A Tabela 1 traz a descrição das diferentes condições de processamento das amostras e suas nomenclaturas. A Figura 15 mostra um diagrama com a nomenclatura das amostras, após cada etapa utilizada neste trabalho.

Em virtude da quantidade alta de elementos intersticiais nas amostras, principalmente no caso da que apresenta concentração de 10% em peso de níquel, foi necessário obter uma nova amostra desta composição que apresente menor quantidade de intersticiais, a qual sofreu os mesmos tratamentos originando amostras de condições diferentes como mostra a Tabela 2, sendo diferenciadas por um asterisco em sua nomenclatura:

**Tabela 1 – Nomenclatura das amostras em função dos tratamentos termo-mecânico.**

|             |                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>#0</b>   | Após fusão dos metais precursores;                                                                                                                                                                                                       |
| <b>#0TT</b> | Após fusão, as amostras sofrem um tratamento térmico de homogeneização a 1000 °C, no caso das amostras com 10% em peso de níquel, e a 870°C, as demais amostras, durante 24 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.    |
| <b>#1</b>   | Após laminação a quente, que consiste no aquecimento da amostra até a temperatura de 1000 °C, aproximadamente, e em seguida, a redução de suas dimensões iniciais pela passagem na laminadora e resfriamento ao ar;                      |
| <b>#2</b>   | Após laminação a quente e tratamento térmico de homogeneização a 870 °C durante 24 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.                                                                                            |
| <b>#3</b>   | Após laminação a quente e tratamento térmico de homogeneização, foi realizado um aquecimento a 10 °C/min até 700 °C, mantida por duas horas nesta temperatura com 10 <sup>-2</sup> Torr de gás oxigênio, seguido de resfriamento rápido; |
| <b>#4</b>   | Após laminação a quente e tratamento térmico de homogeneização, foi realizado um aquecimento a 10 °C/min até 700 °C, mantida por duas horas nesta temperatura com 10 <sup>+2</sup> Torr de gás oxigênio, seguido de resfriamento rápido; |
| <b>#5</b>   | Após laminação a quente e tratamento térmico de homogeneização, foi realizado um aquecimento a 10°C/min até 850°C, mantida por duas horas nesta temperatura com 10 <sup>-2</sup> Torr de gás oxigênio, seguido de resfriamento rápido;   |
| <b>#6</b>   | Após laminação a quente e tratamento térmico de homogeneização foi realizado um aquecimento a 10°C/min até 850°C, mantida por duas horas nesta temperatura com mais de 760 Torr de gás oxigênio, seguido de resfriamento rápido;         |

**Tabela 2– Nomenclatura da nova amostra de Ti10%pNi obtida.**

|              |                                                                                                                                                                                       |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>*#0</b>   | Após fusão dos metais precursores;                                                                                                                                                    |
| <b>*#0TT</b> | Após fusão, as amostras sofreram um tratamento térmico de homogenização a 1000 °C, durante 24 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.                               |
| <b>*#1</b>   | Após laminação a quente que consiste no aquecimento da amostra até a temperatura de 1000°C, aproximadamente, e em seguida, a redução de suas dimensões iniciais e resfriamento ao ar; |

**Tabela 3– Nomenclatura da amostra de Ti5%pNi obtida.**

|           |                                                                                                                                                                                                          |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>#0</b> | Após fusão dos metais precursores;                                                                                                                                                                       |
| <b>#1</b> | Após forjamento rotativo a quente                                                                                                                                                                        |
| <b>#2</b> | Após forjamento rotativo a quente e tratamento térmico de homogeneização a 1000 °C durante 24 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.                                                  |
| <b>#3</b> | Após forjamento rotativo a quente e tratamento térmico de homogeneização, foi realizado um aquecimento a 10 °C/min até 700 °C, mantida por duas horas nesta temperatura, seguido de resfriamento rápido; |

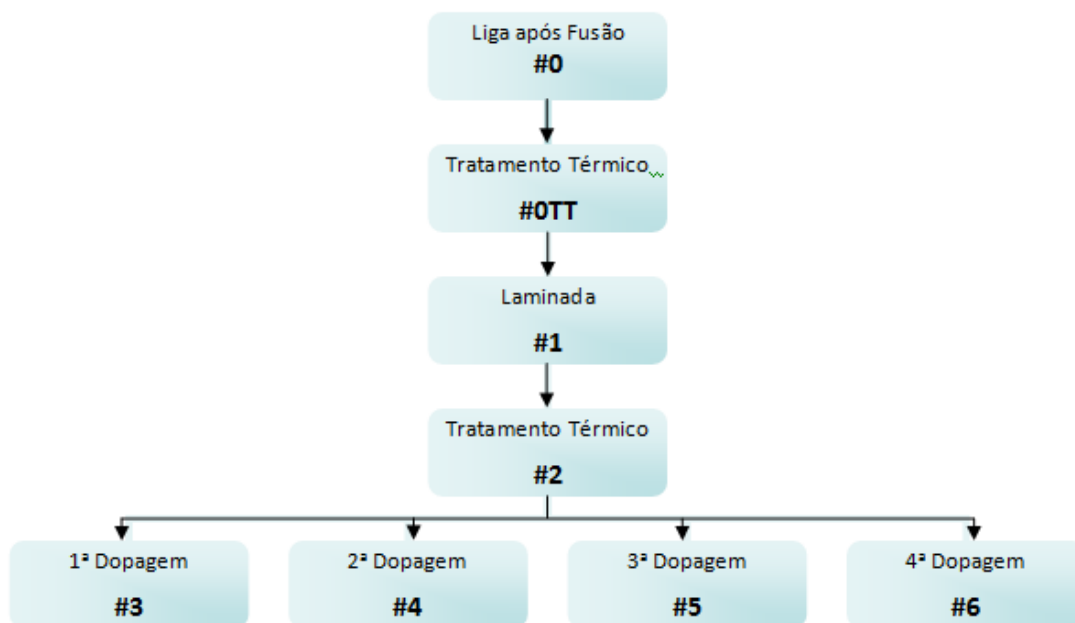


Figura 15 – Diagrama expressando a nomenclatura das amostras em todas as condições de processamento.

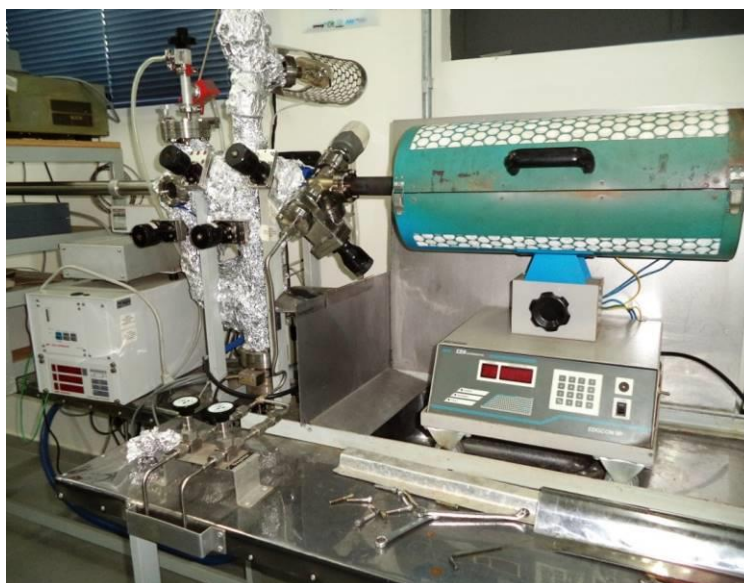


Figura 16 - Sistema para tratamentos térmicos pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais.

### 3.3 Análise Química e Mapeamento dos Elementos

Para a preparação das amostras para análise química, os lingotes foram em parte limados com lima grossa e cortados pequenos pedaços que foram decaçados e lavados em acetona em lavadora ultra-sônica para obter aproximadamente 3g de cada amostra, sendo

encaminhadas para a realização de análise química, no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar.

Os elementos metálicos foram determinados em espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido, da Varian, modelo VISTA, a partir da solubilização das amostras em meio ácido. O carbono foi determinado por combustão direta, em equipamento LECO, modelo CS-444.

O método utilizado para a análise dos elementos intersticiais foi a fusão sob gás inerte, detecção por infravermelho para o oxigênio e diferença de condutividade térmica para o nitrogênio, utilizando um analisador de gases LECO, modelo TC-400, pertencente ao Laboratório Metalurgia Física e Solidificação do Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. Foram cortados 4 ou 5 pedaços de cada amostra entre 0,05 e 0,1 g de massa que foram decaçados e lavados em ultra-sônica.

As composições em peso e atômica dos elementos titânio e níquel também foram determinados por meio da técnica de Espectrometria por dispersão de elétrons (EDS), como também o mapeamento destes elementos, utilizando-se um detector Oxford Instruments, modelo Incax-act e software INCA Analyzer, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO/LS15.

### 3.4 Densidade

Para a medida da densidade das amostras, foi utilizada água como fluido. Considerando que a densidade da água destilada em 20°C é de 0,9982 g/cm<sup>3</sup> (LIDE, 2004), as massas das amostras foram medidas no ar e imersas totalmente em água destilada, por intermédio de uma balança analítica Ohaus, modelo Explorer e o aparato de determinação de densidade, obtendo-se os valores experimentais de densidade. Segundo o princípio de Arquimedes, um corpo imerso num fluido sofre uma força para cima denominada empuxo que é igual ao peso do fluido deslocado (HALLIDAY, 2006), daí a expressão da densidade experimental:

$$\rho = \frac{m}{(m - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (4)$$

### 3.5 – Difração de Raios X

As amostras foram limadas para obtenção de um pó fino e expostas a um campo magnético para a retirada de qualquer fragmento de ferro oriundo da lima. As medidas de difração de raios X das amostras foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo D/Max-2100PC, equipamento multiusuário pertencente ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP, Câmpus de Bauru, utilizando o método do pó, com os seguintes parâmetros: radiação Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,544 Å, corrente de 20 mA, potencial de 40kV. Utilizou-se o modo de tempo fixo com passo de 0,02° e tempo de permanência de 1,6 segundos, no intervalo de 10° a 90° (ângulo 2 $\theta$ ) nos difratogramas completos. Foi utilizada uma precisão quatro vezes maior para os difratogramas nas regiões dos principais picos, com passo de 0,01° e tempo de permanência de 3,2 s. As intensidades dos picos foram determinadas com a função Data Reader do programa Origin 6.0®.

### 3.6 Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a preparação metalográfica, foram cortados pequenos pedaços das amostras com a serra de diamante numa cortadora IsoMet 1000 (Buehler), que foram embutidas em baquelite por meio de uma embutidora semi-automática Arotec, modelo PRE 30 Mi. Em seguida foram lixadas com lixas d'água de granulações crescente (360, 400, 500, 600, 800, 1200 e 1500 mesh) até apresentarem aspecto desejado, superfície uniformemente lisa e sem riscos, utilizando-se uma politriz Arotec, modelo Aropol-2V. Em seguida, foram polidas em suspensões primeiramente de diamante de 10  $\mu$ m e depois de alumina de 1  $\mu$ m durante 10 minutos cada. Para revelar a microestrutura dos lingotes, foi realizado um ataque químico e a solução utilizada continha H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> e HF na proporção 30:5:2 (KHAMEI, 2010), respectivamente, no caso das amostras com 10% em níquel, durante 20 s de imersão. No caso das amostras com 15 e 20% em peso de níquel a solução foi 100 ml de H<sub>2</sub>O, 6 ml de HNO<sub>3</sub> e 2 ml de HF, com igual tempo de imersão (CHERN LIN, 1996). Para a obtenção das imagens, foi utilizado um microscópio óptico Olympus, modelo BX51M, com câmara conectada a um microcomputador, e eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO/LS15, com o software SMARTSEM. As imagens obtidas foram melhoradas em termos de brilho, contraste e meio-tom pelo programa Picture Manager, da Microsoft. A Figura 17 na direita mostra uma

fotografia da amostra após o embutimento com um caminho feito com tinta de prata e em toda base, para a condução de elétrons do microscópio eletrônico.



**Figura 17 – Embutidora, politriz e amostra embutida em baquelite com um caminho de prata para observação no MEV.**

### 3.7 Microdureza

As amostras que foram utilizadas para a microscopia foram reaproveitadas, lixando e polindo-as novamente, para a realização das medidas de microdureza. Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados utilizando-se um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV-2 conectado a um microcomputador, pertencente ao Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, em Bauru, mostrado na Figura 18, em colaboração da Prof. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf. A carga utilizada foi de 1,941 N ou 0,2 Kgf por um tempo de 60 segundos, sendo realizadas cinco identificações de acordo com as normas ASTM (ASTM E92-82, 2003, ASTM E384-11, 2009).

### 3.8 Módulo de Elasticidade

Como preparação para os ensaios, as amostras foram cortadas em formato retangular e lixadas para aumentar a simetria e, assim, diminuir a margem de erro das medidas. O módulo de elasticidade dinâmico foi medido por meio do equipamento Sonelastic®, mostrado na Figura 19, fabricado pela empresa ATPC Engenharia Física. É aplicado um impulso na amostra e, por meio do software Sonelastic®, as frequências de vibração e os respectivos amortecimentos são calculados e relacionados com o módulo de elasticidade, de acordo com a Norma ASTM E1876-01.

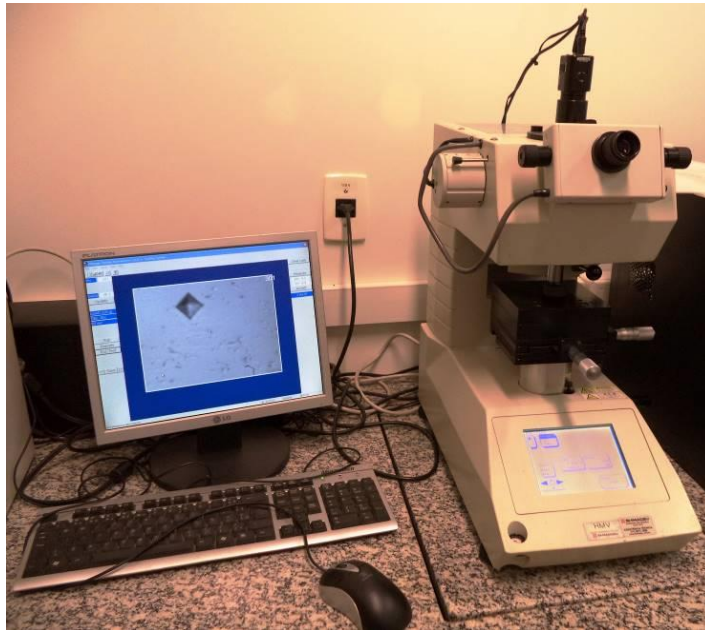


**Figura 18 – Microdurômetro pertencente ao Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP em Bauru.**

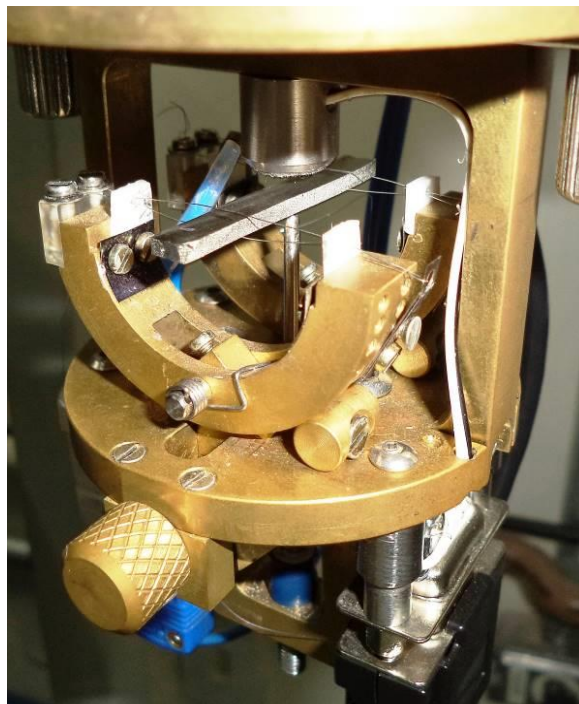


**Figura 19 – Disposição da amostra para ser medida no equipamento Sonelastic®.**

## 4 – Resultados e Discussão

Este Capítulo apresenta os resultados e as discussões referentes à caracterização química, estrutural, microestrutural e de algumas propriedades mecânicas das amostras das ligas Ti-Ni.

### 4.1 Obtenção das Amostras, Análise Química e Mapeamento dos Elementos

Após a fusão, foram obtidos três lingotes, um de cada composição e a fotografia de um deles, da liga Ti-10Ni, é mostrado na Figura 20. Também é mostrada sua seção transversal de aspecto uniforme e homogêneo para confirmar que a fusão foi completa.

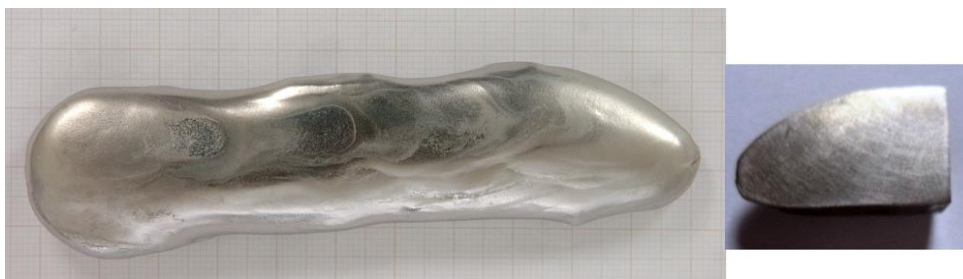


**Figura 20 – Lingote da liga Ti-10Ni, obtido por fusão dos metais em forno a arco voltaico (à esquerda) e uma amostra de sua seção transversal (à direita).**

Foram realizadas as análises dos elementos metálicos e carbono de cada lingote, por meio de emissão ótica por plasma induzido, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 – Percentuais em peso dos metais e carbono das amostras através de emissão ótica por plasma induzido.**

| Amostra | Mo<br>(%p) | Fe<br>(%p) | Al<br>(%p) | Ni<br>(%p) | Mn<br>(%p) | Cr<br>(%p) | Cu<br>(%p) | C<br>(%p) |
|---------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| Ti5Ni   | <0,001     | 0,07       | 0,005      | 5,36       | 0,02       | 0,008      | 0,001      | 0,124     |
| Ti10Ni  | <LD        | 0,10       | 0,018      | 10,03      | 0,034      | <LD        | <LD        | 0,38      |
| Ti10Ni* | <LD        | 0,31       | 0,049      | 9,44       | 0,036      | <LD        | <LD        | 0,25      |
| Ti15Ni  | <LD        | 0,12       | 0,035      | 15,83      | 0,052      | <LD        | <LD        | 0,023     |
| Ti20Ni  | <LD        | 0,12       | 0,028      | 19,80      | 0,072      | <LD        | <LD        | 0,16      |

Verifica-se que os lingotes obtidos apresentam a estequiometria correta de níquel e baixa quantidade de impurezas e outros metais que já continham nos metais precursores, pois não eram 100% puros. As medidas das quantidades em peso e atômica do titânio e níquel por meio de EDS estão mostradas na Tabela 5.

**Tabela 5 – Porcentagem atômica e em peso dos elementos titânio e níquel, obtidas por EDS.**

| <b>Amostra</b> | <b>Ti (%p)</b>    | <b>Ni (%p)</b>    | <b>Ti (%at)</b>   | <b>Ni (%at)</b>   |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Ti5Ni</b>   | <b>95,19</b>      | <b>4,81</b>       | <b>96,04</b>      | <b>3,96</b>       |
| <b>Ti10Ni</b>  | <b>92 ± 6</b>     | <b>9 ± 6</b>      | <b>93 ± 5</b>     | <b>7 ± 5</b>      |
| <b>Ti10Ni*</b> | <b>89,4 ± 0,5</b> | <b>10,6 ± 0,5</b> | <b>81,0 ± 0,3</b> | <b>9,0 ± 0,3</b>  |
| <b>Ti15Ni</b>  | <b>79 ± 3</b>     | <b>21 ± 3</b>     | <b>82 ± 3</b>     | <b>18 ± 3</b>     |
| <b>Ti20Ni</b>  | <b>78,1 ± 0,8</b> | <b>21,9 ± 0,8</b> | <b>81,3 ± 0,8</b> | <b>18,7 ± 0,8</b> |

A análise química por EDS é menos precisa em relação à anterior por isso os resultados apresentam maiores erro em relação aos valores nominais das ligas, com exceção da amostra Ti10Ni\*. No entanto, tais resultados comprovam as corretas composições das ligas.

As Figuras 21 a 25 trazem o mapeamento dos elementos titânio e níquel, obtido por EDS nas ligas após a fusão (#0).

Em todos os casos, verificam-se disposições homogêneas dos elementos titânio e níquel, comprovando que a fusão foi completa, sem a presença de aglomerados ou segregados.

### **4.3 Tratamentos Termo-Mecânicos e Nomenclatura das Amostras**

Após a fusão, as amostras passaram por um tratamento térmico de homogeneização. Após o tratamento térmico, as amostras foram laminadas a quente e em seguida, as amostras passaram por um novo tratamento térmico para alívio de tensões. Após este novo tratamento térmico as amostras foram cortadas e divididas para os quatro processos de dopagem com oxigênio, que consistiu no aquecimento das amostras em atmosfera de oxigênio, conforme condições também mostradas nas Tabelas 1 e 2.

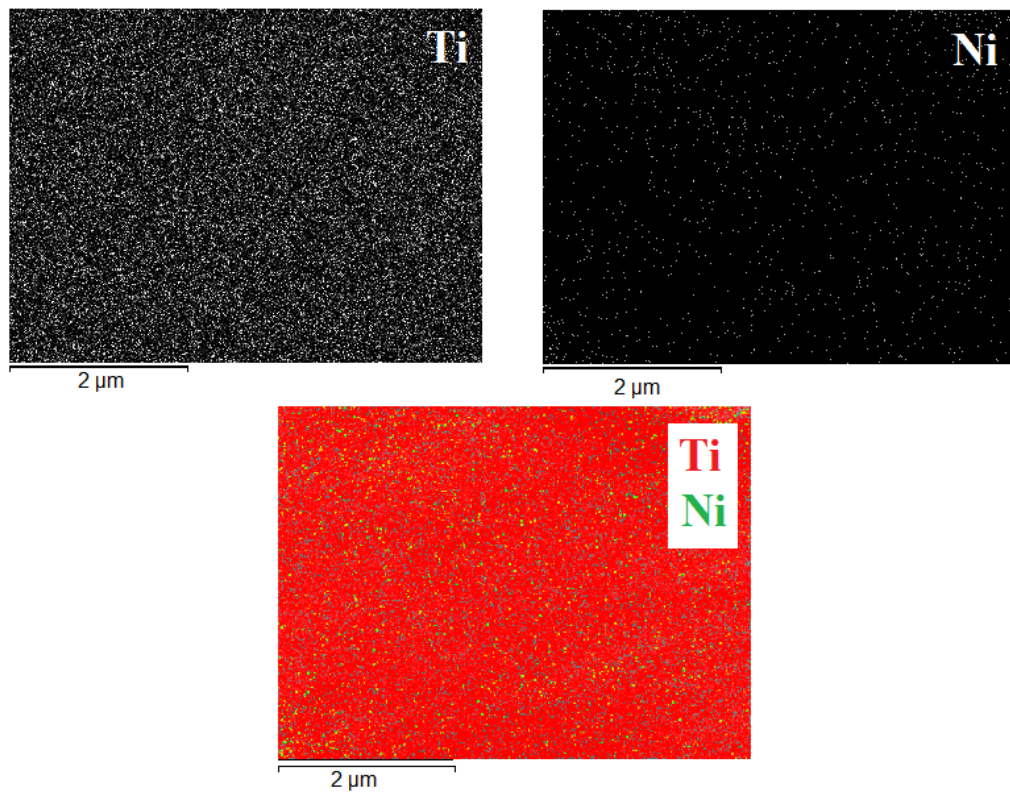


Figura 21 – Mapeamento por EDS dos principais elementos da liga Ti-5Ni.

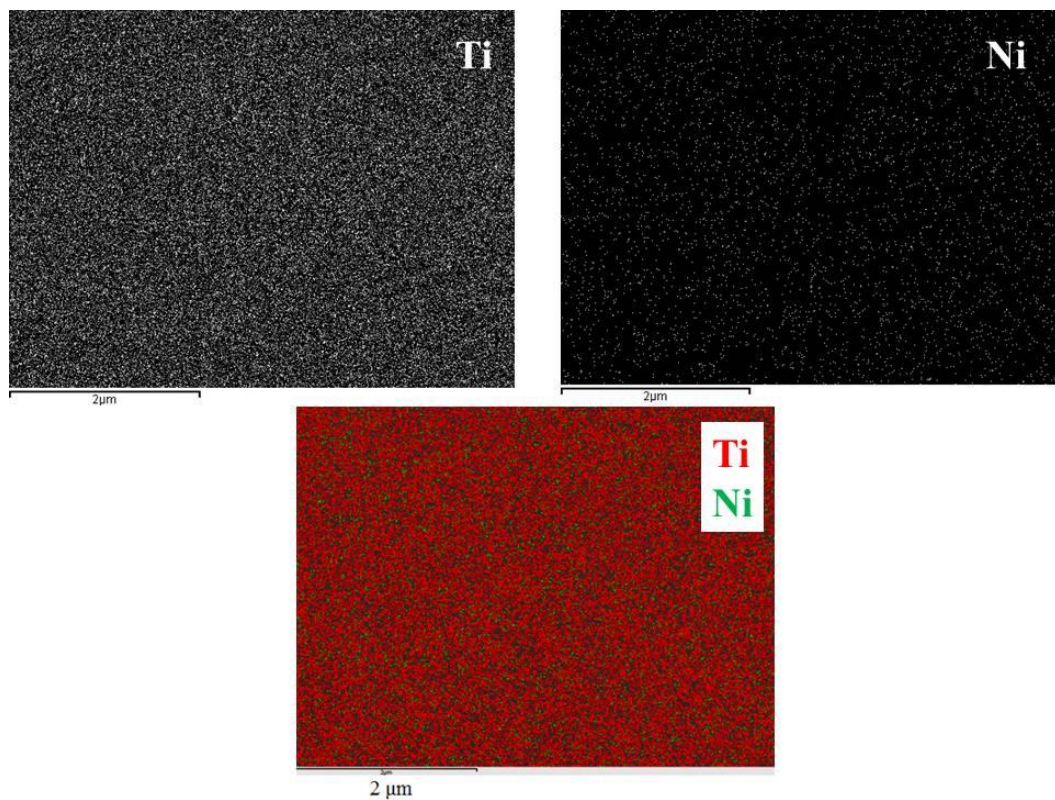


Figura 22 – Mapeamento por EDS dos principais elementos da liga Ti-10Ni.

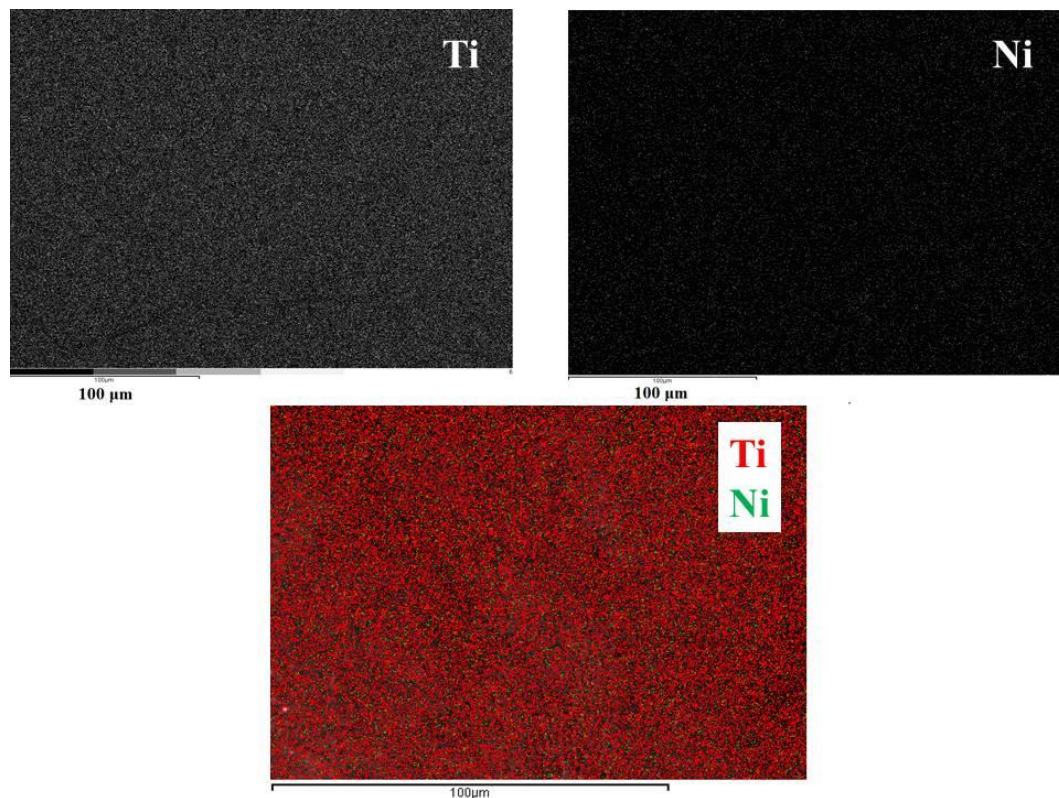


Figura 23 – Mapeamento por EDS dos principais elementos da liga Ti-10Ni\*.

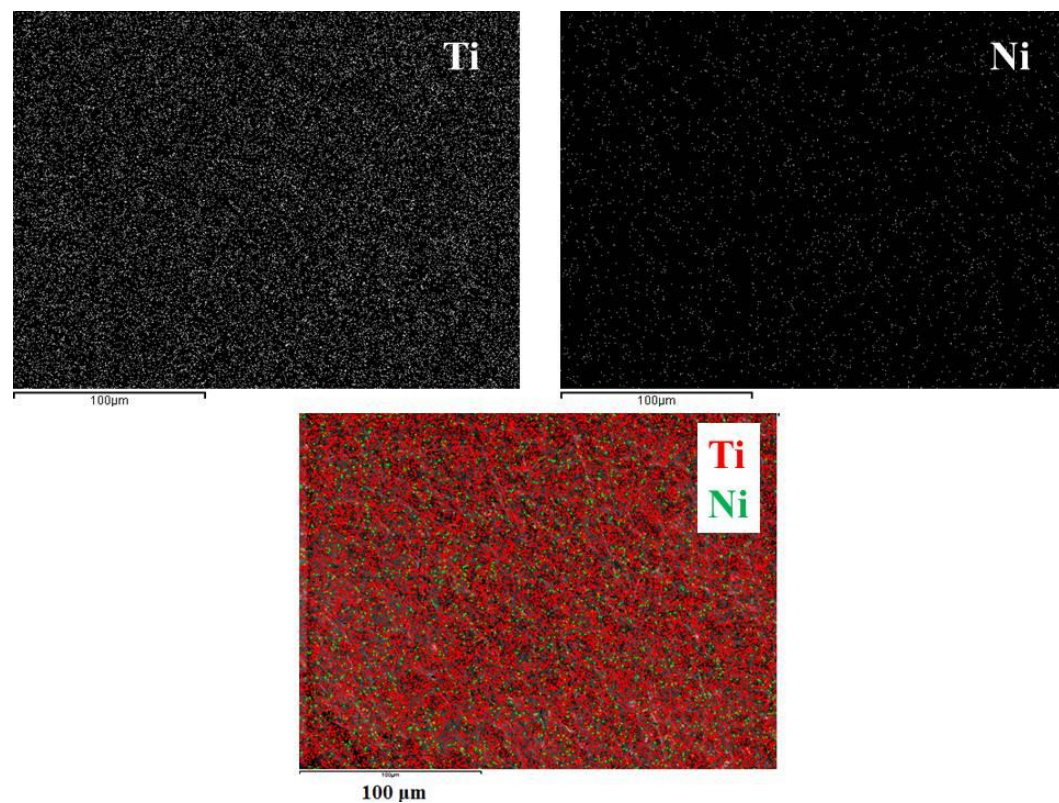


Figura 24 – Mapeamento por EDS dos principais elementos da liga Ti-15Ni.

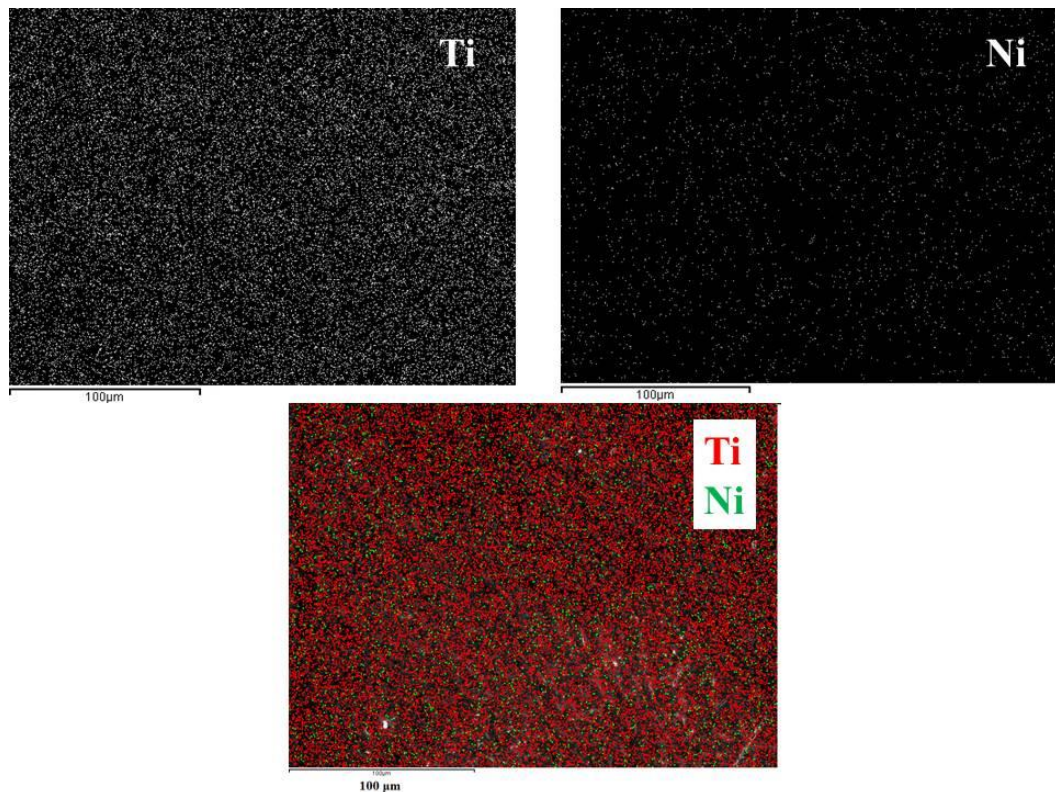


**Figura 25 – Mapeamento por EDS dos principais elementos da liga Ti-20Ni.**

A parte (a) da Figura 26 mostra uma fotografia de um lingote da liga Ti-10Ni, após o tratamento térmico de homogeneização, onde podem ser observados grãos bem crescidos devido ao processo de difusão que ocorreu em grande escala. Na parte (b) da Figura 25, pode ser observada uma parte da amostra cortada após a laminação. Na parte (c), um pedaço cortado da liga Ti5Ni após forjamento rotativo.

A Figura 27 mostra o decaimento da pressão parcial de oxigênio dentro do tubo onde se realizou a dopagem com este elemento. Pode-se observar claramente a diminuição da pressão no tubo em função do tempo, indicando a absorção do oxigênio pelas amostras, durante as quatro dopagens realizadas.

#### 4.4 Caracterização das Amostras

Após sua preparação, as amostras das ligas Ti-Ni foram caracterizadas com relação ao teor de elementos intersticiais e densidade, além de sua caracterização estrutural e microestrutural.

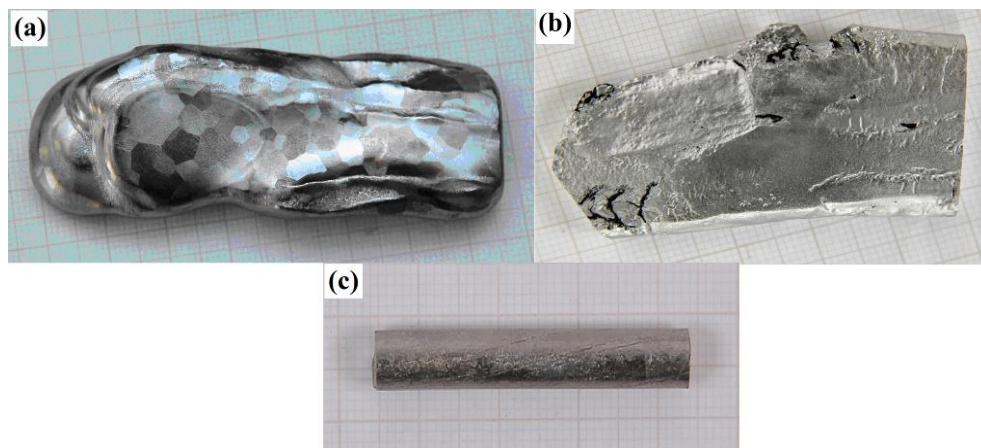


Figura 26 – Fotografia do lingote de uma amostra da liga Ti-10Ni após tratamento térmico de homogeneização (a) e após laminação a quente e corte (b); liga Ti-5Ni após forjamento (c).

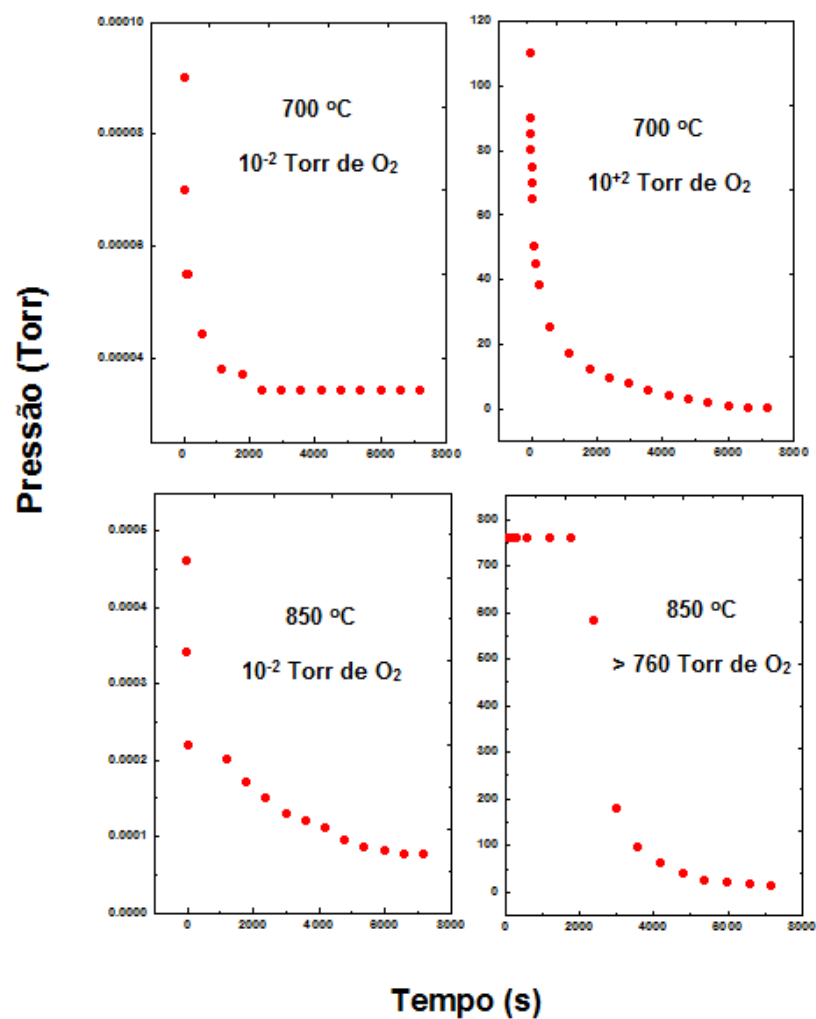


Figura 27 – Evolução da pressão parcial de oxigênio no tubo onde são realizadas as dopagens, mostrando sua absorção pelas amostras, em cada uma das quatro dopagens realizadas, para as ligas Ti-xNi, x=10,15 e 20.

#### 4.4.1 Análise de Oxigênio e Nitrogênio

As quantidades dos elementos intersticiais oxigênio e nitrogênio presentes em todas as condições de processamento estão mostradas na Tabela 6:

**Tabela 6 – Concentrações de oxigênio e nitrogênio nas amostras.**

| Amostra     | O (%p)        | N (%p)          |
|-------------|---------------|-----------------|
| Ti5Ni#0     | 0,109 ± 0,003 | -               |
| Ti5Ni#1     | 0,14 ± 0,05   | -               |
| Ti5Ni#2     | 0,26 ± 0,01   | -               |
| Ti5Ni#3     | 0,142 ± 0,004 | -               |
| Ti10Ni#0    | 0,36 ± 0,04   | 1,54 ± 0,25     |
| Ti10Ni#0TT  | 0,8 ± 0,1     | 2,5 ± 0,4       |
| Ti10Ni#1    | 0,8 ± 0,5     | 2,85 ± 1,25     |
| Ti10Ni#2    | 0,49 ± 0,09   | 1,4 ± 0,5       |
| Ti10Ni#3    | 0,40 ± 0,01   | 0,919 ± 0,079   |
| Ti10Ni#4    | 0,557 ± 0,094 | 0,828 ± 0,544   |
| Ti10Ni#5    | 0,44 ± 0,04   | 1,2 ± 0,2       |
| Ti10Ni#6    | 0,464 ± 0,095 | 1,01 ± 0,08     |
| Ti10Ni*#0   | 0,179 ± 0,037 | 0,007 ± 0,002   |
| Ti10Ni*#0TT | 0,193 ± 0,155 | 0,063 ± 0,036   |
| Ti10Ni*#1   | 0,229 ± 0,029 | 0,034 ± 0,019   |
| Ti15Ni#0    | 0,29 ± 0,04   | 0,58 ± 0,13     |
| Ti15Ni#0TT  | 0,35 ± 0,09   | 0,95 ± 0,12     |
| Ti15Ni#1    | 0,76 ± 0,32   | 1,34 ± 0,70     |
| Ti15Ni#2    | 0,302 ± 0,038 | 0,52 ± 0,29     |
| Ti15Ni#3    | 0,563 ± 0,199 | 1,395 ± 0,476   |
| Ti15Ni#4    | 0,585 ± 0,024 | 1,2766 ± 0,0568 |
| Ti15Ni#5    | 0,341 ± 0,015 | 0,64 ± 0,11     |
| Ti15Ni#6    | 0,61 ± 0,25   | 1,442 ± 0,515   |
| Ti20Ni#0    | 0,30 ± 0,08   | 0,76 ± 0,34     |
| Ti20Ni#0TT  | 0,20 ± 0,03   | 0,71 ± 0,14     |
| Ti20Ni#1    | 0,82 ± 0,29   | 1,33 ± 0,39     |
| Ti20Ni#2    | 0,322 ± 0,044 | 0,9082 ± 0,1385 |
| Ti20Ni#3    | 0,272 ± 0,011 | 0,765 ± 0,054   |
| Ti20Ni#4    | 0,357 ± 0,043 | 0,89 ± 0,11     |
| Ti20Ni#5    | 0,253 ± 0,009 | 0,636 ± 0,025   |
| Ti20Ni#6    | 0,244 ± 0,019 | 0,562 ± 0,029   |

No caso das amostras de Ti5Ni, as quantidades de nitrogênio foram desprezíveis. No caso da amostra Ti5Ni#0 há certa quantidade de oxigênio incorporado durante o processo de fusão, pois embora tenha sido realizado em atmosfera inerte, há sempre risco de

contaminação. A amostra após forjamento apresenta um pouco maior de oxigênio, pois o processo de forjamento ocorre em temperaturas elevadas facilitando difusão deste gás para a amostra. A amostra Ti5Ni#2, que sofreu o tratamento térmico de homogeneização, há maior quantidade de oxigênio, isto pode ser atribuído às impurezas presentes na região inter-grão e que podem ter migrado para dentro dos grãos. Além disso, na temperatura de 1000 °C a fase  $\beta$ , com estrutura cristalina CCC, tem fator de empacotamento menor facilitando a absorção de oxigênio em seu interior nas posições intersticiais. Nas demais ligas, observa-se uma tendência no aumento da quantidade de ambos os elementos em cada etapa de processamento. Isto se deve ao fato de que tanto o tratamento térmico de homogeneização como a laminação (feita sem controle de atmosfera), serem efetuados a temperaturas nas quais as ligas apresentam a fase beta do titânio. Do mesmo modo, pode haver a desgaseificação, como é o caso da liga Ti20Ni durante o processo de tratamento térmico. Houve aumento também na quantidade de oxigênio e nitrogênio após o processo de laminação, o que era esperado, pois este processamento é realizado sem controle de atmosfera, a 1000 °C, onde as amostras apresentam estrutura CCC, contaminando assim as amostras.

Os resultados mostram grandes quantidades destes elementos no caso da liga Ti-10Ni, devido a algum problema durante a preparação. Isto fica claro na comparação com uma nova liga Ti10Ni\*, a qual apresenta quantidades inferiores destes elementos, principalmente nitrogênio, mais abundante no ar atmosférico. Ao contrário também da liga Ti5Ni, obtida em processamento anterior, cuja quantidade de nitrogênio nas amostras é desprezível.

Também se observa que nas condições após processo de laminação, as quantidades de ambos os elementos diminuem, ocorrendo uma possível desgaseificação no tratamento térmico referente à condição #2 e por este ter sido feito em temperatura inferior (870 °C) à condição #0TT (1000 °C) no caso da liga Ti10Ni.

Nas amostras dopadas, não existem relações diretas entre as quantidades de oxigênio e nitrogênio com as temperaturas nem com as pressões de oxigênio em que foram efetuadas as dopagens já que as quantidades destes elementos já eram altas e não foi possível aumentar ainda mais.

A imprecisão das medidas pode estar associada ao fato de que os elementos intersticiais poderem se alojar em defeitos na rede cristalina como contornos de grãos, já que as posições intersticiais da fase alfa à temperatura ambiente são menores em relação à beta. Outro fator é que a fase intermetálica Ti<sub>2</sub>Ni reage facilmente com oxigênio podendo este

acumular-se principalmente na fase  $Ti_4Ni_2O$  (CHUPRINA, 2002), como também o nitrogênio, resultando em  $Ti_2NiN_x$  (FRIEC, 1997).

Segundo os diagramas de fases binários Ti-O (CONRAD, 1981, ASM, 2016) e Ti-N (MASSALSKY, 1990, ASM, 2016), o limite de solubilidade do oxigênio na fase alfa é de 14,5 %p e de nitrogênio é 8% nesta fase à temperatura ambiente. Entretanto, um estudo sobre o diagrama de fases ternário Ti-Ni-N (FRIEC, 1998) mostra que o limite de solubilidade de nitrogênio na fase  $Ti_2Ni$  é de até 11 %p. Como serão vistos nos difratogramas de raios X e micrografias, não há indícios de formação de  $TiO_x$  e  $Ti_xN$ , estando os elementos nitrogênio e oxigênio em solução sólida nas ligas.

#### 4.4.2 Densidade

As densidades das amostras das ligas Ti-Ni em todas as condições de processamento estão mostradas na Figura 28.

Os valores da densidade das ligas Ti-Ni são mais elevadas em relação ao titânio puro ( $4,51 \text{ g/cm}^3$ ) devido à densidade do níquel ( $8,91 \text{ g/cm}^3$ ) (LIDE, 2004) ser maior em relação a este elemento e, assim, quanto maior a quantidade de níquel, maior é a densidade da liga. Os processamentos e quantidade de oxigênio pouco afetaram a densidade (CASCADAN, 2014), em razão da baixa quantidade e peso dos elementos intersticiais.

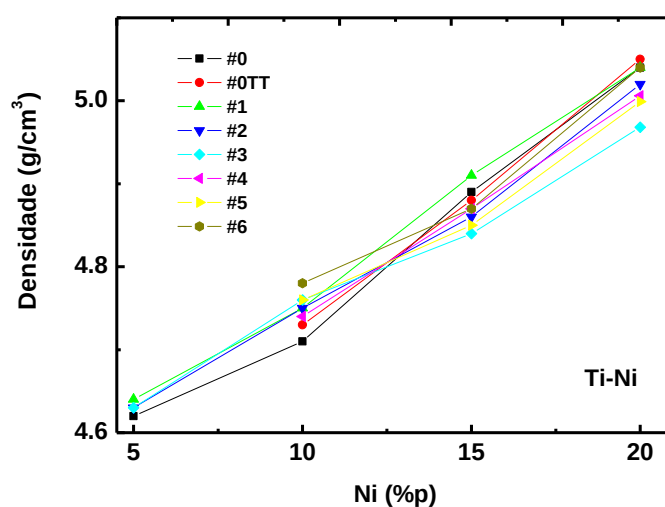


Figura 28 – Densidade em função da concentração de níquel, para as amostras das ligas Ti-Ni, em todas as condições de processamento.

Com o objetivo de verificar a influência do teor de elementos intersticiais sobre a densidade das amostras, na Tabela 7 são mostrados os valores desta grandeza para as amostras Ti10Ni e Ti10Ni\*, que apresentam quantidade de elementos intersticiais muito diferentes.

Tabela 7 – Densidade para as amostras das ligas Ti10Ni e Ti10Ni\*.

| Amostra | #0 (g/cm <sup>3</sup> ) | #0TT (g/cm <sup>3</sup> ) | #1 (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Ti10Ni  | 4,71                    | 4,73                      | 4,75                    |
| Ti10Ni* | 4,75                    | 4,76                      | 4,73                    |

Pelo método utilizado, é difícil obter precisão além da segunda casa decimal, logo, podemos concluir que a quantidade de elementos intersticiais não influencia a densidade.

#### 4.4.3 Difração de Raios X

A Figura 29 mostra os difratogramas de raios X de todas as amostras das ligas Ti-Ni, após a fusão.

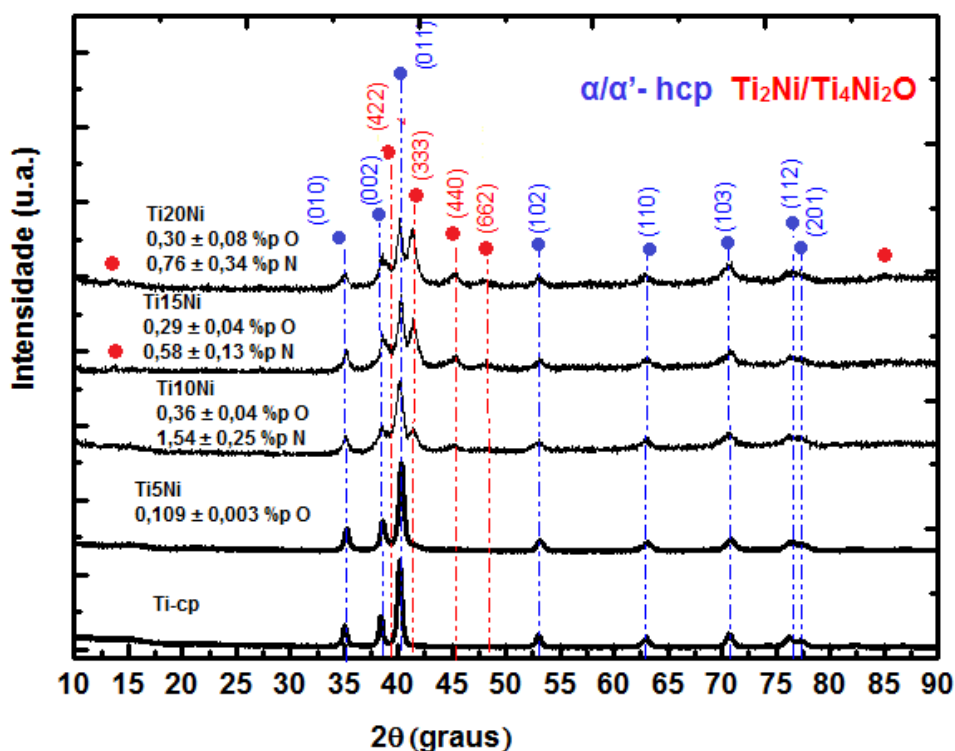


Figura 29 – Difratogramas de raios X das amostras das ligas Ti-Ni após fusão, comparado com o Ti-cp.

Analisando os difratogramas de raios X para as amostras após fusão, observa-se que a adição de no mínimo 10% em peso de níquel provoca surgimento de outras fases além da fase alfa do titânio. Há o surgimento do intermetálico  $Ti_2Ni$  ou  $Ti_4Ni_2O$ , nas quais apresentam mesmo padrão de difração (LIU, 2001; ICSD, 2016) e talvez uma pequena quantidade da fase beta, visto ser o níquel um elemento beta estabilizador, embora não se possa afirmar com absoluta certeza, requerendo para isso algum método de análise e refinamento dos difratogramas, como o Método de Rietveld. Observa-se ainda, que quanto maior a quantidade de níquel, maior a quantidade do intermetálico  $Ti_2Ni$  e/ou  $Ti_4Ni_2O$ , visto pelo aumento da intensidade dos picos, o que está de acordo com o diagrama de fases deste sistema, aplicando-se a regra da alavanca (DUCOS, 2006). Isto é verificado nos difratogramas mais precisos na região dos principais picos alfa e  $Ti_2Ni$  e/ou  $Ti_4Ni_2O$ , onde foram calculadas as razões entre as intensidades do pico alfa e a do pico  $Ti_2Ni$  e/ou  $Ti_4Ni_2O$ , conforme mostra a Figura 30. Quanto menor a razão, maior a proporção da fase intermetálica na liga.

Comparando-se estes resultados com a literatura, num trabalho em uma liga de Ti-18Ni (%p) que foi produzida também por fusão a arco dos metais e tratada termicamente em seguida, apresentou as mesmas fases em relação ao presente trabalho. Contudo, conforme considerado anteriormente um trabalho sobre ligas Ti-Ni produzidas a partir dos pós dos metais fundidos a laser de  $CO_2$  de 5 KW (LIN, 2009), nesse tipo de processamento, além das fases  $\alpha$  e  $Ti_2Ni$  também foi retida a fase  $\beta$ , mostrando que a fusão a arco é um processo de maior equilíbrio termodinâmico em relação ao laser. O mesmo foi observado no caso destas ligas rapidamente solidificadas para a análise de microestruturas metaestáveis, cujas condições de não-equilíbrio também permitiram a retenção da fase  $\beta$  além das fases esperadas  $\alpha$  e  $Ti_2Ni$  (NAGARAJAN, 1994). Em outro tipo de processamento onde amostras da liga Ti-7Ni foram produzidas por sinterização a 1200 °C durante 2 horas com taxas de aquecimento e resfriamento de 4 °C/min, também foram observadas por difração de raios X as fases  $\alpha$  e  $Ti_2Ni$  devido à baixa taxa de resfriamento (LUO, 2013). O mesmo se deu com amostras sinterizadas da liga Ti-3Ni a 1300 °C durante duas horas e aquecidas e resfriadas na taxa de 4 °C/min, com a difração de raios X realizada na temperatura de 960 °C (YANG, 2013). Contudo, amostras de Ti-2Ni e Ti-5Ni sinterizadas a 800 °C e 1100 °C durante uma hora com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriadas em forno desligado apresentaram a fase  $\alpha$ , além das fases intermetálicas  $Ti_2Ni$  e  $TiNi_3$ . Neste trabalho, foi constatado que quanto maior

temperatura de sinterização e de níquel, maiores as quantidades de fases intermetálicas devido ao processo de difusão que permite a reação entre titânio e níquel (PANIGRAHI 2007).

Também podem ser observados deslocamentos dos picos, o que indica mudanças nos parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) e angulares ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) e diferenças em seus formatos, cuja assimetria indica distorções na rede cristalina (MIRANDA, 1994), em virtude das diferentes quantidades dos elementos substitucional e intersticiais. Os picos da fase alfa são deslocados para ângulos menores com o aumento da quantidade de níquel. Este tipo de deslocamento está relacionado com o aumento do parâmetro de rede (CULLITY, 1978), já que o níquel tem raio atômico de 0,078 nm, um pouco maior em relação ao titânio (0,076 nm). Contudo, o substitucional não é o único fator que influencia o parâmetro de rede, há os elementos intersticiais e os processamentos que podem influenciá-lo (MARTINS, 2014). No caso dos picos da fase intermetálica, embora os elementos da fase titânio e níquel são constantes, há deslocamentos dos picos devido à presença de nitrogênio e oxigênio em suas posições intersticiais. Apesar da liga Ti10Ni apresentar maiores quantidades de oxigênio e nitrogênio, não houve maior deslocamento dos picos, pois tais elementos podem estar alojados em defeitos da rede cristalina e não em posições intersticiais, o que provocaria grandes distorções nesta. Como a amostra Ti20Ni apresenta picos mais deslocados, conclui-se que esta amostra apresenta maiores quantidades de elementos nas posições intersticiais.

A Figura 31 traz os difratogramas das amostras de Ti5Ni nas demais condições de processamento. Comparando-os, observa-se o aparecimento de um pequeno pico referente ao intermetálico  $Ti_2Ni$  devido ao resfriamento praticamente em condições de equilíbrio na condição #2 e persistindo na condição #3, onde houve um resfriamento rápido a partir de uma temperatura abaixo da transformação eutetóide. Um trabalho sobre ligas Ti-Ni rapidamente solidificadas (KRISHNAMURTHY, 1984) traz o diagrama de fases e contém a reta Ms (martensite start) que indica o começo da transformação martensítica na qual compreende apenas as concentrações entre 2% e 8% em peso de níquel quando resfriadas a partir do campo  $\beta$ . Outras concentrações maiores que 8% permitem a retenção da fase estável  $\beta$ . Aparentemente, se houve alguma retenção da fase  $\beta$  ou martensítica em função dos processamentos deve ter sido mínima, não sendo detectável por esta simples observação. Mudanças nas simetrias dos picos indicam que houve distorções na rede com a adição do oxigênio intersticial (CASCADAN 2014).

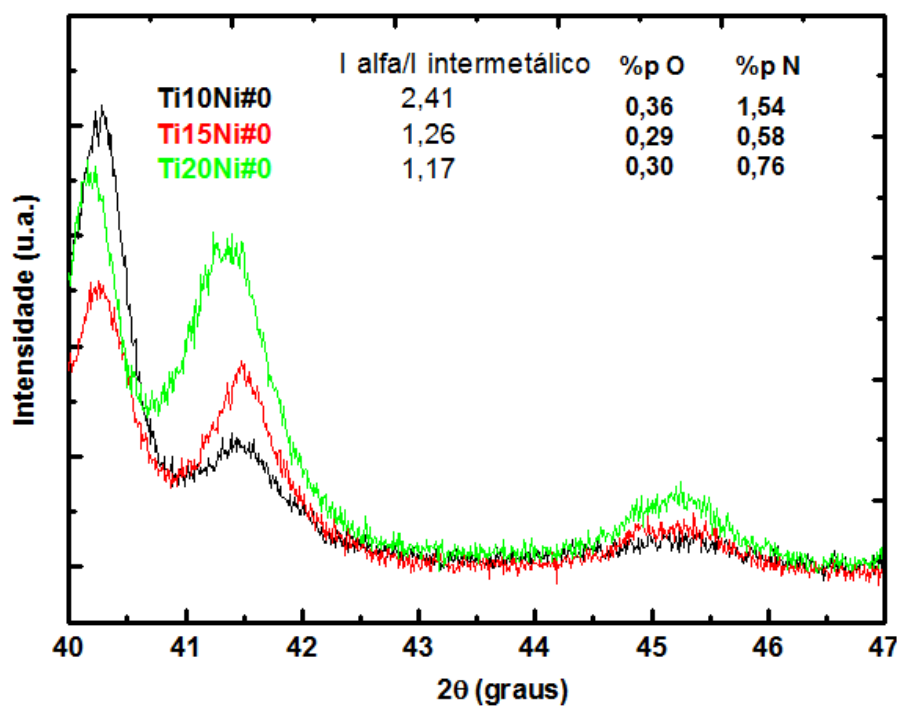


Figura 30 – Difratogramas de raios X das amostras das ligas Ti-Ni após fusão no intervalo dos principais picos.

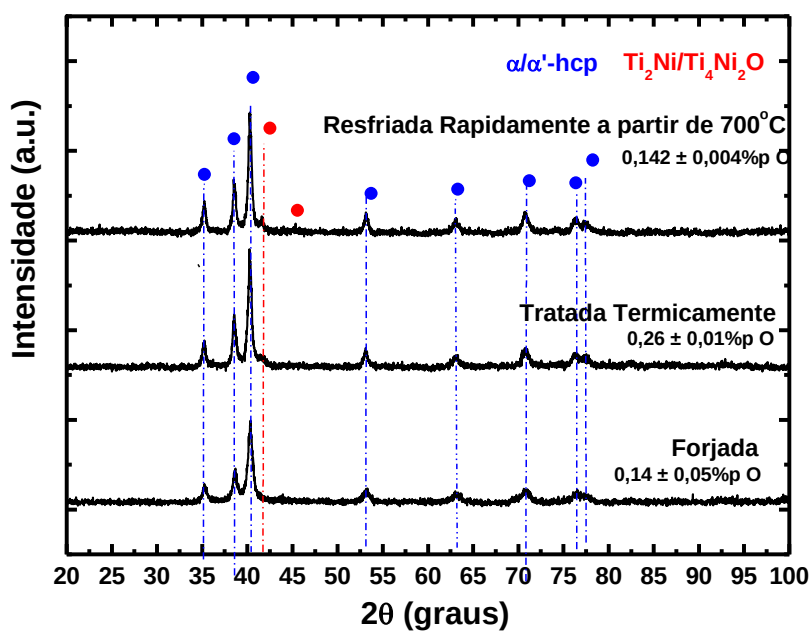


Figura 31 – Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-5Ni nas condições fundida (#0), forjada (#1) e tratada termicamente após forjamento (#1) .

Para avaliar se houve modificações das quantidades relativas das fases presentes em função dos processamentos e quantidade de elementos intersticiais, foram obtidos os difratogramas de raios-x para as amostras das ligas Ti-Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2). A Figura 32 mostra os resultados para as amostras da liga Ti-10Ni.

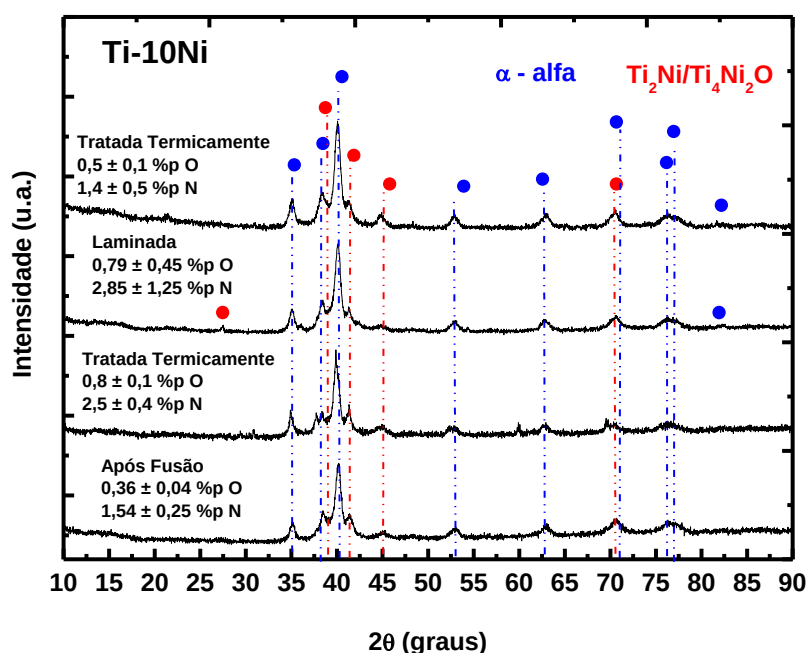


**Figura 32 – Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-10Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2).**

Pelas semelhanças entre os difratogramas, que contém os mesmos picos e intensidade destes, conclui-se que, no caso da liga com 10 %p de níquel, não houve mudanças significativas das fases. Mas para averiguá-lo, fez-se uma ampliação dos difratogramas na região dos picos, conforme a Figura 35. Da condição após fusão (#0) para a condição tratada termicamente (#2) houve um aumento da proporção da fase intermetálica, como no caso da liga Ti5Ni, e uma diminuição na condição laminada (#1), devido este ser um processo fora do equilíbrio, contudo esta diminuição é pequena pois ocorre a recristalização das fases deformadas (SHACKELFORD, 2008) conforme exposto da seção 1.1.3. Na condição tratada (#2), houve apenas um pequeno aumento da fase intermetálica. Também se observam deslocamentos dos picos e diferenças em seus formatos mostrando que os processamentos

provocaram distorções nas redes cristalinas. Observa-se também, assim como nas demais amostras, que os deslocamentos dos picos da fase  $\alpha$  não coincidem com os da fase intermetálica, provavelmente pelos átomos intersticiais não estarem distribuídos homogeneamente entre as fases.

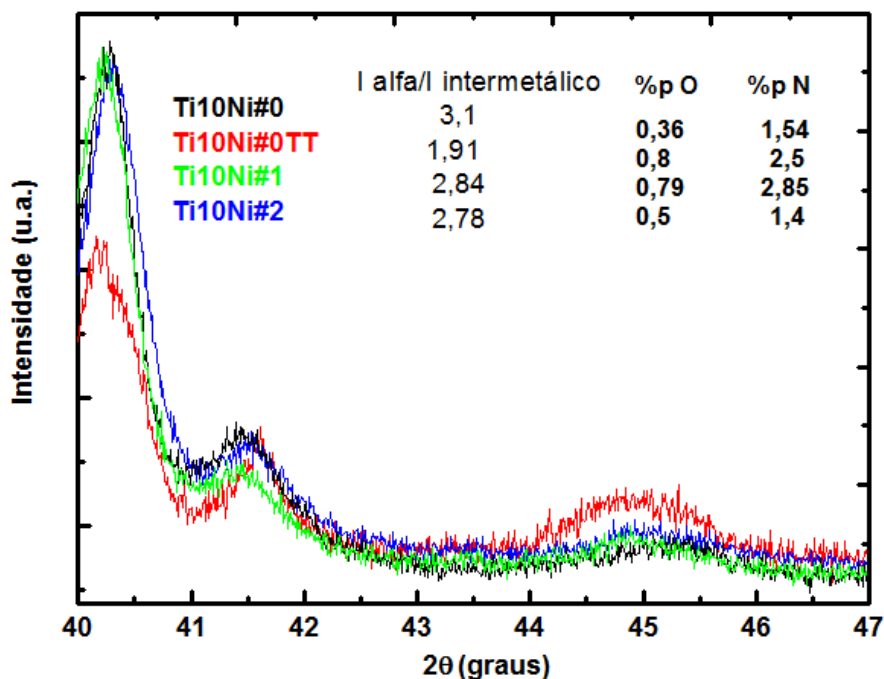


Figura 33 – Difratomogramas de raios X para as amostras da liga Ti-10Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2).

Para avaliar se a quantidade de elementos intersticiais influenciou na proporção das fases foram obtidos os difratogramas de raios X para a amostra Ti10Ni\*, cujos resultados são mostrados na Figura 34.

Comparando-se com os difratogramas de raios x para as amostras da liga Ti10Ni, observa-se semelhança tanto nas posições dos picos como em suas alturas relativas, mostrando que os elementos intersticiais presentes não influenciaram significativamente as fases, na quantidade estudada.

A Figura 35 traz uma ampliação dos principais picos mostrando pequenos deslocamentos dos picos apesar das quantidades de oxigênio e nitrogênio não serem muito diferentes. O tratamento térmico resultou em maior quantidade da fase intermetálica e/ou  $Ti_4Ni_2O$ . Observa-se que a condição após fusão (#0) apresenta menor parâmetro de rede da fase  $\alpha$ , talvez pelas menores quantidades de intersticiais.

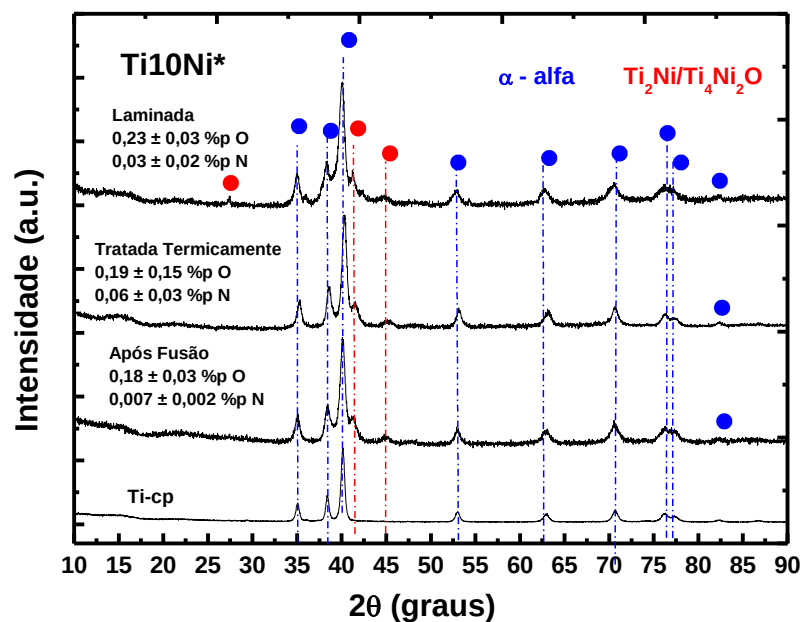


Figura 34 – Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-10Ni\* nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT) e laminada (#1).

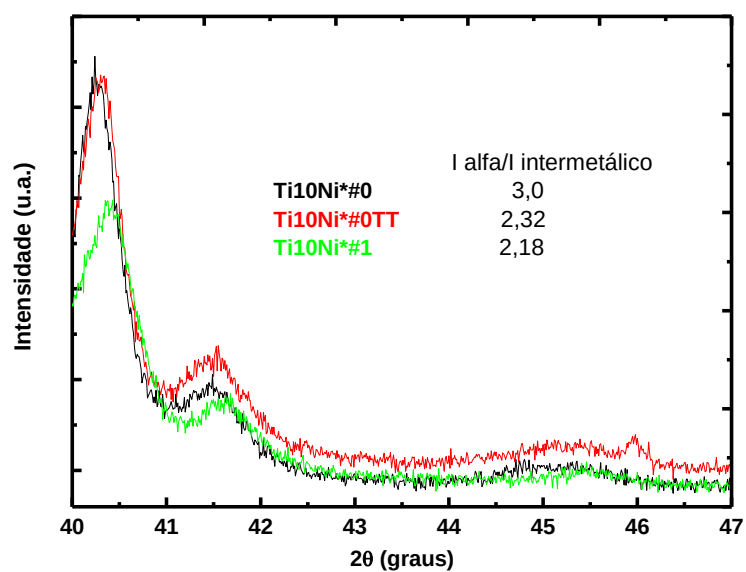


Figura 35 – Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-10Ni\* nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT) e laminada (#1) no intervalo dos principais picos.

A Figura 36 mostra os difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Ni em todas as condições de processamento.

Similarmente às ligas Ti10Ni, as amostras com 15 %p de níquel, submetidas aos mesmos tratamentos, aparentemente não apresentaram alterações significativas nos tipos e quantidades das fases.

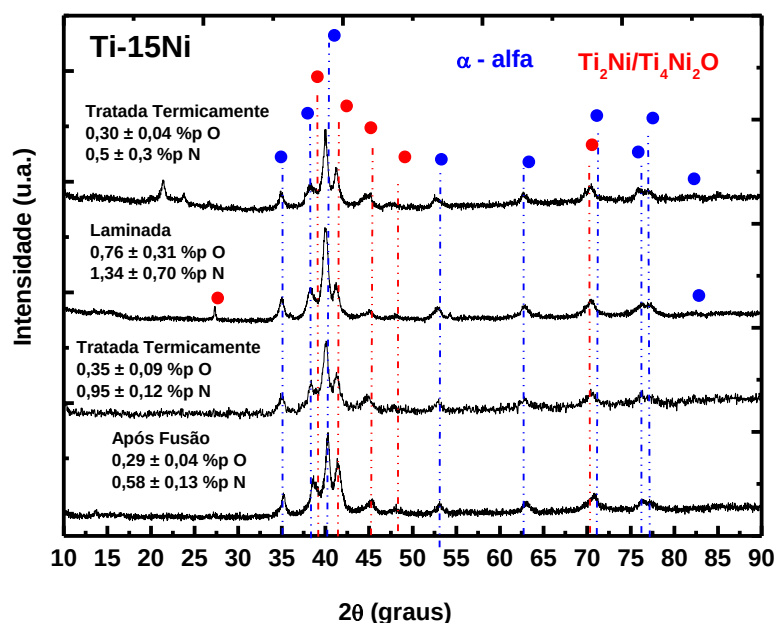


Figura 36 – Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2).

Para uma melhor investigação, a Figura 37 traz uma ampliação dos difratogramas na região dos picos principais e pelos valores expressos na tabela mostra a variação das quantidades relativas das fases. Ao contrário do que se esperava, o tratamento térmico causou a diminuição da fase intermetálica, sendo que a quantidade de elementos intersticiais pode ter perturbado o equilíbrio. Na condição laminada, a quantidade da fase alfa aumenta devido tanto ao resfriamento rápido como a maior quantidade de elementos intersticiais, já que o oxigênio é um estabilizador da fase alfa (LÜTJERING, 2003). No próximo processamento, tratamento térmico, houve um aumento da fase intermetálica devido à condição de maior equilíbrio. Embora a condição #1 laminada apresente maior quantidade de oxigênio e nitrogênio, seu pico não sofreu o maior deslocamento para a esquerda, ou seja, não apresenta o maior parâmetro de rede, sendo que o processamento de comprimir a liga tenha influenciado sua

diminuição. Observa-se também que o deslocamento do pico da fase intermetálica não acompanha o deslocamento da fase alfa, sendo que o pico da fase intermetálica ou  $Ti_4Ni_2O$  da amostra Ti15Ni#2 não varia tanto quanto o da fase alfa.

A Figura 38 mostra os mesmos difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-20Ni, nas mesmas condições de processamento.

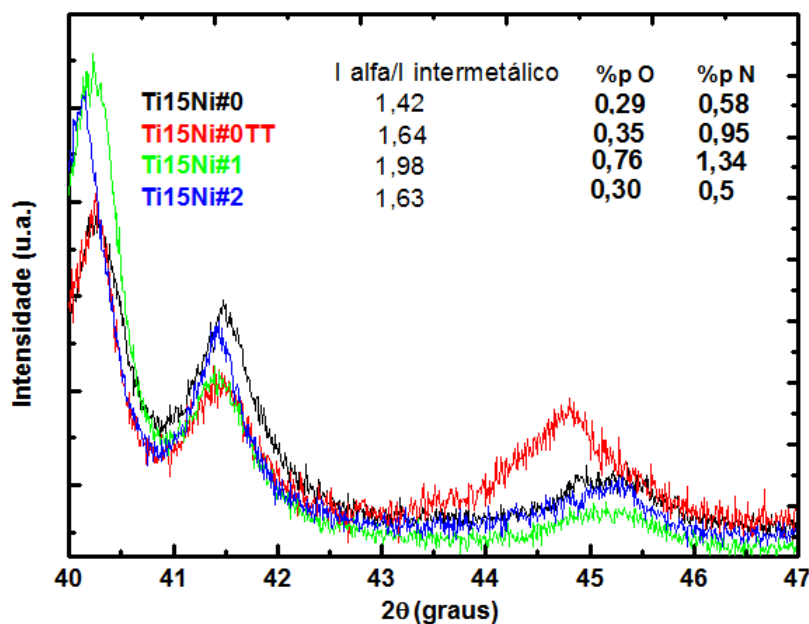


**Figura 37 – Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2) no intervalo dos principais picos.**

Com esta maior quantidade de níquel, observam-se modificações nos tipos e quantidades das fases. Os difratogramas das amostras tratadas termicamente apresentam maior proporção do intermetálico  $Ti_2Ni$  devido ao fato de que o resfriamento lento permitiu que a reação eutetóide  $\beta + Ti_2Ni \rightarrow \alpha + Ti_2Ni$  ocorresse a 765 °C. Segundo o diagrama de fases deste sistema (DUCOS, 2006), a proporção de  $Ti_2Ni$  no campo  $\alpha + Ti_2Ni$  é maior em relação ao campo  $\beta + Ti_2Ni$ . Em condições de não equilíbrio, como no caso da fusão e laminação a quente, a quantidade deste intermetálico é menor, pois esta reação não ocorre plenamente. Isso pode ser verificado na Figura 39 que traz uma ampliação dos picos principais. Comparando-se com duas amostras com processamento semelhante, #0TT e #2, observa-se que a amostra #0TT apresenta maior parâmetro de rede, por estar mais deslocado o pico alfa para a esquerda, embora apresente quantidade de oxigênio e nitrogênio inferiores, mostrando que estes elementos devem estar situados em defeitos, não em posições intersticiais. Observa-se que os

picos da fase  $\alpha$  e intermetálica deslocam-se similarmente mostrando que os átomos intersticiais estão homoganeamente distribuídos entre as fases.

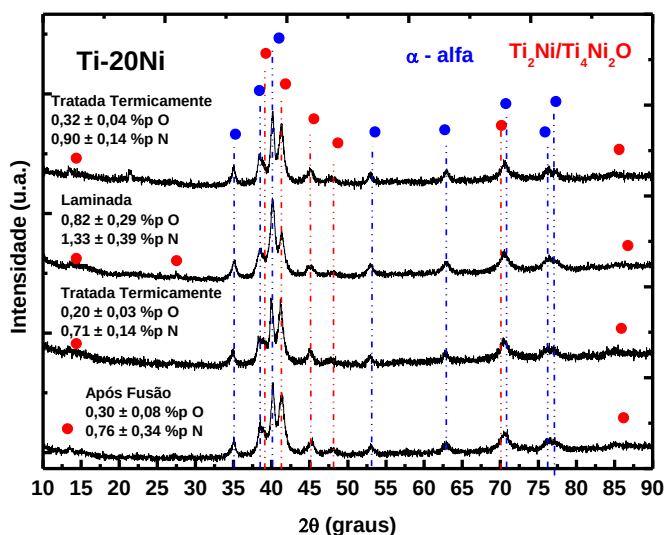


**Figura 38 – Difratomogramas de raios X para as amostras da liga Ti-20Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2).**

Para verificar os efeitos do resfriamento rápido e adição de oxigênio, foram obtidos os difratogramas de raios X para as amostras das ligas Ti-Ni que sofreram o processo de dopagem após o tratamento térmico depois da laminação (#2). Tais difratogramas são mostrados nas Figuras 40 (Ti-10Ni), 42 (Ti-15Ni) e 44 (Ti-20Ni).

Pode ser observado que não houve mudanças significativas na estrutura e fases com todos estes processos, pois a quantidade de elementos intersticiais talvez não seja suficiente para provocá-las, neste teor do elemento substitucional, no caso níquel. Mas os difratogramas abaixo na Figura 41 mostram pequenos deslocamentos dos picos, onde a condição #6 apresenta maior deslocamento e assim maior parâmetro de rede e a condição #2, menor parâmetro. Tal deslocamento não é proporcional às quantidades de oxigênio e nitrogênio, visto que a amostra #6 tem menor quantidade desses elementos e assim, conclui-se que estes átomos não estão totalmente nas posições intersticiais e que o processamento pode ter modificado estes parâmetros. Quanto às proporções das fases, a tabela no gráfico mostra valores diferentes. Teoricamente, tais valores seriam semelhantes entre as condições #3 e #4 e entre #5 e #6 já que sofreram resfriamento rápido a partir da mesma temperatura. Isto talvez se deva aos diferentes teores de intersticiais ou pela falta de controle pleno da taxa de resfriamento.

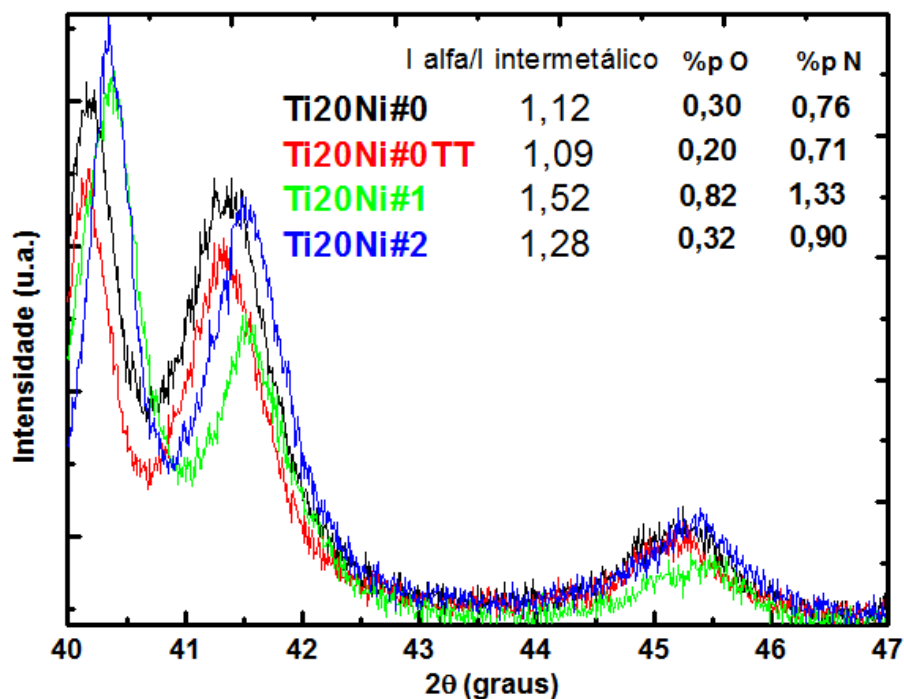


Figura 39 – Difratomogramas de raios X para as amostras da liga Ti-20Ni nas condições fundida (#0), tratada termicamente após fusão (#0TT), laminada (#1) e tratada termicamente após laminação (#2) no intervalo dos principais picos.

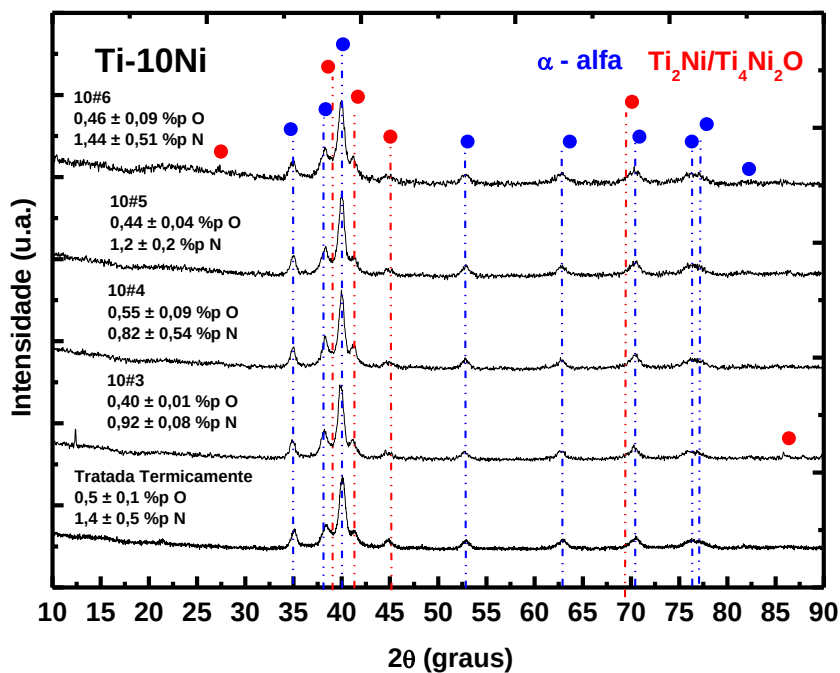


Figura 40 – Difratomogramas de raios X para as amostras da liga Ti10Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6).

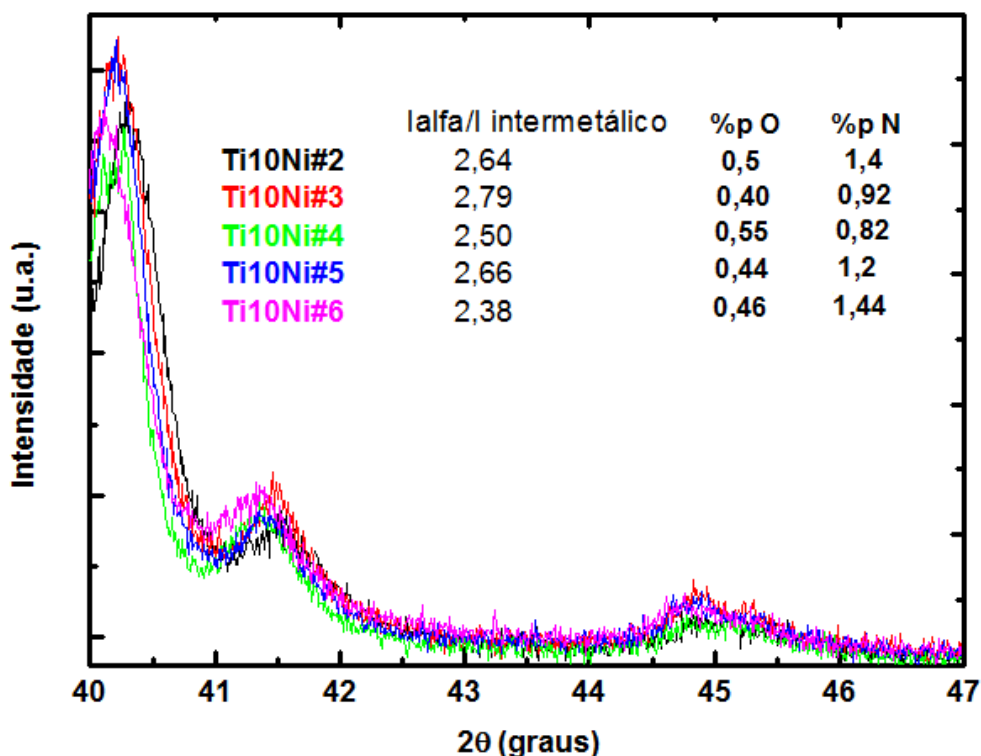


Figura 41 – Difrátogramas de raios X para as amostras da liga Ti10Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6) no intervalo dos principais picos.

Na Figura 44, são apresentados os difratogramas de raios X, agora para as amostras Ti-15Ni.

Observa-se que no caso das condições #3 e #4, não houve mudanças significativas das fases, pois o resfriamento rápido nestes casos ocorreu a partir de 700 °C, temperatura abaixo da transição  $\beta + \text{Ti}_2\text{Ni} \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ , que ocorre a 765 °C. No entanto, as condições #5 e #6 apresentam menor quantidade do intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  porque o resfriamento rápido ocorreu a partir de 800 °C, acima da temperatura transição, não permitindo a ocorrência plena da reação  $\beta + \text{Ti}_2\text{Ni} \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ , assim, no campo  $\beta + \text{Ti}_2\text{Ni}$ , a proporção de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  é menor que no campo  $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ .

Analisando os difratogramas ampliados na região dos picos, observa-se maior parâmetro de rede da fase alfa para a condição #2, embora não apresente maiores quantidades de oxigênio e nitrogênio, pelo mesmo motivo apresentado anteriormente. Observam-se ainda, menores quantidades da fase intermetálica e/ou  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$  nas condições #5 e #6 de acordo com os difratogramas completos mostrados na Figura 42.

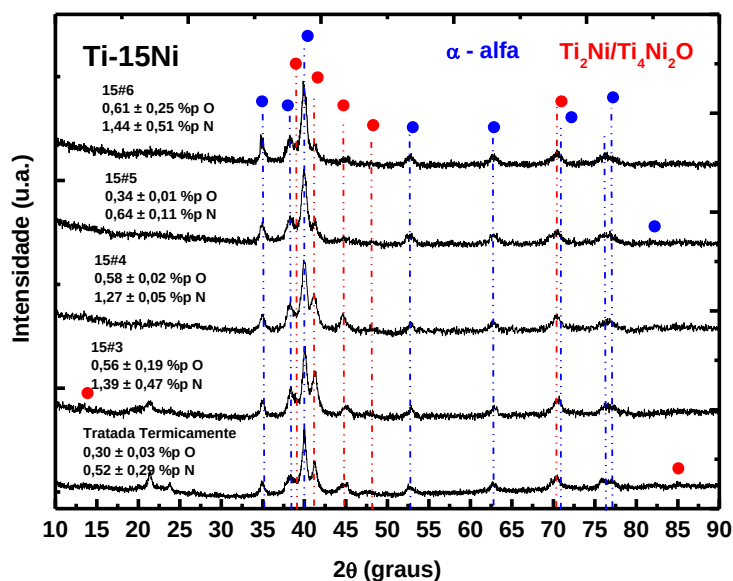


**Figura 42 – Difratomogramas de raios X para as amostras da liga Ti15Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6).**

A Figura 44 mostra os difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti20Ni, em todas as condições de processamento. Pode ser observado que ocorreu a mesma fenomenologia que a liga Ti15Ni, nas condições #3 e #4 não houve mudanças significativas nas fases, mas nas condições #5 e #6 houve uma diminuição do intermetálico Ti<sub>2</sub>Ni e/ou Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O, pelos mesmos motivos apresentados anteriormente.

A Figura 45 mostra os difratogramas ampliados na região dos principais picos e estes deslocados em relação aos outros mostrando que os parâmetros de rede da fase alfa variaram sendo o menor valor o da condição #2, o que não tem relação com as quantidades de oxigênio e nitrogênio. A tabela inserida no gráfico corrobora que as maiores proporções da fase alfa se referem às condições #5 e #6.

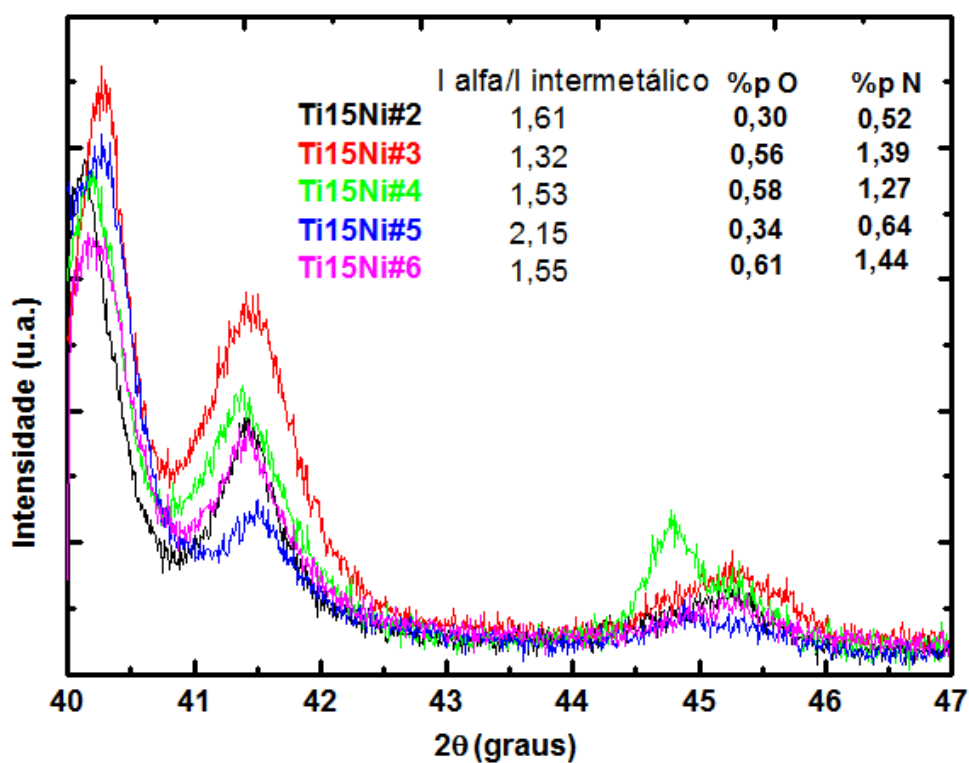


Figura 43 – Difractogramas de raios X para as amostras da liga Ti15Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6) no intervalo dos principais picos.

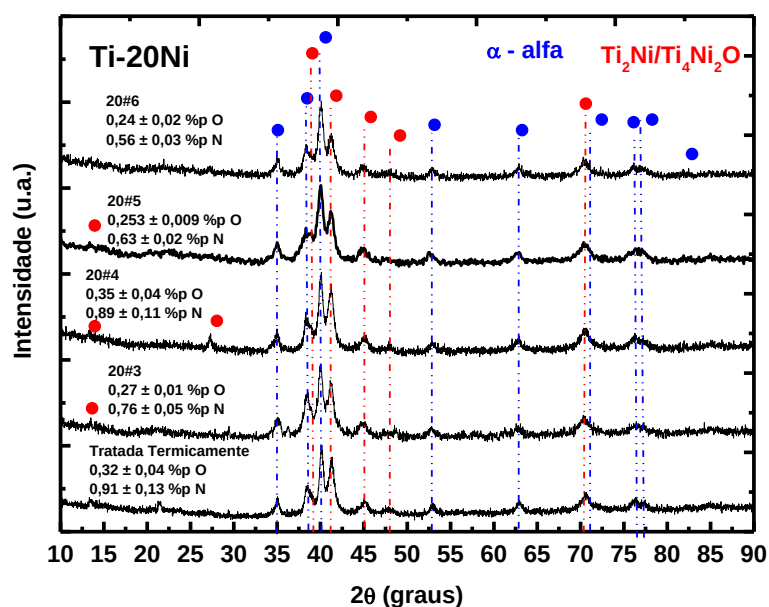


Figura 44 – Difractogramas de raios X para as amostras da liga Ti20Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6).

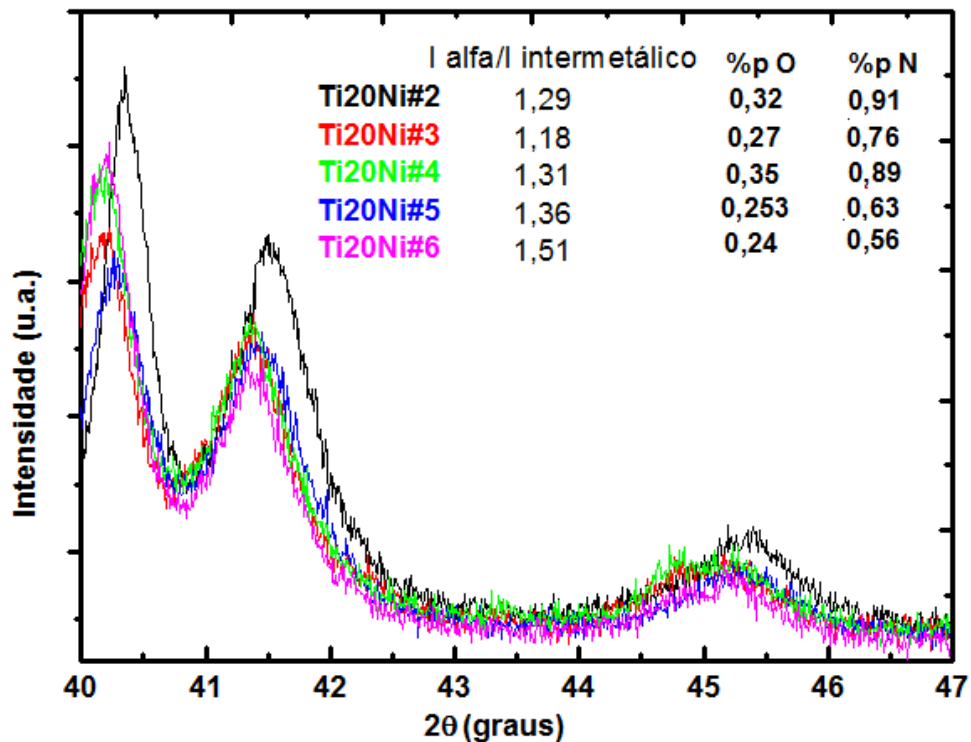


Figura 45 – Difrátogramas de raios X para as amostras da liga Ti20Ni nas condições após tratamento térmico (#2) e dopagens com oxigênio (#3, #4, #5 e #6) no intervalo dos principais picos.

#### 4.4.4 Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV)

Para todas as amostras das ligas de Ti-Ni utilizadas neste trabalho e em todas as condições de processamento, a microestrutura foi avaliada tanto por microscopia óptica como por microscopia eletrônica de varredura. Para uma melhor análise das microestruturas, são mostradas várias ampliações. A Figura 46 traz as microscopias ópticas da liga Ti5Ni obtida por fusão dos metais. Vê-se claramente que a microestrutura refere-se à fase  $\alpha$  do titânio caracterizada por conjunto de lamelas entrelaçadas entre si conhecida como basket-weave (CASCADAN, 2014, LEYENS, 2003), conhecidas também como estruturas de Widmanstätten que são mais distintas em ligas com maiores conteúdos de oxigênio e nitrogênio, onde um acréscimo de apenas 0,3 % em peso de oxigênio provoca seu aparecimento (DONACHIE, 2000).

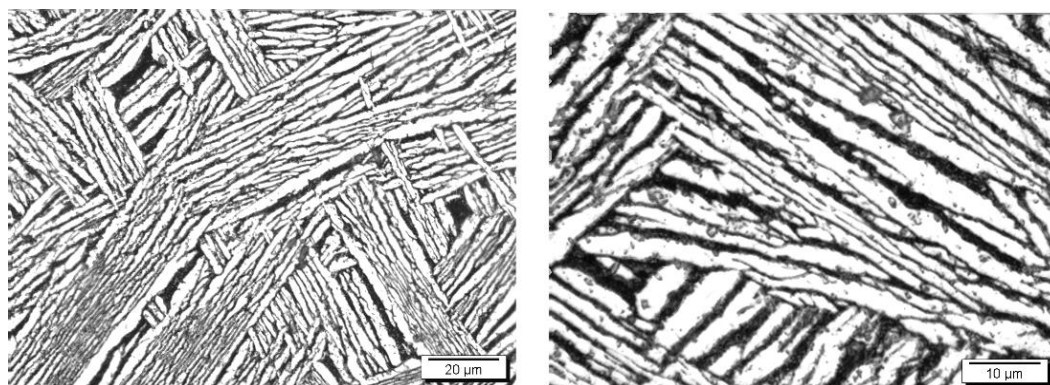


**Figura 46- Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti5Ni com  $(0,109 \pm 0,003)$  %p de oxigênio, após a fusão, em duas ampliações diferentes.**

Nesta composição, segundo o diagrama de fases, deve haver uma certa quantidade de fase intermetálica  $Ti_2Ni$  cujo pico não foi observado no difratograma por ser uma proporção pequena e não é visualizada pela microscopia óptica por não ter suficiente resolução. Contudo, as regiões escuras entre as lamelas de fase  $\alpha$  evidentemente são de uma microestrutura eutetóide caracterizada por duas fases,  $\alpha$  e  $Ti_2Ni$  alternadas entre si, que é semelhante à microestrutura de uma liga Ti-3Ni sinterizada mostrada em pequena ampliação mas que numa ampliação maior a microscopia eletrônica nota-se claramente esta microestrutura eutetóide (YANG, 2011).

A Figura 47 mostra a liga após sofrer a conformação mecânica pelo forjamento rotativo e o tratamento térmico de homogeneização para alívio de tensões. A microestrutura é da fase  $\alpha$  mas com lamelas bem mais crescidas devido ao processo de difusão em larga escala (CALLISTER, 2002). O tamanho de tais estruturas depende do tamanho dos grãos da fase  $\beta$  durante o aquecimento e da taxa de resfriamento, quanto mais baixa menor a taxa de nucleação e maior a de crescimento (LÜTJERING, 2003). Como o tratamento foi feito à alta temperatura de 1000 °C e pelo longo período de 24 horas e com taxa de resfriamento de 10 °C/min, provocou o crescimento das estruturas.

Contudo, segundo o difratograma, há uma pequena quantidade de fase intermetálica  $Ti_2Ni$ , corroborado pelo diagrama de fases deste sistema e com trabalhos com ligas com esta composição aproximada (YANG, 2011). Para verificar, são consideradas microscopias eletrônicas com maior ampliação.

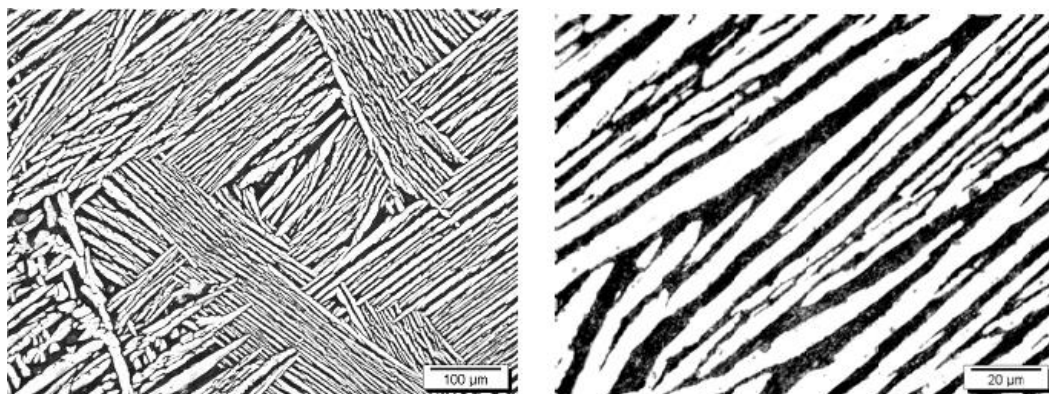


**Figura 47 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti5Ni com  $(0,26 \pm 0,01)$  %p de oxigênio, após tratamento térmico de homogeneização, em duas ampliações diferentes.**

As micrografias utilizando elétrons retroespalhados apresentam maior contraste entre regiões com concentrações diferentes de elementos químicos, em função das diferenças dos pesos atômicos. Quando os elétrons chocam-se com um núcleo de átomos mais pesados, maior é a velocidade com que retornam ao detector (colisão elástica) e assim, mais intenso é o sinal. Logo, quanto mais clara a região, maior o número atômico médio dos átomos que compõem esta.

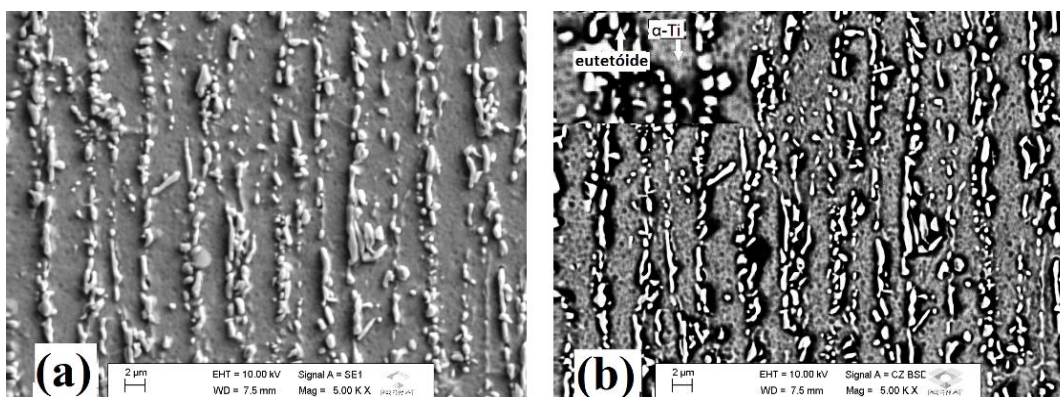


**Figura 48 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti5Ni#2 com  $(0,26 \pm 0,01)$  %p de oxigênio.**

Observa-se entre as lamelas da fase  $\alpha$ , a presença de uma microestrutura eutetóide caracterizada por duas fases,  $\alpha$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  alternadas entre si. Esta microestrutura é considerada hipoeutetóide pois a concentração de 5% em peso de níquel é ligeiramente inferior à concentração de cerca de 6% onde ocorre a reação eutetóide. A presença da fase intermetálica que contém maior concentração de níquel fica evidente nas micrografias por elétrons

retroespalhados, onde a região mais clara compreende a região com maior número atômico médio já que o níquel apresenta número atômico maior em relação ao titânio. As imagens por EDS abaixo comprovam que a distribuição dos elementos titânio e níquel não é homogênea. A fase alfa apresenta maior quantidade de titânio do que as fases intermetálica e eutetóide.

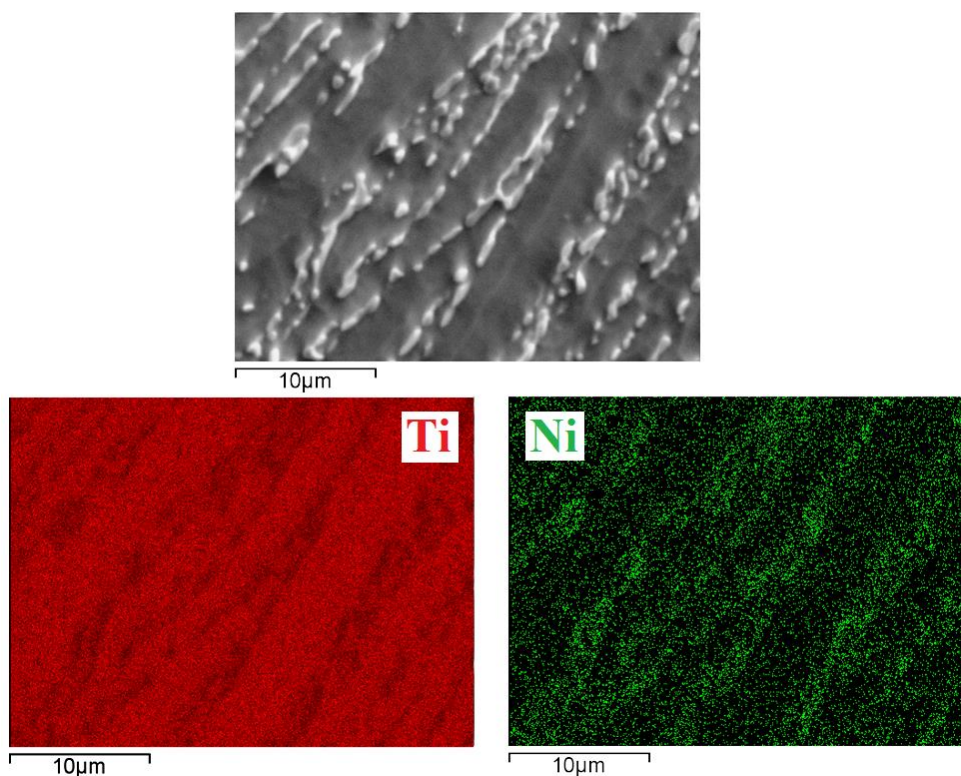


**Figura 49 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti5Ni#2.**

A Figura 50 mostra as microscopias ópticas da amostra Ti5Ni#3 que sofreu resfriamento rápido a partir de 700 °C, após tratamento térmico de homogeneização.

Esta amostra apresenta microestrutura semelhante à anterior, com lamelas da fase  $\alpha$  crescidas e com tamanho não muito diferente, visto que este resfriamento rápido se dá a partir de uma temperatura abaixo da mudança de fase.

As micrografias eletrônicas também mostram a presença da fase eutetóide, pois o difratograma apresenta um pequeno pico da fase intermetálica, onde as regiões claras a indicam.

Isto está de acordo com as imagens por EDS, onde a região mais rica em níquel correspondem às regiões claras da micrografia por elétrons retroespalhados e a região mais rica em titânio, às regiões mais escuras.

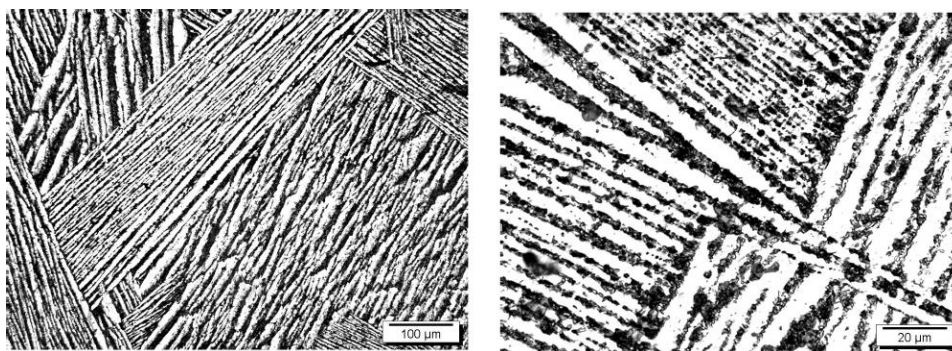


Figura 50 – Micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#3 com  $(0,142 \pm 0,004)$  %p de oxigênio em duas ampliações diferentes.

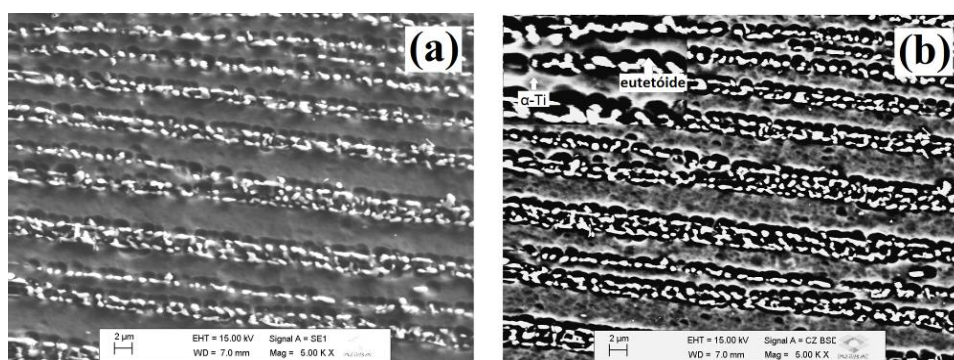


Figura 51 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#3 com  $0,1420 \pm 0,004\%$ p de oxigênio.

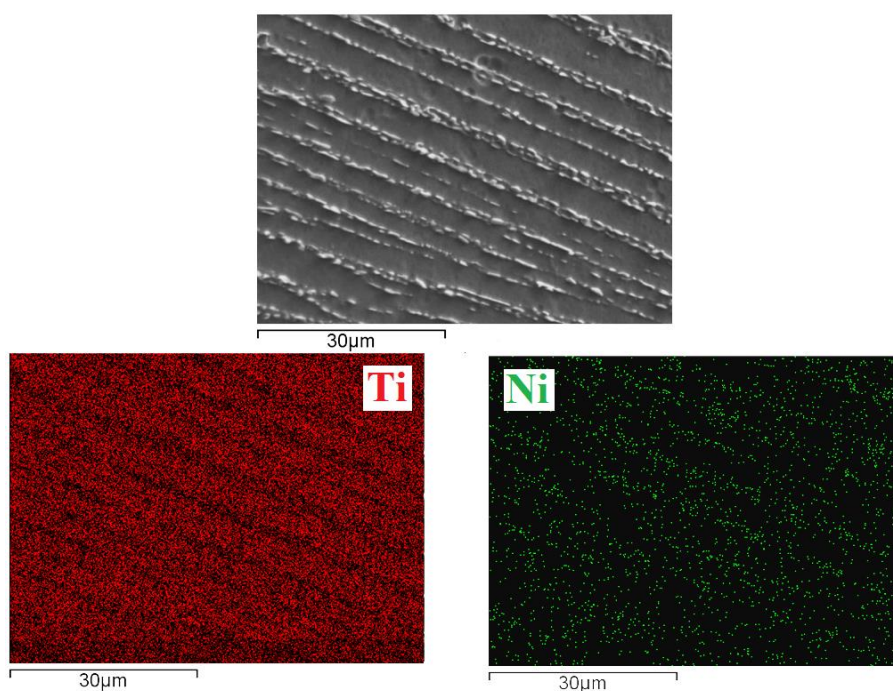


Figura 52 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti5Ni#3.

A Figura 55 mostra as micrografias ópticas obtidas para a amostra da liga Ti-10Ni após a fusão.

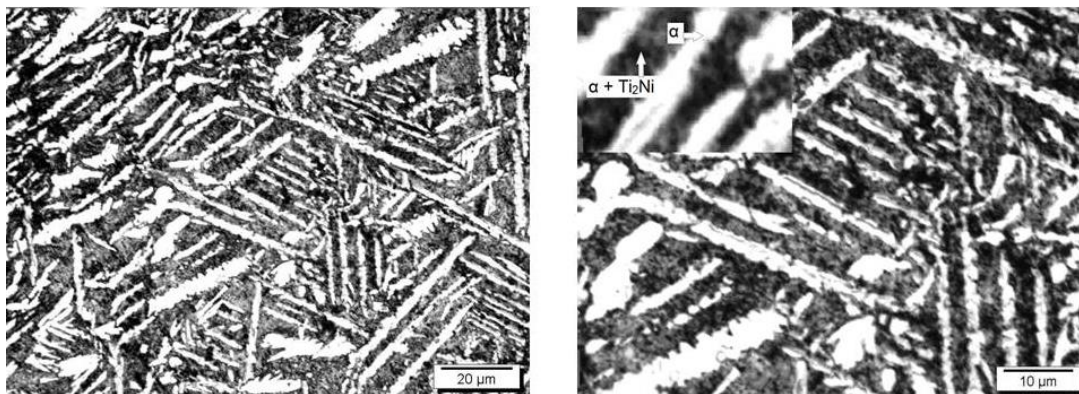


**Figura 53 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti10Ni com  $(0,360 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,1 %p de ferro e  $(1,5 \pm 0,3)$  %p de nitrogênio, após a fusão, em duas ampliações diferentes.**

Observa-se que a microestrutura é composta de precipitados proeutetóide da fase  $\alpha$  do titânio (região clara) numa matriz de microestrutura eutetóide (região escura) composta de grânulos alternados de  $\alpha$  e  $Ti_2Ni$ , também conhecida como perlita (DIEBOLD, 1978). Segundo o diagrama de fases, a reação eutetóide ocorre na concentração de 6 %p de níquel e, assim, a liga apresenta composição hipereutetóide e os precipitados seriam de  $Ti_2Ni$  ou de  $Ti_4Ni_2O$ , tendo em vista a pequena quantidade de níquel. Ademais, precipitados da fase  $\alpha$  caracterizam uma liga de composição hipoeutetóide, as grandes quantidades de oxigênio, elemento estabilizador da fase alfa (LÜTJERING, 2003), e nitrogênio podem ter provocado mudança na composição em que ocorre esta reação. O aumento da concentração do elemento níquel, a partir da composição de cerca de 6% em peso não atua como estabilizador da fase  $\beta$  mas provoca o aumento da temperatura que a fase intermetálica  $Ti_2Ni$  se forma (Figura 1). O titânio comercialmente puro é classificado de acordo com o conteúdo de oxigênio e de ferro, um estabilizador da fase  $\beta$ , o que provoca variações na temperatura  $\beta$  transus. Por exemplo, o titânio de grau 3 com 0,3%p em ferro e 0,35%p e oxigênio aumenta de 882 °C a  $\beta$  transus do titânio comercialmente puro para 920 °C (LÜTJERING, 2003). Ademais, o trabalho de Luo (2013) com uma liga hipereutetóide Ti-7Ni com 0,28%p de oxigênio (Figura 5) também apresentou tais precipitados. A mesma microestrutura pode ser vista nos resultados de MEV, utilizando elétrons secundários, como mostrado na Figura 54.

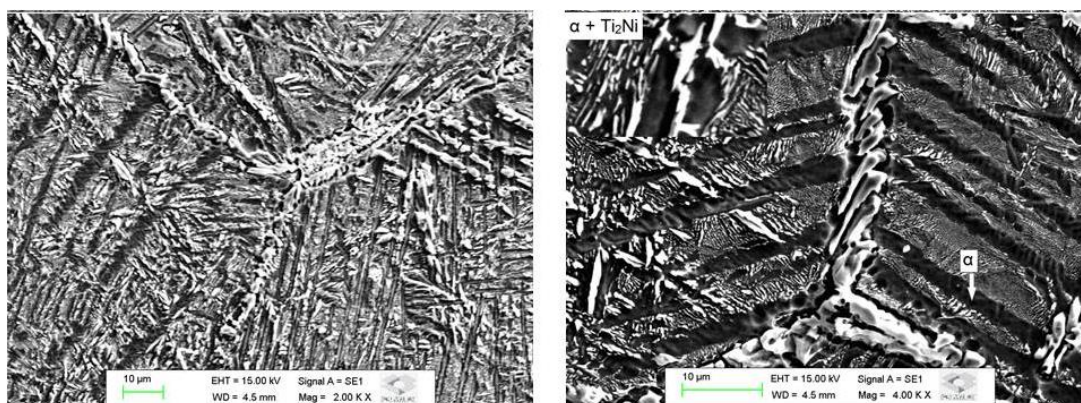


**Figura 54 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários, para a amostra Ti10Ni#0 com  $(0,36 \pm 0,04)$  %p de oxigênio e  $(1,5 \pm 0,3)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

As imagens obtidas por MEV permitem obter maiores detalhes. Pode ser observada a junção de três contornos de grãos onde e partindo destes, lamelas da microestrutura da fase  $\alpha$  perpendiculares entre si, pois se originam nos contornos de grãos quando ocorre a mudança de fase. Tal microestruturta é semelhante a de uma liga Ti-24Al-11Nb que cuja fase intermetálica  $Ti_3Al$  localiza nos contornos de grãos e na matriz (LÜTJERING, 2003). Ademais de acordo com o trabalho de Liu e colaboradores (LIU, 2001), a difusão do oxigênio nos contornos de grãos é maior que em seu interior e assim os precipitados de  $Ti_4Ni_2O$  formam-se ao longo destes.

Tal morfologia é comprovada pelas imagens obtidas por elétrons retroespalhados, onde pontos mais claros indicam a fase intermetálica entre as lamenlas de fase  $\alpha$ .

As imagens do mapeamento por EDS (Figura 56), desta região de lamelas paralelas, mostram uma maior concentração do elemento titânio nas lamelas dos precipitados proeutetóide da fase  $\alpha$  e maior disposição de níquel na matriz onde encontra-se o intermetálico  $Ti_2Ni$ .

A Figura 57 mostra as micrografias da amostra da mesma liga Ti10Ni, após tratamento térmico de homogeneização a 1000 °C, como preparação para o processo de laminação.

Novamente observa-se uma microestrutura hipoeutetóide. Isto pode ser explicado pela comparação com o titânio comercialmente puro de grau 4 que apresenta 0,5%p de ferro e 0,4%p de oxigênio cuja temperatura  $\beta$  transus é de 950 °C (LÜTJERING, 2003). Segundo os difratogramas de raios X (Figuras 32 e 33), não há variações significativas nas quantidades relativas das fases presentes, contudo ocorre uma grande aumento na microestrutura com o tratamento térmico, pois este foi realizado em alta temperatura por longo período de tempo,

permitindo a difusão em grande escala dos átomos o que causou o aumento dos grãos da fase  $\beta$ , fase que a liga apresenta a 1000 °C e alta taxa de crescimento durante o resfriamento lento. O resfriamento lento a 10°C/min permitiu que as mudanças de fase  $\beta \rightarrow \beta + \text{Ti}_2\text{Ni} \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$  ocorressem aproximadamente em condições de equilíbrio. A mesma morfologia pode vista nos resultados obtidos por MEV, mostrados na Figura 58.

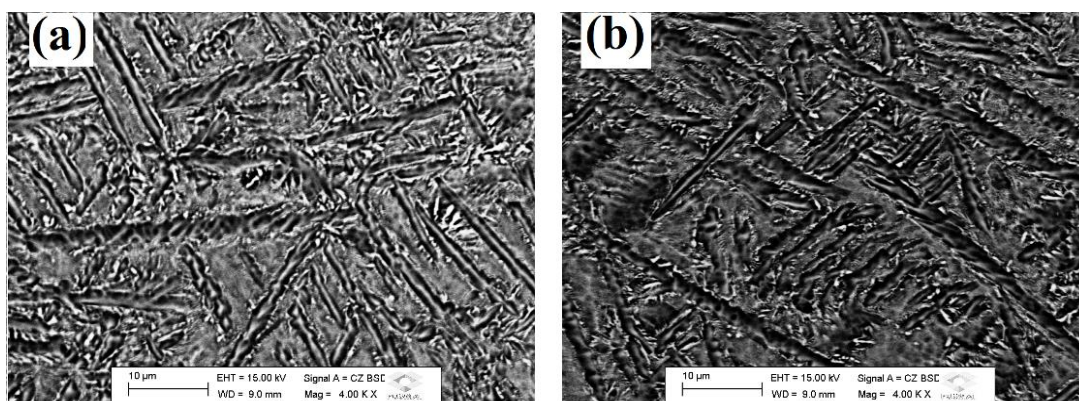


**Figura 55 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons retroespalhados, para a amostra Ti10Ni#0 com  $(0,36 \pm 0,04)$  %p de oxigênio e  $(1,5 \pm 0,3)$  %p de nitrogênio, nas regiões A e B.**

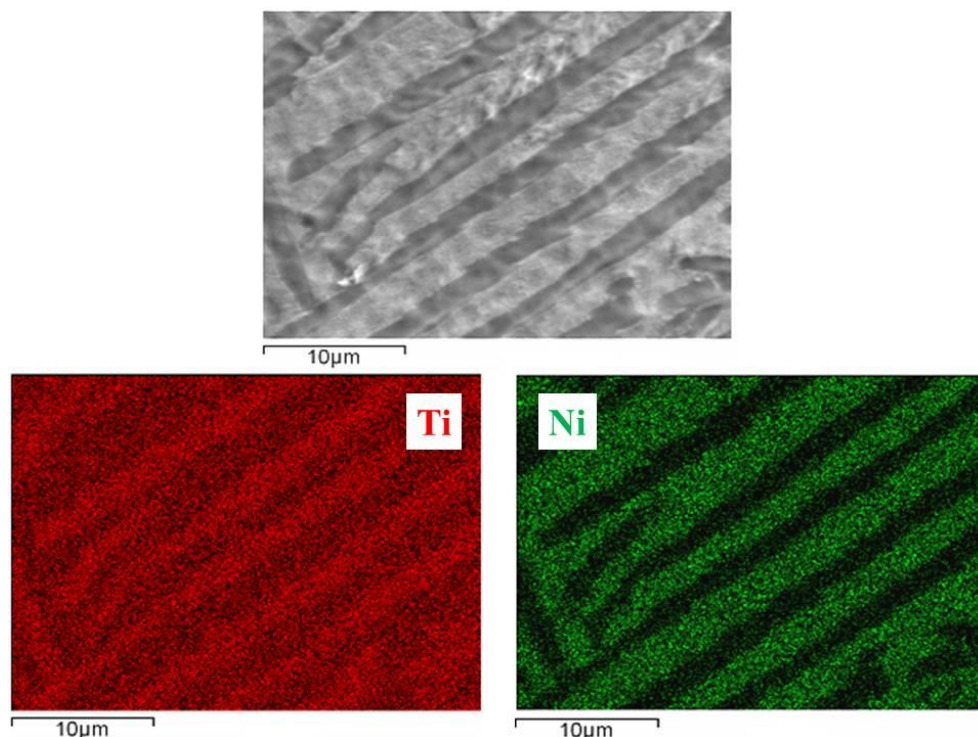


**Figura 56 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#0.**

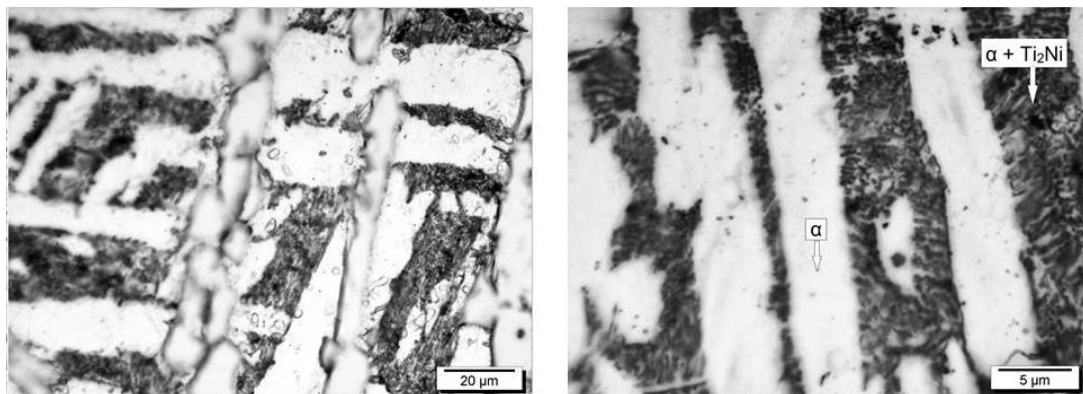


**Figura 57 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti10Ni com  $(0,8 \pm 0,1)$  %p de oxigênio, 0,1%p de ferro e  $(2,5 \pm 0,4)$  %p de nitrogênio, após tratamento térmico de homogeneização, em duas ampliações diferentes.**

Com uma maior ampliação e resolução, observa-se o caráter granular da matriz eutetóide  $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$  (perlita) similar ao que foi observado na matriz de uma liga Ti-7Cu resfriada lentamente a partir de alta temperatura (CONTIERI, 2013). Isto fica claro nas imagens abaixo por elétrons retroespalhados.

As imagens do mapeamento dos elementos titânio e níquel via EDS, apresentadas na Figura 63, mostram a presença de ambos os elementos na matriz, mas com predominância do níquel devido ao intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  e sua baixa concentração na fase  $\alpha$ .

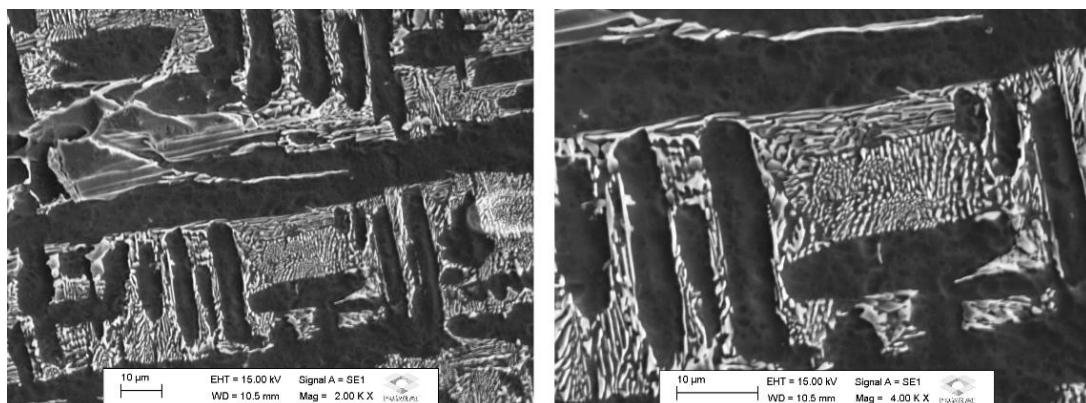


**Figura 58 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários, para a amostra Ti10Ni#0TT com  $(0,8 \pm 0,1)$  %p de oxigênio e  $(2,5 \pm 0,4)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

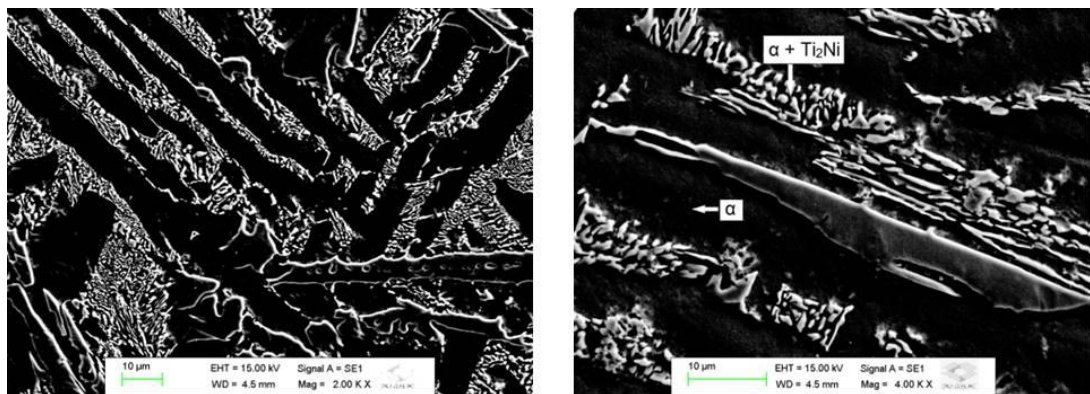


**Figura 59** – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons retroespalhados, para a amostra Ti10Ni#0TT com  $(0,8 \pm 0,1)$  %p de oxigênio e  $(2,5 \pm 0,4)$  %p de nitrogênio, em quatro ampliações diferentes.

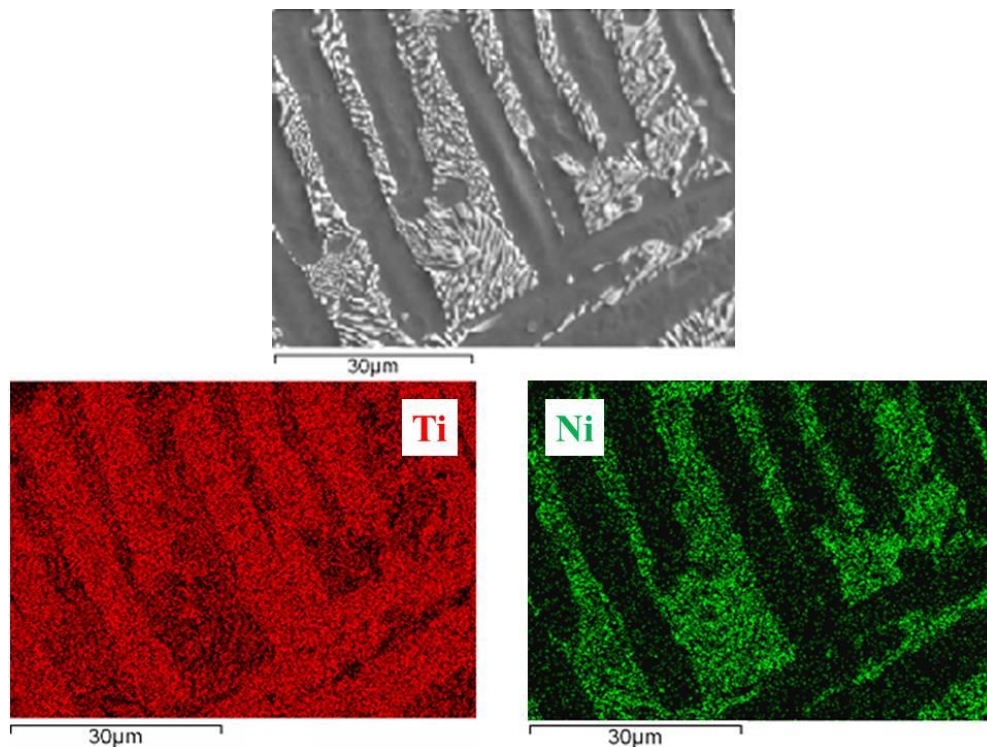


**Figura 60** – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#0TT.

A Figura 61 mostra as micrografias da amostra da liga Ti10Ni, após o processo de conformação de laminação a quente. Observa-se uma grande diminuição na dimensão das lamelas presentes nas microestruturas, embora suas proporções não se alterem, segundo os resultados dos difratogramas de raios X. Isto se dá devido ao fato que ao ser laminada, a amostra é comprimida, diminuindo assim sua microestrutura. Como nos casos anteriores,

devido à grande quantidade de oxigênio, houve o aumento da temperatura  $\beta$  transus que resultou na microestrutura hipoeutetóide. A mesma morfologia pode ser observada nas micrografias obtidas por MEV e mostradas na Figura 62.

As imagens de MEV por elétrons secundários mostram a junção de três contornos de grãos devido à recristalização que ocorreu devido à alta temperatura que é feito o processo e a fase intermetálica contida nestes contornos onde nucleia preferencialmente devido ao maior potencial químico. As micrografias abaixo por elétrons retroespalhados mostram regiões claras em torno das lamelas correspondendo ao intermetálico  $Ti_2Ni$ .

A Figura 64 mostra as imagens do mapeamento efetuado por EDS na amostra Ti10Ni#1, onde se torna difícil fazer a distinção da distribuição dos elementos titânio e níquel nas fases, devido à microestruturas refinada, mas de maneira geral, observa-se uma maior concentração de titânio.

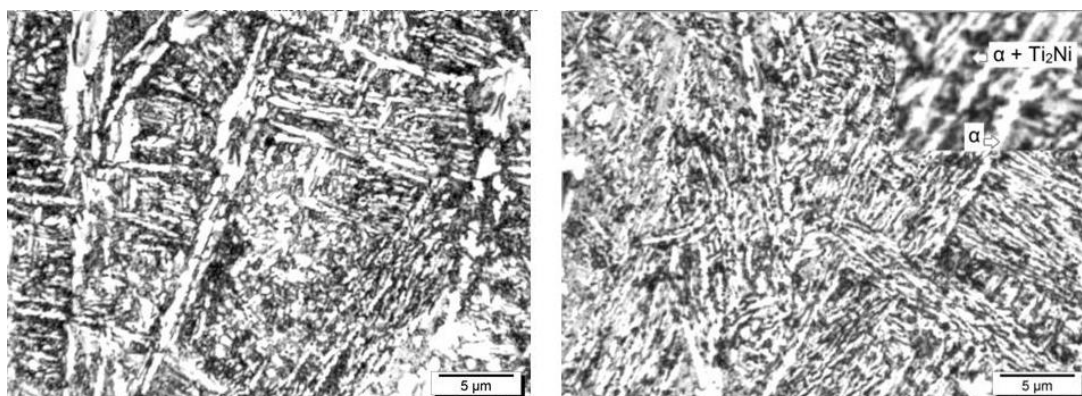


**Figura 61 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti10Ni com  $(0,8 \pm 0,5)$  %p de oxigênio, 0,1%p de ferro e  $(3 \pm 1)$  %p de nitrogênio, após laminação à quente, em duas regiões diferentes.**

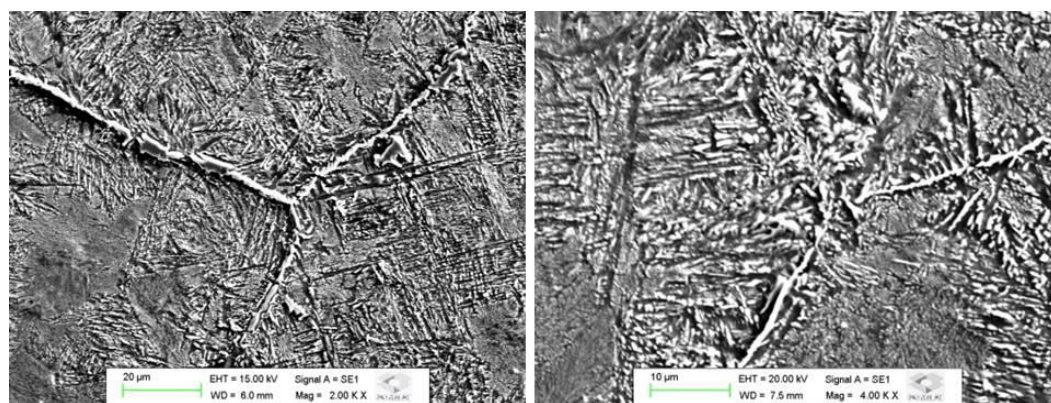


**Figura 62 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários, para a amostra Ti10Ni#1 com  $(0,8 \pm 0,5)$  %p de oxigênio e  $(3 \pm 1)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

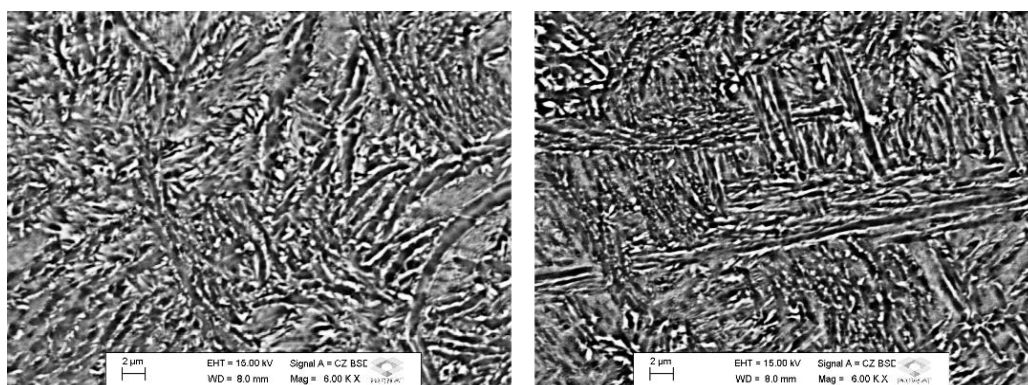


**Figura 63 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons retroespalhados, para a amostra Ti10Ni#1 com  $(0,8 \pm 0,5)$  %p de oxigênio e  $(3 \pm 1)$  %p de nitrogênio, em duas regiões.**

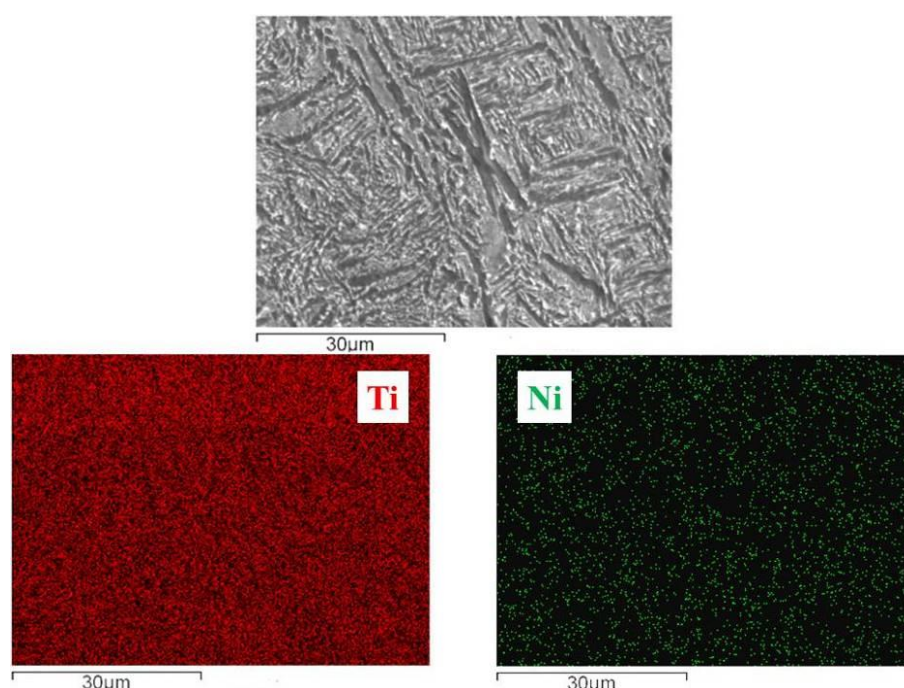


**Figura 64 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#1.**

A Figura 65 mostra as micrografias referente à amostra da liga T10Ni, após sofrer um novo tratamento térmico, realizado a 870 °C, com o objetivo de recuperar a estabilidade da microestrutura, eliminando as tensões de deformações resultantes do processo de laminação. Novamente observa-se uma microestrutura hipoeutetóide. Isto pode ser explicado pela comparação com o titânio comercialmente puro de grau 4 que apresenta 0,5%p de ferro e 0,4%p de oxigênio cuja temperatura  $\beta$  transuse de 950 °C (LÜTJERING, 2003). Pode-se observar que houve um aumento no tamanho das lamelas nas microestruturas, devido à

difusão em grande escala e resfriamento lento, mas não tão grandes quanto àquelas do tratamento térmico anterior, realizado a 1000 °C, ocasionando assim um menor tamanho dos grãos da fase  $\beta$ . A mesma morfologia da microestrutura pode ser vista nas imagens obtidas por MEV e mostradas na Figura 66, onde a parte (a) foi obtida utilizando-se elétrons secundários e a parte (b), elétrons retroespalhados. Esta morfologia é bem semelhante à da liga hipoeutetóide Ti-5Cu após resfriamento lento (CONTIERI, 2013).

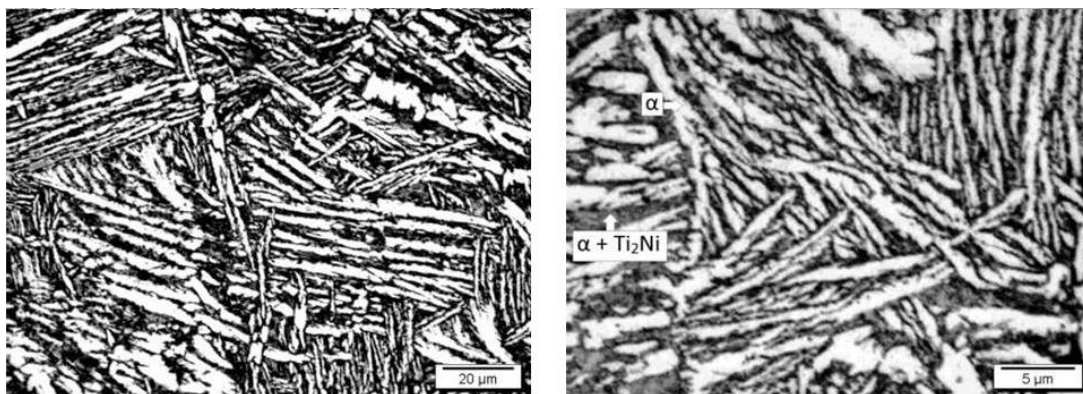


**Figura 65** – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti10Ni com  $(0,49 \pm 0,09)$  %p de oxigênio, 0,1%p de ferro e  $(1,4 \pm 0,5)$  %p de nitrogênio, após novo tratamento térmico, em duas ampliações diferentes.

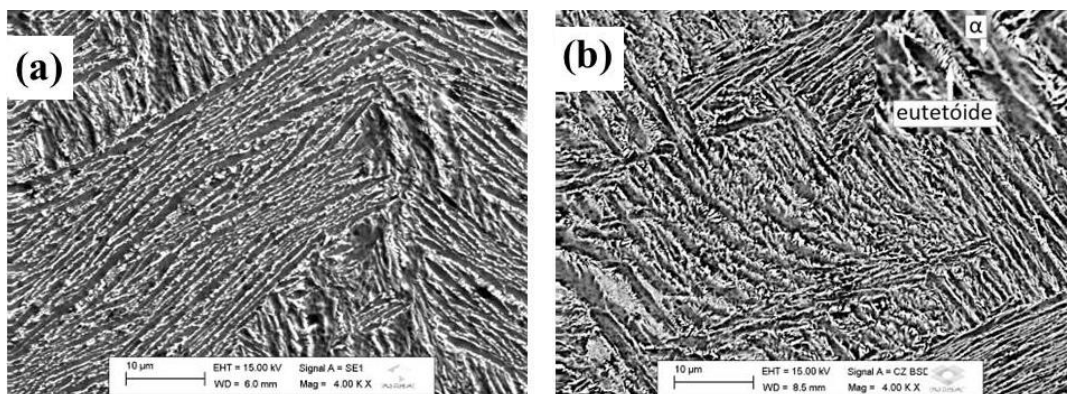


**Figura 66** – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#2 com  $(0,49 \pm 0,09)$  %p de oxigênio e  $(1,4 \pm 0,5)$  %p de nitrogênio.

Isto pode ser visto pelo contraste entre a região lamelar correspondente à fase  $\alpha$ , mais escura, rica em titânio, e a região da microestrutura eutetóide, composta de grânulos alternados da fase  $\alpha$  rica em titânio e intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , rico em níquel, correspondente à região mais clara (CONTIERI, 2013).

A Figura 67 mostra imagens do mapeamento dos elementos, realizadas por EDS, apresentando o níquel como o elemento mais abundante nas regiões mais claras do MEV, obtido utilizando elétrons retroespalhados.

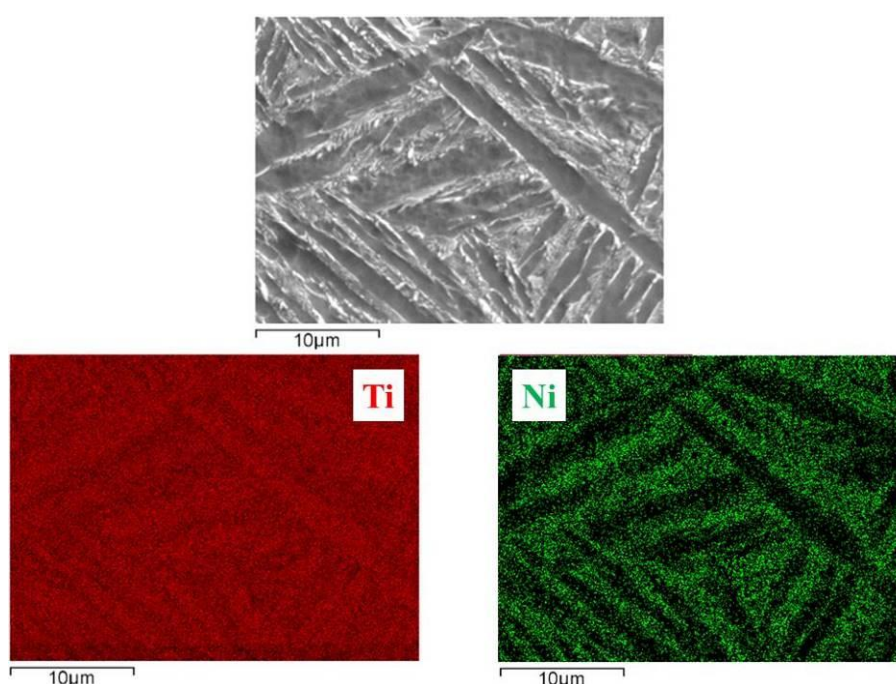


**Figura 67 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#2.**

A seguir, na Figura 68, são mostradas as micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#3, a qual sofreu um resfriamento rápido a partir de 700°C, após tratamento térmico de recozimento.

As micrografias agora mostram que, ao invés e precipitados da fase  $\alpha$ , a amostra apresenta precipitados de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  ou de  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ , o que é mais provável, devido à sua reação com oxigênio (LIU, 2001) e pela baixa quantidade de níquel, numa matriz predominantemente alfa (CHERN LIN, 1990). De acordo com o diagrama de fases deste sistema, é esta a microestrutura prevista. A diferença na morfologia se deve ao tipo de tratamento térmico. Nos casos anteriores as amostras foram aquecidas a partir do campo  $\beta$ , neste caso as amostras

permaneceu duas horas a 700 °C no campo  $\alpha$  + Ti<sub>2</sub>Ni estando estas duas fases em equilíbrio térmico. A Figura 69 mostra as imagens por MEV para as mesmas da liga Ti10Ni, na condição #3.

As regiões mais claras com aspectos de ilhas nas imagens por elétrons retroespalhados caracterizam a fase Ti<sub>2</sub>Ni/Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O, em contraste com a matriz eutetóide onde há níquel em menor concentração em comparação. Isto é comprovado nas imagens por EDS, onde regiões mais intensas em verde constituem tal fase. Observa-se também que há ilhas de fase  $\alpha$  equiaxial nas regiões com maior concentração de titânio. Esta diferença na morfologia em relação à fase  $\alpha$  lamelar se deve à maior taxa de nucleação em contraste com a maior taxa de crescimento desta última. Por exemplo, Lou e colaboradores (2013) trabalharam com ligas Ti-7Ni com e sem adição de boro e observaram que a amostra sem boro apresentou precipitados da fase  $\alpha$  lamelar enquanto que a amostra com boro apresentou a fase  $\alpha$  equiaxial. A explicação é que o composto TiB formado apresenta um grande potencial para ser um nucleante da fase  $\alpha$  do titânio, originando partículas dispersas desta fase (LOU, 2013). O oxigênio também é um nucleante da fase  $\alpha$ , então, devido à sua grande quantidade, provocou a formação destas ilhas de  $\alpha$  equiaxial (RACK, 2006). Esta diferença na morfologia também ocorre devido os diferentes tipos de processamento (DONACHIE, 2000). Por exemplo, Li e colaboradores (2011) obtiveram morfologias lamelares, parcialmente equiaxial e equiaxial da fase  $\alpha$  através de diferentes temperaturas de tratamento térmico da liga Ti-6Al-4V (LI, 2011).

Pelo difratograma, não se observa a formação de nenhum composto com nitrogênio nesta e nas demais amostras de Ti10Ni, concluindo-se que este elemento deve estar solubilizado, ocupando sítios intersticiais ou em defeitos na rede cristalina.

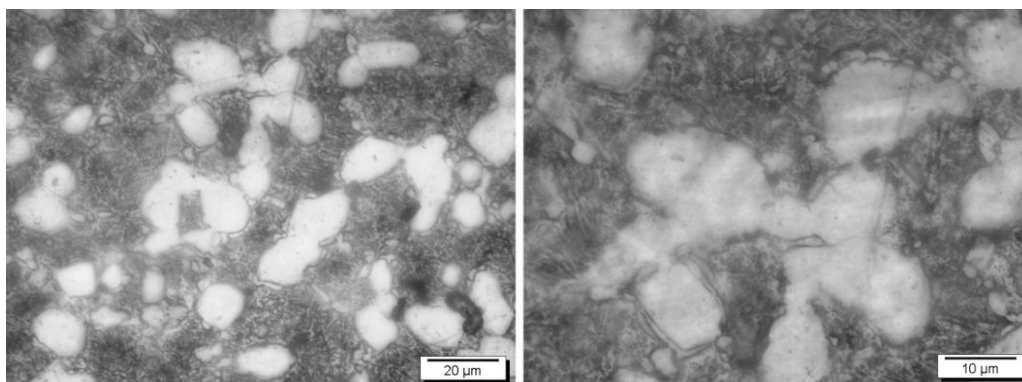


**Figura 68 – Micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#3 com  $(0,40 \pm 0,01)$  %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e  $(0,92 \pm 0,08)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

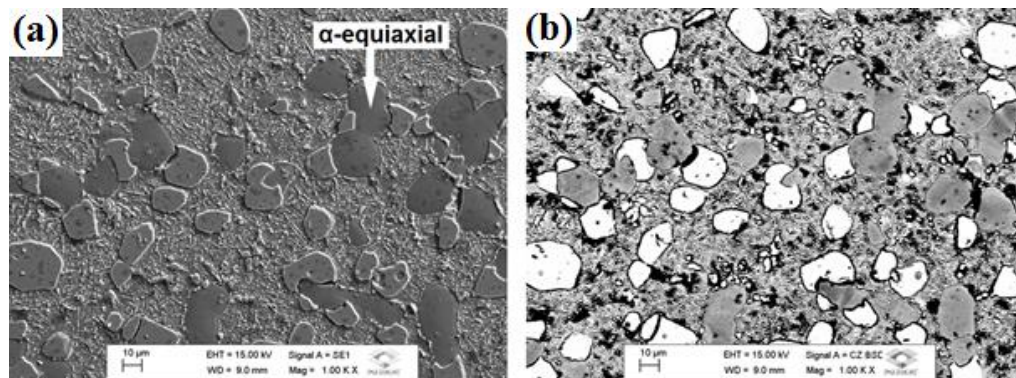


**Figura 69** –Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#3 com  $(0,40 \pm 0,01)\%$  p de oxigênio,  $0,10\%$  p de ferro e  $(0,92 \pm 0,08)\%$  p de nitrogênio.

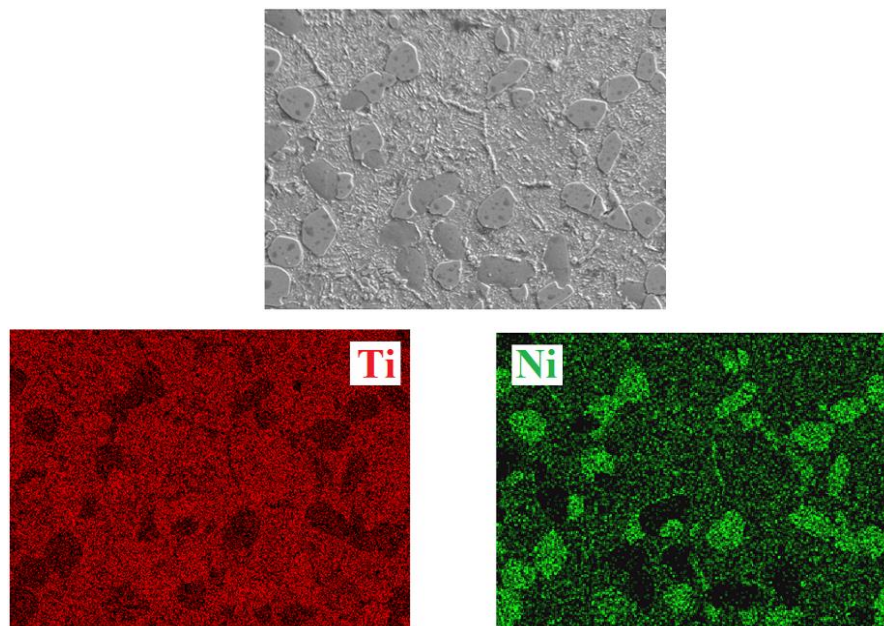


**Figura 70** – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#3.

A amostra Ti10Ni#4 sofreu um tratamento térmico similar à amostra anterior com exceção da maior pressão de  $O_2$ . Por isso a microestrutura é similar, apenas diferenciando no tamanho, pois não há controle preciso da taxa de resfriamento. A Figura 71 mostra as micrografias ópticas para as amostras da liga Ti-10Ni, nesta condição.

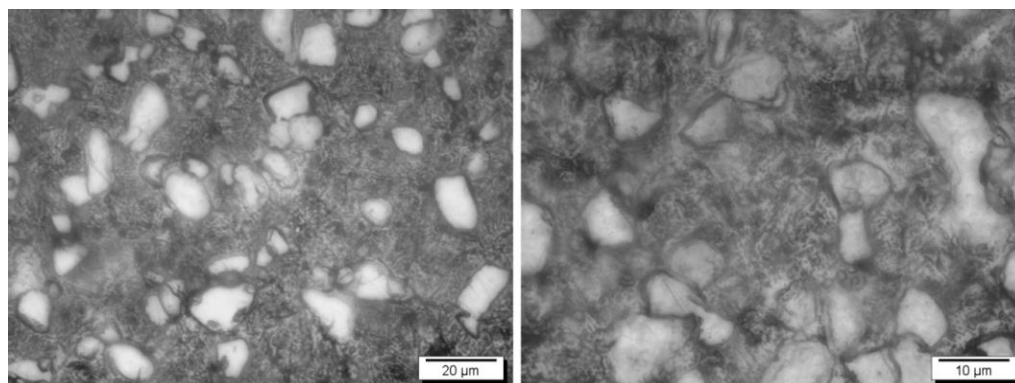


**Figura 71 – Micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#4 com  $(0,56 \pm 0,09)$  %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e  $(0,8 \pm 0,5)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

As imagens obtidas por MEV (Figura 72) mostram, como na amostra anterior, precipitados de  $Ti_2Ni/Ti_4Ni_2O$  mais claros na imagem por elétrons retroespalhados numa matriz mais escura predominantemente  $\alpha$ .

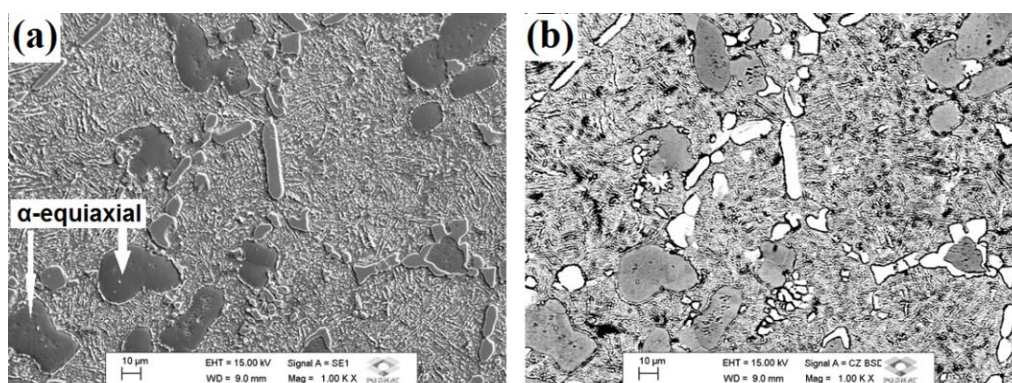


**Figura 72 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#4 com  $(0,56 \pm 0,09)$  %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e  $(0,8 \pm 0,5)$  %p de nitrogênio.**

As imagens por EDS corroboram estas imagens, com os precipitados de  $Ti_2Ni$  correspondendo às regiões de maior concentração de níquel. Observa-se uma grande região de alfa equiaxial.

A Figura 74 mostra as micrografias da amostra Ti10Ni#5 que sofreu resfriamento rápido a partir de 850 °C com menor pressão de  $O_2$ .

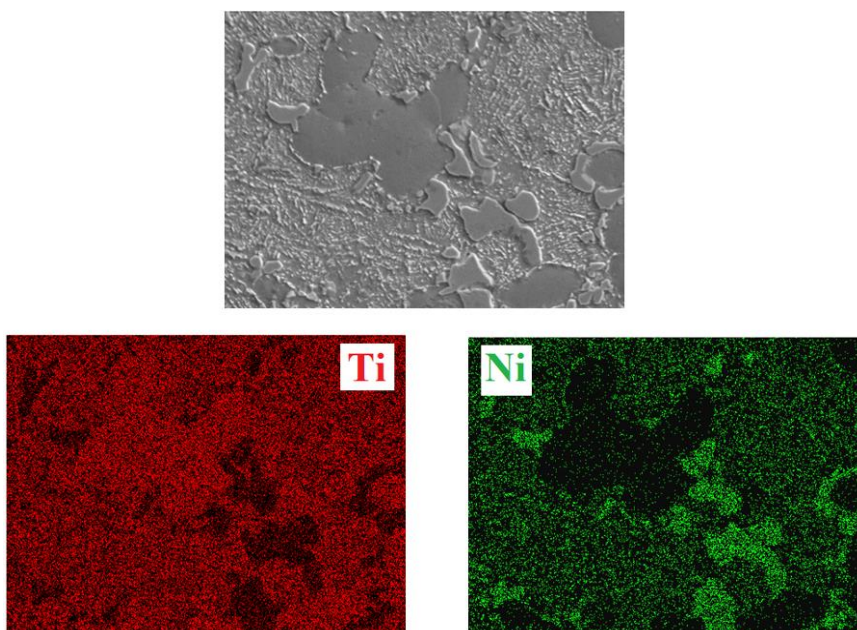


**Figura 73 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni#4.**

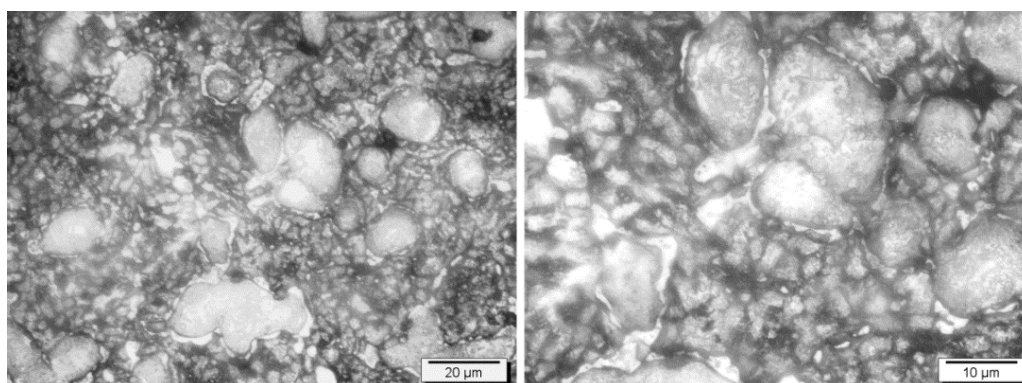


**Figura 74 – Micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#5 com  $(0,44 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e  $(1,2 \pm 0,2)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

Do mesmo modo, a microestrutura é composta de precipitados de numa matriz predominantemente  $\alpha$ , o que é observado também pelas imagens obtidas por MEV (Figura 75). Na matriz, observa-se-se regiões que compreendem à microestrutura eutetóide de menor tamanho que às duas condições anteriores, pelo fato do resfriamento rápido ter sido proveniente de uma temperatura acima da transformação de fase  $\beta \rightarrow \alpha$ , o que provoca alta taxa de nucleação e baixa de crescimento.

A identificação das fases fica mais clara nas imagens por EDS (Figura 76), onde as regiões mais intensas em verde correspondem aos precipitados de  $Ti_2Ni/Ti_4Ni_2O$  e na matriz onde há verde refere-se à microestrutura eutetóide.

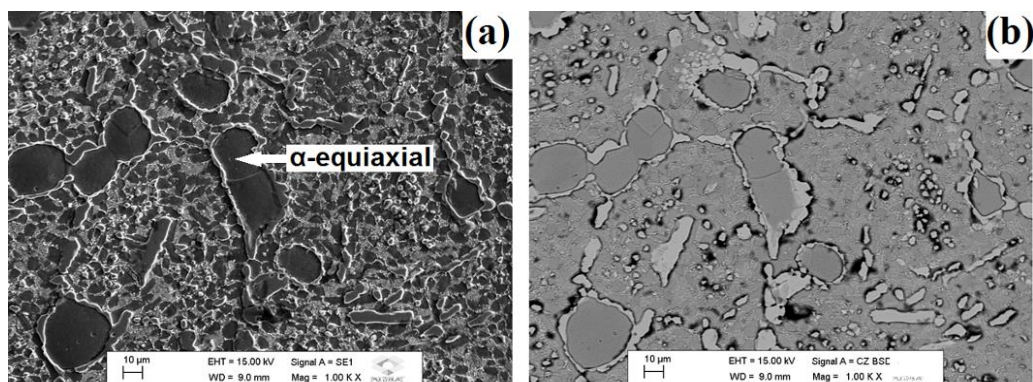


**Figura 75 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#5 com  $(0,44 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e  $(1,2 \pm 0,2)$  %p de nitrogênio.**

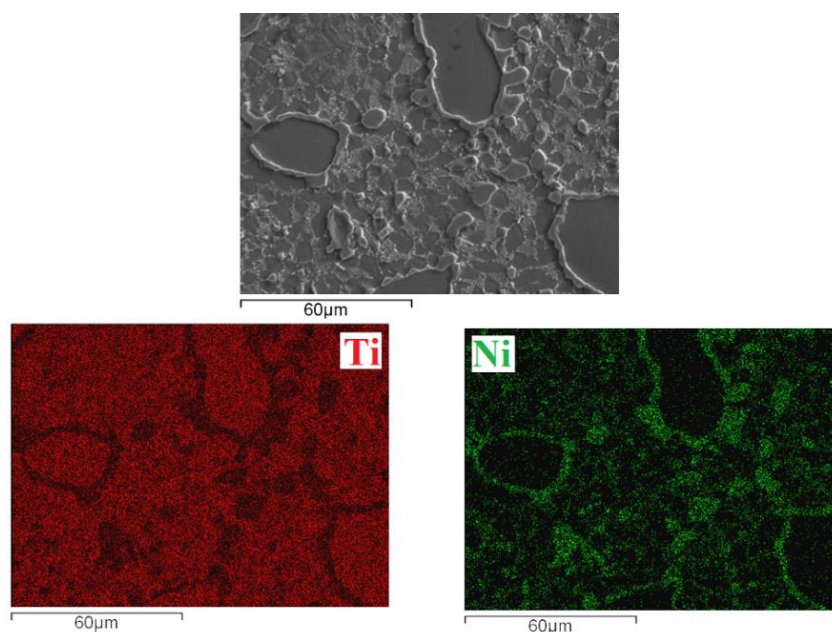


**Figura 76 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos Ti (vermelho) e Ni (verde) da amostra Ti10Ni#5.**

Na Figura 77 mostra as micrografias da amostra Ti10Ni#6 que sofreu resfriamento rápido a partir de 850 °C com maior pressão de O<sub>2</sub>.

Do mesmo modo, a microestrutura é composta de precipitados de numa matriz predominantemente  $\alpha$ , de tamanhos similares à amostra anterior por sofrer o mesmo tipo de resfriamento, conforme visto pelas imagens obtidas por MEV (Figura 78) e EDS (Figura 79).

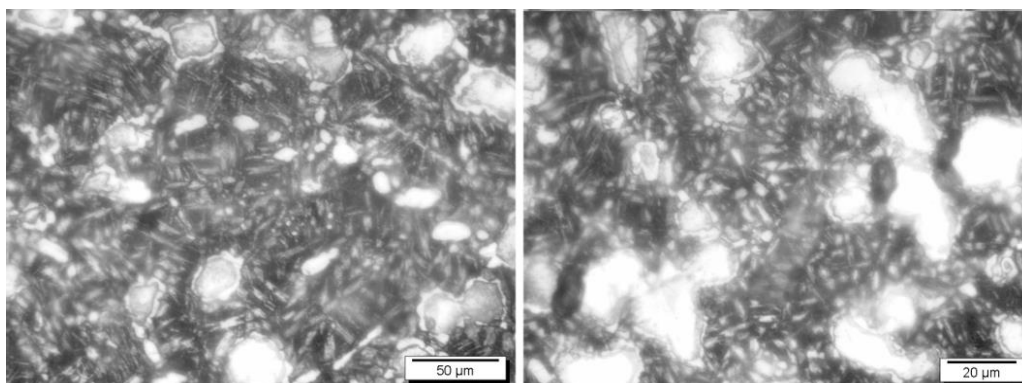


Figura 77 – Micrografias ópticas da amostra Ti10Ni#6 com  $(0,46 \pm 0,09)$  %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e  $(1,01 \pm 0,08)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.

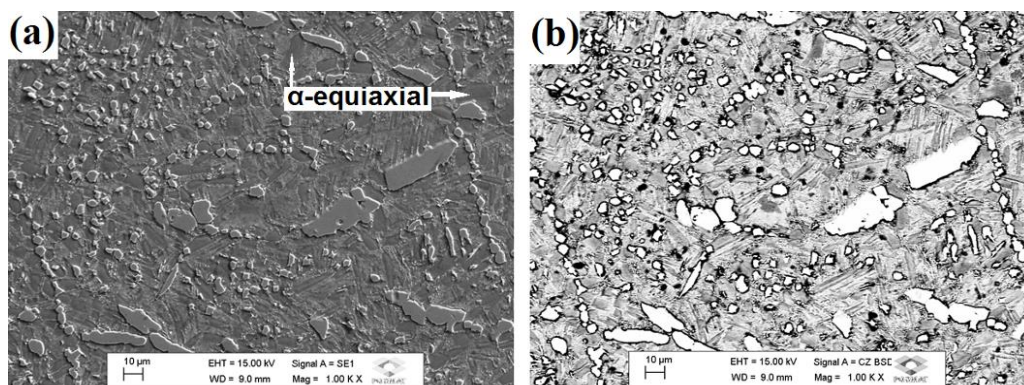


Figura 78 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#6 com  $(0,46 \pm 0,09)$  %p de oxigênio, 0,10%p de ferro e  $(1,01 \pm 0,08)$  %p de nitrogênio.

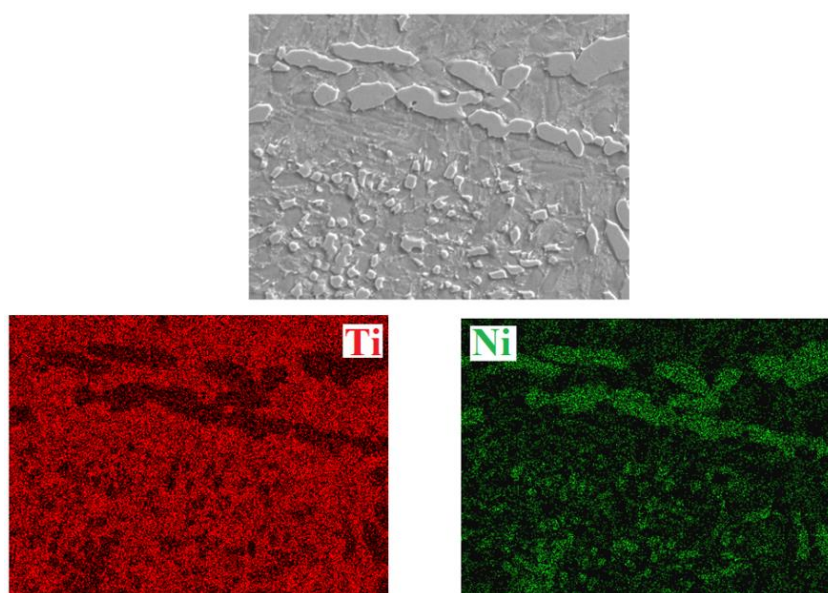


Figura 79 – MEV por elétrons secundários (esquerda) e mapeamento por EDS dos elementos Ti (vermelho) e Ni (verde) da amostra Ti10Ni#6.

A Figura 80 mostra as micrografias da nova liga Ti10Ni\*, referentes ao estado bruto de fusão. Fica clara a similaridade com a liga anterior, também composta por precipitados da fase  $\alpha$ , numa matriz eutetóide  $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ . A comparação entre os difratogramas de raios X de ambas corroboram esta afirmação porque se mostram similares, embora o tamanho das microestruturas sejam bem menores pois o procedimento da fundir e refundir é variável. A mesma morfologia é observada nas micrografias obtidas por MEV, tanto por elétrons secundários como retroespalhados. Novamente, observa-se o contraste entre a matriz eutetóide, mais clara e a fase  $\alpha$ , mais escura. Comparando-se com o titânio comercialmente puro de grau 1 cujas concentrações de ferro e oxigênio são respectivamente 0,2 e 0,18% p e  $\beta$ -transus de 890 °C, observa-se que a concentração de oxigênio na liga deslocou o equilíbrio da transformação eutetóide como no caso da liga Ti10Ni e que o nitrogênio não teve influência visto que sua concentração na presente liga é desprezível. Isto é verificado também nas próximas condições de processamento nas amostras Ti10Ni\*#0TT e Ti10Ni\*#1.

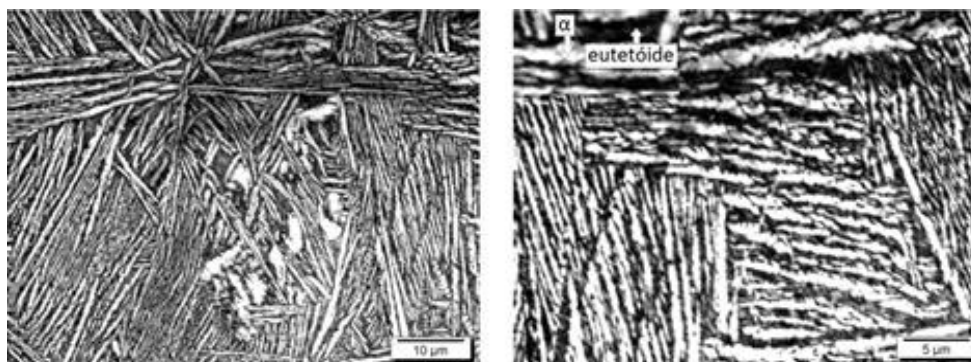


**Figura 80 – Micrografias ópticas para a amostra da nova liga Ti10Ni com  $(0,18 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e  $(0,007 \pm 0002)$  %p de nitrogênio, após a fusão, em duas ampliações diferentes.**

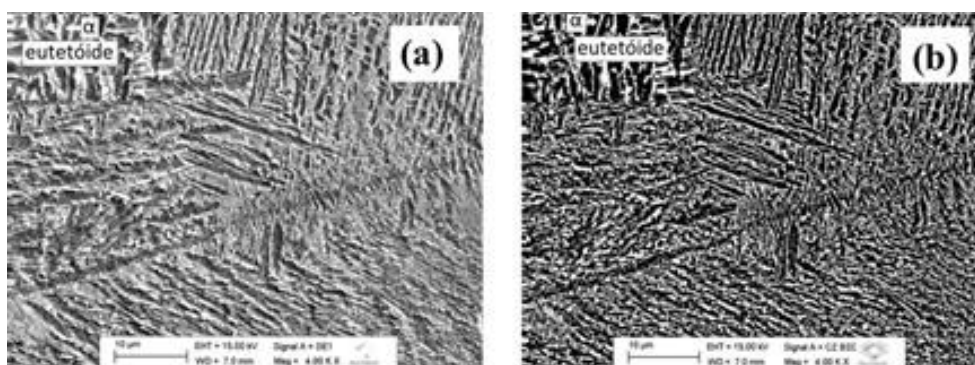


**Figura 81 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni#0 com  $(0,18 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e  $(0,007 \pm 0002)$  %p de nitrogênio.**

A Figura 82 mostra as imagens do mapeamento dos elementos titânio e níquel, realizadas por EDS, apresentando o titânio como o elemento mais abundante nas regiões mais escuras e o níquel nas regiões mais claras do MEV, obtido utilizando elétrons secundários.

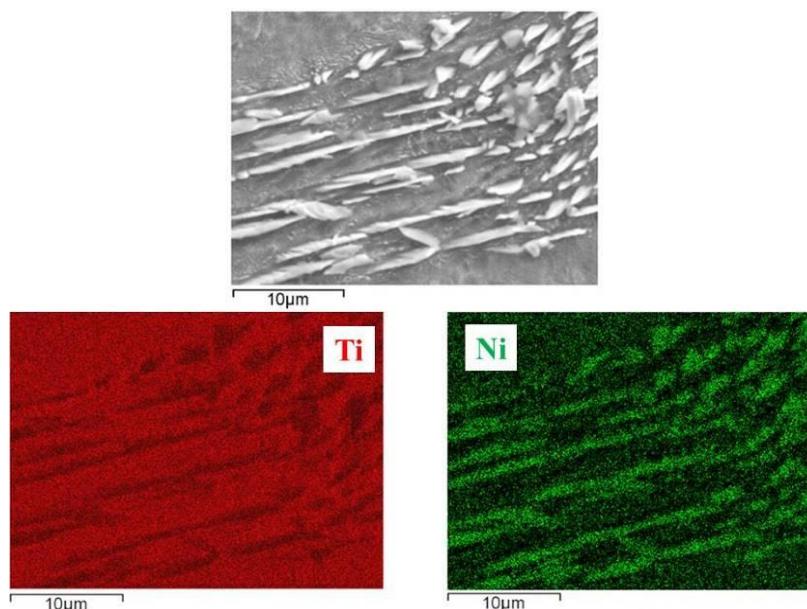


**Figura 82 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni\*#0.**

Posteriormente, esta amostra sofreu o mesmo processo de homogeneização a 1000 °C, como preparação para o processo de conformação mecânica e suas micrografias ópticas são mostradas na Figura 83.

Como era de se esperar, há um aumento no tamanho das lamelas presentes nas microestruturas, devido ao tratamento térmico que provocou o aumento dos grãos da fase  $\beta$ , seguido de resfriamento lento possibilitando alta taxa de crescimento. A mesma morfologia pode ser vista nas micrografias obtidas por MEV, tanto por elétrons secundários como retroespalhados, conforme mostra a Figura 84.

A Figura 85 mostra as imagens do mapeamento dos elementos titânio e níquel, realizadas por EDS, obtidas utilizando elétrons secundários. Observa-se a matriz eutetóide, composta da fase  $\alpha$ , rica em titânio e a fase  $Ti_2Ni$  rica em níquel, além de precipitados  $\alpha$  lamelares mais escuros, muito semelhante à Figura 5 (LUO, 2013).

A Figura 86 traz as microscopias ópticas para a amostra Ti10Ni\* após processo de laminação (condição #1), onde observa-se a predominância da fase  $\alpha$  com tamanho bem menor devido à compressão da amostra neste processo e a junção de três contornos de grãos, devido à recristalização.

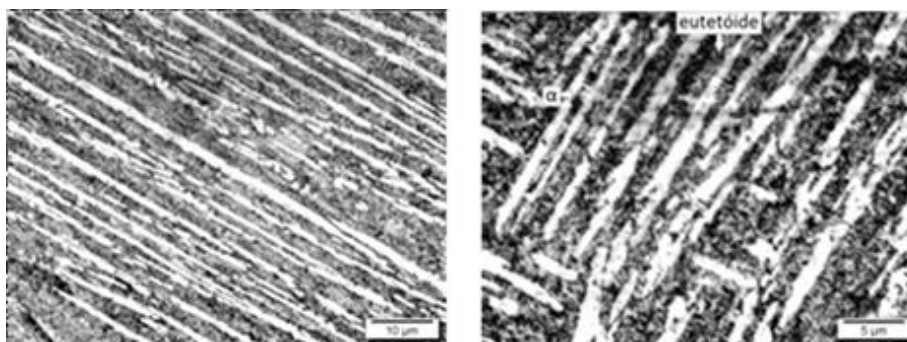


Figura 83 – Micrografias ópticas para a amostra da nova liga Ti10Ni\*0TT com  $(0,2 \pm 0,2)$  %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e  $(0,06 \pm 0,04)$  %p de nitrogênio, após o tratamento térmico de homogeneização, em duas ampliações diferentes.

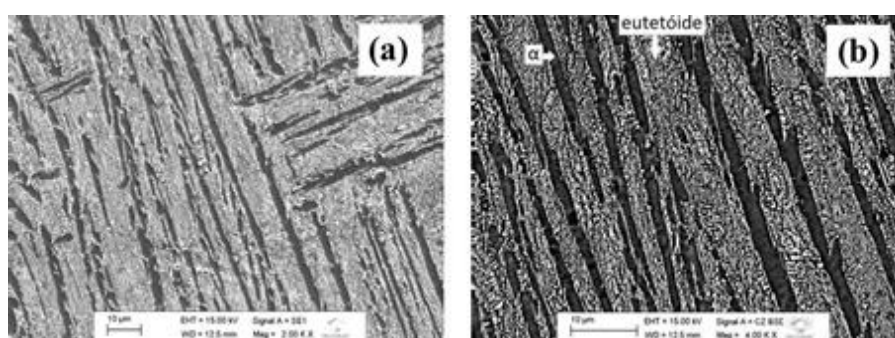


Figura 84 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti10Ni\*#0TT com  $(0,2 \pm 0,2)$  %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e  $(0,06 \pm 0,04)$  %p de nitrogênio.

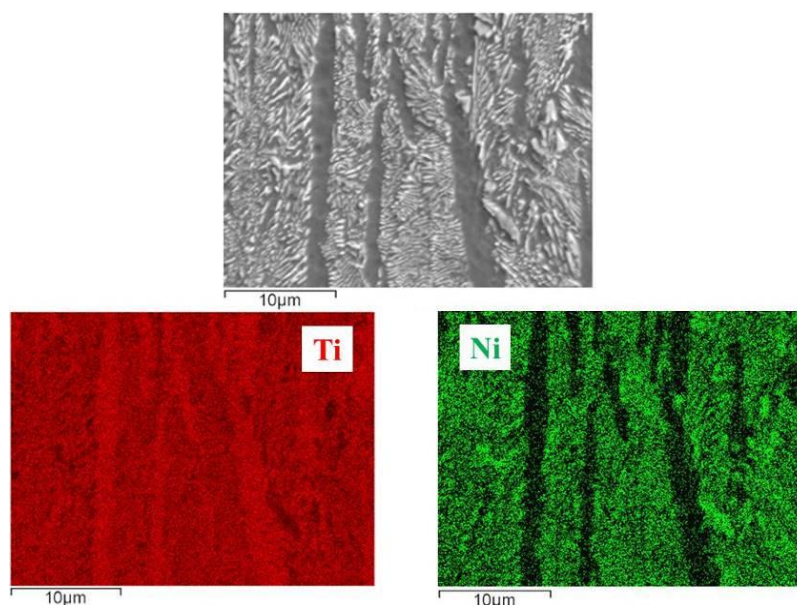


Figura 85 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni\*#0TT.

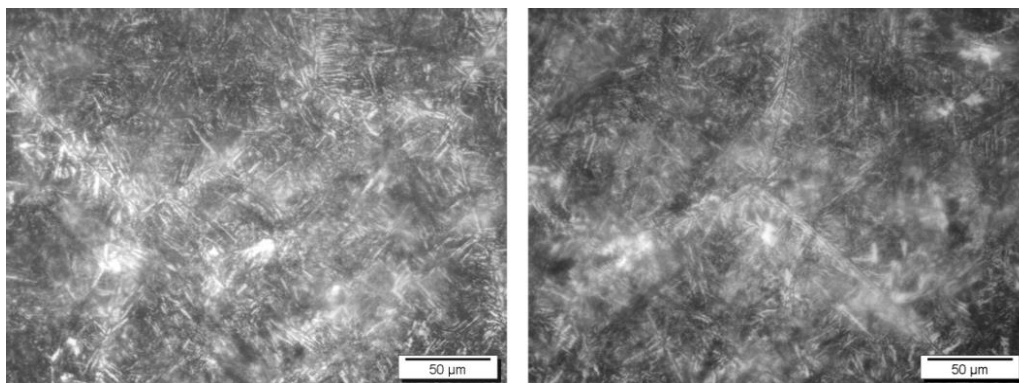


**Figura 86 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti10Ni\*#1 com  $(0,23 \pm 0,03)$  %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e  $(0,03 \pm 0,02)$  %p de nitrogênio, após laminação à quente.**

Uma melhor compreensão é obtida observando as micrografias eletrônicas em maior ampliação (Figura 87), onde observa-se a semelhança com a liga Ti10Ni#1 obtida anteriormente e a fase  $Ti_2Ni$  ou  $Ti_4Ni_2O$  que pode ter sido formada nos contornos de grãos devido à maior difusão do oxigênio nesta região (LIU, 2001).

As imagens por EDS (Figura 88) não são muito claras devido à microestrutura ser pequena, mas pode-se observar a distribuição desigual dos elementos titânio e níquel ao longo das lamelas.

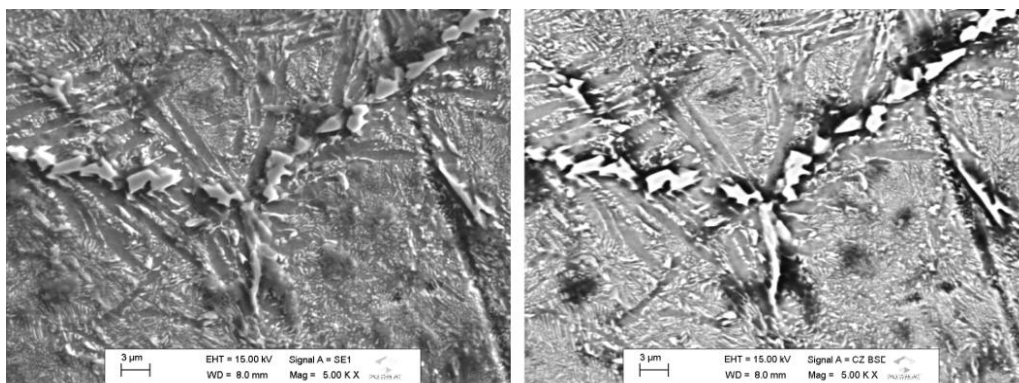


**Figura 87 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons retroespalhados com  $(0,23 \pm 0,03)$  %p de oxigênio, 0,31%p de ferro e  $(0,03 \pm 0,02)$  %p de nitrogênio, para a amostra Ti10Ni\*#1.**

A Figura 98 mostra as micrografias da liga Ti15Ni, no estado bruto de fusão. Ao contrário das amostras de Ti10Ni nas condições iniciais de processamento, as amostras de Ti15Ni apresentam precipitados proeutetóide de  $Ti_2Ni$  que provavelmente reagiram com oxigênio formando  $Ti_4Ni_2O$  comparando-se a quantidade de níquel e de precipitados. Esta microestrutura é semelhante ao mostrado na Figura 6 (CHERNLIN, 1996), o que era de se

esperar devido à maior concentração de níquel numa matriz com predominância da fase  $\alpha$ , de acordo com o difratograma de raios X para esta amostra e o diagrama de fases deste sistema. As micrografias ópticas mostram regiões mais claras que são precipitados proeutetóide de  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$  numa matriz  $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ . A mesma morfologia é observada nas micrografias obtidas por MEV, tanto por elétrons secundários como retroespalhados, mostrados na Figura 90.

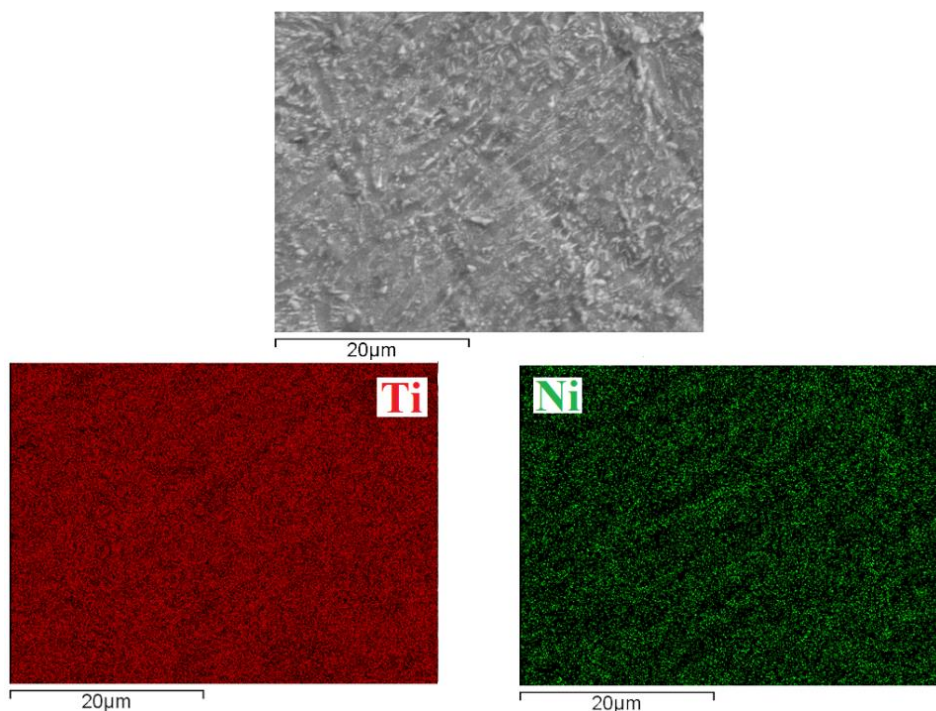


**Figura 88 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti10Ni\*#1.**

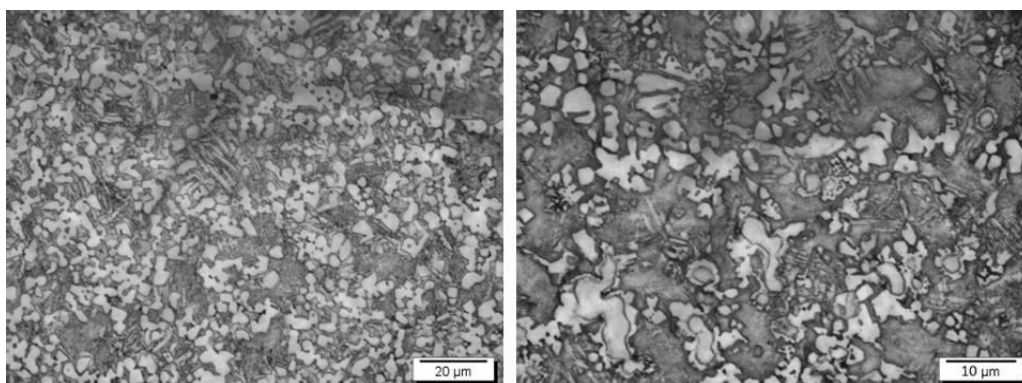


**Figura 89 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni#0 com  $(0,29 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,6 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio, após a fusão, em duas ampliações diferentes.**

Pelo difratograma, não há formação de nenhum composto com nitrogênio, concluindo-se que este deve estar solubilizado ocupando sítios intersticiais ou em defeitos na rede cristalina.

Observa-se uma microestrutura dendrítica, que é comum na solidificação de metais (FERRI, 2008). Estruturas dendríticas foram também obtidas por Xu e colaboradores ao obter com fusão a laser um liga de Ti-20%pNi (XU, 2008).

As imagens por EDS (Figura 91) mostram uma distribuição não homogênea dos elementos titânio e níquel nas fases.

A Figura 94 mostra as micrografias ópticas da amostra após tratamento térmico de homogeneização, como preparação para o processo de conformação mecânica. Vêem-se microestruturas crescidas devido ao tratamento feito no campo beta que permitiu o aumento dos grãos desta fase seguido de resfriamento lento.

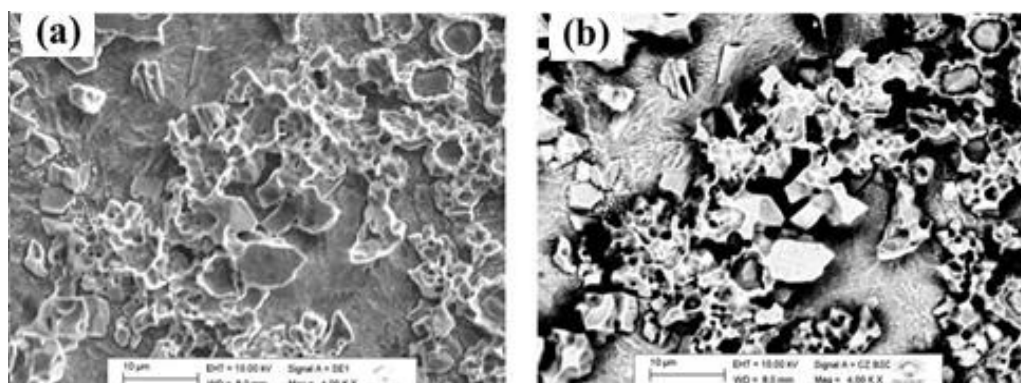


**Figura 90 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#0 com  $(0,29 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,6 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio.**

A Figura 92 mostra as micrografias da amostra após tratamento térmico de homogeneização, como preparação para o processo de conformação mecânica. Vêem-se microestruturas de crescidas devido ao tratamento longo feito no campo  $\beta$  que permitiu o aumento dos grãos desta fase seguido de resfriamento lento e transformação das estruturas dendríticas para estruturas mais estáveis.

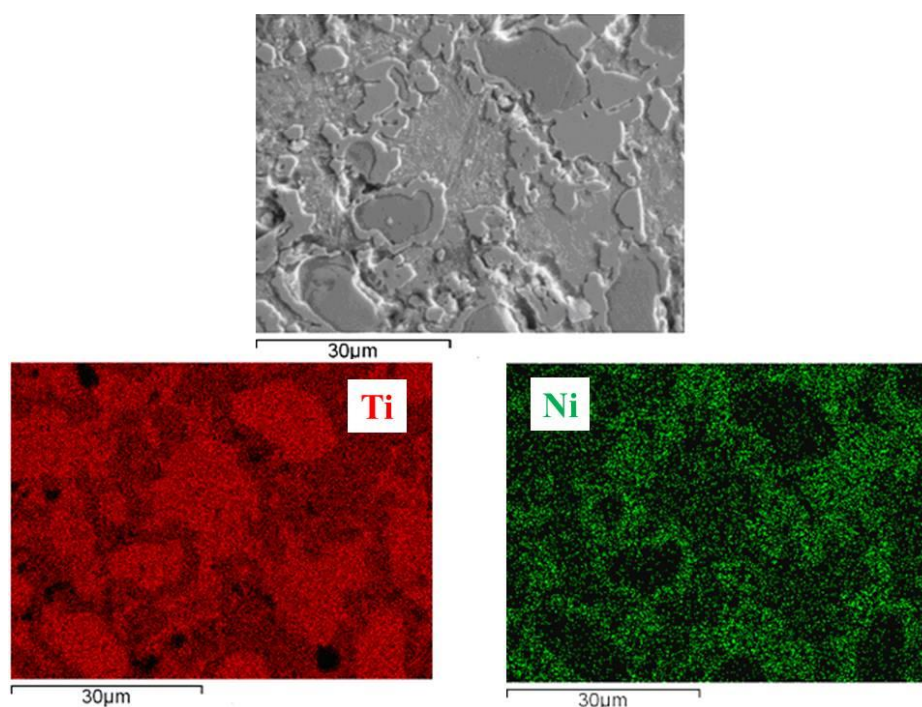


**Figura 91 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#0.**

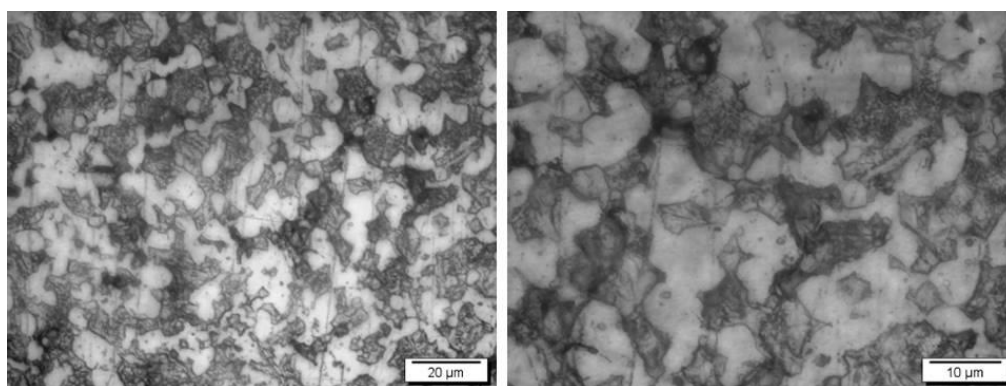


**Figura 92 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após o tratamento térmico de homogeneização com  $(0,35 \pm 0,09)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,9 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

As micrografias obtidas por MEV (Figura 93) apresentam regiões mais claras de precipitados de  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ , devido à maior concentração de níquel nesta fase intermetálica, numa matriz mais escura onde o titânio é o elemento mais abundante, o que concorda com as imagens obtidas por EDS (Figura 94).

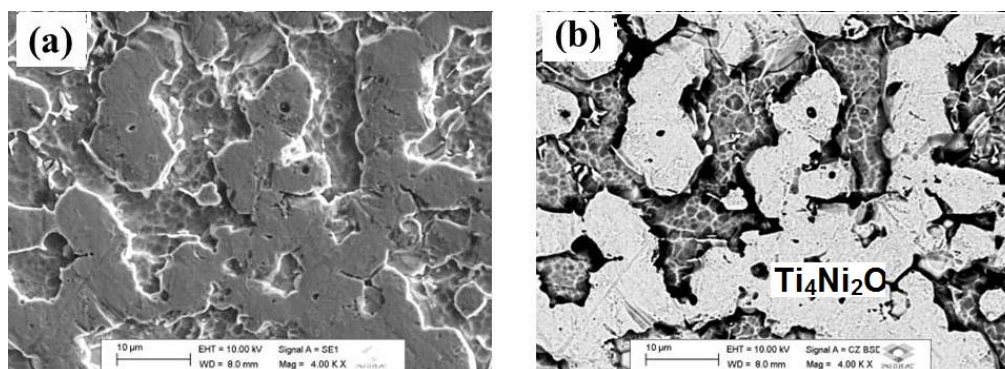


**Figura 93 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#0TT com  $(0,35 \pm 0,09)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,9 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio, para duas ampliações diferentes.**

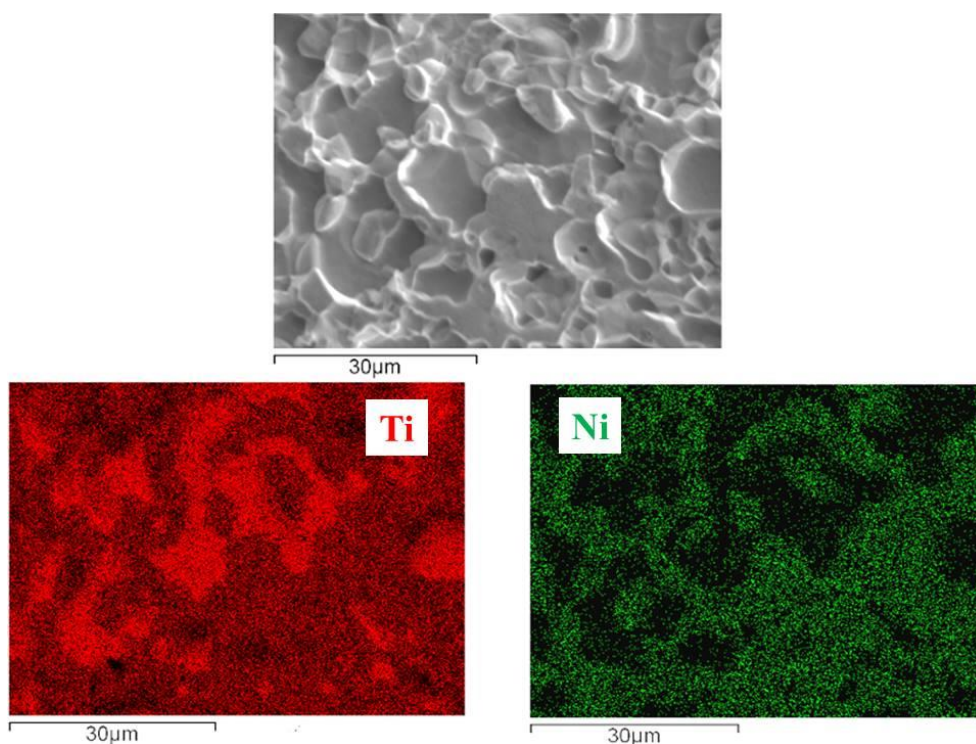


**Figura 94 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#0TT.**

A Figura 95 mostra as micrografias da amostra Ti15Ni, após o processo de laminação a quente. Observa-se a mudança no formato de precipitados de  $Ti_4Ni_2O$  para menores e esféricos. Nos estágios iniciais de deformação a quente, as partículas de  $Ti_4Ni_2O$  tornam-se deformadas e alongadas na direção em que é feita a laminação. Após grande alongação, a partícula passa a fragmentar-se em partículas menores que se recristalizam e assim vão se tornando-se esféricas e aumentando de tamanho (BHAGYARAJ, 2013) A mesma morfologia

é observada nas micrografias obtidas por MEV, tanto para elétrons secundários como retroespalhados, conforme pode ser visto na Figura 96. Já na Figura 98, é mostrado o mapeamento realizado por EDS, utilizando elétrons secundários, dos elementos titânio e níquel, que compõem a liga.

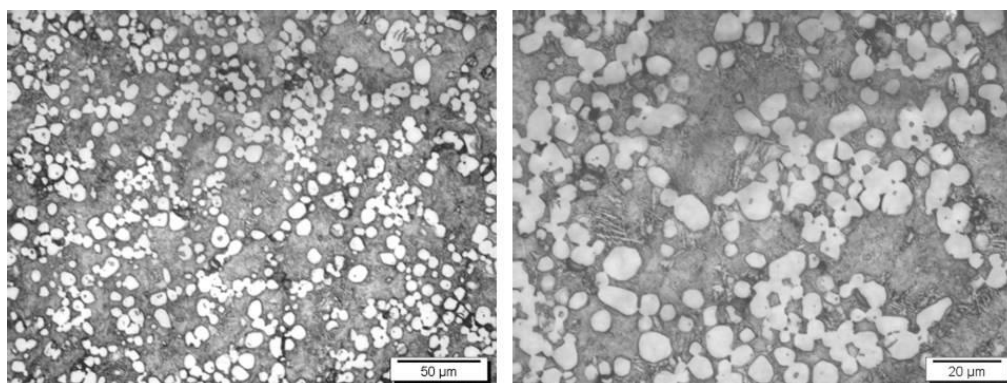


**Figura 95 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após o processo de laminação à quente com  $(0,8 \pm 0,3)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(1,3 \pm 0,7)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

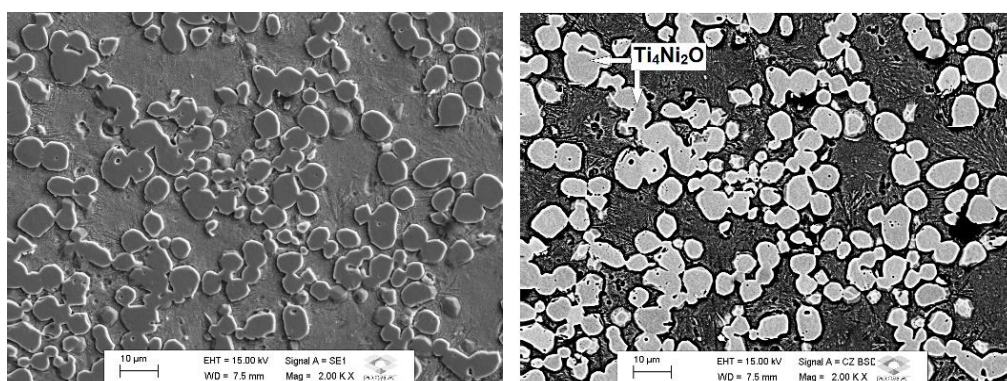


**Figura 96 - Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a, b, c) e retroespalhados (d), para a amostra Ti15Ni#1 com  $(0,8 \pm 0,3)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(1,3 \pm 0,7)$  %p de nitrogênio, para três ampliações diferentes.**

Observa-se nas micrografias por elétrons retro-espalhados, o contraste entre os precipitados de  $Ti_4Ni_2O$ , região clara, cuja concentração de níquel é maior, em relação à matriz, região escura, que apresenta predominantemente a fase  $\alpha$ , com concentração menor deste elemento. Esta matriz apresenta poucos traços de regiões claras, mostrando pouca concentração de  $Ti_2Ni$ , pois o processo foi realizado em condições de não equilíbrio, com resfriamento rápido, suprimindo a reação eutetóide. As imagens por EDS corroboram estes

resultados, mostrando maior concentração de titânio na matriz e de níquel nos precipitados, embora ambos os elementos estejam distribuídos entre as fases.

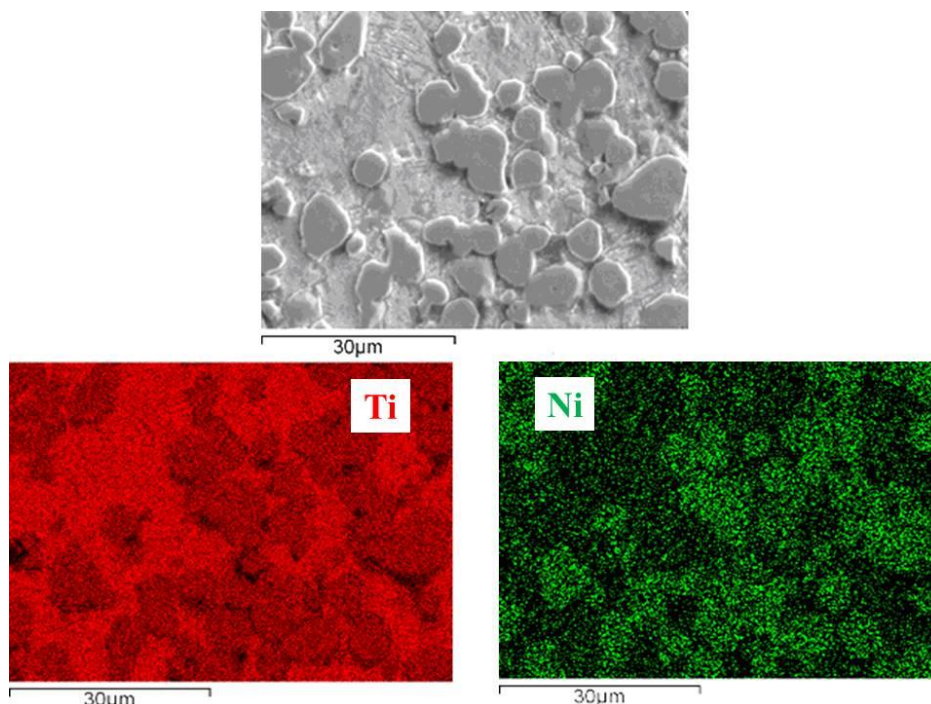


**Figura 97 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#1.**

A Figura 98 mostra as micrografias da amostra Ti15Ni, após o novo tratamento térmico para alívio das tensões provenientes do processo de laminação a quente. Podem ser observadas as duas fases distintas,  $Ti_4Ni_2O$  e  $\alpha$ . A mesma morfologia é observada nas micrografias obtidas por MEV, tanto para elétrons secundários como retroespalhados, conforme pode ser visto na Figura 99. Já na Figura 100, é mostrado o mapeamento realizado por EDS, utilizando elétrons secundários, dos elementos titânio e níquel, que compõem a liga.

A Figura 101 mostra as micrografias da amostra Ti15Ni, após a primeira dopagem com oxigênio. Pode ser observada microestrutura semelhante à amostra anterior com precipitados de  $Ti_4Ni_2O$  numa matriz  $\alpha + Ti_2Ni$ , consistindo numa microestrutura perlítica. A mesma morfologia é observada nas micrografias obtidas por MEV, tanto para elétrons secundários como retroespalhados, conforme pode ser visto na Figura 102. Já na Figura 103, é mostrado o mapeamento realizado por EDS, utilizando elétrons secundários, dos elementos titânio e níquel, que compõem a liga.

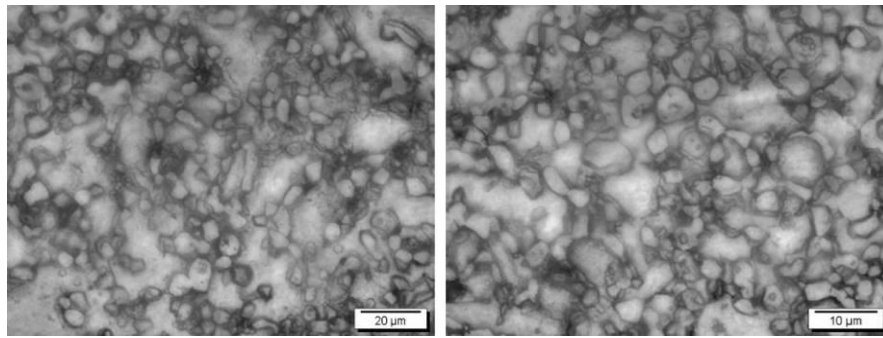


**Figura 98** – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após o novo tratamento térmico de alívio de tensões após o processo de laminação à quente com  $(0,30 \pm 0,0384)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,5 \pm 0,3)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.

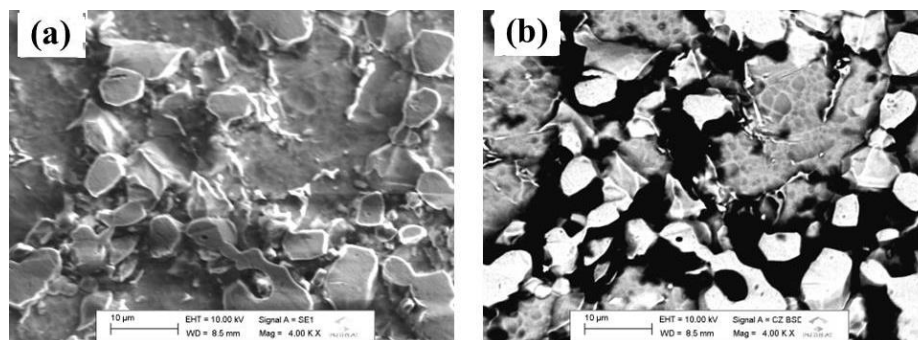


**Figura 99** – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#2 com  $(0,30 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,5 \pm 0,3)$  %p de nitrogênio, para três ampliações diferentes.

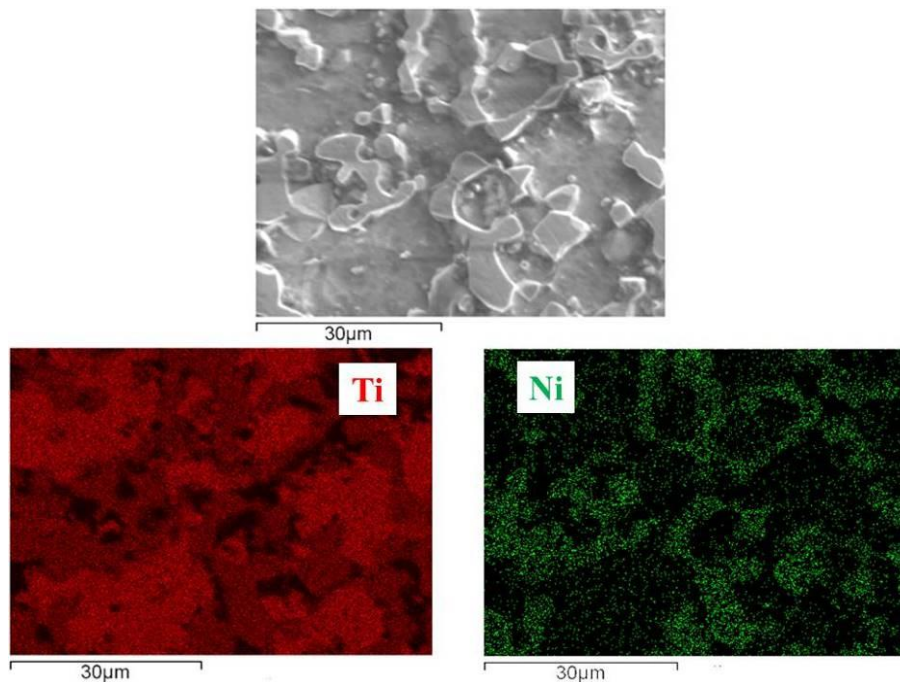


**Figura 100** – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#2.

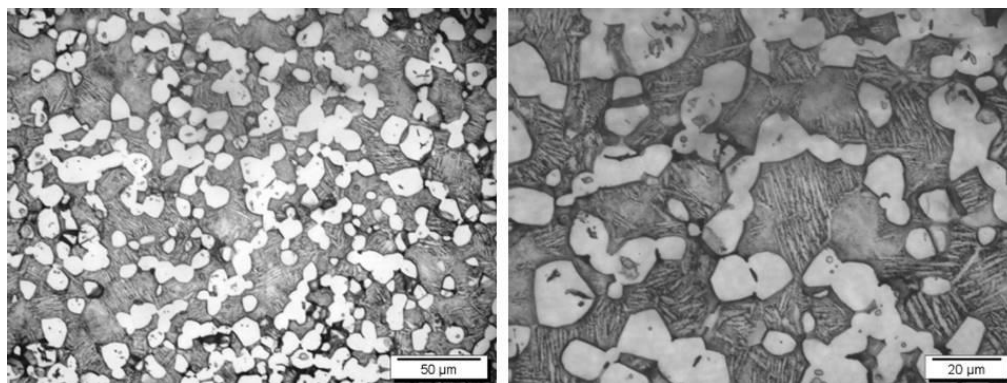


**Figura 101 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após a primeira dopagem com oxigênio, com  $(0,6 \pm 0,2)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(1,4 \pm 0,5)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

Na Figura 104 estão mostradas as micrografias da amostra da liga Ti15Ni, que sofreu o mesmo tratamento térmico em relação à amostra anterior, mas com uma pressão parcial de oxigênio maior. A Figura 105 mostra as micrografias obtidas por MEV. Em ambos os casos, observa-se lamelas um pouco maiores em relação à condição anterior, pois neste tipo de tratamento não é possível ter um controle preciso da taxa de resfriamento. Contudo, a amostra apresenta a mesma microestrutura das condições anteriores, precipitados de  $Ti_4Ni_2O$  numa matriz  $\alpha + Ti_2Ni$ .

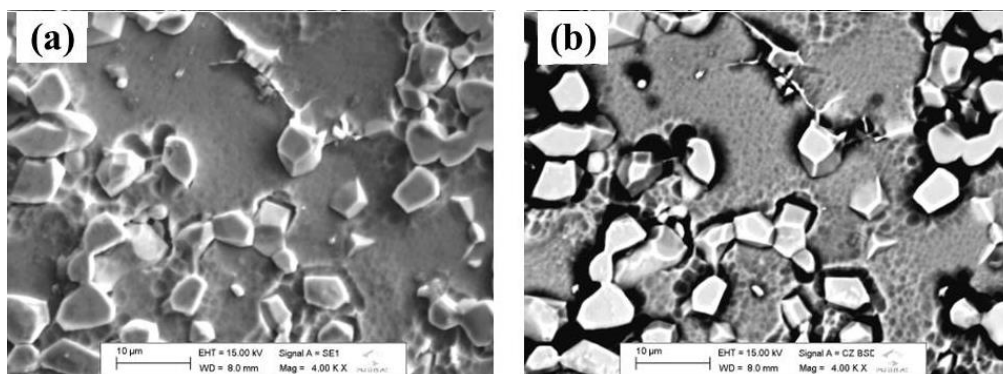


**Figura 102 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#3, com  $(0,6 \pm 0,2)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(1,4 \pm 0,5)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

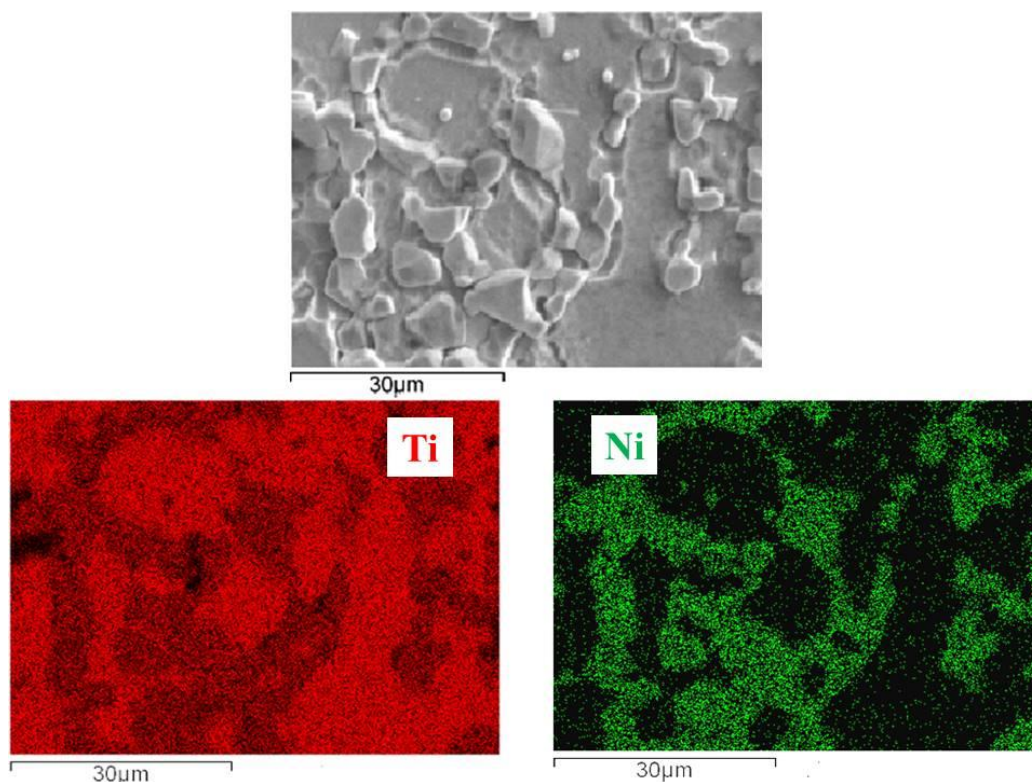


**Figura 103 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#3.**

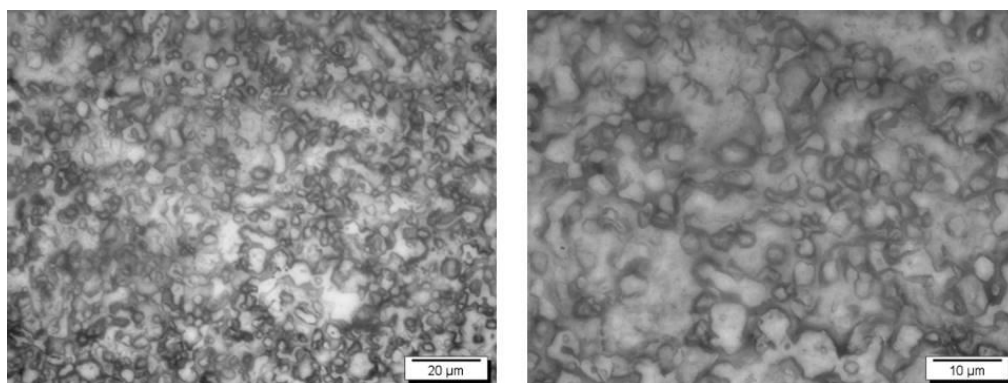


**Figura 104 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após a segunda dopagem com oxigênio, com  $(0,58 \pm 0,02)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(1,27 \pm 0,05)$  %p de nitrogênio. em duas ampliações diferentes.**

O mapeamento dos elementos titânio e níquel, obtido EDS utilizando elétrons secundários, apresentados na Figura 106, mostram maior concentração de níquel nos precipitados e de titânio na matriz  $\alpha$ .

A seguir, na Figura 107, são mostradas as micrografias da amostra Ti15Ni, dopada agora com pressão parcial menor de oxigênio, porém, tratada a 850 °C.

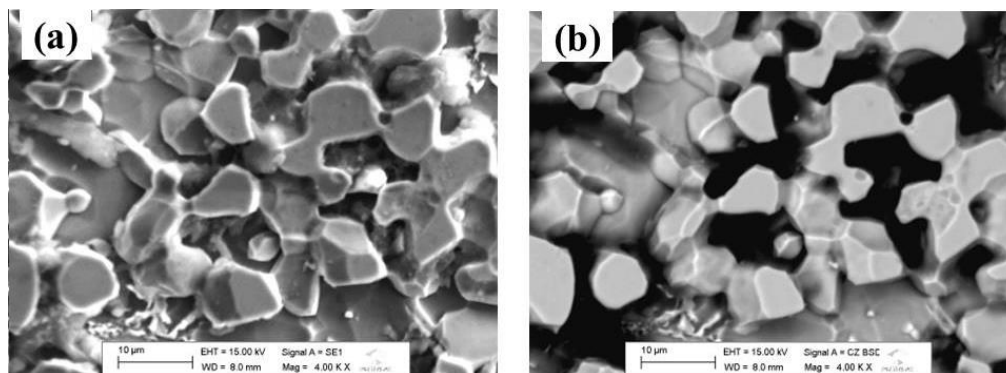


**Figura 105 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#4, com  $(0,58 \pm 0,02)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(1,27 \pm 0,05)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

Pode ser observado que entre os precipitados de  $Ti_4Ni_2O$ , encontram-se pacotes lamelares típicos da fase  $\alpha$  do titânio, o que está em acordo com o difratograma de raios X para esta amostra. Segundo o processamento, esta amostra sofreu um resfriamento rápido numa temperatura acima da decomposição eutetóide, logo estas estruturas lamelares sofreram pouco crescimento. Nesta composição não é possível a formação de microestruturas martensíticas, pois a linha indicativa do começo da transformação martensítica compreende apenas entre as concentrações de 2 e 8% em peso de níquel (KRISHNAMURTHY, 1984). Nota-se a presença da fase  $\alpha$  do titânio equiaxial conforme indicado na micrografia, o mesmo que ocorreu com a liga Ti10Ni, em função do equilíbrio termodinâmico entre as fases  $\beta$  e  $Ti_2Ni$  durante duas horas a 850 °C. A mesma morfologia pode ser observada nas micrografias obtidas por MEV, tanto com elétrons secundários como retroespalhados, mostradas na Figura 108.

As micrografias obtidas por MEV mostram que a matriz apresenta regiões alternadas claras e escuras evidenciando uma microestrutura eutetóide que se contrasta claramente com os precipitados de  $Ti_4Ni_2O$ , região mais clara. Em relação à condição anterior, esta amostra apresenta menor proporção da fase intermetálica  $Ti_2Ni$ , devido ao resfriamento rápido a partir do campo em que a proporção desta fase é menor, em acordo com os difratogramas de raios X para esta amostra. O mapeamento dos elementos titânio e níquel, realizado por EDS utilizando elétrons secundários, são mostrados na Figura 109 e corroboram estes resultados.

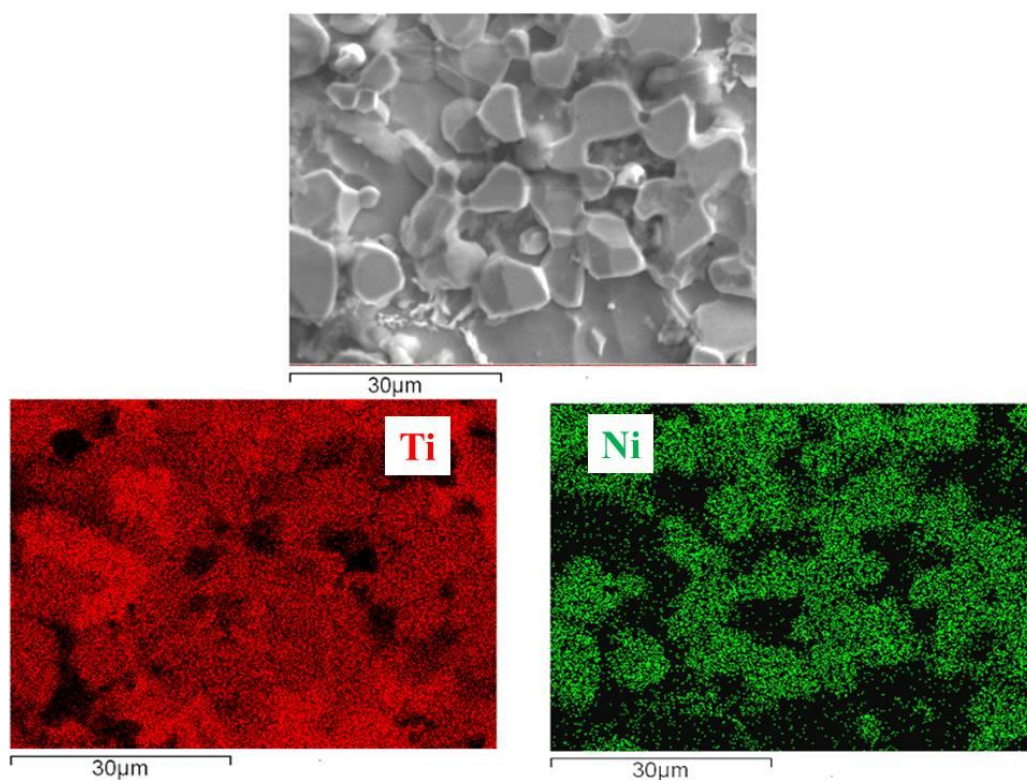


**Figura 106 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#4.**

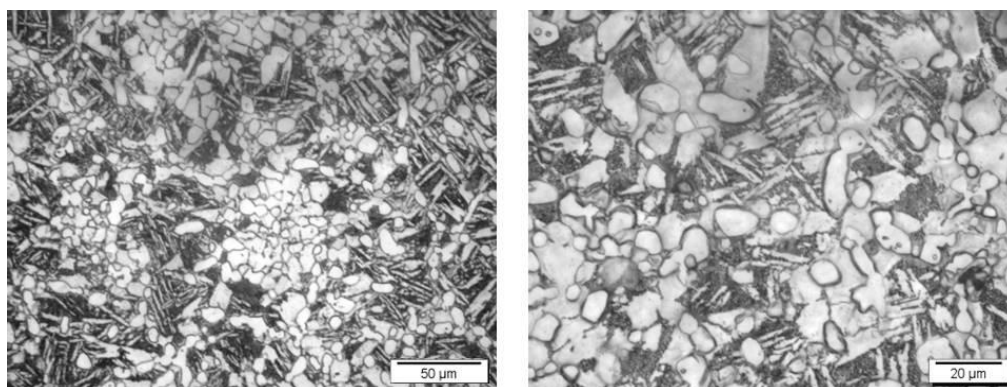


**Figura 107 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após a terceira dopagem com oxigênio, com  $(0,34 \pm 0,02)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,6 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

As micrografias da amostra Ti15Ni após nova dopagem também a 850 °C, com uma pressão parcial de oxigênio maior que a anterior é mostrada na Figura 110.

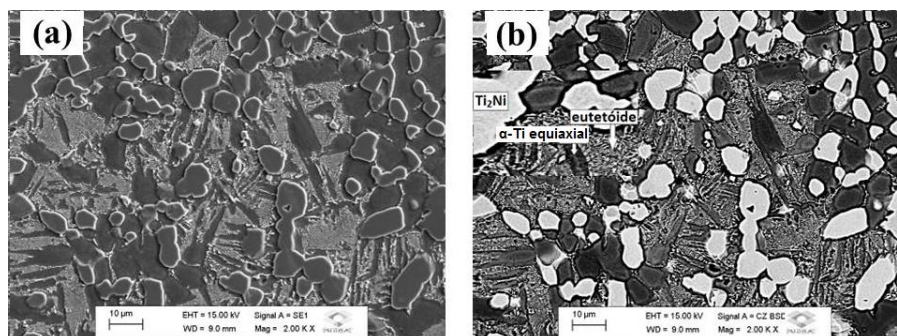


Figura 108 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti15Ni#5, com  $(0,34 \pm 0,02)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,6 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.

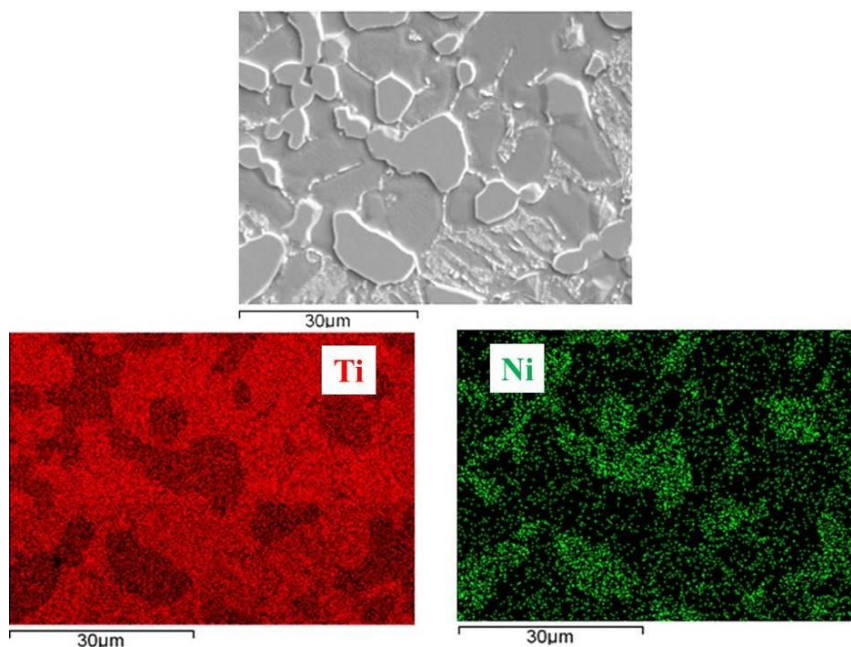


Figura 109 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#5.

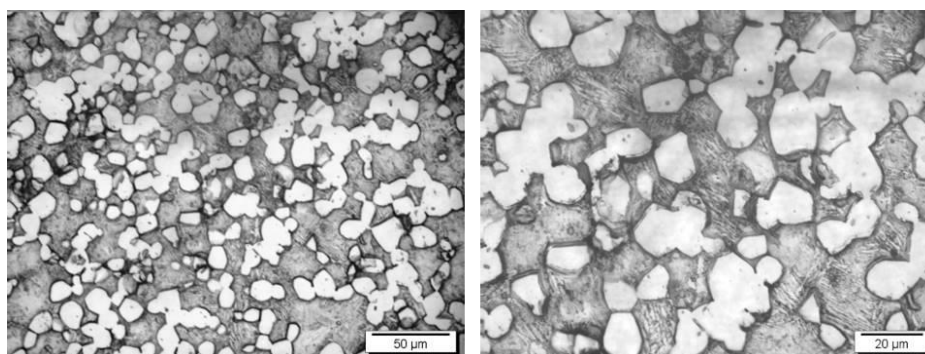


Figura 110 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti15Ni, após a quarta dopagem com oxigênio, com  $(0,6 \pm 0,3)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(1,4 \pm 0,5)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.

Similarmente, há precipitados de  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$  numa matriz com predominância da fase  $\alpha$ , cujo aspecto lamelar é observado. A microestrutura é semelhante à amostra anterior, aparentemente com lamelas um pouco maiores, pois não se teve pleno controle da taxa de resfriamento.

As micrografias obtidas por MEV são apresentadas na Figura 111 e naquelas obtidas por elétrons retro-espalhados, há um contraste maior entre os precipitados de  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$  e a matriz  $\alpha$ , que é predominantemente mais escuro, sem pontos mais claros, evidenciando pouca quantidade de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , o que também pode ser visto no mapeamento dos elementos titânio e níquel, realizado por EDS com elétrons secundários e mostrado na Figura 112.

A Figura 113 mostra as micrografias da amostra da liga  $\text{Ti}_{20}\text{Ni}$ , no estado bruto de fusão. Similarmente, observam-se os precipitados de  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ , em maior quantidade em relação à liga  $\text{Ti}_{15}\text{Ni}$ , numa matriz  $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ , em acordo com os difratogramas de raios X e diagrama de fases. As micrografias obtidas por MEV são mostradas na Figura 116 e a morfologia é semelhante àquela mostrada na Figura 113, tanto para elétrons secundários como retroespalhados.

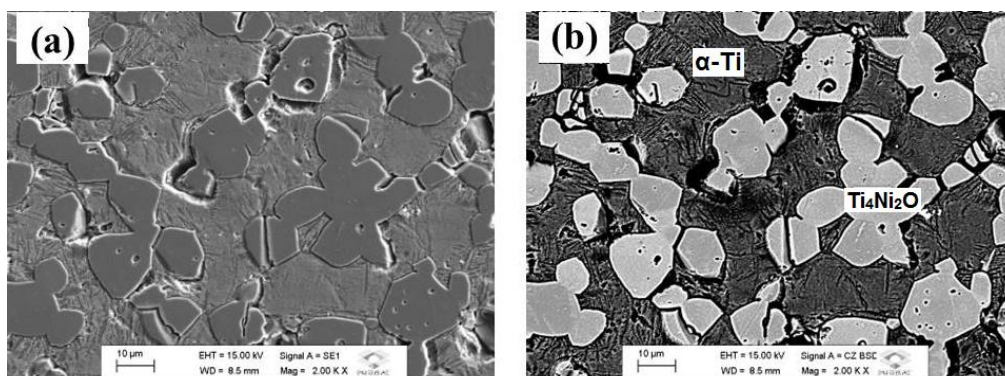


**Figura 111 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra  $\text{Ti}_{15}\text{Ni}\#6$ , com  $(0,6 \pm 0,3)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(1,4 \pm 0,5)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

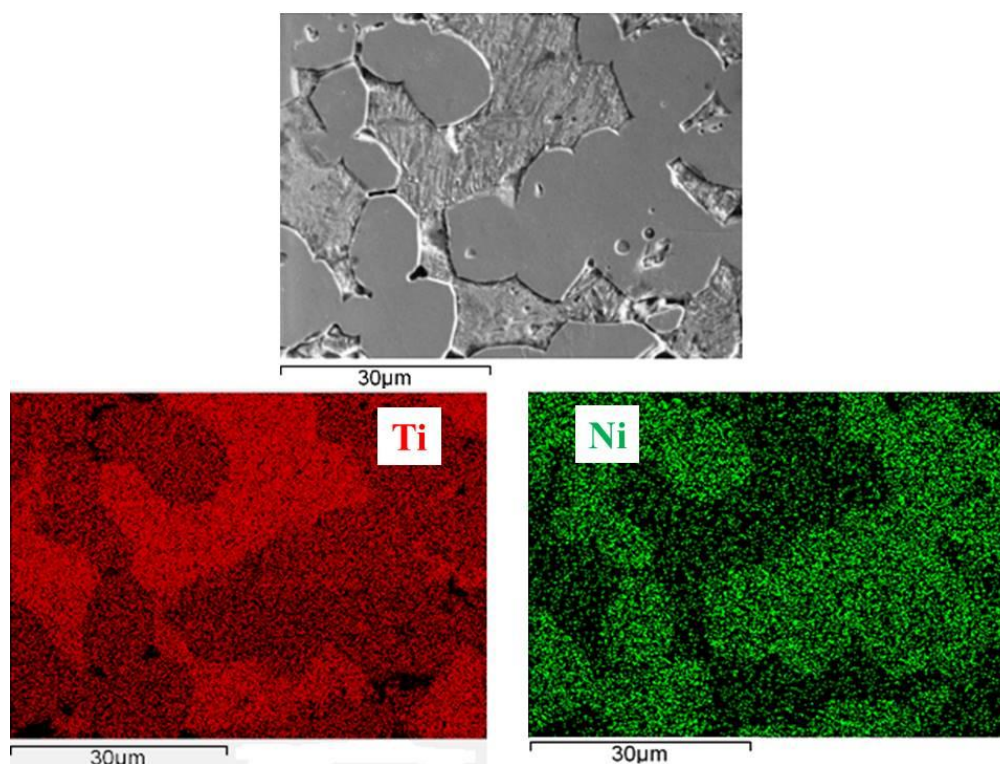


**Figura 112 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti15Ni#6.**

A Figura 113 mostra as micrografias da amostra da liga Ti20Ni, no estado bruto de fusão.

Comparando-se quantidade de níquel e de oxigênio com a quantidade de precipitados fica claro que tais são resultado da reação de  $Ti_2Ni$  com oxigênio formando  $Ti_4Ni_2O$  (CHUPRINA, 2002). Similarmente, observam-se os precipitados, em maior quantidade em relação à liga Ti15Ni, numa matriz alfa e  $Ti_2Ni$  e também todo o nitrogênio dissolvido intersticialmente ou em defeitos da rede. Isto é razoável pois no trabalho de Friec e colaboradores, ligas Ti-Ni que sofreram longo tratamento térmico a 900 °C e resfriadas rapidamente apresentaram a fase  $\alpha$  do titânio ( $Ti_{79,5}Ni_{0,3}N_{20,2}$ ) com 20% do nitrogênio dissolvido (FRIEC, 1997).

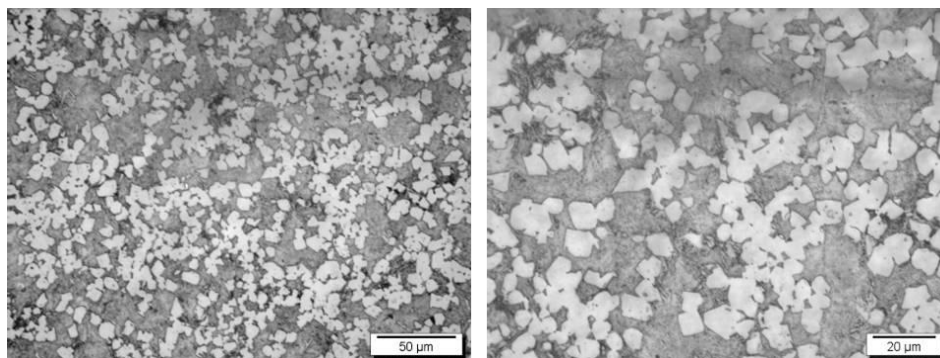


**Figura 113 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni com  $(0,30 \pm 0,08)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,8 \pm 0,3)$  %p de nitrogênio, após a fusão, em duas ampliações diferentes.**

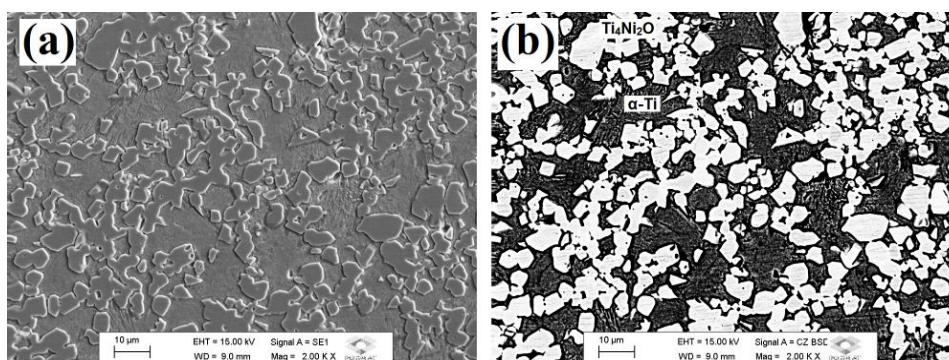


**Figura 114 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#0 com  $(0,30 \pm 0,08)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,8 \pm 0,3)$  %p de nitrogênio, para duas ampliações diferentes.**

Pela maior ampliação feita com elétrons retro-espalhados, conclui-se que a matriz apresenta poucos pontos claros que representam o intermetálico  $Ti_2Ni$ , contrastando-se seu aspecto escuro com os precipitados claros. O mapeamento dos elementos titânio e níquel, obtidos por EDS utilizando elétrons retroespalhados, são mostrados na Figura 115 e corroboram a micrografias obtidas por elétrons retroespalhados, mostrando concentração do elemento mais pesado níquel nas correspondentes áreas mais claras nos precipitados.

A seguir, a amostra Ti20Ni foi submetida a um tratamento térmico de homogeneização como preparação para o processo de conformação mecânica e as micrografias são mostradas na Figura 116.

Observa-se claramente um aumento dos grânulos que compõe as microestruturas, o que era de se esperar, pois este tratamento seguido de resfriamento lento permite o processo de difusão em larga escala que permite o crescimento dos grãos da fase  $\beta$ . As micrografias obtidas por MEV são apresentadas na Figura 117 e mostram a mesma morfologia, tanto para elétrons secundários como retroespalhados.

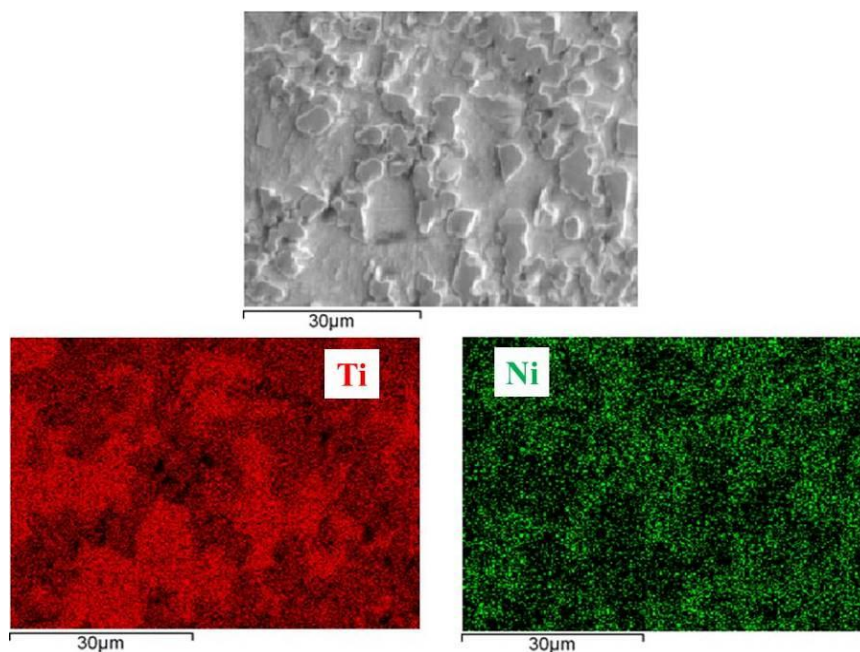


Figura 115 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#0.

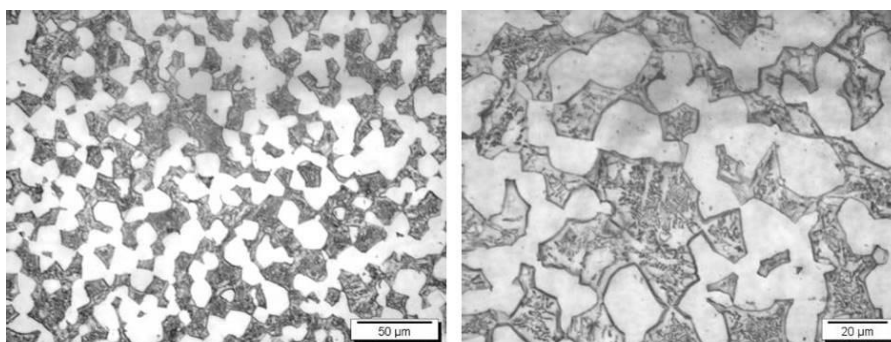


Figura 116 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após o tratamento térmico de homogeneização com  $(0,20 \pm 0,03)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,7 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.

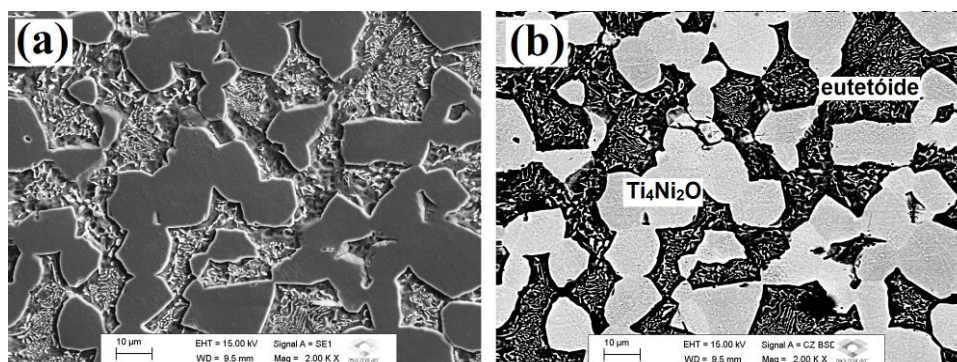


Figura 117 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#0TT com  $(0,20 \pm 0,03)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,7 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio, para duas ampliações diferentes.

Observa-se a natureza granular da matriz, concluindo que é uma microestrutura eutetóide porque este processo permitiu as transformações das fases em condições de equilíbrio. De acordo com os difratogramas de raios X, neste caso, a quantidade de  $Ti_2Ni$  é maior, pois este faz parte da matriz além dos precipitados de  $Ti_4Ni_2O$ , pois a quantidade deste no campo  $\beta + Ti_2Ni$  é maior em relação ao campo  $\alpha + Ti_2Ni$ . O mapeamento dos elementos titânio e níquel, obtidos por EDS utilizando elétrons secundários, são mostrados na Figura 118 e corroboram os resultados mostrados nas imagens obtidos por MEV.

A seguir, na Figura 119, são mostradas as micrografias para a amostra da liga  $Ti_{20}Ni$ , após passar por um processo de laminação a quente.

De mesmo aspecto, há os precipitados de  $Ti_4Ni_2O$  numa matriz de titânio tipo  $\alpha$ , que caracterizam-se por pacotes lamelares. Estas microestruturas de  $Ti_4Ni_2O$  são menores em relação à amostra anterior, pois o processo de laminação consiste em deformar e fragmentar tais partículas seguido de seu crescimento por meio da recristalização. Estas microestruturas são menores em relação à amostra  $Ti_{20}Ni\#0TT$ , pois o processo de laminação consiste em comprimir a amostra entre rolos, comprimindo assim sua microestrutura. A Figura 120 mostra as micrografias obtidas por MEV, utilizando elétrons secundários e retroespalhados, com uma morfologia semelhante àquela observada com o microscópio óptico. Comparando-se os difratogramas de raios X, há uma diminuição do intermetálico  $Ti_2Ni$  em relação à condição anterior, devido ser um processo fora do equilíbrio, diminuindo a quantidade deste na matriz e precipitados. O mapeamento dos elementos titânio e níquel, obtido por EDS utilizando elétrons secundários, é mostrado na Figura 121. Os resultados deste mapeamento confirmam a redução do intermetálico tanto na matriz quanto nos precipitados.

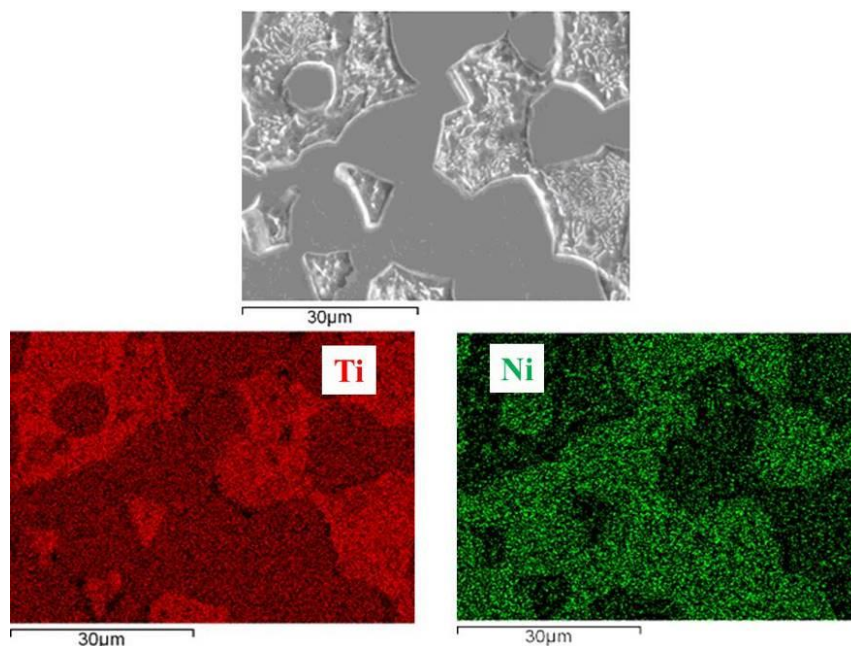


Figura 118 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#0TT.

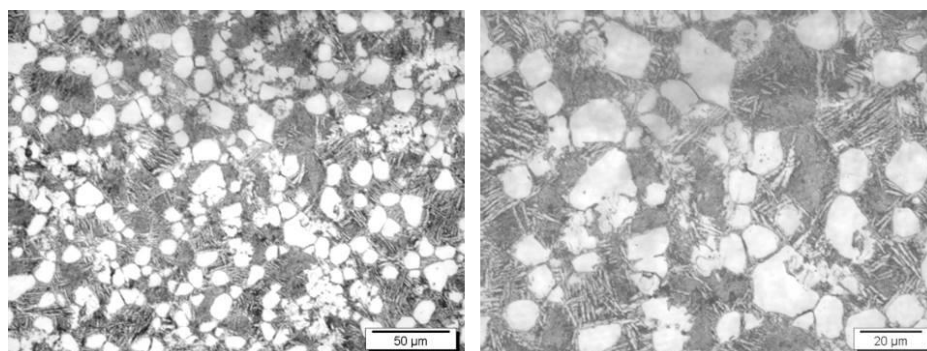


Figura 119 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após o processo de laminação a quente, com  $(0,8 \pm 0,3)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(1,3 \pm 0,4)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.

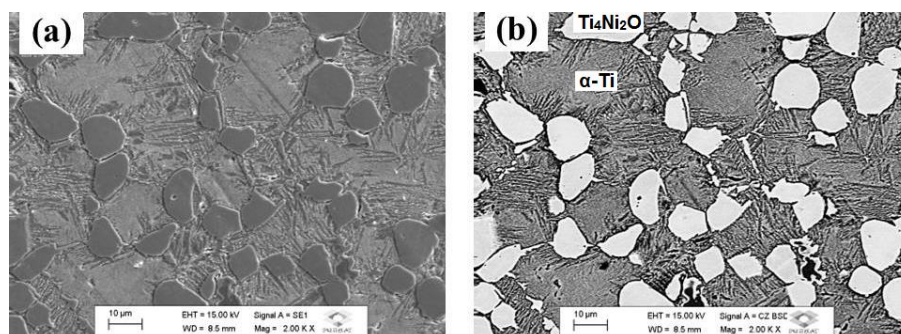


Figura 120 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#1 com  $(0,8 \pm 0,3)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(1,3 \pm 0,4)$  %p de nitrogênio, para duas ampliações diferentes.

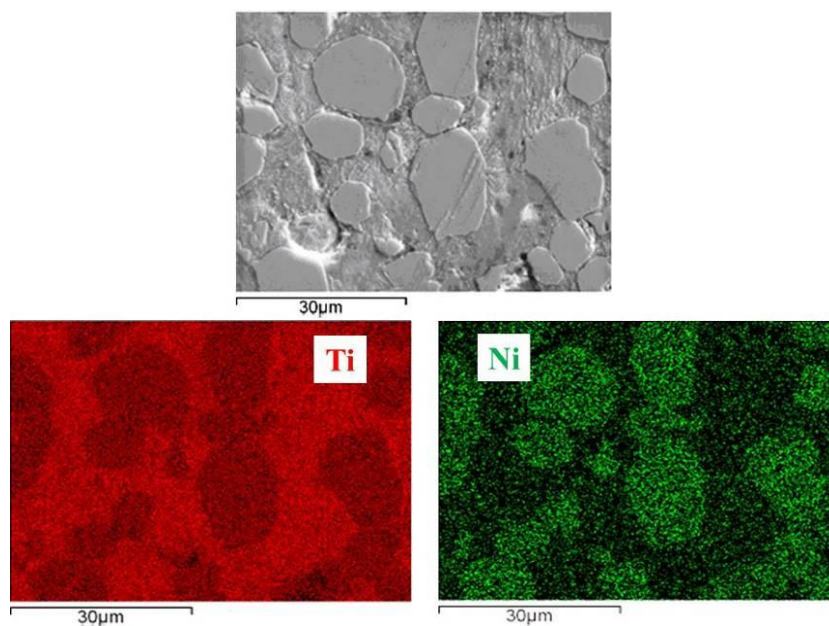


**Figura 121 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#1.**

As micrografias da amostra da liga Ti20Ni, a qual sofreu um tratamento térmico para alívio de tensão após o processo de laminação são mostradas na Figura 122.

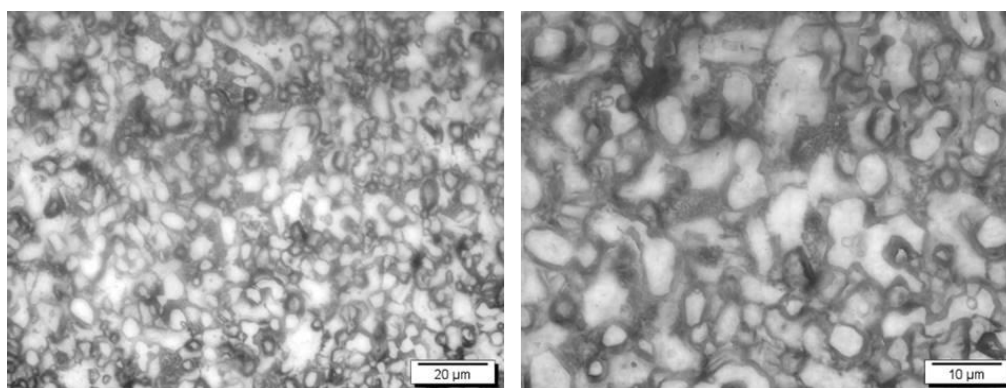


**Figura 122 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após novo tratamento térmico para alívio de tensões após laminação à quente, com  $(0,32 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,9 \pm 0,2)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

Observa-se que, em relação à condição anterior, as microestruturas são maiores devido ao processo de difusão em larga escala e que a quantidade de precipitados de  $Ti_4Ni_2O$  é maior, o que está de acordo com os difratogramas de raios X obtidos para a liga Ti20Ni nesta condição de processamento. As micrografias obtidas por MEV, mostradas na Figura 123, apresentam a mesma morfologia, tanto para elétrons secundários como para elétrons

retroespalhados. O mapeamento dos elementos titânio e níquel obtido por EDS utilizando elétrons secundários corroboram as imagens por elétrons retroespalhados mostrando maior quantidade de níquel nos precipitados.

As micrografias para a amostra da liga Ti20Ni após a primeira dopagem com oxigênio é mostrada na Figura 125. A Figura 126 mostra as micrografias obtidas por MEV, utilizando elétrons secundários e retroespalhados. Observa-se que em relação à condição anterior, não houve alteração significativa na microestrutura, nem na proporção das fases, nem em seus tamanhos. O mapeamento dos elementos titânio e níquel, obtido por EDS utilizando elétrons secundários é mostrado na Figura 127, onde pode ser observada uma maior concentração de níquel nos precipitados e de titânio na matriz  $\alpha$ .

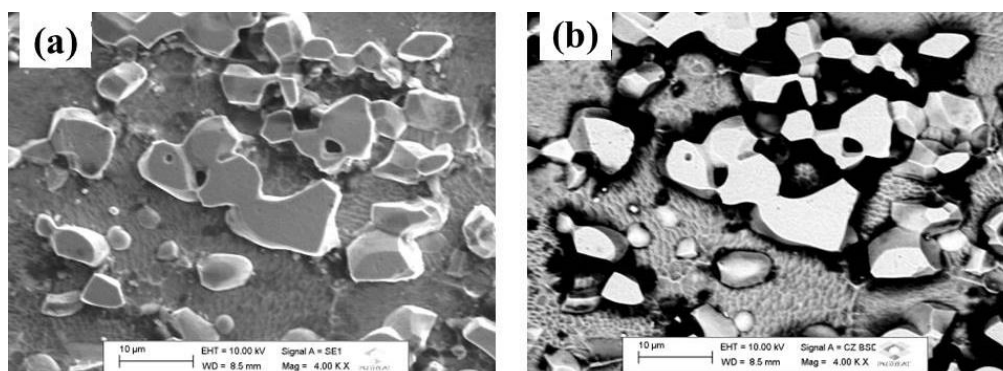


**Figura 123 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#2, com  $(0,32 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,9 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

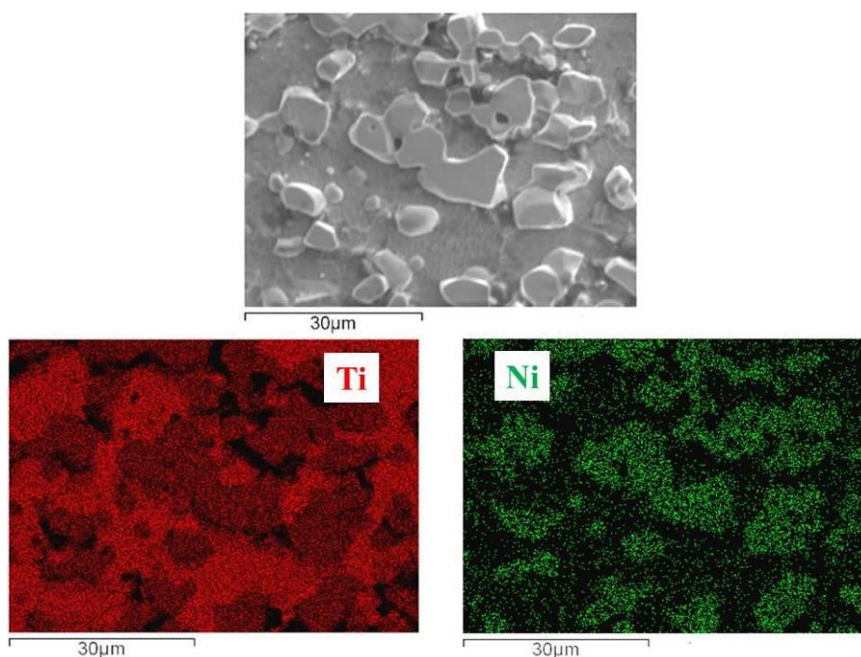


**Figura 124 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#2.**

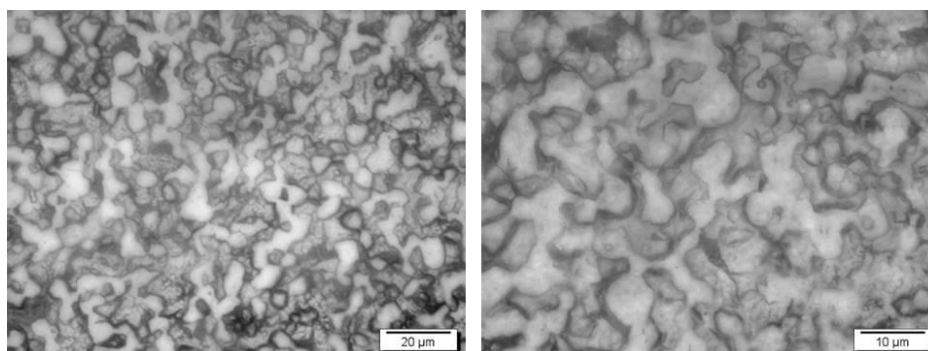


**Figura 125 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após primeira dopagem com oxigênio, com  $(0,27 \pm 0,01)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,77 \pm 0,05)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

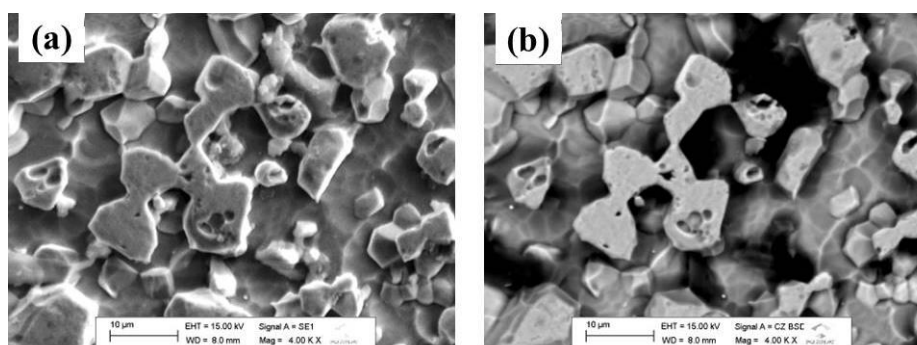


**Figura 126 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#3, com  $(0,27 \pm 0,01)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,76 \pm 0,05)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

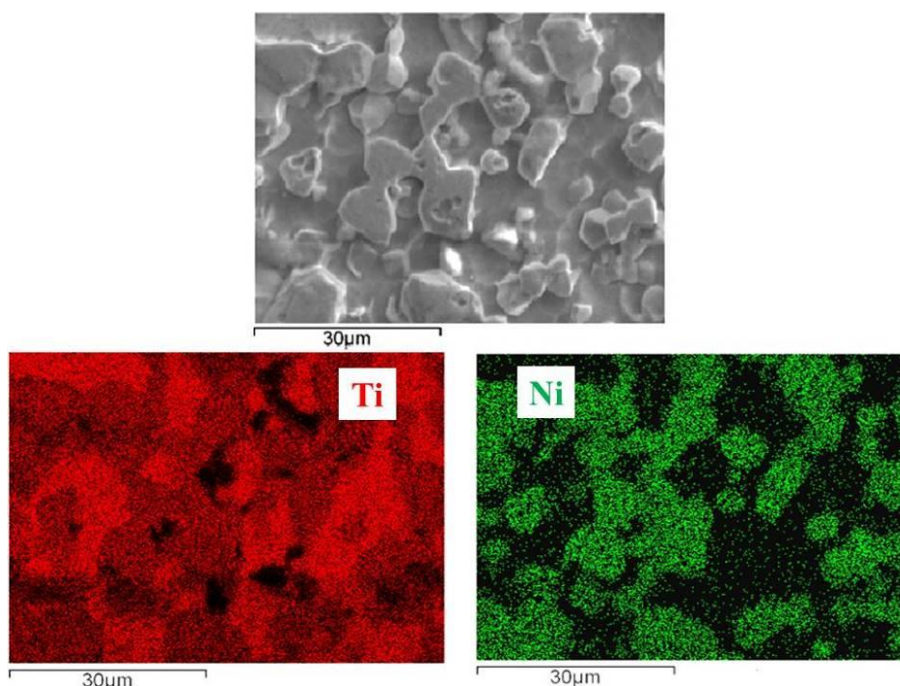


**Figura 127 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#3.**

As micrografias da amostra da liga Ti20Ni, a qual passou por um segundo processo de dopagem são mostradas na Figura 128. Antes de sofrer o processo de dopagem, a amostra foi submetida a um tratamento térmico de homogeneização, a fim de aliviar as tensões de deformação da conformação, originando microestruturas da fase  $\alpha$  crescidas. Como o processo de dopagem foi realizado numa temperatura inferior à decomposição eutetóide de 765°C, não houve mudança de fase então a amostra continua com a mesma microestrutura anterior, contudo há a formação da fase  $\alpha$  equiaxial como no caso das ligas de Ti10Ni devido ao equilíbrio termodinâmico entre as fases  $\alpha$  e  $Ti_2Ni$  durant duas horas a 700 °C. As micrografias obtidas por MEV utilizando elétrons secundários e retroespalhados, são mostradas na Figura 129 e apresentam a mesma fenomenologia descrita acima.

Observa-se o contraste de cor entre as estruturas  $\alpha$  e os precipitados de  $Ti_4Ni_2O$ . Contudo, há pontos claros na matriz mostrando que a mesma apresenta o intermetálico  $Ti_2Ni$  distribuído entre as estruturas  $\alpha$ , evidenciando uma microestrutura eutetóide, o que pode ser confirmado no mapeamento dos elementos titânio e níquel, realizado por EDS utilizando elétrons secundários e mostrado na Figura 130. Neste caso, são observadas algumas regiões escuras da matriz no mapeamento do titânio, evidenciando maior quantidade de níquel.

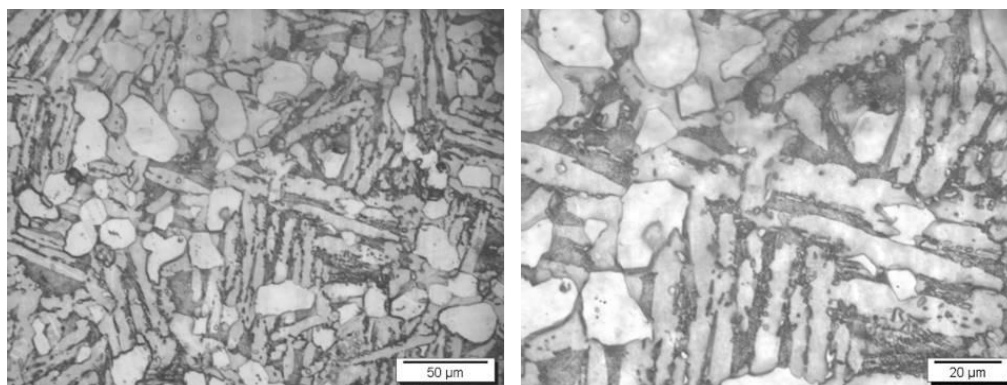


**Figura 128** – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após segunda dopagem com oxigênio, com  $(0,35 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,9 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.

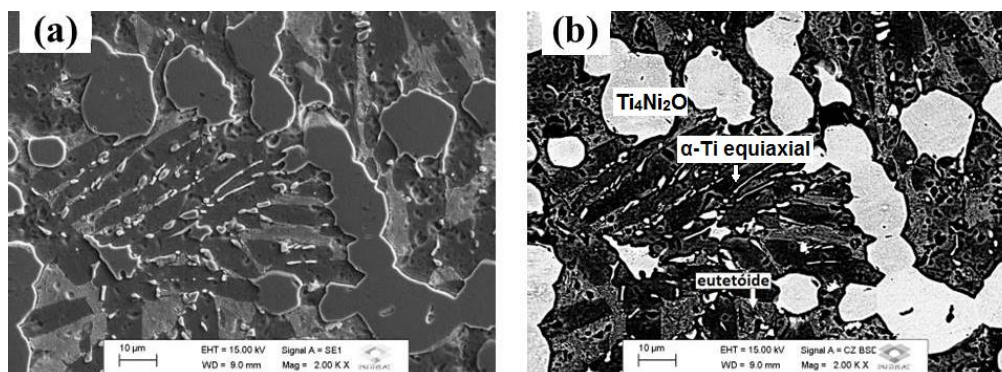


**Figura 129** – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#4, com  $(0,35 \pm 0,04)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,9 \pm 0,1)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.

Em seguida, as micrografias da amostra da liga Ti20Ni, que sofreu um processo de dopagem com oxigênio são mostradas na Figura 131. Comparando-se com as micrografias anteriores, observa-se que as estruturas lamelares  $\alpha$  são bem menores. Isto se deve ao fato de que a amostra sofreu resfriamento rápido numa temperatura superior à mudança de fase ( $\beta + \text{Ti}_2\text{Ni} \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ ), originando estruturas fora do equilíbrio, além da grande quantidade de oxigênio. A mesma morfologia pode ser observada nas micrografias obtidas por MEV, utilizando elétrons secundários e retroespalhados, mostradas na Figura 132.

A Figura 133 mostra o mapeamento dos elementos titânio e níquel obtido por EDS utilizando elétrons retroespalhados. Observa-se que a matriz apresenta uma cor uniforme mostrando que é formada praticamente pela fase  $\alpha$ , isso porque o resfriamento rápido suprimiu a reação eutetóide, além da grande quantidade de oxigênio, originando microestruturas fora do equilíbrio.

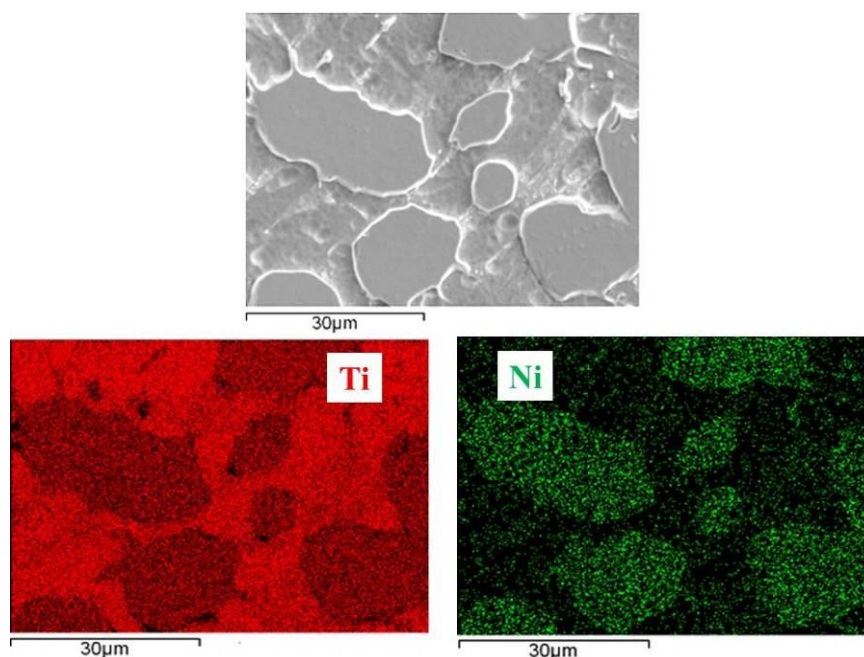


**Figura 130 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#4.**

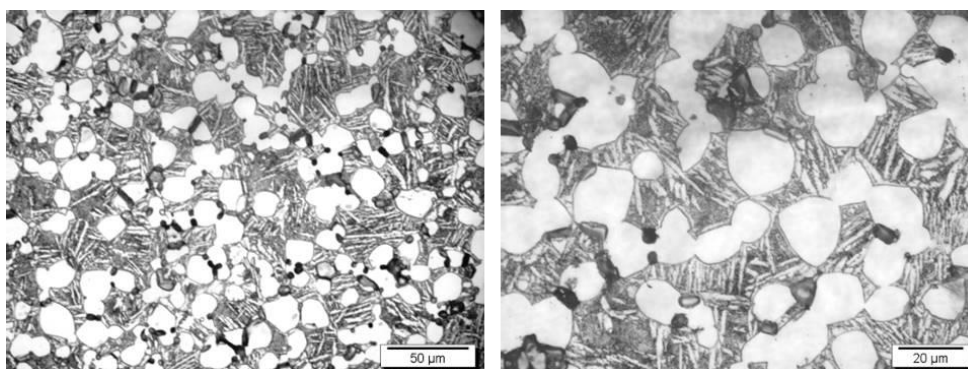


**Figura 131 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após terceira dopagem com oxigênio, com  $(0,253 \pm 0,009)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,64 \pm 0,03)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

As micrografias da amostra da liga Ti20Ni que sofreu o quarto processo de dopagem são mostradas na Figura 134. Observa-se a mesma microestrutura da amostra de Ti20Ni#5, pois sofreu resfriamento a partir da mesma temperatura. De acordo com os difratogramas de raios X, a quantidade de elementos intersticiais não influenciou a proporção das fases. Uma morfologia semelhante é observada nas micrografias obtidas por MEV, utilizando elétrons secundários e retroespalhados, mostradas na Figura 135.

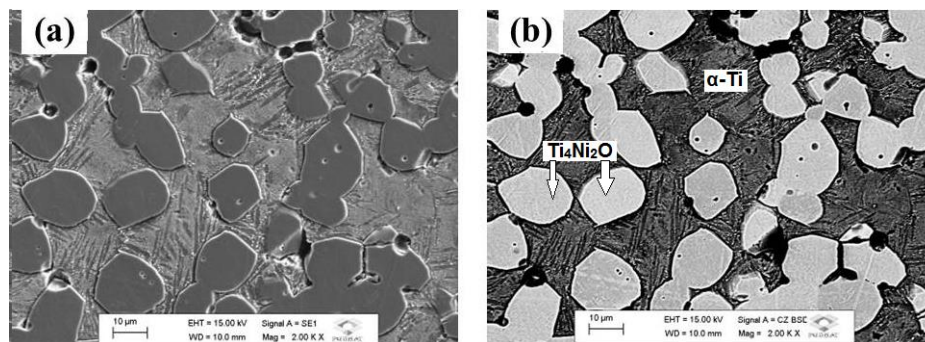


**Figura 132 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#5, com  $(0,253 \pm 0,009)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,64 \pm 0,03)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

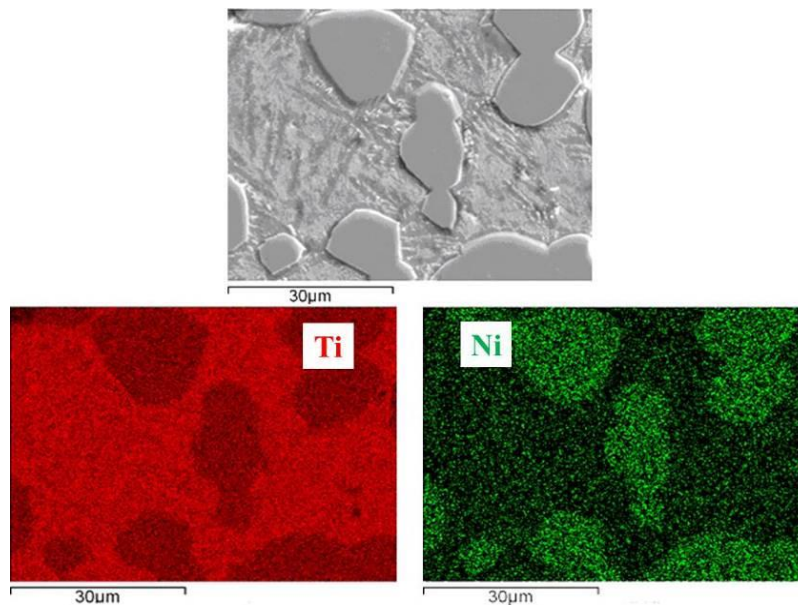


**Figura 133 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#5.**

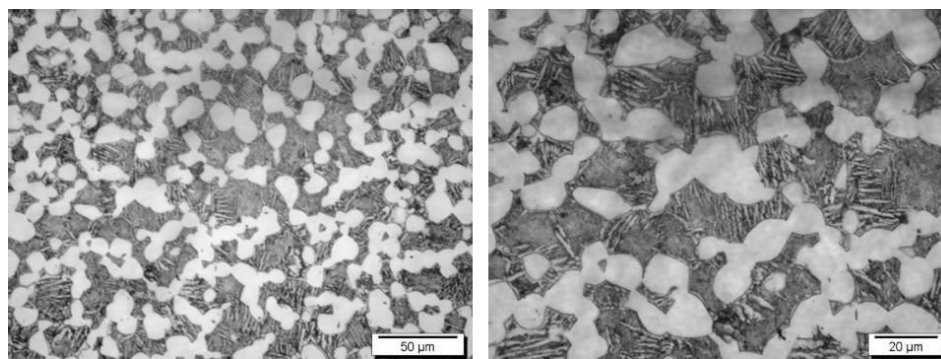


**Figura 134 – Micrografias ópticas para a amostra da liga Ti20Ni, após quarta dopagem com oxigênio, com  $(0,24 \pm 0,02)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,56 \pm 0,03)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

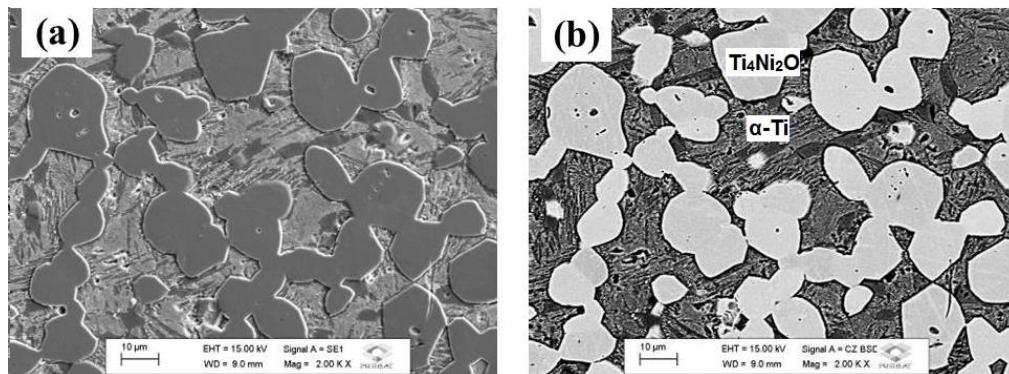


**Figura 135 – Microestrutura obtida por MEV, utilizando elétrons secundários (a) e retroespalhados (b), para a amostra Ti20Ni#6, com  $(0,24 \pm 0,02)$  %p de oxigênio, 0,12%p de ferro e  $(0,56 \pm 0,03)$  %p de nitrogênio, em duas ampliações diferentes.**

Como na amostra anterior, esta apresenta a matriz a mais escura, contrastando-se com os precipitados de  $Ti_4Ni_2O$  mais claros, o que é corroborado pelo mapeamento dos elementos titânio e níquel, obtidos por EDS utilizando elétrons secundários, conforme mostrado na Figura 136.

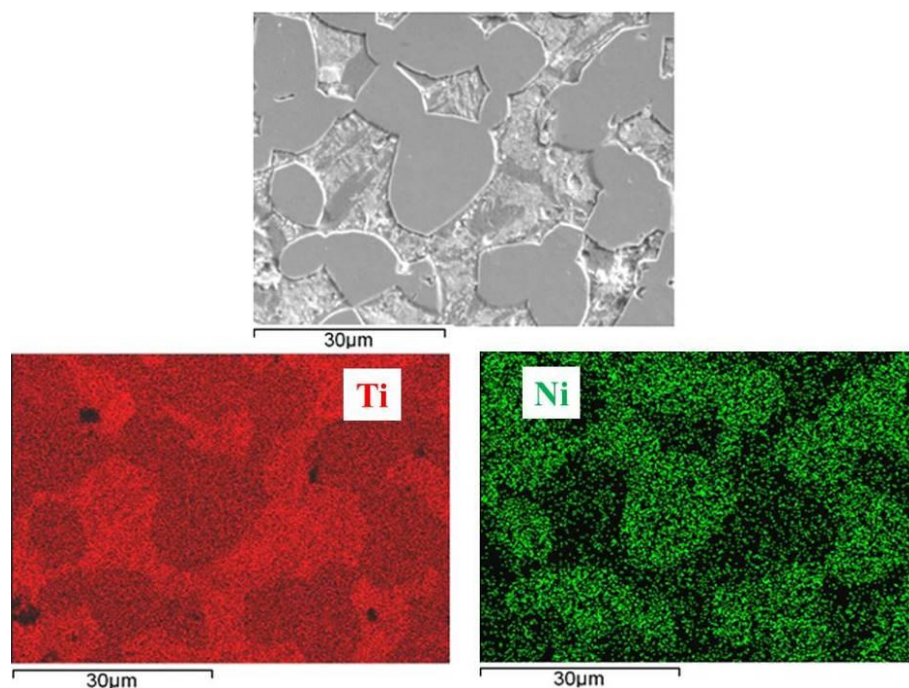


**Figura 136 – MEV por elétrons secundários e mapeamento por EDS dos elementos titânio e níquel, para a amostra Ti20Ni#6.**

#### 4.4.5 Microdureza e Módulo de Elasticidade

As Figuras 137-139 trazem os valores de microdureza Vickers para as amostras das ligas Ti-Ni em todas as condições de processamento utilizadas.

A Figura 137 mostra os valores de microdureza e módulo elástico em função da quantidade de níquel na condição homogeneizada após laminação. Não há relação entre ambas as propriedades, pois envolvem processos diferentes, enquanto que a microdureza é uma medida de resistência a uma deformação plástica, o módulo elástico depende da força de ligação entre os átomos. Um fator que aumenta a microdureza é o aumento da concentração do elemento substitucional, pois átomos de tamanhos diferentes na rede cristalina causam deformações na mesma originando obstáculos para o movimento das discordâncias (CALLISTER, 2002). Também não há relações diretas entre tais grandezas e a quantidade de níquel pois este não é o único fator envolvido.

Pode ser observada uma grande variação dos valores de microdureza, de 250 a 590 HV, sem considerar as margens de erros. São vários os fatores que influenciam a dureza de um material, a concentração de elementos substitucionais e intersticiais, microestrutura, tamanho de contornos de grãos, tipos de fases, orientação cristalográfica na qual ocorre a deformação (visto que envolve uma deformação plástica) e o tipo de processamento (CALLISTER, 2002). As amostras das ligas Ti-Ni utilizadas neste trabalho apresentam consideráveis variações destes fatores.

As Figuras 138 e 139 trazem as relações entre a microdureza e as quantidades de oxigênio e nitrogênio. Como no caso do substitucional níquel não há relações diretas pois há outros fatores que influenciam a microdureza já citados. O oxigênio nas amostras Ti15Ni e Ti20Ni está na composição do trióxido  $Ti_4Ni_2O$  enquanto que o nitrogênio está solubilizado. Também se observa que o desvio padrão é relativamente alto quando comparados com amostras monofásicas de titânio. Isto ocorre porque a microestrutura é heterogênea, com precipitados  $\alpha$  ou  $Ti_2Ni$  numa matriz eutetóide ou  $\alpha$ , logo a microdureza variará de região na qual é feita a indentação.

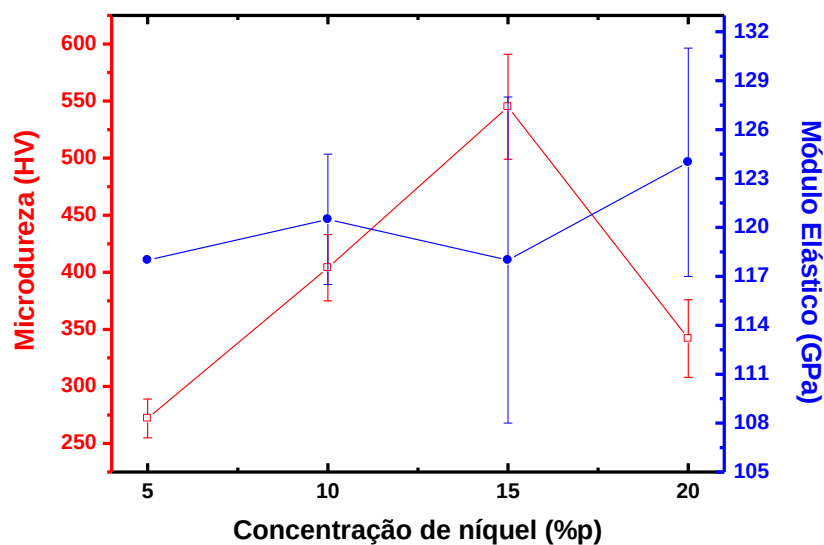


Figura 137 – Valores de microdureza e módulo elástico para as amostras das ligas Ti-Ni na condição homogeneizada após laminação.

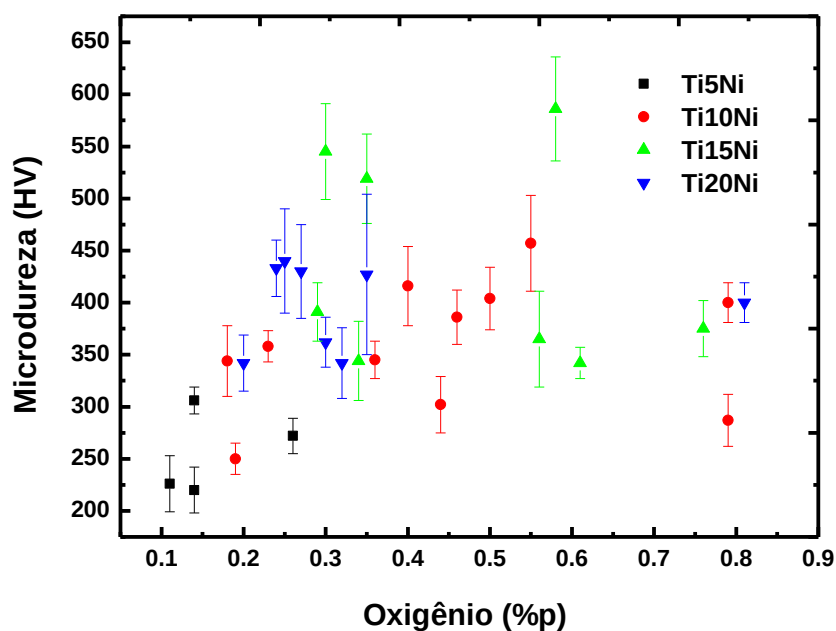


Figura 138 – Valores de microdureza para as amostras das ligas Ti-Ni em função da concentração de oxigênio.

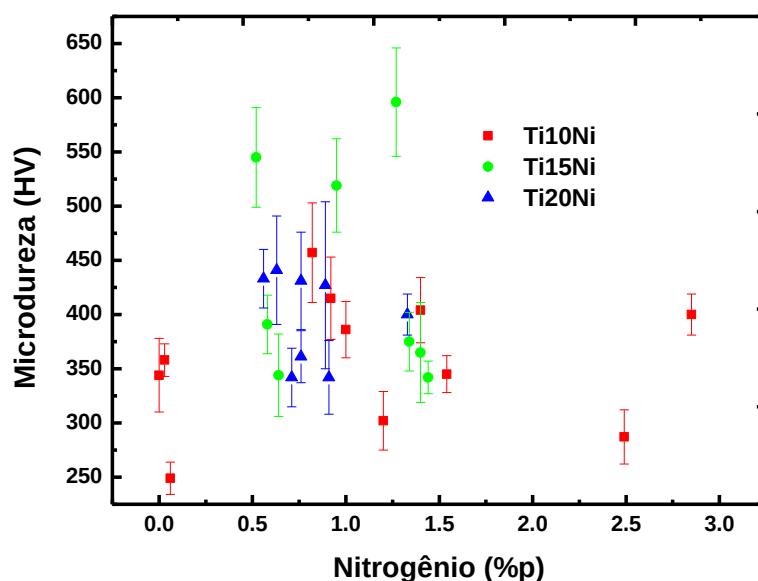


**Figura 139 – Valores de microdureza para as amostras das ligas Ti-Ni em em função da concentração de nitrogênio.**

Para analisar se estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura, Chern Lin (1996) preparou ligas Ti-Ni também por fusão, com concentração de níquel variando de 18 a 28,4 %p e obteve valores de microdureza variando entre 300 a 390 HVN. No trabalho em questão, a microdureza variou de 345 a 390 HV no caso das ligas após fusão, valores que estão aproximadamente de acordo. No caso de ligas Ti-Ni com concentração de níquel variando de 10 a 20 %p obtidas pela fusão a laser dos pós dos metais (LIN, 2006), a microdureza variou de 270 a 510 HV devido ao aumento de precipitados de  $Ti_2Ni$ . Embora as fases sejam diferentes em relação ao presente trabalho e haja presença de outros átomos metálicos, os valores são aproximados com relação às demais condições, embora os parâmetros experimentais não sejam explícitos em ambos os trabalhos citados.

Observa-se uma diminuição da microdureza no caso das amostras tratadas termicamente em relação às ligas após fusão, devido à substituição da microestrutura por uma mais estável e maior, eliminando parte da energia de deformação. Após a laminação, há um aumento, devido às maiores quantidades de oxigênio e nitrogênio. Contudo, o segundo tratamento térmico não diminuiu os valores, pois nos processos de laminação houve recristalização de grãos eliminando parte da energia de deformação. Quanto às amostras

dopadas, era esperado que apresentassem maior microdureza em função de microestruturas mais instáveis devido ao resfriamento rápido a partir de alta temperatura, contudo as quantidades de oxigênio e nitrogênio são menores, mas isso não ocorre, pois mesmo nas amostras resfriadas em condições de equilíbrio, a microestrutura eutetóide não é homogênea, o que aumenta a microdureza. De maneira geral não se observa uma relação entre os elementos intersticiais (oxigênio e nitrogênio) e a microdureza, pois além de não serem os únicos fatores envolvidos, podem estar alojados em defeitos, o que não mudaria a microdureza quanto se estivessem em posições intersticiais, deformando a rede cristalina.

As Figuras 140 e 141 trazem os valores de módulo de elasticidade dinâmico para as amostras das ligas Ti-Ni, a partir da condição laminada em função das concentrações de oxigênio e nitrogênio:

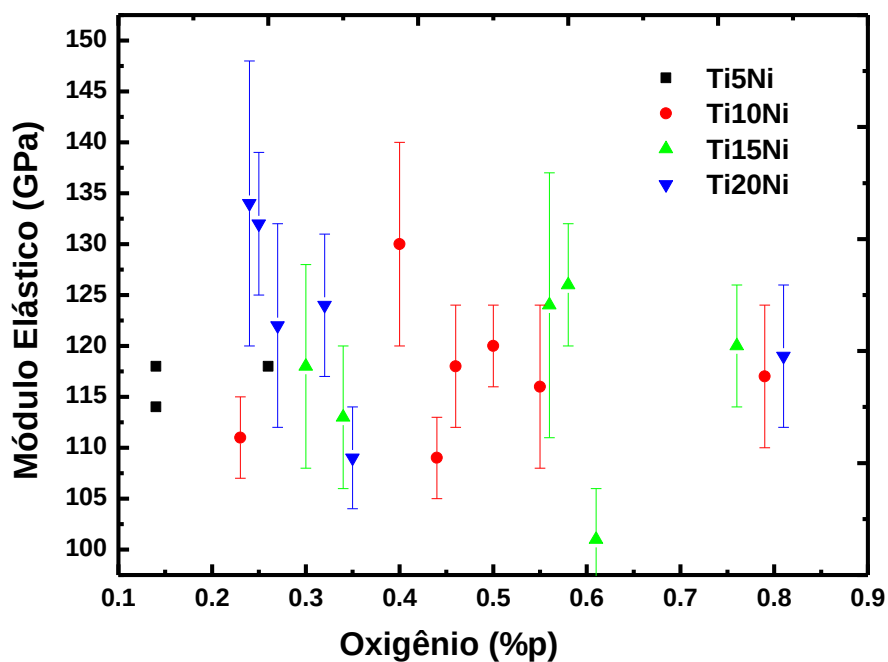


Figura 140 – Valores de módulo elástico para as amostras das ligas Ti-Ni em função da concentração de oxigênio

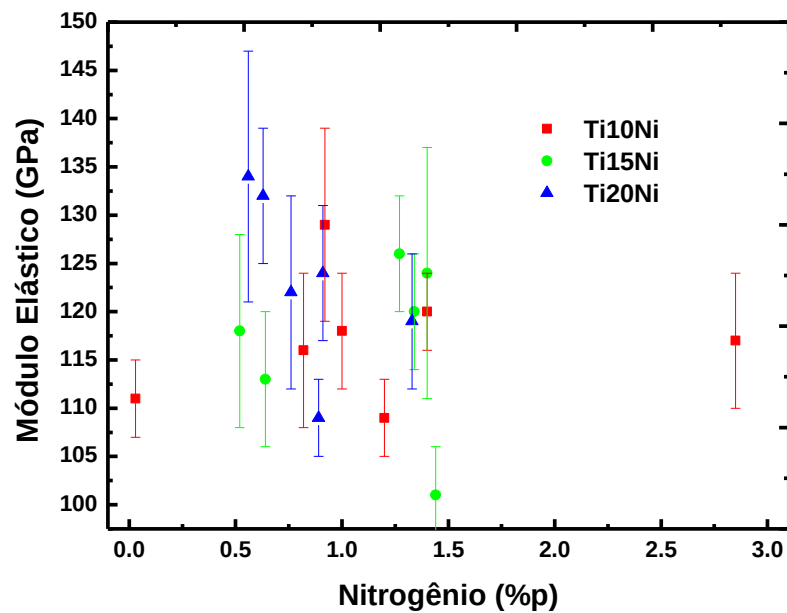


**Figura 141 – Valores de módulo elástico para as amostras das ligas Ti-Ni em função da concentração de nitrogênio.**

O módulo de elasticidade para o titânio comercialmente puro é em torno de 95-105 GPa (LEYENS, 2005). Assim, a adição de níquel causou um pequeno aumento nesta propriedade provavelmente pela adição de uma nova fase CFC referente ao intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Contudo, não se observa uma relação proporcional do módulo de elasticidade com a concentração de níquel conforme mostrado na figura 137, e de oxigênio e nitrogênio talvez por causa dos processamentos diferentes. Ademais, considerando os desvios padrões, esta variação não foi muito pronunciada.

## 5 – Conclusões

As amostras obtidas por fusão foram preparadas adequadamente no que se refere à estequiometria e homogeneidade.

A densidade das ligas preparadas é diretamente proporcional à quantidade de níquel, no entanto, as quantidades de elementos intersticiais e as microestruturas não as modificaram significativamente.

A quantidade de oxigênio e nitrogênio aumentou a cada etapa de processamento, em virtude destas etapas serem efetuadas a temperaturas elevadas onde as amostras encontram-se numa estrutura cristalina com menor fator de empacotamento, facilitando a difusão dos átomos. Não houve aumento significativo da quantidade de oxigênio em nenhuma das amostras dopadas, pois as quantidades dos mesmos já eram altas. Considerando os limites de solubilidade destes elementos intersticiais, os difratogramas de raios X e as micrografias, conclui-se que apesar da concentração ser elevada, eles ainda estão em solução sólida nas ligas. Contudo, nas amostras de Ti15Ni e Ti20Ni o oxigênio também entra na composição do trióxido  $Ti_2Ni_4O$ , cujo padrão de difração é o mesmo que do  $Ti_2Ni$ .

Os difratogramas de raios X para as amostras indicam que a quantidade do intermetálico  $Ti_2Ni$  é proporcional à quantidade de níquel, estando de acordo com o diagrama de fases deste sistema. As amostras que sofreram resfriamento lento na maioria das vezes apresentaram maior quantidade de  $Ti_2Ni$  em relação às que sofreram resfriamento lento a partir de temperatura superior da decomposição eutetóide, pois a quantidade deste intermetálico é maior no campo  $\alpha + Ti_2Ni$  em relação ao campo  $\beta + Ti_2Ni$ .

As ligas que sofreram tratamento térmico de homogeneização e resfriamento lento a partir de temperatura inferior à transformação de fase  $\beta \rightarrow \alpha + Ti_2Ni$  apresentam microestruturas compostas de lamelas maiores devido à maior difusividade dos átomos. As amostras que foram laminadas e sofreram resfriamento rápido a partir da temperatura de transformação de fase apresentam microestruturas compostas por lamelas menores, devido à deformação e recristalização.

Nas ligas contendo 10%p de níquel, embora sua composição seja hiper-eutetóide, apresentaram microestrutura hipoeutetóide, devido a alguma perturbação no equilíbrio, talvez devido ao oxigênio intersticial presente que eleva a temperatura de transformação de fase  $\beta$ -transus. As amostras dopadas houve o aparecimento da fase  $\alpha$  equiaxial devido ao equilíbrio

termodinâmico durante duas horas entre as fases  $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$  a 700 °C e  $\beta + \text{Ti}_2\text{Ni}$  a 900 °C. As demais composições apresentaram microestrutura hiper-eutetóide com precipitados de  $\text{Ti}_2\text{Ni}_4\text{O}$  devido à reação do intermetálico  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  com oxigênio.

Os resultados de microdureza apresentaram valores em acordo com os apresentados na literatura, próprios para o uso de dispositivos de fixação. Não há variação clara da microdureza em função da quantidade de níquel, tratamentos termo-mecânicos e quantidades de oxigênio e nitrogênio, pois há vários fatores envolvidos além destes e as microestruturas são muito diversificadas e complexas.

O módulo de elasticidade dinâmico está um pouco acima do Ti-cp, devido ao acréscimo de uma nova fase intermetálica, mas não variou significativamente com a quantidade de níquel, processamentos e quantidades de oxigênio e nitrogênio.

## 6 – Prosseguimento do Trabalho

Como continuidade deste trabalho, para avaliar a possível liberação de níquel, podem ser realizados testes de corrosão e biocompatibilidade *in vitro*.

## 7 – Referências

ASM Alloy Phase Diagrams Database. Acessado em 2016 através do portal de periódicos da Capes.

ATCP Engenharia Física. Disponível em: [www.atcp.com.br](http://www.atcp.com.br). Acesso em: 2015.

ASTM designation: E 1876 – 01. **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**, Philadelphia (USA): ASTM, p. 1–16, 2001.

ASTM designation: E 384 - 11. **Standard test method of Knoop and Vickers hardness of materials**, (USA): ASTM International, 2009.

ASTM designation: E 92 - 82. **Standard test method for Vickers hardness of metallic materials**, (USA): ASTM International, 2003.

BHAGYARAJ, J., Ramaiah K.V., Saikrishna C.N., Bhaumik S.K., Gouthama Behavior and effect of Ti<sub>2</sub>Ni phase during processing of NiTi shape memory alloy wire from cast ingot. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 581, p.344–351, 2013.

BIESIEKIERSKI A., WANG J., GEPREEL M. A., WENA C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, v.8, p.1661–1669, 2012.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**.

Traduzido por Sérgio Murilo Stamile Soares 5.ed Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CASCADAN, D., BUZALAF, M. A. R., GRANDINI, C. R. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti–5wt-%Ni alloys for use as biomaterial. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, p. 1749514813Z.000000000102, 2014. ISSN 1749-5148.

C H E R N L I N, J. H., L O, S. J., J U, C. P. Biocorrosion study of titanium-nickel alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.23, p.129-134, 1996.

CHERN LIN, J.H., MOSER, J.B., TAIRA, M., GREENER, E.H. Cu-Ti, Co-Ti and Ni-Ti systems: corrosion and microhardness. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.17, p.383-393, 1990.

CHUPRINA, V. G., SHALYA, I. M. Reactions if TiNi with oxygen. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v.41, p.85-89, 2001.

CONRAD, H. **Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium**. Progress in Materials Science , v.26, p.123-403, 1981.

- CONTIERI, R. J. **Transformação Eutetóide e Decomposição de Fases Metaestáveis em Ligas Ti-Cu**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas. 2013.
- CORREA, D.R.N., VICENTE, F.B., DONATO, T.A.G., ARANA-CHAVEZ, V.E., BUZALAF, M.A.R., GRANDINI, C. R. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications, **Materials Science and Engineering C**, v.34, p.354-359, 2014.
- CRYSTMET. Base de dados acessado através de <http://www.periodicos.capes.gov.br/>. Acesso em: 2014.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Second Edition, U.S.A, 1978.
- DIEBOLD, T.P., AARONSON, H. I., FRANTI G. W. Influence of interphase boundary Structure upon the mechanism of eutectoid decomposition in a Ti-Ni alloy. **Metallurgical Transactions A**, v.9A, p.1339-1341, 1978.
- DONACHIE, M. J. **Titanium A technical guide**. 2<sup>nd</sup> edição, EUA, 2000.
- DONATO, T.A.G., ALMEIDA, L. H., NOGUEIRA, R. A., NIEMEYER, T. C., GRANDINI, C. R., CARAM, R., SCHNEIDER, S. G., SANTOS JR, A. R. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial, **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p.1365-1369, 2009.
- DUCOS, P. C. D. **Transformações de fase em ligas de níquel-titânio para ortodontia**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.
- FARIA, A. C. L., RODRIGUES, R. C. S., CLARO, A. P. R. A., MATTOS, M. G. C., RIBEIRO, R. F. Wear resistance of experimental titanium alloys for dental applications, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.4, p.1873-1879, 2011.
- FERRI, T. V. **Caracterização Mecânica da Liga de Magnésio ZAXLa05413 para Aplicação no Processo de Injeção sob Pressão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2008.
- FLORÊNCIO, O., CHAVES, J. A. M., SILVA JR, P. S., GRANDINI, C. R., LIBARDIC, W.; SCHNEIDER, S. G. Dynamical Elastic Moduli of the Ti-13Nb-13Zr Biomaterial Alloy by Mechanical Spectroscopy, **Materials Research**, v.15(6), p.911-914, 2012.
- FRANTI G. W., WILLIAMS, J. C., AARONSON, H. I. A survey of eutectoid decomposition in ten Ti-X systems. **Metallurgical Transactions A**, v.9A, p.1641-1649, 1978.

- FRIEC, Y. L., ROGL, P., BAUER, J. Investigation of the nitrogen-nickel-titanium system: the isothermal section at 900<sup>0</sup>C. **Journal of Phase Equilibria**, v.19. p.112-123, 1998.
- GEETHA, M., SINGH, A.K., ASOKAMANI, R., GOGIA, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, **Progress in Materials Science**, v.54, p.397-425, 2009.
- HALLIDAY, D. RESNICK, R., MERRILL, J., **Fundamentos de Física II**. 7. Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.
- HOLZAPFEL, B.M. *et al.* How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.65, p.581–603, 2013.
- INORGANIC STRUCTURE CRYSTAL DATABASE (ICSD). Acessado em 2016 através do portal de periódicos da Capes.
- KHALIL-ALLAFI, J., AMIN-AHMADI, B., ZARE, M. Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications. **Materials Science and Engineering C**, v.30, p.1112–1117, 2010.
- KHAMEI, A. A., DEHGHANI, K. A study on the mechanical behavior and microstructural evolution of Ni-60wt%-Ti-40wt% (60Nitinol) intermetallic compound during hot deformation. **Materials Chemistry and Physics**, v.123, n.1, p.269-277, 2010. ISSN 0254-0584.
- KRISHNAMURTHY, S., JACKSON, A. G., JONES, H., FROES, E. H. Beta-Eutectoid Decomposition in Rapidly Solidified Titanium-Nickel Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.19(1), p.22-23, 1988.
- KUJALA, S., PAJALA, A., KALLIOINEN, M., PRAMILA, A., TUUKKANEN, J., RYHÄNEN, J. Biocompatibility and strength properties of nitinol shape memory alloy suture in rabbit tendon. **Biomaterials**, v.25, p.353–358, 2004.
- LEEUEWENBURGH, S.C.G. *et al.* Trends in biomaterials research: An analysis of the scientific programme of the World Biomaterials Congress 2008, **Biomaterials**, v.29, p.3047-3052, 2008.
- LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys – Fundamentals and Applications**. Wiley-VHC: Weinheim. 2003.
- LI, X., SUGUIA, T., XIANUYA, B., LIQING, C. Creep properties and effect factors of hot continuous rolled Ti–6Al–4V alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 529, p.452–458, 2011.

- LIDE, D. **CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data**. 85th. Boca Raton, USA: CRC Press, 2004. 2712 ISBN 9780849304859.
- LIN, X., YUE, T.M., YANG, H.O., Huang, W.D. Microstructure and phase evolution in laser rapid forming reverse of a functionally graded Ti–Rene88DT alloy, **Acta Materialia**, v.54, p.1901–1915, 2006.
- LIN, X.T. M., YUE, X., YANG, H. O., HUANG, W. D. Phase Evolution in Laser Rapid Forming of Compositionally Graded Ti–Ni Alloys. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v.131, 2009.
- LIU, X., CAO, M., JIN, W. Effect of annealing temperature on transformation behaviors of Ti-50.2 at. pct Ni thin films. **Journal of Material Science and Technology**, v. 17, p. 40-42, 2001.
- LUO, S.D., YANG, Y.F., SCHAFFER, G.B., QIAN, M. The effect of a small addition of boron on the sintering densification, microstructure and mechanical properties of powder metallurgy Ti–7Ni alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 339-346, 2013.
- LÜTJERING, G., WILLIAMS, J. C. **Titanium – Engineering Materials and Processes**. New York, 2ª Edição, ED. Springer, 2003.
- MARTINS, J., JOSÉ et al. Influence of Oxygen Content and Microstructure on the Mechanical Properties and Biocompatibility of Ti–15 wt%Mo Alloy Used for Biomedical Applications. **Materials**, v.7, n. 1, p.232-243, 2014. ISSN 1996-1944.
- MARTINS JR, J. R. S. **Efeito de Tratamentos Térmicos nas Propriedades Mecânicas, Eletroquímicas e Citotoxicidade de Ligas do Sistema Ti-15Mo-XNb**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Bauru. 2014.
- MASSALSKI, T.B. (Ed.) **Binary alloy phase diagram**. USA:ASM International, v.3 2nd ed., 1990, p.2707-2926.
- MIRANDA, P. E. V. **Gases em Metais e Ligas- Fundamentos e Aplicações na Engenharia**. Ed. Didática e Científica, Rio de Janeiro, 1994.
- NAGARAJAN, R., AOKI, K., CHATTOPADHYAY, K. Microstructural development in rapidly solidified Ti-Ni alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v.179–180, Part 1, n. 0, p.198-204, 1994. ISSN 0921-5093.
- NAGARAJAN, R., AOKI, K., CHATTOPADHYAY, K. Synthesis of Nanodispersed Phases during Rapid Solidification and Crystallization of Glasses in Ti<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.28A, p.2223-2231, 1997.

- NASAB, M. B.; HASSAN, M. Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review. **Trends Biomater. Artif. Organs**, v. 24, p. 69-82, 2010.
- NIEMEYER, T.C., GRANDINI, C.R., PINTO, L.M.C., ANGELO, A.C.D., SCHNEIDER, S.G. Corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy used as a biomaterial, **Journal of Alloys and Compounds**, v.476, p.172-175, 2009.
- NIINOMI, M., NAKAI, M., HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v.8, p.3888-3903, 2012.
- NOGUEIRA, R.A., PINTO, L.M.C., ANGELO, A.C.D., CLARO, A.P.R.A., GRANDINI, C.R. Interstitial Oxygen's Influence on the Corrosion Behavior of Ti-9Mo Alloys, **Materials Research**, v.16(6), p.1405-1410, 2013.
- PANIGRAHI B.B. Sintering behaviour of Ti-2Ni and Ti-5Ni elemental powders. **Materials Letters**, v.6, p.152-155, 2007.
- RACK H.J., Qazi, J.I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 26, p.1269 - 1277, 2006.
- SAHASRABUDHE, H. *et al.* Laser processing of in situ TiN/Ti composite coating on titanium, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.53, p. 239-249 2016.
- SHABALOVSKAYA, S., ANDEREGG, J., HUMBEECK, J.V. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. **Acta Biomaterialia**, v.4, p.447-467, 2008.
- SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6.ed. Traduzido por Daniel Vieira. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.
- SILVA, L. M.; CLARO, A. P. R. A.; BUZALAF, M. A.R.; GRANDINI, C. R. Influence of the Substitutional Solute on the Mechanical Properties of Ti-Nb Binary Alloys for Biomedical Use. **Materials Research**, v.15(3), p.355-358, 2012.
- TONIATO, R. G. **Efeitos de Tratamentos Térmicos em Filmes Nanocristalinos de TiO<sub>2</sub> Preparados por Sputtering**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Bauru. 2013.
- VACANTI, C. A. **Tissue Eng.** v.12, p.1137-1142, 2006.
- VICENTE, F. B., CORREA, D. R. N., DONATO, T. A. G., ARANA-CHAVEZ, V. E., BUZALAF, M. A. R., GRANDINI, C. R. The Influence of Small Quantities of Oxygen in the Structure, Microstructure, Hardness, Elasticity Modulus and Cytocompatibility of Ti-Zr Alloys for Dental Applications, **Materials**, v.7, p.542-553, 2014.

WEVER, D.J., VELDHUIZEN, A.G., SANDERS, M.M., SCHAKENRAAD, J.M., HORN, J.R.V. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. **Biomaterials**, v.18(16), p.1115-1120, 1997.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility, **Biomaterials**, v.29, p.2941–2953, 2008.

WILLIAMS, D. F. **Definitions in biomaterials**. Amsterdam: Elsevier; 1987.

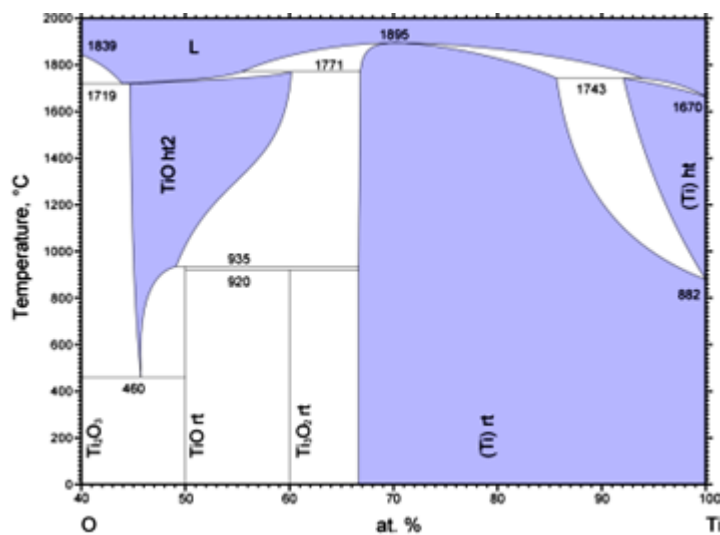
WILLIAMS, D. F., BLACK, J., DOHERTY, P. J. Second **Consensus Conference on Definitions in Biomaterials**, Chester, England. Amsterdam: Elsevier; 1992.

XU, X., LIN, X., YANG M., CHEN, J., HUANG, W. Dendrite structure evolution in Ti-20%Ni alloy prepared by laser solid forming. **Acta Metallurgica sinica**, v.44, p.1013-1018, 2008.

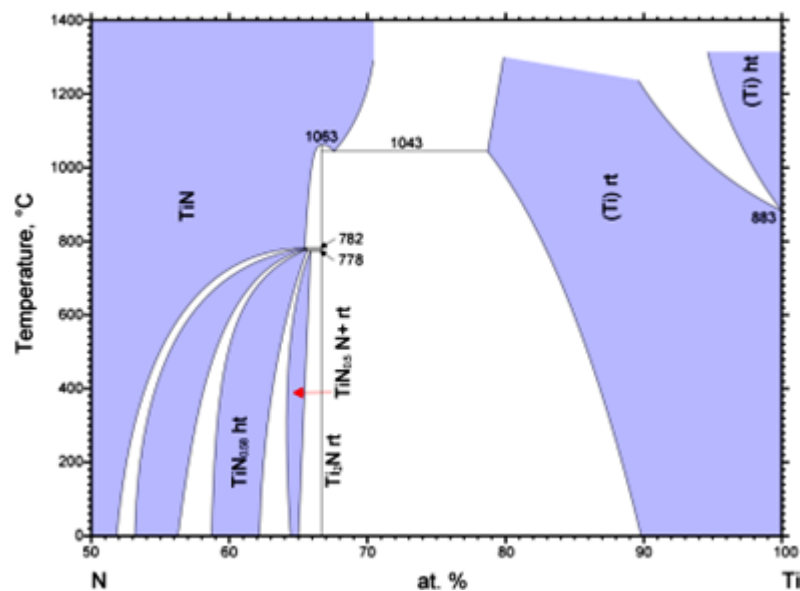
YANG, Y. F. *et al.* The Effect of Si Additions on the Sintering and Sintered Microstructure and Mechanical Properties of Ti-3Ni Alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v.528, p. 7381-7387, 2011.

## 8 – Apêndice

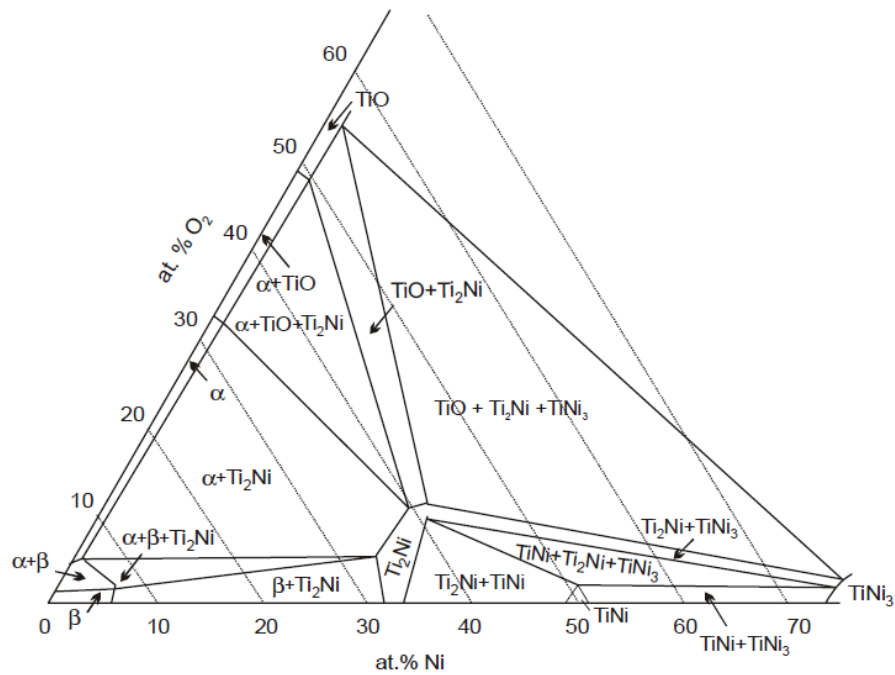
- Diagrama binário Ti-O (ASM, 2016):



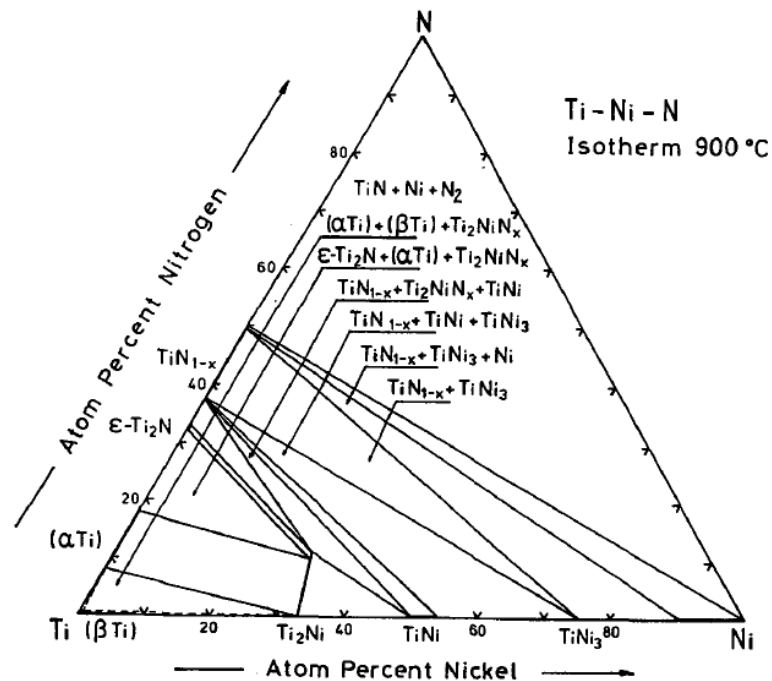
- Diagrama binário Ti-N (ASM, 2016):



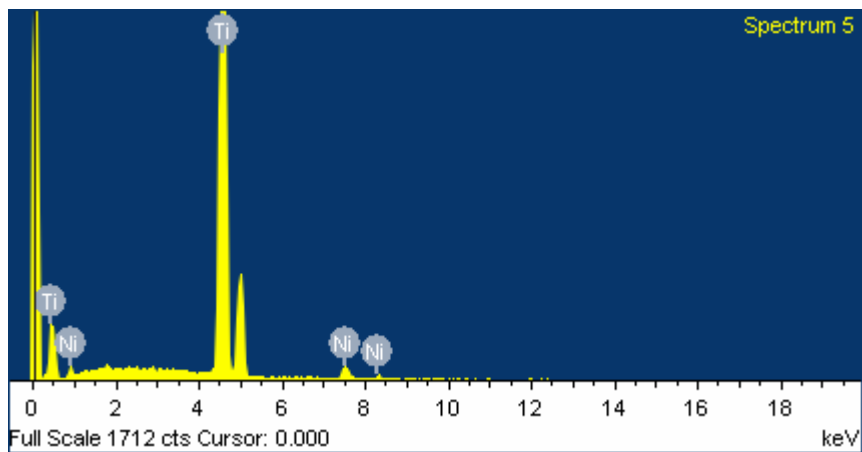
- Diagrama Ternário Ti-Ni-O na seção isotermal a 900 °C (CHUPRINA, 2001):



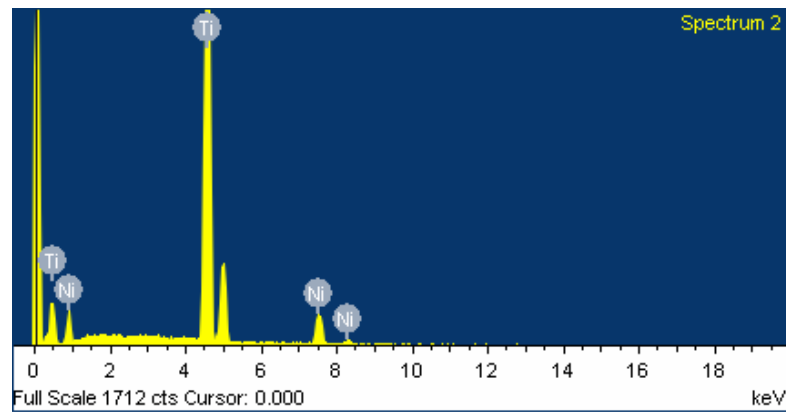
- Diagrama ternário Ti-Ni-N na seção isotermal a 900 °C (FRIEC, 1998):



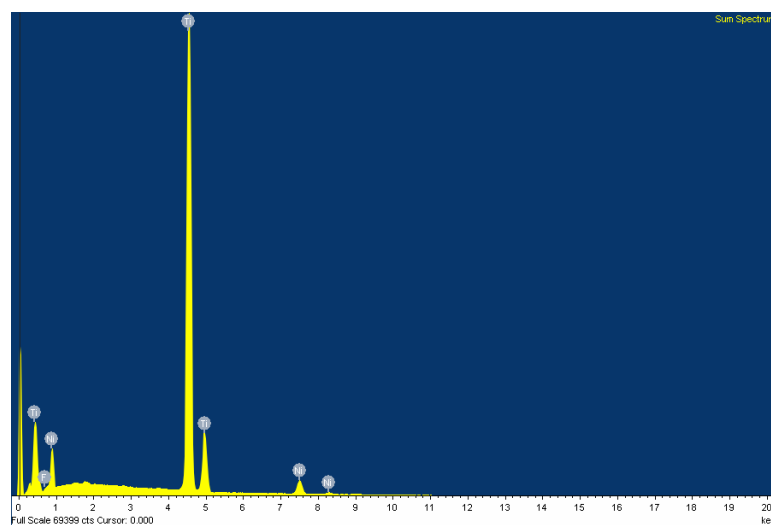
- Espectro por EDS da amostra Ti5Ni#0:



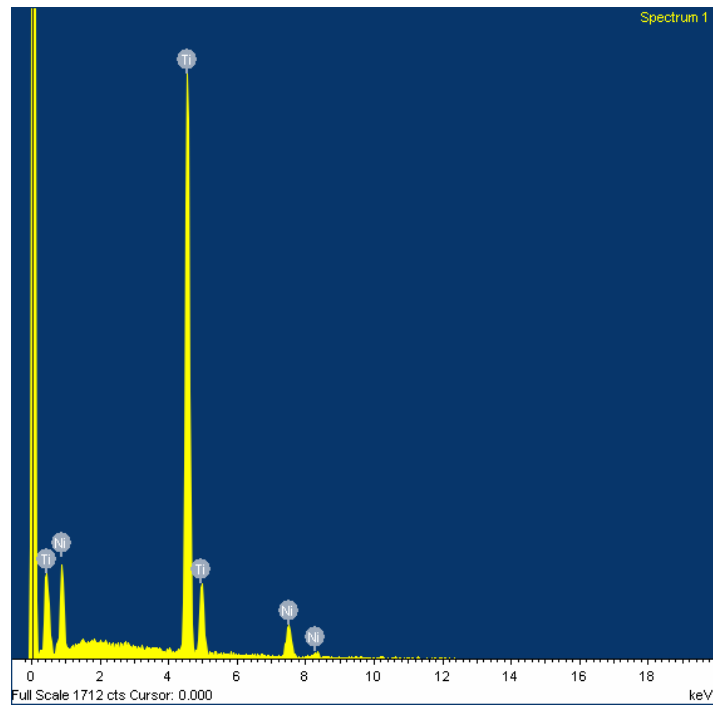
- Espectro por EDS da amostra Ti10Ni#0:



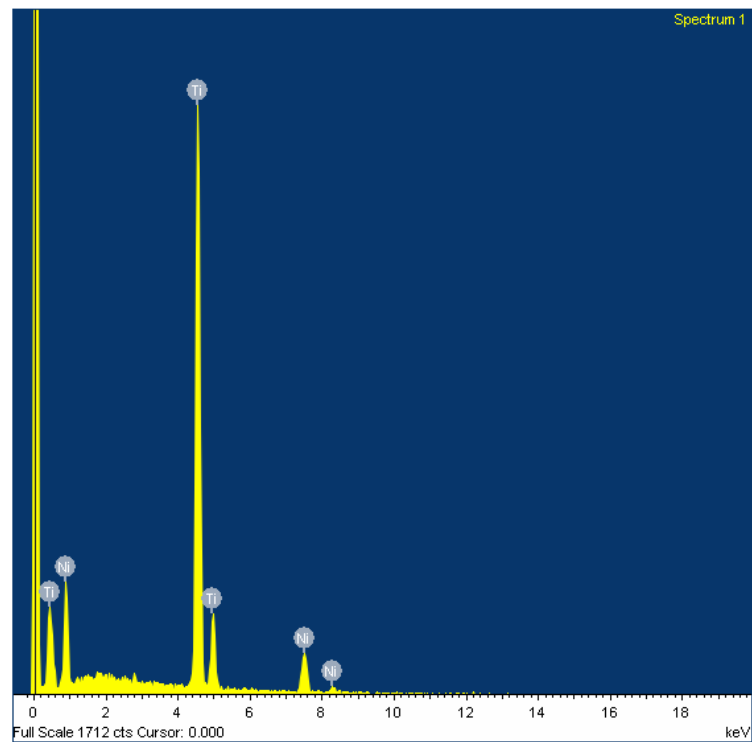
- Espectro por EDS da amostra Ti10\*Ni#0:



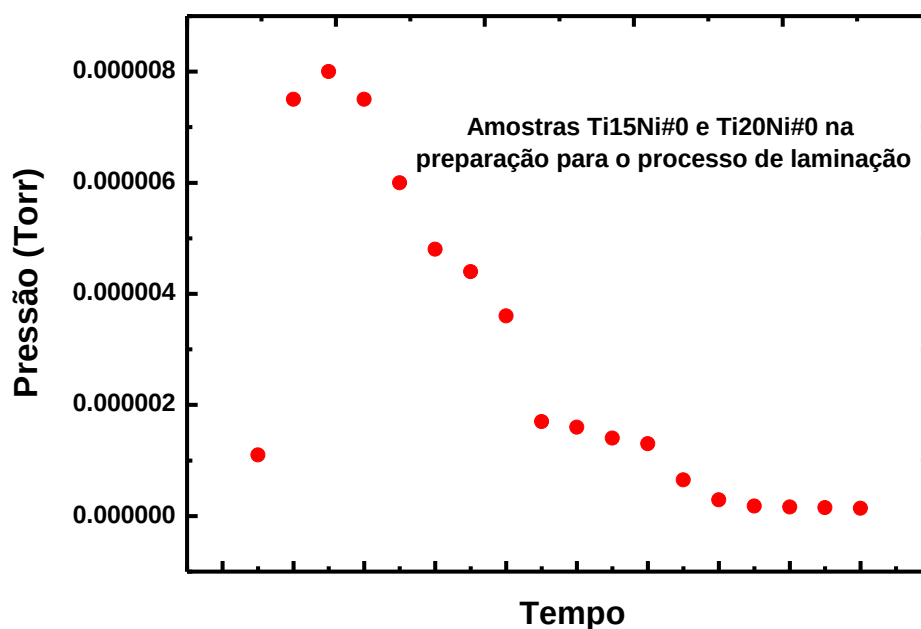
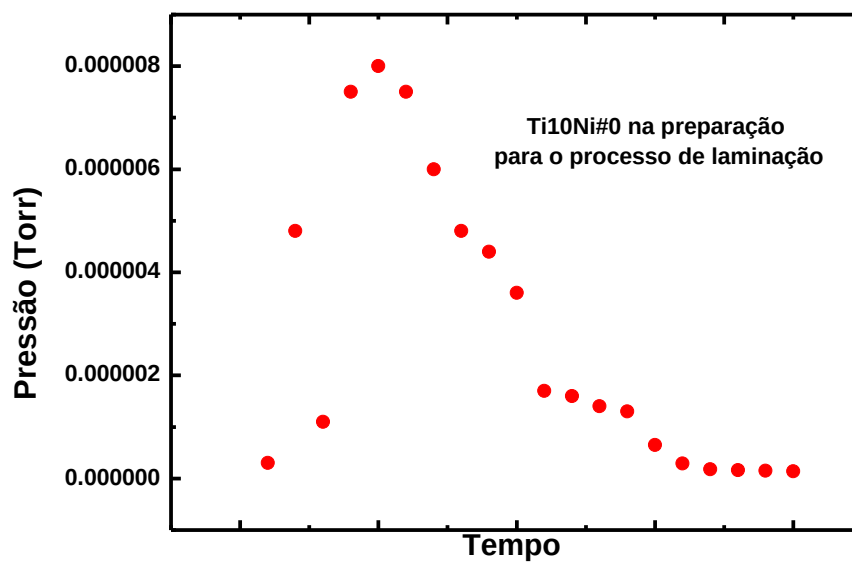
- Espectro por EDS da amostra Ti15Ni#0:

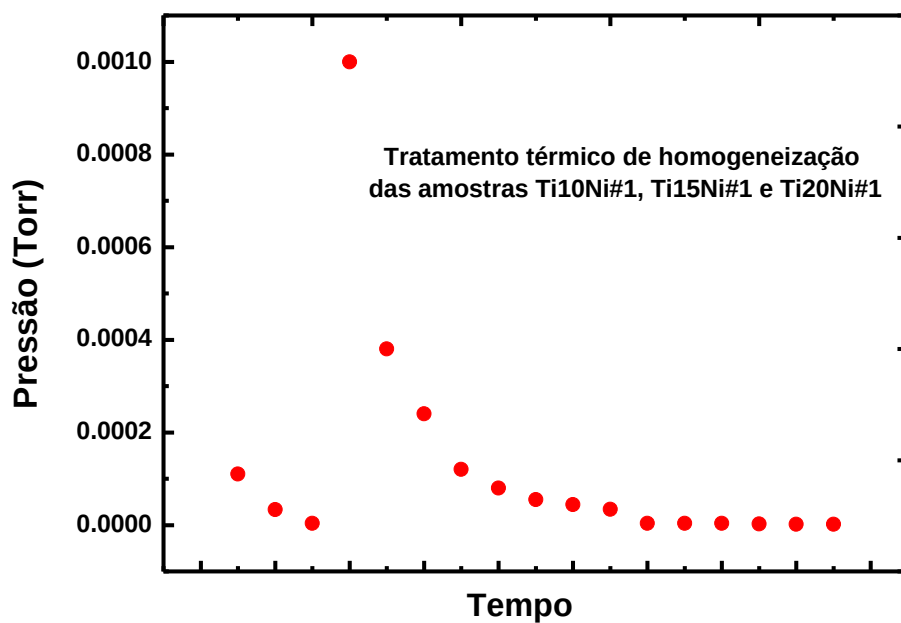


- Espectro por EDS da amostra Ti20Ni#0:



- Pressão no interior do tubo em alguns instantes onde as amostras sofreram tratamento térmico de homogeneização (tempo não está em escala).





- Dados fornecidos pelo software Sonelastic®

| Name    | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF   |
|---------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|-----------|
| Ti5Ni#1 | 09:47 | 1  | 0       | 21,6   | 113,92   | 0,13 | 0,33 | 0,01 | 10499,9 | 0,002361 | 0,001623 | 10499,869 |
| Ti5Ni#1 | 09:48 | 2  | 0       | 21,6   | 113,91   | 0,13 | 0,33 | 0,01 | 10499,5 | 0,000321 | 0,011225 | 10499,459 |
| Ti5Ni#1 | 09:49 | 3  | 1       | 21,6   | 113,94   | 0,13 | 0,33 | 0,01 | 10500,7 | 0,001138 | 0,005753 | 10500,703 |
| Ti5Ni#1 | 09:50 | 4  | 2       | 21,6   | 113,94   | 0,13 | 0,33 | 0,01 | 10500,8 | 0,000495 | 0,007498 | 10500,79  |
| Ti5Ni#1 | 09:51 | 5  | 3       | 21,6   | 114,01   | 0,13 | 0,33 | 0,01 | 10503,9 | 0,002618 | 0,000461 | 10503,907 |

| Name    | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF   |
|---------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|-----------|
| Ti5Ni#2 | 10:09 | 1  | 0       | 21,1   | 117,92   | 0,14 | 0,33 | 0,01 | 16131,5 | 0,000562 | 0,001261 | 16131,45  |
| Ti5Ni#2 | 10:09 | 2  | 0       | 21     | 117,93   | 0,14 | 0,33 | 0,01 | 16132,6 | 0,000953 | 0,000419 | 16132,554 |
| Ti5Ni#2 | 10:10 | 3  | 1       | 20,8   | 117,97   | 0,14 | 0,33 | 0,01 | 16135,4 | 0,000604 | 0,001638 | 16135,435 |
| Ti5Ni#2 | 10:11 | 4  | 2       | 20,8   | 117,99   | 0,14 | 0,33 | 0,01 | 16136,9 | 0,000488 | 0,00116  | 16136,867 |
| Ti5Ni#2 | 10:12 | 5  | 3       | 20,7   | 118,01   | 0,14 | 0,33 | 0,01 | 16137,7 | 0,000492 | 0,001644 | 16137,696 |

| Name    | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|---------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti5Ni#3 | 11:39 | 1  | 0       | 20,3   | 116,39   | 0,13 | 0,33 | 0,01 | 19097   | 0,000139 | 0,00491  | 19097,04 |
| Ti5Ni#3 | 11:39 | 2  | 0       | 20,3   | 117,77   | 0,14 | 0,33 | 0,01 | 19210,6 | 0,000246 | 0,002423 | 19210,59 |
| Ti5Ni#3 | 11:40 | 3  | 1       | 20,3   | 117,78   | 0,14 | 0,33 | 0,01 | 19211   | 0,00032  | 0,003181 | 19210,96 |
| Ti5Ni#3 | 11:41 | 4  | 2       | 20,3   | 116,39   | 0,13 | 0,33 | 0,01 | 19097,1 | 0,000175 | 0,003685 | 19097,09 |
| Ti5Ni#3 | 11:42 | 5  | 3       | 20,4   | 117,78   | 0,14 | 0,33 | 0,01 | 19210,9 | 0,000256 | 0,003813 | 19210,93 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti10Ni#1 | 10:09 | 1  | 0       | 20,3   | 117,35   | 6,68 | 0,33 | 0,01 | 7456    | 0,000359 | 0,031591 | 7456,049 |
| Ti10Ni#1 | 10:10 | 2  | 0       | 20,3   | 117,32   | 6,68 | 0,33 | 0,01 | 7455,1  | 0,000431 | 0,035919 | 7455,118 |
| Ti10Ni#1 | 10:11 | 3  | 1       | 20,3   | 117,3    | 6,68 | 0,33 | 0,01 | 7454,5  | 0,001346 | 0,015893 | 7454,483 |
| Ti10Ni#1 | 10:12 | 4  | 2       | 20,3   | 117,29   | 6,68 | 0,33 | 0,01 | 7454,1  | 0,001556 | 0,003026 | 7454,072 |
| Ti10Ni#1 | 10:13 | 5  | 3       | 20,1   | 117,22   | 6,68 | 0,33 | 0,01 | 7451,9  | 0,000098 | 0,012714 | 7451,921 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti10Ni#2 | 13:33 | 1  | 0       | 18,6   | 120,49   | 4,03 | 0,33 | 0,01 | 7991,7  | 0,005672 | 0,012475 | 7991,693 |
| Ti10Ni#2 | 13:33 | 2  | 0       | 18,6   | 120,49   | 4,03 | 0,33 | 0,01 | 7991,7  | 0,000055 | 0,047204 | 7991,727 |
| Ti10Ni#2 | 13:34 | 3  | 1       | 18,6   | 120,49   | 4,03 | 0,33 | 0,01 | 7991,6  | 0,000052 | 0,046451 | 7991,628 |
| Ti10Ni#2 | 13:34 | 4  | 1       | 18,6   | 120,49   | 4,03 | 0,33 | 0,01 | 7991,6  | 0,000057 | 0,05274  | 7991,587 |
| Ti10Ni#2 | 13:35 | 5  | 2       | 18,6   | 120,49   | 4,03 | 0,33 | 0,01 | 7991,6  | 0,000072 | 0,057753 | 7991,591 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti10Ni#3 | 10:14 | 1  | 0       | 19,9   | 129,29   | 9,86 | 0,33 | 0,01 | 9015,3  | 0,000038 | 0,046286 | 9015,294 |
| Ti10Ni#3 | 10:14 | 2  | 0       | 19,9   | 129,3    | 9,86 | 0,33 | 0,01 | 9015,6  | 0,000035 | 0,042408 | 9015,619 |
| Ti10Ni#3 | 10:15 | 3  | 1       | 19,9   | 129,31   | 9,86 | 0,33 | 0,01 | 9016,2  | 0,000038 | 0,047922 | 9016,224 |
| Ti10Ni#3 | 10:15 | 4  | 1       | 19,8   | 129,33   | 9,86 | 0,33 | 0,01 | 9016,8  | 0,000039 | 0,042539 | 9016,795 |
| Ti10Ni#3 | 10:16 | 5  | 2       | 19,8   | 129,34   | 9,86 | 0,33 | 0,01 | 9017,1  | 0,000036 | 0,045611 | 9017,128 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti10Ni#4 | 09:44 | 1  | 0       | 21,6   | 116,2    | 7,69 | 0,33 | 0,01 | 8691,7  | 0,00003  | 0,038574 | 8691,662 |
| Ti10Ni#4 | 09:44 | 2  | 0       | 21,5   | 116,21   | 7,69 | 0,33 | 0,01 | 8692,1  | 0,000032 | 0,040966 | 8692,137 |
| Ti10Ni#4 | 09:45 | 3  | 1       | 21,6   | 116,21   | 7,69 | 0,33 | 0,01 | 8692    | 0,000107 | 0,030078 | 8692,042 |
| Ti10Ni#4 | 09:45 | 4  | 2       | 21,5   | 116,21   | 7,69 | 0,33 | 0,01 | 8692,1  | 0,00008  | 0,030951 | 8692,138 |
| Ti10Ni#4 | 09:46 | 5  | 2       | 21,5   | 116,22   | 7,69 | 0,33 | 0,01 | 8692,3  | 0,000134 | 0,025083 | 8692,345 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti10Ni#5 | 13:06 | 1  | 0       | 20,9   | 109,04   | 4,11 | 0,33 | 0,01 | 6919,9  | 0,000053 | 0,036949 | 6919,874 |
| Ti10Ni#5 | 13:07 | 2  | 0       | 20,9   | 109,04   | 4,11 | 0,33 | 0,01 | 6920    | 0,00003  | 0,062126 | 6920,009 |
| Ti10Ni#5 | 13:07 | 3  | 1       | 20,9   | 109,05   | 4,11 | 0,33 | 0,01 | 6920,2  | 0,000064 | 0,058005 | 6920,159 |
| Ti10Ni#5 | 13:08 | 4  | 2       | 21     | 109,03   | 4,11 | 0,33 | 0,01 | 6919,5  | 0        | 0,048705 | 6919,48  |
| Ti10Ni#5 | 13:09 | 5  | 3       | 21     | 109,04   | 4,11 | 0,33 | 0,01 | 6919,8  | 0,000099 | 0,047219 | 6919,778 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti10Ni#6 | 13:18 | 1  | 0       | 21,6   | 117,94   | 5,76 | 0,33 | 0,01 | 5528,8  | 0        | 0,023088 | 5528,819 |
| Ti10Ni#6 | 13:19 | 2  | 0       | 21,6   | 117,96   | 5,76 | 0,33 | 0,01 | 5529,2  | 0        | 0,02656  | 5529,204 |
| Ti10Ni#6 | 13:19 | 3  | 1       | 21,5   | 117,99   | 5,76 | 0,33 | 0,01 | 5529,9  | 0,003403 | 0,010405 | 5529,856 |
| Ti10Ni#6 | 13:20 | 4  | 2       | 21,5   | 118      | 5,76 | 0,33 | 0,01 | 5530,1  | 0,000044 | 0,046409 | 5530,116 |
| Ti10Ni#6 | 13:20 | 5  | 2       | 21,5   | 118,01   | 5,76 | 0,33 | 0,01 | 5530,4  | 0,000139 | 0,019926 | 5530,412 |

| Name      | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ   | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|-----------|-------|----|---------|--------|----------|------|-----|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti10Ni*#1 | 12:35 | 1  | 0       | 24,2   | 111,15   | 3,62 | 0,3 | 0,01 | 11515,9 | 0,000132 | 0,064935 | 11515,95 |
| Ti10Ni*#1 | 12:36 | 2  | 0       | 24,2   | 111,15   | 3,62 | 0,3 | 0,01 | 11516,2 | 0,00015  | 0,012437 | 11516,2  |
| Ti10Ni*#1 | 12:36 | 3  | 1       | 24,1   | 111,16   | 3,62 | 0,3 | 0,01 | 11516,8 | 0,000165 | 0,044192 | 11516,81 |
| Ti10Ni*#1 | 12:37 | 4  | 2       | 24,1   | 111,17   | 3,62 | 0,3 | 0,01 | 11517,2 | 0,000159 | 0,013136 | 11517,23 |
| Ti10Ni*#1 | 12:38 | 5  | 2       | 24,1   | 111,17   | 3,62 | 0,3 | 0,01 | 11516,9 | 0,000142 | 0,010916 | 11516,9  |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti15Ni#1 | 13:07 | 1  | 0       | 18,5   | 119,92   | 6,15 | 0,33 | 0,01 | 7414,3  | 0,000123 | 0,043695 | 7414,32  |
| Ti15Ni#1 | 13:07 | 2  | 0       | 18,5   | 119,94   | 6,16 | 0,33 | 0,01 | 7414,8  | 0,006588 | 0,00564  | 7414,819 |
| Ti15Ni#1 | 13:08 | 3  | 1       | 18,5   | 119,92   | 6,15 | 0,33 | 0,01 | 7414,3  | 0,00014  | 0,038999 | 7414,322 |
| Ti15Ni#1 | 13:09 | 4  | 2       | 18,5   | 119,92   | 6,16 | 0,33 | 0,01 | 7414,4  | 0,000146 | 0,03602  | 7414,393 |
| Ti15Ni#1 | 13:09 | 5  | 3       | 18,5   | 119,92   | 6,15 | 0,33 | 0,01 | 7414,3  | 0,000156 | 0,036884 | 7414,295 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti15Ni#2 | 17:10 | 1  | 0       | 21,6   | 118,05   | 9,95 | 0,33 | 0,01 | 9013,8  | 0,000099 | 0,029465 | 9013,773 |
| Ti15Ni#2 | 17:10 | 2  | 0       | 21,6   | 118      | 9,94 | 0,33 | 0,01 | 9012    | 0,000185 | 0,023061 | 9012,014 |
| Ti15Ni#2 | 17:11 | 3  | 1       | 21,6   | 118,06   | 9,95 | 0,33 | 0,01 | 9014,3  | 0,000248 | 0,010154 | 9014,268 |
| Ti15Ni#2 | 17:12 | 4  | 2       | 21,6   | 118,05   | 9,95 | 0,33 | 0,01 | 9013,9  | 0,000102 | 0,029458 | 9013,862 |
| Ti15Ni#2 | 17:12 | 5  | 2       | 21,6   | 117,84   | 9,93 | 0,33 | 0,01 | 9005,8  | 0,000429 | 0,002891 | 9005,81  |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±     | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|-------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti15Ni#3 | 09:34 | 1  | 0       | 20,5   | 123,74   | 12,82 | 0,33 | 0,01 | 6207,1  | 0,000264 | 0,005741 | 6207,103 |
| Ti15Ni#3 | 09:34 | 2  | 0       | 20,5   | 123,76   | 12,82 | 0,33 | 0,01 | 6207,6  | 0,000397 | 0,005119 | 6207,57  |
| Ti15Ni#3 | 09:35 | 3  | 1       | 20,4   | 123,77   | 12,82 | 0,33 | 0,01 | 6207,8  | 0,000349 | 0,00594  | 6207,82  |
| Ti15Ni#3 | 09:35 | 4  | 2       | 20,4   | 123,79   | 12,82 | 0,33 | 0,01 | 6208,5  | 0,00018  | 0,011287 | 6208,504 |
| Ti15Ni#3 | 09:36 | 5  | 2       | 20,6   | 123,74   | 12,82 | 0,33 | 0,01 | 6207,2  | 0,000225 | 0,021063 | 6207,215 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti15Ni#4 | 12:14 | 1  | 0       | 19,6   | 126,11   | 5,76 | 0,33 | 0,01 | 10217,1 | 0,000121 | 0,004847 | 10217,11 |
| Ti15Ni#4 | 12:14 | 2  | 0       | 19,7   | 126,12   | 5,76 | 0,33 | 0,01 | 10217,3 | 0,000118 | 0,007203 | 10217,28 |
| Ti15Ni#4 | 12:15 | 3  | 1       | 19,7   | 126,11   | 5,76 | 0,33 | 0,01 | 10217,2 | 0,000104 | 0,013619 | 10217,21 |
| Ti15Ni#4 | 12:15 | 4  | 2       | 19,7   | 126,12   | 5,76 | 0,33 | 0,01 | 10217,4 | 0,000113 | 0,017068 | 10217,37 |
| Ti15Ni#4 | 12:16 | 5  | 2       | 19,6   | 126,12   | 5,76 | 0,33 | 0,01 | 10217,3 | 0,000111 | 0,009044 | 10217,25 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti15Ni#5 | 09:47 | 1  | 0       | 20,7   | 113,32   | 7,53 | 0,33 | 0,01 | 9529    | 0,000065 | 0,022967 | 9529,037 |
| Ti15Ni#5 | 09:48 | 2  | 0       | 20,5   | 113,34   | 7,53 | 0,33 | 0,01 | 9530,1  | 0,000061 | 0,019477 | 9530,078 |
| Ti15Ni#5 | 09:48 | 3  | 1       | 20,4   | 113,38   | 7,54 | 0,33 | 0,01 | 9531,6  | 0,000104 | 0,016022 | 9531,55  |
| Ti15Ni#5 | 09:49 | 4  | 2       | 20,4   | 113,4    | 7,54 | 0,33 | 0,01 | 9532,7  | 0,005518 | 0,003036 | 9532,651 |
| Ti15Ni#5 | 09:49 | 5  | 2       | 20,2   | 113,42   | 7,54 | 0,33 | 0,01 | 9533,3  | 0,000071 | 0,026916 | 9533,345 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti15Ni#6 | 10:02 | 1  | 0       | 20,2   | 101,15   | 5,46 | 0,33 | 0,01 | 6452,1  | 0,000202 | 0,01121  | 6452,078 |
| Ti15Ni#6 | 10:02 | 2  | 0       | 20,1   | 101,17   | 5,46 | 0,33 | 0,01 | 6452,6  | 0,000194 | 0,02564  | 6452,598 |
| Ti15Ni#6 | 10:03 | 3  | 1       | 20     | 101,19   | 5,46 | 0,33 | 0,01 | 6453,3  | 0,000111 | 0,028354 | 6453,293 |
| Ti15Ni#6 | 10:03 | 4  | 1       | 20     | 101,2    | 5,46 | 0,33 | 0,01 | 6453,7  | 0,00015  | 0,019019 | 6453,669 |
| Ti15Ni#6 | 10:04 | 5  | 2       | 19,9   | 101,21   | 5,46 | 0,33 | 0,01 | 6454    | 0,000117 | 0,010399 | 6453,962 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti20Ni#1 | 12:03 | 1  | 0       | 21,2   | 119,41   | 7,36 | 0,33 | 0,01 | 6729,7  | 0,00014  | 0,06475  | 6729,658 |
| Ti20Ni#1 | 12:03 | 2  | 0       | 21,1   | 119,39   | 7,36 | 0,33 | 0,01 | 6729,2  | 0,000154 | 0,076223 | 6729,229 |
| Ti20Ni#1 | 12:04 | 3  | 1       | 21,2   | 119,4    | 7,36 | 0,33 | 0,01 | 6729,4  | 0,00016  | 0,084023 | 6729,434 |
| Ti20Ni#1 | 12:05 | 4  | 2       | 21,2   | 119,38   | 7,36 | 0,33 | 0,01 | 6728,8  | 0,000177 | 0,057492 | 6728,82  |
| Ti20Ni#1 | 12:06 | 5  | 3       | 21,3   | 119,41   | 7,36 | 0,33 | 0,01 | 6729,9  | 0,000154 | 0,041139 | 6729,924 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti20Ni#2 | 13:58 | 1  | 0       | 19     | 123,89   | 6,58 | 0,33 | 0,01 | 7743,8  | 0,000334 | 0,017219 | 7743,828 |
| Ti20Ni#2 | 13:59 | 2  | 0       | 19     | 123,95   | 6,58 | 0,33 | 0,01 | 7745,6  | 0,000337 | 0,013241 | 7745,565 |
| Ti20Ni#2 | 13:59 | 3  | 1       | 19     | 124,02   | 6,58 | 0,33 | 0,01 | 7747,7  | 0,00048  | 0,005304 | 7747,704 |
| Ti20Ni#2 | 14:00 | 4  | 1       | 19     | 124,07   | 6,59 | 0,33 | 0,01 | 7749,3  | 0,00065  | 0,002818 | 7749,282 |
| Ti20Ni#2 | 14:00 | 5  | 2       | 19     | 124,09   | 6,59 | 0,33 | 0,01 | 7749,8  | 0,000717 | 0,002452 | 7749,843 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti20Ni#3 | 09:07 | 1  | 0       | 21     | 122,47   | 9,72 | 0,33 | 0,01 | 8374,8  | 0,00008  | 0,019421 | 8374,754 |
| Ti20Ni#3 | 09:07 | 2  | 0       | 21     | 122,47   | 9,72 | 0,33 | 0,01 | 8374,8  | 0,000051 | 0,005037 | 8374,824 |
| Ti20Ni#3 | 09:08 | 3  | 1       | 21,1   | 122,47   | 9,72 | 0,33 | 0,01 | 8374,7  | 0,002859 | 0,0122   | 8374,746 |
| Ti20Ni#3 | 09:08 | 4  | 2       | 21,1   | 122,47   | 9,72 | 0,33 | 0,01 | 8374,8  | 0,00132  | 0,019979 | 8374,846 |
| Ti20Ni#3 | 09:09 | 5  | 2       | 21,1   | 122,48   | 9,72 | 0,33 | 0,01 | 8374,9  | 0,000141 | 0,011764 | 8374,887 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti20Ni#4 | 12:38 | 1  | 0       | 19,8   | 109,22   | 4,57 | 0,33 | 0,01 | 7258,8  | 0,00003  | 0,016108 | 7258,774 |
| Ti20Ni#4 | 12:38 | 2  | 0       | 19,8   | 109,22   | 4,57 | 0,33 | 0,01 | 7259    | 0,000036 | 0,014919 | 7258,956 |
| Ti20Ni#4 | 12:39 | 3  | 1       | 19,7   | 109,23   | 4,57 | 0,33 | 0,01 | 7259,1  | 0,000027 | 0,034769 | 7259,132 |
| Ti20Ni#4 | 12:40 | 4  | 1       | 19,7   | 109,23   | 4,57 | 0,33 | 0,01 | 7259,4  | 0,000035 | 0,016119 | 7259,367 |
| Ti20Ni#4 | 12:40 | 5  | 2       | 19,7   | 109,24   | 4,57 | 0,33 | 0,01 | 7259,5  | 0,000042 | 0,014845 | 7259,547 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±    | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti20Ni#5 | 09:17 | 1  | 0       | 21,8   | 132,5    | 6,59 | 0,33 | 0,01 | 8867,6  | 0,000046 | 0,027993 | 8867,61  |
| Ti20Ni#5 | 09:17 | 2  | 0       | 21,8   | 132,5    | 6,59 | 0,33 | 0,01 | 8867,8  | 0,000073 | 0,0258   | 8867,805 |
| Ti20Ni#5 | 09:18 | 3  | 1       | 21,8   | 132,51   | 6,59 | 0,33 | 0,01 | 8868,1  | 0,000096 | 0,025507 | 8868,142 |
| Ti20Ni#5 | 09:19 | 4  | 1       | 21,7   | 132,53   | 6,6  | 0,33 | 0,01 | 8868,6  | 0,000097 | 0,023846 | 8868,559 |
| Ti20Ni#5 | 09:19 | 5  | 2       | 21,7   | 132,55   | 6,6  | 0,33 | 0,01 | 8869,3  | 0,000047 | 0,0285   | 8869,349 |

| Name     | Time  | n° | t (min) | T (°C) | E (flex) | ±     | μ    | ±    | Freq TD | ζ TD     | A (V)    | Freq TF  |
|----------|-------|----|---------|--------|----------|-------|------|------|---------|----------|----------|----------|
| Ti20Ni#6 | 13:13 | 1  | 0       | 19,7   | 134      | 13,48 | 0,33 | 0,01 | 11177,6 | 0,000039 | 0,030718 | 11177,64 |
| Ti20Ni#6 | 13:13 | 2  | 0       | 19,6   | 134,01   | 13,48 | 0,33 | 0,01 | 11178   | 0,000079 | 0,015904 | 11177,97 |
| Ti20Ni#6 | 13:14 | 3  | 1       | 19,6   | 134,02   | 13,48 | 0,33 | 0,01 | 11178,3 | 0,000037 | 0,032899 | 11178,26 |
| Ti20Ni#6 | 13:14 | 4  | 1       | 19,6   | 134,02   | 13,48 | 0,33 | 0,01 | 11178,5 | 0,000039 | 0,033279 | 11178,54 |
| Ti20Ni#6 | 13:15 | 5  | 2       | 19,5   | 134,03   | 13,48 | 0,33 | 0,01 | 11178,9 | 0,003531 | 0,009234 | 11178,92 |