

**Ligações por difusão no estado sólido de ligas de  
titânio com multicamadas Ti/Ni**

**Luís Carlos Gomes da Cunha**

**Dissertação realizada no âmbito do  
Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Orientação: Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira**

**Coorientação: Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões**

**Porto, Julho de 2012**

<b>Candidato</b>	Luís Carlos Gomes da Cunha	<b>Código</b>	040508029
<b>Título</b>	Ligações por difusão no estado sólido de ligas de titânio com multicamadas Ti/Ni		
<b>Data</b>	26 de Julho de 2012		
<b>Local</b>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Sala F103 – 12h		

<b>Júri</b>	<i>Presidente</i>	Professora Doutora Laura Maria Melo Ribeiro	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira	DEM/FCTUC
	<i>Orientador</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP

## Agradecimentos

Nesta obra fui generosamente guiado, informado e instruído por muitas pessoas que, direta ou indiretamente, ajudaram-me na realização deste trabalho.

Quero agradecer expressamente ao meu orientador, Professor Doutor Manuel Vieira do DEMM/FEUP, por ter delineado o tema, incentivo, integridade, confiança em mim depositada, conselhos e apoio.

À Doutora Sónia Simões do DEMM/FEUP, a coorientação, cuja disponibilidade, acompanhamento, compreensão e conhecimento contribuíram para esta dissertação mais do que me é possível relatar.

À Professora Doutora Filomena Viana do DEMM/FEUP, pelos seus preciosos ensinamentos e sugestões, pela disponibilidade às minhas frequentes solicitações, apoio e interesse manifestados.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, mais concretamente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao CEMUP pelos meios disponibilizados que proporcionaram a realização prática do estudo.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pela produção dos filmes finos multicamada.

Aos meus pais, Maria Helena e Manuel Cunha, a quem dedico esta dissertação. O seu apoio, dedicação e carinho foram essenciais ao longo desta dissertação, bem como durante todo o meu percurso académico, nunca deixando de acreditar em mim. Sem o seu sacrifício dificilmente teria sido possível chegar até aqui.

Ao meu irmão, cunhada e sobrinhos, pelo exemplo, motivação, preocupação e pela amizade em todos os momentos e circunstâncias.

À minha namorada, Maria João, pelo apoio, força, otimismo, motivação, amizade, companheirismo e pela paciência demonstrada.

Aos meus amigos, especialmente ao André e ao Gonçalo, e colegas de curso, pelos conselhos, dicas, interesse e apoio manifestados.

A todas estas pessoas e a todas as outras que possa ter esquecido de referir o meu mais sincero obrigado.



## Resumo

O trabalho apresentado nesta dissertação pretende incidir no desenvolvimento e estudo de ligações por difusão no estado sólido entre ligas de titânio, utilizando filmes finos multicamada (camadas nanométricas alternadas de níquel e titânio), depositados nas superfícies dos materiais a unir. O processamento das ligações foi efetuado em vácuo, com variação dos parâmetros de ligação (temperatura, pressão). A utilização de filmes finos multicamada reativos reside no facto de atuarem como elementos de libertação de energia, promovendo a difusão através da zona de união. Além disso, a nanocrystalinidade dos filmes, com o conseqüente elevado número de interfaces, são indicadores da possibilidade de ligações de qualidade. Os principais objetivos do trabalho apresentado são: (i) otimização das condições de processamento para a ligação por difusão de ligas de titânio; (ii) avaliação da influência do período das multicamadas no processamento de ligações; (iii) caracterização química e estrutural das interfaces; (iv) avaliação das propriedades mecânicas das ligações. Neste trabalho foram depositados filmes finos de Ni/Ti com 11 e 25 nm de período ( $\lambda$ , espessura equivalente à soma de uma camada de níquel e uma camada de titânio). O processamento das ligações foi efetuado a 700, 750 e 800 °C durante 60 minutos. A microestrutura e a composição química das interfaces foram analisadas por Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) e por Espectroscopia de Dispersão de Energias (EDS), respetivamente. O comportamento mecânico das ligações foi estudado mediante a realização de ensaios de corte. Com a análise dos diversos resultados, o processamento de ligações similares de TiNi resulta numa intensa difusão de Ti e Ni na interface com a formação de camadas distintas, essencialmente constituídas por TiNi na periferia da interface e  $Ti_2Ni$  no centro da interface. À semelhança das ligações similares de TiNi, o processamento de ligações entre TiNi e Ti6Al4V resulta na formação de camadas distintas nas interfaces, com maior incidência na formação de  $Ti_2Ni$  relativamente às ligações dissimilares. A presença de fases intermetálicas frágeis nas interfaces ( $Ti_2Ni$ ) deteriorou as propriedades da ligação; durante os ensaios de corte; a nucleação e propagação de fissuras ocorreram na interface. Este trabalho resulta de uma colaboração entre a FEUP e FCTUC enquadrado pelo projeto de investigação PTDC/EME-TME/100990.

**Palavras-chave:** ligação por difusão, camadas nanométricas, ligas de titânio, ligas com memória de forma.

## Abstract

The work presented in this thesis focuses on the development and the study of solid state diffusion joints of titanium alloys, using multilayer thin films (alternating nanolayers of nickel and titanium) deposited on the surfaces of the materials to be joined. The processing was carried out in vacuum, with a variation of two bonding parameters: temperature and pressure. The use of reactive multilayer thin films is based on its ability to act as heating elements, promoting the release of energy to promote the diffusion on the surfaces to be joined. Furthermore, the nanocrystallinity and the large number of interfaces of the films are indicators of possible improvements in joints quality. The main objectives of this work are (i) optimization of processing conditions for diffusion bonding of titanium alloys; (ii) evaluation of the influence of multilayer period on the bonding processing conditions; (iii) chemical and structural characterization of joints; and (iv) evaluation of mechanical properties of the joints. In this study were tested Ni / Ti thin films with 11 and 25 nm bilayer thickness. The bonds were processed at 700, 750 and 800 °C for 1h. The microstructure and chemical composition of the interfaces were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), respectively. The mechanical behavior of bonds was evaluated by shear tests. The analysis of the results of diffusion bonding of TiNi to itself, show an intense diffusion of Ti and Ni on the interface with the formation of different layers, which are essentially TiNi on the periphery of interface and Ti<sub>2</sub>Ni in the center. As the similar TiNi joints, the diffusion bonding of TiNi to Ti6Al4V results in the formation of distinct layers in the interfaces, with increased incidence of Ti<sub>2</sub>Ni. The presence of Ti<sub>2</sub>Ni intermetallic phase at the interfaces deteriorates the properties of the joints due to their fragility, crack propagation and fracture occurred in the interface during the shear tests. This work is the result of collaboration between the FEUP and FCTUC and is supported by the research project PTDC/EME-TME/100990.

**Keywords:** solid state bonding, nanometric multilayer, titanium alloys, shape memory alloys

# Índice

Resumo.....	I
Abstract .....	II
Índice de Figuras.....	V
Índice de Tabelas.....	IX
1.Introdução .....	1
2. Ligação por difusão no estado sólido .....	2
2.1 Ligas de TiNi.....	2
2.1.1 Aplicações das ligas de TiNi .....	6
2.2 Liga Ti6Al4V .....	8
2.3 Difusão atômica em sólidos .....	11
2.4 Ligação por difusão no estado sólido .....	12
2.5 Ligações em ligas de TiNi e Ti6Al4V.....	17
3. Materiais e Procedimento experimental .....	19
3.1 Materiais.....	20
3.2 Produção de filmes finos multicamada .....	21
3.3 Processamento de ligações por difusão no estado sólido .....	24
3.4 Caracterização microestrutural .....	26
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV).....	26
3.5 Caracterização mecânica das ligações.....	27
4. Apresentação e discussão de resultados .....	29
4.1 Materiais de base.....	29
4.2 Ligações por difusão no estado sólido com multicamadas .....	30
4.2.1 Ligações similares entre TiNi .....	30
4.2.2 Ligações entre as ligas de TiNi e de Ti6Al4V.....	37
5.Conclusões.....	55
Referências Bibliográficas .....	57



## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Esquema do ciclo de histerese associado à transformação martensítica de uma liga com memória de forma, onde $M_S$ e $M_F$ correspondem a temperatura de início e fim de formação de martensite, respetivamente, e $A_S$ e $A_F$ correspondem a temperatura de início e fim de transformação austenítica, respetivamente. A propriedade física medida pode ser, por exemplo, o comprimento, volume ou resistência elétrica; b) Representação esquemática da influência da temperatura numa transformação martensítica termoelástica [1, 7].	3
<b>Figura 2</b> - Diagrama de equilíbrio Níquel-Titânio [10].	4
<b>Figura 3</b> - Efeito da variação do teor em níquel na temperatura da transição de fase [12].	5
<b>Figura 4</b> - Aplicações de TiNi em aeronáutica [6]; a) capota de entrada de ar do F-15; b) vigas de geometria variável da Boeing.	7
<b>Figura 5</b> - Stents de TiNi . a) Primeiro stent de TiNi. b) Stent recente da marca Abbott Acculink com padrões complexos e design cônico otimizado. c) Demonstração da resistência à torção da liga de TiNi [17].	7
<b>Figura 6</b> - Diagrama de equilíbrio titânio-alumínio [24].	9
<b>Figura 7</b> - Microestruturas em microscopia ótica da liga Ti6Al4V a) obtida com arrefecimento lento desde uma temperatura superior a $\beta$ transus, b) após recozimento de amaciamento [19].	10
<b>Figura 8</b> - Espectro sobre processos de ligação permanentes mais utilizados [30].	13
<b>Figura 9</b> - Ilustração esquemática da ligação por difusão induzida pelo crescimento da área de contato entre duas superfícies com rugosidade microscópica (a) contato inicial, (b) deformação das microssaliências, (c) transporte de massa e eliminação das porosidades controlado por difusão; e (d) crescimento progressivo do contato assistido pela deformação plástica e difusão [35].	14
<b>Figura 10</b> - Pá oca de turbina fabricada através do processo de conformação superplástica e ligação por difusão (SPF/DB) (dimensão de 300 × 75 × 22 mm) [36].	16
<b>Figura 11</b> - Curva tensão-deformação de ligas de TiNi antes e após soldadura a) Plasma [40] b) Laser [41].	17
<b>Figura 12</b> - Fluxograma do procedimento experimental.	19
<b>Figura 13</b> - Imagens em MO das microestruturas dos materiais de base utilizados: a) liga TiNi; b) liga Ti6Al4V.	20
<b>Figura 14</b> - Esquema básico dos componentes de um sistema de pulverização catódica [22].	22
<b>Figura 15</b> - Ilustração do magnetrão e a influência na trajetória dos eletrões [52].	23
<b>Figura 16</b> - Equipamentos utilizados no processamento das ligações.	25
<b>Figura 17</b> - a) Esquema do ciclo térmico de processamento das ligações b) Esquema representativo da montagem das amostras.	25
<b>Figura 18</b> - Esquema que ilustra os sinais emitidos quando um feixe de eletrões incide na superfície de uma amostra [5].	27
<b>Figura 19</b> - Esquema do dispositivo utilizado para os ensaios de corte; a) Dispositivo com a amostra acoplada; b) Forças a que amostra está sujeita.	28
<b>Figura 20</b> - Imagens de MO das microestruturas dos substratos sujeitos a 800 °C; 50MPa; 60 minutos; a) Substrato de TiNi; b) Substrato de Ti6Al4V.	29
<b>Figura 21</b> - Imagens de MEV da ligação similar de TiNi processada a 700 °C/60 min/25 nm/50 MPa; a) Substratos TiNi e b) Ampliação de (a) e das zonas analisadas por EDS.	31
<b>Figura 22</b> - Resultados de EDS das zonas assinaladas na figura 23.b); a) zona 12; b) zona 13.	31

<b>Figura 23</b> - Imagens de MEV da ligação similar de TiNi processada a 700 °C/60 min/25 nm/50 MPa a) Microestrutura da interface numa das extremidades e b) Ampliação da figura anterior, identificação das 3 camadas e das zonas analisadas por EDS. ....	32
<b>Figura 24</b> - a) Composição química determinada por EDS, em %atômica, das zonas a assinaladas na figura 23b); b) Gráfico com distribuição de elementos ao longo da interface. ....	32
<b>Figura 25</b> - Imagens de MEV da ligação similar de TiNi processada a 700 °C/60 min/25 nm/50 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b) Ampliação da zona do centro da interface.....	33
<b>Figura 26</b> - a) Composição química determinada por EDS, em %atômica, das zonas das zonas a assinaladas na figura 23b), com análise de carbono; b) Gráfico com distribuição de elementos ao longo da interface. ....	34
<b>Figura 27</b> - Imagens de MEV da ligação similar de TiNi processada a 800 °C/60 min/11 nm/50 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b), c) e d) Ampliações da zona da interface; com indicação das camadas T em a); A, B, B'e C em c); e do comprimento da multicamada desde o substrato até a interface inicial em d).....	34
<b>Figura 28</b> - a) Imagem de MEV da ligação similar de TiNi processada a 800 °C/60 min/11nm/50 MPa com as zonas analisadas por EDS; b) Tabela com composição química das zonas analisadas, em % atômica.....	35
<b>Figura 29</b> - Imagens de MEV da ligação similar de TiNi processada a 800 °C/60 min/11 nm/10 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação; b) Ampliação da zona de interface. ....	36
<b>Figura 30</b> - Imagens de MEV da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/11 nm/50 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b) Ampliação da zona da interface com as camadas de reação assinaladas. ....	38
<b>Figura 31</b> - a) Imagem de MEV da ligação dissimilar entre as ligas de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C /60 min/11 nm/50 MPa com as zonas analisadas por EDS; b) Tabela com composição química das zonas assinaladas em % atômica.....	39
<b>Figura 32</b> - Gráfico com a variação de composição ao longo da interface da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/11 nm/50 MPa.....	39
<b>Figura 33</b> - a) Secção de diagrama de equilíbrio de fases Ti-Ni-Al a 750 °C [59] com indicação das composições das camadas da interface da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/11nm/50MPa; b) Tabela com as fases propostas para cada camada. ....	40
<b>Figura 34</b> - Imagens de MEV da ligação dissimilar entre as ligas de TiNi e de Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/25 nm/50 MPa: a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b) Ampliação da zona de ligação, com indicação das várias camadas e da espessura da multicamada desde o TiNi até à interface inicial. ....	40
<b>Figura 35</b> - Imagens de MEV da ligação dissimilar entre as ligas de TiNi e de Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/25 nm/50 MPa com as zonas analisadas por EDS assinaladas. ....	41
<b>Figura 36</b> - a) Tabela com a composição química determinada por EDS, em % atômica, das zonas formadas ao longo da interface da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V e identificadas na figura 35); b) Gráfico com distribuição de elementos. ....	41
<b>Figura 37</b> - a) Secção de diagrama de equilíbrio de fases Ti-Al-Ni a 750 °C [59] com indicação das composições das fases da interface da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/25 nm/50 MPa; b) Tabela com as fases propostas para cada zona. ....	42
<b>Figura 38</b> - Imagens de MEV da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 750 °C/60 min/11 nm/50 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação; b) Ampliação da zona de interface. ....	43
<b>Figura 39</b> - Imagens de MEV da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 750 °C/60 min/11 nm/50 MPa a) zonas analisadas por EDS b) perfil EDS.....	44

<b>Figura 40</b> - Composição química determinada por EDS, em % atômica, das zonas formadas ao longo da interface da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 750 °C/60 min/11 nm/50 MPa; b) gráfico com gradiente de concentração.....	44
<b>Figura 41</b> - Mapas elementares da ligação entre as ligas de TiNi e de Ti6Al4V processada a 750 °C/60 min/11 nm/50 MPa. ....	45
<b>Figura 42</b> - Imagens de MEV das ligações processadas a 60 min/50MPa/11 nm; a) 800 °C; b)750 °C. 45	
<b>Figura 43</b> - Imagens de MEV da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/11 nm/10 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b)Ampliação da zona de interface. ....	46
<b>Figura 44</b> - Imagens de MEV das amostras processadas a 800 °C/60 min/11 nm; a) 50 MPa; b) 10 MPa. ....	46
<b>Figura 45</b> - Imagens da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 700 °C/10 min/25 nm/50 MPa; a) Imagem MO da microestrutura da interface no centro da ligação, b) Imagem MEV. ....	47
<b>Figura 46</b> - a) e c) Imagens da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 700 °C/60 min/25 nm/50 MPa com as zonas analisadas por EDS; b) e d) Respetivas tabelas com composição química, em % atômica. ....	48
<b>Figura 47</b> - Gráfico com distribuição de elementos desde o substrato de Ti6Al4V até ao centro da ligação processada a 700 °C/10 min/25 nm/50 MPa. ....	49
<b>Figura 48</b> - Imagens da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 700 °C/60 min/25 nm/10 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b) Ampliação da zona de interface. ....	49
<b>Figura 49</b> - Imagens à lupa das superfícies de fratura das amostras processadas a 800 °C/60 min/11 nm/10 MPa; a) amostra 1; b) amostra 2; c) Imagem fotográfica da amostra 1; d) Imagem fotográfica da amostra 2.....	51
<b>Figura 50</b> - Imagens de MEV das superfícies de fratura das amostras processadas a 800 °C durante 60 minutos com $\lambda = 11$ nm e 10 MPa; a) Amostra 1; b) Amostra 3. ....	52
<b>Figura 51</b> - Imagens de MEV da seção transversal da ligação fraturada (amostra 2); a) Substrato de TiNi; b) Substrato de Ti6Al4V. ....	52
<b>Figura 52</b> - Imagens de MEV da secção transversal da ligação fraturada (amostra 2); a) Substrato de TiNi; b) Substrato de Ti6Al4V; c) Ampliação do substrato de TiNi; d) Ampliação do substrato de Ti6Al4V. ....	53
<b>Figura 53</b> - Imagens MEV das superfícies de fratura ao longo das diferentes camadas de reação da interface. a) Imagem de eletrões secundários da amostra 1; b) Imagens de eletrões retrodifundidos com as zonas analisadas por EDS assinaladas da amostra 1; c) Tabelas com composição química, em % atômica. ....	53



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Propriedades físicas e mecânicas das ligas TiNi [4, 9].	6
<b>Tabela 2</b> - Principais elementos de liga do titânio, teores e efeitos na estabilidade das fases [20].	8
<b>Tabela 3</b> - Composição da liga Ti6Al4V [4, 23].	9
<b>Tabela 4</b> - Propriedades físicas e mecânicas da liga Ti6Al4V no estado recozido [4].	9
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros de materiais utilizados, constante de proporcionalidade ( $D_0$ ), energia de ativação para a difusão (Q)[29].	11
<b>Tabela 6</b> – Coeficientes de difusão ( $m^2/s$ ) calculados às temperaturas utilizadas neste trabalho.	12
<b>Tabela 7</b> - Método seguido para a preparação das amostras para análise química e microestrutural.	20
<b>Tabela 8</b> - Composição química dos materiais de base determinados por EDS, em % atômica.	21
<b>Tabela 9</b> - Dimensões das amostras utilizadas para o processamento das ligações por difusão no estado sólido.	21
<b>Tabela 10</b> - Condições de deposição dos filmes multicamada.	24
<b>Tabela 11</b> - Condições de processamento das ligações.	25



## 1.Introdução

As tecnologias de ligação são hoje consideradas essenciais no processo de fabrico de qualquer peça ou estrutura, pois devido à complexidade dos produtos, estes são mais fáceis de produzir a partir de componentes distintos. Na área das tecnologias de ligação, a investigação no domínio dos materiais difíceis de unir é uma das mais importantes, incluindo a ligação do intermetálico TiNi. A liga TiNi tem sido investigada devido às suas excelentes propriedades mecânicas, boa resistência à corrosão e biocompatibilidade, importantes para aplicações biomédicas, bem como pelas suas características de memória de forma e pseudoelasticidade.

A aplicação das ligas TiNi tem sido limitada por vários fatores, entre os quais se destacam as dificuldades de maquinagem, que impõem limites de projeto; e a limitação das técnicas apropriadas para a ligação destes materiais, entre si e a outras ligas. A possibilidade de unir TiNi a outros materiais diversificaria os seus campos de aplicação, porém, o desenvolvimento e implementação de tecnologias inovadoras geralmente conduzem ao aumento dos custos do processo.

A temperatura da transformação martensítica inerente a este material depende fortemente da composição química e do ciclo térmico, pelo que a soldadura por fusão afeta irreversivelmente o comportamento mecânico destas ligas. Por essa razão, é necessário o desenvolvimento de outras técnicas de ligação com vista à minimização do impacto térmico no material e/ou a diminuição das dimensões da área afetada termicamente. A utilização de filmes finos multicamada reativos como intercamada constitui uma alternativa para ligar TiNi por difusão no estado sólido. As camadas nanométricas permitem que a ligação seja efetuada a temperaturas e tempo inferiores comparativamente a outras tecnologias de ligação, devido a sua elevada reatividade e difusividade promovida por reações exotérmicas provenientes da formação de compostos e pela sua estrutura nanométrica. A região interfacial restringe-se à espessura dos filmes multicamada e permanece na ordem de alguns micrómetros, de forma a minimizar o seu impacto nas propriedades do material.

O objetivo desta dissertação é estudar a ligação de TiNi em ligações similares e dissimilares (Ti6Al4V) por difusão no estado sólido com multicamadas reativas de Ni/Ti. Os materiais a unir são revestidos com um filme fino de multicamada de Ni/Ti depositado pela técnica de pulverização catódica. A escolha do sistema das multicamadas recaiu sobre o sistema Ni/Ti, para coincidir com a composição do material de base e, dessa forma, limitar as descontinuidades estruturais.

A utilização de filmes finos multicamada reativos com períodos 11 e 25 nm ( $\lambda$ , espessura de uma camada de Ti e uma de Ni) pretende apurar qual dos períodos liberta mais energia para fomentar a ligação por difusão. Pretende-se também estudar a influência das condições de processamento nas características microestruturais das ligações. Este procedimento visa estabelecer os limites de aplicabilidade desta técnica nestes materiais e potenciar novas aplicações da liga TiNi.

## 2. Ligação por difusão no estado sólido

### 2.1 Ligas de TiNi

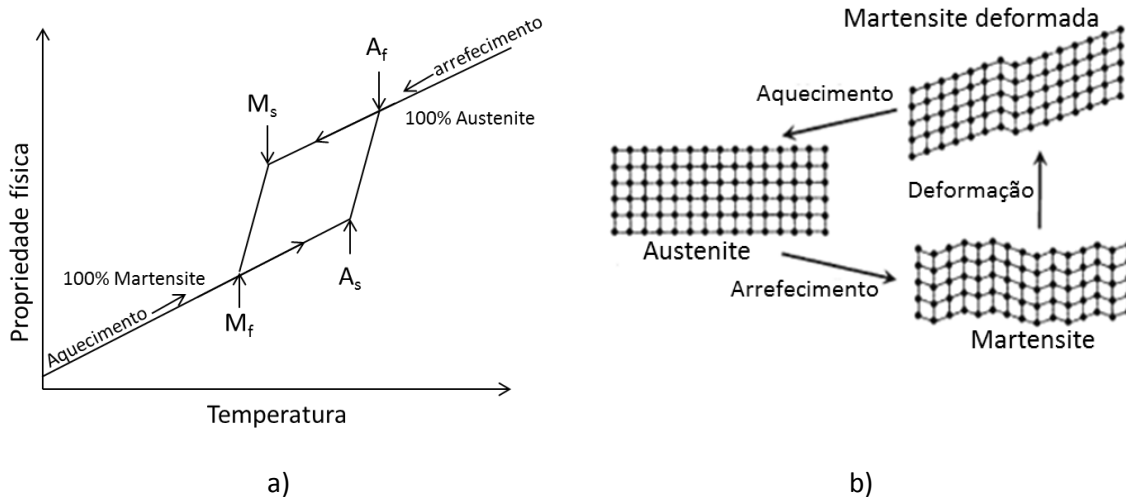
As ligas de TiNi possuem propriedades físicas e metalúrgicas únicas e são vulgarmente designadas ligas com memória de forma - SMA (Shape Memory Alloys). As ligas com memória de forma demonstram a capacidade de retomar depois de severamente deformadas uma forma ou tamanho original, quando sujeitas a um ciclo térmico apropriado. Este fenómeno é denominado por efeito de memória de forma (Shape Memory Effect - SME). Estas ligas apresentam também pseudoelasticidade que consiste numa transformação de fase por deformação com recuperação da forma original após remoção de carga [1, 2].

As características únicas das ligas com memória de forma (SMA) têm atraído interesse de um amplo espectro de indústrias, de que se destacam a biomédica e aeroespacial. As ligas de TiNi cobrem 99,99% do mercado dos SMA, contudo o potencial destas ligas ainda não foi totalmente explorado no projeto e desenvolvimento de produtos da indústria de materiais [1-4]. As ligas de TiNi dominam desta forma o mercado devido a propriedades superiores em relação ao efeito de memória de forma, superelasticidade, resistência à fadiga, resistência à corrosão e biocompatibilidade. São comumente conhecidas como ligas de Níquel – Titânio, Titânio-Níquel, *Tee-Nee* ou Nitinol, e, as denominações comerciais podem ser Memorite®, Tinel® e Flexon®. No entanto, estas ligas são de difícil processamento, tanto do ponto de vista de fusão, como conformação mecânica e, também, de ligação. Os processos de ligação de TiNi têm ganho um crescente interesse, uma vez que em muitas aplicações existe a necessidade de ligar estas ligas entre si e, especialmente, a outras ligas [2, 4-6].

A memória de forma ou o efeito memória de forma (SME) é um fenómeno associado com a transformação martensítica, uma transformação displaciva de primeira ordem, que conduz à formação de uma nova fase, através de uma reordenação atômica a distâncias curtas, que apresenta a mesma composição química da fase mãe. Esta transformação é, geralmente, independente do tempo ocorrendo por variação da temperatura de forma muito rápida, tendo como limite a velocidade do som e apresentando propriedades de reversibilidade [4].

Certas ligas, ligas com memória de forma, demonstram a capacidade de retomar a forma ou tamanho previamente definidos quando sujeitas a um ciclo térmico apropriado através da transformação martensítica, designada como transformação martensítica termoelástica [7, 8]. Estas ligas podem ser facilmente deformadas plasticamente a uma temperatura relativamente baixa, a martensite é a fase de baixa temperatura e é uma fase macia, e, ao serem expostas a uma temperatura mais elevada, recuperam a forma original em consequência da transformação reversível da martensite em austenite. A sequência da transformação, ilustrado na figura 1, mostra que a alta

temperatura a fase estável é a austenite, que se transforma em martensite durante o arrefecimento; deformando o material na fase martensítica, este assume uma nova forma, a deformação ocorre essencialmente através do mecanismo de maclagem; aquecendo a liga ao domínio austenítico, esta deformação sofre então um processo de reversão quando a estrutura maclada (martensítica) se transforma na fase mãe (austenite) [4, 6, 8, 9].



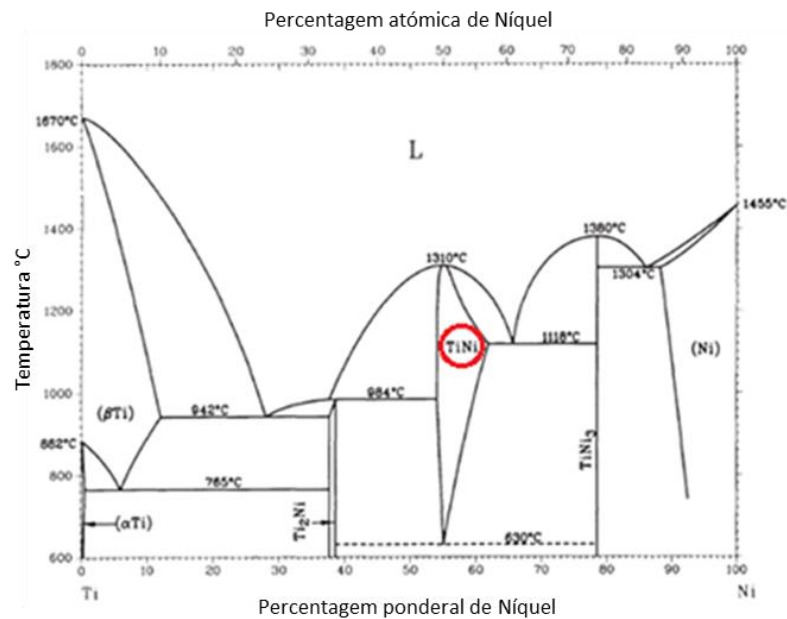
**Figura 1** - Esquema do ciclo de histerese associado à transformação martensítica de uma liga com memória de forma, onde  $M_s$  e  $M_f$  correspondem a temperatura de início e fim de formação de martensite, respetivamente, e  $A_s$  e  $A_f$  correspondem a temperatura de início e fim de transformação austenítica, respetivamente. A propriedade física medida pode ser, por exemplo, o comprimento, volume ou resistência elétrica; b) Representação esquemática da influência da temperatura numa transformação martensítica termoelástica [1, 7].

Quando o efeito de memória de forma se manifesta somente durante o aquecimento diz-se que se trata de memória de forma simples ("one-way shape memory effect"). Se este efeito se manifestar também durante o arrefecimento, diz-se que se trata de um efeito de memória duplo ("two-way shape memory effect").

O efeito de pseudoelasticidade observa-se quando a transformação martensítica resulta da aplicação de uma carga que deforma o material e não da variação de temperatura. A liga, que está na sua fase de austenite à temperatura ambiente, sofre a transformação da austenite em martensite pela aplicação de uma carga. Esta transformação ocorre com aumento de volume, aumentando a deformação da liga durante o processo. Quando a carga é removida a martensite transforma-se em austenite, com diminuição de volume, e recupera a sua forma. O total da deformação reversível (a elástica e a resultante da transformação martensítica), ou pseudoelástica, pode atingir os 12% em certas ligas [4, 8].

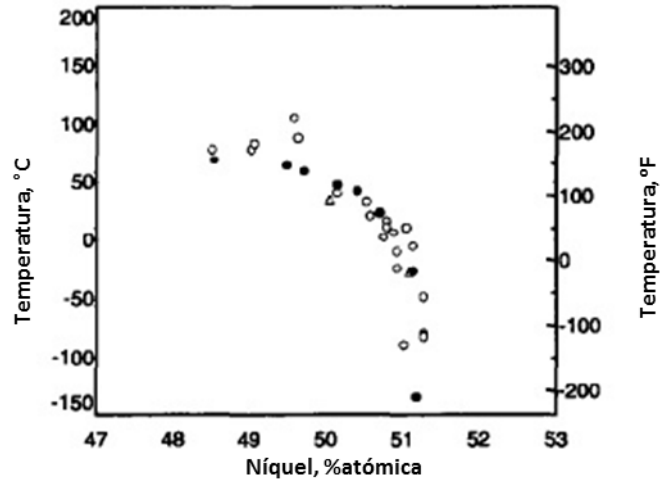
A base das ligas TiNi com memória de forma é o composto intermetálico, equiatômico ou quase equiatômico, de titânio e níquel.

O diagrama de equilíbrio Ni-Ti (figura 2) permite observar a presença de um domínio de estabilidade da fase austenítica em alta temperatura entre 1310 e 630 °C. No arrefecimento em condições de equilíbrio, este composto decompõe-se em resultado da reação eutectóide a 630 °C, numa mistura constituída por  $Ti_2Ni$  e por  $TiNi_3$ . Fora do equilíbrio e para temperaturas mais baixas, surge uma fase martensítica que apresenta estrutura monoclinica complexa. Para ligas mais ricas em níquel, relativamente à composição equiatômica, existe uma forte variação do limite máximo de solubilidade do níquel com a temperatura. Nas ligas mais ricas em titânio, a variação de solubilidade com a temperatura é muito mais reduzida.



**Figura 2** - Diagrama de equilíbrio Níquel-Titânio [10].

Esta configuração do domínio de estabilidade da austenite permite a exploração da possibilidade de variação das temperaturas de transformação com recurso a alterações de composição, como mostra a figura 3. Ao diminuir a percentagem atômica (%at) de níquel a partir da composição equiatômica não se alteram as temperaturas de transformação. Se a composição de níquel é aumentada acima de 50 %at a temperatura de transformação começa a diminuir. As temperaturas  $M_s$  podem variar de -200 a 100 °C. A recristalização começa entre 500 e 800 °C dependendo da composição da liga e da taxa de deformação a frio. O comportamento pseudoelástico e o efeito de memória de forma são observados, respetivamente, num intervalo de composição de 50,6 a 51,0 e de 49,3 a 50,3 % atômica de níquel [5, 6, 11].



**Figura 3** - Efeito da variação do teor em níquel na temperatura da transição de fase [12].

Em ligas ricas em níquel, envelhecimentos à temperatura de 400°C, formam precipitados de  $Ti_3Ni_4$ . Os campos de tensão associado à formação destes precipitados podem provocar a formação de uma fase intermédia entre as fases martensite e austenite, denominada fase R. A designação "fase R" é associada à estrutura romboédrica do cristal. Esta fase geralmente desaparece com tratamentos térmicos a temperaturas elevadas [9, 11].

As características da liga de TiNi mudam de acordo com a temperatura de transformação e com a temperatura de serviço. A temperatura de transformação é influenciada pela composição, impurezas e tratamento térmico. O composto intermetálico TiNi apresenta uma solubilidade moderada de outros elementos metálicos que permitem uma modificação significativa tanto das suas propriedades mecânicas como das temperaturas de transformação. O ferro e o crómio são frequentemente adicionados (para baixar as temperaturas de transformação), bem como o cobre (para reduzir a histerese de transformação e diminuir a tensão de cedência da martensite) [9, 11]. Um dos maiores desafios destas ligas consiste em desenvolver os procedimentos de tratamento mais adequados para a obtenção das características pretendidas. O tratamento térmico conducente à obtenção do desejado efeito de memória de forma é normalmente efetuado a temperaturas compreendidas entre 500 e 800 °C, mas este efeito também pode ser conseguido, embora à custa de tempos de tratamento mais longos, com recurso a temperaturas entre 300 e 350 °C. O componente no qual se pretende induzir o efeito de memória de forma tem que ser mecanicamente estrangido durante o tratamento para se manter na forma pretendida [1, 9].

As principais propriedades físicas do sistema binário Ti-Ni e algumas das suas características mecânicas no estado recozido constam da tabela 1. Os valores expostos dizem respeito à liga equiatômica para a qual  $A_f$  ronda os 110 °C.

**Tabela 1** - Propriedades físicas e mecânicas das ligas TiNi [4, 9].

Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Rm (MPa)	Rp0,2 (MPa)		Módulo de elasticidade (GPa)	Condutividade elétrica (W/m.K)
~1300	6,45	895	Austenite	195 a 690	~ 80	18
			Martensite	70 a 140	25 a 40	8,5

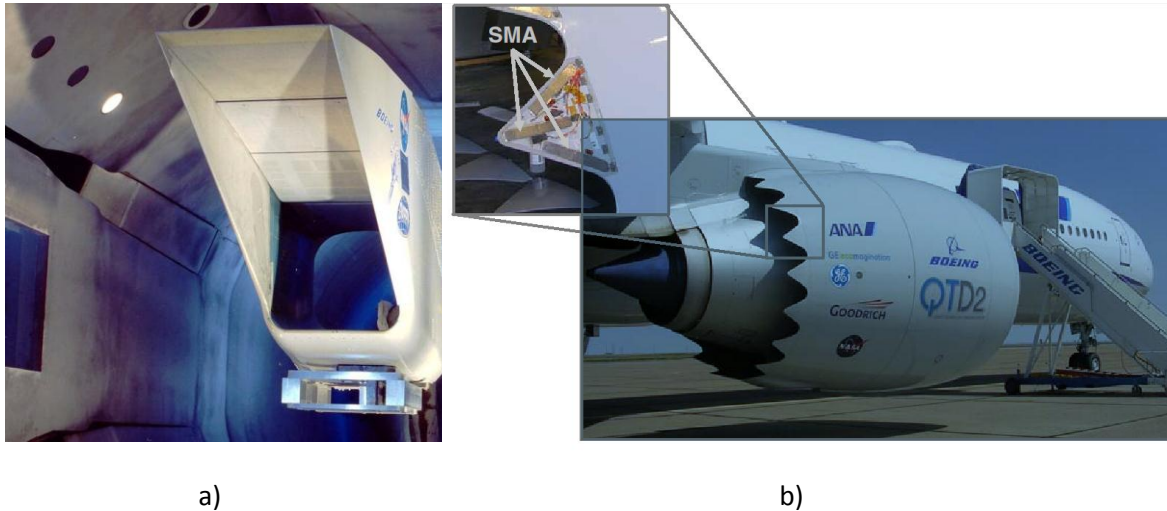
### 2.1.1 Aplicações das ligas de TiNi

As ligas de TiNi possuem uma grande variedade de aplicações na indústria naval, automóvel, aeronáutica, nuclear, eletrônica e nas áreas médicas e odontológica. Estas aplicações podem ser convenientemente divididas em quatro categorias [5, 13]:

1. Aplicações de recuperação livre (movimento), são aquelas em que um componente com efeito de memória de forma recupera livremente a sua forma original durante o aquecimento.
2. Aplicações de recuperação constrangida (força) em que a recuperação é impedida, restringindo o material na sua fase martensítica. Esta aplicação é utilizada em prendedores e junções de tubos, por exemplo, foi usada no acoplamento de tubos hidráulicos do conhecido caça americano F-14.
3. Atuadores (trabalho) consistem na existência de recuperação da deformação e tensão durante o aquecimento, estas aplicações podem atuar através de temperatura ou de descarga elétrica.
4. Aplicações de pseudoelasticidade (armazenamento de energia) referem-se à elevada elasticidade observada nestas ligas. A função do material em alguns casos é o armazenamento de energia mecânica. Embora limitada a uma gama de temperatura bastante pequena, estas ligas podem exercer um movimento elástico com aumento de 15 vezes superior ao de uma mola de aço.

Na indústria aeronáutica a tendência é desenvolver veículos menores e mais sofisticados, pelo que as ligas de TiNi têm vindo a ganhar potencial interesse em aplicações como válvulas pneumáticas e dispositivos de separação. Vários programas de desenvolvimento utilizam ligas de TiNi para obtenção de asas inteligentes. Nestes programas, fios de TiNi são utilizados como atuadores para acionar dispositivos aerodinâmicos sem recurso a dobradiças, sendo também empregues em tubos que iniciam a torção das asas. A utilidade das ligas de TiNi na adaptação de sistemas de propulsão foi demonstrado através do programa SAMPSON [14], tendo permitido mudar a geometria de uma entrada de ar do caça americano F-15 (a sua configuração pode ser vista na figura 4a). Uma força total de cerca de 26 700 N foi conseguida através da utilização de arames de TiNi contendo 34 fios por vareta permitindo girar 9<sup>o</sup> a entrada da capota. Outro conceito, testado pelo programa SAMPSON, foi a alteração da forma de saída de gases de uma turbina através um sistema complexo de atuação SMA. Os níveis de ruído do motor durante a descolagem e a aterragem tornaram-se altamente regulamentados em todo o mundo e para reduzir esse ruído, alguns designers

conceberam vigas que instalaram na periferia da turbina para misturar o fluxo de gases de escape do motor para reduzir o ruído. As estruturas em forma de V com SMA incorporadas (figura 4b) dobram e controlam o fluxo de gases do bocal em voos de baixa altitude, diminuindo o ruído [6].

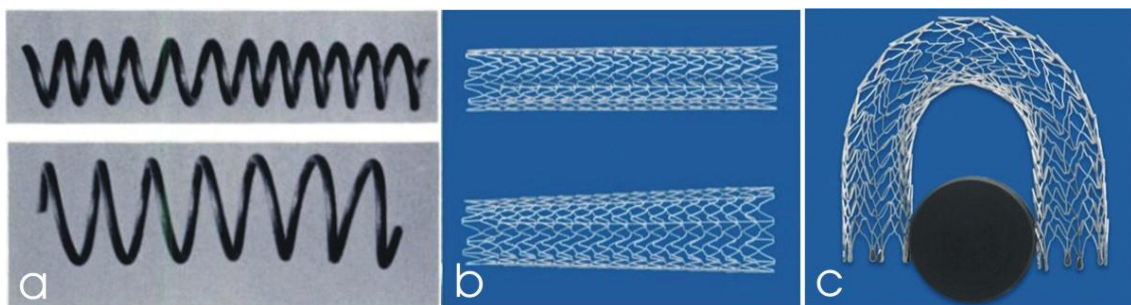


**Figura 4** – Aplicações de TiNi em aeronáutica [6]; a) capota de entrada de ar do F-15; b) vigas de geometria variável da Boeing.

Na indústria automóvel, as ligas de TiNi tem sido aplicadas em válvulas utilizadas pela Mercedes Benz, estas regulam o fluxo do fluido de transmissão de modo proporcional à variação da temperatura [15].

Na indústria eletrónica, as ligas de TiNi foram estudadas extensivamente para possível utilização em microdispositivos, tais como microválvulas. Estes dispositivos têm um grande potencial de utilização em sistemas microeletromecânicos (MEMS)[16].

O uso mais comum de ligas TiNi é na área biomédica, para o fabrico de próteses, stents (como ilustra a figura 5), fios ortodônticos e instrumentos cirúrgicos, como cateteres, agulhas, capilares, tubos guia, entre outros, para os quais uma combinação de resistência, flexibilidade e biocompatibilidade são desejáveis [1, 6, 17-19].



**Figura 5** - Stents de TiNi. a) Primeiro stent de TiNi. b) Stent recente da marca Abbott Acculink com padrões complexos e design cônico otimizado. c) Demonstração da resistência à torção da liga de TiNi [17].

## 2.2 Liga Ti6Al4V

Neste subcapítulo será abordado primeiramente o efeito dos elementos de liga na transformação de fase do titânio comercialmente puro e posteriormente a liga Ti6Al4V. O titânio é um elemento metálico alotrópico, isto é, existe em mais do que uma forma cristalográfica. À temperatura ambiente tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta ( $\alpha$ ), a qual se transforma na estrutura cúbica de corpo centrado ( $\beta$ ) à temperatura de 883 °C. Esta temperatura de transformação, denominada temperatura beta-transus, é definida como a mais baixa temperatura de equilíbrio em que o material é constituído apenas pela fase  $\beta$  e pode ser alterada através da adição de elementos de liga, tratamentos térmicos ou processamentos termomecânicos. Abaixo da temperatura de beta-transus a liga será uma mistura de  $\alpha + \beta$  se o material contiver algum estabilizador da fase  $\beta$ , ou será apenas fase  $\alpha$  se não contiver estabilizadores da fase  $\beta$ . Na tabela 2, estão indicados os elementos metálicos mais utilizados como elementos de liga do titânio e a sua classificação como estabilizadores da fase  $\alpha$  ou  $\beta$ . Os estabilizadores da fase  $\alpha$  aumentam a temperatura de transformação da fase  $\alpha$  em fase  $\beta$ . Os estabilizadores da fase  $\beta$  diminuem a temperatura para a qual a fase  $\beta$  é estável [3, 20-22].

**Tabela 2** - Principais elementos de liga do titânio, teores e efeitos na estabilidade das fases [20].

Elemento	Intervalo de utilização (aprox.) % ponderal	Efeito na estrutura
Alumínio	2 – 8	Estabilizador da fase $\alpha$
Zinco	2 – 11	Estabilizador da fase $\alpha$
Vanádio	2 - 20	Estabilizador da fase $\beta$
Molibdénio	2 – 15	Estabilizador da fase $\beta$
Crómio	2 – 12	Estabilizador da fase $\beta$
Cobre	2 – 6	Estabilizador da fase $\beta$
Nióbio	1 – 2	Estabilizador da fase $\beta$
Zircónio	2 – 8	Estabilizador da fase $\beta$
Silício	0,05 - 1	Aumenta a resistência a fluência

A liga de titânio mais empregue é a liga Ti6Al4V, que combina elevada resistência mecânica com boa deformabilidade e baixa densidade, comparativamente com outras ligas de titânio; esta liga também apresenta baixas taxas de fluência juntamente com comportamento previsível no que diz respeito à rotura por fadiga. É considerada uma liga  $\alpha + \beta$  pois apresenta ambas as fases à temperatura ambiente, contém entre 5,5 e 6,75% em peso de alumínio (estabilizador da fase  $\alpha$ ) e

entre 3,5 e 4,5% em peso de vanádio (estabilizador da fase  $\beta$ ), como mostra a tabela 3. Algumas propriedades da liga Ti6Al4V no estado recozido são apresentadas na tabela 4.

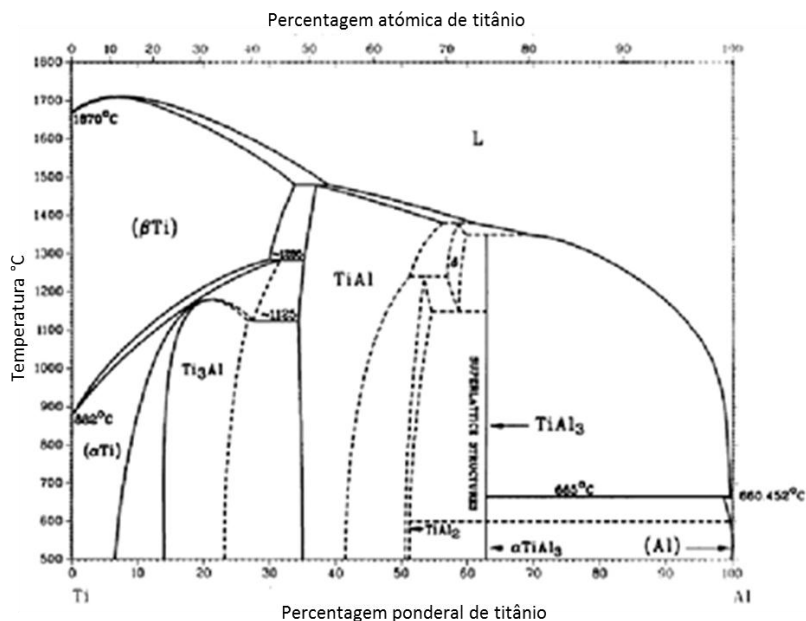
**Tabela 3** - Composição da liga Ti6Al4V [4, 23].

Ti6Al4V	Limites de impurezas, em % ponderal				Elementos de liga, em % ponderal	
	N	C	Fe	O	Al	V
	0,05	0,10	0,3	0,2	5,5 - 6,75	3,5 - 4,5

**Tabela 4** - Propriedades físicas e mecânicas da liga Ti6Al4V no estado recozido [4].

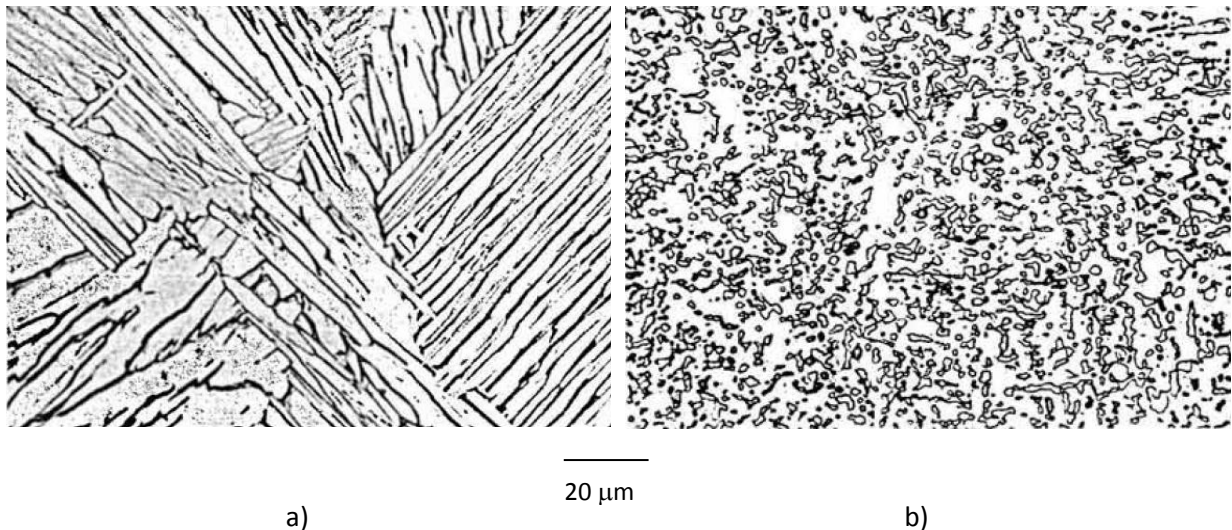
Ponto de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Rm (MPa)	Rp0,2 (MPa)	Dureza (HRC)	Módulo de elasticidade (GPa)	Condutividade elétrica (W/m.K)
1670	4.43	993	924	36	113	6,7

O alumínio é o principal estabilizador da fase alfa em ligas de titânio, aumenta a resistência à tração, a resistência à fluência e o módulo de elasticidade. O reforço máximo por solução sólida através de alumínio é limitado porque acima de 6,75% em peso de alumínio poderá ocorrer a formação de  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (evidente no diagrama de fases ilustrado na figura 6), que está associado à fragilização do titânio. Assim, o teor em alumínio, de todas as ligas de titânio é tipicamente inferior a 6,75% como é o caso da liga Ti6Al4V [4, 21].



**Figura 6** – Diagrama de equilíbrio titânio-alumínio [24].

O vanádio é miscível e estabilizador isomórfico da fase  $\beta$ ; possui a mesma estrutura cristalina desta fase. Este elemento de liga é muito utilizado nas ligas de titânio porque não forma fases intermetálicas. A fase  $\beta$  decompõe-se usualmente através de transformações martensíticas [21]. Na figura 7 encontram-se microestruturas típicas da liga Ti6Al4V.



**Figura 7-** Microestruturas em microscopia ótica da liga Ti6Al4V a) obtida com arrefecimento lento desde uma temperatura superior a  $\beta$  transus, b) após recozimento de amaciamento [19].

Na figura 7a) podem observar-se zonas de tonalidade clara formadas pela fase  $\alpha$  e zonas com tonalidade escura que correspondem à fase  $\beta$ , esta microestrutura típica é denominada por de Widmanstätten. As ligas  $\alpha+\beta$  podem ser reforçadas por tratamentos de solubilização e envelhecimento de forma a decompor a martensite formada no arrefecimento. Para colocar a liga numa condição macia, relativamente maquinável, faz-se um recozimento a cerca de 730 °C, na faixa inferior da região  $\alpha+\beta$ , durante uma a quatro horas, seguido de arrefecimento no forno até 25°C. Este tratamento, chamado recozimento de amaciamento, produz uma microestrutura de cristais  $\beta$  globulares numa matriz de fase  $\alpha$  como mostra a figura 7 b) [21].

O Ti6Al4V é uma liga estrutural que possui uma boa combinação de propriedades mecânicas a temperatura superiores a 315 °C, baixa densidade e é amplamente usado na construção de estruturas e componentes para aplicação na indústria aeronáutica como pás e discos para turbinas de gás para aviões, bem como em aplicações em medicina, nomeadamente próteses, por ser biocompatível [21, 25-27].

## 2.3 Difusão atômica em sólidos

O conceito de difusão no estado sólido é essencial para entender os fundamentos do processamento de ligações por difusão no estado sólido. Assim, optou-se por fazer uma breve abordagem a este conceito, antes de focar a técnica de ligação por difusão no estado sólido.

A difusão pode ser definida como o mecanismo pelo qual é transportada matéria através da matéria. Nos sólidos, os movimentos atômicos são dificultados devido à ligação dos átomos em posições de equilíbrio. Contudo, o aumento dos defeitos pontuais (lacunas) com as vibrações térmicas possibilita o movimento atômico. Nos metais e ligas metálicas a difusão é relevante pois a maior parte das reações no estado sólido envolvem movimentos atômicos, exemplos disso são a precipitação de uma segunda fase a partir de uma solução sólida, a nucleação e crescimento de novos grãos, a recristalização de um metal deformado a frio ou, mais relevante já que é o tema desta dissertação, a ligação por difusão no estado sólido que consiste num processo de união de duas interfaces distintas. Como foi dito anteriormente, a temperatura influencia a difusão, pois com o aumento da temperatura do sistema aumenta a velocidade de difusão; e a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura é traduzida por uma equação de Arrhenius.

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

onde D é o coeficiente de difusão,  $D_0$  é coeficiente de difusão máximo, Q é a energia de ativação para a difusão, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta [3, 28].

Na tabela 5 encontram-se parâmetros dos materiais,  $D_0$  e Q, para o cálculo do coeficiente de difusão em sistemas de interesse para o presente trabalho.

**Tabela 5** – Coeficiente de difusão máximo ( $D_0$ ) e energia de ativação para a difusão (Q) para sistemas titânio/níquel [29].

	$D_{Ni}^{Ni}$	$D_{Ni}^{Ti}$	$D_{Ti6Al4V}^{Ti}$	$D_{Ti6Al4V}^{Ni}$	$D_{TiNi}^{Ti}$	$D_{TiNi}^{Ni}$	$D_{Ti2Ni}^{Ti}$	$D_{Ti2Ni}^{Ni}$
$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-8}$	$8,6 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^{-8}$	$6,6 \times 10^{-9}$
Q(kJ/mol)	281	132	125	257	251	275	272	257

Os valores calculados dos coeficientes de difusão (tabela 6) evidenciam a elevada difusividade do titânio na liga Ti6Al4V relativamente ao níquel, e a maior mobilidade do titânio na liga TiNi relativamente ao níquel.

**Tabela 6** – Coeficientes de difusão ( $m^2/s$ ) calculados às temperaturas utilizadas neste trabalho.

	$D_{Ti6Al4V}^{Ti}$	$D_{Ti6Al4V}^{Ni}$	$D_{TiNi}^{Ti}$	$D_{TiNi}^{Ni}$	$D_{Ti2Ni}^{Ti}$	$D_{Ti2Ni}^{Ni}$
<b>(800 °C)</b>	$1,64 \times 10^{-14}$	$2,65 \times 10^{-17}$	$9,67 \times 10^{-21}$	$6,15 \times 10^{-23}$	$1,32 \times 10^{-21}$	$2,04 \times 10^{-21}$
<b>(750 °C)</b>	$8,29 \times 10^{-15}$	$6,49 \times 10^{-18}$	$2,44 \times 10^{-21}$	$1,36 \times 10^{-23}$	$2,98 \times 10^{-22}$	$4,98 \times 10^{-22}$
<b>(700 °C)</b>	$3,90 \times 10^{-15}$	$1,37 \times 10^{-18}$	$5,37 \times 10^{-22}$	$2,59 \times 10^{-24}$	$5,75 \times 10^{-23}$	$1,05 \times 10^{-22}$

Também as energias livres de formação são de extrema importância no que diz respeito à ligação de difusão no estado sólido e com a análise do diagrama de equilíbrio Ni-Ti (figura 2), as fases possíveis da reação entre níquel e titânio consistem principalmente em  $TiNi_3$ ,  $TiNi$  e  $Ti_2Ni$ , e a suas energias livres de formação encontram-se a seguir indicadas:

$$G (Ti_2Ni) = -49120 + 17,208 T \text{ (J/mol)} \quad (2)$$

$$G (TiNi) = -55585 + 15,962 T \text{ (J/mol)} \quad (3)$$

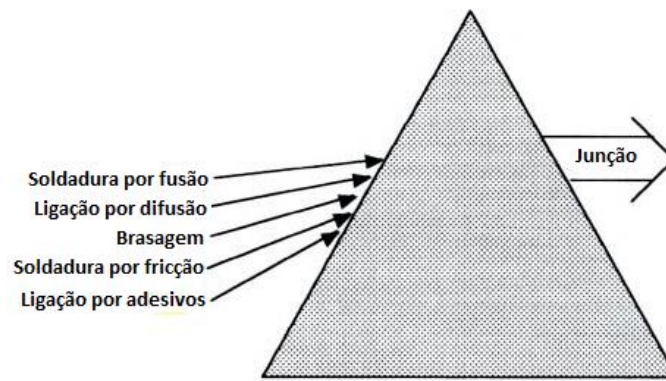
$$G (TiNi_3) = -54600 + 18,133 T \text{ (J/mol)} \quad (4)$$

De acordo com as equações, e com as temperaturas utilizadas neste trabalho é possível determinar as energias livres de formação das fases formadas durante a ligação por difusão no estado sólido. Para as temperaturas de processamento de 700, 750 e 800 °C, as energias livres de formação são, respetivamente, -32,4, -31,5 e -30,7 kJ/mol para o  $Ti_2Ni$ , -40,1, -39,3 e -38,5 kJ/mol para o  $TiNi_3$ , e -36,9, -36,0 e -35,2 kJ/mol para o  $TiNi$ . Com estes valores verifica-se que a probabilidade de formação de  $TiNi_3$  é maior nesta gama de temperaturas, seguindo-se o  $TiNi$  e, por último, o  $Ti_2Ni$ .

Em ligações dissimilares existe uma probabilidade de formação de novas fases na interface de ligação que são influenciadas por diversos fatores como a cinética de formação, a difusão dos elementos envolvidos, as energias livres de formação, a temperatura de reação, a região de contato, entre outros fatores [29].

## 2.4 Ligação por difusão no estado sólido

A utilização de materiais estruturais requer o estudo e desenvolvimento de processos de ligação que formem junções fiáveis. As propriedades das junções não podem ser um fator limitativo no que toca ao desempenho em serviço dos componentes ligados. A maioria dos materiais utilizados em aplicações de engenharia envolve sistemas com multi-componentes ligados pelas várias técnicas disponíveis, como ilustra a figura 8.



**Figura 8** - Espectro sobre processos de ligação permanentes mais utilizados [30].

A investigação levada a cabo no âmbito do processamento de ligações entre ligas TiNi, bem como entre estas e outros materiais estruturais, demonstra a dificuldade de se obterem ligações de boa qualidade nestes materiais. A ligação por difusão no estado sólido é um processo que pode colmatar essa dificuldade. É um processo conduzido no estado sólido onde duas interfaces planas são sujeitas a pressões, necessárias para promover um bom contacto, e temperaturas elevadas, durante um intervalo de tempo, para promover a difusão através da interface. Neste processo não há necessidade de uma interface líquida, como ocorre no processo de brasagem, ou na criação de um produto fundido e posterior solidificação, como é caso do processo de soldadura. Esta técnica proporciona a união de materiais similares e dissimilares sem distorção macroscópica abrupta e com tolerância dimensional apertada pois promove a formação de uma região interfacial fina [28, 31-34].

Resumindo, este processo de ligação é conduzido nas seguintes condições:

- A temperatura de ligação é inferior à temperatura de fusão dos materiais de base, situando-se tipicamente entre 50 a 80% da temperatura absoluta de fusão dos materiais a ligar;
- O tempo de estágio à temperatura de ligação varia entre alguns minutos e várias horas de forma a permitir a ocorrência de difusão na região da interface;
- O estabelecimento da ligação requer a aplicação de pressão para promover o contacto e deformação das saliências das superfícies a unir que, no entanto, deverá ser substancialmente inferior às que provocariam deformações plásticas macroscópicas nos materiais de base;
- Poderá ser introduzida uma camada intermédia entre os materiais de base de forma a facilitar o estabelecimento da ligação ou a impedir a formação de fases frágeis na interface. Por norma, a camada intermédia consiste num metal, utilizado na forma de folha ou de revestimento, como, por exemplo, os filmes finos multicamada [32, 33].

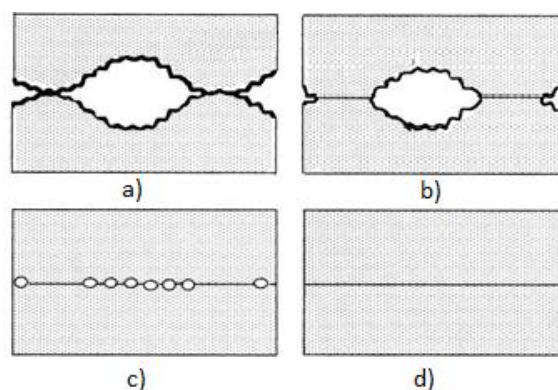
Esta técnica produz juntas com boa qualidade, produzindo peças com propriedades regulares, com composição e estrutura semelhante ao longo de toda a espessura, para além de

permitir o fabrico de componentes de dimensão e formato próximas das do produto final. Outra vantagem é a possibilidade de evitar problemas metalúrgicos associados a soldadura por fusão, como problemas de segregação, fissuração associada à solidificação e distorções provocadas por tensões residuais [28, 32, 34].

No entanto, para que a ligação seja bem-sucedida as tensões térmicas entre os substratos devem ser mínimas o que implica a correspondência das características de expansão térmica dos substratos em toda a gama de temperatura; desde a temperatura ambiente até à temperatura necessária para a ligação por difusão [30].

Antes do processamento, as superfícies de contato das amostras deverão ser limpas e desengorduradas de forma a não introduzir contaminantes. Durante o processo de ligação a contaminação pode ser evitada através de uma atmosfera controlada, usualmente com o uso de uma atmosfera redutora ou de vácuo.

A ligação é promovida pela deformação plástica mínima dos materiais de base na interface que é essencial na fase inicial do processo para conseguir um contato íntimo entre os materiais, em conjunto com mecanismos de difusão. O mecanismo de ligação por difusão no estado sólido pode ser dividido em três fases fundamentais, conforme ilustrado na figura 9.



**Figura 9** – Ilustração esquemática da ligação por difusão induzida pelo crescimento da área de contato entre duas superfícies com rugosidade microscópica (a) contato inicial, (b) deformação das microsaliências, (c) transporte de massa e eliminação das porosidades controlado por difusão; e (d) crescimento progressivo do contato assistido pela deformação plástica e difusão [35].

A primeira fase consiste no contato inicial das duas superfícies a unir. Estas superfícies apresentam microsaliências, em que a área de contato inicial representa uma pequena fração da área da ligação, como mostra a figura 9a); com a aplicação de pressão, as microsaliências deformam-se aumentando a área efetiva de contato. Com o aumento da temperatura a tensão de cedência do material vai diminuindo e os mecanismos de fluência entram em ação, possibilitando o aumento da deformação plástica das microsaliências e, conseqüentemente, o aumento da superfície de contato. No fim deste estágio, pretende-se que a deformação das microsaliências

resulte numa superfície de contato plana, na qual se encontram dispersos uma quantidade mínima de poros. A rugosidade das superfícies de ligação assume um papel importante, uma vez que o estabelecimento da ligação implica a eliminação dos poros que resultam do facto de as duas superfícies de ligação nunca serem exatamente planas e paralelas [33].

Na segunda fase assiste-se à eliminação da maioria dos poros. O colapso dos poros acontece por difusão em volume, através das fronteiras de grão e por deformação plástica. A difusão prossegue com a assistência de deformação plástica até os poros atingirem aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ ; a eliminação de poros de menores dimensões é assistida apenas por difusão. As variáveis de maior relevância na eliminação dos poros são o tempo de estágio e a temperatura do processamento [33].

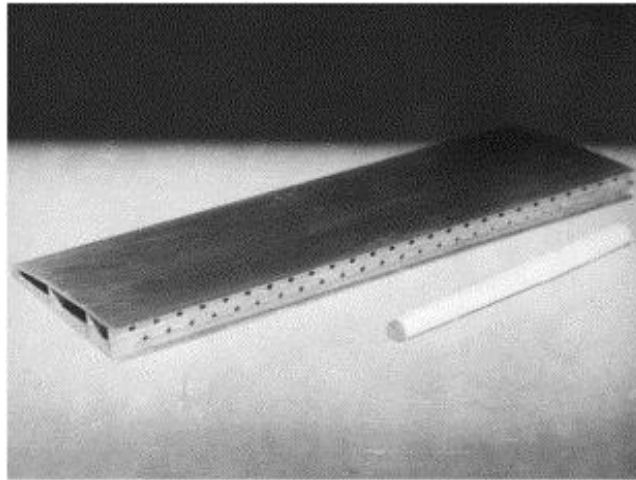
Na terceira fase, ainda com presença dos poros de menor dimensão mas com uma baixa influência no ancoramento das fronteiras de grão, assiste-se à migração da fronteira interfacial. Esta fronteira assemelha-se, após a segunda fase, a uma linha reta mas, na terceira fase tende a ficar distorcida e difusa, com penetrações locais de alguns micrómetros em ambos os materiais, e indistinguível das restantes fronteiras de grão da microestrutura. Com a migração da fronteira interfacial, os poros remanescentes ficam retidos no interior dos grãos sendo eliminados continuamente por difusão [32, 33, 35].

Os materiais metálicos que têm uma elevada solubilidade de contaminantes intersticiais, tais como oxigénio, podem facilmente acomodar e remover estes contaminantes das superfícies em contato por difusão de volume. Assim, a superfície é descontaminada durante a ligação por difusão. O titânio e as suas ligas enquadram-se nesta classe e estão entre os materiais mais fáceis de ligar por difusão no estado sólido [21]. O processo de ligação por difusão no estado sólido tem sido utilizado com mais intensidade nestes materiais, pois são facilmente adaptáveis à produção de componentes devido:

- O titânio e as suas ligas terem uma elevada solubilidade para o oxigénio intersticial e poderem assimilar filmes de contaminantes no material durante o processo.
- As soldaduras convencionais de titânio, por fusão, não são tão fortes como o metal base, enquanto as ligações por difusão possuem propriedades equivalentes às do metal de base.
- A maioria das estruturas e componentes em titânio são artigos de alta tecnologia e, por isso, os custos adicionais da ligação por difusão no estado sólido são facilmente justificados pelo desempenho melhorado [21].

O desenvolvimento do processo de ligação por difusão no estado sólido combinado com a conformação superplástica (SPF/DB) permite a produção de pás ocas para turbinas como mostra a figura 10. Os produtos são produzidos em conformidade e garantem as especificações dimensionais e de tolerância. As estruturas ocas permitem uma redução de peso até 35%. No entanto, são

necessários testes adicionais, tais como ensaios experimentais de operação, para confirmar a aplicabilidade do método [36].



**Figura 10** - Pá oca de turbina fabricada através do processo de conformação superplástica e ligação por difusão (SPF/DB) (dimensão de 300 × 75 × 22 mm) [36].

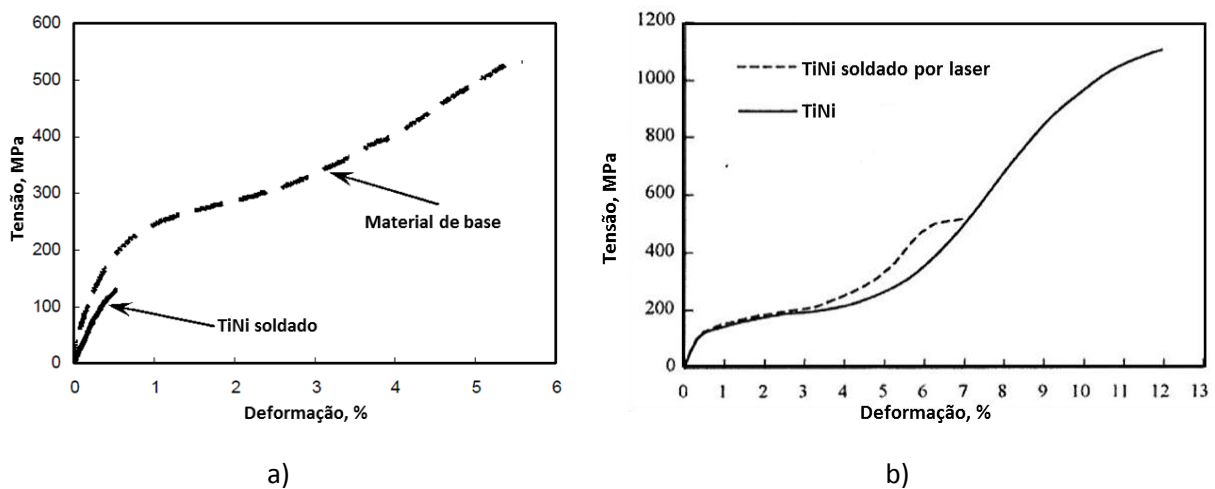
A investigação das relações entre a redistribuição dos elementos nas diferentes fases, na microestrutura resultante através deste processo de ligação, e a determinação das propriedades mecânicas, representam um método adequado para avaliar a estabilidade mecânica/microestrutural das ligações [37]. O comportamento mecânico das ligações por difusão no estado sólido é altamente dependente das características da interface, ou seja, sobre as características químicas e mecânicas dos produtos de reação e a sua distribuição através da interface, que são por sua vez afetados pelas variáveis de processamento, tais como a temperatura, estágio de processamento, assim como as taxas de aquecimento e arrefecimento. Portanto, é crucial avaliar a influência dessas variáveis, a fim otimizar as ligações por difusão no estado sólido [38].

Como principais vantagens desta técnica realça-se a possibilidade de ligar materiais dissimilares, com propriedades físicas diversas, de difícil união por outras tecnologias. De referir também a manutenção das propriedades dos materiais de base, a produção de juntas de elevada qualidade em componentes com tolerâncias dimensionais apertadas e ser um processo de baixo impacto ambiental na medida em que não liberta gases tóxicos, radiações ou poeiras finas. Como principais desvantagens desta técnica realçam-se o elevado investimento inicial, no equipamento, assim como a necessidade de tratamento superficial das peças a ligar e possibilidade de alterações microestruturais localizadas devido às altas pressões e temperaturas [28].

## 2.5 Ligações em ligas de TiNi e Ti6Al4V

Os princípios metalúrgicos e mecânicos das ligas de TiNi e Ti6Al4V estão bem desenvolvidos e entendidos atualmente, porém, a sua aplicabilidade conjunta tem sido limitada devido à falta de técnicas de fabricação viáveis. Uma das grandes dificuldades verifica-se nos processos de ligação entre componentes de TiNi e entre estes e outros materiais. O desenvolvimento de processos de ligação que proporcionem ligações de qualidade, com prevenção e/ou impedimento de formação de fases frágeis, a custos comportáveis, será, provavelmente, a chave para o aumento da utilização de ligas de TiNi em aplicações de engenharia [2, 5, 39].

No caso de soldadura de TiNi, as propriedades a serem controladas são a composição química e a microestrutura que controlam as temperaturas de transformação, o efeito de memória de forma e/ou a pseudoelasticidade. Contudo, na soldadura por fusão de TiNi pode ocorrer fragilização devido a reações com oxigênio, azoto e hidrogênio a temperaturas elevadas. Além disso, a precipitação de compostos intermetálicos frágeis tais como  $Ti_2Ni$  e  $TiNi_3$  durante a solidificação têm efeitos adversos sobre a resistência do material (figura 11) e sobre o efeito de memória de forma [2].



De seguida vão ser expostos vários estudos desenvolvidos em ligações similares e dissimilares de TiNi. Nishikawa et al. [42] utilizaram a soldadura por pontos para unir TiNi. A ligação obtida pode atingir 80% da tensão de rotura do material de base sem perder o comportamento - SME. Beyer et al. [43] estudaram as microestruturas resultantes da soldadura por pontos com uma liga com 50,3 %at de níquel e verificaram que ocorre a precipitação de  $Ti_2Ni$  que afeta a performance de SME e enfraquece a resistência do metal soldado. Schlossmacher et al. [44] ligaram TiNi por laser (Nd: YAG) e revelaram, através de calorimetria diferencial de varrimento (CDV) e curvas de tração,

que as amostras soldadas possuem praticamente as mesmas propriedades do material de base; porém observaram a precipitação de  $Ti_2Ni$  nas fronteiras de grão.

Na soldadura de TiNi com outras ligas, também ocorre a formação de compostos intermetálicos frágeis reduzindo as propriedades iniciais. Além disso, as diferentes propriedades físicas e mecânicas podem resultar em excesso de tensões térmicas e deformações que conduzam a fissuração. Em ligações dissimilares também têm sido utilizados os lasers ( $CO_2$ ; Nd:YAG) para que a zona afetada seja mais estreita, comparativamente com a soldadura por arco. É referida na bibliografia a soldadura por laser  $CO_2$  de TiNi a aço inoxidável [45, 46] e de TiNi a ligas de níquel como Inconel 625 e Monel 400 [47].

No caso da liga Ti6Al4V, são várias as técnicas usadas para a sua ligação. A ligação por difusão no estado sólido tem sido amplamente utilizada na indústria aeroespacial. A liga Ti6Al4V pode ser soldada por fusão no estado recozido e no estado envelhecido embora possa acontecer fragilização devido a presença da fase  $\beta$ , necessitando de um tratamento térmico para alívio de tensões [21]. A ligação por difusão no estado sólido da liga Ti6Al4V ao níquel foi estudada por He e Liu [29] tendo sido analisada, nomeadamente, a formação de intermetálicos na interface para estabelecer um modelo de crescimento de compostos intermetálicos nas interfaces que permitisse controlar o processo de ligação por difusão no estado sólido. Estes autores observaram a seguinte sequência de formação de compostos intermetálicos na interface entre o níquel e a liga Ti6Al4V: Ni/TiNi<sub>3</sub>/TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni/Ti6Al4V. Contudo, também demonstraram que, para ligações com materiais dissimilares, podem nuclear duas ou mais fases intermetálicas que crescem ao mesmo tempo e, assim, formam uma camada de fases intermetálicas misturadas na interface [29].

### 3. Materiais e Procedimento experimental

Como foi dito anteriormente, o objetivo desta dissertação é estudar a ligação de TiNi a Ti6Al4V por difusão no estado sólido com multicamadas reativas de Ti/Ni. Neste capítulo serão mencionados materiais, técnicas, equipamentos e condições experimentais para o processamento e caracterização química, microestrutural e mecânica das ligações.

Na figura 12 está representado o fluxograma do procedimento experimental adotado.

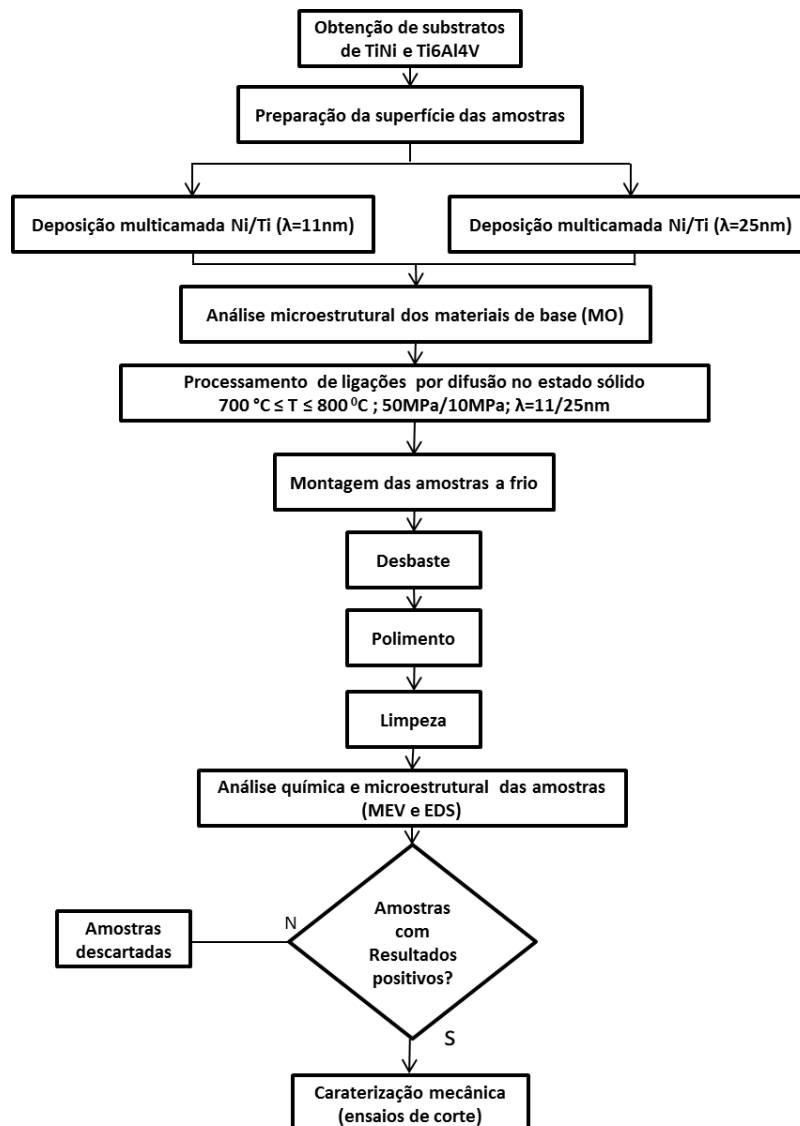


Figura 12 - Fluxograma do procedimento experimental.

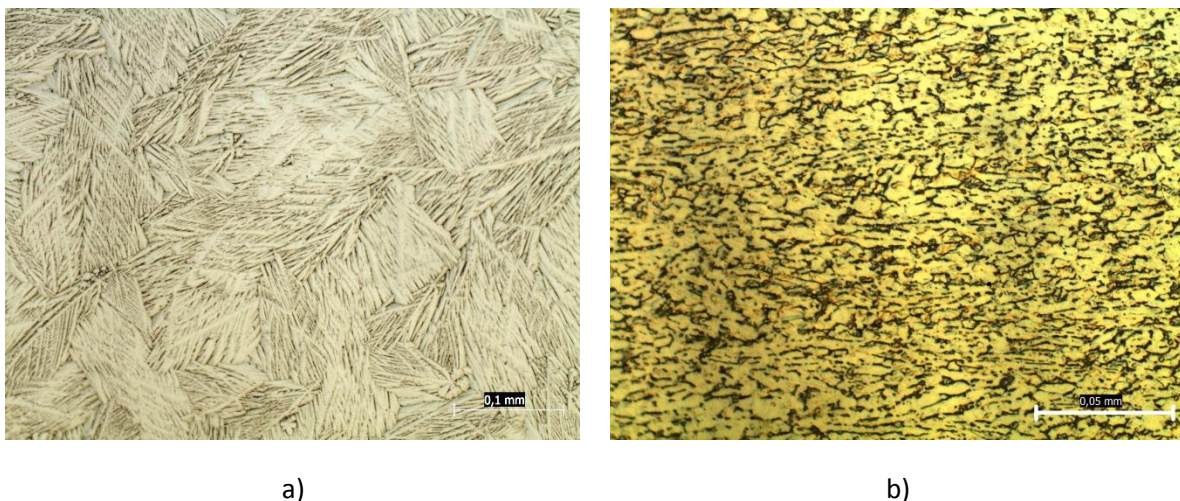
### 3.1 Materiais

Neste trabalho prático usaram-se duas ligas distintas, TiNi e Ti6Al4V que foram montadas a frio e submetidas a uma metodologia de preparação metalográfica apresentada na tabela 7. Para análise microestrutural em microscopia ótica (MO), a liga Ti6Al4V foi atacada com o reagente de *Kroll modificado* (6% HF; 4% HNO<sub>3</sub>; 23% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 67% H<sub>2</sub>O) e a liga TiNi foi atacada com o reagente com a seguinte composição (9% HF; 45,5% HNO<sub>3</sub>, 45,5% CH<sub>3</sub>COOH)[22, 48].

Após a preparação metalográfica, as amostras dos substratos foram analisadas microestruturalmente por microscopia ótica. As microestruturas dos substratos, antes do processamento das ligações, estão apresentadas na figura 13.

**Tabela 7** - Método seguido para a preparação das amostras para análise química e microestrutural.

Passo	Abrasivo	Granulometria	Tempo (min)
1	Carboneto de silício	240; 500; 1000 mesh	Todos os riscos orientados numa direção e numa única face
2	Diamante	6 e 1 μm	10
3	Sílica	0,25 μm	10



**Figura 13** – Imagens em MO das microestruturas dos materiais de base utilizados: a) liga TiNi; b) liga Ti6Al4V.

Através da análise das microestruturas, verifica-se que o substrato de TiNi apresenta uma microestrutura martensítica. A liga Ti6Al4V apresenta uma microestrutura intermédia entre as apresentadas na figura 7, isto é, entre uma microestrutura Widmanstätten e uma microestrutura no estado recozido; as partículas mais escuras (fase β) tem uma forma lamelar e encontram-se dispersas

numa matriz com tonalidade mais clara (fase  $\alpha$ ). Na tabela 8 encontram-se os valores da composição química dos substratos utilizados neste trabalho prático.

**Tabela 8** - Composição química dos materiais de base determinados por EDS, em % atómica.

Material	Ti	Ni	Al	V
TiNi	47,88	52,12	--	--
Ti6Al4V	85,35	--	12,23	2,42

A liga TiNi, através dos valores de composição química determinados e por consulta da bibliografia, é uma liga com comportamento pseudoelástico, por possuir alto teor em níquel, e com temperatura  $M_s$  com valores baixos (como indica a figura 3). Constatou-se que existe uma discrepância entre o valor teórico do Ti6Al4V e o valor obtido por EDS da liga utilizada neste trabalho; o valor do alumínio em peso não devia exceder 6,75% (Tabela 3) mas obteve-se um valor de 7,5% em peso, já o teor de vanádio está abaixo do mínimo, menos de 3,5%.

As amostras utilizadas para o processamento de ligações de TiNi são retangulares, e as amostras de Ti6Al4V são circulares, com as dimensões apresentadas na tabela 9, de forma a ser possível realizar os ensaios de corte que serão discutidos mais adiante.

**Tabela 9** - Dimensões das amostras utilizadas para o processamento das ligações por difusão no estado sólido.

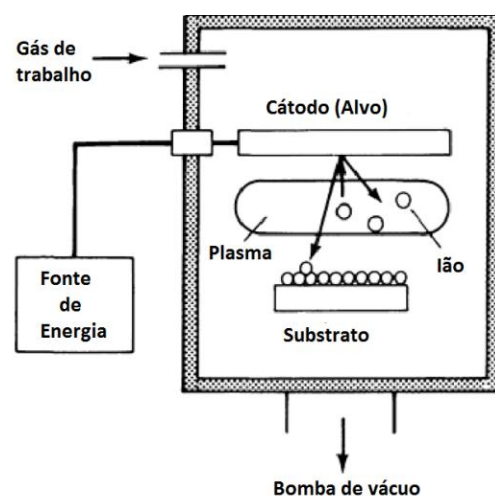
Material	Dimensões (mm)
TiNi	10 x 9 x 3
Ti6Al4V	Raio = 4,8; Espessura = 3

Os equipamentos e condições experimentais utilizadas neste trabalho serão descritos de seguida.

### 3.2 Produção de filmes finos multicamada

Os filmes finos multicamada utilizados no âmbito deste trabalho foram produzidos pela equipa de investigação da FCTUC/CEMUC que integra o projeto PTDC/EME – TME/100990. Foram depositados pela técnica denominada por pulverização catódica magnetron. Esta técnica consiste na deposição de átomos individuais sobre um substrato formando filmes com espessuras que podem

variar entre alguns nanómetros e vários micrómetros. Normalmente, as propriedades de um material na forma de filme fino diferem das propriedades do mesmo material na sua forma maciça, devido a efeitos associados à espessura e ao substrato e à técnica de deposição [49, 50]. A pulverização catódica é uma das técnicas de PVD (deposição física em fase vapor), que envolve a condensação de compostos na fase gasosa para formar materiais no estado sólido, normalmente na forma de um filme fino depositado sobre um substrato. Neste processo, o material a depositar encontra-se num alvo sólido e é removido progressivamente por bombardeamento de partículas de alta energia de um gás pesado e inerte, normalmente argón, confinado numa câmara em baixa pressão ( $10^{-6}$  a  $10^{-10}$  Torr). A remoção dos átomos superficiais tem lugar desde que a energia efetivamente transferida pelas partículas incidentes seja superior à energia de ligação normal do material [51]. No processo de deposição por pulverização catódica, o alvo (fonte do material de revestimento) e o substrato onde o material se deposita, são colocados na câmara de vácuo dispostos em oposição. Os eletrões gerados são acelerados, pelo campo elétrico existente entre as placas, através de um meio gasoso. Devido à colisão entre os eletrões e os átomos do gás, os eletrões de valência são removidos da última camada destes átomos, ionizando o gás. Estes novos eletrões irão colidir com outros átomos e assim por diante num efeito cascata. Este gás ionizado de carga positiva, ou plasma, é então atraído pelo cátodo, pólo negativo do sistema. No caminho, os iões colidem contra o material a ser depositado (alvo) [51]. A colisão dos iões de argón com o alvo provoca remoção e ejeção do material na forma de átomos e/ou grupos de átomos (moléculas), que percorrem o espaço até a condensação pelo contato com o substrato. O passo final consiste no reajuste dos átomos dentro da rede cristalina, através de processos de difusão induzida pela energia dos elementos que bombardeiam o revestimento, dando origem a um filme fino [51]. Um diagrama do processo de revestimento por pulverização catódica é mostrado na figura 14.



**Figura 14** - Esquema básico dos componentes de um sistema de pulverização catódica [22].

A utilização de iões e não de átomos para bombardear a superfície do alvo, deve-se ao facto de serem mais facilmente acelerados até atingirem a energia necessária, a sua quantidade, a sua energia e natureza (tipo do gás) determinam a quantidade de material removido do alvo em função do tempo. Quanto maior a quantidade de material removida, maior será a quantidade depositada sobre o substrato (taxa de deposição).

A pulverização catódica magnetrão é a variante mais comum e difere de outras técnicas devido à maior parte do plasma estar confinado nas proximidades da região-alvo através de campos magnéticos com a finalidade de aumentar a ionização de forma considerável. Este confinamento do plasma é obtido através de fortes campos magnéticos acima da superfície do alvo que remodelam as trajetórias dos eletrões secundários; estes eletrões são particularmente importantes já que possuem energia suficiente para ionizarem as moléculas neutras do gás por colisão com elas, estabelecendo-se um regime permanente de ionização, ver figura 15 [28, 52].

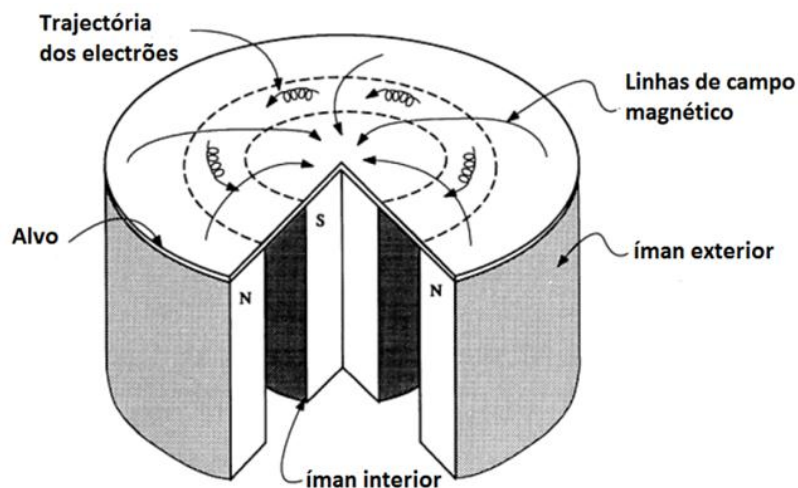


Figura 15 - Ilustração do magnetrão e a influência na trajetória dos eletrões [52].

Os eletrões primários e secundários ejetados da superfície do alvo, sob o efeito de um ou mais magnetes, são obrigados a permanecerem na vizinhança do alvo, evitando deste modo que os mesmos atinjam o substrato o que teria efeitos nocivos no crescimento do filme. Sob a ação de um campo magnético  $B$ , a força  $F$  que age sobre os eletrões é dada pela soma das forças elétrica e magnética e o efeito da componente magnética confere aos eletrões uma trajetória helicoidal. Esta trajetória aumenta o caminho livre médio do eletrão e, conseqüentemente o aumento da probabilidade de colisão com as moléculas do gás residual [28, 53]. Num arranjo tão magnético, os eletrões secundários são bloqueados e a sua energia é gasta na proximidade da região do alvo,

aumentando a ionização e, conseqüentemente, melhorando a pulverização catódica e as taxas de deposição [49, 54].

### 3.2.1 Condições de deposição das multicamadas

Neste trabalho foram depositados filmes finos nanométricos multicamada para desempenhar as funções de filme intermédio dos materiais a unir. Estes filmes são constituídos por camadas alternadas de titânio e níquel (Ti/Ni), sendo a última camada do filme em níquel de modo a evitar a oxidação do titânio. Os filmes finos multicamada possuem uma espessura de dupla camada (período  $\lambda$ ) Ni/Ti de 11 e 25 nm e espessura total do filme entre 2,5 a 2,6  $\mu\text{m}$ . A tabela 10 indica as condições de deposição dos filmes multicamada para as amostras utilizadas no processamento das ligações.

**Tabela 10** - Condições de deposição dos filmes multicamada.

	<b>Velocidade (rpm)</b>	<b>Período (nm)</b>	<b>Tempo de deposição (min)</b>	<b>Espessura teórica (nm)</b>	<b>Espessura medida (nm)</b>	<b>Camadas (início - fim)</b>
<b>TiNi</b>	4	25	25	2500	2600	Ti ----Ni
<b>TiNi</b>	9	11	25	2475	2500	Ti ----Ni
<b>Ti6Al4V</b>	4	25	25	2500	2600	Ti ----Ni
<b>Ti6Al4V</b>	9	11	25	2475	2500	Ti ----Ni

### 3.3 Processamento de ligações por difusão no estado sólido

As amostras com filmes finos multicamada depositados sofreram um desengorduramento por ultrassons em álcool e secagem por ar comprimido, imediatamente antes do processamento das ligações. O processamento de ligações por difusão no estado sólido efetuou-se nos equipamentos apresentados na figura 16.

O equipamento apresentado é constituído por uma máquina de ensaios mecânicos da marca Lloyd Instruments, modelo LR 30K, com dois punções de molibdénio atuados pelos travessões da máquina, para aplicação da pressão durante a ligação. As amostras são colocadas entre estes punções com as superfícies a ligar em contato. Este conjunto encontra-se no interior de um tubo de quartzo ligado a um sistema de vácuo que permite obter um vácuo melhor que  $10^{-4}$  mbar (ver figura 17b). Um forno vertical de infravermelhos é acoplado a este conjunto, o calor é produzido por radiação, mediante a utilização de fontes (lâmpadas) que operam a frequências situadas abaixo da frequência da radiação vermelha do espectro de luz visível [33].

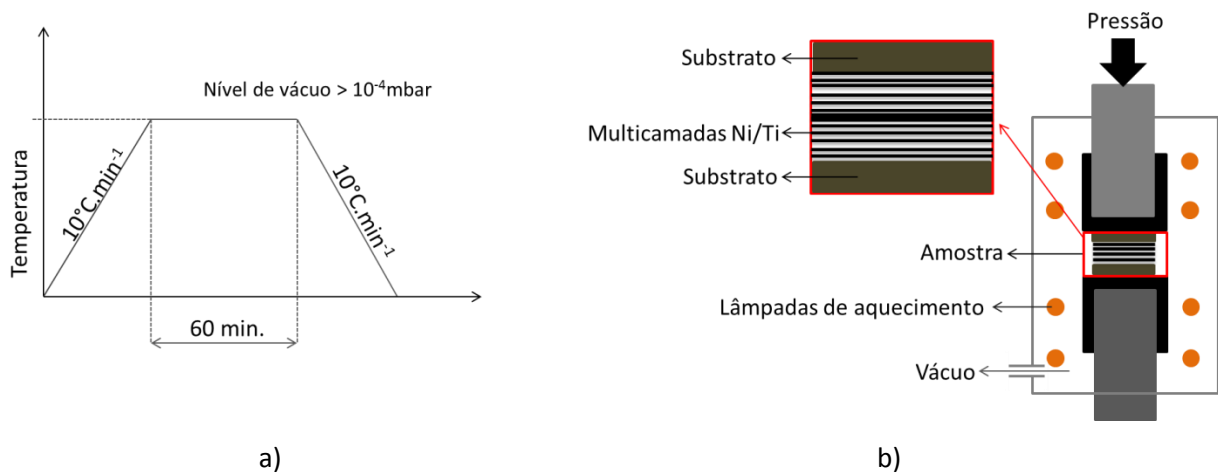


**Figura 16** - Equipamentos utilizados no processamento das ligações.

As amostras foram sujeitas a um ciclo térmico, esquematizado na figura 17a), com uma taxa de aquecimento e arrefecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , estágios de 10 ou 60 minutos às diferentes temperaturas e pressões. As condições de processamento das ligações testadas encontram-se na tabela 11.

**Tabela 11** - Condições de processamento das ligações.

Material	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (min)	Pressão (MPa)	Período (nm)
TiNi+TiNi	700 e 800	60	10 e 50	11 e 25
TiNi+ Ti6Al4V	750 e 800	10 e 60	10 e 50	11 e 25



**Figura 17** - a) Esquema do ciclo térmico de processamento das ligações b) Esquema representativo da montagem das amostras.

### **3.4 Caracterização microestrutural**

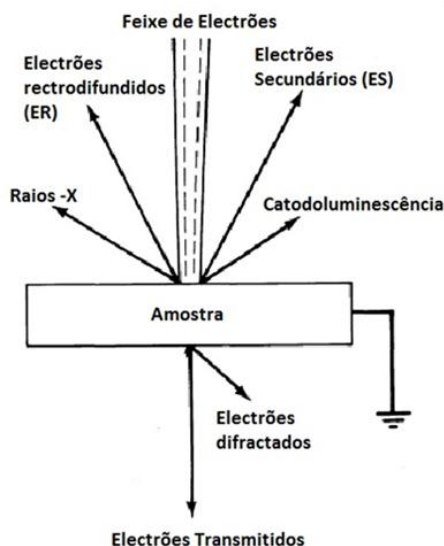
A caracterização das ligações é de extrema importância para compreender a relação entre a estrutura química e as suas propriedades. Quanto mais profunda for a análise efetuada, mais apurado se torna o conhecimento dos mecanismos que contribuem para o sucesso e insucesso de novos desenvolvimentos e aplicações [55].

A técnica de caracterização utilizada nas ligações para a determinação da composição química e para a caracterização microestrutural foi a microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de dispersão de energia dos raios-X. Após ligação as amostras foram montadas a frio em resina epóxi perpendicularmente à interface e submetidas a uma preparação metalográfica (ver tabela 7).

As técnicas utilizadas serão descritas seguidamente, assim como os equipamentos utilizados.

#### **3.4.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV)**

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) é uma técnica de fácil operação, que não necessita de uma preparação de amostras muito elaborada, e permite a observação e caracterização de características da amostra, como a morfologia (distribuição, forma e tamanho) dos produtos de reação formados nas interfaces. Este tipo de microscópio possui dois modos de imagem: eletrões secundários (SE - Secondary Electrons) e retrodifundidos (BSE - Backscattered Secondary Electrons). O MEV usa um feixe de eletrões em vez de luz para formar uma imagem. Produz-se um feixe de eletrões no cátodo, no topo do microscópio, com origem num elétrodo de tungsténio, que é acelerado em direção ao ânodo (sujeito a uma diferença de potencial compreendida entre os 5 e os 50kV). O feixe de eletrões segue um caminho vertical pela coluna do microscópio. Nesse caminho passa por lentes eletromagnéticas que focalizam e dirigem o feixe de eletrões para a amostra. Quando este incide na amostra interage com a amostra dando origem a uma variedade de sinais (figura 18). Os detetores recolhem os sinais e convertem num sinal que é enviado para o ecrã de forma a produzir uma imagem. Neste trabalho foram utilizados os eletrões retrodifundidos (primários que foram difratados pelos átomos da amostra), secundários (têm origem nos processos de interação não elástica dos eletrões primários e retrodifundidos com a amostra) e raios-X [28, 56].



**Figura 18** - Esquema que ilustra os sinais emitidos quando um feixe de elétrons incide na superfície de uma amostra [5].

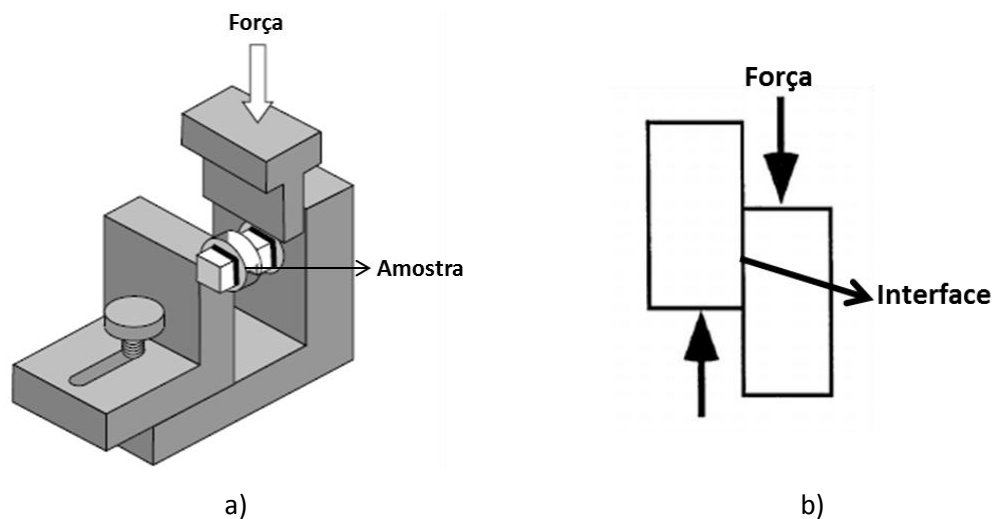
Os elétrons secundários formam imagens com contraste topográfico e os elétrons retrodifundidos com contraste de número atômico (as zonas mais claras/brilhantes são as que correspondem a zonas onde o número atômico médio dos elementos presentes é mais elevado) [56]. Os raios-X, permitem a análise elementar e a realização de imagens identificando a distribuição dos elementos presentes na amostra. Esta análise é realizada por dispersão de energia dos raios-X emitidos, EDS. A análise química qualitativa consiste na identificação dos elementos através da posição dos picos correspondentes às diferentes transições eletrônicas dos elementos de interesse. Como os elétrons de cada elemento que constitui a amostra possuem uma energia conhecida, a composição química é facilmente determinada. A análise quantitativa (semi-quantitativa neste caso) baseia-se na avaliação da intensidade dos picos dos elementos identificados [55]. A análise por EDS, não possibilita a identificação dos produtos de reação, mas revela-se uma técnica útil para, de uma forma indireta, identificar a natureza das fases formadas nas interfaces. Contudo, existe um volume de interação associado à técnica, pelo que a composição química de uma determinada zona poderá ser afetada pela composição das zonas circundantes, especialmente se tiver dimensões pequenas [28, 57]. Neste trabalho prático utilizou-se um microscópio eletrônico de varrimento ambiental (FEI Quanta 400FEG/ EDAX Genesis X4M), de alta resolução, com análise por raios-X e foi utilizado um feixe de elétrons com uma energia igual a 15 keV em todas as análises.

### 3.5 Caracterização mecânica das ligações

O ensaio de corte à temperatura ambiente foi a técnica de caracterização mecânica selecionada para determinar a resistência mecânica das ligações. As ligações selecionadas para análise por estas

técnicas foram as que apresentaram melhores resultados na caracterização por MEV. Só se selecionou uma condição de ligação devido à insuficiência de material revestido com multicamadas.

O ensaio de corte por compressão é uma técnica eficiente para avaliar a resistência a solicitações mecânicas das ligações. Neste trabalho foi utilizado um dispositivo desenvolvido especialmente para testar este tipo de ligações, o esquema é apresentado na figura 19. As amostras ligadas foram introduzidas num casquilho, a liga de Ti6Al4V (amostra circular) foi encastrada até à interface de ligação e a liga de TiNi ficou saliente, como mostra a figura 19a). O dispositivo de corte foi colocado entre os pratos de compressão de uma máquina de ensaios mecânicos, a mesma que foi utilizada para o processamento das ligações, com uma célula de carga de 30KN; na parte da amostra em liga de TiNi foi aplicada uma pressão através de um punção até à rotura da ligação [58].



**Figura 19** - Esquema do dispositivo utilizado para os ensaios de corte; a) Dispositivo com a amostra acoplada; b) Forças a que amostra está sujeita.

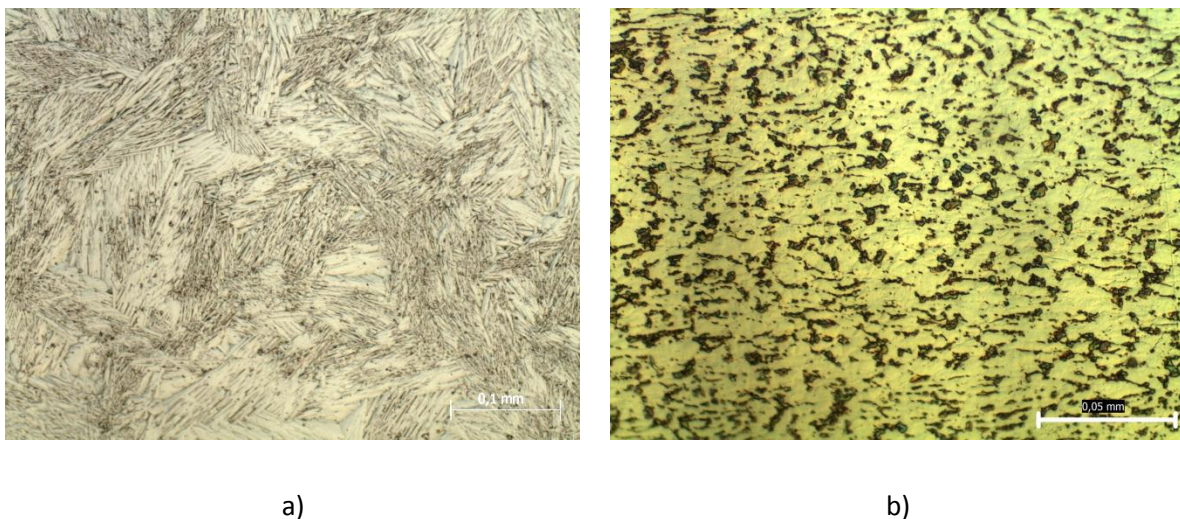
Os ensaios de corte foram efetuados à temperatura ambiente e com uma taxa de deformação de 0,2 mm/min, sendo que, para a ligação selecionada, apenas duas amostras foram sujeitas a este ensaio. Após rotura, utilizou-se o MEV para examinar a superfície de fratura, para determinar os locais de início de fissuração e propagação de fissura, e os modos de fratura.

## 4. Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo serão expostos e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, primeiramente serão expostos os resultados relativamente aos materiais de base, numa segunda parte, serão expostos os resultados do processamento e caracterização das ligações por difusão no estado sólido.

### 4.1 Materiais de base

Neste capítulo serão discutidas possíveis alterações nas microestruturas dos substratos durante o processamento das ligações. Na figura 20 encontram-se as microestruturas dos substratos sujeitas a 800 °C com 50 MPa durante 60 minutos.



**Figura 20** - Imagens de MO das microestruturas dos substratos sujeitos a 800 °C; 50 MPa; 60 minutos; a) Substrato de TiNi; b) Substrato de Ti6Al4V.

O substrato de TiNi parece sofrer alteração microestrutural, passando para uma microestrutura com maior densidade de placas de martensite, visível pela comparação entre as figuras 13a) e 20a). Esta alteração microestrutural pode ser induzida pela pressão e temperatura inerente ao processo de ligação. Esta liga também sofre alteração microestrutural na zona adjacente a interface de ligação que será discutida mais adiante.

O substrato de Ti6Al4V apresenta uma evolução da microestrutura, as zonas de tonalidade escuras (fase  $\beta$ ) tornaram mais globulares comparativamente com a microestrutura antes do processamento da ligação, indicativo de maior amaciamento (as temperaturas para o recozimento de amaciamento para esta liga situam-se entre os 700 e os 800 °C).

## 4.2 Ligações por difusão no estado sólido com multicamadas

O objetivo deste capítulo é discutir o processo experimental do estabelecimento de ligações por difusão no estado sólido entre TiNi e entre TiNi e Ti6Al4V com variação de diferentes parâmetros de processamento. Os parâmetros utilizados foram: período multicamadas de Ti/Ni de 11 e 25 nm, temperaturas das ligações de 700, 750 e 800 °C, pressões exercidas de 10 e 50 MPa, e tempo de ligação de 60 minutos.

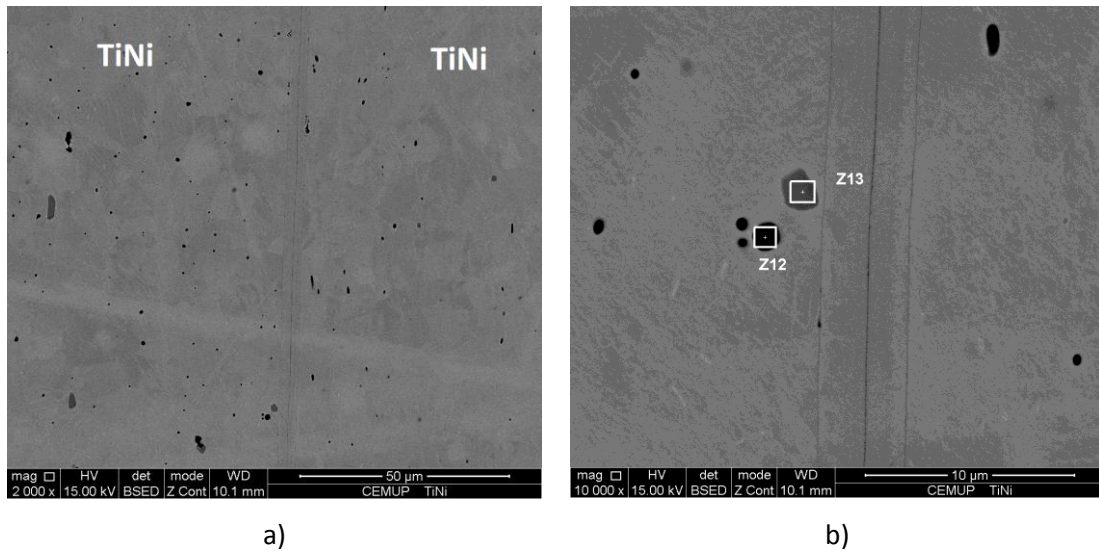
De forma a tornar a exposição dos resultados mais clara, optou-se por dividir este capítulo em três partes. Na primeira parte, serão apresentados os resultados das ligações similares de TiNi, na segunda, os resultados relativos a ligações dissimilares entre TiNi e Ti6Al4V e por fim, numa terceira parte, serão discutidos resultados referentes à caracterização mecânica das ligações dissimilares.

Nas ligações, independentemente das condições de processamento, verificou-se a formação de interfaces constituídas por várias camadas de reação distintas. Todas as amostras foram analisadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varrimento e, para avaliar a distribuição dos elementos químicos, EDS. Os perfis de composição adquiridos são indicadores de distribuição dos diferentes elementos. Apesar destas análises terem um caráter semi-quantitativo, a análise dos resultados em conjunto com a informação contida na secção isotérmica a 750 °C do diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Ni-Al, permite uma boa aproximação à identificação das fases presentes nas interfaces de ligação.

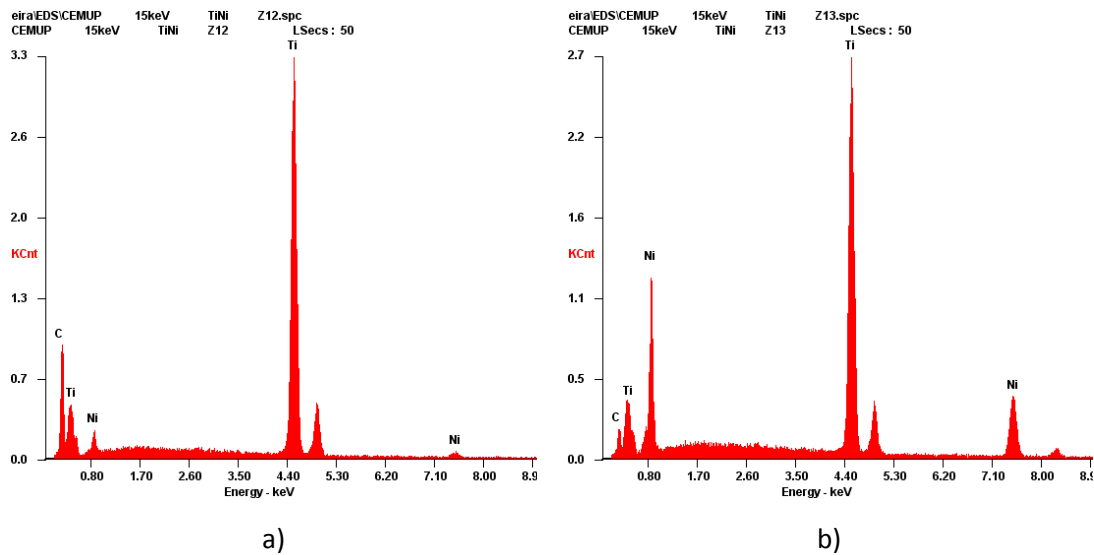
### 4.2.1 Ligações similares entre TiNi

Primeiramente, processou-se a ligação a 700 °C, durante 60 minutos com uma pressão de 50 MPa e 25 nm de período da multicamada durante 60 minutos. Foi também efetuada uma ligação a temperatura mais elevada para aumentar a difusão, e diminuiu-se o período da multicamada para 11 nm. Numa terceira ligação, diminuiu-se a pressão exercida passando para os 10 MPa. No restante trabalho as condições de processamento são referidas da seguinte forma xxx °C/ yyy min/ zzz nm/ kkk MPa, indicando apenas os valores dos parâmetros separados por uma barra.

Na análise da ligação com multicamadas processada a 700 °C/60 min/25 nm/50 MPa, verifica-se que os substratos de TiNi apresentam várias partículas que foram identificadas por EDS. Nas figuras 21a) e 21b) podem-se observar algumas dessas partículas e os respetivos espetros de EDS.

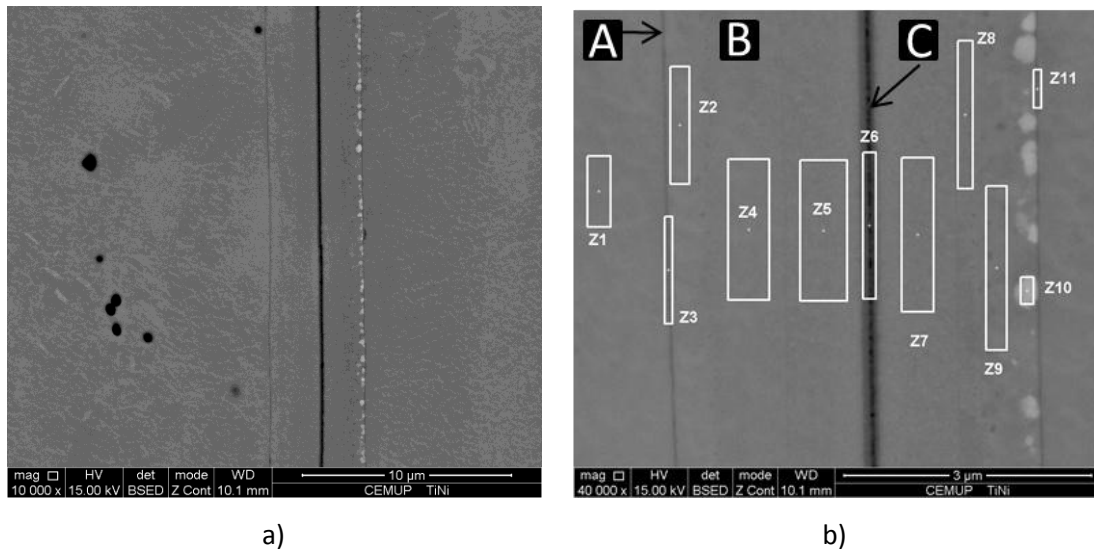


**Figura 21** - Imagens de MEV da ligação similar de TiNi processada a 700 °C/60 min/25 nm/50 MPa; a) Substratos TiNi e b) Ampliação de (a) e das zonas analisadas por EDS.



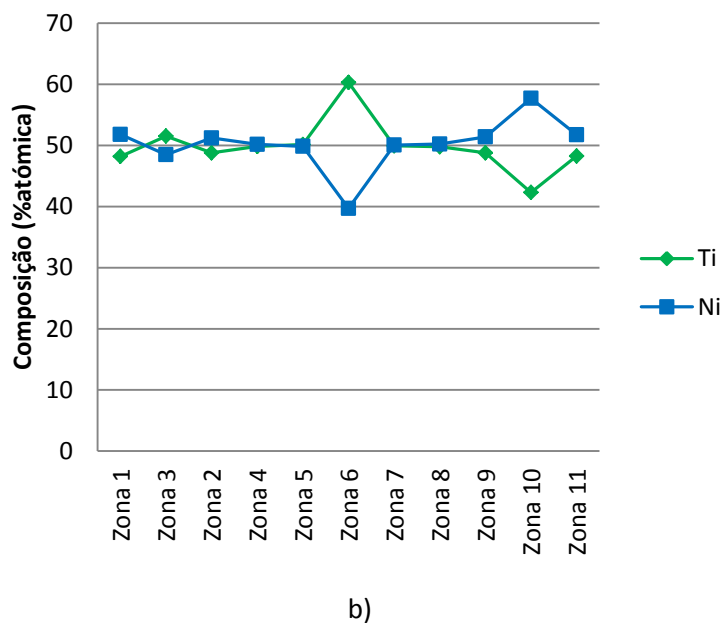
**Figura 22**- Resultados de EDS das zonas assinaladas na figura 21.b); a) zona 12; b) zona 13.

Pode-se observar que as partículas mais escuras (zona 12) são essencialmente constituídas por carbono e titânio, o pico do Ni é muito pequeno. Nas partículas mais claras observa-se um aumento do pico do Ni. Quanto à interface, a amostra apresenta falta de ligação nas extremidades e interfaces com porosidades e/ou com falta de material, observa-se também a formação de partículas mais claras entre as multicamadas de Ti/Ni num dos substratos (figura 23). Nesta figura estão visíveis essas partículas. Verificou-se a formação de interfaces constituídas por três camadas de reação distintas. Estas camadas foram designadas por letras, A, B e C, da periferia para o centro da interface, como se encontra indicado na figura 23 b). Nesta figura estão assinaladas algumas das zonas analisadas por EDS; a tabela e o gráfico da figura 24 apresentam a composição química (em % atômica) das zonas analisadas.



**Figura 23** - Imagens de MEV da ligação similar de TiNi processada a 700 °C/60 min/25 nm/50 MPa a) Microestrutura da interface numa das extremidades e b) Ampliação da figura anterior, identificação das 3 camadas e das zonas analisadas por EDS.

Zonas	Ti	Ni
1	48,20	51,80
3	51,52	48,48
2	48,78	51,22
4	49,83	50,17
5	50,15	49,85
6	60,30	39,70
7	49,94	50,06
8	49,78	50,22
9	48,78	51,39
10	42,30	57,70
11	48,26	51,74

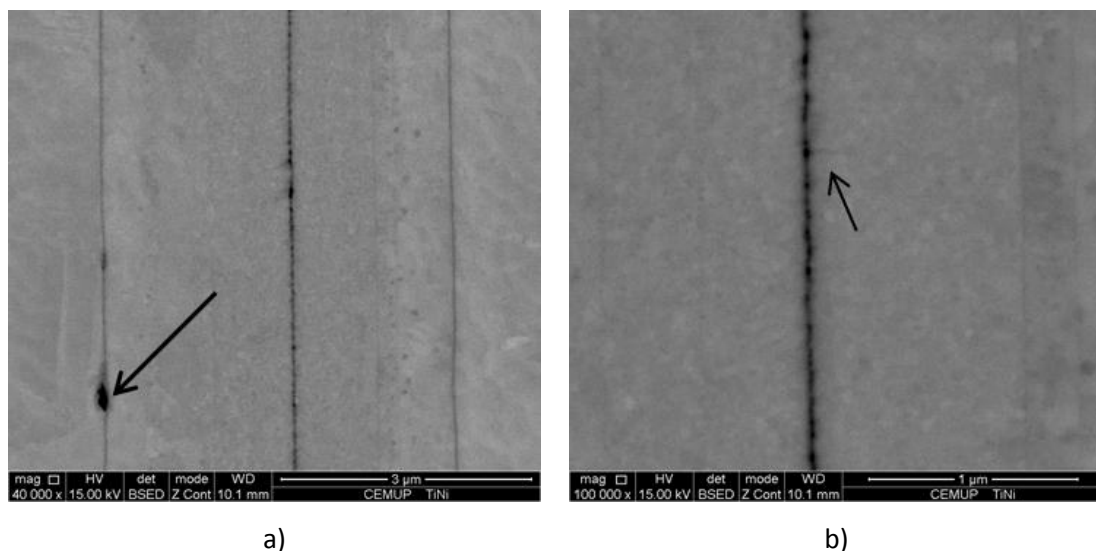


**Figura 24** - a) Composição química determinada por EDS, em %atômica, das zonas assinaladas na figura 23b); b) Gráfico com distribuição de elementos ao longo da interface.

Na maioria das zonas analisadas os teores de titânio e de níquel são semelhantes com exceção das zonas 6 e 10 onde os teores de Ti e Ni não são semelhantes. A zona 6 correspondente à camada C, que se encontra no centro da ligação. Nesta zona há um aumento considerável em titânio em detrimento do níquel. Na zona 10, correspondente a fase mais clara, constata-se que estas exibem um enriquecimento em níquel comparativamente a outras zonas da interface. A formação destas zonas pode ser explicado pelas energias livres de formação de compostos intermetálicos; segundo estas energias existe uma maior probabilidade de inicialmente se formar  $TiNi_3$  na interface,

que pode ser correspondente à zona 10, e com o avançar do tempo se vai transformar na fase TiNi, fase de equilíbrio considerando a composição das multicamadas e dos substratos. Como o  $Ti_2Ni$  tem a menor probabilidade de nucleação é a última fase a surgir, precipitando em locais com defeitos como é o caso da linha de contato, correspondente a camada C e em locais com teor de titânio mais elevado.

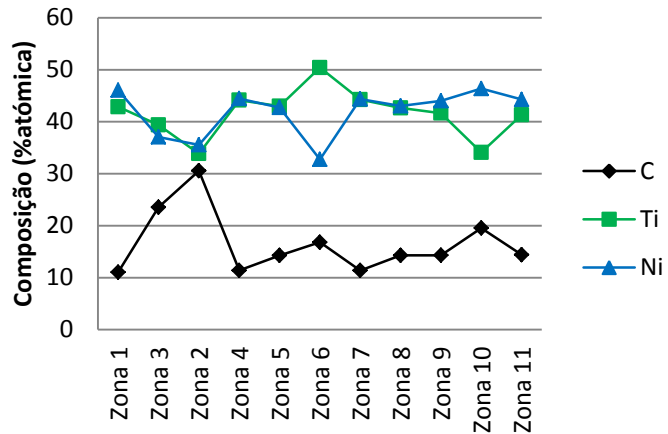
A camada A caracteriza-se pela tonalidade escura e reduzidas dimensões. Na figura 25 podem observar-se ampliações da interface. Com a ampliação detetou-se a presença de poros no centro da interface (camada C) e pequenas fissuras perpendiculares à interface, como mostra a figura 25b), indicativo de uma ligação sem sucesso (a presença de poros compromete o desempenho da ligação e indica uma deficiente difusão entre as interfaces). A análise de carbono por EDS (figura 26 a)) pode auxiliar na identificação de cavidades/poros na ligação, pois o abrasivo utilizado na preparação da amostra deposita-se preferencialmente nesses locais. O gráfico da figura 26 b) mostra que existe mais carbono nas camadas A (zonas 2, 3 e 10) e C (zona 6).



**Figura 25** - Imagens de MEV da ligação similar de TiNi processada a 700 °C/60 min/25 nm/50 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b) Ampliação da zona do centro da interface.

Como na ligação anterior foram verificadas zonas com falta de ligação, e para tentar resolver o problema, aumentou-se a temperatura de estágio, para aumentar a difusividade, e diminuiu-se o período de multicamada de forma a aumentar a reatividade. A amostra foi processada a 800 °C durante 60 minutos, com uma pressão de 50 MPa e com um período multicamada de 11 nm. Esta ligação apresenta uma morfologia diferente da ligação anterior caracterizando-se por uma zona central da interface com uma camada de reação de maiores dimensões, como mostra a figura 27.

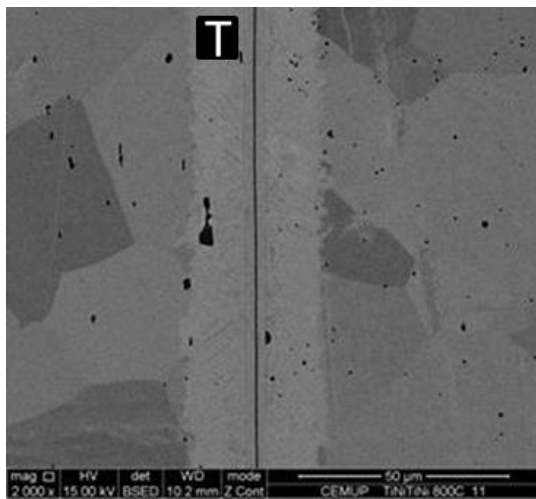
Zonas	C	Ti	Ni
1	11,04	42,87	46,08
3	23,55	39,39	37,06
2	30,57	33,87	35,56
4	11,40	44,15	44,45
5	14,27	43,00	42,73
6	16,82	50,41	32,76
7	11,38	44,26	44,36
8	14,29	42,66	43,04
9	14,31	41,66	44,03
10	19,54	34,09	46,38
11	14,41	41,31	44,28



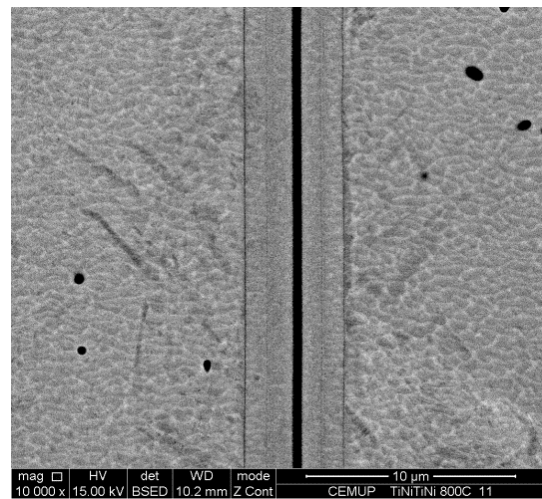
c)

b)

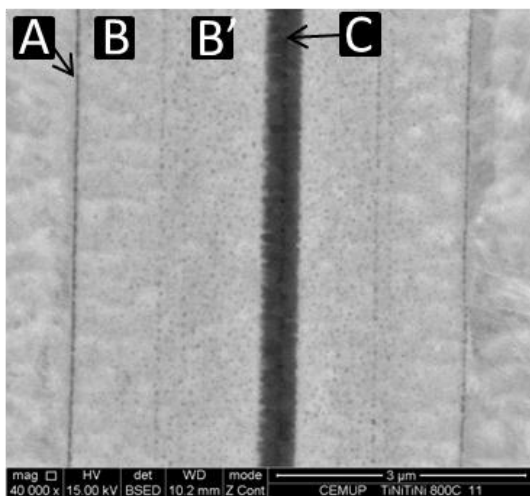
**Figura 26** - a) Composição química determinada por EDS, em %atômica, das zonas das zonas a assinaladas na figura 23b), com análise de carbono; b) Gráfico com distribuição de elementos ao longo da interface.



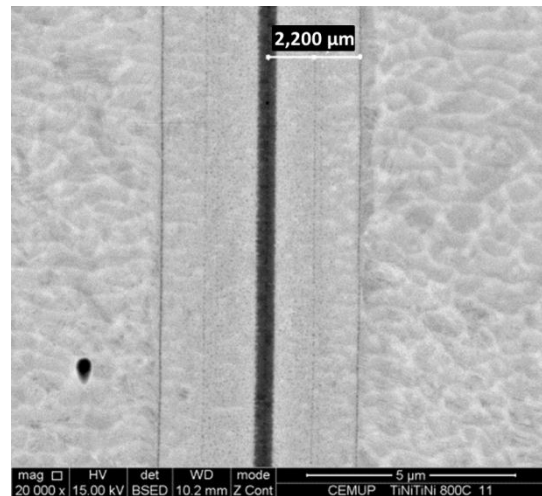
a)



b)



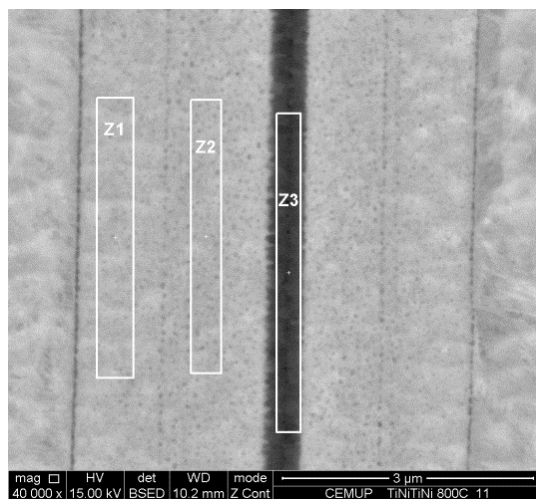
c)



d)

**Figura 27** - Imagens de MEV da ligação similar de TiNi processada a 800 °C/60 min/11 nm/50 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b), c) e d) Ampliações da zona da interface; com indicação das camadas T em a); A, B, B'e C em c); e do comprimento da multicamada desde o substrato até a interface inicial em d).

A interface apresenta cinco camadas distintas. A camada T é formada no substrato de TiNi e apresenta grandes dimensões comparativamente com as outras zonas presentes. A camada A, formada entre o substrato e as multicamadas, é de muito reduzida espessura e não foi possível analisar por EDS. Outras duas camadas, B e B', apresentam composições semelhantes (veja-se as análises de Z1 e Z2 na figura 28) mas morfologias distintas, sendo visível uma pequena interface entre elas. Por fim a camada C, a zona central da interface distinta de todas as outras por apresentar uma tonalidade mais escura (correspondente a um menor número atômico médio). Comparativamente com a ligação anterior, o centro da interface (camada C) apresenta-se mais espessa e com diminuição significativa das porosidades. A espessura da interface é cerca de 5  $\mu\text{m}$ , e a soma da interface e da camada de reação T é de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ . Na figura 28 podemos ver, através do resultado das análises por EDS, que a zona C tem um teor em Ti de 61,35%, superior ao das zonas B e B', de 49,90 e 49,81%, respetivamente.



Zonas	Ti	Ni
<b>1 (B)</b>	49,90	50,10
<b>2 (B')</b>	49,81	50,19
<b>3 (C)</b>	61,35	38,65

a)

b)

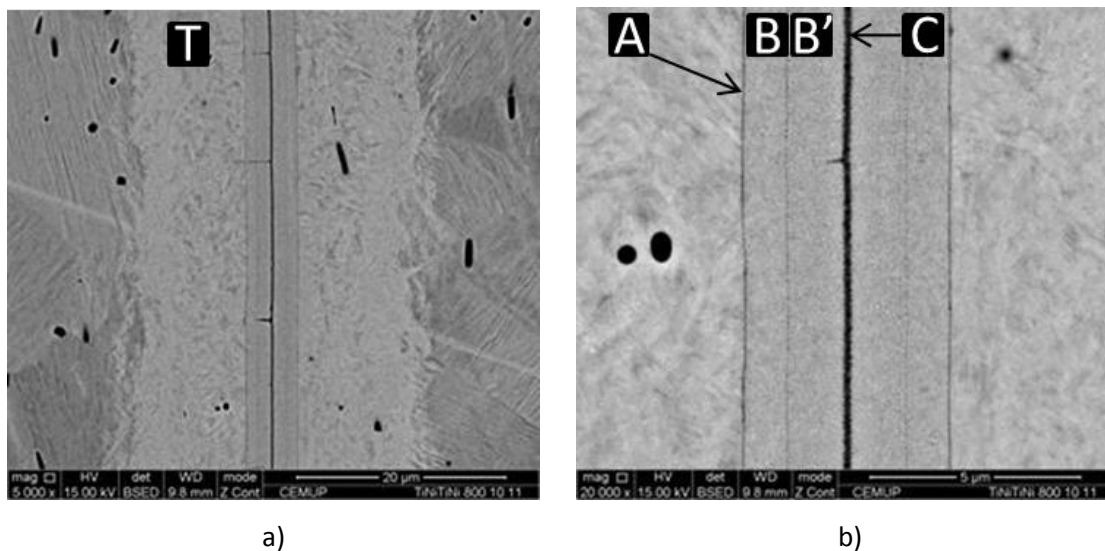
**Figura 28** - a) Imagem de MEV da ligação similar de TiNi processada a 800 °C/60 min/11nm/50 MPa com as zonas analisadas por EDS; b) Tabela com composição química das zonas analisadas, em % atômica.

A camada de reação T apresenta-se com morfologia diferente do substrato de TiNi, no entanto, através de análises EDS constata-se que apresentam teores de titânio e níquel semelhantes. A análise EDS mostra uma forte difusão do titânio para a camada C que corresponde ao centro da interface. Por comparação dos resultados obtidos por EDS com o diagrama de equilíbrio Ti-Ni (figura 2) pode pressupor-se que a fase existente é  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Já as zonas B e B' praticamente não sofrem alteração na sua composição química durante a ligação, correspondendo à zona das multicamadas e continuam com a composição do TiNi.

Esta ligação apresenta fortes melhorias comparativamente à ligação anterior porém não se consegue aferir qual o parâmetro responsável pela melhoria, se o aumento da temperatura ou a

diminuição do período da multicamada. Pode-se concluir que os dois parâmetros são importantes no estabelecimento da ligação por operação conjunta, pois com o aumento da temperatura há o aumento da difusão e com a diminuição do período multicamada aumenta a reatividade das reações no estado sólido.

Tendo a ligação anterior apresentado uma interface sã, foi testado o efeito da diminuição da pressão, passando de 50 para 10 MPa. O período de multicamada e a temperatura foram 11 nm e 800 °C, respetivamente. Na figura 29 podem-se observar duas ampliações em MEV da ligação obtida com estas condições.



**Figura 29** - Imagens de MEV da ligação similar de TiNi processada a 800 °C/60 min/11 nm/10 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação; b) Ampliação da zona de interface.

Depois de analisada, a amostra mostra a mesma morfologia da ligação anterior com cinco camadas de reação distintas, todavia a interface apresenta fissuras perpendiculares ao centro da interface apenas do lado de um dos substratos. Estas fissuras poderão ser causadas por uma deficiente deposição dos filmes ou pela incompatibilidade entre os coeficientes de dilatação do material de base e da interface. A diminuição da pressão provoca uma diminuição da espessura da camada C (referente ao centro de ligação).

Os resultados deste conjunto de ligações similares de TiNi mostram que as interfaces são caracterizadas por apresentar uma espessura muito fina, na ordem do 5 µm. É também evidente que, independentemente da temperatura de processamento, o constituinte claro detetado nas interfaces é mais rico em níquel e o escuro em titânio, comprovado pelas análises EDS. Da análise dos perfis da interface, constata-se ainda que os teores de níquel e titânio variam pouco ao longo da interface com a exceção da camada central (camada C) que é mais rica em titânio.

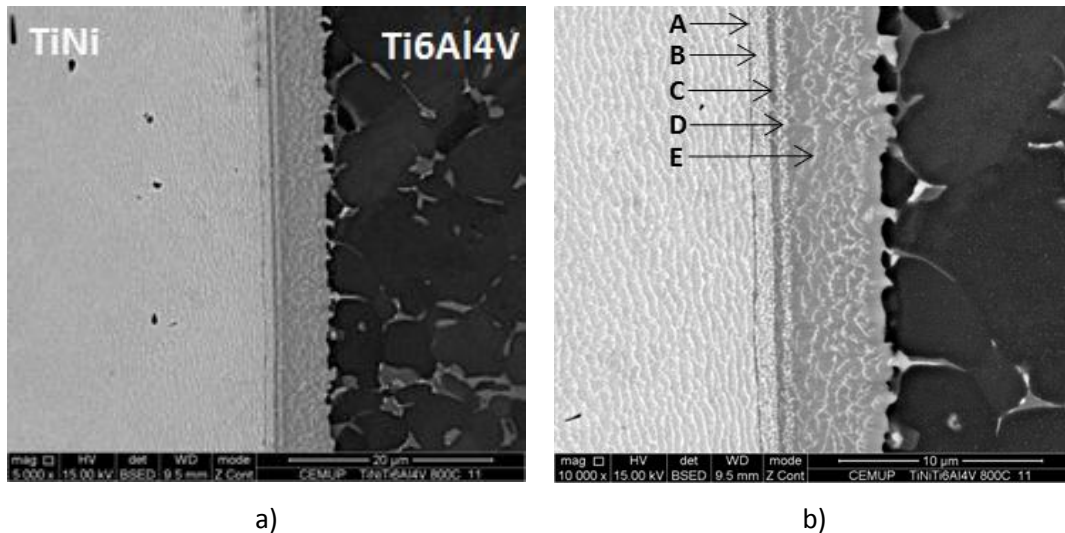
Em contraste com as transformações de fase no estado líquido, a nucleação homogênea raramente acontece durante transformações de fase no estado sólido, e uma explicação para que haja formação de  $Ti_2Ni$  junto da linha de ligação, na camada C, é a elevada concentração de defeitos existentes nesta linha o que privilegia a nucleação heterogênea, assim como a difusão, fomentando a nucleação e crescimento desta fase.

Através da análise do diagrama de equilíbrio Ti-Ni (figura 2), verifica-se que até à temperatura de solidus da liga (942 °C), ocorrem três reações invariantes: duas reações eutectóides a 630 e a 765 °C e uma reação eutética a 942 °C. Para este trabalho assume uma maior relevância a reação eutectóide a 630 °C, pois os filmes finos multicamada foram depositados com intuito de formar compostos equiatômicos de TiNi e, com esta reação invariante, sofrem alterações microestruturais tanto no material de base como na interface criada, que deveriam decompor o composto TiNi em duas fases distintas,  $Ti_2Ni$  e  $TiNi_3$ . No entanto, esta transformação não se comprovou nos resultados de EDS e as imagens MEV. Coerente com a inexistência da transformação é o facto das três camadas formadas na interface após o processamento das ligações aparentarem ser monofásicas; a fase constituinte da camada A não foi identificada devido às reduzidas dimensões mas, com uma tonalidade semelhante a camada C, será possivelmente constituída por  $Ti_2Ni$  e a camada B constituída por TiNi. Isto indica que as velocidades de arrefecimento utilizadas não permitem a decomposição eutectóide prevista em condições de equilíbrio retendo o composto TiNi à temperatura ambiente.

#### **4.2.2 Ligações entre as ligas de TiNi e de Ti6Al4V**

Neste subcapítulo serão expostas e discutidas as ligações dissimilares entre as ligas TiNi e Ti6Al4V. Primeiramente, processaram-se ligações a 800 °C durante 60 minutos, sob uma pressão de 50 MPa e com períodos de multicamada distintos (11 nm e 25 nm). Posteriormente será analisada a influência do período da multicamada, da temperatura e da pressão na microestrutura da interface. Esta análise de diferentes parâmetros de processamento permitirá otimizar as condições de ligação.

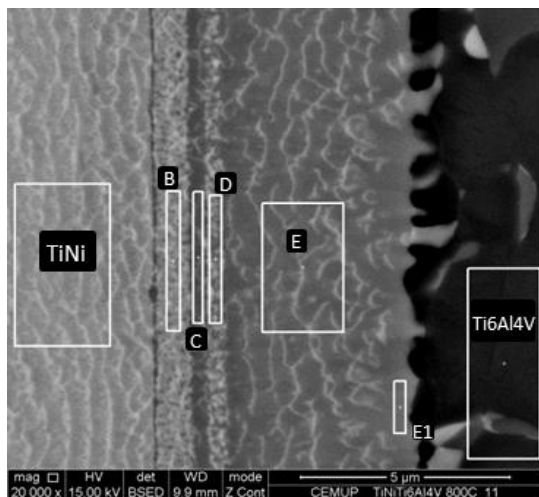
Como foi dito anteriormente, a primeira ligação foi executada entre as ligas de TiNi e de Ti6Al4V, com multicamadas Ti/Ni com 11 nm de período, a 800 °C durante 60 minutos e com 50 MPa de pressão, e estas condições permitiram obter uma boa ligação, sem porosidades ou fissuras (figura 30).



**Figura 30** - Imagens de MEV da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/11 nm/50 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b) Ampliação da zona da interface com as camadas de reação assinaladas.

Na figura identificam-se cinco camadas de reação distintas, desde o substrato TiNi até ao substrato de Ti6Al4V, sem distinção do centro da ligação. O substrato de Ti6Al4V apresenta uma matriz com uma tonalidade escura enquanto o de TiNi possui tonalidade clara (fruto do contraste de número atómico das imagens de elétrons retrodifundidos). A camada adjacente ao substrato de Ti6Al4V (camada E) apresenta uma tonalidade intermédia com prolongamentos no substrato que apresentam tonalidade clara (figura 30b)), provavelmente, pela difusão de níquel para o substrato de Ti6Al4V. As zonas seguintes apresentam tonalidades alternadas: Zona D mais clara, semelhante à da liga TiNi; zona C mais escura, semelhante à zona E; novamente uma zona clara, a zona B; a zona A é a mais fina da interface e apresenta uma tonalidade mais escura.

Quanto à espessura da interface, constata-se que existe um aumento das dimensões relativamente à soma das multicamadas depositadas em ambos os substratos, de aproximadamente 5 µm para 6 µm. Este aumento indica que existiu difusão entre as multicamadas e os substratos, mas sem a perceção da linha de ligação não é possível aferir em qual dos substratos ocorre preferencialmente. Na figura 31 estão as imagens de MEV com as zonas analisadas por EDS nas diferentes camadas de reação; a tabela da figura 31b) apresenta as respetivas composições químicas em % atómica. A variação de composição na zona de composição está apresentada na figura 32.

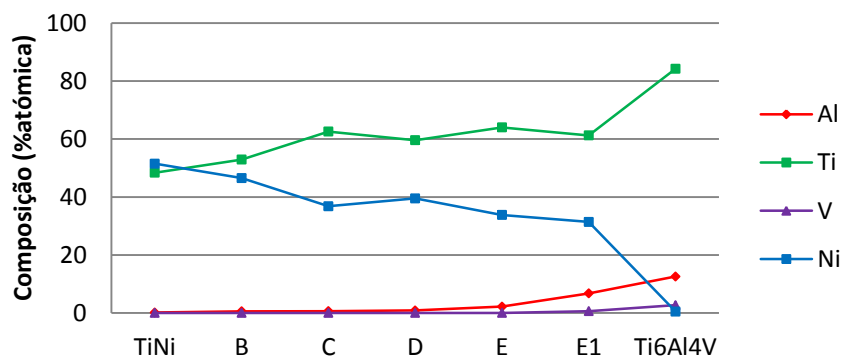


Zonas	Al	Ti	V	Ni
TiNi	0,13	48,37	--	51,51
B	0,55	52,91	--	46,53
C	0,61	62,57	--	36,81
D	0,87	59,6	--	39,53
E	2,18	64,02	--	33,8
E1	6,74	61,25	0,62	31,39
Ti6Al4V	12,58	84,26	2,68	0,48

a)

b)

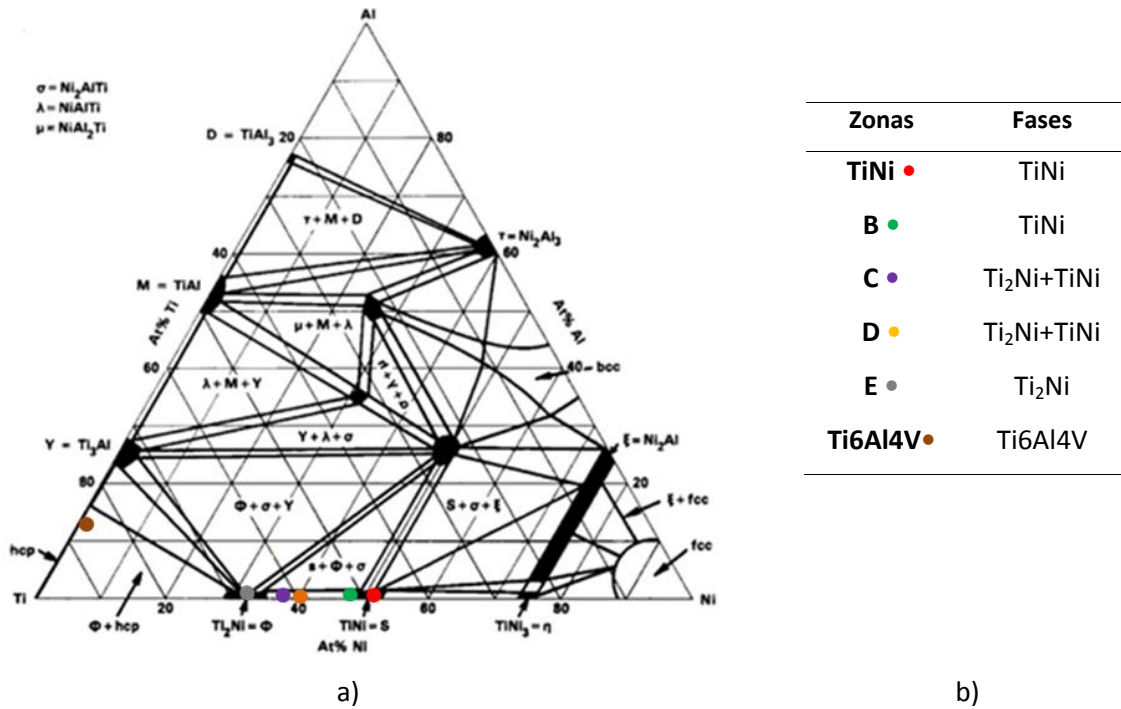
**Figura 31** - a) Imagem de MEV da ligação dissimilar entre as ligas de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C /60 min/11 nm/50 MPa com as zonas analisadas por EDS; b) Tabela com composição química das zonas assinaladas em % atômica.



**Figura 32** - Gráfico com a variação de composição ao longo da interface da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/11 nm/50 MPa.

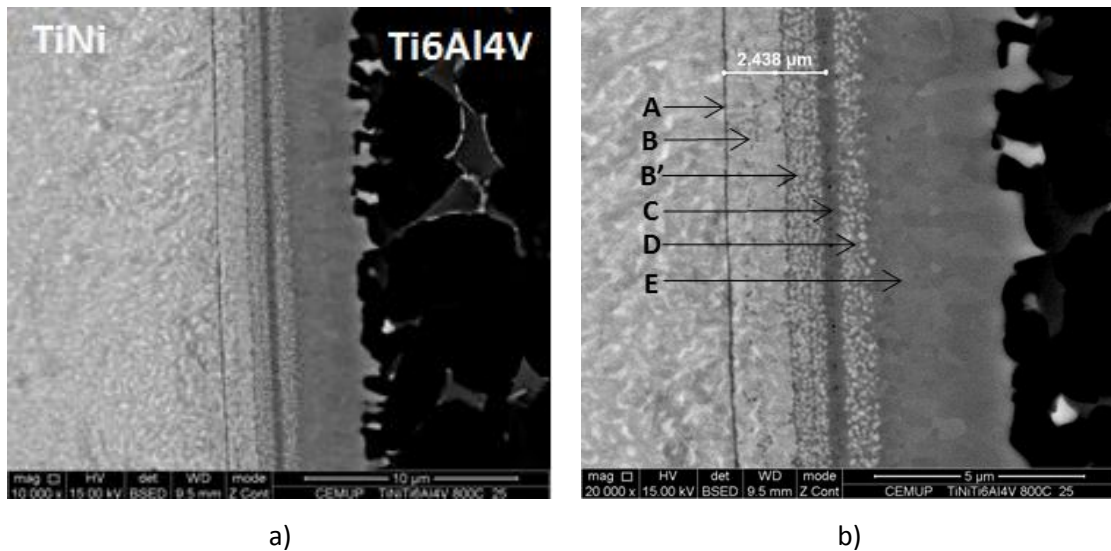
Devido às reduzidas dimensões não foi possível analisar quimicamente a camada A. Constatou-se a existência de difusão de alumínio proveniente da liga Ti6Al4V com teor decrescente à medida que nos afastamos do substrato de Ti6Al4V. Da leitura do gráfico constata-se que a partir do substrato de TiNi até ao substrato de Ti6Al4V há uma diminuição gradual do teor em níquel e um aumento do teor de titânio e de alumínio. A secção isotérmica a 750 °C do diagrama Ti-Ni-Al, representada na figura 33a), pode fornecer uma indicação das fases formadas em condições de equilíbrio a esta temperatura. Admitindo que não ocorreu transformação significativa até à temperatura ambiente este diagrama pode auxiliar na identificação das fases presentes em cada camada (ver figura 33b)).

Nas camadas de reação pressupõe-se que a camada B é constituída por TiNi e que as camadas C e D são bifásicas, TiNi e Ti<sub>2</sub>Ni. A camada E é constituída por Ti<sub>2</sub>Ni.



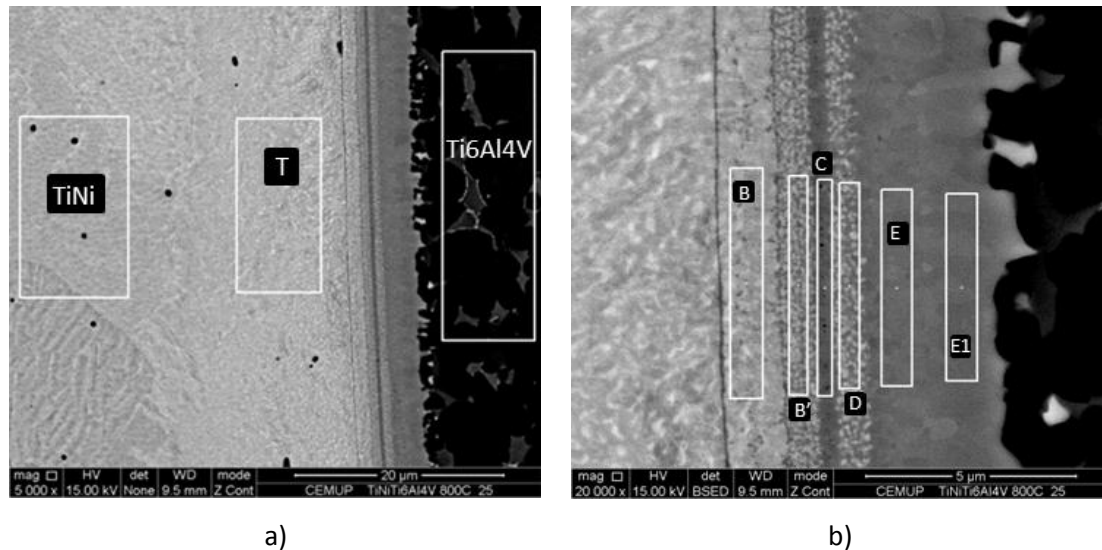
**Figura 33** - a) Secção de diagrama de equilíbrio de fases Ti-Ni-Al a 750 °C [59] com indicação das composições das camadas da interface da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/11nm/50MPa; b) Tabela com as fases propostas para cada camada.

Para avaliar a influência do período da multicamada na ligação efetuou-se uma ligação como os mesmos parâmetros de temperatura, pressão e tempo de estágio mas agora com 25 nm de período de multicamada. Nesta ligação, ao contrário da ligação anterior, é evidente a linha de ligação entre os dois substratos e a existência de microporosidades ao longo da mesma linha (como se mostra na figura 34). Constata-se também que esta ligação apresenta mais uma camada de reação, o que será discutida mais adiante.



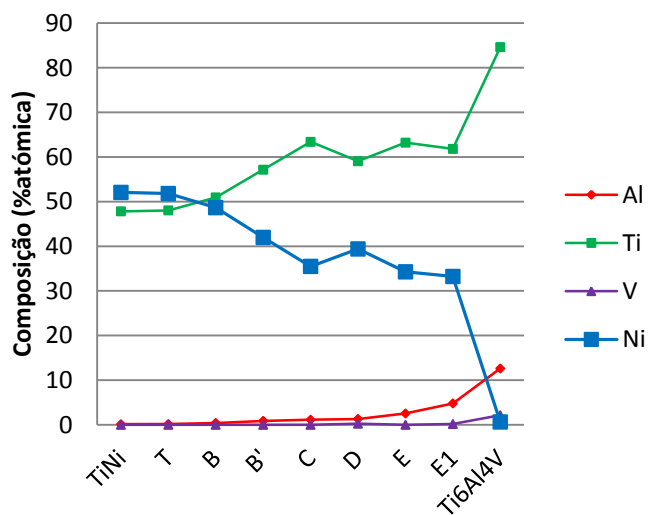
**Figura 34** - Imagens de MEV da ligação dissimilar entre as ligas de TiNi e de Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/25 nm/50 MPa: a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b) Ampliação da zona de ligação, com indicação das várias camadas e da espessura da multicamada desde o TiNi até à interface inicial.

Na figura 35 encontram-se imagens de MEV com as zonas analisadas por EDS assinaladas. Na tabela da figura 36a) são apresentadas as composições químicas, em % atômica dessas mesmas zonas. No gráfico da figura 36b) apresenta-se a variação de composição ao longo da interface da ligação.



**Figura 35** - Imagens de MEV da ligação dissimilar entre as ligas de TiNi e de Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/25 nm/50 MPa com as zonas analisadas por EDS assinaladas.

Zonas	Al	Ti	V	Ni
TiNi	0,14	47,81	--	52,06
T	0,18	48,02	--	51,80
B	0,41	50,93	--	48,66
B'	0,87	57,15	--	41,99
C	1,14	63,39	--	35,47
D	1,30	59,05	0,25	39,40
E	2,54	63,20	--	34,27
E1	4,78	61,81	0,18	33,23
Ti6Al4V	12,62	84,61	2,14	0,62



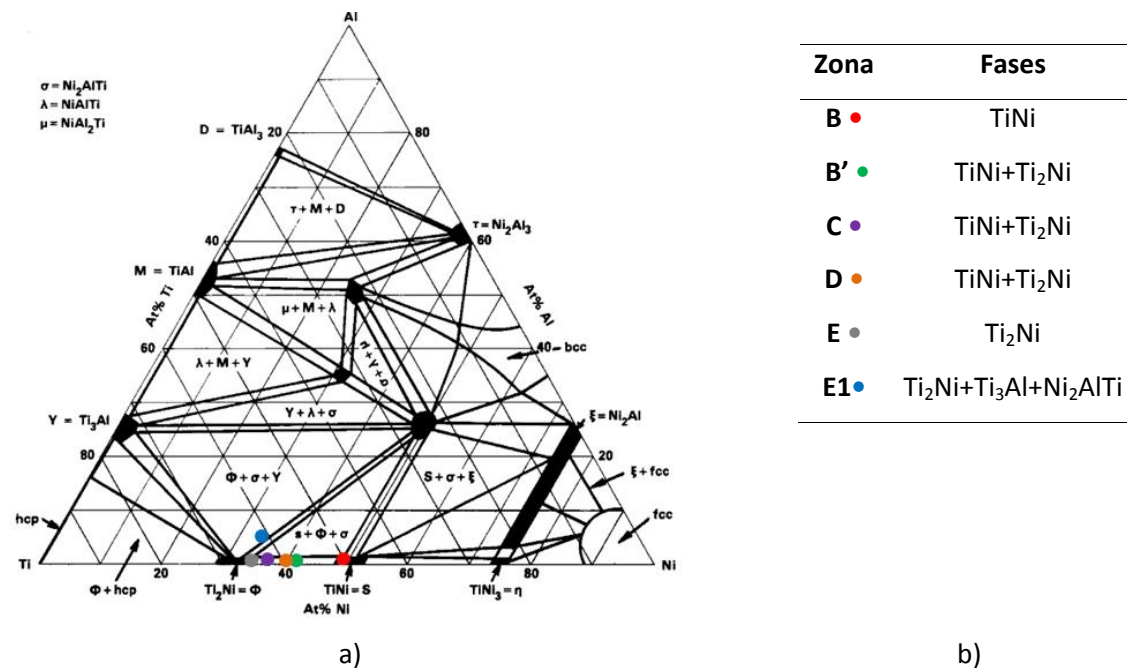
**Figura 36** - a) Tabela com a composição química determinada por EDS, em % atômica, das zonas formadas ao longo da interface da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V e identificadas na figura 35); b) Gráfico com distribuição de elementos.

Na análise das imagens MEV verifica-se a formação da camada T adjacente ao substrato de TiNi, de grandes dimensões comparativamente à interface da ligação. Como tinha sucedido nas

ligações similares de TiNi, as análises EDS mostram que a composição do substrato TiNi é idêntica a camada T. Esta camada deve ser apenas uma alteração microestrutural localizada.

A análise de MEV mostra que a morfologia da interface é semelhante à obtida com o período de 11 nm, apenas com variações de espessura das camadas de reação, e mais uma camada de reação (camada B'), como mostra a figura 35b). A camada E apresenta uma diminuição de espessura, enquanto a camada B e D tem aumento de espessura, a camada C apresenta aproximadamente a mesma dimensão. As camadas B' e D consistem numa mistura do constituinte claro e do constituinte escuro aparentando ser uma mistura da fase presente na camada B e da fase presente na camada C.

Na figura 37b) estão indicadas as fases pressupostas para cada camada por meio da análise EDS e do diagrama de equilíbrio Ti-Ni-Al com secção isotérmica a 750 °C.



**Figura 37** - a) Secção de diagrama de equilíbrio de fases Ti-Al-Ni a 750 °C [59] com indicação das composições das fases da interface da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/25 nm/50 MPa; b) Tabela com as fases propostas para cada zona.

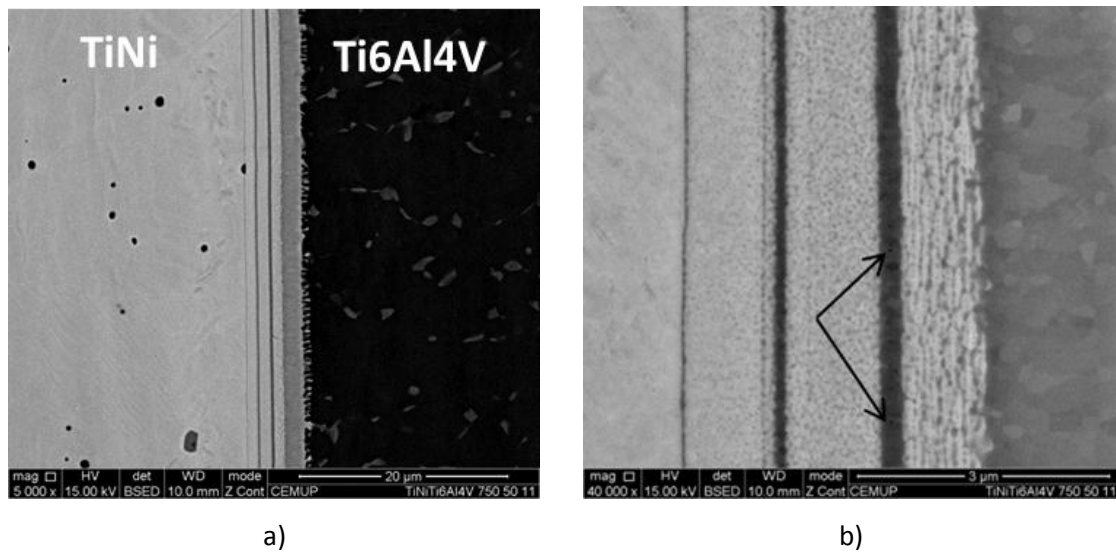
Nesta ligação, como já referido, nota-se o aparecimento de uma nova camada, correspondente à zona B' da figura 35b), constituída por TiNi + Ti<sub>2</sub>Ni, localizada entre as camadas B e C, que não é evidente na ligação anterior. O aumento do número de camadas na interface pode ser explicado pela diferença entre a reatividade dos filmes finos multicamada, pois o filme de 11 nm resultou numa maior uniformização da interface, comparativamente ao filme de 25 nm, menos reativo.

Na camada E, foi analisada uma zona (E1) próxima do substrato de Ti6Al4V. A composição química determinada por EDS marcada na secção isotérmica (ponto azul) indica que o constituinte é

polifásico, enquanto as imagens deste constituinte, obtidas por MEV (figura 35b), indicam que o constituinte é monofásico.

De forma a obter resultados que possam melhorar as condições anteriores foram realizadas ligações com diminuição de temperatura ou da pressão de processamento. Serão primeiro discutidas as ligações com período multicamada de 11 nm e posteriormente as ligações com período de multicamada de 25 nm.

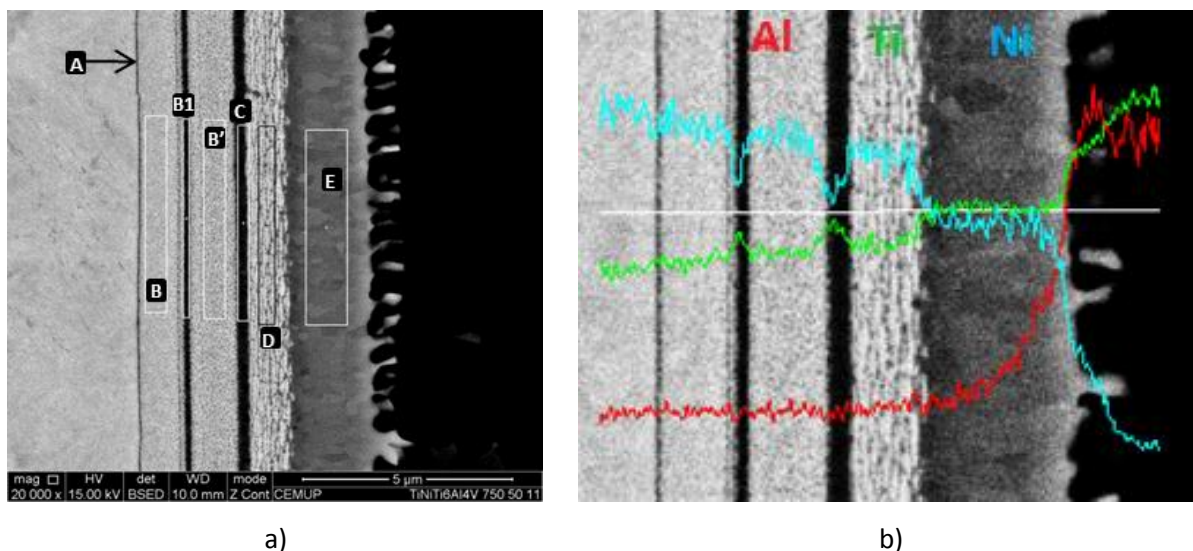
Na figura 38 estão apresentadas imagens MEV da ligação TiNi -Ti6Al4V processada a 750 °C com multicamadas Ti/Ni com 11 nm de período e 50 MPa de pressão durante 60 minutos.



**Figura 38** - Imagens de MEV da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 750 °C/60 min/11 nm/50 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação; b) Ampliação da zona de interface.

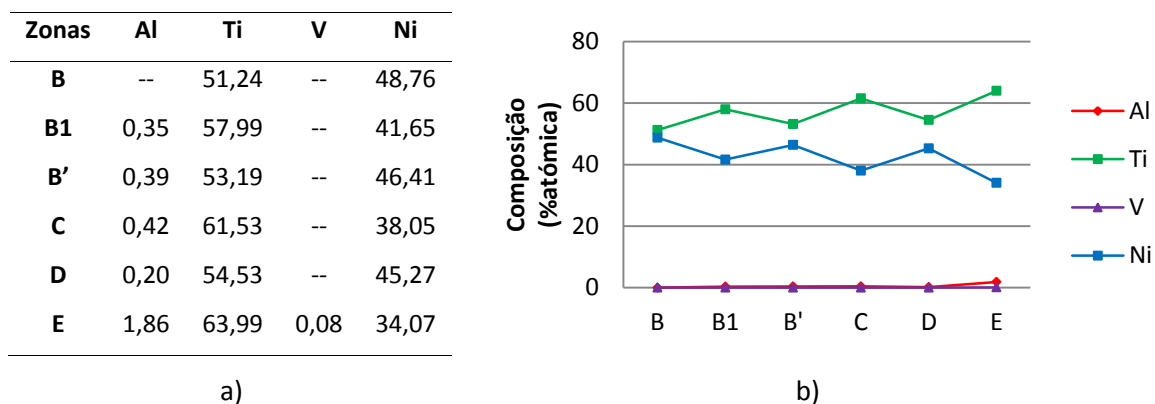
Após examinar a ligação na totalidade, averiguou-se estar integralmente ligada, apenas com microporosidades dispersas na linha de ligação, como ilustra a figura 38b). Verificou-se a formação de interfaces constituídas por sete camadas de reação distintas. Estas camadas foram designadas por letras, A, B, B1, B', C, D, E desde o substrato de TiNi até ao substrato de Ti6Al4V, como se encontra indicado na figura 39a). Na mesma figura encontram-se assinaladas as zonas analisadas por EDS.

Em comparação com as ligações anteriores, esta ligação apresenta uma morfologia diferente, mas identificam-se camadas de reação semelhantes: a camada adjacente ao substrato de Ti6Al4V (camada E), a zona central da interface (camada C), a camada A adjacente ao substrato de TiNi e as camadas B, B' e, finalmente, D. Surge uma nova camada de reação comparativamente às ligações anteriores, designada como camada B1 que ocorre entre as camadas B e B'.



**Figura 39** - Imagens de MEV da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 750 °C/60 min/11 nm/50 MPa a) zonas analisadas por EDS b) perfil EDS.

Na figura 40a) são apresentadas as composições químicas, em % atômica, das zonas analisadas por EDS que constam da figura 39a). No gráfico da figura 40b) apresenta-se a variação de composição através da interface da ligação.

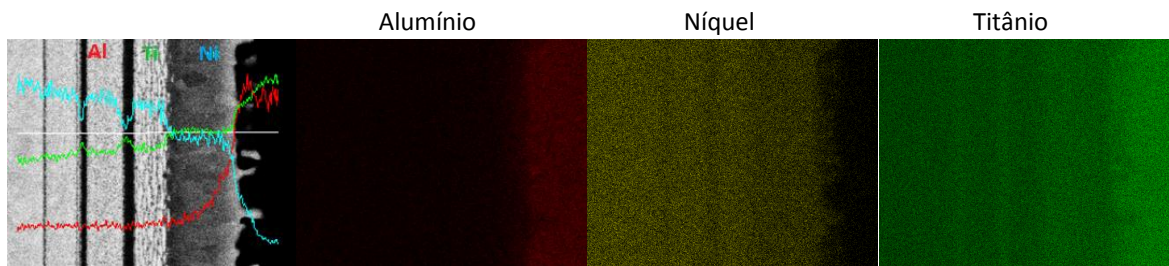


**Figura 40** - Composição química determinada por EDS, em % atômica, das zonas formadas ao longo da interface da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 750 °C/60 min/11 nm/50 MPa; b) gráfico com gradiente de concentração.

Nesta ligação há a formação de sete camadas distintas na interface de ligação como referido. A análise por EDS evidencia um enriquecimento em titânio nas camadas de tonalidade mais escura, comprovado através do perfil de composição e mapas obtidos (figuras 39b) e 41).

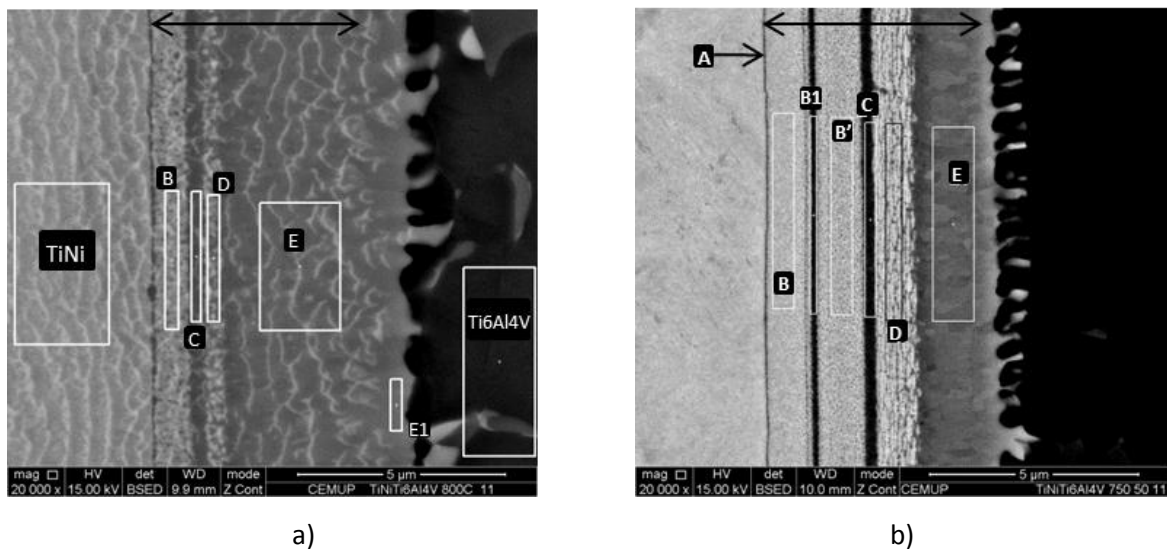
Comparativamente com as ligações anteriores, nesta ligação a camada E, referente à fase  $Ti_2Ni$ , diminui significativamente de espessura, o que indica que esta fase é fortemente influenciada pela temperatura. A camada D apresenta uma microestrutura diferente, aparenta ser formada de grãos de TiNi com forte precipitação de  $Ti_2Ni$  nas fronteiras de grão. A camada C surge no centro da

ligação, a camada B' ocorre em maiores dimensões e a nova camada de reação B1 apresenta-se com uma morfologia idêntica à da camada C.



**Figura 41** - Mapas elementares da ligação entre as ligas de TiNi e de Ti6Al4V processada a 750 °C/60 min/11 nm/50 MPa.

A diminuição da temperatura levou a uma menor uniformização da interface de ligação comparativamente com a ligação efetuada a 800 °C, que apresentava menos camadas de reação, como mostra a figura 42.

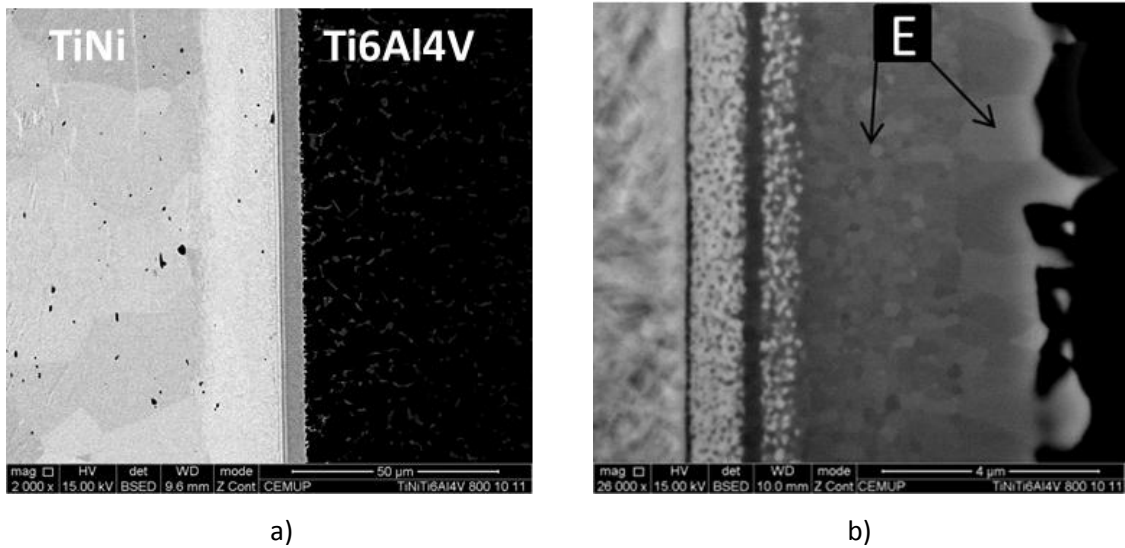


**Figura 42** - Imagens de MEV das ligações processadas a 60 min/50MPa/11 nm; a) 800 °C; b)750 °C.

Constata-se, através das imagens MEV na figura 42, que a interface processada a 800 °C tem um aumento na espessura quando comparado com a interface processada a 750 °C, destacando-se a influência da temperatura na dimensão da camada E.

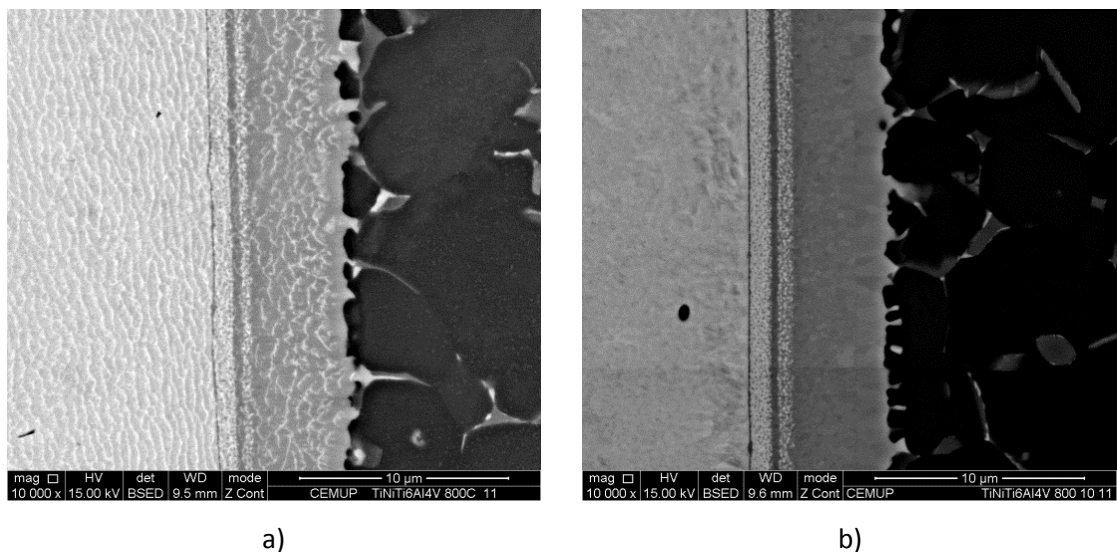
Analisada a influência da temperatura na interface de ligação com período multicamada de 11 nm, procedeu-se ao estudo da influência de pressão exercida nas amostras a serem ligadas que se diminuiu de 50 para 10 MPa. Seguidamente serão apresentadas as imagens MEV da ligação

TiNi-Ti6Al4V com multicamadas Ti/Ni com 11 nm de período a 800°C durante 60 minutos com 10 MPa de pressão.



**Figura 43** - Imagens de MEV da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 800 °C/60 min/11 nm/10 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b)Ampliação da zona de interface.

A morfologia das camadas presentes na interface é praticamente idêntica à interface obtida com 50 MPa, a comparação pode ser vista na figura 44. Na figura 43b) constata-se que na camada E existem tamanhos de grão com diferentes dimensões, o tamanho de grão junto ao substrato de Ti6Al4V é maior comparado com a mesma camada na zona interior. A diminuição de pressão de 50 para 10 MPa não provocou alterações significativas na ligação o que permite apontar para uma redução da pressão de processamento, pois não foram visíveis porosidades nem faltas de ligação em toda a interface de ligação.

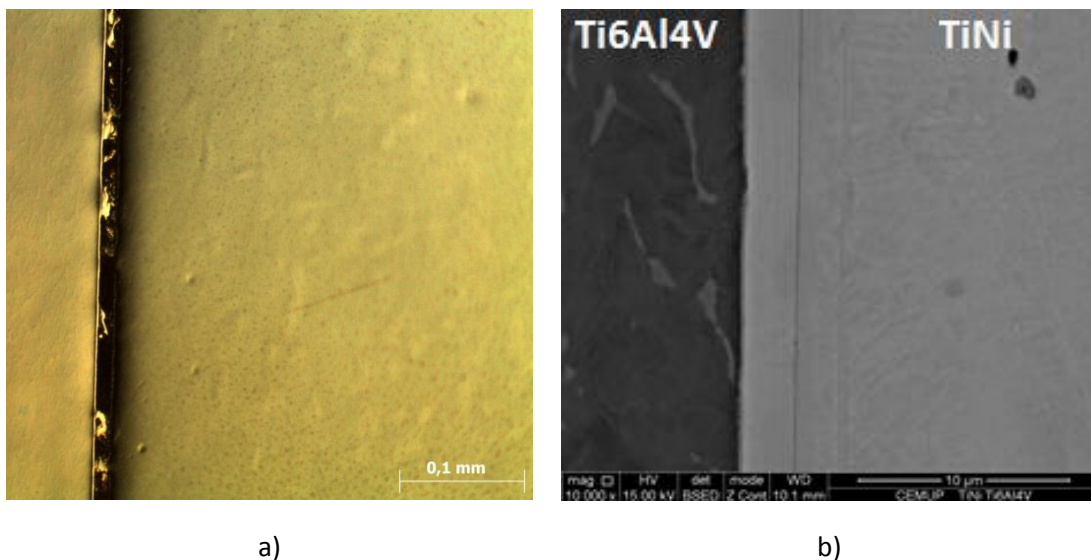


**Figura 44** - Imagens de MEV das amostras processadas a 800 °C/60 min/11 nm; a) 50 MPa; b) 10 MPa.

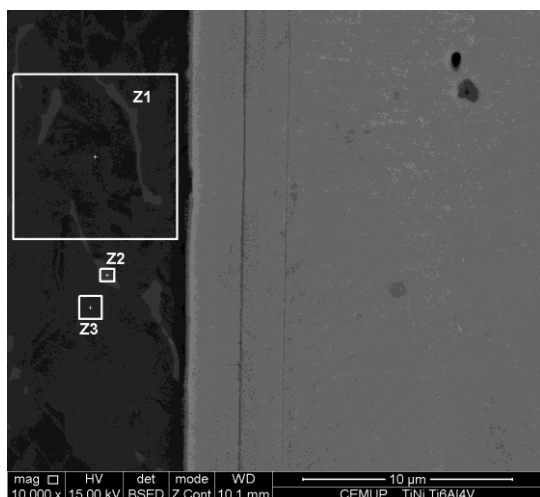
O processo de ligação por difusão no estado sólido entre a liga TiNi e Ti6Al4V com multicamadas com período de 11 nm sofre uma maior dependência da temperatura do que da pressão envolvida, as interfaces com variação de temperatura apresentam-se com morfologia díspar, enquanto a variação da pressão forma interfaces praticamente idênticas.

Quanto à diminuição da temperatura e pressão nas ligações com período de multicamada de 25 nm, será discutida, primeiramente, a diminuição da temperatura de 800 °C para 700 °C e posteriormente a diminuição da pressão de 50 MPa para 10 MPa.

Na figura 45 estão apresentadas as imagens por MO e MEV da ligação com multicamadas Ti/Ni com 25 nm de período a 700 °C durante 10 minutos com 50 MPa de pressão. Esta figura foi obtida de uma região em que se observam zonas ligadas; no entanto, a amostra exibe falta de ligação nas extremidades, assim como em zonas pontuais da ligação (figura 45a), indicativo de uma ligação mal sucedida. Do lado de Ti6Al4V observa-se a presença de três camadas distintas, que diferem de tonalidade da periferia (Ti6Al4V) para o centro da interface. O substrato de Ti6Al4V apresenta uma matriz com uma tonalidade escura com partículas mais claras que foram analisadas por EDS (figura 46). A camada adjacente ao substrato de Ti6Al4V apresenta uma tonalidade intermédia com prolongamentos no substrato em certas partes da interface como mostra a figura 46c). As duas zonas seguintes apresentam tonalidades semelhantes com espessura maior relativamente as restantes. A zona central apresenta uma tonalidade escura de reduzida espessura.



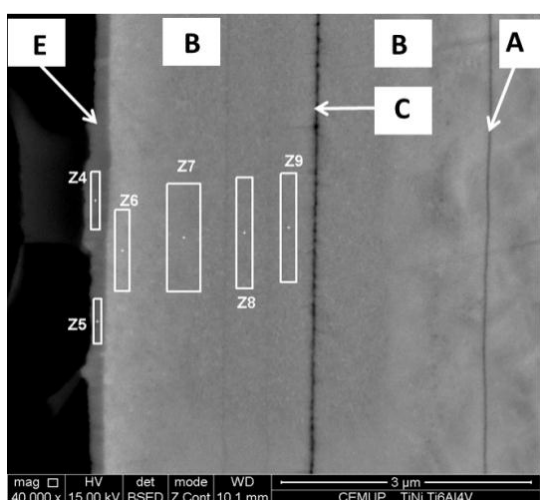
**Figura 45** - Imagens da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 700 °C/10 min/25 nm/50 MPa; a) Imagem MO da microestrutura da interface no centro da ligação, b) Imagem MEV.



a)

Zonas	Al	Ti	V	Ni
1	12,23	85,35	2,42	--
2	9,53	82,12	8,34	--
3	12,68	85,03	2,29	--

b)



c)

Zonas	Al	Ti	V	Ni
4 (E)	2,73	59,54	2,42	35,31
5 (E)	4,17	58,16	0,72	36,95
6 (B)	2,14	52,29	0,08	45,49
7 (B)	0,49	50,62	--	48,89
8 (B)	0,41	52,12	--	47,47
9 (B)	0,15	52,52	--	47,34

d)

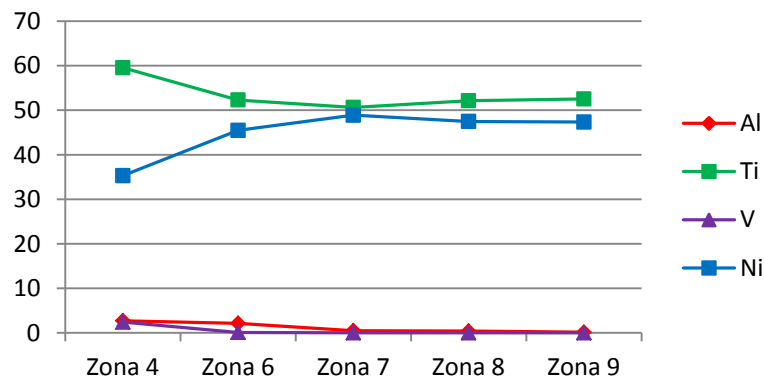
**Figura 46** - a) e c) Imagens da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 700 °C/60 min/25 nm/50 MPa com as zonas analisadas por EDS; b) e d) Respetivas tabelas com composição química, em % atômica.

A análise EDS mostra que as zonas mais claras encontradas no substrato de Ti6Al4V exibem um enriquecimento em vanádio comparativamente à matriz; desta forma verifica-se que a matriz corresponde à fase  $\alpha$  e as zonas mais claras à fase  $\beta$ .

A camada de reação no centro da ligação (camada C) e a camada adjacente ao substrato de TiNi (camada A) não foram analisadas por EDS devido às reduzidas dimensões. A camada de reação adjacente ao substrato de Ti6Al4V (camada E) aparenta ser monofásica (ver figura 46c) e, à semelhança das ligações anteriores, provavelmente é constituída por  $Ti_2Ni$ ; os valores de composição das zonas Z4 e Z5, conjuntamente com a secção de diagrama de equilíbrio de fases Ti-Al-Ni a 750 °C, indicam que esta camada é polifásica e constituída por TiNi e  $Ti_2Ni$ . Estas análises podem não representar a realidade visto que as zonas Z4 e Z5 são de dimensões reduzidas, inferiores ao volume de interação associada à técnica de EDS, e, além disso, não foi analisada a influência do vanádio. A

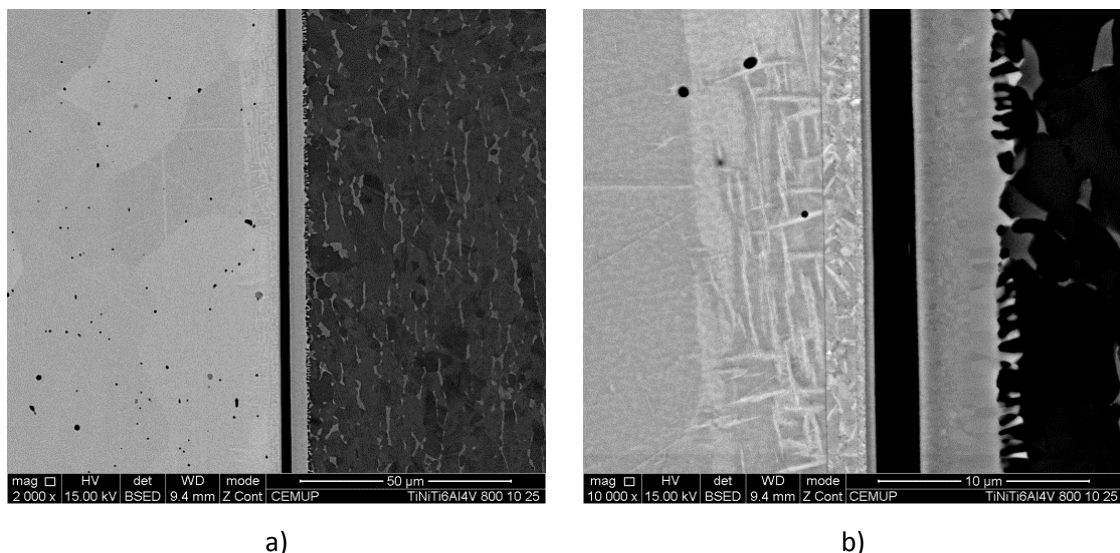
extensa camada B tem uma pequena variação de elementos na sua constituição, porém deve ser toda constituída por TiNi.

Como pode ser observado na figura 47, na interface existe um decréscimo de teor em alumínio e vanádio da periferia (Ti6Al4V) para o centro da ligação. Existe enriquecimento em níquel no mesmo sentido e o titânio diminui da zona 4 (59,54 %at) para zona 6 (52,29 %at); a partir daqui a concentração mantém-se próxima dos 50% típica das multicamadas e do TiNi.



**Figura 47** - Gráfico com distribuição de elementos desde o substrato de Ti6Al4V até ao centro da ligação processada a 700 °C/10 min/25 nm/50 MPa.

Examinada a influência da temperatura e do tempo na interface de ligação com período de multicamada de 25 nm, procedeu-se ao estudo da influência de pressão exercida nas amostras a serem ligadas; para este estudo, a pressão foi diminuída de 50 para 10 MPa.



**Figura 48** - Imagens da ligação dissimilar de TiNi e Ti6Al4V processada a 700 °C/60 min/25 nm/10 MPa; a) Microestrutura da interface no centro da ligação, b) Ampliação da zona de interface.

As imagens MEV da ligação TiNi-Ti6Al4V com multicamadas Ti/Ni com 25 nm de período a 800°C durante 60 minutos com 10 MPa de pressão evidenciam falta de ligação entre os dois substratos, contudo os filmes finos multicamada de cada substrato reagiram, como ilustra a figura 48b).

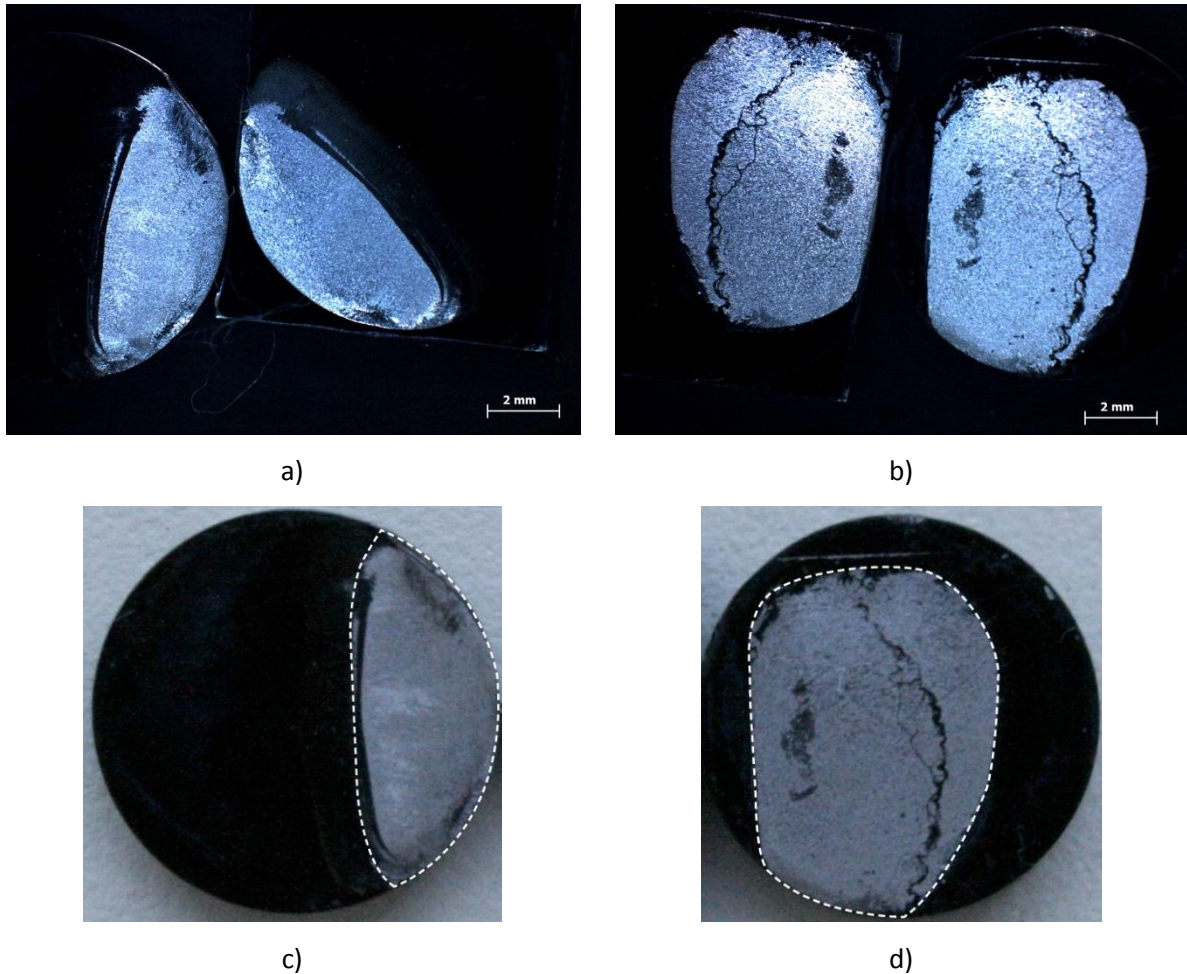
Como conclusão, a diminuição da temperatura ou da pressão prejudica a ligação por difusão no estado sólido entre a liga TiNi e a liga Ti6Al4V com multicamadas com período de 25 nm, não se conseguindo obter ligações contínuas ao longo de toda a interface. Esta conclusão é diferente do observado nas ligações com período de 11 nm o que demonstra que existe uma forte influência do período de multicamada no estabelecimento das ligações.

### **4.3 Caracterização mecânica das ligações**

As ligações selecionadas para os ensaios de corte foram as que pareciam mais intimamente ligadas nas imagens de MEV. As ligações processadas à temperatura de 800 °C, com pressões de 50 ou 10 MPa e com período de multicamada de 11 nm apresentaram interfaces sãs, com microestrutura e composição química semelhantes. De entre estas duas pressões escolheu-se a menor com o objetivo de selecionar as condições de processamento menos exigentes.

Das três amostras ligadas, apenas duas foram ensaiadas visto que uma amostra fraturou ao ser inserida no suporte do equipamento de corte (esta amostra está identificada como amostra 3 e as amostras que foram ensaiadas estão identificadas como amostras 1 e 2). Após o ensaio de corte realizaram-se observações à lupa e em MEV para examinar a área de ligação efetiva, determinar os locais de fratura e analisar o tipo de fratura.

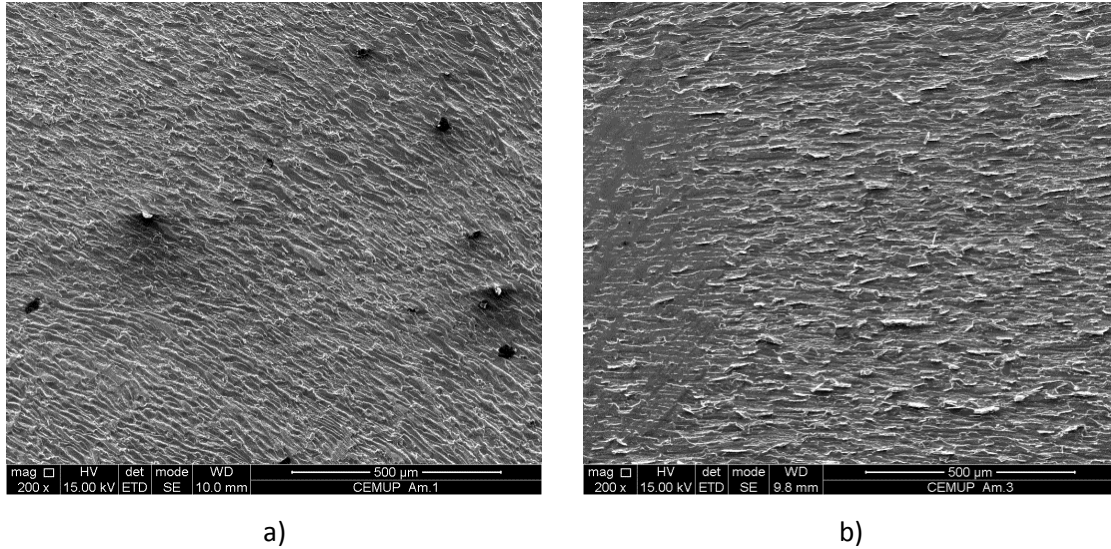
Da análise à lupa das superfícies de fratura verifica-se que não existiu uma ligação efetiva total pois só ligou uma fração da área existente das superfícies de contacto, como revela a figura 49. Na figura 49c) e d) encontram-se imagens das amostras com indicação da área selecionada como superfície de fratura. Esta área foi a considerada no cálculo da resistência das ligações (as zonas de cor cinzenta e preta representam, respetivamente, as áreas em que ocorreu ou não ligação).



**Figura 49** - Imagens à lupa das superfícies de fratura das amostras processadas a 800 °C/60 min/11 nm/10 MPa; a) amostra 1; b) amostra 2; c) Imagem fotográfica da amostra 1; d) Imagem fotográfica da amostra 2.

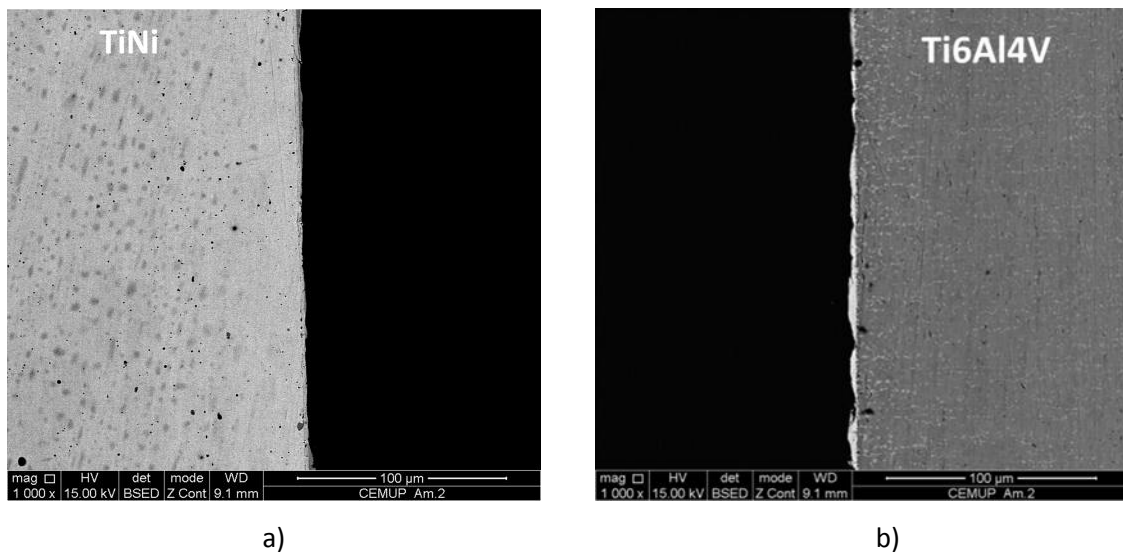
O valor da resistência ao corte da amostra 1 e da amostra 2 é de 88 e 32 MPa, respetivamente, sendo a resistência média de 60 MPa para as ligações processadas a 800 °C com  $\lambda=11$  nm e 10 MPa durante 60 minutos. Este valor é indicativo de ligações com fraca resistência mecânica.

A falta de ligação das superfícies de contato poderá ser explicada com a falta de paralelismo das amostras combinada com uma deficiente pressão exercida sobre as amostras durante o processamento, que deu origem a uma falta de contato das superfícies a ligar e conseqüente ligação numa fração das superfícies. Esta falta de ligação influenciou a resistência mecânica das ligações pois esta irregularidade perturba a distribuição das tensões, criando um efeito de entalhe que promove uma concentração de tensões na interface. Na figura 50 encontram-se imagens MEV das superfícies de fratura das amostras ensaiadas onde se constata que apresentam morfologias idênticas.

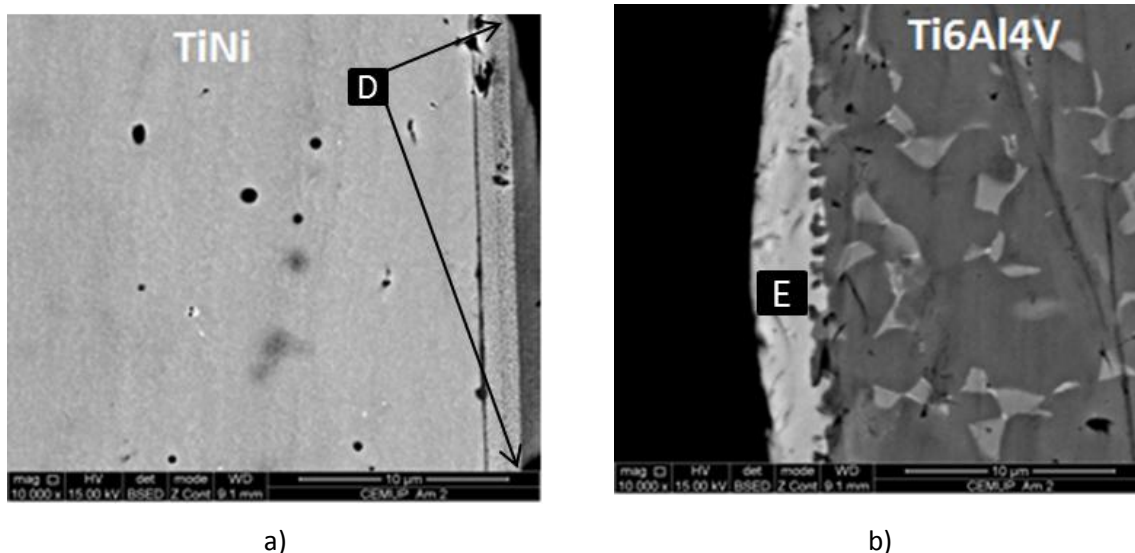


**Figura 50** - Imagens de MEV das superfícies de fratura das amostras processadas a 800 °C durante 60 minutos com  $\lambda = 11 \text{ nm}$  e 10 MPa; a) Amostra 1; b) Amostra 3.

Na figura 51 e 52 apresentam-se resultados obtidos em MEV que indicam que as ligações fraturaram pela zona da interface. O percurso de fratura ocorre principalmente através da zona adjacente ao substrato de Ti6Al4V, correspondente à fase  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (zona E), com ligeiras incursões na camada de reação  $\text{Ti}_2\text{Ni}+\text{TiNi}$  (zona D), mas defletindo sempre para a fase  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , sendo esta fase claramente o caminho preferencial de propagação de fissura.

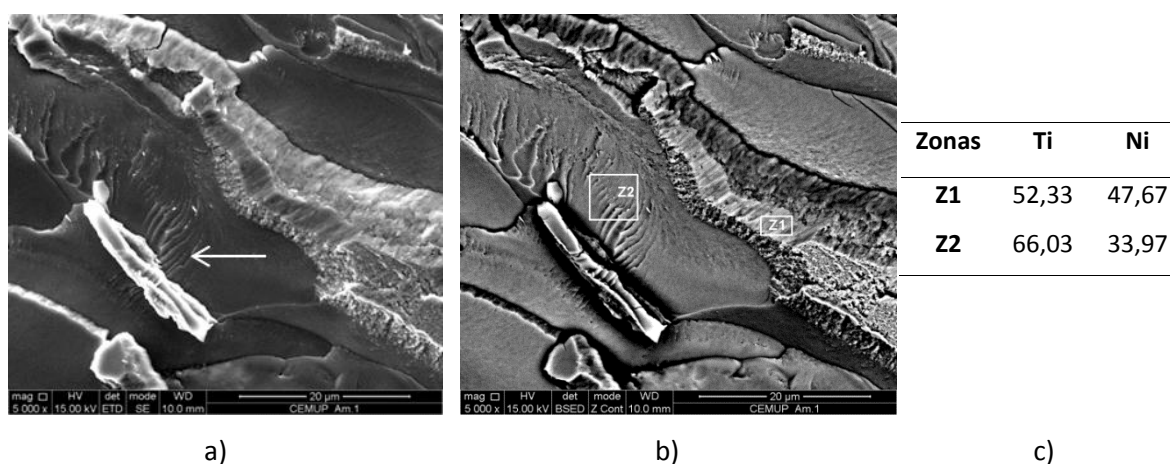


**Figura 51** - Imagens de MEV da seção transversal da ligação fraturada (amostra 2); a) Substrato de TiNi; b) Substrato de Ti6Al4V.



**Figura 52** - Imagens de MEV da secção transversal da ligação fraturada (amostra 2); a) Substrato de TiNi; b) Substrato de Ti6Al4V; c) Ampliação do substrato de TiNi; d) Ampliação do substrato de Ti6Al4V.

A propagação das fraturas em diferentes camadas de reação é comprovada pelas imagens da figura 53, onde se distinguem diferentes modos de fratura e diferentes composições químicas, obtidas por EDS.



**Figura 53** -Imagens MEV das superfícies de fratura ao longo das diferentes camadas de reação da interface. a) Imagem de eletrões secundários da amostra 1; b) Imagens de eletrões retrodifundidos com as zonas analisadas por EDS assinaladas da amostra 1; c) Tabelas com composição química, em % atómica.

A zona assinalada como Z1 apresenta características de fratura frágil intergranular pois a fissura propaga-se através das fronteiras de grão. Por comparação dos resultados obtidos por EDS com o diagrama de equilíbrio Ti-Ni pode pressupor-se que a fase existente é TiNi correspondente a zona D, este modo de fratura pode ser explicada por precipitação de uma fase frágil nas fronteiras de grão, provavelmente  $Ti_2Ni$ .

A zona 2 apresenta características típicas da fratura frágil por clivagem ou seja, ocorre ao longo de planos cristalográficos específicos. A superfície de fratura por clivagem é marcada por um relevo característico, denominado “marcas de rio” (river marks), assinaladas na figura 53a). Por comparação dos resultados obtidos por EDS com o diagrama de equilíbrio Ti-Ni pode pressupor-se que a fase existente é  $Ti_2Ni$  correspondente à camada E [60, 61].

A combinação da análise da superfície de fratura por MEV e dos valores dos ensaios de corte permite concluir que a presença de fases frágeis intermetálicas nas interfaces (em particular, o  $Ti_2Ni$ ) deteriorou as propriedades de união. Também a falta de ligação nas superfícies de contato confere à interface um efeito de entalhe que promove uma concentração de tensões na zona de contato entre as amostras a ligar.

## 5. Conclusões

O estudo do processamento de ligações no estado sólido da liga TiNi e entre as ligas TiNi e Ti6Al4V, assistida por multicamadas nanométricas de Ti/Ni, visa estabelecer os limites de aplicabilidade desta técnica nestes materiais e potenciar novas aplicações da liga TiNi. Este estudo permitiu retirar as conclusões seguidamente expostas começando pelas referentes as ligações em geral e prosseguindo com as referentes as ligações similares de TiNi (ponto a) e referentes as ligações dissimilares de TiNi e Ti6Al4V (ponto b):

- Os materiais de base não sofrem alterações microestruturais significativas; no entanto, o substrato de TiNi apresenta uma camada (Camada T), com dimensões que rodam 10  $\mu\text{m}$ , com morfologia ligeiramente diferente;
- As interfaces obtidas por ligação por difusão no estado sólido são heterogéneas e apresentam composições químicas e microestruturas diferentes das dos materiais de base;
- A reação entre as multicamadas e os materiais de base induziu a formação de interfaces, aparentemente livres de poros e fissuras, compostas essencialmente de titânio, alumínio e níquel;
- Durante o processamento das ligações, a heterogeneidade das superfícies de contato promove a formação do constituinte  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  no centro da interface.

### a) Conclusões das ligações similares de TiNi

- A ligação a 800°C durante 60 minutos, com uma pressão de 50 MPa e 11 nm, apresenta uma interface aparentemente isenta de defeitos;
- A espessura das interfaces formadas ronda os 5  $\mu\text{m}$ ;
- Para todas as condições de ligação, a composição das camadas de reação na interface é comparável e existe um fluxo de átomos de titânio para o centro da interface;
- As interfaces são compostas por três camadas de reação distintas. A camada de reação A, adjacente ao substrato TiNi, apresenta-se como uma bainha contínua em toda a interface, mas devido as suas reduzidas dimensões não foi possível carateriza-la quimicamente. A camada B, de maiores dimensões, apresenta tonalidade clara e a camada C correspondente à zona central das interfaces;
- A identificação das fases presentes em cada camada foi feita com os resultados do EDS e com o diagrama de equilíbrio Ti-Ni. Concluiu-se que a camada T e a camada B são possivelmente constituídas por TiNi e a camada C por  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

## b) Conclusões das ligações dissimilares de TiNi e Ti6Al4V

- O processamento de ligações a 800 °C durante 60 minutos e 11 nm de período de multicamada, com pressão de 50 MPa ou 10 MPa, levaram a formação de interfaces aparentemente isentas de defeitos;
- O período de multicamada de 11 nm dá origem a interfaces mais homogêneas do que o período de multicamada de 25 nm;
- A diminuição do período de multicamada favorece a ligação;
- A temperatura de processamento mais elevada (800 °C) favorece a homogeneização da interface mas com crescimento da fase frágil Ti<sub>2</sub>Ni;
- A variação da pressão não altera significativamente a morfologia e composição das interfaces;
- Amostras ligadas a 800 °C durante 60 minutos, com uma pressão de 10 MPa e 11 nm de período de multicamada, apresentam uma resistência ao corte média de 60 MPa. A fratura ocorre principalmente através da interface nas camadas E e D, possivelmente constituídas por Ti<sub>2</sub>Ni e TiNi, respetivamente;
- A camada adjacente ao substrato de TiNi é feita por uma fina e quase contínua bainha com a tonalidade idêntica a Ti<sub>2</sub>Ni, mas que, devido às suas reduzidas dimensões, não foi possível caracterizar;

Finalmente, por vezes sujeitam-se as ligações a um tratamento térmico posterior, com a intenção de obter interfaces mais homogêneas. No entanto, o tratamento térmico nestas ligações não deverá ser benéfico porque pode provocar o coalescimento do composto Ti<sub>2</sub>Ni, que confere fragilidade às ligações, como ficou comprovado pela análise das superfícies de fratura das ligações.

## Referências Bibliográficas

1. Hanawa, T.; *Materials for metallic stents*. Journal of Artificial Organs, (2009). **12**(2): p. 73-79.
2. Akselsen, O.M.; *Joining of shape memory alloys*, SINTEF Materials and Chemistry, Norway, (2010).
3. Smith, W.F.; *Princípios de ciência e engenharia de materiais*, McGraw-Hill, (1998): McGraw-Hill.
4. ASM Handbook: *Properties and Selection Nonferrous Alloys*, Vol.2, ASM International, Metals Park, Ohio, USA.
5. Duerig, T., Pelton A., *Ti-Ni shape memory alloys*. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, 1994: p. 1035-1048.
6. Lagoudas, D.C., *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*, Springer Verlag, (2008).
7. Schetky, L.M.D., *Shape-Memory Alloys*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1982.
8. Patoor, E., Lagoudas, D.C., Entchev, P.B., Brinson L. C., Gao X.; *Shape memory alloys, Part I: General properties and modeling of single crystals*. Mechanics of Materials, (2006). **38**(5): p. 391-429.
9. Fernandes, F.M.B., *Ligas com memória de forma*. Departamento de Ciências dos Materiais/Cenimat, Universidade de Lisboa, Lisboa, (2006) p. 1-32.
10. Davis, J.R., *Nickel, cobalt, and their alloys*. Vol. 8. ASM Intl. (2000)
11. Otsuka, K., X. Ren, *Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys*. Progress in Materials Science, (2005). **50**(5): p. 511-678.
12. Wakjira, J.F., *The VT1 shape memory alloy heat engine design*, Virginia Polytechnic Institute and State University, (2001),.
13. Russell, S.M.; *Nitinol melting and fabrication*, SMST-2000: Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (2000).
14. Pitt D., White E., Garcia E.; *SAMPSON smart inlet SMA powered adaptive lip design and static test*, Proceedings of the 42<sup>nd</sup> AIAA Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, Seattle,(2001): p. 1–11.
15. Leppäniemi, A., *Shape memory alloys—applications and commercial aspects*, (2000).
16. Fu, Y., Du H., Huang W., Zhang S., Hu M.; *TiNi-based thin films in MEMS applications: a review*. Sensors and Actuators A: Physical, (2004), **112**(2): p. 395-408.
17. Song, C.; *History and Current Situation of Shape Memory Alloys Devices for Minimally Invasive Surgery*. Open Medical Devices Journal, (2010). **2**(1): p. 24-31.
18. Stoloff, N., C. Liu, S. Deevi; *Emerging applications of intermetallics*. Intermetallics, (2000). **8**(9): p. 1313-1320.
19. Wessner, C.W.; *An assessment of the SBIR program*, Natl Academy Pr, (2008).
20. Davis, J.R.; *Heat-resistant materials*, ASM Intl. , (1997).
21. Donachie, M.J., *Titanium: a technical guide*, ASM Intl., (2000).
22. ASM handbook: *Metallography and microstructures*. Vol. 9. ASM Intl., (2004).

23. ASTM, *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Wire*, (2003).
24. ASM Handbook: *Alloy phase diagrams*, Vol.3, (1992).
25. Couto, A., Faldini, S., Almeida, G., Sekeres T, Kunioishi, C., Morcelli, A., Lima, N.; *Caracterização microestrutural da liga Ti-6Al-4V comercial utilizada como biomaterial*. (2006).
26. Gurrappa, I., *Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications*. *Materials characterization*, (2003), **51**(2-3): p. 131-139.
27. Pérez, J., Llorente J., Sánchez J., *Advanced cutting conditions for the milling of aeronautical alloys*. *Journal of Materials Processing Technology*, (2000) . **100**(1): p. 1-11.
28. Simões S., *Ligação por difusão no estado sólido de aluminetos de titânio revestidos com filmes finos multicamada*, (2010), FEUP.
29. He, P., D. Liu, *Mechanism of forming interfacial intermetallic compounds at interface for solid state diffusion bonding of dissimilar materials*. *Materials Science and Engineering: A*, 2006. **437**(2): p. 430-435.
30. Brandon, D.G., Kaplan W.D., *Joining processes: an introduction*, Wiley-VCH, (1997).
31. Ghosh, M., Bhanumurthy, K., Kale, G.B., Krishnan, J., Chatterjee S., *Diffusion bonding of titanium to 304 stainless steel*. *Journal of nuclear materials*, (2003). **322**(2): p. 235-241.
32. Guedes, A., *Ligação de uma liga  $\gamma$ -TiAl por brasagem por difusão*. Universidade do Minho (2004).
33. ASM Handbook: *Welding, brazing and soldering*. Vol 3 (1993).
34. Simões, S., Viana, F., Kojak, M., Ramos, A.S, Vieira, M.T., Vieira, M.F.; *Diffusion bonding of TiAl using reactive Ni/Al nanolayers and Ti and Ni foils*. *Materials Chemistry and Physics*, (2011).
35. Nicholas, M., *Joining processes: introduction to brazing and diffusion bonding*, Chapman & Hall, (1998).
36. Xun, Y., M. Tan, *Applications of superplastic forming and diffusion bonding to hollow engine blades*. *Journal of Materials Processing Technology*, (2000). **99**(1): p. 80-85.
37. Torun, O., *Microstructure and bond strength of diffusion-bonded nickel aluminide-titanium joints*. *Intermetallics*, 2009. **17**(3): p. 179-181.
38. Guedes, A., Pinto A.M.P, Vieira M.F., Viana F.; *Assessing the influence of heat treatments on  $\gamma$ -TiAl joints*, *Materials Science Forum*, (2006).
39. Haas, T., Schuessler A.; *Welding and joining of TiNi shape memory alloys: Engineering aspects and medical applications*. (1999).
40. van der Eijk, C., Fostervoll H., Sallom Z.K.; *Plasma Welding of NiTi to NiTi, Stainless Steel and Hastelloy C276*. ASM International, (2004).
41. Falvo, A., Furgiuele F., Maletta C., *Laser welding of a NiTi alloy: Mechanical and shape memory behaviour*. *Materials Science and Engineering: A*, 2005. **412**(1): p. 235-240.
42. Nishikawa, M., Tanaka, H., Kohda, M., Nagaura, T., Watanabe K. ; *Behaviour of welded part of Ti-Ni shape memory alloy*, (1982).
43. Beyer, J., Hiensch E., Besselink, P. ; *Resislanee Welding of TiNi-Shape Memory Alloys*. (1989).
44. Schlossmacher, P., Haas T., Schüssler A., *Laser-welding of a Ni-rich TiNi shape memory alloy: Mechanical behavior*. *Le Journal de Physique IV*, (1997). **7**(C5): p. 5-5.

45. Hsu, Y., Wang, Y.R., Wu, S.K.;Chen, C.; *Effect of CO<sub>2</sub> laser welding on the shape-memory and corrosion characteristics of TiNi alloys*. Metallurgical and materials transactions A, (2001). **32**(3): p. 569-576.
46. Hall, P.C.; *Laser welding nitinol to stainless steel*, SMST-2003: Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. (2003).
47. Tuissi, A., Bassani, P., Gerosa, M., Mauri, D., Pini, M., Capello, E., Previtali, B., Vedani M.; *CO<sub>2</sub> laser welding of NiTi/Ni-based alloys*. SMST-2003: Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (2003).
48. Jafari, J., Zebarjad, S.M,Sajjadi S.A; *Effect of pre-strain on microstructure of Ni-Ti orthodontic archwires*. Materials Science and Engineering: A, (2008). **473**(1-2): p. 42-48.
49. Rossnagel, S.M., Cuomo, J.J, Westwood W.D.; *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions*, (1990).
50. Tendeloo, G.V.; *Structure and microstructure of colossal magnetoresistant materials*. Reports on Progress in Physics, 2004. **67**: p. 1315.
51. De Medeiro, R.A., *Produção de filmes finos de vox por pulverização catódica reativa*. Instituto Militar de Engenharia, (2009).
52. ASM Handbook: *Surface Engineering*, Vol.5, (1994).
53. Thornton, J.A., *Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons*. Journal of Vacuum Science and Technology, (1978). **15**(2): p. 171-177.
54. Bhushan, B., *Springer handbook of nanotechnology*. Vol. 1, Springer Verlag, (2004).
55. Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*, (1998).
56. Monteiro, A.J.S.C.; *Revestimentos multicamada PVD com comportamento electrocrômico*, Universidade do Minho, (2005).
57. Andrade M.F, *Análise da morfologia e da resistência ao desgaste de revestimentos TiAlSiN efectuados por PVD*, 2008, FEUP.
58. Davim, J., A. Magalhães, F. de Oliveira; *Ensaio mecânicos e tecnológicos*, (1992).
59. Nash, P., V. Vejins, W. Liang, *The Al- Ni- Ti (Aluminum- Nickel- Titanium) system*. Journal of Phase Equilibria, 1982. **3**(3): p. 367-374.
60. Dieter, G.E., D. Bacon; *Mechanical metallurgy*. Vol. 2. McGraw-Hill New York, (1986)
61. Gall, K., Yang, N., Sehitoglu, H., Chumlyakov Y.I.; *Fracture of precipitated NiTi shape memory alloys*. International journal of fracture, (2001). **109**(2): p. 189-207.