



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA  
Cu-14Al-4Ni COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PARA A OBTERÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**PEDRO LINHARES DA CUNHA FILHO**

**RECIFE, AGOSTO DE 2002**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA Cu-14Al-4Ni  
COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**PEDRO LINHARES DA CUNHA FILHO**

**RECIFE, AGOSTO DE 2002**

O único lugar que o dinheiro vem  
antes do sucesso é no dicionário!

**Albert Einstein**

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo agradeço a minha família.

Ao meu tio Gilberto que se tornou o representante de meu Pai aqui na Terra, por ter acreditado e me incentivado a seguir esta carreira.

A minha amada esposa, que soube transformar momentos de angustias em incentivos para um convívio melhor.

Aos meus filhos que durante 3 anos ganharam um estudante dentro de casa, mas que nunca perderam o seu amor por mim.

A minha mãe que sempre viu em mim uma pessoa que nunca desiste de seus objetivos.

Agradeço ao meu amigo, professor e Orientador Ney Quadros, que acreditou na minha capacidade em trilhar o caminho da memória de forma, sem nunca esquecer a Economia.

Aos professores do DEMEC que pacientemente souberam transmitir seus conhecimentos.

Aos colegas de curso, Oscar, Emanuel, Ilo, Peterson, Ricardo, Tiziana, Sérgio, Darlan, Alessandro, Catarina e a todos os outros, meu muito obrigado pela ajuda que deram. Torno-me um Mestre junto com vocês, graças ao apoio que recebi.

Aos Departamentos de Física, Química, Minas e Elétrica pelo apoio na execução dos experimentos aqui realizado.

Às empresas ALCOA S.A. e ITEP (Instituto Tecnológico de Pernambuco).

À CAPES e à FACEPE pelo apoio financeiro sem o qual este trabalho não seria possível.

Aos Professores Ricardo Sanguinetti, Yogendra Yadava, Severino Urtiga, Armando Shinorara, Pedro Guzzo, Claudeir Silva, Paulo Marcelo, Dario Ferraz, Noêmia Mesquita e os demais Professores do departamento de Engenharia Mecânica, meu muito obrigado pela ajuda e pela amizade que consegui manter com vocês.

Aos Professores e funcionários responsáveis pela Coordenação da Pós-Graduação pela dedicação e presteza com que sempre atenderam as minhas solicitações.

Aos que por ventura não fui capaz de lembrar, meu muito obrigado.

## RESUMO

A liga Cu-14Al-4Ni (peso %) com Efeito Memória de Forma (EMF) foi obtida em forno de indução de média frequência e caracterizada microestruturalmente pelos métodos de Difração de Raio-X e Microscopia Óptica respectivamente. As temperaturas das transformações termoelásticas foram obtidas por Resistividade Elétrica e Análise Térmica (DSC). As características mecânicas por Ensaio de Dureza. As fases intermetálicas da liga foram identificadas e caracterizadas como responsáveis pela característica de fragilidade do material e, desta forma, foram evitadas durante o procedimento de conformação mecânica tornando viável o uso industrial desse material. As temperaturas de transformação que controlam o efeito memória foram determinadas em material laminado a quente e resfriado em três condições diferentes de resfriamento a partir de: salmoura a  $-20^{\circ}\text{C}$ , água a temperatura ambiente e água em ebulição. A liga apresentou o Efeito Memória de Forma e foi medida sua capacidade de recuperação da deformação em situações da ciclagem térmica. A influência de ciclagem termomecânica nas temperaturas de transformação foi estudada para tentar estabelecer uma linha de comportamento dos defeitos de linha no material. A estabilidade das temperaturas de transformação nos materiais resfriados e sob envelhecimento térmico da fase matriz foi acompanhada por medidas de resistividade elétrica. A variação de resistividade da liga, durante as transformações de fase, incluindo-se a transformação termoelástica e nas condições diferenciadas de tratamentos térmicos foram medidas e analisadas a partir de dispositivo criado e desenvolvido neste departamento. Como trabalho futuro foi sugerida a adição de um quarto elemento de liga para poder reduzir a fragilidade da liga.

## ABSTRACT

The Cu-14Al-4Ni (wt%) with shape memory effect (SME) was produced in a medium frequency induction furnace. Structure and microstructure of the alloy has been characterized through x-ray diffraction and optical microscopy techniques, respectively. Thermo-elastic transformation temperatures were determined through electrical resistivity measurements and differential scanning calorimetry (DSC) analysis. Mechanical properties were studied by hardness tests. Intermetallic phases of the alloy were identified and characterized through their fragility characteristics and in this way they were avoided during the procedure of mechanical conformance turning viable the industrial use of that material. The transformation temperatures, which control the shape memory effect, were determined in hot laminated materials cooled in three different cooling conditions: water with salt to  $-20$  degrees, water to  $25$  degrees and water in ebullition. The alloy presented shape memory effect and capacity of recuperation of deformation in thermal cycle situations of the alloy were measured. The influence of thermal mechanical cycles on the transformation temperatures were studied to try to establish a line defect behavior in the material. The establishment of transformation temperatures in materials cooled and subsequently, thermally aged matrix phase, was accompanied through electrical resistivity measurements. The variation in resistivity of the alloy during phase transformation, including thermo-elastic transformation and in different thermal treatment conditions were measured and analyzed through an electrical resistivity measurement system created and developed in this department. For future research it is suggested to add one forth of the alloying element in the alloy to reduce the fragility.

## SUMÁRIO

1.	Introdução	10
2.	Revisão Bibliográfica	11
2.1.	Ligas com Efeito Memória de Forma (LEMF)	11
2.1.1.	O Sistema CuAlNi	11
2.1.2.	A História das LEMF	11
2.2.	A Transformação Martensítica (TM)	12
2.2.1.	Características da Transformação Martensítica	13
2.2.2.	As Temperaturas de Transformação (TT)	13
2.2.3.	A Histerese da Transformação	13
2.3.	A Cristalografia da Transformação Martensítica	14
2.3.1.	As Teorias Fenomenológicas	16
2.4.	A Termodinâmica das Transformações Martensíticas	17
2.5.	A Termodinâmica das Transformações Termoelásticas	17
2.6.	As Estruturas Cristalinas das Fases	18
2.6.1.	As Relações de Correspondência entre as Fases	19
2.7.	As Propriedades Mecânicas das Fases nas LEMF	20
2.8.	O Efeito Memória de Forma (EMF)	20
2.9.	Os Tipos de Efeitos Memória de Forma	21
2.9.1.	O Efeito Memória de Forma (EMF)	21
2.9.2.	O Efeito Memória de Forma Reversível (EMFR)	23
2.9.3.	A Superelasticidade (SE)	24
2.10.	Limitações do EMF e o Comportamento Superelástico	24
2.11.	As Propriedades Mecânicas das LEMF's	26
2.12.	Os Problemas Encontrados nas LEMF	26
2.13.	O Comportamento das TT e das Propriedades nas LEMF	27
2.14.	A Estabilização das TT	28
2.15.	A Ciclagem Térmica e as TT (Estabilização)	30

2.16.	As TT Medidas por Resistividade Elétrica (RE)	30
2.17.	As TT e a Influência do Modo de Resfriamento rápido	31
2.18.	A Resistividade Elétrica do Sistema CuAlNi	31
2.19.	Aplicativos	32
3.	Materiais e Métodos	35
3.1.	Seleção das Ligas	35
3.2.	Obtenção das Ligas	35
3.3.	Tratamentos Térmicos e Mecânicos	36
3.4.	Metalografia	37
3.5.	Caracterização Física	38
3.6.	Processos Sensíveis as Alterações Estruturais ou Mudanças de Fases	39
3.7.	Processo de Acompanhamento da Estabilização das TT	39
4.	Resultados e Discussões	41
4.1.	Caracterização Estrutural e Microestrutural	41
4.1.1.	Material BF, Homogeneizado e Betatizado.	41
4.1.2.	Decomposição da Matriz Austenítica	45
4.1.3.	Comportamento das Fases Martensítica $\beta'_1$ e $\gamma'_2$	50
4.1.4.	Caracterização do Precipitado $\gamma_2$	51
4.5.	Caracterização Física	52
4.5.1.	Temperaturas de Transformação	52
4.5.2.	Registro Fotográfico da Transformação Martensítica	55
4.5.3.	TT e $\rho$ - Evolução pelo Modo de Resfriamento Rápido	57
4.5.4.	TT e $\rho$ - Estabilização	58
4.5.5.	Resistividade Elétrica da Matriz	62
5.	Conclusões	66
6.	Sugestões de Trabalhos Futuros	68
	Bibliografia	69
	Abreviações	73





## 1. Introdução

As ligas com Efeito Memória de Forma (LEMF) representam os materiais que possuem o poder de recuperar deformações automaticamente quando sujeitas a variações nas temperaturas de trabalho. Esta qualidade tem incentivado pesquisas por materiais que apresentem maiores taxas de recuperação e elevadas temperaturas de transformação, revelado pelo crescente número de trabalhos apresentados pela literatura vigente.

Um lugar de destaque foi dado às ligas do sistema FeC por muitas décadas com relação ao EMF, quando descobriram que ligas de materiais não-ferrosos também poderiam demonstrar as mesmas propriedades com taxas mais elevadas. As ligas de NiTi apresentam as melhores propriedades, como poder de recuperação da deformação, resistência à corrosão e boa compatibilidade biológica. Os baixos custos de obtenção e conformação impuseram às ligas à base de Cobre (CuZnAl, CuAlNi e CuAlSn) um lugar de destaque neste meio.

A Transformação Martensítica (TM) é o mecanismo pelo qual o fenômeno do EMF se desenvolve e, apesar de ser conhecida a mais de um século, somente nas cinco últimas décadas é que o interesse no efeito cresceu, puxado pela crescente demanda por sistemas informatizados e miniaturizados de engenharia, pela robótica e pela indústria bélica (naval e aeroespacial).

As aplicações comerciais que fazem uso do EMF buscam explorar as propriedades das transformações de fase sem difusão nos sólidos, das mudanças estruturais que proporcionam tensões elásticas no material e da reversibilidade encontrada na TM. Desta maneira, a recuperação da forma pode acontecer no aquecimento, no resfriamento ou quando sob retirada das tensões externas.

A Área de Materiais e Fabricação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco desenvolve pesquisas em ligas com Efeito Memória de Forma a base de Cobre desde 1989. As ligas binárias CuSn e CuZn e as ternárias CuZnSn e CuZnAl foram obtidas e caracterizadas quanto aos aspectos estruturais, microestruturais, físicos e mecânicos. Atualmente uma forma quaternária (CuAlNiMn) está sendo estudada com o objetivo de melhorar a trabalhabilidade do sistema de liga CuAlNi.

O presente trabalho disserta sobre a obtenção e caracterização estrutural e microestrutural da liga Cu-14Al-4Ni com EMF, abordando as fases encontradas neste sistema de liga, no seu estado bruto de fusão, homogeneizado, betatizado em diferentes situações de resfriamento até a sua condição de tratado termicamente (envelhecimento térmico), onde foram estudados o comportamento das temperaturas de transformação, a variação da resistividade associada às temperaturas de transformação, a dureza e a degradação do efeito.

Foram utilizadas técnicas de Difração de Raio-X, Análise Térmica Diferencial, Resistividade Elétrica (variação da ddp) pelo Método dos Quatro Terminais e Dureza Vickers durante as caracterizações da liga.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Ligas com Efeito Memória de Forma (LEMF)

O termo LEMF é utilizado para referenciar os materiais metálicos que são capazes de reverter uma certa deformação plástica sem o emprego da força humana, onde apenas uma variação no gradiente de temperatura ou a eliminação da força externa aplicada é o suficiente para fazer com que este fenômeno aconteça.

Os materiais metálicos que possuem essa interessante propriedade são empregados nos mais diversos segmentos da Indústria metalúrgica, que vão das aplicações aeroespaciais, eletroeletrônica, Construção Civil, Robótica e a Bioengenharia. As LEMF estão classificadas dentro do grupo dos *materiais metálicos* como *materiais projetados*, pois são utilizadas tendo em vista o conhecimento científico utilizado a partir do seu desenvolvimento [1]. Este tipo de material pode ser empregado em conectores, sensores, dispositivos de segurança e em muitas outras aplicações as quais serão discutidas posteriormente. Uma outra classificação da LEMF é a de que este tipo de material pode ser considerado como *materiais inteligentes*, pois se trata de materiais que apresentam mudanças de comportamento *autocorretivas* com relação ao tempo ou a temperatura. Neste grupo estão contidas também as cerâmicas piezelétricas, os fluídos reorológicos e os polímeros condutivos [2].

O efeito da recuperação espontânea da forma acontece em um intervalo crítico de Temperatura de Transformação (TT) no estado sólido dos materiais metálicos e é uma das características marcantes das transformações termodinâmicas. A Transformação Martensítica (TM) é a transformação de fase que orienta o efeito memória em alguns tipos de ligas e acontece entre duas fases sólidas, envolvendo rearranjos atômicos da rede cristalina do material com diferentes níveis de tensão-deformação entre elas [3].

#### 2.1.1. O Sistema CuAlNi

Os materiais com memória de forma podem ser obtidos a partir de vários sistemas de ligas metálicas e as mais conhecidas são as ligas do sistema NiTi e as ligas a base de Cobre. Um melhor estudo sobre os principais sistemas de ligas que apresentam o EMF pode ser encontrado em [4]. O sistema CuAlNi foi empregado com o objetivo de ser utilizado em aplicações comerciais nos intervalos de temperatura entre 80°C e 200°C, o que não pode ser atingido pela liga clássica de NiTi. Um outro fator que justifica o uso deste tipo de sistema é o seu baixo custo de aquisição da matéria-prima e certas facilidades empregadas na elaboração da liga, o que o torna muito mais barato que os sistemas de base NiTi.

#### 2.1.2. A História das LEMF

As primeiras informações sobre a descoberta do Efeito Memória de Forma (EMF) são da década de trinta. A. Ölander e Schiel descobriram o comportamento pseudoelástico em uma liga de Au-Cd em 1932 [5-8]. A formação e desaparecimento da fase martensítica, diminuindo e aumentando com a temperatura em uma liga CuZn foi primeiramente observado por Greninger & Mooradian em 1938 [10]. Kurdjumov et al afirmam que o fenômeno básico do efeito memória era governado pela reversibilidade da Transformação Martensítica. O comportamento termoelástico da fase martensítica foi confirmado através de observações metalográficas e com ensaios de variação da resistividade elétrica em uma liga de AuCd [12].

No início dos anos sessenta nos Estados Unidos, Buehler e seus colegas de trabalho do Naval Ordnance Laboratory (futura NASA), descobriram o efeito Memória Forma em uma liga equiatômica de NiTi o que foi considerado como o ponto de partida nas pesquisas dentro

do campo dos materiais com memória de forma [3]. Esta liga foi batizada depois de Nitinol em homenagem ao Naval Ordnance Laboratory. Desde então, foram feitas muitas investigações para se elucidar os mecanismos de seu comportamento.

Os primeiros esforços para explorar comercialmente o potencial das LEMF foram feitos pela indústria militar norte americana, na década de 60, quando no submarino Nautilus algumas junções que eram soldadas foram envolvidas por luvas de material com efeito memória. Os caças F14 passaram a utilizar conectores em seus trens de pouso para substituir o processo de solda tradicional.

No campo da Medicina, Johnson e Alicandri em 1968 (citados no trabalho de Castleman et al. (1976)) foram os primeiros a utilizar as ligas de NiTi como material para implantes biológicos. Na década 80 a idéia ganhou mais apoio e foram lançadas algumas aplicações experimentais ortodônticas e ortopédicas. Somente nos meados da década de 90, porém, é que as primeiras aplicações comerciais dos materiais em Ortodontia foram difundidas e fizeram a inovação destas ligas dentro da Bioengenharia.

## 2.2. A Transformação Martensítica (TM)

A TM é uma *transformação de fase* que acontece no estado sólido onde a fase produto (Martensita) se origina por nucleação e crescimento a partir da fase austenítica (matriz) durante o resfriamento do material ou sob uma aplicação de tensões externas. A nomenclatura das fases foi empregada a partir das fases encontradas nos Aços para se referir às fases estáveis em baixa e alta temperatura respectivamente.

A diferença entre as energias internas das fases gera uma transição de fase que provoca uma mudança estrutural com deformações na fase matriz, induzidas por um mecanismo de cisalhamento que resulta no movimento cooperativo dos átomos [23].

Morfologicamente, os cristais de Martensita são estruturas que podem ser encontradas na forma acicular, plaquetas ou lenticular. Os átomos dessas estruturas movem-se cooperativamente e estão relacionados aos átomos da fase matriz por uma correspondência de rede que os orientam durante toda a transformação. A figura 2.1 mostra um cristal de Martensita transformado no meio austenítico. Os cristais de Martensita são separados dos cristais de Austenita por planos de hábito que por sua vez são considerados pelas Teorias Fenomenológicas com planos de deformação invariante. Os cristais da fase produto apresentam uma linha de centro que divide a variante em duas partes.

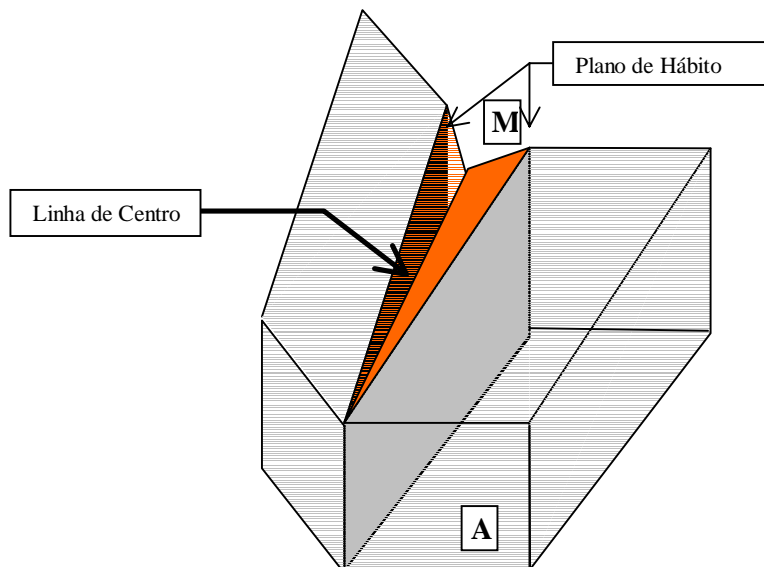


Figura 2.1: Representação esquemática dos cristais de Martensita no meio Austenítico.

Segundo [9], a linha de centro é o ponto de partida do crescimento das variantes martensíticas, desenvolvendo-se transversalmente a partir linha de centro. As características, a cristalografia e as teorias que procuram explicar a TM serão discutidas a seguir.

### 2.2.1. Características da Transformação Martensítica

A TM é uma transformação de fase que apresenta algumas características bastante interessantes. É um tipo de transformação que *não envolve difusão atômica*, pois a fase martensítica possui a mesma composição química da fase matriz. A mudança de fase acontece devido ao movimento de uma interface dentro do material que provoca uma mudança estrutural na fase austenítica fazendo com que a Martensita criada apresente uma diferença de simetria com relação a Austenita [13]. Esta pouca divergência entre as fases faz com que este tipo de material venha apresentar o efeito memória de forma.

A transformação  $A \rightarrow M$  é uma transição *atérmica*, pois embora a transformação ocorra dentro de um intervalo definido de temperatura, a fração transformada da fase matriz e da fase produto depende de um incremento ou diminuição da temperatura para que a transformação se desenvolva, embora a transformação como um todo ocorra dentro de um intervalo crítico de temperatura [14]. Um outro fator característico deste tipo de transformação é que ela também pode ocorrer durante uma aplicação de carga de tensão. A figura 2.2A mostra a evolução das frações transformadas com relação à temperatura.

Uma outra característica marcante da TM é a sua *reversibilidade* que ocorre quando um material martensítico é aquecido. Acima de uma determinada temperatura os cristais da fase produto começam a se retransformar na fase austenítica, mantendo a forma e as orientações originais da fase matriz. Se resfriarmos novamente o material, a fase martensítica retornará.

### 2.2.2. As Temperaturas de Transformação (TT)

As LEMF obtidas a partir do sistema metálico CuAlNi apresentam duas estruturas cristalinas que dependem da temperatura para coexistirem. Elas são chamadas de *Martensita* (obtida durante um resfriamento) e *Austenita* (obtida durante o aquecimento) e ambas as fases apresentam propriedades físico-mecânicas notavelmente diferentes.

Quando um material martensítico é aquecido, ele sofre uma transição para o estado austenítico dentro de um intervalo crítico de temperatura. A temperatura na qual este fenômeno se inicia é chamado de temperatura de início da betatização ( $A_s$ ) e a temperatura na qual a transição está completamente concluída é chamada de temperatura final de austenitização ( $A_f$ ). Quando a liga austenítica é resfriada, esta começa a se retransformar para a fase martensítica e as temperaturas que controlam o início e fim da transformação martensítica é conhecida como ( $M_s$ ) e ( $M_f$ ) (vide figura 2.2A) [15].

### 2.2.3. A Histerese da Transformação

O intervalo de temperatura no aquecimento onde ocorre a transição  $M \rightarrow A$  é maior que o intervalo de temperatura da transformação inversa, que acontece durante o resfriamento (figura 2.2A). A diferença entre as temperaturas de transição sob aquecimento e resfriamento é chamada de *Histerese* (H). Tecnicamente, a Histerese é definida como a diferença entre as temperaturas na qual o material está 50% transformado em Austenita (sob aquecimento) e 50% transformado em Martensita, sob resfriamento. As ligas do sistema CuAlNi podem apresentar histereses nas faixas de  $-10$  a  $-15^\circ\text{C}$  [9], de  $20$  a  $30^\circ\text{C}$  [15]. As ligas do sistema CuZnAl apresentam histereses de  $32$  a  $35^\circ\text{C}$  de acordo com a variação da composição química empregada na liga [7].

Uma outra característica da histerese formada neste tipo de material considera a diferença de tensão suportada entre as fases. O material na fase austenítica é duro e tem baixa resistência a fratura quando ensaiado em processos de tração. A figura 2.2b mostra o gráfico Tensão x Deformação em um material ensaiado sob tensão, revelando que a Martensita Induzida demonstra uma característica de superelasticidade, revertendo a deformação plástica sofrida, enquanto que a Martensita induzida termicamente se mantém deformada quando é retirada a tensão.

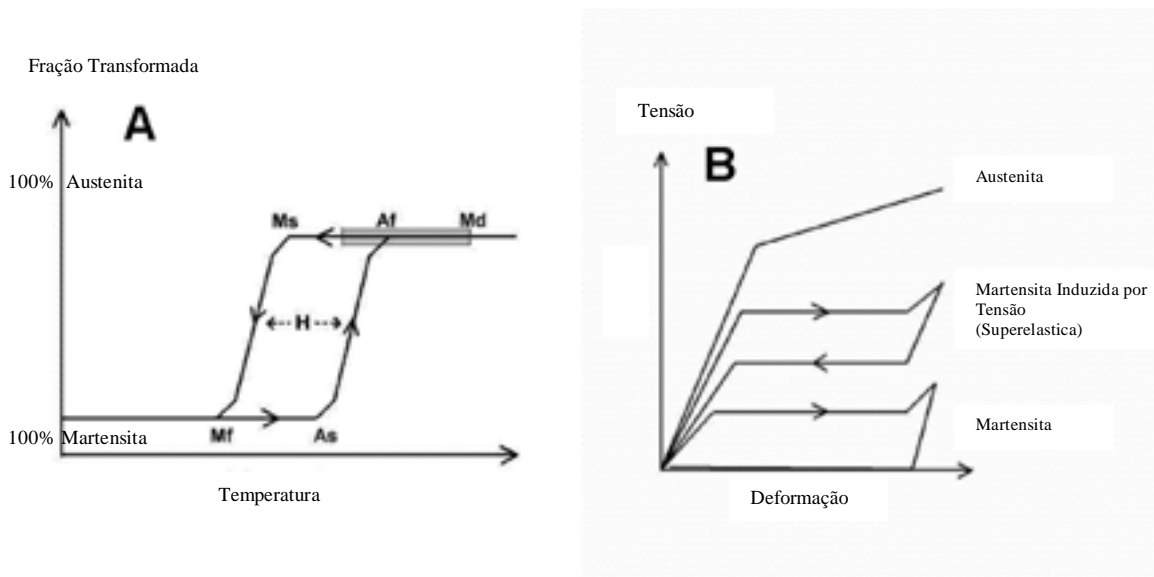


Figura 2.2: A) Desenho Esquemático Transformação Martensítica e Histerese (H) sob mudança de temperatura.  $A_s$  = início de austenitização,  $A_f$  = final de austenitização,  $M_s$  = início da transformação martensítica,  $M_f$  = final da transformação martensítica e  $M_d$  = maior temperatura austenítica capaz de provocar a Martensita induzida por tensão. Área cinza = área considerada ótima para acontecer o fenômeno da Superelasticidade. B) Comportamento Tensão x Deformação das diferentes fases das ligas com memória de forma em temperatura constante.

### 2.3. A Cristalografia da Transformação Martensítica

Uma outra característica da TM é a de produzir na superfície livre dos materiais uma região de relevos provocados pelo movimento das plaquetas de martensita no meio austenítico. Essas mudanças de forma são provocadas por tensões de cisalhamento que ocorrem na interface (plano de hábito ou plano invariante) entre a fase matriz e a fase produto e está associada a uma deformação por tração ou compressão perpendicular à interface. Uma deformação dessa natureza é chamada de *Deformação do Plano Invariante* e é a forma mais geral que pode acontecer em escala macroscópica, mantendo a invariância do plano de hábito. Investigações experimentais mostraram que o plano de hábito da Martensita é irracional (com relação as suas direções cristalográficas) do tipo (2,5,9), (0,0,19) ou (5,2,9) [10-16].

A figura 2.3 mostra o mecanismo que envolve a TM. A partir da nucleação dos cristais de Martensita na matriz austenítica, começam a ocorrer cisalhamentos de algumas regiões da fase austenítica (d) seguido de uma deformação – caracterizada basicamente por uma deformação do plano invariante (P) – que se encerra com uma rotação do conjunto do reticulado cristalino da Martensita devido à acomodação das deformações provocadas.

### 2.3.1. As Teorias Fenomenológicas

Diversas tentativas foram feitas para tentar explicar o mecanismo da transformação estrutural que está envolvido na cristalografia da TM. Todas elas partiram do estudo feito por Weschler, Lieberman e Read [18], mostrando que a transformação podia ser explicada a partir de três deformações básicas:

1. Uma distorção que ocorre na transformação estrutural entre as fases (CFC  $\rightarrow$  CCC) semelhante à Distorção de Bain;
2. Uma deformação por cisalhamento (deformação invariante da rede) que mantém a simetria do reticulado (não alterando a estrutura do cristal) e em combinação com a distorção de Bain, forma o plano não-distorcido; e
3. Uma rotação do reticulado transformado, de modo que o plano não-distorcido tenha a mesma orientação espacial que os cristais austeníticos e martensíticos.

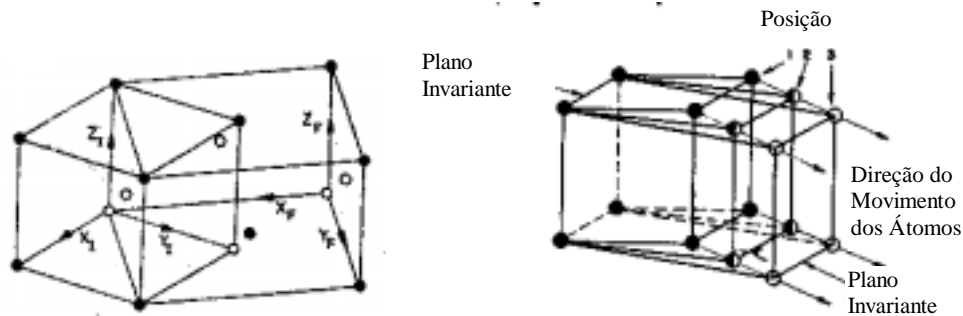


Figura 2.5: Características Cristalográficas da Transformação Martensítica (a) os planos martensíticos são originados dos planos compactos da fase matriz (b) os planos de hábito possuem a característica de ser planos invariantes durante a transformação porque sempre mantém a mesma direcionalidade [19].

A figura 2.5 mostra a seqüência de deformação que ocorre durante a transformação  $A \rightarrow M$ , (a) a mudança estrutural provocada na fase austenítica e (b) o cisalhamento e a rotação do cristal martensítico, mantendo a invariância do plano de hábito.

A partir do trabalho de Bowles e Mackenzie [20], passou-se a se considerar que o plano de hábito não apresentava mais a consideração “invariante” e introduziram um parâmetro de dilatação no material para justificar a mudança na forma, o que foi confirmado por J. Christian em 1969 [10].

Desta maneira, o relevo superficial provocado na superfície dos materiais que sofrem a TM passaram a ser representados em notação matricial por

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{R}\mathbf{P}_2\mathbf{A} \quad (1)$$

com  $\mathbf{P}_1$  representando a deformação associada à transformação (deformação do plano invariante),  $\mathbf{A}$  a magnitude do cisalhamento que forma a estrutura martensítica sob a estrutura austenítica e  $\mathbf{R}$  a direção da rotação do reticulado. Decompondo  $\mathbf{P}_1$  teremos

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{I} + \mathbf{m}_1\mathbf{d}_1\theta \quad (2)$$

onde  $\mathbf{I}$  é a representação matricial dos parâmetros da fase matriz (matriz identidade) no formato 3x3,  $\mathbf{m}_1$  é a intensidade da deformação,  $\mathbf{d}_1$  a direção da deformação e  $\boldsymbol{\theta}$  a direção normal plano de hábito.

[21] utilizando o sistema CuAlNi determinou, através das teorias acima descritas os parâmetros da TM e comparou seus resultados experimentais com resultados de autores como Weschler, Lieberman e Otsuka. Os resultados estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 01

Parâmetros da Transformação Martensítica - Transição ( $\beta_1 \rightarrow \gamma_1$ ) no Sistema CuAlNi

	Dados Experimentais	WLR	Otsuka
$\mathbf{k}$	2,32:1	2,32:1	--
$\mathbf{p}'_1$	(0,72694 0,26564 0,63325)	(0,72754 0,25984 0,63495)	(0,723 0,234 0,647)
$\mathbf{d}_1$	[0,70148 0,12951 0,70082]	[-0,72754 0,12985 0,070073]	[-6,684 0,214 0,698]
$\mathbf{m}_1$	0,0932	0,09320	0,096
$\mathbf{P}_1$	$\begin{bmatrix} 0,95244 & -0,01736 & -0,04136 \\ 0,00914 & 1,00313 & 0,00725 \\ 0,04737 & 0,01738 & 1,04148 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,95243 & -0,01699 & -0,04152 \\ 0,00881 & 1,00314 & 0,00768 \\ 0,04752 & 0,01697 & 1,04147 \end{bmatrix}$	--

Nota: (k) taxa da fração volumétrica; ( $\mathbf{p}'_1$ ) plano de hábito da transformação; ( $\mathbf{d}_1$ ) direção do cisalhamento; ( $\mathbf{m}_1$ ) magnitude da deformação; e ( $\mathbf{P}_1$ ) matriz da transformação. Ref: [21]

#### 2.4. A Termodinâmica das Transformações Martensíticas

A transição  $A \rightarrow M$  é uma transformação de fase que ocorre por nucleação e crescimento. Com isso, forças de energia restritivas como Energia de Interface e Energias de Deformação Plástica e Elástica provenientes da formação dos cristais de Martensita sobre a matriz, impedem que a transformação se desenvolva com uma simples redução gradativa da temperatura. Assim, para que a TM possa ocorrer, se faz necessário que um resfriamento seja aplicado no material para que as energias livres químicas superem as energias restritivas. O mesmo raciocínio é aplicado para a transformação inversa, ou seja, para obtermos a fase austenítica, um superaquecimento se faz necessário a fim de ativarmos a transição  $M \rightarrow A$ , já que a TM é reversível [22].

#### 2.5. A Termodinâmica das Transformações Termoelásticas

Na Transformação Martensítica Termoelástica a força motriz necessária ao desenvolvimento da transformação é muito menor. Neste tipo de material a fase matriz é capaz de acomodar parte das deformações causadas pela nucleação e crescimento dos cristais de martensita, reduzindo assim o nível das forças restritivas. Desta maneira, as energias restritivas a transição  $A \rightarrow M$  são pequenas ou desprezíveis. Isto é possível quando durante a TM a mudança de volume no material é pequena e quando existe boa coerência entre as redes das fases [9]. Materiais que apresentam uma fase matriz com estrutura ordenada, geralmente demonstram a transformação termoelástica.

Uma maneira de se determinar a força motriz necessária para ativar a TM é medir o nível de Histerese da transformação. A figura 2.6 mostra um comparativo entre as TM de uma liga ferrosa (Fe-30%Ni) e uma liga não-ferrosa (Au-Cd). A Histerese das temperaturas de transformação foi medida por Resistividade Elétrica e mostra que o material ferroso necessita de uma variação de 400°C para completar sua transformação, enquanto que a liga Au-Cd necessita apenas de uma variação de 15°C na temperatura, segundo Otsuka e Shimizu [22].



## 2.6. As Estruturas Cristalinas das Fases

A transformação de fase ( $A \rightarrow M$ ) que ocorre dentro das LEMF provoca uma pequena mudança na simetria entre os planos das duas fases na escala atômica, o que conduz a uma transformação altamente ordenada. Ligas a base de Cobre e Latões- $\beta$  geralmente apresentam uma fase metálica  $\beta$  (estável em altas temperaturas) capazes de apresentar o EMF. No sistema CuAlNi a fase austenítica, quando super-resfriada, transforma-se em uma fase martensítica que pode apresentar estruturas do tipo  $\alpha'$ ,  $\beta'$ , e  $\gamma'$ , dependendo da sua composição e do tratamento termomecânico aplicado [24].

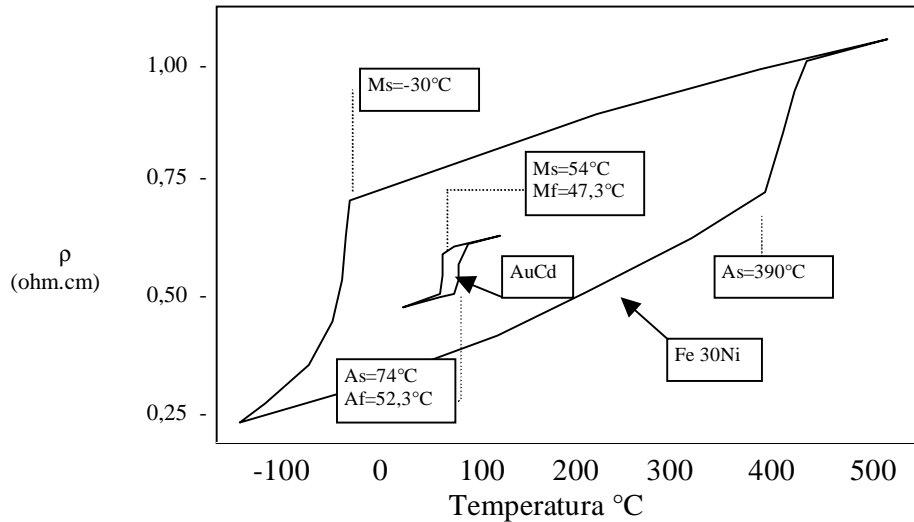


Figura 2.6: Comparativo das Histereses entre a TM Termoelástica no sistema AuCd e a TM Não-Termoelástica do sistema Fe30Ni segundo Otsuka e Shimizu [22].

Neste sistema de liga a fase austenítica ( $\beta$ ) tem uma estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC) desordenada do tipo A2 e quando resfriada passa por um processo de ordenamento atômico do tipo  $A2 \rightarrow B2$  (CsCl)  $\rightarrow DO_3$  (Fe3Al) ou L21 (Cu2AlMn). A primeira transição ( $A2 \rightarrow B2$ ) provoca um rearranjo dos átomos de Cu e Al, que se assemelha a uma estrutura ordenada do tipo CsCl, enquanto que na transição ( $B2 \rightarrow DO_3$ ) os átomos de Ni ajudam a formar uma estrutura ordenada semelhante a do tipo Fe<sub>3</sub>Al (figura 2.7) [25/ 26].

Nas ligas a base de Cobre as fases martensíticas geralmente são estruturas monoclinicas ou ortorrômbicas, devido às ligeiras distorções ortogonais provocadas pela inclusão dos átomos de Alumínio na rede. Estas estruturas geralmente apresentam falhas de empilhamento e são caracterizadas por conjuntos de planos ordenados de curto e longo período, do tipo 2H, 3R, 6R, 9R e 18R.

No sistema CuAlNi as fases martensíticas podem apresentar os seguintes tipos de estruturas segundo<sup>1</sup> [15,17,24,27,28]:

- ✓  $\beta'_1$ , ordenada do tipo  $DO_3$  - Ortorrômbica com seqüência de empilhamento do tipo 18R

<sup>1</sup> A falha de empilhamento é provocada durante o processo de ordenamento da matriz, quando pares de discordâncias atravessam o material nos domínios de antifase. Enquanto a primeira linha de discordância ordena a estrutura da fase matriz, a segunda desordena.

- ✓  $\gamma_2$  ordenada do tipo B2 – Monoclínica com seqüência de empilhamento do tipo 2H.

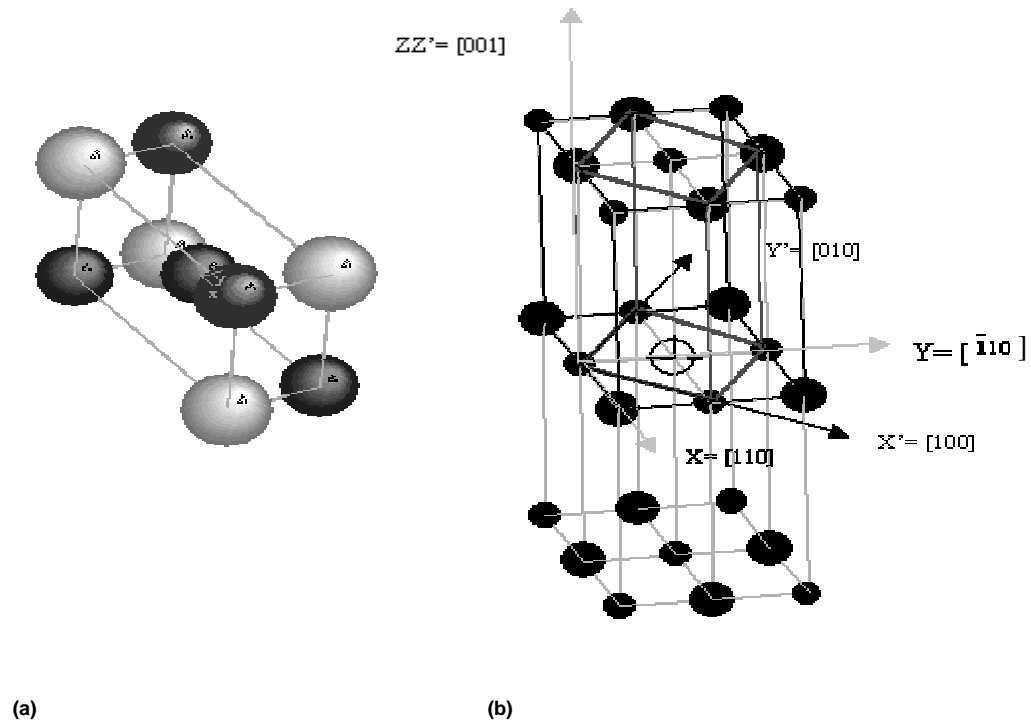


Figura 2.7: Desenho esquemático. a) Estrutura Ordenada Fe<sub>3</sub>Al. b) Relação de Correspondência entre a fase matriz e produto no sistema CuAlNi. Na estrutura formada após o ordenamento (B2 → D03), que se assemelha a estrutura do tipo Fe<sub>3</sub>Al, os átomos de Cobre são representados pelas esferas cobreadas; os átomos de Alumínio pelas esferas brancas e os átomos de Níquel pelas esferas esverdeadas.

Para ligas com composições químicas do tipo Cu-14Al-4Ni (peso%) a estrutura martensítica indicada pela literatura é a  $\gamma_2$  [27-29].

A figura 2.7a mostra uma célula unitária da estrutura martensítica correspondente a fase  $\gamma_2$  (semelhante a Fe<sub>3</sub>Al), enquanto que a figura 2.3b demonstra como é a sua rede recíproca. [24] cita que a fase  $\gamma_2$  que precipita na matriz beta é Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> com morfologia de rosetas e com forma de lamelas na presença da fase alfa. Outra afirmação é que esta é dura e frágil.

### 2.6.1. As Relações de Correspondência entre as Fases

A Transformação Martensítica é uma transição de fase que apresenta uma mudança estrutural a partir de uma forma Cúbica de Corpo Centrado para uma forma cúbica distorcida (Monoclínica e/ou Ortorrômbica). Cristalograficamente, a mudança estrutural acontece porque os cristais de Martensita quando crescem provocam um cisalhamento na matriz austenítica (A), uma deformação invariante do reticulado (P) e uma rotação do cristal martensítico. Estes processos operacionais são descritos pela Teoria Fenomenológica Cristalográfica da Transformação Martensítica de Weschler, Lieberman e Read para explicar a deformação total que a matriz austenítica sofre com a transição [8,30] (figura 2.3).

A ausência de difusão gerada pela transformação provoca uma correspondência cristalográfica entre as fases austeníticas e martensíticas. A figura 2.4 demonstra o esquema da mudança de forma, produto da deformação, e rearranjo atômico da fase matriz, caracterizando assim a existência de um plano invariante (plano de hábito).

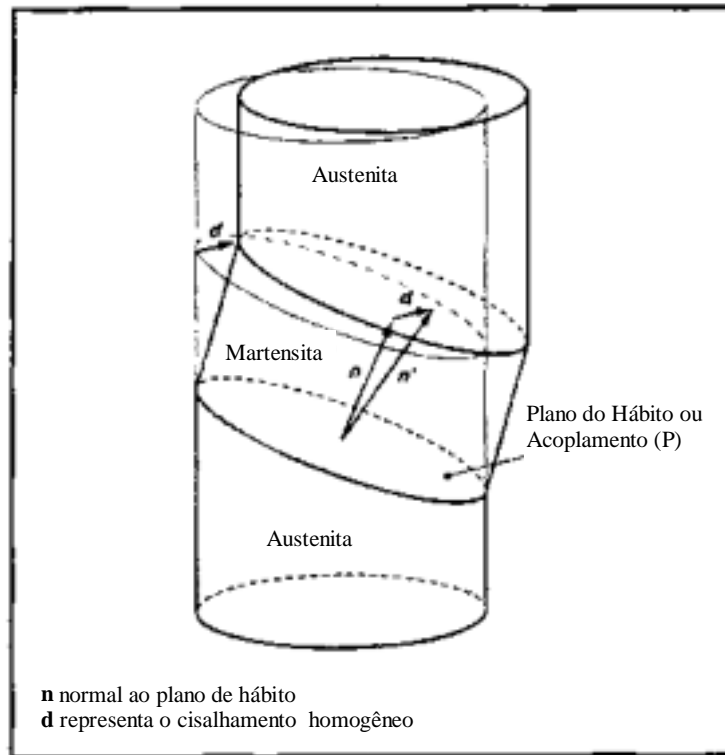


Figura 2.3: Esquema da mudança de forma produzida pela TM. Efeito Macroscópico. Os vetores  $\mathbf{n}$  e  $\mathbf{d}$  representam a normal ao plano de hábito e a direção [24].

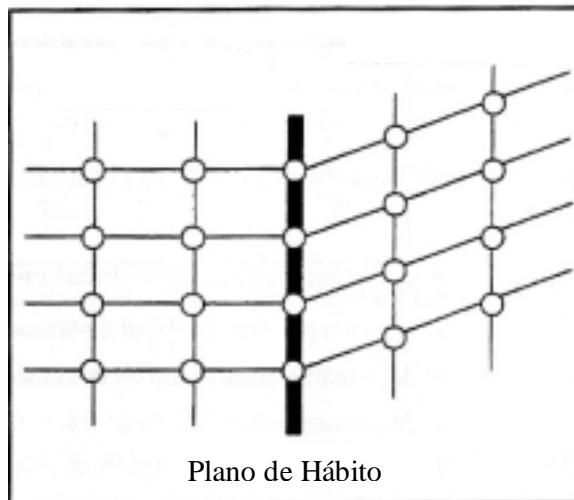


Figura 2.4: Representação em Escala Atômica após a TM: Deformação Plana Invariante [24].

Com o apoio da figura 2.7 podemos ver que existe uma relação de correspondência entre as principais direções da fase matriz e da fase produto para o sistema CuAlNi. Para este sistema de liga a relação de correspondência entre as fases foi medida por Difração de Raio-X e são demonstradas abaixo, onde as principais direções dos eixos da fase martensítica correspondem às principais direções dos planos compactos da estrutura CCC da fase matriz [22].

$$[100] \gamma'_1 \rightarrow [110] \beta_1, [010] \gamma'_1 \rightarrow [\bar{1}10] \beta_1, [001] \gamma'_1 \rightarrow [001] \beta_1$$

## 2.7. As Propriedades Mecânicas das Fases nas LEMF

A composição química da liga e os tratamentos termomecânicos podem provocar várias mudanças nas temperaturas de transição das LEMF (estas alterações serão discutidas posteriormente). Do ponto de vista das aplicações práticas, este tipo de liga pode apresentar três tipos de efeitos: o efeito memória, o efeito memória reversível e a pseudoelasticidade ou superelasticidade. Nas ligas não-ferrosas, o material no estado martensítico é maleável e dúctil, podendo ser facilmente deformado. Na Martensita induzida por tensão (Martensita reorientada partir da Martensita térmica), o material apresenta um comportamento tipo borracha, revertendo toda a deformação com a retirada da tensão; enquanto que no estado austenítico é totalmente resistente e frágil.

Assim, as LEMF apresentam propriedades que dependem da temperatura na qual elas são utilizadas e que podem ser melhores entendidas acompanhando-se o gráfico do comportamento da curva Tensão x Deformação demonstradas na figura 2.2B.

## 2.8. O Efeito Memória de Forma (EMF)

Materiais que apresentam o Efeito Memória de Forma são materiais capazes de recuperar uma certa deformação simplesmente por um aquecimento ou pela retirada da tensão aplicada (superelasticidade ou comportamento tipo borracha). Este fenômeno é decorrente de uma transformação de fase do estado sólido, produto de uma diferença de energias livres químicas e não-químicas (energias de deformação) que garantem a característica reversível da Transformação Martensítica Termoelástica (figura 2.8).

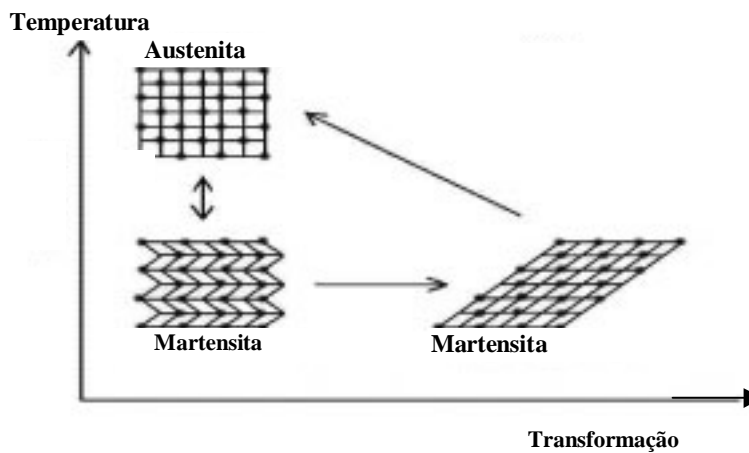


Figura 2.8: Representação esquemática da transformação da fase austenítica para fase martensítica e o efeito memória de forma.

Na figura 2.8 a estrutura austenítica (1) sofre um processo de transformação estrutural na medida em que o material é resfriado. A estrutura produto é chamada de Martensita (2) e pode ser facilmente deformada plasticamente, enquanto que a estrutura austenítica pode apresentar uma superelasticidade. Quando aquecida (3) ou sob retirada da tensão externa, a Martensita deformada retorna a forma austenítica e o fenômeno macroscópico da memória de forma é observado.

## 2.9. Os Tipos de Efeitos Memória de Forma

O interesse comercial nas LEMF está no uso de suas propriedades termoelásticas extraídas do efeito e que são produzidas a partir da conversão de energias internas em trabalho mecânico ou em mudanças de resistividade, sendo tecnologicamente importantes quando associadas diretamente à transformação martensítica [31].

Na transformação ( $A \rightarrow M$ ) as variantes martensíticas rearranjam-se sem que nenhuma mudança macroscópica seja observada. A nível estrutural uma mudança nas posições atômicas acontece provocada pela acomodação das deformações induzidas durante a nucleação e o crescimento dos cristais de martensita às custas da fase matriz. A este processo dá-se o nome de auto-acomodação.

A figura 2.9a mostra uma representação esquemática do arranjo atômico e do comportamento microestrutural neste tipo de material com relação as deformações existentes: (a) mostra o seqüenciamento atômico característico do material no estado martensítico em temperatura abaixo de  $M_s$ ; (b) quando o material é deformado plasticamente, onde os átomos são posicionados de acordo com as influências das discordâncias geradas (c) sob o efeito da mudança da temperatura ambiente acima de  $A_s$  o material demonstra um certo grau de recuperação da deformação quando as variantes martensíticas são reorientadas pela acomodação das deformações; (d) demonstra a conversão das variantes pela auto-acomodação das deformações; (e) quando o material restaura sua forma definitiva quando restaura a deformação com a temperatura acima de  $A_f$ .

Com relação ao comportamento macroscópico (figura 2.9b) a representação esquemática mostra que nenhuma mudança física ocorre durante a transformação martensítica, mesmo que o material mude a sua forma microestrutural, podendo ocorrer apenas o aparecimento de relevos na superfície do material em decorrência do movimento dos planos de hábito da Martensita no meio austenítico.

O estudo do comportamento do EMF é bem compreendido quando analisado através de um conjunto de fatores exógenos ao processo, onde uma combinação de temperatura e grau de deformação pode induzir diferentes condições de recuperação da deformação e de tensão de trabalho produzido. Cada poder de resposta do fenômeno corresponde a um tipo de caracterização onde podemos observar as seguintes formas:

- ✓ O Efeito Memória de Forma (EMF);
- ✓ O Efeito Memória de Forma Reversível (EMFR); e
- ✓ A superelasticidade (SE).

### 2.9.1. O Efeito Memória de Forma (EMF)

O EMF é caracterizado pelo modo de recuperar uma certa deformação durante o aquecimento. A “memorização” do formato macroscópico (forma) em ligas deste tipo ocorre quando um material é deformado no estado martensítico (p.ex. por dobramento) em temperatura inferior a  $M_f$ . A deformação aplicada faz com que aconteça uma movimentação dos contornos das variantes martensíticas que vão auto-acomodar as tensões de deformação e gerar uma tensão elástica que fica armazenada no material. Quando o material é aquecido a uma temperatura acima de  $A_s$ , o material retorna à forma do estado inicial devido às

liberações das tensões elásticas. Sob um novo resfriamento, nenhuma mudança espontânea de forma acontece e para que o efeito seja repetitivo uma nova deformação deve ser aplicada no material [15/32].

(A) Escala Microscópica

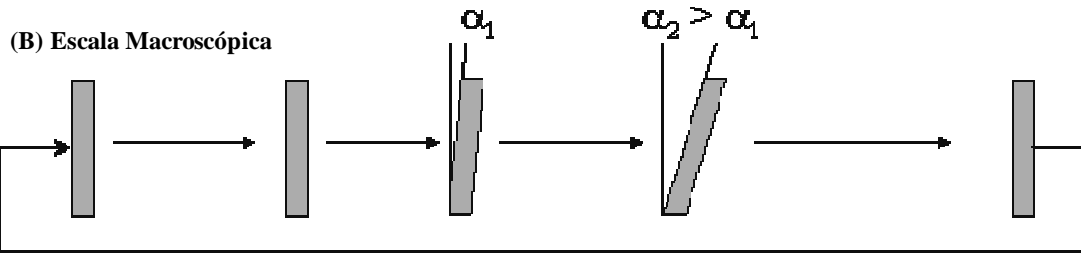
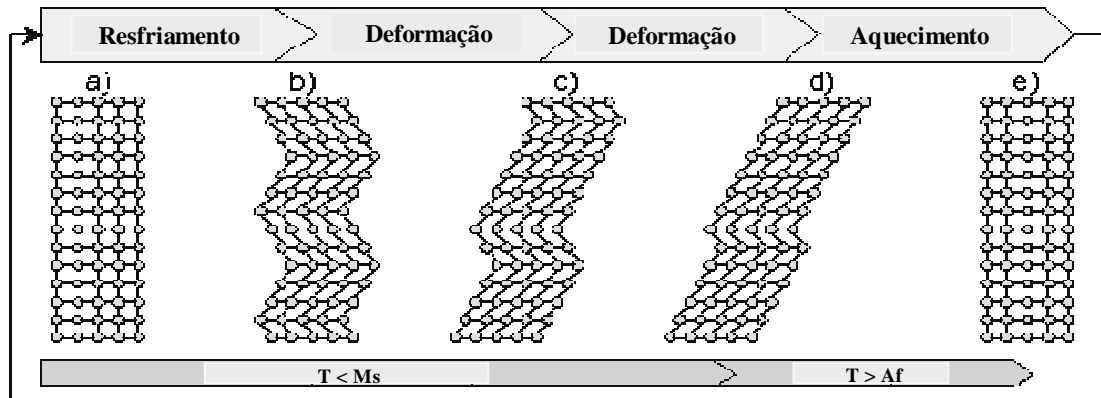


Figura 2.9: Representação esquemática do comportamento macro e micro estrutural das ligas com EMF.

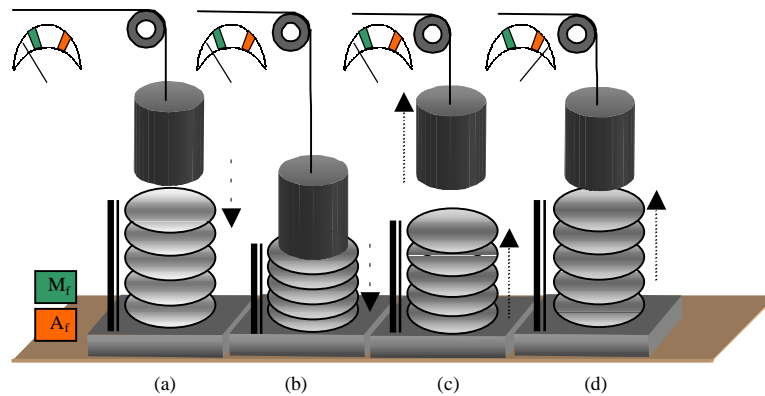


Figura 2.10: O EMF. A amostra é deformada entre (a) e (b) em temperaturas abaixo do  $M_f$ . Em (c) a carga é retirada provocando uma ligeira recuperação devido aos efeitos elásticos sobre a rede cristalina. Em (d), com um aumento da temperatura para  $T > A_f$  a deformação residual é restaurada.

A figura 2.10 demonstra como uma mola preparada com um material “memória de forma” apresenta o efeito atuando com relação ao modo de deformação e à temperatura. Um

material no estado martensítico é deformado. Em (a) o material está preparado para receber uma deformação sob compressão; em (b) é deformado pela força de um certo peso e apresenta um certo grau de deformação; em (c) com a retirada da carga, restaura automaticamente (elasticamente) parcialmente a deformação. Até este ponto o material foi mantido em temperatura inferior a  $M_f$ . Uma elevação da temperatura acima de  $A_f$  faz com que a deformação residual seja recuperada (d).

### 2.9.2. O Efeito Memória de Forma Reversível (EMFR)

O EMFR é o efeito de reversão da deformação que acontece durante o resfriamento. Este tipo de efeito acontece em alguns tipos de ligas sem necessitar de qualquer processo mecânico para alteração inicial da forma<sup>2</sup>. Este efeito somente é conseguido após a aplicação de um treinamento que consiste de uma ciclagem termomecânica dentro do intervalo de temperatura da TM. Os primeiros trabalhos sobre a ciclagem de treinamento foram feitos por na década de 70 por Stalmans et all [33] e outros [34/35].

A figura 2.11 mostra a representação esquemática do EMFR após o *treinamento*. O material é deformado no estado martensítico. Após o treinamento, o material ciclado apresenta uma mudança de forma espontânea para cada intervalo de temperatura trabalhada. Na figura 2.11a a mola está na forma não deformada em temperaturas superiores a  $A_f$ ; em (b) com a diminuição da temperatura, o material retorna automaticamente à forma imposta pela deformação precedente para temperaturas inferiores a  $M_f$ ; e em (c) quando a temperatura é elevada novamente a material muda “espontaneamente” para a forma “estável” no estado austenítico.

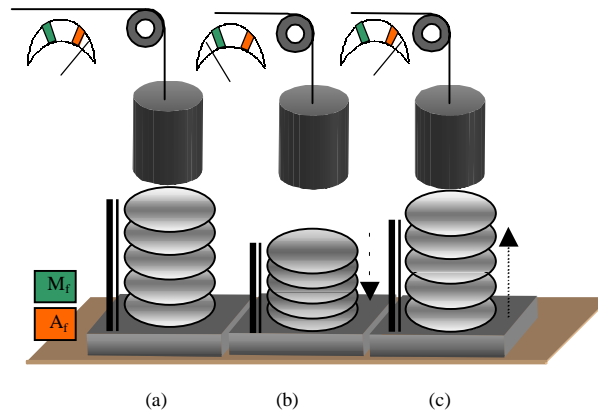


Figura 2.11: O EMFR. Comportamento de uma amostra previamente ciclada assume a forma estável em alta temperatura após aquecimento (a); quando resfriada assume o formato estável em baixa temperatura (b); quando a temperatura voltar a subir o material assume novamente a forma de alta-temperatura.

A mudança espontânea de forma é devido à alternância de fases entre o aquecimento (transformação reversa) e o resfriamento (transformação direta) sem aplicação de tensões externas estando associada ao crescimento de algumas variantes martensíticas orientadas preferencialmente e, que guiam o sentido da deformação e da recuperação sempre no mesmo sentido [7,8,36], influenciados pelas discordâncias dentro da rede cristalina [37].

<sup>2</sup> Esta observação é válida somente para a condição onde o “treinamento termomecânico” tenha sido aplicado, ocasião em que se faz necessária à aplicação de tensões iniciais para deformar o material.

A figura 2.12 mostra como ocorre a ciclagem termomecânica de treinamento no material. Em (a) um material estando no estado martensítico é preparado para receber uma carga; em (b) o material é deformado sob uma determinada quantidade de carga por algum tempo para em seguida ser retirada (c); em (d) o material é aquecido para que seja possível ocorrer à recuperação da deformação e novamente ser deformado durante os ciclos seguintes. Cezar Gonzalez [8], estimou o número de ciclos para ligas do sistema CuZnAl com EMF em aproximadamente 20 ciclos.

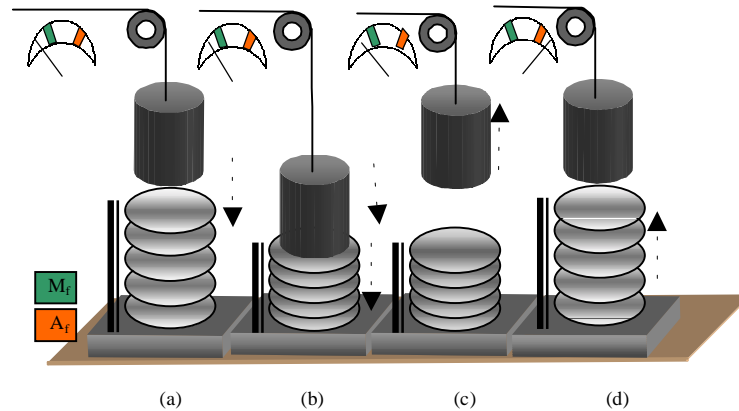


Figura 2.12: Modo de Treinamento para obtenção do EMFR

### 2.9.3. A Superelasticidade (SE)

Materiais superelásticos podem ser deformados várias vezes mais que um metal ou liga normal sem sofrer deformação plástica, o que reflete o comportamento tipo borracha. Porém, isto só é observado acima de uma temperatura específica. A maior temperatura na qual a Martensita já não pode ser induzida é chamada de  $M_d$  e acima desta temperatura as ligas se deformam como materiais metálicos normais com deformação por deslizamento e o EMF é prejudicado. Abaixo de  $A_s$  o material encontra-se no estado martensítico e não consegue recuperar a deformação espontaneamente. Assim, a Superelasticidade aparece em um intervalo de temperatura entre  $M_s$  e  $A_f$ . Segundo Duerig et al [38], a maior capacidade para recuperar a deformação acontece acima de  $A_f$ .

### 2.10. Limitações do EMF e o Comportamento Superelástico

Os materiais que apresentam o efeito memória de forma são materiais que conseguem reverter deformações elásticas de até 8% e conseguem fazê-lo com um descarregamento ou com o aquecimento. Deformações acima deste patamar transformam-se em deformação plástica. As temperaturas de operação para LEMF não devem exceder muito o intervalo de temperatura de transformação, sob risco de alterar as características memória de forma. Para uma liga superelástica apresentar uma maior eficácia no seu poder de resposta, a deformação aplicada deve acontecer em temperaturas superiores a  $A_s$  [39].



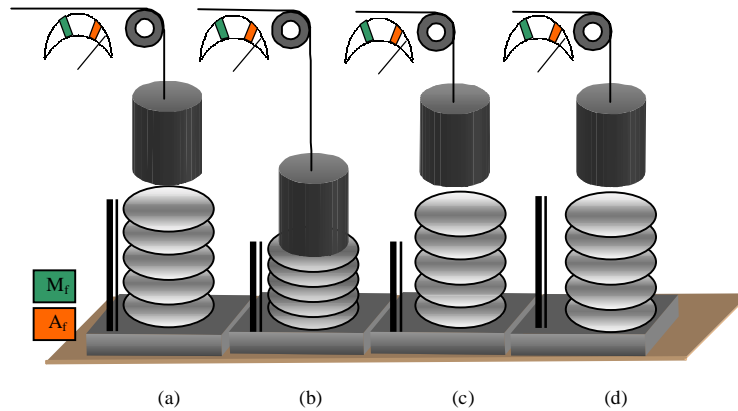


Figura 2.12: A Superelasticidade. Comportamento de uma amostra que apresenta o efeito da Superelasticidade: a) quando aquecida em temperaturas acima de  $A_f$ ; b) pode se submetida a esforços que irão criar martensitas induzidas por tensões; c) quando a tensão é retirada, a deformação é recuperada; d) qualquer resquício de deformação armazenada e aniquilado quando a amostra é descarregada e mantida em temperatura acima de  $A_f$ .

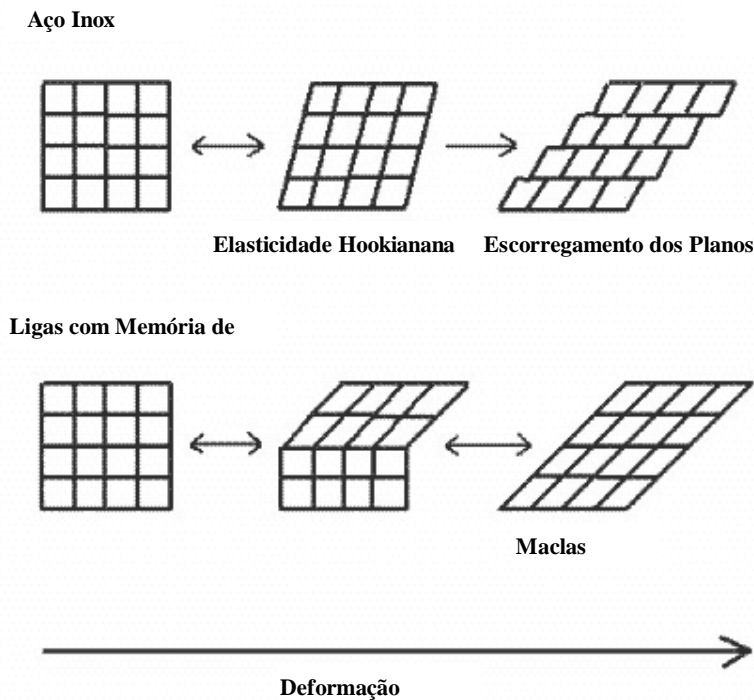


Figura 2.13: Representação esquemática da mudança da estrutura de rede causada por tensões externas nos Aços Inox e nas LEMF Superelásticas. Nos Aços Inox as tensões externas causam mudanças irreversíveis do tipo Hook na área elástica. Na área plástica a deformação acontece via mecanismo chamado de escorregamento. Esta deformação é considerada irreversível. Nas LEMF's, tensões externas causam acomodação das deformações do tipo maclação que são recuperadas quando a tensão externa é removida.

## 2.11. As Propriedades Mecânicas das LEMF's

As propriedades mecânicas das LEMF dependem das fases encontradas nos materiais. A Tabela 1 relaciona as propriedades mecânicas encontradas em ambas as fases. A figura 2.2b mostra uma representação esquemática das propriedades citadas quando é acompanhado o comportamento Tensão x Deformação nas LEMF. Materiais no estado totalmente austenítico apresentam geralmente propriedades satisfatórias para aplicações do tipo implante cirúrgico, que exigem maiores Limites de Resistência [40], enquanto que dispositivos de segurança como sensores são utilizados na fase martensítica.

Além das propriedades abaixo relacionadas as LEMF também apresentam propriedades mecânicas tais como amortecimento de choque e de vibração, o que as habilita a serem utilizadas perfeitamente em aplicações cirúrgicas e em sistemas de proteção contra terremotos. O baixo Módulo de Elasticidade desta liga, do ponto de vista ortopédico, mostra a capacidade de ligas como NiTi de assemelhar-se ao osso humano, quando utilizada como prótese. As Ligas com Efeito Memória de Forma podem mostrar simultaneamente altas taxas de resistência à fadiga e alta ductibilidade.

Tabela 2  
Propriedades Mecânicas de Materiais Seleccionados.

Propriedade Mecânica	Materiais				
	LEMF		Aços Inox	Titânio	Ti-6Al-4V
	Austenita	Martensita			
Limite de Resistência(MPa)	800 - 1500	103 - 1100	483 - 1850	540 - 740	920 - 1140
Tensão de Escoamento(MPa)	100 - 800	50 - 300	190 - 1213	390	830 - 1070
Módulo de Elasticidade(GPa)	70 - 110	21 - 69	190 - 200	105 - 110	100 - 110
Fadiga (%)	1 - 20	> 60	12 - 40	16	8

Notas:

- Valores de mínimos e máximos foram compilados e retirados das referências 15,39,40 .
- Aço Inox 316LVM; Titânio (cp-Ti, grade IV) e Liga Ti-6Al-4V

## 2.12. Os Problemas Encontrados nas LEMF

Normalmente a grande maioria das LEMF, no seu estado betatizado, apresentam TT e propriedades físico-mecânicas instáveis devido a fatores termodinâmicos, como a metaestabilidade. Assim, as temperaturas de transição e/ou as propriedades mecânicas nas ligas, tendo em vista o projeto de fabricação do material e as necessidades de utilização dos espécimes projetados com relação as suas propriedades, deverão passar por um tratamento térmico ou termomecânico a fim de estabilizar estes parâmetros.

É possível variar as TT críticas com pequenas variações na composição química e/ou com tratamentos termomecânicos aplicados [40]. O autor estudando ligas do sistema NiTi descobriu que a substituição do Níquel por Cobalto metálico reduzia  $A_f$ , o que poderia ser possível também aumentando a quantidade de Níquel na liga, mas esta ação diminuiria a capacidade do EMF. Se o Níquel for adicionado acima de 55.6 peso%, uma segunda fase estável (Ti-Ni<sub>3</sub>) é formada e as propriedades termoelásticas da liga NiTi serão perdidas. Para evitar este problema, a substituição por Cobalto seria a mais aconselhável para rebaixar as TT.

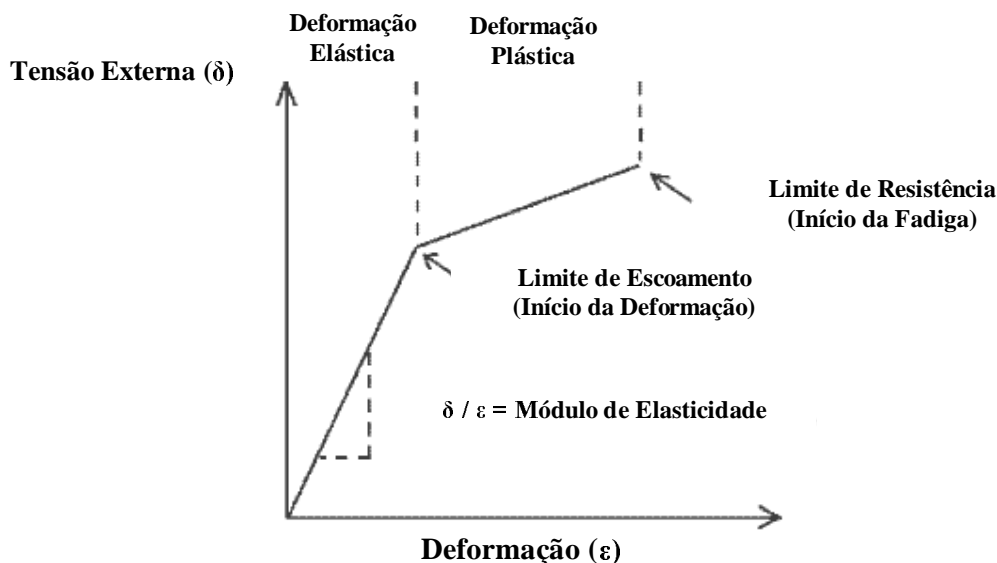


Figura 2.14. Representação esquemática do comportamento Tensão x Deformação em LEMF. O material exibe um comportamento elástico até o nível de tensão atingir o Limite Máximo de Escoamento e começar a fadigar. Dentro da região plástica o material ainda apresenta capacidade (declinante) de recuperação da deformação. O Módulo de Elasticidade determina o início da perda da capacidade de recuperação até a extinção total do efeito memória.

Nas ligas CuAlNi pequenos incrementos na quantidade de Alumínio faz com que as temperaturas de transição sejam reduzidas, enquanto que incrementos na quantidade de Níquel elevam as temperaturas de transição [17] (figura 2.14). Ainda conforme o autor, as TT também são dependentes da quantidade de defeitos (lacunas, precipitados de 2ª fase e discordâncias) que podem desviar para mais ou para menos de acordo com o tratamento termomecânico.

As propriedades nas LEMF podem também ser modificadas através da aplicação de um tratamento de ciclagem mecânica ou por um tratamento térmico. O capítulo seguinte mostra como as TT e as propriedades físico-mecânicas respondem a estes tipos de tratamento.

### 2.13. O Comportamento das TT e das Propriedades nas LEMF

Diversos autores como Recarte, Pérez-Saez, Bocanegra, Nó e San Juan, enfatizaram que as LEMF quando recém obtidas apresentam problemas com as TT e estas por sua vez influenciam as propriedades físico-mecânicas, provocando a fadiga do material e a diminuição do efeito [29].

Estes tipos de problemas foram resolvidos com tratamentos térmicos (solubilização e/ou envelhecimento), mecânicos (indução de deformações internas no material por tração, compressão, torção e dobramento) ou por tratamentos termomecânicos cíclicos [5,15].

Materiais com EMF normalmente são empregados em aplicações que envolvem grandes quantidades de ciclos termomecânicos em temperaturas elevadas (acima de  $A_f$ ), por longos períodos de tempo, o que pode gerar uma série de defeitos pontuais e de rede em ambas as fases. Estes tipos de projetos normalmente necessitam de materiais que apresentem temperaturas de transformação estáveis e confiáveis durante o tempo de vida útil do material. Desta maneira, se faz necessário um estudo sobre o comportamento das TT diante da

aplicação de procedimentos de ciclagem termomecânica para tentar conhecer suas influências sobre as propriedades físico-mecânicas e sobre o EMF.

O estudo da caracterização da fadiga do efeito nas LEMF fornece informações sobre a influência da ciclagem termomecânica sobre as temperaturas de transformação, com relação à estabilização das temperaturas e a degradação do efeito memória. Entre as ligas que apresentam este efeito, as ligas a base de Cobre estão sujeitas a variações nas temperaturas de transformação onde os sistemas com CuZnAl são mais propensos a este tipo de fenômeno enquanto que o sistema CuAlNi apresenta uma maior estabilidade.

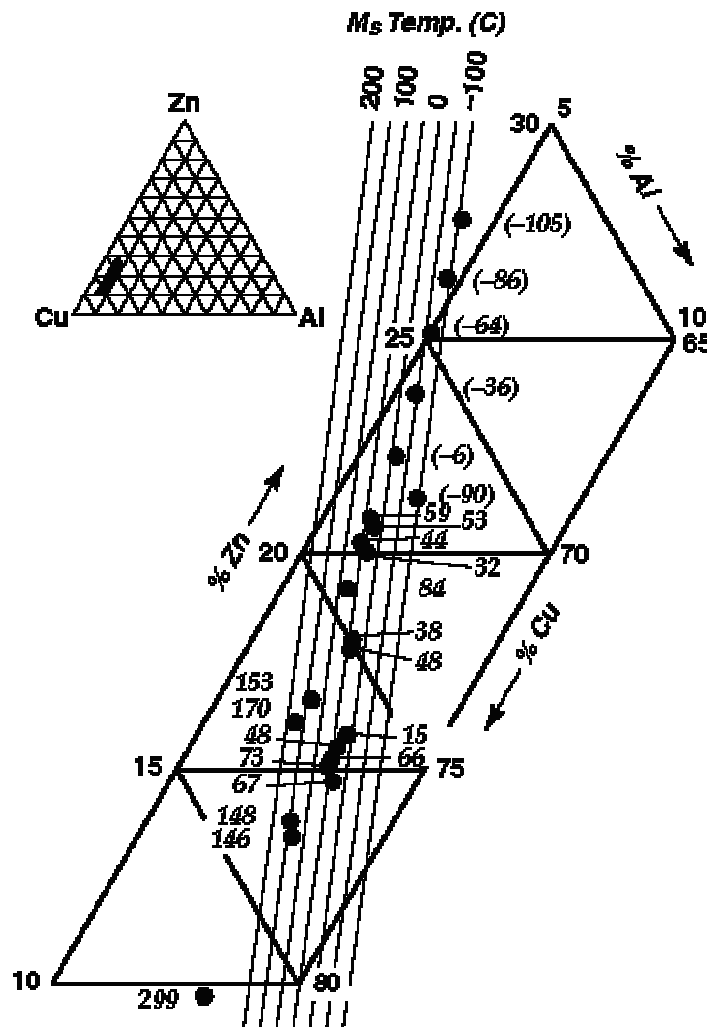


Figura 2.15: Indicativo das temperaturas de transformação em função da composição do material que apresenta EMF em ligas do sistema CuZnAl [17].

#### 2.14. A Estabilização das TT

O fenômeno da desestabilização é caracterizado pela variação das temperaturas de transformação provocada pela aniquilação dos defeitos criados no interior do material. A redução dos defeitos (lacunas, partículas de segunda fase e discordâncias) pode ser conduzida por tratamentos térmicos aplicados nos materiais após a fusão.

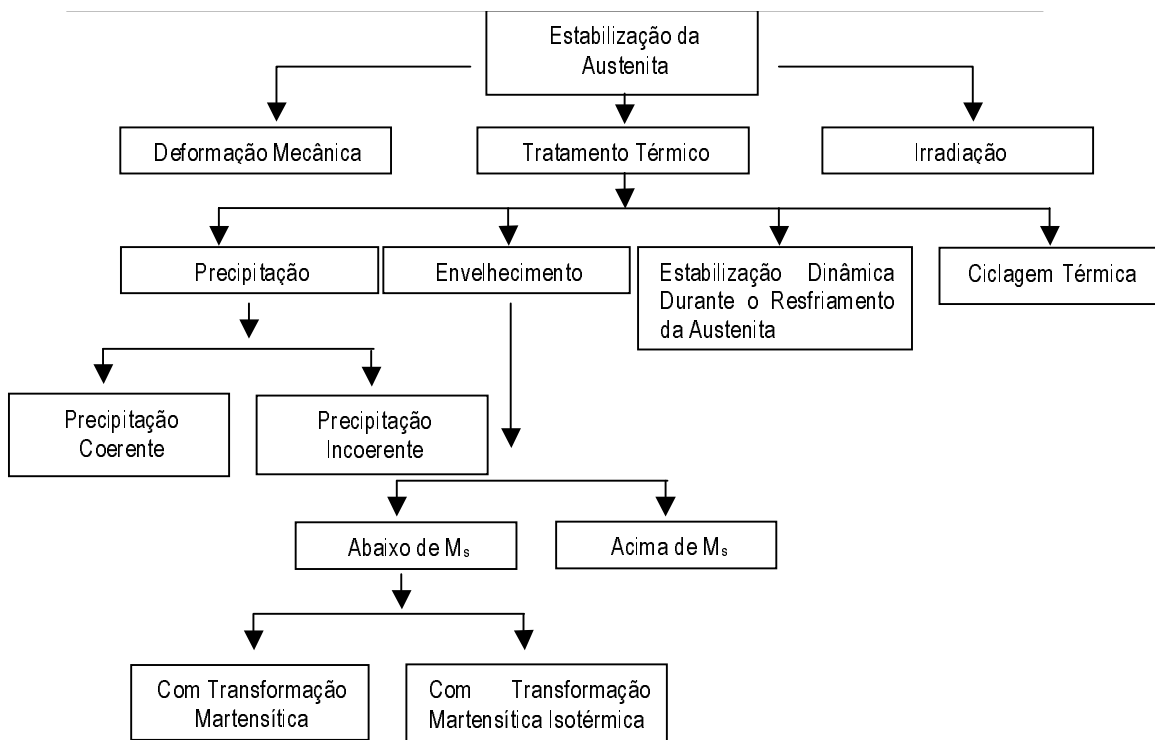
A estabilização das temperaturas críticas de transição está ligada ao fato de que as TT se modificam a partir dos lingotes solidificados, influenciados pelos defeitos pontuais e de rede. Com isto, cada vez menos material passa a sofrer a transformação de fase, seja direta ou reversa, dentro da transformação martensítica; e a transformação ocorre com maior lentidão, quando o meio austenítico dificulta ou impede o movimento das interfaces durante a transformação à fase martensítica.

O. Mohanty [43] cita que com este fenômeno, as temperaturas podem aumentar ou diminuir e o EMF pode perder intensidade. O autor cita a classificação feita por Z. Nishiyama [9] para exprimir as diversas maneiras de se induzir o fenômeno da estabilização (Quadro 1). Segundo [9] a estabilização das temperaturas de transformação pode ser “induzida” por processos de tratamento térmico que controlam dois mecanismos básicos:

- a) Impedir a nucleação da fase martensítica; e
- b) Impedir o crescimento dos núcleos com a diminuição na mobilidade da interface ( $A \rightarrow M$ ) ou pelo fortalecimento da matriz austenítica residual.

Quadro 1

Diagrama do Processo de Estabilização em Ligas com Efeito Memória de Forma\*



\* Retirado de [43] que cita Zenjy Nishiyama (1978). *Martensitic Transformation*. Academic. New York, 1978

Obstáculos à nucleação e à mobilidade das interfaces acarretam comportamentos diferenciados com relação aos desvios nas temperaturas de transformação, à produção do EMF e sua reversibilidade com relação ao tratamento aplicado. Processos térmicos de envelhecimento podem provocar mudanças configuracionais através das diferenças entre as concentrações de lacunas próximas as interfaces e aos defeitos. A ciclagem térmica por sua

vez pode provocar mudanças microestruturais induzidas pela criação de discordâncias e pela mudança no grau de ordenamento gerados durante a ciclagem térmica [44].

Entre as diversas maneiras citadas no esquema da Estabilização de Nishiyama [9], o modo da Estabilização via tratamento térmico foi que mais gerou trabalhos de investigação nos diversos sistemas de ligas, proporcionando um maior número de trabalhos sobre as propriedades físicas e mecânicas das ligas com EMF.

O processo de Estabilização das TT indica que a fase ainda está em processo de minimização da energia interna na busca de seu equilíbrio termodinâmico. Dentre os tratamentos térmicos disponíveis, os processos de Envelhecimento Térmico e de Ciclagem Mecânica ou Termomecânica são indicados ou contra-indicados para certos tipos de materiais que necessitam de temperaturas e propriedades estabilizadas (um dos objetivos do estudo).

### **2.15. A Ciclagem Térmica e as TT (Estabilização)**

A ciclagem térmica de um material consiste em se aplicar uma seqüência de tratamentos térmicos de aquecimento, resfriamento e aquecimento em um intervalo de temperatura compreendido entre  $M_f$  e  $A_f$  um certo número de vezes. Durante a ciclagem as TT são registradas e compiladas para uma eventual análise do seu comportamento. Materiais que possuem o EMF, sob ciclagem térmica, apresentam um comportamento de redução das TT [45], o que foi confirmado para o sistema CuAlNi por Bhattacharya et al [46]. Ambos atribuem este comportamento às mudanças nos campos de tensões internas provocadas pelas mudanças estruturais e aos arranjos de discordâncias induzidos pela ciclagem. Esta diminuição nos campos de tensões internas é conhecida como Relaxação Atômica.

O total relaxamento das tensões internas nas LEMF conduz a uma redução das TT e conseqüentemente a uma estabilização das mesmas. Garcia et al [44] estudando ligas do sistema CuAlNi, mostram que uma ciclagem térmica provoca o processo de relaxação no material (comprovado pela redução nos distanciamentos dos planos atômicos) e uma mudança no grau de ordenamento com o resfriamento aplicado para obter a TM.

O EMF em ligas CuAlNi tende a sofrer uma diminuição com a Estabilização das TT, porque diminuem a quantidade de cristais martensíticos e aumentam os cristais austeníticos nas transformações diretas e reversas [33].

### **2.16. As TT Medidas por Resistividade Elétrica (RE)**

O método experimental de medida da resistividade elétrica, na maioria das vezes, é capaz de detectar qualquer mudança estrutural que o material venha a sofrer, através da variação do diferencial de potencial elétrico (DDP) que o material apresenta durante a transição de fase [23]. As mudanças nas temperaturas críticas de transformação durante a TM podem ser registradas através das variações da resistividade elétrica com a ajuda da equação (1) onde  $\Delta\rho$  é o coeficiente de variação da resistividade do material;  $R$  ou  $DDP$  é o diferencial de potencial elétrico medido na amostra;  $A$  é a área da seção transversal do material; e  $l$  é o comprimento da seção entre os terminais na amostra e  $I$  é a corrente aplicada ( $1A$ ).

$$\Delta\rho = \frac{((DDP)A)}{lI} \quad (1)$$

No aquecimento o comportamento esperado de um material metálico que não apresenta a TM é uma elevação da resistividade e no resfriamento este valor diminui. Durante a Transformação Martensítica o comportamento da resistividade elétrica apresenta-se de maneira contrária à teoria, ou seja, durante a transformação reversa (aquecimento) o material

apresenta uma queda no coeficiente de resistividade voltando a subir no término da transformação. No resfriamento a RE cai até o início da TM onde o comportamento demonstra um aumento até o fim da transição (A→M), voltando a cair novamente (figura 2.17).

A redução nas temperaturas de transformação reversa tem sido atribuída a mudanças no campo das tensões internas (também conhecido como Relaxação), que muito diretamente estão relacionadas às mudanças estruturais e aos arranjos de discordâncias provocados pela transformação cíclica [44,46]

O processo de relaxamento das tensões armazenadas representa um modo de arranjo entre os átomos que foram deslocados durante a primeira transformação martensítica com o resfriamento. Com a ciclagem térmica as tensões vão sendo aliviadas fazendo com que os planos compactos da martensita apresentem alterações nos distanciamentos (redução). Com isso a relaxação atômica provocada pela mudança no grau de ordenamento provoca a queda nas temperaturas de transformação reversa [44].

A instabilidade nas temperaturas de transformação da fase martensítica ocorre por causa de alterações no caráter termoelástico da martensita (diminuindo a reversibilidade da transformação), que é gerado com a criação de discordâncias dentro do material, o que dificulta o movimento das interfaces A/M.

A estabilização das temperaturas de transformação da fase martensítica corresponde a uma diminuição na quantidade dos cristais de martensita na transformação direta e no aumento dos cristais de austenita retidos durante a transformação reversa, o que é sentido pela redução nas temperaturas de transformação [33]. Para Miyazaki et al [30], a redução de  $A_s$  e  $A_f$  demonstra que as mudanças nas propriedades térmicas e mecânicas estão geralmente atreladas a dois mecanismos básicos: as mudanças nas estruturas das discordâncias e a estabilização da martensita.

### **2.17. As TT e a Influência do Modo de Resfriamento rápido**

O estudo do modo de resfriamento rápido em ligas com EMF ajuda a entender a influência das lacunas, como defeitos introduzidos no material, no comportamento das temperaturas de transformação e do coeficiente de resistividade do material. O modo de resfriamento constitui uma maneira de introduzir uma maior quantidade de lacunas dentro do material e quanto mais rápido for o modo de resfriamento, maior será a quantidade de lacunas retidas dentro da rede. A introdução de defeitos na estrutura cristalina tende a impedir a mobilidade da interface de transformação (A/M), fazendo com que o material necessite de um aporte maior de temperatura para retransformar [17].

A quantidade de defeitos criada ou reduzida dentro de um material altera a mobilidade dos elétrons livres, ampliando ou reduzindo o caminho médio entre eles. Assim é possível acompanhar o comportamento da densidade destes defeitos através do estudo da resistividade elétrica do material.

### **2.18. A Resistividade Elétrica do Sistema CuAlNi**

O comportamento da transformação de fase pode ser estudado por diferentes técnicas. A técnica de medida da Variação da Resistividade Elétrica ajuda a compreender a influência de fatores como tratamento térmico e ciclagem térmica que atuam sobre a estabilidade das TT. Isto ocorre porque as mudanças de fases neste tipo de material são acompanhadas por transformações estruturais que alteram a liga.[31].

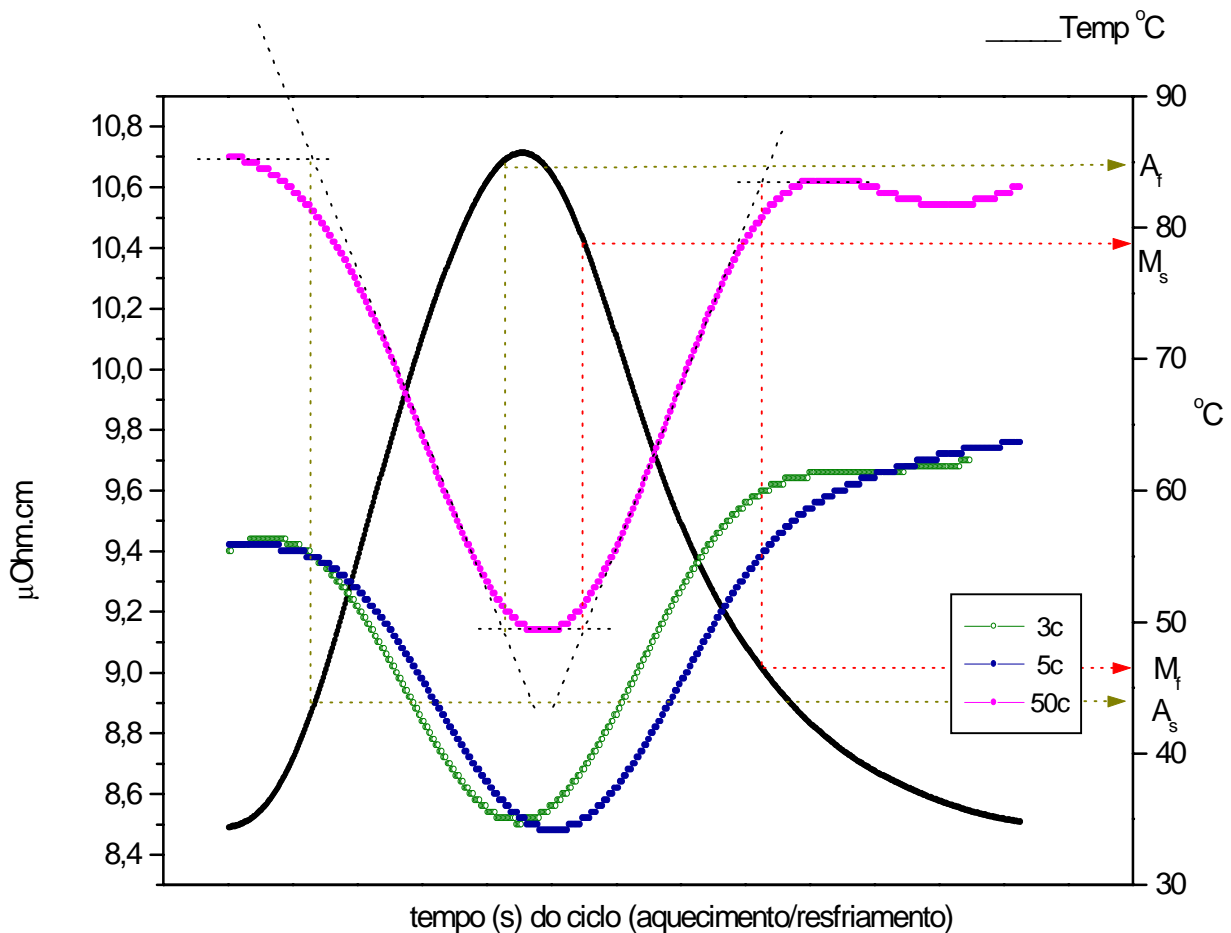


Figura 2.17: Comportamento das TT medida por Resistividade Elétrica da Liga CuAlNi - Evolução na Ciclagem Térmica.

Estudos efetuados em ligas a base de NiTi e em ligas a base de Cobre mostraram que a diferença entre os coeficientes de resistividade é grande. Ligas do sistema NiTi demonstram variação de resistividades na ordem de 70 a 100 micro-Ohms.cm e as ligas a base de Cobre demonstram resistividades variando entre 6 e 13 micro-Ohms.cm [4].

## 2.19. Aplicativos

As aplicações comerciais das LEMF são produzidas a partir das duas propriedades intrínsecas do material (figura 2.18), que podem ser agrupadas em três categorias: Dispositivos Superelásticos, Atuadores e Dispositivos Martensíticos. As LEMF tem a habilidade de absorver grandes quantidades de energia de deformação e transformá-la em tensão de resposta. Dispositivos Superelásticos são usados em aplicações que exigem resistência a torção. A elasticidade das LEMF é aproximadamente dez vezes maior que a do Aço e são importantes para aplicações tipo fios-guia na medicina. As ligas superelásticas provêm uma tensão constante sobre um largo limite de deformação e isto foi explorado no campo dos aparelhos ortodônticos, onde uma tensão constante aumenta o movimento dos dentes com maior conforto ao paciente.



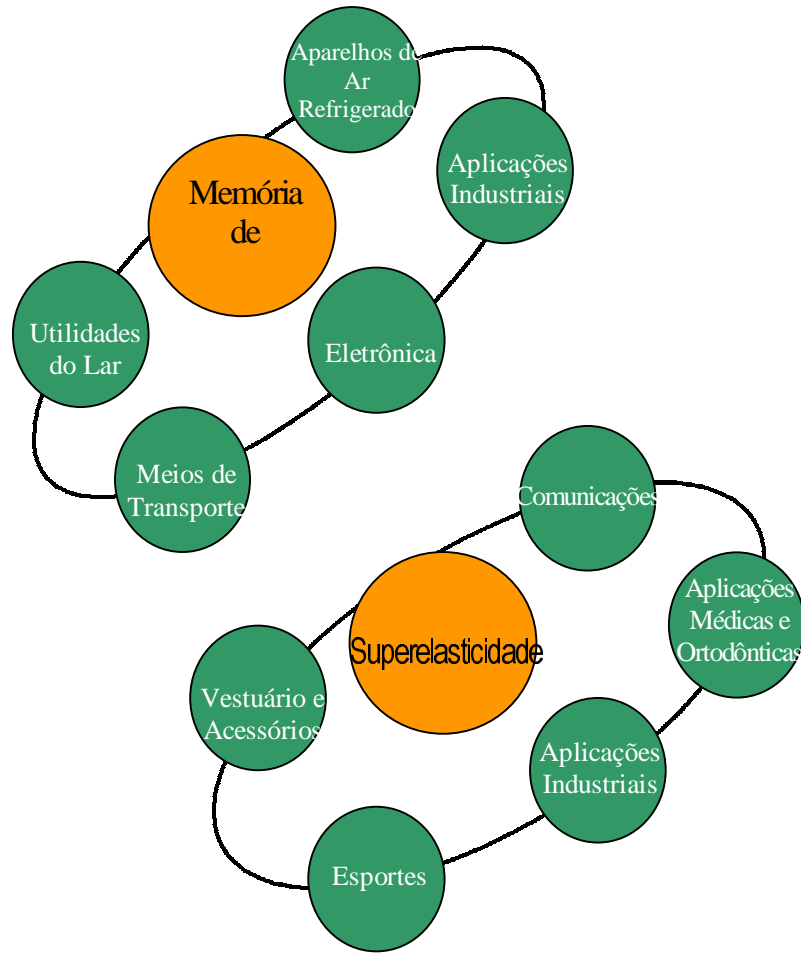


Figura 2.18: Linhas de produtos fabricados com materiais EMF de acordo com suas habilidades.

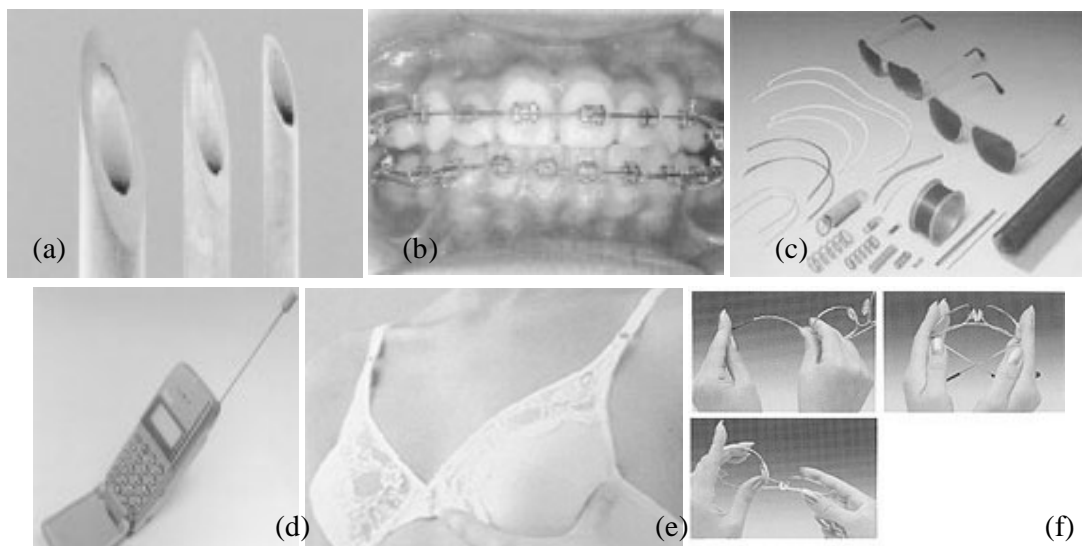


Figura 2.19: Produtos feitos com LEMF que exploram a propriedade da superelasticidade

Exemplos de dispositivos superelásticos incluem (figura 2.19):

- ✓ Condutores Vasculares, Esofágicos e Biliares (a)
- ✓ Guias Cirúrgicos (c)
- ✓ Ganchos de Localização Cirúrgicos
- ✓ Instrumentos Laparoscópico Cirúrgico Flexível e Dirigível
- ✓ Dispositivos Grampeadores e Suturadores Remotos
- ✓ Âncoras de Sutura
- ✓ Armações para Lentes (f)
- ✓ Canal de Raiz Endodônticos
- ✓ Arcos Ortodônticos (b)
- ✓ Alças de Sustentação de Sutiãs (e)
- ✓ Antenas de Telefone Celulares (d)
- ✓ Amortecedores de Vibrações

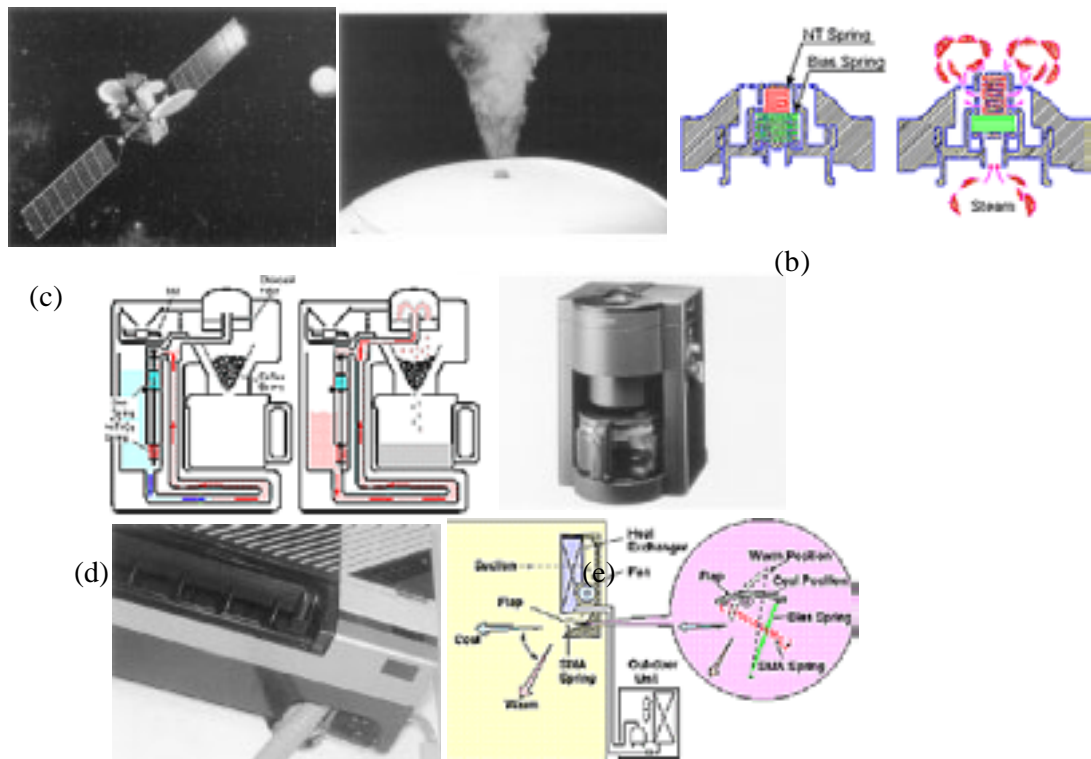


Figura 2.20: Produtos feitos com LEMF que exploram a propriedade do efeito memória.

Atuadores Memória de Forma utilizam o efeito memória de forma para recuperar uma forma particular durante o aquecimento em temperaturas acima das TT. Atuadores podem agir sem tensões externas para recuperar a forma treinada livremente; podem ser forçados a se deformar para que eles induzam uma tensão de resposta, ou podem ser forçados parcialmente a se deformar para que eles executem trabalho mecânico. Suas TT podem ser ajustadas para ativar justamente na temperatura exigida e temperaturas de atuação comuns são temperaturas do corpo humano e temperaturas de água fervente. Exemplos atuadores incluem (figura 2.20):

- ✓ Filtros de Embolia Pulmonar
- ✓ Condutores Vasculares

- ✓ Junções
- ✓ Conectores Elétricos
- ✓ Conectores de Zero Força de Inserção (ZIF)
- ✓ Termostato de Cafeteira (b), (e)
- ✓ Robótica
- ✓ Plataformas de Lançamento de Satélite
- ✓ Atuadores Aeroespacial (a)
- ✓ Dispositivos Dinâmicos (f)

A transformação de fase dos Dispositivos Martensíticos é utilizada primeiro, devido as suas características de amortecimento, isto porque existe uma grande absorção de energia na estrutura maclada; segundo, pela sua notável resistência de fadiga e finalmente, porque a fase martensítica é facilmente deformada, recuperando sua forma com um simples aquecimento. Exemplos de dispositivos martensíticos incluem:

- ✓ Abafadores de Vibração
- ✓ Ferramentas Cirúrgicas Revestidas
- ✓ Arames com Alta Resistência a Fadiga

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Seleção das Ligas

As ligas do sistema CuAlNi com EMF constituem o tipo de material que mais tem produzido trabalhos acadêmicos depois das ligas clássicas (CuZnAl e NiTi), devido a sua possibilidade de uso em temperaturas acima de 100°C. Entretanto estas ligas apresentam um certo grau de fragilização intergranular que tem dificultado sua utilização. O emprego de elementos de refino tais como Mn<sup>2</sup>, B, Fe e Ti nestes sistemas, tem viabilizado sua utilização pela melhoria na dutibilidade do sistema.

O presente trabalho descreve os processos inseridos na obtenção até a caracterização estrutural e microestrutural da liga ternária CuAlNi sedimentando o conhecimento para o estudo futuro de uma liga quaternária com a adição do Manganês (de 0,5peso% até 5%). Este elemento dá condições de refino dos grãos e de melhoria na dutibilidade e nas propriedades físico-mecânicas e, em um segundo momento fornecer subsídios para promover o estudo do controle microestrutural dos referidos materiais, empregando o estudo da Cinética da Recristalização.

#### 3.2. Obtenção das Ligas

##### Preparação das Cargas

Diversos conjuntos de materiais com pureza comercial de Cobre (OFHC), Alumínio (99,98%) e Níquel Eletrolítico, foram selecionados em cargas padrão (1000g) para fusão (tabela 2) e submetidos a um processo de decapagem em solução de NaOH (Soda Cáustica) durante 15 minutos seguindo-se a um processo de neutralização em água + HNO<sub>3</sub> (Ácido

---

<sup>2</sup> Informação repassada pelo Orientador.

Nítrico) a 10% durante 300s. Posteriormente o material foi submetido a uma nova lavagem em água corrente.

Tabela 2  
Composição Química da Liga em Peso (g)

<b>Proporção da Carga Padrão (1000g)</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Peso</b>	<b>Peso%</b>
Cu	820	82
Al	140	14
Ni	40	4

## **Fusão**

As cargas foram fundidas em Forno de Indução de Média Frequência INDUCTERM de 24KVA, em cadinhos de grafite revestidos internamente por uma camada de ZrO<sub>2</sub> (Zircônia) ao ar. A fim de que fosse possível a obtenção de cargas de fusão com uma qualidade homogênea procedeu-se às fusões com durações médias de 50 minutos, para possibilitar uma melhor dissolução dos elementos na formação da liga.

O vazamento das cargas foi feito em lingoteiras de Ferro Fundido com padrões retangulares (220mm x 30mm x 21mm) e cilíndricos (210mm x 12mm) sendo obtidos 5 conjuntos de lingotes no sistema de liga CuAlNi. Na pesagem das cargas fundidas, encontramos uma perda média de 5% da carga, o que pode ser atribuído à formação de escórias durante a fusão.

O controle de temperatura foi feito com a ajuda de um termopar do tipo Cromel-Alumel acoplado a um controlador digital da marca Ecil. Durante a fusão a temperatura foi mantida em 1300°C resfriando-se para 1150°C no vazamento.

Após o resfriamento dos lingotes por normalização (resfriamento ao ar), amostras de seções transversais foram retidas em máquinas de corte equipadas com discos de corte diamantados, para metalografia do material bruto de fusão (BF).

### **3.3. Tratamentos Térmicos e Mecânicos**

#### **Homogeneização**

A fim de poder obter uma melhor consistência na dissolução dos elementos de liga nos lingotes, os materiais brutos de fusão foram submetidos a um processo de *homogeneização* em forno elétrico de Mufla monitorado por termopares tipo K a uma temperatura de 950°C por 48 Hs. Novamente, seções transversais dos materiais foram retiradas para metalografia.

#### **Laminação a Quente**

Os lingotes foram submetidos a um processo de conformação plástica a quente (laminação) em laminador do tipo Ourives, onde foram processados até uma espessura de 2mm com passes de 3 a 5% e com recozimentos alternados a 700°C durante 4 minutos a fim de realizar um processo de alívio de tensões. Amostras dos materiais laminados foram separadas para metalografia.

## Betatização

Tiras dos materiais laminados foram submetidos a um processo de solubilização (recozimento de 30 minutos a 950°C seguido de resfriamento em água a 25°C), para poder reter e analisar a microestrutura da martensita produzida pelo material.

## Envelhecimento

Este processo consiste em provocar o aparecimento de fases estáveis, geralmente soluções sólidas na forma de precipitados sobre a matriz. Este processo é constituído de um recozimento do material em temperaturas e tempos pré-determinados seguido de normalização, resfriamento interrompido ou resfriamento rápido. Na tabela 3 são descritos os processos de envelhecimento utilizados neste trabalho.

Tabela 3

Modos de Envelhecimento Aplicados nas Ligas do Sistema CuAlNi

Processo	Procedimento	Tempo	Modo de Resfriamento	Resultado
Decomposição da Fase Beta	Solubilização a 950°C por 15 min. com resfriamento em banho de Chumbo em diversas temperaturas abaixo da linha beta.	De 100s a 10 <sup>5</sup> s	Imersão em Água a 25°C.	Acompanhar a precipitação das fases estáveis sobre a matriz beta.
Precipitação sobre a Fase Martensítica	Em material betatizado aplicar recozimento em temperaturas acima de A <sub>f</sub> (entre 150°C e 450°C).	De 100s a 10 <sup>6</sup> s	Imersão em Água a 25°C ou em Salmoura a -20°C.	Acompanhar a precipitação das fases estáveis sobre a matriz beta.

## 3.4. Metalografia

Processo que consiste em preparar as amostras para análise em microscopia óptica, microscopia eletrônica e difração de Raio-x por meio de lixamento, polimento e ataque químico ou eletrolítico.

### Embutimento e Lixamento

As amostras metálicas são embutidas a quente ou a frio em resina acrílica para um melhor manuseio durante o processo de metalografia. Em seguida aplica-se o processo de lixamento em lixas a base d'água com gramaturas de 180 a 4000 granas para remoção de todos os defeitos de superfície deixados pelo corte.

### Polimento

Utilizando-se politrizes semi-automáticas as amostras lixadas são polidas em pano de feltro impregnados com pasta de diamante com gramatura de 1 a 3 micron para remover o resto de riscos e arranhões que existem na superfície das amostras.

## Ataque Químico

As amostras polidas são submetidas a um processo de ataque químico em solução de Persulfato de Amônia (10%) e água destilada para poder revelar regiões de contorno de grão, precipitados e variantes martensíticas com maior nitidez para ser visualizado em Microscópio Óptico.

### 3.5. Caracterização Física

#### Microscopia Óptica

O uso de Microscópios Ópticos com luz polarizada e interferência de contraste de Normanski é indicado para o estudo das estruturas de interesse no material. Foi utilizado um microscópio marca UNION Versamet-2 para este trabalho, onde as amostras BF, homogeneizadas, laminadas, betatizadas e envelhecidas foram fotografadas para complementar o estudo metalográfico.

#### Difração de Raio-X

Nos materiais que apresentam o EMF, diversas fases cristalinas podem estar presentes, dependendo do tratamento termo-mecânico aplicado e da temperatura de estabilidade de cada fase. Além das fases normais da própria transformação (Austenítica e Martensítica) outras fases referentes às soluções sólidas supersaturadas podem surgir, podendo melhorar ou prejudicar as propriedades físico-mecânicas na liga.

As fases são constituídas de estruturas cristalinas diferentes e podem ser reveladas por Difração de Raio-X a partir de seus espaçamentos interplanares (figura 2.18). Os picos das fases são indexados por equações estruturais derivadas da equação de Lei de Bragg (1) e por comparações com resultados citados na literatura ou com resultados compilados pelo JCPDS. Para um melhor entendimento dos resultados encontrados nas difrações [5] descrevem as relações entre os espaçamentos interplanares ( $d$ ), parâmetros do reticulado ( $a, b, c$ ), ângulos ( $\alpha, \beta$  e  $\gamma$ ) e os planos cristalinos através das equações abaixo relacionadas (2, 3 e 4) e que foram utilizadas nas planilhas de indexação [57]. A título de informação, os reticulados de Bravais são em número de sete, mas aqui apenas representamos as equações referentes às estruturas encontradas na liga CuAlNi. O equipamento utilizado foi um SIEMENS D5000.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

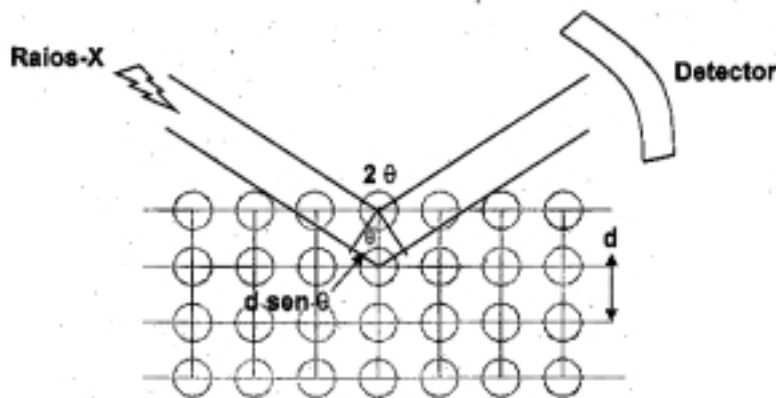


Figura 2.18: Diagrama esquemático da difração de um cristal (grade de difração)

$$\text{Estruturas Cúbicas} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

$$\text{Ortorrômbricas} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

$$\text{Monoclínicas} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (4)$$

Os parâmetros de rede foram determinados a partir da identificação dos planos cristalinos encontrados para cada fase, da expressão da Lei de Bragg e dos espaçamentos interplanares das estruturas CCC, CFC e Tetragonais (Ortorrômbricas e Monoclínicas).

### 3.6. Processos Sensíveis as Alterações Estruturais ou Mudanças de Fases

As transições de fases em materiais metálicos normalmente ocorrem com mudanças em suas estruturas cristalinas que podem alterar a densidade dos planos compactos, o nível de calor trocado com o ambiente, o volume do material ou o nível de energia empregado na transformação. A mudança de fase traz consigo alterações nas propriedades físicas e mecânicas do material que pode ser monitorada por processos de detecção sensíveis, tais como medidas de resistividade elétrica, dilatométrica, diferencial de calorimetria e diferencial térmico.

Foram utilizadas lâminas com medidas padrões de 25mm x 5mm x 1mm para padronizar o experimento de RE.

O processo de medição da variação da resistividade elétrica foi empregado neste trabalho através do método dos quatro terminais por ser capaz de medir o momento exato em que ocorre a transição estrutural bem como determinar as temperaturas críticas de transformação de cada transição. No processo foi utilizado uma corrente de 1A e uma tensão de 0,3mV (medida no material durante o experimento).

Foi utilizada uma placa de aquisição de dados DATATAKER 650, acoplado a um terminal de computador para armazenamento dos dados (acompanhe o esquema da figura 3.1). A medida de potencial Ôhmico foi convertida para medida de resistividade através da equação (5) onde  $A$  representa a medida da área da seção transversal,  $L$  o comprimento entre os terminais de leitura da ddp e  $I$  a corrente empregada. Durante as medições de resistividade elétrica um forno de resistência elétrica foi utilizado para atingir as temperaturas de transformação das ligas. A figura 2.17 representa a interpretação das leituras das variações da resistividade durante as mudanças de fases.

$$\Delta\rho = \frac{\text{ddp} \times A}{L \times I} \quad (5)$$

### 3.7. Processo de Acompanhamento da Estabilização das TT

As amostras em forma de lâminas foram tratadas termicamente em forno de mufla de acordo com os tratamentos descritos na figura 3.2 onde consta a representação esquemática dos procedimentos térmicos aplicados no estudo da liga CuAlNi.

O objetivo é conhecer o comportamento das ligas diante dos processos da estabilização nas transformações. Nos dois tipos de processos térmicos (ciclagem e envelhecimento) mecanismos adifusionais (Relaxação Atômica) e difusionais (Ordenamento dos pares de átomos (NN e NNN) através da aniquilação das lacunas), podem acontecer; além dos próprios efeitos da precipitação de fases estáveis gerados no tratamento.

- Betatização e Ciclagem Térmica: Tratamento para solubilização a 950°C por 30 minutos seguido de resfriamento em água a -20°C, 25°C e um resfriamento parcial a 100°C com subsequente resfriamento em água a 25°C. Ciclagem Térmica (aquecimento/resfriamento) durante 50 ciclos em temperaturas entre 30°C e 90°C.
- Envelhecimento no Estado Martensítico: Tratamento térmico de precipitação, aplicados em material resfriado a partir de 950°C em água (25°C), em isotérmicas de 150°C, 250°C, 350°C e 450°C por tempos de 10 a 10<sup>5</sup>s.
- Envelhecimento no Estado Bifásico: Tratamento térmico de precipitação, aplicados em material solubilizado a 950°C por 30 minutos e resfriados em banho de Chumbo a temperaturas de 800°C, 750°C, 700°C e 650°C por tempos de 100 a 10<sup>5</sup>s.

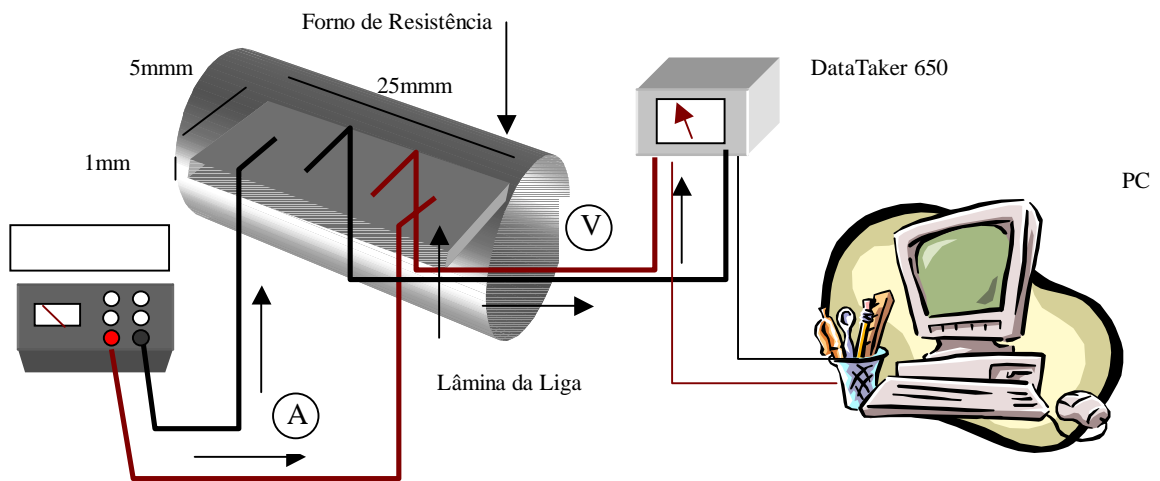


Figura 3.1: Esquematização do procedimento do ensaio de medida da variação da resistividade elétrica pelo método dos quatro terminais.

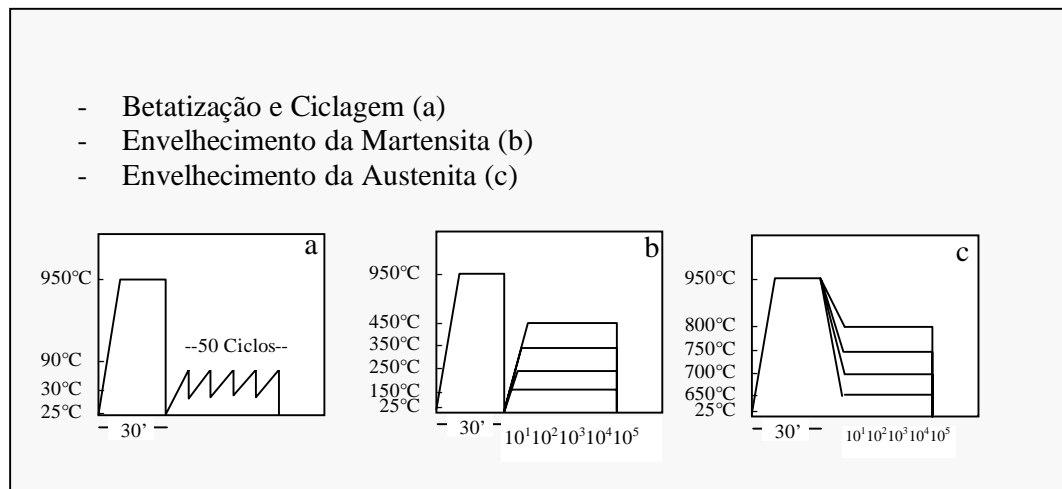


Figura 3.2: Esquema do procedimento térmico



## 4. Resultados e Discussões

A liga Cu-14Al-4Ni em peso % foi caracterizada quanto aos seus aspectos estruturais e microestruturais com relação às fases encontradas. O método de Difração de Raio-X foi acompanhado por micrografias de Microscopia Óptica que serviram para a respectiva caracterização.

Quanto aos aspectos físicos e mecânicos, medidas de Dureza e Resistividade Elétrica foram empregadas na caracterização da liga, onde as temperaturas críticas de transformação foram medidas em função das variações de resistividade associadas às transformações de fase e comparadas com a literatura existente.

Estudos complementares sobre a decomposição da matriz  $\beta$ , o comportamento da TM e a evolução das TT diante de situações de precipitação por envelhecimento térmico e de condições diferenciadas de resfriamento rápido, além do estudo sobre o processo de estabilização das temperaturas de transformação em condições de ciclagem térmica e mecânica, foram feitos com o intuito de fornecer mais informações a respeito do comportamento deste tipo de liga.

### 4.1. Caracterização Estrutural e Microestrutural

A liga Cu-14Al-4Ni (peso%) foi caracterizada estrutural e microestruturalmente. A caracterização da liga foi feita a partir do material fundido (bruto de fusão), na condição homogeneizada, nos materiais betatizados em diferentes condições de resfriamento rápido e nos materiais envelhecidos termicamente em diferentes isotérmicas (decomposição da fase  $\beta$ ). Foram estudadas também as diferentes fases que precipitam sobre a matriz austenítica na forma de elementos de segunda fase, conforme esquematização da figura 3.2.

#### 4.1.1. Material BF, Homogeneizado e Betatizado.

Com base no diagrama de fases do sistema ternário CuAlNi, a liga na composição nominal de Cu-14Al-4Ni (peso%), quando aquecido em temperaturas acima de 700°C, apresenta uma fase estável  $\beta$  com estrutura cristalina CCC (Cúbica de Corpo Centrado) desordenada do tipo A2. Um material nesta temperatura quando é resfriado transforma-se em uma fase martensítica  $\gamma_2$  de estrutura cristalina Ortorrômbica com seqüência de empilhamento do tipo 2H e com ordenamento DO<sub>3</sub>.

Para intervalos de composição entre 13,5 e 14 Al (peso%) [Recarte et al (1999)] encontrou a transição martensítica  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  sendo a fase produto ordenada do tipo 18R. Reduzindo-se a composição do Ni para o intervalo entre 3 e 4% (peso%) a fase martensítica poderá apresentar um misto de  $\gamma_2 + \beta'_1$ . Desconsiderando-se o ordenamento a estrutura cristalina de  $\gamma_2$  é do tipo Ortorrômbica com empilhamento de longo período do tipo 18R [28/59]. A figura 4.1 mostra o Diagrama de Fases do sistema CuAl para uma isotérmica de 900°C comprovando a fase estável da liga nesta temperatura.

Materiais foram coletados dos lingotes pós-fusão e homogeneização a 950°C por 48Hs para metalografia e difração de Raio-x. A liga no seu estado bruto de fusão (BF) apresentou uma condição bifásica onde as fases encontradas eram cúbicas do tipo CCC ( $\beta$ -Matriz) e CFC ( $\alpha$ ) precipitados com formação dendríticas, provavelmente devido a elevadas temperaturas durante o vazamento. Os resultados encontrados nos levam a crer que o primeiro lote de material perdeu Alumínio em mais de 4% (peso%), sendo coerente com os diagramas (figura 4.2<sup>a</sup> e b).

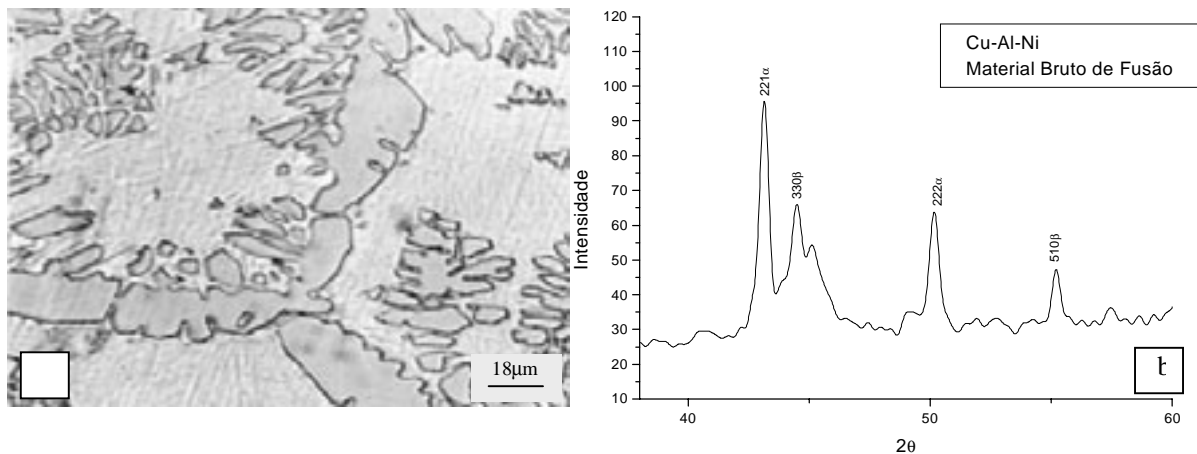


Figura 4.2: a) Micrografia obtida por Microscopia Óptica da estrutura BF da liga Cu-14Al-4Ni (peso%) revelada por ataque químico em solução de Persulfato de Amônia (10%). Sobre a matriz  $\beta$  -CCC (parte clara) foram encontradas formações dendríticas da fase  $\alpha$  (parte escura). Aumento 600x; b) Difração de Raio-X do mesmo material que confirmam as fases encontradas.

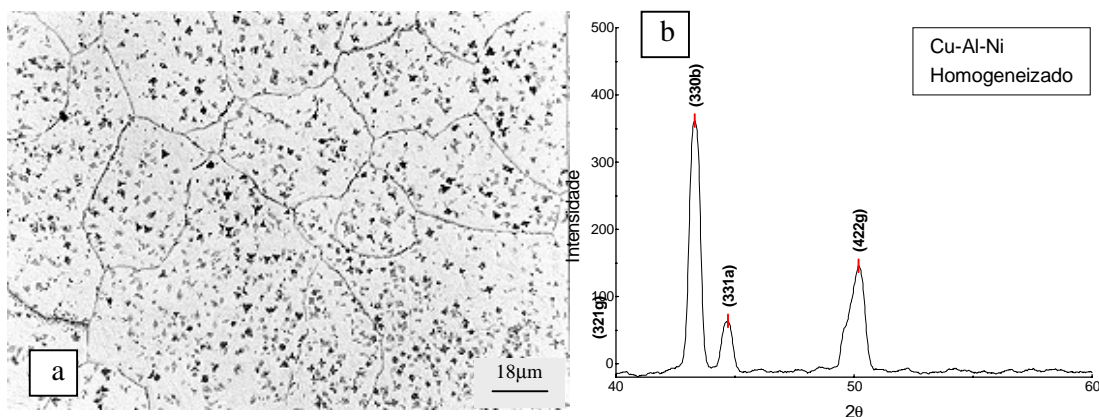


Figura 4.3: a) Micrografia obtida por Microscopia Óptica da estrutura normalizada após homogeneização da liga Cu-14Al-4Ni (peso%) revelada por ataque químico em solução de Persulfato de Amônia (10%). Na matriz  $\beta$  (parte clara) foram encontrados precipitados da fase  $\gamma_2$  dispersos enquanto que a fase  $\alpha$  se forma nas regiões escuras encontradas próximas a região dos contornos de grão. Aumento 600x; b) Difração de Raio-X do mesmo material que confirmam as fases encontradas.

A Microscopia Óptica realizada no material resfriado em salmoura a  $-20^{\circ}\text{C}$  mostrou uma microestrutura martensítica na forma de variantes de auto-acomodação em “V” (figura 4.4a). Os resultados da difração mostraram que a estrutura martensítica é  $\beta'_1$  – Ortorrômbica semelhante ao composto  $\text{Al}_7\text{Cu}_{23}\text{Ni}$  e com seqüência de empilhamento 18R. As variantes nuclearam em planos  $(-1,2,4)$ ,  $(0,0,18)$ ,  $(-2,1,4)$  e  $(0,2,13)$  e seus parâmetros de rede mediram  $a=4,42\text{Å}$ ,  $b=5,26\text{Å}$  e  $c=37,89\text{Å}$ , (figura 4.4b). Nossas observações são confirmadas por trabalhos feitos por [49].

O resfriamento do material em água a  $25^{\circ}\text{C}$  provocou o mesmo tipo de Martensita com a mesma formação de variantes em “V” (figura 4.5a). A difração revelou que a fase produto

A figura 4.2a mostra a micrografia obtida por Microscopia Óptica da liga CuAlNi no seu estado bruto de fusão, onde se observa a característica microestrutural das duas fases. A fase  $\alpha$  ( $\text{Cu}_4\text{Al}$ ), parte escura, é uma fase sólida supersaturada rica em Al que apresenta uma formação dendrítica de estrutura cristalina do tipo CFC com planos de difração 221 e 222 de acordo com a difração mostrada na figura 4.2b. A fase  $\beta$  ( $\text{CuAl}$ ), parte clara, de estrutura CCC foi indexada através dos planos 330 e 510. Os parâmetros de rede das fases  $\alpha$  e  $\beta$  são 8,607Å e 6,246Å e estão de acordo com os resultados encontrados por [47].

No material homogeneizado e normalizado a difração de Raio-x e a metalografia revelaram a diminuição da formação dendrítica e o surgimento de pequenos precipitados da fase  $\gamma_2$  ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ) dispersos na matriz da amostra (figura 4.3a). Pequenas regiões formadas pela fase  $\alpha$  foram encontradas perto das regiões de contorno de grão. Pelo resultado da difração (figura 4.3b), as fases  $\beta$ ,  $\alpha$  e  $\gamma_2$  são caracterizadas pelos planos 330, 331 e 422 respectivamente. Os parâmetros de rede da matriz e da fase alfa mantiveram-se inalterados com o tratamento de homogeneização, enquanto que a fase gama apresentou um parâmetro de rede 8,660Å. Estes resultados estão compatíveis com os resultados encontrados por [48]

O material homogeneizado foi laminado até a espessura de 1mm. Três secções deste material, foram submetidas a um processo de solubilização a 900°C por 30 min, seguido de um resfriamento em salmoura a -20°C (L1QS), em água a 25°C (L1QA) e em água fervente seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente (L1QF) a fim de poder caracterizar as estruturas fases martensíticas.

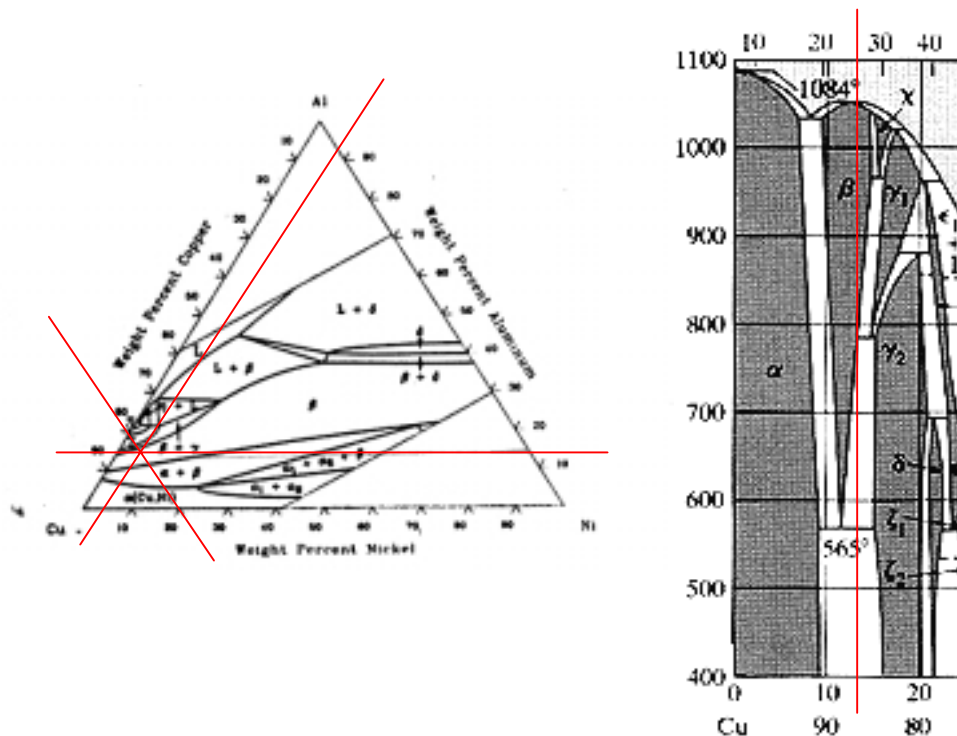


Figura 4.1: Diagrama Ternário do Sistema CuAlNi. A linha vermelha marca as regiões bifásicas encontradas na composição química da liga; a) Isotérmica de 700°C b) Diagrama Binário Cu-Al. Metals Hand Book-Vol9 ASM International.

foi nucleada em uma única direção (0,0,18) e os parâmetros de rede mediram  $a= 4,44\text{Å}$ ,  $b=5,31\text{Å}$  e  $c=37,86\text{Å}$ . Os resultados são confirmados pelos resultados de [49].

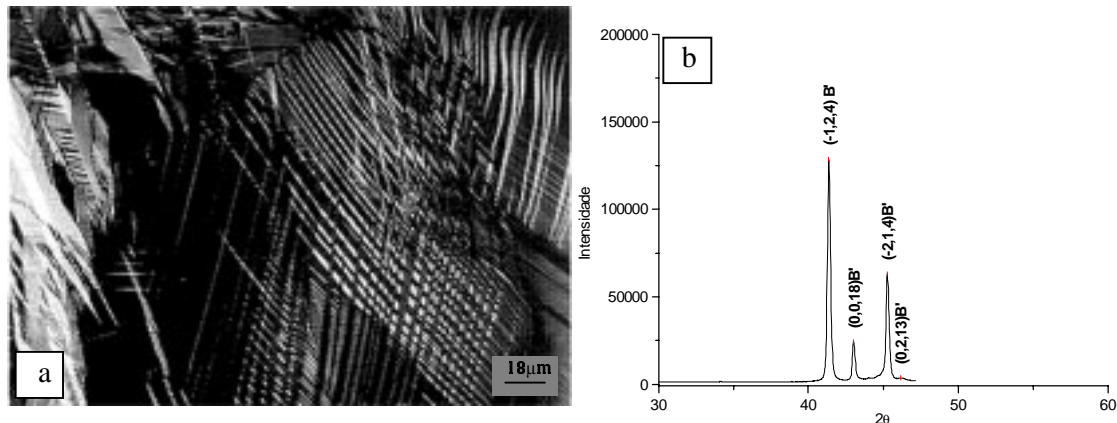


Figura 4.4: a) Micrografia obtida por Microscopia Óptica da liga CuAlNi betatizada após resfriamento em salmoura a  $-20^{\circ}\text{C}$  revelada por ataque químico em solução de Persulfato de Amônia (10%). A estrutura é martensítica na forma de variantes de auto-acomodação do tipo V em aumento de 600x. b) Difração de Raio-X da liga CuAlNi indexado a partir da estrutura  $\text{Al}_7\text{Cu}_{23}\text{Ni}$  [49].

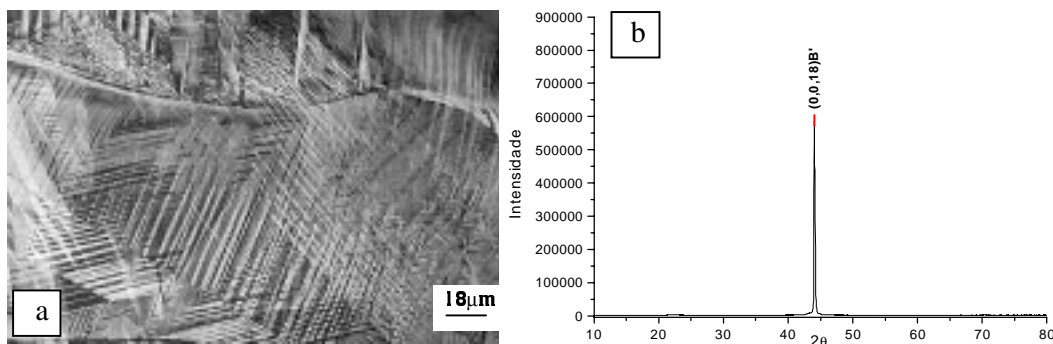


Figura 4.5: a) Micrografia obtida por Microscopia Óptica da liga CuAlNi betatizada após resfriamento em água a  $25^{\circ}\text{C}$  revelada por ataque químico em solução de Persulfato de Amônia (10%). A estrutura é martensítica na forma de variantes de auto-acomodação do tipo V em aumento de 600x. b) Difração de Raio-X da liga CuAlNi com estrutura martensítica  $\beta_1'$  nucleada no plano (0,0,18) e com estrutura semelhante ao  $\text{Al}_7\text{Cu}_{23}\text{Ni}$  [49].

O material que sofreu resfriamento em água a  $100^{\circ}\text{C}$  e depois em água a  $25^{\circ}\text{C}$  apresentou uma formação microestrutural constituída de dois padrões de Martensita (figura 4.6). A fase  $\beta_1'$  tem morfologia na forma de agulhas e a fase  $\gamma_2'$  é acicular (figura 4.6a).

A Difração de Raio-X deste material revelou que a fase  $\beta_1'$  tem a mesma estrutura das anteriores e parâmetros de rede medindo  $a=4,42\text{Å}$ ,  $b=5,26\text{Å}$  e  $c=37,89\text{Å}$ . A fase  $\gamma_2'$  tem estrutura Monoclínica 2H semelhante a estrutura  $\text{Cu}_3\text{Al}$  e com parâmetros medindo  $a=4,494\text{Å}$ ,  $b=5,189\text{Å}$  e  $c=7,768\text{Å}$  e monoclinicidade ( $\beta$ ) de  $89,32^{\circ}$ . As variantes de Martensita da fase  $\beta_1'$  geraram planos do tipo (1,1,15) e (1,2,13) enquanto que as plaquetas da fase ortorrômbica apresentaram planos (0,1,1), (0,1,2) e (1,0,10) (figura 4.6b).

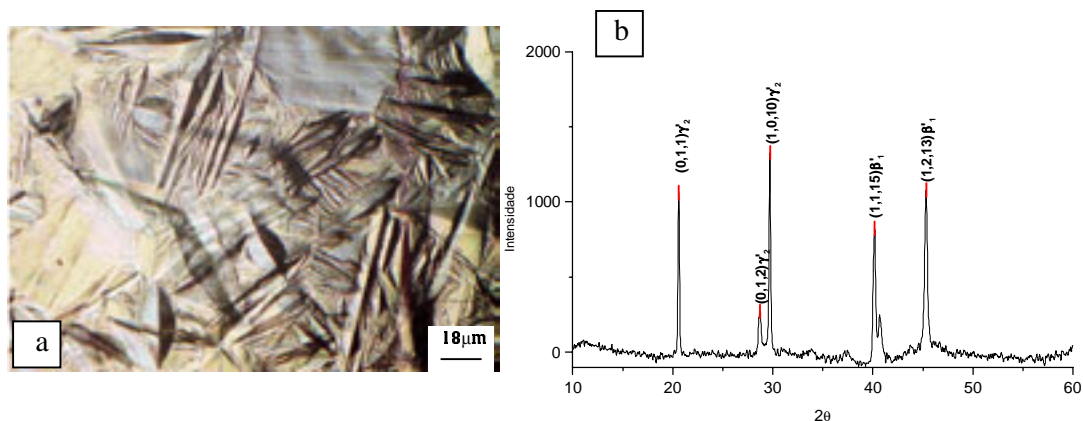


Figura 4.6: a) Micrografia obtida por Microscopia Óptica da liga CuAlNi betatizada após resfriamento em água a 100°C seguido de novo resfriamento em água a 25°C revelada por ataque químico em solução de Persulfato de Amônia (10%). A microestrutura é composta de Martensitas aciculares ( $\gamma'_2$ ) e agulhadas ( $\beta'_1$ ) na forma de variantes de auto-acomodação do tipo V em aumento de 600x. b) Difração de Raio-X da L1 da estrutura martensítica  $\beta'_1$  - Monoclínica e  $\gamma'_2$  - Ortorrômica [48/49].

#### 4.1.2. Decomposição da Matriz Austenítica

Seis lâminas da liga foram aquecidas a 900°C por 15 minutos e resfriadas em banho de Chumbo mantidos a 700, 620, 520, 420, 320 e 220°C, permanecendo nessas temperaturas por 60s para em seguida foram resfriadas em água a temperatura ambiente. O objetivo é estudar as fases presentes neste tipo de liga quando tratadas termicamente neste intervalo de temperatura e caracteriza-las quanto a sua estrutura e microestrutura.

A partir da composição nominal da liga (linha vermelha na figura 4.7) uma composição binária de fases poderá ser encontrada tratando termicamente a liga nas temperaturas indicadas ao lado [50].

O sistema CuAl quando resfriado de altas temperaturas sofre um ordenamento atômico dos seus átomos em dois intervalos distintos de temperatura. A fase austenítica apresenta um desordenamento atômico (A2) porque os átomos de Cu e Al podem ocupar indistintamente as mesmas posições da rede cristalina. A primeira temperatura de transição de ordenamento (A2→B2) ocorre abaixo de 750°C, onde átomos de Cobre preferencialmente ocuparão as posições de vértice da rede e os átomos de Alumínio a posição de centro da célula cúbica. O segundo intervalo de ordenamento (B2→DO<sub>3</sub>) ocorre a partir de 500°C. A figura 4.8 mostra o desenho esquemático dos ordenamentos encontrados nas estruturas dessa liga.

As placas tratadas termicamente em diferentes temperaturas de envelhecimento foram submetidas a exames de difração de Raio-X e visualizadas em Microscópio Óptico. Os resultados demonstraram que a fase matriz é uma estrutura cúbica de corpo centrado do composto CuAl, com parâmetro de rede  $A_0=8,660$ . A 700°C a composição estável é  $\beta+\gamma_1$  e o ordenamento do material é do tipo B2.



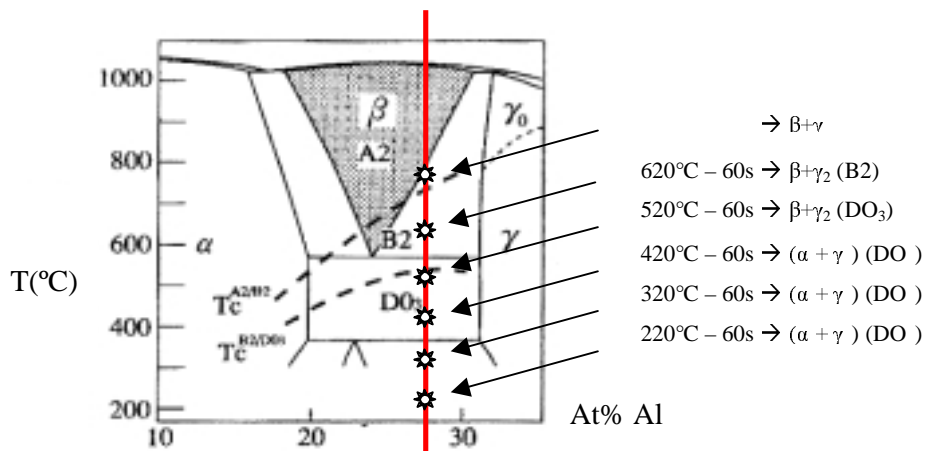


Figura 4.7: Diagrama de Fase do sistema CuAl mostrando as regiões de estabilidade bifásicas e as regiões de ordenamento. A linha vermelha indica o ponto para composição Cu-14Al (peso%) convertida de at% [50].

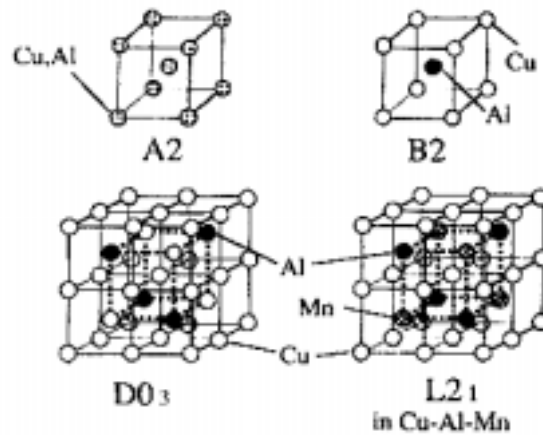


Figura 4.8: Esquema representativo do modo de ordenamento atômico A2, B2, DO<sub>3</sub> e L2<sub>1</sub> para o sistema CuAl [50]

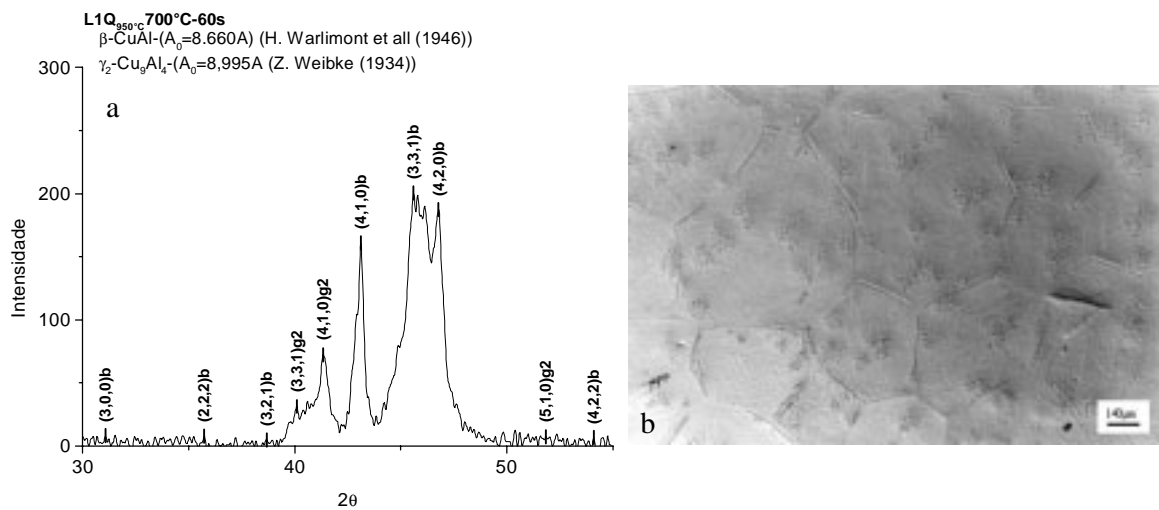


Figura 4.9: Liga CuAlNi resfriada parcialmente de 950°C para 700°C com envelhecimento de 60s seguido de resfriamento em água a 25°C. a) Difratoograma do material indicando a presença das fases  $\beta$  (CuAl) e  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>); e b) imagem em Microscopia Óptica com aumento de 75X.

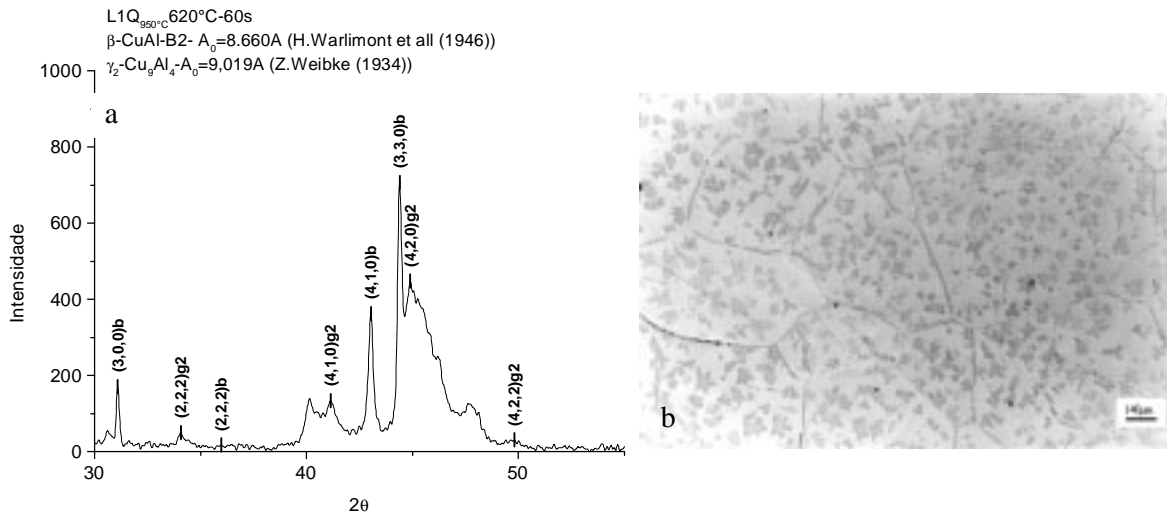


Figura 4.10: Liga CuAlNi resfriada parcialmente de 950°C para 620°C com envelhecimento de 60s seguido de resfriamento em água a 25°C. a) Difratoograma do material indicando a presença das fases  $\beta$  (CuAl) e  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>); e b) imagem em Microscopia Óptica com aumento de 75X.

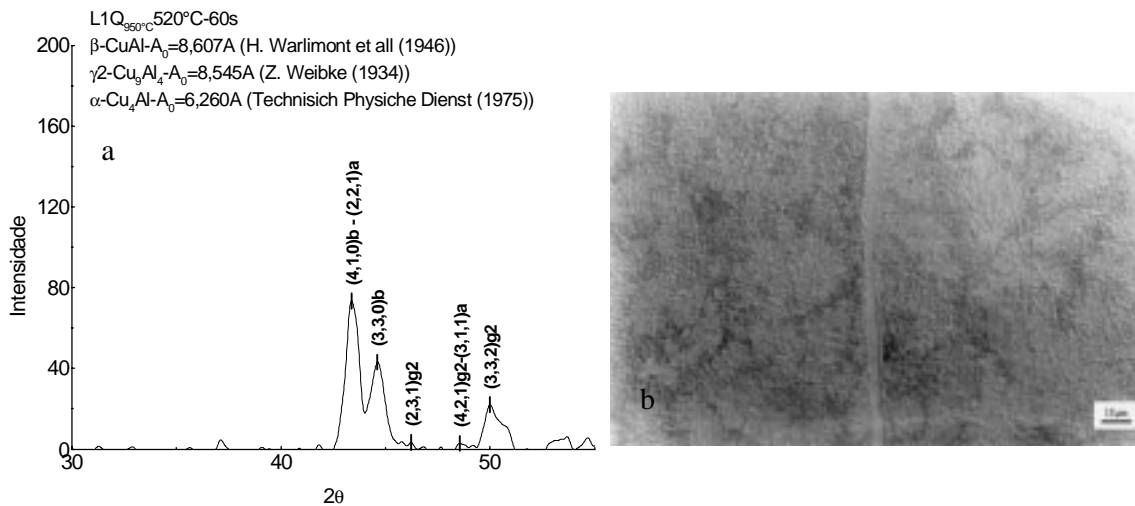


Figura 4.11: Liga CuAlNi resfriada parcialmente de 950°C para 520°C com envelhecimento de 60s seguido de resfriamento em água a 25°C. a) Difratoograma do material indicando a presença das fases  $\beta$  (CuAl),  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) e  $\alpha$  (Cu<sub>4</sub>Al); b) imagem em Microscopia Óptica com aumento de 600X.

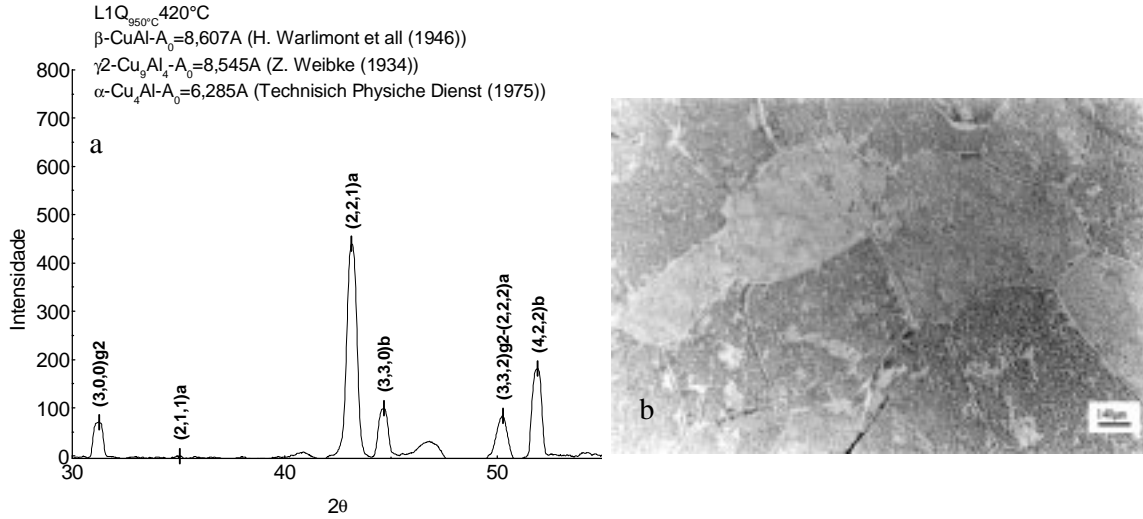


Figura 4.12: Liga CuAlNi resfriada parcialmente de 950°C para 420°C com envelhecimento de 60s seguido de resfriamento em água a 25°C. a) Difratoograma do material indicando a presença das fases  $\beta$  (CuAl),  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) e  $\alpha$  (Cu<sub>4</sub>Al); b) imagem em Microscopia Óptica com aumento de 75X.

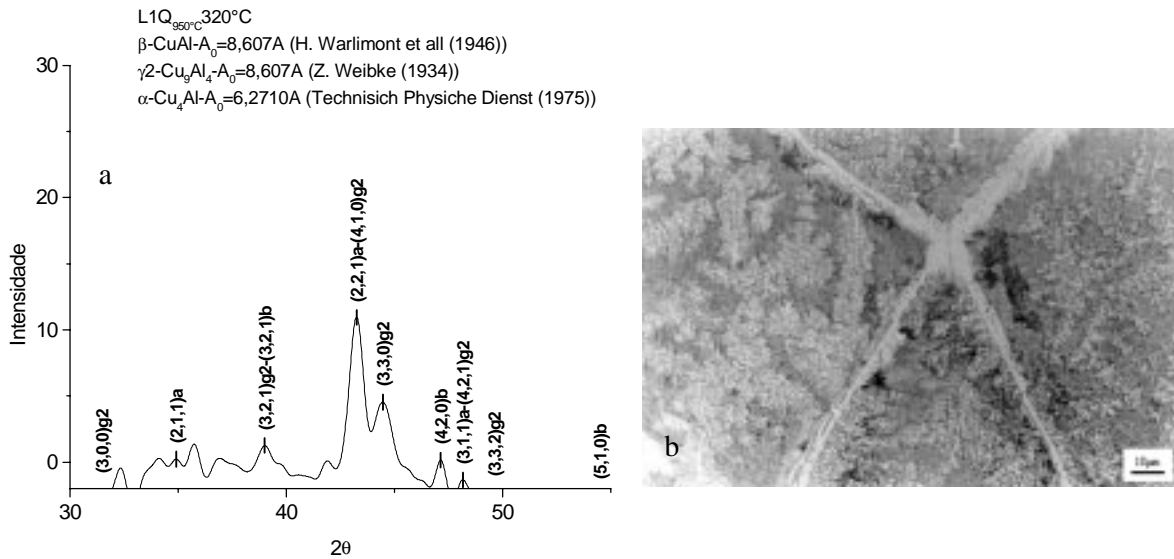


Figura 4.13: Liga CuAlNi resfriada parcialmente de 950°C para 320°C com envelhecimento de 60s seguido de resfriamento em água a 25°C. a) Difratoograma do material indicando a presença das fases  $\beta$  (CuAl),  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) e  $\alpha$  (Cu<sub>4</sub>Al); b) imagem em Microscopia Óptica com aumento de 600X



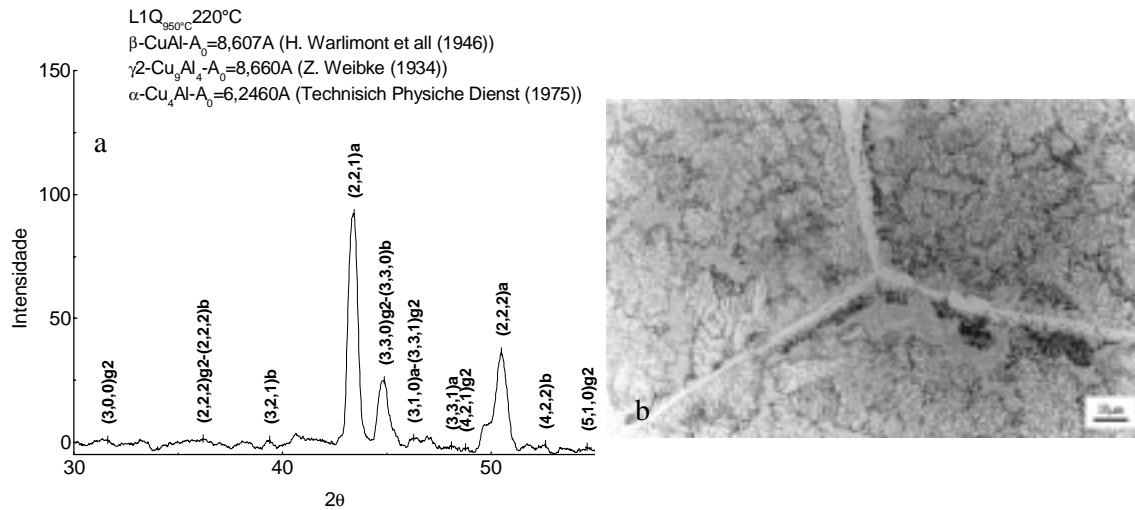


Figura 4.14: Liga CuAlNi resfriada parcialmente de 950°C para 220°C com envelhecimento de 60s seguido de resfriamento em água a 25°C. a) Difratoograma do material indicando a presença das fases  $\beta$  (CuAl),  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) e  $\alpha$  (Cu<sub>4</sub>Al); b) imagem em Microscopia Óptica com aumento de 600X.

Desta maneira as fases encontradas na liga são:

- ✓  $\beta$ , de estrutura CuAl, desordenada A2
- ✓  $\gamma_2$ , de estrutura Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> e ordenamento DO<sub>3</sub>
- ✓  $\alpha$ , de estrutura Cu<sub>4</sub>Al e ordenamento DO<sub>3</sub>

As fases encontradas estão em concordância com trabalhos adotados pelo JCPDS 2000, os quais forneceram os parâmetros para a indexação dos resultados de nossas difrações. A fase matriz foi caracterizada por Warlimont e Wilkens [48], a  $\gamma_2$  por Weibke [47] e a fase  $\alpha$  por Technisch Physiche Dienst [51].

As figuras de número 4.9 a 4.14 (a) demonstram os resultados das difrações realizadas nas seis amostras que foram tratadas termicamente. As mesmas figuras de índice (b) mostram as micrografias feitas por Microscopia Óptica destes mesmos materiais.

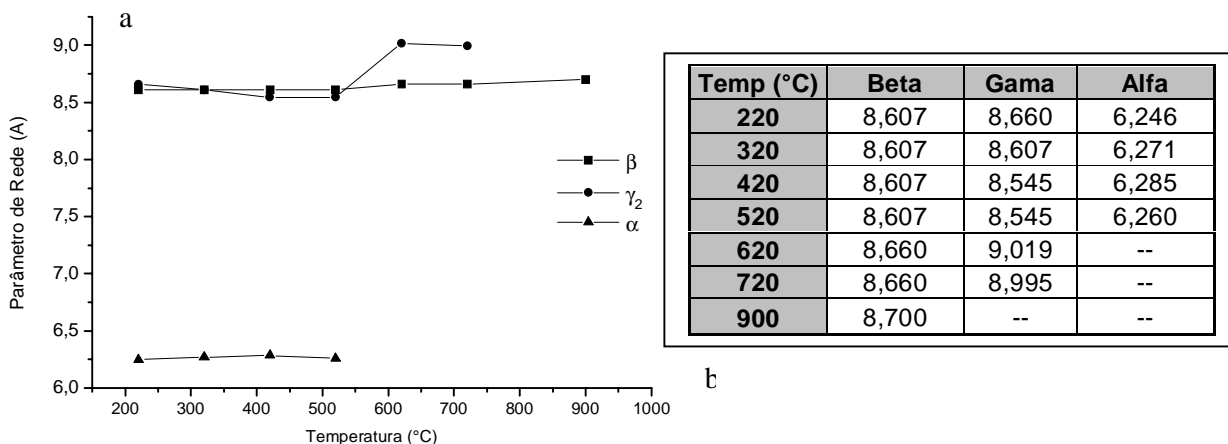


Figura 4.15: a) Variação dos Parâmetros de Rede das fases em função da temperatura na liga CuAlNi envelhecida isotermicamente por 60s. b) Parâmetros de Rede das fases encontradas.

Analisando o comportamento do parâmetro de rede das fases encontradas, vimos que a fase beta manteve-se inalterada durante todo o tratamento de envelhecimento, a despeito do processo de depleção do Al que a fase sofreu. A fase alfa manteve seu parâmetro inalterado

enquanto que a fase gama foi a que apresentou a maior variação, uma redução no parâmetro, provavelmente devido ao crescimento do precipitado por coalescência sobre a matriz (figura 4.15a). A figura 4.15b apresenta uma tabela com a variação dos parâmetros de rede encontrados nos materiais provocados pelo surgimento e desenvolvimento de cada fase.

#### 4.1.3. Comportamento das Fases Martensítica $\beta'_1$ e $\gamma'_2$

A capacidade do EMF pode ser reduzida ou até mesma aniquilada sob ciclagem termomecânica, pois este processo gera muitas discordâncias no material que tendem a prejudicar a TM. Entre os dois tipos de fases martensíticas que a liga Cu-14Al-4Ni (peso%) pode apresentar, a fase  $\beta'_1$  (Ortorrômbica-18R) é a fase menos estável à temperatura ambiente com relação a fase  $\gamma'_2$  (Monoclínica-2H) e com isso pode ser mais afetada com a ciclagem.

O Estudo do comportamento das Fases Martensíticas foi feito em material ciclado mecânica e termicamente em temperaturas próximas as TT e os resultados das difrações foram úteis para entender a evolução das TM neste tipo de liga.

Uma lâmina da liga CuAlNi foi solubilizada a 950°C por 30 minutos e betatizada em água em temperatura ambiente. O material foi ciclado até a quantidade de 50 ciclos. A cada intervalo de 5 ciclos o EMF foi medido a partir da capacidade de recuperação da deformação na lâmina. Exames de difração de Raio-x foram realizados no material quando estes estavam nos ciclos 0, 10 e 50 ciclos e o estudo foi feito dentro do intervalo  $2\theta$  onde foram constatados a difração dos planos da martensita  $\beta'_1$ .

O resultado da ciclagem termomecânica mostra que o EMF perdeu seu poder de recuperação quando sujeito a deformações sucessivas (Quadro 3), embora a diminuição do efeito seja declinante com relação ao aumento da ciclagem, em virtude da diminuição da fração da fase  $\beta'_1$ . A força motriz que ativa a capacidade do EMF é a diferença entre a energia livre de Gibbs e uma redução dos números de cristais no material que pode explicar a diminuição do efeito.

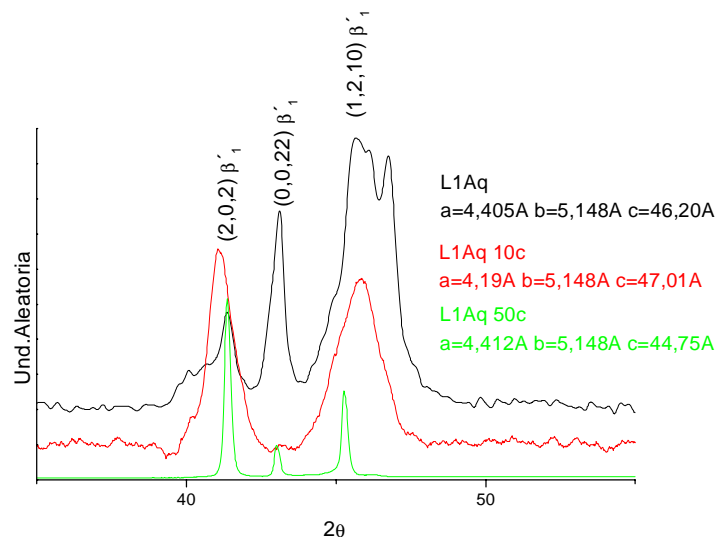


Figura 4.16: Evolução estrutural da Martensita  $\beta'_1$  com a ciclagem termo-mecânica (50 ciclos)

Esta redução é causada pelo aumento das discordâncias geradas pela ciclagem que aniquilam os sítios que servem de nucleantes dos embriões da TM da fase ortorrômbica. Bhattacharya et al [52] mostrou que ligas com EMF podem perder até 32% do poder de recuperação da deformação com a ciclagem, enquanto que C. M. Wayman [31] comprovou uma diminuição de 26% da capacidade do EMF em ligas do sistema CuAlNi.

A figura 4.16 mostra a evolução da fase martensítica  $\beta'_1$  encontradas neste tipo de liga quando ciclada termicamente. Nas difrações dos materiais ciclados podemos notar uma redução dos números de variantes de martensita  $\beta'_1$  pela redução da intensidade dos picos (0,0,22) e (1,2,10). Os picos das variantes de martensita da fase  $\gamma'_2$  não sofreram alterações.

### Quadro 3

Demonstrativo do Poder de Recuperação\* da Deformação do EMF na Liga CuAlNi

	Quantidade de Ciclos						
	0	5	10	20	30	40	50
<b>Deformação Recuperada (%)</b>	<b>100</b>	<b>95</b>	<b>92</b>	<b>87</b>	<b>85</b>	<b>84</b>	<b>83</b>

Nota: Deformação aplicada à temperatura ambiente. O material foi submetido a um aquecimento de 120°C em forno de mufla.

#### 4.1.4. Caracterização do Precipitado $\gamma_2$

A liga CuAlNi é um material sujeito a apresentar fraturas inter e intragranular, sendo considerado um material frágil. O responsável por essa condição é o aparecimento da uma fase sólida rica em Al a  $\gamma_2$  ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ) que deixa o material muito quebradiço (a deformação no domínio bifásico e impraticável pela fragilidade que a fase  $\gamma_2$  produz devido a sua incoerência com a matriz) e que nesta composição de liga, precipita a partir 750°C [17,53]. O estado frágil da liga ocorre quando o precipitado atinge um tamanho (>100nm) que não pode mais ser acomodado pela matriz beta, tornando-se assim incoerente com a matriz. [45] realizou estudos em ligas do sistema CuAl ( $\text{CuAlZn}$  e  $\text{CuAlNi}$ ) e constatou que núcleos do precipitado  $\gamma_2$  (medindo aproximadamente 20nm) surgem nesta temperatura em tempos que variam entre 10s e 100s e a perda de coerência ocorre em tempo superiores a 100s .

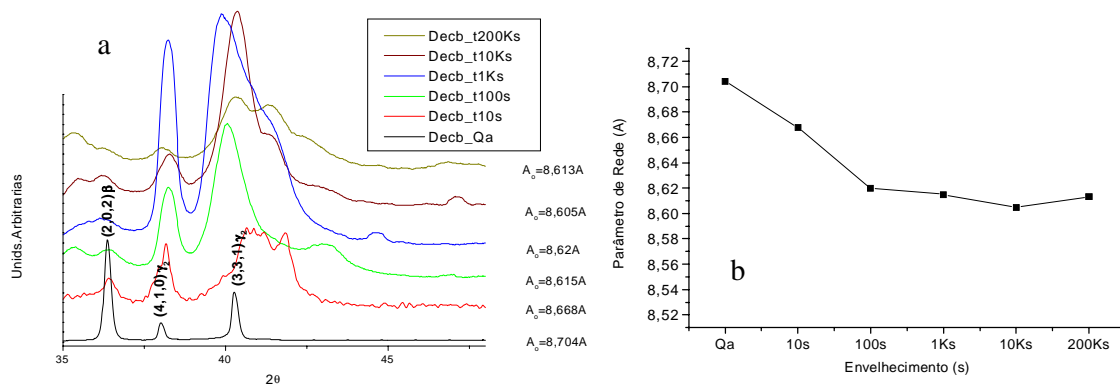


Figura 4.17: Decomposição Isotérmica da fase matriz ( $\beta$ ) na liga CuAlNi medida por Difração de Raio-X. a) Comportamento do precipitado  $\gamma_2$  ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ) sobre a matriz  $\beta(\text{CuAl})$  na isotérmica de 750°C; b) Comportamento do parâmetro de rede ( $A_o$ ) da matriz beta.

Lâminas do material homogeneizado a 900°C foram submetidos a um tratamento isotérmico de envelhecimento a 750°C em banho de chumbo em tempos que variaram de 0s a 200ks. O objetivo deste trabalho é tentar identificar, através da Difração de Raio-X, o momento em que o precipitado para de influenciar a matriz austenítica e a perda da coerência.

O estudo foi feito a partir das difrações dos materiais envelhecidos na isotérmica de 750°C e revelou uma diminuição no parâmetro de rede da matriz austenítica nos tempos inferiores a 100s. A diminuição da quantidade de Al na matriz beta pode ser demonstrada pela redução do  $a_0$  da fase matriz. A partir de 100s, o parâmetro de rede se estabiliza, indicando o termino da depleição do Al sobre a matriz. É de se esperar que a partir deste tempo, o precipitado cresça por coalescimento. Um estudo mais aprofundado com MET seria indicado para revelar microestruturalmente o tamanho nanométrico da fase  $\gamma_2$  em temperaturas superiores a 750°C durante os tempos iniciais e estabelecer com isso a temperatura ideal para se trabalhar com laminação a quente.

Verifica-se através das difrações dos materiais tratados, que a presença da fase  $\gamma_2$  é acentuada nas etapas iniciais do tratamento de envelhecimento com a depleição do Al na matriz beta, onde o pico da fase matriz é gradativamente diminuído enquanto que a influência do precipitado é marcante (figura 4.17a). No tempo de 100s o precipitado  $\gamma_2$  se encontra totalmente disperso sobre a matriz e a partir deste ponto começa a crescer e a coalescer reduzindo assim o número de precipitados na matriz. (figura 4.17b).

## 4.5. Caracterização Física

### 4.5.1. Temperaturas de Transformação

A liga CuAlNi foi laminada a 750°C até a espessura de 1,5mm. Em seguida, o material foi solubilizado a 900°C por 15 minutos e resfriado em água a 25°C. Após deformação por dobramento o material apresentou o Efeito Memória de Forma quando aquecido em temperatura superior a 90°C.

Amostras do laminado que apresentou o EMF foram cortadas por Eletro-erosão e submetidas a um novo processo de betatização com resfriamento em água a temperatura ambiente, para retirar do material qualquer resquício da deformação armazenada.

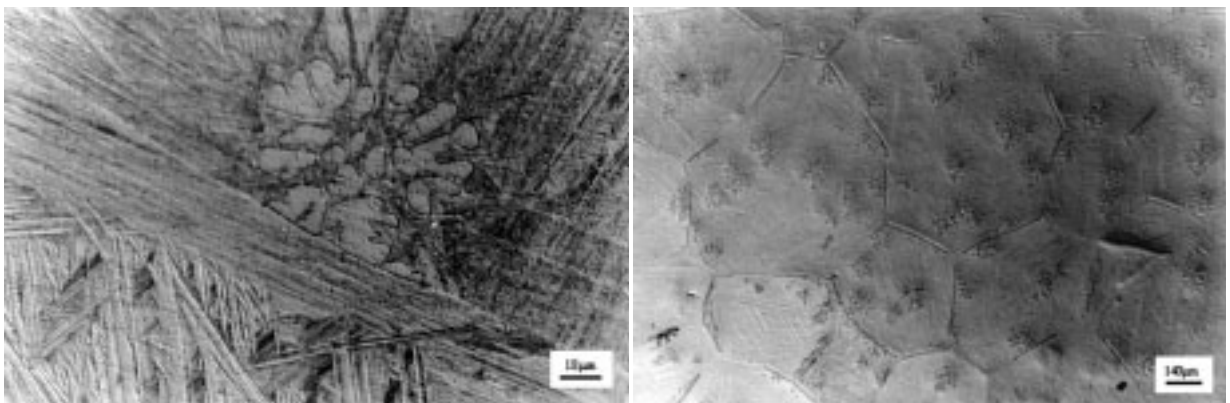


Figura 4.18: Microestruturas da liga CuAlNi obtido por Microscopia Óptica. a) material envelhecido isotermicamente a 700°C por 60s revelada por ataque químico em solução de Persulfato de Amônia (10%). Aumento de 600x. b) material envelhecido isotermicamente a 700°C por 10000s. Aumento de 75x.

Amostras de 40g foram submetidas a ensaios de Análise Térmica (DSC) para determinar as temperaturas de transformação no material. Foi utilizada uma amostra de Molibdênio como referência em cadinhos de Alumina. A rampa de aquecimento e resfriamento foi programada em 10°C e 7°C por minuto respectivamente, a fim de poder dotar o equipamento de uma melhor sensibilidade com relação à transformação.

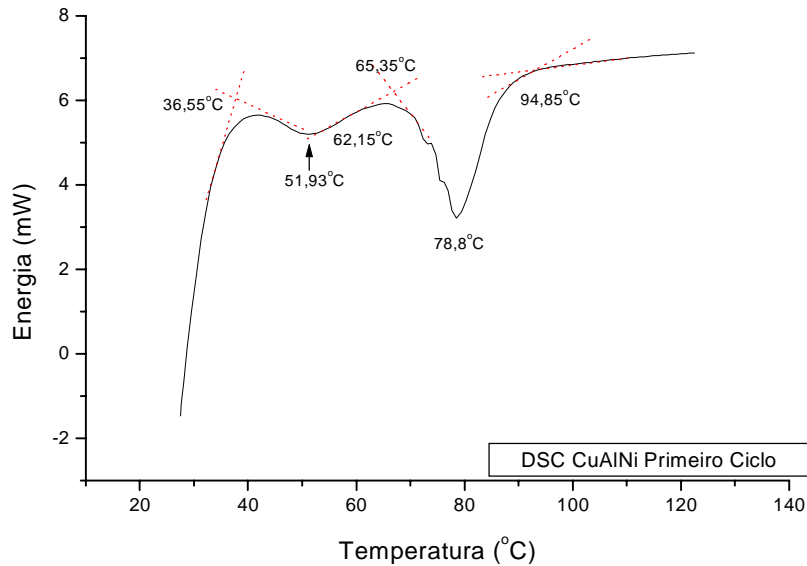


Figura 4.19: Análise Térmica da liga Cu-14Al-4Ni (peso%) obtida no aquecimento em material betatizado a 900°C e resfriada em água a 100°C seguido de resfriamento em água a 25°C. Resultado obtido no primeiro ciclo térmico.

Dos resultados das análises térmicas só foram possíveis abstrair os resultados das rampas de aquecimento, em virtude do aparelho não possuir sistemas de resfriamentos auxiliares, prejudicando o resultado da rampa de resfriamento devido à massa térmica do aparelho.

Com base nos resultados apresentados no DSC a liga apresentou dois picos endotérmicos característicos de transformação ( $M \rightarrow A$ ) durante o aquecimento, sendo a primeira transformação ( $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_2$ ) e a segunda ( $\gamma'_2 \rightarrow \beta$ ). O quadro 4 apresenta as TT envolvidas na transformação e que foram determinadas pelo método das tangentes, nos resultados conseguidos por DSC. A característica da dupla transformação reversa para a liga CuAlNi foi descrita também por trabalhos de [29].

#### Quadro 4

Temperaturas de Transformação da Liga CuAlNi medidas por Análise Térmica – DSC

	$A_s(\beta'_1)$	$A_f(\beta'_1)$	$A_s(\gamma'_2)$	$A_f(\gamma'_2)$
TT	36,55	62,15	65,05	94,85

Nota: Equipamento utilizado foi um DSC/DTA 2010 da Texas Instruments, com programação de 10°C/ min.

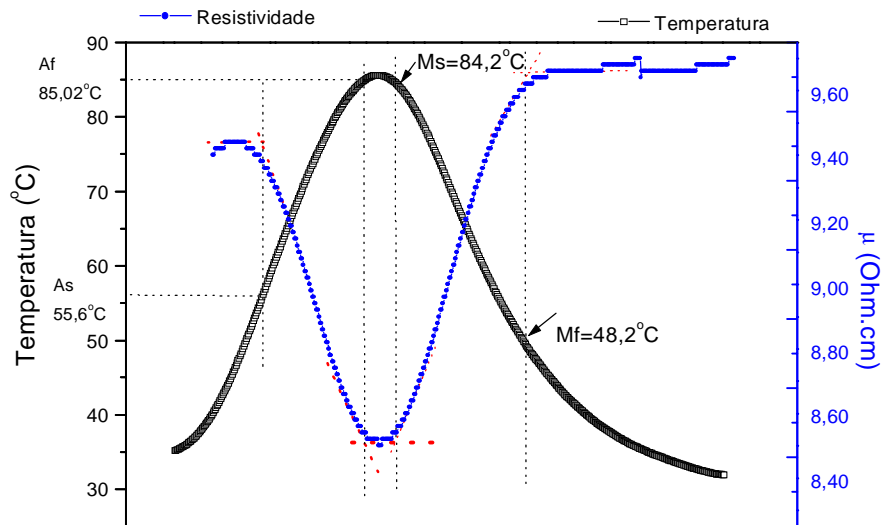


Figura 4.21: Temperaturas de Transformação medidas por Resistividade Elétrica da liga Cu-14Al-4Ni (peso%) betatizada a 900°C e resfriada em água a 100°C e em água a 25°C. Resultado obtido após o 3º ciclo térmico.

Na impossibilidade de conseguir medir todas as temperaturas envolvidas na transformação por análise térmica, optou-se em utilizar a determinação das TT por variação na resistividade elétrica (RE) através do método dos quatro terminais.

No experimento de RE as lâminas ficavam presas por um sistema de pressão que faziam o contato com os terminais. Foi utilizada uma corrente de 1A e uma voltagem de 300mV. Verificou-se o efeito joule em nosso experimento, mas este não causou prejuízos às leituras devido a sua fraca intensidade de aquecimento.

As TT medidas pelos dois processos apresentaram resultados satisfatórios quanto ao procedimento de aquecimento e indicaram que a análise de resistividade elétrica poderia ser um bom instrumento de aferição destas temperaturas.

A tabela 4 indica as TT encontradas pelos dois métodos. Vale a pena ressaltar que o experimento de RE não foi capaz de medir a variação de resistividades entre as fases martensíticas, provavelmente por falta de ajustes no equipamento.

Tabela 4  
Comparativo entre as TT medidas por DSC e RE.

Método	Temperaturas de Transformação (°C)			
	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>
Análise Térmica*	36,55	94,85	--	--
Resistividade Elétrica **	55,60	85,02	84,10	48,20
Resist. da Fase (μOhm.cm)		8,51		9,64

Nota: \* Experimento de Análise Térmica foi feito em equipamento que não possuía sistema auxiliar de resfriamento, o que impossibilitou a aquisição das TT no resfriamento.

\*\* Experimento realizado no material após o 3º ciclo térmico.

Com base nos resultados das temperaturas de transformação tabulados na Tabela 4, verifica-se que a liga Cu-14Al-4Ni apresentou uma histerese de temperaturas (Ms-As) de 28,5°C. Comparando os resultados com trabalhos de outros pesquisadores constatou-se que o material apresentou uma histerese próxima aos valores encontrados, onde [4] encontrou uma histerese de 30°C, enquanto que [17] encontrou histereses de 32°C para o mesmo sistema de



liga. Com relação às resistividades, a fase austenítica apresentou um coeficiente de 8,51  $\mu\text{Ohm.cm}$ , enquanto que a fase martensítica, 9,64  $\mu\text{Ohm.cm}$ . Os valores encontrados estão condizentes com a literatura pesquisada[4,17].

#### 4.5.2. Registro Fotográfico da Transformação Martensítica

Um pequeno forno tubular de resistência, desenvolvido no Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, foi acoplado na base do suporte do microscópio para que fosse possível registrar imagens fotográficas da transformação martensítica na liga Cu-14Al-4Ni.

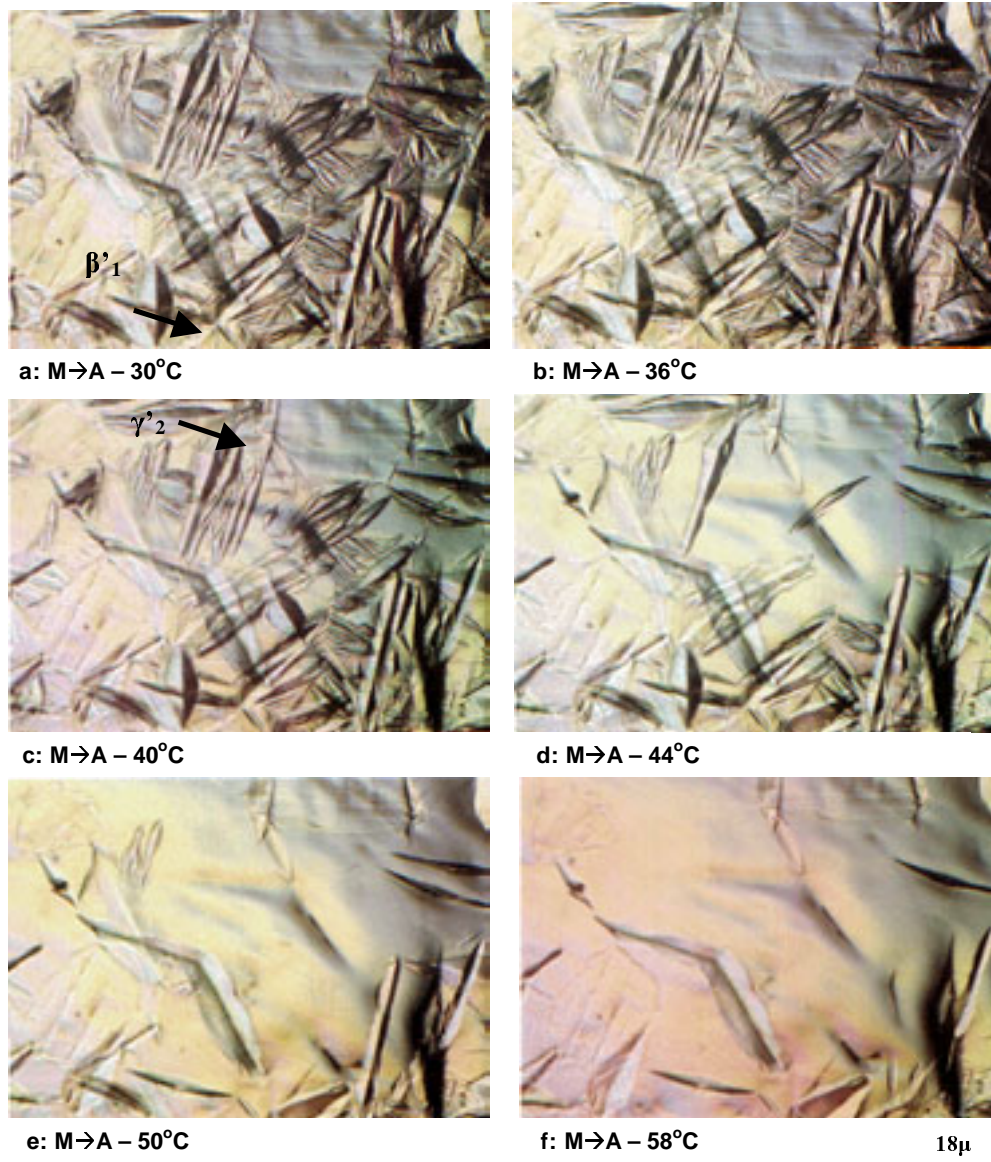


Figura 4.23: Sequência de Micrografia obtida por Microscopia Óptica da Transformação Reversa (M→A) realizado com forno de resistencia acoplado ao Microscópio. Material betatizado em água a 100°C e resfriado em água a temperatura ambiente. Ataque de Persulfato de Amônia a 10%. Aumento 32X. Micrografias obtidas nas temperaturas: a) 30°C, b) 36°C, c) 40°C, d) 44°C, e) 50°C e f) 58°C.

A figuras 4.23 e 4.24 mostram a seqüência fotográfica das transformações reversas e diretas que ocorreram durante o aquecimento e resfriamento de uma lâmina do material.

A seqüência referente ao resfriamento (figura 4.24) mostrou o aparecimento inicialmente de novas variantes da martensita  $\gamma'_2$ . A partir de  $51^\circ\text{C}$ , a martensita  $\beta'_1$  começa a nuclear e crescer sobre a fase matriz. Novamente, devido a impossibilidades de continuar o resfriamento, não foi possível verificar o aparecimento de novas variantes martensíticas no material estudado.

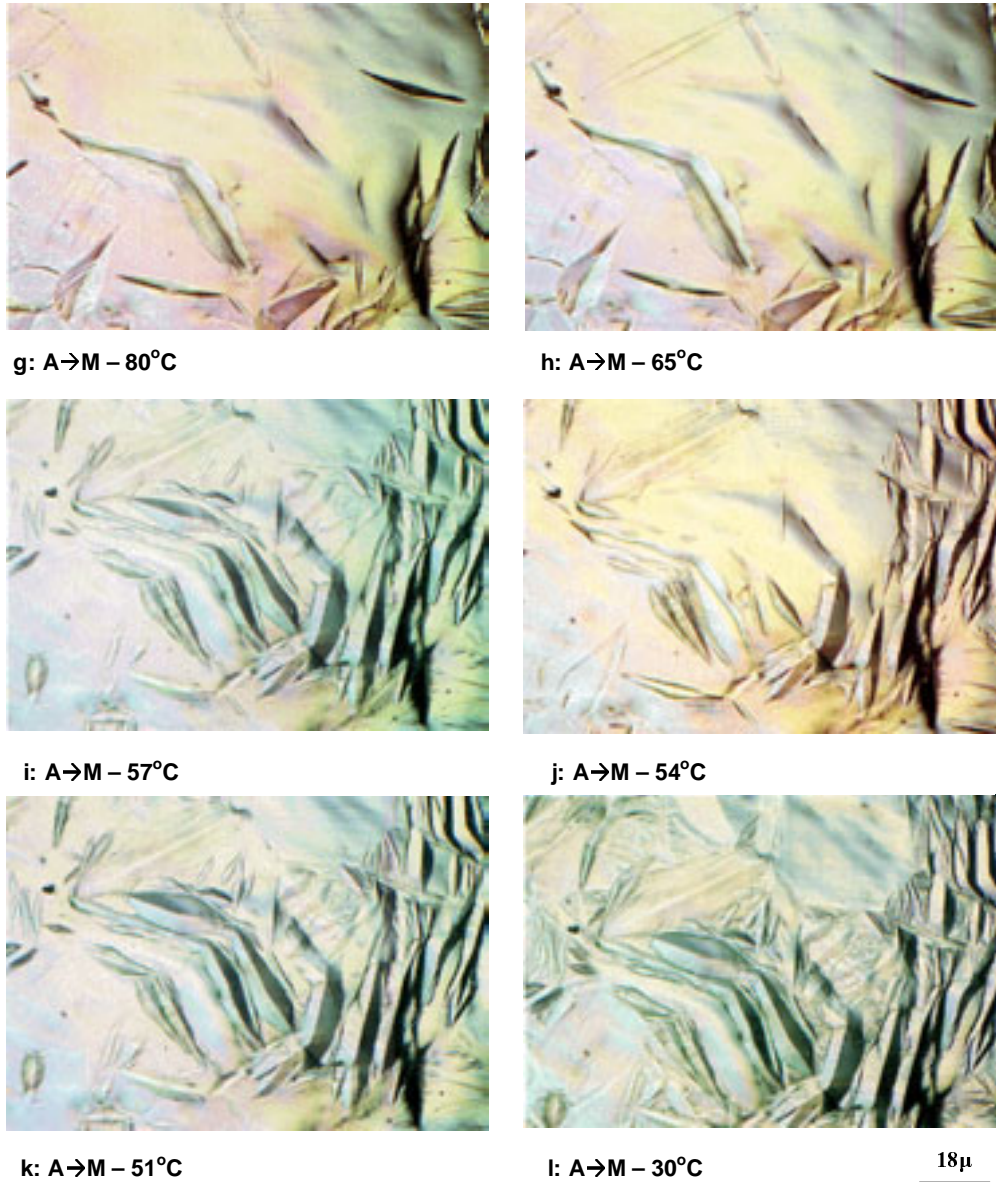


Figura 4.24: Sequência de Micrografia obtida por Microscopia Óptica da Transformação Martensítica ( $A \rightarrow M$ ) realizado com forno de resistência elétrica acoplado ao Microscópio. Material betatizado em água a  $100^\circ\text{C}$  e resfriado em água a temperatura ambiente. Ataque de Persulfato de Amônia a 10%. Aumento 32X. Micrografias obtidas nas temperaturas: a)  $80^\circ\text{C}$ , b)  $65^\circ\text{C}$ , c)  $57^\circ\text{C}$ , d)  $54^\circ\text{C}$ , e)  $51^\circ\text{C}$  e f)  $30^\circ\text{C}$ .



### 4.5.3. TT e $\rho$ - Evolução pelo Modo de Resfriamento Rápido

O estudo do modo de resfriamento rápido em ligas com EMF ajuda a entender a influência dos defeitos pontuais no comportamento das temperaturas de transformação termoelásticas do coeficiente de resistividade do material. Quanto mais rápido for o modo de resfriamento do material, maior será a quantidade de lacunas retidas na rede cristalina. Desta maneira, o presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento das TT diante de condições diferenciadas de defeitos pontuais aplicados sobre a matriz.

Três modos de resfriamento foram selecionados para este estudo: a) resfriamento em salmoura a  $-20^{\circ}\text{C}$  (Qs); b) resfriamento em água a  $25^{\circ}\text{C}$  (Qa); e c) resfriamento em água a  $100^{\circ}\text{C}$  seguido de novo resfriamento em água a  $25^{\circ}\text{C}$  (Qf). Três lâminas de  $25\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$  foram cortadas em serra com disco diamantado e submetidas ao mesmo processo de solubilização a  $950^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos, sofrendo resfriamentos nos modos anteriormente descritos. As medidas das TT foram realizadas através de medidas de variação da resistividade elétrica após um ciclo completo de aquecimento e resfriamento.

A figura 4.25 demonstra o comportamento das temperaturas de transformação ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ) e do coeficiente de resistividade elétrica para a liga CuAlNi para os três modos de resfriamento rápido. Inicialmente podemos constatar que em todos os modos o material apresentou a mesma característica de transformação termoelástica do tipo II, onde a temperatura de transformação  $M_s$  é superior a  $A_s$  [17] (figura 4.25a) o que de certa maneira impossibilitou a construção dos gráficos de histerese.

Com relação à histerese da temperatura de transformação, o modo de resfriamento rápido em salmoura a  $-20^{\circ}\text{C}$ , apresentou a menor histerese de transformação na liga, cerca de  $8^{\circ}\text{C}$  enquanto que no modo de resfriamento rápido em água a histerese foi de  $26^{\circ}\text{C}$ . Os resultados encontrados estão de acordo com Chandrasckaram et al [45].

A temperatura ( $A_s$ ) demonstrou uma queda entre os modos de resfriamento rápido Qs (resfriamento em salmoura) e Qa (resfriamento em água a  $25^{\circ}\text{C}$ ), indicando uma melhor mobilidade da interface (M/A) em decorrência da menor quantidade de lacunas no material. Dessa maneira o material necessita de um aporte menor de temperatura para retransformar.

O  $M_s$  apresentou um aumento de temperatura provocado pela queda na mobilidade da interface A/M que se justifica pela redução na quantidade de cristais de martensita nucleados. Isto confirma uma redução da quantidade de defeitos que são responsáveis pela nucleação dos cristais de Martensita que está de acordo com trabalhos apresentados por R. E. Reed-Hill [13].

A quantidade de defeitos dentro de um material altera a mobilidade dos elétrons livres, reduzindo o caminho médio entre eles. Desta maneira podemos acompanhar o comportamento da densidade destes defeitos através do estudo da resistividade elétrica do material.

A figura 25b demonstra uma redução na resistividade do material entre os modos de resfriamento. Isto pode ser explicado pela redução na densidade de lacunas existentes no material. No modo Qf (resfriamento em água a  $100^{\circ}\text{C}$ ) a resistividade diminuiu a valores de  $5,6 \mu\text{Ohm.cm}$  provavelmente provocados pela redução do número de lacunas e surgimento de núcleos de precipitado de segunda fase ( $\gamma_2$ ). Amengual et al [34], constatou precipitados da fase  $\gamma_2$  na ordem de  $15\text{nm}$  na matriz austenítica em resfriamentos feitos em óleo a  $150^{\circ}\text{C}$  neste sistema de liga.

No quadro 05 estão contidos os dados tabulados referentes às temperaturas de transformação e as mudanças de resistividade elétrica das fases para os diferentes modos de resfriamento rápido.

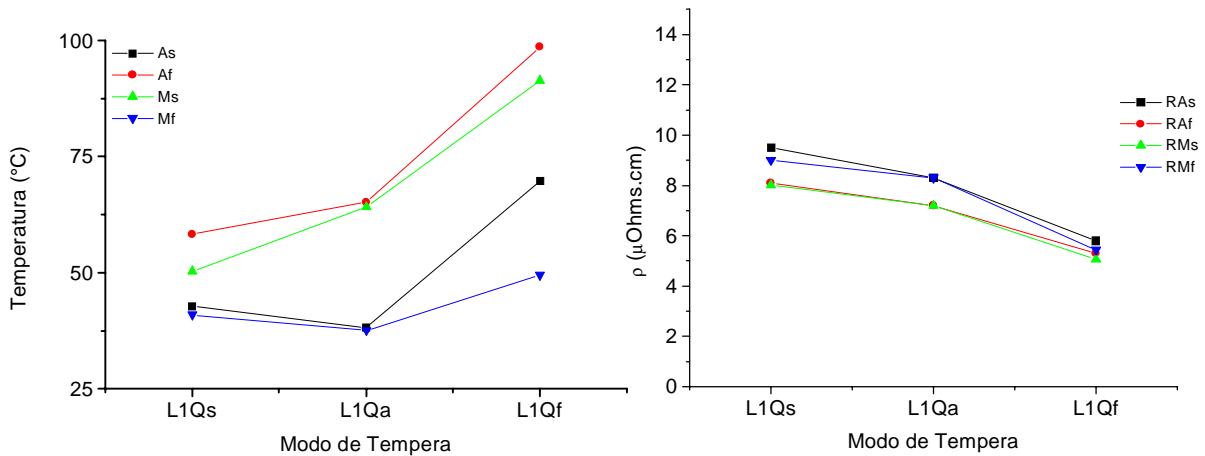


Figura 25: Comportamento das TT e da Resistividade Elétrica da liga CuAlNi com relação ao modo de tempera. a) Evolução das Temperaturas de Transformação; b) Evolução da Resistividade Elétrica do material.

#### Quadro 05

Dados Tabulados em Ensaio de RE da liga CuAlNi

Modo	Temperatura de Transformação (°C)				Histerese
	As	Af	Ms	Mf	
L1Qs	42,8	58,3	50,3	40,9	7,5
L1Qa	38,2	65,2	64,2	37,6	26
L1Qf	69,8	98,6	91,4	49,5	21,6
Coeficiente de Resistividade Elétrica (μOhm.cm)					
L1Qs	9,5	8,1	8,0	9,0	1,5
L1Qa	8,3	7,2	7,2	8,3	0,9
L1Qf	5,8	5,4	5,1	5,4	0,7

Fonte: Experimentos realizados no DEMEC

#### 4.5.4. TT e ρ - Estabilização

Materiais que utilizam o Efeito Memória de Forma (EMF) normalmente são empregados em aplicações que envolvem elevadas quantidades de ciclos termomecânicos em temperaturas elevadas (acima de  $A_f$ ) e por longos períodos de tempo. Esses tipos de projetos normalmente necessitam de materiais que apresentem temperaturas de transformação estáveis e confiáveis durante o tempo de vida útil do material.

A fase martensítica é termodinamicamente metaestável devido à concentração de defeitos pontuais (lacunas e precipitados) e de rede (discordâncias) provocados pela transformação que geram tensões internas no material. Durante os primeiros ciclos ou nos tempos iniciais no tratamento de envelhecimento, as temperaturas de transformação apresentam variações influenciadas pelos defeitos na rede ou por alterações na composição química da matriz.

Procedimentos de ciclagem térmica e/ou mecânica em materiais com EMF levam o material a ter TT mais estáveis. O estudo de Caracterização da Fadiga Termomecânica em ligas com EMF fornece informações a respeito da influência da ciclagem térmica e do

envelhecimento térmico sobre as temperaturas de transformação com relação à estabilização e a degradação do efeito memória.

Uma análise das difrações realizadas nos materiais não ciclados e com 10 e 50 ciclos (figura 4.16) mostrou uma redução no espaçamento interplanar dos planos da fase martensítica durante a ciclagem térmica (figura 4.26), o que indica um processo de relaxação entre os planos com relação à distribuição da densidade de discordâncias geradas durante a ciclagem.

O processo de relaxamento das tensões armazenadas representa um modo de arranjo entre os átomos mais próximos que foram deslocados durante a primeira TM. Com a ciclagem térmica as tensões vão sendo aliviadas fazendo com que os planos compactos martensíticos apresentem uma redução no distanciamento.

Analisando as temperaturas de transformação durante a ciclagem térmica do material verifica-se que ambas as transformações apresentam comportamentos instáveis até o 30º ciclo. A partir deste ponto as TT tornam-se mais estáveis (figura 4.27). As temperaturas de Austenitização (transformação reversa) apresentaram um aumento durante os cinco primeiros ciclos demonstrando a necessidade de um maior aporte térmico para romper a barreira energética da transformação. A figura 4.27 mostra as curvas de variação de resistividade elétrica do experimento de ciclagem térmica.

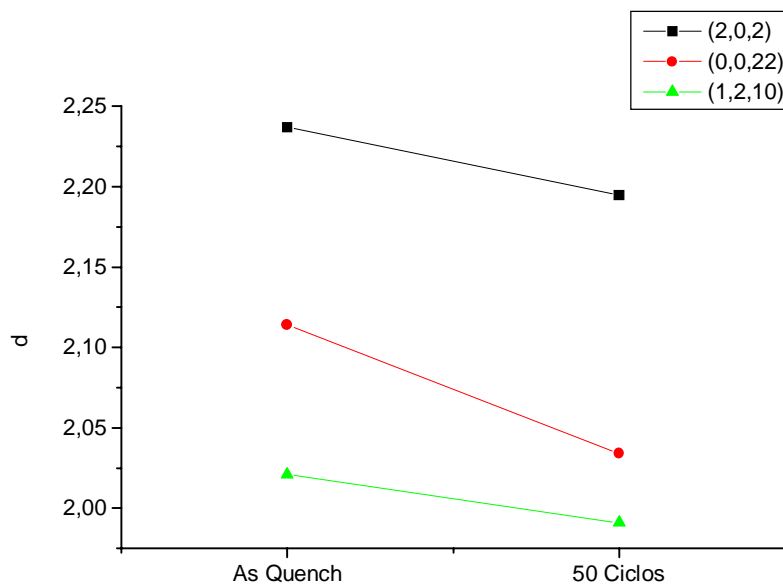


Figura 4.26: Demonstração do processo de relaxação envolvido durante a ciclagem térmica da liga CuAlNi. Redução do espaçamento interplanar com a ciclagem térmica dos planos martensíticos.

O processo de estabilização das TT está atrelado a uma necessidade cada vez menor de aporte térmico para que ocorra a transformação reversa [44] e isto pode ser verificado a partir do quinto ciclo, quando  $A_s$  apresenta um comportamento de queda.

A estabilização das temperaturas de transformação resulta em uma diminuição na quantidade dos cristais de martensita na transformação direta e no aumento dos cristais de austenita retidos durante a transformação reversa, o que conseqüentemente é medido pela redução nas temperaturas de transformação [33].

A Tabela 5 lista as temperaturas de transformação e as resistividades medidas durante a ciclagem térmica para a transições reversa e direta. Como podemos notar na figura 4.29 a

resistividade elétrica do material aumenta em função da ciclagem. O comportamento da resistividade neste tipo de liga revela uma queda da propriedade durante o aquecimento e de subida durante o resfriamento, provocado pela TM e está de acordo com o trabalho de Shi et al [54] que foi desenvolvido com ligas a base de Cobre.

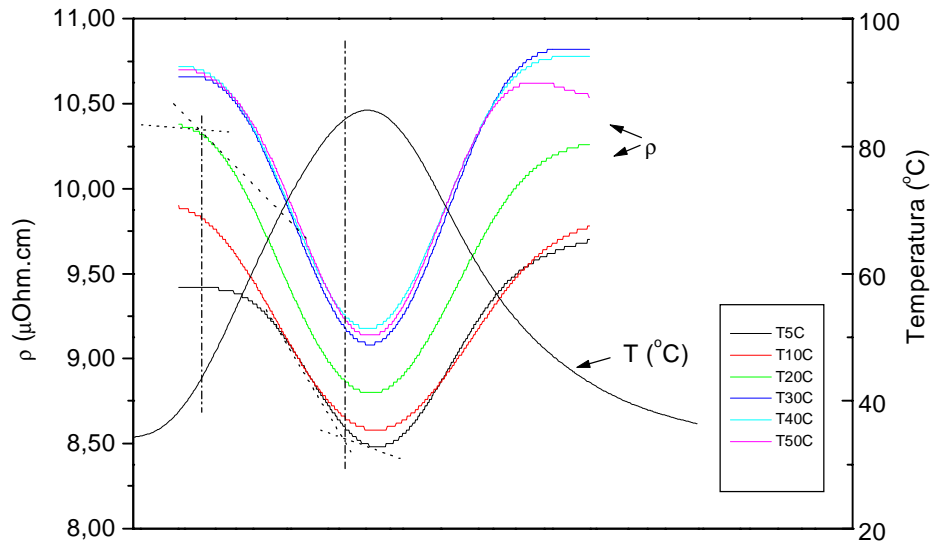


Figura 4.27: Comportamento das curvas de Resistividade da liga CuAlNi sob ciclagem térmica entre 25 e 100°C.

Tabela 5

Temperaturas de Transformação (°C) e Resistividade (μOhm.cm)\* da Liga Cu-14Al-4Ni sob Ciclagem Térmica.

Cic	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	Hst	RA <sub>s</sub>	RA <sub>f</sub>	RM <sub>s</sub>	RM <sub>f</sub>
<b>Qa</b>	40,1	70,9	69,1	35,8	29,0	6,80	5,40	5,40	8,60
<b>1c</b>	45,2	78,5	70,5	40,4	25,3	9,00	7,60	7,40	9,00
<b>5c</b>	48,4	81,6	76,9	49,1	28,5	9,00	7,80	7,80	9,00
<b>10c</b>	45,2	80,3	80	42,4	34,8	9,40	8,00	8,00	9,00
<b>15c</b>	38,1	87	78,9	41,5	40,8	9,60	7,80	8,00	9,40
<b>20c</b>	40,3	82,2	79,2	43,8	38,9	9,80	8,20	8,40	9,60
<b>25c</b>	55,5	83,2	69,9	38,4	14,4	9,80	8,10	8,10	9,80
<b>30c</b>	52,6	81,1	74,8	38,9	22,2	10,10	8,20	8,40	10,00
<b>40c</b>	47	85,7	75,8	37,8	28,8	10,20	8,30	8,40	9,90
<b>45c</b>	50,8	82,4	65,9	45,4	15,1	10,20	8,40	8,40	10,00
<b>50c</b>	50,2	82,2	74,8	43,9	24,6	10,20	8,40	8,40	10,00

- Material homogeneizado a 950°C por 48Hs, laminado a quente até a espessura de 1.0 mm. As lâminas foram solubilizadas a 950°C por 30 minutos e resfriadas em água à 25°C.

A resistividade inicial do material é de 6.8 μOhm.cm medida no início da ciclagem térmica provavelmente devido a quantidade de defeitos pontuais (lacunas) e de rede (discordâncias) provocados pelo modo de tempera e pela transformação martensítica sofrida.

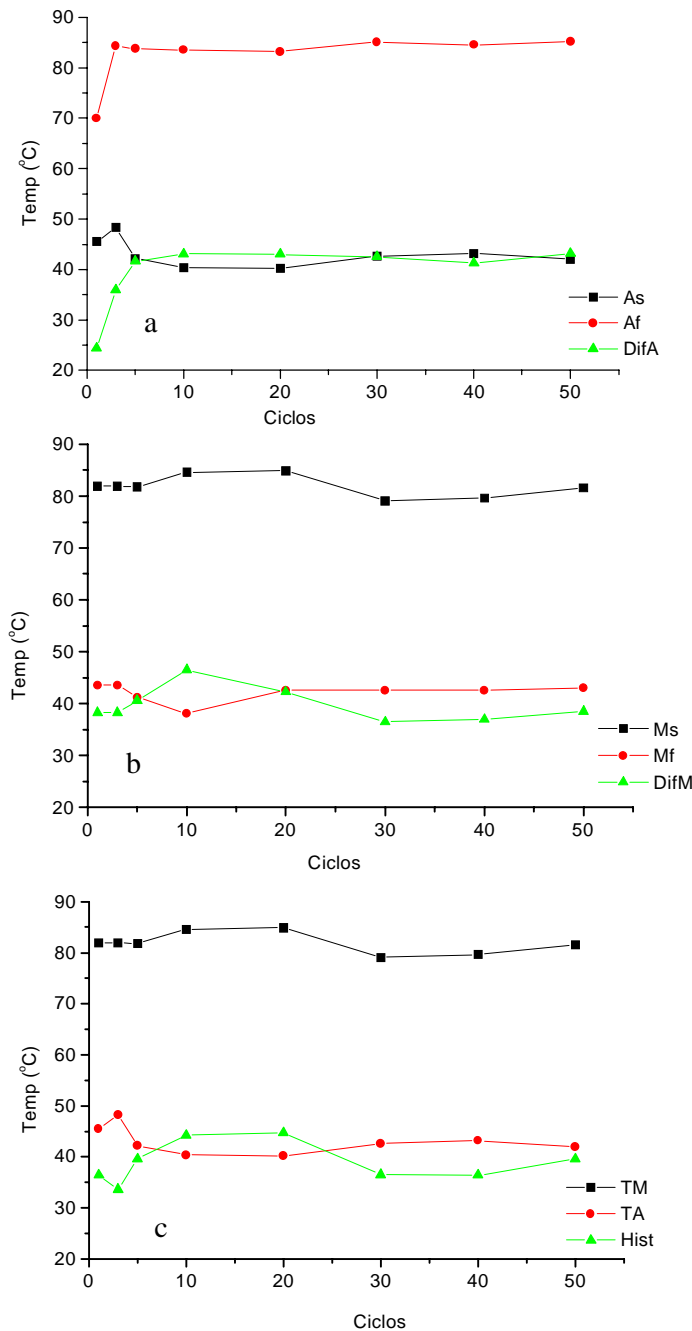


Figura 4.28: Evolução das temperaturas de transformação com a Ciclagem Térmica. a) Transformação Reversa ( $A_s$  e  $A_f$ ) b) Transformação Martensítica ( $M_s$  e  $M_f$ ); e c) Comportamento da Histerese.

Com a ciclagem térmica o material passa por um processo de relaxação que torna o material mais ordenado atômicamente, aumentando o caminho livre médio dos elétrons, o que explica o aumento na resistividade elétrica do material para  $10 \mu\text{Ohm.cm}$ . Bhattacharya et al [46] determinaram resistividades de  $9,4 \mu\text{Ohm.cm}$  e  $11,7 \mu\text{Ohm.cm}$  para ligas dos sistemas CuAlNi e CuZnAl após 50 ciclos térmicos. Na figura 4.29 estão demonstrados os comportamentos das curvas de RE e TT com relação a todo o processo de ciclagem. A evolução da resistividade elétrica durante as transformações direta e reversa mostra que a

estabilidade neste parâmetro é alcançada após 30 ciclos (figura 4.29a); com relação à RE relativa a partir da resistividade inicial de cada fase, a figura 4.29b mostra que a Austenita estabiliza muito mais rapidamente que a fase martensítica. Neste sistema de liga, em termos de Histerese, as TT estabilizam-se muito mais rapidamente (30º Ciclo) do que a medida de resistividade elétrica (40º Ciclo).

#### 4.5.5. Resistividade Elétrica da Matriz

Um estudo sobre a resistividade da liga CuAlNi foi realizado a partir do Envelhecimento Isotérmico da Matriz Austenítica. Seis lâminas foram solubilizadas a 900°C por 5 minutos e resfriadas em banho de chumbo a 720°C por tempos pré-determinados e novamente resfriadas em água a temperatura ambiente. Vale a pena ressaltar que nenhum dos materiais apresentou vestígios de fase martensítica.

As lâminas foram submetidas a um tratamento de Envelhecimento Térmico em temperaturas que variaram de 220 a 720°C e em tempos que variaram de 1 minuto até 20 horas, ocasião que eram conferidas as RE do material com relação à temperatura e tempo de tratamento.

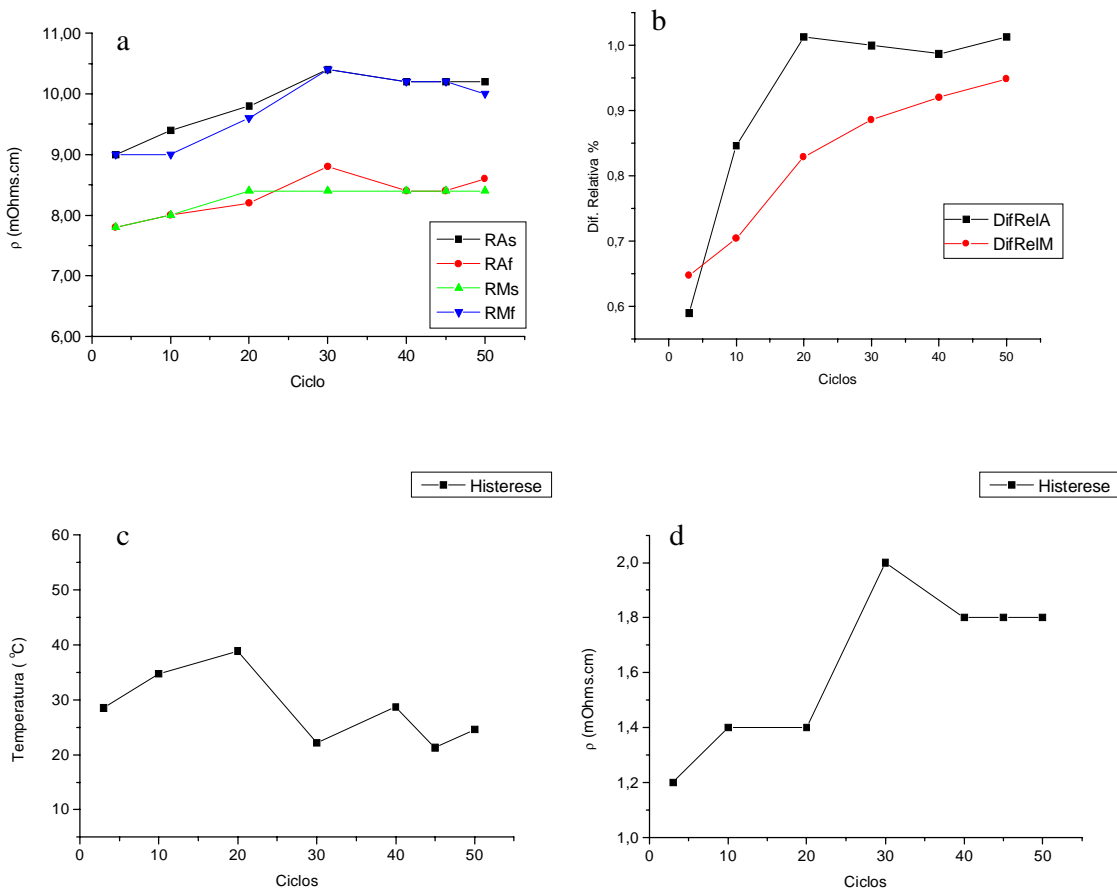


Figura 4.29: Gráficos de comportamento da resistividade elétrica na liga CuAlNi; a) Resistividade nos pontos de temperatura de transformação; b) Diferença relativa entre as temperaturas de transformação entre ciclos com relação às RE iniciais; c) Histerese das temperaturas de transformação; e d) Histerese da resistividade durante a ciclagem.

Um outro de tipo de caracterização física foi utilizada para comprovar a presença de precipitados de segunda fase no material. Ensaio de dureza macro foram realizados nos materiais tratados e seus resultados comparados aos resultados de RE.

A figura 4.30 demonstra os gráficos da evolução da RE e do ensaio de Dureza Vickers da liga CuAlNi nas Isotérmicas de Envelhecimento. Uma visão geral do comportamento do experimento é obtida quando visualizamos a coerência entre os resultados. A exceção foi a temperatura de tratamento térmico de 720°C que foi desconsiderada em virtude de problemas encontrados durante o ensaio de Dureza.

As fases encontradas nos materiais se mostraram compatíveis com as demonstradas no diagrama de fase. Os resultados de variação da resistividade elétrica e dureza encontrada foram relacionados na Tabela 7.

Nos materiais ensaiados verificou-se que o processo de precipitação de elementos de segunda fase levou em média 360s para ocorrer, indicando que este seria o tempo necessário à estabilização e que a fração transformada (precipitado) atingiu o equilíbrio nestas temperaturas, segundo os experimentos de Dureza e RE respectivamente. O valor médio encontrado após 20 horas de tratamento térmico revelou que o material torna-se mais duro nas temperaturas mais inferiores de tratamento enquanto que as maiores resistividades foram encontradas neste mesmo intervalo de temperatura. Shi et all [54], pesquisando estruturas bifásicas em ligas a base de Cobre, encontrou resultados inferiores aos encontrados nos experimentos, tendo em vista que utilizaram 12Al ao invés de 14Al (peso%).

Tabela 7  
Comparativo das Durezas e Resistividades Elétricas Média das Liga CuAlNi Tratada Isotermicamente.

Temperatura (°C)	Estrutura Encontrada no Final do Ensaio	Dureza Média do Material (HV)	Resistividade Média ( $\mu\text{Ohm.cm}$ )
220	$\alpha + \gamma_2$	343	18,7
320	$\alpha + \gamma_2$	375	21,7
420	$\alpha + \gamma_2$	400	18,6
520	$\beta + \gamma_2 + \alpha$	400	17,9
620	$\beta + \gamma_2$	403	15,7

As figuras 4.31 e 4.32 são micrografias que revelam as estruturas presentes nos materiais tratados termicamente. Nos materiais envelhecidos termicamente a estrutura bifásica predominante é  $\beta + \gamma_2$ . Morfologicamente a fase  $\gamma_2$  tem a aparência de rosetas (figura 4.31b) quando aumentadas em 600 vezes no Microscópio Óptico. Esta fase é considerada extremamente resistente o que fragiliza a liga. [56] cita esta característica da fase  $\gamma_2$  e comenta que um tratamento térmico que provocasse o aparecimento da fase alfa poderia reduzir a dureza do material e conseqüentemente sua fragilidade.

A estrutura alfa é uma solução sólida que surge na região de contorno de grão e se difunde para o interior dos grãos. Kainuma et all [50] e Recarte et all [55], comentam que esta fase surge no intervalo de temperatura compreendido entre 400 e 500°C sendo um precipitado rico em Al. A figura 4.31f mostra a fase alfa como a formação escura ao lado contorno de grão e tem uma morfologia semelhante a Perlita encontrada nos aços.

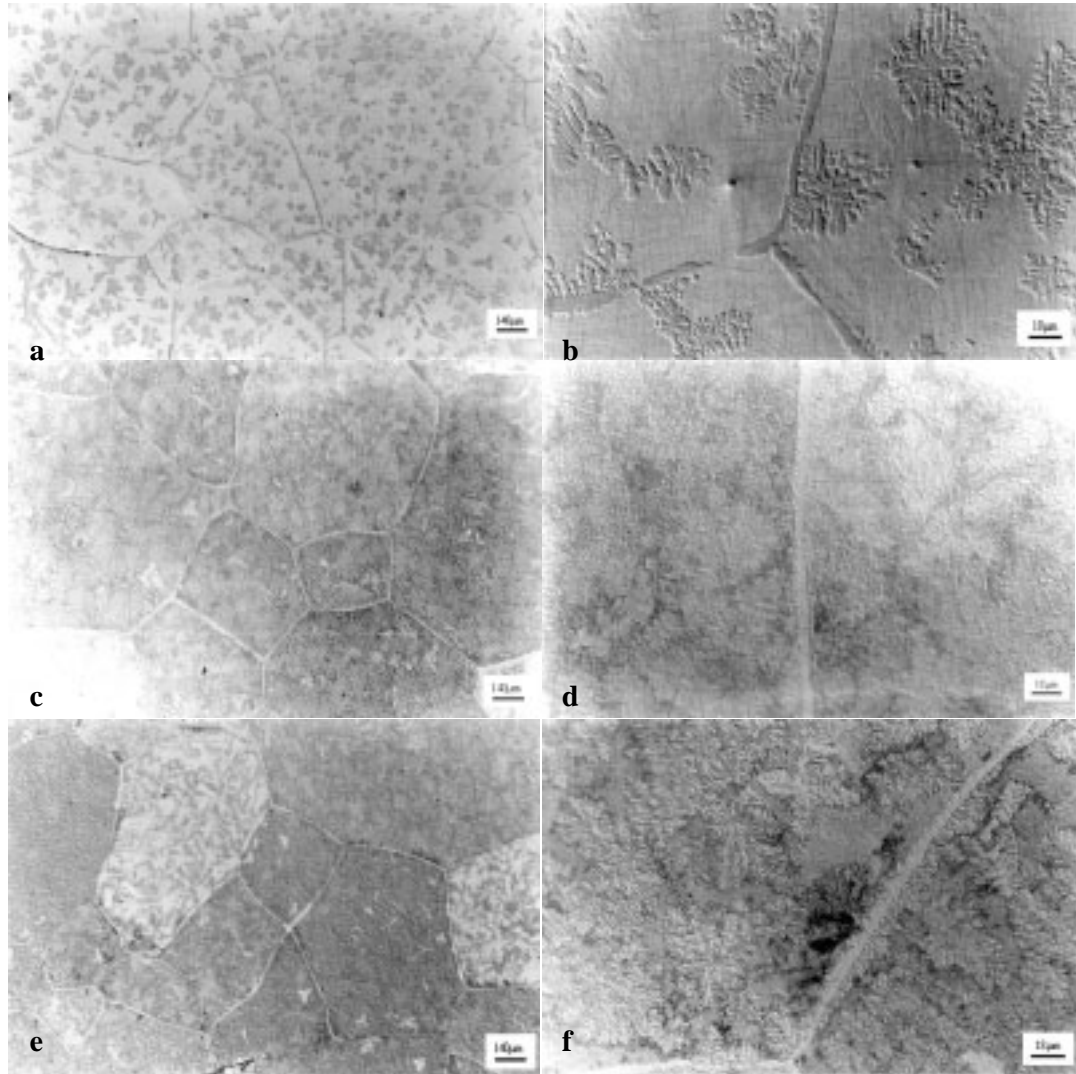


Figura 4.31: Micrografias obtidas em Microscópio Óptico da liga Cu14Al4Ni (peso%) tratadas com envelhecimento isotérmico a,b) 620°C em 60s, aumento 75 e 600x; c,d) 520°C em 60s, aumento 75 e 600x; e,f) 420°C em 60s, aumento 75 e 600x. Todas as amostras foram atacadas quimicamente com Persulfato de Amônia a 10%.



Nos gráficos da figura 4.28 podemos acompanhar o efeito da ciclagem térmica sobre as temperaturas de transformação na liga CuAlNi. Uma análise da evolução das temperaturas de transformação austeníticas ( $A_s$ ) revela uma queda acentuada nos primeiros 20 ciclos, aproximadamente  $10^\circ\text{C}$  (figura 4.28a), enquanto que as temperaturas de transformação martensítica demonstraram um comportamento mais estável (figura 4.29b). A redução nas temperaturas de transformação reversa tem sido atribuída a mudanças no campo das tensões internas (figura 4.27), que muito diretamente estão relacionadas às mudanças estruturais e aos arranjos de discordâncias provocados pela transformação cíclica [44/46].

A resistividade medida no material monofásico (fase beta) foi de  $1,26 \mu\text{Ohm.cm}$  (obtida na temperatura de  $720^\circ\text{C}$ ) antes do tratamento de envelhecimento. A partir do tratamento térmico um misto de estruturas bifásicas e trifásicas começam a ser formadas de acordo com a temperatura e tempos de tratamento. As estruturas apresentadas foram caracterizadas por difrações de Raio-x e se mostraram coerentes com as fases encontradas no diagrama de Fases apresentado anteriormente (figura 4.7).

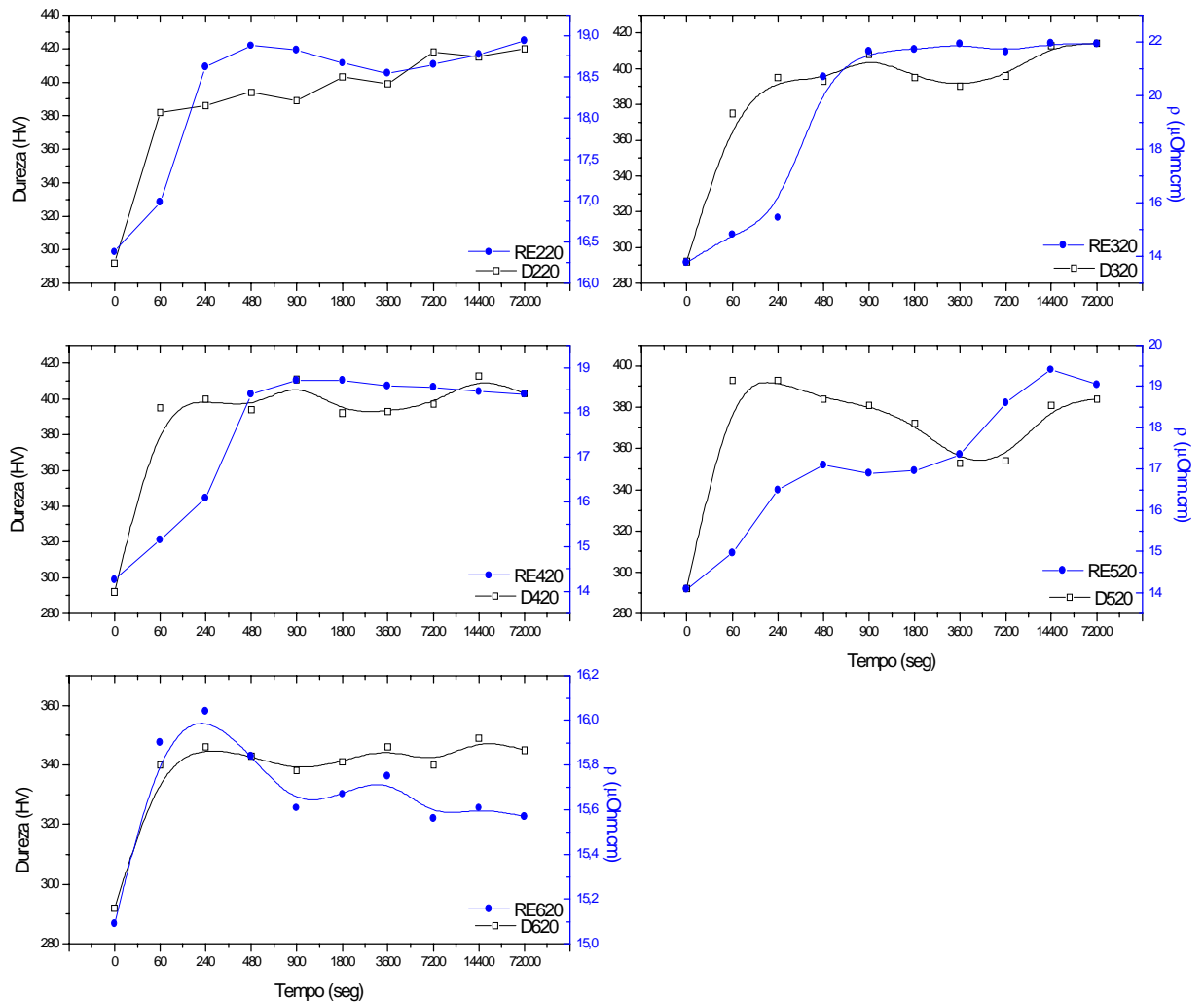


Figura 4.30: Comparativos de comportamento da resistividade elétrica e Dureza Vickers da liga CuAlNi envelhecida isotermicamente; a) Material tratado a  $220^\circ\text{C}$ ; b) Material tratado a  $320^\circ\text{C}$ ; c) Material tratado a  $420^\circ\text{C}$ ; d) Material tratado a  $520^\circ\text{C}$ ; e) Material tratado a  $620^\circ\text{C}$ .

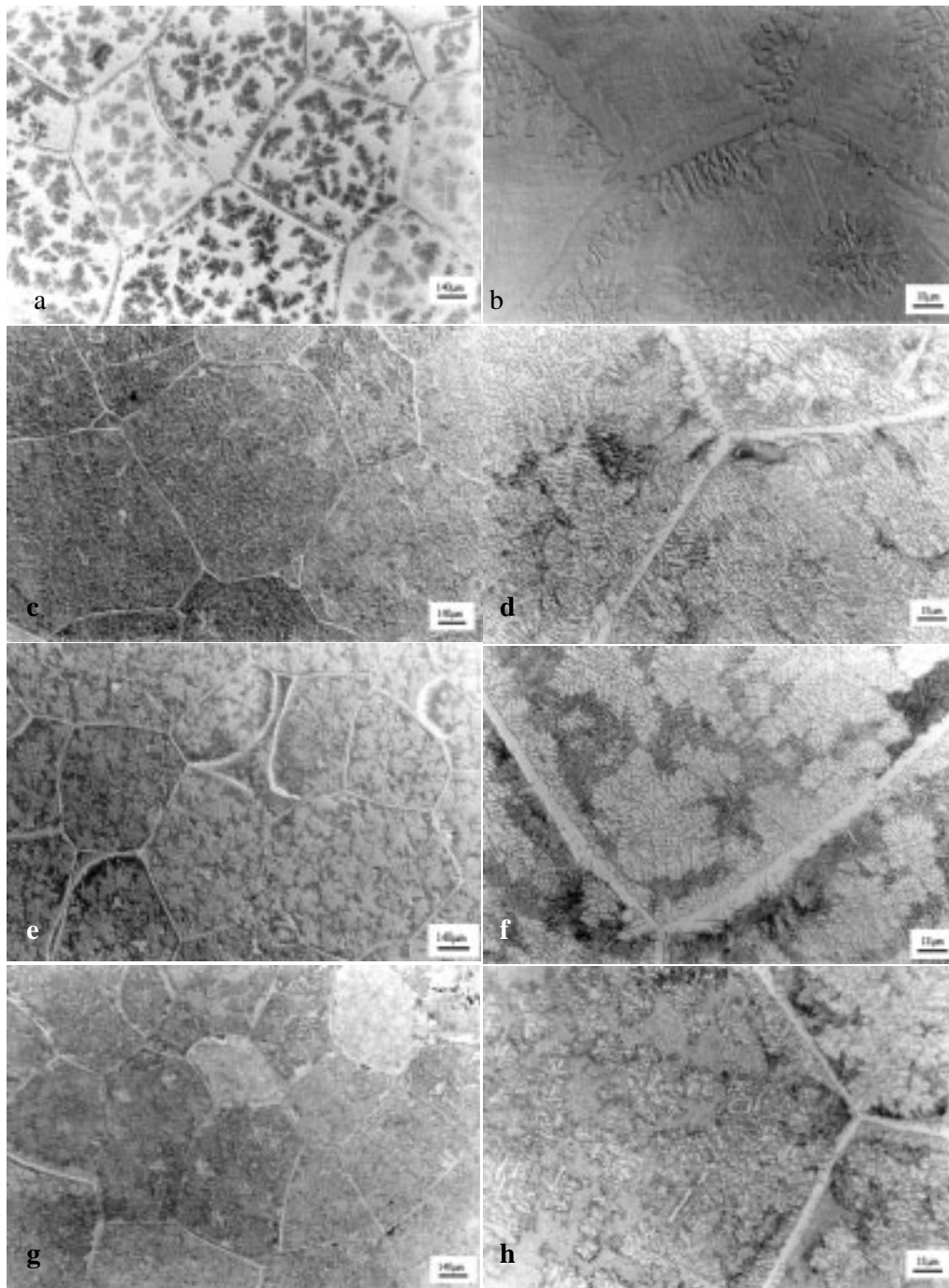


Figura 4.32: Micrografias obtidas em Microscópio Óptico da liga Cu14Al4Ni (peso%) tratadas com envelhecimento isotérmico durante 7200s. a,b) 620°C, aumento 75 e 600x; c,d) 520°C, aumento 75 e 600x; e,f) 420°C, aumento 75 e 600x; g,h) 220°C, aumento 75 e 600x. Todas as amostras foram atacadas quimicamente com Persulfato de Amônia a 10%.

45. CHANDRASCKARAN, M., CESARI, E., HUMBEECK, J. V. in Proc. Int. Conf. On Martensitic Transformations, ICOMAT'92, Eds. C. M. Wayman and J. Perkins (1993), MIA, USA, p. 575.
46. BHATTACHARYA, K., JAMES, R. D., SWAT, P. J. Relaxation in Shape Memory Alloys. Mechanical Model. Part I. Acta Metallurgical et Mater. 45 (1997) 4548.
47. WEIBKE, Z. Anorg. Chem., 220,302 (1934).
48. WARLIMONT, H., WILKENS, Z. Metallkd., 55 382 (1946).
49. AYDOGDU, A., ADGUZEL, O. The influence of ageing on martensite ordering and stabilization in shape memory CuAlNi alloys. Mater. Res. Bull 32, (1997) 507-513 - JCPDS 50-1247
50. KAINUMA, R., SATOH, N., LIU, X.J., OKNUMA, I., ISHIDA, K. Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu-Al-Mn system. Journal of Alloys and Compounds 266 (1998) 191-200.
51. TECHNISCHE PHYSISCHE DIENST. Delft, Netherlands, ICDD grant-in-aid,(1975).
52. BHATTACHARYA, K., STOILOV, V., ILIEV, O. Evaluation of structural influence on performance of shape memory alloy linear actuators by sharp phase front-based constitutive models. Computational Materials Science. 18 (2000) 269.
53. DELAEY, L., DERUYTTERE, A., AERNOUDT, N., ROOS, J. R. Shape Memory Effect, Superelasticity and Damping in Cu-Zn-Al alloys. INCRA Research Report (PROJECT 238), 1978.
54. SHI, D., GUI, J., TAN, S.S., WANG, R. Effect of aging in the two regions in a CuZnAl shape memory alloy. Materials Science and Eng. B56 (1998) 31-36
55. RECARTE, V., HURTADO, I., HERREROS, J., NÓ, M. L., SAN JUAN, J. Precipitation of the stable phases in CuAlNi shape memory alloys. Scripta Mater. 34 (1996) 255-260.
56. BHATTACHARYA, K., KOHN, R.V. Symmetry, Texture and Recoverable Strain of Shape Memory Polycrystals. Acta Mater. 2 (1996) 529.
57. PADILHA, A. F., FILHO, F. A. Técnicas de Análise Microestrutural. S. Paulo, Ed. Hemus, 1985.
58. JAMES, R. D., HANE, K. F. Martensitic Transformations and Shape Memory Materials. Acta Mater. 48 (2000) 197-222.

## 5. Conclusões

- ✓ O material na condição Bruta de Fusão apresentou estrutura bifásica  $\beta$  (CuAl – CCC) +  $\alpha$  (Cu<sub>4</sub>Al), que segundo o diagrama para este sistema de liga, indica um material pobre em Alumínio, e tem seus parâmetros de rede medindo 6,246Å e 8,607Å respectivamente.
- ✓ Após normalização e homogeneização a 950°C por 48Hs, a estrutura assume uma configuração trifásica, com as fases  $\beta$  (CuAl – CCC) +  $\alpha$  (Cu<sub>4</sub>Al – CFC) +  $\gamma$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> – CFC). Os parâmetros de rede mediram 6,246Å, 8,607Å e 8,660Å respectivamente.
- ✓ A liga apresentou estruturas martensíticas diferenciadas com relação aos modos de resfriamento. Estruturas  $\beta'_1$  (Cu<sub>23</sub>Al<sub>7</sub> Ni – Ort 18R) para resfriamentos em Salmoura -20°C e Água a temperatura ambiente. Os parâmetros de rede mediram a=4,42 b=5,26 c=37,89 e a=4,44 b= 5,31 c=37,86 respectivamente.
- ✓ Com relação ao resfriamento em Água a 100°C seguido de novo resfriamento em Água a 25°C, a estrutura martensítica apresentou uma formação bifásica  $\beta'_1$  (Cu<sub>23</sub>Al<sub>7</sub> Ni – Ort 18R) +  $\gamma'_2$  (Cu<sub>3</sub>Al – Mon 2H) com parâmetros de rede medindo a=4,42 b=5,26 c=37,89 e a=4,49 b=5,19 c=7,77 e b=89,32°.
- ✓ Nas isotérmicas de envelhecimento em tempos de até 60Hs, para temperaturas de 220, 320 e 420°C, a fase matriz apresentou as fases:  $\alpha$ + $\gamma_2$  (DO3). Para temperaturas de 520°C as fases encontradas foram:  $\beta$ + $\gamma_2$  (DO3). Para temperaturas de 620 e 700°C as fases encontradas foram:  $\beta$ + $\gamma_2$  (B2). Não foi verificada a presença da fase  $\gamma_1$ .
- ✓ Nos materiais tratados termicamente as fases encontradas apresentaram as seguintes estruturas:  $\alpha$  (Cu<sub>4</sub>Al-CFC) e  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al-CFC).
- ✓ Envelhecimentos em Isócronos de até 55Hs a 750°C mostraram que a fase matriz é influenciada pelo precipitado  $\gamma_2$  que reduz seu parâmetro de rede em aproximadamente 10%, fragilizando o material para laminações a quente a partir dessa temperatura.
- ✓ A liga com EMF sob efeito da ciclagem mecânica e térmica perde 30% do seu poder de recuperar a deformação após 50 ciclos, em virtude da diminuição da fração transformada da fase  $\beta'_1$ .
- ✓ Na RE, o método dos quatro terminais foi capaz de medir as Temperaturas de Transformação Termoelásticas. Este tipo de transformação, classificada como tipo II, apresentou  $A_s=55,60$   $A_f=85,02$   $M_s=84,10$  e  $M_f=48,20$  °C.
- ✓ Os materiais resfriados em água a 100°C mostrou TT maiores ( $A_f > 95^\circ\text{C}$ ) e RE menores (5,6  $\mu\text{Ohm.cm}$ ) que os materiais resfriados em salmoura ou água a temperatura ambiente.
- ✓ A estabilidade das TT e RE nos materiais ciclados ocorre a partir do 20<sup>o</sup> e 30<sup>o</sup> ciclos respectivamente.
- ✓ A maior variação de resistividade elétrica foi detectada nos materiais tratados isotermicamente a 320 °C (21,7  $\mu\text{Ohm.cm}$ ) enquanto que a menor foi verificada na isotérmica de 620 °C (15,7  $\mu\text{Ohm.cm}$ ).
- ✓ Laminações a quente em temperaturas inferiores a 620 °C são prejudicadas pelo aparecimento da fase  $\gamma_2$  que torna o material bastante frágil.

## 6. Sugestões de Trabalhos Futuros

A despeito das informações encontradas na literatura vigente, citando que o Mn não é um elemento refinador eficaz, foi obtido uma liga Cu-14Al-4Ni-0,5Mn (peso%) com o objetivo de melhorar a trabalhabilidade da liga ternária a partir da redução do tamanho de grão.

A liga Cu-14Al-4Ni mostrou um tamanho de grão inicial em materiais laminados da ordem de 1 mm, o que tornava muito quebradiça as lâminas durante o experimento do EMF. A adição de 0,5%Mn (peso) mostrou-se muito eficaz na redução dos tamanhos de grãos (450 micra) e melhorou a trabalhabilidade da liga em 12%, considerando-se que os lingotes da liga ternários só conseguiam ser deformados a frio, no estado martensítico, em apenas 10% de redução.

Trabalhos de caracterização, microestrutural, físicas e mecânicas devem ser realizados a fim de poder demonstrar os resultados aqui obtidos que vão de encontro com os citados na literatura.

## Bibliografia

1. PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia: Microestruturas e Materiais*. S. Paulo, Ed. Hemus, 1997.
2. BRAUER, S. *Relatory GB-154R Smart Materials: A Technology and Market Assessment*. Business Communications Company, Inc. 1999. Connecticut, USA.
3. SRINIVASAN, A. V., McFARLAND, D. M. *Smart Structures: analysis and design*. Cambridge University Press. Cambridge, (2001), 230p
4. HODGSON, D. E., MING, H. W., BIERMANN, R. J. *Shape Memory Applications*. SMA paper.html. 2000.
5. WAYMAN, C. M., HARRISON, J. D. *The Origin of the Shape Memory Effect*. *Journal of Metals*, 36 (1989) 26-28.
6. FILHO, O. A. *Obtenção e Caracterização da Liga Quaternária CuZnAlNi com Efeito Memória de Forma*. Recife. 2001. Tese de Mestrado - Universidade Federal de Pernambuco, 2001.
7. OLIVEIRA, C. S. *Obtenção e Caracterização de Ligas CuZn e CuZnAl com Efeito Memória de Forma*. João Pessoa, 1994. Tese de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba, 1994
8. GONZALEZ, C. H. *Obtenção e Caracterização das Ligas CuSn e CuZnSn com Efeito Memória de Forma*. João Pessoa, 1993. Tese de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba.
9. NISHIYAMA, Z. *Martensitic Transformation*. New York. Academic. 1978, 457p.
10. CHRISTIAN, J. W. *Martensitic Transformations: A Current Assessment*. Proc. The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids. The Institute of Metals, London, 1969, 129-142.
11. KURDJUMOV, G. V., KHANDROS, L. G. *On the Thermoelastic Equilibrium in Martensitic Transformations*. *Doklady Akademii Nauk Sr*, 66 (1949) 211-214 .
12. CHANG, L. C., READ, T. A. *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 1951, 191, 47
13. REED-HILL, R. E. *Princípios de Metalurgia Física*. 2a. Ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois. 1982.
14. VERHOEVEN, J. D. *Fundamentals of Physical Metallurgy*. New York, John Wiley & Sons, 1975.
15. SHIMIZU, K., TADAKI, T. *Shape Memory Alloys*. New York. Ed Gordon & Breach Science Publishers, 1987.
16. TROIANO, A. R., GRENINGER, A. B. *The Mechanism of Martensite Formation*. *Metals Trans*. 185 (1949) 590-597
17. LEE, E. S., AHN, S. *Changes in features of invariant plane strain with monoclinic distortion in the 18R type martensitic transformations*. *Acta mater*. 12 (1998) 4360.
18. M. S. Weschler, D. S. Lieberman, T. A. Read. *On the Theory of the Formation of Martensite*. *Trans. AIME* 197 (1953), 1503-1515.
19. SABURI, T., NENNO, S. *The Shape Memory Effect and Related Phenomena*. Osaka. Osaka University, 1981.
20. BOWLES, J. S., MACKENZIE, J. K. *The Crystallography of Martensite Transformations*. *Acta Metal*. 2 (1954) 129-137.
21. WANG, Y. Q., CAI, W., ZHAO, L. C. *Crystallography of Martensitic Transformations with type II Twinning as the Lattice Invariant Shear*. *Scripta Mater*. 36 (1997) 1107-1112.
22. OTSUKA, K., SHIMIZU, K. *Morphology and crystallography of thermoelastic CuAlNi martensite analyzed by the phenomenological theory*. *Trans. Japan Inst. Metals*. 15, (1975) 103-108 .
23. FERREIRA, R. A. S. *Transformação de Fase: aspectos científicos e morfológicos*. Recife. Ed. Universitária da UFPE, 2002.

24. GONZALEZ, C. H. Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre. Lyon, 2002. These de Le Grade de Docteur - L'Institut National des Sciences Appliquees de Lyon.
25. DELAEY, L., CHANDRASCKARAN, M., ANDRADE, M., HUMBEECK, J. V. in Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations. TMS-AIME, Warrendale, PA, (1982) 1429.
26. NAKATA, Y., TADAKI, T., SHIMIZU, K. Mater. Trans. JIM 31(1990) 652.
27. HANE, K. F., SHIELD, T. W. Microstructure in a CuAlNi shape-memory alloy. The Royal Society. (1999) 455, 3901-3915.
28. DUGGIN, M. J., RACHINGER, W. A. The nature of the martensite transformation in a CuAlNi alloy. Acta Metall. 14 (1966) 123-129.
29. RECARTE, V., PÉREZ-SÁEZ, R. B., BOCANEGRA, E. H., NÓ, M. L., SAN JUAN, J. Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in CuAlNi shape memory alloys. Materials Science and Eng. A (1999) 238-284.
30. MIYAZAKI, S., IMAI, T., IGO, Y., OTSUKA, K. Metall. Trans. 17A (1986) 115.
31. WAYMAN, C. M. Deformation, Mechanisms and other characteristics of Shape Memory Alloys. Department of Metallurgy and Mining Engineering and Materials Research Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, 1982.
32. KAYAH, N., CAKMAK, S., ADIGÜZEL, O. Cycling Effects on Transformations Behaviors in Shape Memory CuZnAl Alloys. Journal de Physique IV, ICOMAT95', 5 (1995) 895-900
33. STALMANS, R., HUMBEECK, J. V., DELAEY, L. Training and the Two Way Memory Effect in Copper Based Shape Memory Alloys. Journal de Physique IV – EUROMAT'91 – (1991) 403-408.
34. AMENGUAL, A., CESARI, E., ROMERO, R. On the Relationship Between Temperature and Critical Stress in the Two Way Shape Memory Effect of CuZnAl Single Crystals. Scripta Metall, 34 (1996) 1899-1904
35. ZUNÍNGA, H. F., RIOS-JARA, D., BAKAHLA, B., NIKA, V., GUENÍN, G. The training and retraining procedures for the two-way memory effect and its degradation in Cu-Al-Be alloy. Scripta Mater. 12 (1996) 1899.
36. CONTARDO, L., GUENIN, G. Training and Two Way Memory Effect in CuZnAl Alloy. Acta Metallurgica et Mater. 37 (1990) 1267-1272.
37. GUILMANY, J. M., FERNANDEZ, J. Effect of Training Time on Two Way Shape Memory for Obtained by Stabilized Stress Induced Martensite. Scripta Metallurgical et Mater. 30 (1994) 56-91.
38. DUERIG, T. W., MELTON, K. N., WAYMAN, C. M. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1990.
39. MURAKAMI, Y., NAKAJIMA, Y., OTSUKA K. Effect of Quenched-in Vacancies on the Martensitic Transformation. Scripta Mater. 34 (1996) 955-962
40. STALMANS, R., HUMBEECK, J. V., DELAEY, L. Acta Metall. Mater. 40 (1992) 501.
41. BUEHLER, W. J., GILFRICH, R. C., WILEY, R. C. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. Journal Applied Physics. 34 (1963) 1475.
42. CINGOLANI, E., AHLERS, M. The temperature degradations of the two way shape memory effect induced by stabilization. Scripta Metall et Mater. 33 (1995) 1375.
43. MOHANTY, O. N. On the Stabilization of Retained Austenite: Mechanism and Kinetics. Materials Science and Eng. B(32) (1995) 267-278.
44. GARCIA, J., PONS, J., CESARI, E. Effect of Thermal Cycling on the Stabilization of Martensite in Step-Quenching Cu-Zn-Al alloys. Scripta Mater. 37 (1997) 1753.

# Anexos



## Abreviações

**M<sub>f</sub>** - Temperatura Final de Transformação Martensítica

**M<sub>s</sub>** - Temperatura Inicial de Transformação Martensítica

**M<sub>d</sub>** - Temperatura de Transformação Martensítica Induzida por Deformação

**A<sub>s</sub>** - Temperatura Inicial de Transformação Austenítica

**A<sub>f</sub>** - Temperatura Final de Transformação Austenítica

**TT** - Temperaturas de Transformação

**peso%** - Medida de referência quantitativa para o emprego de materiais químicos em ligas metálicas com base no peso total.

## **Definições**

### **Austenita:**

Fase estável em alta-temperatura encontrada nos materiais metálicos.

### **Efeito Memória de Forma:**

É a habilidade da liga em recuperar uma forma prefixada através do aquecimento do material.

### **Efeito Memória de Forma Reversível:**

É a habilidade da liga em recuperar uma forma prefixada através do aquecimento e retornar a uma certa forma alternada com um resfriamento.

### **Histerese:**

A diferença entre as temperaturas nas quais os materiais são transformados em 50% para a fase austenítica sobre aquecimento e 50% para a fase martensítica no resfriamento.

### **Ligas com Efeito Memória de Forma:**

É o material que apresenta a habilidade de retornar a alguma forma ou tamanho previamente definido quando sujeito a um procedimento térmico apropriado.

### **Martensita:**

Fase estável em baixa-temperatura encontrada nos materiais metálicos que apresentam o efeito memória de forma.

### **Temperaturas de Transição:**

Temperaturas nas quais ocorrem as transições de fases nos materiais.

### **Transformação Martensítica:**

É uma transformação da rede cristalina envolvendo deformação por cisalhamento e resultante do movimento atômico cooperativo decorrente de pequenos ajustes no posicionamento dos átomos na rede.

### **Treinamento Termo-mecânico:**

Consiste em aplicar um ciclo de deformação no material com memória de forma e aquece-lo e resfria-lo seguidas vezes (no mínimo 20 ciclos), a fim de que a liga *armazene* as formas desejadas em ambos os extremos de temperatura.

**Superelasticidade (pseudoeelasticidade):**

A habilidade de uma liga metálica de retornar a sua forma original sob descarregamento após uma deformação aparentemente plástica.