

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**FACULDADE UnB GAMA-FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**ESTUDO DAS CINÉTICAS DE RECRISTALIZAÇÃO E
CRESCIMENTO DE GRÃOS DE LIGAS COM EFEITO
MEMÓRIA DE FORMA**

MARCELO NAVA

ORIENTADOR: DR. EMMANUEL PACHECO ROCHA LIMA

CO-ORIENTADOR: DR. EDSON PAULO DA SILVA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

PUBLICAÇÃO: FGA.DM – 008A/2013

BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO/2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB GAMA/FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA

ESTUDO DAS CINÉTICAS DE RECRISTALIZAÇÃO E
CRESCIMENTO DE GRÃOS DE LIGAS COM EFEITO
MEMÓRIA DE FORMA

MARCELO NAVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:

Prof. Dr. Emmanuel Pacheco Rocha Lima
(Orientador)

Prof. Dr. Edison Gustavo Cueva Galárraga
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Flamínio Levy Neto
(Examinador Externo)

Brasília, 13/12/2013

FICHA CATALOGRÁFICA

NAVA, MARCELO

ESTUDO DAS CINÉTICAS DE RECRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃOS DE LIGAS COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA, [Distrito Federal] 2013.

76 pg.. 210 x 297 mm (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2013).

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade UnB Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA 2. MATERIAIS FUNCIONAIS

3. CINÉTICA DE RECRISTALIZAÇÃO 4. CRESCIMENTO DE GRÃO

I. FGA/FT/UnB

II. Título FGA.DM-008A/2013

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

NAVA, M. (2013). ESTUDO DAS CINÉTICAS DE RECRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃOS DE LIGAS COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia, Publicação N° FGA.DM-008A/2013, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, 76 pg.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: MARCELO NAVA.

TÍTULO: ESTUDO DAS CINÉTICAS DE RECRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃOS DE LIGAS COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

GRAU: Mestre ANO: 2013

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

MARCELO NAVA

Campus Universitário Darcy Ribeiro – Asa Norte
CEP 70190-900 Brasília, DF – Brasil.

marcelonava182@hotmail.com

AGRADECIMENTOS

À Deus, acima de tudo e de todos.

Ao meu orientador, professor Dr. Emmanuel Pacheco Rocha Lima, agradeço pelo apoio e incentivo.

Ao meu co-orientador, o professor Dr. Edson Paulo da Silva pela ajuda durante todo o período de curso.

A meus pais e família, pela paciência, força e apoio dados nas horas necessárias.

A minha querida Yara pelo apoio, compreensão e esforço.

Aos meus mestres e professores.

A UFSCAR e, em especial, ao seu técnico Edson Roberto D'Almeida pela realização das laminações.

Ao IFBA- Salvador e, em especial, a professora Ph.D Maria Dorotéia Costa Sobral, ao aluno de iniciação científica Francisco Gonçalves de Paula e a técnica Karina Soares do Nascimento pelo auxílio na preparação das amostras.

Ao SENAI-Gama e funcionários e, em especial, ao Sr. Von Braun Richter pelo apoio e uso do forno de tratamento térmico.

Ao aluno de iniciação científica Paulo Herrera pelos conselhos e realização dos ensaios em DSC e Fluorescência de Raios -X.

Ao departamento de Engenharia Mecânica e a todos os seus professores, funcionários e laboratoristas.

Aos meus amigos e então colegas de mestrado Patricia Pereira Dantas e pelo apoio e conselhos dados no início dos trabalhos.

Aos meus colegas de mestrado e a todos que, mesmo não sendo nominalmente citados, me auxiliaram de certa forma em algum passo dessa jornada.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

ESTUDO DAS CINÉTICAS DE RECRISTALIZAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃOS DE LIGAS COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Autor: Engº Marcelo Nava

Orientador: Dr. Emmanuel Pacheco Rocha Lima

Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais de Engenharia

Brasília, dezembro de 2013

Ligas com memória de forma, como as dos sistemas de Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be e Ni-Ti, possuem uma vasta gama de utilização, a qual inclui elementos funcionais de sensores e atuadores que funcionam através da variação das temperaturas dos materiais. A diversidade de suas aplicações depende não só de sua composição química, mas evitar a perda da capacidade de executar sua correta função com o tempo (envelhecimento/ crescimento de grão). Assim, o estudo da cinética de recristalização assume um papel importante por possibilitar o controle do estado encruado em função do tempo de tratamento. O objetivo deste trabalho é determinar e comparar as cinéticas de recristalização em função das temperaturas de tratamento das ligas Cu-14Al-4Ni, Cu-12Al-0,5Be e Ni-42Ti, com base na lei empírica de Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A), assim como suas energias de ativação para crescimento de grãos, segundo equação baseada na lei empírica de Arrhenius.

Para isso, foram realizadas análises dinâmicas em DSC para determinação da temperatura de recristalização das ligas encruadas. Em seguida, diferentes amostras foram recozidas em temperaturas próximas à de pico, de início e fim de recristalização da curva DSC, em tempos que variaram de 1 a 120 minutos.

Depois de tratadas, as amostras foram submetidas a ensaios de microdureza Vickers, cujos resultados foram relacionados com o tempo e a fração transformada para determinação da cinética de recristalização. Para a caracterização do processo e de seus mecanismos, foram realizadas análises de Fluorescência de raios-X e de microscopia óptica.

Foi verificado que a liga menos suscetível ao crescimento de grão, para temperaturas inferiores à de pico de recristalização, é a Ni-42Ti, a qual apresentou a maior energia de ativação, seguida da liga Cu-14Al-4Ni.

Verificou-se, também, que a cinética de recristalização acompanhada pela variação de dureza, apesar das limitações deste processo, mostra-se uma importante ferramenta,

atuando como orientadora para seleção dos tempos de tratamento em função da temperatura.

Palavras-chave: recristalização, crescimento de grão, propriedades mecânicas, ligas com memória de forma, ligas Cu-14Al-4Ni, ligas Cu-14Al-0,5Be, ligas Ni-42Ti

ABSTRACT

STUDY OF KINETIC RECRYSTALLIZATION AND GROWING OF GRAINS IN ALLOYS WITH MEMORY OF FORM.

Autor: Marcelo Nava

Orientador: Emmanuel Pacheco Rocha Lima

Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais de Engenharia

Brasília, dezembro de 2013

Alloys with shape memory, such as the Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be and Ni-Ti systems, have a wide range of use, like functional elements that operate sensors and actuators according to the variation of the material temperature. The diversity of its application depends not only on its chemical composition, but avoid the loss of ability to perform its proper function over time (aging / grain growth). Thus, the study of recrystallization kinetics is important for enabling the control of hardened state as a function of treatment time. The objective of this study is to determine and compare the kinetics of recrystallization depending on the treatment temperatures of Cu-14Al-4Ni, Cu-12Al-0,5Be e Ni-42Ti alloys, based on the empirical law of Johnson - Mehl - Avrami (JMA), as well as their activation energies for grain growth, according to empirical law based on the Arrhenius equation. For this, dynamic DSC analyzes were performed to determine the recrystallization temperature of the strain hardened alloys. Then, the different samples were treated thermally at temperatures close to the peak, start and end of recrystallization of the DSC curve at times ranging from 1 to 120 minutes. After treated thermally, the samples were tested for microhardness, whose results were related to the time and the fraction transformed to determine the recrystallization kinetics. For the characterization of the process and its mechanisms, analysis of X-ray fluorescence and optical microscopy were performed. The alloy less susceptible to grain growth, for temperatures below the recrystallization peak, is the Ni-42Ti, which showed the highest activation energy, followed by Cu-14Al-4Ni. The recrystallization kinetics accompanied by varying hardness, despite the limitations of this process, is showed as an important tool, acting as advisor for selection of treatment times as a function of temperature.

Keywords: recrystalization, grain growth, mechanical properties, alloys with shape memory alloys Cu-14Al-4Ni, Cu-14Al-0,5Be alloys, Ni-42Ti alloys.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVO DO TRABALHO E METODOLOGIA	2
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	APLICAÇÕES DAS SMA.	4
2.2	Origem e mecanismo do efeito memória de forma	5
2.3	LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA	6
2.4	EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA	8
2.4.1	Temperatura de Transformação das SMA	9
2.4.2	Efeito de memória de forma de um caminho (<i>one way</i>).....	11
2.4.3	Efeito memória de forma reversível (<i>two way</i>).....	11
2.4.4	Superelasticidade	12
2.5	Recozimento	15
2.5.1	Recuperação e recristalização	15
2.6	A Cinética das Transformações de Fase	18
2.6.1	Determinação da fração transformada	18
2.6.2	A cinética empírica das reações heterogêneas	19
2.6.3	A cinética de recristalização.....	19
2.6.4	Estimativa da energia de ativação	21
2.7	Ligas Cu-Al	22
2.7.1	Efeito do Ni nas ligas Cu-Al	22
2.7.2	Efeito do Be nas ligas Cu-Al.....	23
2.8	Ligas Ni-Ti	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1	Materiais utilizados	25
3.1.1	Seleção das ligas.....	25
3.1.2	Processamento termomecânico	26
3.1.3	Composição química.....	27
3.2	Métodos de caracterização	28
3.2.1	Caracterização por Fluorescência de Raios-X	28
3.2.2	Calorimetria Diferencial de Varredura	29
3.2.3	Tratamento térmico.....	30
3.2.4	Preparação das amostras	31

3.2.5	Microscopia.....	32
3.2.6	Microdureza Vickers.....	33
3.2.7	Tamanho de grão	33
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	35
4.1	Fluorescência de raios-x	35
4.2	Análise Térmica Diferencial	36
4.3	MicroDureza Vickers	38
4.3.1	Liga Cu-14Al-4Ni.....	38
4.3.2	Liga Cu-12Al-0,5Be	45
4.3.3	Liga Ni-42Ti.....	49
4.4	Tamanho de grão	54
4.4.1	Liga Cu-14Al-4Ni.....	54
4.4.2	Liga Cu-12Al-0,5Be	56
4.4.3	Liga Ni-42Ti.....	57
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	60
6	CONCLUSÕES	69
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Composição química da liga Cu-14Al-4Ni.....	35
Tabela 4.2 Composição química da liga Ni-42Ti.....	35
Tabela 4.3 Composição química da liga Cu-12Al-0,5Be.....	35
Tabela 5.1 Parâmetros da cinética de J-M-A para a dureza da liga Cu-14Al-4Ni.....	60
Tabela 5.2 Parâmetros da cinética de J-M-A para a dureza da liga Cu-12Al-0,5Be.....	60
Tabela 5.3 Parâmetros da cinética de J-M-A para a dureza da liga Ni-42Ti.....	60
Tabela 5.4 Comparação das energias de ativação.....	61
Tabela 5.5 Equações para as cinéticas de recristalização da liga Cu-14Al-4Ni.....	61
Tabela 5.6 Equações para as cinéticas de recristalização da liga Cu-12Al-0,5Be.....	62
Tabela 5.7 Equações para as cinéticas de recristalização da liga Ni-42Ti.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Mecanismo das SMA	6
Figura 2.2 - Transformação de fase induzida pela temperatura de uma SMA sem carregamento mecânico.....	7
Figura 2.3 - Esquema do efeito de superelasticidade, com deformação na fase martensítica após aplicação de carga.....	8
Figura 2.4 - Esquema do efeito de memória de forma mostrando descarregamento e aquecimento posterior.....	9
Figura 2.5 - Temperaturas de transformação de fase de liga SMA	10
Figura 2.6 - Ilustração do funcionamento de SMA com sentido único em uma mola helicoidal.....	11
Figura 2.7 - Ilustração do funcionamento de SMA com forma reversível em uma mola helicoidal.....	11
Figura 2.8 - Demonstração de uma SMA com efeito de memória de forma reversível – two way.....	12
Figura 2.9 - Efeito pseudoelástico	13
Figura 2.10 - Curva Tensão-Deformação pseudoelástica esquemática.....	14
Figura 2.11 - Diagrama da relação entre a tensão, deformação e temperatura para SMA ..	15
Figura 2.12. Redução da energia livre no processo de recristalização. ($\Delta P = \Delta G$).	17
Figura 2.13. Diagrama da fração transformada em função do tempo.....	18
Figura 2.14. Variação de uma propriedade durante a recristalização.....	20
Figura 2.15. Curva sigmodal da fração recristalizada em função do tempo.....	20
Figura 2.16. Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para determinação dos parâmetros da equação J-M-A que descreve a cinética de recristalização	21
Figura 2.17. Diagrama $\ln[D-D_0] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação do processo de crescimento de grãos (EA)	21
Figura 2.18. Diagrama de fase Ni-Ti.....	24
Figura 3.1. Diagramas de fases para as ligas do sistema Cu-14Al-4Ni.....	26
Figura 3.2. Diagrama de fase binário para a liga do sistema Ni-42Ti.....	27
Figura 3.4. Difração de raios X, a partir do espalhamento de um feixe de raios X, com os planos de átomos de um cristal e a condição de Bragg para que ocorra a difração ..	29
Figura 3.5. Comparação do metal de referência com a amostra	29

Figura 3.6. Análise térmica diferencial de varredura – DSC.	30
Figura 3.7. Forno elétrico marca Brasimet, modelo Metaltrend.	31
Figura 3.8. Microscópio digital marca Digimicro.	32
Figura 3.9. Microscópio marca Olympus, modelo BX 51.	32
Figura 3.10. Microdurômetro marca Future-Tech, modelo FM-700.	33
Figura 3.11. Recursos, régua padrão e medição com o software “ImageJ 1.47.	34
Figura 4.1. Gráfico Temperatura x Fluxo de Calor da liga Cu-14Al-4Ni, obtido por DSC, realizado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.	36
Figura 4.2. Gráfico Temperatura x Fluxo de Calor da liga Cu-12Al-0,5Be, obtido por DSC, realizado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.	37
Figura 4.3. Gráfico T x Fluxo de Aquecimento da liga Ni-42Ti, obtido por DSC, realizado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.	38
Figura 4.4. Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 670°C.	39
Figura 4.5. Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 670°C.	39
Figura 4.6. Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temp. de tratamento de 670°C.	40
Figura 4.7. Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 710°C.	40
Figura 4.8. Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 710°C.	41
Figura 4.9. Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temp. de tratamento de 710°C.	41
Figura 4.10. Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 750°C.	42
Figura 4.11. Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 750°C.	42
Figura 4.12. Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temp. de tratamento de 750°C.	43
Figura 4.13. Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 790°C.	43
Figura 4.14. Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 790°C.	44
Figura 4.15. Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temp. de tratamento de 790°C.	44
Figura 4.16. Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 490°C.	45

Figura 4. 17. Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 490°C.....	45
Figura 4. 18. Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temp. de tratamento de 490°C.	46
Figura 4. 19. Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 515°C.	46
Figura 4. 20. Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 515°C.....	47
Figura 4. 21. Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temp. de tratamento de 515°C.	47
Figura 4. 22. Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 550°C.	48
Figura 4.23. Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 550°C.....	48
Figura 4.24. Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temp. de tratamento de 550°C.	49
Figura 4.25. Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 780°C.	49
Figura 4.26. Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 780°C.....	50
Figura 4.27. Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temp. de tratamento de 780°C.	50
Figura 4. 28. Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 810°C.	51
Figura 4. 29. Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 810°C.....	51
Figura 4.30. Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temp.de tratamento de 810°C.	52
Figura 4.31. Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 845°C.	52
Figura 4.32. Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 845°C.....	53
Figura 4.33. Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temp. de tratamento de 845°C.	53
Figura 4.34. Gráfico dos tamanhos de grão em função das temp. de envelhecimento.....	54
Figura 4. 35. Diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação do processo de crescimento de grãos (EA)	55
Figura 4. 36. Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni homogeneizada à 750°C por 24 horas. Ataque com percloroeto férrico 5%.	55
Figura 4.37. Gráfico dos tamanhos de grão em função das temp. de envelhecimento.....	56

Figura 4.38. Diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação do processo de crescimento de grãos (EA).	56
Figura 4.39. Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-12Al-0,5Be submetida a tratamentos de envelhecimento a 550°C por 1, 2, 4, 12, 24 e 120 min (indicadas de A a F), com subsequente resfriamento em água. Ataque com solução aquosa de percloroato férrico 10% por 15 s.	57
Figura 4.40. Gráfico dos tamanhos de grão em função das temp. de envelhecimento.	57
Figura 4.41. Diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação do processo de crescimento de grãos (EA).	58
Figura 4.42. Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Ni-42Ti submetida a tratamentos de envelhecimento a 845°C por 1 min, com subsequente resfriamento em água. Ataque com solução composta por 5 ml HF , 6 ml HNO ₃ , 3 ml CH ₃ COOH e 50 ml água, durante 7 minutos. Aumento: 100x.	58
Figura 4.43. Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Ni-42Ti submetida a tratamentos de envelhecimento a 845°C por 24 min, com subsequente resfriamento em água. Ataque com solução composta por 5 ml HF , 6 ml HNO ₃ , 3 ml CH ₃ COOH e 50 ml água, durante 7 minutos. Aumento: 100x.	59
Figura 4.44. Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Ni-42Ti submetida a tratamentos de envelhecimento a 845°C por 120 min, com subsequente resfriamento em água. Ataque com solução composta por 5 ml HF , 6 ml HNO ₃ , 3 ml CH ₃ COOH e 50 ml água, durante 7 minutos. Aumento: 100x.	59
Figura 5.1. Curvas comparativas da microdureza Vickers em função do tempo de tratamento para a liga Cu-14Al-4Ni.	62
Figura 5.2. Curvas comparativas da microdureza Vickers em função do tempo de tratamento para a liga Cu-12Al-0,5Be.	63
Figura 5.3. Curvas comparativas da microdureza Vickers em função do tempo de tratamento para a liga Ni-42Ti.	63
Figura 5.4. Curvas comparativas da microdureza Vickers média em função do tempo de tratamento para as três ligas.	64
Figura 5.5. Curvas comparativas estimadas das frações recristalizadas em função do tempo de tratamento para a liga Cu-14Al-4Ni.	64
Figura 5.6. Curvas comparativas estimadas das frações recristalizadas em função do tempo de tratamento para a liga Cu-12Al-0,5Be.	65

Figura 5.7. Curvas comparativas estimadas das frações recristalizadas em função do tempo de tratamento para a liga Ni-42Ti.	65
Figura 5.8. Curvas comparativas estimadas médias das frações recristalizadas em função do tempo de tratamento para as três ligas.	66
Figura 5.9. Diagramas $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para as ligas Cu-14Al-4Ni.	66
Figura 5.10. Diagramas $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para as ligas Cu-12Al-0,5Be.	67
Figura 5.11. Diagramas $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para as ligas Ni-42Ti.	67
Figura 5.12. Comparação dos diagramas $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para as 3 ligas.	68

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES.

%	Porcentagem
°C	Grau Celsius
Af	Temperatura final da austenita
Al	Alumínio
As	Temperatura inicial da austenita
Be	Berílio
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
CP	Corpos de prova
Cu	Cobre
EA	Módulo de elasticidade da fase austenita
EM	Módulo de elasticidade da fase martensita
EMF	Efeito memória de forma
K	Grau Kelvin
Md	Temperatura acima da fase martensita
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mf	Temperatura final de transformação da martensita
Ms	Temperatura de início de transformação da martensita
Ni	Níquel
SMA	<i>Shape Memory Alloys</i> - ligas com memória de forma
SME	Efeito de memória de forma
T	Tempo
T	Temperatura
TT	Temperatura de transformação
Yrec	Fração recristalizada
ϵ	Deformação
ϵ_e	Deformação elástica
ϵ_{reor}	Deformação reversível
σ/ϵ	Módulo de elasticidade
σ	Tensão

1 INTRODUÇÃO

As ligas com memória de forma (SMA's do inglês *Shape Memory Alloys*) são ligas metálicas que têm sido intensamente pesquisadas, nas últimas décadas, para vários campos e aplicações, entre eles, o controle de vibrações. As SMA's constituem um grupo de materiais metálicos capazes de recuperar a forma original (efeito memória de forma) pela imposição de um campo de temperatura, devido as transformações de fase induzidas no material e as propriedades termoelásticas de superelasticidade (Otsuka, Waiman, 1998).

Dentre as ligas mais utilizadas, destacam-se as ligas Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Cu-Al-0Be e Cu-Al-Mn. Destas, as ligas Ni-Ti apresentam melhores propriedades termoelásticas, como a recuperação de forma e superelasticidade (Caluête, 2012). Apesar das ligas de Cu-Al-Ni e Cu-Al-Be não apresentarem propriedades ao nível das ligas Ni-Ti, as mesmas são interessantes devido ao menor custo de elaboração e processamento mecânico.

Para ampliar este espectro de multi-aplicabilidade destas ligas, são necessários estudos sobre a cinética de recristalização e envelhecimento (Sakaguchi et al, 1986, Davies et al, 1998 e Lima et al, 2002) a fim de adequar as possíveis combinações, muitas vezes conflitantes, da relação formabilidade x propriedades (Moris, 1977). Desse modo, possibilita à indústria controlar o estado encruado da liga em função do tempo de tratamento (fração recristalizada), adequando-a às especificações relativas à fabricação dos diferentes produtos, sem alterar a cinética das suas transformações.

Diante da impossibilidade de se quantificar a recristalização através de métodos diretos, como o de imagens obtidas a partir da microestrutura, torna-se necessário o emprego de métodos indiretos, associados aos valores de dureza e crescimento de grão, os quais se modificam no decorrer da recristalização. (Ferreira, 2001).

A recristalização pode ser entendida como uma transformação de fase numa solução sólida que ocorre por nucleação e crescimento de grão. Normalmente, a cinética de transformação de fase de sistemas heterogêneos é muito complexa para ser tratada analiticamente, daí a necessidade de se recorrer a métodos empíricos para o estudo do fenômeno, conforme proposto por Zener e Johnson-Mehl-Avrami (Ferreira, 2002).

Para o estudo da cinética de recristalização neste trabalho serão realizadas análises dinâmicas em DSC para determinação da temperatura e dos tempos de recristalização. Em seguida, diferentes amostras da liga serão recozidas em temperaturas próximas à de recristalização, em tempos pré-determinados. Depois de tratadas, as amostras serão

submetidas a ensaios de microdureza para levantamento das curvas Propriedade versus Tempo de Tratamento.

Com base nos valores de microdureza, tempos de tratamento e fração recristalizada, serão determinadas as cinéticas de recristalização para a propriedade analisada, segundo a Lei de Formação prevista por Johnson-Mehl-Avrami, (Gorelik, 1981 e Christian, 1975). Para determinação da cinética de crescimento grãos e cálculo da energia de ativação, análises em microscopia ótica com o auxílio de software analisador de imagens foram realizadas.

Uma vez determinada a cinética de recristalização para cada liga específica, será possível definir as condições de tratamento ideais (tempos e temperaturas), a fim de adequar as propriedades mecânicas do material às especificações do produto final.

Com este estudo será possível comparar os comportamentos quanto à recristalização e à probabilidade de envelhecimento das ligas de Cu-14Al-4Ni, Cu-12Al-0,5Be e Ni-42Ti (% em peso), auxiliando na escolha de qual liga seria mais adequada a uma determinada aplicação.

1.1 OBJETIVO DO TRABALHO E METODOLOGIA

O objetivo deste trabalho é a determinação e comparação das cinéticas de recristalização e crescimento de grãos (energia de ativação) de ligas de Cu-14Al-4Ni, Cu-12Al-0,5Be e Ni-42Ti, através de medições de microdurezas e verificação de crescimento de grão a diferentes temperaturas de envelhecimento.

Os resultados foram obtidos através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), fluorescência de raios-X, caracterização por microscopia ótica e medição de microdureza.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação foi dividida em seis capítulos.

No segundo capítulo será apresentada a revisão bibliográfica sobre conceitos fundamentais das SMA e suas propriedades, cinética de recristalização e ligas Cu-14Al-4Ni, Cu-12Al-0,5Be e Ni-42Ti.

No terceiro capítulo estão descritos os procedimentos de preparo de amostras e metodologias utilizadas para realização dos tratamentos térmicos, tais como calorimetria diferencial de varredura (DSC), fluorescência de raios-X, microscopia ótica e medição de microdureza Vickers.

O quarto capítulo mostra os resultados obtidos nos tratamentos térmicos, calorimetria diferencial de varredura (DSC), fluorescência de raios-X, microscopia ótica e medição de microdureza Vickers. Serão, ainda, comparados os efeitos dos tratamentos de envelhecimento nas ligas Cu-14Al-4Ni, Cu-12Al-0,5Be e Ni-42Ti.

No quinto capítulo será feita a discussão dos resultados e comparação das três ligas.

No sexto capítulo serão apresentadas as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 APLICAÇÕES DAS SMA.

As propriedades das ligas SMA têm sido utilizadas desde a década de 1930. Em 1932, Chang e Read observaram a reversibilidade da liga Au-Cd não só por observações metalográficas, mas também pela observação de alterações na resistividade. Em 1938, Greninger e Mooradian observaram o efeito de memória de forma das ligas Cu-Zn e Cu-Sn. No entanto, foi somente na década de 1960 que as ligas SMA atraíram algum interesse tecnológico. Em 1962, Buehler e colegas de trabalho da *U.S. Naval Ordnance Laboratory* descobriram o efeito de memória de forma de uma liga de Ni-42Ti que começou a ser conhecida como Ni-42Tinol (Savi, 2003).

Segundo Hartl (2012), as SMA se aplicam no setor aeroespacial, em sistemas de propulsão e estruturais, acoplamentos hidráulicos de tubulações, otimização do desempenho de asas, assim como adaptação da geometria de entrada e orientação de sistemas de propulsão. São citadas utilizações de SMA's em motores a jato para controlar o resfriamento dos *fans* em diferentes etapas do voo, assim como reduzir o ruído na decolagem e pouso, além de sistemas para aumentar o desempenho em altitude.

Schetky (2000) escreve sobre a aplicação em controles de lâminas de helicópteros. Hartl (2012), cita, ainda, coletores solares que utilizam elementos de torção que podem modificar a sua forma para otimizar o desempenho

Stoeckel (1990) mostra o uso de SMA's na indústria automotiva nas partes mecânica elétrica e de segurança, com aplicações em válvulas térmicas, controle de combustível e temperaturas, ventilação de freios, redução de ruído e vibração em transmissões, ajustes de suspensão, lâmpadas de neblina, faróis retráteis, controle de velocidades do motor, controle de transmissão, controles de pressão, ajuste de retrovisores com autoescurecimento, ajustes de pressão de cintos de segurança, centrais de alarme, controles de absorção de choques e travamentos de portas e tampas.

Wu (2000) faz menção a usos industriais, tais como em armações de óculos e antenas de celulares, acoplamentos de fluidos hidráulicos, blindagem de conectores elétricos, injetores de combustível, plugues para vedação de alta pressão de combustível na passagem de diesel em injetores, válvulas de temperatura em chuveiros, válvulas de segurança industrial, interruptores de corrente, mini-válvulas atuadoras pneumáticas, além

do controle de hélices de helicópteros. Yong *et al* (2007) pesquisa sobre utilizações em suportes de acoplamentos anti- vibração para sistemas constituídos por rotor-rolamento.

Asai (2000) cita que aplicações em aletas de ar condicionados, cafeteiras, cozinhadores de arroz elétricos, válvulas misturadoras térmicas, cabos guias para tratamentos médicos e quebradores de rochas começaram a ser utilizadas há 30 anos no Japão.

São utilizadas SMA's no campo arquitetônico, em filmes plásticos que mudam de cor conforme o local da observação, sistemas para reconhecimento de voz e automação de casas, controle de emissão de luzes, transferência e absorção de energia, som e calor, além de mudanças de forma.

Na engenharia civil as SMA's são utilizadas para indicações de aumentos de fendas e rachaduras em prédios e pontes, além da indicação de cargas e vida útil em pontes metálicas.

Savi (2003) cita aplicações na medicina em sistemas cardiovasculares para evitar interrupções de veias e artérias, dispositivos para oclusão do átrio, *stents* auto-expansores, expandores e grampos para vértebras, placas para substituição de ossos, próteses humanas e ferramentas para laparoscopia, como pinças, tesouras e garras. Na ortodontia existem aplicações em arames para arcos ortodônticos

Raychem desenvolveu a primeira aplicação industrial da SMA para a indústria aeronáutica, durante a década de 1960 (Savi, 2003).

Durante a década de 1970 foram descobertas várias aplicações de SMA no campo biomédico, mas foi na década de 1990 que estas ligas tiveram grande avanço comercial, havendo aplicações em sistemas de ar condicionado, conectores de cabos eletrônicos, válvulas e uma variedade de outros produtos (Savi, 2003).

2.2 ORIGEM E MECANISMO DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

O efeito de memória de forma é um fenômeno em que um material é deformado abaixo de uma temperatura M_f , e este material recupera sua forma original, em virtude de uma transformação inversa, quando aquecido a uma temperatura acima de A_f . A deformação normal pode ser provocada por tração, compressão, flexão, etc, desde que a tensão seja inferior à tensão crítica (tensão a partir da qual o material apresentará deformação permanente) (Otsuka, 1998).

Segundo Zanaboni (2008), o mecanismo de recuperação de forma das SMA pode ser escrito pela seguinte lógica, conforme a Figura 2.1:

- (a) cristal original na fase austenítica (único);
- (b) martensita maclada (condição para efeito de memória de forma);
- (c) deformação na martensita provocada pelo crescimento de uma variante em detrimento da outra;
- (d) no aquecimento a uma temperatura acima de A_f cada variante volta para a orientação original pela transformação inversa.

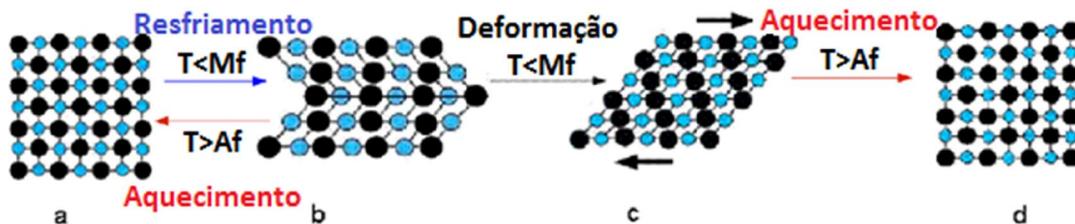


Figura 2.1 – Mecanismo das SMA (adaptado de Zanaboni, 2008).

2.3 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

As ligas com memória de forma são materiais que possuem a capacidade de regressar a uma forma anterior, quando sujeita a um procedimento termomecânico apropriado. A quasiplasticidade é observada para temperaturas abaixo da temperatura final da martensita, M_f , e a pseudoelasticidade é vista em temperaturas superiores a temperatura final da austenita, A_f (Castilho, 2011). As propriedades únicas dessas ligas têm encorajado muitos investigadores a procurarem para aplicações de SMA em diferentes campos do conhecimento humano (Savi, 2003).

Entretanto, uma grande variedade de ligas apresentam o efeito de memória de forma, e somente aquelas que podem recuperar-se de uma grande quantidade de carga ou gerar uma expressiva restituição de força são de interesse comercial. As ligas mais utilizadas em aplicações comerciais são baseadas em ligas Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be e Cu-Al-Mn (Caluête, 2012).

As SMA's possuem duas fases principais, cada uma com uma estrutura cristalina diferente e, portanto, com propriedades diferentes. Uma delas é a fase de alta temperatura ($T > A_f$) chamada austenita (A) e o outro é a fase de baixa temperatura chamada martensita

(M) (Zanaboni, 2008). A austenita possui uma estrutura cristalina diferente da martensita (tetragonal, ortorrômbica ou monoclínica) (Lagoudas, 2008).

A transformação de uma estrutura para outra não ocorre por difusão atômica, mas sim pela distorção da rede cristalina provocada pelo cisalhamento. Tal transformação é conhecida como transformação martensítica. Cada cristal martensítico formado pode ter uma direção de orientação diferente, chamado variante (Lagoudas, 2008).

O conjunto de variantes martensíticas podem existir em duas formas: martensita maclada (Mt), a qual é formada por uma combinação de variantes chamadas martensitas "auto-acomodadas" e martensita reorientada (Md), onde uma variante específica é dominante. A transformação de fase reversível da austenita (fase inicial) para martensita (fase de produto) e vice-versa é a base para o comportamento exclusivo de SMA's (Lagoudas, 2008).

Conforme Lagoudas (2008), o esquema das estruturas cristalinas de martensita maclada e austenita e a transformação entre eles pode ser representada pela Figura 2.2, onde existem quatro temperaturas características associadas com as transformações de fase.

No primeiro instante, a austenita, durante o resfriamento e sob uma carga nula, começa a se transformar em martensita maclada à temperatura de início da martensita (M_s) e completa a sua transformação em martensita a uma temperatura final de martensita (M_f). Nesta fase, a transformação está completa e o material está na fase martensítica maclada. Da mesma forma, durante o aquecimento, ocorre o inverso da transformação: inicia-se com martensita maclada, entra na temperatura de início da austenita (A_s) e a transformação é completada à temperatura final de austenita (A_f).

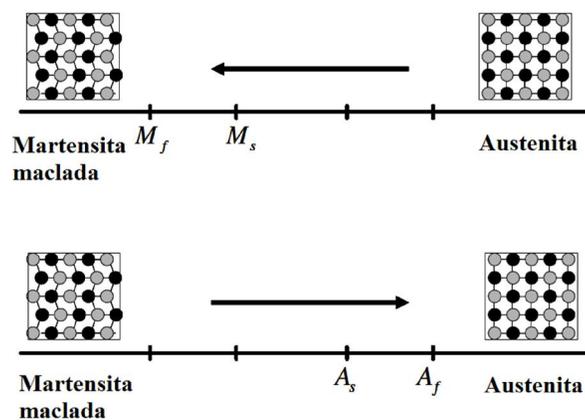


Figura 2.2 - Transformação de fase induzida pela temperatura de uma SMA sem carregamento mecânico (adaptado de Lagoudas, 2008).

2.4 EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

A memória de forma refere-se à habilidade de certos materiais “relembrem” da forma original, sempre que sofrerem deformações severas a baixas temperaturas ($T < M_f$ - na fase martensítica), estes materiais permanecerão deformados até serem aquecidos (acima da temperatura austenítica - $T > A_f$) onde eles espontaneamente retornarão as suas formas originais (Wiggers, 2011).

Se uma carga é aplicada ao material na fase martensítica (à baixa temperatura), é possível reorientar um certo número de variantes da martensita. Esta reorientação resulta em uma mudança de forma macroscópica, onde a configuração deformada é mantida quando a carga é libertada.

Um aquecimento subsequente da SMA a uma temperatura superior a A_f resulta em uma transformação de fase reversa (a partir da martensita para austenita) e leva o material a sua forma inicial (Lagoudas, 2008).

Um resfriamento à temperatura abaixo de M_f transformará em martensita geminada, sem mudança de forma. Esse é o Efeito de Memória de Forma, mostrado nas Figuras 2.3. e 2.4.

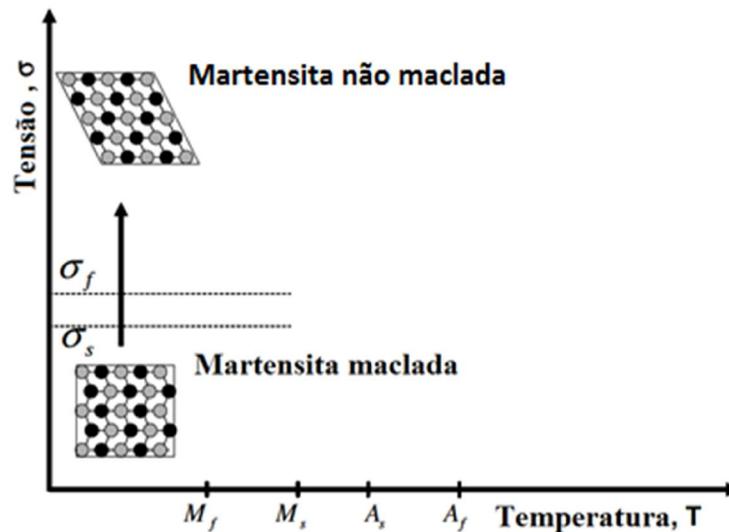


Figura 2.3 - Esquema do efeito de superelasticidade, com deformação na fase martensítica após aplicação de carga (adaptado de Lagoudas, 2008).

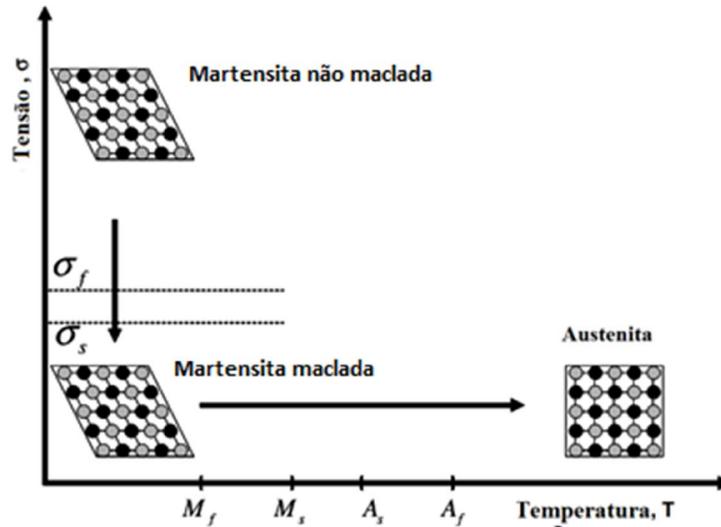


Figura 2.4 - Esquema do efeito de memória de forma mostrando descarregamento e aquecimento posterior (adaptado de Lagoudas, 2008).

2.4.1 Temperatura de Transformação das SMA

Em qualquer utilização de uma SMA, é altamente desejável saber as Temperaturas de Transformação (TT) da liga. As TT são aquelas temperaturas em que a liga muda da fase austenítica em temperaturas mais elevadas para a fase de martensita maclada em temperaturas mais baixas. (Zanaboni, 2008).

As SMA's não sofrem transformação da fase martensítica para austenítica ou da fase austenítica para a martensítica sem que haja diferença de temperatura. (Zanaboni, 2008).

As transformações começam a uma temperatura e param em outra. Estes início e fim de temperaturas são diferentes, dependendo se o material é aquecido ou resfriado (Zanaboni, 2008).

Segundo Zanaboni (2008), em ordem de menor para maior temperatura, são definidos.

- Final da Martensita (*Martensite finish* - M_f): temperatura à qual o material é totalmente martensítico e não sofre uma mudança de forma se descarregado;
- Começo da Martensita (*Martensite start* - M_s): temperatura em que, quando a austenita é resfriada, começa a se transformar em martensita;
- Começo da Austenita (*Austenite start* - A_s): temperatura na qual a martensita começa a se transformar em austenita;

- Fim da Austenita (*Austenite finish - Af*): temperatura na qual a mudança para austenite está completa.

Assumindo-se que uma de liga SMA possui uma temperatura inicial completamente martensítica. O aumento da temperatura irá fazer com que o material comece a se transformar em austenita. Quando a temperatura atingir A_f , o material estará completamente austenítico (Zanaboni, 2008).

Assumindo-se que um pedaço de liga SMA possui uma temperatura inicial completamente austenítica. Diminuindo a temperatura até M_s , o material iniciará uma transformação em martensita. Uma vez que a temperatura é diminuída até M_f , o material será totalmente martensítico (Zanaboni, 2008).

A Figura 2.5 mostra as temperaturas de transformação e sua relação com a martensita e a austenita no material.

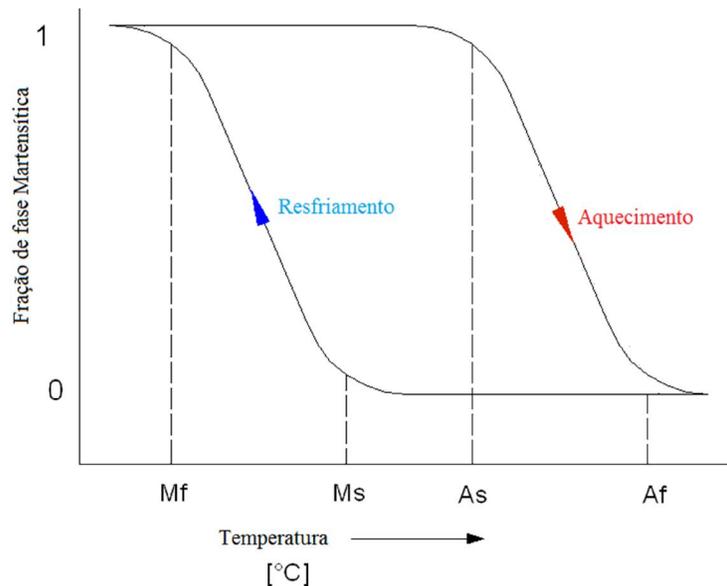


Figura 2.5 - Temperaturas de transformação de fase de liga SMA (adaptado de Zanaboni, 2008)

2.4.2 Efeito de memória de forma de um caminho (*one way*)

Segundo Zhao (2006), o efeito de memória de forma (SMA) é uma propriedade única de certas ligas que possuem transformações martensíticas. A SMA é deformada a uma temperatura baixa (abaixo de M_f) e recupera a sua forma original pela transformação inversa, quando aquecido acima de uma temperatura crítica. Assim, apenas a forma quente do material é memorizada, conforme ilustrado na Figura 2.6.

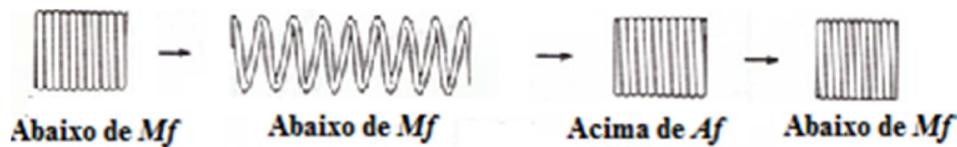


Figura 2.6 - Ilustração do funcionamento de SMA com sentido único em uma mola helicoidal (adaptado de Zhao, 2006).

No entanto, sob tratamentos termomecânicos adequados envolvendo a martensita e a fase original, como, por exemplo, introduzindo precipitados ricos em ligas de Ni-Ti, o material voltará a possuir as formas pré-determinadas, constituindo um material de duas vias. A diferença entre SMA *one way* e SMA *two way* é que o último está associado com arrefecimento. As figuras 2.6 e 2.7 ilustram o *one-way* e *two way* nos dois sentidos das SMA.

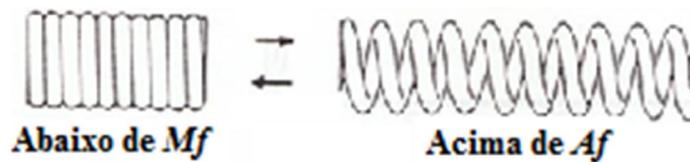


Figura 2.7 - Ilustração do funcionamento de SMA com forma reversível em uma mola helicoidal (adaptado de Zhao, 2006).

2.4.3 Efeito memória de forma reversível (*two way*)

Segundo Caulête (2012), as SMA's podem lembrar a forma tanto a temperaturas mais baixas (estrutura martensítica) quanto a temperaturas mais elevadas (estrutura austenítica). Pode, inclusive, haver ciclagem sem necessidade de aplicação de tensão externa.

O efeito de memória de forma reversível pode ser observado em um SMA que foi submetida a repetidos ciclos termomecânicos ao longo de um determinado tempo (treinamento). A repetição de um caminho para o carregamento de um grande número de ciclos podem induzir transformações na microestrutura, o que causa mudanças permanentes macroscópicas no comportamento do material (Lagoudas, 2008).

Segundo Otsuka (1998), quando a tensão aplicada é pequena, o material reverte para a forma original completamente por SMA, como em (a) e (c) da Figura 2.8.

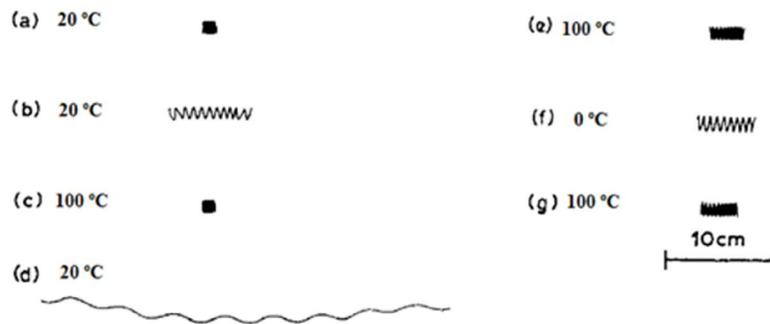


Figura 2.8 - Demonstração de uma SMA com efeito de memória de forma reversível – two way (adaptado de Otsuka, 1998)

No entanto, quando a tensão aplicada for muito grande, (d), um deslizamento irreversível ocorre, e a forma não reverte para a original mesmo após aquecimento acima de A_f , como pode-se ver em (c) e (e).

No entanto, no próximo ciclo de resfriamento, o corpo se alonga automaticamente como mostrado em (f).

Em seguida, se o aquecimento e resfriamento são repetidos, a amostra muda de forma entre (g) e (f), respectivamente.

A amostra agora lembra a forma de (f) no estado martensítico. Este é o chamado efeito de duas vias da liga SMA.

2.4.4 Superelasticidade

Superelasticidade é a capacidade de materiais metálicos sofrerem grandes deformações, causadas pela aplicação de tensões, e retornar a sua forma original ao fim do descarregamento das mesmas (Civjan, Huget, DeSimonN, 1975).

Segundo Fernandes (2003), os aspectos de comportamento termomecânico anteriormente apresentados estão associados à formação de martensita ou à sua reorientação por movimento das interfaces austenita-martensita e martensita-martensita.

Tais interfaces existem igualmente no interior da martensita quando ocorre a sua maclagem. O deslocamento destas interfaces pode ter um caráter reversível ou irreversível.

Quando o movimento das interfaces é reversível (por exemplo, quando as tensões aplicadas são inferiores ao limiar de reversibilidade), a deformação macroscópica será o resultado de uma deformação elástica ϵ_e (em geral linear com σ) e de uma deformação reversível ϵ_{reor} associada ao movimento reversível das interfaces. Para uma dada tensão normal σ_a deformação total reversível é superior à deformação elástica ϵ_e (Figura 2.9). O declive local da curva σ - ϵ é Ni-Tidamente inferior ao módulo de elasticidade σ/ϵ (Figura 2.9). Este fenómeno é designado por efeito pseudoelástico ou, por analogia, com a super-termoelasticidade e por pseudoelasticidade induzida por reorientação (Fernandes, 2003).

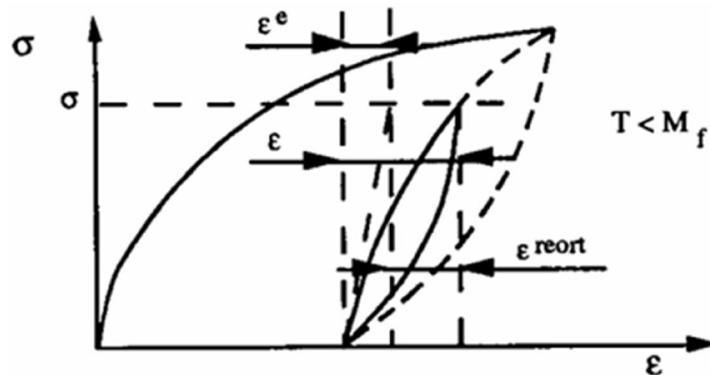


Figura 2.9 - Efeito pseudoelástico (Fernandes, 2003)

Em ligas com memória de forma, as transformações pseudoelásticas aparecem em uma determinada faixa de temperatura acima de A_f , devido a transformações martensíticas induzidas por tensão e por reorientação da estrutura cristalina (Delaey *et al*, 1974).

Essas deformações são oriundas de transformações martensíticas induzidas por tensão e por reorientação da estrutura cristalina (Delaey *et al.*, 1974). Numa configuração livre de tensões, apenas a austenita é termodinamicamente estável acima de A_f . Logo, a martensita formada na ausência de tensões é instável (Krishnan *et al.*, 1974). Esta característica das SMA tem forte dependência em relação às temperaturas características de transformação (Castilho, 2011).

As deformações pseudoelásticas podem chegar a deformações reversíveis de até 10% em certas ligas (Castilho, 2011).

Ao submeter a SMA a uma tração mecânica, observa-se um comportamento elástico até um determinado nível de tensão (até σ_{Ms}), conforme Figura 2.10. A partir daí observa-se uma deformação relativamente grande com pequena variação da tensão (até σ_{Mf}). Ao retirar a carga da liga, retorna ao seu estado inicial, percorrendo uma histerese. A área delimitada pela histerese expressa a energia absorvida por volume durante o processo. A deformação produzida pela aplicação de tensão é recuperada com o descarregamento, representado pela curva decrescente que inicia na extremidade superior até a origem do diagrama (Delaey *et al.*, 1974).

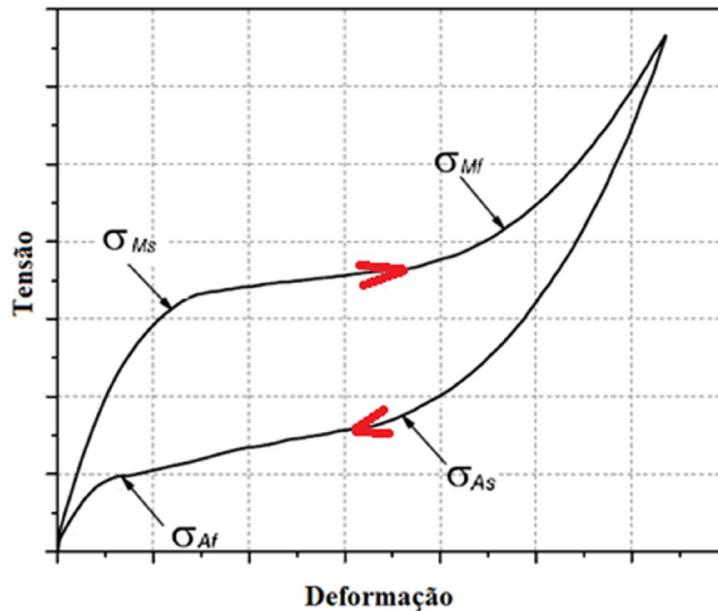


Figura 2.10 - Curva Tensão-Deformação pseudoelástica esquemática (Delaey *et al.*, 1974).

As ligas de SMA são facilmente deformadas plasticamente. Estando sua temperatura abaixo da M_f e impondo-se a liga uma deformação pseudoelástica, ao ser aquecida a uma temperatura acima de A_f , retoma a forma inicial, de antes da deformação. Estas “lembranças” que estes materiais apresentam são resultado das transformações martensíticas termoelásticas. Estes fenômenos são independentes do tempo, mas dependem da temperatura, e demonstram forte reversibilidade, como pode ser visto na Figura 2.11, nos campos $\sigma \times \epsilon$, entre B, C e D (Wayman & Duerig, 1990).

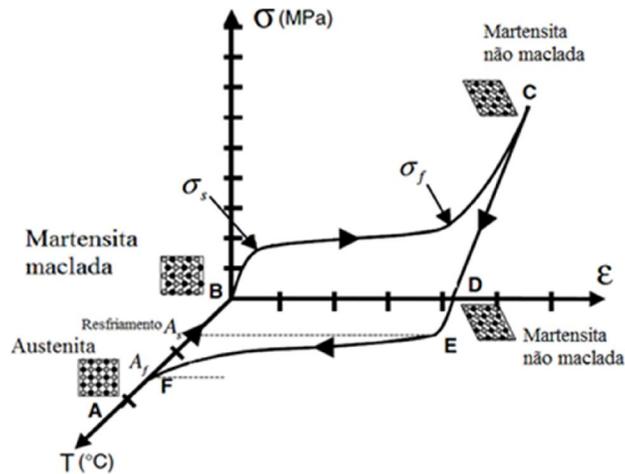


Figura 2.11 - Diagrama da relação entre a tensão, deformação e temperatura para SMA (adaptado de Lagoudas, 2008).

Na figura 2.11, quando a temperatura da SMA está constante e abaixo de M_f , a liga pode ser facilmente deformada (C). Entretanto, quando o material é descarregado (D) e aquecido acima de A_f , ocorre uma mudança que o faz retornar a sua forma original (F). Após o resfriamento completa o ciclo retornado à condição inicial (Hondgson et al, 1990).

A base do efeito memória de forma é a transformação de fase martensítica, a qual explica a recuperação de forma das SMA. Esta transformação ocorre dentro de uma escala das temperaturas que variam de acordo com a composição química de cada liga (Rogers, 1993).

Para temperaturas abaixo de M_f , as SMA apresentam o efeito de memória de forma e de quasiplasticidade, no qual, após um processo de carregamento e descarregamento, a liga retorna à geometria original após aquecê-lo a uma temperatura superior a A_f , promovendo, assim, a recuperação da deformação residual. Acima de A_f , temos o fenômeno da pseudoquasiplasticidade (Castilho, 2011).

2.5 RECOZIMENTO

2.5.1 Recuperação e recristalização

Os mecanismos de restauração da estrutura deformada pelos processos de conformação plástica de metais e ligas, os quais resultam em modificações nas propriedades físicas e mecânicas, devem ser discutidos com o objetivo de serem entendidos e classificados os fenômenos envolvidos. Como esses mecanismos de

restauração são, de uma forma geral, termicamente ativados, os materiais deformados devem ser aquecidos (recozidos) a fim de proporcionar a redução ou eliminação dos danos causados pela deformação permanente (Lima, 2002). Esses mecanismos são a recuperação e a recristalização.

A recuperação engloba as mudanças microestruturais que não envolvem a migração de contornos de alto ângulo em estruturas previamente deformadas (Cahn, 1983). A estrutura deformada mantém sua identidade, enquanto a distribuição de defeitos no cristal e a densidade modificam-se.

Na recristalização, a orientação dos grãos dos materiais é equalizada. Durante a recristalização primária, uma população de novos grãos é nucleada, geralmente, nos contornos de grão. Estes núcleos crescem às custas da estrutura deformada até consumi-la como um todo. Em seguida, os contornos de grão passam a migrar mais lentamente, caracterizando um terceiro estágio denominado de crescimento de grãos. Alguns grãos crescem a uma taxa semelhante entre si, enquanto outros diminuem, em taxa equivalente, até desaparecerem. Todavia, as migrações podem estar restritas a um certo grupo de contornos, originando, dessa forma, o crescimento anormal de alguns grãos. A este estágio dá-se o nome de recristalização secundária (Lima, 2002).

O termo recuperação também é usado quando as propriedades físicas são restauradas e ocorre alívio de tensões residuais. Dentre todos os processos que modificam a estrutura de metais e ligas deformados, a recristalização primária é o que reduz mais radicalmente a quantidade de energia armazenada na deformação. Isso ocorre devido a migração dos contornos de alto ângulo (recristalização primária) “varrendo” a microestrutura e eliminando defeitos cristalinos, reduzindo, portanto, a energia livre do sistema, como mostrado na Figura 2.12.

No esquema da Figura 2.12 ΔA é a energia de ativação e ΔP é o potencial termodinâmico para recristalização.

Dessa forma, a energia livre de um metal encruado é maior que a de um metal recozido (recristalizado), cuja diferença (ΔG) é aproximadamente igual à energia de deformação armazenada (potencial termodinâmico ΔP). A redução da quantidade de energia de materiais deformados é a principal força motriz da recristalização primária.

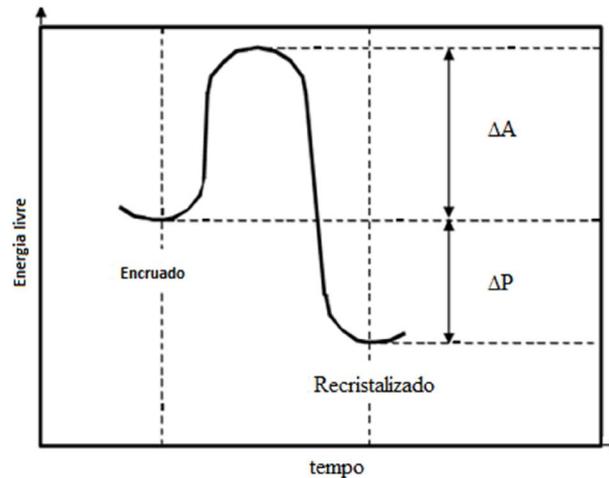


Figura 2. 12. Redução da energia livre no processo de recristalização. ($\Delta P = \Delta G$)
(Lima, 2002).

Evidências metalográficas têm estabelecido que os núcleos são formados em regiões onde a concentração de discordâncias e o encruamento são grandes, ou seja, uma certa concentração local de energia elástica é requerida para formar o núcleo. Como o processo de nucleação é termicamente ativado, um longo tempo e uma alta temperatura de recozimento aumentam a probabilidade de produzir um núcleo, reduzindo, portanto, o limiar de deformação (Doherty et al, 1997).

O tamanho de grão depende do balanço entre a nucleação e a taxa de crescimento. Normalmente, enquanto a taxa de nucleação cresce com o aumento do encruamento, a de crescimento aumenta com a temperatura. No que diz respeito aos contornos e ao tamanho grão, mais núcleos são formados nos contornos ou próximo a eles, portanto, em policristais, quanto maior for a área de contornos, maior a taxa de nucleação (Callister, 2007). O processo de recristalização de metais e ligas deformadas é de grande importância no processamento de ligas metálicas por duas razões. A primeira é por melhorar a ductilidade do material encruado e a segunda é por controlar a estrutura dos grãos do produto final (Van Vlack, 1964). Em metais como aço, titânio e cobalto, que sofrem transformação alotrópica no resfriamento, a estrutura do grão é diretamente modificada pelo controle da transformação de fase. Para outras ligas metálicas, especialmente aquelas a base de cobre, níquel e alumínio, a recristalização após a deformação é o único método para produzir uma estrutura de grãos completamente nova, com uma modificação no tamanho, forma e, em particular, na orientação média ou textura de grão (Haessner, 1978).

Discordâncias armazenam energia no material durante a deformação. Essa energia é liberada em três importantes processos: recuperação, recristalização e crescimento de

grão. Segundo Doherty et al (1988), a recristalização é a formação e migração de contornos de grão de alto ângulo movidos pela energia armazenada durante a deformação. Nessa definição, recuperação inclui todos os processos de liberação de energia armazenada que não requer o movimento de contornos de grão de alto ângulo. Tipicamente, o processo de recuperação envolve o rearranjo de discordâncias a fim de diminuir sua energia livre (Van Vlack, 1964). De acordo com Novikov (1996) e Martin et al (1997), o crescimento de grãos se dá pelo aumento no tamanho médio dos grãos através da diminuição da área de contornos de grão. O crescimento de grãos pode ser “normal”, onde o principal mecanismo é o simples desaparecimento de pequenos grãos, ou “anormal”, que envolve o crescimento acima da média de alguns grãos em detrimento dos outros.

2.6 A CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE

2.6.1 Determinação da fração transformada

Para determinação da fração recristalizada, uma sucessão de pontos possibilita a construção de um diagrama que mostra a evolução da fração transformada em função do tempo $Y(t) \times t$. O domínio I da figura 2.13, corresponde ao período de incubação da transformação, o domínio II, ao período de aceleração e, o domínio III, ao período de desaceleração. Conhecendo-se a equação de $Y(t)$, a velocidade da transformação, para qualquer instante, será dada pela tangente à curva, ou seja, $dY(t)/dt$ (Lima, 2002).

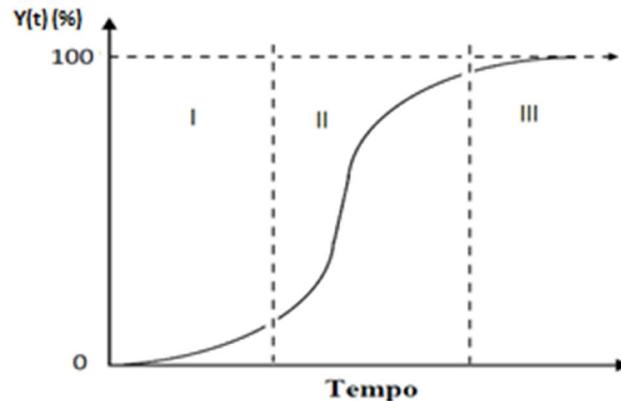


Figura 2. 13. Diagrama da fração transformada em função do tempo (Lima, 2002).

2.6.2 A cinética empírica das reações heterogêneas

A cinética de transformação de fase de sistemas heterogêneos é, normalmente, muito complexa para ser tratada analiticamente. Então recorrem-se a métodos empíricos para o estudo de alguns casos (Ferreira, 2002). Pode-se utilizar a equação 2.1, de Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A), a qual se aplica a um grande número de reações no estado sólido.

Caso a fração transformada (Y) for obtida experimentalmente, os valores k e n podem ser determinados a partir da equação de J-M-A (Krüger & Woldt, 1992).

$$Y=1- \exp[-kt^n] \quad \text{[equação 2.1]}$$

2.6.3 A cinética de recristalização

Diante da impossibilidade de se quantificar a recristalização através de imagens obtidas a partir da microestrutura, torna-se necessário o emprego de métodos indiretos. Nestes métodos indiretos, a fração recristalizada deve ser associada ao valor de uma propriedade mecânica que se modifica no decorrer da recristalização (Lima, 2002).

Segundo Lima (2002), se o valor da propriedade diminui monotonicamente com o aumento da fração recristalizada, então seu valor máximo (Vmax) deve corresponder a 0 % da fração recristalizada e, o valor mínimo (Vmin), a 100 % da fração recristalizada, conforme ilustrado na Figura 2.14. Através de uma relação algébrica (equação 2.2) um valor numérico de uma propriedade (Vprop) pode ser transformado nem um número fracionário equivalente à fração recristalizada (Yrec).

$$Y_{rec} = 1 - \left[\frac{(V_{prop}-V_{min})}{(V_{max}-V_{min})} \right] \quad \text{[equação 2.2]}$$

Após o cálculo dos valores, realizada ponto-a-ponto, a curva da fração recristalizada em função do tempo pode ser levantada (Figura 2.14) e a cinética de recristalização pode ser conhecida.

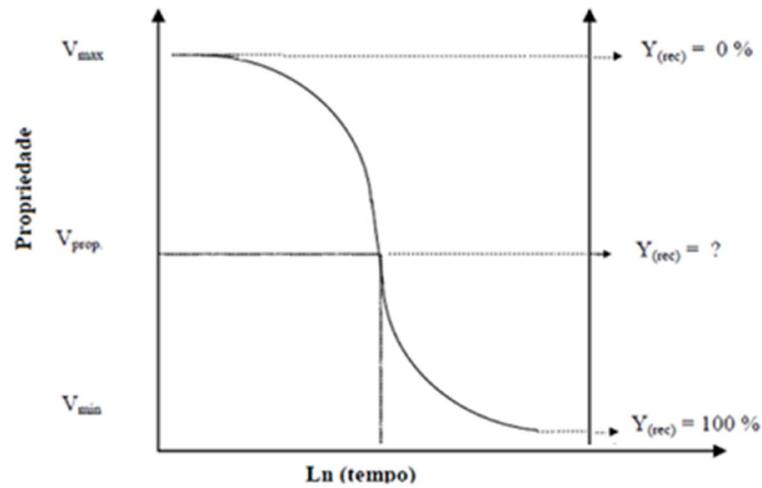


Figura 2. 14. Variação de uma propriedade durante a recristalização (Lima, 2002).

Posteriormente, os valores das microdurezas vickers foram relacionados aos da fração transformada e plotados em um gráfico em função do tempo (Figura 2.15).

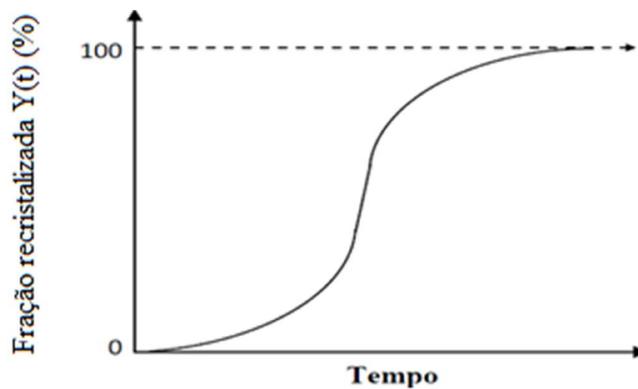


Figura 2. 15 Curva sigmodal da fração recristalizada em função do tempo (Lima, 2002).

Aplicando-se logaritmo natural duas vezes aos dois lados da expressão $Y_{REC} = 1 - \exp [-(kt)^n]$ (equação de Johnson-Mehl-Avrami), a qual descreve a cinética de recristalização, e traçando-se um diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$, obtemos uma reta cuja inclinação é igual ao expoente n e sua interseção com o eixo vertical é igual a $n \ln(K)$, como mostrado na figura 2.16, obtendo, assim, os parâmetros n e K pela equação J -M-A (Cruz, 2011).

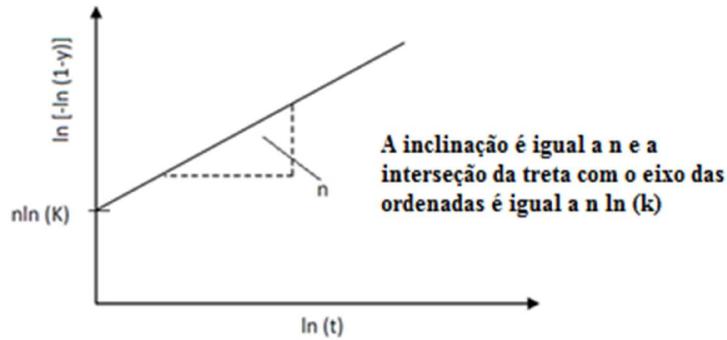


Figura 2. 16 Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para determinação dos parâmetros da equação J-M-A que descreve a cinética de recristalização (Lima, 2002)

2.6.4 Estimativa da energia de ativação

A estimativa da energia de ativação (E_A) é, normalmente, muito complexa para ser tratada analiticamente. São utilizados métodos empíricos para o cálculo desta energia, utilizando-se a fórmula baseada na Lei empírica de Arrhenius, mostrada na equação 2.3 (Lima, 2002).

$$D-D_0+k_0.\exp[-E_A/RT]t^n \quad \text{[equação 2.3]}$$

Nesta equação, a declividade das retas do diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$ mostram a energia de ativação (Figura 2.17).

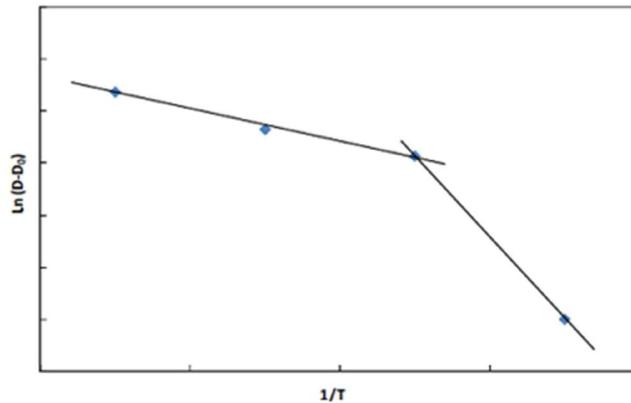


Figura 2. 17 Diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação do processo de crescimento de grãos (EA)

2.7 LIGAS CU-AL

O diagrama de fase para uma liga metálica é uma representação esquemática das condições de equilíbrio entre fases distintas. Os diagramas de fase (Figuras 2.12, 2.13 e 2.14) consistem em linhas de equilíbrio ou limites que separam as diferentes fases. Para uma liga constituída por, pelo menos, dois elementos, a concentração torna-se uma variável importante e geralmente é representada ao longo do eixo de abcissas. A outra variável é a temperatura, representada ao longo do eixo das ordenadas. (Lagoudas, 2008).

2.7.1 Efeito do Ni nas ligas Cu-Al

As temperaturas de transformação de ligas de memória com base de Cu são bastante sensíveis à composição de seus componentes.

Ligas com memória de forma Cu-Al-Ni são, atualmente, a única alternativa se altas temperaturas de transformação são necessárias (Lojen, 2005). As propriedades de memória de forma são baseadas nas propriedades da liga binária de alta temperatura Cu-Al, de fase β , tendo uma estrutura cúbica de corpo centrado. O Níquel, em ligas ternárias, retarda a difusão de Cu e Al e; desta maneira, ajuda a suprimir a decomposição da fase β -mãe durante o resfriamento até que a temperatura M_s seja atingida. (Lojen, 2005).

Temperaturas de transformação diminuem com o aumento da quantidade de alumínio. Com taxas de Al = 14%, a temperatura da M_s já está em torno da temperatura ambiente.

Segundo Kneissl (2008), as propriedades das ligas com memória de forma Cu-Al-Ni são baseados nas propriedades do binário de alta temperatura Cu-Al na fase β , possuindo estrutura cúbica de corpo centrado. Durante o resfriamento, este passa pela fase decomposição eutetóide de $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ a 565 °C. As altas taxas de resfriamento podem prevenir a decomposição eutetóide e permitir a transformação martensítica. O níquel em ligas ternárias retarda de forma eficiente a difusão do Cu no Al. No resfriamento, isto ajuda a reter a condição de fase única até a temperatura M_s ser atingida.

Com o aumento do teor de Ni, a fragilidade da liga aumenta e o ponto eutetóide desloca-se para os teores de Al mais elevados (Kneissl, 2008).

A fim de assegurar o resfriamento necessário para garantir a transformação martensítica, em geral, um tratamento térmico não pode ser evitado. Este tratamento

consiste no recozimento da liga a temperaturas de fase β estável e posterior resfriamento em água (Kneissl, 2008).

2.7.2 Efeito do Be nas ligas Cu-Al

Segundo Belkahla (1993), a adição de pequenas concentrações de berílio em ligas de Cu-Al perto da composição eutectoidal leva a uma diminuição acentuada da temperatura de transformação martensítica, enquanto que a composição correspondente ao máximo de estabilidade da fase β não se altera significativamente. A temperatura eutetóide é reduzida, mas a temperatura de tratamento da solução β permanece a mesma. Além disso, não há nenhuma alteração na natureza da transformação martensítica. Todas estas propriedades são muito interessantes do ponto de vista industrial: para qualquer valor de M_s a temperatura escolhida a estabilidade da fase β é aproximadamente a mesma, desde que a composição da liga esteja sempre perto da composição eutetóide. Esta liga é, portanto, um bom complemento à liga Cu-Al-Ni para baixas temperaturas de transformação (abaixo da temperatura ambiente), com aproximadamente a mesma resistência ao envelhecimento.

2.8 LIGAS NI-TI

O Ni-Ti é o material mais comumente estudado dentre as ligas de memória de forma. De acordo com literatura publicada, o SME e a superelasticidade podem ser manipuladas por meio da deformação a frio, tratamento térmico ou a combinação de ambos (Wiggers, 2012).

A figura 2.18 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema Ni-Ti. Verifica-se que o composto Ni-Ti é estável apenas a uma determinada composição química acima da temperatura de 630°C (903 K).

As Ligas de Ni-Ti ricas em Ni se decompõem durante o tratamento térmico de envelhecimento em uma seqüência de compostos mais metaestáveis, Ni_4-Ti_3 , Ni_3-Ti_2 e por último no composto estável Ni_3-Ti . Esses precipitados aumentam a resistência da matriz de Ni-Ti, causando também alterações nas temperaturas de transformação da liga (Duerig, Zadno, 1990). Ligas de Ni-Ti com teor de níquel superior a 50,5% (% em número de átomos) se decompõem durante o resfriamento lento a partir de altas temperaturas ou sob o envelhecimento a uma temperatura abaixo de 700°C (973 K).

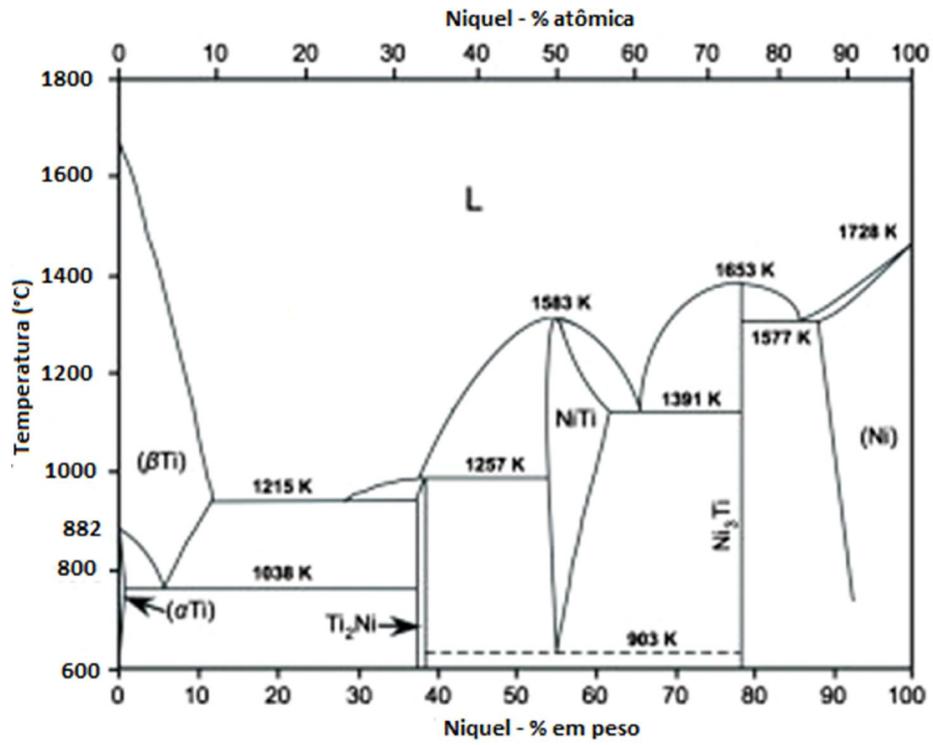


Figura 2.18 Diagrama de fase Ni-Ti. (Paula, 2006)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Seleção das ligas

A liga Cu-14Al-4Ni foi fundida em uma única etapa, em forno de indução de 24 KVA, ao ar e sem atmosfera de proteção, utilizando-se cadinho de carbetto de silício.

Todos os constituintes (cobre, alumínio e níquel) foram adicionados simultaneamente ao cadinho na composição nominal estabelecida, totalizando 01 kg de material. A potência do forno foi gradativamente elevada até a completa fusão do cobre e do alumínio, a partir daí essa foi mantida constante até a dissolução do níquel, a fim de se evitar a perda de material por evaporação. Após a completa dissolução dos constituintes, elevou-se a potência do forno para o subsequente vazamento em lingoteira metálica.

Determinadas as temperaturas, o Cu-14Al-4Ni obtido sob a forma de tarugo de seção 15x30 mm foi submetido a um tratamento de homogeneização por 24 horas a temperatura de 750°C com subsequente resfriamento em água. Após estes procedimentos, o material foi solubilizado (betatizado – fase β) a uma temperatura de 900°C durante 1 hora e, nesta temperatura, foi deformado 20% em um único passe de laminação, sendo logo em seguida resfriado em água para obtenção da fase martensita (variantes β' e γ') (Cruz, 2011).

A liga de Cu-12Al-0,5Be foi recebida em barras de \varnothing 12 mm e 100 mm de comprimento, aquecidas a temperatura de 900°C durante 1 hora e, nesta temperatura foi deformado 20% em um quatro passes de laminação.

A liga de Ni-42Ti foi recebida em barras de \varnothing 10 mm e 100 mm de comprimento, aquecidas a temperatura de 900°C durante 1 hora e, nesta temperatura, foi deformado 20% em quatro passes de laminação.

Após estes passes a quente, as três ligas foram laminadas a frio em 5%, em dois passes com deformação de 2,5 % cada, a fim de simular um processamento industrial de conformação mecânica.

Após as barras serem alongadas, foram seccionadas amostras das três ligas, em formato de disco de \varnothing 10 mm com 10 mm de espessura, utilizando o equipamento de corte para metalografia Struers Secotom-15, com o disco nº 3 de \varnothing 200 mm, a velocidades de

rotação de 3000 rpm e avanços de 0,010 mm/s para a liga de Ni-42Ti e 0,025 mm/s para as ligas de Cu-14Al-4Ni e Cu-12Al-0,5Be.

3.1.2 Processamento termomecânico

Inicialmente, foram determinadas as temperaturas de tratamento (homogeneização, solubilização e envelhecimento) através da análise dos diagramas de fase ternários e binário para as três ligas (figuras 3.1 e 3.2) e de análises térmicas dinâmicas em DSC.

Segundo Cruz (2011), no estado parcialmente recristalizado, o material foi seccionado em pequenos blocos e, a seguir, submetido aos tratamentos isotérmicos de recristalização em tempos variados (de 20 a 7200 segundos) nas temperaturas de 670, 710, 750 e 790°C. Por fim pequenos blocos do material parcialmente recristalizado foram submetidos aos tratamentos isotérmicos de envelhecimento por 2 horas nas mesmas temperaturas dos tratamentos térmicos de recristalização.

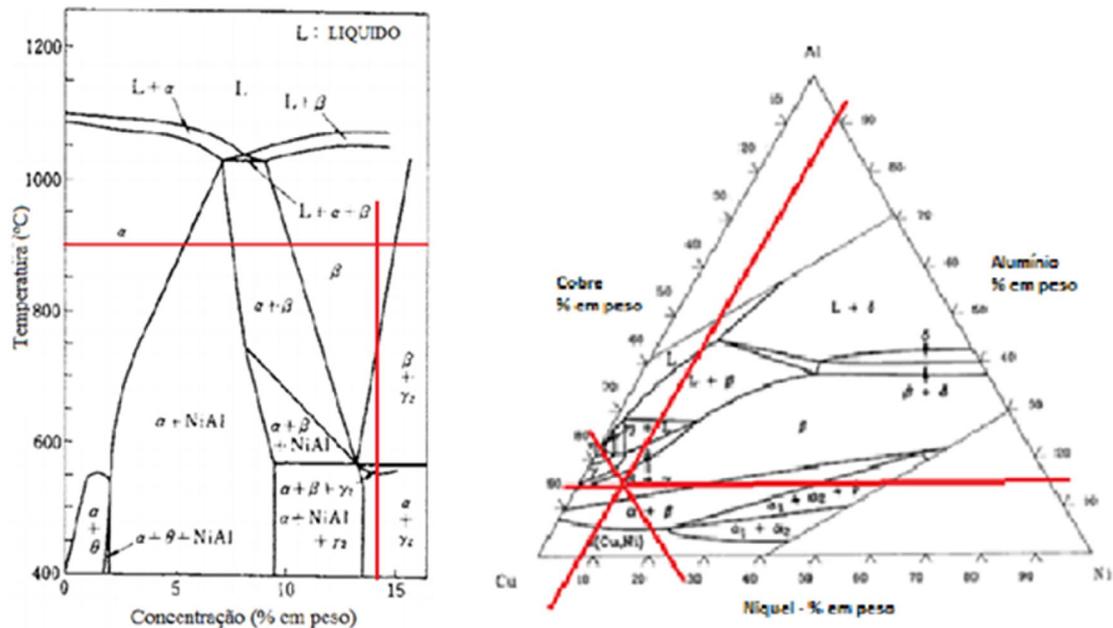


Figura 3.1. Diagramas de fases para as ligas do sistema Cu-14Al-4Ni (Cruz, 2011).

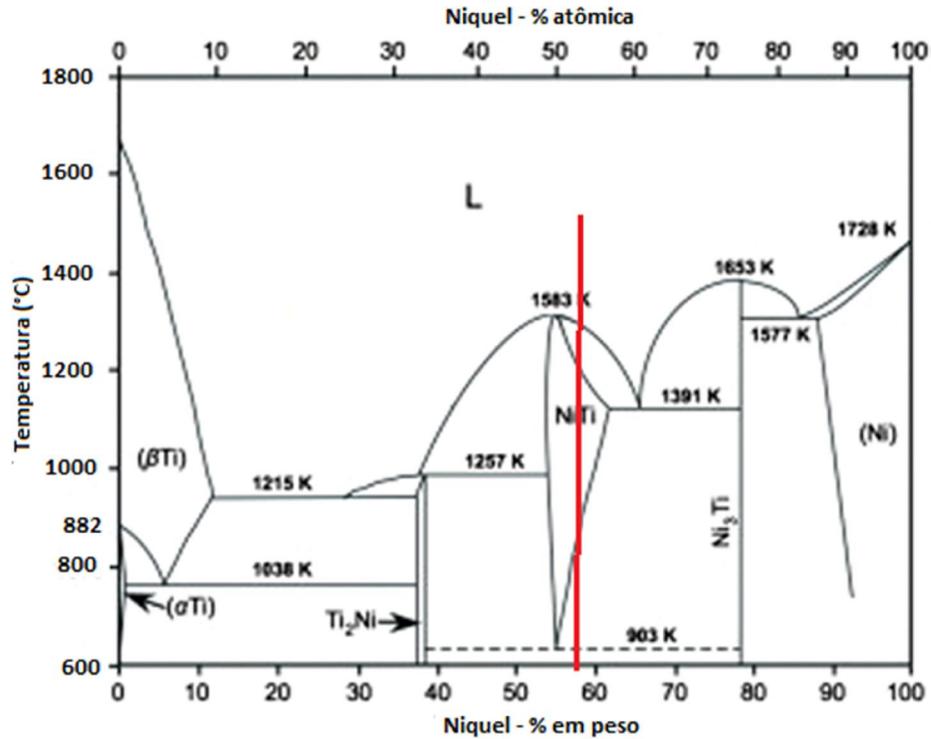


Figura 3.2 Diagrama de fase binário para a liga do sistema Ni-42Ti (Cruz, 2011).

3.1.3 Composição química

As ligas foram submetidas a uma análise de fluorescência de raios-X em um aparelho marca EDX-720, com atmosfera a vácuo, para verificação da composição química.

A fluorescência de raios-X utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes), os quais são detectados pelo EDX e, qualitativamente, o mesmo determina quais elementos estão presentes no material da amostra.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Caracterização por Fluorescência de Raios-X

Foi usado o método de fluorescência de raios-X para caracterizar os elementos químicos constituintes das ligas baseado no espalhamento dos fótons pelos elétrons dos átomos da amostra (Potts, 1992).

A composição química dos elementos presentes numa amostra é obtida quando esta é atingida por raios X oriundos de um tubo emissor. A análise é realizada num espectrômetro, que contém a fonte de excitação, em geral um tubo de raios X, o porta-amostras com a amostra, e os sistemas de dispersão, detecção e processamento de dados, conforme ilustrado na Figura 3.3 (Potts, 1992).

O tubo emissor é operado em condições que superem a energia crítica de excitação das linhas que serão usadas na medição dos elementos de interesse.

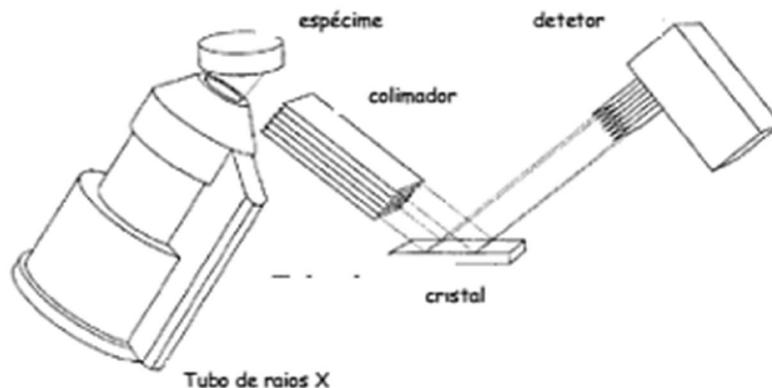


Figura 3.3. Arranjo de um espectrômetro de fluorescência de raios X. (Potts, 1992).

Segundo Potts (1992), o sistema mais comumente utilizado para analisar amostras é o de dispersão de comprimentos de onda, que contém colimadores e cristais analisadores. Para um dado comprimento de onda a ser medido, há um colimador e um cristal adequados. Conforme ilustra a Figura 3.4, um colimador é constituído por uma série de placas paralelas. Os raios X que passam pelo colimador constituem um feixe paralelo, mas ainda de muitos comprimentos de onda. O comprimento de onda de interesse (isto é, de uma dada transição, de um elemento específico) é separado dos demais por um cristal, por difração. Esta decorre por dois fenômenos: espalhamento e interferência construtiva.

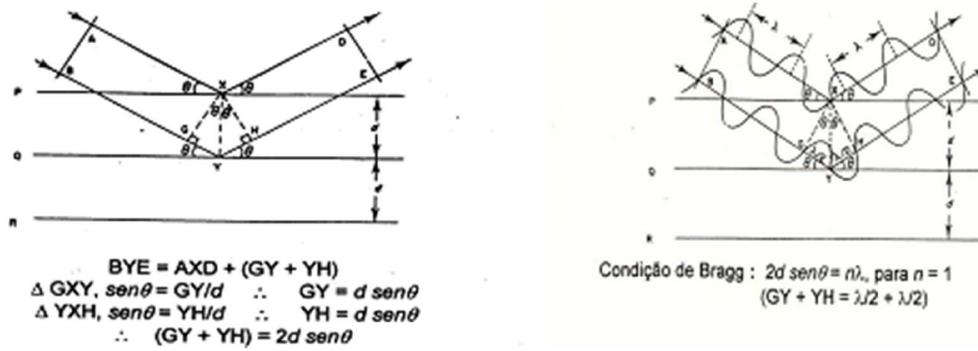


Figura 3.3 Difração de raios X, a partir do espalhamento de um feixe de raios X, com os planos de átomos de um cristal e a condição de Bragg para que ocorra a difração (Potts, 1992).

Para determinar a estrutura das ligas foram realizados ensaios de fluorescência de raios-X com equipamento marca Shimadzu, modelo XD3A, do Instituto de Química da UnB.

3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

Para o estudo da recristalização em análise dinâmica, o metal encruado é aquecido continuamente, sendo a liberação de energia determinada em função do tempo ou da temperatura, através de um equipamento de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

O DSC monitora os efeitos do calor, associados às transições de fase e reações químicas, em função da temperatura. Nele, a diferença de fluxo de calor entre a amostra e uma referência, que se encontram à mesma temperatura, é registrada em função da temperatura. A referência é um material inerte, tal como o índio, ou apenas um cadinho vazio (Figura 3.5). As temperaturas da amostra e da referência aumentam a uma taxa constante. Uma vez que este é um ensaio sob pressão constante, o fluxo de calor é equivalente à variação de entalpia entre a amostra e a referência (Wiggers, 2011).

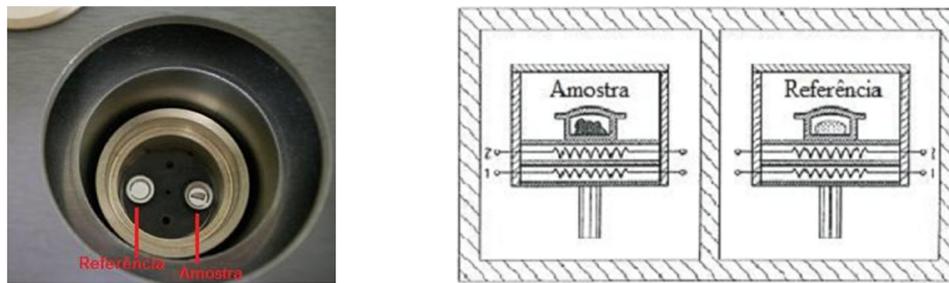


Figura 3.4 Comparação do metal de referência com a amostra (Wiggers, 2011).

Durante o ciclo de aquecimento, a amostra encruada sofre reações que liberam calor, reduzindo a potência necessária para aquecê-la, com relação à necessária para aquecer o corpo de prova padrão. Medidas da diferença de potência, em relação à temperatura, fornecem evidências diretas da velocidade de liberação de calor da amostra encruada (Lima, 2002).

Para a determinação da temperatura e dos tempos de transformação foram realizadas análises térmicas dinâmicas das ligas Cu-12Al-0,5Be e Ni-42Ti em equipamento tipo DSC, marca PerkinElmer, modelo DSC 8500, equipado com cadinhos de cobre e o elemento utilizado como padrão de referência é o Índio, com temperaturas variando de -20° C a 750° C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, conforme mostra a Figura 3.6.

O DSC da Cu-14Al-4Ni foi realizado de 25 a 900° C em um equipamento marca Shimadzu, modelo modelo DSC-50. O gráfico foi plotado no Excel utilizando o arquivo com extensão .txt fornecido pelo equipamento.

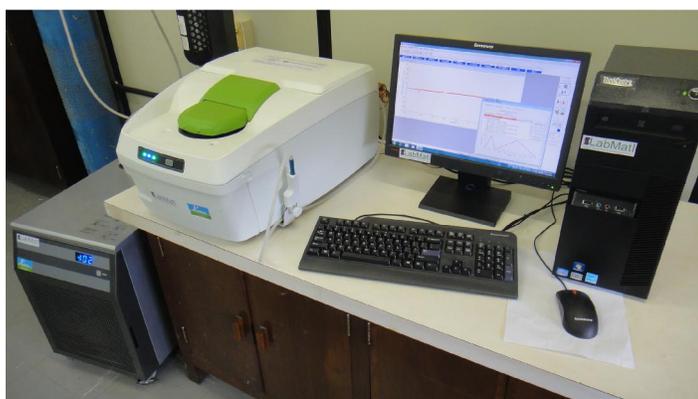


Figura 3.5 Análise térmica diferencial de varredura – DSC.

3.2.3 Tratamento térmico

No estado parcialmente recristalizado, liga Cu-14Al-4Ni foi submetida aos tratamentos isotérmicos de recristalização em tempos variados (1, 2, 4, 12, 24 e 120 min) nas temperaturas de 670, 710, 750 e 790°C e resfriados em água. Por fim, amostras do material parcialmente recristalizado foram submetidas aos tratamentos isotérmicos de envelhecimento por 2 horas nas mesmas temperaturas dos tratamentos térmico de recristalização (Cruz, 2012).

A barra da liga de Cu-12Al-0,5Be foi seccionada em amostras e submetida aos tratamentos isotérmicos de recristalização nas temperaturas dos tratamentos térmicos de

recristalização, em tempos variados de 1, 2, 4, 12, 24 e 120 min, nas temperaturas de 490, 515 e 550°C e resfriados em água. Foram utilizados os mesmos tempos e resfriamento para a liga de Ni-42Ti, porém as temperaturas utilizadas foram de 780, 810 e 845°C.

Para os respectivos tratamentos foi utilizado um forno elétrico sem atmosfera controlada marca Brasimet, modelo Metaltrend, com controlador digital, conforme Figura 3.7.

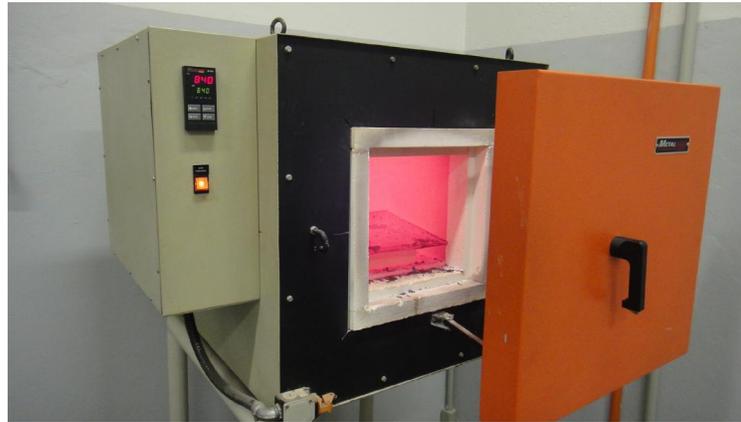


Figura 3.6 Forno elétrico marca Brasimet, modelo Metaltrend.

3.2.4 Preparação das amostras

Terminados os tratamentos térmicos, as amostras da liga de Cu-14Al-4Ni tratadas termicamente e sem tratamento foram devidamente lixados com lixas d'água a 90° entre granas, sequencialmente, iniciando com grana 180, 220, 400, 600 e finalizando com grana 1200. Após, foram polidos em politriz marca Pantec, modelo Polipan-U com velocidade de 360 rpm, com alumina granulometria 1µm e, em seguida, atacados com solução aquosa de percloroeto férrico (FeClO_3) a 5%, a fim de se destacar os contornos de grão e verificar o efeito do tratamento na micro estrutura da liga.

As amostras da liga de Ni-42Ti passaram pelo mesmo processamento metalográfico e foram atacadas com solução composta por 5 ml HF , 6 ml HNO_3 , 3 ml CH_3COOH e 50 ml água, durante 7 minutos, assim como as amostras da liga de Cu-12Al-0,5Be passaram pelo mesmo processamento metalográfico e foram atacadas com atacados com solução aquosa contendo FeCl_3 a 10%, durante 15 s, a fim de se destacar os contornos de grão.

3.2.5 Microscopia

Para captura da imagem e caracterização do processo de recristalização das ligas de Cu-14Al-4Ni e Cu-12Al-0,5Be foi utilizado um microscópio digital marca Digimicro, com ampliação de 10x (Figura 3.8).



Figura 3.7 Microscópio digital marca Digimicro.

A captura da imagem e caracterização do processo de recristalização da liga de Ni-42Ti foi feita utilizando-se um microscópio marca Olympus, modelo BX 51, com ampliação de 100x, com uma máquina fotográfica acoplada, marca Sony, modelo SSC DC-50A (Figura 3.9).

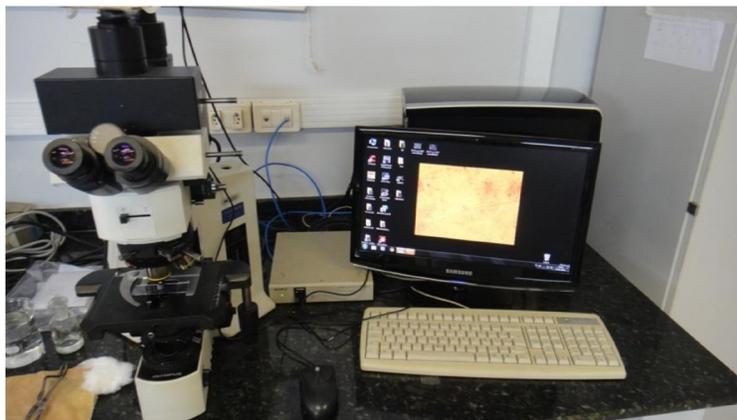


Figura 3.8 Microscópio marca Olympus, modelo BX 51.

3.2.6 Microdureza Vickers

As amostras foram submetidas a ensaios de microdureza Vickers em microdurômetro marca Future-Tech, modelo FM-700, carga de 300 g, tempo de 10 s, com 10 medições nos centros de vários grãos por amostra, para acompanhamento do processo de recristalização (Figura 3.10). Os parâmetros de microdureza vickers e carga foram assim selecionados por se mostrarem mais adequados devido ao formato e quantidade limitada de amostras. Com a carga menor que 300 g, a tentativa seria muito pequena, assim como se fosse aplicada uma carga muito acima de 300 g, poderia haver transformação de fase devido a tensão aplicada na amostra.



Figura 3.9 Microdurômetro marca Future-Tech, modelo FM-700.

3.2.7 Tamanho de grão

Foram realizadas medições estatísticas do tamanho do grão (para cada temperatura de tratamento) baseadas no critério das áreas da norma ASTM E-112. Para tanto, foi utilizado o software analisador de imagens “ImageJ 1.47”. Para as medições foram capturadas 6 imagens por amostra para serem medidos, no mínimo, 60 grãos por amostra, e foram traçadas linhas horizontais e verticais, as quais foram comparadas com uma escala padrão, conforme Figura 3.11.

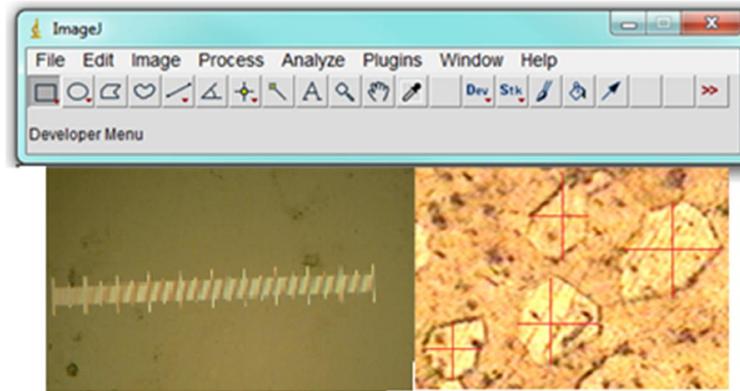


Figura 3.10 Recursos, régua padrão e medição com o software “ImageJ 1.47.

Os valores médios obtidos dos tamanhos dos grãos para cada temperatura de tratamento evidenciaram a cinética de crescimento do grão. Após a aquisição dos dados de tamanho de grão, utilizou-se de uma mesma lei empírica de crescimento, expressa pela equação $D = D_0 + k_0 \cdot \exp[-EA/RT] \cdot t^n$ (equação baseada na lei empírica de Arrhenius), para levantar os diagramas $\ln [D-D_0] \times 1/T$ para estimativa da energia de ativação (E_A) e do processo de crescimento de grãos (Lima, 2002).

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Através do método de fluorescência de raios-X foram caracterizadas a composição química das ligas, baseado no espalhamento dos fótons pelos elétrons dos átomos das amostras.

As ligas foram submetidas a análise de fluorescência de raios-X para a verificação das composições químicas, mostradas nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3

Tabela 4.1- Composição química da liga Cu-14Al-4Ni.

Elemento	Concentração (peso %)
Cobre	82,17
Alumínio	13,87
Níquel	3,96

Tabela 4.2 Composição química da liga Ni-42Ti

Elemento	Concentração (peso %)
Níquel	56,423
Titânio	41,924
Alumínio	0,748
Silício	0,496
Calcio	0,242
Ferro	0,131
Enxofre	0,038

Tabela 4.3- Composição química da liga Cu-12Al-0,5Be.

Elemento	Concentração (peso %)
Cobre	87,51
Alumínio	12,05
Berílio	0,44

4.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

As temperaturas de homogeneização, solubilização e envelhecimento encontradas a partir do diagrama de fases da liga Cu-14Al-4Ni e do DSC foram respectivamente 750, 790 e 730°C, conforme a Figura 4.1. Devido ao fato da inércia térmica o processo de envelhecimento (crescimento de grãos) ocorrer em um intervalo de temperatura, foram selecionadas as temperaturas de 670, 710, 750 e 790°C para a determinação da energia de ativação do processo de envelhecimento assim como para a determinação da cinética de recristalização.

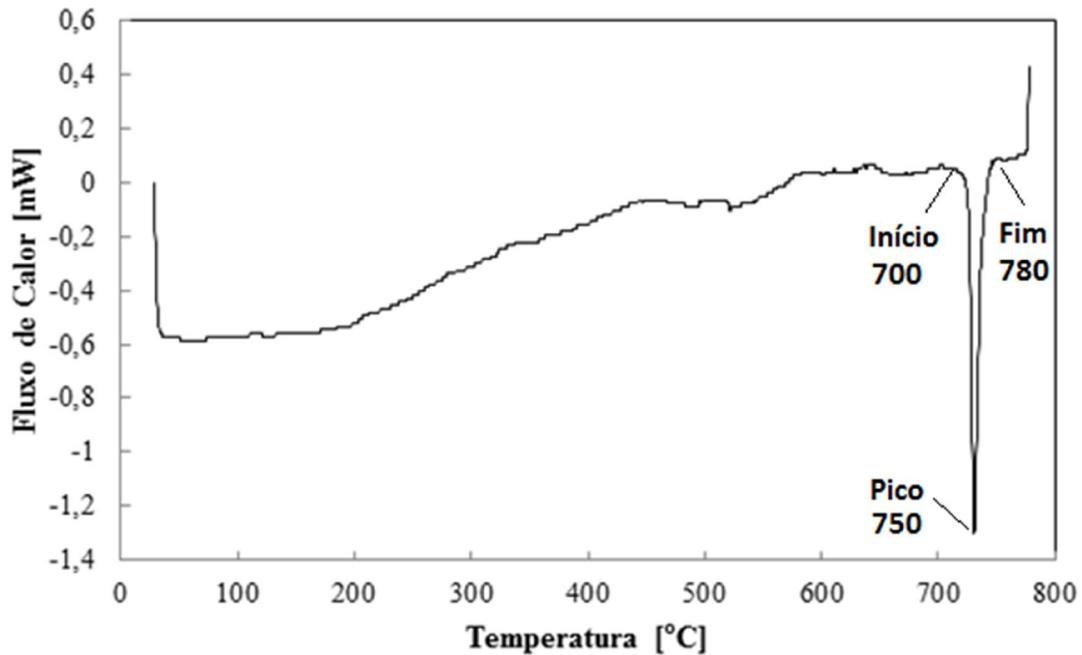


Figura 4.1. Gráfico Temperatura x Fluxo de Calor da liga Cu-14Al-4Ni, obtido por DSC, realizado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para a liga Cu-12Al-0,5Be, os resultados das análises térmicas de DSC mostraram que a curva possui um acidente próximo a 516 °C.

Esse acidente, um pico exotérmico característico de recristalização primária (Ferreira et al, 2000), tem início a aproximadamente 508 °C e término por volta dos 526 °C.

Para avaliar os efeitos da variação da temperatura sobre a cinética de recristalização, foram consideradas temperaturas ligeiramente abaixo (490 °C), a temperatura de pico (515 °C) e acima (550 °C) das temperaturas de recristalização. Os tratamentos de recozimento foram realizados nestas temperaturas (490, 515 e 550 °C), em

tempos que variaram entre 0 e 120 minutos. Pode-se observar no gráfico da Figura 4.2 que, no intervalo de temperatura considerado, não há qualquer outro acidente sobre a curva DSC.

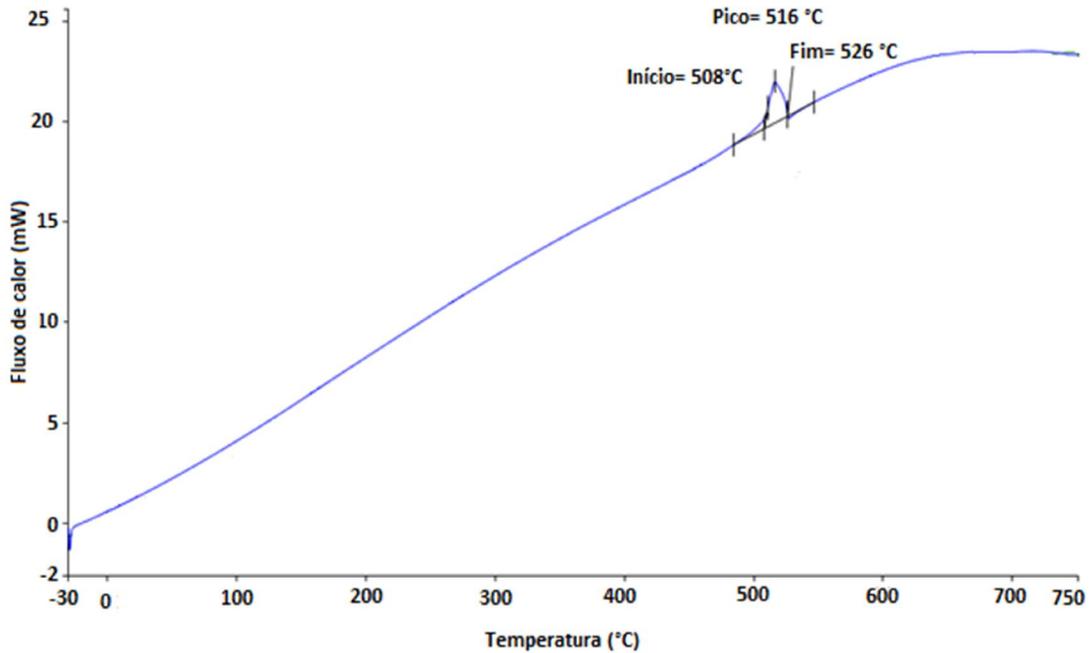


Figura 4.2 Gráfico Temperatura x Fluxo de Calor da liga Cu-12Al-0,5Be, obtido por DSC, realizado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para a liga Ni-42Ti, os resultados das análises térmicas de DSC mostraram que a curva possui um acidente próximo a 810 °C (Figura 4.3).

Esse acidente tem início a aproximadamente 790 °C e término por volta dos 830 °C.

Para avaliar os efeitos da variação da temperatura sobre a cinética de recristalização, foram consideradas temperaturas ligeiramente abaixo (780 °C), a temperatura de pico (810 °C) e acima (845 °C) das temperaturas de recristalização. Os tratamentos de recozimento foram realizados nestas temperaturas (780, 810 e 845 °C), em tempos que variaram entre 0 e 120 minutos.

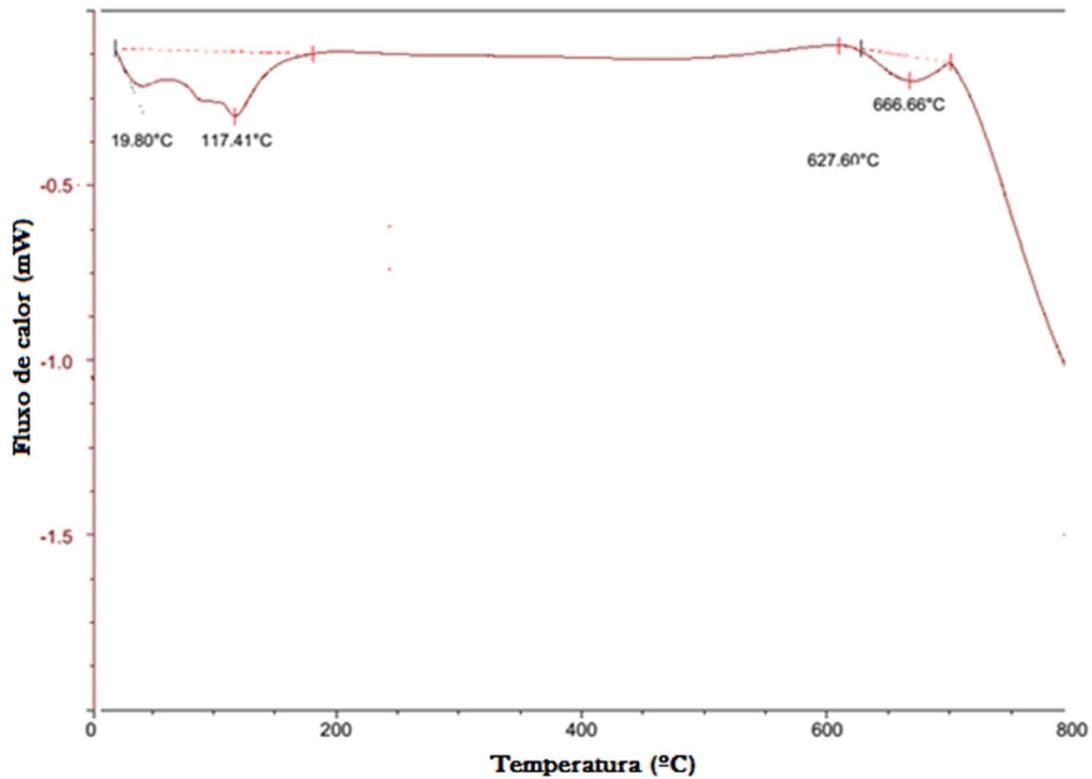


Figura 4.3 Gráfico T x Fluxo de Aquecimento da liga Ni-42Ti, obtido por DSC, realizado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.3 MICRODUREZA VICKERS

4.3.1 Liga Cu-14Al-4Ni

Para os tratamentos térmicos realizados a 670°C, os resultados obtidos revelaram, para tempos iniciais, uma acelerada diminuição da microdureza, passando de 362 HV_{0,3}, no início do tratamento, para 258 HV_{0,3} após 24 minutos (1440 segundos). Para tempos superiores a dureza cai mais lentamente para valores próximos a 251 HV 300g, descrevendo um comportamento aproximadamente sigmoidal como mostrado na Figura 4.4.

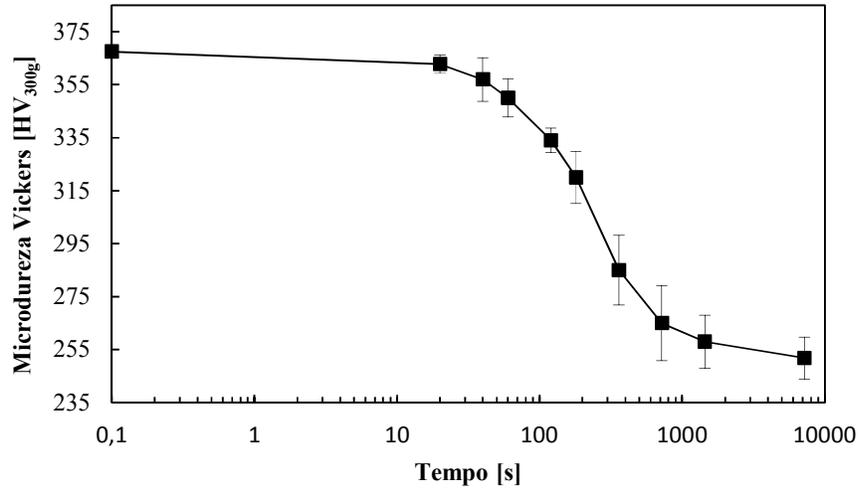


Figura 4.4 Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 670°C.

A evolução da fração recristalizada é caracterizada pela curva mostrada na Figura 4.5.

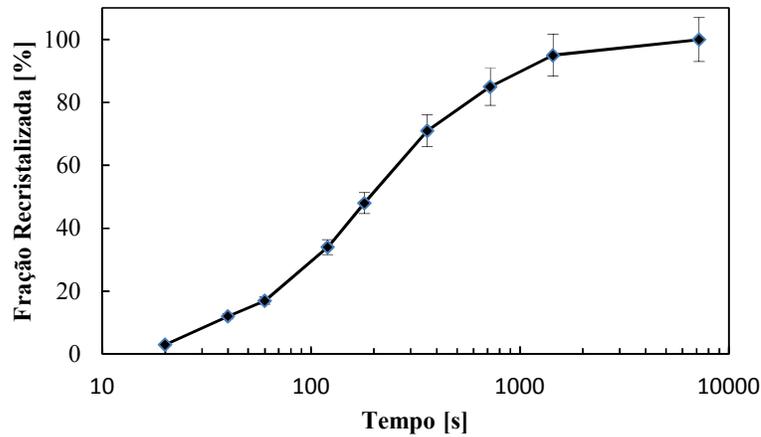


Figura 4.5 Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 670°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, $n = 1,0185$ e $k = 0,002662$, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama $\ln [-\ln (1-Y)]$ versus $\ln (t)$ mostrado na Figura 4.6. A partir dos parâmetros n e k foi obtida a equação da

fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp [-(0,002662t)^{1,0185}]$, que expressa a cinética de recristalização a 670°C.

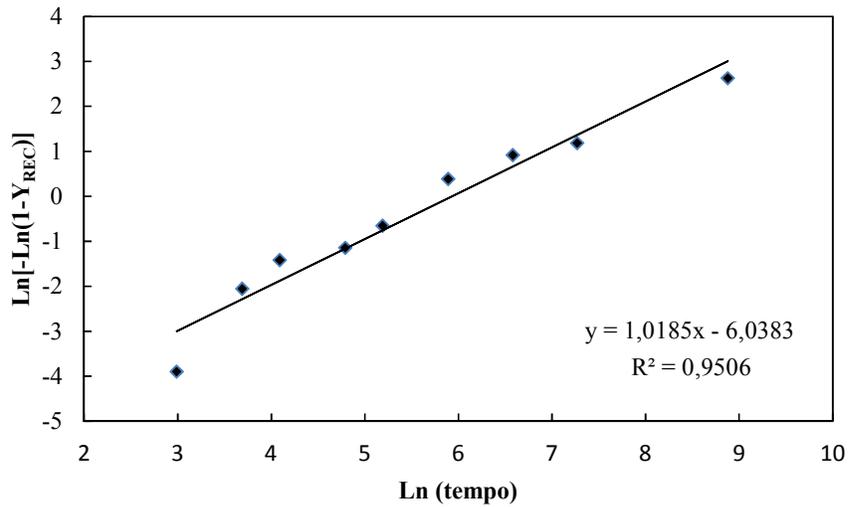


Figura 4.6 Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temperatura de tratamento de 670°C.

Para os tratamentos térmicos realizados a 710°C, os resultados obtidos revelaram uma diminuição da microdureza, passando de 362 HV_{0,3}, no início do tratamento, para 256 HV_{0,3} após 24 minutos (1440 segundos). Para tempos superiores a dureza cai mais lentamente para valores próximos a 251 HV 300g, descrevendo um comportamento aproximadamente sigmoidal como mostrado na Figura 4.7.

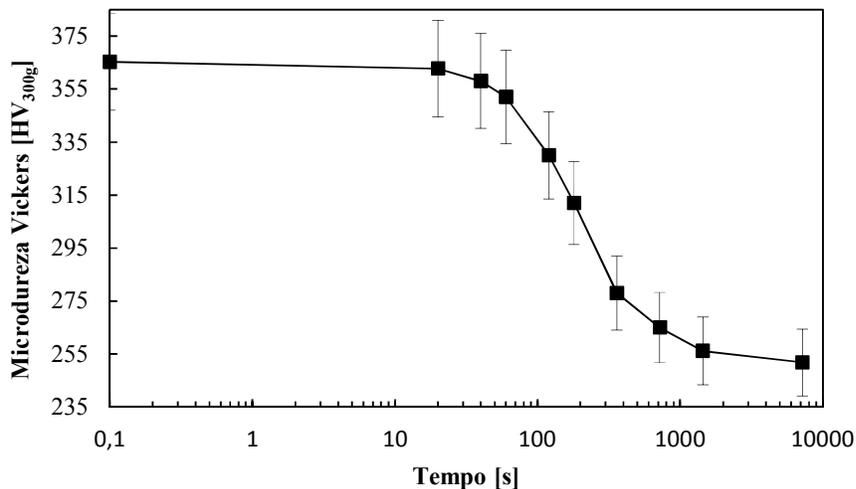


Figura 4.7 Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 710°C.

A evolução da fração recristalizada é caracterizada pela curva mostrada na Figura 4.8.

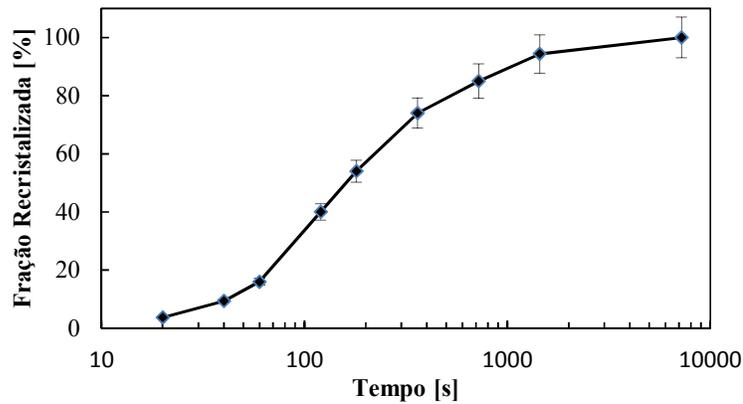


Figura 4.8 Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 710°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, $n = 0,9205$ e $k = 0,002682$, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama $\ln [-\ln (1-Y)]$ versus $\ln (t)$ mostrado na Figura 4.9. A partir dos parâmetros n e k foi obtida a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp [-(0,002682t)^{0,9205}]$, que expressa a cinética de recristalização a 710°C.

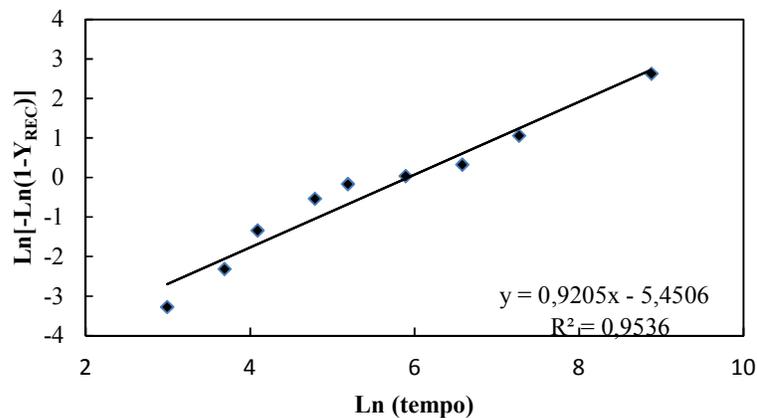


Figura 4.9 Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temperatura de tratamento de 710°C.

Observa-se nessa liga que a cinética de recristalização com tratamento a 750°C tem comportamento muito semelhante da liga quando submetida aos tratamentos térmicos

realizados a 790°C. Os resultados obtidos revelaram uma diminuição da microdureza, passando de 365 HV_{0,3}, no início do tratamento, para cerca de 255 HV_{0,3} após 24 minutos (1440 segundos). Para tempos superiores a dureza cai mais lentamente para valores próximos a 250 HV_{0,3}, descrevendo um comportamento aproximadamente sigmoidal como mostrado na Figura 4.10.

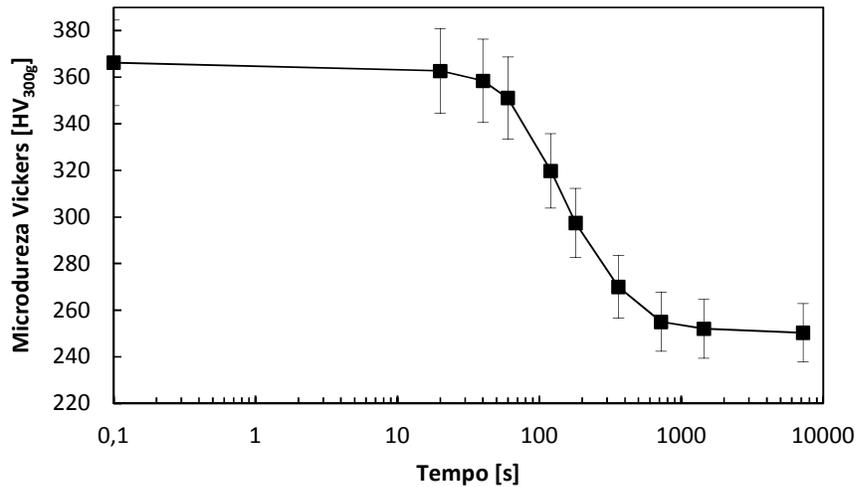


Figura 4.10 Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 750°C.

A evolução da fração recristalizada é caracterizada pela curva mostrada na Figura 4.11.

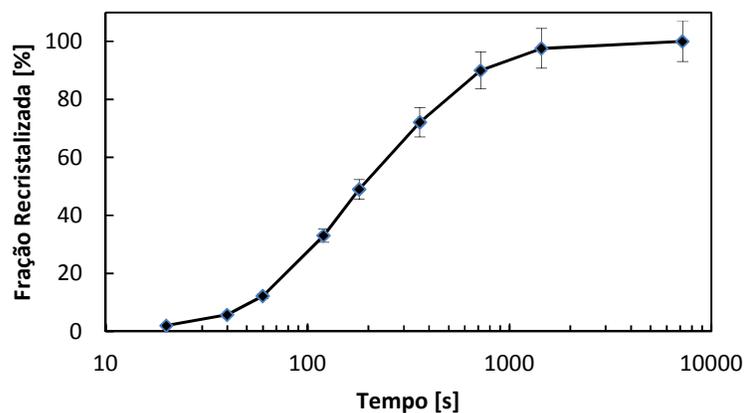


Figura 4.11 Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 750°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, $n = 0,8692$ e $k = 0,001703$, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama $\ln[-\ln(1-Y)]$ versus $\ln(t)$ mostrado na Figura 4.12. A partir dos parâmetros n e k foi obtida a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp[-(0,001703t)^{0,8692}]$, que expressa a cinética de recristalização a 750°C .

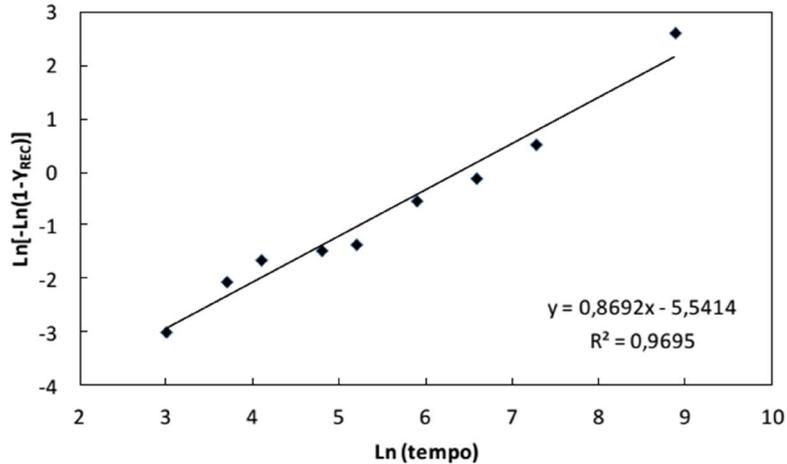


Figura 4.12 Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temperatura de tratamento de 750°C .

Para os tratamentos térmicos realizados a 790°C , os resultados obtidos revelaram uma diminuição da microdureza, passando de $365 \text{ HV}_{0,3}$, no início do tratamento, para $253 \text{ HV}_{0,3}$ após 24 minutos (1440 segundos). Para tempos superiores a dureza cai mais lentamente para valores próximos a $250 \text{ HV}_{300\text{g}}$, descrevendo um comportamento aproximadamente sigmoidal como mostrado na Figura 4.13.

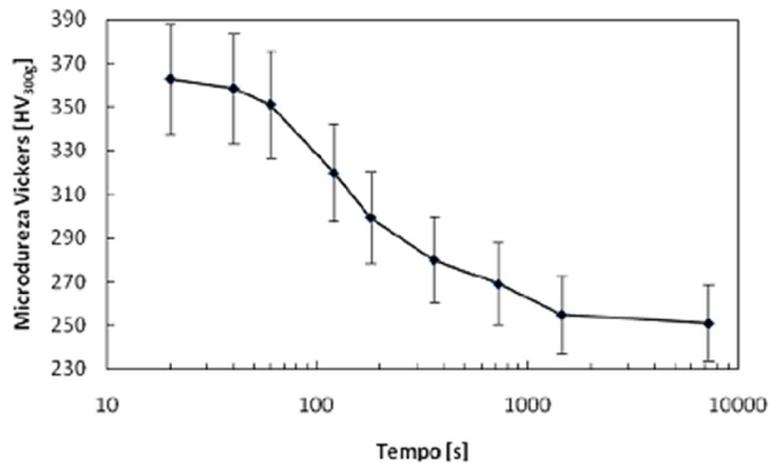


Figura 4.13 Curva da microdureza Vickers, carga de 300g , em função do tempo de tratamento para a temperatura de 790°C .

A evolução da fração recristalizada é caracterizada pela curva mostrada na Figura 4.14.

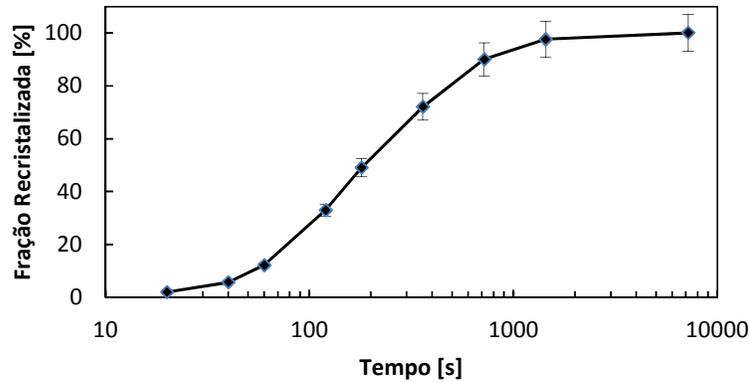


Figura 4.14 Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 790°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, $n = 1,0702$ e $k = 0,002474$, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama $\ln [-\ln (1-Y)]$ versus $\ln (t)$ mostrado na Figura 4.15. A partir dos parâmetros n e k foi obtida a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp [-(0,002474t)^{1,0702}]$, que expressa a cinética de recristalização a 790°C.

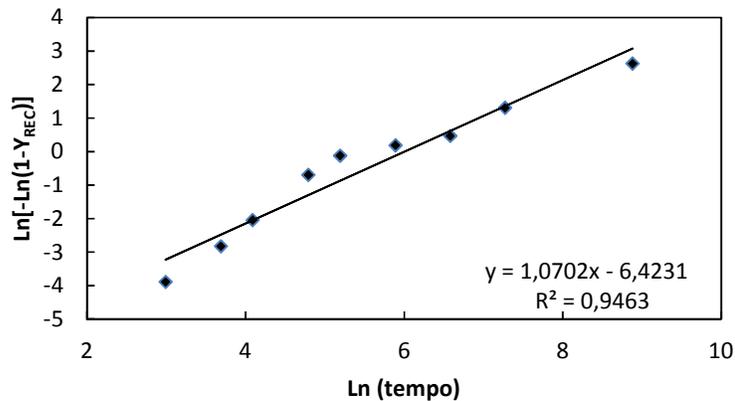


Figura 4.15 Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temperatura de tratamento de 790°C.

4.3.2 Liga Cu-12Al-0,5Be

Nota-se que para os tratamentos térmicos realizados a 490 °C, os resultados obtidos revelaram uma diminuição mais lenta da microdureza, em relação a liga de Cu-14Al-4Ni tratada a 670 °C, passando de 329 HV0,3, no início do tratamento, para 315 HV0,3 após 120 minutos (7200 segundos), indicados na Figura 4.16.

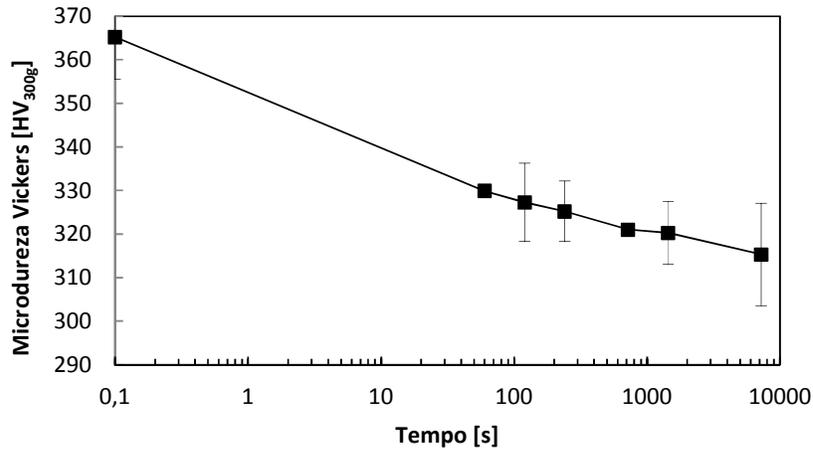


Figura 4. 16 Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 490°C.

A evolução da fração recristalizada é mostrada na Figura 4.17.

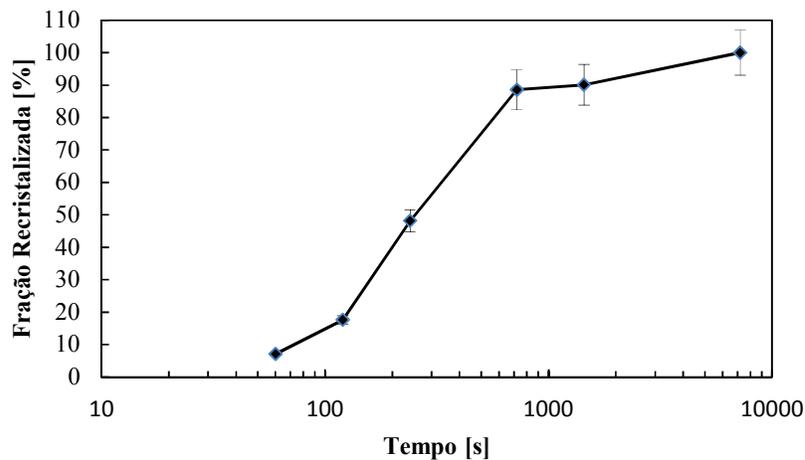


Figura 4. 17 Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 490°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, $n = 0,4573$ e $k = 0,01399$, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama $\ln [-\ln(1-Y)]$ versus $\ln(t)$ mostrado na Figura 4.18. A partir dos parâmetros n e k foi obtida a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp [-(0,01399t)^{0,4573}]$, que expressa a cinética de recristalização a 490°C .

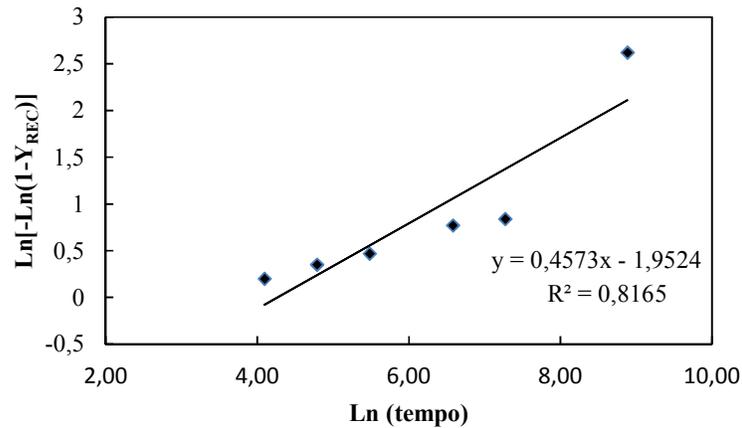


Figura 4. 18 Diagrama $\ln [-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temperatura de tratamento de 490°C .

Observa-se nessa liga que a cinética de recristalização com tratamento a 515°C tem comportamento muito semelhante da liga quando submetida aos tratamentos térmicos realizados a 490°C . Os resultados obtidos revelaram uma diminuição da microdureza mais rápida que a 490°C , passando de $362\text{ HV}_{0,3}$, no início do tratamento, para cerca de $232\text{ HV}_{0,3}$ após 120 minutos (7200 segundos), descrevendo um comportamento mais afastado do padrão sigmoidal, como mostrado na Figura 4.19.

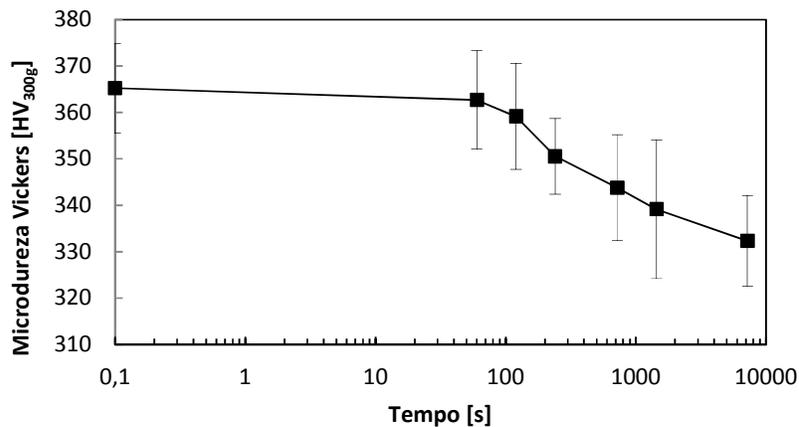


Figura 4. 19 Curva da microdureza Vickers, carga de 300g , em função do tempo de tratamento para a temperatura de 515°C .

A evolução da fração recristalizada é mostrada na figura 4.20.

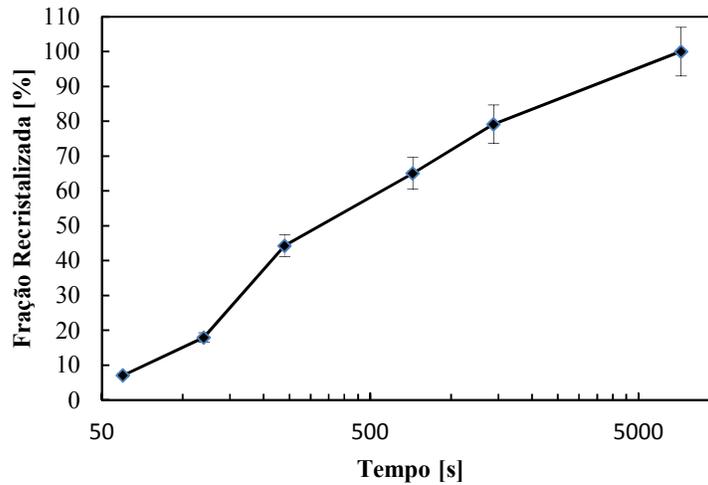


Figura 4. 20 Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 515°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, $n = 1,0127$ e $k = 1,0127$, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama $\ln[-\ln(1-Y)]$ versus $\ln(t)$ mostrado na Ffigura 4.21. A partir dos parâmetros n e k foi obtida a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp[-(1,0127t)^{1,0127}]$, que expressa a cinética de recristalização a 515°C.

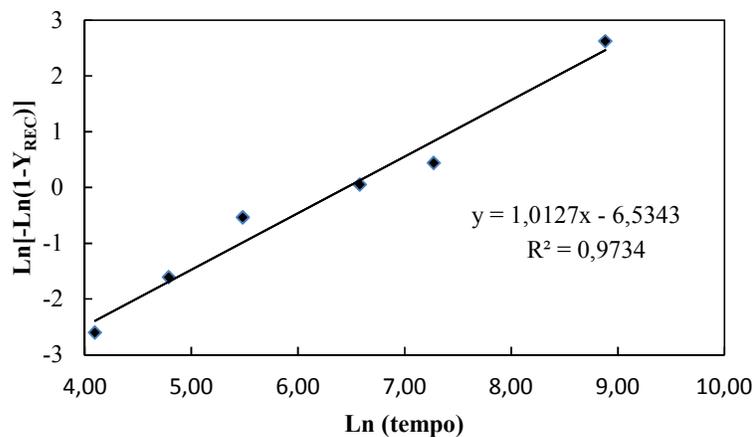


Figura 4. 21 Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temperatura de tratamento de 515°C.

Observa-se nessa liga que a cinética de recristalização com tratamento a 550°C tem comportamento muito semelhante da liga quando submetida aos tratamentos térmicos realizados a 515 e 490°C. Os resultados obtidos revelaram uma lenta diminuição da

microdureza em relação aos dados obtidos a 515°C, passando de 360 HV_{0,3}, no início do tratamento, para cerca de 315 HV_{0,3} após 120 minutos (7200 segundos). descrevendo um comportamento não tão próximo do sigmoidal, como mostrado na Figura 4.22.

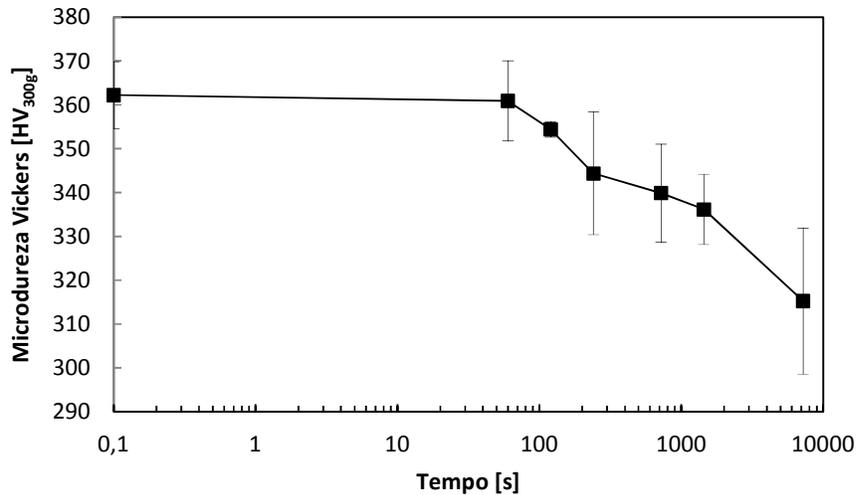


Figura 4. 22 Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 550°C.

A evolução da fração recristalizada é mostrada na figura 4.23.

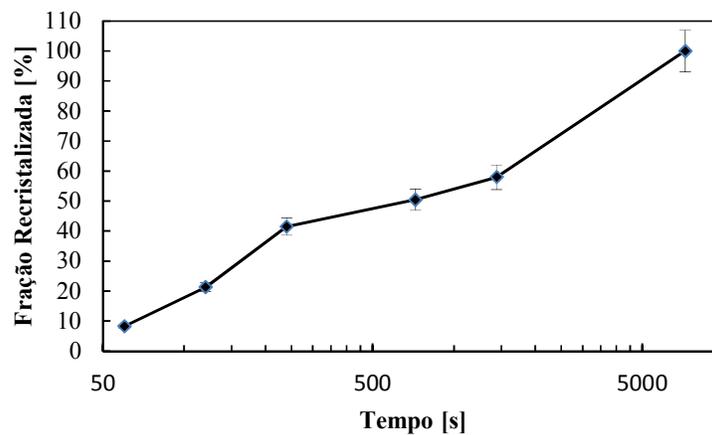


Figura 4.23 Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 550°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, $n = 0,9276$ e $k = 0,01352$, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama $\ln [-\ln (1-Y)]$ versus $\ln (t)$ mostrado na Figura 4.24. A partir dos parâmetros n e k foi obtida a equação da fração

recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp [-(0,01352t)^{0,9276}]$, que expressa a cinética de recristalização a 550°C.

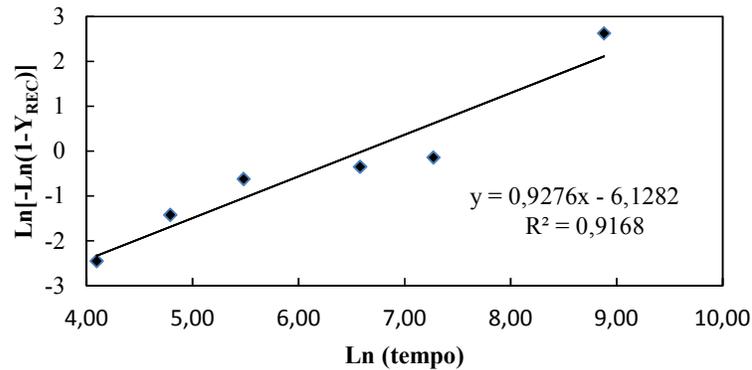


Figura 4.24 Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temperatura de tratamento de 550°C.

4.3.3 Liga Ni-42Ti

Nota-se que para os tratamentos térmicos realizados a 780°C, os resultados obtidos revelaram uma lenta diminuição da microdureza em relação à liga Cu-12Al-0,5Be a 790 °C, passando de 289 HV_{0,3}, no início do tratamento, para 269 HV_{0,3} após 20 minutos (7200 segundos). A curva descreve um comportamento aproximadamente sigmoidal como mostrado na Figura 4.25.

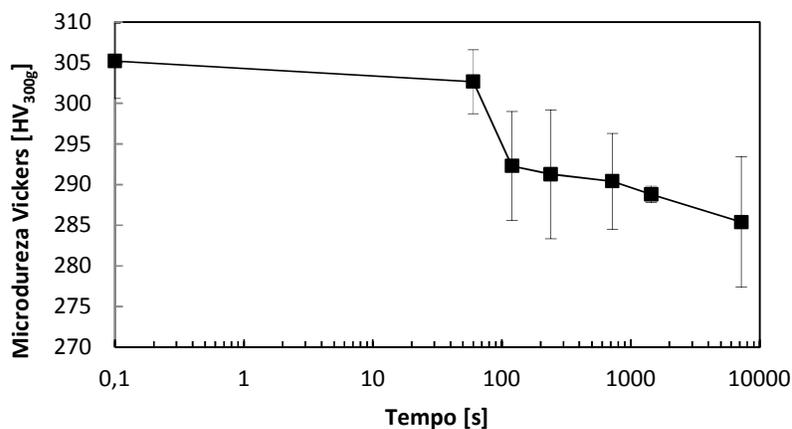


Figura 4.25 Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 780°C.

A evolução da fração recristalizada é caracterizada pela curva mostrada na Figura 4.26.

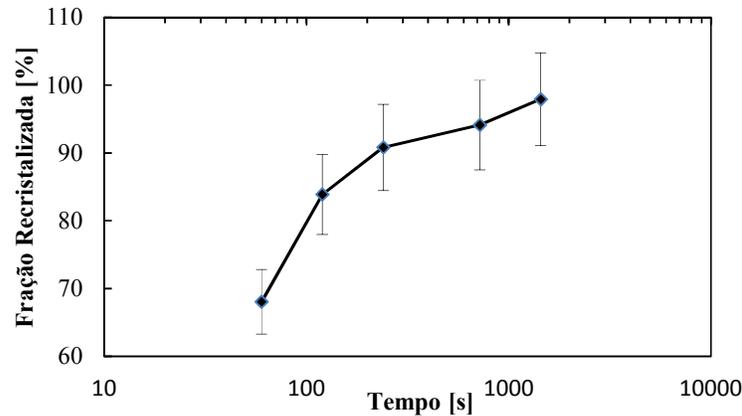


Figura 4.26 Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 780°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, $n = 0,4689$ e $k = 0,02163$, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama $\ln [-\ln (1-Y)]$ versus $\ln (t)$ mostrado na Figura 4.27. A partir dos parâmetros n e k foi obtida a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp [-(0,02163t)^{0,4689}]$, que expressa a cinética de recristalização a 780°C.

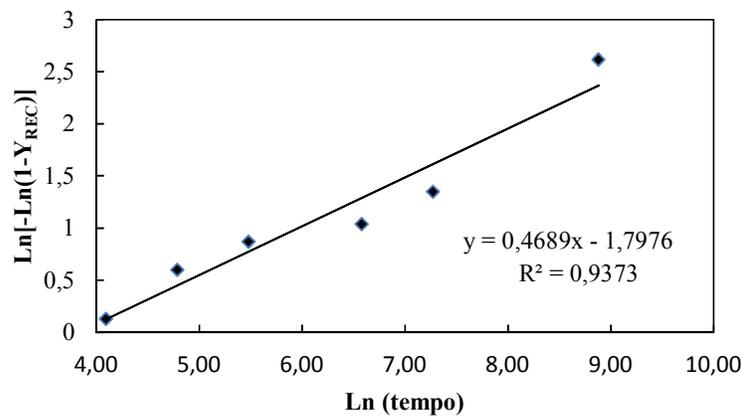


Figura 4.27 Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temperatura de tratamento de 780°C.

Observa-se nessa liga que a cinética de recristalização com tratamento a 810°C tem comportamento muito semelhante da liga quando submetida aos tratamentos térmicos realizados a 780°C. Os resultados obtidos revelaram uma diminuição da microdureza,

passando de 284 HV_{0,3}, no início do tratamento, para cerca de 264 HV_{0,3} após 120 minutos (7200 segundos). A curva descreve um comportamento aproximadamente sigmoidal como mostrado na figura 4.28.

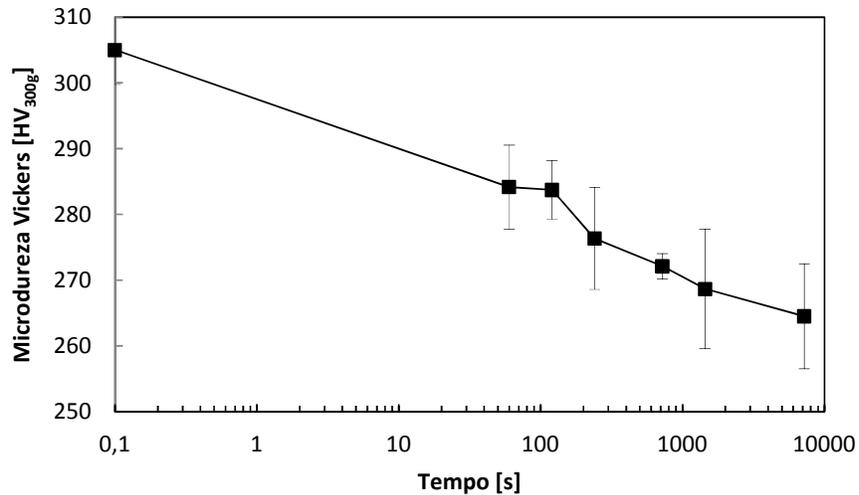


Figura 4. 28 Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 810°C.

A evolução da fração recristalizada é caracterizada pela acentuada curva na Figura 4.29.

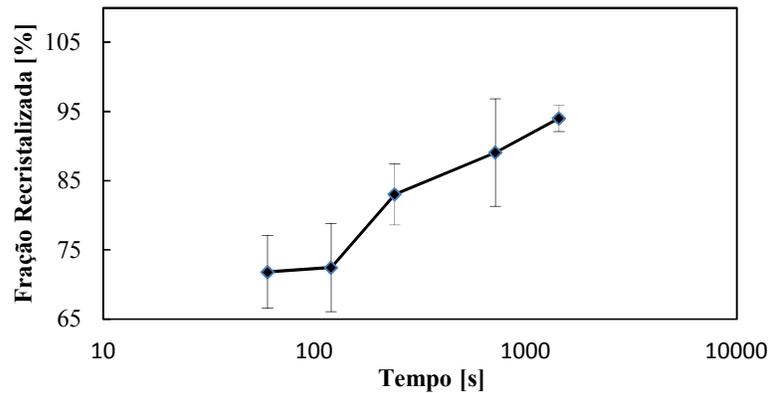


Figura 4. 29 Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 810°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, $n = 0,4703$ e $k = 0,014496$, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama $\ln [-\ln (1-Y)]$ versus $\ln (t)$ mostrado na figura 4.30. A partir dos parâmetros n e k foi obtida a equação da

fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp [-(0,014496t)^{0,4703}]$, que expressa a cinética de recristalização a 810°C.

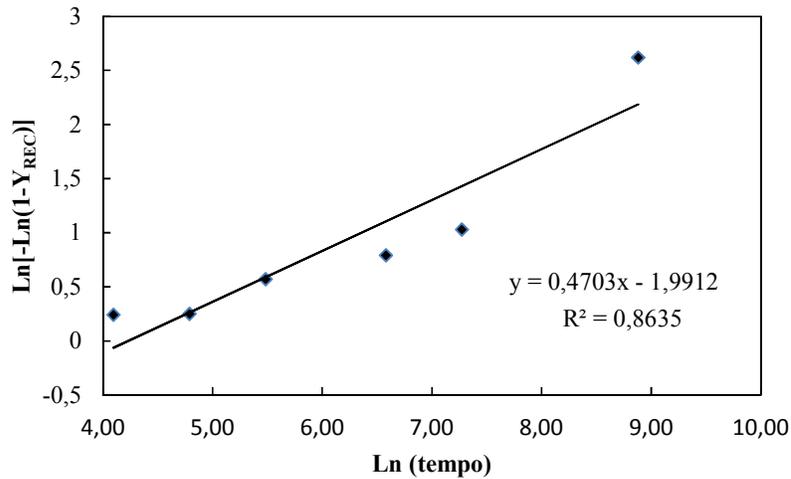


Figura 4.30 Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temperatura de tratamento de 810°C.

Observa-se nessa liga que a cinética de recristalização com tratamento a 845°C tem comportamento muito semelhante da liga quando submetida aos tratamentos térmicos realizados a 810 e 780°C. Os resultados obtidos revelaram uma diminuição da microdureza, passando de 302 HV0,3, no início do tratamento, para cerca de 285 HV0,3 após 120 minutos (7200 segundos). descrevendo um comportamento mais afastado do padrão sigmoidal como mostrado na Figura 4.31.

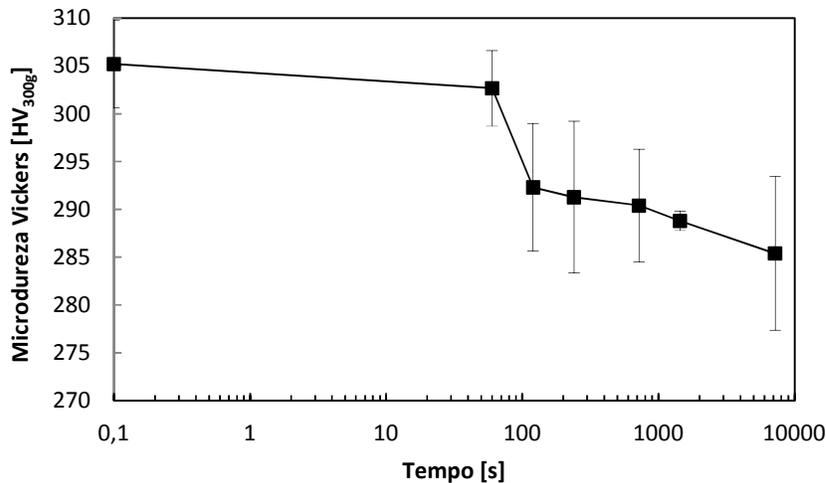


Figura 4.31 Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 845°C.

A lenta evolução da fração recristalizada é mostrada na Figura 4.32.

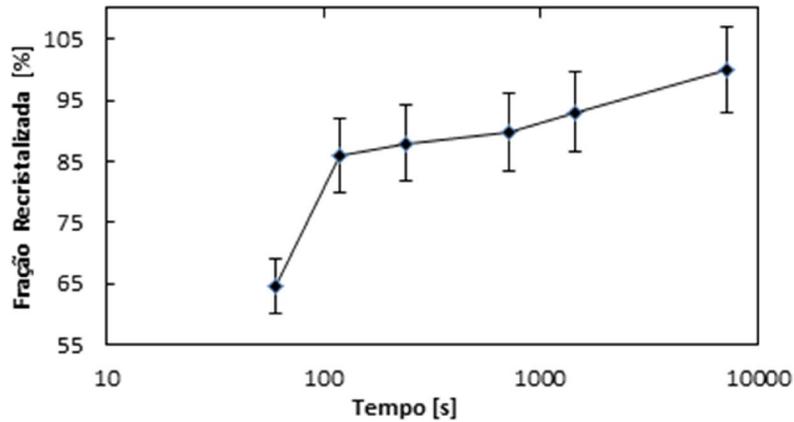


Figura 4.32 Curva estimada da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 845°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, $n = 0,4496$ e $k = 0,018069$, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama $\ln [-\ln (1-Y)]$ versus $\ln (t)$ mostrado na Figura 4.33. A partir dos parâmetros n e k foi obtida a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp [-(0,018069t)^{0,4496}]$, que expressa a cinética de recristalização a 845°C.

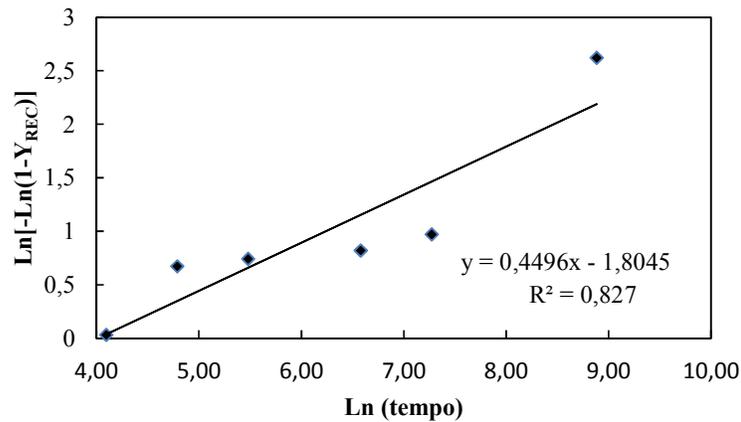


Figura 4.33 Diagrama $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para temperatura de tratamento de 845°C.

4.4 TAMANHO DE GRÃO

4.4.1 Liga Cu-14Al-4Ni

Para a liga Cu-14Al-4Ni, a Figura 4.34 indica o crescimento dos tamanhos de grão em função do aumento das temperaturas de envelhecimento.

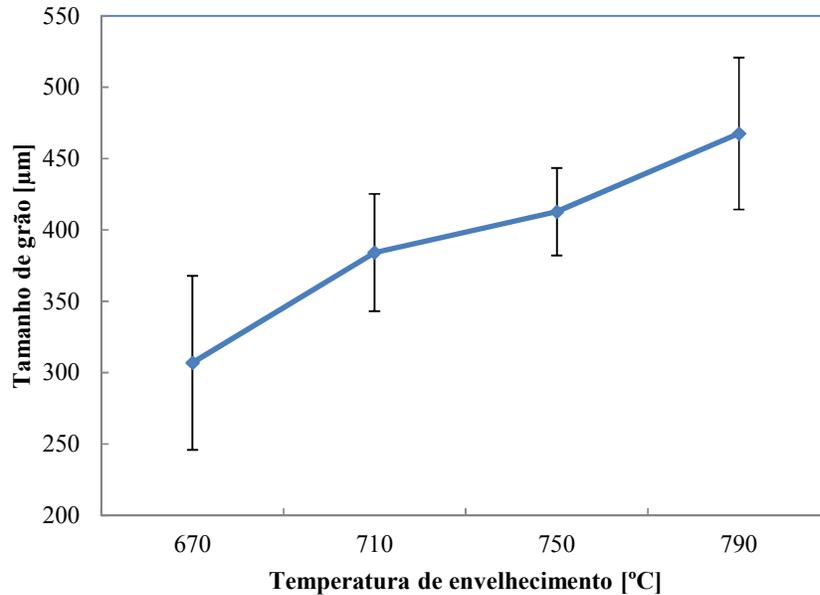


Figura 4.34 Gráfico dos tamanhos de grão em função das temperaturas de envelhecimento.

Os resultados obtidos mostraram que a liga Cu-14Al-4Ni é sensível à variação da temperatura na qual a liga é tratada, possuindo uma dupla cinética de crescimento de grãos, onde, através do diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$, a energia de ativação empírica do processo foi estimada para os dois domínios de crescimento. No primeiro domínio, compreendido entre 670 e 710°C (943 e 983 K), a declividade da reta nos fornece um valor para a energia de ativação igual a 39,32 KJ/mol; no segundo domínio, compreendido entre 710 e 790°C (983 e 1063 K), a declividade da reta nos fornece um valor para a energia de ativação igual a 9,01 KJ/mol, conforme Figura 4.35.

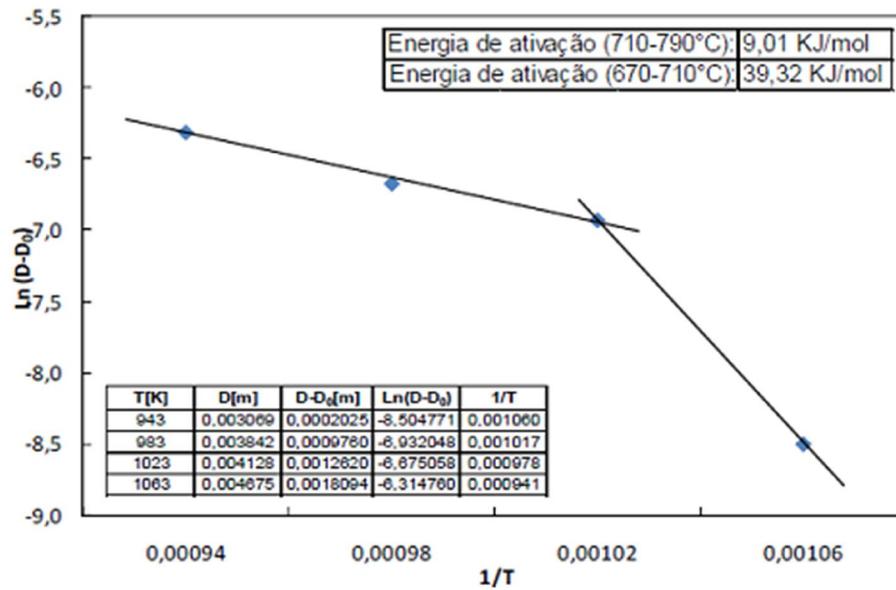


Figura 4. 35 Diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação do processo de crescimento de grãos (EA)

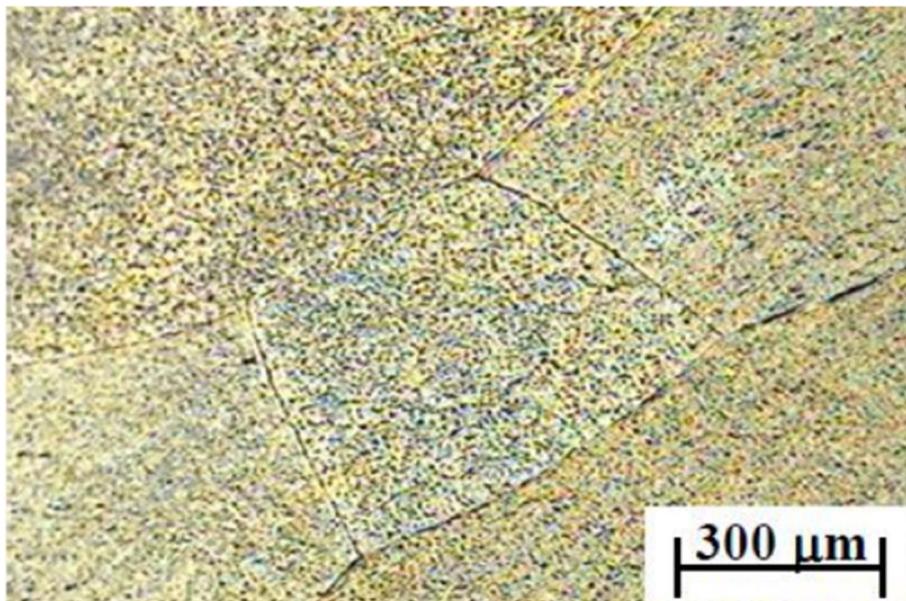


Figura 4. 36 Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni homogeneizada à 750°C por 24 horas. Ataque com percloroeto férrico 5%.

4.4.2 Liga Cu-12Al-0,5Be

Para a liga Cu-12Al-0,5Be, a figura 4.37 indica o crescimento dos tamanhos de grão em função do aumento das temperaturas de envelhecimento.

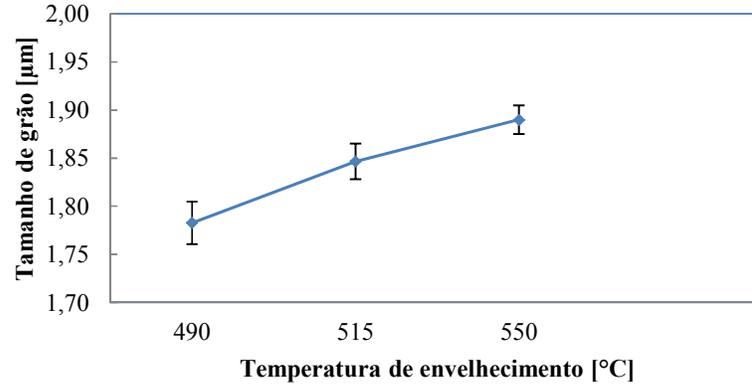


Figura 4.37 Gráfico dos tamanhos de grão em função das temperaturas de envelhecimento.

Os resultados obtidos mostraram que a liga Cu-12Al-0,5Be é menos sensível que a liga Cu-14Al-4Ni à variação da temperatura na qual é tratada, possuindo uma cinética de crescimento de grãos. Através do diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$, a energia de ativação empírica do processo foi estimada para o domínio de crescimento, compreendido entre 410 e 550°C (788,15 e 823,15 K), onde a declividade da reta nos fornece um valor para a energia de ativação igual a 4,29 KJ/mol, conforme figura 4.38.

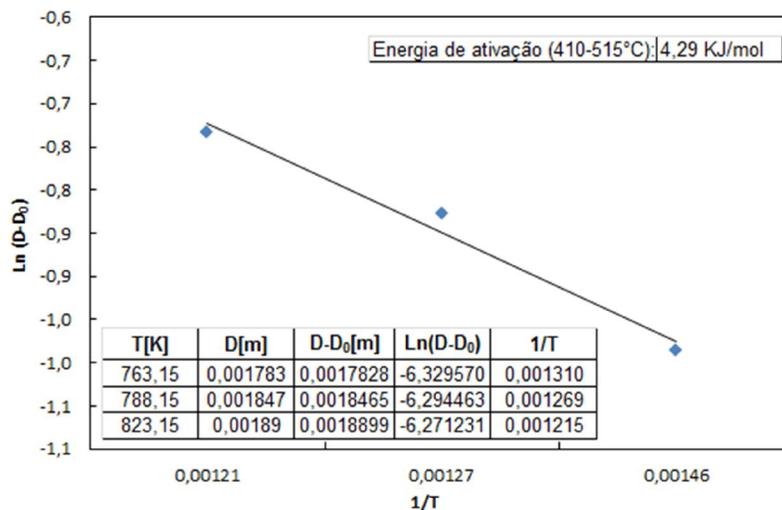


Figura 4.38 Diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação do processo de crescimento de grãos (EA).

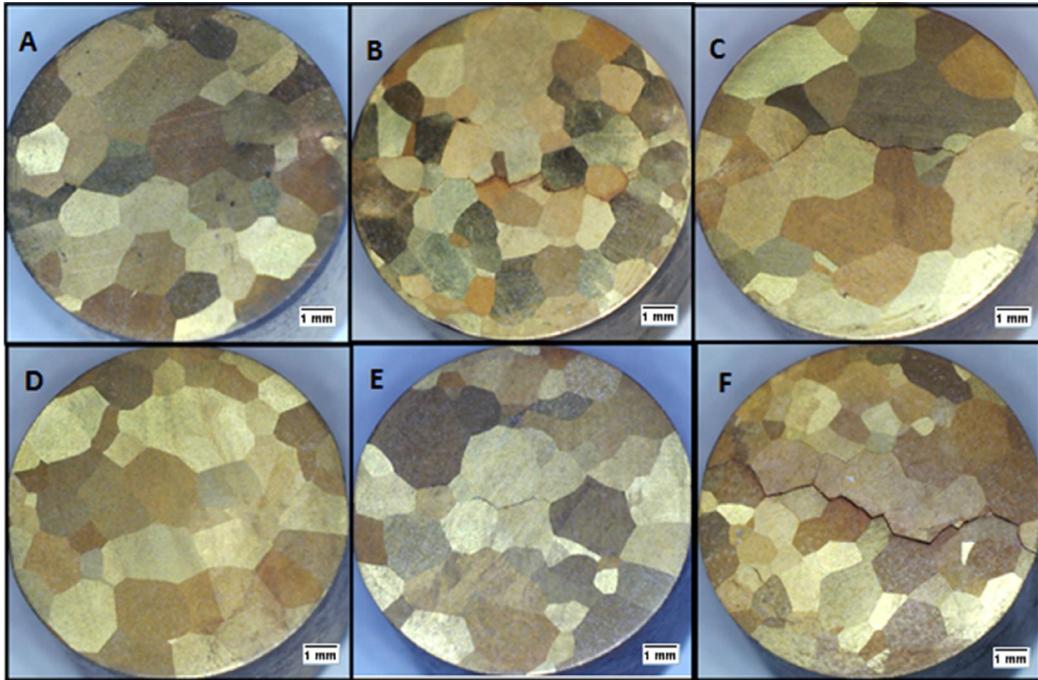


Figura 4.39 Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-12Al-0,5Be submetida a tratamentos de envelhecimento a 550°C por 1, 2, 4, 12, 24 e 120 min (indicadas de A a F), com subsequente resfriamento em água. Ataque com solução aquosa de percloroato férrico 10% por 15 s.

4.4.3 Liga Ni-42Ti

Para a liga Ni-42Ti, a figura 4.40 indica o crescimento dos tamanhos de grão em função do aumento das temperaturas de envelhecimento.

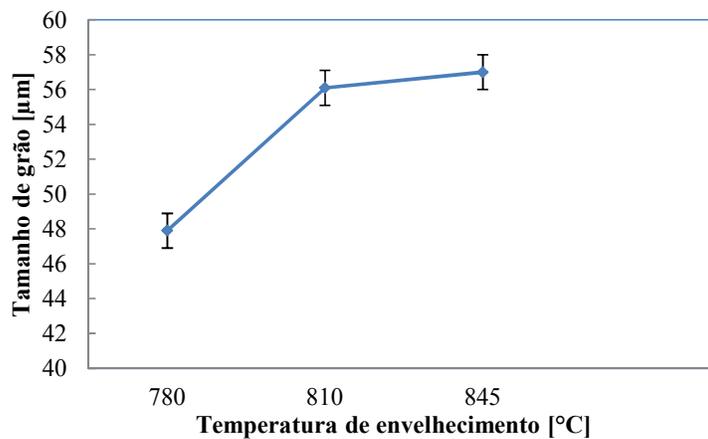


Figura 4.40 Gráfico dos tamanhos de grão em função das temperaturas de envelhecimento.

Os resultados obtidos mostraram que a liga Ni-42Ti é menos sensível à variação da temperatura na qual a liga é tratada, possuindo uma dupla cinética de crescimento de grãos, onde, através do diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$, a energia de ativação empírica do processo foi estimada para os dois domínios de crescimento. No primeiro domínio, compreendido entre 780 e 810°C (1053,15 e 1083,15K), a declividade da reta nos fornece um valor para a energia de ativação igual a 49,24 KJ/mol; no segundo domínio, compreendido entre 810 e 845°C (1083,15 e 1118,15 K), a declividade da reta nos fornece um valor para a energia de ativação igual a 4,55 KJ/mol, conforme figura 4.41.

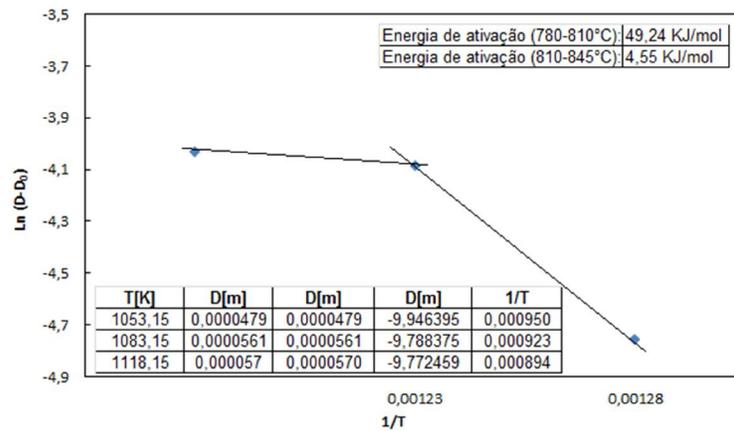


Figura 4.41 Diagrama $\ln [D-D_0] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação do processo de crescimento de grãos (EA).

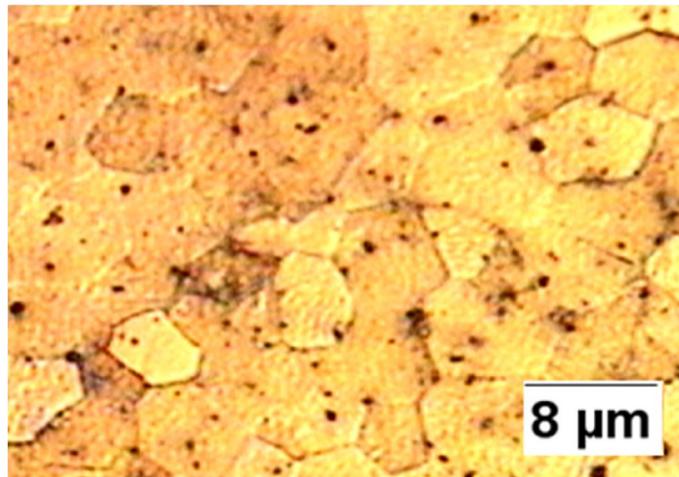


Figura 4.42 Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Ni-42Ti submetida a tratamentos de envelhecimento a 845°C por 1 min, com subsequente resfriamento em água. Ataque com solução composta por 5 ml HF , 6 ml HNO₃, 3 ml CH₃COOH e 50 ml água, durante 7 minutos. Aumento: 100x.

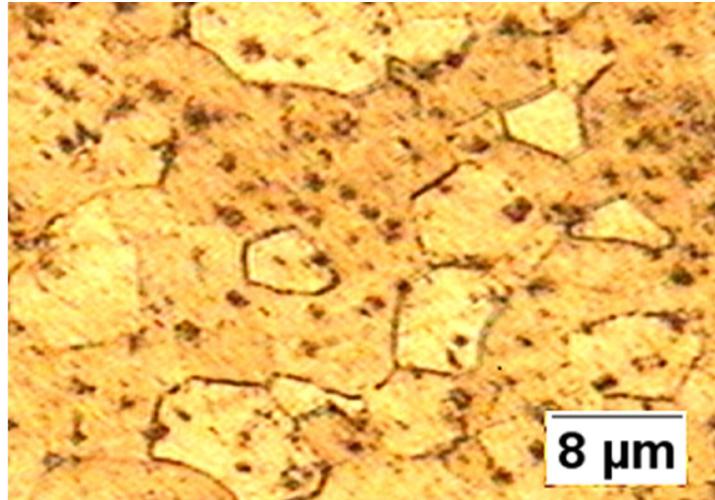


Figura 4.43 Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Ni-42Ti submetida a tratamentos de envelhecimento a 845°C por 24 min, com subsequente resfriamento em água. Ataque com solução composta por 5 ml HF , 6 ml HNO₃, 3 ml CH₃COOH e 50 ml água, durante 7 minutos. Aumento: 100x.

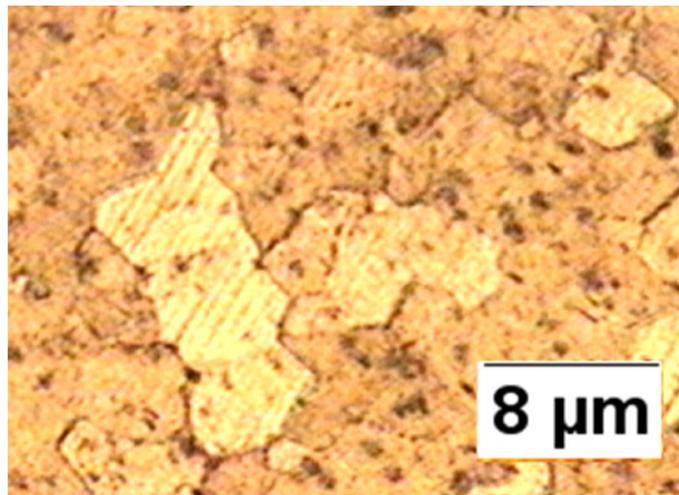


Figura 4.44 Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Ni-42Ti submetida a tratamentos de envelhecimento a 845°C por 120 min, com subsequente resfriamento em água. Ataque com solução composta por 5 ml HF , 6 ml HNO₃, 3 ml CH₃COOH e 50 ml água, durante 7 minutos. Aumento: 100x.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os testes de Análise Térmica Diferencial, para as três ligas analisadas, mostraram que a única transformação de fase detectada em temperaturas acima de 200°C é a recristalização.

A cinética de recristalização acompanhada pela variação de dureza, apesar das limitações deste processo (medidas pontuais), mostrara-se uma importante ferramenta, atuando como orientadora para seleção dos tempos de tratamento em função da temperatura (Woldt and Juul Jensen, 1995). Os resultados experimentais encontrados para esta propriedade apresentaram um bom fator de correlação na faixa de 0,81 a 0,97 apresentados nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3), mostrando que a curva teórica de Johnson-Mehl-Avrami ajusta-se bem aos valores experimentais.

A liga Cu-12Al-0,5Be possui o melhor e o pior fator de correlação, assim como não apresentou dupla cinética de recristalização, provavelmente, devido a sua heterogeneidade.

Tabela 5.1 Parâmetros da cinética de J-M-A para a dureza da liga Cu-14Al-4Ni.

T [°C]	K	n	Fator de correlação (R2)
790	0,002474	1,0702	0,9463
750	0,001703	0,8692	0,9645

Tabela 5.2 Parâmetros da cinética de J-M-A para a dureza da liga Cu-12Al-0,5Be.

T [°C]	K	n	Fator de correlação (R2)
490	0,01399	0,4573	0,8165
515	1,0127	1,0127	0,9734
550	0,01352	1,0127	0,9168

Tabela 5.3 Parâmetros da cinética de J-M-A para a dureza da liga Ni-42Ti.

T [°C]	K	n	Fator de correlação (R2)
780	0,02163	0,4689	0,9373
810	0,014496	0,4703	0,8635
845	0,018069	0,4496	0,827

A diferença encontrada entre os tamanhos médios de grãos da liga do sistema Ni-42Ti em relação às outras pode estar relacionada à presença do titânio, que normalmente funciona como refinador de grão em vários sistemas de ligas (Mello, 2009). As ligas de cobre normalmente são mais suscetíveis ao crescimento exagerado de grãos.

As ligas Ni-42Ti e Cu-14Al-4Ni, em temperaturas inferiores a de pico de recristalização, apresentaram as maiores energias de ativação, sendo a primeira a mais estável e menos sujeita ao envelhecimento (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 Comparação das energias de ativação.

Liga	Temperatura (°C)	Energia de ativação (kJ/mol)
Cu-14Al-4Ni	670 a 710	39,32
Cu-14Al-4Ni	710 a 790	9,01
Cu-12Al-0,5Be	410 a 550	4,29
Ni-42Ti	780 a 810	49,24
Ni-42Ti	810 a 845	4,55

A liga Cu-12Al-0,5Be foi a que apresentou a mais baixa energia de ativação, sendo, portanto, a mais suscetível ao envelhecimento (crescimento exagerado de grãos). As baixas energias de ativação encontradas para o segundo domínio (de temperaturas mais elevadas) para as ligas Cu-14Al-4Ni e Ni-42Ti podem estar relacionadas com o maior coeficiente difusional entre os elementos através dos contornos de grãos, o qual é tão maior quanto mais elevada for a temperatura, facilitando, portanto, o crescimento de grãos.

As equações de medidas de microdureza, obtidas a partir do limite de escoamento, são mostradas nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7.

Tabela 5.5 Equações para as cinéticas de recristalização da liga Cu-14Al-4Ni.

T [°C]	Equação
670	$YREC = 1 - \exp [-(0,002662t)^{1,0183}]$,
710	$YREC = 1 - \exp [-(0,002682t)^{0,9205}]$,
750	$YREC = 1 - \exp [-(0,001703t)^{0,8692}]$
790	$YREC = 1 - \exp [-(0,002474t)^{1,0702}]$

Tabela 5.6 Equações para as cinéticas de recristalização da liga Cu-12Al-0,5Be.

T [°C]	Equação
490	$YREC= 1 - \exp [-(0,01399t)^{0,4573}]$
515	$YREC= 1 - \exp [-(1,0127t)^{1,0127}]$
550	$YREC= 1 - \exp [-(0,01352t)^{0,9276}]$

Tabela 5.7 Equações para as cinéticas de recristalização da liga Ni-42Ti.

T [°C]	Equação
780	$YREC= 1 - \exp [-(0,02163t)^{0,4689}]$
810	$YREC= 1 - \exp [-(0,014496t)^{0,4703}]$
845	$YREC= 1 - \exp [-(0,018069t)^{0,4496}]$

A liga Cu-12Al-0,5Be estudada não possui boa trabalhabilidade, devido ao tamanho de seus grãos e heterogeneidade em sua composição química, apresentando alta fragilidade em comparação às outras duas ligas.

Os resultados obtidos revelaram uma diminuição da microdureza. As curvas descrevem um comportamento semelhante, aproximadamente sigmoidal como mostrado na Figura 5.1, 5.2 e 5.3.

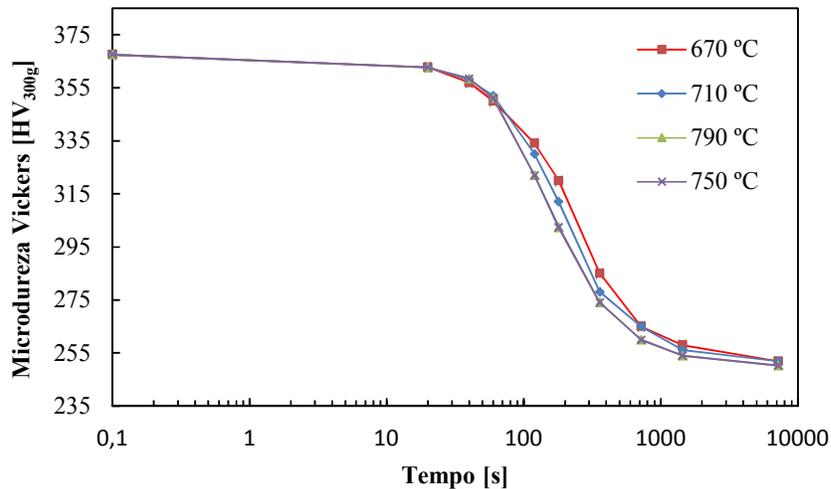


Figura 1 Curvas comparativas da microdureza Vickers em função do tempo de tratamento para a liga Cu-14Al-4Ni.

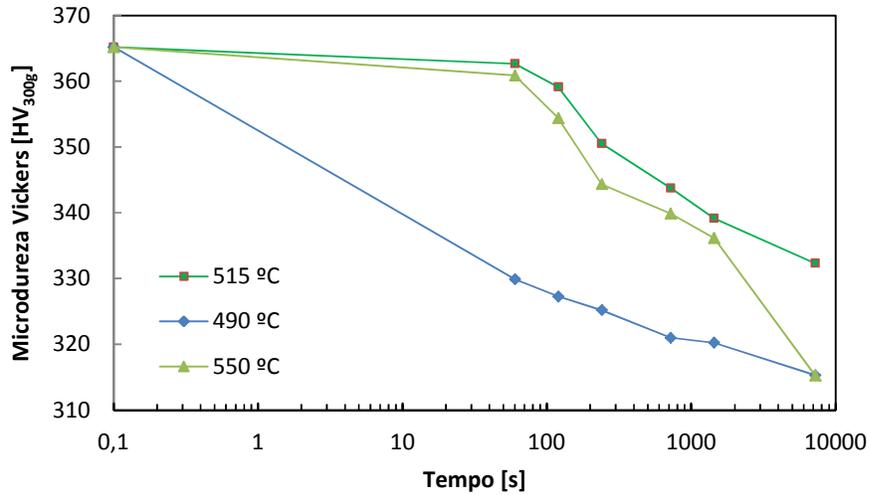


Figura 2 Curvas comparativas da microdureza Vickers em função do tempo de tratamento para a liga Cu-12Al-0,5Be.

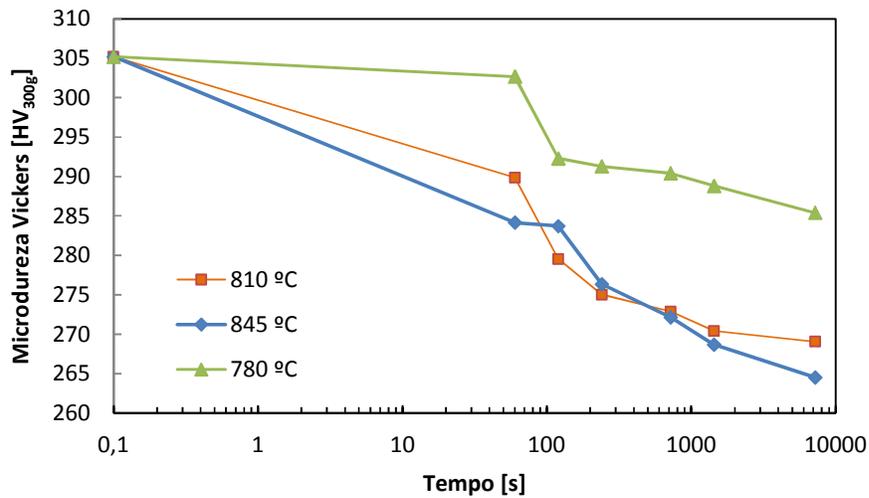


Figura 3 Curvas comparativas da microdureza Vickers em função do tempo de tratamento para a liga Ni-42Ti.

Conforme mostrado na Figura 5.4, liga Cu-12Al-0,5Be, possui valores de microdureza muito elevados quando comparado às outras ligas. A liga Cu-14Al-4Ni possui um grande decréscimo em sua microdureza. Já a liga Ni-42Ti apresentou um melhor comportamento.

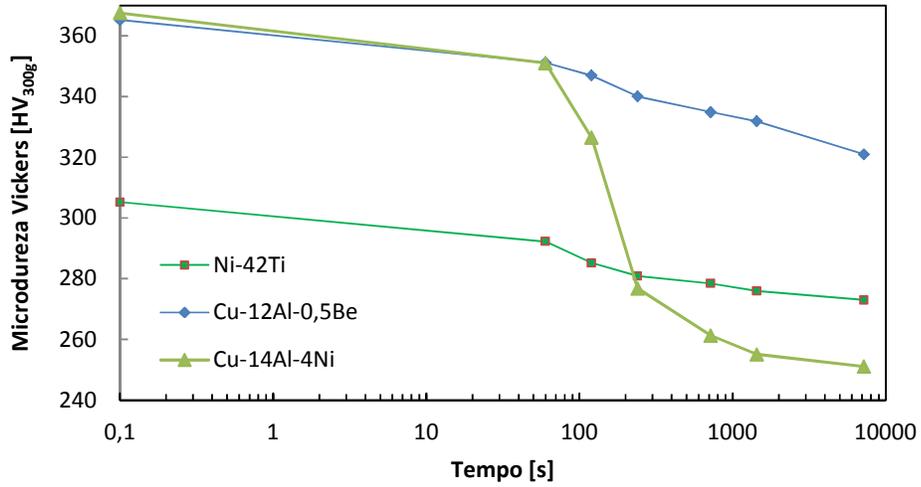


Figura 4 Curvas comparativas da microdureza Vickers média em função do tempo de tratamento para as três ligas.

As evoluções das frações recristalizadas são semelhantes e estão caracterizadas pelas curvas das Figuras 5.4, 5.5 e 5.6.

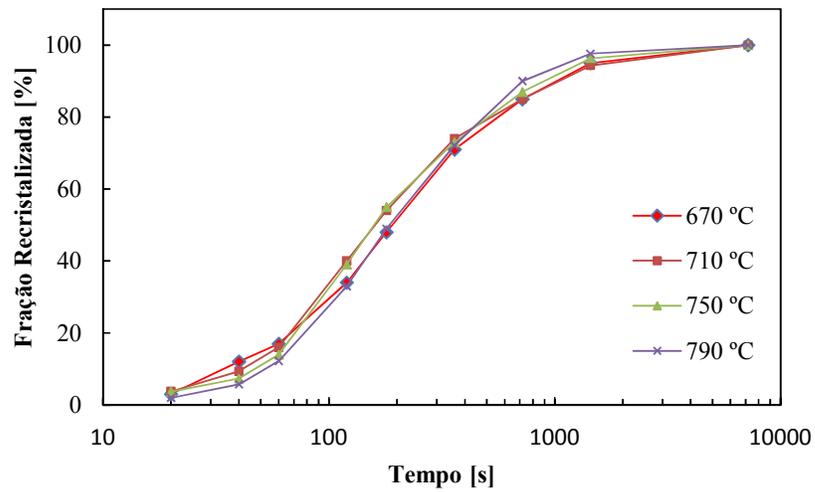


Figura 5 Curvas comparativas estimadas das frações recristalizadas em função do tempo de tratamento para a liga Cu-14Al-4Ni.

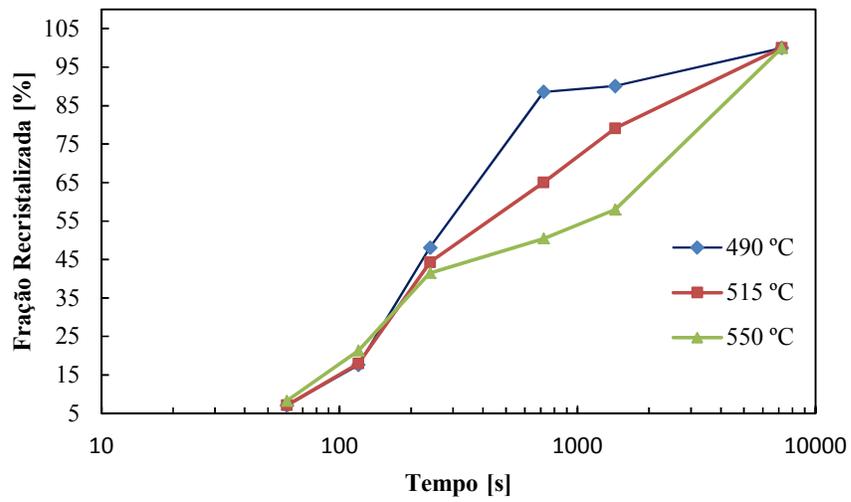


Figura 6 Curvas comparativas estimadas das frações recristalizadas em função do tempo de tratamento para a liga Cu-12Al-0,5Be.

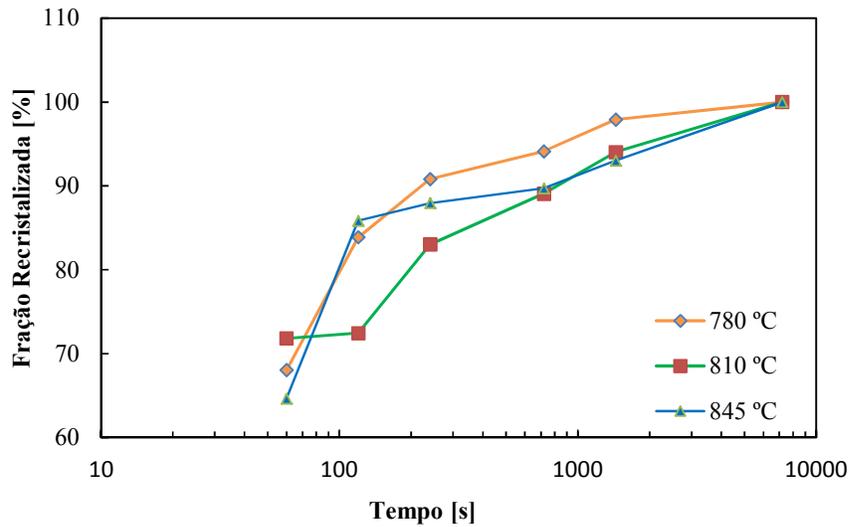


Figura 7 Curvas comparativas estimadas das frações recristalizadas em função do tempo de tratamento para a liga Ni-42Ti.

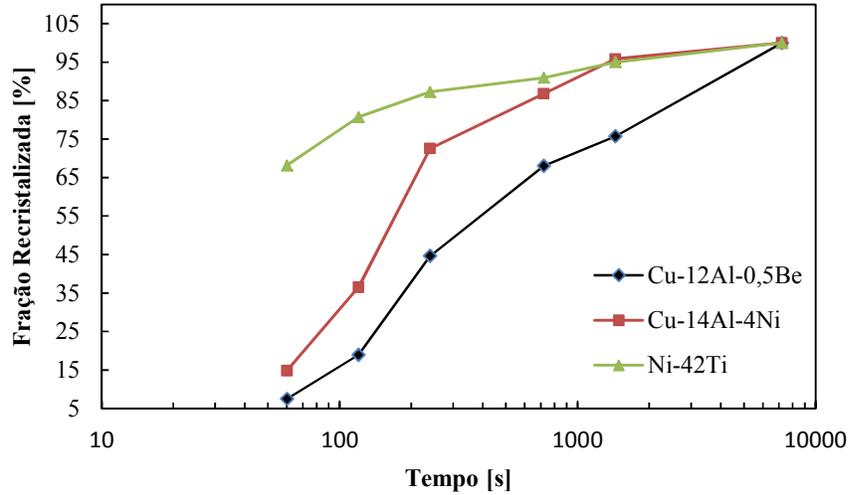


Figura 8 Curvas comparativas estimadas médias das frações recristalizadas em função do tempo de tratamento para as três ligas.

Nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 podem ser comparados os parâmetros n e k das equações das frações recristalizadas segundo J-M-A. A partir dos parâmetros n e k foram obtidas as equações das frações recristalizadas, as quais expressam as cinéticas de recristalização.

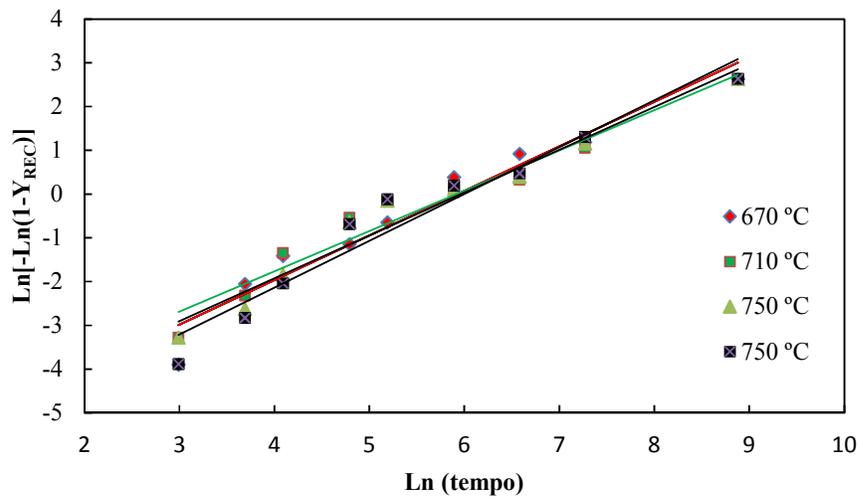


Figura 9 Diagramas $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para as ligas Cu-14Al-4Ni.

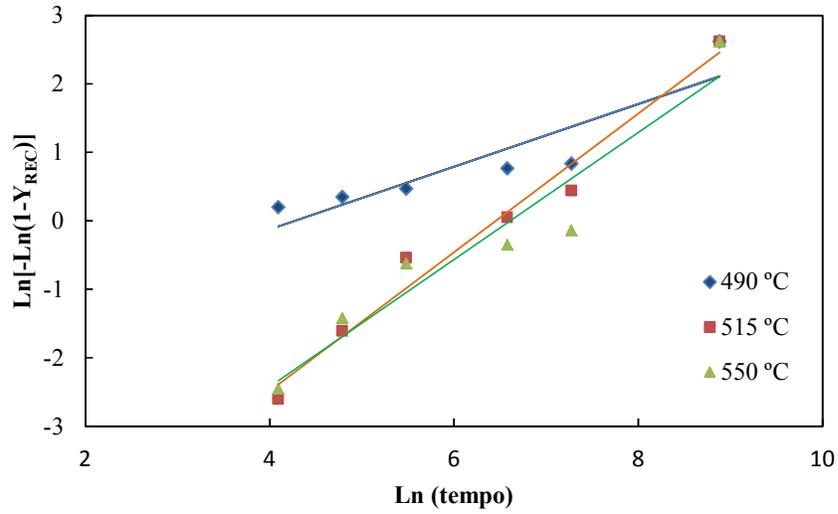


Figura 10 Diagramas $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para as ligas Cu-12Al-0,5Be.

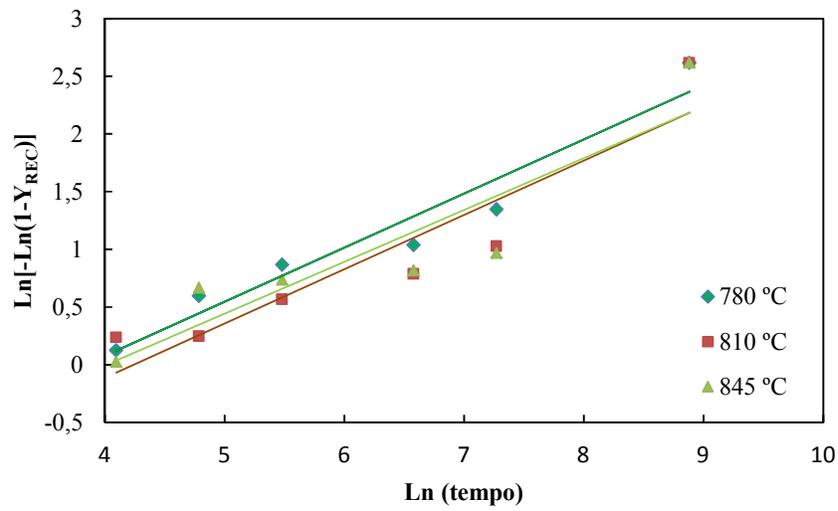


Figura 11 Diagramas $\ln [-\ln (1-y)]$ versus $\ln(t)$ para as ligas Ni-42Ti.

Na figura 5.12 nota-se que as inclinações das 3 ligas são semelhantes.

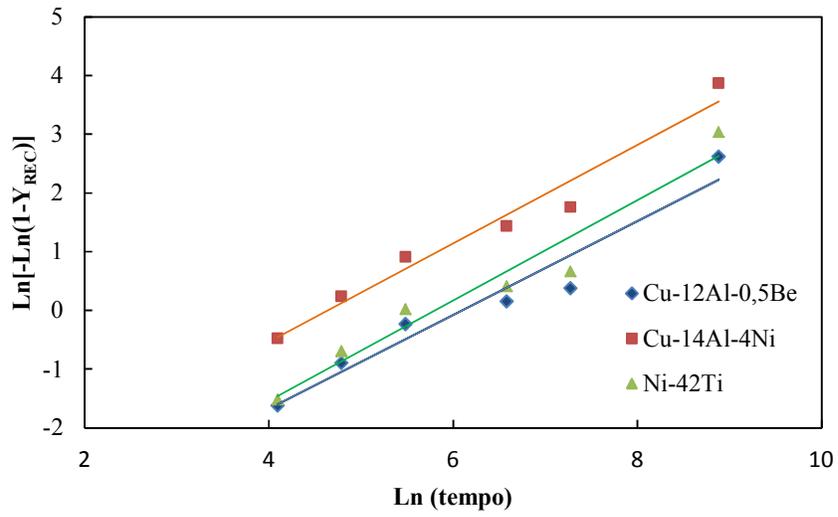


Figura 12 Comparação dos diagramas $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para as 3 ligas.

6 CONCLUSÕES

1. Com relação ao processo de crescimento de grãos, a liga menos suscetível ao envelhecimento, para temperaturas inferiores à de pico de recristalização, é a Ni-42Ti, pois apresentou a maior energia de ativação, seguida da liga Cu-14Al-4Ni;

2. As equações que descrevem a cinética de recristalização seguem, com razoável aproximação, principalmente para as ligas Cu-14Al-4Ni e Ni-42Ti a lei empírica de formação formulada por Johnson-Mehl-Avrami;

4. A cinética de recristalização acompanhada pela variação de dureza, apesar das limitações deste processo, mostrou-se uma importante ferramenta, atuando como orientadora para seleção dos tempos de tratamento em função da temperatura;

5. Os testes de Análise Térmica Diferencial, para as três ligas analisadas, mostraram que a única transformação de fase detectada em temperaturas acima de 200°C é a recristalização.

6. Devido ao fato de possuir o melhor e o pior fator de correlação, assim como não apresentar dupla cinética de recristalização, a liga Cu-12Al-0,5Be, provavelmente, é heterogênia.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar o efeito do crescimento de grão nas temperaturas de transformação e na estabilidade (manutenção do efeito memória) das ligas destes três sistemas.

2. Estudar os fenômenos simultâneos que podem ocorrer durante a recristalização, como a precipitação.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASAI, M., **Aplications Shape Memory Alloys in Japan**. Materials Science Forum Vols. 327-328, pp. 17-22, 2000.

BELKAGLA, S., **Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-12Al-0,5Be alloys**. Materials Science a Forum Vols 169, pp 119–124, 1993

CAHN, R. W., **Recovery and Recrystallization**. Physical Metallurgy. Elsevier Science Publishers, 3rd ed., pp. 1595-1671, London, 1983.

CALLISTER, W. D., **Materials science and engineering : an introduction**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 7th ed., 2007.

CALUÊTE, R. E. , **Estudo das propriedades termomecânicas da liga Cu78,3%-Al9,8%-Mn11,9%**., Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica UFPB-CT, João Pessoa, 2012.

CASTILHO, W. S., **Algumas aplicações das ligas com memória de forma *Shape Memory Alloys*- SMA**. Sinergia, v. 12, n. 1, p. 99-108, jan./abr. São Paulo, 2011.

CHRISTIAN, J. W., **The Theory of Transformations in Metals**. Pergamon Press, 1975.

CIVJAN, S.; HUGET, E.F.; DeSIMON, L.B. **Potential Applications of Certain Nickel-Titanium(Ni-Tinol) Alloys**. J Dent Res, p.89-96, 1975.

CRUZ J. A. R. da, **Determinação da Cinética de Recristalização da Liga Cu-14Al-4Ni com Efeito Memória de Forma**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica-UNB, Brasília, 2011

DAVIES, R. K., RANDLE, V. and MARSHALL, G. J., **Continuous Recrystallization –Related Phenomena in a Commercial Al-Fe-Si Alloy.** *Acta Metallurgica*. Vol. 46, nº 17, pp. 6021-6032, 1998.

DELAEY, L., **Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations.** *Journal of Material Science*, 1974

DELAEY, R., KRISHNAN, H. WARLIMONT, H., **Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations – Part 1: Structural and microstructural changes associated with the transformations.** *Journal of Materials Science*, Vol. 9, pp. 1521-1535, 1974.

DOHERTY, R. D., HUGHES, D. A., HUMPHREYS, F. J., JONAS, J. J., KASSNER, M. E., KING, W. E., McNELLEY, T. R., McQUEEN, H. J. and ROLLET, A. D., **Current issues in recrystallization: a review.** *Materials Science &Engineering A*, pp. 219-269, 1997.

DUERIG, T.W.; ZADNO, R. An engineer's perspective of pseudoelasticity. In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M., **Engineering aspects of shape memory alloys.** Tiptree:Butterworth-Heinemann, p. 369-393, 1990.

FERNANDES, F. M. B., **Ligas com memória de forma.** Universidade Nova de Lisboa. 2003.

FERREIRA, R. A. S., FREITAS, F. G. R. and LIMA, E. P. R., **Study of Decomposition in AA 8023 Aluminium Alloy: Kinetics and Morphological Aspects.** *Scripta Materialia*, Vol. 43, pp. 929-934, 2000.

FERREIRA, R. A. S., **Estudo da Cinética de Recristalização da Liga de Alumínio AA 8011 na Condição H18.** Relatório Técnico – UFPE/Alcoa Alumínio S.A., 2001.

FERREIRA, R. A. S., **Transformação de Fase – Aspectos Cinéticos e Morfológicos.** Editora Universitária, 1 nd ed., pp. 15-92, Recife-Pe, 2002.

FERREIRA, R. A. S., **Estudo da Cinética de Recristalização da Liga AA 3003 Objetivando-se a Adequação da Seqüência Termomecânica a Diferentes Produtos.** Relatório Técnico, Alcoa Alumínio S.A., 2002.

FUNAKUBO, H., **Shape Memory Alloys.** 1º ed. New York, Gordon and Breach Science publishers, 1987.

GOBBI, S. J., **Influência do tratamento criogênico na resistência ao desgaste do aço para trabalho a frio AISI D2.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica-UNB, Brasília, 2009.

GORELIK, S. S., **Recrystallization in Metals and Alloys.** Mir Publishers, 2nd ed., Moscow, 1981.

HARTL, D., **Aerospace applications of shape memory alloys.** Aerospace Engineering Department, Texas A&M University College Station. Texas, 2012.

HAESSNER, F., **Recrystallization of Metallic Materials.** Stuttgart, 1978.

HODGSON, D. E.; WU, M. H.; BIERMANN, R. J. **Shape Memory Alloys: Characterization Methods.** In: **ASM Handbook. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.** v.2, ASM International, p.2524-2536, 1990.

KNEISSL, A. C., **Microstructure and properties of Ni-42Ti and Cu-14Al-4Ni Shape memory alloys.** Association of Metallurgical Engineers of Serbia, 2008.

KRISHNAN, H., DELAEY, R. E WARLIMONT, H., **Thermoelasticity, pseudoelasticity, and the memory effects associated with martensitic transformations - Part 2: The macroscopic mechanical behaviour,** *Journal of Materials Science*, Vol. 9, pp. 1536-1544, 1974.

KRÜGER, P. and WOLDT, E., **The Use of an Activation Energy Distribution for the Analysis of the Recrystallization Kinetics of Copper.** Acta Metallurgica, Vol. 40, n° 11, pp. 2933-2942, 1992.

LAGOUDAS, D. C., **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications.** Ed. Springer, 2008.

LAGOUDAS, D.C., Khan, M.M., Mayes, J.J. & Henderson, B.K., **Pseudoelastic SMA spring elements for passive vibration isolation: Part II - Simulations and experimental correlations.** Journal of Intelligent Material Systems and Structures, v.15, n.6, pp.443-470, 2004.

LIMA, E. P. R., **Estudo da Cinética de Recristalização da Liga de Alumínio AA 8011 na Condição H18.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica-UFPE, 2002.

LOJEN, G., **Microstructure of rapid solidified Cu-14Al-4Ni shape memory alloy ribbons.** COMMENT. Poland, 2005.

MARTIN, J. W., DOHERTY, R. D. and CANTOR, B., **Stability of Microstructure in Metallic Systems.** Cambridge University Press, 2 nd ed., 1997.

MELLO, H. R., **Avaliação da dureza e da microestrutura de diferentes materiais metálicos utilizados na fabricação de retentores intrarradiculares pré-fabricados.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2009.

MOREIRA, J.C.; ÁVILA, R.F.; GODOY, G.C.D.; ABRÃO, A.M.; **Influência do tratamento criogênico na usinabilidade do aço rolamento ABNT 52100 temperado.** Revista Matéria, v. 14, n. 3, pp. 932 – 946, 2009.

MORIS, L. R., **Structure of Continuously Cast Eutectics Used in Manufacture of Fine -Grained Aluminium Sheet – Solidifications and Casting of Metals.** Proceedings of an International Conference on Solidification, Sheffield, 1977.

NICOLAEV, V. I ., **Pseudoelastic Deformation and Generation of Reactive Stresses in a Cu-14Al-4Ni Shape-Memory Alloy in the temperature range 4,2 -293 K.** Physics of the solid state, vol 49. Pleiades Publishing Ltd., 2007.

NOVIKOV, V., **Grain Growth and Control of Microstructure and Texture in Polycrystalline Materials.** CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.

OTSUKA, K., WAIMAN, C. M., **Shape Memory Materials.** 1° ed. Cambridge, Cambridge University Press, 1998.

PAULA, A. dos S., **Tratamentos termomecânicos de ligas do sistema Ni-42Ti: caracterização estrutural e otimização das propriedades associadas ao efeito de memória de forma.** Tese de Doutorado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006.

PORTER, D. A. and EASTERLING, K. E., **Phase Transformations in Metals and Alloys.** Chapman & Hall, 2 nd ed., pp. 263-379, London, 1992.

POTTS, P.J. **Handbook of Silicate Rock Analysis.** Blackie & Son ,1992, 622 p.

SAKAGUCHI, M., YAMANOI, T. and HASEGAWA, M., **Recrystallization Behavior of Al-Fe Alloy Foils with Rapid Heating.** Z. Metallkde, Germany, 1986.

SAVI, M.A., PAIVA, A., PACHECO, P.M., **Tensile-compressive Asymmetry Influence on the ShapeMemory Alloy System Dynamics, Chaos, Soliton.** Fract. 2008.

SAVI, M.A., **Medical applications of shape memory alloys.** Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 2003.

SCHETKY, L., **The industrial applications of shape memory alloys in North America.** Materials Science Forum Vols. 327-328 pp. 9-16, 2000.

STOECKEL, *et al.*, **Shape Memory Actuators for Automotive Application.** EUA, 1990.

VAN VLACK, V., **Princípios de Ciência dos Materiais**. Ed. Edgard Blucher. 13° ed, 1970.

WAYMAN, C.M; DUERIG, T.W. **An introduction to martensite and shape memory alloy**. In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M, Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-Heinemann. p.3-20, 1990.

WIGGERS, W. de S., **Efeito do tempo de tratamento térmico de fios de Ni-Ti conformados a frio na temperatura final de transformação austenítica**. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica- UFSC, Florianópolis, 2012.

WOLDT, E. and JUUL JENSEN, D., **Recrystallization Kinetics in Copper: Comparison Between Techniques**. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 26 A, pp. 1717-1724, 1995.

WU, M. H., **Industrial applications for shape memory alloys**. Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, P.171-182 , 2000.

YONG, H., **Vibration control of a rotor-bearing system using shape memory alloy: I. Theory**. Institute of physics publishing, 2007.

ZANABONI, E., **One Way and Two Way-Shape Memory Effect: Thermo-Mechanical Characterization of Ni-Ti wires**. Universit' a degli Studi di Pavia, 2008.

ZHAO, P., **Magnetoelastic coupling in NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy**. Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, 2006.