



**PEDRO CUNHA DE LIMA**

**ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE TITÂNIO NO TAMANHO DE GRÃO, NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE E NO MÓDULO ELÁSTICO DA LIGA CU-14AL-4NI COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA OBTIDA POR FUSÃO A ARCO E SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA A VÁCUO**

**TESE DE DOUTORADO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Brasília, Agosto de 2018.



**FACULDADE DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE TITÂNIO  
NO TAMANHO DE GRÃO, NAS TEMPERATURAS  
DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE E NO MÓDULO  
ELÁSTICO DA LIGA CU-14AL-4NI COM EFEITO  
MEMÓRIA DE FORMA OBTIDA POR FUSÃO A  
ARCO E SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA A VÁCUO**

**PEDRO CUNHA DE LIMA**

**ORIENTADOR: Emmanuel Pacheco Rocha Lima**

**PUBLICAÇÃO: ENM – 10/08/2018**

BRASÍLIA/DF: Agosto - 2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA


ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE TITÂNIO NO TAMANHO DE GRÃO, NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE E NO MÓDULO ELÁSTICO DA LIGA CU-AL-NI COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA OBTIDA POR FUSÃO A ARCO E SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA A VÁCUO


PEDRO CUNHA DE LIMA


TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM SISTEMAS MECATRÔNICOS.

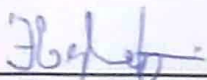
APROVADA POR:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Emmanuel Pacheco Rocha Lima, Dr., - FGA – UnB  
(Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Edson Paulo da Silva, Dr., ENM - UnB  
(Examinador Interno)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Daniel Monteiro Rosa, Dr., ENM-UnB  
(Examinador Externo)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Edison Gustavo Cueva Galarraga, Dr., FGA - UnB  
(Examinador Externo)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Flamínio Levy Neto, Dr., ENM - UnB  
(Examinador Externo)

## FICHA CATALOGRÁFICA

LIMA, PEDRO CUNHA.

Estudo do efeito da adição de titânio no tamanho de grão, nas temperaturas de transformação de fase e no Módulo Elástico da liga Cu-14Al-4Ni de efeito memória de forma obtida por fusão a arco e solidificação rápida a vácuo. [Distrito Federal] 2018. xvii, 108 pág., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Sistemas Mecatrônicos, 2018). Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Ligas com Memória de Forma 2. Refinador de Grão

3. Tamanho de Grão 4. Materiais Funcionais

I. ENM/FT/UnB II. Título ENM.DM DM–00 X/00

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

LIMA, P.C. (2018). Estudo do efeito da adição de titânio no tamanho de grão, nas temperaturas de transformação de fase e no Módulo Elástico da liga Cu-14Al-4Ni de efeito memória de forma obtida por fusão a arco e solidificação rápida a vácuo. Tese de Doutorado em Sistemas Mecatrônicos, Publicação ENM – **10/08/2018**. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 108p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Pedro Cunha de Lima.

TÍTULO: Estudo do efeito da adição de titânio no tamanho de grão, nas temperaturas de transformação de fase e no Módulo Elástico da liga Cu-14Al-4Ni de efeito memória de forma obtida por fusão a arco e solidificação rápida a vácuo.

GRAU: Doutor ANO: 2018

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

Pedro Cunha de Lima

pedrolima@ifba.edu.br

Universidade de Brasília – UNB – Departamento de Engenharia Mecânica

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

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sempre iluminar meu caminho.

Agradeço a minha família e amigos, pelo apoio em todos os momentos e de todas as formas. Em especial, aos meus pais, Raimundo Cesar e Maria Helena, fazendo com que esse título seja o fruto da educação dada a mim.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Emmanuel Pacheco (UnB), amigo e orientador, pela paciência e ajuda integral em todas as etapas do trabalho. Ao Profs. Daniel Monteiro e Edson Paulo (UnB), pelo apoio. Aos amigos Tadeu Castro (UnB), Mateus Tabata (UnB), Lucas Xavier (UnB) e Gustavo (UnB) pelo suporte na realização das análises térmicas e de microscopia.

Agradeço também ao Prof. Marcelo Falcão (USP) e ao aluno Nelson (USP) pelo apoio e pelas dúvidas tiradas que contribuíram com a evolução desse trabalho.

Em especial, além das inúmeras dúvidas sanadas a qualquer hora do dia, pelo suporte para elaboração das ligas. Agradeço também por ter aberto as portas da USP, apresentando os laboratórios, técnicas e métodos de caracterização que foram fundamentais para um melhor desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

Ao Técnico e amigo Beto (UFSCar), pelo apoio técnico em etapas importantes desse trabalho.

Aos Professores Victor Mancir e Jime Sampaio pela colaboração e apoio na parte experimental desse trabalho.

Aos Técnicos Carina e Iury do IFBA, pela ajuda e suporte na caracterização das amostras.

À minha companheira Nicole Araujo, pela compreensão e ajuda em etapas importantes na elaboração desta tese.

## RESUMO

A presente Tese de Doutorado avaliou a influência da combinação da adição de titânio, até 0,7%, com o processo de obtenção por solidificação rápida (SR) a vácuo nas temperaturas de transformação martensíticas e na microestrutura da liga Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma (EMF). Avaliou também, a influência de diferentes teores de titânio no comportamento nanomecânico, na superelasticidade e no Módulo Elástico. As ligas a base de cobre que exibem o EMF podem ser aplicadas para concepção de atuadores compactos e estruturas adaptativas, podendo substituir sistemas elétricos, pneumáticos ou hidráulicos. Um dos fatores que contribuem para a degradação da capacidade do EMF é o grande tamanho de grão (TG), inerente à liga e ao seu processo de obtenção, que contribui para a fragilidade excessiva e anisotropia elástica. Por esta razão, fazem-se necessários estudos que visem a aplicações de técnicas que reduzam o TG e potencialize as propriedades da liga CuAlNi. Neste contexto, a liga Cu-14Al-4Ni foi elaborada por SR em ambiente a vácuo, ao qual contribui para a formação de uma microestrutura mais refinada. Associada à essa técnica, foi adicionado o titânio – elemento refinador que reduz as taxas de difusão dos átomos constituintes, inibindo o crescimento de grão. Para a verificação da eficiência da elaboração da liga submetida à betatização e têmpera, foram realizadas técnicas de caracterização microestrutural, tais como: Microscopia Ótica Confocal e Eletrônica de Varredura, Microscopia de Força Atômica, Análise de composição química por EDS, Difractometria de Raios-X, Análise de Rugosidade por Microscopia de Força Atômica e Calorimetria Exploratória Diferencial. A fim de se caracterizar mecanicamente as ligas, foi realizado Ensaio de Nanodureza e Microdureza. O processo de obtenção da liga por SR com adição de diferentes teores de titânio provocou alterações no TG e nas temperaturas de transformação (TT) da liga. Quanto maior o teor de titânio menor o TG, redução esta da ordem de 20,7% quando comparada com a liga sem adição. Com relação às TT, a liga apresentou baixa entalpia de transformação de fase, confirmando que a ação conjunta da SR e da adição de titânio reduz a heterogeneidade microestrutural. A adição de titânio influenciou no Módulo Elástico e no comportamento superelástico da liga.

Palavras-chave: Tamanho de Grão, Solidificação Rápida, Refinador de Grão, Módulo Elástico.

## ABSTRACT

The present Doctoral Thesis evaluated the influence of the combination of titanium addition, in different percentages, and rapid solidification (RS) obtaining process in a vacuum. It was addressed aspects about thermal behavior, microstructural changes of the Cu-Al-Ni shape memory alloy (SMA). It also evaluated the influence of titanium content on nanomechanical behavior, superelasticity and Elastic Modulus. Copper based alloys that present shape memory effect (SME) can be applied to design compact actuators and adaptive structures, which can substitute electric systems, pneumatics or hydraulic. One of the factors that contribute to degrade the SME capacity is grain size (GS), inherent to the alloy and its obtaining process, which contributes to excessive brittleness and high elastic anisotropy. Due to this fact, it is necessary studies that aim the application of techniques that reduce GS and maximize Cu-Al-Ni alloy properties. In this context, it was developed Cu-Al-Ni alloys through RS in a vacuum environment. Metallic alloys RS contributes to the formation of a refined microstructure. Associated to this technique, it was added titanium – refiner element that reduces the diffusion rate of atoms constituents, inhibiting grain growth. In order to verify the efficiency of the developed alloy that underwent betatization and quenching, it was applied characterization techniques such as: Confocal Optical and Scanning Electron Microscopy (SEM), chemical composition analysis by EDS, X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The alloy obtained through RS and with titanium addition showed GS and transformation temperatures (TT) changes. The higher the titanium content smaller the GS, reduction of 20.7% compared to the Cu-Al-Ni alloy. Regarding TT, the alloy showed low phase transformation enthalpy, confirming that the SR along with titanium addition reduced the level of microstructural imperfections. The addition of Titanium strongly influenced the elastic modulus decay and the superelastic behavior of the alloy.

Key-words: Grain size, Rapid solidification, Grain refiner, Elastic Modulus.

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	16
1.1	ESTADO DA ARTE	16
1.2	OBJETIVOS	19
1.3	JUSTIFICATIVAS	20
1.4	– INEDITISMO	20
1.5	– ESTRUTURA DO TRABALHO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
2.1	LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA	22
2.2	EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA	24
2.2.1	Transformações Martensíticas.....	24
2.2.2	Degradação das SMA's a base de cobre .....	33
2.3	LIGAS CU-AL-NI	34
2.3.1-	EFEITO DE ELEMENTO REFINADOR NO SISTEMA CUALNI .....	34
2.3.2	Processamento de LMF a base de Cobre.....	42
2.3.3	Tratamentos térmicos .....	45
3	Técnica de caracterização Nanomecânica .....	51
4	Materiais e Métodos.....	56
4.1	- FUNDIÇÃO DA LIGA CU-14AL-4NI	56
4.2	– TRATAMENTOS TÉRMICOS	58
4.2.1	Análise Térmica de Alta Temperatura (ATA) .....	58
4.2.2	– Betatização e Têmpera.....	59
4.3	–CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, TÉRMICA E NANOMECÂNICA	59
4.3.1-	Metalografia/Microscopia Ótica.....	60
4.3.2-	Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS .....	61
4.3.3	– Microscopia de Força Atômica.....	63
4.3.4-	Análise Térmica .....	64
4.3.5-	Difratometria de Raios –X.....	64
4.3.6-	Microdureza .....	65
4.3.7	– Nanodureza .....	66
5	Resultados e Discussões.....	67
5.1	– DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	67
5.2	– DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	70
5.3	ANÁLISE TÉRMICA	73



5.3.1– Análise Térmica de Alta Temperatura (ATA) .....	73
5.3.2– Análise Térmica de Baixa Temperatura (ATB) .....	74
5.4– MICROSCOPIA ÓTICA .....	79
5.5– MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA .....	81
5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	83
5.6.1– Determinação do Tamanho de Grão (TG) .....	87
5.7– MICRODUREZA VICKERS .....	89
5.8– NANODUREZA .....	91
6– Conclusões.....	97
7– SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	99
8 - Referências Bibliográficas .....	100

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Dependência do Módulo Elástico em função da orientação cristalográfica da Liga CuAlNi. Fonte: Horikawa, 1988. ....	23
Figura 2.2: Estrutura martensítica de uma liga de NiTiZr. Fonte: Hsieh (1998).....	25
Figura 2.3: DSC. Termograma mostrando os picos sucessivos de histerese no aquecimento e resfriamento. Fonte: Ibarra (2004). Modificado. ....	26
Figura 2.4: Austenita D03 e martensita termoelástica, de empilhamento 18R. a, b, c: dimensões do superreticulado. $i'1$ , $i'2$ , $i'3$ :. Fonte: ZHU e LIEW (2004). ....	26
Figura 2.5: Representação da martensita maclada e a austenita. Fonte: Suiker e Turteltaub (2006).....	27
Figura 2.6: Temperaturas de transformação de fase em ciclos de aquecimento e resfriamento de uma SMA. Fonte: Queiroga e Araújo (2004). ....	29
Figura 2.7: Temperaturas de transformação de fase da liga CuAlNi. Fonte: Novák (2006). Modificado.....	29
Figura 2.8: Curva DSC com as temperaturas de transformação de fase. Fonte: Jiang Shu-yong (2011). Modificado. ....	30
Figura 2.9: Temperaturas de mudança de fase numa liga NiTi. Fonte: Nemat-Nasser (2004). Modificado.....	31
Figura 2.10: Efeito superelástico da liga NiTi, após 42% de trabalho a frio seguido de 30 minutos de recozimento à 823K. Fonte: Nemat-Nasser, S. (2004). Modificado. ...	32
Figura 2.11: Curva de deformação verdadeira. Fonte: Shu-yong (2011). Modificado. ....	33
Figura 2.12: Padrões de difratograma para liga CuAlNi com adição de diferentes elementos de liga. Fonte: Saud 2015. Modificado.....	39
Figura 2.13: Difratograma da liga CuAlNi com adição de titânio. Fonte: Saud 2015. Modificado. ....	40
Figura 2.14: Calorimetria da liga CuAlNi com adição de titânio. Fonte: Saud, 2015 .	41
Figura 2.15 Comparação da curva Tensão x Deformação para a liga CuAlNi com diferentes porcentagens de titânio e a liga base. Fonte: Saud, 2015. Modificada.....	42
Figura 2.16: Estruturas martensíticas típica da fase B1 a) e gama $\gamma_1'$ b). Fonte: Suresh (2007).....	46

Figura 2.17: a) Precipitados $\gamma_2$ , b) que tem aumento de volume proporcional com a temperatura de envelhecimento. Fonte: Suresh (2007). .....	46
Figura 2.18 - Fração do Diagrama CuAlNi (Modificado). Fonte: ASM Handbook (1997). .....	48
Figura 2.19 - Diagrama ternário da liga Cu-14-4Ni (Köster, 1948). .....	49
Figura 2.20: Difratogramas da amostra bruta de fusão a) e betatizada b). Fonte: Lima, 2013. ....	50
Figura 3.1 - Comportamento da liga CuAlNi com adição de Germânio submetida a nanoindentação. Fonte: Abbass (2017). [Modificado]. .....	51
Figura 3.2 – Representação gráfica das energias envolvidas no ensaio de nanodureza. Gómez-Cortés (2014). [Modificado]. .....	53
Figura 3.3 – Representação Gráfica das energias envolvidas no carregamento e descarregamento. Fonte: Gouldstone (2007). .....	53
Figura 4.16 – Curva típica de nanoindentação com a curva de carregamento e descarregamento. Fonte: Dong (2013). .....	54
Figura 4.1: Lingotes da liga Cu-14Al-4Ni(Ti). .....	57
Figura 4.2 – Esquema de Forno a arco com sistema de solidificação rápida. (Qiao, 2016). [Modificado]. .....	57
Figura 4.3: Molde de cobre (a). Detalhes do <i>Getter</i> , eletrodo e amostra (b). .....	58
Figura 4.4: Analisador Térmico utilizado para levantamento das temperaturas de tratamento e fusão. ....	58
Figura 4.5: Forno tubular para tratamento térmico. ....	59
Figura 4.6 – Equipamento de polimento vibratório automático (Vibromet). .....	60
Figura 4.7 - Microscópio Confocal Olympus. ....	60
Figura 4.8: Microscópio Eletrônico de Varredura e Analisador por EDS. ....	61
Figura 4.9 – Exemplo de aplicação do Método de Heyn para liga Cu-14Al-4Ni. (Ref: Autor). .....	62
Figura 4.10 - Número de Grão ASTM em relação ao grão medido em micrometros. ....	63
Figura 4.11 – Microscópio de Força Atômica. ....	63
Figura 4.12: Calorímetro utilizado para levantamento das curvas de transformação. ....	64
Figura 4.13: Difratômetro de Raios-X. ....	65
Figura 4.14: Microdurômetro. ....	65

Figura 4.15 – Equipamento de Nanodureza.....	66
Figura 5.1: Composição química da liga Cu-Al-Ni obtida por <i>EDS</i> da liga. ....	67
Figura 5.2: Composição química da liga Cu-Al-Ni-0,5Ti obtida por <i>EDS</i> . ....	67
Figura 5.3: Composição química da liga Cu-Al-Ni-0,6Ti obtida por <i>EDS</i> . ....	68
Figura 5.4: Composição química da liga Cu-Al-Ni-0,7Ti obtida por <i>EDS</i> . ....	68
Figura 5.5: Mapeamento da composição química da liga Cu-14Al-4Ni.....	69
Figura 5.6: Mapeamento da composição química da liga Cu-14Al-4Ni <sub>0,5</sub> Ti.....	69
Figura 5.7: Mapeamento da composição química da liga Cu-14Al-4Ni <sub>0,6</sub> Ti.....	70
Figura 5.8: Mapeamento da composição química da liga Cu-14Al-4Ni <sub>0,7</sub> Ti.....	70
Figura 5.9 - Difratogramas das ligas após o tratamento térmico de betatização e têmpera. ....	71
Figura 5.10 – Temperaturas de betatização em função da porcentagem de titânio. .	73
Figura 5.11 - Temperaturas de pico de betatização utilizadas no tratamento térmico. .....	74
Figura 5.12 – Curvas de Resfriamento (a) e Aquecimento (b) das ligas Cu-14Al-4Ni com e sem a adição de Ti solidificada rapidamente.....	75
Figura 5.13 - Temperaturas de Transformação de fase e a entalpia da liga Cu-14Al- 4Ni e com adição de Ti após TT.....	78
Figura 5.14 - Microscopia ótica da liga Cu-14Al-4Ni. ....	79
Figura 5.15 - Microscopia ótica da amostra Cu-14Al-4Ni <sub>0,5</sub> Ti na condição betatizada. .....	80
Figura 5.16 - Microscopia ótica da amostra Cu-14Al-4Ni <sub>0,6</sub> Ti na condição betatizada. .....	80
Figura 5.17 - Microscopia ótica da amostra Cu-14Al-4Ni <sub>0,7</sub> Ti na condição betatizada. .....	81
Figura 5.18 - Microscopia de Força Atômica das ligas com destaque da Fase "x". ..	82
Figura 5.19 - Perfil topográfico das ligas a) Cu-14Al-4Ni, b) Cu-14Al-4Ni-0,5Ti, c) Cu- 14Al-4Ni-0,6Ti e d)Cu-14Al-4Ni-0,7Ti obtidos através da AFM. ....	82
Figura 5.20: ES a) e ER b) da liga Cu-14Al-4Ni após betatização e têmpera. ....	83
Figura 5.21 – ES (a) a c) e ER (d) a f) para as ligas com adição de Ti após betatização e têmpera.....	83
Figura 5.22: MEV das ligas Cu-14Al-4Ni a) e Cu-14Al-4Ni <sub>0,5</sub> Ti b), com destaque das estruturas aciculares –1000x.....	84

Figura 5.23 - MEV das ligas Cu-14Al-4Ni <sub>0,6</sub> Ti c) e Cu-14Al-4Ni <sub>0,7</sub> Ti d), com destaque das estruturas aciculares e fase “x” –1000x. ....	85
Figura 5.24 - Detecção e medição das partículas ricas em Ti através de EDS das ligas a) Cu-14Al-4Ni <sub>0,5</sub> Ti, b)Cu-14Al-4Ni <sub>0,6</sub> Ti e c) Cu-14Al-4Ni <sub>0,7</sub> Ti .....	86
Figura 5.25 - Medida de Tamanho de Grão Absoluto através do MEV, em $\mu\text{m}$ . ....	87
Figura 5.26 - Comparação dos métodos de obtenção do Tamanho de Grão. ....	88
Figura 5.27 - Tamanho de Grão ASTM (G) obtido pela Equação 5.1. ....	88
Figura 5.28 - Valores de Microdureza Vickers das ligas após TT. ....	89
Figura 5.29 - Variação da nanodureza e do Módulo Elástico em função do teor de titânio.....	91
Figura 5.30 - Relação entre o Coeficiente de Poisson e o Módulo Elástico. ....	92
Figura 5.31 - Relação entre a porcentagem da fase Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> com os valores de nanodureza . ....	93
Figura 5.32 - Representação gráfica das curvas de carregamento e descarregamento. ....	93
Figura 5.33 - Balanço de energia e capacidade de amortecimento (n). ....	94
Figura 5.34 - Relação entre a energia absorvida (Ne) e a energia dissipada (Np)....	95
Figura 5.35 - Relação entre a deslocamento total (hm), deslocamento residual (hf) e a deslocamento relativa. ....	96

## **NOMENCLATURAS E ABREVIACOES.**

BF	Bruta de Fusão
CP	Corpo de Prova
DRX	Difraco de Raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EMF	Efeito Memória de Forma
LMF	Liga Memória de Forma
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
AFM	Microscopia de Força Atômica
SMA	<i>Shape Memory Alloys</i>
SR	Solidificao Rpida
TG	Tamanho de Gro
TRM	Transformao Martensítica Reversível
SMEM	Sistemas Microeletromecnicos
SNEM	Sistemas Nanoeletromecnicos
GoF	<i>Goodness off Fit</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_f$	Temperatura final da austenita
$A_i$	Temperatura inicial da austenita
Cu	Cobre
$\Delta h_A$	Entalpia do pico exotérmico
$\Delta h_M$	Entalpia do pico endotérmico
$E$	Módulo de elasticidade
HV	Micro dureza Vickers
$K$	Kelvin
$M_f$	Temperatura final de transformação da martensita
$M_i$	Temperatura de início de transformação da martensita
Q	Área Efetiva de Contato
S	Rigidez de Contato
$h_f$	Deslocamento Residual
$h_m$	Deslocamento Máximo
$K$	Constante relacionada com as características do indentador
$\beta$	Constante de ajuste do indentador do tipo Berkovich
$\nu_i$	Coefficiente de Poisson do indentador do tipo Berkovich
$E_i$	Módulo Elástico do indentador do tipo Berkovich
$\nu$	Coefficiente de Poisson
$\eta$	Capacidade de Amortecimento

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 ESTADO DA ARTE

Sistemas compactos constituídos de materiais inteligentes estão sendo cada vez mais requeridos, principalmente, para as ligas metálicas com efeito de memória de forma (LMF) que se transformam acima de 100°C, devido às suas aplicações prospectivas atendendo às desafiadoras exigência tecnológica (Font *et al.*, 2002 e Malarría *et al.*, 2006).

As propriedades das LMFs são em grande parte relacionadas às transformações martensíticas reversíveis (TMR), que geralmente ocorrem no intervalo de temperatura entre -100°C e 300°C, dependendo do sistema e composição da liga. As TMR são caracterizadas pela baixa energia e elevada mobilidade das interfaces entre as fases, martensítica e matriz, quando sujeitas a pequenas variações de temperatura ou aplicação de tensões. Estas características, associadas à alteração de simetria durante as transformações, fazem com que as transformações martensíticas termoelásticas sejam cristalograficamente reversíveis (Kurdiymov e Handros, 1949; Reed-Hill, 1994; Otsuka e Wayman, 1999).

Muitas ligas exibem o Efeito Memória de Forma (EMF), tais como: Ni-Ti, ligas a base de cobre e ligas a base de ferro (Saud *et al.*, 2015). Como resultado de seu baixo custo, em comparação as NiTi, ampla faixa de temperaturas de transformação, estabilidade térmica elevada e baixo nível de histerese, bem como a sua facilidade de produção, as LMF a base de cobre têm atraído a atenção de cientistas e pesquisadores. Entre essas ligas está a Cu-14Al-4Ni, que oferece o melhor potencial devido às elevadas temperaturas de transformação (Font *et al.*, 2002) e uma melhor estabilidade térmica em comparação com a Cu-Zn-Al. Além disso, estas ligas exibem bom comportamento de atrito interno (Perkins, 1983; Otsuka e Wayman, 1999; Van Humbeeck e Stalmans, 1999; Ibarra *et al.*, 2004). Entretanto, a grande suscetibilidade à fratura frágil intergranular, devido à anisotropia elástica, ocorrendo múltiplas nucleações de trinca nos contornos dos grãos, inviabiliza sua aplicação em sistemas industriais (Otsuka e Wayman, 1998). No entanto, a baixa ductilidade da liga Cu-Al-Ni policristalina pode ser melhorada por refinamento do grão através de adições de Ti, Nb, B, Mn, por exemplo (Seguí *et al.*, 1999).



De acordo com Rodriguez (1990), outro agravante que afasta essa liga das aplicações é a sua degradação, no que diz respeito à estabilização das fases martensíticas/austeníticas. Verificou-se que o comportamento de degradação global é influenciado por uma combinação complexa de parâmetros internos e externos. Os parâmetros internos são: o sistema de liga (ligas à base de Cu são mais propensas à degradação do que as ligas Ni-Ti); a composição da liga; o tipo de transformação e a estrutura da rede; incluindo defeitos. Os parâmetros externos são: o tratamento termomecânico; o procedimento de treinamento da liga; a tensão aplicada; a tensão de memória de forma imposta; a amplitude de ciclos de temperatura e a temperatura média absoluta. Para identificar os diferentes mecanismos de degradação é necessária uma análise mais minuciosa no que diz respeito às alterações dimensionais a frio e a quente.

Diferentes processos de elaboração das LMF também foram estudados, paralelamente às técnicas de tratamento termomecânico e adição de elementos refinadores, a fim de reduzir o nível de complexidade da transformação austenita/martensita, sem difusão no estado sólido. A solidificação rápida de metais e ligas metálicas pode ser alcançada através da aplicação de altas taxas de resfriamento ( $10^2 - 10^6$  K/s) ou pela imposição de altos níveis de super-resfriamento, através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes (Herlach, 1994). O processo de solidificação rápida pode levar à formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico, tais como: grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas (Jones, 2001). Essas estruturas podem atenuar os efeitos causadores de degradação.

Outros métodos de refinamento de grão para as LMF's à base de cobre foram testados por outros pesquisadores: tratamentos termomecânicos, metalurgia do pó, *sputtering* e solidificação rápida por *melt-spinning*. Contudo, estes métodos são mais comuns para obtenção de filmes finos.

Ainda assim, fazem-se necessárias pesquisas aprofundadas no que tange a influência de adição de elementos refinadores no comportamento térmico, mecânico e estrutural das ligas com memória do sistema CuAlNi, associado ao método de elaboração mais adequado. Desta forma, não só o baixo custo seria um critério de seleção, mas também as suas propriedades que lhes são peculiares poderão ser

exploradas de maneira mais eficaz e dando menos destaque ao seu modo de degradação.

As LMFs são comumente empregadas em sistemas microeletromecânicos (SMEM) e em dispositivos médicos (Duerig, 2002). Essas aplicações exploram a capacidade das LMFs para recuperar grandes deformações inelásticas (8% para ligas de NiTi e 4% para as ligas do sistema CuAlNi), seja por aquecimento (efeito de memória de forma) ou por tensão induzida (superelasticidade). Para aperfeiçoar o *design* dos futuros SMEM e dispositivos médicos baseados em LMF e melhorar o desempenho do material em pequena escala, é necessária a análise do comportamento micro e nanomecânico. Um método usado para extrair as propriedades mecânicas em pequena escala dos materiais é a nanoindentação. Sabe-se que a indentação cria campos de tensões específicos nos materiais, capazes de causar a transformação de fase induzida por tensão (Liu, 2004).

Gall *et al* (2002) estudaram as microindentações Vickers em ligas NiTi por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e constatou que a microindentação acima da temperatura de início transformação martensítica poderia induzir deformação plástica. As deformações induzidas pelo indentador poderiam estabilizar a martensita, mesmo quando a temperatura fosse a de transformação austenita. Liu (2004) examinou a temperatura que causaria recuperação de forma induzida pela nanoindentação em um monocristal de CuAlNi.

Qiao *et al* (2011) estudaram a evolução do amortecimento em nano-escala em comparação com a macro escala durante o carregamento compressivo e o efeito de inibição da transformação martensítica durante a transição de fase em um processo pseudoelástico. Amini (2012) investigou os efeitos da taxa de carga da nanoindentação na deformação residual e na energia de amortecimento resultante da CuAlNi monocristalina durante a transformação de fase. Este estudo foi conduzido devido à necessidade de gerenciamento espacial em sistemas de nano e micro escala, tais como: sistemas micro-eleto-mecânicos e nano-amortecedores, em que os deslocamentos das partes sob carregamento têm extrema importância.

Desta forma, um grande esforço está sendo empregado no desenvolvimento de filmes finos de LMFs e vários estudos de sua síntese e caracterização podem ser encontrados na literatura, bem como para alguns protótipos de sistemas microeletromecânicos (SMEM), principalmente com base em ligas de NiTi (Miyazaki,

2009). No entanto, a alternativa de desenvolvimento de estruturas para serem integrados aos SMEM e sistemas nanoeletromecânicos (SNEM), representa um desafio, do ponto de vista da engenharia, com impacto direto no progresso da nanotecnologia. Por esta razão, tem ocorrido nos últimos anos um esforço para avaliar a memória da forma e o comportamento superelástico de LMFs em escala micro e nanométrica, empregando micro e nano pilares (Uchic *et al*, 2004)

De acordo com a literatura recente, pode-se ver que, em pequena escala, as LMFs do sistema Ni-Ti são propensas à degradação, afetando as propriedades termo-mecânicas, em poucas dezenas de ciclos ou menos (Frick *et al*, 2007; Norfleet *et al*, 2009). Já as LMFs à base de cobre podem exibir excelente comportamento superelástico, sob forma de micro e nano-pilares de Cu-Al-Ni, com resposta superelastica acima de mil ciclos oferecendo um grande potencial para sua aplicação em SMEM, SNEM e dispositivos médicos (Juan *et al*, 2014) .

A tendência atual da miniaturização de dispositivos leva a um crescente interesse no desenvolvimento de LMFs para os SMEM e os SNEM devido à sua alta capacidade de gerar trabalho por unidade de volume, de até  $10^7 \text{ J m}^{-3}$  (Humbeeck, 2001). Além da facilidade de produção, a rápida resposta de atuação, em um tempo de carregamento muito curto ( $2 \times 10^{-6}$ s), as LMFs a base de cobre despertaram grande interesse de pesquisa com o objetivo de substituir outros materiais inteligentes, de maior custo, como a NiTi (Liu , 2005; Juan, 2009; Amini, 2011).

Visto que as pesquisas que envolvem adição de elementos refinadores de grão associados à fundição a arco da liga Cu-14Al-4Ni, solidificada rapidamente a vácuo, submetidas a tratamento térmico, betatização e seguida de têmpera, têm sido pouco exploradas, a realização deste trabalho desempenha papel fundamental para fins práticos.

## **1.2 OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo principal demonstrar influência da adição de elemento refinador (Ti) associada à síntese por solidificação rápida na estabilidade térmica, no Módulo de Elasticidade e na capacidade de amortecimento da liga Cu-14Al-4Ni.

Os objetivos específicos são:

- i)* Elaboração da liga Cu-14Al-4Ni, com e sem adição de refinador (Ti), por fundição a arco e solidificada rapidamente;
- ii)* Analisar as alterações no tamanho de grão da liga, com adição de Titânio até 0,7% e solidificada rapidamente, em relação à liga sem adição;
- iii)* Avaliar a influência do titânio nas temperaturas de transformação de fase da liga, quando submetida a ciclos térmicos, numa faixa de temperatura que abrange aquelas referentes às transformações martensíticas reversíveis;
- iv)* Avaliar a influência do titânio na Microdureza, Nanodureza e no Módulo de Elasticidade da liga Cu-14Al-4Ni;
- v)* Avaliar a influência do Ti na superelasticidade da liga solidificada rapidamente quando submetida a ciclos de carregamento e descarregamento.

### **1.3 JUSTIFICATIVAS**

Dentre as ligas com EMF, as ligas Cu-14Al-4Ni mostram-se promissoras como substituição das ligas NiTi por apresentarem algumas vantagens em relação à elaboração, às propriedades térmicas, mecânicas e ao relativo baixo custo. Visando a aplicação industrial da liga Cu-14Al-4Ni, a importância científica do presente trabalho consiste em avaliar a influência da adição de elementos refinadores, associada ao processo de solidificação rápida no tamanho de grão, medido por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Confocal, na microestrutura. As propriedades térmicas da liga foram investigadas através de *DSC* e as mecânicas utilizando a técnica de Nanoindentação.

### **1.4 – INEDITISMO**

O ineditismo da presente tese de doutorado consiste em avaliar as alterações na microestrutura, variação de tamanho de grão, bem como verificar sua eficácia na

estabilidade térmica e no comportamento mecânico (Módulo Elástico e Capacidade de amortecimento) da liga Cu-14Al-4Ni, com adição de elemento de liga, Ti, obtida pelo processo de fusão a arco seguido de solidificação rápida a vácuo vertida sob pressão.

## 1.5 – ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi dividido em oito capítulos:

- i) No primeiro capítulo são mostrados os objetivos, a metodologia e a estrutura do trabalho.
- ii) O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica sobre conceitos fundamentais das ligas de efeito memória de forma, suas aplicações e propriedades, as limitações da liga Cu-14Al-4Ni com e sem adição de elementos refinadores, ciclagem térmica e processos de obtenção.
- iii) O terceiro capítulo aborda detalhadamente a técnica de nanoindentação.
- iv) No quarto capítulo estão descritos o modo de obtenção da liga, as metodologias utilizadas para realização dos procedimentos experimentais, a exemplo da microscopia ótica confocal, microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica e composição química por meio de EDS. Foi realizada a calorimetria diferencial de varredura (DSC) para determinação das temperaturas de transformação. A determinação das fases foram obtidas por meio de difração de Raios-X (DRX). Para a caracterização microestrutural mecânica foi feito o levantamento da microdureza Vickers (HV) e do módulo elástico pela técnica de nano dureza.
- v) No quinto capítulo são apresentadas as discussões dos resultados
- vi) No sexto capítulo são apresentadas as conclusões
- vii) Recomendações para trabalhos futuros.
- viii) Referências Bibliográficas

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

As ligas que exibem efeito memória de forma (LMF) se revelam como materiais capazes de, após uma deformação, reassumir sua forma inicial quando submetidos a certos níveis de tensão e temperaturas através de transformações microestruturais sem difusão de cunho martensítico (Delaey *et al.*, 1974; Otsuka e Wayman, 1998). As LMF são uma classe especial de materiais funcionais que tem a capacidade de sofrer alterações de forma e, em seguida, recuperar sua forma original sob a influência de estímulos externos, que podem ser mecânicos, térmicos, elétricos ou magnéticos (Kumar *et al.*, 2008; Otsuka e Wayman, 1998). Tais materiais podem constituir atuadores, sensores, fixadores e amortecedores de vibração em ambientes de temperatura elevada, como partes de aeronaves e motores automotivos, sistemas de perfuração de petróleo e gás (Firstov *et al.*, 2006; Ma *et al.*, 2010). Além disso, LMFs são promissoras para sistemas que exijam absorção de energia, como estruturas de proteção sísmica (Firstov *et al.*, 2006). A liga CuAlNi foi considerada um material rentável e com potencial para aplicações na faixa de temperaturas de -100°C a 300°C (acoplamento de tubos), devido à sua elevada estabilidade térmica acima de 100°C, juntamente com a relativa facilidade de processamento em comparação as ligas à base de NiTi (Firstov *et al.*, 2006; Tadaki *et al.*, 1998). No entanto, as LMFs de CuAlNi fundidas convencionalmente (indução eletromagnética) apresentam fragilidade excessiva, em que a falha do material ocorre através do modo de fratura intergranular devido à anisotropia elástica e ao grande tamanho de grão (entre 1 e 3 mm) (Ma *et al.*, 2010; Tadaki *et al.*, 1998). Estes fatores reduzem a capacidade de alívio de tensão nos limites de grão, levando à fratura.

Em relação ao custo dos constituintes, as LMF a base de cobre podem ser consideradas de relativo baixo custo (Lojen *et al.*, 2013). Os dois grupos mais conhecidos são ligas CuZnAl e CuAlNi, mas nos últimos anos as ligas contendo Mn também têm ganhado importância. As ligas de Cu-Zn-Al são mais baratas do que as

ligas de CuAlNi, mas as ligas de CuAlNi possuem maior estabilidade térmica e temperaturas operacionais mais altas (Miyazaki e Otsuka, 1989).

Colic (2010) e Gojic (2011) afirmam que quando se deseja propriedades funcionais estáveis e temperaturas de transformação bem acima da temperatura ambiente, entre as LMFs, as ligas CuAlNi estão em evidência. Além disso, testes de citotoxicidade demonstraram que as CuAlNi são potencialmente aplicáveis para dispositivos médicos, com temperaturas de transformação próximas as dos fluidos corpóreos ( $A_s = 36^\circ$ ), e os recentes testes de corrosão eletroquímica revelaram uma resistência à corrosão relativamente boa mesmo em soluções contendo cloro.

Araki (2011) faz uma comparação com as LMF's de NiTi que são geralmente consideradas superiores às ligas à base de Cu. As ligas de CuAlNi oferecem algumas vantagens consideráveis. Não só pelo fato do custo ser de 15% a 30% menor do que a NiTi, mas também pelo fato do processamento oferecer um controle de composição mais eficaz. Quanto às propriedades mecânicas, as ligas a base de cobre apresentam maior módulo de Young. Além disso, a estabilidade do efeito de memória de forma bidirecional é melhor, o que é muito importante ao projetar os atuadores (Sherngell *et al.*, 2002). A ductilidade e a trabalhabilidade das ligas de CuAlNi policristalinas não são muito apreciáveis, devido aos grãos grosseiros, a anisotropia e a precipitação de partículas frágeis de segunda fase (Miyazaki e Otsuka, 1989). A Figura 2.1 mostra a dependência do Módulo de Young em função da orientação cristalográfica, ratificando a alta anisotropia elástica da liga.

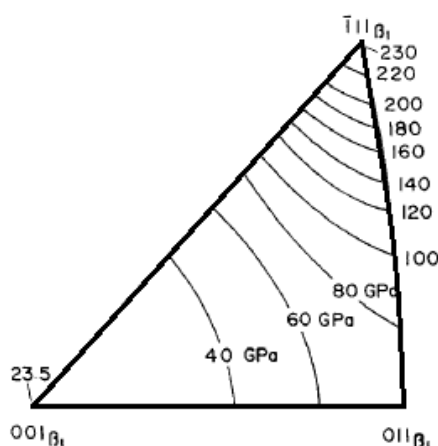


Figura 2.1 – Dependência do Módulo Elástico em função da orientação cristalográfica da Liga CuAlNi. Fonte: Horikawa, 1988.

É possível observar um módulo de elasticidade (ME) 10 vezes menor para a orientação (001) em relação à orientação (111).

A capacidade de alterar a estrutura cristalográfica alotropicamente, por variação de temperatura, por carregamento ou até a combinação das duas solicitações sofre influência do tamanho de grão, microestrutura, composição química e presença de precipitados (Saud *et al.*, 2014). Essa capacidade sofre influência também de tratamentos térmicos e termomecânicos, taxa de resfriamento e número de ciclos (Nishiyama, 1970). Além do baixo custo, a melhoria da trabalhabilidade com adição de titânio possibilita a utilização das LMFs à base de cobre em temperaturas próximas de 200°C (Recarte *et al.*, 2002).

Segundo Fernandes (2003) o EMF pode ser descrito como a capacidade de formação de martensita termoelástica. A formação deste microconstituente viabiliza a recuperação através do mecanismo de maclação (coalescimento), abaixo da temperatura de transformação. Ocorrendo o processo inverso quando a estrutura maclada, submetida à alta temperatura, transforma-se na fase mãe.

## **2.2 EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA**

### **2.2.1 Transformações Martensíticas**

Segundo Callister (2010), o termo martensita foi originalmente referenciado quando ligas ferro-carbono austenizadas são resfriadas rapidamente até uma temperatura próxima da ambiente. A martensita é uma estrutura monofásica que se encontra em equilíbrio metaestável, resultante de uma transformação sem difusão no estado sólido. Configura-se como uma estrutura monofásica proveniente de uma transformação congruente (sem mudança de composição), que compete à perlita e à bainita. Esta estrutura ocorre quando a taxa de têmpera é alta o suficiente para impedir a difusão que implicaria a formação de perlita e cementita. Compreende-se que um grande número de átomos experimenta movimentos cooperativos (maclagem), no sentido que existe um pequeno deslocamento de cada átomo em relação aos seus vizinhos. Isso ocorre de maneira tal que a austenita (CFC) se submete a uma transformação polifórmica em uma martensita tetragonal (TCC). A martensita pode se apresentar sob a forma lenticular (ou acicular) ou de plaquetas



alongadas (Figura 2.2). Uma vez que a transformação martensítica não envolve processo difusivo, ela ocorre quase que instantaneamente, pois os grãos da martensita nucleiam e crescem a uma taxa muito rápida, equivalente à velocidade do som, no interior da matriz da austenita envolvendo deformação cisalhante da estrutura cristalina. Dessa forma, a taxa de transformação martensítica, para todas as finalidades práticas, é independente do tempo. Entretanto, a transformação martensítica não é exclusiva dos aços. Ela também pode ser encontrada em outros sistemas (ligas não ferrosas com efeito de memória de forma, por exemplo), em parte, pela transformação sem difusão com ou sem a combinação de carregamento externo.

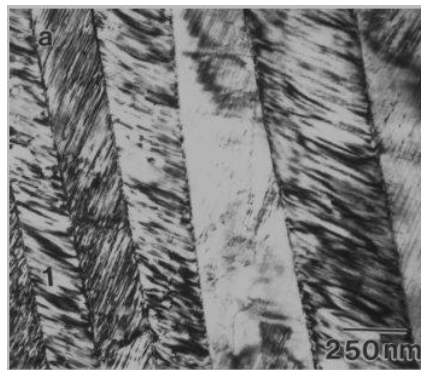


Figura 2.2: Estrutura martensítica de uma liga de NiTiZr. Fonte: Hsieh (1998).

A diferença entre as energias internas das fases gera uma transição que provoca uma mudança estrutural com deformações na fase matriz, induzidas por um mecanismo de cisalhamento que resulta no movimento cooperativo dos átomos (Ferreira, 2002).

Ibarra (2004) afirma que a transformação martensítica em ligas com memória de forma se caracteriza como uma transição sem difusão, de primeira ordem, com resfriamento da fase  $\beta$  (estrutura ortorrômbica). Essa fase é estável somente em altas temperaturas, mas pode ser retida em estado metaestável à temperatura ambiente quando submetida a um resfriamento rápido. Em um resfriamento posterior a fase  $\beta$  se submete a transformação. As características das propriedades termomecânicas das LEMF estão diretamente ligadas às transformações martensíticas (Figura 2.3).

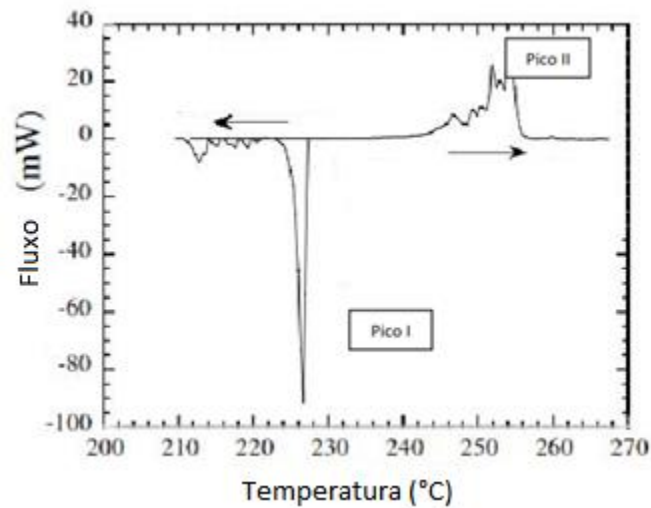


Figura 2.3: DSC. Termograma mostrando os picos sucessivos de histerese no aquecimento e resfriamento. Fonte: Ibarra (2004). Modificado.

Os picos I e II da figura acima se referem às quantidades de energia absorvida e liberada, respectivamente pico endotérmico no aquecimento e exotérmico no resfriamento, durante a transformação de fase em ligas com efeito memória de forma. Por extensão, as estruturas nas ligas com memória de forma criadas por estas transformações são chamadas “martensitas” e as transformações cristalográficas sem difusão que lhes dão origem são chamadas “transformações martensíticas” (Lojen *et al.*, 2005). A figura 2.4 mostra a comparação entre a estrutura com ordem de empilhamento de longo período da martensita e a estrutura original de austenita.

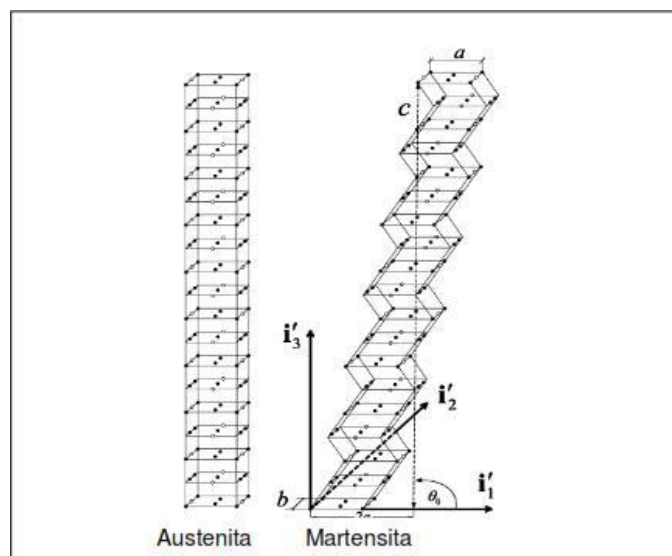


Figura 2.4: Austenita D03 e martensita termoelástica, de empilhamento 18R. a, b, c: dimensões do superreticulado.  $i'_1$ ,  $i'_2$ ,  $i'_3$ . Fonte: ZHU e LIEW (2004).

A transformação de austenita para uma estrutura com ordem de empilhamento de longo período acontece através da contração ao longo do eixo  $i'_2$  e expansão ao longo de  $i'_1$  e  $i'_3$ . Especificamente, a fase martensítica possui uma estrutura cristalina monoclínica, cujo ângulo monoclínico é representado por  $\theta_0$ .

As transformações martensíticas são usualmente divididas em dois grupos: termoelásticas e não-termoelásticas (Fernandes, 2003). Transformações não-termoelásticas ocorrem principalmente em ligas ferrosas e estão associadas a interfaces imóveis das fases austeníticas e martensíticas, com mobilidade limitada por defeitos permanentes, e precedidas de sucessivos processos de nucleação e crescimento. Devido à renucleação da austenita na martensita durante a transformação reversa martensita-austenita, estas transformações são cristalograficamente irreversíveis no sentido em que a martensita não poderá reverter-se à austenita de orientação igual à da fase mãe anterior à transformação.

Por outro lado, as transformações martensíticas termoelásticas estão associadas a interfaces móveis das fases austeníticas e martensíticas, o que permite o “movimento retrógrado” das placas de martensita durante a transformação reversa martensita-austenita, em virtude da nucleação da fase mãe austenítica, o que leva à transformação cristalograficamente reversível. As propriedades típicas das ligas com memória de forma, por exemplo, o próprio efeito memória de forma e a pseudoplasticidade, resulta das transformações martensíticas termoelásticas.

A Figura 2.5 mostra um cristal de martensita transformado no meio austenítico.

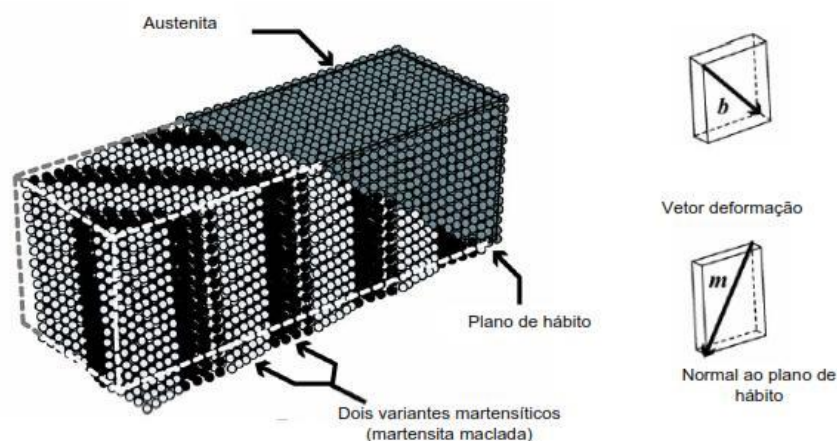


Figura 2.5: Representação da martensita maclada e a austenita. Fonte: Suiker e Turteltaub (2006).

Os cristais de martensita são separados dos cristais de austenita por planos de hábito que por sua vez são considerados pelas Teorias Fenomenológicas como planos de deformação invariante. Os cristais da fase produto apresentam uma linha de centro que divide a variante em duas partes. As esferas pequenas correspondem aos reticulados tetragonais e cúbicos. O vetor normal ao plano de hábito é representado pela letra “m” e o plano de deformação representado pela letra “b” segundo a teoria de Ball e James.

Red-Hill (1994) define transformação martensítica como um tipo de transformação que não envolve difusão atômica, pois a fase martensítica possui a mesma composição química da fase matriz, ou seja, transformação congruente. A mudança de fase é devido ao movimento de uma interface que provoca uma mudança estrutural na matriz fazendo com que a martensita criada apresente uma assimetria com relação à austenita o que caracteriza o efeito memória de forma.

Verhoeven (1975) declara que a transformação ocorre dentro de um intervalo definido de temperatura, a fração transformada da fase matriz e da fase produto depende de um incremento ou diminuição da temperatura para que a transformação se desenvolva, embora a transformação como um todo ocorra dentro de um intervalo crítico de temperatura. Outro fator característico deste tipo de transformação é que ela também pode ser induzida por tensão onde a evolução das frações transformadas muda com a temperatura. A diferença entre as temperaturas no aquecimento e no resfriamento denota o nível de histerese do material. Uma característica marcante da transformação martensítica é a sua reversibilidade que ocorre quando um material nesta condição é aquecido. Acima de uma determinada temperatura os cristais da fase produto começam a se transformar na fase austenítica, mantendo a forma e as orientações originais da fase matriz. Se resfriarmos novamente o material retornará a fase martensítica.

As LMFs obtidas a partir do sistema metálico CuAlNi exibem no resfriamento uma transformação martensítica de fase  $\beta$  compacta e austenita (obtida durante o aquecimento) e ambas as fases apresentam propriedades físico-mecânicas notavelmente diferentes, que dependem da composição e do tratamento térmico aplicado.

Queiroga (2004) afirma que quando um material martensítico é aquecido, ele sofre uma transição para o estado austenítico dentro de um intervalo crítico de

temperatura. A temperatura na qual este fenômeno se inicia é chamada início da formação de austenita ( $A_i$ ), já a temperatura na qual a transição está completamente concluída é chamada de temperatura final de austenitização ( $A_f$ ). Quando a liga austenítica é resfriada, esta começa a se transformar para a fase martensítica e as temperaturas que controlam o início e fim da transformação martensítica é conhecida como ( $M_i$ ) e ( $M_f$ ), conforme mostrado na Figura 2.6.

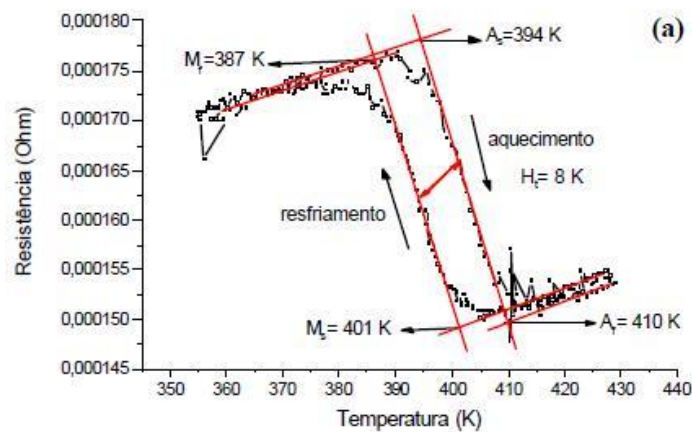


Figura 2.6: Temperaturas de transformação de fase em ciclos de aquecimento e resfriamento de uma SMA. Fonte: Queiroga e Araújo (2004).

As ligas a base de cobre e as ligas do sistema NiTi são os sistemas mais conhecidos que apresentam o efeito memória de forma. O sistema CuAlNi foi empregado com o objetivo de ser utilizado em aplicações comerciais nos intervalos de temperatura entre  $-100$  ( $173\text{K}$ ) e  $300^\circ\text{C}$  ( $573\text{K}$ ). A Figura 2.7 mostra as temperaturas de mudança de fase sem difusão de uma liga a base de cobre monocristalina, que transforma de fase em temperaturas bem inferiores a uma estrutura policristalina (Novák, 2006).

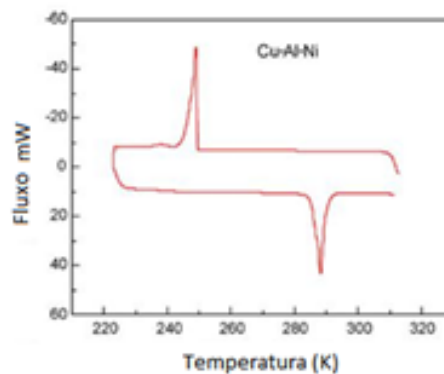


Figura 2.7: Temperaturas de transformação de fase da liga CuAlNi. Fonte: Novák (2006). Modificado.

Shu-yong (2012) comprova que a composição química interfere nas temperaturas de transformação de fase, cuja interferência compete a partícula intermetálica de  $Ti_2Ni$  na matriz de NiTi durante a fusão e solidificação. Esse fator implica o aumento da concentração de Ni na matriz da liga, reduzindo as temperaturas de transformação de fase. As temperaturas de transformação de fase podem ser observadas na Figura 2.8.

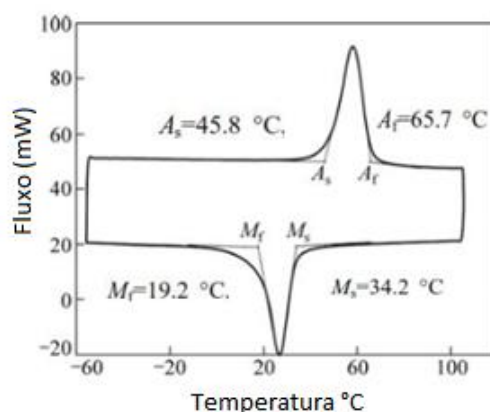


Figura 2.8: Curva DSC com as temperaturas de transformação de fase. Fonte: Jiang Shu-yong (2011). Modificado.

Gojic (2011) afirma que as ligas à base de cobre apresentam algumas vantagens sobre o sistema NiTi: menor ponto de fusão, melhor controle de composição, menor módulo de Young, melhor estabilidade térmica e menor custo são umas dessas vantagens. Ligas à base de cobre têm outros atrativos em relação à NiTi para algumas aplicações devido a boa resistência a oxidação, contudo não apresentam boa aplicação para área médica, na qual a NiTi apresenta apreciável biocompatibilidade.

Diante da grande reatividade do titânio com o oxigênio em temperaturas elevadas, processos convencionais de obtenção não garantem, em termos de confiabilidade, que as propriedades dessas ligas possam ser exploradas de maneira satisfatória devido à alta facilidade para oxidação.

Quando uma LMF na fase martensítica é aquecida, tem início a mudança para a fase austenítica. O início deste fenômeno pode ser observado na temperatura indicada por  $A_s$  e finalizado na temperatura indicada por  $A_f$  (Figura 2.9). Quando a fase austenítica é resfriada ocorre o processo inverso, retomando a fase martensítica, indicado pelas temperaturas  $M_i$  e  $M_f$  respectivamente (Nemat-Nasser S.

, 2006). A diferença entre as temperaturas de aquecimento e resfriamento pode ser entendida como a histerese do material. Na prática, a temperatura de histerese é geralmente definida como a diferença entre as temperaturas na qual 50% do material se encontra na fase austenítica durante o aquecimento e 50% durante o resfriamento na fase martensítica. A composição química e as variantes metalúrgicas tem um efeito significativo nessas temperaturas de transformação.

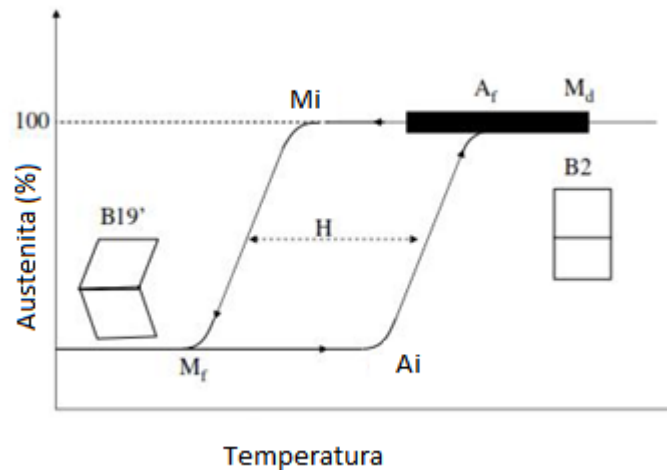


Figura 2.9: Temperaturas de mudança de fase numa liga NiTi. Fonte: Nemat-Nasser (2004). Modificado.

A superelasticidade das ligas de memória de formas (LMF) é habilitada por uma transformação de fase martensítica induzida pela tensão, exibida após a descarga (Otsuka e Wayman, 1998; Lagoudas, 2008). As LMFs de Ni-Ti exibem excelente superelasticidade, mas os parâmetros de transformação induzidas por tensão, bem como a histerese dessa transformação, são facilmente afetadas pela ciclagem mecânica (Gall *et al*, 2008; Nemat-Nasser *et al*, 2006). Além do baixo custo, as LMF a base de cobre, monocristalinas, exibem excelentes EMF e superelasticidade (Bubani *et al*, 2012; Longauer *et al*, 1995). No entanto, as LMF a base de cobre, policristalinas, exibem fraturas intergranulares durante a deformação superelástica, que pode ser atribuída a uma combinação de fatores: acomodação irregular das maclas durante a transformação e anisotropia. Esses fatores implicam concentração de tensão nas regiões dos limites de grãos (Melton *et al*, 1979; Sampath *et al*, 2006).

Quando uma LMF é submetida a um carregamento numa temperatura próxima a  $A_f$ , ativa-se o mecanismo da superelasticidade ou pseudoelasticidade

(Figura 2.10), reforçando a peculiaridade desses sistemas de retomar a geometria inicial num processo de descarregamento. O resultado desse fenômeno implica a formação de martensita induzida por tensão numa temperatura acima de  $M_s$ , ocorrendo uma deformação macroscópica. No processo inverso, ocorre a transformação da fase martensítica para a fase austenítica e o espécime retorna ao seu estado inicial.

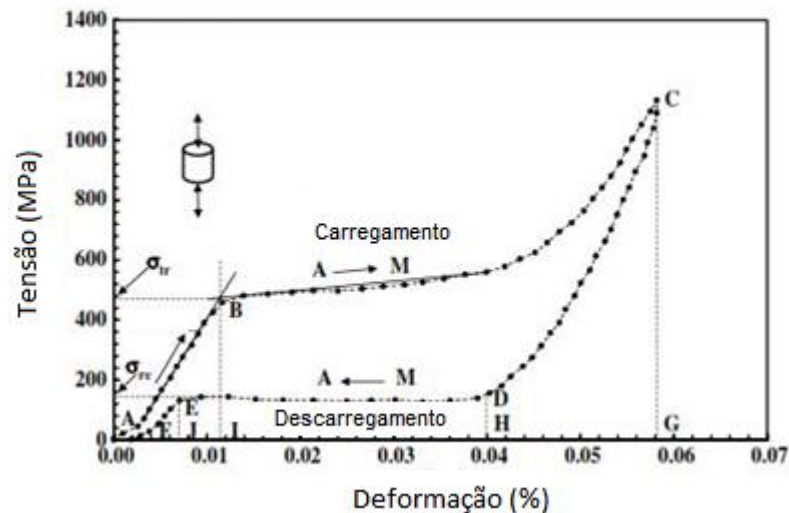


Figura 2.10: Efeito superelástico da liga NiTi, após 42% de trabalho a frio seguido de 30 minutos de recozimento à 823K. Fonte: Nemat-Nasser, S. (2004). Modificado.

No que se refere a questões de dissipação de energia, quando uma LMF é submetida a um ciclo típico de carregamento e descarregamento de natureza compressiva num regime superelástico, ela é capaz de liberar certa quantidade de energia na ausência de carga permanente. A área representada pelos segmentos 'ABCG' corresponde à energia específica total (por unidade de volume) imprimida no sistema durante o carregamento. A área compreendida pelos segmentos 'FEDCG' corresponde à energia liberada durante o descarregamento. A Equação 1 mostra o balanço de energia envolvida no sistema que pode ser dado pela integral cíclica da tensão em relação à deformação.

$$Energia\ Dissipada = \oint(ABCG) - \oint(FEDCG) = \oint \sigma d\varepsilon. \quad 1$$

A energia dissipada (Equação 1) é devido à transformação de fase (histerese), de austenita para martensita (absorção de energia), durante o carregamento, e a transformação reversa, durante o descarregamento, resultando na liberação de



energia. A capacidade que as ligas com efeito memória de forma possuem de dissipar e absorver energia durante a transformação de fase num ciclo apropriado justifica a aplicação desses materiais como alternativa em sistemas vibracionais. Contudo, a curva de deformação verdadeira (compressão), na temperatura ambiente, pode ser observada na Figura 2.11 e observa-se que a taxa de deformação pouco interfere no módulo elástico da liga.

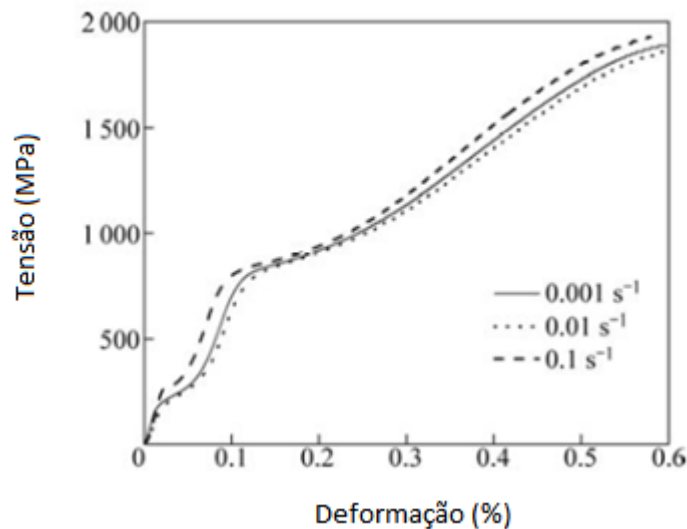


Figura 2.11: Curva de deformação verdadeira. Fonte: Shu-yong (2011). Modificado.

## 2.2.2 Degradação das *LMF*'s à base de cobre

Tadaki *et al* (1987), Perkins *et al* (1983) e Nakata *et al* (1985) afirmam que o ciclo térmico através da transformação martensítica induz defeitos, no que diz respeito às alterações nos parâmetros macroscópicos das transformações martensíticas, tais como as temperaturas de transformação ou a histerese de transformação, a situação é menos clara. Alguns autores relatam um aumento de  $M_i$ , enquanto outros relatam uma diminuição, ainda que para o mesmo tipo de liga. Existem contradições semelhantes para as temperaturas de transformação  $A_f$ ,  $A_i$  e  $M_f$ , a exemplo da histerese, que diminuem ou aumentam. Aceitando que as observações experimentais são corretas é preciso concluir que vários mecanismos, ativos durante o ciclo térmico, têm efeitos opostos. Por um lado, a introdução de defeitos irá geralmente estabilizar a fase em que estes são criados. Por outro lado, os defeitos podem atuar como sítios de nucleação para a transformação e aumentar

as forças de atrito interno, de modo que o progresso da transformação torna-se mais difícil. A densidade e configuração dos defeitos também podem ser influenciadas pelo tamanho do grão, devido a elevadas tensões de acomodação nos limites dos grãos. Os defeitos também podem alterar a ordem das fases, dando origem a mudanças pontuais das temperaturas de transformação. As ligas a base de cobre, em especial, são suscetíveis à estabilização da martensita ou da fase beta e as temperaturas mínima e máxima do ciclo térmico estão diretamente relacionadas com o equilíbrio. O mecanismo de estabilização da martensita ainda não é muito bem explorado.

## **2.3 LIGAS CU-AL-NI**

### **2.3.1 - EFEITO DE ELEMENTO REFINADOR NO SISTEMA CUALNI**

Sure e Brown (1984) fizeram tentativas para melhorar as condições térmicas e mecânicas, especialmente para o sistema CuAlNi. Como já mencionado, a suscetibilidade de fratura frágil e baixa resistência a esforços cíclicos é devido à dificuldade de relaxamento das concentrações de tensão nos limites dos grãos. Por isso, torna-se essencialmente necessário refinar o tamanho de grão dessas ligas. O refinamento de grãos por pequenas adições de elementos de liga (Ti, Zr, V, Pb e B) está sendo estudado mais intensamente.

A influência da adição de Ti em LMF's de CuAlNi pode reduzir o tamanho de grão de 1mm para 15 $\mu$ m. O mecanismo de refinamento de grão é devido à presença de partículas de "fase X" de Ti, finamente dispersas, que atua como obstáculos para migração dos limites de grãos, ou é devido às pequenas concentrações de átomos de Ti na solução sólida que retarda o crescimento dos grãos. Dois tipos de precipitados encontraram-se presentes nas fases, dotadas com Ti, denominadas X e X ". Os precipitados X e X " foram obtidos após algumas horas de tratamento e apresentou tamanhos variados possuindo estruturas L2, tipo (Cu, Ni), TiAl, mas com diferentes proporções dos átomos constituintes.

Adachi *et al* (1989) propuseram um tipo de refinamento de grão resultado da combinação de dois efeitos: adição de átomos de Ti, que reduz as taxas de difusão de átomos constituintes, resultando em refinamento de grãos após a fundição; e os

efeitos de obtenção de fase X. Estas partículas suprimem o crescimento de grãos da fase  $\beta$ , resultando no refinamento final. Obtido o refinamento de grão (tamanhos de grão em torno de 20 $\mu$ m), as propriedades mecânicas foram melhoradas, podendo até serem comparadas às da NiTi.

As LMF's à base de cobre, ainda que elaborada por processo de fundição não convencional, apresentam o inconveniente de grãos grandes e alta fragilidade, associado ao nível de dureza e suscetibilidade de fratura frágil. Ligas ternárias de Cu-Al-Ni com estruturas policristalinas são tipicamente frágeis para serem moldadas em folhas e formas de arames, pois são propensas a fratura intergranular devido a sua elevada anisotropia (Sobrero, 2008).

Torra (2004) diz que o desenvolvimento de LMF policristalina a granel com grandes estirpes de memória de forma é um dos principais desafios para os pesquisadores que buscam aplicar essas ligas à base de cobre, para altas temperaturas, em atuadores e dispositivos de amortecimento.

Queiroga (2006) afirma que as ligas do sistema CuAl, de memória de forma, desperta grande interesse de estudo por se apresentarem como uma alternativa vantajosa sobre as ligas NiTi ou CuZn e CuZnAl para grande número de aplicações industriais, incluindo-se as indústrias nucleares. Um dos problemas das ligas binárias cobre-alumínio é a fragilidade e as temperaturas de transformação elevadas, o que as tornam inviáveis para aplicações práticas. Para contornar e estabilizar esses problemas são adicionados elementos de liga como Ni, Be, Mn. A adição de um percentual de apenas 0,3% de Nb e Ti na liga CuAlNi, como quarto elemento, forma precipitados finos de Nb e de Ti bem distribuídos na matriz da liga. Esses precipitados servem para controlar o tamanho do grão melhorando as propriedades mecânicas e térmicas (Peng *et al*, 1997).

Os sistemas binários de CuZn e CuAl são as duas principais ligas à base de cobre que aparecem nos domínios da fase  $\beta$  (Davis, 2001). O papel do terceiro elemento nos sistemas ternários é ajustar as temperaturas de transformação em faixa ampla, até 643K. Em conformidade, verificou-se que as temperaturas de transformação são altamente sensíveis à composição química das ligas (Porter, 2011). A precisão de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  em % é tipicamente essencial para obter uma reprodutibilidade mais apropriada do que 5K (Saud, 2015). As ligas à base de cobre apresentam geralmente uma histerese consideravelmente menor do que a NiTi

(Lagoudas, 2008). Muitos esforços de pesquisa têm sido realizados nas últimas décadas, com o objetivo de melhorar as características de memória de forma dessas ligas, bem como aumentar sua utilização em aplicações comerciais.

Saud (2014) afirma que a adição de Ti melhora a resistência a corrosão, que foi aumentada devido à precipitação e ao refinamento de grão. O efeito do quarto elemento, atuando como elemento de liga, potencializa as propriedades mecânicas e químicas. O quarto elemento (X) induz a formação de precipitados do tipo Al-X e Ni-X, responsáveis pela passivação. O titânio atua como refinador de grão, reduzindo o tamanho dos grãos em comparação a mesma liga laminada e temperada (Sugimoto, 1982).

Segundo Wee (2015), o mecanismo do refinamento de grão pode ser explicado pela presença de partículas em fase X rica em titânio e finamente dispersas, que poderiam atuar como um obstáculo contra o movimento das discordâncias se localizada nos contornos dos grãos. As partículas, por outro lado, favorecem o aumento da histerese térmica da transformação. Ligas a base de cobre exibem propriedades mecânicas pobres quando comparadas às NiTi, que têm alta ductilidade devido a pequena anisotropia elástica e aos grãos de tamanho pequeno. As causas essenciais da curta vida de fadiga da liga de CuAlNi é a baixa resistência à fratura e formação de defeitos da liga, o que leva a clivar núcleos nas interfaces de matriz martensítica, durante os ciclos de transformação pseudoelástico.

Do ponto de vista econômico, no entanto, ligas à base de cobre com memória de forma são consideradas muito mais adequadas do que de NiTi, que apresenta custo mais elevado e têm muitas dificuldades técnicas nos processos de fabricação.

Alguns pesquisadores investigaram o efeito da adição do quarto elemento de liga, a exemplo do V, Co, Ti, W, Zr e B, sobre o refinamento da fase beta na estrutura de um molde de Cu-13,5Al-3Ni. A adição Ti, Co e V foram eficazes para a formação de grãos equiaxiais em comparação a liga ternária CuAlNi.

Seguí (1999) diz que existe um interesse considerável para as ligas de memória de forma que se transformam acima de 100°C, devido às suas aplicações prospectivas. Entre as ligas de memória de forma baseadas em cobre, o sistema CuAlNi oferece o melhor potencial devido às altas temperaturas de transformação, que podem ser escolhidas mantendo uma estabilidade térmica melhor do que para a CuZnAl. No entanto, a CuAlNi policristalina exibe uma baixa ductilidade que pode

ser melhorada por refinamento de grão, tal como conseguido através da adição de Ti ou B. O envelhecimento na fase parental das ligas de CuAlNiTi conduz à formação da fase  $\gamma_2$  que, em conjunto com a fase X, rica em Ti, afeta as características das transformações martensíticas e especialmente as propriedades mecânicas, tais como a fricção interna (FI) e o módulo elástico (E). De fato, verificou-se que a presença de precipitados X, que não são afetados pelo envelhecimento, diminui a FI máxima ocorrida durante a transformação martensítica. Este fato tem sido explicado pela diminuição da mobilidade das interfaces, devido aos limites de grãos e dispersão fina de precipitados X (Nakaniwa *et al*, 1992). Quanto aos precipitados de fase  $\gamma_2$ , sabe-se que aumentam as temperaturas de transformação devido à depleção de Al da matriz, mas sua influência no comportamento do atrito interno e no E é desconhecida (Rodriguez *et al*, 1990).

Segundo Gandhi (1992), dois tipos de simetria ocorrem na rede cristalina deste material: alta simetria a alta temperatura, chamada austenita; e baixa simetria em baixa temperatura, chamada de martensita. A transformação martensítica que ocorre para a transformação da austenita (fase de alta temperatura) para a martensita (fase de baixa temperatura) é a principal característica das LMF's. Além disso, essa transformação é conhecida como uma mudança de fase no estado sólido sem difusão, que ocorre através da nucleação, e é seguida pelo processo de crescimento, a partir da fase austenítica original após o resfriamento. Efeito de memória de forma (EMF) e pseudoelasticidade são as propriedades mais significativas que tornam os LMF's notavelmente diferentes de outros materiais, que estão associados com a forma com que a transformação martensítica ocorreu. Durante esse processo, as LMF's transformam-se a partir da fase de austenita, que é usualmente uma estrutura de rede cúbica, até à fase de martensita, que tem várias estruturas de rede, tais como monoclinica, ortorrômbica e rombométrica. Esses tipos de variantes de martensita são capazes de se arranjar no modo de estrutura de autoacomodação através da germinação durante a ausência das tensões aplicadas, com o resultado em que não se observa nenhuma alteração de forma.

As variantes martensíticas das LMF's são capazes de reorientar/germinar em uma única variante através da aplicação de cargas mecânicas, o que pode resultar em grande deformação inelástica (Kumar e Lagoudas, 2008).

Ao aquecer acima de uma determinada temperatura, a deformação inelástica é recuperada, retornando variantes de fase martensítica para a fase austenítica - EMF. Outro fenômeno, conhecido como pseudoelasticidade, pode ocorrer quando uma carga termomecânica é aplicada à fase austenítica. Isto resulta diretamente numa martensita germinada, induzindo assim uma transformação de fase martensítica. Esse processo de transformação de fase gera uma grande tensão inelástica e, devido à transformação de fase inversa, a deformação pode ser recuperada após a descarga.

Saud (2015) observou a partir dos resultados ópticos que o tamanho médio de grão da liga de CuAlNi foi refinada a 450 $\mu$ m com Mn, 650 $\mu$ m com Ti, e 320 $\mu$ m com adição de Co.

Existem várias razões para adicionar elementos de liga aos LMF's Cu-Al-Ni. Estas incluem: (i) refinar o tamanho do grão, (ii) restringir a estabilização da martensita, (iii) ajustar os diagramas de fase que acomodam a temperatura de transformação, (iv) melhorar a trabalhabilidade destas ligas (uma vez que são difíceis de processar devido à formação de um grande tamanho de grão durante o processo de solidificação) e (v) melhorar a vida útil das LMF's nas suas respectivas aplicações. Estudos anteriores demonstraram que a mais ímpar característica das microestruturas martensíticas em ligas ternárias à base de cobre, como CuZnAl, CuAlMn ou CuAlNi, é a prevalência de grupos paralelos. Destaca-se, também, a ocorrência de poucos grupos com orientações únicas dentro dos grãos da fase mãe (Aydogdu, 2002).

Otsuka e Wayman (1998) dizem que com base nos mecanismos de variantes de martensita, as ligas têm a capacidade de se deformar em baixos níveis de tensão e podem realizar o EMF. A formação das placas de martensita requer, possivelmente, uma camada fina e um lado paralelo, ou podem crescer em duas ou quatro placas que conectam umas às outras para produzir uma autoacomodação que cruza a matriz. Isso é chamado plano de hábito convencional: os planos de junção interna são referidos como planos de martensita gêmea. A fase semelhante à agulha da martensita  $\beta'$ , tem um comportamento elástico muito elevado, o que pode ser atribuído ao seu crescimento controlado nos grupos autoacomodáveis. O processo de crescimento da martensita envolve a acomodação do campo de estresse local. Portanto, requer a formação de outros grupos semelhantes a placas.

Na literatura, a adição de um quarto elemento, tal como Mn, Ti, Co, B e Zr, à liga de CuAlNi, tende a formar compostos intermetálicos com Al e Ni (Saud *et al.*, 2014). Esses compostos, ou aglomerados de átomos de precipitação, esgotam a matriz de Al e, portanto, promove-se a formação de martensita  $\beta'_1$  (Karagoz *et al.*, 2013).

Os precipitados acomodam as fases precursoras de  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$  e a sua acomodação existe num modo coerente ou, na maior parte, semi-coerente, que depende do tamanho e das orientações da estrutura cristalina com a fase primitiva (Lovey, 1990). Portanto, durante a transformação do precipitado em uma única variante de martensita, após ser cercado por matriz, surge uma vacância – defeito puntiforme na rede cristalina. Na literatura, verificou-se que adicionando uma pequena quantidade de Ti, Mn ou Zr à liga de base, novas precipitações/compostos são formadas com Al. Estas precipitações são capazes de aumentar a formação da fase martensita  $\beta'_1$ .

Saud (2015) observou que ocorreu uma alteração significativa nos padrões presentes, em comparação com a liga de base, após a adição dos elementos de liga. Essas mudanças são representadas por picos de difração que desapareceram e aumentaram/diminuíram intensidades, dependendo dos elementos de liga (Figura 2.12).

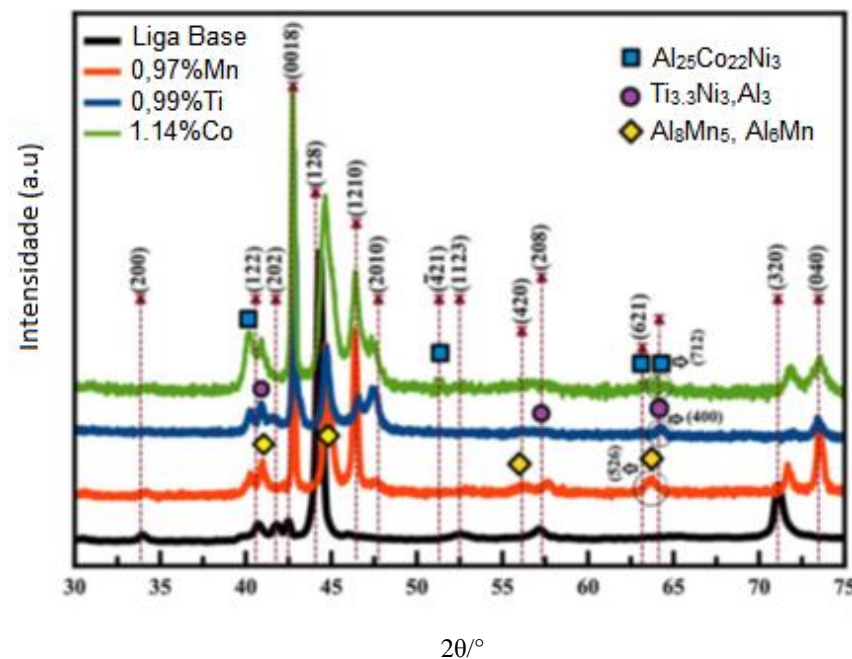


Figura 2.12: Padrões de difratograma para liga CuAlNi com adição de diferentes elementos de liga. Fonte: Saud 2015. Modificado.

A figura 2.13 mostra os padrões de difratogramas para adição de Titânio (0,4, 0,7 e 1,0% de Ti).

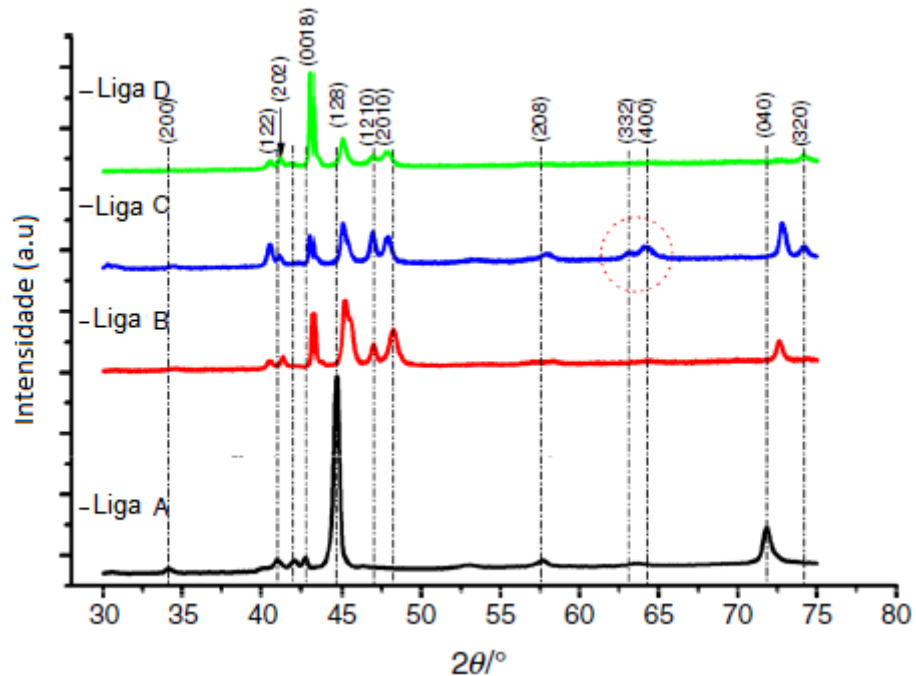


Figura 2.13: Difratograma da liga CuAlNi com adição de titânio. Fonte: Saud 2015. Modificado.

Um dos fatores mais importantes para a transformação martensítica em LMF's a base de cobre é a composição química da liga. Em aplicações comerciais, o efeito de elementos de liga na temperatura de transformação de martensita é altamente benéfico durante o projeto de uma liga com as características requeridas (Recarte, 1999). Os refinadores de grãos são adicionados às LMF's de CuAlNi por muitas razões. Estes efeitos podem ser diretos e indiretos.

Malarría (2006) diz que os refinadores provocam as seguintes interferências: (i) as temperaturas de transformação são modificadas devido à formação de intermetálicos e (ii) a solução sólida remanescente pode aumentar a resistência da fase  $\beta'_1$ , reduzindo assim as temperaturas  $M_i$  e outras. Isto (iii) produz uma contribuição química e provoca (iv) crescimento do grão, que ocorre durante o recozimento e tem uma influência nas temperaturas de transformação. Por conseguinte, com a adição de uma pequena quantidade de Ti, Zr ou B a CuAlNi, as temperaturas de transformação tendem a aumentar.



Saud (2015) estudou a evolução das temperaturas de transformação de fase na liga à base de cobre com diferentes tipos de refinadores. Verificou-se que durante a transformação de fase, os picos endotérmicos e exotérmicos deslocaram-se claramente para temperaturas mais elevadas (Figura 2.14), que eram cerca de 10K e 18K com adições de Mn e Co, respectivamente. Com o Titânio, as temperaturas de transformação exibiram um deslocamento muito ligeiro e um pico de baixa intensidade em comparação com as ligas de base (CuAlNi).

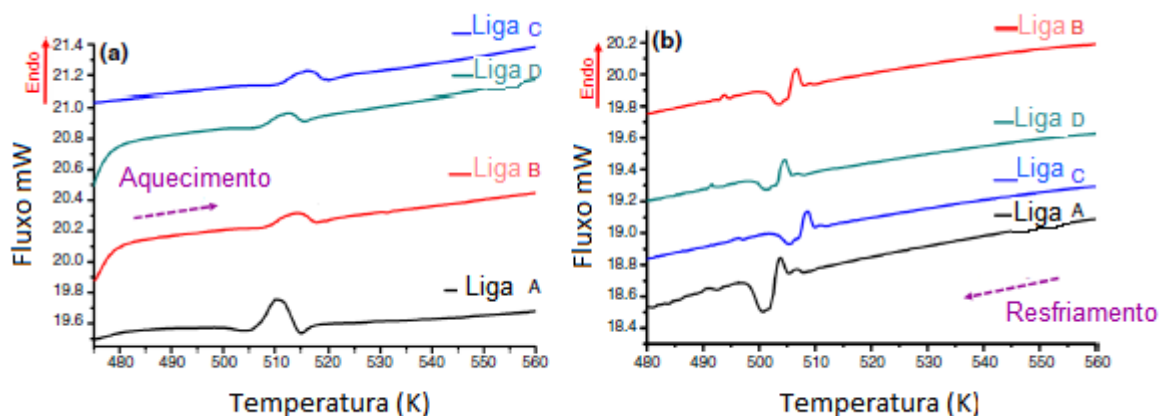


Figura 2.14: Calorimetria da liga CuAlNi com adição de titânio. Fonte: Saud, 2015

Saud (2015) ainda observou que o tamanho do grão reduzido com adições de Ti, em relação ao tamanho de grão da liga de base CuAlNi (“Liga a”) era de cerca de 1.350 $\mu$ m e foi refinado para 900 $\mu$ m, 400 $\mu$ m e 650 $\mu$ m, correspondendo com adições de 0,4% (“Liga b”), 0,7% (“Liga c”) e 1% (“Liga d”) em massa de Ti, respectivamente. Deste ponto de vista, verificou-se que o tamanho de grão foi reduzido em cerca de 70% após o Ti adicionado, que foi obtido com a adição de 0,7% em massa de Ti. Essa atribuição pode mostrar que o Ti é capaz de se difundir muito rapidamente na microestrutura e se acumular nos limites de grãos, e então restringir o crescimento do grão. O sistema CuAlNi, com adições percentuais diferentes de Ti, exibiu uma característica clássica das ligas de memória de forma através da obtenção de uma região elástica distinta, seguida por uma região de deformação plástica linear, como mostrado a partir das curvas tensão *versus* deformação (Figura 2.15). Por outro lado, o nível de tensão/deformação de fratura da base mostrou uma diferença significativa após a adição de Ti. As ligas b, c e d possuíam tensão de fratura consideravelmente maiores do que a liga a. Ou seja, a

ductilidade das ligas com a presença de Ti aumentou de 1,65% para 3,2%, o que é quase o dobro do que uma liga de base.

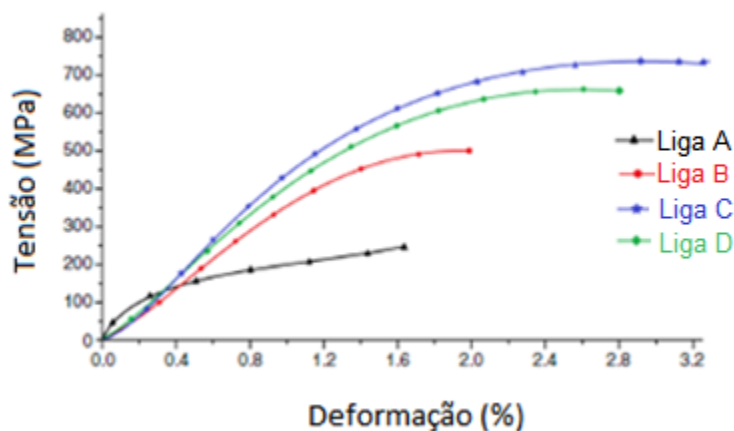


Figura 2.15 Comparação da curva Tensão x Deformação para a liga CuAlNi com diferentes porcentagens de titânio e a liga base. Fonte: Saud, 2015. Modificada.

Segundo Órti (1989) o aumento da ductilidade com a adição de Ti da liga CuAlNi pode ser atribuído às alterações microestruturais significativas, devido à presença da fase X. A melhoria da ductilidade foi decorrente do decréscimo do tamanho do grão, ocorrido após as adições de Ti. O grande tamanho de grão e a grande anisotropia elástica do sistema CuAlNi, juntamente com a diferença nas orientações de cristal, aumentam a concentração de tensões nos contornos dos grãos, potencializando a fratura. O tamanho do grão durante a adição de Ti reduz a concentração de tensões nos contornos, aumentando assim a ductilidade das ligas.

Com a ductilidade aumentada, a trabalhabilidade destas ligas pode ser melhorada, o que é benéfico para aplicações de engenharia. Contudo, o processo de elaboração dessas ligas é de suma importância para manutenção e melhoria das suas propriedades. Fundições convencionais e sem controle de atmosfera acarretam crescimento excessivo dos grãos e fuga de composição química. Para que as ligas exibam suas propriedades de maneira mais eficaz, faz-se necessário o uso de fundições a vácuo e de solidificação rápida.

### 2.3.2 Processamento de LMF a base de Cobre

As ligas à base de cobre são preferencialmente fundidas em equipamentos que trabalham com ambientes sem oxigênio. Esse elemento provoca a oxidação da

liga em altas temperaturas, implicando fuga de composição química. Diante disso, faz-se prudente a produção dessas ligas em sistemas a vácuo. Elementos como Ti e Cu são altamente reativos com o oxigênio em temperaturas elevadas. Fundição por indução eletromagnética, fundição a plasma e fundição a arco são os processos mais comuns para elaborar as LMF's, oferecendo a garantia da manutenção da composição química. O controle do processo de elaboração dessas ligas pode minimizar o crescimento excessivo dos grãos, minimização esta que pode ser potencializada por solidificação rápida.

### **2.3.2.1 Solidificação Rápida**

Rosa (2007) afirma que o processo de solidificação e as características do material a ser solidificado interferem diretamente na formação da estrutura. Embora alguns defeitos sejam minimizados em tratamentos termomecânicos, a sua maioria permanece no produto acabado. Essas peças, no entanto, apresentam características mecânicas que dependem de aspectos micro e macroestruturais, tais como: tamanho de grão, heterogeneidade de concentração química e inclusões que dependem das condições de solidificação.

A técnica de resfriamento rápido de uma liga desde o estado líquido permite a obtenção de materiais com microestruturas com condição de equilíbrio, produzindo estruturas refinadas através de elevadas taxas de extração de calor, apresentando-se mais estáveis do que as resfriadas lentamente (Kimura *et al.*, 1993, Lavernia, E.J *et al.*, 1992 e Allen *et al.*, 1998). A obtenção de novos materiais com microestruturas refinadas e com propriedades únicas é relacionada à composição e aos processos de solidificação rápida. Tais processos podem ajudar a solucionar problemas associados com a formação de compostos intermetálicos ou de segunda fase (Mondolfo, 1976).

Herlach (1994) afirma que solidificação rápida de metais e ligas metálicas pode ser alcançada através da aplicação de altas taxas de resfriamento ( $10^2 - 10^6$  K/s) ou pela imposição de altos níveis de super-resfriamento através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes. O processo de solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico, a exemplo de grãos refinados, estruturas homogêneas sem

segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas (Fernandes *et al.*, 2003 e *ASM Handbook*, 1988).

Vários esforços já foram realizados a fim de melhorar as propriedades mecânicas, especialmente a ductilidade das LMFs CuAlNi fundidas convencionalmente: refinamento de grãos, tratamento termomecânico e adições de pequenas quantidades de elementos quaternários, tais como Zr, Ti, Co, e V (Sure *et al.*, 1984 e Mukuntham *et al.*, 1988). Embora esses esforços tenham resultado na melhora das propriedades mecânicas, esta ainda era insatisfatória para a maioria das aplicações comerciais pretendidas.

Lojen *et al.* (2013) diz que a fim de reduzir a fragilidade destas ligas, podem ser adicionados elementos refinadores, como titânio. Associadas a adição de elementos de liga, para obter resultados mais eficazes, tem sido utilizadas também técnicas de solidificação rápida. As velocidades de solidificação relativamente rápidas em moldes metálicos geralmente dão origem a uma distribuição mais homogênea de partículas na matriz fundida. Outras melhorias na distribuição de partículas podem ser conseguidas utilizando moldes arrefecidos. É importante considerar o nível de sub-arrefecimento da fusão no início da solidificação, a fim de compreender a variedade de modificações estruturais e práticas de refinamento de grão. As velocidades de solidificação elevadas associadas à fundição em baixa pressão resultam em peças vazadas com tamanho de grão mais fino, espaçamentos de braço de dendrítico menor e boas propriedades mecânicas.

Wang *et al.*, (2013) verificou que o tamanho médio do grão colunar na liga diminuiu com o aumento da velocidade de fundição. Grãos finos inevitavelmente tendem a crescer durante o trabalho a quente ou durante tratamento térmico, levando à degradação das propriedades mecânicas (Mukunthan, 1988). Por outro lado, com base no mecanismo de crescimento competitivo do cristal, a tecnologia de solidificação unidirecional pode gerar produtos com uma textura benéfica (Ohno *et al.*, 1990). Atualmente, fios de CuAlNi e tubos foram fabricados com sucesso pela tecnologia de solidificação unidirecional. Foram detectadas semelhanças no que diz respeito às propriedades mecânicas e térmicas, em relação à mesma liga monocristalina. Um esforço considerável está sendo feito para discutir a causa da melhoria significativa das propriedades a partir do tamanho e orientação dos grãos colunares (Motoyasu *et al.*, 2001, Lian-Shu *et al.*, 2006 e Xue-feng *et al.*, 2008).

Segundo Huadong (2015), a liga de CuAlNi policristalina obtida por solidificação direcional exibe excelente superelasticidade. Em comparação com a NiTi comercial policristalina as ligas de CuAlNi solidificadas direcionalmente com grãos colunares apresentam excelente resposta a tensões cíclicas e vida de fadiga.

A fim de controle das fases e propriedades mecânicas da liga de cobre obtida por solidificação direcional, é necessário estudar a evolução da martensítica e revelar a influência dessa evolução sobre as propriedades mecânicas da liga (Wang *et al.*, 2011).

### 2.3.3 Tratamentos térmicos

As ligas a base de cobre são sensíveis a ciclos de aquecimento e resfriamento no que diz respeito às alterações microestruturais sem difusão atômica. Assim como os aços, essas ligas podem sofrer alterações nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas ou químicas quando submetidas aos tratamentos térmicos. A manutenção das temperaturas de transformação martensítica sofre influência da ciclagem térmica e termomecânica. As temperaturas de transformação martensítica são fortemente afetadas pelas características microestruturais da liga e pelo tamanho de grão. O tratamento de envelhecimento, nas ligas a base de cobre, confere ao material o crescimento de grão (Saud, 2015). Com a adição do quarto elemento, o envelhecimento também pode proporcionar o refinamento do grão (Wee, 2015).

Suresh e Ramamurty (2007) fizeram um estudo sobre a resposta do envelhecimento sobre as propriedades funcionais da liga CuAlNi e relata que estas, são em grande parte, relacionadas com a transformação da martensita termoelástica, que geralmente ocorrem entre 173K e 473K. A temperatura está diretamente relacionada com a composição da liga. As propriedades funcionais são significativamente afetadas pela natureza das interfaces, estabilidade térmica e nível de atrito interno. As microscopias óticas mostram dois tipos de martensita. A Figura 2.16 mostra uma martensita típica da fase  $\beta'_1$ . Já a Figura 2.17, com a amostra envelhecida a 523K, apresenta martensita fina identificada como  $\gamma'_1$ .

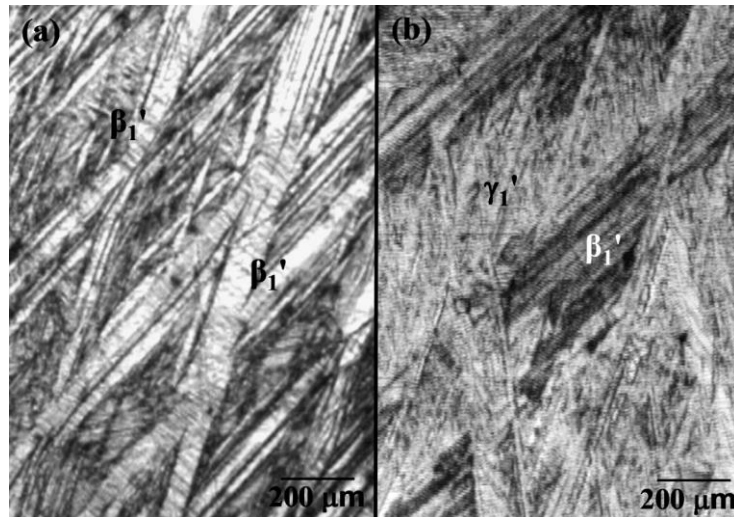


Figura 2.16: Estruturas martensíticas típica da fase B1 a) e gama  $\gamma_1'$  b). Fonte: Suresh (2007).

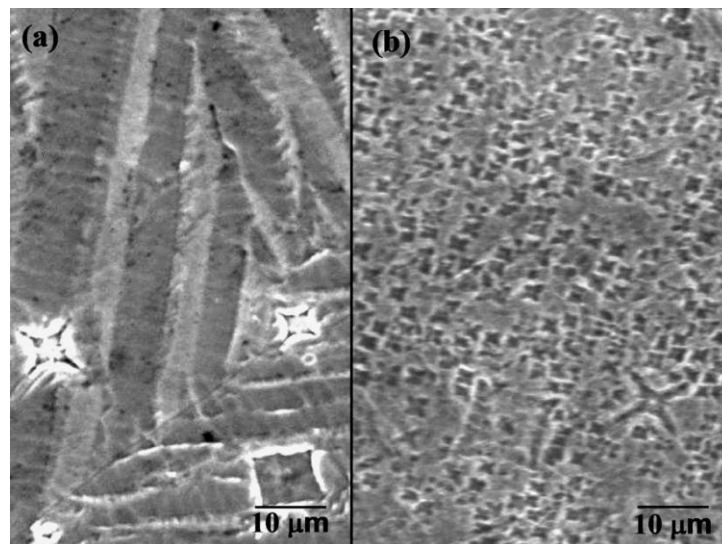


Figura 2.17: a) Precipitados  $\gamma_2$ , b) que tem aumento de volume proporcional com a temperatura de envelhecimento. Fonte: Suresh (2007).

A presença deste precipitado aumentou a temperatura de tratamento. Contudo, a presença significativa desse intermetálico pode inibir transformação de fase, pois restringe a mobilidade das interfaces. As LMF's a base de cobre são suscetíveis aos efeitos do envelhecimento em condições de elevada temperatura de serviço, que resultam na formação de precipitados inibidores dos movimentos das discordâncias. O envelhecimento implica aumento de temperaturas de transformação e sucessivas transições martensíticas – mudança de  $\beta_1'$  para  $\gamma_1'$  (Picornell *et al*, 1997).

### 2.3.3.1 Envelhecimento

Segundo Sugimoto (1990) um esforço considerável tem sido dedicado ao estudo do envelhecimento em ligas de memória de forma à base de cobre desde o desempenho do EMF, que é diretamente afetado por estabilização de fases martensíticas. Ligas com memória de forma, à base de cobre, são suscetíveis a efeitos de envelhecimento. Variações de temperaturas de transformação, isto é, como  $M_i$ , e baixa reversibilidade martensíticas são as mudanças comuns resultantes de alterações dependentes do tempo durante o envelhecimento.

Portanto, durante o serviço de envelhecimento induzido, mudanças alteram a reprodutibilidade e a confiabilidade das ligas, limitando as suas aplicações práticas.

Para uma liga com memória de forma confiável em aplicações de componentes sensíveis à temperatura é esperada estabilidade térmica. Assim, as temperaturas de transformação não deveriam mudar com ciclos de memória de forma ou com a duração de retenção no estado martensítico. Por conseguinte, a compreensão do mecanismo de envelhecimento não é só um interesse acadêmico, mas também necessário para proporcionar um melhor controle e o desenvolvimento dessas ligas para aplicações de engenharia.

Algumas das características comuns dos fenômenos de envelhecimento, em ligas de memória de forma à base de cobre, são de tal ordem que resultam num processo de difusão dependente do tempo e propenso a gerar defeitos. Além disso, certas mudanças estruturais na martensita, como as alterações de ordem de longo alcance, são verificados experimentalmente.

Sugimoto (1990) ainda afirma que ligas com  $M_i$  abaixo de zero estão em “fase-pai” após betatização e resfriamento à temperatura ambiente. Tem sido observado que, em tais ligas, o envelhecimento resulta numa diminuição da temperatura  $M_i$ . Devido a este fato, a fase principal não pode se transformar em martensita após arrefecimento, implicando estabilização. Esse fenômeno, conhecido como fase de estabilização, pode ocorrer em decorrência de dois mecanismos: a ordenação incompleta da fase mãe devido à têmpera e a formação de precipitados devido ao envelhecimento. O aumento significativo das temperaturas  $A_i$  e  $A_f$  durante o envelhecimento impede a reversão da martensita. Estabilização de martensita é um processo de difusão dependente do tempo e da temperatura, acelerada por uma elevada concentração de lacunas.

Granulometria, composição química da liga, defeitos de rede e tratamentos térmicos aplicados são alguns fatores que afetam a estabilização. Materiais de grão fino são reconhecidos a ser menos suscetíveis a estabilização de fase, devido a maior proporção de limites de grão agindo como redutores de vacâncias. A finalidade da aplicação de um tratamento térmico especial conhecido como passo de têmpera é o de reduzir a quantidade do excesso de vacâncias. A base de controle de estabilização é a simples eliminação dos efeitos de rede. Tratamentos térmicos de betatização podem melhorar a homogeneidade estrutural e reduzir a densidade de precipitados acarretando uma melhor estabilização das temperaturas de transformação de fase.

### 2.3.3.2 Betatização

O tratamento clássico aplicado nas LMF's à base de cobre é o de betatização. Esse consiste num ciclo de aquecimento e resfriamento controlado até a temperatura de transformação de fase, seguido de resfriamento brusco. Esse tratamento resulta numa microestrutura tipicamente martensítica, monoclínica de índice (0 0 18) R, apreciável para um alto nível de atrito interno (Lojen, 2005). A fase  $\beta$ , na maioria dos sistemas, não é estável em temperaturas de ocorrência de transformações matensíticas (Figura 2.18).

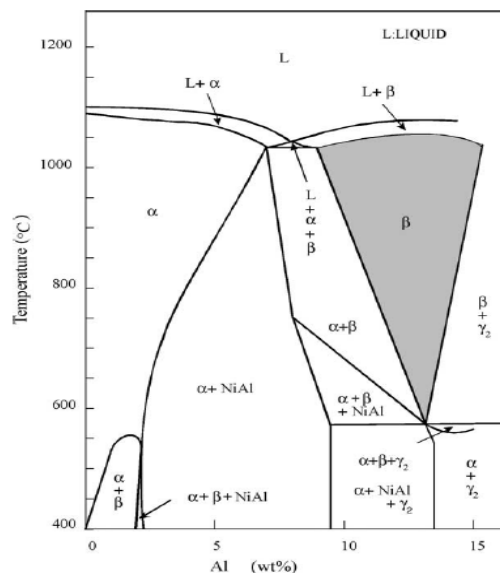


Figura 2.18 - Fração do Diagrama CuAlNi (Modificado). Fonte: ASM Handbook (1997).



Para que se obtenha a meta estabilidade desta fase, basta aquecer o material na zona de estabilidade da austenita e resfriá-lo bruscamente, análogo a têmpera nos aços. No sistema CuAl, a fase  $\beta$  ordena-se assumindo uma forma  $D_{O_3}$  somente em temperaturas em que está metaestável (Fernandes, 2003). Durante o resfriamento, esta fase decompõe-se no ponto eutetóide  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$  a  $565^\circ\text{C}$ . Elevadas taxas de resfriamento pode prevenir a decomposição eutetóide e permitir a transformação martensítica (Lojen *et al.* 2005). Com base no diagrama de fases do sistema CuAlNi, a liga na composição Cu-14Al-4Ni (% em peso), quando aquecida em temperaturas acima de  $700^\circ\text{C}$  apresenta a fase  $\beta$  estável com estrutura cristalina CCC (Cúbica de Corpo Centrado) desordenada do tipo  $\gamma_2$ . O material nestas condições, quando resfriado bruscamente, apresenta martensita do tipo  $\gamma'_2$  com estrutura ortorrômbica com sequência de empilhamento 2H e com ordenamento  $D_{O_3}$ . A Figura 2.19 mostra, em destaque, a zona das fases  $\alpha + \gamma$  no diagrama ternário da liga CuAlNi.

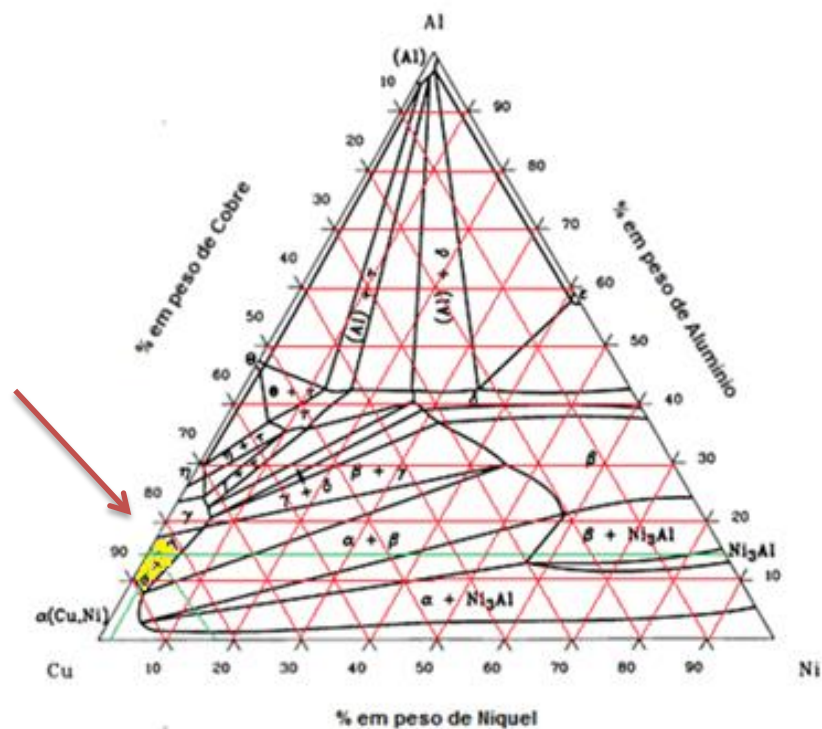


Figura 2.19 - Diagrama ternário da liga Cu-14Al-4Ni (Köster, 1948).

A figura 2.20 mostra o resultado da Difratomia de Raios-x da liga Cu-14Al-4.1Ni no estado bruto de fusão (a) e após o tratamento térmico de betatização (b), seguido de têmpera. O processo resultou em boa uniformidade microestrutural.

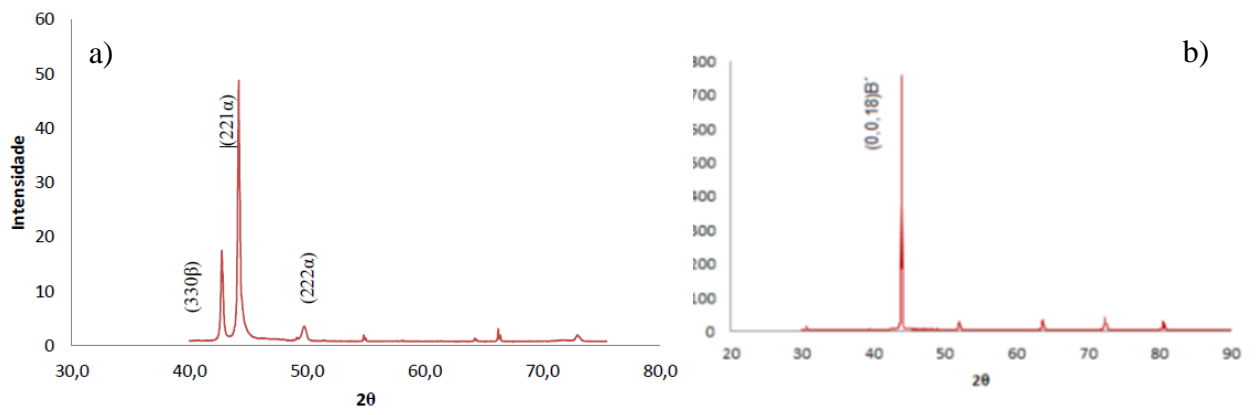


Figura 2.20: Difratogramas da amostra bruta de fusão a) e betatizada b). Fonte: Lima, 2013.

### 3 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO NANOMECÂNICA

Técnicas nanomecânicas, como métodos de nanoindentação, surgiram a partir de testes de dureza convencionais. A profundidade nanométrica e a resolução de cargas disponíveis com os nanoindentadores comerciais permitem a sondagem de propriedades do material com uma profundidade de penetração muito baixa (*ASM Metals Handbook*). Durante um teste de indentação típico, um indentador é conduzido dentro e fora de uma superfície sob análise. As curvas de carga-deslocamento resultantes servem de base para a avaliação do comportamento mecânico (Oliver e Pharr, 1992). As descontinuidades da curva de indentação podem ser indicativas de início de plasticidade ou de eventos de fratura (Abbass, 2017). A Figura 3.1 mostra curvas típicas de ensaio de nanodureza, com destaque para liga Cu-14Al-4,5Ni com adição de 1% de Germânio, mostrando o comportamento frágil da liga obtida em um forno de indução eletromagnética solidificada lentamente, devido às descontinuidades na curva de carregamento. É possível notar também, após um descarregamento, uma alta deformação residual.

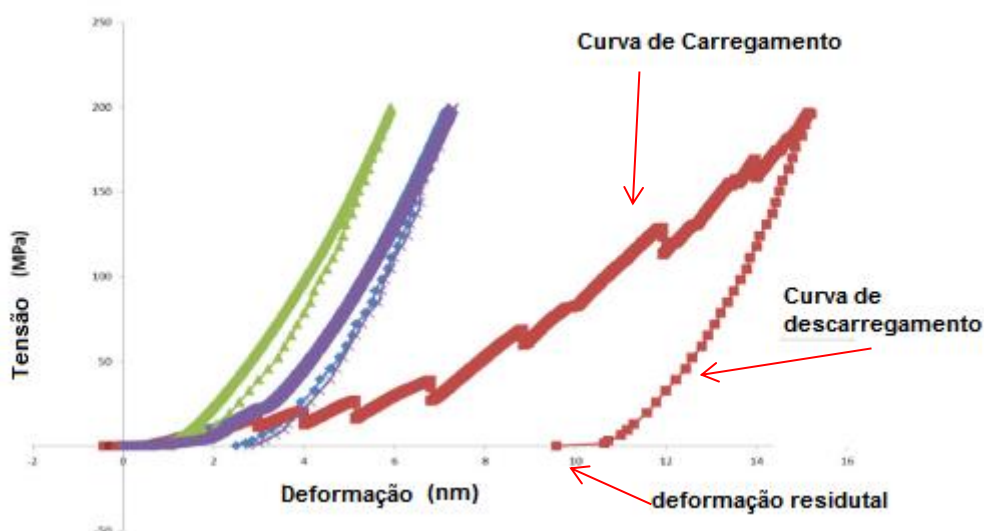


Figura 3.1 - Comportamento da liga CuAlNi com adição de Germânio submetida a nanoindentação. Fonte: Abbass (2017). [Modificado].

Através da técnica de nanoindentação, podem ser determinadas propriedades elásticas e plásticas básicas, como o módulo de Young (Oliver e Pharr, 1992) e a tensão de escoamento (Kramer *et al*, 1998). É possível afirmar que, para os

sistemas em que o controle de falhas tem origem no contato, a técnica de nanoindentação se torna a técnica de avaliação mais apropriada. Ela apresenta resultados dos estados de tensão-deformação (nível atômico) específicos, em torno de trincas iniciadas por contato normal ou deslizante, como fadiga de desgaste. O teste de nanoindentação, também chamado de teste de indentação instrumentado, depende da medida simultânea da carga e profundidade da indentação, produzida por cargas que podem ser tão pequenas quanto 0,1 mN e com medidas de profundidade na faixa de 20 nm (ASM Metals Handbook, 2000).

As LMFs encontram aplicações em SMEM e dispositivos médicos (Duerig, 2002; Otsuka e Kakeshita, 2002). Essas aplicações exploram a capacidade das LMFs para recuperar grandes estirpes inelásticas (8% de tensão de tração para ligas de NiTi e 4% para CuAlNi) por aquecimento ou carga mecânica (superelasticidade).

Para aperfeiçoar o *design* dos futuros SMEM e dispositivos médicos baseados em LMFs e melhorar o desempenho da liga em pequena escala, é necessário conhecimento microscópico do seu comportamento mecânico. A nanoindentação é um método usado para extrair as propriedades mecânicas dos materiais em pequena escala.

O efeito superelástico é uma propriedade mecânica excepcional exibida pelas LMFs, como consequência da transformação da fase martensítica termoelástica. Esse efeito ocorre na mudança de fase austenítica para fase martensítica promovida por uma carga mecânica externa, causando uma distorção de rede no cristal, que é revertida durante a descarga (Gómez-Cortés *et al.*, 2014). Ao longo desse processo, a energia mecânica é dissipada (trabalho plástico), exibindo um *loop* de histerese característico em sua resposta tensão-deformação (Otsuka e Wayman, 1998). Tal capacidade é proporcional ao amortecimento mecânico e numericamente igual à área interna do *loop* de histerese e pode ser avaliada pela Equação 3.1:

$$\eta = \frac{\Delta\Omega}{\pi W} \quad 3.1$$

Em que  $\Delta\Omega$  é a área total do *loop* de histerese e  $W$  é a área sob a curva até o carregamento máximo (Juan, 2009). A Figura 3.2 mostra o detalhamento das energias envolvidas no fenômeno de superelasticidade obtidas através do ensaio de nanodureza.

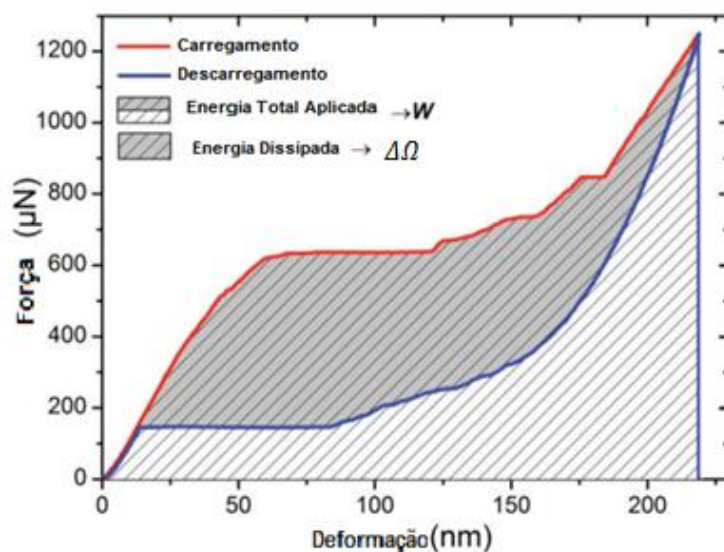


Figura 3.2 – Representação gráfica das energias envolvidas no ensaio de nanodureza. Gómez-Cortés (2014). [Modificado].

Segundo Gómez-Cortés (2014), esta propriedade foi amplamente estudada em diferentes LMFs e foi explorada em vários campos de aplicação tecnológica: engenharia civil, aeroespacial etc. A Figura 3.3 representa as energias envolvidas no sistema de carregamento e descarregamento. O parâmetro  $W_p$ , representa a energia dissipada (histerese), ou seja, o trabalho plástico. O parâmetro  $W_e$ , representa a energia absorvida, referente ao trabalho elástico. O trabalho elástico está ligado à capacidade de amortecimento do material e a resiliência.

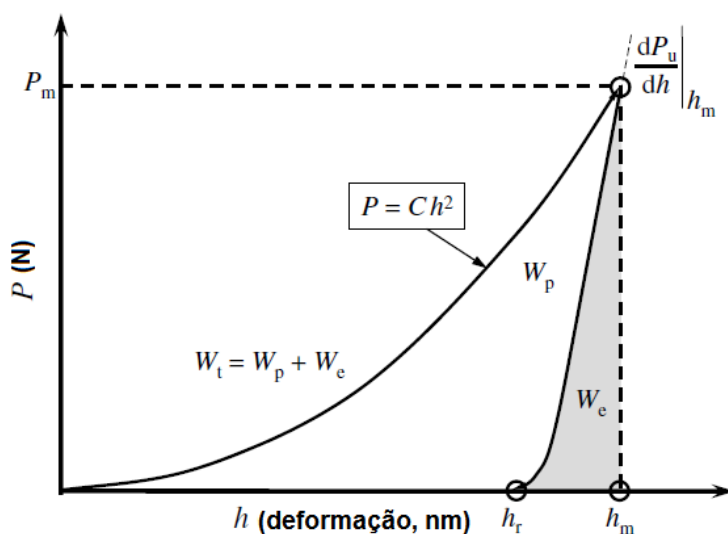


Figura 3.3 – Representação Gráfica das energias envolvidas no carregamento e descarregamento. Fonte: Gouldstone (2007).

### 3.1 MÉTODOS DE CÁLCULO

O método de Oliver e Pharr (1992) mostra que a técnica de nanodureza oferece precisão na determinação do Módulo Elástico por trabalhar com deformações próximas da escala atômica e por trabalhar em campos específicos de tensão. Essa técnica permite determinar com precisão (nível atômico) o Módulo de Young da liga – experimentalmente. A amostra é submetida a um ciclo de carregamento e descarregamento, onde  $h_f$  é o valor do deslocamento residual,  $h_m$  é o deslocamento máximo e  $S$  é a rigidez de contato (Figura 4.16).

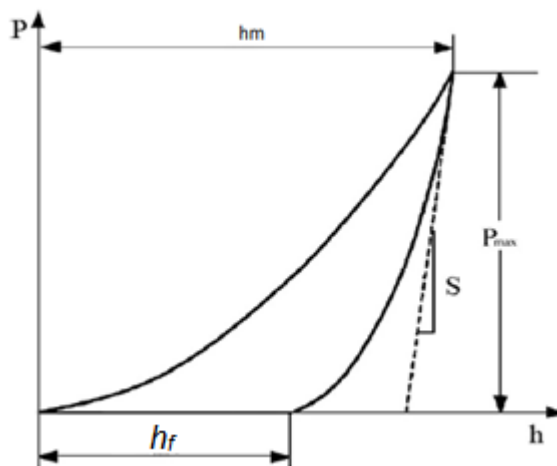


Figura 3.4 – Curva típica de nanoindentação com a curva de carregamento e descarregamento.  
Fonte: Dong (2013).

A área de contato efetiva,  $Q$ , pode ser calculada pela Equação 3.2. Onde  $K$  é a constante relacionada com as características do indentador e é igual a 24,56.

$$Q = Kh_c^2 \quad 3.2$$

A equação 3.3 permite calcular o Módulo Elástico Simplificado, onde  $\beta$  é uma constante de ajuste do indentador do tipo Berkovich com valor de 1,05.

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{\beta} \times \frac{S}{\sqrt{Q}} \quad 3.3$$

O Coeficiente de Poisson pode ser determinado de forma analítica através da equação 3.4:

$$E = (1 - \nu^2) \left( \frac{1}{E^*} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad 3.4$$

Em que  $E$  corresponde ao Módulo Elástico obtido através do ensaio de nanodureza e  $\nu$  ao Coeficiente de Poisson do material analisado. O  $\nu_i$  e o  $E_i$  correspondem, respectivamente, ao Coeficiente de Poisson e o Módulo Elástico do indentador do tipo Berkovich.  $E_i$  é igual a 1141GPa e  $\nu_i$  igual a 0,07 (Janakiraman, 2010).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga Cu-14Al-4Ni foi obtida através do processo de fundição a arco em atmosfera inerte em Argônio e vertida por diferença de pressão em um molde de cobre refrigerado a 20°C.

As caracterizações das ligas Cu-14Al-4Ni, Cu-14Al-4Ni0,5Ti, Cu-14Al-4Ni0,6Ti e Cu-14Al-4Ni0,7Ti foram realizadas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Difratomia de Raios-X (DRX), Microscopia Ótica Confocal (MO), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia de Força Atômica (AFM), Microdureza Vickers (MHV) e Nanodureza Vickers (NHV).

As técnicas de MEV, EDS, DRX e MHV foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural do IFBA. A AFM foi realizada no Laboratório no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da UFBA. A DSC e MO foram realizadas no Laboratório de Caracterização Termomecânica e Microestrutural de Materiais Inteligentes da UnB. A NHV foi realizada na USP-São Carlos.

### 4.1 - FUNDIÇÃO DA LIGA CU-14AL-4NI

Os materiais que compõem a liga (cobre, alumínio, níquel e titânio) foram selecionados com pureza de 99,99%. Tais elementos foram pesados em balança de precisão ( $10^{-3}$ g) e submetidos a um processo de decapagem química em solução de NaOH (soda cáustica) durante 10 minutos. Posteriormente, foram lavados em água corrente e secados. A quantidade em massa da liga foi distribuída com base na composição nominal da liga Cu-14Al-4Ni, conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição nominal dos elementos da liga.

MASSA DA LIGA (g)	MASSA DOS ELEMENTOS DE BASE			MASSA DO ELEMENTO REFINADOR (g)	wt.% ELEMENTO REFINADOR	% TOTAL
	Cu	Al	Ni			
20,00	16,40	2,80	0,80	0,00	0,00	100,0
	16,58	2,46	0,82	0,14	0,70	100,0
	16,60	2,46	0,82	0,12	0,60	100,0
	16,62	2,46	0,82	0,10	0,50	100,0



Foram obtidos 16 lingotes de aproximadamente 5g cada. Quatro para cada composição: 0%, 0,5%, 0,6% e 0,7% de titânio. Os CP's foram obtidos em forma chata (3mm x 5mm), com comprimento de 35,0mm, conforme apresentado na Figura 4.1.

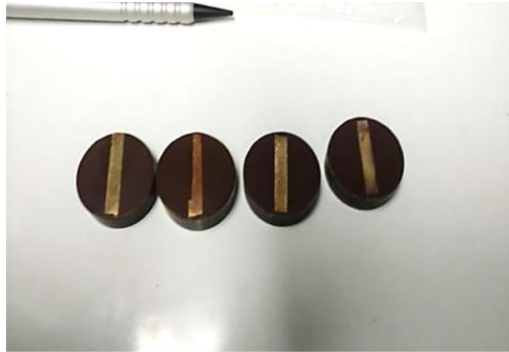


Figura 4.1: Lingotes da liga Cu-14Al-4Ni(Ti).

Para a realização da fundição a arco (Figura 4.2) foi feita a limpeza por três ciclos (vácuo por 5 minutos seguido por injeção de argônio) dentro da câmara de fundição. Além disso, foi utilizado um *getter* (massa de titânio puro) para ser fundido antes da liga com o objetivo de sequestrar o oxigênio remanescente no ambiente, impedindo assim a ocorrência de oxidação e aumentar o controle de composição química (Figura 4.3a). A temperatura do molde foi de 20°C (Figura 4.3b), resfriado por um permutador de calor. Quando a liga apresentou-se no estado líquido, a válvula de sucção (situada abaixo do molde) foi aberta e a amostra succionada rapidamente para o canal do molde, sob uma pressão de 600mbar.

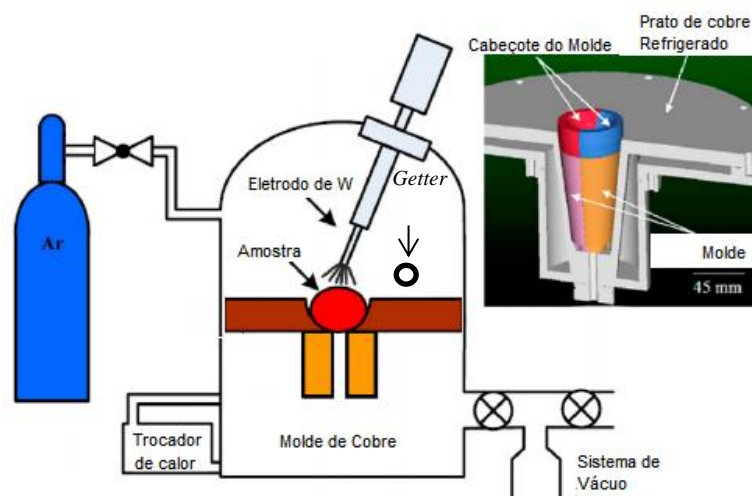


Figura 4.2 – Esquema de Forno a arco com sistema de solidificação rápida. (Qiao, 2016). [Modificado].

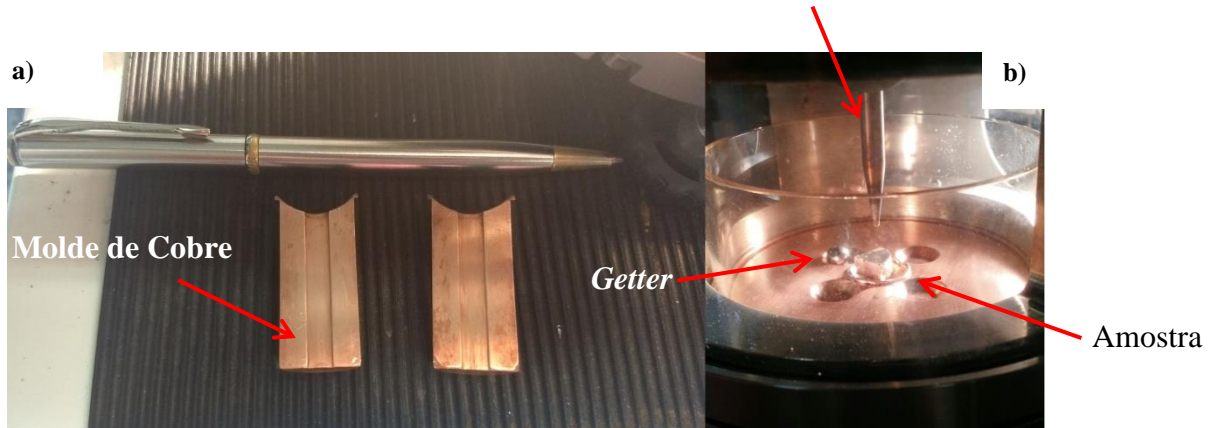


Figura 4.3: Molde de cobre (a). Detalhes do *Getter*, eletrodo e amostra (b).

## 4.2 – TRATAMENTOS TÉRMICOS

### 4.2.1 Análise Térmica de Alta Temperatura (ATA)

A Análise Térmica de Alta temperatura (ATA) foi aplicada para determinar os eventos térmicos em altas temperaturas, tais como: temperatura de homogeneização (betatização) e de fusão da amostra. As amostras foram submetidas a um aquecimento de 30°C a 1400°C, com a taxa de 50°/min com o objetivo de determinar a temperatura e o tempo de tratamento. O equipamento utilizado foi o Calorímetro SDQ600 TA Instruments® de Análise Térmica Diferencial (Figura 4.4). Foram retiradas três amostras de 150mg aproximadamente de cada lingote. Foi utilizado cadinho de alumina e fluxo de argônio.



Figura 4.4: Analisador Térmico utilizado para levantamento das temperaturas de tratamento e fusão.

#### 4.2.2 – Betatização e Têmpera

Após a determinação das temperaturas de eventos térmicos, os lingotes no estado bruto de fusão foram betatizados a 1100°C - temperatura de pico. O tempo estimado foi de 30 minutos (através da ATA) no forno tubular (Figura 4.5), de acordo com o resultado da Análise Térmica Diferencial (ATD), e temperados em água a temperatura ambiente (25°C).

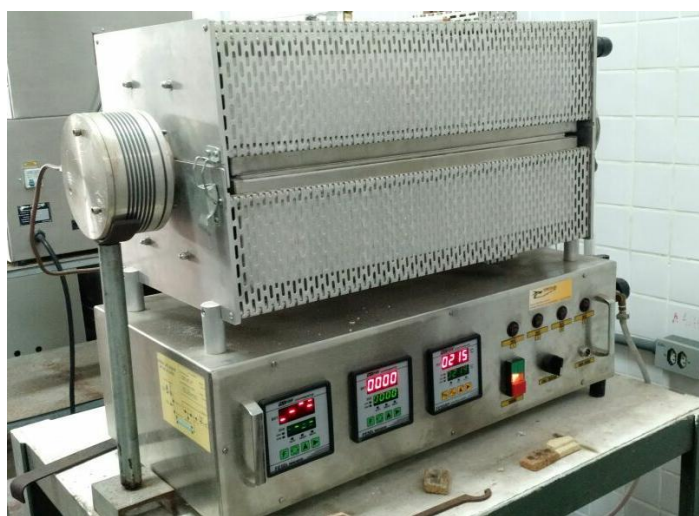


Figura 4.5: Forno tubular para tratamento térmico.

As amostras foram inseridas uma hora após o forno atingir a temperatura de tratamento a fim de garantir a temperatura de tratamento.

#### 4.3 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, TÉRMICA E NANOMECÂNICA

As análises microestruturais, térmicas e nanomecânica foram realizadas com o objetivo de avaliar a influência do método de obtenção da liga e da adição de diferentes teores de titânio. A microestrutura da liga Cu-14Al-4Ni foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram obtidas as temperaturas de transformação de fase e de tratamento térmico através da técnica de DSC e ATD. As fases cristalinas da liga foram determinadas através de DRX. Os comportamentos micro e nanomecânico foram avaliados através de ensaios de microdureza (MHV) e nanodureza (NHV).

### 4.3.1 – Metalografia e Microscopia Ótica

Para realização do ensaio metalográfico os lingotes foram cortados com disco de diamante (0,4mm de espessura) em sete partes de aproximadamente 4,0mm de espessura. Posteriormente, as amostras foram embutidas com a face lateral para serem analisada, lixadas e polidas. O processo de lixamento foi gradativo, utilizando lixas de granulometria de 200 a 2500 *mesh*. O polimento foi feito com alumina de 0.3micra a 200rpm. Por conseguinte, as amostras foram submetidas a um polimento, por vibração automática e contínua durante 5 horas utilizando um Vibromet com alumina de 0,05um, (Figura 4.6). Em seguida as amostras foram atacadas com Percloreto Férrico a 10% e visualizadas no Microscópio Ótico Confocal Olympus (ASM Handbook, 1992) (Figura 4.7).



Figura 4.6 – Equipamento de polimento vibratório automático (Vibromet).

A metodologia aplicada nos procedimentos metalográfico, com aplicação do polimento por vibração, foi direcionada para a técnica de nanodureza. Essa técnica exige um excelente acabamento superficial para evitar interferências nos resultados.



Figura 4.7 - Microscópio Confocal Olympus.

### 4.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura, EDS e EBSD

Através do MEV, foram analisadas as amostras tratadas termicamente. A técnica de EDS, acoplada ao MEV, permitiu determinar a composição química das amostras, bem como a distribuição dos elementos químicos que compõem as amostras através do mapeamento (Figura 4.8).

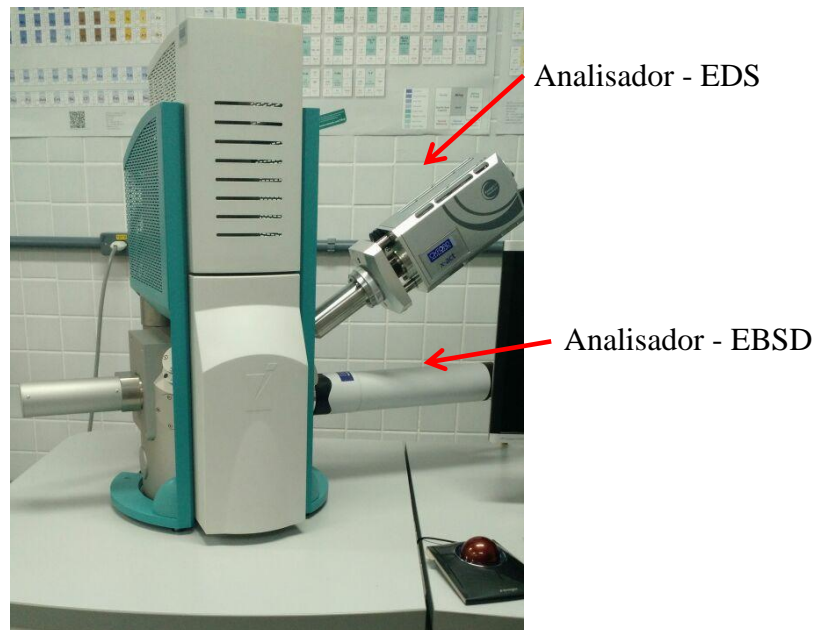


Figura 4.8: Microscópio Eletrônico de Varredura e Analisador por EDS.

#### 4.3.2.1 – Tamanho de grão – Norma ASTM E112

A medição de Tamanho de Grãos, da liga Cu-14Al-4Ni e com adição de titânio, foi realizada através do *software Stream Essentials Desktop* do microscópio confocal OLYMPUS OLS4100. Foi realizada também uma medição direta, baseada na Norma ASTM E112, através do microscópio eletrônico de varredura (ANEXO I).

Para os propósitos de aplicação dos métodos a serem abordados para medição de tamanho de grão, segundo a Norma ASTM E112, têm-se as seguintes considerações:

- i) Grão é toda área confinada por um contorno original, no qual o material contenha estrutura de grãos cristalinos maclados;
- ii) Em materiais que possuem dois ou mais elementos, o tamanho de grão se refere aos da matriz, exceto nos materiais em que a segunda fase apresente tamanho ou continuidade significativa, a ponto de ser estimada separadamente.
- iii) Fases e inclusões são constituintes de tamanhos pequenos (muito menores que o grão), as quais não são consideradas na estimativa do tamanho de grão.

Os procedimentos de intercepção são recomendados especialmente para todas as estruturas que se afastem da forma uniforme - equiaxial. O Método de Heyn, Procedimento de Intercepção Linear, estima o tamanho médio de grão contando o número de grãos interceptados por uma ou mais linhas retas suficientemente longas para produzir pelo menos 50 intercepções (Figura 4.9). A precisão do tamanho do grão por este método é uma função do número de intercepções de grãos contadas.

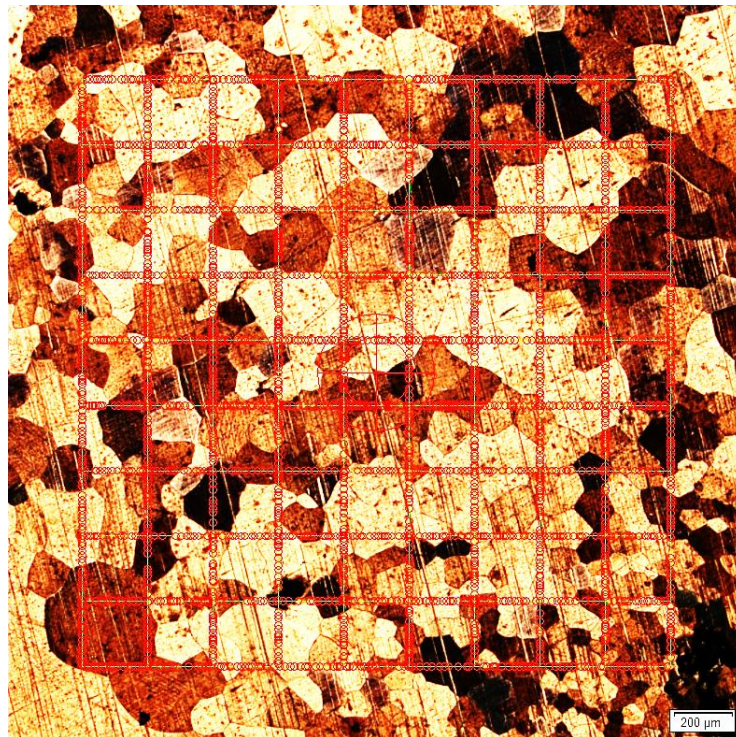


Figura 4.9 – Exemplo de aplicação do Método de Heyn para liga Cu-14Al-4Ni. (Ref: Autor).

A relação entre o tamanho de grão (TG) baseado na Norma ASTM E-112 e o TG medido em micrometro está representada pela Figura 4.10. O Número de Grão ASTM é inversamente proporcional ao tamanho do grão medido.

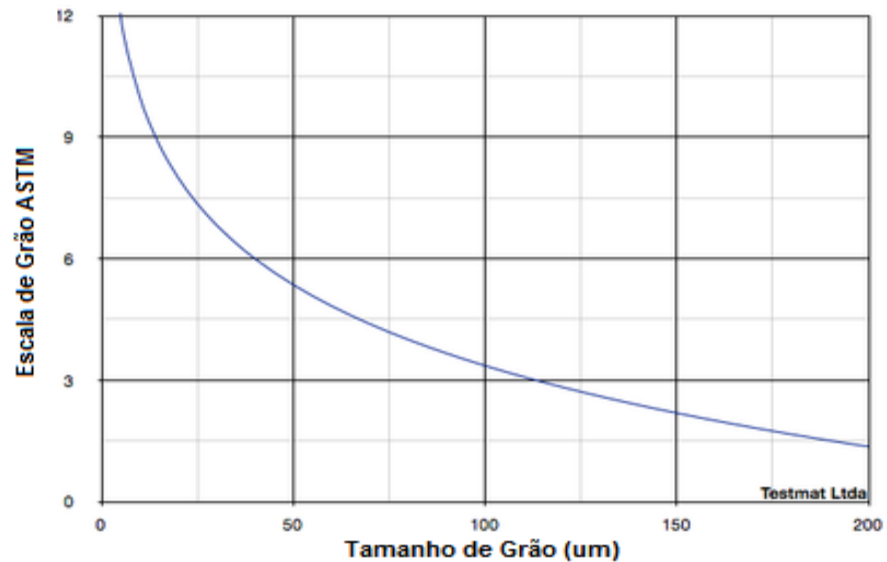


Figura 4.10 - Número de Grão ASTM em relação ao grão medido em micrometros.

### 4.3.3 – Microscopia de Força Atômica

O estudo das ligas foi realizado no microscópio de força atômica, modelo SHIMADZU modelo SPM9700 (Figura 4.11), utilizando o modo de contato para determinação da rugosidade.



Figura 4.11 – Microscópio de Força Atômica.

#### 4.3.4 - Análise Térmica

Os eventos térmicos explorados pela calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram: i) temperaturas de início e fim de transformação de fase; ii) temperatura dos picos endotérmicos e exotérmicos das transformações de fase das amostras submetidas ao TT; iii) temperatura de betatização; iv) temperatura de fusão. Foi determinada também a entalpia das transformações de fase.

##### 4.3.4.1 – Análise Térmica de baixa temperatura (ATB)

A Análise Térmica de Baixa temperatura (ATB) foi realizada com uma taxa de 10°C/min numa faixa de temperatura variando de 0°C até 250°C. O ensaio foi realizado com o equipamento Perkin Elmer DSC8000 (Figura 4.12). Foi retirada uma amostra de cada lingote com massas de aproximadamente 3mg, utilizando cadinhos de alumínio.



Figura 4.12: Calorímetro utilizado para levantamento das curvas de transformação.

#### 4.3.5 - Difratometria de Raios –X

As amostras foram submetidas a uma tensão de 40kV e corrente de 30mA, no regime de  $2\theta$ , taxa de 1°/min entre 30° e 120°, utilizando o equipamento SHIMADZU modelo XRD 7000 (Figura 4.13), com radiação Cu-K. A análise foi feita a temperatura ambiente. A identificação dos planos foi obtida através do banco de dados do próprio equipamento. Os *softwares* Maud e X-Pert foram usados para auxiliar as análises difratométricas das ligas.



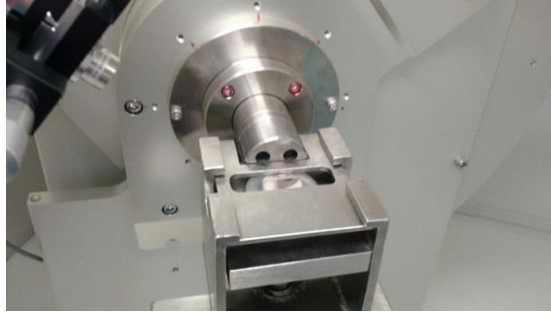


Figura 4.13: Difratômetro de Raios-X.

#### 4.3.6 – Microdureza Vickers

Com o auxílio do microdurômetro HMV-2 da SHIMADZU (Figura 4.14) foi possível determinar o nível de microdureza das amostras. Foram realizadas quinze medições em três regiões diferentes das amostras (extremidades e centro da seção transversal dos CP's), com o objetivo de verificar, também, a homogeneidade no nível de microdureza e tratar estatisticamente os dados. A carga aplicada foi de 22g.



Figura 4.14: Microdurômetro.

#### 4.3.7 – Nanodureza

O ensaio de Nanodureza foi realizado com o Equipamento NANOVEA Modelo PB1000, Figura 4.15. Foram realizadas dez indentações ao longo da superfície da seção transversal de cada amostra. A carga máxima aplicada foi de 100mN e a taxa de aplicação foi de 10mN/min. O indentador utilizado foi de diamante do tipo Berkovich.

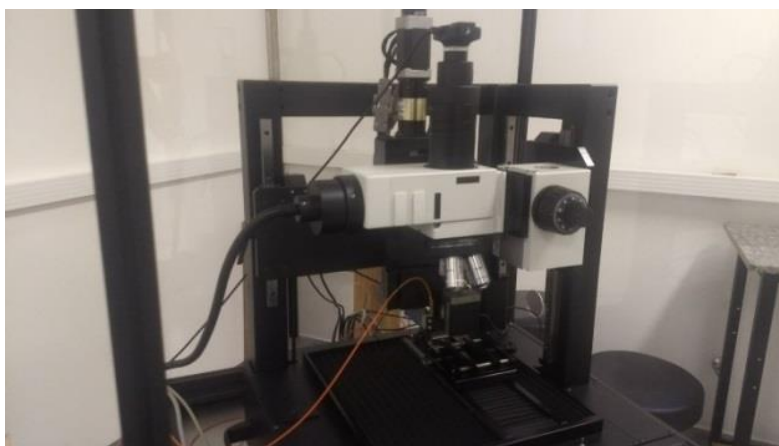


Figura 4.15 – Equipamento de Nanodureza.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras obtidas pelo processo de fundição a arco e solidificadas rapidamente apresentaram um bom controle de composição química, com desvio padrão máximo de 0,09%, em peso, em relação à composição nominal da liga – com base na Espectroscopia de Energia Dispersiva. A liga foi caracterizada microestruturalmente após serem submetidas à betatização e têmpera.

### 5.1 – Determinação Da Composição Química

A análise de composição química foi feita por *EDS* por mapeamento e mostrou-se de acordo com as porcentagens atribuídas às amostras. As Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 mostram, respectivamente, as composições das amostras Cu-14Al-4Ni, Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti, Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti, Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti.

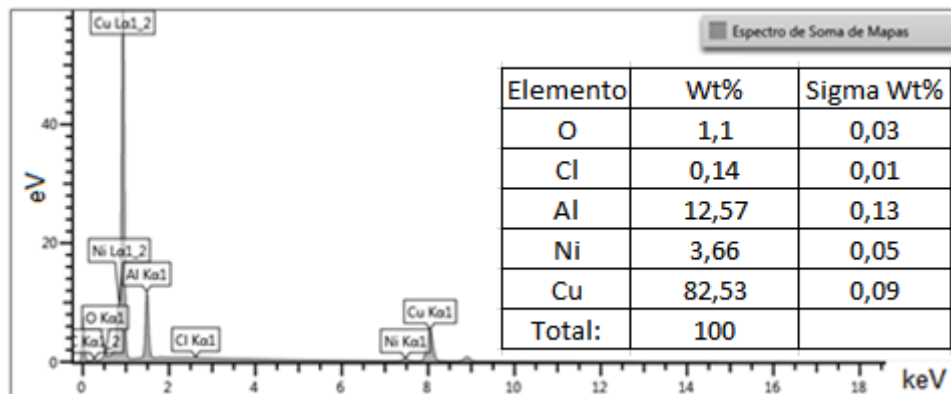


Figura 5.1: Composição química da liga Cu-Al-Ni obtida por *EDS* da liga.

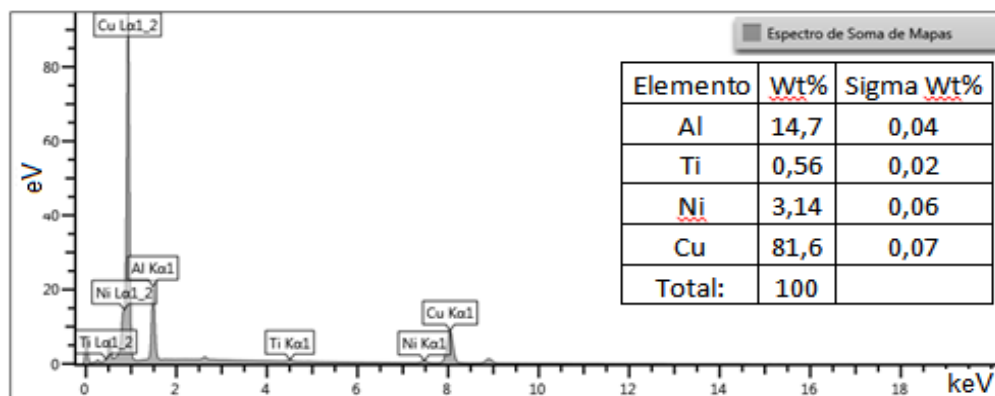


Figura 5.2: Composição química da liga Cu-Al-Ni-0,5Ti obtida por *EDS*.

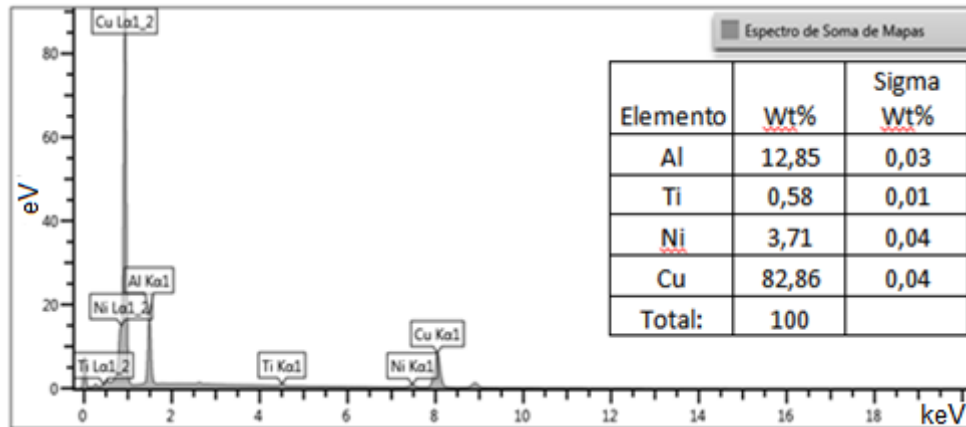


Figura 5.3: Composição química da liga Cu-Al-Ni-0,6Ti obtida por EDS.

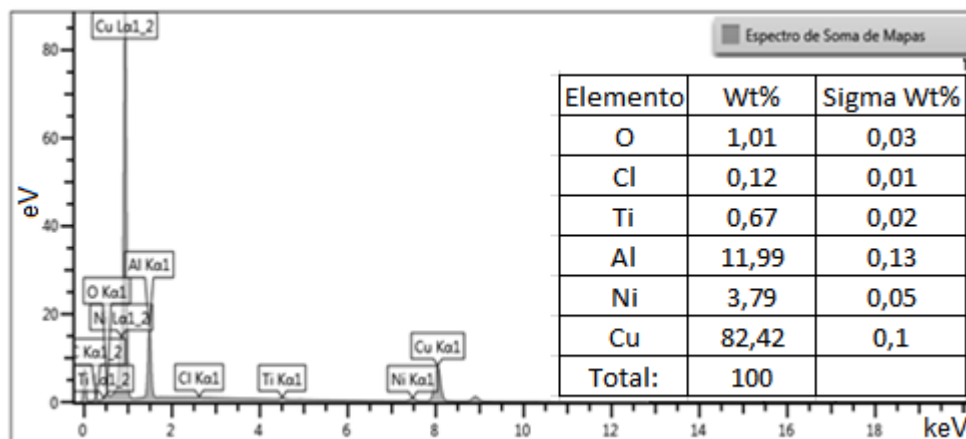


Figura 5.4: Composição química da liga Cu-Al-Ni-0,7Ti obtida por EDS.

As Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 mostram a microanálise por EDS das amostras. As análises revelaram uma convergência entre a composição química nominal e a composição real da liga. As distribuições dos elementos da liga estão representadas nas figuras através de cores. Sendo cobre, alumínio, níquel e titânio indicados pelas cores vermelha, azul claro, verde e azul escuro, respectivamente. É possível ratificar a homogeneidade pela superposição de todas as cores.

Pode-se notar uma distribuição homogênea dos elementos que compõem a liga. Isso corrobora com a informação de que o processamento a vácuo e a solidificação rápida contribuem para o controle de composição química do material. (Araki, 2011; Gojic, 2011).

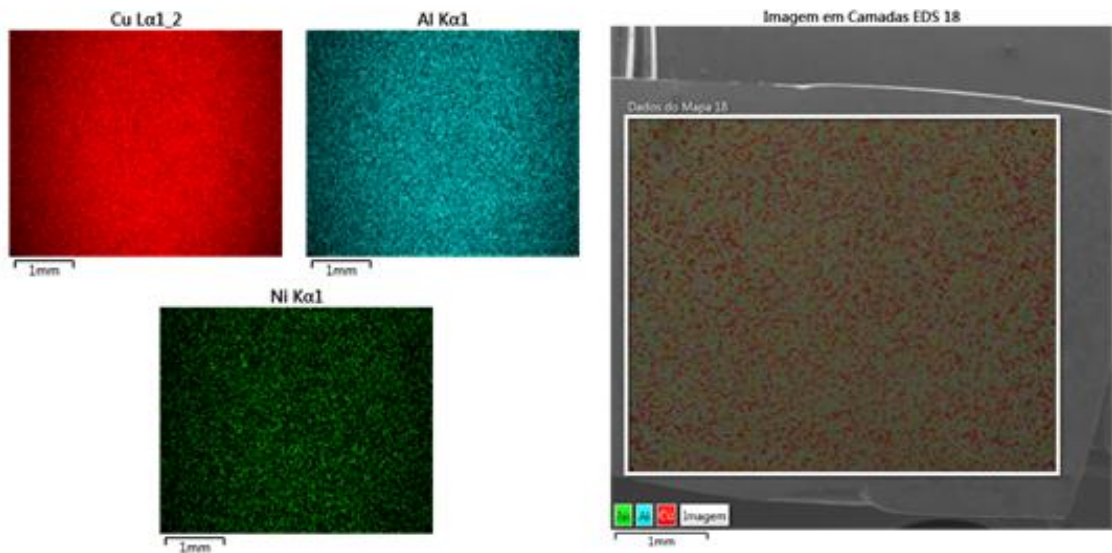


Figura 5.5: Mapeamento da composição química da liga Cu-14Al-4Ni.

Através da técnica de mapeamento por *EDS* foi possível detectar a distribuição dos elementos que compõem a liga Cu-14Al-4Ni. O processo de Solidificação Rápida implicou uma distribuição homogênea dos elementos (Figura 5.5).

Para as ligas Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti, Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti foi possível detectar a distribuição do titânio.

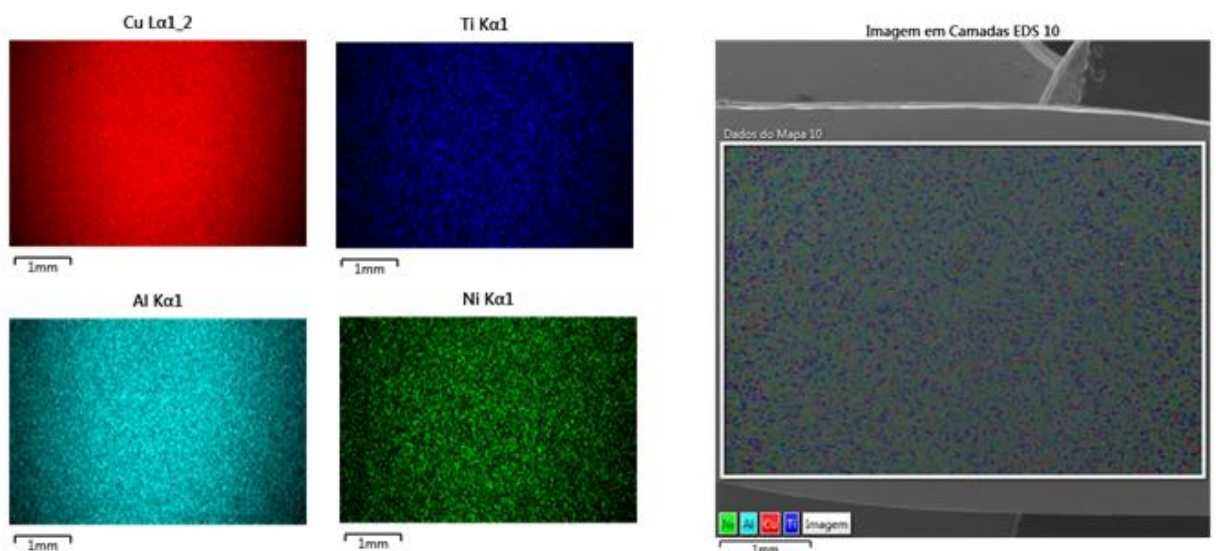


Figura 5.6: Mapeamento da composição química da liga Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti.

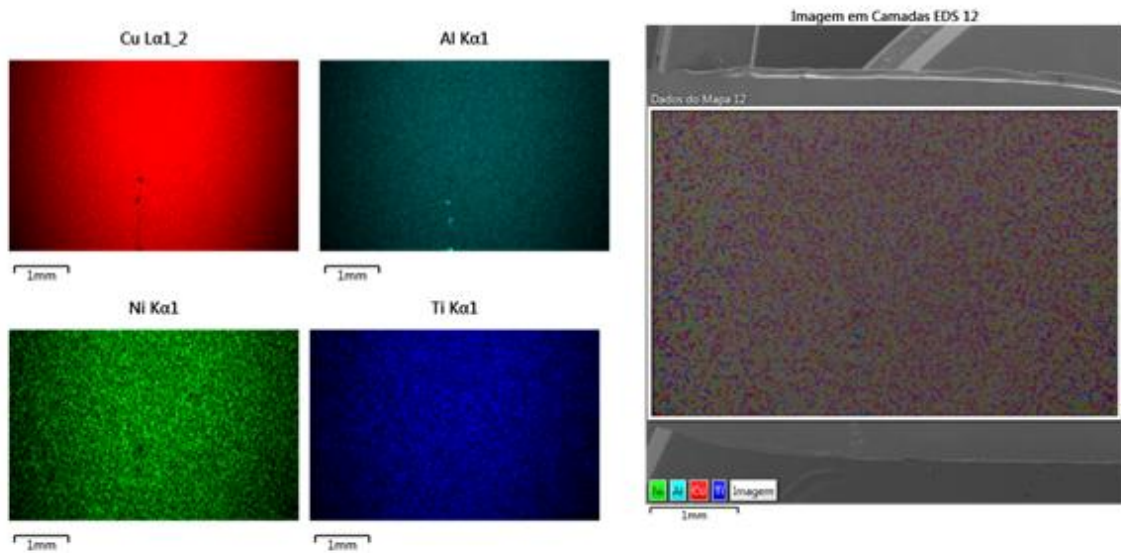


Figura 5.7: Mapeamento da composição química da liga Cu-14Al-4Ni0,6Ti.

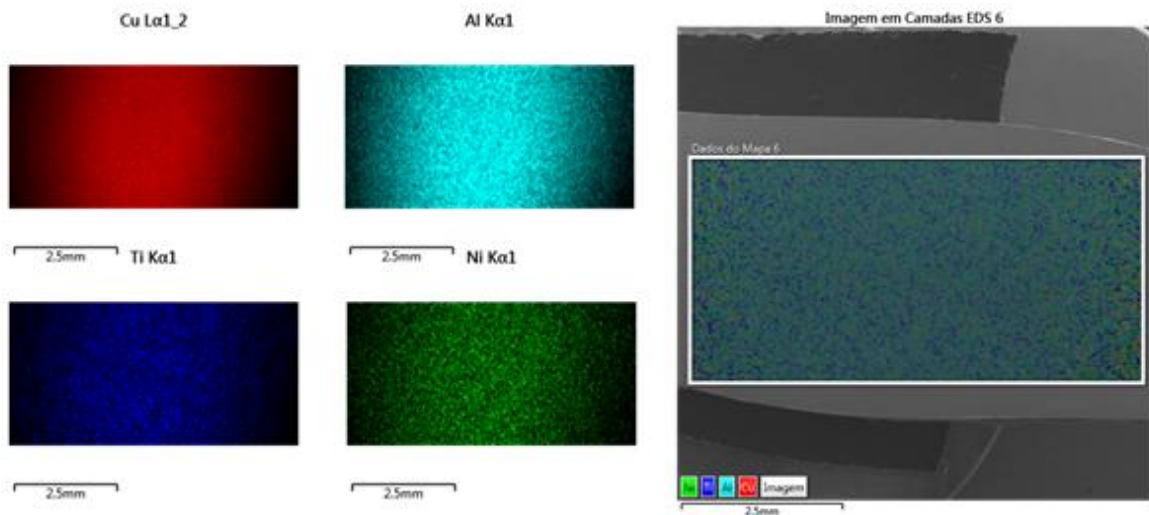


Figura 5.8: Mapeamento da composição química da liga Cu-14Al-4Ni0,7Ti.

## 5.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 5.9 mostra a evolução da estrutura cristalina das ligas através de análise difratométrica. Durante o resfriamento, a fase  $\beta$  decompõe-se no ponto eutetóide  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2 + \beta_2$ , abaixo de  $565^\circ\text{C}$  (Sedlak *et al*, 2005). Em que  $\alpha$  representa uma solução sólida, rica em cobre, de estrutura cúbica de face centrada.

Por sua vez,  $\beta_2$  representa a fase Ni-Al de estrutura cúbica de corpo centrado e  $\gamma_2$  representa uma solução sólida do tipo  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  de estrutura cristalina cúbica simples (Alexey *et al*, 2016). A elevada quantidade da fase  $\gamma_2$  (ligada ao Ni), sugere que o material apresenta uma microestrutura homogênea (Alexey *et al*, 2016). A liga Cu-14Al-4Ni apresentou como estrutura cristalina predominante a fase  $\gamma_2$ , proveniente da decomposição da fase  $\beta$ , de caráter policristalino, que tende a aumentar a fragilidade da liga (Lojen *et al*, 2005).

A resposta da análise difratométrica da liga Cu-14Al-4Ni solidificada rapidamente foi de uma estrutura rica em fase  $\gamma_2$  (90,7%) e com a presença da fase  $\beta_2$  (9,3%). A fase  $\gamma_2$  apresenta uma estrutura tipicamente martensítica ( $\beta'$ ;  $30,19^\circ$  e  $63,5^\circ$ ) (Matlakhova *et al*, 2011). Não houve formação de fase  $\alpha$  para essa liga.

A liga Cu-14Al-4Ni-0,5Ti, provavelmente devido a ação do titânio, apresentou estrutura cristalina rica em fase  $\gamma_2$  (95,02%) e a fase “x”, de fórmula química  $\text{CuNi}_2\text{Ti}$  (4,98%) (Saud *et al*, 2015).

Entretanto, para a liga Cu-14Al-4Ni-0,6Ti, o teor de 0,6% de Ti pode ter contribuído para a redução da fase  $\gamma_2$  (53,95%) e para a formação das fases formadas com titânio:  $\text{CuNi}_2\text{Ti}$  (41,65%) (van Loo *et al*, 1978) e  $\text{AlCu}_2\text{Ti}$  (4,4%) (Raman *et al*, 1965).

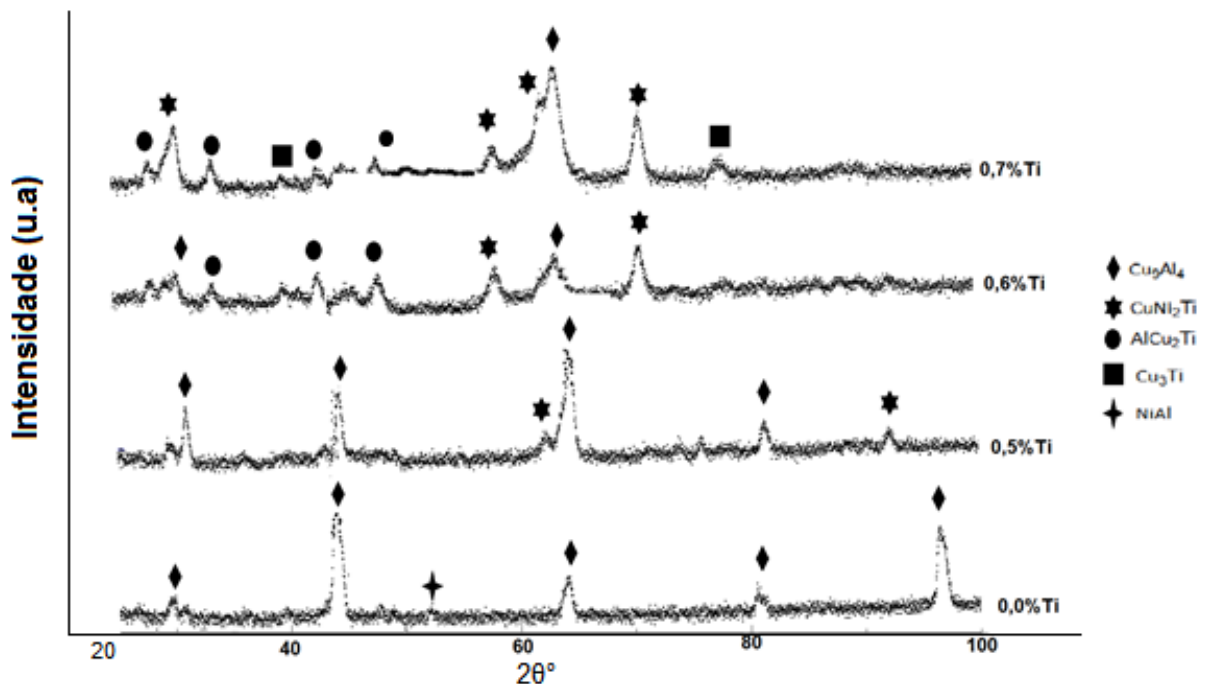


Figura 5.9 - Difratogramas das ligas após o tratamento térmico de betatização e têmpera.

A análise difratométrica da liga Cu-14Al-4Ni-0,7Ti mostrou a atuação benéfica do teor de 0,7% de titânio no que diz respeito a redução da quantidade da fase frágil Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>. Além disso, o teor de 0,7% de titânio contribuiu para o aumento da quantidade das fases CuNi<sub>2</sub>Ti e AlCu<sub>2</sub>Ti. Contudo, este teor de titânio propiciou a formação de 5,6% de uma estrutura tipicamente martensítica, ordenada por Cu<sub>3</sub>Ti (Karlsson, J, 1951) e denominada de fase “x” (Saud *et al*, 2015).

A Tabela 5.1 mostra a disposição das fases presentes em cada liga, bem como a porcentagem em peso (*wt.%*) referente a cada fase. É possível notar uma considerável redução da fase  $\gamma_2$  para as ligas Cu-14Al-4Ni0,6Ti e Cu-14Al-4Ni0,7Ti.

Para as ligas Cu-14Al-4Ni-0,6Ti e Cu-14Al-4Ni-0,7Ti a formação da fase AlCu<sub>2</sub>Ti reduz a concentração de titânio na matriz, diminuindo a dispersão de elétrons e melhorando a condutividade elétrica da liga (Semboshi *et al*, 2014; Liu, 2016). Além da fase AlCu<sub>2</sub>Ti, a fase martensítica Cu<sub>3</sub>Ti também contribui significativamente com o aumento da condutividade elétrica (Liu *et al*, 2016). É possível notar que a quantidade da fase Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> diminuiu com o aumento do teor de titânio. Contudo, a precipitação da fase  $\gamma_2$  não pode ser totalmente suprimida. Isso tornaria o processo de fundição instável devido ao aumento da velocidade de solidificação (Wang *et al*, 2011).

Tabela 5.1 - Porcentagens das fases presentes nas ligas.

Ligas	Fases	wt.%	GoF
Cu-14Al-4Ni	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	91,0	2,9689
	NiAl	9,0	
Cu-14Al-4Ni-0,5Ti	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	95,0	2,5521
	CuNi <sub>2</sub> Ti	5,0	
Cu-14Al-4Ni-0,6Ti	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	54,0	2,3756
	CuNi <sub>2</sub> Ti	42,0	
	AlCu <sub>2</sub> Ti	4,0	
Cu-14Al-4Ni-0,7Ti	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	39,0	3,1161
	CuNi <sub>2</sub> Ti	49,0	
	AlCu <sub>2</sub> Ti	6,0	
	Cu <sub>3</sub> Ti	6,0	



O termo “*GoF*” (*Goodness off Fit*) representa o quão bom foi o coeficiente de ajuste para as interações realizadas para a identificação das fases – quanto mais próximo de um, mais confiável (Brian, 2006).

### 5.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica de alta temperatura (até 1400°C) permitiu determinar as temperaturas de betatização e a estimativa do tempo de transformação em função da massa da amostra. A análise térmica de baixa temperatura foi aplicada para determinar as temperaturas de eventos térmicos de início e fim de transformação de fase.

#### 5.3.1 – Análise Térmica de Alta Temperatura (ATA)

As amostras foram submetidas a um ciclo de aquecimento da temperatura ambiente até 1400°C a uma taxa de 50°/min. As Figuras 5.10 e 5.11 exibem as temperaturas de formação de fase  $\beta$ .

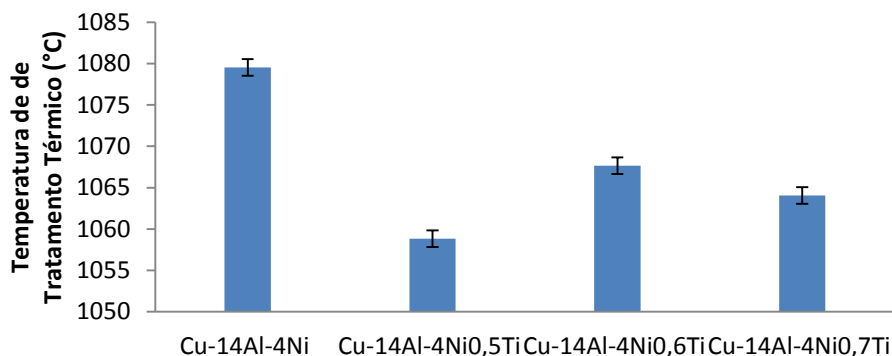


Figura 5.10 – Temperaturas de betatização em função da porcentagem de titânio.

A adição de titânio acarretou uma pequena redução nas temperaturas de betatização da liga, em relação à liga Cu-14Al-4Ni. Porém, o aumento do teor de Ti não provocou alterações significativas nesta temperatura. Para garantir a homogeneidade das ligas na betatização e considerando o erro do forno, foi acrescido 10°C para cada amostra na realização do tratamento térmico.

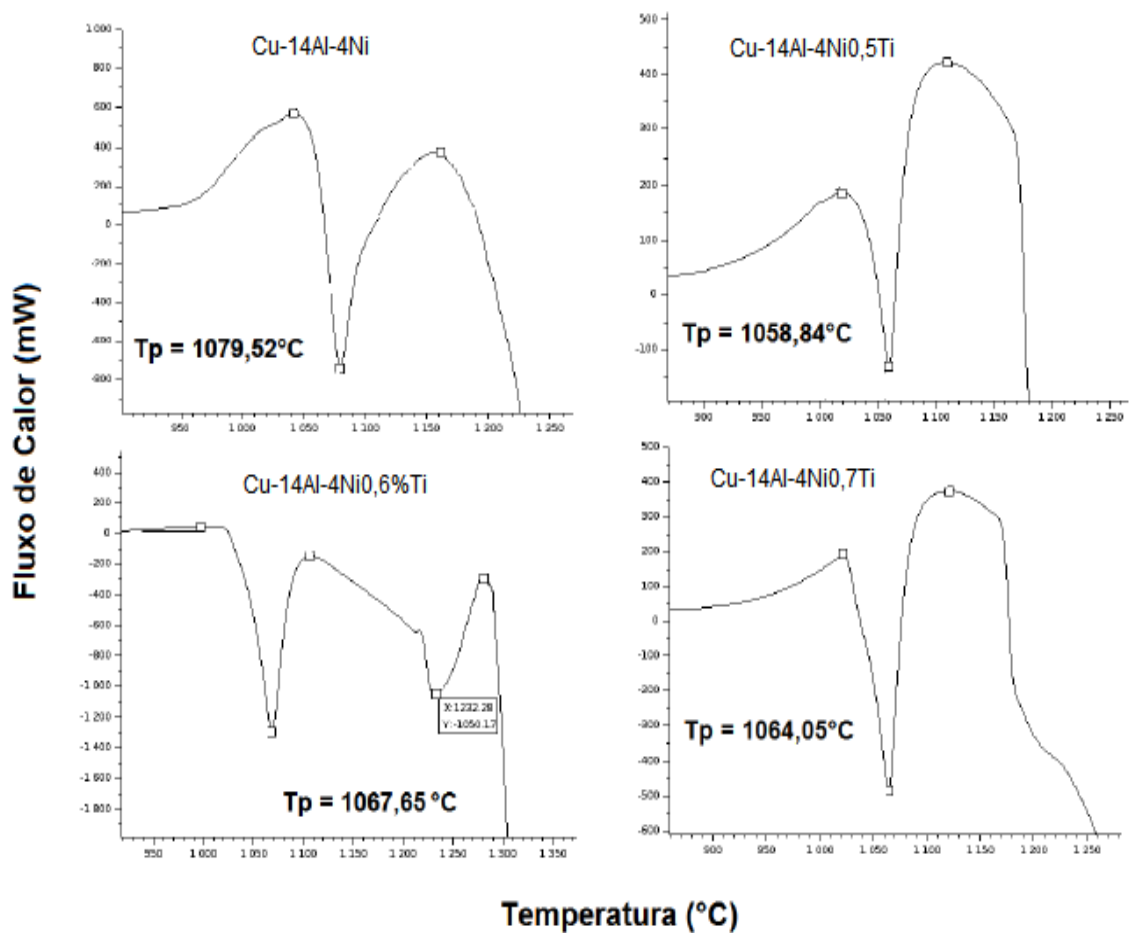


Figura 5.11 - Temperaturas de pico de betatização utilizadas no tratamento térmico.

### 5.3.2 – Análise Térmica de Baixa Temperatura (ATB)

Os parâmetros dos eventos térmicos associados à Transformação Martensítica Reversível (TMR), durante os ciclos de resfriamento e aquecimento das ligas, estão apresentados na Figura 5.12. Para a liga Cu-14Al-4Ni, a TMR ocorre entre  $+131,15^\circ\text{C}$  ( $M_s$ ) e  $+44,73^\circ\text{C}$  ( $M_f$ ) tendo temperatura de pico de  $98,18^\circ\text{C}$  ( $M_p$ ) com uma entalpia de  $2,23\text{J/g}$  ( $\Delta h_M$ ), no resfriamento (Figura 5.12a). A análise de DSC mostrou no aquecimento (Figura 5.12b) que a TMR ocorre no intervalo de  $+20,46^\circ\text{C}$  ( $A_s$ ) a  $+91,31^\circ\text{C}$  ( $A_f$ ), através do processo endotérmico com uma entalpia de transformação de fase de  $2,07\text{J/g}$  ( $\Delta h_A$ ). A análise apresenta uma temperatura de pico de  $+62,31^\circ\text{C}$  ( $A_p$ ), quando o fluxo de calor é máximo. A medida da amplitude da histerese térmica foi determinada pela diferença entre as temperaturas críticas de pico ( $T = A_p - M_p$ ), sendo igual a  $35,875^\circ\text{C}$  (Otsuka e Wayman, 1998).

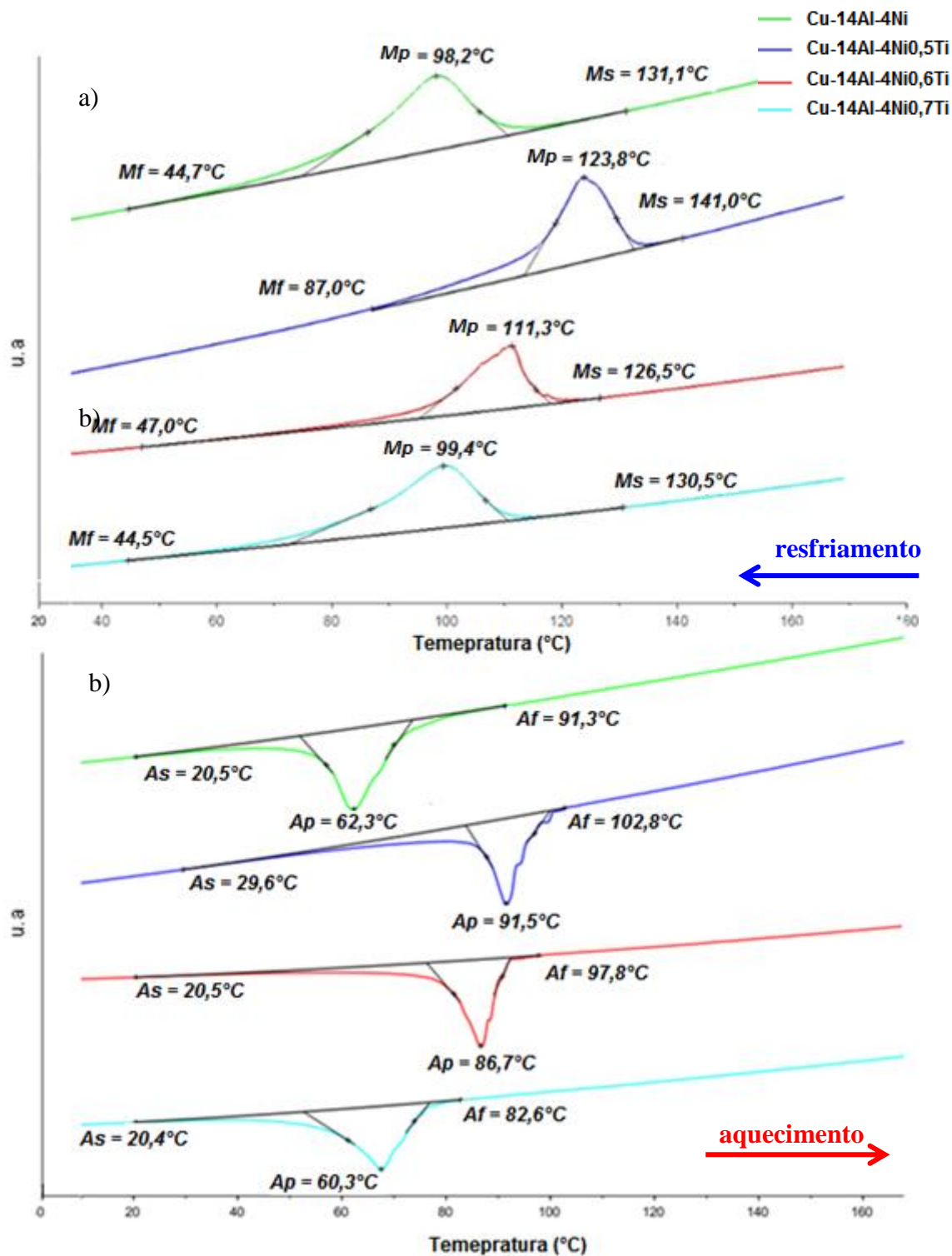


Figura 5.12 – Curvas de Resfriamento (a) e Aquecimento (b) das ligas Cu-14Al-4Ni com e sem a adição de Ti solidificada rapidamente.

Para a amostra Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti, a TMR ocorre entre +140,98°C ( $M_s$ ) e +87,0°C ( $M_f$ ) com uma entalpia de 2,05J/g ( $\Delta h_M$ ) e temperatura de pico 123,8°C ( $M_p$ ), no resfriamento (Figura 5.12a). A histerese térmica foi determinada em aproximadamente 32,27 °C. No aquecimento (Figura 5.12b) a TMR ocorre no intervalo de +29,56°C ( $A_s$ ) a +102,8°C ( $A_f$ ), através do processo endotérmico com

uma entalpia de transformação de fase de 1,9J/g ( $\Delta h_A$ ) e temperatura de pico registrada foi 91,53°C ( $A_p$ ).

Para a amostra Cu-14Al-4Ni0,6Ti a TMR ocorre entre +130,8°C ( $M_s$ ), +59,33°C ( $M_f$ ) e temperatura de pico 116,84°C ( $M_p$ ) com uma entalpia de 2,2J/g ( $\Delta h_M$ ), no resfriamento (Figura 5.12a). No aquecimento (Figura 5.12b) a TMR ocorre no intervalo de +20,49°C ( $A_s$ ) a +97,85°C ( $A_f$ ), através do processo endotérmico com uma entalpia de transformação de fase de 2,14J/g ( $\Delta h_A$ ). A temperatura de pico registrada foi 86,7°C ( $A_p$ ). A histerese térmica foi determinada em aproximadamente 30,13°C.

A amostra Cu-14Al-4Ni0,7Ti, no resfriamento da liga (Figura 5.12a), apresentou TMR entre +130,5°C ( $M_s$ ), +44,55°C ( $M_f$ ) e temperatura de pico igual a 99,4°C ( $A_p$ ) com uma entalpia de 2,3J/g ( $\Delta h_M$ ). A histerese térmica foi determinada em aproximadamente 31,86°C. No aquecimento (Figura 5.12b), a TMR ocorre no intervalo de +20,42°C ( $A_s$ ) a +82,8°C ( $A_f$ ), através do processo endotérmico com uma entalpia de transformação de fase de 2,1 J/g ( $\Delta h_A$ ). A temperatura de pico registrada foi 67,55°C ( $A_p$ ).

Comparando as análises de difração de raios-X (Figura 5.9), após o tratamento térmico, observa-se uma concordância com os resultados obtidos. A transformação de fases da liga investigada é muito complexa, pois as fases presentes são coerentes entre si e muito sensíveis às mudanças microestruturais quando submetidas a fluxos de calor. Uma das condições que ratifica essa convergência entre as fases presentes na microestrutura da liga Cu-14Al-4Ni é a existência de um único pico na análise térmica (Otsuka e Wayman, 1999; Recarte *et al.*, 1999; Sang-ho Kang *et al.*, 2001; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007). Apenas um único pico indica a sequência de TMR da liga monocristalina Cu-14Al-4Ni.

Foi possível observar redução de histerese das ligas com adição de Ti em comparação a liga Cu-14Al-4Ni. A amostra com Cu-14Al-4Ni0,6Ti apresentou o menor valor de histerese em relação às outras amostras. Esse fato pode ser explicado pela presença quase que predominante da fase  $\beta'1$ , confirmada pela análise difratométrica (Figura 5.9) e mais adiante pela Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura. O baixo valor de energia envolvido na transformação de fase das ligas em estudo, que se configura a força eletromotriz, pode ser justificado pelo

refinamento da microestrutura devido ao processo de solidificação rápida associada à adição de titânio. O baixo valor de entalpia denota baixo nível de imperfeições (Otsuka *et al.*, 1974; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007). Porém, foi observado um elevado nível de histerese em relação à literatura. Baixa histerese é apreciável para aplicações em sensores. Para aplicações em que é necessária uma recuperação de forma em grande escala com força suficiente, como por exemplo, para o acoplamento de tubos, a transformação B2 - B19 '(incluindo o B2 - R) é útil. Nesse caso, a grande histerese é desejável. (Otsuka e Wayman, 1999). A Tabela 5.2 e a Figura 5.13 expõem as temperaturas críticas dos eventos térmicos.

Tabela 5.2 - Temperaturas dos eventos térmicos via DSC.

Temperaturas Críticas °C	0,0%Ti	0,5%Ti	0,6%Ti	0,7%Ti
<i>As</i>	20,46	29,56	20,49	20,42
<i>Af</i>	91,31	102,8	97,8	82,8
<i>Ap</i>	62,3	91,53	86,7	67,55
<i>Ms</i>	131,15	140,98	130,8	130,5
<i>Mf</i>	44,7	87,0	59,3	44,5
<i>Mp</i>	98,18	123,8	116,8	99,4
Histerese	35,87	32,27	30,13	31,86
$\Delta h_A$ (J/g)	2,07	1,9	2,14	2,1
$\Delta h_M$ (J/g)	2,23	2,05	2,2	2,3

É provável que os baixos valores de entalpia e a pequena variação na histerese térmica entre as amostras tenham sido fortemente afetadas pela ação do mecanismo de refinamento devido ao processo de solidificação rápida. Isso pode ser afirmado, pois o valor de entalpia e de histerese térmica apresentou pequena variação da amostra Cu-14Al-4Ni em relação às amostras com adição de diferentes teores de titânio. Os valores de entalpia apresentados pelas ligas foram relativamente baixos, variando entre 1,9J/g e 2,3J/g, e coerente com o valor divulgado na literatura (Saud, 2014). Contudo, foi menor quando comparado com 9,0J/g, (Pereira *et al.*, 2006) e 5,3J/g (Lee e Wayman, 1986); essa redução de entalpia pode ser explicada pela presença de fase “x”, associada ao titânio (Saud, 2014).

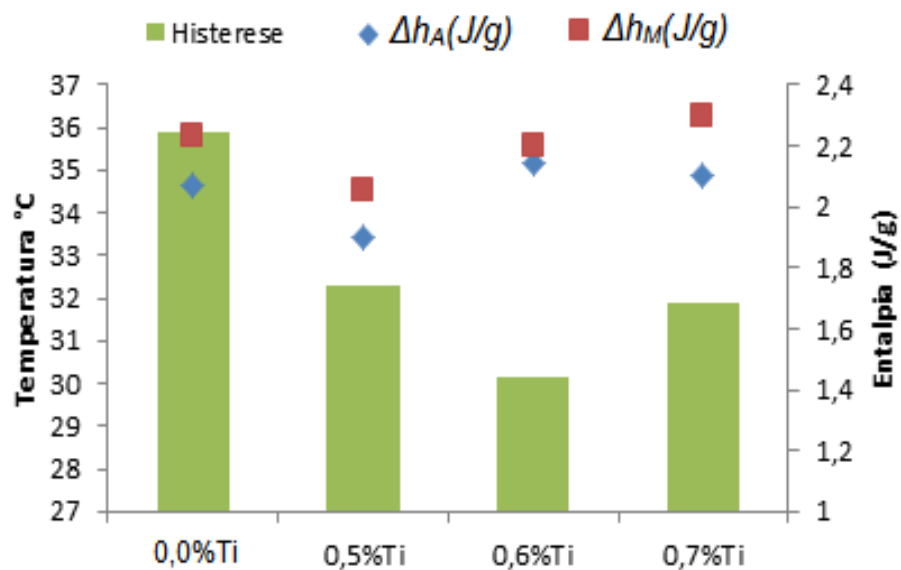


Figura 5.13 - Temperaturas de Transformação de fase e a entalpia da liga Cu-14Al-4Ni e com adição de Ti após TT.

A histerese não variou significativamente com o aumento do teor de Ti. Porém, houve uma redução em relação à liga Cu-14Al-4Ni. É possível notar que a amostra Cu-14Al-4Ni0,6Ti apresentou uma melhor reversibilidade e consequente estabilidade na transformação martensítica. Esse fato pode estar associado à estrutura predominantemente martensítica ( $\beta'$ ) (Matlakhova, 2011) e denominada de fase “x” (Saud, 2015), com fórmula química  $\text{CuNi}_2\text{Ti}$  e  $\text{AlCu}_2\text{Ti}$ .

Taxas de solidificação rápida tendem a reduzir a  $M_s$ . A redução de  $M_s$  acompanha a redução do tamanho do grão e o aumento do teor de titânio, pois a presença dos precipitados ricos em titânio inibe o crescimento de grão durante a betatização (Dutkiewicz, 1999). A adição de titânio e o aumento da taxa de solidificação causam redução nas temperaturas de transformação martensítica (Lee e Wayman, 1986). O maior valor de  $M_s$  para a liga Cu-14Al-4Ni-0,5Ti pode estar relacionado com a alta porcentagem da fase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (Roca, 2017). A fase  $\gamma_2$ , tem a capacidade de aumentar as temperaturas de transformação (Rodríguez, 1990). As temperaturas de transformação diminuem com o aumento de Al. Com 14% em peso de Al, a temperatura da  $M_s$  é em torno da temperatura ambiente (Lojen, 2005). As adições de Ti têm uma influência efetiva no comportamento de transformação através da geração de uma nova fase na microestrutura, rica em titânio, controlando o crescimento do tamanho de grão.

## 5.4 – MICROSCOPIA ÓTICA

A análise microscópica das ligas após tratamento térmico revela uma estrutura de grãos martensíticos. O ataque químico realizado com percloroeto férrico possibilitou para a amostra Cu-14Al-4Ni uma melhor visualização dos grãos e seus contornos. Contudo, as amostras com presença de titânio (0,6 e 0,7%) apresentaram menos contraste e apresentaram maior dificuldade para a efetivação do ataque químico, necessitando de um maior tempo de ataque em comparação a liga Cu-14Al-4Ni. Esse fato pode ser devido ao aumento da resistência a corrosão eletroquímica da liga devido a adição de titânio (Colic *et al.*, 2010 e Gojic *et al.*, 2011).

A amostra Cu-14Al-4Ni apresentou estruturas finas (Figura 5.14) que atravessam os grãos. Essas linhas, confirmadas pelo contraste topográfico de elétrons secundários da análise por MEV, podem indicar a presença da fase  $\gamma_2$ , de acordo com o difratograma da liga. No interior dos grãos, é possível notar a presença de finas agulhas, característica da fase  $\beta'1$ , para as amostras com adição de Ti, que aumenta sua concentração em relação ao aumento do teor de titânio, conforme difratograma. A Figura 5.15 mostra a estrutura da liga Cu-14Al-4Ni-0,5Ti.

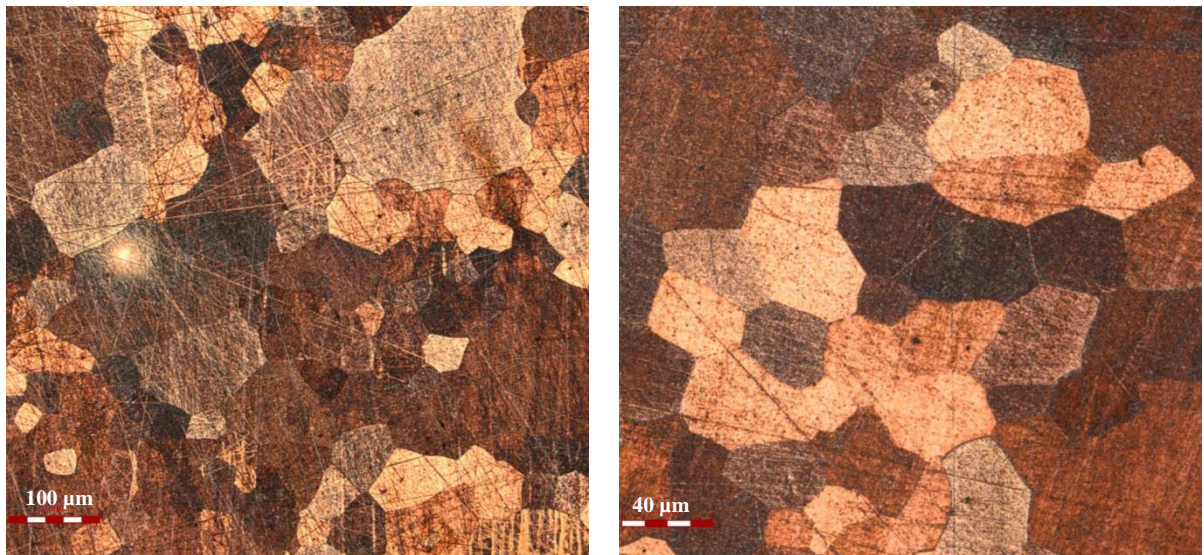


Figura 5.14 - Microscopia ótica da liga Cu-14Al-4Ni.

As análises microscópicas da liga Cu-14Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni0,5Ti solidificada rapidamente, revelam uma estrutura composta por grãos tipicamente martensíticos.

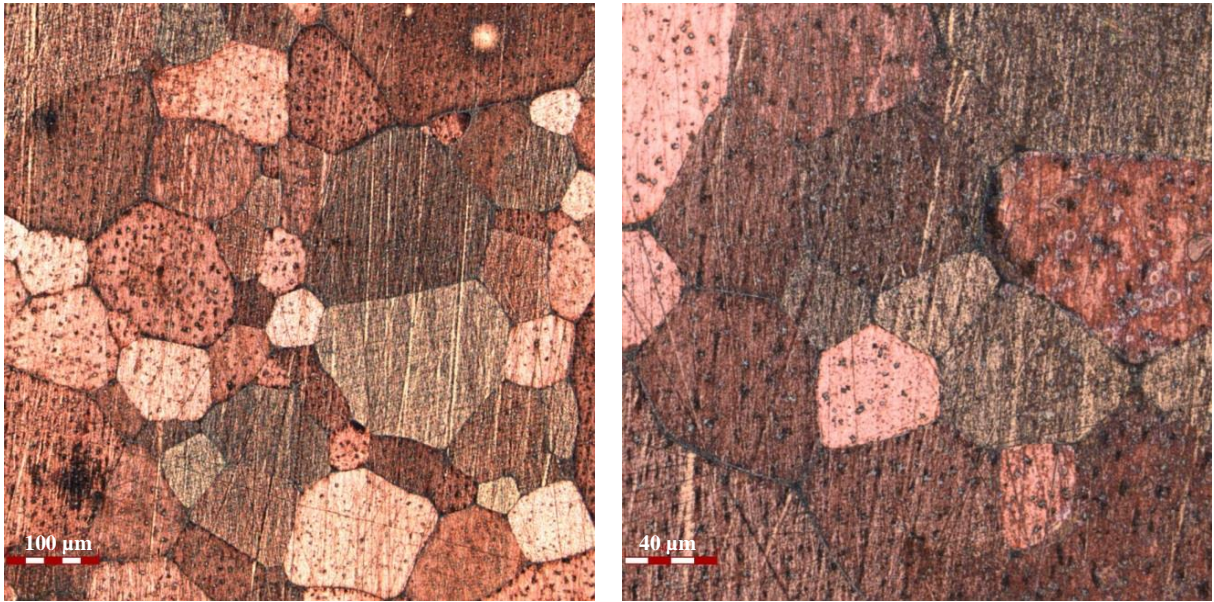


Figura 5.15 - Microscopia ótica da amostra Cu-14Al-4Ni0,5Ti na condição betatizada.

Nas amostras Cu-14Al-4Ni0,6Ti (Figura 5.16) e Cu-14Al-4Ni0,7Ti (Figura 5.17), as variantes martensíticas são mais finas em comparação a Cu-14Al-4Ni e a Cu-14Al-4Ni0,5Ti. É possível observar estruturas aciculares no interior dos grãos.

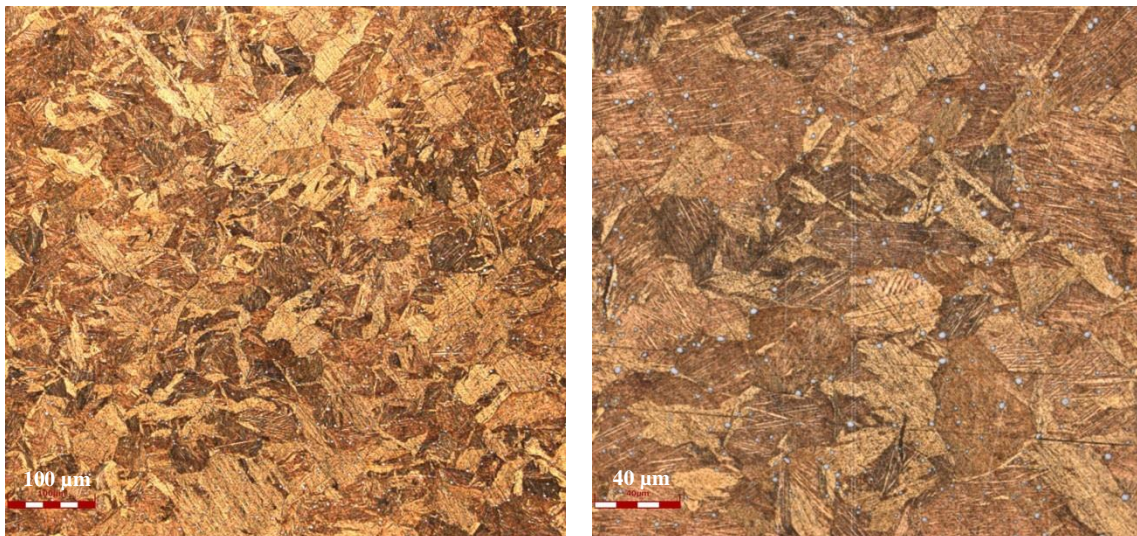


Figura 5.16 - Microscopia ótica da amostra Cu-14Al-4Ni0,6Ti na condição betatizada.

De acordo com a literatura (Kurdiunov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999), estas estruturas aciculares são características da martensita  $\beta'1$ , o que foi confirmado pela análise difratométrica. Visto que não existem aspectos microscópicos que revelam a presença da fase R em forma de inclusões ou precipitados, esta tem sido interpretada como uma fase coerente às fases de alta temperatura e martensítica, sendo intermediária e estabilizada na temperatura de



análise difratométrica ( $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Silva *et al.* 2006c; Pereira, 2014).

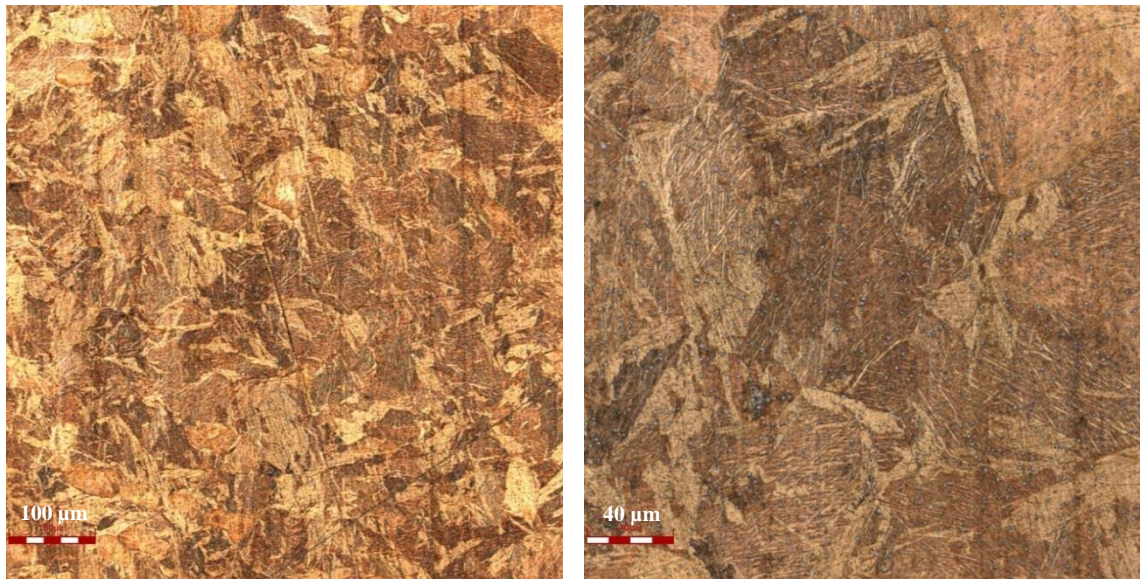


Figura 5.17 - Microscopia ótica da amostra Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti na condição betatizada.

É possível notar, de acordo com as microscopias, que a adição de titânio implicou redução de tamanho de grão em relação à liga Cu-14Al-4Ni.

## 5.5 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A Figura 5.18 mostra o aspecto superficial obtido por Microscopia de Força Atômica das ligas Cu-14Al-4Ni, Cu-14Al-4Ni-0,5Ti, Cu-14Al-4Ni-0,6Ti, Cu-14Al-4Ni-0,7Ti, respectivamente. As imagens confirmam as estruturas aciculares, típicas de martensita e as partículas globulares referentes às fases “x” – indicadas pelas setas. É possível notar a presença de estruturas globulares (glóbulos claros em destaque) que pode ser o indicativo de fase “x” (Sobrero *et al.*, 2012; Saud *et al.*, 2014). A Figura 5.19 indica os perfis topográficos, nas quais as partes mais profundas se referem às partes mais reativas ao ataque químico – contornos de grão. A liga Cu-14Al-4Ni apresentou um perfil topográfico irregular em relação às ligas com adição de Ti (Figura 5.19a)). A liga Cu-14Al-4Ni-0,5Ti apresentou a presença de estruturas típicas de fase “x” e uma topografia com uma repetição referente às estruturas aciculares (Figura 5.22b). As ligas Cu-14Al-4Ni-0,6Ti e Cu-14Al-4Ni-0,7Ti apresentaram estruturas martensíticas macladas e presença de fase “x”, mais

finamente dispersa para liga com 0,7% de Titânio (Figuras 5.21c) e d), e apresentaram uma repetição de estruturas aciculares tipicamente martensíticas, conforme indicado pelas Figuras 5.22c) e d)). A Figuras 5.22 exibe o perfil topográfico das amostras, destacada por um plano de destaque P-Q, traçado sobre estruturas aciculares (ANEXO II).

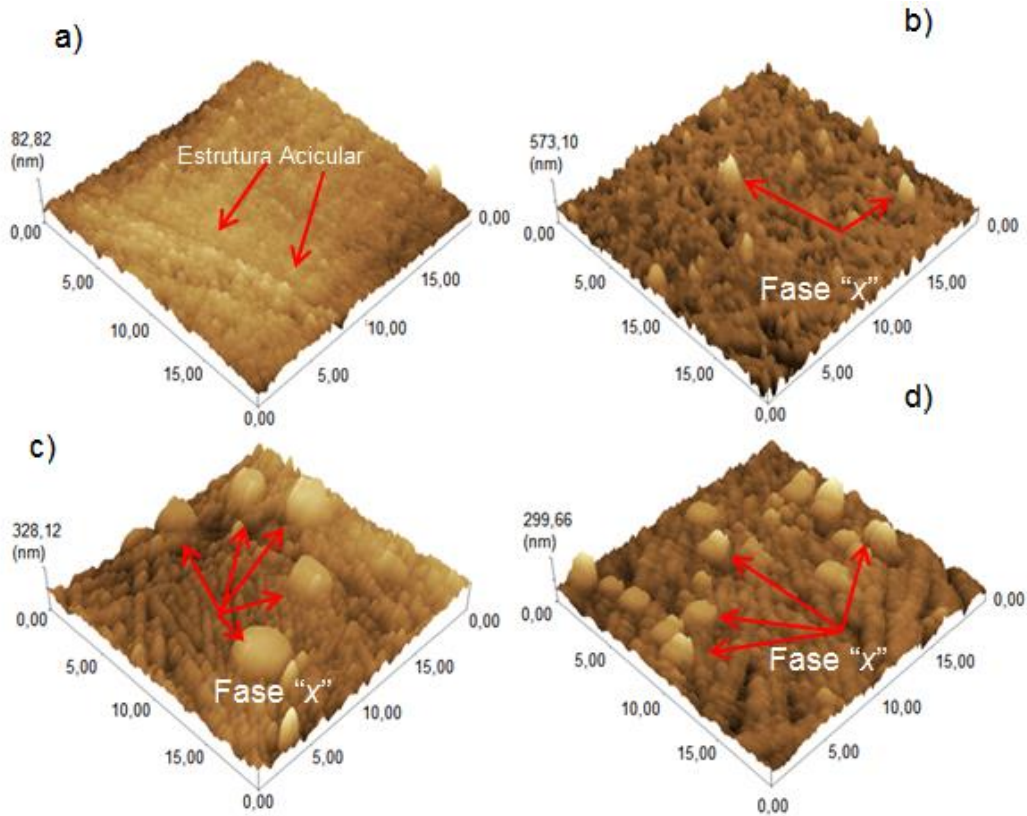


Figura 5.18 - Microscopia de Força Atômica das ligas com destaque da Fase "x".

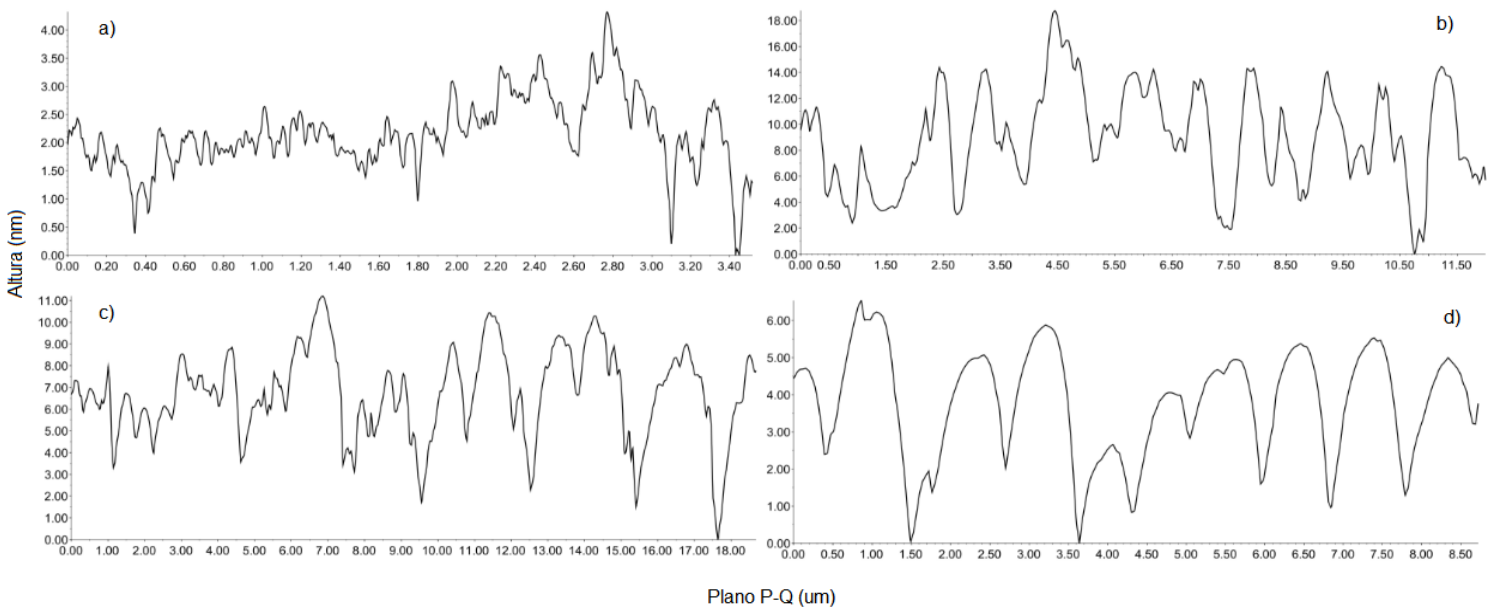


Figura 5.19 - Perfil topográfico das ligas a) Cu-14Al-4Ni, b) Cu-14Al-4Ni-0,5Ti, c) Cu-14Al-4Ni-0,6Ti e d) Cu-14Al-4Ni-0,7Ti obtidos através da AFM.

## 5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens obtidas por MEV mostram o contraste topográfico por captação de elétrons secundários (ES) e contraste de composição química por elétrons retroespalhados (ER), da amostra Cu-14Al-4Ni (Figura 5.20). A Figura 5.21 mostra o contraste topográfico por ES (a a c)) e contraste de composição química por ER (d) a f) das ligas com 0,5, 0,6 e 0,7% de Ti, respectivamente, em 500x.

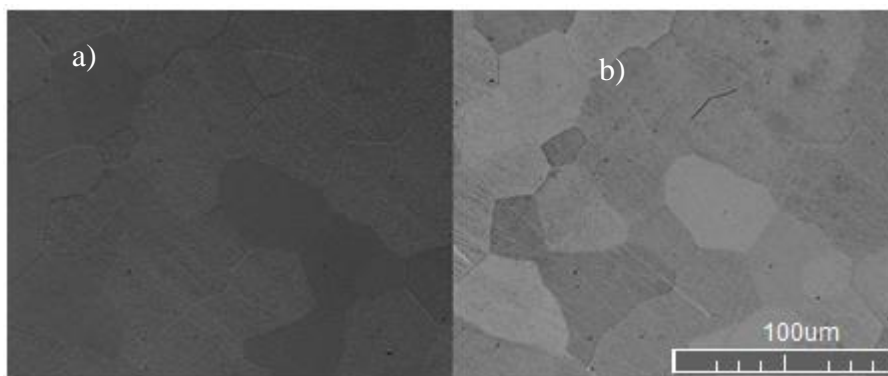


Figura 5.20: ES a) e ER b) da liga Cu-14Al-4Ni após betatização e têmpera.

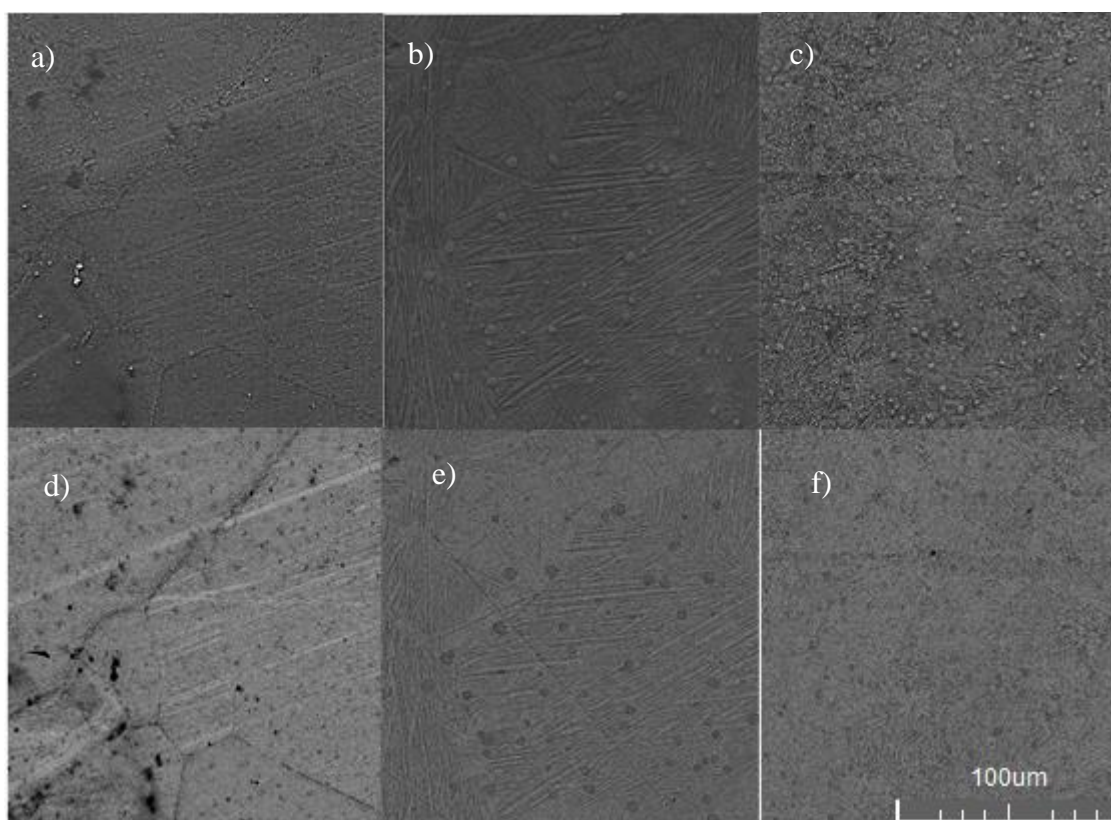


Figura 5.21 – ES (a) a c) e ER (d) a f) para as ligas com adição de Ti após betatização e têmpera.

As imagens obtidas por MEV, Figura 5.22 e Figura 5.23, com magnitude de 1000x, favoreceram a visualização de estruturas tipicamente martensíticas das ligas Cu-14Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti, e Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti, respectivamente. É possível notar a presença das agulhas típicas da estrutura martensítica maclada, em destaque. De acordo com a literatura, (Perkins, 1983; Otsuka e Wayman, 1999) afirmam que estas agulhas finas são características da fase  $\beta'$ , confirmado pela análise difratométrica das amostras. A amostra Cu-14Al-4Ni apresentou contornos de grãos finos e finas agulhas, típicas de estruturas martensíticas – formadas após o tratamento térmico. Os grãos apresentaram morfologia poligonal, com tendência equiaxial.

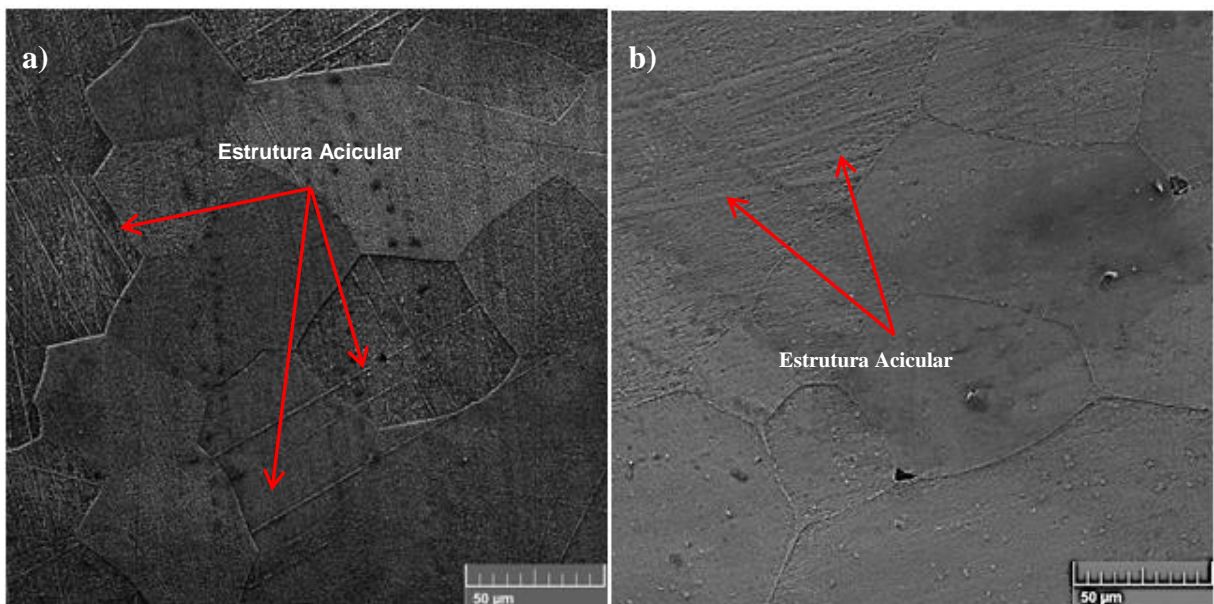


Figura 5.22: MEV das ligas Cu-14Al-4Ni a) e Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti b), com destaque das estruturas aciculares –1000x.

A amostra Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti apresentou contornos de grão mais espessos e visíveis, em comparação a amostra sem elemento de liga. A Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti revela, em sua totalidade, blocos de estruturas aciculares, macladas, indicativo de fase martensítica. A amostra Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti apresentou o aspecto morfológico similar ao da amostra Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti: grãos finos e estrutura predominantemente acicular. Contudo, os blocos martensíticos (em destaque) apresentados possuem menor tamanho e é possível notar estruturas não aciculares cuja heterogeneidade microestrutural foi confirmada pelo difratograma da liga. É possível notar que as amostras com 0,6% e 0,7% de

titânio apresentaram uma maior concentração de fase  $\beta'$  e da fase "x", confirmada na análise difratométrica. É possível verificar também a presença de fase "x" (indicada por setas), confirmando a microscopia de força atômica. As imagens das microestruturas das ligas apresentam um fraco contraste de composição, indicando possível uniformidade na distribuição dos elementos químicos presentes.

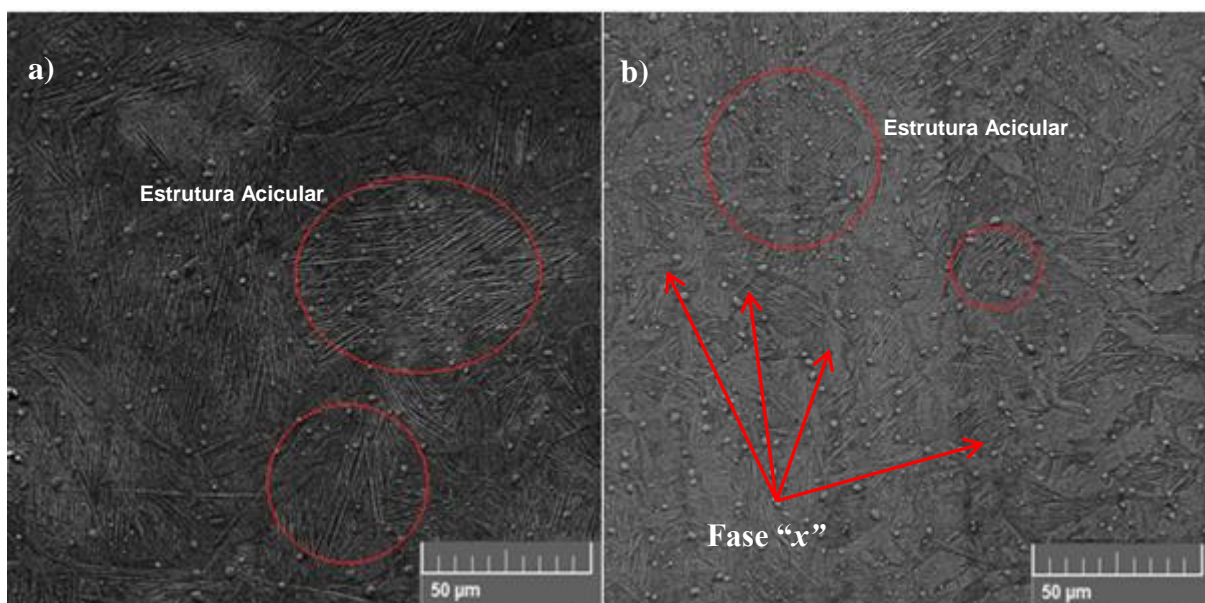


Figura 5.23 - MEV das ligas Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti c) e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti d), com destaque das estruturas aciculares e fase "x" –1000x.

### 5.6.1 Análise de Eletrões Retroespalhados (RE)

Através da análise de RE pôde-se verificar que as partículas circulares presentes nas ligas Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti, Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti possuem Ti em contraste com a matriz do grão. A figura 5.24 destaca através da análise por elétrons retroespalhados as partículas de fase "x". As ligas Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti, Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti apresentaram tamanho variando entre 1,16µm e 2,12 µm, referentes às fases "x". O tamanho das partículas de fase "x" são compatíveis com os encontrados na literatura através de microscopia eletrônica de transmissão (Seguí, 1999) e microscopia eletrônica de varredura (Sobrero, 2012). As partículas evidenciadas como fase "x" não atuam como obstáculos, não interferindo significativamente no movimento das placas de martensita e nem na orientação das variantes de martensita (Sobrero *et al*, 2012).

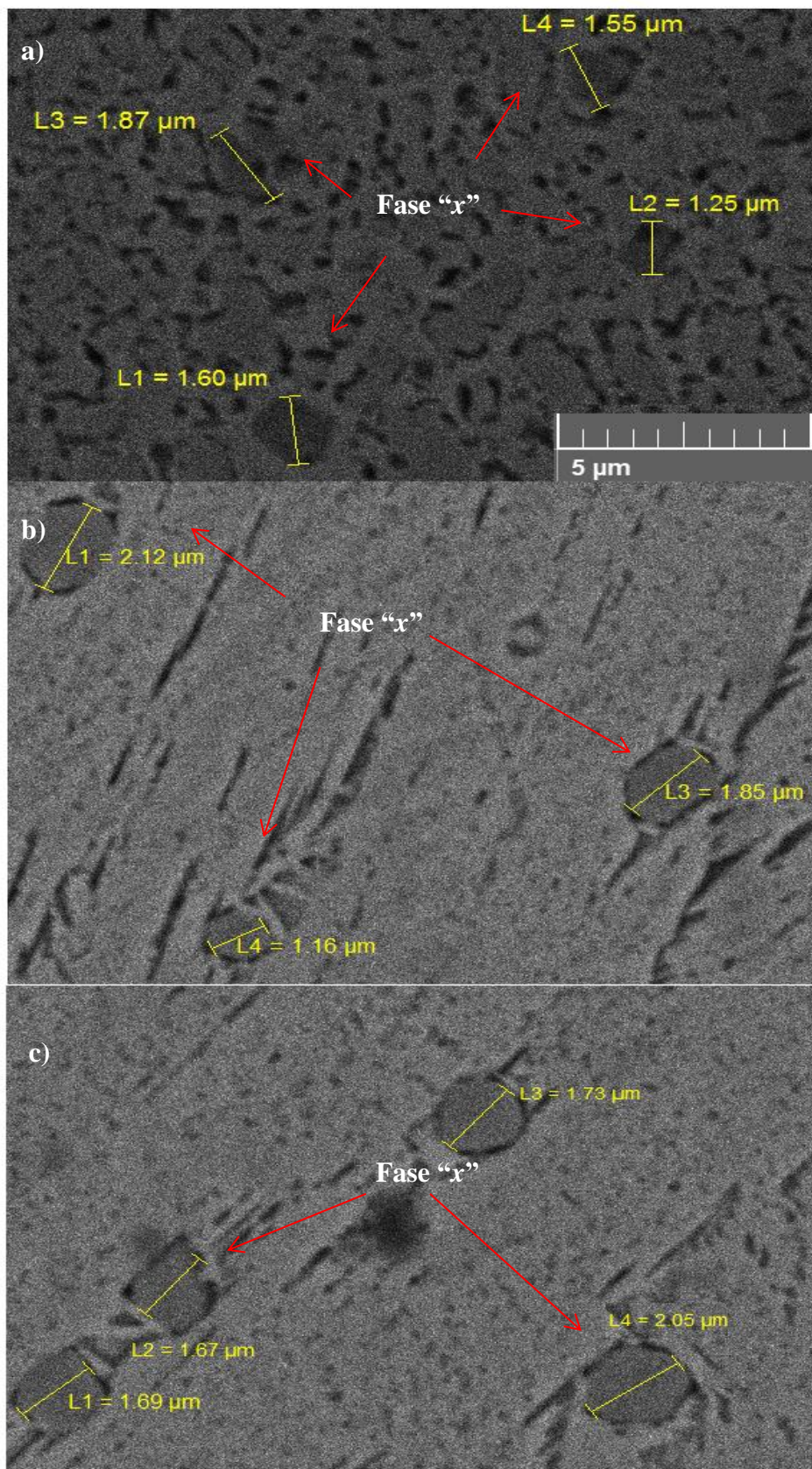


Figura 5.24 - Detecção e medição das partículas ricas em Ti através de EDS das ligas a) Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti, b) Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e c) Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti

### 5.6.2 – Determinação do Tamanho de Grão (TG)

Segundo a Norma ASTM E112 o tamanho de grão pode ser medido e calculado pela Equação 5.1. Em que G é o tamanho de grão ASTM e L é o comprimento medido do grão, em milímetros. O método dos Interceptos de Hyen foi aplicado por oferecer maior confiabilidade para determinação de grãos não equiaxiais. Os grãos foram medidos diretamente com auxílio do MEV. Os valores médios encontrados foram inseridos na Eq.5.1 (Figura 5.25).

$$G = - 3,2877 - [ 6,6439 \times \log (Lmm) ] \quad 5.1$$

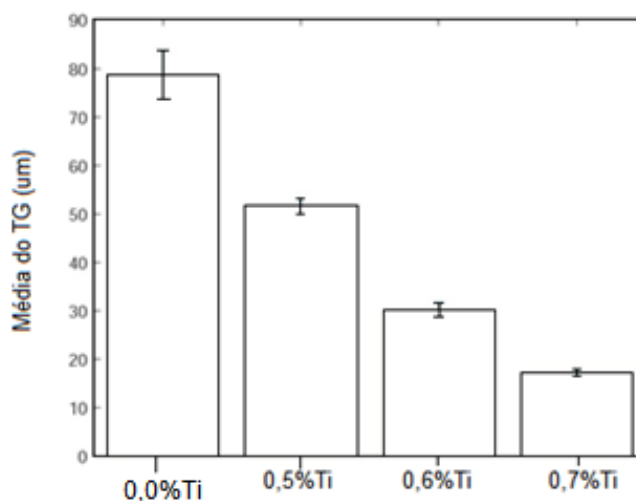


Figura 5.25 - Medida de Tamanho de Grão Absoluto através do MEV, em µm.

Pode-se verificar a atuação benéfica do aumento da adição de titânio na liga Cu-14Al-4Ni solidificada rapidamente e submetida a betatização e têmpera, no que diz respeito a redução do TG. A Figura 5.26 e a Tabela 5.3 mostram a comparação do TG obtido através do Confocal e o TG obtido pelo MEV para a escala ASTM E-112.

Tabela 5.3 - Valores médios do tamanho de grão.

Medida de Tamanho de Grão			
Amostra	MEV (µm)	ASTM E-112	Eq. III
0,0%Ti	79,00 ± 5,0	4	4,7
0,5% Ti	48,00 ± 2,0	5	5,1
0,6% Ti	28,00 ± 1,0	7	7,8
0,7% Ti	16,00 ± 0,5	8	10,14

A redução do tamanho de grão em função do aumento da porcentagem de titânio pode ser justificada pela ação refinadora do Ti na matriz do grão. O Ti reduz as taxas de difusão de átomos constituintes, resultando em refinamento de grãos após a fundição implicando melhoria das propriedades mecânicas devido a redução da fragilidade (Adachi, *et al*, 1989).

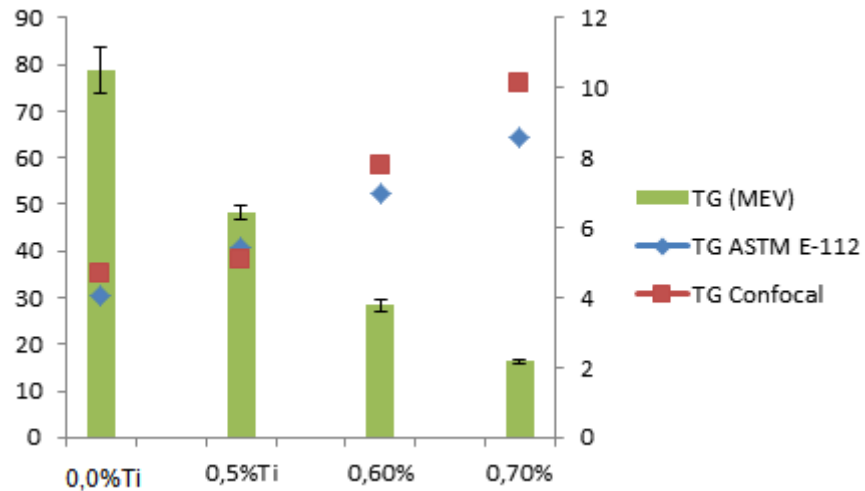


Figura 5.26 - Comparação dos métodos de obtenção do Tamanho de Grão.

É possível notar que o aumento de porcentagem de titânio implica menor variação de tamanho de grão (Figura 5.27). Esse fato pode ser justificado pela ação conjunta da adição de titânio e o processo de SR, que confere ao material uma granulometria mais refinada e uma microestrutura mais uniforme (Yuanzun, 2018).

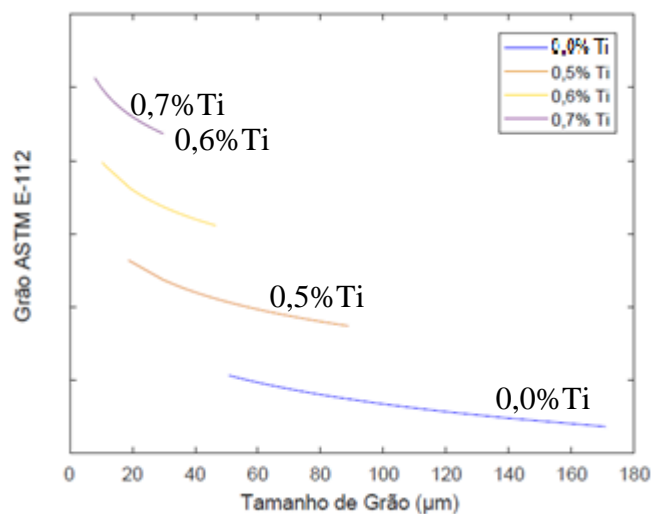


Figura 5.27 - Tamanho de Grão ASTM (G) obtido pela Equação 5.1.



## 5.7 – MICRODUREZA VICKERS

Os testes de microdureza Vickers foram executados em diferentes regiões da seção transversal das ligas Cu-14Al-4Ni (*ASM HandBook*, 2000). Foram realizadas 15 indentações em 3 regiões distintas (bordas e centro), conforme recomendação da Norma ASTM E384-99. As ligas apresentam um valor médio compatível com o que é reportado na literatura (Silva *et al.*, 2006c; Pereira, 2014; Matlakhov *et al.*, 2009). A ligeira redução da microdureza em relação a literatura pode estar associada aos seguintes fatores:

- i) a natureza monocínica da liga;
- ii) ao processo de solidificação rápida que implica refinamento de grão;
- iii) a manifestação das partículas ricas em titânio (Fase “x”);
- iv) a predominância da estrutura martensítica;
- v) a combinação dos fatores acima.

A Figura 5.28 mostra a disposição dos valores de microdureza Vickers das ligas Cu-14Al-4Ni, Cu-14Al-4Ni-0,5Ti, Cu-14Al-4Ni-0,6Ti e Cu-14Al-4Ni-0,7Ti submetidas a betatização e têmpera.

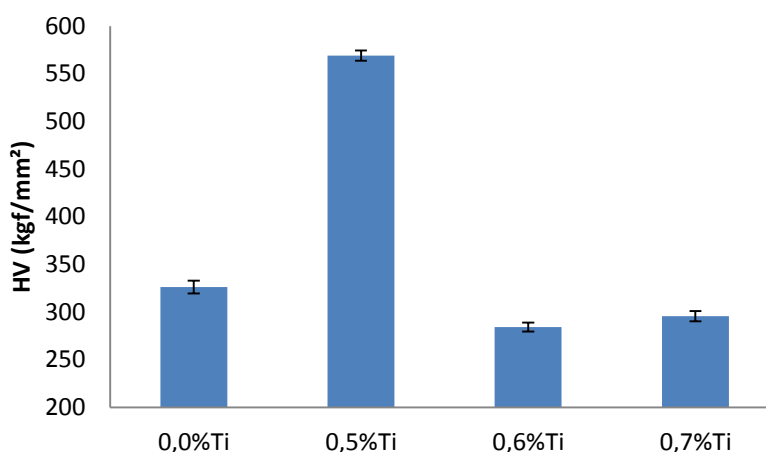


Figura 5.28 - Valores de Microdureza Vickers das ligas após TT.

A dureza de um material está diretamente ligada às características microestruturais (monofásica ou polifásica) e com a interação destas microestruturas

com os defeitos (contorno de grão) (Callister, 2017). O valor de dureza da liga Cu-14Al-4Ni pode estar diretamente ligado ao caráter policristalino da fase predominante  $\gamma_2$  e está de acordo com valores encontrados na literatura (Ivanić, 2017). O valor de microdureza da amostra Cu-14Al-4Ni-0,5Ti pode estar diretamente relacionado com a presença, quase que em sua totalidade (95,02%), da fase  $\gamma_2$ , do tipo  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , de caráter frágil, policristalina e propensa a fratura frágil intergranular e da interação com a fase  $\text{CuNi}_2\text{Ti}$  (Vol, 1966; Suresh e Ramamurty, 2006).

As ligas Cu-14Al-4Ni-0,6Ti e Cu-14Al-4Ni-0,7Ti apresentaram valores de microdureza ligeiramente menores do que as outras ligas. A redução da quantidade da fase  $\gamma_2$ , de 53,95% para o teor de 0,6% de Ti e 38,70% para o teor de 0,7% de Ti, podem ter contribuído significativamente para redução da microdureza. Além disso, a presença das fases “x”  $\text{CuNi}_2\text{Ti}$  e  $\text{AlCu}_2\text{Ti}$  podem ter contribuído com a redução da microdureza devido ao refino da estrutura e dos contornos de grão (Saud, 2015).

A Tabela 5.4 apresenta os valores de microdureza. O alto valor de microdureza das ligas Cu-14Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni0,5Ti, em relação às amostras com 0,6 e 0,7% de Ti, pode ser justificado pela presença predominante da fase  $\gamma_2$  ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ), de caráter policristalino, que tende a aumentar a fragilidade da liga. (Lojen, 2005).

Tabela 5.4 - Valores de Microdureza Vickres das ligas após TT.

Liga	HV (kgf/mm <sup>2</sup> )
Cu-14Al-4Ni	326,0 ± 7,0
Cu-14Al-4Ni0,5 Ti	568,0 ± 5,0
Cu-14Al-4Ni0,6 Ti	284,0 ± 5,0
Cu-14Al-4Ni0,7 Ti	296,0 ± 5,0

As ligas apresentam um valor médio de microdureza compatível com o que é reportado na literatura (Silva *et al.*, 2006c; Pereira, 2014; Matlakhov *et al.*, 2009).

As ligas Cu-14Al-4Ni-0,6Ti e Cu-14Al-4Ni-0,7Ti apresentaram quantidade significativa de fase  $\beta'1$ , a qual está associada ao Titânio, confirmada pela análise difratométrica e pela Microscopia Eletrônica de Varredura, que indicou um caráter monocristalino. Ligas do sistema Cu-Al-Ni com estrutura monocristalina exibem maior suuperelasticidade e baixa fragilidade em relação à policristalina (Kimura *et*

*al.*, 1993, Otsuka e Wayman, 1999 e Recarte *et al.*, 1999). A adição de titânio favorece a redução de dureza e do TG (Saud *et al.*, 2014).

## 5.8 – NANODUREZA

As análises de Nanodureza Vickers foram executadas em diferentes regiões da seção transversal da liga Cu-14Al-4Ni (ASM *HandBook*, 2000). Através dessa técnica foi possível obter a média de dureza HV (kgf/mm<sup>2</sup>) e a média do Módulo de Young, em GPa. Algebricamente, foram obtidos os coeficientes de Poisson e as energias empregadas na deformação elástica e deformação plástica, em Joule. A Figura 5.29 exhibe a variação do comportamento nanomecânico da liga, mostrando a relação entre o Módulo Elástico e os valores de nanodureza das ligas sob a influência de diferentes teores de titânio.

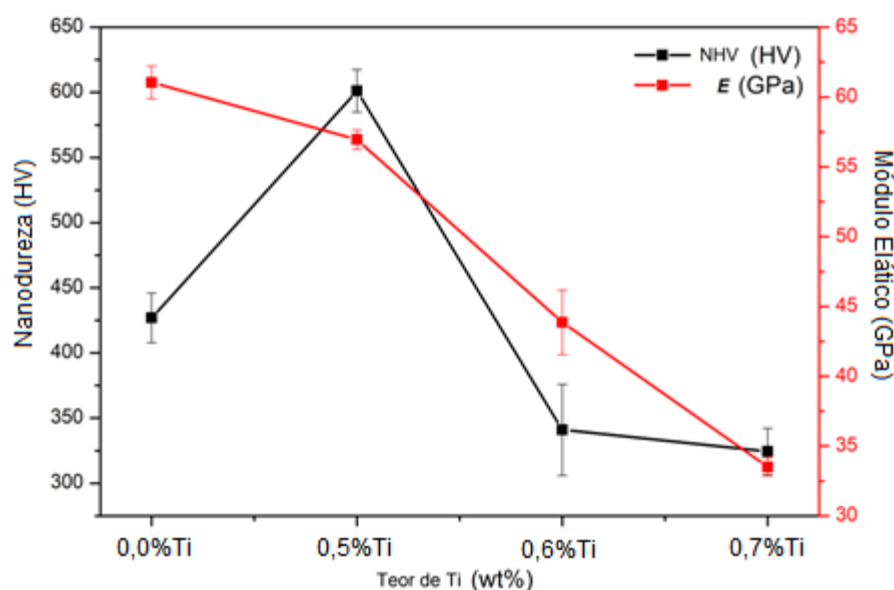


Figura 5.29 - Variação da nanodureza e do Módulo Elástico em função do teor de titânio

É sabido que a rigidez é proporcional ao Módulo Elástico de um material quando submetido a uma deformação elástica. Contudo, em escala atômica a deformação elástica é manifestada como pequenas alterações nos espaços interatômicos e no estiramento das ligações interatômicas (Callister, 2017). O aumento do teor de titânio (de 0,5% a 0,7%) provocou uma redução na magnitude da resistência à separação dos átomos adjacentes, ou seja, na força de ligação

interatômicas. O Módulo Elástico da liga do sistema Cu-Al-Ni pode variar entre 23GPa e 235GPa, dependendo da orientação cristalográfica preferencial – textura (Otsuka *et al*, 1998). Os valores referentes ao comportamento mecânico estão dispostos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Valores de Módulo de Young e Coeficiente de Poisson.

Liga	$E$ (GPa)	$\nu$
<b>Cu-14Al-4Ni</b>	61,00 ± 0,37	0,22
<b>Cu-14Al-4Ni0,5 Ti</b>	57,00 ± 0,21	0,25
<b>Cu-14Al-4Ni0,6 Ti</b>	44,00 ± 0,73	0,28
<b>Cu-14Al-4Ni0,7 Ti</b>	34,00 ± 0,21	0,28

É possível observar que a liga Cu-14Al-4Ni apresentou um Módulo Elástico maior em comparação às ligas com adição de Titânio. Contudo, o módulo elástico está condizente com os trabalhos anteriores (Lima, 2013), onde foi obtido pelo método de excitação por impulso um Módulo Elástico de 61 GPa de uma liga de Cu-14Al-4Ni betatizada e laminada a quente (950°C).

As ligas com teores de Titânio variando entre 0,5% e 0,7% tiveram uma considerável redução no Módulo elástico acompanhadas do aumento dos Coeficientes de Poisson. A Figura 5.30 mostra a relação entre o Módulo de Young e o Coeficiente de Poisson, com variação de 0,01, determinado algebricamente pela Equação 3.4.

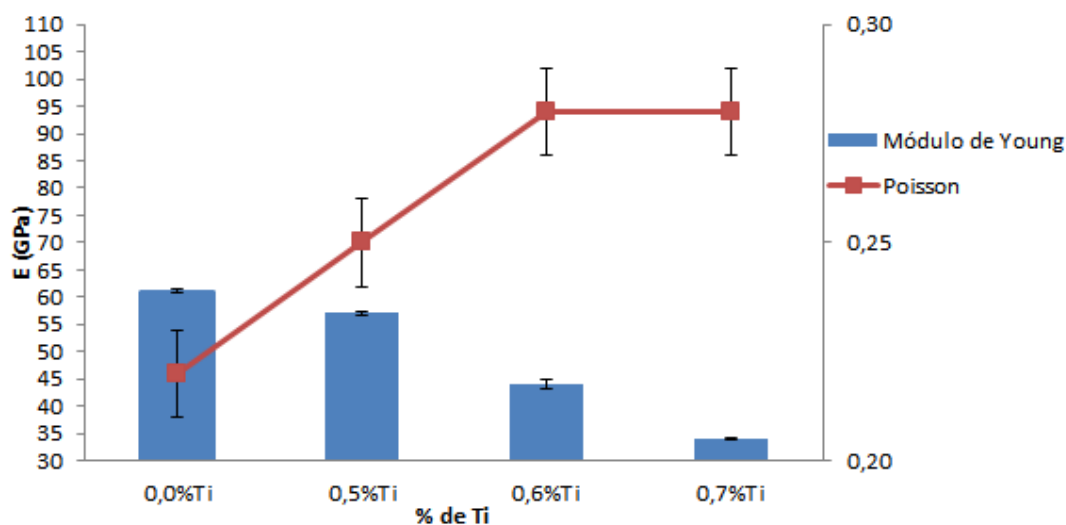


Figura 5.30 - Relação entre o Coeficiente de Poisson e o Módulo Elástico.

Os valores de nanodureza, equivalentes aos de microdureza, estão diretamente ligados às fases pertencentes a cada liga. Quanto maior for a porcentagem da fase  $\gamma_2$ , maior será a nano e microdureza. A quantidade da fase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  pode está associada à dureza da liga. A Figura 5.31 mostra a relação do valor de nanodureza com a porcentagem da fase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (Saud, 2015).

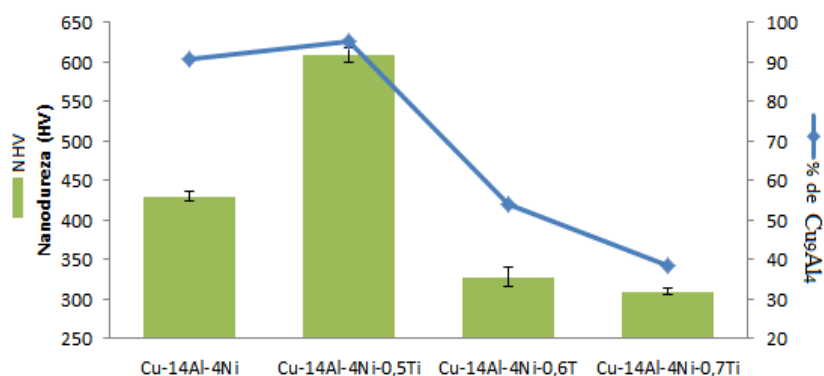


Figura 5.31 - Relação entre a porcentagem da fase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  com os valores de nanodureza .

É possível notar que quanto maior for a porcentagem da fase  $\gamma_2$ , maior será a resistência a penetração do material. A fase  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  é responsável pela redução da mobilidade das interfaces e o conseqüente aumento da microdureza (Izadinia, 2011). A Figura 5.32 mostra a análise de nanodureza sob as curvas de carregamento e descarregamento. A área interna do *loop* é numericamente igual à energia plástica ( $w_p$ ) e está relacionada com a histerese mecânica. A área abaixo da curva de descarregamento é numericamente igual à energia elástica ( $w_e$ ) e pode ser associada à resiliência e a capacidade de amortecimento do material (San Juan *et al.*, 2009).

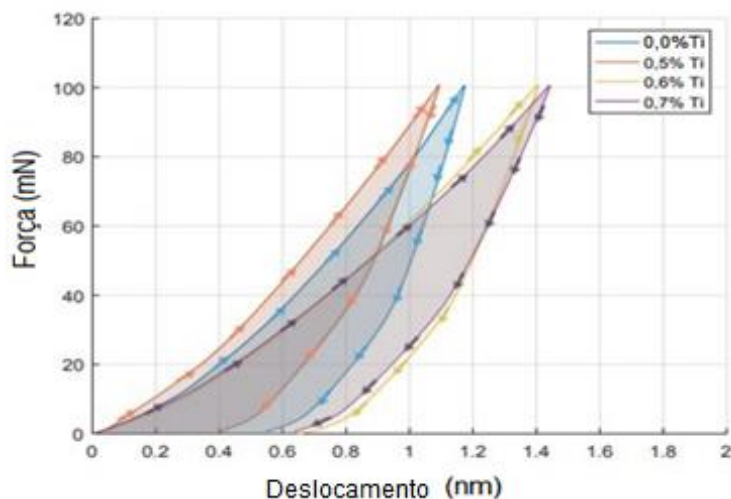


Figura 5.32 - Representação gráfica das curvas de carregamento e descarregamento.

Observa-se que não houve trinca para as ligas durante a aplicação de carga, devido à continuidade da curva ( $P = Ch^2$ ) (Abbass, 2017). A Tabela 5.6 mostra os valores das energias envolvidas no carregamento e descarregamento.  $W_t$  é a energia total imprimida pelo indentador,  $W_e$  é a energia elástica e  $W_p$ , a energia plástica. O valor de  $n$ , calculado pela Equação 3.1 ( $\eta = \frac{\Delta\Omega}{\pi W}$ ), representa a capacidade de amortecimento da liga em um ciclo de carregamento (San Juan *et al.*, 2009). Os valores de  $N_e$  e  $N_p$  são relativos às porcentagens de energia absorvida e energia dissipada, respectivamente.

Tabela 5.6 – Balanço de Energia das curvas de carregamento e descarregamento.

Liga	$W_t$ ( $10^7 \text{ J/m}^3$ )	$W_e$ ( $10^7 \text{ J/m}^3$ )	$W_p$ ( $10^7 \text{ J/m}^3$ )	$n$	$N_e$ (%)	$N_p$ (%)
<b>Cu-14Al-4Ni</b>	$4,7 \pm 0,2$	$2,1 \pm 1,0$	$2,6 \pm 0,2$	$0,18 \pm 0,01$	44,0	56,0
<b>Cu-14Al-4Ni0,5Ti</b>	$4,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$0,15 \pm 0,01$	45,0	46,0
<b>Cu-14Al-4Ni0,6Ti</b>	$5,6 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$0,18 \pm 0,01$	44,0	56,00
<b>Cu-14Al-4Ni0,7Ti</b>	$6,1 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,3$	$0,16 \pm 0,01$	48,0	52,0

A Figura 5.33 representa graficamente o balanço de energia e a capacidade de amortecimento da liga ( $n$ ). A liga Cu-14Al-4Ni0,5Ti apresentou a menor capacidade de dissipação de energia – comportamento amortecedor.

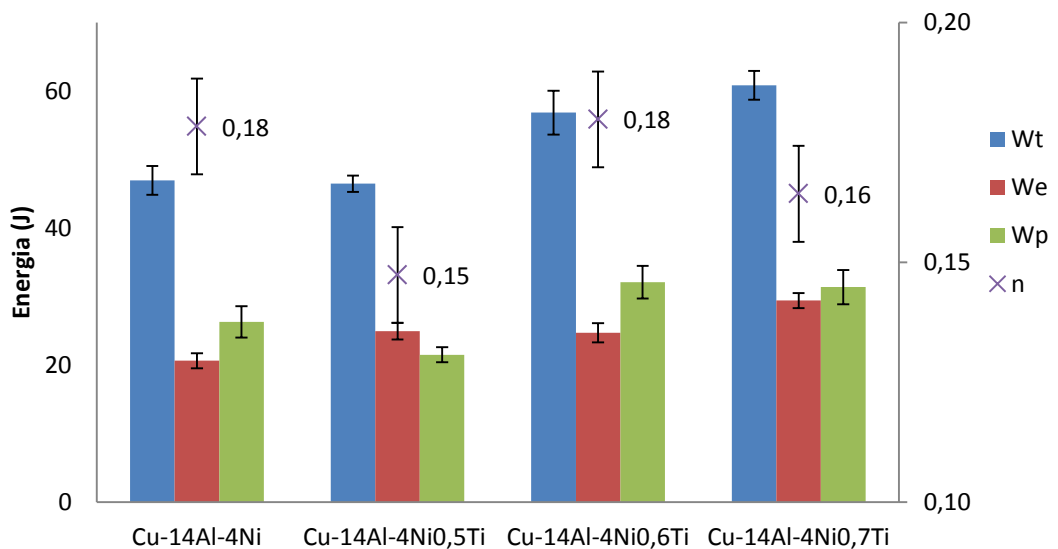


Figura 5.33 - Balanço de energia e capacidade de amortecimento ( $n$ ).

Esse fato pode estar diretamente relacionado com a alta fração da fase  $\gamma_2$  (95,02%). A energia total ( $W_t$ ) envolvida no ciclo de carregamento e

descarregamento da liga Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti foi 21,06% maior que a liga Cu-14Al-4Ni e 22,3% maior que a liga Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti. O  $W_t$  da liga Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti foi 29,5% maior que a liga Cu-14Al-4Ni e 30,8% maior que a liga Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti. O maior nível de energia total das ligas com 0,6% e 0,7% de titânio pode ser devido à contribuição da fase “x” e a menor porcentagem da fase Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> (Seguí, 1996). O maior nível de energia dissipada da liga Cu-14Al-4Ni em relação à Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti pode ser devido a não precipitação da fase  $\alpha$  (intermetálica de alta dureza e rica em cobre) e menor porcentagem de fase  $\gamma_2$ . Essas características podem ratificar a eficácia do refinamento da microestrutura de um material submetido à solidificação rápida. A ligeira redução do nível de energia da liga Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti em relação à liga Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti pode ser devido a presença da fase Cu<sub>3</sub>Ti (Saud, 2015; Rebecca, 2016; Sobrero, 2012; Huadong, 2016).

A Figura 5.34 representa graficamente os valores da relação entre a energia absorvida ( $N_e$ ) e a energia dissipada ( $N_p$ ). É possível notar que as ligas Cu-14Al-4Ni, Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti, apresentaram  $N_e > N_p$ . A interação entre a fase Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> e a fase “x”, em proporções equivalentes, contribui para o aumento da capacidade de amortecimento (Saud, 2015).

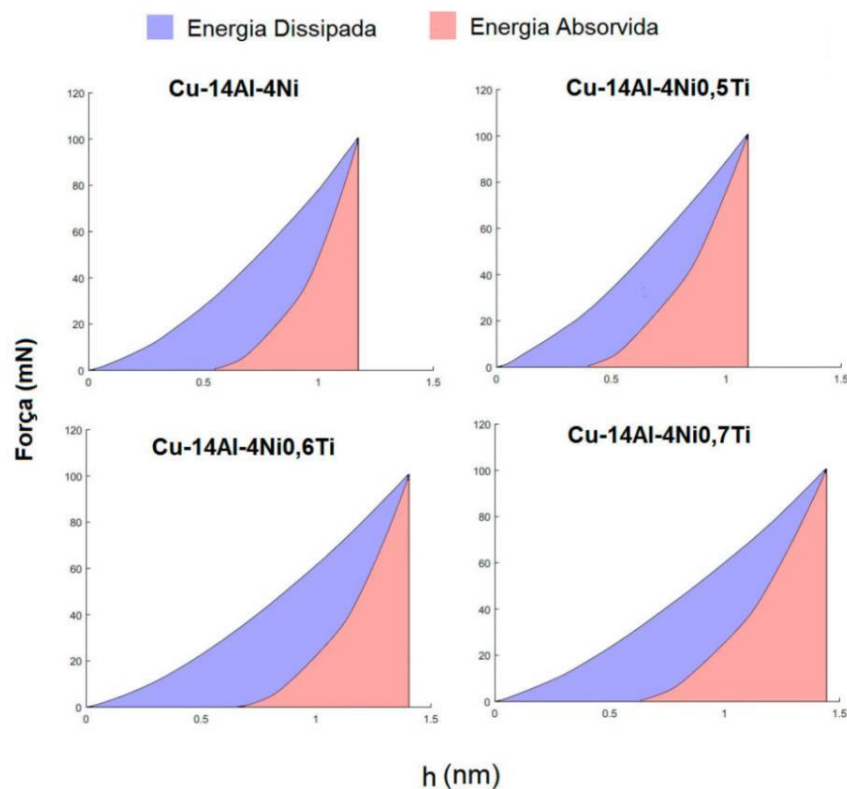


Figura 5.34 - Relação entre a energia absorvida ( $N_e$ ) e a energia dissipada ( $N_p$ ).

Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti estão dispostas na Tabela 5.6. A mudança de fase austenítica para fase martensítica, promovida por uma carga mecânica externa, causando uma distorção de rede no cristal, é revertida durante a descarga. Ao longo desse processo, a energia mecânica é dissipada em sua resposta tensão-deformação (Otsuka e Wayman, 1998). Contudo, a recuperação não é totalmente reversível. A aplicação da carga de 100mN provoca um deslocamento máximo (*hm*) e na descarga permanece um deslocamento residual residual (*hf*). A razão *hf/hm* é a deformação  $\epsilon$ , em porcentagem.

Tabela 5.6 – Valores de deslocamento máximo, deslocamento residual e deslocamento relativo.

Ligas	<i>hf</i> (nm)	<i>hm</i> (nm)	$\epsilon$ (%)
<b>Cu-14Al-4Ni</b>	696,0 ± 10,0	1185,0 ± 6,0	59,0 ± 0,1
<b>Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti</b>	569,0 ± 3,0	1087,0 ± 3,0	52,0 ± 0,4
<b>Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti</b>	787,0 ± 15,0	1346,0 ± 18,0	58,0 ± 0,6
<b>Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti</b>	764,0 ± 8,0	1443,0 ± 8,0	53,0 ± 0,5

A liga Cu-14Al-4Ni apresentou a maior recuperação elástica dentre as demais ligas. Entretanto, para a mesma carga aplicada, as ligas Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti, tiveram um deslocamento máximo 13,35% e 21,77% maior que a liga Cu-14Al-4Ni, respectivamente, denotando maior superelasticidade. Diante disso, é provável que a fase “x” permita um maior deslocamento máximo, devido a um aumento significativo da ductilidade e redução da fragilidade da liga (Saud, 2015; Lojen, 2005). A Figura 3.35 relaciona os valores de deslocamento residual, máximo e relativo.

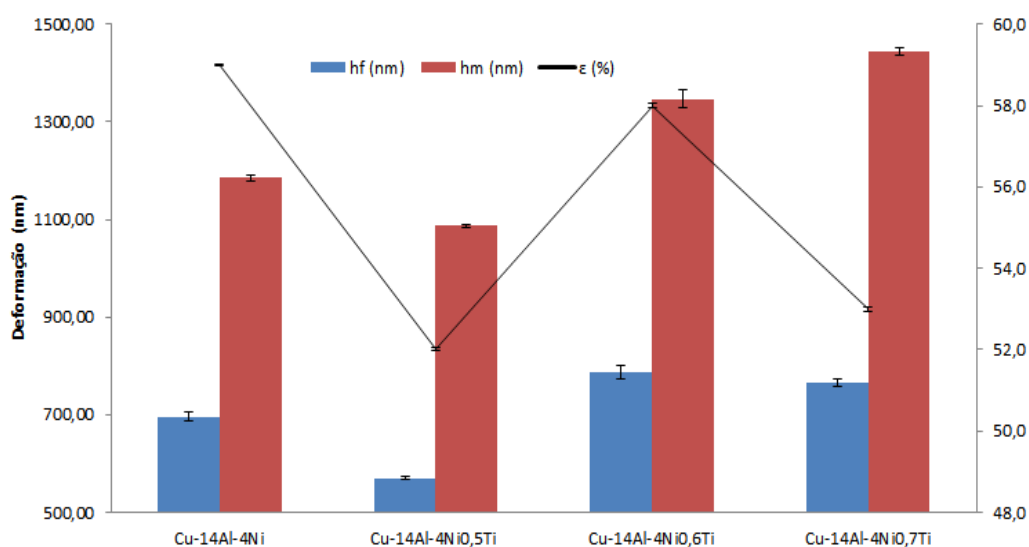


Figura 5.35 - Relação entre o deslocamento total (*hm*), deslocamento residual (*hf*) e a deformação relativa.



## 6 – CONCLUSÕES

Diante das análises e dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- 1- O processo de fabricação da liga adotado influenciou significativamente no tamanho de grão.
- 2- A adição de diferentes teores de titânio implicou na redução do tamanho de grão. As ligas Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti, Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti apresentaram uma redução de 29,5% e 42,65%, respectivamente, em relação à liga Cu-14Al-4Ni. A adição de titânio reduziu a heterogeneidade dos tamanhos dos grãos.
- 3- No que diz respeito à estrutura cristalina das ligas, o processo de fabricação adotado suprimiu a precipitação da fase  $\alpha$ , intermetálico de alta dureza rico em cobre, com base nas análises difratométricas.
- 4- Em relação aos parâmetros térmicos, as ligas apresentaram níveis de entalpia entre 1,9J/g e 2,3J/g; baixas temperaturas de início de transformação martensítica ( $M_s$ ) entre 20,42°C e 20,49°C. Contudo, os 95% de fase Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> pode ter contribuído com a  $M_s$  de 29,56°C. O valor de histerese de 35,87°C para a liga Cu-14Al-4Ni foi superior aos das ligas com adição de titânio, comprovando a eficiência das fases  $\alpha$ , ricas em Ti, na mobilidade das interfaces. Essas grandezas são tão menores quanto maior o teor de titânio. É provável que as maiores temperaturas de transformação de fase martensítica para a liga Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti estejam relacionadas com a alta porcentagem de fase Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>. Por outro lado, as menores temperaturas podem estar associadas com a presença das fases ricas em titânio e o processo de solidificação rápida.
- 5- A adição de titânio favoreceu a redução da temperatura de betatização, ratificando a influência do titânio no comportamento térmico da liga.
- 6- A adição de titânio interfere no Módulo Elástico. O módulo elástico reduz à medida que o teor de titânio aumenta. A liga Cu-14Al-4Ni apresentou Módulo Elástico 7%, 28% e 45% maiores que as ligas Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti, Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti, respectivamente.

- 7- O aumento do teor de titânio contribuiu com a superelasticidade das ligas. O comportamento mecânico da fase  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ , presente na liga com 0,7% de Ti, pode ter sido responsável pelo maior deslocamento residual em relação à liga com 0,6% de Ti.
- 8- A presença predominante da fase frágil  $\gamma_2$  e sua relação com a fase  $\text{CuNi}_2\text{Ti}$  na liga Cu-14Al-4Ni0,5Ti pode ter resultado na baixa capacidade de dissipar energia, ou seja, baixa capacidade de amortecimento. A redução da fase  $\gamma_2$  implica aumento da capacidade de dissipação energia.
- 9- A presença das fases "x" e a redução da fase  $\gamma_2$  aumentam a superelasticidade e a ductilidade da liga.

## **7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se:

1. Verificar a influência do carregamento cíclico no comportamento mecânico das ligas Cu-14Al-4Ni, Cu-14Al-4Ni<sub>0,5</sub>Ti, Cu-14Al-4Ni<sub>0,6</sub>Ti e Cu-14Al-4Ni<sub>0,7</sub>Ti obtidas por solidificação rápida em diferentes taxas de resfriamento no refinamento de grão.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbass, M. K. (2017). The effect of Germanium addition on mechanical properties & microstructure of Cu-Al-Ni shape memory alloy. *5th International Conference of Materials Processing and Characterization (ICMPC)*, 224–233.
- Adachi, K. Shoji, K. and Hamada, Y. (1989). ISIJ International., (p. 378).
- Alexey E. Svirida. Vladimir G. Pushina. Natalia, N. Kuranova. Alexandr V. Luk'yanova ArtemV. Pushin. Alexey N.Uksusnikov. Yurii M. Ustyugov. (2016). The structure–phase transformations and mechanical properties of the shape memory effect alloys based on the system Cu–Al–Ni. *Elsevier Ltd*, 1-5.
- Allen, C. M. O'Reilly, K. A. Q. B. Cantor, P. V. (1998). *Evans, Progress in Mat. Sci*, 43.
- Araki, Y. Endo, T. Omori, T. Sutou, Y. Koetaka, Y. Kainuma, R. Ishida, K. (2011). Potential of superelastic Cu–Al–Mn alloy bars for seismic applications, *Earthquake Eng. Struct. D* 40 107–115.
- ASM, 1988, “Casting”, ASM Handbook, vol.15. (s.d.).
- ASM, 1992, “Metallographic techniques”, ASM Handbook, vol.9. (s.d.).
- ASM, 1997, “Alloy Phase Diagrams”, ASM Handbook, vol.3. (s.d.).
- ASTM E-112. Standard test method for determining average grain size. (1996).
- ASTM E-92. Standard test method for Vickers hardness of metallic materials. (1987.).
- Aydogdu, Y. Aydogdu, A. and Adiguzel, O. (2002). Self-accommodating martensite plate variants in shape memory CuAlNi alloys. *J. Mater. Process Technol*, 498 (123).
- Brian, T. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *International Centre for Diffraction Data*, 1-4.
- Bubani FdC, S. M. (2012). *Mater Sci Eng A* , 543:88–95.
- Callister, W. D. (2017). *Materials Science Engineering – An Introduction*. . USA: John Willey and Sons, Inc. .
- Callister, W. D., RETHWISH, D. G. (2010). *Materials Science Engineering – An Introduction*. USA: John Willey and Sons, Inc. 1000 p.
- Colic, M. Rudolf, R. Stamenkovic , D. Anzel, I. Vucevi, D. Jenko, M. Lazic, V. (2010). Relationship between microstructure, cytotoxicity and corrosion properties of a Cu–Al–Ni shape memory alloy. *Acta Biomater*, 308– 317.

- Davis, J.R. (2001). Copper and Copper Alloys. *ASM International*. New York.
- Delaey, L. Krishnan, R.W., Tas, H. e Warlimnot, H. (1974). Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the memory effect associated with martensitic transformations, Part I. *J. Mat. Sci*, v.9, p.1521-1534.
- Dominich, V. G., & Trenary, M. (2001). Identification of pressure induced phase transformation using nanoindentation. *Mater Res Soc Symp*, 648 Q8.9.1 - Q8.9.6.
- Domnich, V. G. (2002). Phase Transformation in silicon under contact loading. *Adv Mater Sci*, 3: 1-36.
- Duerig, T. (2002). The use of superelasticity in modern medicine MRS Bull. 101-114.
- Dutkiewicz \*, J. C. (1999). Effect of titanium on structure and martensitic transformation in rapidly solidified Cu–Al–Ni–Mn–Ti alloys. *Materials Science and Engineering A*, 273–275.
- Fernandez, F.M.B., (2003.). Ligas com Memória de Forma. *Universidade de Lisboa*.
- Ferreira, R. A. S. (2002). *Transformação de Fase: aspectos científicos e morfológicos*. Recife - PE: Ed. Universitária da UFPE.
- Firstov, G.S. Humbeeck, J.V. Koval, Y.N. (2006). *J. Intell. Mater. Syst. Str.* 17. 1041–1047.
- Font, J.; Cesari, E.; Muntasell, J.; J., Pons. (2003). Thermomechanical cycling in Cu–Al–Ni based melt-spun shape memory ribbons. *Materials Science and Engineering, A* 354. p. 207-/211.
- Fu, H. i S, Shile. Z, Longchao. Z, Zhihao. X, Jianxin. (2015). Enhanced mechanical properties of polycrystalline Cu–Al–Ni alloy through grain boundary orientation and composition control. *Materials Science & Engineering A*, 1-7.
- Gall K, Tyber J, Wilkesanders G, Robertson SW, Ritchie RO, Maier HJ. A. (2008). *Mater Sci Eng*, 486:389–403.
- Gall, K. J. (2002). Instrumented micro-indentation of NiTi shape memory alloys. *Acta Mater*, 49:3205–3217.
- Gandhi, V. and Thompson, B.S. (1992). *Smart Materials and Structures*. Springer, London.
- Gojic, M. Vrsalovic, L. Kozuh, S. Kneissl, A.C. Anzel, I. Gudic, S. Kosec, B. Kliškić, M. (2011). Electrochemical and microstructural study of Cu–Al–Ni shape memory alloy. *J. Alloys Comp*, 9782–9790.

- Gómez-Cortés, G.A. San Juan, J.F. López, C. Jiao, M.L. Nó,1. ( 2014). *Appl. Phys. Lett.* , 10401190.
- Herlach, D. M. (1994). Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts. *Materials Science and Engeneering*, R12, pp.177-272.
- Hsieh, S.F. Wu, S.K. (1998). *Mater. Charact.* 151.
- Huadong, F. A. (2015). Enhanced mechanical properties of polycrystalline Cu–Al–Ni alloy through grain boundary orientation and composition control.
- Ibarra, A. R.-L. (2007). Internal Friction behavior during martensitic transformation in shape memory alloys processed by powder metallurgy,. *Materials Science and Engineering.*, 492-496.
- Ibarra, A.; Rodríguez, P.P.; Recarte, V.; Pérez-Landazábal, J.I.; Nó, M.L.; San Juan, J. (2004). Internal friction behavior during martensitic transformation in shape memory alloys processed by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering*, 492–496.
- Ivana Ivanić a, ,. S. (2017). The influence of heat treatment on fracture surface morphology of the CuAlNi shape memory alloy. . *University of Zagreb, Faculty of Metallurgy.*
- Izadinia, M. D. (2011). Structure and properties of nanostructured Cu-13.2Al-5.1Ni shape memory alloy produced by melt spinning. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 7p.
- J. S. Lee and C. M. Wayman. (1986). *Trans. Jpn. Inst. Met*, 27 - 584.
- Janakiraman, N. A. (2010). *Eur.Ceram.Soc.*30, 775–785.
- Jones, H. (2001). A perspective on the development of rapid solidification and nanoequilibrium processing and its future. *Materials Science and Engineering A304-306*, 11.
- Juan, J. N. (2009). *Nat. Nanotech.*, 4-415.
- Kang, S.-h., Im, H.-j., Lee, H.-w., & Nam, T.-h. (2001). Changes in Martensitic Transformation Temperatures during Thermal Cycling in Ti-Ni-Zr Shape Memory Alloys. *Metals and Materials International*, v. 7. n. 3. p. 201-205.
- Karagoz, Z. and Canbay, C.A. (2013). Relationship between transformation temperatures and alloying elements in Cu–Al–Ni shape memory alloys. *J. Therm. Anal. Calorim*, 114(3), 1069.
- Karlsson, J. (1951). *Inst. Met.*, 79, 391.

- Kimura, H. in T. S. Srivatsan et al. (Eds.). (1993). Rapid solidification Technology: An Engineering Guide, Technomic Publishing Co. Inc., (p. 71). Lancaster, PA.
- Köster, W. Z. (1948). Mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur Kenntnis des Systems Kupfer-Nickel-Aluminium. Vol 39-225-231.
- Kramer, D. H. (1998). Yield Strength Predictions from the Plastic Zone around Nanocontacts,. *Acta Mater.*, Vol 47 333–343.
- Kumar, P. and Lagoudas, D. (2008). *Introduction to Shape Memory Alloys*. Texas: Springer.
- Kurdiumov, G.V., Handros, L.G. (1949). Equilíbrio Termoelástico em Transformações. *Doklady Akademii Nauk. SSSR*, n. 2. p. 214-221.
- La Roca, P. I. (2017). Relationship between grain size and thermal hysteresis of martensitic. *Scripta Materialia*, 1-5.
- Lagoudas, D.C. (2008). *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*. Springer, New York.
- Lavernia, E. J. Ayers, J. D. Srivatsan, T. S. . (1992). *Int. Mat. Rev.*, 37.
- Lee, J. S. (1986). *Trans. Jpn. Inst. Met*, 27 - 584.
- Lian-shu, C. Ye-qiu, Y. Zhan-hua, Y. et al. ( 2006). Properties of Cu-Al-Ni shape memory alloy with columnar grain structure [J]. *Heat treatment of Metals (in Chinese)*, 31: 53–56.
- Lima, P. (2013). Obtenção e Determinação da Capacidade de Amortecimento da Liga Cu-14Al-4Ni pelo Método de Excitação por Impulso. *Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais de Engenharia, Departamento de Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasília – Faculdade do Gama, Brasília, DF, 72p.*
- Liu, C. Y. (2005). *Mater. Sci.* , 1501.
- LIU, J. X.-h.-n.-x. (2016). Microstructure and properties of Cu–3Ti–1Ni alloy with aging process . *Shaanxi Key Laboratory of Electrical Materials and Infiltration Technology*.
- Lojen. ( 2005). Microstructure of Rapidly Solidified Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys Ribbons. . *Journal of Materials Processing Tecnology*, 162-229.
- Lojen, G.; Anzel, I.; Keneissl, A.; Krizman, A.; Unterweger, E.; Kosec, B.; Bizjak, M. (2013). Microstructure of Rapidly Solidified Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Ribbons. *Journal of Materials Processing Technology*, p. 220-229.

- Lovey, F. and Cesari, E. (1990). On the microstructural characteristics of non-equilibrium c precipitates in Cu–Zn–Al alloys. *Mater. Sci. Eng., A* 129(1), 127.
- Ma, J. K. (2010). *Int. Mater.*, 55 257–315.
- Ma, J. Karaman, I. Noebe, R.D. (Rev. 55 (2010) 257–315). *Int. Mater.*
- Malarría J, Elgoyhen C, Vermaut P, Ochin P, Portier R. (2006). Shape memory properties of Cu-based thin tapes obtained by rapid solidification methods. *Mater Sci Eng*, 38–440:763–7.
- Matlakhova, L.A.Pereira, E.C.Matlakhov, A.N. Monteiro, S.N. Rodriguez, R.J.S. (2015). Stress assisted thermal cycling treatment of a monocrystalline Cu-Al-Ni alloy. *Mater. Sci. Res. J.* 5, 31 e 50.
- Medição de Tamanho de Grão ASTM E-112. (acesso em 02 de Maio de 2017). <<http://www.testmat.com.br>>. Compinas, São Paulo, Brasil.
- Melton, K. M. (1979). *Scr Metall.* 13:73–5.
- Miyazaki, S. Otsuka, K. (1989). Development of shape memory alloys. *ISIJ Int*, 353–377.
- Mondolfo, L. F, 1976. (1976). *Al Alloys: Structure and properties*. London - Butterworths.
- Motoyasu G, Kaneko M, Soda H, et al. . (2001). Continuously cast Cu-Al-Ni shape memory wires with a unidirectional morphology [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32: 585–593.
- Mukunthan K, Brown L. (1988). Preparation and properties of fine grain  $\beta$ -CuAlNi train-memory alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 9(12):21–2929.
- Mukunthan, K., Brown, L. (1989). Preparation and Properties of Fine Grain Cu-Al-Ni Strain Memory Alloys. *Metallurgical Transactions A* 11.
- Nakaniwa, M. Sugimoto, K. Kamei, K. Nakamura, Y. Sugimoto, T. J. (Inst. Metals 56). 1992., (p. 30). Japan.
- Nakata, Y. Tadaki, T. and Shimizu, K. (1985). *Trans. JIM*, 26., (p. 646).
- Nemat-Nasser, S. (2006). Superelastic and cyclic response of NiTi SMA at various. *Mechanics of Materials*, 463–474.
- Nishiyama, Z. (1970). Martensitic Transformation. (p. p. 283). New York: Academic Press.



- Novák, V. (2006). Transformation behavior of prism shaped shape. *Materials Science and Engineering A* 438–440 , 755–762.
- Ohno A, Sode H, Mclean A. (1990). *The OCC process: A new method for near net and net shape casting*. Advanced Materials.
- Ortín, J. Planes, A. (1989). Thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metall.*, 37:1433–41.
- Otsuka, K. Wayman, C. M. (1999). Characteristics of shape memory alloys. *Shape Memory Materials*, p.149-183.
- Otsuka, K., Ren, X. (2005). Progress in Materials Science. 50 511–678.
- Otsuka, K., Waiman, C. M. (1998). *Shape Memory Materials*. Cambridge: Cambridge University Press. 1<sup>o</sup> ed.
- Peng, H.Y.Yu, Y.D. Li, D.X. (1997). 45 . *Acta Mater*, 5153–5161.
- Pereira,E.C.Matlakhova, L.A.Matlakhov, A.N.Shigue, C.Y.Monteiro, S.N. (2014). Physical and structural characterization of a monocrystalline Cu-13.7Al-4 alloy subjected to thermal cycling treatments. *Metall. Mater. Trans. A* 45, 1866 e 1875.
- Perkins, J. and Muesing, W. E. (1893). *Met. Trans*, 33.
- Picornell, C. Pons, J. Cesari, E. J. . (1997). Phys. IV Fr 7. 323.
- Qiao, J. J. (2016). Metallic glass matrix composites. *Materials Science and Engineering R*, 1-69.
- Queiroga, S.L.M.; Araújo, C.J.; Gomes, A.A.C. (2006). Comportamento termomecânico de uma liga Cu-Al-Ni com efeito de memória de forma. 61<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, (pp. 2951-2959). Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Raman, A. S. (1965). Zeitschrift fuer Metallkunde 56, (\*) AlCu<sub>2</sub>Ti. 99-104.
- Recarte, V.Pérez-Sáez, R.B. Bocanegra, E.H. Nó, M.L. San Juan, J. (2002). *Metall Mater Trans*, A. 33:2581.
- Reed-Hill, R.E. (1994). Deformation Twinning and martensite reactions. *Physical Metallurgy Principles*, 3a ed. p. 538-586.
- Reed-Hill, R.E. (1994). Deformation Twinning and martensite reactions. *Physical*, 3a ed. p. 538-586.
- Ribbons J. Font A, Cesari, E, B. Muntasell, J. (2002). *Thermomechanical cycling in CuAlNi-based melt-spun shape memory Alloy*. Palma de Mallorca: Departament de Física e Enginyeria Nuclear.

- Rodriguez, P. e Guenin, G. (1990). Thermal ageing behaviour and origin of a Cu-Al-Ni. *Materials Science and Engineering*, v.A129, p.273-277.
- Rosa, D. M. (2007). *Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória*. Campinas, SP.
- Safaa N. Saud, Esah Hamzah, A. Tuty Abubakar, Mustafa K. Ibrahim, and Abdollah Bahador. (2015). *Effect of a fourth alloying element on the microstructure and mechanical properties of Cu–Al–Ni shape memory alloys*. Johor Bahru: Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia.
- Sampath, V. (2006). *Mater Manuf Process*. 21:789–95.
- Saud, S. Hamzah, E. Abubakar, T. Zamri, M. and Tanemura, M. (2014). Influence of Ti additions on the martensitic phase transformation and mechanical properties of Cu–Al–Ni shape memory alloys. *J. Therm. Anal. Calorim*, 118(1), 111–122.
- SEGUÍ, C. P. (1999). Characterization of a hot-rolled Cu-Al-Ni-Ti shape memory alloy. *Materials Science and Engineering*, v.A273-275, p.625-629.
- Seguí, C. Pons, J., Cesari, E., Muntasell, J., Fonte, J. (1999). Characterization of a hot-rolled Cu-Al-Ni-Ti shape memory alloy. *Materials Science and Engineering*, v.A273-275, p.625-629.
- SEBOSH S, S. S. (2014). Investigation of precipitation behavior in age-hardenable Cu–Ti alloys by an extraction-based approach. [*J*]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 45(8): 3401–3411.
- Sherngell, H. Kneissl, A.C. (2002). Generation, development and degradation of the intrinsic two-way shape memory effect in different alloy systems. *Acta Mater*, 327–341.
- Shu-Yong, J. (2012). Microstructure evolution and deformation behavior of as-cast NiTi shape memory alloy under compression. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 90-96.
- Silva, M.M; Silva, N.J.; Santos, M.A.; Araújo, C.J. (2006a). Propriedades físicas e mecânicas de uma liga Cu-Al-Ni com memória de forma. . *In: 61º Congresso Anual da ABM*, (pp. CD-ROOM. p. 2942-2950). Rio de Janeiro.
- Sobrero, C.E., Bolmaro, R., Malarría, J., Ochín, P., Portier, R. (2008). Texture in Cu-based shape memory strips obtained by twin roll casting. *Materials Science and Engineering A*, 481-482, 688–692.

- Sugimoto, K. Kamei, K. Komatsu, S. Akamatsu, K. Sugimoto, T. J. (1982). Phys., (pp. C4–761). France.
- Sure, G. N. and Brown, L. C. (1984). Metall. Trans., (pp. A, 15A, 1613).
- Suresh, N., Ramamurty U. (2006). Effect of aging on mechanical behavior of single crystal Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Materials science engineering*, 1-8.
- Suresh, N., Ramamurty U. (2007). Aging response and its effect on the functional properties of Cu–Al–Ni shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 449, 113–118.
- Tadaki, T. in: Otsuka, K. Wayman, C.M. (1998). *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Tadaki, T. Takamori, M. and Shimizu, K. (1987). Trans. JIM, 28 120.
- Torra, V. Isalgue, A. Lovey, F.C. Martorell, F. Molina, F.J. Sade, M.Tachoire, H. J. (2004). Phys. IV France 113., (pp. 85–90).
- Van Humbeeck, J. Stalmans, R. (1999). *Characteristics of shape memory alloys*. Cambridge: Otsuka K, Wayman CM, editors.
- van Loo, F., Bastin, G., & Leenen, A. ( 1978). Phase relations in the ternary Ti-Ni-Cu system at 800 and 870 deg. C. *Journal of the Less-Common Metals*, 57, (\*) p111-p121.
- Verhoeven, J. D. (1975). *Fundamentals of Physical Metallurgy*. New York: John Wiley & Sons.
- Vol, L. E. (1966). Estrutura e Propriedades dos Sistemas Metálicos Binários. v. 1. 755p., Moscou, Rússia.
- Wang, Z. Xue-feng, L. (2011). *Effects of solidification parameters on microstructure and mechanical properties of continuous columnar-grained Cu–Al–Ni alloy*. Beijing, China.
- Warlimont, H. Wilkens , Z. (1964). JCPDS 28-0005, Metallkd 55. 382.
- Wee, Y. C. Abubakar, T. Hamzah, E. Saud, S. (2015). Phase Transformation And Microstructure Behaviour Of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys Incorporated With Cobalt Addition. *Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia*.
- Wee, Y. C. Abubakar, T. Hamzah, E. Saud, S. (2015). Phase Transformation And Microstructure Behaviour Of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys Incorporated With

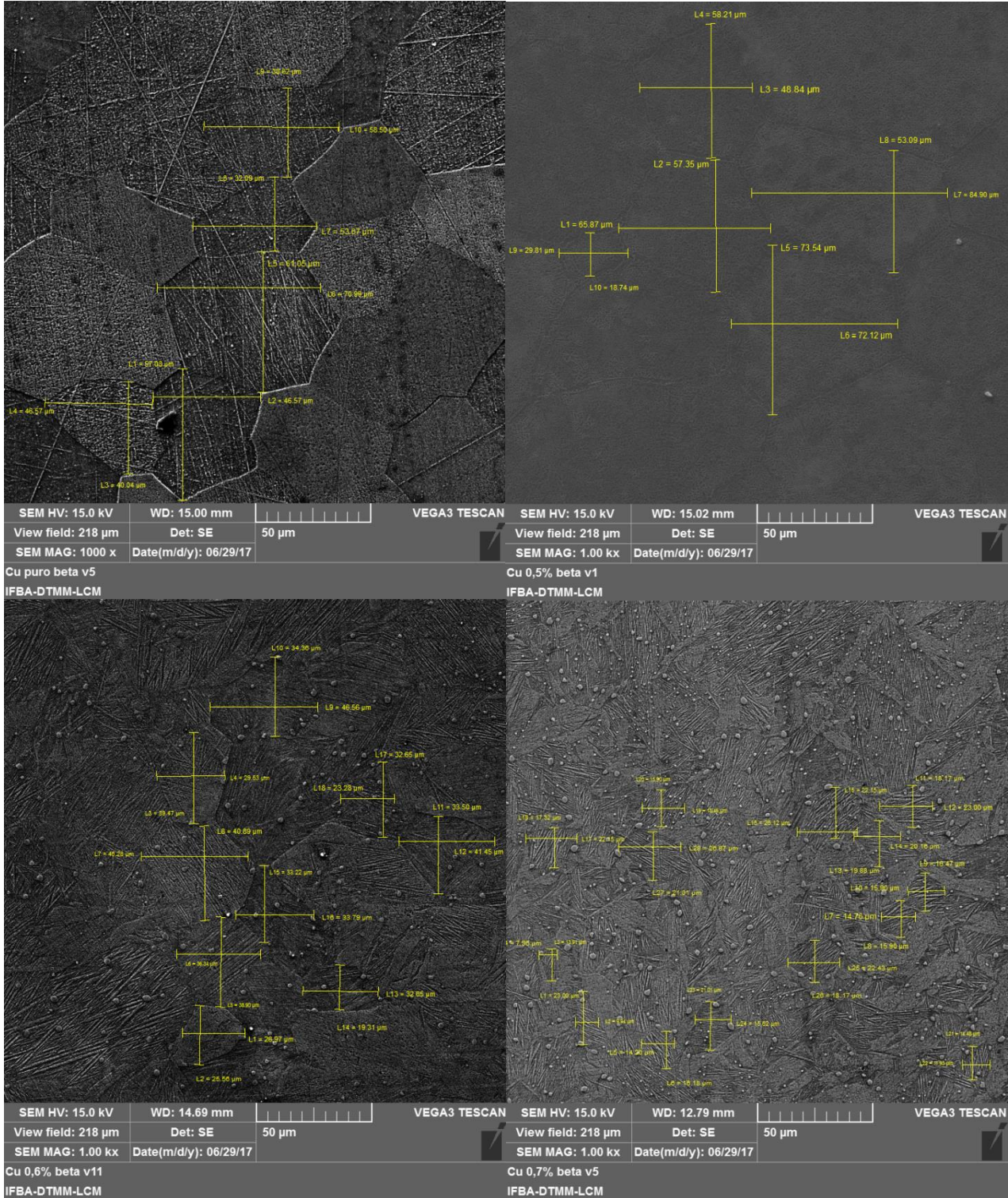
Cobalt Addition. *Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM Johor Bahru, Johor, Malaysia.*

Xue-feng, L. Wei-he, L. Jian-xin, X. (2008). Compact processing of containing CuAlNi alloy pipes with continuous columnar crystals [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (in Chinese)*, 18: 1248–1253.

Zhu, S.L. et al. (2004). *Materials Letters*, 58, 2369–2373.

# ANEXO I

## MEDIÇÃO ABSOLUTA DE TAMANHO DE GRÃO ATRAVÉS DAS MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA



## ANEXO II

### PLANO P-Q DE DESTAQUE DO PERFIL DE RUGOSIDADE

