

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE LIGAS POLICRISTALINAS
Cu-Al-Ni FUNDIDAS À PLASMA E SUBMETIDAS À TÊMPERA E
COMPRESSÃO**

THIAGO DE OLIVEIRA CRUZ

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2012

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE LIGAS POLICRISTALINAS
Cu-Al-Ni FUNDIDAS À PLASMA E SUBMETIDAS À TÊMPERA E
COMPRESSÃO**

THIAGO DE OLIVEIRA CRUZ

"Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Orientador: Prof. Anatoliy Nikolaevich Matlakhov (*in memoriam*)

Co-Orientadora: Prof^a Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

MARÇO - 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

14/2012

Cruz, Thiago de Oliveira

Estrutura e propriedades de ligas policristalinas Cu-Al-Ni fundidas à plasma e submetidas à têmpera e compressão / Thiago de Oliveira Cruz. – Campos dos Goytacazes, 2012.

xi, 125 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2012.

Orientador: Anatoliy Nikolaevich Matlakhov.

Co-orientador: Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova.

Área de concentração: Metalurgia física.

Bibliografia: f. 114-121.

1.Cu-Al-Ni 2. Policristalinas 3. Têmpera 4. Compressão 5. Estrutura I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 620.16

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE LIGAS POLICRISTALINAS
Cu-Al-Ni FUNDIDAS À PLASMA E SUBMETIDAS À TÊMPERA E
COMPRESSÃO**

THIAGO DE OLIVEIRA CRUZ

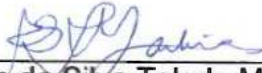
"Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovado em 19 de março de 2012.

Comissão Examinadora:



Elaine Cristina Pereira (DSc., Sociedade Universitária Redentor - Itaperuna – RJ/
Laboratório de Engenharia Mecânica)



Rosane da Silva Toledo Manhães (DSc., UENF/CCT/LCFIS)



Luis Augusto Hernandez Terrones (DSc., UENF/CCT/LAMAV)



Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova (PhD., UENF/CCT/LAMAV) – Co-Orientador

*“E Jesus disse-lhe: Se tu
podes crer, tudo é possível ao
que crê”. (Marcos 9:23).*

DEDICATÓRIA

À Jesus Cristo, sem ELE eu nada seria.

Aos meus pais, Heloécio (*in memorian*) e Lecilda, por todo esforço que fizeram para manter meus estudos.

Ao saudoso professor e orientador Anatoliy (*in memorian*) pela dedicação em me ensinar.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer em primeiro lugar a Jesus pelo amor por mim e porque ELE esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida e nos mais difíceis me deu ânimo para superar todas as adversidades. Aos meus pais que souberam me conduzir para o bem. Sou grato a minha mãe pelas constantes orações por mim. O ano passado foi muito difícil, perdemos o querido professor Anatoliy, que para mim foi mais que um orientador, meu amigo. Nunca vou esquecer os sábios conselhos, paciência e dedicação em me ensinar. Sou grato a ele por tudo que fez por mim. À Professora Lioudmila pelo esforço em me ajudar, apoiar e auxiliar mesmo passando por um momento tão difícil, peço a Jesus que continue dando força para ela.

Agradeço a minha amada namorada Luana que durante esse período soube superar a minha falta de tempo. Ao meu tio João que se tornou o representante de meu pai aqui na terra. Agradeço ao meu irmão Rodrigo por sempre orar pela minha vida. As minhas irmãs Eva, Marta, Cristiane, Salvadora, Elaine, Eliane e Luciana que sempre me apoiaram. Sou grato a doutoranda Luciana pelas análises de MEV e DRX. Sou grato ao professor Carlos Araújo da UFCG por fornecer as ligas e por ajudar na interpretação de alguns gráficos. Agradeço ao professor Herval pela realização de medida de resistividade elétrica. Aos colegas de curso Cristiane, Carlinhos e Adriano que foram irmãos durante este período, agradeço ao apoio que eles me deram. A doutoranda Shirlene que sempre me ajudou no período de renovação da matrícula. Aos sobrinhos Luís Marcelo, Kathelen Raquel pelo respeito e compreensão.

Agradeço aos pastores Pedro, Rubelino e todos os membros da PRIMEIRA IGREJA BATISTA DO IPS que foram importantíssimos nesta etapa da minha vida, pessoas que oraram pela minha vida e que sempre torceram por mim. Em especial quero agradecer ao missionário angolano Pr. Kiamambu que foi o meu conselheiro nesta etapa da minha vida. Também quero agradecer aos amigos Jerfson, Karla e Lidiane que me ajudaram na liderança da juventude enquanto estive ausente, sempre compreendendo a minha falta de tempo, muito obrigado meus irmãos. A todos que me ajudaram direta ou indiretamente, muito obrigado.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Aspectos gerais.....	1
1.2 Objetivo.....	2
1.3 Justificativas.....	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Transformações martensíticas reversíveis e efeitos não elásticos.....	4
2.2 Transformações martensíticas.....	4
2.2.1 Cinética das transformações martensíticas reversíveis.....	8
2.2.1.1 Transformação martensítica atérmica.....	8
2.2.1.2 Transformação martensítica explosiva.....	8
2.2.1.3 Transformação martensítica isotérmica.....	9
2.2.1.4 Transformação martensítica termoelástica.....	9
2.2.2 Termodinâmica das transformações martensíticas reversíveis.....	9
2.2.3 Características estruturais das TMR no sistema Cu-Al.....	12
2.3 Ligas com o EMF à base de cobre.....	15
2.3.1 Diagrama de equilíbrio Cu-Al.....	15
2.3.2 Diagrama metaestável Cu-Al.....	16
2.3.3 Diagrama de equilíbrio Cu-Ni.....	17
2.3.4 Diagrama de equilíbrio Al-Ni.....	18
2.3.5 Diagrama de equilíbrio Cu-Al-Ni.....	18
2.4 Fases das ligas de Cu-Al-Ni temperadas.....	19
2.5 Variações na temperatura de transformação martensítica.....	20
2.6 Efeitos não-elásticos.....	22
2.6.1 Efeito memória de forma simples.....	24
2.6.2 Efeito de memória de forma reversível.....	25
2.6.3 Superelasticidade.....	26
2.7 Aspecto microestrutural de ligas com EMF após a deformação.....	28
2.8 Degradação do EMF.....	30
2.9 Aplicações das ligas com EMF.....	31
2.9.1 Filtro de Simon.....	32

2.9.2 Acoplamentos	32
2.9.3 Aparelho de correção para arcada dentária	33
2.9.4 Mão Robótica.....	34
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Materiais.....	35
3.2 Preparação metalográfica	38
3.3 Tratamento térmico de betatização têmpera.....	38
3.4 Microscopia ótica.....	38
3.5 Quantificação estrutural	38
3.6 Microscopia eletrônica de varredura	39
3.7 Microdureza Vickers.....	39
3.8 Análise difratométrica.....	39
3.9 Microscopia de força atômica.....	40
3.10 Ensaio de deformação por compressão	40
3.11 Resistividade elétrica	41
3.12 Densidade por pesagem hidrostática	42
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 ANÁLISE DA LIGA CANP-1 NO ESTADO INICIAL E TEMPERADO ...	43
4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	43
4.1.2 Aspecto microscópico.....	47
4.1.2.1 Microscopia ótica	47
4.1.2.2 Quantificação da estrutura.....	48
4.1.2.3 Microscopia de força atômica	48
4.1.3 Análise difratométrica	49
4.1.4 Microdureza Vickers	51
4.1.5 Resistividade elétrica.....	51
4.1.6 Densidade por pesagem hidrostática	52
4.2 ANÁLISE DAS LIGAS CANP-1EIC E CANP-1TC	53
4.2.1 Deformação por compressão.....	53
4.2.2 Análise superfície de fratura por MEV	53
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	55
4.2.4 Aspecto microscópico.....	59
4.2.4.1 Microscopia ótica	59
4.2.4.2 Quantificação da estrutura.....	60

4.2.4.3 Microscopia de força atômica	60
4.2.5 Análise difratométrica	61
4.2.6 Microdureza Vickers	62
4.2.7 Resistividade elétrica	63
4.3 ANÁLISE DA LIGA CANP-3 NO ESTADO INICIAL E TEMPERADO ...	64
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	64
4.3.2 Aspecto microscópico.....	68
4.3.2.1 Microscopia ótica	68
4.3.2.2 Quantificação da estrutura.....	68
4.3.2.3 Microscopia de força atômica	69
4.3.3 Análise difratométrica	70
4.3.4 Microdureza Vickers	71
4.3.5 Resistividade elétrica.....	72
4.3.6 Densidade por pesagem hidrostática	72
4.4 ANÁLISE DAS LIGAS CANP-3EIC E CANP-3TC.....	73
4.4.1 Deformação por compressão.....	73
4.4.2 Análise da superfície de fratura por MEV	73
4.4.3 Análise microestrutural por MEV	75
4.4.4 Aspecto microscópico.....	79
4.4.4.1 Microscopia ótica	79
4.4.4.2 Quantificação da estrutura.....	79
4.4.4.3 Microscopia de força atômica	80
4.4.5 Análise difratométrica	81
4.4.6 Microdureza Vickers	83
4.4.7 Resistividade elétrica.....	83
4.5 ANÁLISE DA LIGA CANP-5 NO ESTADO INICIAL E TEMPERADO ...	84
4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	84
4.5.2 Aspecto microscópico.....	88
4.5.2.1 Microscopia ótica	88
4.5.2.2 Quantificação da estrutura.....	88
4.5.2.3 Microscopia de força atômica	89
4.5.3 Análise difratométrica	90
4.5.4 Microdureza Vickers	91
4.5.5 Resistividade elétrica.....	92

4.5.6 Densidade por pesagem hidrostática	92
4.6 ANÁLISES DAS LIGAS CANP-5EIC E CANP-5TC.....	93
4.6.1 Deformação por compressão.....	93
4.6.2 Superfície de fratura por MEV	93
4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	95
4.6.4 Aspecto microscópico.....	99
4.6.4.1 Microscopia Ótica	99
4.6.4.2 Quantificação da estrutura.....	100
4.6.4.3 Microscopia de força atômica	100
4.4.5 Análise difratométrica	101
4.6.6 Microdureza Vickers	103
4.6.7 Resistividade elétrica.....	103
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	104
Estado inicial	104
Estado após a betatização e têmpera	107
Estado inicial após compressão	109
Estado após a têmpera e compressão.....	110
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....	112
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
ANEXO A: Fichas JCPDS para identificação das fases.	122
ANEXO B: TEMPERATURA DE TRANSFORMAÇÃO DAS LIGAS CANP-1, CANP-3 E CANP-5 APÓS BETATIZAÇÃO E TÊMPERA.	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Plano hábito numa TM.....	5
Figura 2 - Esquema da mudança de forma produzida pela TM. Efeito macroscópico.....	6
Figura 3 - Modelo simplificado da transformação martensítica	7
Figura 4 - Curva típica de transformação em função da temperatura para uma liga de TiNi com TMR, quando ela é resfriada e aquecida.	7
Figura 5 – Morfologia das plaquetas de martensita de uma liga Fe–Ni–C	8
Figura 6 – Curvas de transformação isotérmica da martensita para a liga Fe–23Ni–3,6Mn	9
Figura 7 - Representação esquemática da variação da energia com a temperatura	10
Figura 8 - Comparação entre as histereses de transformação para as ligas Fe–Ni e Au–Cd	11
Figura 9 - Diagrama de fase do sistema Cu–Al mostrando as regiões de estabilidade bifásicas e as regiões de ordenamento.....	12
Figura 10 - Representação atômica das estruturas.....	13
Figura 11 - Austenita de super-reticulado DO_3 e sua correspondente martensita termoelástica, de empilhamento 18R. a, b, c: dimensões do super-reticulado. i'_1 , i'_2 , i'_3 : eixos ortogonais do sistema cristalino	14
Figura 12 - Diagrama de equilíbrio binário Cu–Al.....	16
Figura 13 - Diagramas metaestáveis do sistema Cu–Al: ligas temperadas em água (a); ligas resfriadas ao ar (b) (Kurdjumov, 1948).....	17
Figura 14 - Diagrama de equilíbrio do sistema Cu–Ni.....	17
Figura 15 - Diagrama de equilíbrio do sistema Al–Ni.....	18
Figura 16 - Diagrama de fases ternário da liga Cu–Al–Ni na seção de 3%Ni em peso	19
Figura 17 - Relação entre a porcentagem do Alumínio e as temperaturas TM para uma liga Cu–Al–Ni, após uma solubilização a 1000°C com resfriamento em água fria	21
Figura 18 - Representação esquemática da transformação da fase austenítica para fase martensítica e o EMF.....	22
Figura 19 - Representação esquemática do EMFS.....	24
Figura 20 - Efeito de memória de forma simples.....	25
Figura 21 - Representação esquemática do EMFR	25

Figura 22 - Curva representativa da super-elasticidade	26
Figura 23 - Diagrama tensão x Deformação mostrando os múltiplos estágios da superelasticidade associados com as sucessivas transformações induzidas por tensões.....	27
Figura 24 - Estrutura cristalina das várias martensitas induzidas por tensões nas ligas Cu-Al-Ni, em (a) representação do plano basal e em (b) representação das transformações.....	28
Figura 25 – O gráfico relaciona os vários estágios da deformação com a microestrutura correspondente de uma liga policristalina Cu-Zn (39,8% Zn) com memória de forma. A liga é deformada até 4,5% em uma temperatura abaixo de M_f	29
Figura 26 - Micrografias mostrando a formação da martensita induzida por tensão em um ensaio acima de M_s (a) 3%; (b) 4%; (c) 4,5%. As regiões indicadas por A, B e C são as mesmas da Figura 25.....	30
Figura 27 - Filtro de Simon.....	32
Figura 28 - Acoplamento do tipo <i>CryOFit</i> . O primeiro acoplamento foi feito para o avião de guerra F-14 utilizando uma liga Ti-Ni, atualmente é feito de com a liga Cu-Zn-Al	33
Figura 29 - Aparelhos de correção para dentes	33
Figura 30 - Mão Robótica.....	34
Figura 31 - Barra da liga policristalina Cu-Al-Ni como recebida.....	35
Figura 32 - Fluxograma da sequência da metodologia utilizada na caracterização das três ligas policristalinas de Cu-Al-Ni em estudo.	37
Figura 33 - Equipamento utilizado na medida de resistividade das ligas.	41
Figura 34 - Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:.....	43
Figura 35 - Espectros de emissão de raios X característicos da liga CANP-1.	44
Figura 36 - Mapas em raios-X característicos de Cu, Al e Ni das ligas:.....	45
Figura 37 - Microanálise por EDS em linha da liga CANP-1.	46
Figura 38 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-1EI; b) CANP-1T.....	47
Figura 39 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos nas ligas:.....	48
Figura 40 – Micrografias e perfis de rugosidade das ligas a) CANP-1EI; b) CANP-1T.	49
Figura 41 – Difractogramas das ligas: a) CANP-1EI e b) CANP-1T.....	50

Figura 42 – Diagrama “tensão – deformação” por compressão da liga CANP-1 no estado inicial e após a betatização e têmpera até atingir a fratura.....	53
Figura 43 – Superfície de fratura da liga CANP-1: a) Estado inicial; b) Após têmpera.	54
Figura 44 – Aspecto macroscópico de fratura das ligas:.....	54
Figura 45 - Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:.....	55
Figura 46 - Espectros de emissão de raios X característicos das ligas:.....	56
Figura 47 - Mapas em raios-X característicos de Cu, Al e Ni das ligas:.....	57
Figura 48 - Microanálise por EDS em linha das ligas: a) CANP-1EIC; b) CANP-1TC.	58
Figura 49 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-1EIC; b) CANP-1TC.....	59
Figura 50 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos na liga CANP-1: (a) Estado inicial após compressão; (b) Após têmpera e compressão.	60
Figura 51 – Micrografias e perfis de rugosidade das ligas CANP-1:	61
Figura 52 - Difratoograma das ligas: a) CANP-1EIC e b) CANP-1TC.....	62
Figura 53 - Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:.....	64
Figura 54 - Espectros de emissão de raios-X característicos da liga CANP-3.....	65
Figura 55 - Mapas em raios X característicos de Cu, Al e Ni das ligas:	66
Figura 56 - Microanálise por EDS em linha da liga CANP-3.	67
Figura 57 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-3EI e b) CANP-3T.....	68
Figura 58 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos nas ligas:.....	69
Figura 59 - Micrografias e perfis de rugosidade das ligas: a) CANP-3EI; b) CANP-3T.	70
Figura 60 - Difratoogramas das ligas: a) CANP-3EI e b) CANP-3T.	71
Figura 61 – Diagrama “tensão – deformação” por compressão da liga CANP-3 no estado inicial e após a têmpera.....	73
Figura 62 - Superfície de fratura da liga CANP-3EI.....	74
Figura 63 – Aspecto macroscópico da fratura das ligas:.....	74
Figura 64 - Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:.....	75
Figura 65 - Espectros de emissão de raios X característicos da liga CANP-3.	76
Figura 66 - Mapas em raios-X característicos de Cu, Al e Ni das ligas:.....	77
Figura 67 - Microanálise por EDS em linha da liga CANP-3.	78
Figura 68 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-3EIC e b) CANP 3TC.	79
Figura 69 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos na liga CANP-3:	80

Figura 70 - Micrografias e perfis de rugosidade das ligas:	81
Figura 71 - Difrátogramas das ligas: a) CANP-3EIC e b) CANP-3TC.	82
Figura 72 – Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:.....	84
Figura 73 - Espectros de emissão de raios X característicos da liga CANP-5.	85
Figura 74 - Mapas em raios X característicos de Cu, Al e Ni das ligas:	86
Figura 75 - Microanálise por EDS em linha da liga CANP-5.	87
Figura 76 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-5EI; b) CANP-5T.	88
Figura 77 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos na liga CANP-5:	89
Figura 78 - Micrografias e perfis de rugosidade das ligas: a) CANP-5EI; b) CANP-5T.	90
Figura 79 - Difrátogramas das ligas: a) CANP-5EI e b) CANP-5T.	91
Figura 80 – Diagrama “tensão – deformação” por compressão da liga CANP 5 no estado inicial e após a têmpera até atingir a fratura.....	93
Figura 81 - Superfície de fratura da liga CANP-5EIC.	94
Figura 82 - Aspecto macroscópico da fratura das ligas:.....	94
Figura 83 – Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:.....	95
Figura 84 - Espectros de emissão de raios X característicos da liga CANP-5.	96
Figura 85 - Mapas em raios X característicos de Cu, Al e Ni das ligas:	97
Figura 86 - Microanálise por EDS em linha da liga CANP-5.	98
Figura 87 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-5EIC e b) CANP-5TC.	99
Figura 88 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos na liga CANP-5:	100
Figura 89 – Micrografias e perfis de rugosidade das ligas:	101
Figura 90 - Difrátogramas das ligas: a) CANP-5EIC e b) CANP-5TC.	102
Figura 91 – Difrátogramas das ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 no estado inicial.	104
Figura 92 - Diagrama “tensão – deformação” por compressão das ligas:.....	106
Figura 93 - Difrátogramas das ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 após têmpera. ..	107
Figura 94 - Diagrama “tensão – deformação” por compressão das ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 após têmpera.	108
Figura 95 - Difrátogramas das ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 no estado inicial após deformação por compressão.	110

Figura 96 - Difratogramas das ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 no estado inicial após têmpera e deformação por compressão.....111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características das martensitas à base de cobre.	13
Tabela 2 - Efeito da concentração de Níquel na temperatura T_M	21
Tabela 3 - Efeito do resfriamento e composição sobre a temperatura M_s	22
Tabela 4 – Amostras das ligas analisadas obtidas após tratamentos térmicos e mecânicos.	36
Tabela 5 – Composição química das ligas CANP-1EI e CANP-1T.	45
Tabela 6 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-1EI e CANP-1T.....	51
Tabela 7 – Resistividade elétrica das ligas CANP-1EI e CANP-1T.....	51
Tabela 8 - Valores de densidade das ligas CANP-1EI e CANP-1T.....	52
Tabela 9 – Composição química das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC.....	57
Tabela 10 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC....	63
Tabela 11 – Resistividade elétrica das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC.....	63
Tabela 12 – Composição química das ligas CANP-3EI e CANP-3T.	66
Tabela 13 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-3EI e CANP-3T.....	72
Tabela 14 – Resistividade elétrica das ligas CANP-3EI e CANP-3T.....	72
Tabela 15 - Valores de densidade das ligas CANP-3EI e CANP-3T.....	72
Tabela 16 – Composição química das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC.....	77
Tabela 17 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-3EI e CANP-3TC.	83
Tabela 18 – Resistividade elétrica das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC.....	83
Tabela 19 – Composição química das ligas CANP-5EI e CANP-5T.	86
Tabela 20 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-5EI e CANP-5T.....	92
Tabela 21 – Resistividade elétrica das ligas CANP-5EI e CANP-5T.....	92
Tabela 22 - Valores de densidade das ligas CANP-5EI e CANP-5T.....	92
Tabela 23 – Composição química das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC.....	97
Tabela 24 - Valores de Microdureza Vickers das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC..	103
Tabela 25 – Resistividade elétrica das ligas CANP-5EI e CANP-5TC.	103
Tabela 26 – Composição química método ZAF.	104
Tabela 27 – Comparação entre os valores médio de microdureza e resistividade elétrica e faixa de tamanho de grãos para as ligas CANP-1, CANP-3, e CANP-5 no estado inicial.....	106
Tabela 28 – Temperatura de transformação determinadas pelo método da tangente.	107

Tabela 29 - Comparação entre os valores médios de microdureza e resistividade elétrica e faixa de tamanho de grãos para as ligas CANP-1, 3, e 5 após a têmpera.	109
Tabela 30 - Comparação entre os valores médio de microdureza e resistividade elétrica e faixa de tamanho de grãos para as ligas CANP-1, CANP-3, e CANP-5 no estado inicial após compressão.	110
Tabela 31 - Comparação entre os valores médio de microdureza e resistividade elétrica e faixa de tamanho de grãos para as ligas CANP-1, CANP-3, e CANP-5 após a têmpera e compressão.	111

RESUMO

O principal objetivo dessa dissertação de mestrado consiste no estudo comparativo da estrutura e propriedades de três ligas policristalinas de Cu-Al-Ni, produzidas pela nova técnica de fusão à plasma no estado como recebido, após betatização e têmpera, estado inicial após compressão e após têmpera e compressão. As ligas deste sistema podem apresentar o Efeito de memória de forma (EMF) e desenvolver trabalho, quando deformadas e posteriormente aquecidas. Isso permite utilizá-las como elementos de força em vários dispositivos aplicados nas indústrias eletro-eletrônica, automotiva, aeroespacial e médica, dentre outras. As ligas em estudo, fabricadas no Brasil pelo Laboratório Multidisciplinar de Estruturas Ativas (LaMMEa/UFCG), foram analisadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, difração de raios X, resistividade elétrica, microdureza Vickers e ensaios de deformação por compressão axial, além de avaliação da densidade por pesagem hidrostática. Os resultados obtidos mostraram que as três ligas no estado como recebido apresentam homogeneidade na composição química e física, possuindo grãos de tamanhos variados com lamelas martensíticas em seu interior, sendo a estrutura das três ligas composta pelas fases martensíticas β'_1 e γ'_1 , com pequena participação das fases intermediária R e de alta temperatura β_1 . Após a betatização e têmpera, as três ligas, com homogeneidade química, apresentaram as mesmas fases do estado inicial, mas com diferença na fração volumétrica. Houve um aumento no tamanho de grãos, em relação ao estado inicial, responsável pela diminuição da resistividade elétrica, microdureza e tensão máxima de compressão. O comportamento mecânico das ligas, tanto no inicial quanto após o tratamento térmico, caracteriza-se pela sua resposta elástica sobre a tensão aplicada até atingir a fratura, com a superfície fraturada exibindo características de fratura frágil. A deformação por compressão das três ligas, no estado inicial e temperado, provoca alterações estruturais com realização das transformações de fases martensíticas induzida por tensão e a reorientação das martensitas, típico das ligas com EMF.

ABSTRACT

The main objective of this Master's Dissertation work is a comparative study of the structure and properties of three Cu-Al-Ni polycrystalline alloys produced by the plasma melting process, in the initial state, after quenching, in the initial state after the deformation by compression and after quenching and compression. The alloys of this system can display the shape memory effect (SME) and develop a work, when deformed and subsequently heated. The SME allows using of these alloys as elements of strength in various devices used in electrical and electronic industries, automotive, aerospace and medical, among others. The analysis of the alloys, made in Brazil by LaMMea/UFCG were studied by optical microscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction, electrical resistivity, microhardness and deformation tests axial compression, and density evaluation by hydrostatic weighing. The results showed that the three alloys in the initial state have high chemical phase homogeneity, being composed of martensitic grains with different sizes. It was determined that the structure of the three alloys in the initial state is composed mainly by the martensitic phase β'_1 e γ'_1 , with small amount of the phases intermediate R and β high temperature, because the critical temperatures are similar the temperature analysis. There is no significant difference between the structures of alloys. After quenching, the grain size increased, compared to the initial state, which caused a reduction in electrical resistivity, microhardness maximum tension of compression. The alloy's mechanical behavior, in the initial state and after quenching, is characterized by its elastic response over the applied stress until the fracture. The fractured surface, in the initial state and after quenching, exhibits characteristics of brittle fracture. The compression deformation, in the initial state and after quenching, for the three alloys, causes structural changes with the formation of strain-induced martensite phases and reorientation of martensite, typical for alloys with SME.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

A descoberta das transformações martensíticas reversíveis (TMR) em ligas à base de cobre, ouro, titânio e outros elementos serviram como base para explicar com sucesso a natureza dos efeitos não elásticos (ENE), por exemplo, o efeito de memória de forma (EMF), o de super-elasticidade (SE), e outros. Os materiais que apresentam o EMF foram adotados pela engenharia e medicina em diversas aplicações (Kurdjumov, 1948; Kurdjumov e Handros, 1949; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1992).

Geralmente, a TMR ocorre em ligas constituídas de fases intermetálicas metaestáveis, muitas vezes ordenadas, onde as transformações cristalograficamente reversíveis são acompanhadas por uma pequena variação na energia livre de Gibbs. A TMR ocorre dentro de um estreito intervalo de temperatura, tanto no resfriamento quanto no aquecimento das ligas, apresentando uma histerese térmica e interface coerente ou semi-coerente entre as fases participantes, de alta temperatura e martensítica. Neste tipo de transformações, a rede da fase martensítica se acomoda à fase de alta temperatura, resultando em lamelas martensíticas macladas e devidamente orientadas no interior dos blocos da fase parente (Otsuka, 1971; Otsuka e Wayman, 1992; Fernandes, 2003).

Ultimamente, uma maior atenção tem sido dada às ligas monocristalina do sistema Cu-Al-Ni com memória de forma, as quais se apresentam como uma alternativa vantajosa sobre as ligas de Ti ou Cu-Zn e Cu-Zn-Al para grande número de aplicações industriais incluindo as industriais nucleares (Harrison e Hodgson, 1975; Basselink e Sachdeva, 1995; Chen H. R. (Ed.), 2010).

É conhecido que as ligas monocristalinas apresentam melhores parâmetros de EMF, quando comparadas às ligas policristalinas. Naturalmente, as ligas policristalinas Cu-Al-Ni tem sido tradicionalmente rejeitadas para aplicações práticas devido à sua extrema fragilidade. Com o objetivo de melhorar a ductilidade destas ligas, vários métodos de elaboração têm sido desenvolvidos. Dentre estes métodos, a técnica de fusão a plasma tem sido explorada como uma alternativa para sua produção (Silva *et al.*, 2006; Gomes *et al.*, 2008).

1.2 Objetivo

O objetivo principal da presente dissertação de mestrado foi o estudo comparativo da estrutura e propriedades de três ligas policristalinas de Cu-Al-Ni com EMF, produzidas pela nova técnica de fusão à plasma, seguida de moldagem por injeção.

Objetivos específicos:

- Avaliar as alterações estruturais das três ligas investigadas após o tratamento de solubilização à 850°C, durante 15 minutos (betatização), seguido de têmpera em água, comparando com o estado inicial (fundido);
- Avaliar o comportamento mecânico e alterações estruturais das ligas quando submetidas à deformação por compressão até atingir a fratura, no estado inicial e após o tratamento térmico (betatização e têmpera);
- Realizar a caracterização da microestrutura após a compressão das ligas no estado inicial e termicamente tratadas.

1.3 Justificativas

1.3.1 Importância científica

As ligas do sistema Cu-Al-Ni com EMF despertam grande interesse de estudo por se apresentarem como uma alternativa vantajosa sobre as ligas Ni-Ti ou Cu-Zn e Cu-Zn-Al para grande número de aplicações industriais. O desenvolvimento da presente dissertação permitiu ampliar os conhecimentos sobre as transformações martensíticas nestas ligas responsáveis pelo EMF.

1.3.2 Importância econômica

Outro fator que justifica o uso deste tipo de sistema é o baixo custo relacionado à aquisição de matéria-prima e certas facilidades empregadas na elaboração da liga, o que o torna muito mais barato que as ligas à base NiTi.

1.3.3 Importância tecnológica

Os resultados a serem obtidos com o desenvolvimento desse projeto poderão ser aplicados no aperfeiçoamento da tecnologia de fabricação destas ligas, desenvolvidas no Laboratório Multidisciplinar de Estruturas Ativas da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) a fim de estabilizar e aperfeiçoar o EMF.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Transformações martensíticas reversíveis e efeitos não elásticos

Os elementos feitos de ligas com efeito de memória de forma (EMF) sendo deformados e posteriormente aquecidos retornam a sua forma original e podem desenvolver trabalho. Isso permite utilizá-los como elementos de força em vários dispositivos aplicados nas indústrias como eletro-eletrônica, automotiva, aeroespacial e médica, dentre outras (Perkins, 1975; Priadko e Vahhi, 1997; Otsuka e Wayman, 1999; Recarte *et al.*, 1999; Santos *et al.*, 2003; Recarte *et al.*, 2004; Dynnikov *et al.*, 2005). Esse efeito faz parte dos efeitos não-elásticos (ENE) e está correlacionado com as transformações martensíticas reversíveis (TMR), portanto torna-se importante avaliar o desenvolvimento destas transformações (Perkins, 1975; Kurdjumov, 1949).

2.2 Transformações martensíticas

O termo “martensita” foi originalmente utilizado para designar o constituinte resultante da têmpera dos aços. Este constituinte resulta de uma transformação de fase sem difusão. Em aços, a austenita com rede cúbica de face centrada (CFC) transforma-se em domínios da estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC); esses domínios apresentam-se sob a forma lenticular ou de plaquetas alongadas (Fernandes, 2003).

A fase martensítica é uma fase metaestável e não se encontra nos diagramas de equilíbrio. As estruturas criadas por estas transformações são chamadas de “martensitas” e as transformações cristalográficas sem difusão que lhes dão origem são chamadas de transformações martensíticas (TM), (Novikov, 1994; Callister, 2002).

A mudança de fase numa TM ocorre pela movimentação da interface que separa a fase matriz da fase produto. Quando a interface se move, os átomos da fase matriz se realinham no reticulado da fase produto de modo que, os vizinhos de qualquer átomo na fase matriz permanecem como seus vizinhos na fase produto. Isto permite entender muitos traços característicos da TM, e antes de tudo a coerência no contorno do cristal da martensita em crescimento (Novikov, 1994).

A TM é caracterizada pela existência de um plano invariável, semelhante ao de maclação. Este plano é denominado de plano hábito (Figura 1) ou plano em que as plaquetas de martensita se formam, o qual separa as fases de martensita e austenita. O mesmo não se desfigura nem gira, qualquer traço neste plano permanece inalterado em comprimento e direção (Reed Hill, 1982).

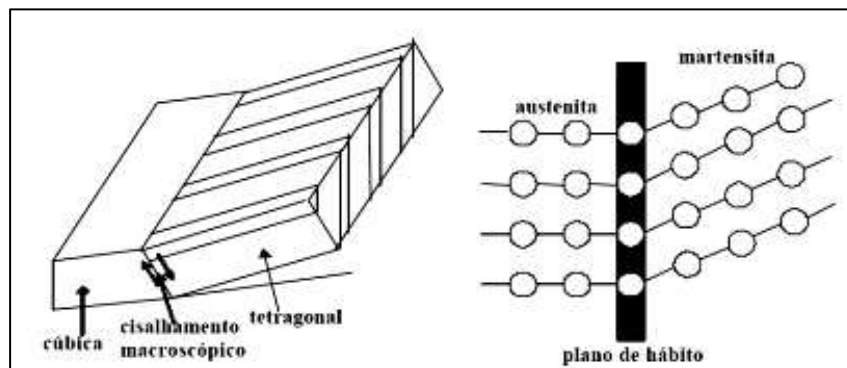


Figura 1 - Plano hábito numa TM (Nishiyama, 1978).

A invariância no plano hábito garante o mínimo de deformação elástica durante a TM (Novikov, 1994). Para manter esta invariância, a própria rede cristalina se deforma, se acomodando, pelo mecanismo de cisalhamento ou por maclagem. O mecanismo de acomodação depende de muitos fatores, tais como: o sistema, a composição química e a temperatura de TM; que determinam qual processo de acomodação pode ocorrer com maior facilidade. A TM é uma transição de fase que apresenta uma mudança estrutural a partir de uma rede CCC para uma rede cúbica distorcida (monoclínica e/ou ortorrômbica). Cristalograficamente, a mudança estrutural acontece porque os cristais de martensita quando crescem provocam um cisalhamento na matriz austenítica, uma deformação invariante do reticulado e uma rotação do cristal martensítico (Gonzalez, 2002).

A ausência de difusão gerada pela transformação provoca uma correspondência cristalográfica entre as fases austenítica e martensítica. A Figura 2 demonstra o esquema da mudança de forma, produto da deformação, e rearranjo atômico da fase matriz, caracterizando assim a existência do plano hábito (Gonzalez, 2002).

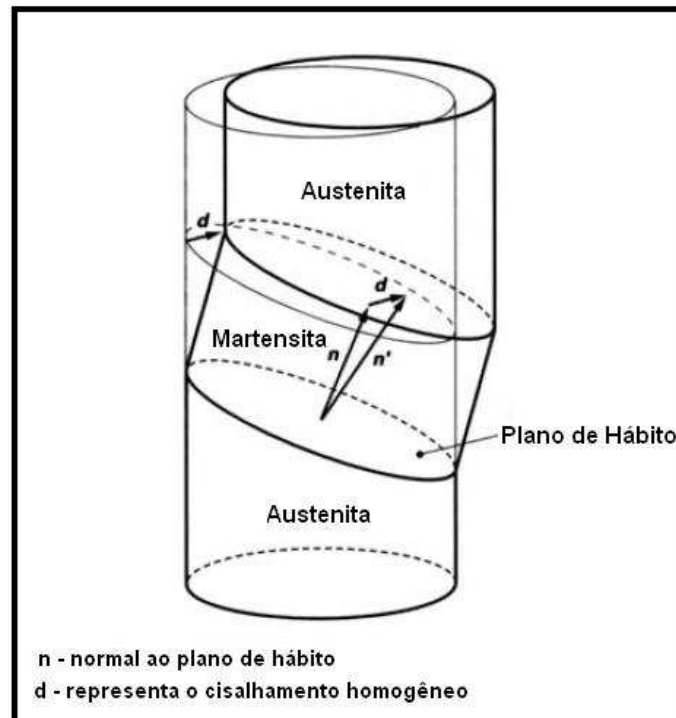


Figura 2 - Esquema da mudança de forma produzida pela TM. Efeito macroscópico. Os vetores n e d representam a normal ao plano hábito e a direção da deformação (Gonzalez, 2002).

Nas ligas do sistema Cu-Al-Ni, por exemplo, o mecanismo preferencial é por maclagem e o plano hábito que separa a fase martensítica γ'_1 e a matriz β_1 possui os índices $\{331\}$ (Otsuka e Shimizu, 1969).

Como esquematizado na Figura 3, quando a temperatura é reduzida abaixo de um valor crítico, a TM se inicia. A partir de uma martensita com baixa simetria, muitas variantes podem ser formadas em uma mesma matriz. A martensita na região A e na região B tem a mesma estrutura, porém, orientações diferentes. Estas são chamadas de variantes da martensita. Se a temperatura for aumentada acima de uma temperatura crítica, a martensita fica instável e pode ocorrer a transformação reversa, e se é cristalograficamente reversível, a martensita retorna para a matriz na orientação inicial, originando a transformação martensítica reversível (TMR) (Reed-Hill, 1982; Otsuka e Wayman, 1999; Calister, 2002).

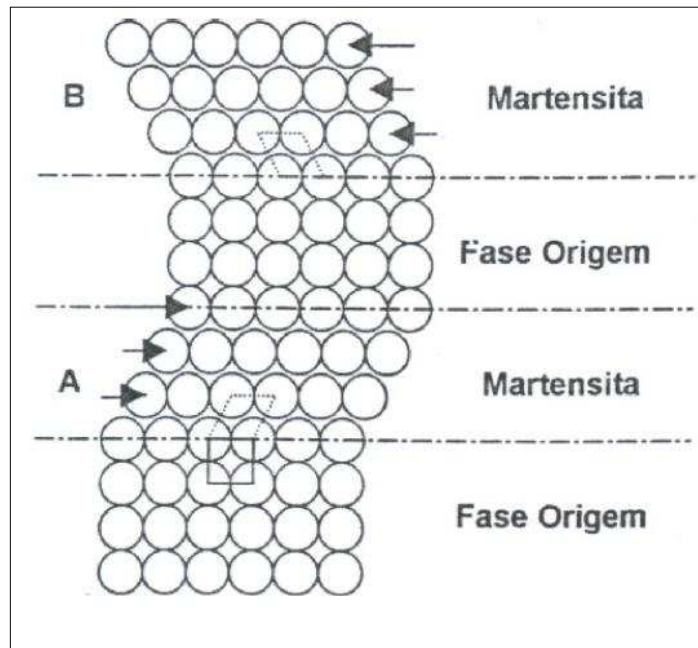


Figura 3 - Modelo simplificado da transformação martensítica (Otsuka e Wayman, 1999).

A Figura 4 mostra de maneira esquemática como ocorre a TMR e a designação atribuída a cada ponto do ciclo, onde: M_s e M_f representam as temperaturas inicial e final da transformação martensítica na liga TiNi durante o resfriamento; A_s e A_f representam as temperaturas inicial e final da transformação reversa, ou seja, durante o aquecimento e ΔT é a histerese térmica (diferença entre as temperaturas A_s e M_s). As temperaturas críticas para as ligas que exibem TM seguem a sequência: $M_f < M_s < A_s < A_f$ (Matlakhova *et al.*, 1986).

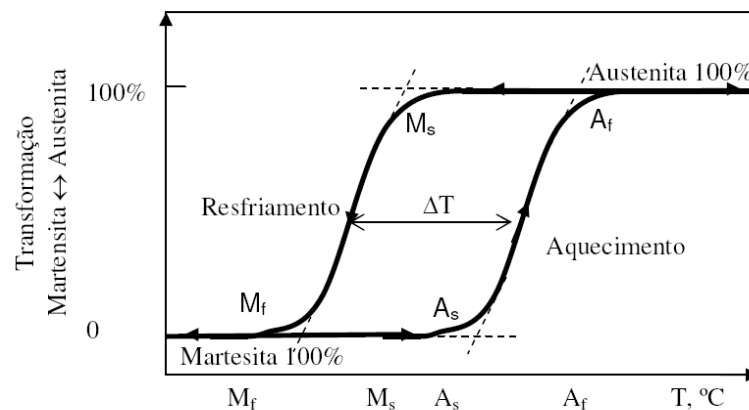


Figura 4 - Curva típica de transformação em função da temperatura para uma liga de TiNi com TMR, quando ela é resfriada e aquecida (Matlakhova *et al.*, 1986).

2.2.1 Cinética das transformações martensíticas reversíveis

As transformações martensíticas são divididas em quatro grupos: atérmica, explosiva, isotérmica e termo-elástica (Kurdjumov e Handros, 1949; Entwisle, 1971; Novikov, 1994).

2.2.1.1 Transformação martensítica atérmica

Durante o processo de resfriamento, se a amostra for mantida em uma isotérmica, com temperatura abaixo de M_s e acima de M_f , a reação cessará no momento em que toda a amostra estiver na presente temperatura. Não haverá crescimento da fase até que a temperatura novamente decresça. Logo, o processo de nucleação do cristal é ausente de ativação térmica e esta transformação será denominada de transformação martensítica atérmica (Entwisle, 1971).

2.2.1.2 Transformação martensítica explosiva

Esta transformação inicia abruptamente e uma quantidade considerável de martensita é formada em um único evento, uma “explosão”, que é acompanhada de emissão sonora e liberação de calor, causando o aumento da temperatura do espécime. É típica em ligas de Fe-Ni e Fe-Ni-C (Entwisle, 1971; Guimarães, 1981). A Figura 5 mostra as placas de martensita num formato Zig-Zag, indicando um movimento cooperativo. O campo de tensões em torno do pico das placas de martensita produz grande concentração de tensões, sendo esta a principal causa da forma extrema de autocatálise, ou seja, novas placas de martensita serão nucleadas a partir das placas existentes (Petty, 1970).



Figura 5 – Morfologia das plaquetas de martensita de uma liga Fe–Ni–C (Petty, 1970).

2.2.1.3 Transformação martensítica isotérmica

Neste tipo de transformação, a fração volumétrica de martensita aumenta com o tempo de permanência à temperatura da reação. Ocorre em algumas ligas do tipo Fe–Ni e Fe–Ni–X (Cr e Mn) (Magee, 1970; Guimarães, 1981). A liga Fe–23Ni–3,6Mn forma martensita isotermicamente. Algumas curvas que relacionam a quantidade de martensita formada por tempo de tratamento isotérmico são ilustradas na Figura 6 (Magee, 1970).

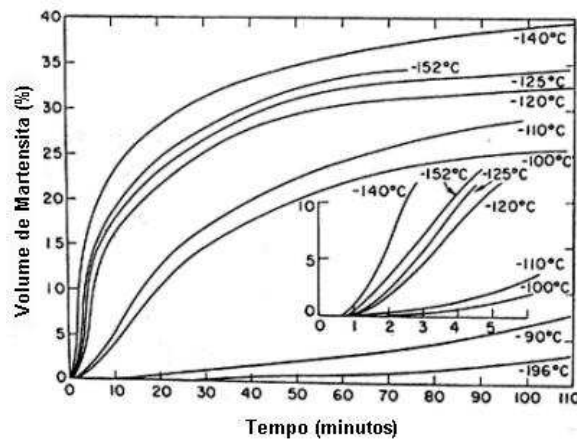


Figura 6 – Curvas de transformação isotérmica da martensita para a liga Fe–23Ni–3,6Mn (Magee, 1970).

A quantidade de martensita formada depende da temperatura isotérmica de tratamento e, principalmente, função do tempo. Assim, as transformações martensíticas isotérmicas se diferenciam das transformações atérmicas por serem dependentes do tempo (Magee, 1970).

2.2.1.4 Transformação martensítica termoelástica

Em temperaturas abaixo de M_s , os cristais de martensita, uma vez nucleados, crescem com a velocidade proporcional à taxa de resfriamento. Da mesma forma, se o calor for fornecido aos cristais, estes decrescem. O crescimento é interrompido quando a soma das energias química e não química atinge um certo valor mínimo. As transformações martensítica termoelástica são cristalograficamente reversíveis (Kurdjumov e Handros, 1949).

2.2.2 Termodinâmica das transformações martensíticas reversíveis

Uma vez que as TMR não estão associadas com a mudança da composição química, as curvas de energia livre de ambas as fases (austenítica e martensítica)

em função da temperatura pode ser representada esquematicamente como mostra a Figura 7, onde: T_0 representa a temperatura de equilíbrio entre as duas fases; $\Delta G^{p \rightarrow m}|_{M_s}$ representa a força motriz para a nucleação da martensita, $G^m - G^p$ representa a energia livre de Gibbs da martensita e austenita, respectivamente. Assim, T_0 foi aproximado para $1/2(M_s + A_s)$ (Otsuka e Wayman, 1999).

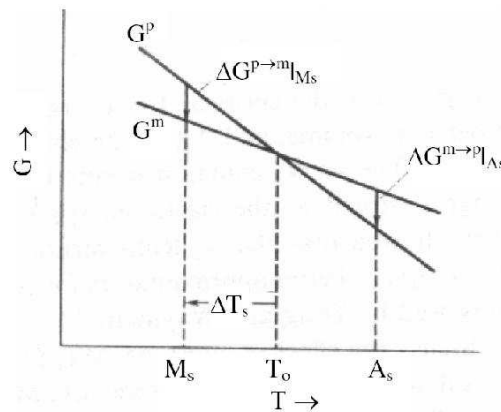


Figura 7 - Representação esquemática da variação da energia com a temperatura (Otsuka e Wayman, 1999).

A TMR ocorre quando a energia livre da martensita é inferior a da austenita; à temperatura abaixo de T_0 , esta condição é assegurada. A fase com menor energia livre será a mais estável (Fernandes, 2003). Uma mudança da energia livre de Gibbs de um sistema devido a TM pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc}$$

Onde:

- ΔG_c é a energia química termo originado da mudança da estrutura da fase matriz para fase martensítica;
- ΔG_s é a energia superficial entre a fase matriz e martensita;
- ΔG_e é o termo da energia elástica (ou plástica no caso não elástico) sobre a martensita;
- ΔG_{nc} é a energia não química.

Na maioria das TMR, ΔG_{nc} é igual a ΔG_c , o qual é um ponto fundamental quando se trata deste tipo de transformação. Por causa disto o super-resfriamento ΔT_s é necessário para a nucleação da martensita, e o superaquecimento é necessário para transformação reversa. Esta força motriz necessária para a

transformação é o que determina a grandeza na variação da energia de Gibbs. Justamente por isso M_s não é o mesmo M_f visto que a energia elástica ao redor da martensita resiste ao crescimento da mesma a menos que uma força seja dada (Otsuka e Wayman, 1999).

As TMR ocorrem em sistemas de fases intermetálicas metaestáveis com pequena variação na energia de Gibbs, algumas dezenas de J/mol, como por exemplo, ligas de TiNi onde $\Delta G = 67-83\text{J/mol}$ (Warllimont *et al.*, 1974). Ao contrário, as ligas com transformações não-termoelásticas possuem altos valores na variação de energia, como exemplos, $\Delta G = 2400\text{J/mol}$ para Fe-10%C e $\Delta G = 1450\text{J/mol}$ para Fe-10 %Cr (Perkins, 1975; Landa, 2000).

Para baixa variação em energia e pequena histerese térmica, a interface entre as fases participantes, martensita e austenita, permanece coerente ou semi-coerente (Warllimont *et al.*, 1974; Perkins, 1975).

Uma grande histerese está condicionada a uma elevada energia de deformação elástica da matriz (G_{el}), o que se torna um obstáculo para a formação dos cristais da fase matriz. A histerese térmica para TMR varia entre 2°C e 50°C, de acordo com o sistema cristalográfico da liga e sua composição, enquanto que nas transformações martensíticas não-termoelásticas, a histerese térmica pode atingir centenas de graus (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999; Landa, 2000; Amengual, 2005). Na Figura 8 são mostradas as histereses de transformação para as ligas Fe-Ni e Au-Cd, transformações não-termoelástica e termoelástica, respectivamente, determinadas a partir da resistividade elétrica (Otsuka e Wayman, 1999).

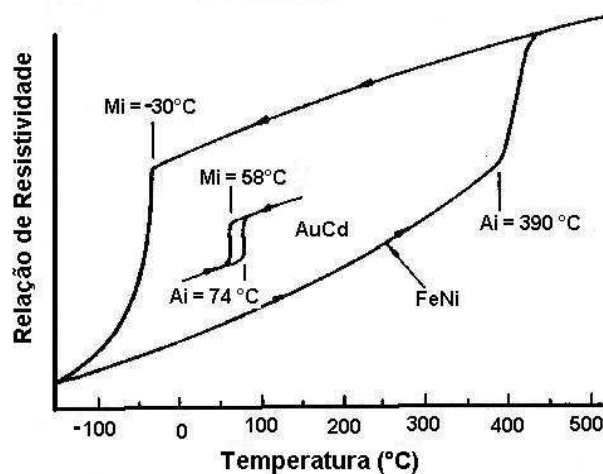


Figura 8 - Comparação entre as histereses de transformação para as ligas Fe-Ni e Au-Cd (Reed Hill, 1982).

A histerese de transformação na liga Au-47,5at.%Cd é estreita, em torno de 15°C, evidenciando que a força motriz para a transformação é muito pequena. A interface entre a fase matriz e martensita é coerente, tanto no resfriamento quanto no aquecimento, portanto, a transformação é cristalograficamente reversível (Otsuka e Wayman, 1999).

Já a histerese de transformação na liga Fe-30%Ni (% em massa) é bastante larga, em torno de 400°C. Isto evidencia que a força motriz para a TMR nesta liga é grande de modo que, a interface entre a fase matriz e martensita não é coerente, sendo pouco provável esperar a reversibilidade durante o aquecimento (Otsuka e Wayman, 1999).

2.2.3 Características estruturais das TMR no sistema Cu-Al

Nas ligas Cu-Al com EMF a fase matriz estável em alta temperatura é a fase β , com a estrutura A2 (desordenada CCC). A sequência da transição ordem-desordem das ligas do sistema Cu-Al é a fase β com estrutura A2 (desordenada a alta temperatura CCC) \rightarrow B2 (CuAl) \rightarrow DO₃ (Cu₃Al) ou L2₁ (representada pelo composto Cu₂AlMn) como mostra as Figuras 9 e 10 (Kurdjumov, 1949; Kainuma, 1998).

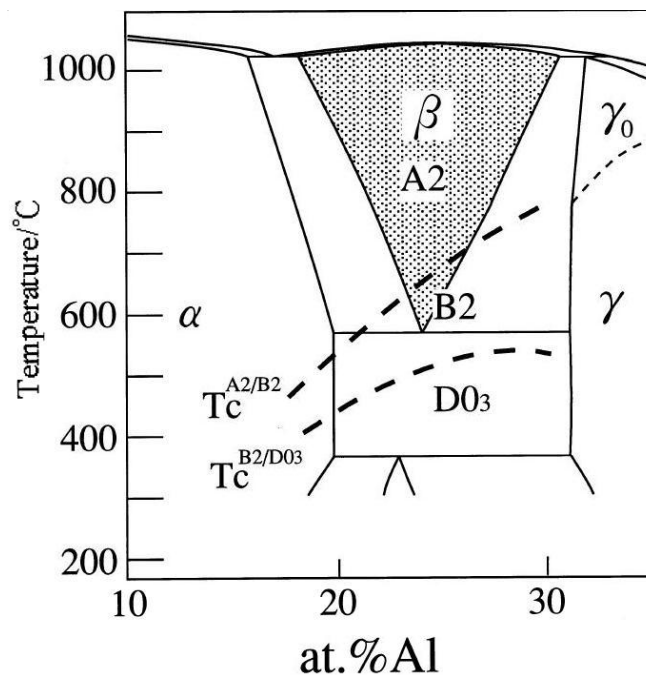


Figura 9 - Diagrama de fase do sistema Cu-Al mostrando as regiões de estabilidade bifásicas e as regiões de ordenamento (Kainuma, 1998).

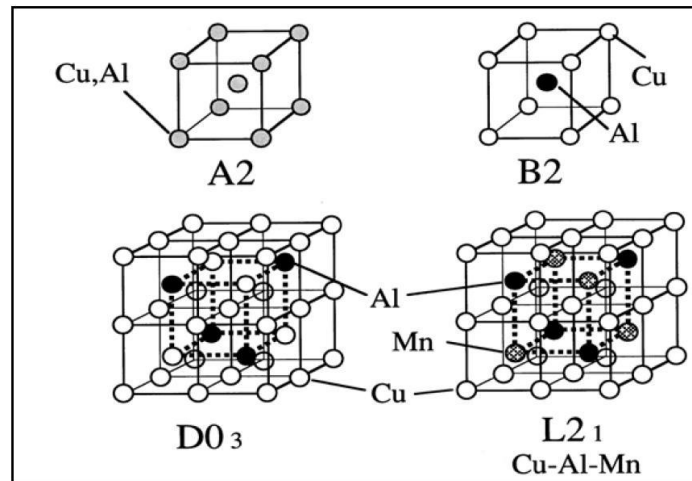


Figura 10 - Representação atômica das estruturas (Kainuma, 1998).

A diferença entre as estruturas DO₃ e L2₁ é que na segunda o posicionamento do alumínio é regular e pode ser determinado. A estrutura B2 é inevitável, no entanto a transformação para DO₃ e L2₁ depende da composição química e das condições do tratamento térmico. A natureza da ordenação é importante porque tem influência sobre a estrutura da martensita.

No sistema Cu-Al-Ni a fase β , quando super-resfriada, transforma-se em uma fase martensítica que pode apresentar estruturas do tipo α' , β' e γ' dependendo da composição química (concentração eletrônica por átomo - e/a), estado herdado e do tratamento termomecânico aplicado conforme mostrado na Tabela 1 (Gonzalez, 2002).

Tabela 1 - Características das martensitas à base de cobre.

Tipo de martensita	Composição (e/a)	Estrutura Empilhamento	Fase matriz	Nomenclatura	
				Conv.	Ramsdel
α'	<1,42	CFC	B2	α'_2	3R
		ABC	DO ₃	α'_1	6R
			L2 ₁	α'_3	6R
β'	1,42 < e/a < 1,5	Ortorrômbica	B2	β'_2	9R
		ABCBCACAB	DO ₃	β'_1	18R
			L2 ₁	β'_3	18R
γ'	>1,50	Hexagonal	B2	γ'_2	2H
		AB	DO ₃	γ'_1	4H
			L2 ₁	γ'_3	4H

A estrutura martensítica das ligas Cu-Al-Ni cujas composições químicas vêm sendo mais exploradas comercialmente é a ortorrômbica. A Figura 11 mostra a comparação entre a estrutura com ordem de empilhamento de longo período da martensita e a estrutura original de austenita. 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 . No caso específico da Figura 11, a fase martensítica possui uma estrutura cristalina monoclinica, cujo ângulo monoclinico é representado por θ_0 (Zhu & Liew, 2003).

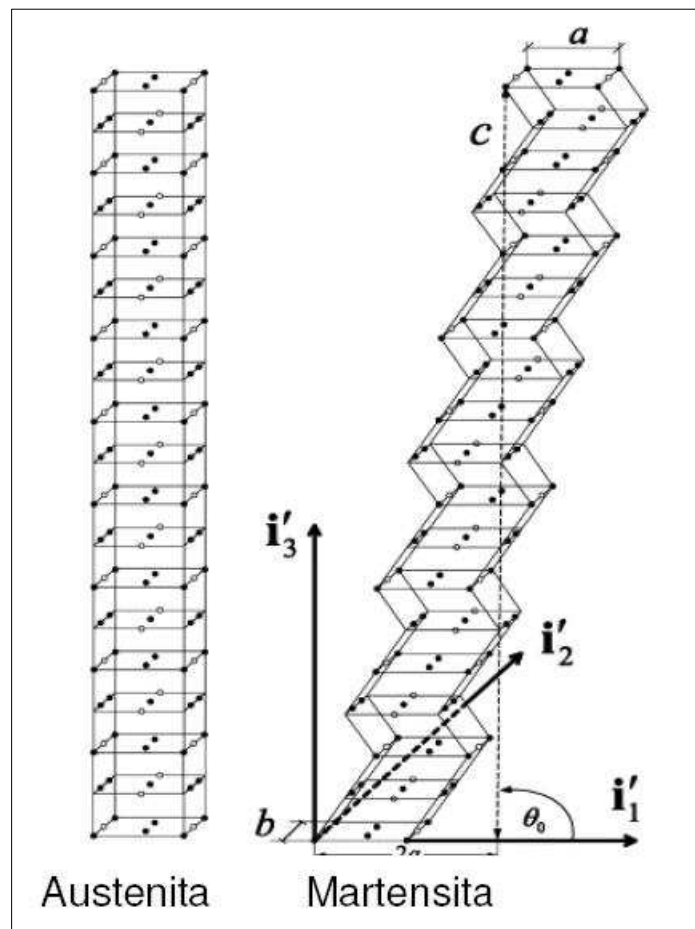


Figura 11 - Austenita de super-reticulado DO_3 e sua correspondente martensita termoelástica, de empilhamento 18R. a, b, c: dimensões do super-reticulado. i'_1 , i'_2 , i'_3 : eixos ortogonais do sistema cristalino (Zhu e Liew, 2003).

2.3 Ligas com o EMF à base de cobre

Dentre as ligas EMF à base de cobre, as principais são as ligas à base de Cu-Zn e Cu-Al, obtidas nos sistemas de domínio da fase β . A presença de um terceiro elemento permite o ajuste das temperaturas de transformação, as quais são bastante dependentes da composição química. Precisosões entre 10^{-3} e 10^{-4} no teor dos componentes da liga são, às vezes, necessários para se obter uma reprodutibilidade melhor que 5°C (Lojen *et al.*, 2005; Patoor *et al.*, 2006). A liga à base de Cu-Al, apesar de mais cara, é mais resistente à degradação das propriedades funcionais causada pelos efeitos de envelhecimento, já que as ligas com EMF à base de cobre têm dificuldade de manter estável a fase austenita por causa da tendência de se decomporem facilmente em outras fases (Otsuka & Ren, 1999; Patoor *et al.*, 2006). A principal desvantagem da liga Cu-Al-Ni é a pequena deformação reversível (EMFS: até 4%; EMFR: 1,5%) (Lojen *et al.*, 2005). A dificuldade de se obter o EMFR para a liga Cu-Al-Ni deve-se à sua menor susceptibilidade à estabilização da martensita (Picornell *et al.*, 1999).

Estudos revelam que a liga Cu-Al é inadequada para a maioria das aplicações práticas do EMF por causa das elevadas temperaturas de transformações martensíticas (entre 300 e 500 $^{\circ}\text{C}$), estas temperaturas podem ser reduzidas para 180 $^{\circ}\text{C}$ através da adição de até 4% de níquel (Patoor *et al.*, 2006; Lara-Rodriguez *et al.*, 2006). Por outro lado, as ligas Cu-Al-Ni são consideravelmente mais baratas que as de Ni-Ti sendo uma opção quando altas temperaturas de transformação martensítica são necessárias (Lojen *et al.*, 2005).

2.3.1 Diagrama de equilíbrio Cu-Al

Nas ligas de Cobre com teor de Alumínio entre 10 e 15% (Figura 12), à temperatura elevada, existe a fase intermetálica β , que abaixo de 565 $^{\circ}\text{C}$ sofre a decomposição eutetóide formando as fases α e γ_2 .

As ligas Cu-Al desenvolvem um campo de fase β que é um composto intermetálico AlCu_3 com parâmetro de rede igual a 0,294nm, desordenado em alta temperatura e cuja solubilidade diminui com o decréscimo da temperatura. A fase γ_2 é o composto intermetálico Cu_9Al_4 , que possui uma região de homogeneidade estrutural de 15,8 a 20% de Al à 400 $^{\circ}\text{C}$ e estrutura cúbica do tipo γ -latão. A fase α é a solução sólida à base de cobre que possui a rede FCC (Vol, 1966; Suresh e Ramamurty, 2006).

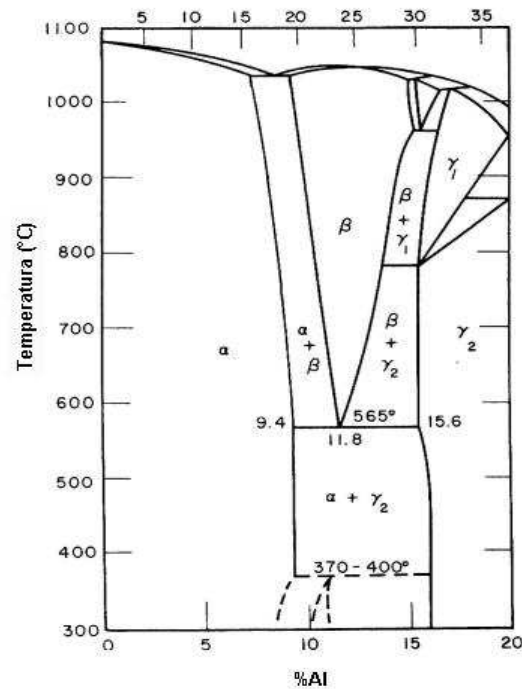


Figura 12 - Diagrama de equilíbrio binário Cu–Al (Willey e Kulkarni, 2005).

2.3.2 Diagrama metaestável Cu-Al

Os diagramas metaestáveis Cu-Al encontrados por Kurdjumov (1948), com teores de alumínio entre 10 e 15% estão apresentados na Figura 13. A Figura 13(a) mostra o diagrama metaestável obtido por têmpera em água e a Figura 13(b) por resfriamento ao ar. As ligas binárias Cu-Al com teores de Al de 10 a 15%, quando temperadas sofrem duas transformações de fases. A primeira é a transformação $\beta \rightarrow \beta_1$ onde ocorre a ordenação da solução sólida β , do tipo A2, até β_1 , ordenada do tipo DO₃ (como CoAs₃ ou BiF₃), por mecanismo difusivo e dependente da temperatura. A segunda transformação $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$, da fase β_1 para a fase martensítica, tem caráter adifusional, ocorrendo por mecanismo martensítico, não dependendo da temperatura. A fase martensítica β'_1 determinada na liga AlCu₃ após têmpera a partir de 1020°C, tem a estrutura ortorrômbica ordenada, com parâmetros de rede: a=0,449nm, b=0,518nm, c=4,661nm (Vol, 1966).

Foi determinado que com a variação da temperatura, as ligas do sistema Cu-Al contendo o teor de alumínio superior a 13%, sofrem TMR do tipo $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$. A fase martensítica γ'_1 tem a rede hexagonal compacta do tipo Mg, sendo ordenada do tipo Cu₃Ti(2H). Os parâmetros de rede cristalina desta fase, determinados na composição Cu-13,5%Al são: a=0,260nm, c=0,422nm, c/a=0,162nm (Kurdjumov, 1948; Vol, 1966).

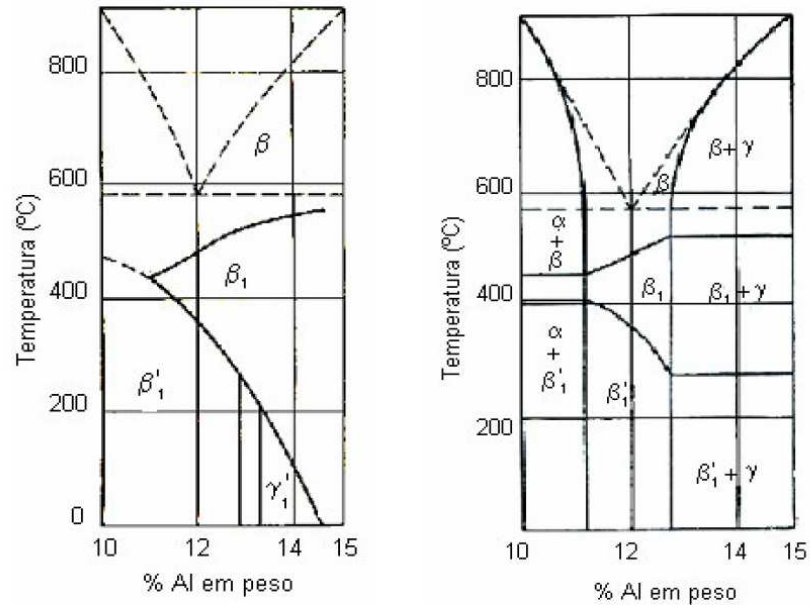


Figura 13 - Diagramas metaestáveis do sistema Cu-Al: ligas temperadas em água (a); ligas resfriadas ao ar (b) (Kurdjumov, 1948).

2.3.3 Diagrama de equilíbrio Cu-Ni

O diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Ni está apresentado na Figura 14. Os elementos químicos Cobre e Níquel formam uma série contínua de soluções sólidas substitucionais, que num determinado intervalo de concentrações dos componentes passam do estado desordenado para o estado ordenado, abaixo da temperatura crítica.

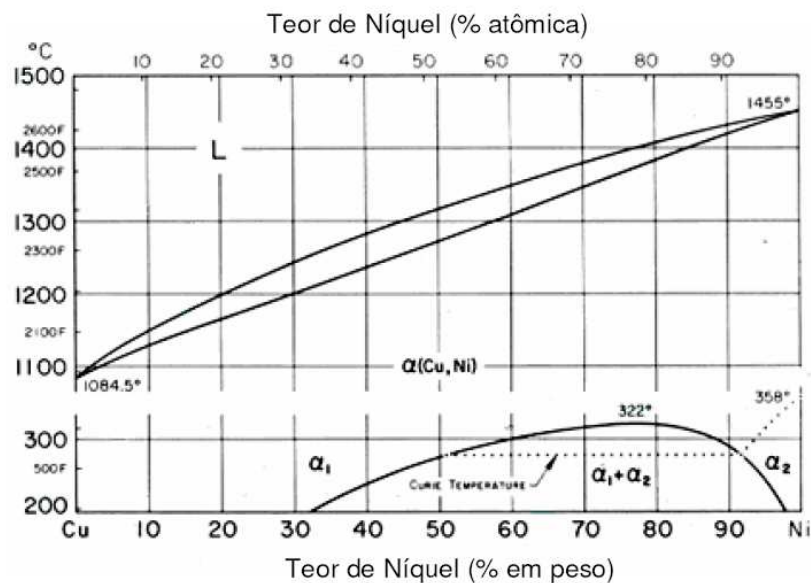


Figura 14 - Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Ni (Willey e Kulkarni, 2005).

2.3.4 Diagrama de equilíbrio Al-Ni

De acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ni, apresentado na Figura 15, o Níquel pode formar com o Alumínio uma série de fases intermetálicas: Al_3Ni (fase β), Al_3Ni_2 (fase γ), AlNi (fase δ) e AlNi_3 (fase ϵ). A fase β , solução sólida à base do composto Al_3Ni , possui a estrutura ortorrômbica, com parâmetros de rede: $a=0,659\text{nm}$, $b=0,735\text{nm}$ e $c=0,480\text{nm}$. A fase γ , solução sólida à base do composto Al_3Ni_2 , possui a estrutura romboédrica, com parâmetros de rede: $a=0,403\text{nm}$, $c=0,489\text{nm}$ e $c/a=1,214$. A fase δ , solução sólida à base do composto AlNi , possui a estrutura cúbica ordenada do tipo CsCl (B_2), com parâmetros de rede: $a=0,288\text{nm}$ (Vol, 1966).

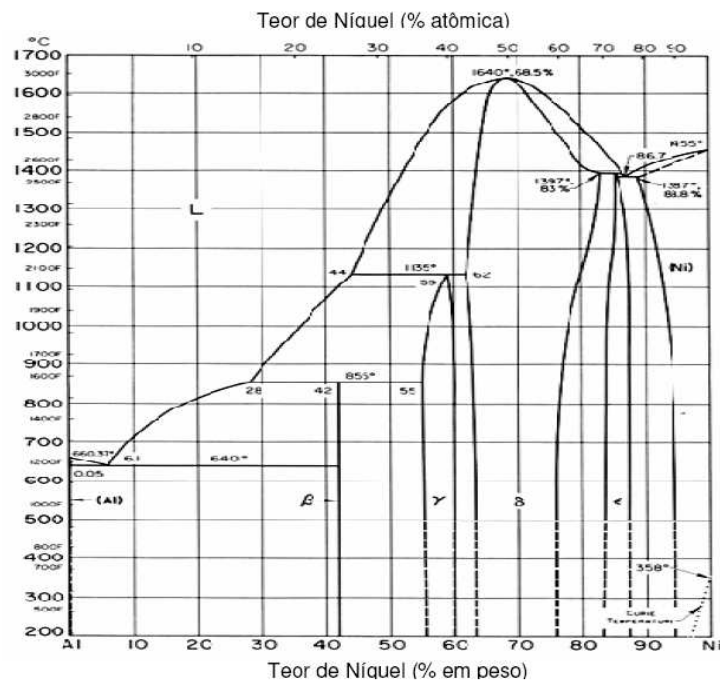


Figura 15 - Diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ni (Willey e Kulkarni, 2005).

2.3.5 Diagrama de equilíbrio Cu-Al-Ni

A Figura 16 mostra uma seção vertical do diagrama de equilíbrio da liga ternária Cu-Al-Ni, com 3%Ni (em peso), onde além das fases estáveis β , α e γ_2 (Cu_9Al_4), típicas do sistema binário Cu-Al, aparece um composto intermetálico NiAl, com rede ordenada do tipo B2 (Otsuka e Wayman, 1999).

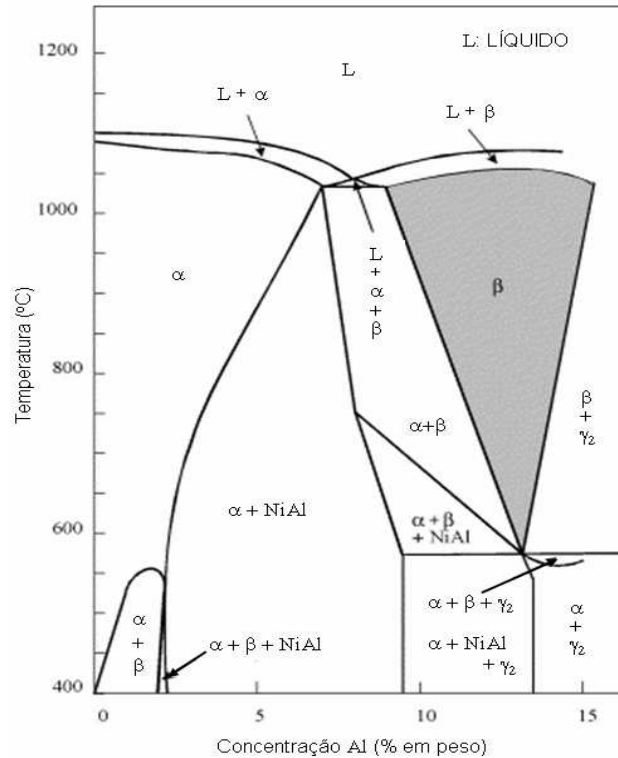


Figura 16 - Diagrama de fases ternário da liga Cu-Al-Ni na seção de 3%Ni em peso (Lojen *et al.*, 2005).

Foi determinado que as melhores propriedades do EMF são observadas em ligas com teores de Al próximos a 14% (em peso), com pequena variação no teor de níquel, até 4%, que retarda os processos de difusão de alumínio no cobre em ligas temperadas, eliminando a fase γ_2 estável que não sofre nenhuma transformação martensítica. A composição ideal para as ligas de Cu-Al-Ni com EMF varia em torno de Cu-14~14,5%Al-4,5%Ni (% em massa), pois, maior porcentagem no teor de níquel, tende causar fragilidade na liga (Kurdjumov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999).

2.4 Fases das ligas de Cu-Al-Ni temperadas

Assim como no sistema Cu-Al metaestável, nas ligas Cu-Al-Ni temperadas podem existir a fase de alta temperatura β_1 , ordenada, e dois tipos de martensitas, β'_1 e γ'_1 , dependendo do teor de Alumínio (Kurdjumov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999).

A fase de alta temperatura β_1 possui a rede CCC, ordenada DO_3 , do tipo BiF_3 (Friske e Anorg, 1949), com parâmetro de rede $a=0,5836\text{nm}$ (Otsuka e Shimizu, 1969).

Na descrição dos planos e direções cristalográficas da fase martensítica γ'_1 (2H), são utilizados os parâmetros de rede hexagonal e romboédrico. Na notação de Miller-Bravais (4 eixos) são referidos os eixos hexagonais, do tipo Cu_3Ti , enquanto que, na notação de Miller (3 eixos) se referem aos parâmetros da rede romboédrica. Os parâmetros de rede romboédrica da fase γ'_1 são: $a_{\gamma'_1}=0,4382\text{nm}$, $b_{\gamma'_1}=0,5356\text{nm}$ e $c_{\gamma'_1}=0,4222\text{nm}$. Durante a transformação termoelástica $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$, a deformação da rede, com o plano hábito (331), ocorre por maclação (Karsson, 1951; Otsuka e Shimizu, 1969).

A fase β'_1 com estrutura ortorrômbica ordenada do tipo 18R, pode ser encontrada nas ligas Cu-Al-Ni após a têmpera e sob tensão. Sob tensão, esta fase martensítica se transforma a partir da fase de alta temperatura β_1 , e pode suportar aquecimento acima da temperatura crítica M_s , enquanto que a fase martensítica γ'_1 é estável somente abaixo da M_s (Kurdjumov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999). Provavelmente, as temperaturas críticas desta fase são mais elevadas comparando com as da fase γ'_1 , quando considerada uma mesma liga.

Nas ligas ternárias Cu-Al-Ni, além das fases β_1 e martensíticas β'_1 e γ'_1 , ainda pode ser encontrada uma fase metaestável conhecida como Al_7Cu_4Ni . A fase Al_7Cu_4Ni , de acordo com Bown (1956) e Jouneau e Stadelmann (1998), pertence ao grupo espacial R-3m do sistema cristalino romboédrico, com parâmetros de rede: $a=0.4105\text{nm}$, $b=0.4105\text{nm}$, $c=3.9970\text{nm}$. A cela unitária da fase Al_7Cu_4Ni R-3m é ordenada, possuindo 3 átomos de alumínio, 3 átomos de cobre e 3 átomos de níquel. Na literatura existem poucas informações a respeito desta fase. No grupo de pesquisa dos professores Anatoliy Matlakhov e Lioudmila Matlakhova a fase Al_7Cu_4Ni é denominada como a fase romboédrica R.

2.5 Variações na temperatura de transformação martensítica

Um cuidadoso controle da composição química da liga deve ser feito quando se deseja temperaturas de TM específicas. A Figura 17 mostra a relação entre as porcentagens de alumínio e as temperaturas de transformações para uma liga Cu-Al-Ni (Otsuka e Wayman, 1999).

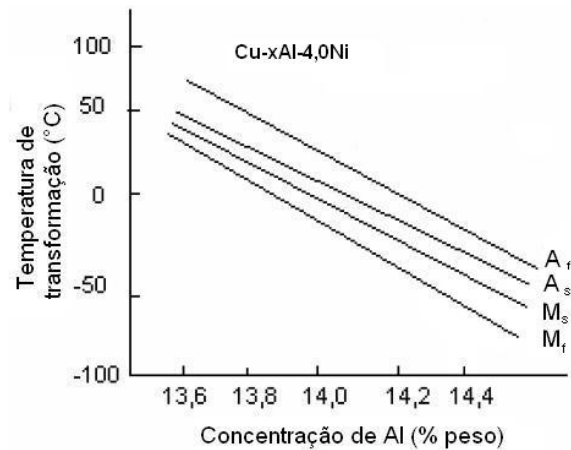


Figura 17 - Relação entre a porcentagem do Alumínio e as temperaturas TM para uma liga Cu-Al-Ni, após uma solubilização a 1000°C com resfriamento em água fria (Otsuka e Wayman, 1999).

As variações das temperaturas de transformação martensítica decorrem muito mais do aumento da concentração do Alumínio em relação ao teor de Cobre, nas ligas apresentadas na Figura 17, do que propriamente aos efeitos do Níquel na difusão atômica do Cobre e do Alumínio (Tabela 2).

Tabela 2 - Efeito da concentração de Níquel na temperatura TM de uma liga Cu-Al-Ni % em peso (Funabuko, 1987).

Cu(%)	Al(%)	Ni(%)	M _s (°C)	M _f (°C)	A _s (°C)	A _f (°C)
72	28	0	12	-33	-43	47
71	28	1	-8	-23	4	17
70	28	2	-3	-4	10	17
69	28	3	-25	-40	-13	7
68	28	4	-93	-101	-73	-43

Na Tabela 3 verifica-se a relação entre velocidade de resfriamento, composição química e temperatura de transformação M_s, para ligas do tipo Cu-Al-Ni, após tratamento de solubilização à 1000°C e resfriamento na temperatura T_r=15°C e T_r=100°C (Myiazaki *et al.*, 1981). Desconsiderando a composição química, observa-se um aumento do valor de M_s, quando se tem menores velocidades de resfriamento.

Os efeitos da velocidade de resfriamento podem ser causados pela variação da concentração de Al na matriz, próprio das mudanças provenientes de

precipitações, excesso de vacâncias retidas pelo resfriamento, ou pelo aumento das tensões induzidas termicamente. No entanto, os mecanismos para explicar as mudanças da temperatura M_s , não estão bem esclarecidos.

Tabela 3 - Efeito do resfriamento e composição sobre a temperatura M_s
(Myiazaki *et al.*, 1981)

%(em peso)	Tr(°C)	M_s (°C)	Tr(°C)	M_s (°C)
Cu-14,0-Al3,9Ni	15	9	9	90
Cu-14,1Al-4,0	15	11	11	60
Cu-14,2Al-4,0	15	45	45	35

2.6 Efeitos não-elásticos

Materiais com ENE são capazes de recuperar certa deformação simplesmente por um aquecimento (EMF) ou pela retirada da tensão aplicada (SE). Este fenômeno é decorrente de uma transformação de fase no estado sólido, produto da diferença de energias livres químicas e não-químicas (energias de deformação) que garantem a característica reversível da TM termoelástica (Perkins, 1975; Otsuka, 1971; Chen, 2010).

Na Figura 18 a estrutura austenítica (1) sofre um processo de transformação estrutural à medida que o material é resfriado. A estrutura produto é chamada de martensita (2) e pode ser facilmente deformada plasticamente, enquanto que a estrutura austenítica pode apresentar uma SE. Quando aquecida (3) ou sob retirada da tensão externa, a martensita deformada retorna à forma austenítica e o fenômeno macroscópico de EMF é observado (Cunha Filho, 2002).

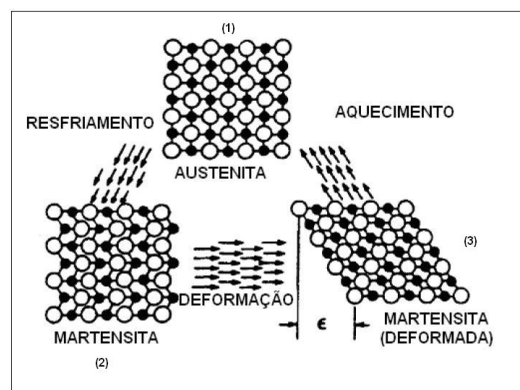


Figura 18 - Representação esquemática da transformação da fase austenítica para fase martensítica e o EMF (Otsuka e Wayman, 1999).

Existe um grande número de sistemas de ligas susceptíveis de apresentar os ENE: Ag-Cd, Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al, Ga), Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Ni-Al, Ti-Ni, Ti-Ni-X (X =Al, Fe, Cu, Pd, Zr, Hf, etc.), Fe-Pt, Fe-Mn-Si, etc. (Cuéllar, 2002). Entretanto, existe interesse comercial nas ligas em que é possível obter uma quantidade significativa de recuperação da deformação ou, nos casos em que é gerada uma força significativa durante a mudança de forma. De modo tal como acontece com as ligas Ti-Ni, bem como com ligas de cobre dos sistemas Cu-Al-Zn e Cu-Al-Ni (Otsuka & Ren, 1999; Lojen *et al.*, 2005).

O interesse comercial nas ligas com ENE está no uso de suas propriedades termoelásticas extraídas destes efeitos e que são produzidas a partir da conversão de energias internas em trabalho mecânico ou em mudanças de resistividade (Wayman, 1982). Na transformação (Austenita→Martensita) as variantes martensíticas rearranjam-se sem que nenhuma mudança macroscópica seja observada. Em nível estrutural, uma mudança nas posições atômicas acontece provocada pela acomodação das deformações induzidas durante a nucleação e o crescimento dos cristais de martensita à custa da fase matriz. A este processo dá-se o nome de auto-acomodação.

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

1. O Efeito Memória de Forma Simples (EMFS);
2. O Efeito Memória de Forma Reversível (EMFR) e
3. A Super-elasticidade (SE).

2.6.1 Efeito memória de forma simples

O EMFS é caracterizado pelo modo de recuperar certa deformação durante o aquecimento (Figura 19). A “memorização” do formato macroscópico (forma) em ligas deste tipo ocorre quando um material é deformado no estado martensítico em temperatura inferior a M_f . A deformação aplicada faz com que aconteça uma movimentação dos contornos das variantes martensíticas que vão auto-acomodar as tensões de deformação e gerar uma tensão elástica que fica armazenada no material. Quando o material é aquecido a uma temperatura acima de A_s , este retorna à forma macroscópica do estado inicial devido às liberações das tensões elásticas. Sob um novo resfriamento, nenhuma mudança espontânea de forma acontece e para que o efeito seja repetitivo uma nova deformação deve ser aplicada ao material (Kayah *et al.*, 1995; Shimizu *et al.*, 1987).

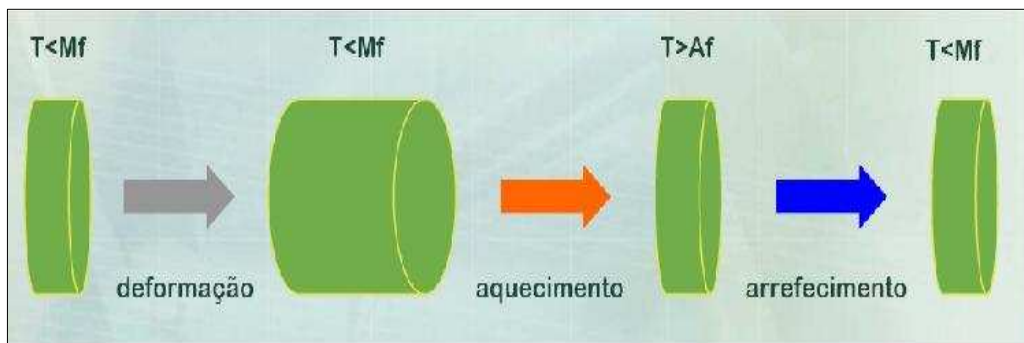


Figura 19 - Representação esquemática do EMFS (Silva, 2008).

A Figura 20 ilustra a variação da tensão em função da deformação e temperatura, inicialmente a uma temperatura inferior a M_f . Com o aumento da carga, observa-se inicialmente um comportamento elástico. Ao atingir um nível de tensão crítico σ^{CRIT} inicia-se uma deformação que prossegue sem variação significativa de tensão. Após uma deformação relativamente grande, próxima a 8%, que é característica de cada liga, o material volta a se comportar elasticamente. Após o descarregamento, e mantendo a temperatura abaixo de M_f , o material mantém a configuração deformada. Quando o material é aquecido acima de A_f ele muda de fase assumindo uma configuração previamente definida (Krishnan *et al.*, 1974).

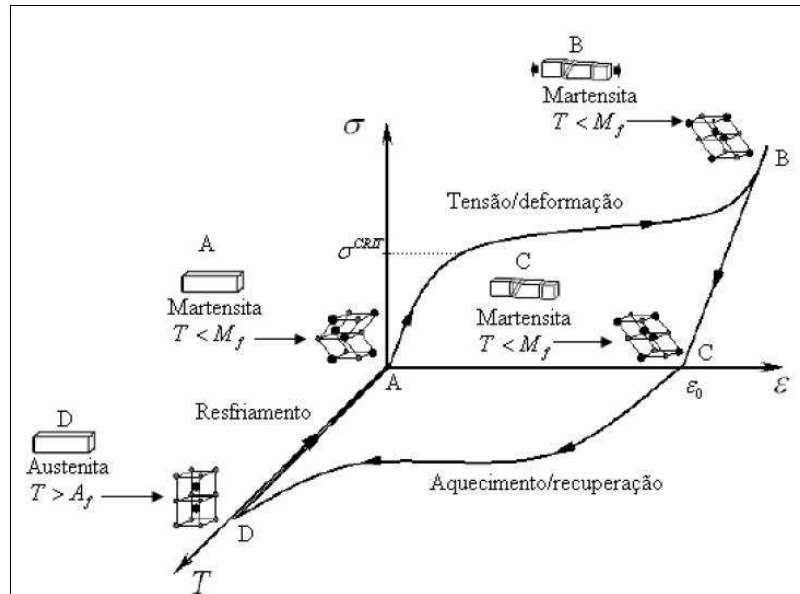
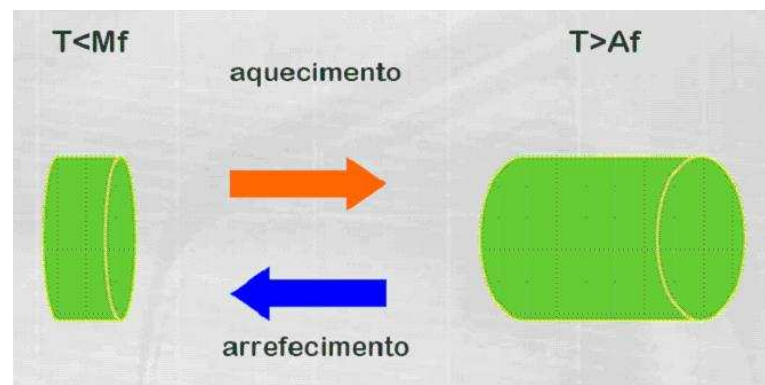


Figura 20 - Efeito de memória de forma simples (Patoor *et al.*, 2006).

2.6.2 Efeito de memória de forma reversível

A habilidade das ligas com ENE de lembrar as formas de alta e baixa temperatura através de um treinamento é conhecida como EMFR (Figura 21). O treinamento consiste num tratamento termomecânico cíclico que resulta numa microestrutura e em campos de tensão que forçam a austenita a transformar-se exatamente nas variantes martensíticas (e, portanto, nas mesmas formas externas) que foram introduzidas na prévia deformação pseudo-plástica no estado martensítico (Lojen *et al.*, 2005).



0Figura 21 - Representação esquemática do EMFR (Silva, 2008).

2.6.3 Superelasticidade

A superelasticidade é um fenômeno no qual o material pode suportar uma deformação reversível de alta grandeza, acima do limite convencional de elasticidade. Conforme pode ser observado na Figura 22 para uma temperatura constante $T > A_f$, com a aplicação de um carregamento mecânico, o material se comporta elasticamente até que uma tensão crítica σ^{CRIT} seja alcançada (ponto A), quando, então, dá-se início uma transformação de fase austenita→martensita (trecho AB). Esta martensita induzida por tensão apresenta no ponto B apenas uma variante associada à tração. Ao descarregar a amostra, o material experimenta uma transformação inversa martensita→austenita (trecho CD), já que para $T > A_f$ a martensita é uma fase instável fora da presença de um campo de tensões. Vale ressaltar que existe um limite à recuperação dessas deformações, 18% para as ligas monocristalinas e 10% para liga policristalina de Cu-Al-Ni, representado pelo limite elástico da fase produto obtido após a transformação, a partir de onde o material passa a se comportar plasticamente e a deformação não mais pode ser recuperada (Lojen *et al.*, 2005; Paiva *et al.*, 2003).

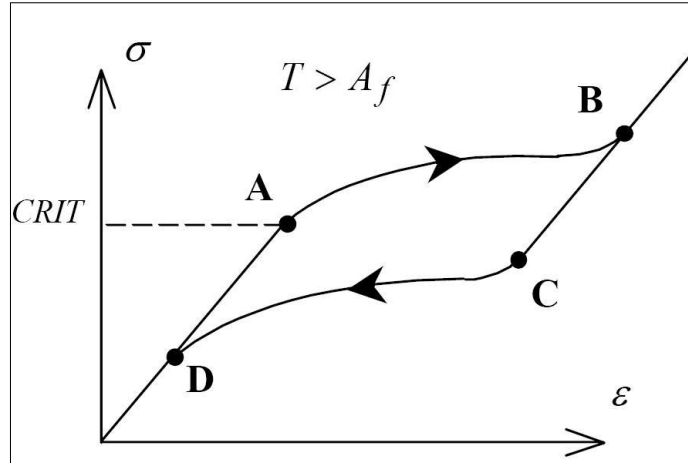


Figura 22 - Curva representativa da super-elasticidade (Paiva *et al.*, 2003).

As ligas com EMF podem apresentar múltiplos estágios de transformação superelástica. Os diagramas da Figura 23 foram feitos para um monocristal da liga Cu14,0Al-4,2Ni (% em peso), com orientação das tensões mais ou menos ao longo da direção $\langle 001 \rangle_{\beta_1}$ da fase matriz.

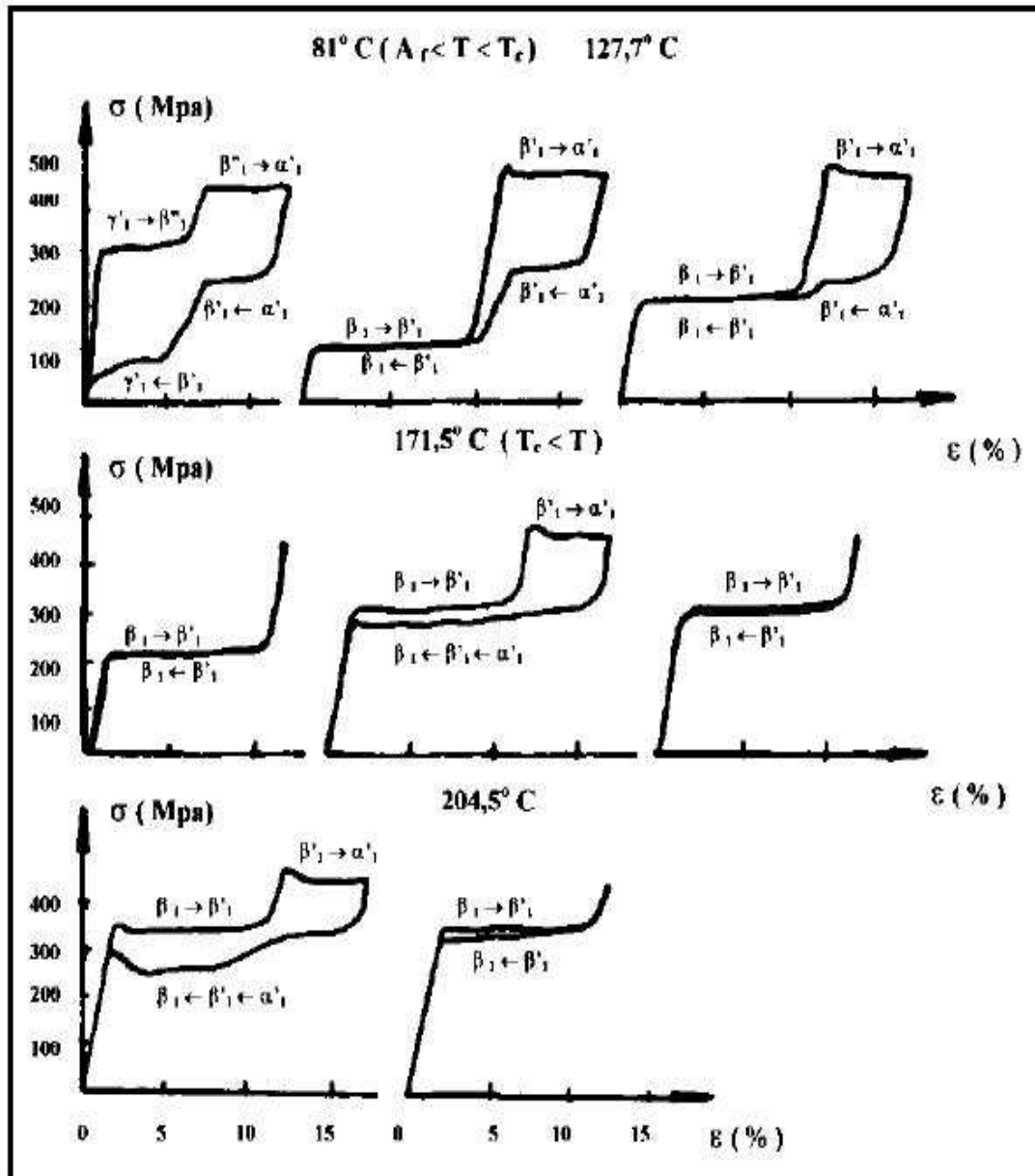


Figura 23 - Diagrama tensão x Deformação mostrando os múltiplos estágios da superelasticidade associados com as sucessivas transformações induzidas por tensões (Funakubo, 1987).

A visualização das transformações estruturais ocorridas nas mudanças de fases da Figura 23 podem ser melhor entendidas através da Figura 24 (Funakubo, 1987).

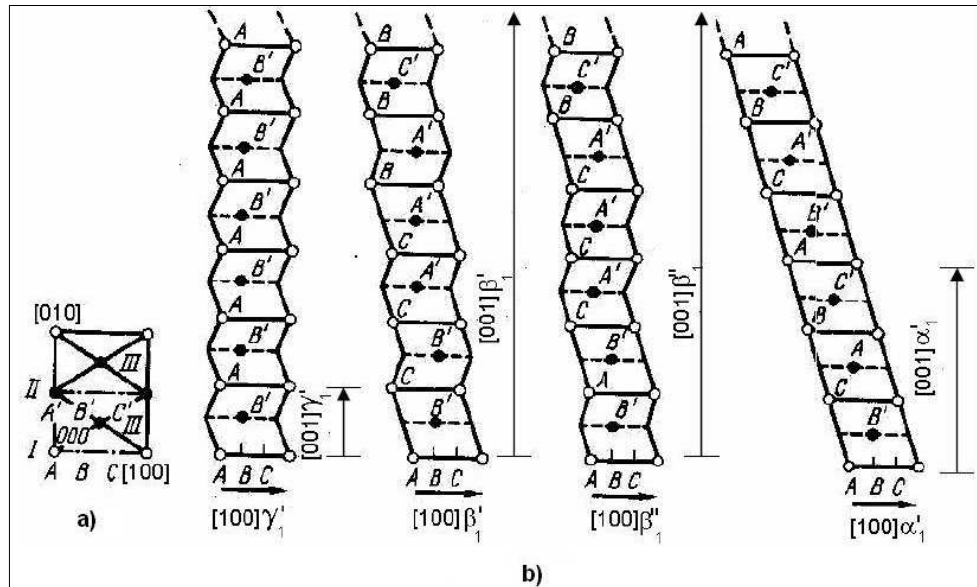


Figura 24 - Estrutura cristalina das várias martensitas induzidas por tensões nas ligas Cu-Al-Ni, em (a) representação do plano basal e em (b) representação das transformações (Funakubo, 1987).

2.7 Aspecto microestrutural de ligas com EMF após a deformação

A melhor maneira de se entender os mecanismos envolvidos na deformação dos materiais com EMF é visualizar a mudança que ocorre em sua microestrutura à medida que ele se deforma.

Deformação da martensita abaixo de M_f . A Figura 25 mostra um conjunto de micrografias apresentando o desenvolvimento do alívio superficial de um corpo de prova sendo deformado abaixo da temperatura M_f (estado martensítico). Cada uma das regiões assinaladas na figura - A, B e C - consiste em um determinado número de variantes, neste caso 4 (Wayman, 1975). Durante a deformação o variante na região A orientado na direção da tensão cisalhante, ou seja, com um fator de Schmid favorável, cresce, enquanto aqueles orientados na direção contrária desaparecem; o mesmo acontecendo na região B. Em C há pouca mudança. Interrompendo-se o ensaio e aquecendo-se o corpo a uma temperatura superior a A_f (apenas 10°C acima) todas as regiões de martensita desaparecem durante a transformação reversa e a deformação do corpo é totalmente recuperada. Se em vez de interromper o ensaio, a tensão é progressivamente aumentada provocando deformações maiores, observa-se que os variantes continuam a crescer até que toda a superfície se revele praticamente um único cristal. A partir deste ponto

observa-se o aparecimento de bandas paralelas que se alargam e coalescem à medida que prossegue a deformação. Diferentemente da martensita deformada que se reverte durante o aquecimento pouco acima de A_f , estas bandas são estáveis, revertendo-se apenas ligeiramente à temperatura de 200°C (Wayman, 1975).

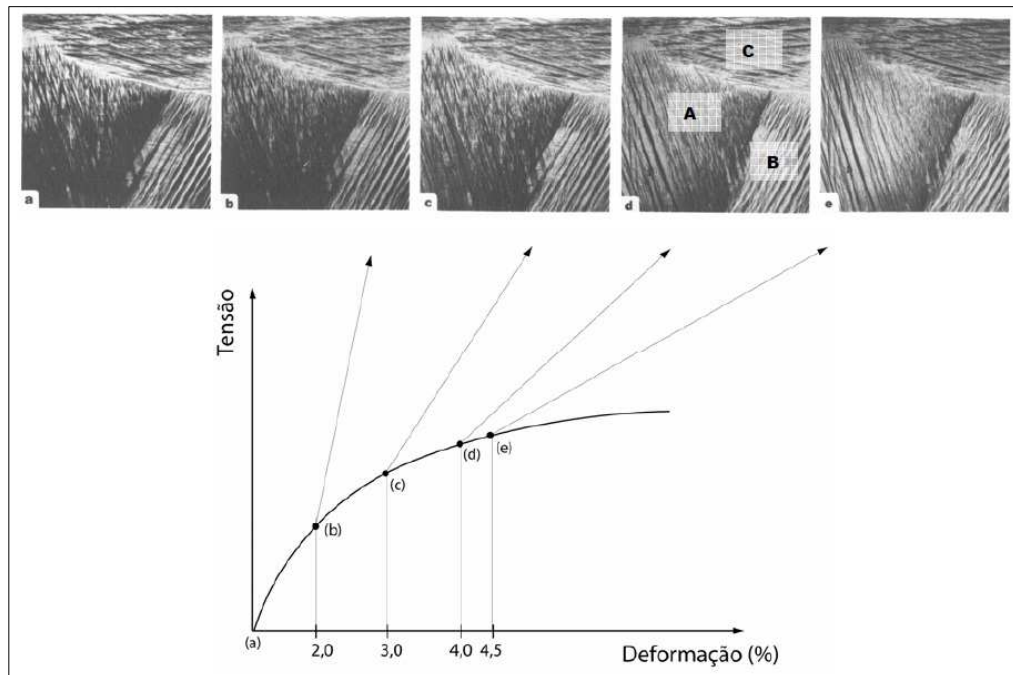


Figura 25 – O gráfico relaciona os vários estágios da deformação com a microestrutura correspondente de uma liga policristalina Cu-Zn (39,8% Zn) com memória de forma. A liga é deformada até 4,5% em uma temperatura abaixo de M_f (Wayman, 1975).

Formação de martensita sob tensão acima de M_s - Acima de M_s o mecanismo de deformação é similar ao visto anteriormente com a diferença de que agora o material é total ou parcialmente austenítico e a fase martensítica surge induzida pela tensão e não pela variação da temperatura. A Figura 26 mostra a mesma área observada na Figura 25 sendo as regiões A, B, C as mesmas. A deformação agora ocorre à temperatura acima de M_s . À medida que a deformação aumenta, as placas de martensita induzida por tensão crescem e se alinham da mesma maneira que a martensita termicamente formada no caso anterior: as primeiras placas de martensita a se formar são as primeiras a desaparecer quando a tensão é retirada. Assim como antes, a deformação acima de certo limite provoca o aparecimento de bandas de deformação que indicam uma deformação permanente

do material. Se, no entanto, ao invés de aumentar a tensão até um nível que a deformação não possa ser recuperada, a tensão é liberada, as placas de martensita induzidas por tensão não poderão continuar existindo e se reverterão à fase austenítica com conseqüente recuperação da forma original do material (Wayman, 1975).

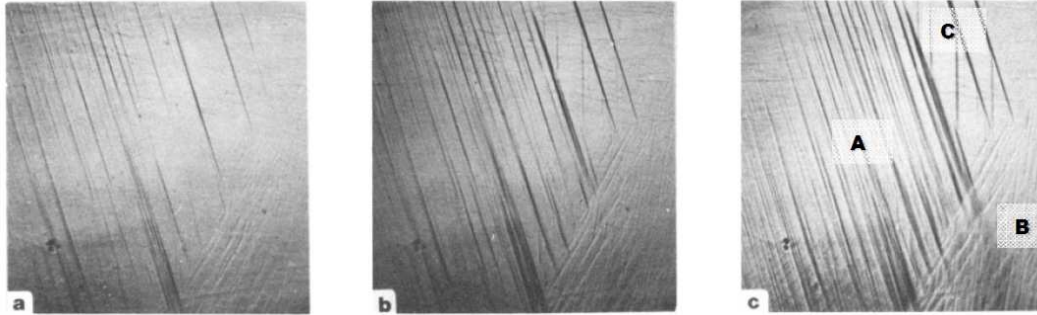


Figura 26 - Micrografias mostrando a formação da martensita induzida por tensão em um ensaio acima de M_s (a) 3%; (b) 4%; (c) 4,5%. As regiões indicadas por A, B e C são as mesmas da Figura 25 (Wayman, 1975).

2.8 Degradação do EMF

A perda do EMF ocorre devido ao processo de estabilização martensítica. Este processo ocorre principalmente por transições ordem-desordem incompletas durante o tratamento de betatização, modificações da configuração da fase martensítica, entre outros. A degradação é observada pelas modificações das temperaturas de transformação, aumento da histerese e amplitudes térmicas, diminuição da deformação termoelástica do EMF e outros (Otsuka e Wayman, 1999).

As principais causas da degradação do EMF de acordo com a literatura têm uma combinação complexa de parâmetros internos e externos (Otsuka e Wayman, 1999; Queiroga, 2006). Alguns dos principais parâmetros internos são:

- Sistema de ligas (as ligas à base de Cobre apresentam maior estabilização do EMF do que as ligas TiNi).
- Composição química.
- Tipo de transformação e as estruturas cristalinas das fases austeníticas e martensíticas.

Os parâmetros externos que podem afetar a estabilização da martensita são:

- Tipo de tratamento termomecânico;
- Procedimento de treinamento (tensão submetida à amostra, a deformação imposta pela própria memória de forma).

A estabilização das temperaturas de transformação pode ser “*induzida*” por processos de tratamento térmico que controlam dois mecanismos básicos (Nishiyama, 1978):

- Impedir a nucleação da fase martensítica.
- Impedir o crescimento dos núcleos com a diminuição na mobilidade da interface (Austenita→Martensita) ou pelo fortalecimento da matriz austenítica residual.

O processo de estabilização das temperaturas de transformação indica que a fase ainda está em processo de minimização da energia interna na busca de seu equilíbrio termodinâmico. Dentre os tratamentos térmicos disponíveis, os processos de Envelhecimento térmico e de Ciclagem mecânica ou termomecânica são indicados ou contra-indicados para certos tipos de materiais que necessitam de temperaturas e propriedades estabilizadas (Cunha Filho, 2002).

2.9 Aplicações das ligas com EMF

As principais ligas que apresentam o EMF e que são utilizadas atualmente pertencem ao sistema de cobre e de Ti-Ni, onde se encontram as ligas Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Zn-Al, Ti-Ni e Ti-Ni-Cu. As ligas do sistema Ti-Ni estão entre as mais estudadas e têm apresentado os melhores resultados quanto ao rendimento, recuperação e menor efeito da estabilização martensítica.

As ligas com EMF apresentam uma grande variedade de aplicações nas áreas da indústria mecânica, automotiva, eletro-eletrônica, aeroespacial, medicina entre outras. A seguir são descritas de forma sucinta algumas aplicações destas ligas.

2.9.1 Filtro de Simon

A Figura 27 mostra o Filtro de Simon que é um dos mais simples e eficazes dispositivos desenvolvidos para a medicina. Ele funciona por meio da inserção de um dispositivo na forma de um bastonete nas veias ou artérias do corpo (Fernandes, 2003; Machado, 2003). Este dispositivo é mantido sob refrigeração até atingir o local desejado para a sua aplicação. O calor gerado pelo corpo é transmitido ao bastonete via corrente sanguínea, permitindo que ocorra mudança de forma no bastonete que vai impedir a obstrução dos vasos e veias.

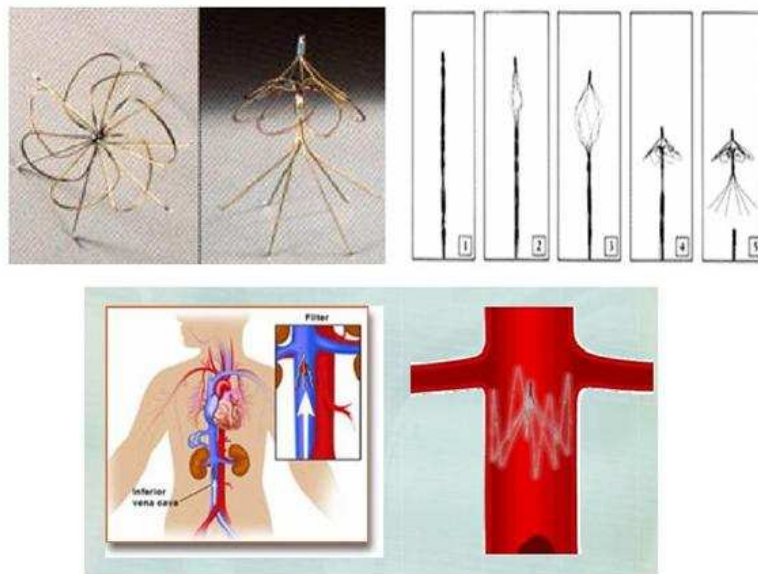


Figura 27 - Filtro de Simon (Paiva, 2003; Silva, 2008).

2.9.2 Acoplamentos

Em 1970 a indústria militar aeronáutica americana colocou em uso com sucesso um acoplamento com memória de forma do tipo CryOfit (Figura 28) em um avião de guerra F-14, promovido pela Raychem.

A instalação do acoplamento EMF não é tão simples. Inicialmente, o acoplamento é imerso em nitrogênio líquido ($\cong 196^{\circ}\text{C}$), o seu diâmetro é expandido mecanicamente, permanecendo no nitrogênio líquido até sua montagem no sistema hidráulico. Ele é rapidamente montado nas extremidades das tubulações metálicas que serão unidas. Voltando à temperatura ambiente, ele tende a recuperar o seu menor diâmetro apertando o tubo com uma grande força. Isto cria uma junta que na maioria dos casos é equivalente ou superior as juntas soldadas (Paiva, 2003; Schetky, 1979).

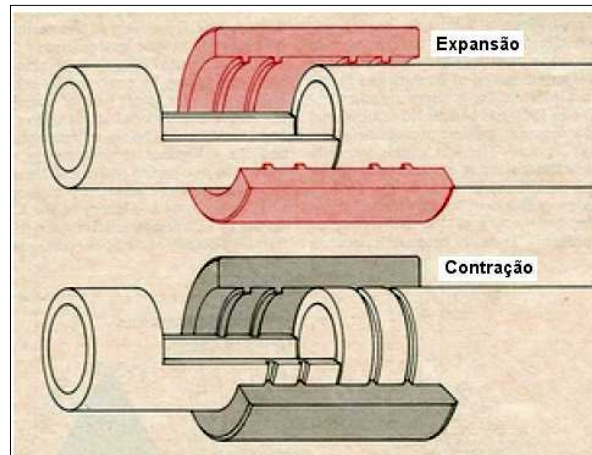


Figura 28 - Acoplamento do tipo *CryOFit*. O primeiro acoplamento foi feito para o avião de guerra F-14 utilizando uma liga Ti-Ni, atualmente é feito de com a liga Cu-Zn-Al (Paiva, 2003; Schetky, 1979)

2.9.3 Aparelho de correção para arcada dentária

Outra área de aplicação das ligas com EMF é odontologia, onde são empregadas em aparelhos ortodônticos. A utilização de aparelhos ortodônticos com EMF se iniciou em 1972, causando um impacto significativo na ortodontia. Os aparelhos com memória de forma exploram a superelasticidade, podendo fornecer uma força de restituição uniforme e praticamente constante. As ligas com EMF apresentam, durante os trechos de transformação de fase, elevados índices de deformação para uma pequena variação da tensão. Assim, o uso destas ligas em aparelhos ortodônticos elimina a necessidade de repetidos apertos, acelerando o processo corretivo. A Figura 29 mostra um aparelho dentário com EMF (Paiva, 2003; Silva 2008).



Figura 29 - Aparelhos de correção para dentes (Silva, 2008).

2.9.4 Mão Robótica

Algumas das ligas com EMF podem ser utilizadas para imitar o movimento de tendões do corpo humano. A Figura 30 ilustra uma mão robótica capaz de simular os movimentos da mão humana. O funcionamento da mão se dá pela passagem de corrente elétrica pelos fios com EMF (efeito Joule), gerando aquecimento dos mesmos e permitindo a ativação das transformações martensíticas que fazem com que os dedos possam fechar ou abrir.

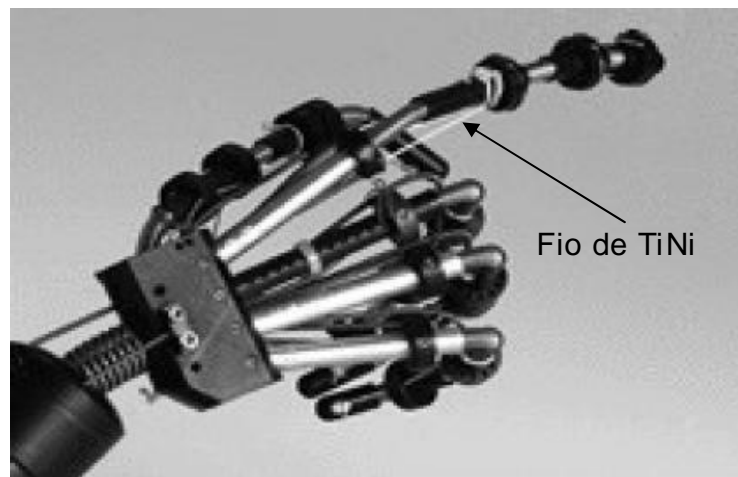


Figura 30 - Mão Robótica (Pina, 2006).

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas três ligas policristalinas produzidas através da técnica de fusão à plasma seguida de moldagem por injeção a partir de elementos químicos puros, produzidos pelo Laboratório Multidisciplinar de Estruturas Ativas (LaMMea) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). As ligas foram fornecidas pelo LaMMea no estado bruto de fusão (estado inicial), e posteriormente foram termicamente tratadas, no LAMAV, incluindo o recozimento, à 850°C por 15 minutos (ainda denominado de betatização), seguido de têmpera em água.

As ligas avaliadas no presente trabalho foram CANP-1 (82,2%Cu-13,8%Al-4,0%Ni), CANP-3 (82,2%Cu-13,8%Al-4,0%Ni) e CANP-5 (82,4%Cu-13,6%Al-4,0%Ni). As ligas CANP-1 e CANP-3, apesar de terem sido produzidas com a mesma composição química, revelaram temperaturas de transformação martensítica diferentes, de acordo com as informações cedidas pelo fabricante. As temperaturas de transformação martensítica das três ligas no estado temperado são apresentadas na Figura 1, Anexo B, página 125. As ligas foram fornecidas na forma de uma barra (Figura 31).



Figura 31 - Barra da liga policristalina Cu-Al-Ni (CANP-3) como recebida (25x25x5mm).

Na presente dissertação de mestrado as ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 foram investigadas no estado inicial como recebido (EI), após a têmpera (T), estado inicial após compressão (EIC) e temperada após compressão (TC). Após estes tratamentos as ligas foram denominadas conforme Tabela 4.

Tabela 4 – Amostras das ligas analisadas obtidas após tratamentos térmicos e mecânicos.

LIGA	TRATAMENTO	AMOSTRA
CANP-1	Estado inicial como recebido	CANP-1EI
	Após têmpera	CANP-1T
	Após compressão	CANP-1EIC
	Após têmpera e compressão	CANP-1TC
CANP-3	Estado inicial como recebido	CANP-3EI
	Após têmpera	CANP-3T
	Após compressão	CANP-3EIC
	Após têmpera e compressão	CANP-3TC
CANP-5	Estado inicial como recebido	CANP-5EI
	Após têmpera	CANP-5T
	Após compressão	CANP-5EIC
	Após têmpera e compressão	CANP-5TC

O fluxograma representativo da metodologia utilizada na caracterização das três ligas policristalinas de Cu-Al-Ni em estudo é mostrado na Figura 32.

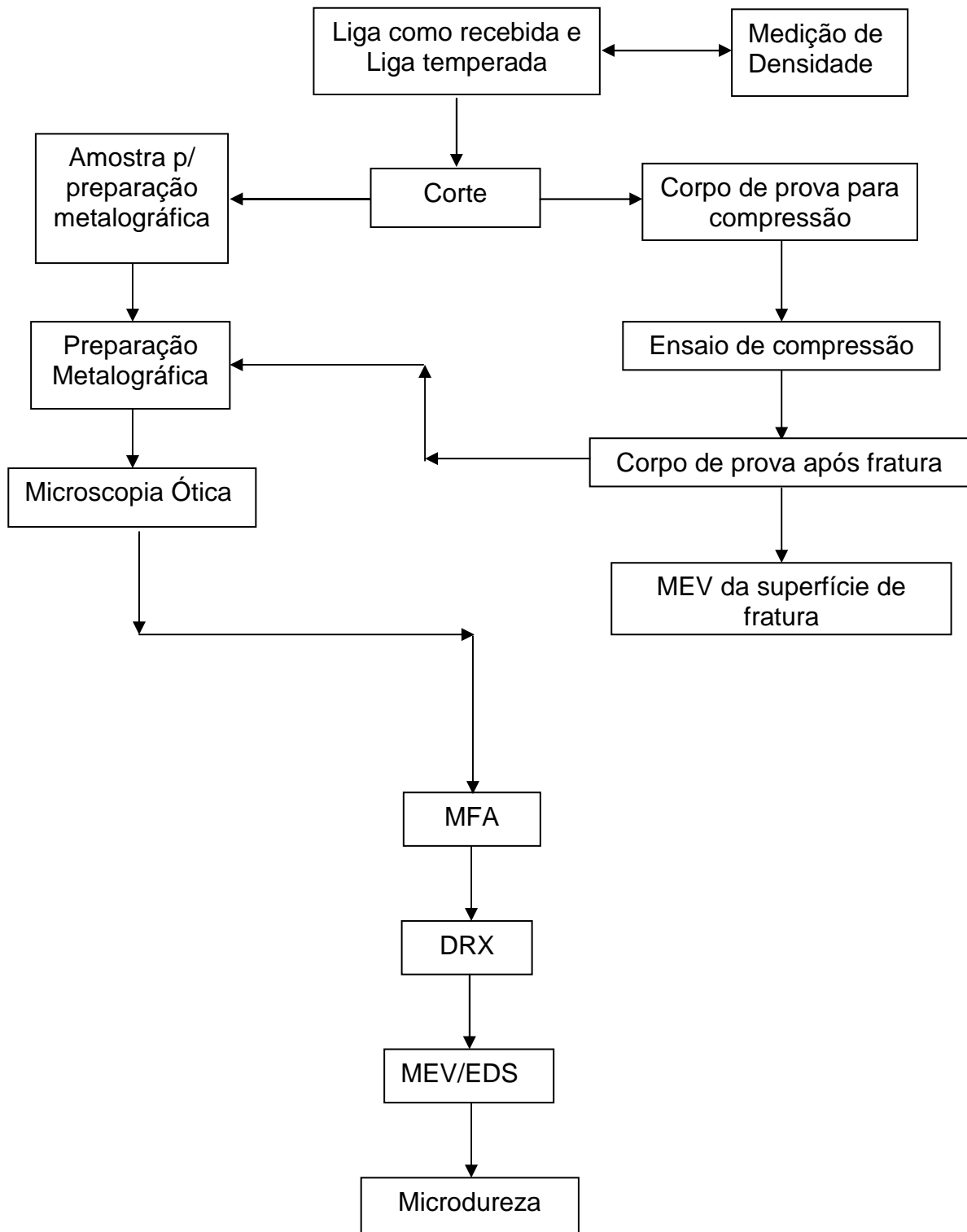


Figura 32 - Fluxograma da sequência da metodologia utilizada na caracterização das três ligas policristalinas de Cu-Al-Ni em estudo.

3.2 Preparação metalográfica

O procedimento de preparação metalográfica dos corpos de provas das ligas abrangeu as seguintes etapas: corte, lixamento, polimento e ataque químico.

As amostras foram cortadas através do disco diamantado, utilizando o cortador mecânico MINITON, em seguida lixadas com lixas de granulometria de 600 a 1200mesh e polidas com pasta de alumina de 1 μ m e 0,1 μ m. A fim de revelar a estrutura, as amostras foram submetidas ao ataque químico que foi feita utilizando dois reagentes: Um reagente foi uma solução contendo ácido clorídrico (25%) e álcool etílico (75%); o outro foi uma solução contendo cloreto férrico (10 g), ácido clorídrico (30 ml) e água destilada (120 ml).

3.3 Tratamento térmico de betatização têmpera

A têmpera das ligas foi realizada da seguinte forma: inicialmente as amostras foram homogeneizadas à temperatura de 850°C, durante 15 minutos (tratamento ainda conhecido como a betatização), num forno elétrico tipo mufla modelo EDG 3P-S 1800, disponível no LAMAV/UENF, e em seguida foram resfriadas em água à temperatura ambiente. Cada amostra foi disposta em um cadinho de Cobre antes de ser inserida ao forno.

3.4 Microscopia ótica

A análise estrutural das ligas foi realizada através da microscopia ótica, utilizando os microscópios metalográficos modelo OLYMPUS, JENAVERT e NEOPHOT, disponíveis no Setor de Metalurgia Física do LAMAV/UENF. As observações estruturais foram realizadas em campo claro e escuro, luz polarizada e interferência diferencial, aplicando-se diferentes aumentos. As micrografias das amostras foram obtidas por meio de uma fotocâmera e videocâmera digital acopladas aos microscópios.

3.5 Quantificação estrutural

A caracterização quantitativa dos constituintes estruturais revelados nas ligas foi feita a partir de micrografias, utilizando o método do padrão linear previamente calibrado no aumento de trabalho e o software de análise de imagem SCION IMAGE.

3.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) junto com microanálise por EDS foi empregada para obter as imagens da estrutura das ligas em grandes aumentos e com um significativo contraste topográfico, bem como para identificar a composição química das ligas e determinar a distribuição dos elementos químicos presentes.

A microanálise foi feita de modo integral, pontual, ao longo de uma linha e por mapeamento das ligas em raios X característicos de Cu, Al e Ni.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para análise estrutural das ligas foi SHIMADZU SUPERSCAN modelo SSX-S50 disponível no LAMAV/UENF.

3.7 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza em escala Vickers (HV) das ligas foram realizados com o auxílio de um microdurômetro, modelo MHP-100, adaptado ao microscópio NEOPHOT, aplicando uma carga constante de 30g. Os valores de microdureza HV (kgf/mm^2) foram calculados pela seguinte expressão (Souza, 1993):

$$HV = 1854 \frac{F}{d^2}$$

onde:

- F é a carga aplicada à amostra (g);
- d é a diagonal da impressão regular ou média de duas diagonais da impressão irregular (μm);
- 1854 é o coeficiente de conversão.

3.8 Análise difratométrica

A análise por difração de raios X baseia-se na equação de Bragg que verifica a relação bem definida entre os parâmetros cristalográficos das fases cristalinas e os parâmetros difratados observados:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda$$

onde:

- λ é o comprimento de onda de raios X incidentes;
- θ é o ângulo de difração;
- d é a distância interplanar dos planos cristalográficos que originam a difração;
- n é o número de ordem de reflexão.

A análise por difração de raios X foi feita com o objetivo de identificar as fases presentes nas ligas. O equipamento utilizado foi o difratômetro SHIMADZU modelo XRD 7000 com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ filtrada, disponível no LAMAV/UENF.

Os regimes de execução das análises foram na faixa de ângulo 2θ entre 20° e 90° , com uma velocidade de varredura de $1,0$ grau/min, passo de varredura de $0,05^\circ$ por 3s de acumulação em temperatura ambiente.

A identificação das fases foi feita através das características dos picos de difração (2θ , d , I), fornecidas pelos difratogramas das ligas examinadas e comparadas com as fases padrões do banco de dados do programa JCPDS.

3.9 Microscopia de força atômica

A mais importante aplicação de microscopia de força atômica consiste no estudo de constituintes estruturais de pequenas dimensões presentes na superfície de materiais e na avaliação da sua topografia em escala nanométrica.

O estudo das ligas foi realizado no microscópio de força atômica, modelo NANOSCOPE 3D da Veeco Instruments, disponível no LAMAV/CCT/UENF, utilizando-se o modo de contato para observação. O tratamento das micrografias obtidas foi feito com o auxílio do software Scanning Prob2we Microscopy WSxM

3.10 Ensaios de deformação por compressão

A deformação por compressão foi feita com o objetivo de analisar o comportamento mecânico das ligas no estado bruto de fusão (após a fundição), e no estado temperado, além de avaliar as alterações na estrutura e propriedades das ligas policristalinas de Cu-Al-Ni. Os corpos de prova das ligas no estado bruto de fusão e termicamente tratados (betatização e têmpera) foram submetidos a deformação por compressão até atingir a fratura e, analisados por microscopia eletrônica de varredura.

O ensaio de deformação por compressão das ligas foi executado na Máquina universal de Ensaio, modelo DL-1000 (capacidade máxima de 1000Kgf) disponível na ETEJBM/FAETEC, à temperatura ambiente, com a velocidade de deformação de $0,1\text{mm/min}$. Os corpos de provas foram preparados com formato retangular, aresta da seção transversal medindo 4mm e altura de 8mm .

3.11 Resistividade elétrica

Para a medição da resistividade elétrica (ρ) das ligas foi utilizado o método da sonda de 4 terminais. Neste método, 4 eletrodos são colocados em contato com a amostra, usualmente montados em um suporte especial com as pontas das sondas dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras (s), sendo que dois eletrodos servem para “transportar” a corrente (I) e os outros dois para monitorar a tensão (U). Foi utilizada uma fonte de tensão *Tectronix* modelo *OS2520G*, um multímetro *Agilent 34420A* e uma ponteira de 4 pontas *Cascade*, todos disponíveis no Laboratório de Filmes Finos do LAMAV/UENF.

O arranjo esquemático do método da sonda de quatro terminais encontra-se na Figura 33.

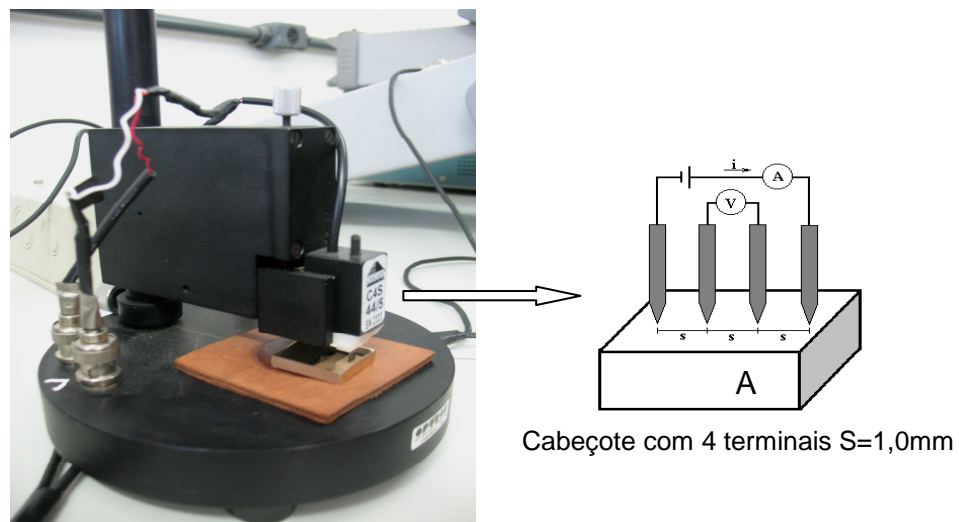


Figura 33 - Equipamento utilizado na medida de resistividade das ligas.

A resistividade elétrica foi obtida através da seguinte fórmula (Giroto, 2002):

$$\rho = 2(U/I)\pi s$$

Onde:

ρ - é a resistividade

S - é a distância entre os eletrodos

U - é a tensão

I - é a corrente

3.12 Densidade por pesagem hidrostática

A densidade foi medida pelo método da pesagem hidrostática, utilizando-se uma balança analítica *Scaltec* modelo *SBA/SBC* de precisão 0,00005g. Esta propriedade foi calculada através da seguinte expressão (g/cm³) (Lifshis,1980):

$$\mu = \frac{G_{ar}(\mu_{ag} - \mu_{ar})}{G_{ar} - G_{ag}} + \mu_{ar}$$

onde: G_{ar} e G_{ag} são os pesos da amostra no ar e na água destilada (g), medidos com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001g;

μ_{ar} e μ_{ag} são as densidades do ar e da água (g/cm³) à temperatura de medida.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DA LIGA CANP-1 NO ESTADO INICIAL E TEMPERADO

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas por MEV mostrando o contraste topográfico, por captação de elétrons secundários, das ligas CANP-1EI e CANP-1T, metalograficamente preparadas, estão apresentadas na Figura 34. A imagem da estrutura destas ligas mostra um fraco contraste topográfico, mesmo assim, é possível identificar os grãos e os contornos de grãos.

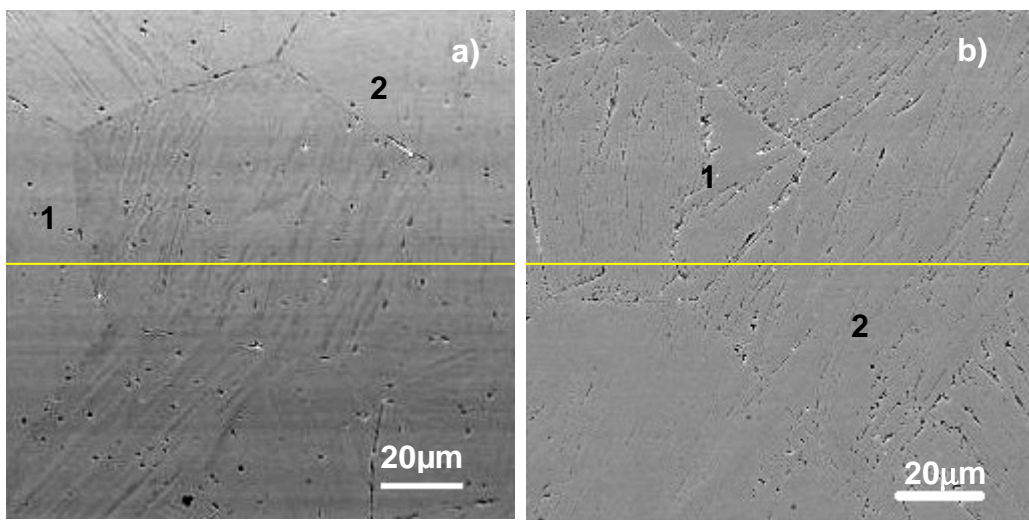


Figura 34 - Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:
a) CANP-1EI; b) CANP-1T.

A composição química das ligas CANP-1EI e CANP-1T foi determinada através da microanálise EDS realizada em área e em pontos (Figura 35), conforme indicado na Figura 34. Os espectros de emissão de raios X característicos destas ligas, obtidos em área e nos pontos 1 e 2, são idênticos e possuem as mesmas intensidades das respectivas séries espectrais de raios X de Cu, Al e Ni, indicando uma possível homogeneidade química das mesmas.

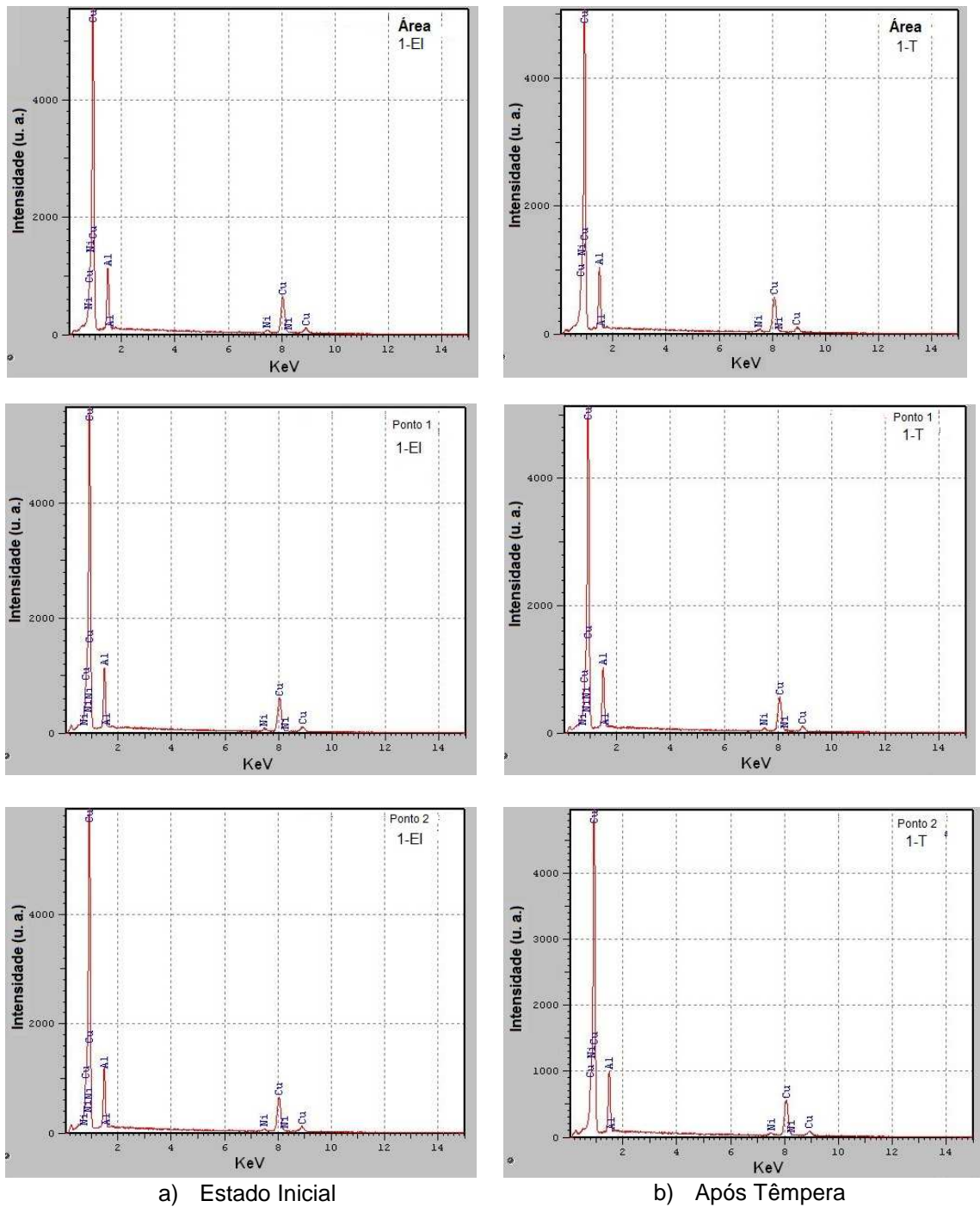


Figura 35 - Espectros de emissão de raios X característicos da liga CANP-1.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados de semi-quantificação da composição química das ligas CANP-1EI e CANP-1T, obtidos através de correção das intensidades de maiores picos de emissão por número atômico, absorção e fluorescência de raios X (método de ZAF), em área varrida e nos pontos 1 e 2. Estes valores foram tratados estatisticamente para obtenção da média.

De acordo com a Tabela 5 a composição química determinada é comparável à composição nominal da liga. Com base no teor de alumínio, é possível afirmar que as fases presentes na estrutura destas ligas baseiam-se no composto intermetálico Cu_3Al (Kurdjumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

Tabela 5 – Composição química das ligas CANP-1EI e CANP-1T.

Amostra	Local	Cu(% peso)	Al(% peso)	Ni(% peso)
CANP-1EI	Área	81,3	15,2	3,5
	Ponto 1	80,1	15,4	4,5
	Ponto 2	80,8	14,7	4,5
CANP-1T	Área	81,5	15,2	3,3
	Ponto 1	79,6	15,0	5,4
	Ponto 2	81,6	14,8	3,6
Média		80,8	15,1	4,1

A uniformidade em números atômicos médios das ligas CANP-1EI e CANP-1T foi confirmada por mapeamento em raios X característicos de Cu, Al e Ni que revelou homogeneidade química, conforme mostra a Figura 36.

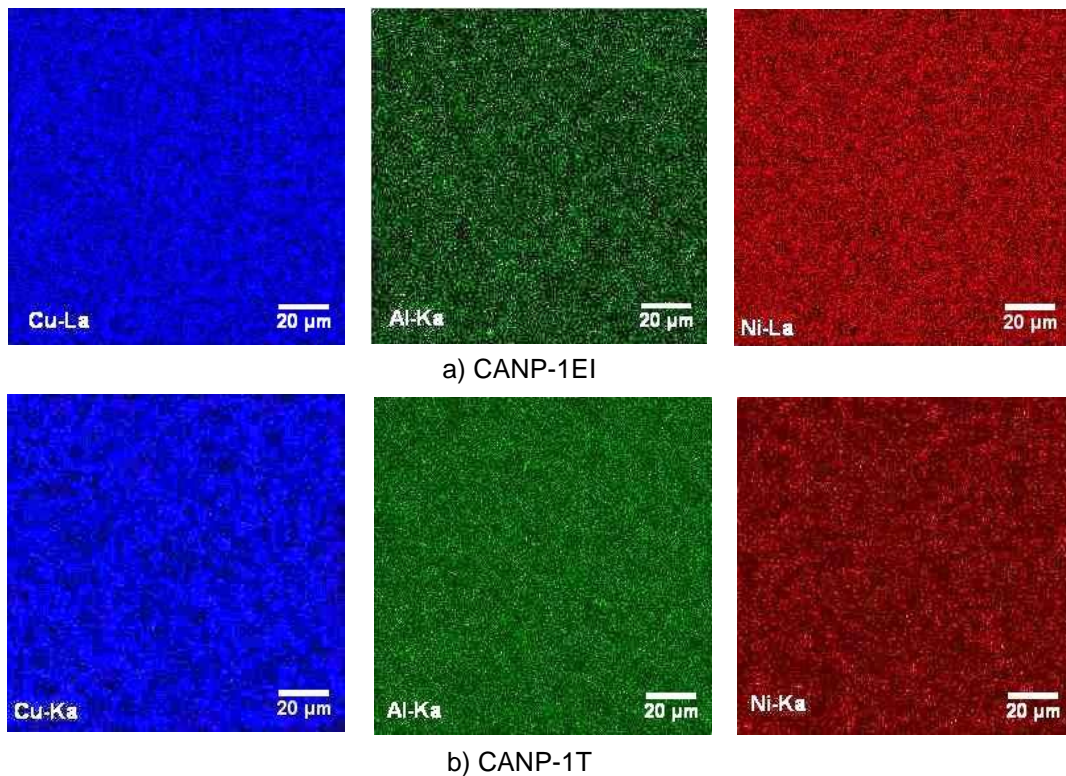


Figura 36 - Mapas em raios-X característicos de Cu, Al e Ni das ligas: a) CANP-1EI; b) CANP-1T.

A microanálise por EDS realizada em linha atravessando diferentes constituintes estruturais (grãos e lamelas martensíticas), conforme indicado na Figura 34, confirma a homogeneidade química das ligas CANP-1EI e CANP-1T (Figura 37). Uma oscilação da intensidade de raios X emitidos de Cu, Al e Ni ao longo da linha de teste está relacionada com a desfocalização do feixe eletrônico provocada pelo relevo estrutural, conduzido pelo ataque químico das ligas.

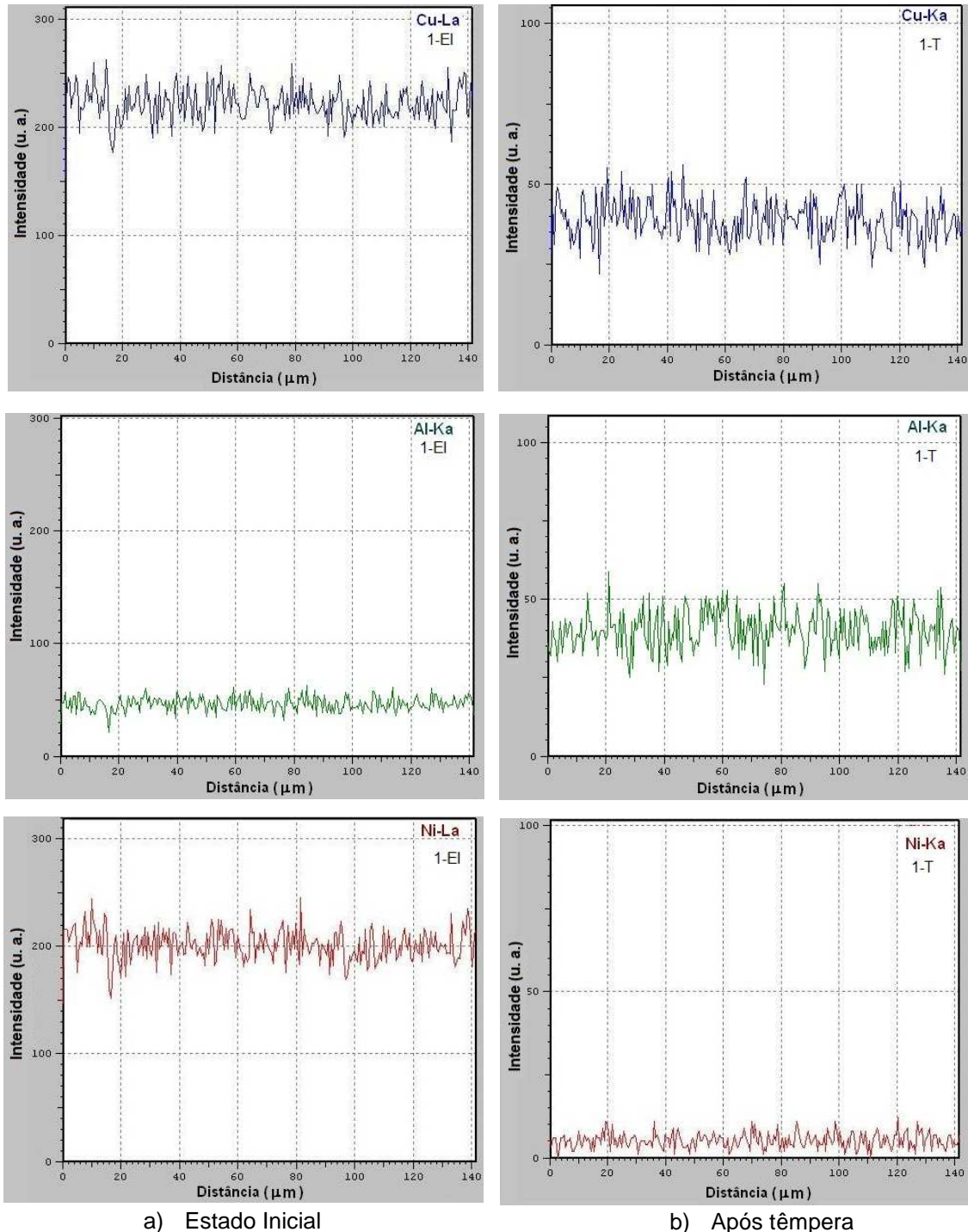


Figura 37 - Microanálise por EDS em linha da liga CANP-1.

4.1.2 Aspecto microscópico

4.1.2.1 Microscopia ótica

A Figura 38 mostra a microestrutura das ligas CANP-1EI e CANP-1T. A liga no estado inicial revela uma microestrutura composta por grãos que diferem por seus tamanhos, conforme observada na Figura 38(a). Os contornos de grãos estão bem definidos, e no interior dos grãos observa-se a presença de plaquetas de martensita.

A microestrutura da liga CANP-1T revela que as plaquetas de martensita estão acomodadas no interior dos grãos com orientações preferenciais, conforme mostrado na Figura 38(b).

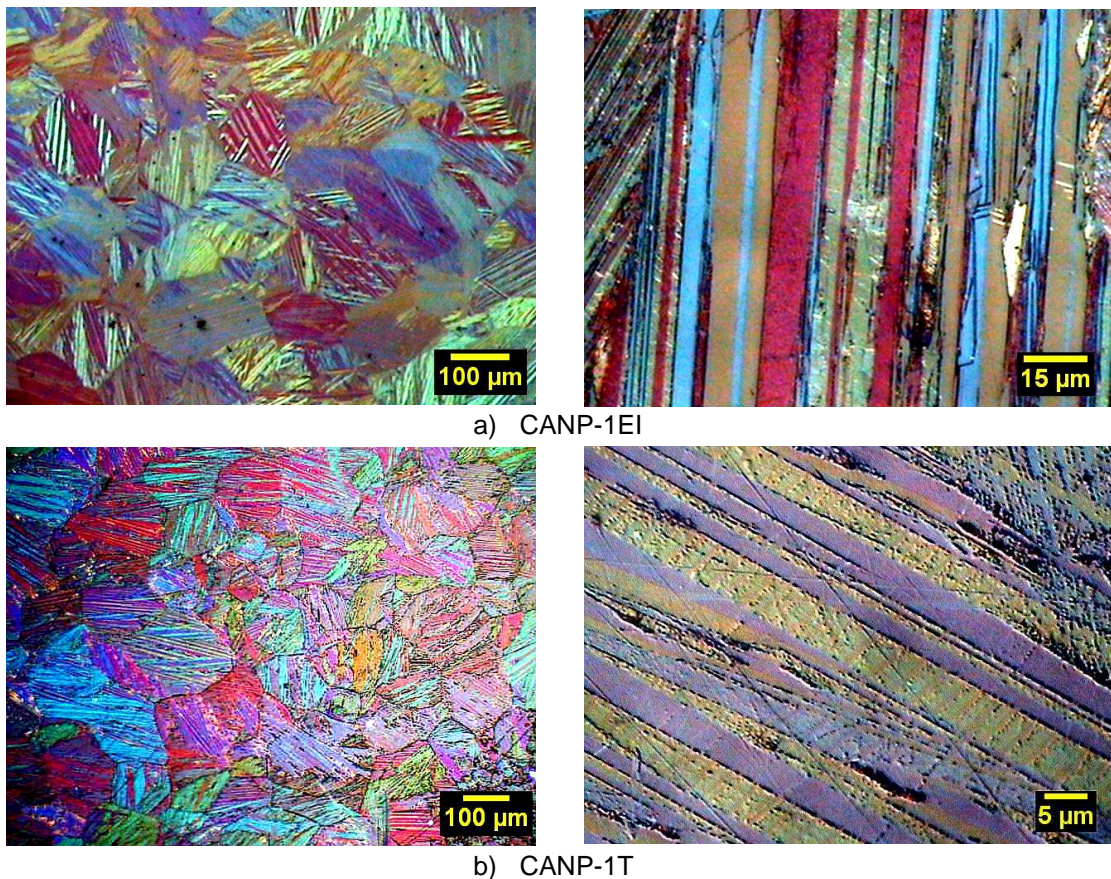


Figura 38 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-1EI; b) CANP-1T (com ataque químico; luz polarizada).

4.1.2.2 Quantificação da estrutura

A liga CANP-1EI apresentou heterogeneidade granulométrica, Figura 39(a), com tamanho de grão que varia de 42 μm até 338 μm , com grande dispersão em relação à média (160 μm). A maior parte dos tamanhos dos grãos encontra-se no intervalo de 100 a 200 μm . A liga CANP-1T não apresentou uma diferença significativa na granulometria em relação à liga CANP-1EI. Os tamanhos variam entre 43 μm e 437 μm e a média é de 136 μm , Figura 39(b). É provável que o crescimento dos grãos seja provocado pela redução da energia superficial associada aos contornos de grãos.

Os valores de tamanho de grãos estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (Matlakhov *et al.*, 2011), no qual o tamanho de grão foi determinado como pertencendo ao intervalo de 58 μm a 183 μm .

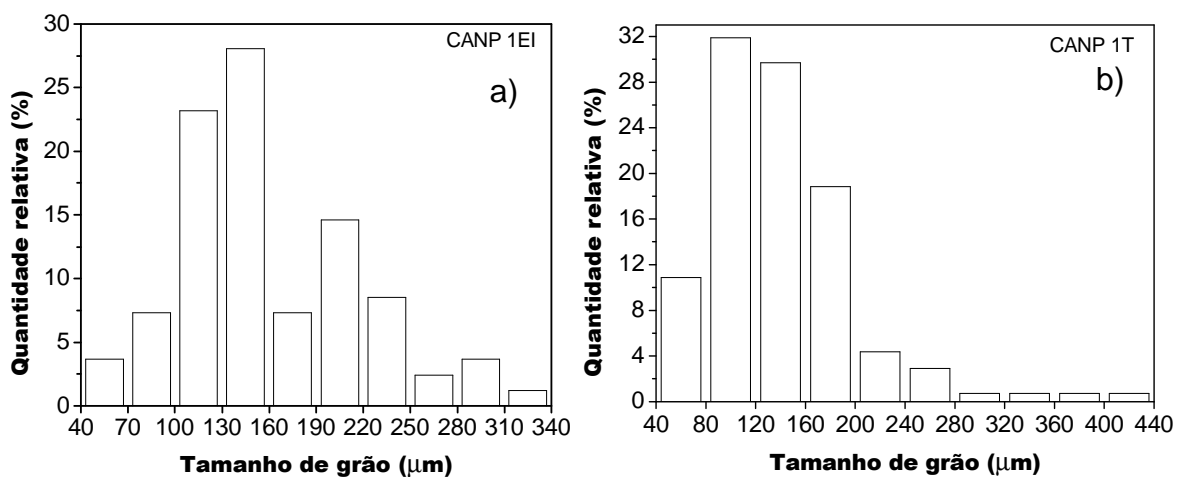


Figura 39 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos nas ligas:
(a) CANP-1EI; (b) CANP-1T.

4.1.2.3 Microscopia de força atômica

Na Figura 40 são apresentadas as micrografias obtidas por MFA que mostra o aspecto topográfico em 2D e os perfis de rugosidade das ligas CANP-1EI e CANP-1T. Nestas micrografias as fases mais reativas à solução utilizada no ataque químico representam as regiões mais profundas dos perfis de rugosidade. As micrografias confirmam a estrutura granular com lamelas no interior dos grãos nas ligas CANP-1EI e CANP-1T.

Na Figura 40(a) observa-se através do perfil de rugosidade que a medida de uma das lamelas é igual a 5 μm para a liga CANP-1EI. Para a liga CANP-1T a

medida de uma das lamelas foi determinada como sendo de $8\mu\text{m}$, conforme é observada na Figura 40(b).

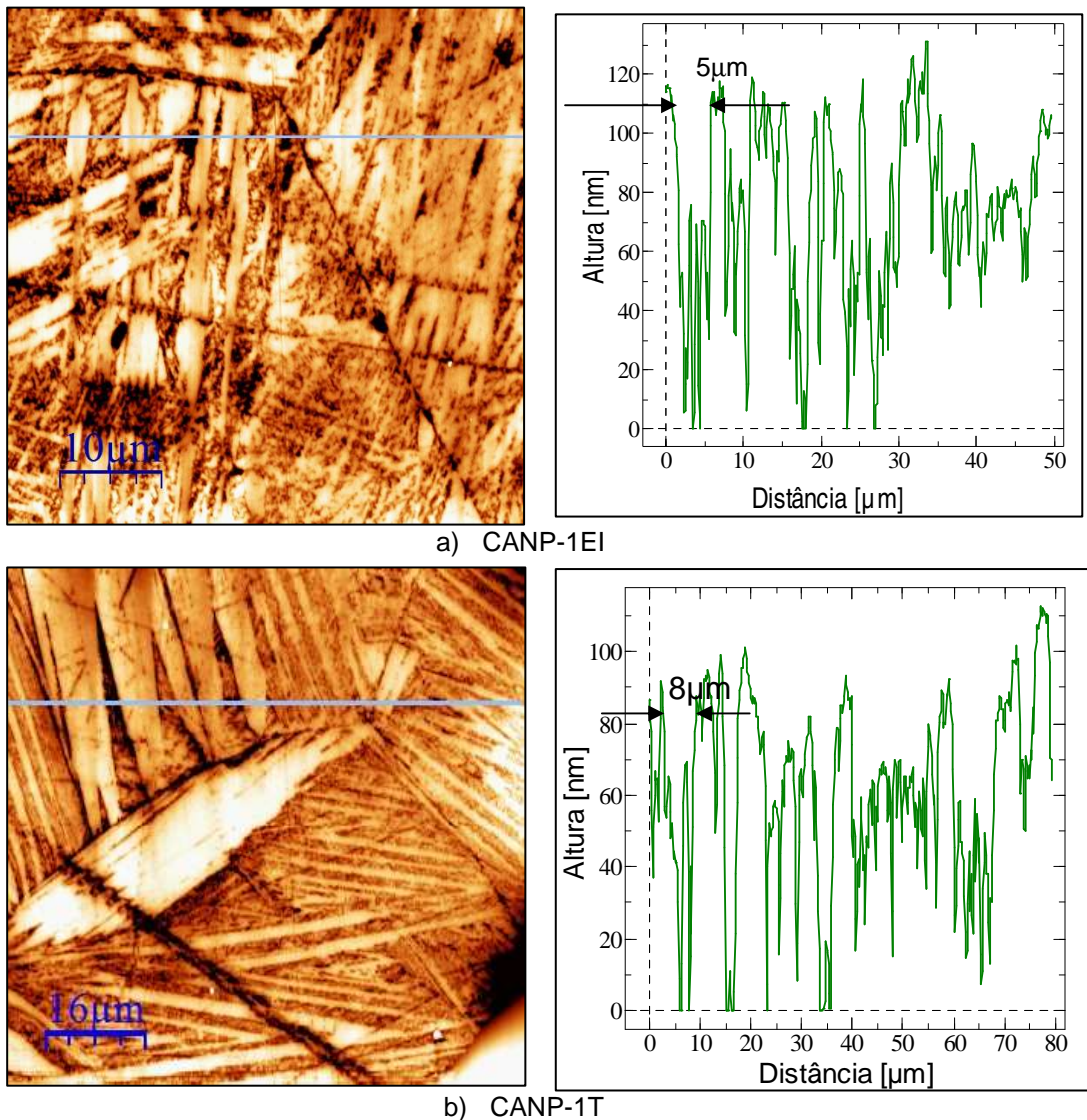


Figura 40 – Micrografias e perfis de rugosidade das ligas: a) CANP-1EI; b) CANP-1T.

4.1.3 Análise difratométrica

A liga CANP-1EI apresenta três fases: as martensíticas γ'_1 e β'_1 , ordenadas do tipo Cu_3Ti (Karsson, 1951) e do tipo AlCu_3 (Warlimont e Wilkens, 1964), respectivamente, e a fase de alta temperatura β_1 , ordenada do tipo BiF_3 (Friske e Anorg, 1949), conforme observado na Figura 41(a). A fase γ'_1 está presente através dos picos $(111)_{\gamma'_1}$, $(020)_{\gamma'_1}$, $(012)_{\gamma'_1}$, $(211)_{\gamma'_1}$, $(221)_{\gamma'_1}$ e $(330)_{\gamma'_1}$. A fase martensítica β'_1 apresenta os picos $(0111)_{\beta'_1}$, $(202)_{\beta'_1}$, $(0022)_{\beta'_1}$, $(1210)_{\beta'_1}$ e $(3213)_{\beta'_1}$. A fase β_1 é identificada através dos picos $(111)_{\beta_1}$, $(200)_{\beta_1}$, $(400)_{\beta_1}$, $(331)_{\beta_1}$ e $(422)_{\beta_1}$ (Anexo A, Tabelas 1, 3 e 4).

A estrutura da liga CANP-1T Figura 41(b) revela as mesmas fases apresentada pela liga CANP-1EI, porém com mudança na intensidade relativa dos picos. A fase γ_1 possui os picos $(020)_{\gamma_1}$, $(211)_{\gamma_1}$, $(203)_{\gamma_1}$, $(231)_{\gamma_1}$ e $(330)_{\gamma_1}$. A fase martensítica β'_1 com os picos $(0111)_{\beta'_1}$, $(202)_{\beta'_1}$, $(0022)_{\beta'_1}$, $(1210)_{\beta'_1}$, $(1026)_{\beta'_1}$ e $(3213)_{\beta'_1}$. A fase β_1 possui apenas os pico $(111)_{\beta_1}$ e $(220)_{\beta_1}$ (Anexo A, Tabelas 1, 3 e 4).

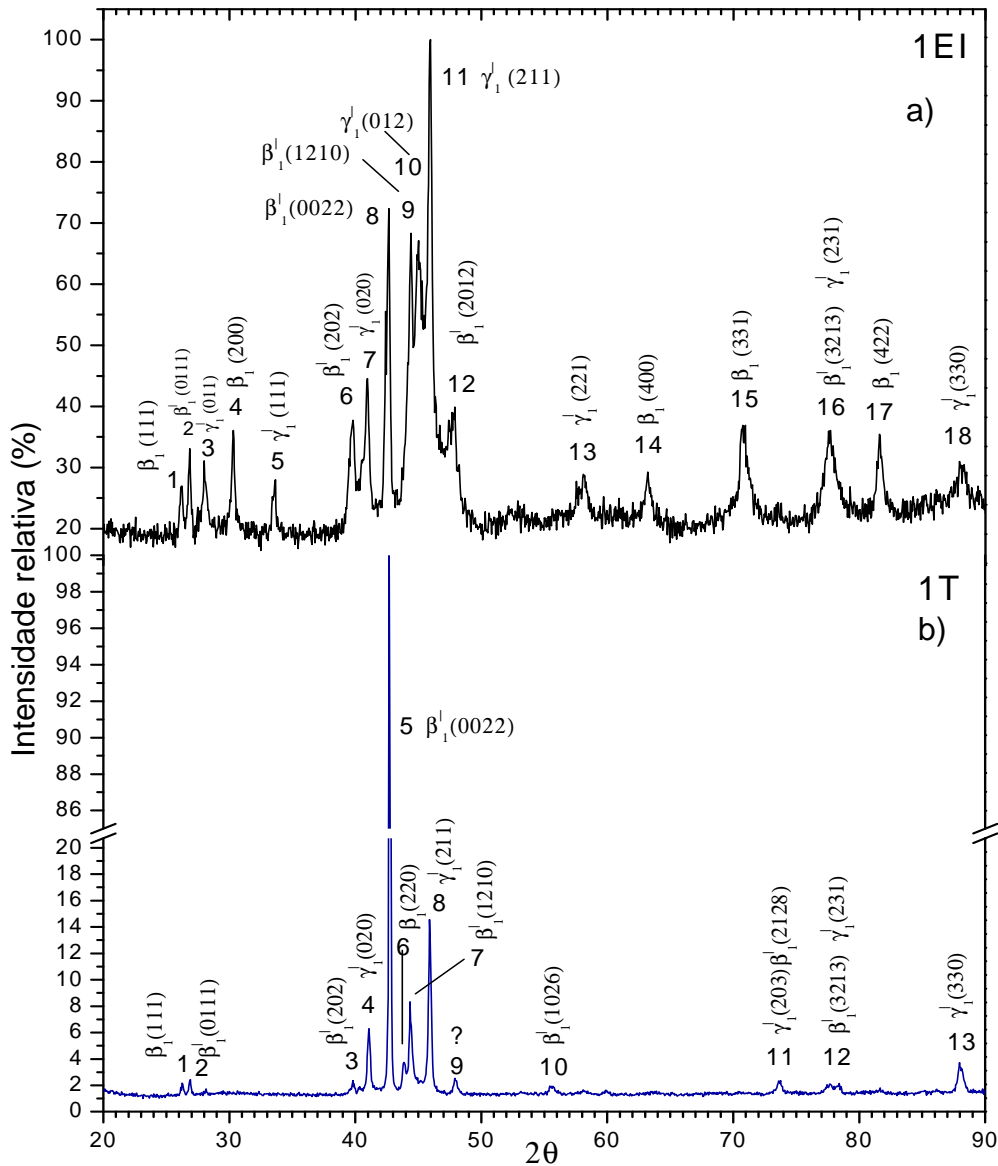


Figura 41 – Difratomogramas das ligas: a) CANP-1EI e b) CANP-1T.

4.1.4 Microdureza Vickers

Os testes de microdureza Vickers foram executados no estado inicial e após a betatização e têmpera. Os valores da microdureza, tratados estatisticamente para se obter a média (HV), o desvio padrão (σ) e o intervalo de confiança (ϵ), são apresentados na Tabela 6. A liga CANP-1EI apresenta um valor médio de microdureza de 338,1kgf/mm² o que está de acordo com o que é reportado na literatura (Matlakhov *et al.*, 2011). Após o tratamento térmico observa-se uma diminuição no valor da microdureza. É provável que esta diminuição seja atribuída aos efeitos associados às alterações estruturais e/ou ao alívio de tensões residuais.

Tabela 6 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-1EI e CANP-1T.

Amostra	HV(kgf/mm ²)	σ (kgf/mm ²)	ϵ (kgf/mm ²)
CANP-1EI	338,1	7,4	14,5
CANP-1T	254,2	2,8	5,6

4.1.5 Resistividade elétrica

A Tabela 7 mostra os valores médios de resistividade elétrica (ρ) e as suas grandezas estatísticas relacionadas σ (desvio padrão) e ϵ (erro absoluto), para as ligas CANP-1EI e CANP-1T. Após a betatização e têmpera observa-se uma diminuição no valor da resistividade elétrica, confirmando alterações ocorridas na estrutura após este tratamento térmico.

Tabela 7 – Resistividade elétrica das ligas CANP-1EI e CANP-1T.

Amostra	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	σ ($\mu\Omega\text{cm}$)	ϵ ($\mu\Omega\text{cm}$)
CANP-1EI	14,7	0,3	0,6
CANP-1T	9,3	0,1	0,2

Os valores da resistividade elétrica, obtidos para as ligas CANP-1EI e CANP-1T, estão de acordo com os reportados pela literatura (Worden, 2003) o qual determinou que a resistividade elétrica das ligas de Cu-Al-Ni varia de 7 a 14 $\mu\Omega\text{cm}$.

De acordo com os resultados de microdureza (Tabela 6) e resistividade elétrica (Tabela 7), a liga CANP-1 sofre modificações na estrutura após a têmpera. Embora essas propriedades indiquem alterações estruturais, não foi observada a segregação dos componentes químicos (Figuras 36 e 37).

4.1.6 Densidade por pesagem hidrostática

Na Tabela 8 estão apresentados os valores médio de densidade das ligas CANP-1EI e CANP-1T obtido pelo método de pesagem hidrostática. Além do valor da densidade (μ), foram determinados por métodos estatísticos os valores de desvio padrão (σ) e erro absoluto (ϵ). Os valores da densidade destas ligas estão em concordância com os valores reportados pela literatura (Otsuka e Wayman, 1999; Fernandes, 2003).

Tabela 8 - Valores de densidade das ligas CANP-1EI e CANP-1T.

Amostra	$\mu(\text{g/cm}^3)$	$\sigma(\text{g/cm}^3)$	$\epsilon(\text{g/cm}^3)$
CANP-1EI	7,15	0,004	0,01
CANP-1T	7,39	0,15	0,29

4.2 ANÁLISE DAS LIGAS CANP-1EIC E CANP-1TC

4.2.1 Deformação por compressão

O comportamento mecânico da liga CANP-1 foi avaliado através do ensaio de deformação por compressão até atingir a fratura dos corpos de prova, à temperatura ambiente, no estado inicial e após betatização e têmpera.

A Figura 42 mostra as curvas “tensão-deformação” das ligas CANP-1EI e CANP-1T. A liga CANP-1EI apresenta um comportamento elástico até a ruptura, com tensão e deformação máxima de 1340MPa e 12,5%, respectivamente.

Após o tratamento térmico, observam-se algumas modificações no comportamento mecânico, conforme é verificado na curva tensão-deformação para a liga CANP-1T. A tensão e a deformação máxima atingida pela liga CANP-1T são respectivamente 1153MPa e 17,6%. Estes resultados confirmam que após o tratamento térmico ocorrem alterações estruturais.

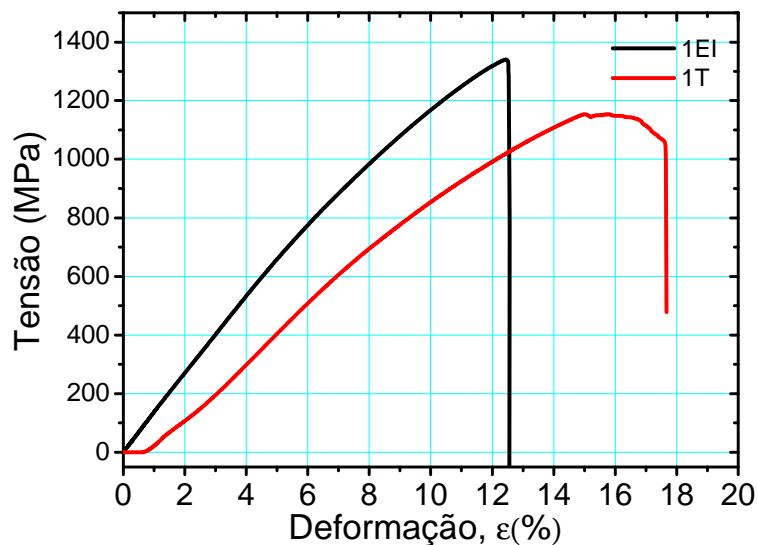


Figura 42 – Diagrama “tensão – deformação” por compressão da liga CANP-1 no estado inicial e após a betatização e têmpera até atingir a fratura.

4.2.2 Análise superfície de fratura por MEV

A Figura 43 mostra a superfície de fratura das ligas CANP-1EI e CANP-1T após o ensaio de compressão. Observa-se para estas ligas, tanto no estado inicial quanto após a têmpera, que as superfícies fraturadas exibem características de fratura frágil. Estes resultados estão em concordância com aqueles reportados por Oliveira (2009).

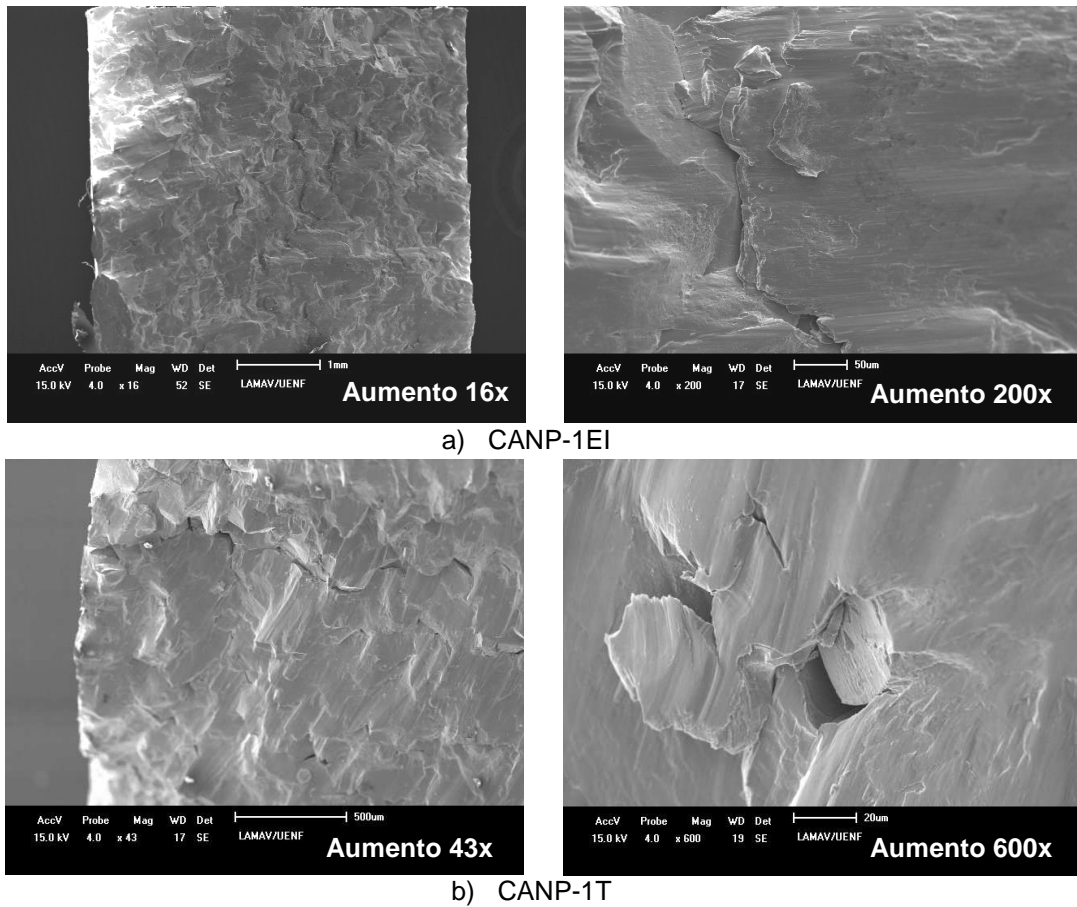


Figura 43 – Superfície de fratura da liga CANP-1: a) Estado inicial; b) Após têmpera.

A fratura das duas ligas foi ao longo da seção transversal e dividiu os corpos de prova em duas partes, através dos planos de deslizamento de aproximadamente 45° em relação à direção da carga aplicada, Figura 44.

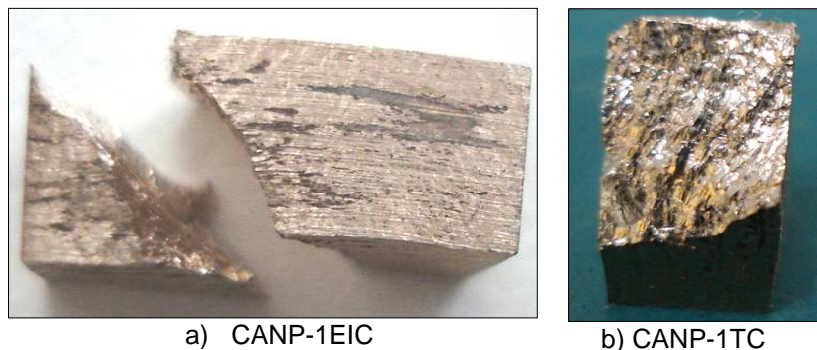


Figura 44 – Aspecto macroscópico de fratura das ligas:

a) CANP-1EIC; b) CANP-1TC.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 45 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC, metalograficamente preparadas. É possível observar os grãos e contornos de grãos além das martensitas induzidas por tensão.

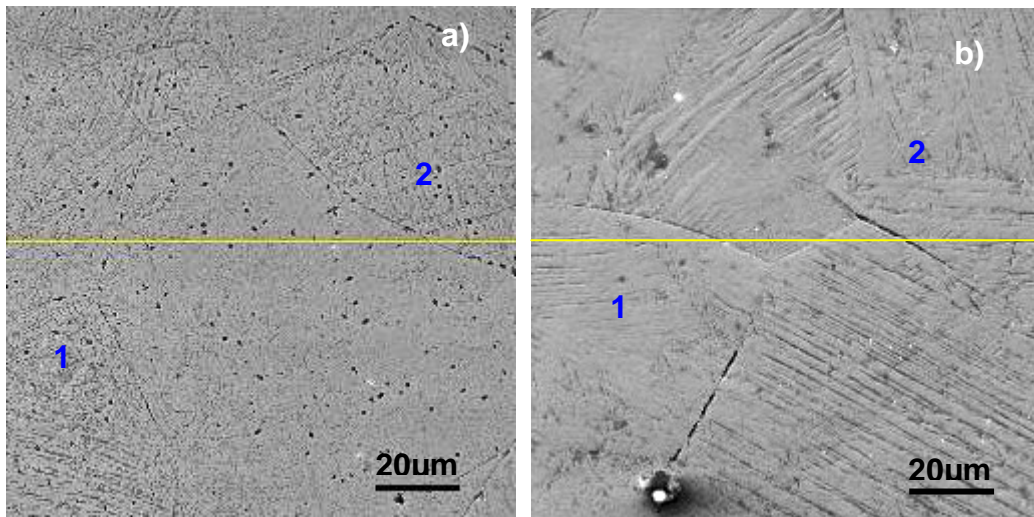


Figura 45 - Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:
a) CANP-1EIC e b) CANP-1TC.

A composição química das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC foi determinada através da microanálise realizada em área e em pontos (Figura 46), conforme indicada na Figura 45. Os espectros de emissão de raios X característicos, tanto nas análises feitas em área como em pontos, são idênticos, confirmando que os elementos químicos destas ligas após a deformação por compressão estão distribuídos de maneira uniforme.

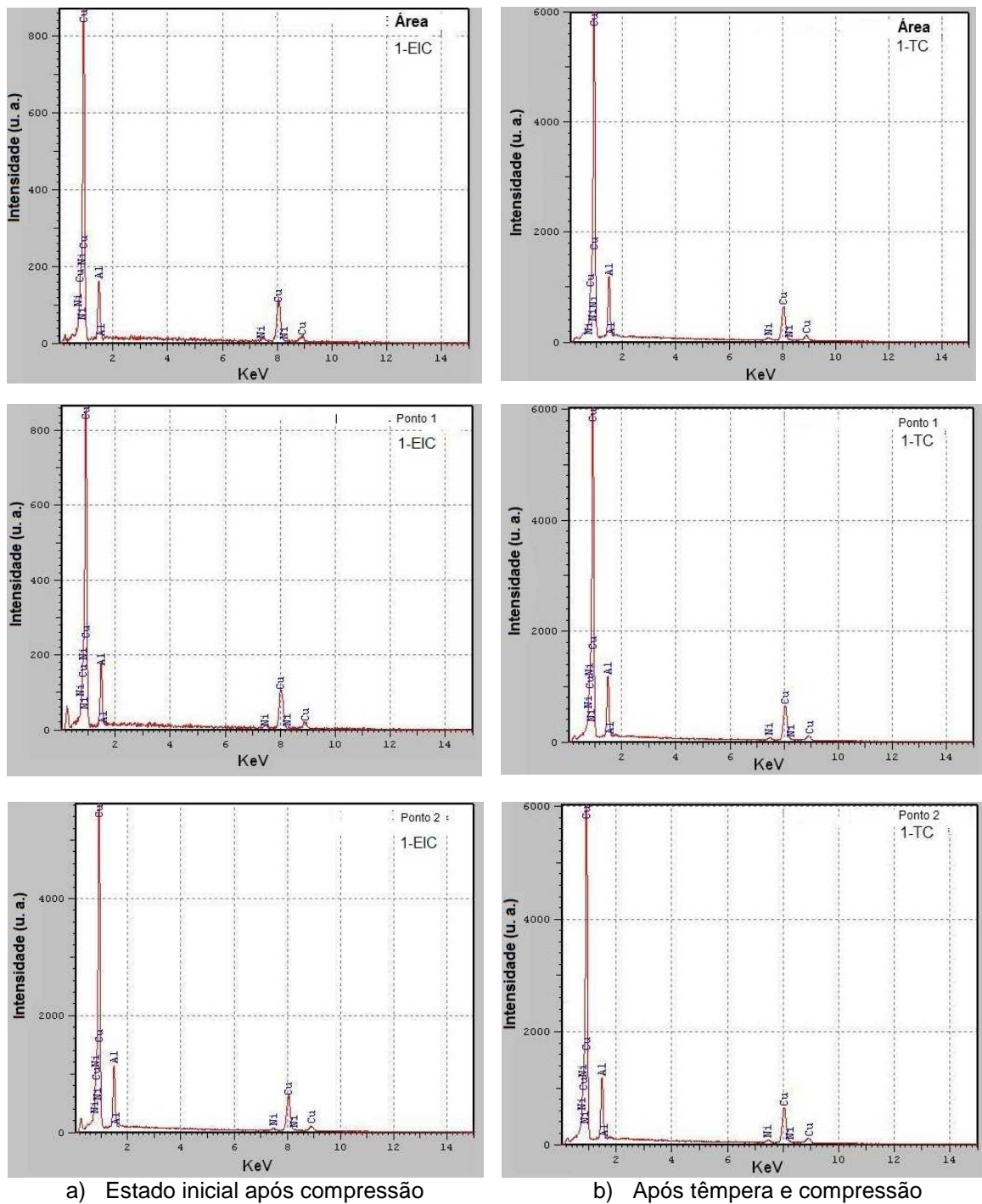


Figura 46 - Espectros de emissão de raios X característicos das ligas:
a) CANP-1EIC e b) CANP-1TC.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados de semi-quantificação da composição química das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC obtidos através do método de ZAF, com os valores tratados estatisticamente. De acordo com a Tabela 9 a composição química determinada é comparável a composição da liga CANP-1 como

recebida, baseada no composto intermetálico Cu_3Al (Kurdjumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

Tabela 9 – Composição química das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC.

Amostra	Local	Cu (%peso)	Al(%peso)	Ni(%peso)
CANP-1EIC	Área	83,1	13,5	3,4
	Ponto 1	80,1	15,4	4,5
	Ponto 2	82,0	13,0	5,0
CANP-1TC	Área	81,3	15,0	3,7
	Ponto 1	80,5	15,3	4,2
	Ponto 2	80,8	14,7	4,5
Média		81,3	14,5	4,2

As ligas CANP-1EIC e CANP-1TC, semelhantemente as ligas CANP-1EI e CANP-1T apresentaram uniformidade em números atômicos médios, como mostra os resultados por mapeamento em raios X característicos de Cu, Al e Ni, Figura 47.

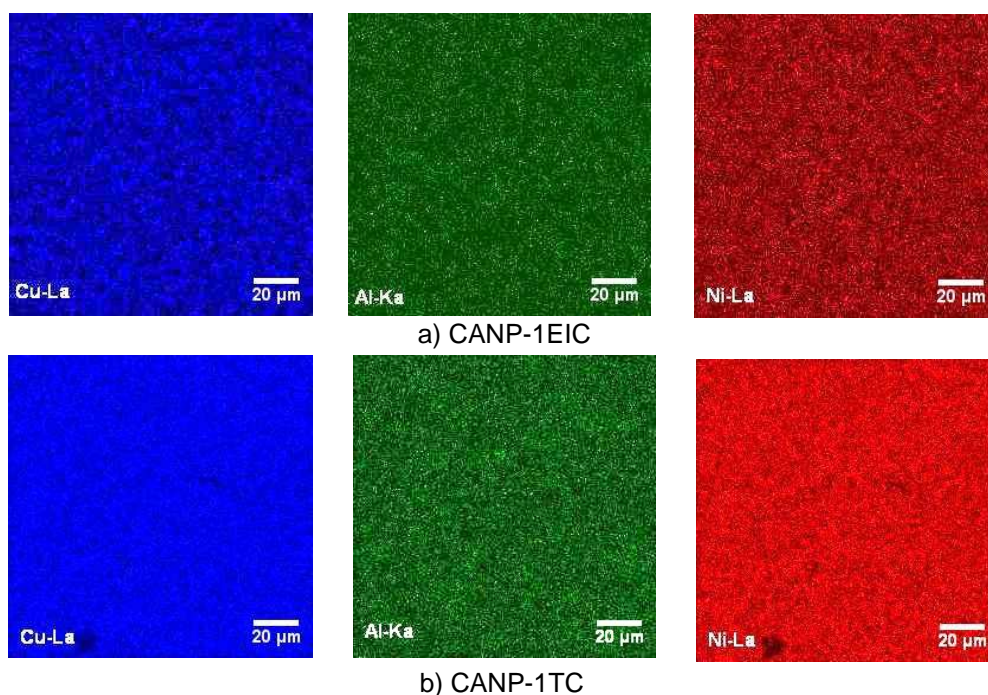


Figura 47 - Mapas em raios-X característicos de Cu, Al e Ni das ligas: a) CANP-1EIC e b) CAP-1TC.

Os resultados da microanálise por EDS realizada em linha para as ligas CANP-1EIC e CANP-1TC, indicados na Figura 45, são semelhantes aos apresentados pelas ligas CANP-1EI e CANP-1T, como mostra a Figura 48, confirmando a homogeneidade química.

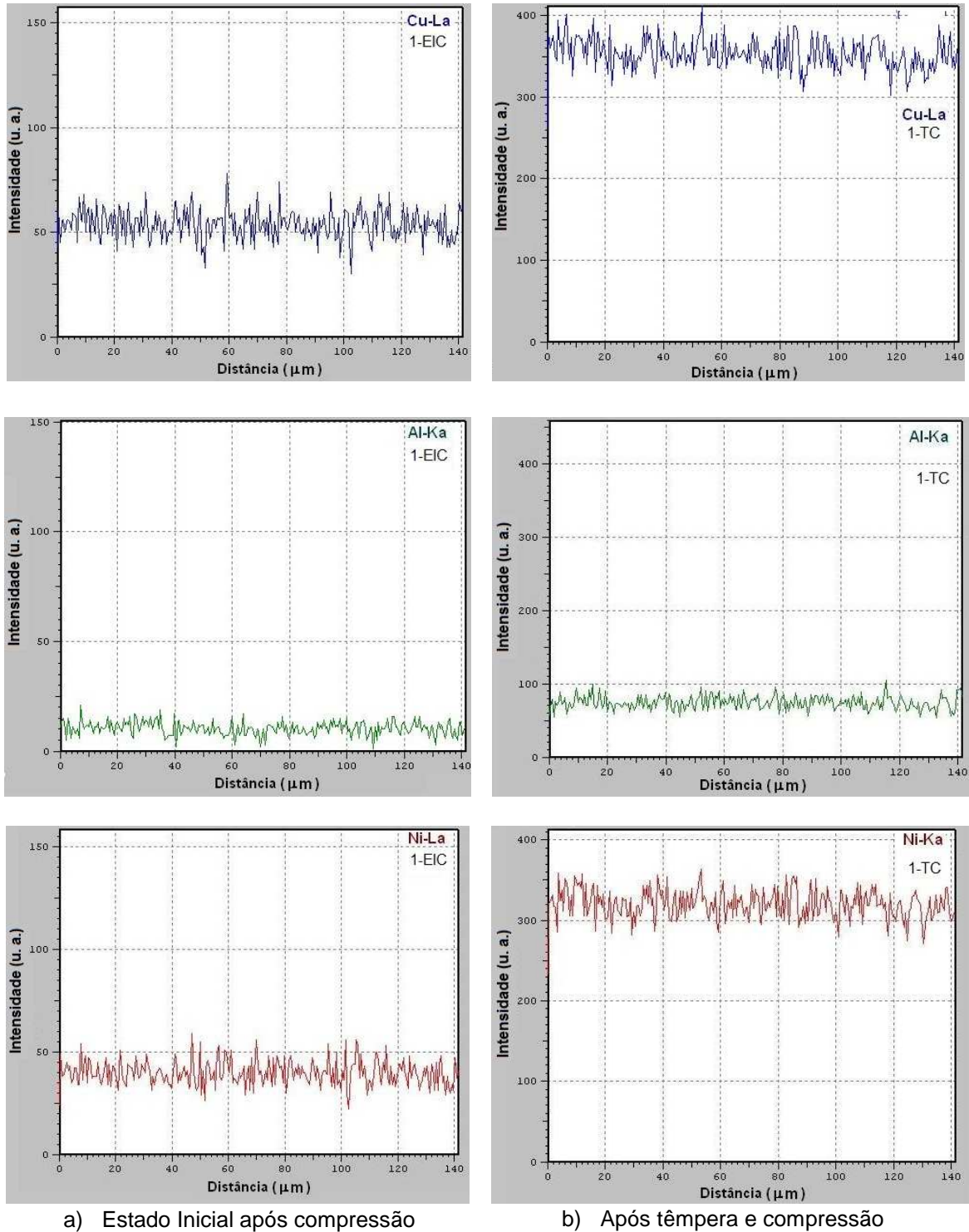


Figura 48 - Microanálise por EDS em linha das ligas: a) CANP-1EIC; b) CANP-1TC.

4.2.4 Aspecto microscópico

4.2.4.1 Microscopia ótica

A Figura 49 apresenta a microestrutura das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC. Após o ensaio de compressão, observam-se na seção transversal (metalograficamente preparadas) dos corpos de provas das ligas mencionadas, grãos deformados e linhas no interior destes (Figura 49), semelhante à martensita induzida por tensão, reportado por Wayman (1975), Figura 25. A microscopia ótica mostra regiões onde ocorreu fratura intergranular das duas ligas após deformação por compressão.

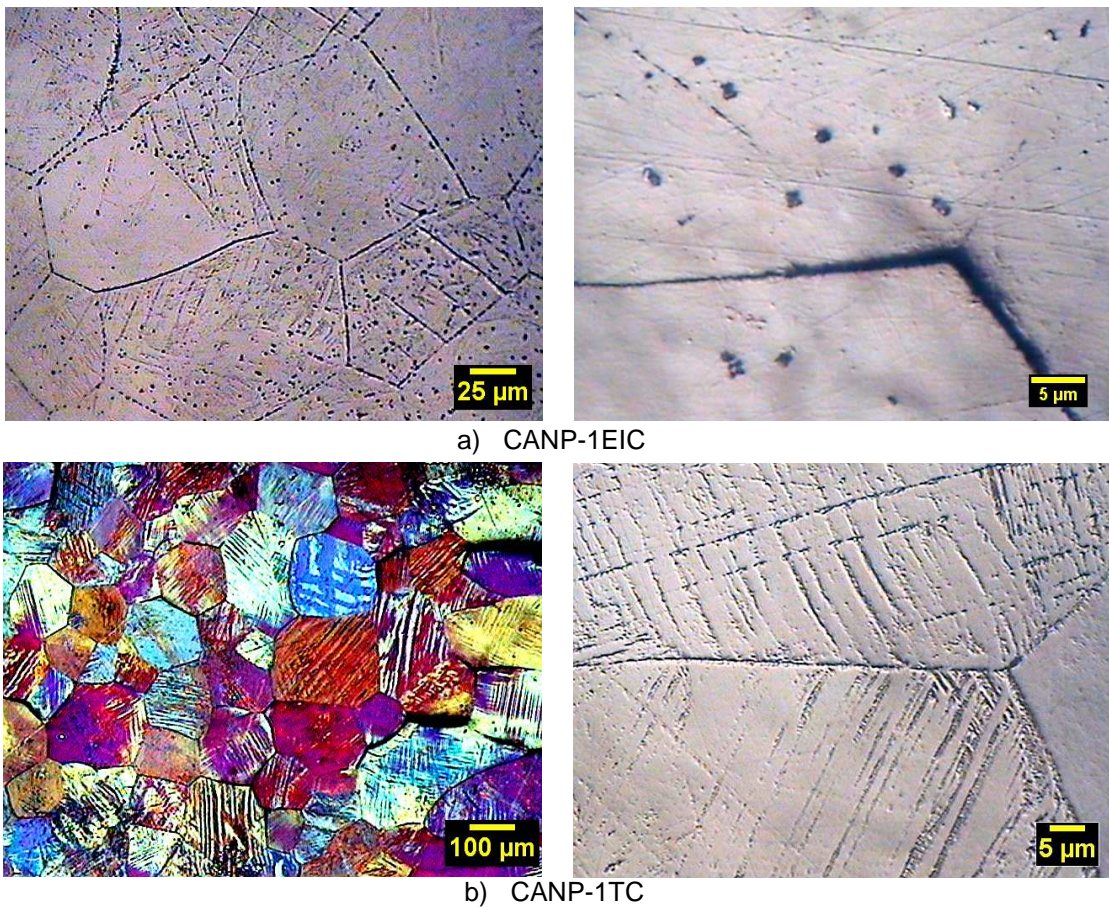


Figura 49 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-1EIC; b) CANP-1TC.

4.2.4.2 Quantificação da estrutura

A Figura 50 mostra a dispersão dos grãos por tamanhos. A liga CANP-1EIC apresenta tamanho de grão no intervalo de $30\mu\text{m}$ a $272\mu\text{m}$, o tamanho médio dos grãos é igual a $158\mu\text{m}$ e a maioria dos grãos encontra-se no intervalo de $40\mu\text{m}$ a $160\mu\text{m}$, Figura 50(a). A liga CANP-1TC possui o tamanho de grão no intervalo de $59\mu\text{m}$ a $433\mu\text{m}$, o tamanho médio dos grãos foi determinado como sendo $175\mu\text{m}$ e a maior parte dos grãos encontra-se no intervalo entre $100\mu\text{m}$ e $200\mu\text{m}$, Figura 50(b). Os resultados são comparáveis àqueles reportados na literatura (Matlakhov *et al.*, 2011).

Os resultados da quantificação confirmam o crescimento dos grãos após a betatização e têmpera, provavelmente provocado pela energia dos contornos de grãos.

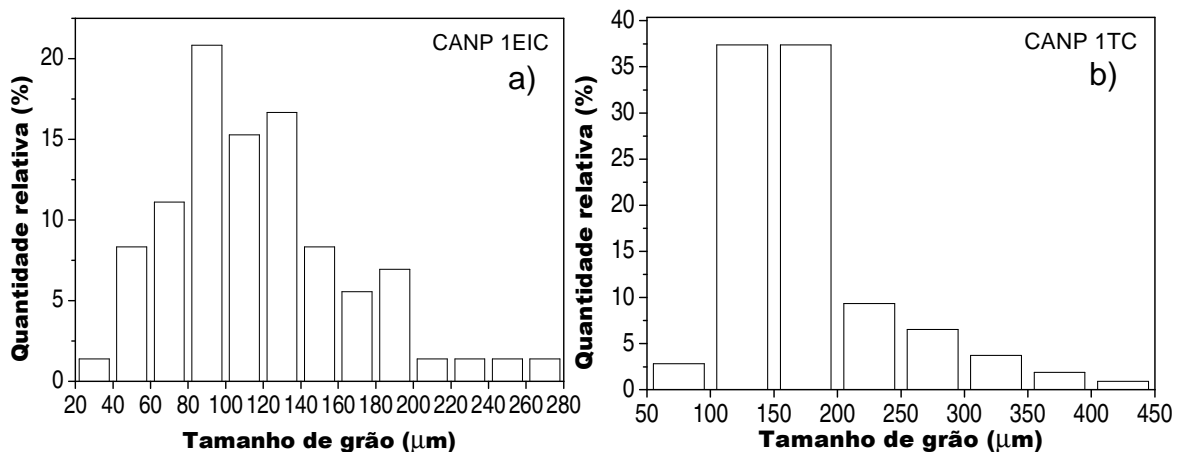


Figura 50 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos na liga CANP-1: (a) Estado inicial após compressão; (b) Após têmpera e compressão.

4.2.4.3 Microscopia de força atômica

A Figura 51 mostra as micrografias obtidas por MFA das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC. Na Figura 51(a), observa-se uma região onde as variantes de martensitas estão orientadas de maneira aleatória.

Na liga CANP-1TC, Figura 51(b), é confirmado o aparecimento das linhas paralelas semelhante às placas de martensita induzidas por tensão, reportadas por Wayman (1975), Figura 25. A distância entre estas placas, determinada por esta técnica, é de aproximadamente $8\mu\text{m}$.

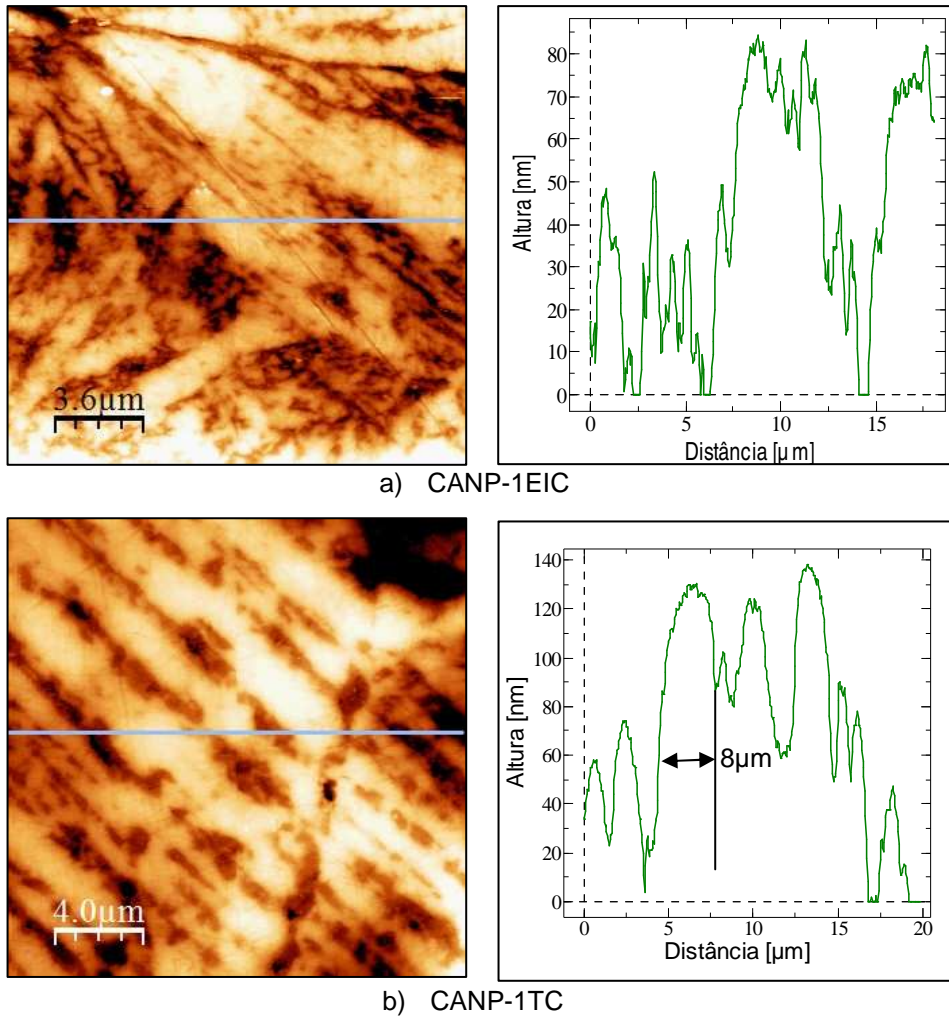


Figura 51 – Micrografias e perfis de rugosidade das ligas CANP-1:
a) CANP-1EIC e b) CANP-1TC.

4.2.5 Análise difratométrica

Os difratogramas apresentados na Figura 52 revelam alteração estrutural das ligas CANP-1EI e CANP-1T após a deformação por compressão. Observa-se que os difratogramas das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC são semelhantes. Estas ligas apresentam duas fases martensíticas, γ'_1 e β'_1 . A fase γ'_1 apresenta os picos $(020)_{\gamma'_1}$, $(012)_{\gamma'_1}$, $(211)_{\gamma'_1}$ e $(330)_{\gamma'_1}$. A fase martensítica β'_1 está presente através dos picos $(0022)_{\beta'_1}$, $(1127)_{\beta'_1}$, $(2128)_{\beta'_1}$ e $(3025)_{\beta'_1}$ (Anexo A, Tabelas 1, 3 e 4). Provavelmente a deformação por compressão induz o aparecimento das fases martensíticas β'_1 e γ'_1 .

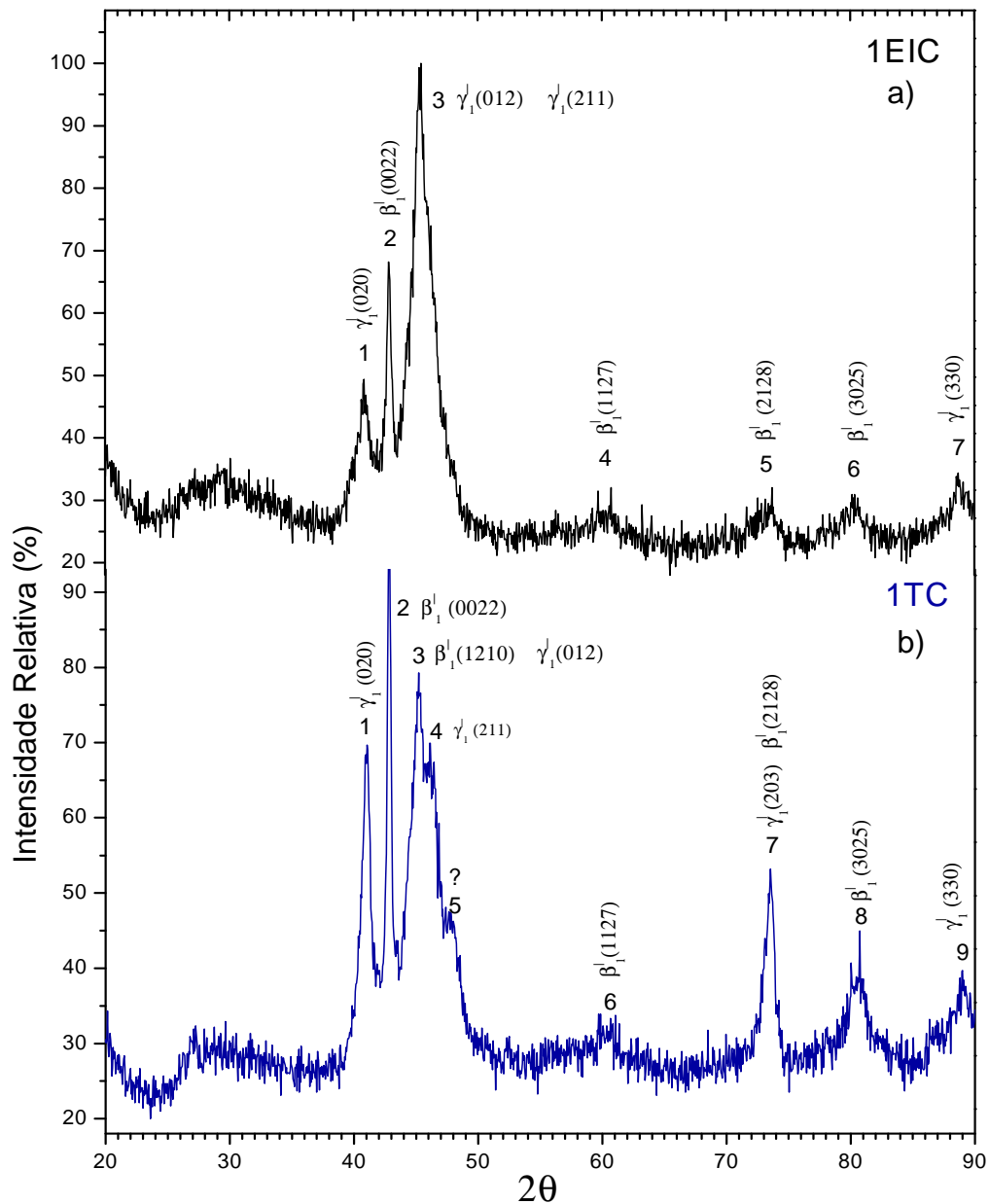


Figura 52 - Difratoograma das ligas: a) CANP-1EIC e b) CANP-1TC.

4.2.6 Microdureza Vickers

Os testes de microdureza Vickers foram executados nas ligas CANP-1EIC e CANP-1TC. Os valores de microdureza foram tratados estatisticamente para se obter a média (HV), o desvio padrão (σ) e o intervalo de confiança (Tabela 10). O valor de microdureza da liga CANP-1EIC é superior ao apresentado pela liga CANP-1TC, confirmando a ocorrência de alterações estruturais e/ou alívio de tensões residuais após a betatização e têmpera.

Tabela 10 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC.

Amostra	HV (kgf/mm²)	σ(kgf/mm²)	ε(kgf/mm²)
CANP-1EIC	346,2	5,0	9,8
CANP-1TC	304,2	5,5	10,1

4.2.7 Resistividade elétrica

A Tabela 11 mostra os valores de resistividade elétrica (ρ) e as suas grandezas estatísticas relacionadas, desvio-padrão (σ) e erro absoluto (ε), obtidos pelo método de 4 terminais para as ligas CANP-1EIC e CANP-1TC. Observa-se que a resistividade elétrica da liga CANP-1TC é inferior ao apresentado pela liga CANP-1EIC. Provavelmente esta diminuição esteja associada ao aumento do tamanho de grãos, que ocorre após a betatização e têmpera.

Tabela 11 – Resistividade elétrica das ligas CANP-1EIC e CANP-1TC.

Amostra	ρ($\mu\Omega\text{cm}$)	σ($\mu\Omega\text{cm}$)	ε($\mu\Omega\text{cm}$)
CANP-1EIC	15,8	0,4	0,7
CANP-1TC	14,9	0,7	1,4

4.3 ANÁLISE DA LIGA CANP-3 NO ESTADO INICIAL E TEMPERADO

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 53 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV para as ligas CANP-3EI e CANP-3T, metalograficamente preparadas. A imagem da estrutura, de maneira semelhante às das ligas analisadas anteriormente, apresenta um razoável contraste topográfico pelo qual é possível identificar os grãos e contornos de grãos.

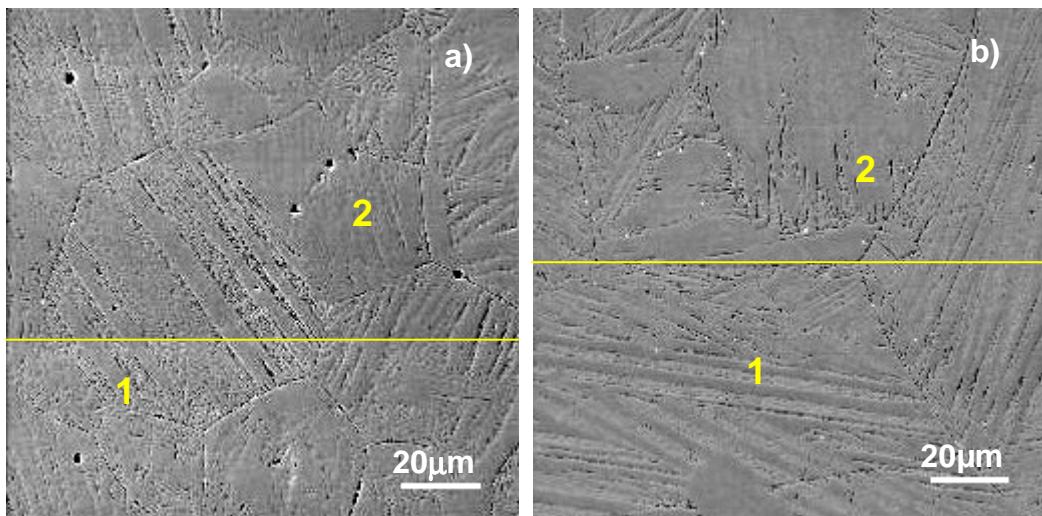
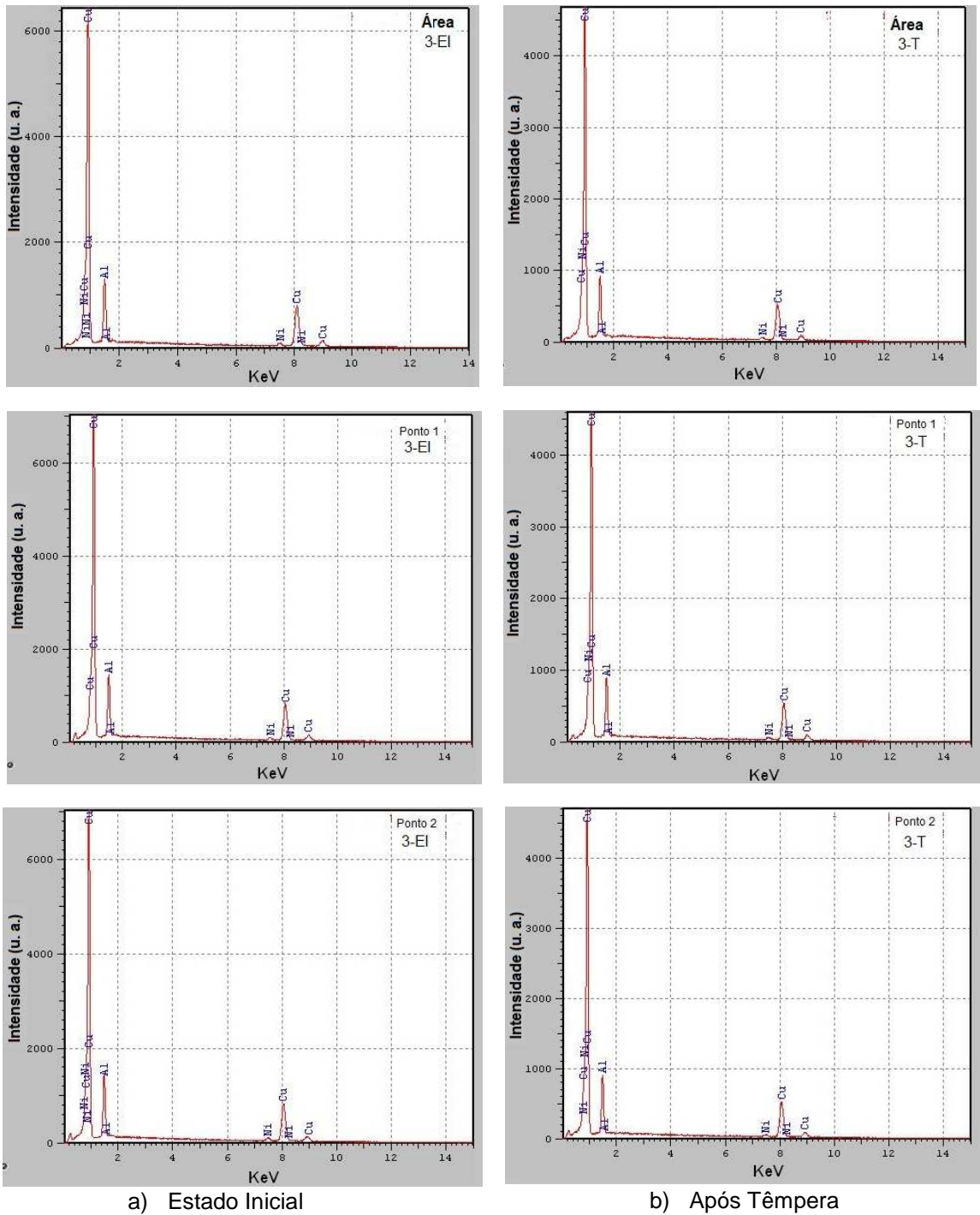


Figura 53 - Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:

a) CANP-3EI; b) CANP-3T.

A composição química das ligas CANP-3EI e CANP-3T foi determinada através da microanálise realizada em área e pontos (Figura 54), conforme indicada na Figura 53. Os resultados obtidos, são idênticos aos das ligas CANP-1EI e CANP-1T (Figura 35), indicando uma possível homogeneidade química.



a) Estado Inicial b) Após Têmpera
 Figura 54 - Espectros de emissão de raios-X característicos da liga CANP-3.

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de semi-quantificação da composição química das ligas CANP-3EI e CANP-3T obtidos através do método de ZAF. De acordo com a Tabela 12, a composição química da liga CANP-3EI é diferente da liga CANP-1EI 80,8%Cu-15,1%Al-4,1%Ni, %em peso, Tabela 5. Esta pequena diferença é capaz de promover alterações nas temperaturas de

transformação das ligas. As fases presentes são baseadas no composto intermetálico Cu_3Al (Kurdjumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

Tabela 12 – Composição química das ligas CANP-3EI e CANP-3T.

Amostra	Local	Cu (% peso)	Al (% peso)	Ni (% peso)
CANP-3EI	Área	82,5	13,7	3,8
	Ponto 1	81,7	14,7	3,6
	Ponto 2	82,3	14,0	3,7
CANP-3T	Área	81,2	15,1	3,7
	Ponto 1	81,5	14,9	3,6
	Ponto 2	81,5	15,1	3,4
Média		81,8	14,6	3,6

A homogeneidade química foi confirmada para as ligas CANP-3EI e CANP-3T através da análise por mapeamento em raios X característicos de Cu, Al e Ni, Figura 55.

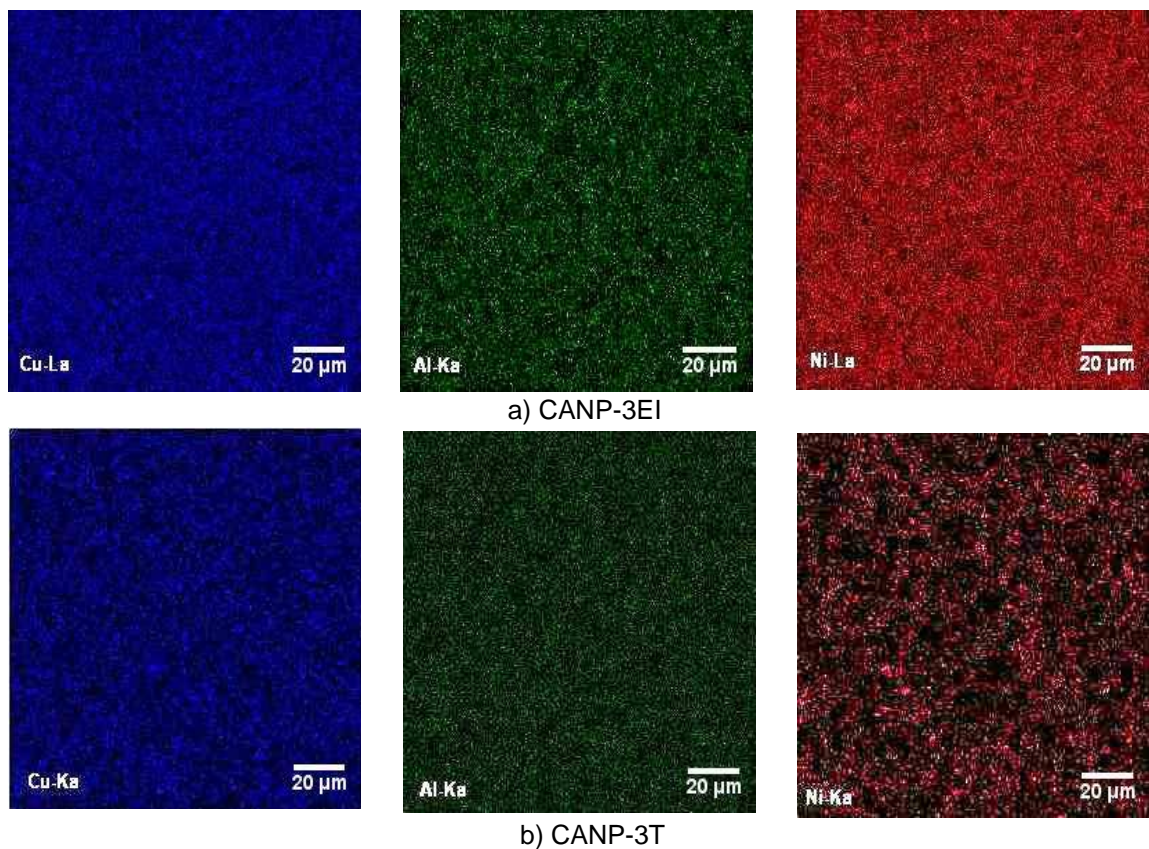


Figura 55 - Mapas em raios X característicos de Cu, Al e Ni das ligas:
a) CANP-3EI; b) CANP-3T.

Os resultados da microanálise por EDS, realizada em linha, das ligas CANP-3EI e CANP-3T (Figura 56) são semelhantes aqueles apresentados pelas ligas CANP-1EI e CANP-1T (Figuras 37 e 46), evidenciando que nestas ligas também os elementos estão uniformemente distribuídos.

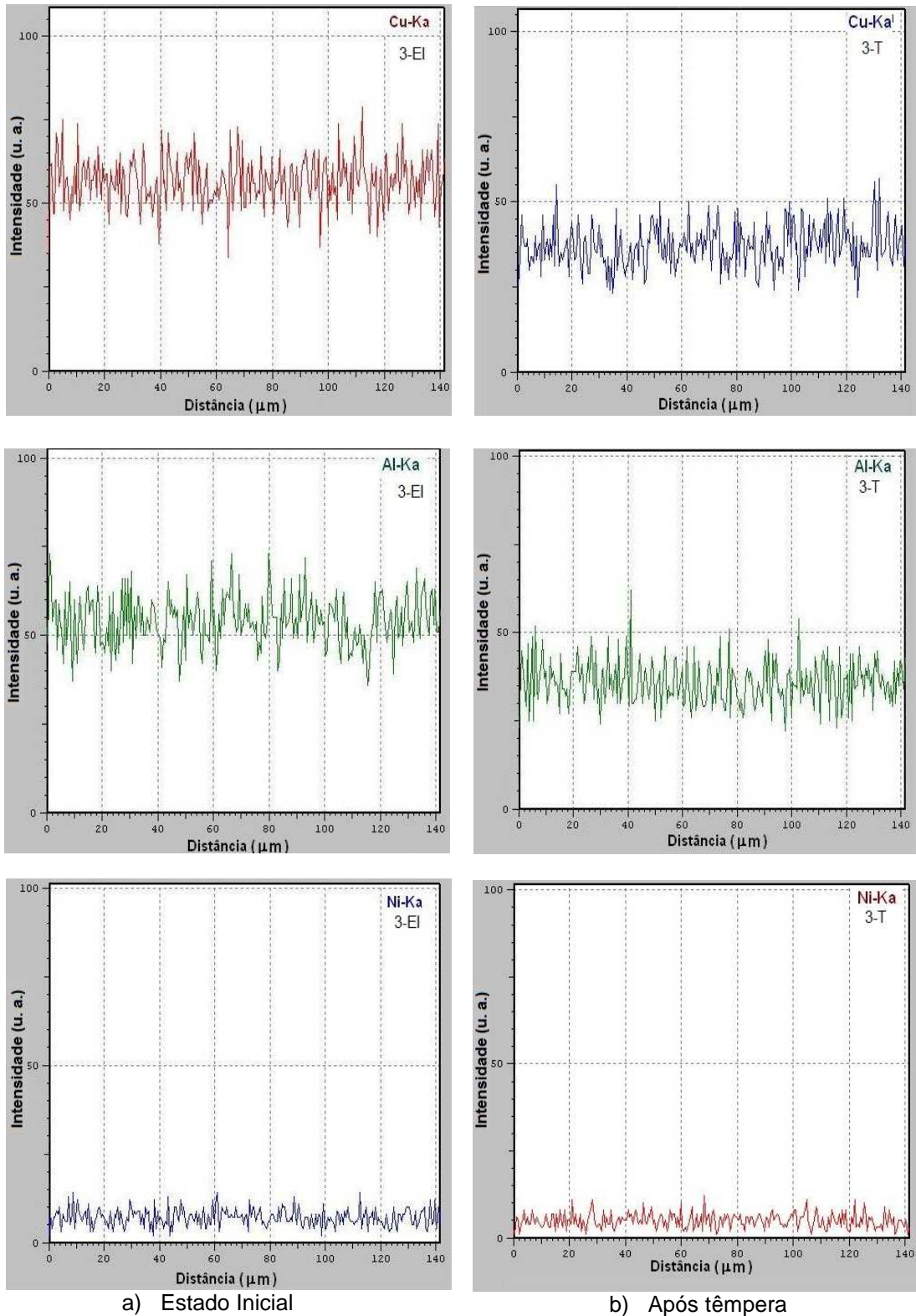


Figura 56 - Microanálise por EDS em linha da liga CANP-3.

4.3.2 Aspecto microscópico

4.3.2.1 Microscopia ótica

A Figura 57 apresenta as micrografias das ligas CANP-3EI e CANP-3T. Estas ligas possuem microestrutura semelhante a das ligas CANP-1EI e CANP-1T (Figura 38), composta por grãos com lamelas martensíticas no interior.

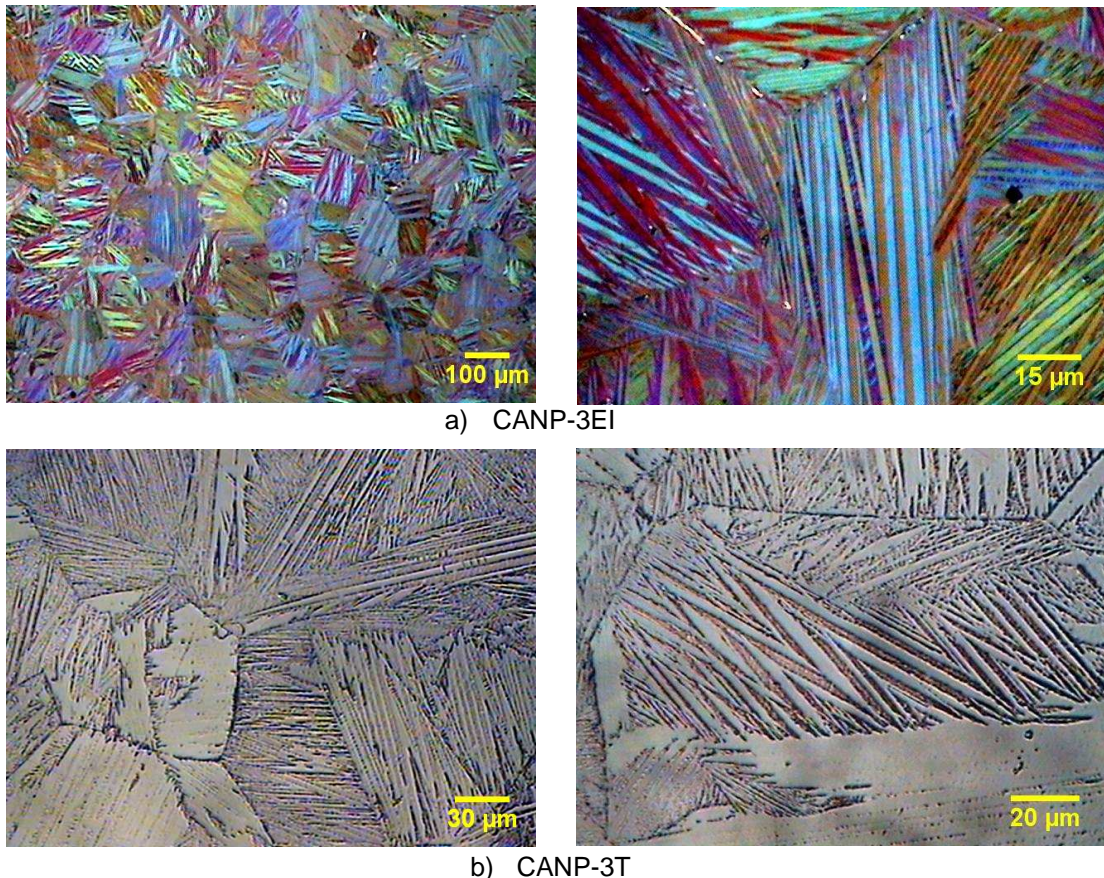


Figura 57 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-3EI e b) CANP-3T.

4.3.2.2 Quantificação da estrutura

A liga CANP-3EI apresentou heterogeneidade granulométrica, Figura 58(a), com tamanho de grãos que variam de 30µm até 111µm, com pequena dispersão em relação à média (67µm). A maior parte dos tamanhos dos grãos encontra-se no intervalo de 50 a 90µm.

Após a betatização e têmpera foi observado um aumento no tamanho dos grãos Figura 58(b), que varia de 43 a 438µm, com grande dispersão em relação à média (137µm). Estes valores estão em concordância com os resultados reportados por Matlakhov *et al.* (2011).

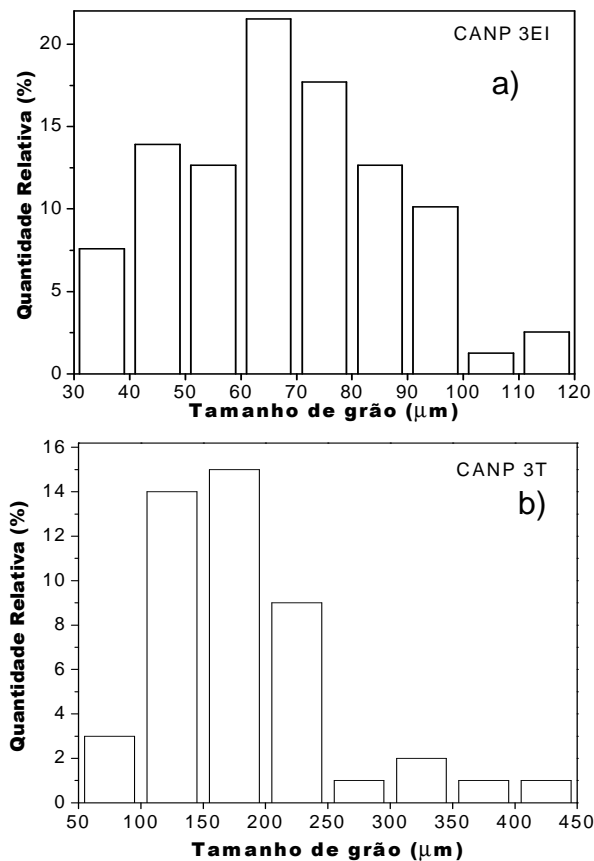


Figura 58 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos nas ligas:

a) CANP-3EI e b) CANP-3T.

Na liga CANP-3 após a betatização e têmpera ocorre aumento do tamanho de grãos, comportamento este análogo ao apresentado pela liga CANP-1T (Figura 39). É provável que o crescimento dos grãos também seja provocado pela redução da energia superficial associada aos contornos de grãos.

4.3.2.3 Microscopia de força atômica

Na Figura 59 são apresentadas às micrografias obtidas por MFA das ligas CANP-3EI e CANP-3T. As micrografias confirmam a estrutura granular com lamelas no interior dos grãos destas ligas.

Na Figura 59(a) observa-se através do perfil de rugosidade que a medida de uma das lamelas é de aproximadamente 1 μm para a liga CANP-3EI. Para a liga CANP-3T a medida de uma das lamelas foi determinada como sendo de 5 μm , conforme é observado na Figura 59(b).

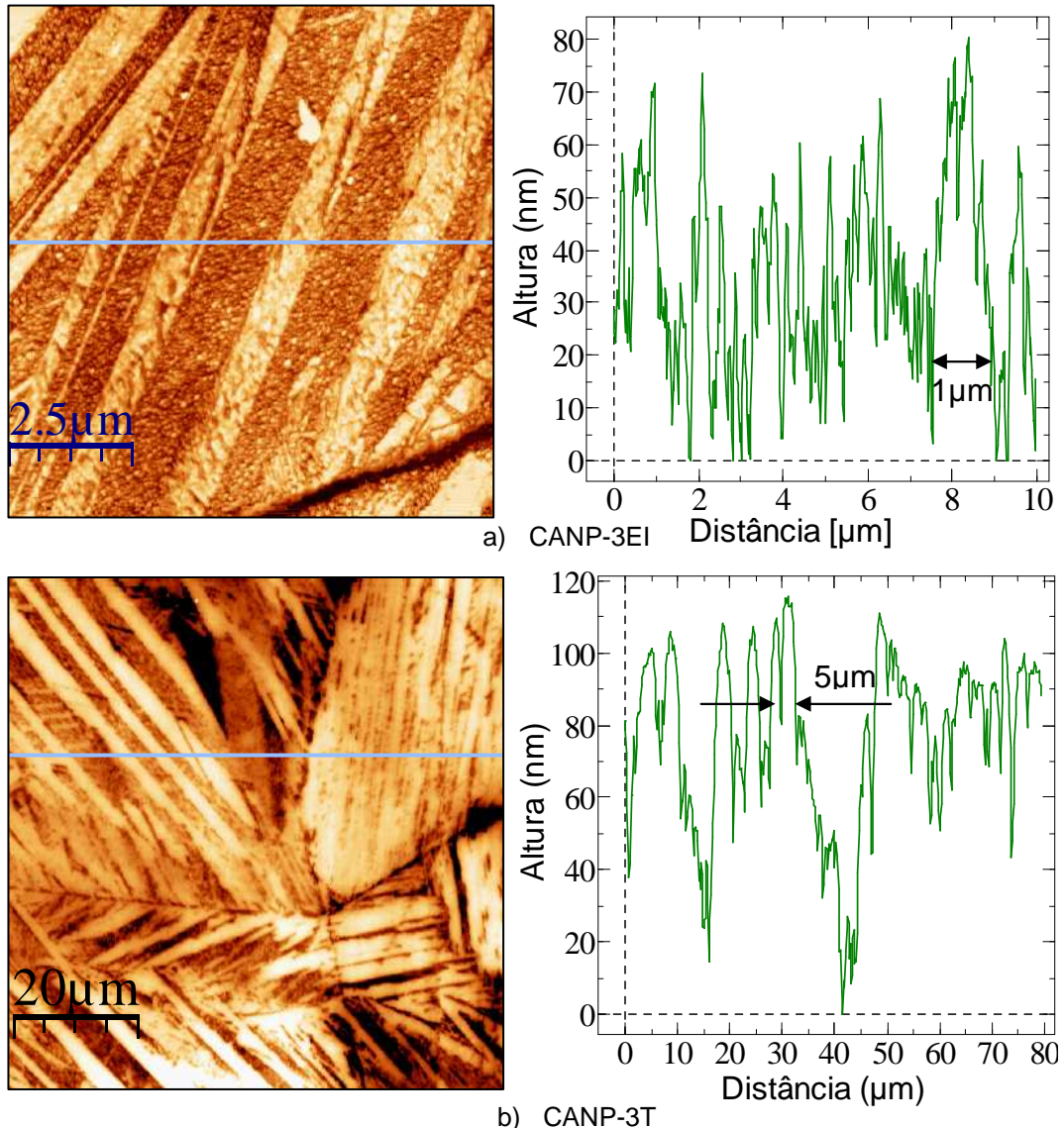


Figura 59 - Micrografias e perfis de rugosidade das ligas: a) CANP-3EI; b) CANP-3T.

4.3.3 Análise difratométrica

A liga CANP-3EI apresenta três fases γ'_1 , β'_1 e β_1 conforme observado na Figura 60(a). A fase γ'_1 está presente através dos picos $(011)_{\gamma'_1}$, $(111)_{\gamma'_1}$, $(020)_{\gamma'_1}$, $(012)_{\gamma'_1}$, $(211)_{\gamma'_1}$, $(221)_{\gamma'_1}$, $(231)_{\gamma'_1}$ e $(330)_{\gamma'_1}$. A fase martensítica β'_1 apresenta os picos $(0111)_{\beta'_1}$, $(202)_{\beta'_1}$, $(0022)_{\beta'_1}$, $(1210)_{\beta'_1}$, $(2012)_{\beta'_1}$, $(2128)_{\beta'_1}$, $(3213)_{\beta'_1}$ e $(3025)_{\beta'_1}$. A menor participação é da fase β_1 , com os picos $(111)_{\beta_1}$, $(200)_{\beta_1}$, $(400)_{\beta_1}$ e $(331)_{\beta_1}$ (Anexo A, Tabelas 1, 3 e 4).

A estrutura da liga CANP-3T, Figura 60(b), revela as mesmas fases apresentada pela liga CANP-3EI, porém apresentado mudança na quantidade dos picos. A fase γ'_1 apresenta os picos $(020)_{\gamma'_1}$, $(012)_{\gamma'_1}$, $(211)_{\gamma'_1}$, $(203)_{\gamma'_1}$, $(231)_{\gamma'_1}$ e $(330)_{\gamma'_1}$. A fase martensítica β'_1 está presente através dos picos $(0111)_{\beta'_1}$, $(202)_{\beta'_1}$,

$(0022)_{\beta'1}$, $(1210)_{\beta'1}$, $(2012)_{\beta'1}$, $(1026)_{\beta'1}$, $(2128)_{\beta'1}$, $(3213)_{\beta'1}$. A fase β_1 se manifesta através dos os picos $(111)_{\beta_1}$, $(220)_{\beta_1}$, $(400)_{\beta_1}$, $(422)_{\beta_1}$ e $(551)_{\beta_1}$ (Anexo A, Tabelas 1, 3 e 4).

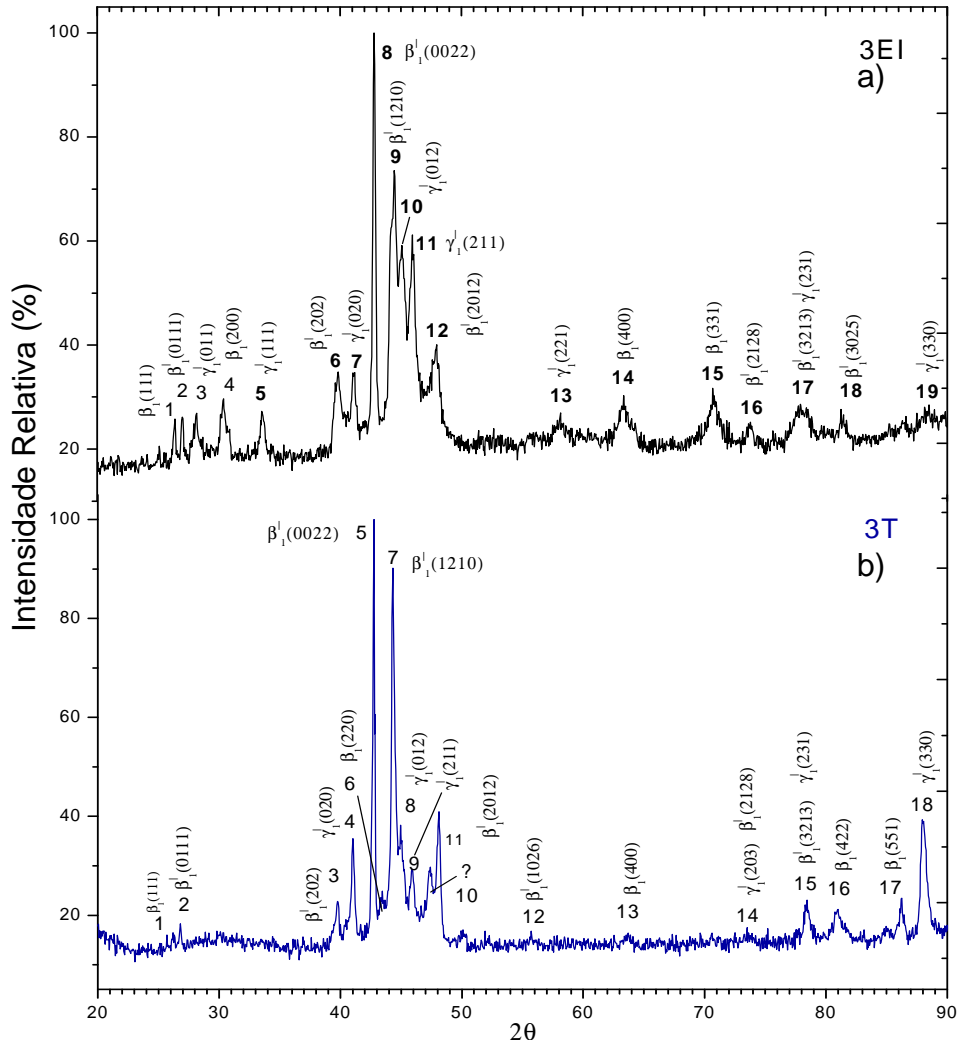


Figura 60 - Difratomogramas das ligas: a) CANP-3EI e b) CANP-3T.

4.3.4 Microdureza Vickers

Os valores de microdureza das ligas CANP-3EI e CANP-1T, tratados estatisticamente para se obter a média (HV), desvio padrão (σ) e erro absoluto são apresentados na Tabela 13. A liga CANP-3EI apresenta um valor médio de microdureza de $333,1 \text{ kgf/mm}^2$ o que está de acordo com o que é reportado na literatura (Silva *et al.*, 2006; Matlakov *et al.*, 2011). Da mesma forma que a liga CANP-1 após a betatização e têmpera, o valor da microdureza da liga CANP-3T diminui, isso ocorre, provavelmente devido às alterações estruturais e/ou alívio de tensões.

Tabela 13 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-3EI e CANP-3T.

Amostra	HV(kgf/mm²)	σ(kgf/mm²)	ϵ(kgf/mm²)
CANP-3EI	333,1	7,7	15,1
CANP-3T	256,4	8,0	15,7

4.3.5 Resistividade elétrica

A Tabela 14 mostra os valores da resistividade elétrica média (ρ), desvio padrão (σ) e erro absoluto (ϵ) obtidos pelo método de 4 terminais das ligas CANP-3EI e CANP-3T. O valor da resistividade elétrica encontrados para estas ligas são comparáveis aos resultados reportados por Worden (2003).

Tabela 14 – Resistividade elétrica das ligas CANP-3EI e CANP-3T.

Amostra	ρ($\mu\Omega\text{cm}$)	σ($\mu\Omega\text{cm}$)	ϵ($\mu\Omega\text{cm}$)
CANP-3EI	16,1	0,8	1,6
CANP-3T	6,4	1,8	3,5

4.3.6 Densidade por pesagem hidrostática

Na Tabela 15 está apresentado o valor médio da densidade (μ) das ligas CANP-3EI e CANP-3T obtido pelo método de pesagem hidrostática. Além disso, foram determinados o desvio padrão (σ) e erro absoluto (ϵ). Os resultados obtidos estão em concordância com os valores reportados na literatura (Otsuka e Wayman, 1999; Fernandes, 2003).

Tabela 15 - Valores de densidade das ligas CANP-3EI e CANP-3T.

Amostra	μ(g/cm³)	σ(g/cm³)	ϵ(g/cm³)
CANP-3EI	7,15	0,02	0,04
CANP-3T	7,31	0,09	0,19

4.4 ANÁLISE DAS LIGAS CANP-3EIC E CANP-3TC

4.4.1 Deformação por compressão

A Figura 61 mostra as curvas “tensão-deformação” das ligas CANP-3EI e CANP-3T. A liga CANP-3EI apresenta um comportamento elástico até a ruptura. A tensão e a deformação máxima é de 1217MPa e 11%, respectivamente.

Após a betatização e têmpera, são observadas alterações no comportamento mecânico, como verificado na curva “tensão-deformação” da liga CANP-3T. Esta liga se deforma elasticamente até aproximadamente 7,7% onde a tensão máxima é atingida (680MPa).

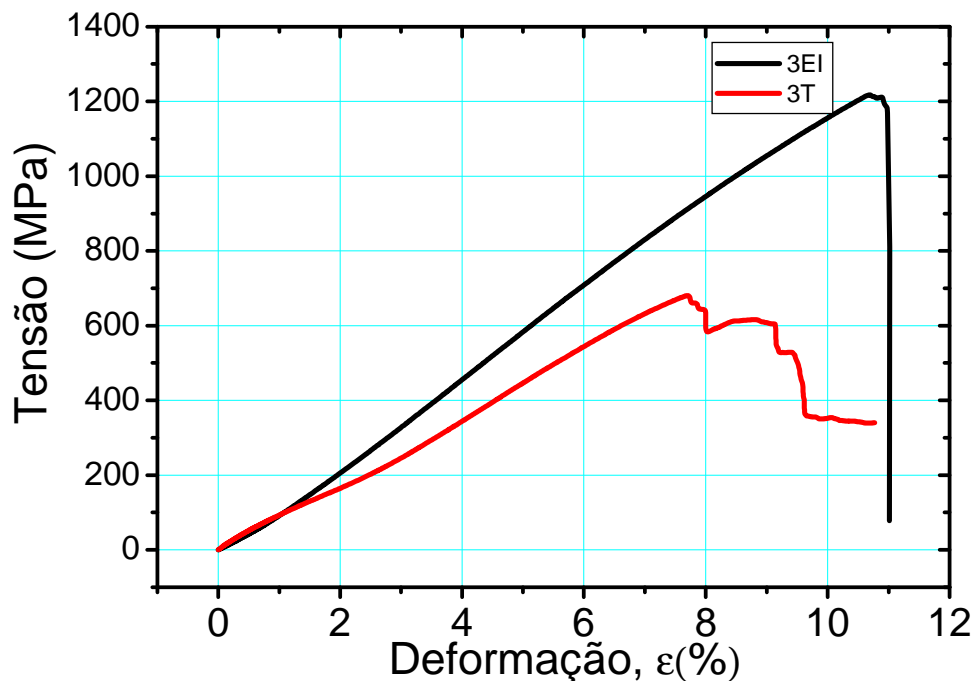


Figura 61 – Diagrama “tensão – deformação” por compressão da liga CANP-3 no estado inicial e após a têmpera.

4.4.2 Análise da superfície de fratura por MEV

A superfície de fratura das ligas CANP-3EI após o ensaio de compressão até atingir a fratura está apresentada na Figura 62. É possível afirmar que a liga CANP-3EI revela o aspecto de fratura frágil semelhante ao apresentado pelas ligas CANP-1EI e CANP-1T.

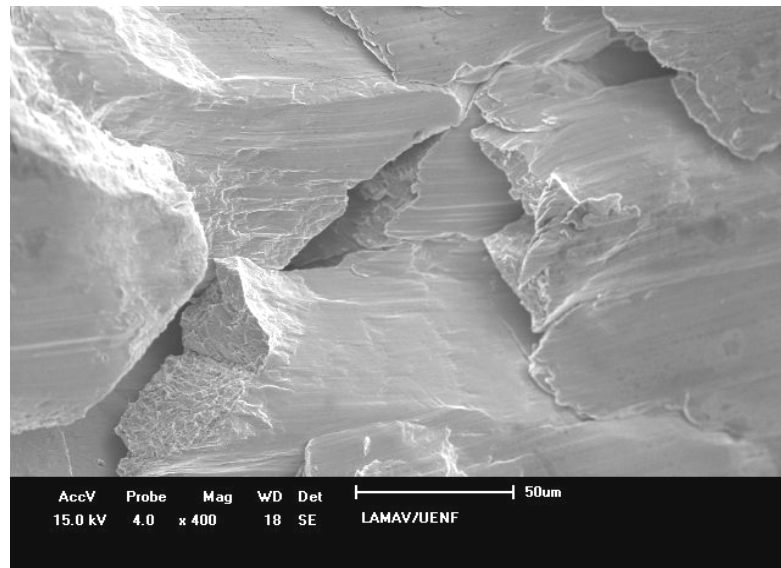
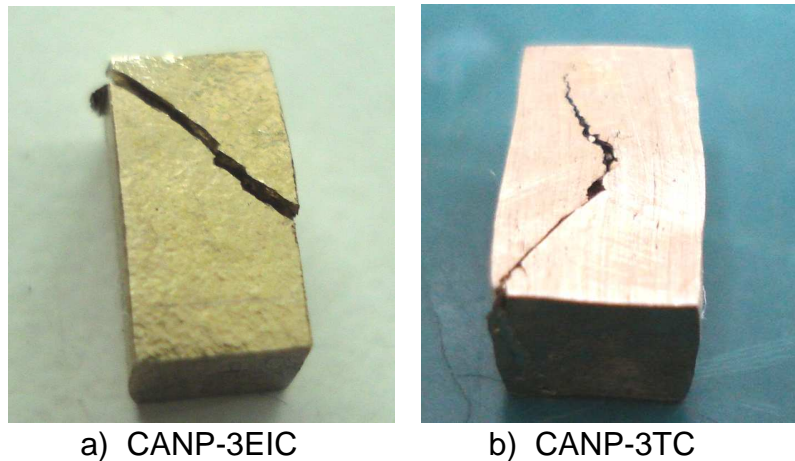


Figura 62 - Superfície de fratura da liga CANP-3EI.

A fratura da liga CANP-3EIC foi ao longo da seção transversal dividindo o corpo de prova em duas partes através dos planos de deslizamento de aproximadamente 45° em relação à direção da carga aplicada, Figura 63(a). A liga CANP-3TC apesar de fraturar, não rompeu Figura 63(b).



a) CANP-3EIC

b) CANP-3TC

Figura 63 – Aspecto macroscópico da fratura das ligas:

a) CANP-3EIC; b) CANP-3TC.

4.4.3 Análise microestrutural por MEV

Na Figura 64 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV que mostram o contraste topográfico, por captação de elétrons secundários das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC, metalograficamente preparadas. Na liga CANP-3EIC observam-se grãos e contornos de grãos com pontos escuros parecidos com poros, Figura 64(a). Para liga CANP-3TC, linhas que são parecidas com a martensita induzida por tensão semelhante aquelas reportadas por Wayman (1975), Figura 25.

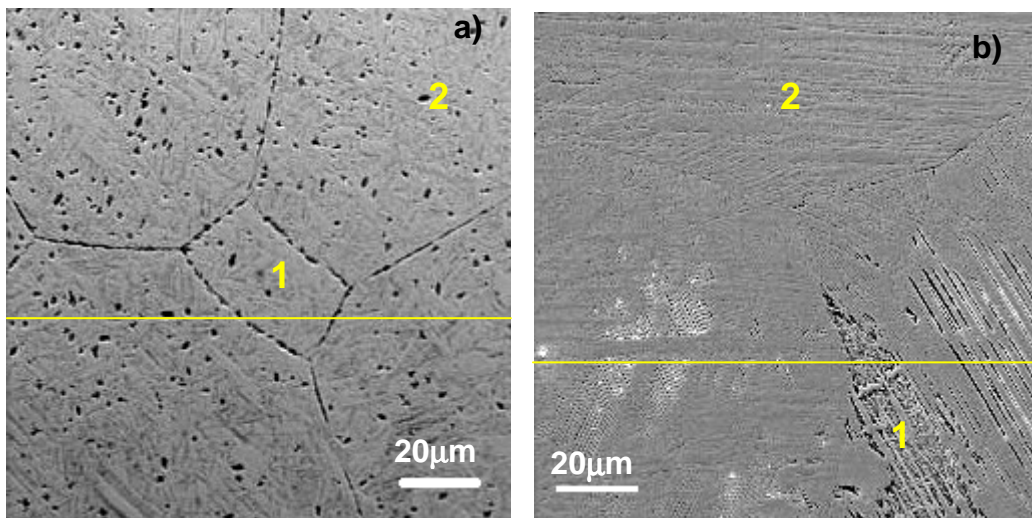


Figura 64 - Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:

a) CANP-3EIC e b) CANP-3TC

A composição química das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC foi determinada através da microanálise realizada em área e em pontos (Figura 65), conforme indicado na Figura 64. Os espectros de emissão de raios X são idênticos aos apresentados pelas ligas observadas anteriormente, revelando que estas ligas também são homogêneas.

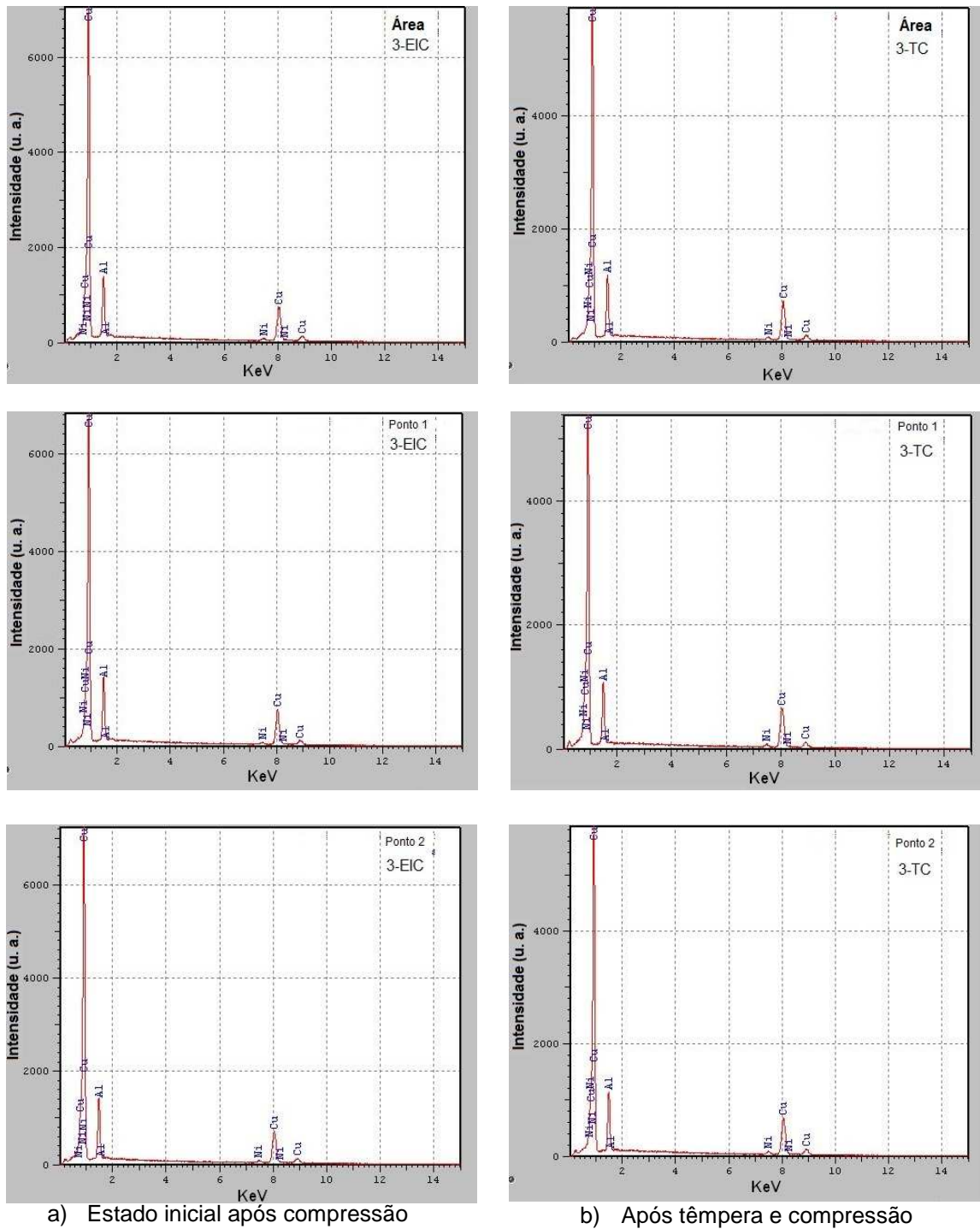


Figura 65 - Espectros de emissão de raios X característicos da liga CANP-3.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados de semi-quantificação da composição química das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC obtidos através do método de ZAF, com a média dos elementos químicos. De acordo com a Tabela 16, a composição química determinada é comparável à composição da liga CANP-3 como

recebida, sendo as fases presentes também baseadas no composto intermetálico Cu_3Al (Kurdjumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

Tabela 16 – Composição química das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC.

Amostra	Local	Cu (%peso)	Al (%peso)	Ni (%peso)
CANP-3EIC	Área	80,7	15,8	3,5
	Ponto 1	80,2	16,2	3,6
	Ponto 2	79,9	16,1	4,0
CANP-3TC	Área	83,0	13,5	3,5
	Ponto 1	81,7	13,9	4,4
	Ponto 2	81,4	13,6	5,0
Média		81,0	14,0	4,0

A uniformidade em números atômicos médios das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC foi confirmada por mapeamento em raios X característicos de Cu, Al e Ni que revelou homogeneidade química, como mostra a Figura 66.

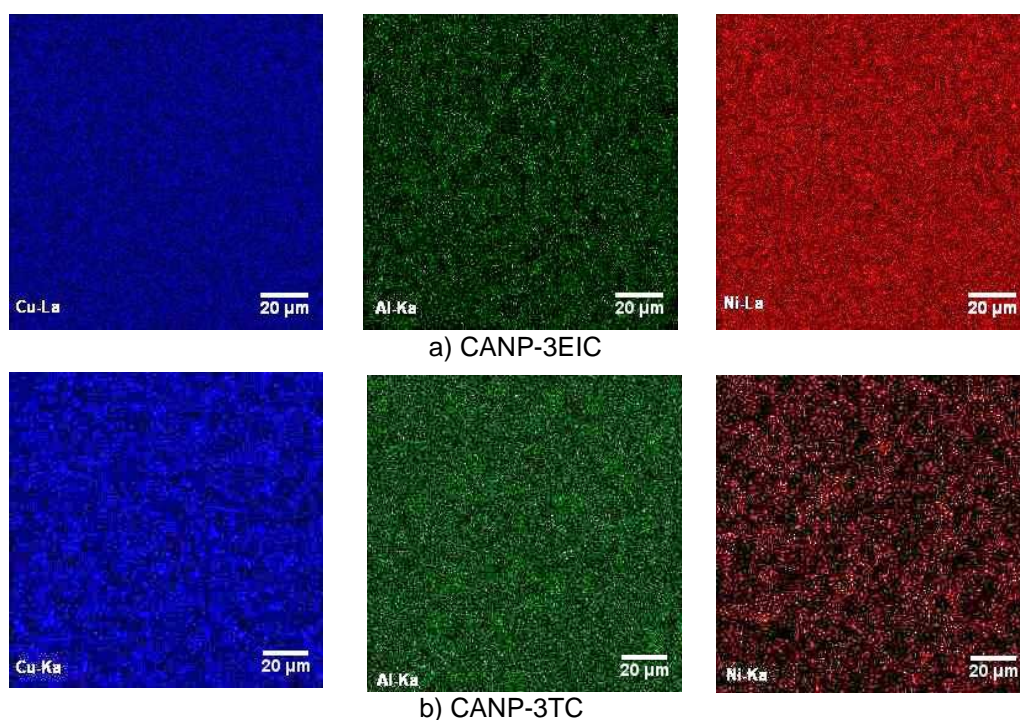


Figura 66 - Mapas em raios-X característicos de Cu, Al e Ni das ligas:
a) CANP-3EIC; b) CANP-3TC.

A microanálise por EDS realizada em linha, atravessando as lamelas martensíticas e contornos de grãos, indicada na Figura 64, confirma a homogeneidade química das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC, Figura 67.

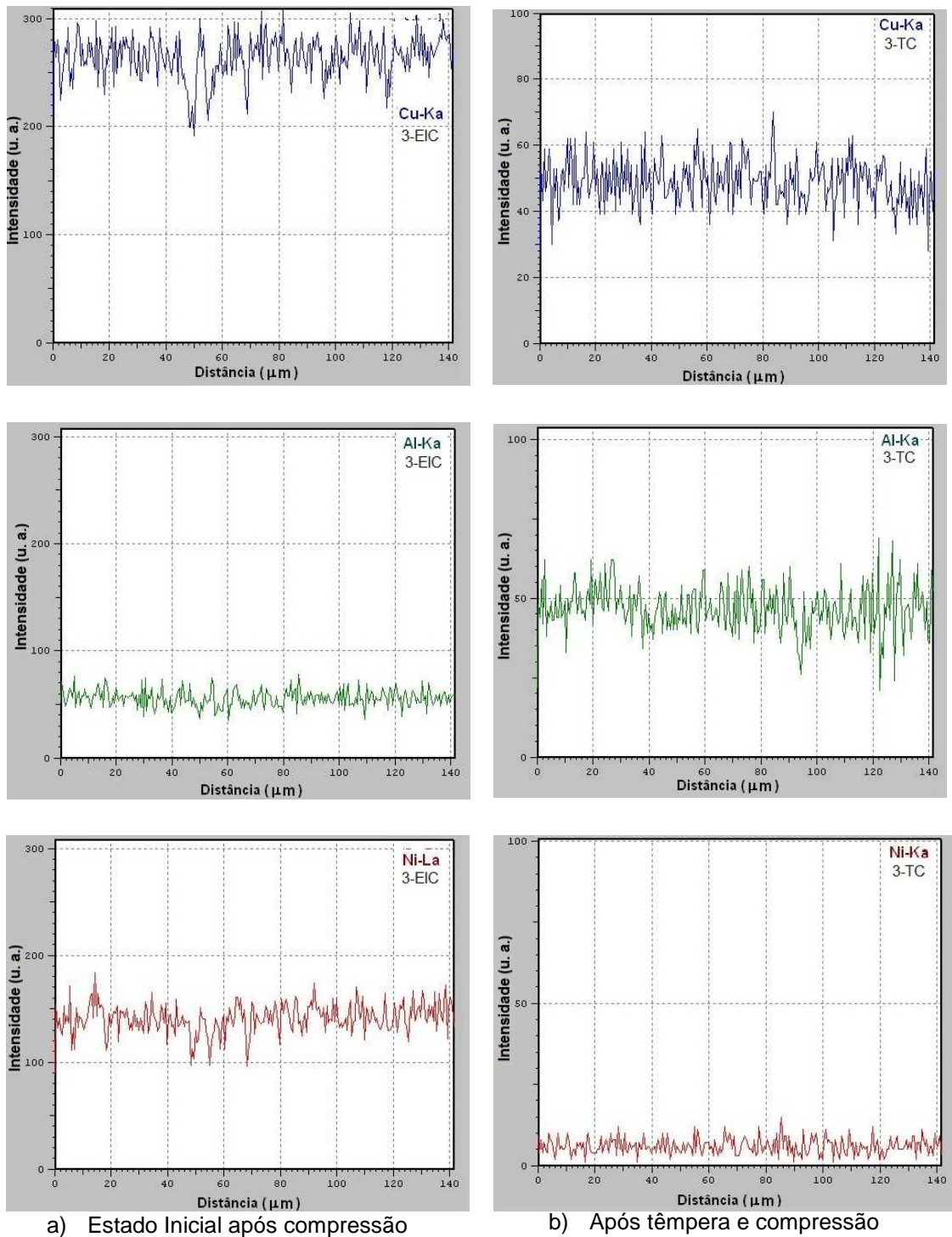


Figura 67 - Microanálise por EDS em linha da liga CANP-3.

4.4.4 Aspecto microscópico

4.4.4.1 Microscopia ótica

A Figura 68 apresenta a microestrutura das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC. Após o ensaio de compressão, observam-se na seção transversal da liga CANP-3EIC grãos deformados e linhas no interior destes, Figura 68(a), semelhante à martensita induzida por tensão, comparável aos resultados reportados por Wayman (1975), Figura 25. Essa microestrutura também foi observada na liga CANP-3TC Figura 68(b).

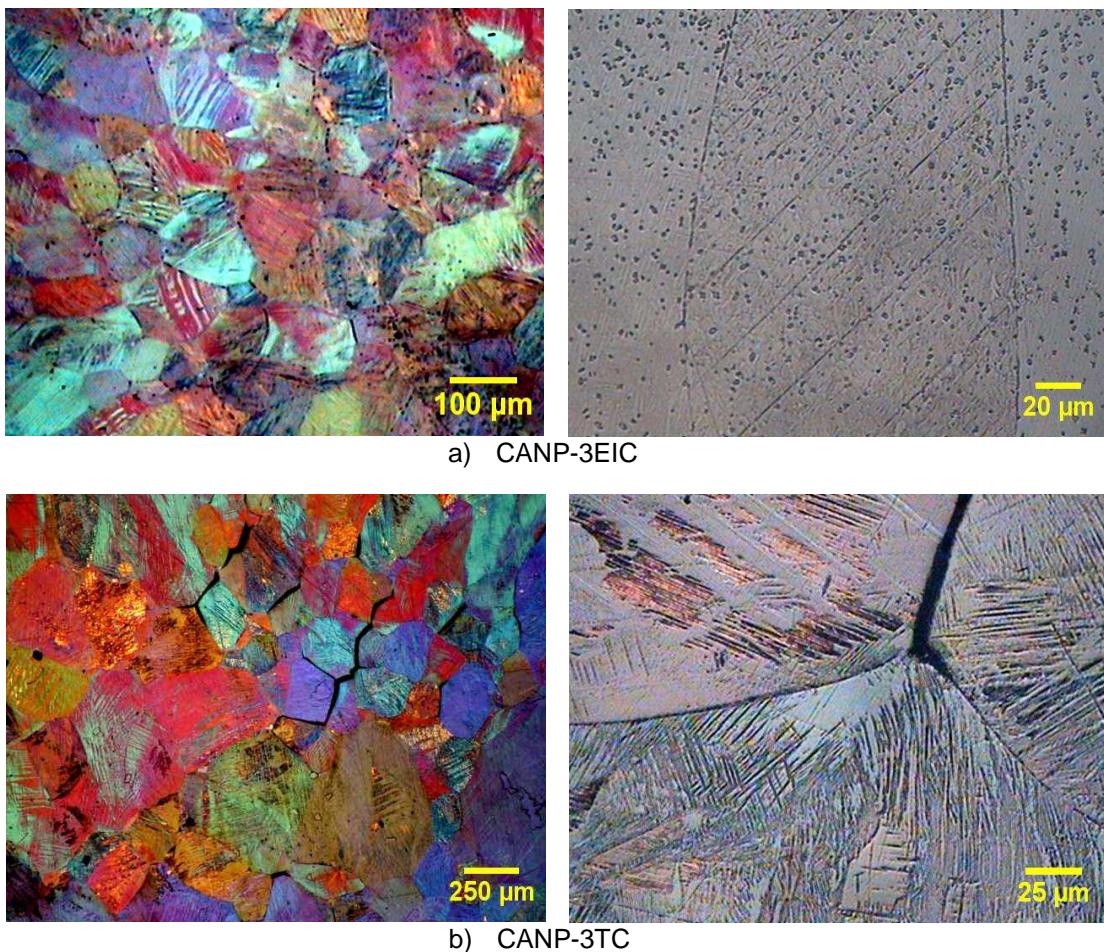


Figura 68 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-3EIC e b) CANP 3TC.

4.4.4.2 Quantificação da estrutura

A Figura 69 mostra a dispersão dos valores de tamanho de grão. A liga CANP-3EIC apresenta o tamanho de grão no intervalo de 48μm a 460μm, o tamanho médio dos grãos é igual a 132μm e a maioria dos grãos encontra-se no intervalo de 50μm a 200μm, Figura 69(a). A liga CANP-3TC possui o tamanho de grão no intervalo de 100μm a 1100μm, o tamanho médio dos grãos foi determinado

como sendo $340\mu\text{m}$ e a maior parte dos grãos encontra-se no intervalo entre $100\mu\text{m}$ e $700\mu\text{m}$ Figura 69(b). Os resultados são comparáveis aos reportados por Matlakhov *et al.* (2011).

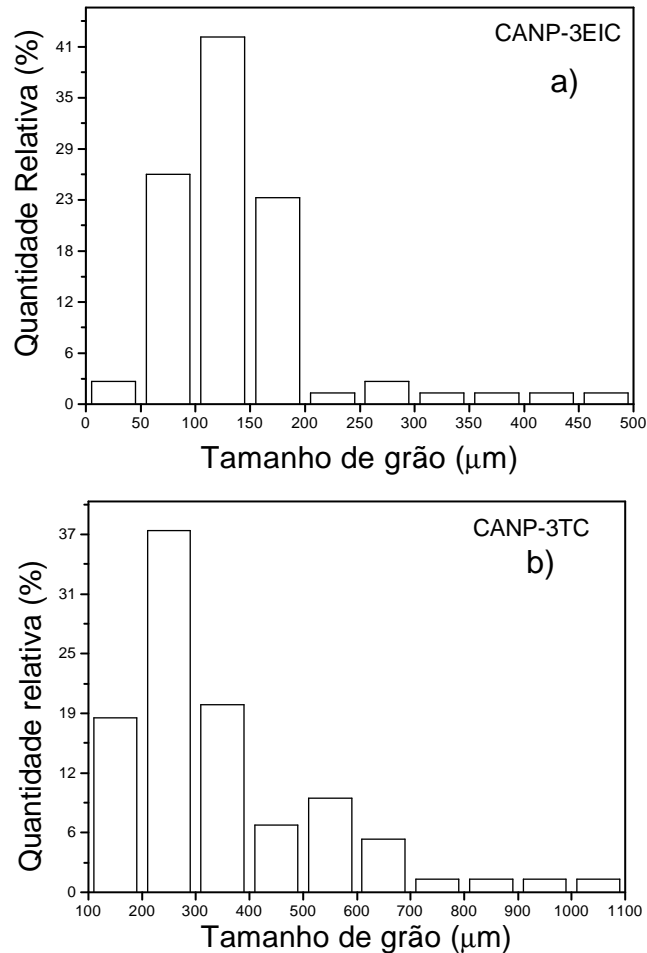


Figura 69 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos na liga CANP-3:
(a) Estado inicial após compressão; (b) Após têmpera e compressão.

4.4.4.3 Microscopia de força atômica

Na Figura 70 são apresentadas às micrografias obtidas por MFA que mostra o aspecto topográfico em 2D e os perfis de rugosidade para as ligas CANP-3EIC e CANP-3TC.

Na liga CANP-3EIC observam-se pontos escuros mais profundos, com formato irregular, que são provavelmente os defeitos estruturais (poros), Figura 70(a), com aproximadamente $2,5\mu\text{m}$ diâmetro, observados anteriormente pelo MEV, Figura 64(a). Na liga CANP-3TC (Figura 70b) observa-se o aparecimento de placas de martensita induzidas por tensão semelhantes àquelas observadas na Figura 25. A distância entre estas placas é de aproximadamente $5\mu\text{m}$.

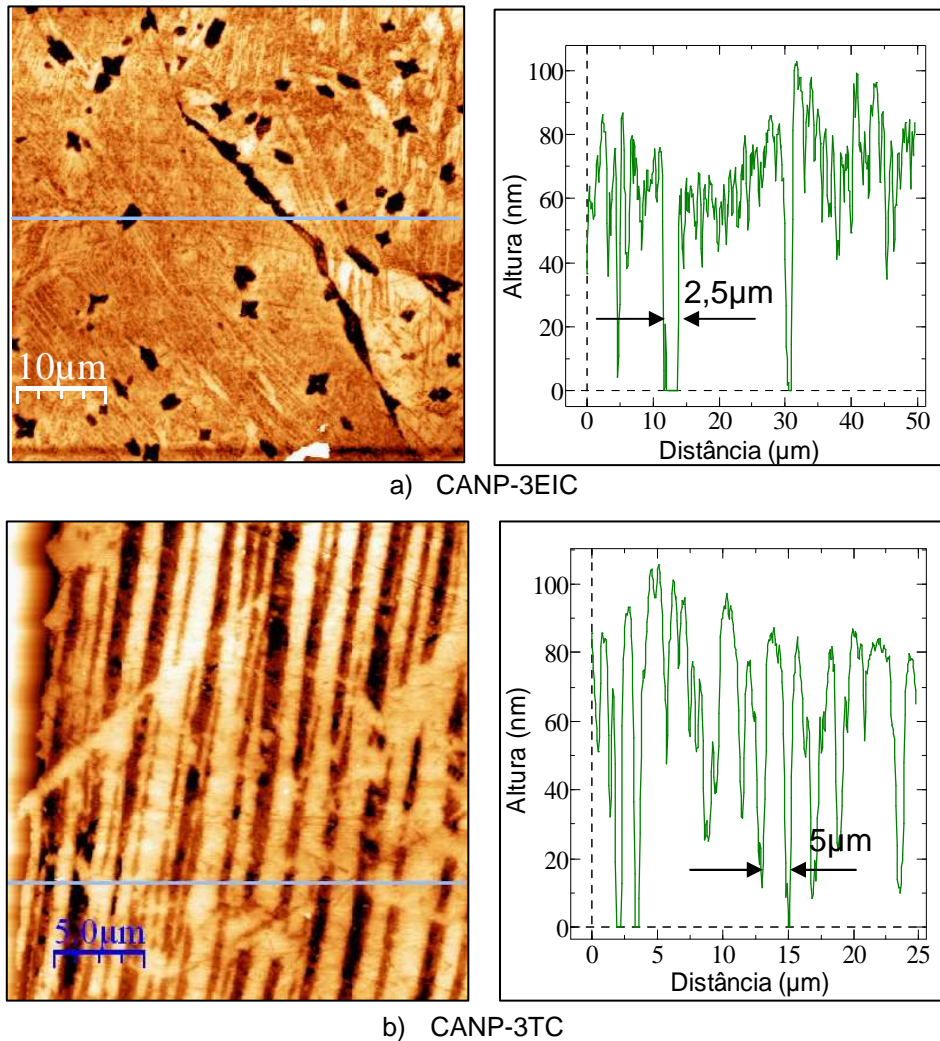


Figura 70 - Micrografias e perfis de rugosidade das ligas:

a) CANP-3EIC e b) CANP-3TC.

4.4.5 Análise difratométrica

Os difratogramas das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC são mostrados na Figura 71. A liga CANP-3EIC apresenta três fases: γ'_1 , β'_1 e β_1 . A fase γ'_1 com os picos $(020)_{\gamma'_1}$, $(012)_{\gamma'_1}$, $(211)_{\gamma'_1}$ e $(330)_{\gamma'_1}$. A fase martensítica β'_1 se manifesta através dos picos $(0022)_{\beta'_1}$, $(1210)_{\beta'_1}$, $(1227)_{\beta'_1}$ e $(2128)_{\beta'_1}$. A fase β_1 apresenta apenas o pico $(422)_{\beta_1}$ (Anexo A, Tabelas 1, 3 e 4). A liga CANP-3TC apresenta apenas as fases martensíticas γ_1 e β'_1 , Figura 71(b). A fase γ_1 está presente através dos picos $(020)_{\gamma_1}$, $(012)_{\gamma_1}$ e $(211)_{\gamma_1}$ e a fase martensítica β'_1 com os picos $(0022)_{\beta'_1}$, $(1210)_{\beta'_1}$, e $(2012)_{\beta'_1}$ (Anexo A, Tabelas 1, 3 e 4).

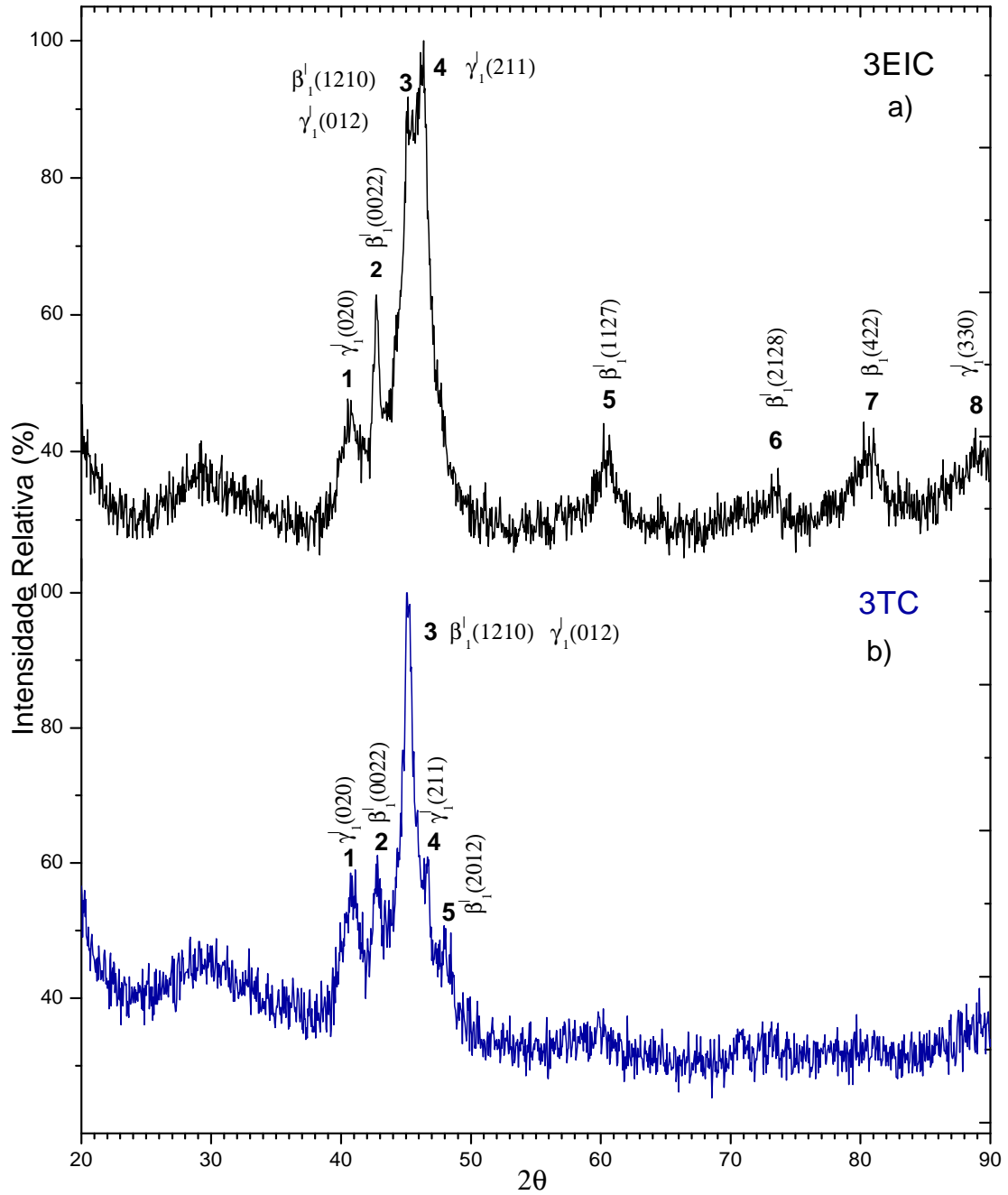


Figura 71 - Difratoigramas das ligas: a) CANP-3EIC e b) CANP-3TC.

4.4.6 Microdureza Vickers

Os testes de microdureza Vickers foram executados nas ligas CANP-3EIC e CANP-3TC. Os valores da microdureza foram tratados estatisticamente para se obter a média (HV), o desvio-padrão (σ) e o intervalo de confiança (ϵ) e estão apresentados na Tabela 17. Observa-se uma diferença significativa nos valores de microdureza entre as duas ligas analisadas, confirmando que o tratamento térmico provoca alterações na estrutura destas ligas.

Tabela 17 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC.

Amostra	HV(kgf/mm ²)	σ (kgf/mm ²)	ϵ (kgf/mm ²)
CANP-3EIC	343,7	5,5	10,8
CANP-3TC	282,2	5,7	11,2

4.4.7 Resistividade elétrica

A Tabela 18 mostra os valores de resistividade elétrica médio (ρ), desvio padrão (σ) e o erro absoluto (ϵ), obtidos pelo método de 4 terminais para as ligas CANP-3EIC e CANP-3TC. O aumento da resistividade elétrica, em relação às ligas CANP-3EI e CANP-3T está relacionado aos defeitos que são introduzidos após a deformação por compressão.

Tabela 18 – Resistividade elétrica das ligas CANP-3EIC e CANP-3TC.

Amostra	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	σ ($\mu\Omega\text{cm}$)	ϵ ($\mu\Omega\text{cm}$)
CANP-3EIC	18,0	0,7	1,4
CANP-3TC	17,6	1,6	3,1

4.5 ANÁLISE DA LIGA CANP-5 NO ESTADO INICIAL E TEMPERADO

4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 72 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV mostrando o contraste topográfico, das ligas CANP-5EI e CANP-5T, metalograficamente preparadas. Da mesma forma que as ligas CANP-1 e CANP-3, no estado inicial e após a betatização e têmpera, a imagem da estrutura das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC apresenta um fraco contraste topográfico, mesmo assim, é possível identificar os grãos e os contornos de grãos.

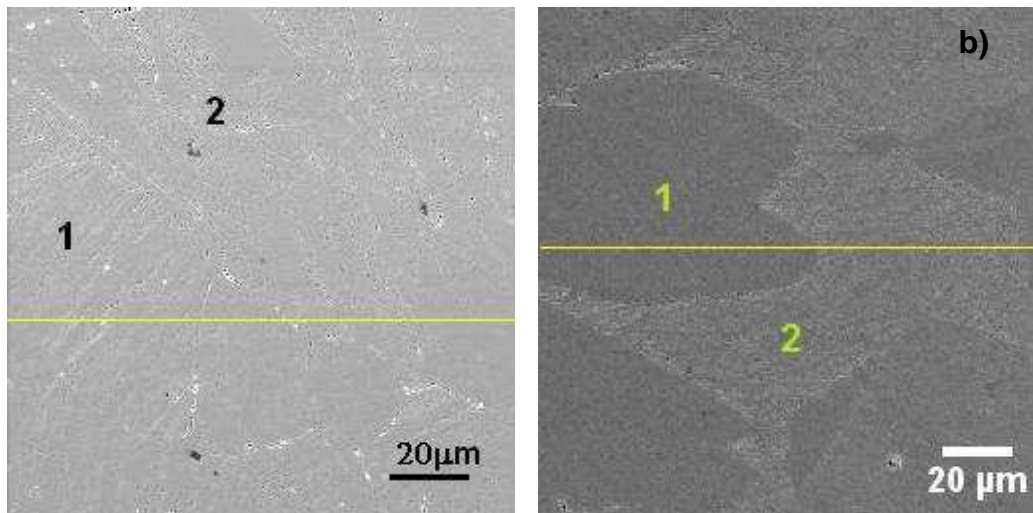


Figura 72 – Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:
a) CANP-5EI e b) CANP 5T.

A composição química das ligas CANP-5EI e CANP-5T foi determinada através da microanálise EDS realizada em área e pontos (Figura 73), conforme indicado na Figura 72. Os espectros de emissão de raios X característicos obtidos em área e nos pontos 1 e 2 são idênticos aos das ligas observadas anteriormente, indicando que estas ligas também são homogêneas na composição química.

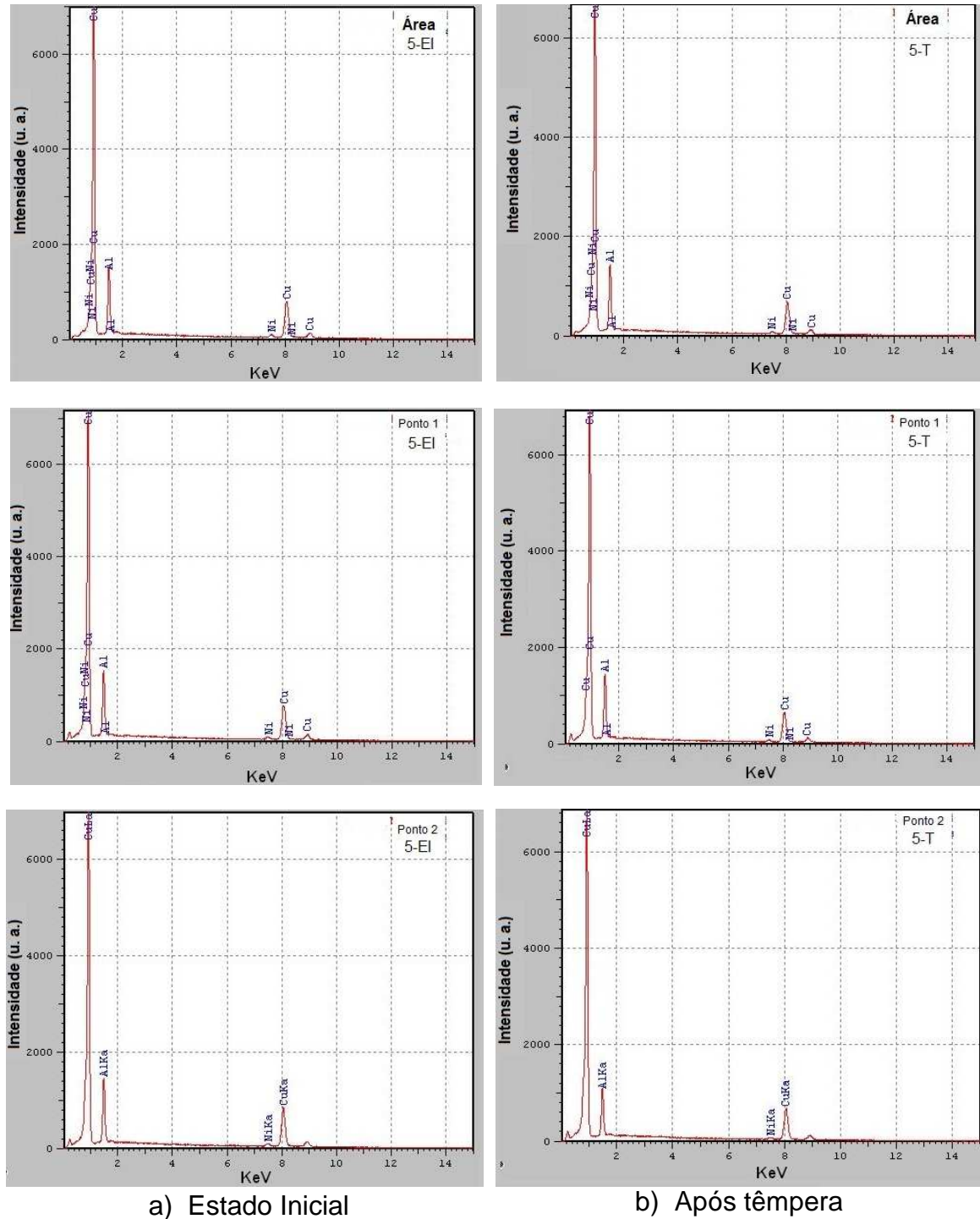


Figura 73 - Espectros de emissão de raios X característicos da liga CANP-5.

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados de semi-quantificação da composição química das ligas CANP-5EI e CANP-5T obtidos pelo método de ZAF, na área varrida e nos pontos 1 e 2. Os valores foram tratados estatisticamente para se obter a média. De acordo com a Tabela 19 a composição química determinada é comparável à composição nominal da liga CANP-5 como recebida, sendo as fases

presentes baseadas no composto intermetálico Cu_3Al (Kurdjumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

Tabela 19 – Composição química das ligas CANP-5EI e CANP-5T.

Amostra	Local	Cu(%peso)	Al(%peso)	Ni(%peso)
CANP-5EI	Área	80,5	14,7	4,8
	Ponto 1	79,8	16,4	3,8
	Ponto 2	81,5	14,5	4,0
CANP-5T	Área	79,4	17,0	3,6
	Ponto 1	78,6	17,4	4,0
	Ponto 2	83,0	13,4	3,6
Média		80,4	15,6	4,0

As ligas CANP-5EI e CANP-5T semelhantemente as ligas observadas anteriormente possui seus elemento químicos distribuídos uniformemente, Figura 74.

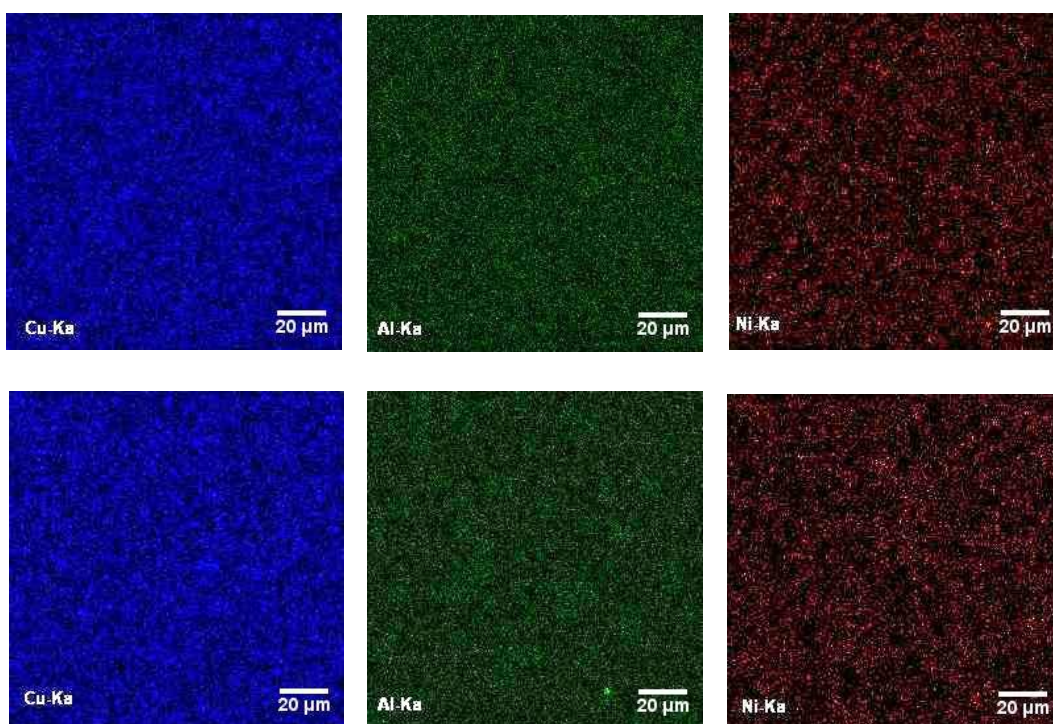


Figura 74 - Mapas em raios X característicos de Cu, Al e Ni das ligas:

a) CANP-5EI e b) CANP-5T.

A microanálise por EDS realizada em linha, atravessando diferentes constituintes estruturais (grãos e lamelas martensíticas), conforme indicada na Figura 72, confirma a homogeneidade química das ligas CANP-5EI e CANP-5T (Figura 75).

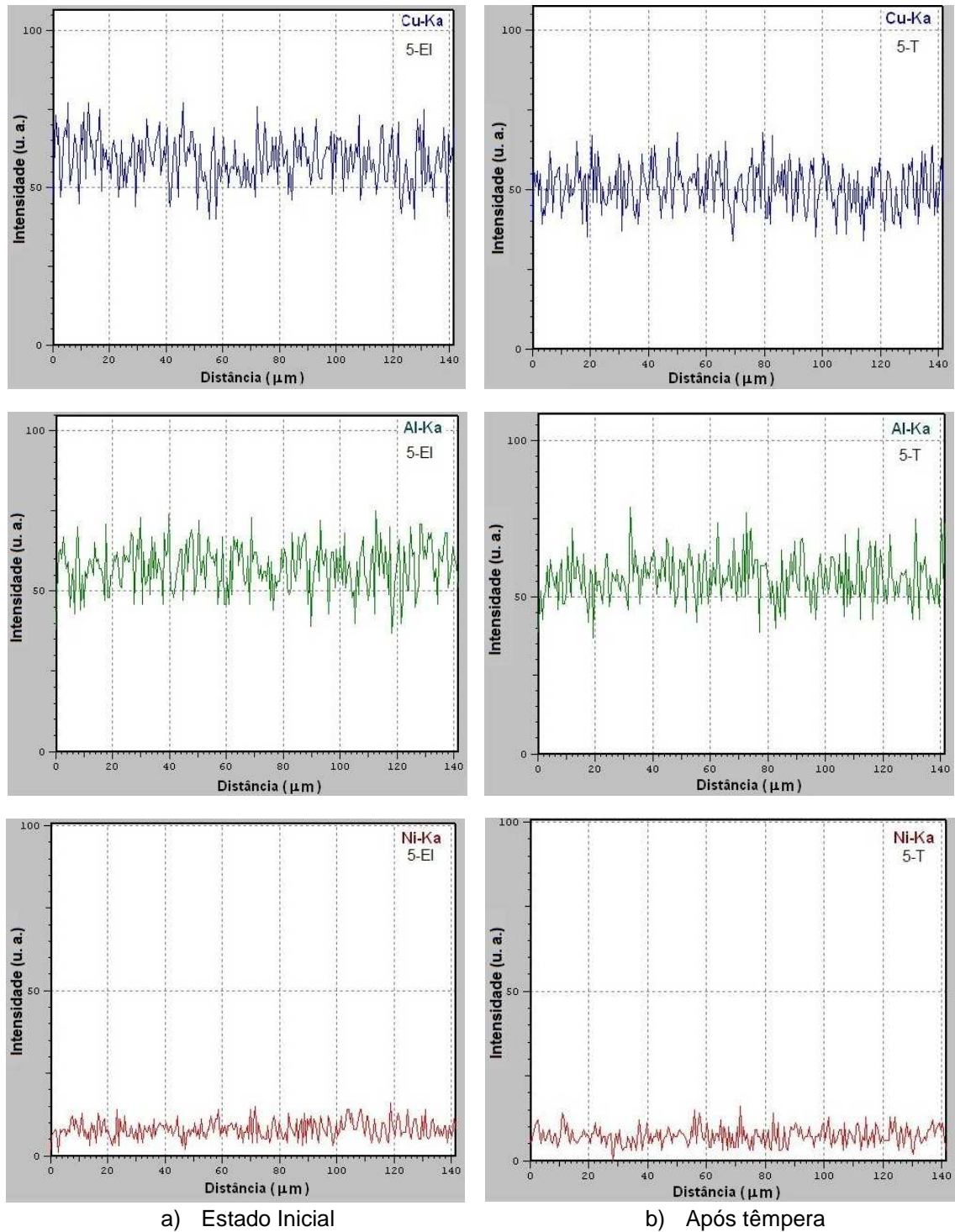


Figura 75 - Microanálise por EDS em linha da liga CANP-5.

4.5.2 Aspecto microscópico

4.5.2.1 Microscopia ótica

A análise microscópica da liga CANP-5EI revela uma microestrutura composta por grãos equiaxiais com lamelas martensíticas no interior, Figura 76(a). A microestrutura foi modificada após a betatização e têmpera como pode ser observada para a liga CANP-5T, Figura 76(b). Alguns grãos sofrem um aumento significativo após este tratamento térmico.

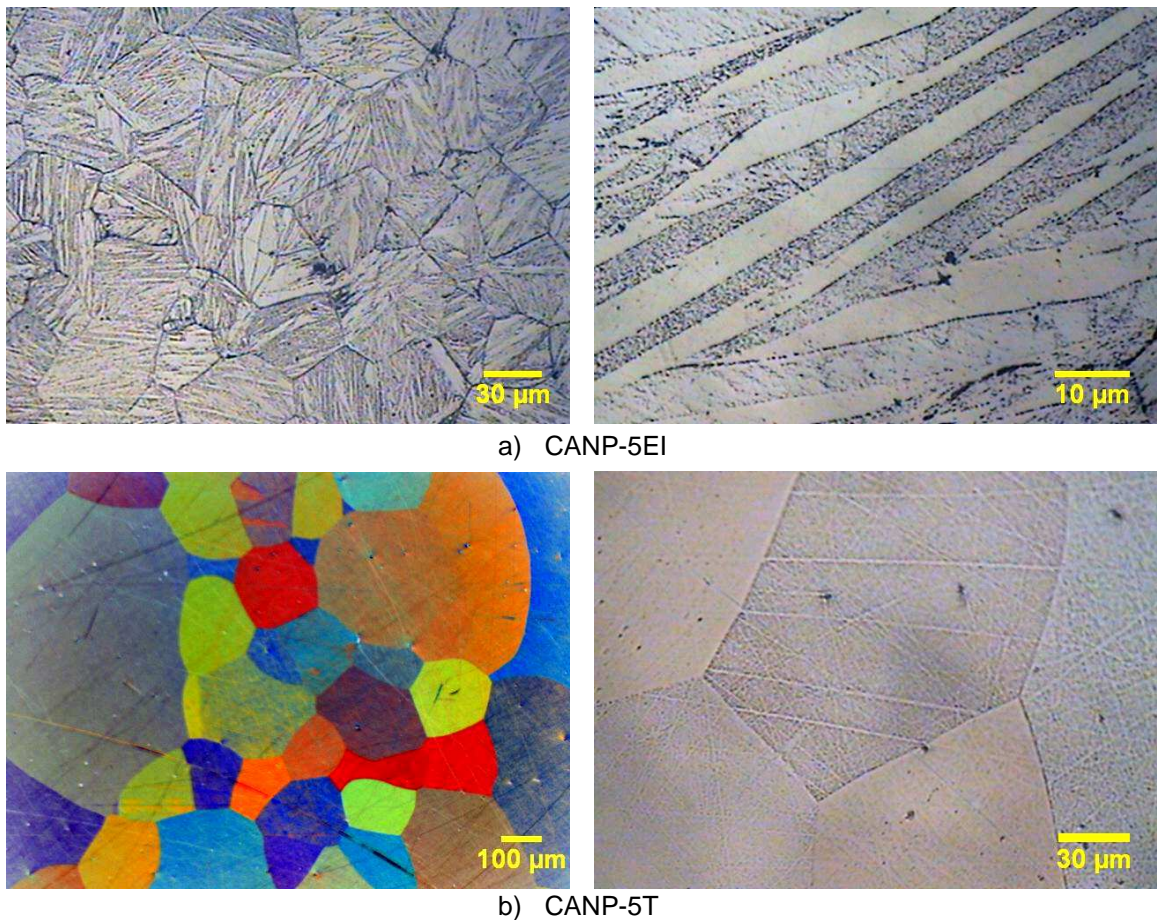


Figura 76 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-5EI; b) CANP-5T.

4.5.2.2 Quantificação da estrutura

A liga CANP-5EI apresentou heterogeneidade granulométrica (Figura 77a), com tamanhos de grãos variando de 16μm a 160μm, com grande dispersão em relação à média (63μm). A maior parte dos valores de tamanhos de grão encontra-se no intervalo de 20 a 100μm. A liga CANP-5T apresentou uma diferença significativa na granulometria em relação à liga CANP-5EI. Os tamanhos de grãos variam entre 95μm e 1954μm e a média é de 409μm (Figura 77b). Os valores de

tamanho de grão encontrados estão em concordância com os reportados na literatura (Silva *et al.*, 2006).

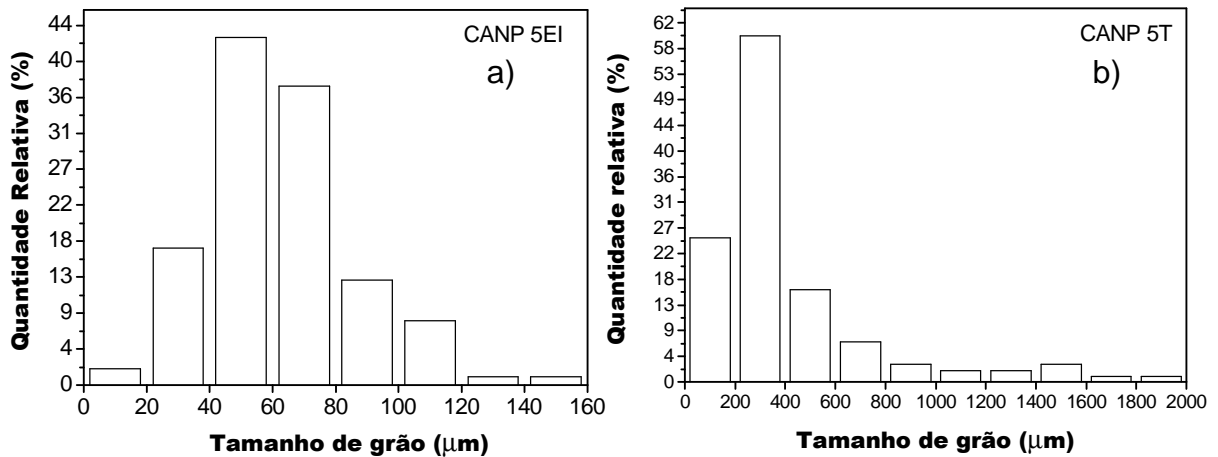


Figura 77 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos na liga CANP-5:

(a) Estado inicial; (b) Após betatização e têmpera.

4.5.2.3 Microscopia de força atômica

A Figura 78 mostra as micrografias por MFA das ligas CANP-5EI e CANP-5T. A presença das lamelas martensíticas no interior dos grãos da liga CANP-5EI é confirmada por esta técnica, Figura 78(a). A espessura de uma das lamelas, medida com base nos perfis de rugosidade, foi determinada como sendo de aproximadamente 2,5 μm .

Na Figura 78(b) observa-se a presença de finíssimas agulhas martensíticas de aproximadamente 1 μm no interior de um grão da liga CANP-5T, confirmando que a têmpera modifica significativamente a microestrutura da mesma.

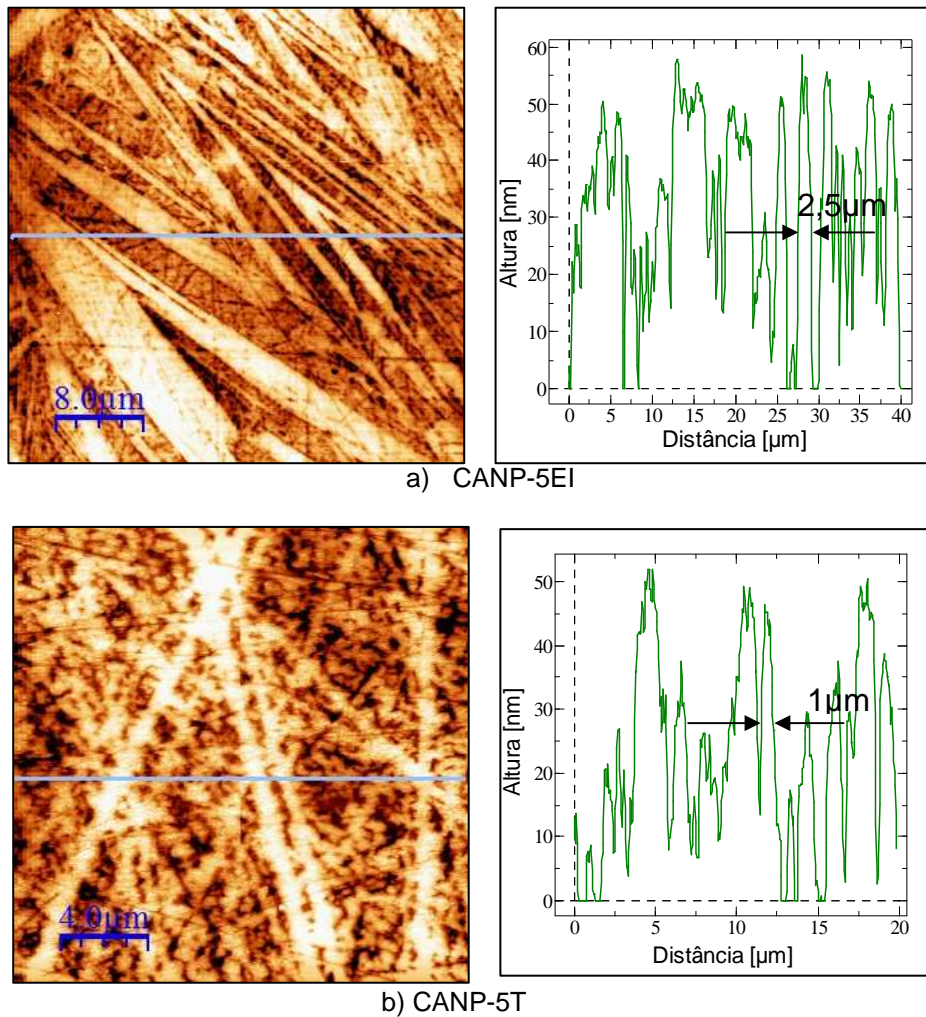


Figura 78 - Micrografias e perfis de rugosidade das ligas: a) CANP-5EI; b) CANP-5T.

4.5.3 Análise difratométrica

A liga CANP-5EI é composta pelas fases γ'_1 , β'_1 , β_1 e a fase intermediária R como se observa na Figura 79(a). A fase γ'_1 apresenta os picos $(011)_{\gamma'_1}$, $(111)_{\gamma'_1}$, $(020)_{\gamma'_1}$, $(012)_{\gamma'_1}$, $(211)_{\gamma'_1}$, $(221)_{\gamma'_1}$, $(231)_{\gamma'_1}$ e $(330)_{\gamma'_1}$. A fase β'_1 está presente através dos picos $(202)_{\beta'_1}$, $(0022)_{\beta'_1}$, $(1210)_{\beta'_1}$, $(2012)_{\beta'_1}$, $(1127)_{\beta'_1}$, $(2128)_{\beta'_1}$, $(3213)_{\beta'_1}$ e $(3025)_{\beta'_1}$. A fase β_1 se manifesta por meio dos picos $(200)_{\beta_1}$, $(220)_{\beta_1}$, $(331)_{\beta_1}$, $(320)_{\beta_1}$, $(400)_{\beta_1}$ e $(422)_{\beta_1}$. A fase R com estrutura Al_7Cu_4Ni ordenada possui apenas o pico (107) (Anexo A, Tabelas 1, 2, 3 e 4).

A estrutura da liga CANP-5T após a betatização e têmpera, Figura 79(b), é composta pelas fases γ'_1 , β'_1 e β_1 . A fase γ'_1 com os picos $(020)_{\gamma'_1}$ e $(211)_{\gamma'_1}$. A fase martensítica β'_1 está presente através dos picos $(202)_{\beta'_1}$, $(1210)_{\beta'_1}$ e $(2128)_{\beta'_1}$. A fase

β_1 possui apenas o pico (551) $_{\beta_1}$ (Anexo A, Tabelas 1, 2 e 3). Após a têmpera, observa-se o desaparecimento da fase R e uma redução da fase β_1 .

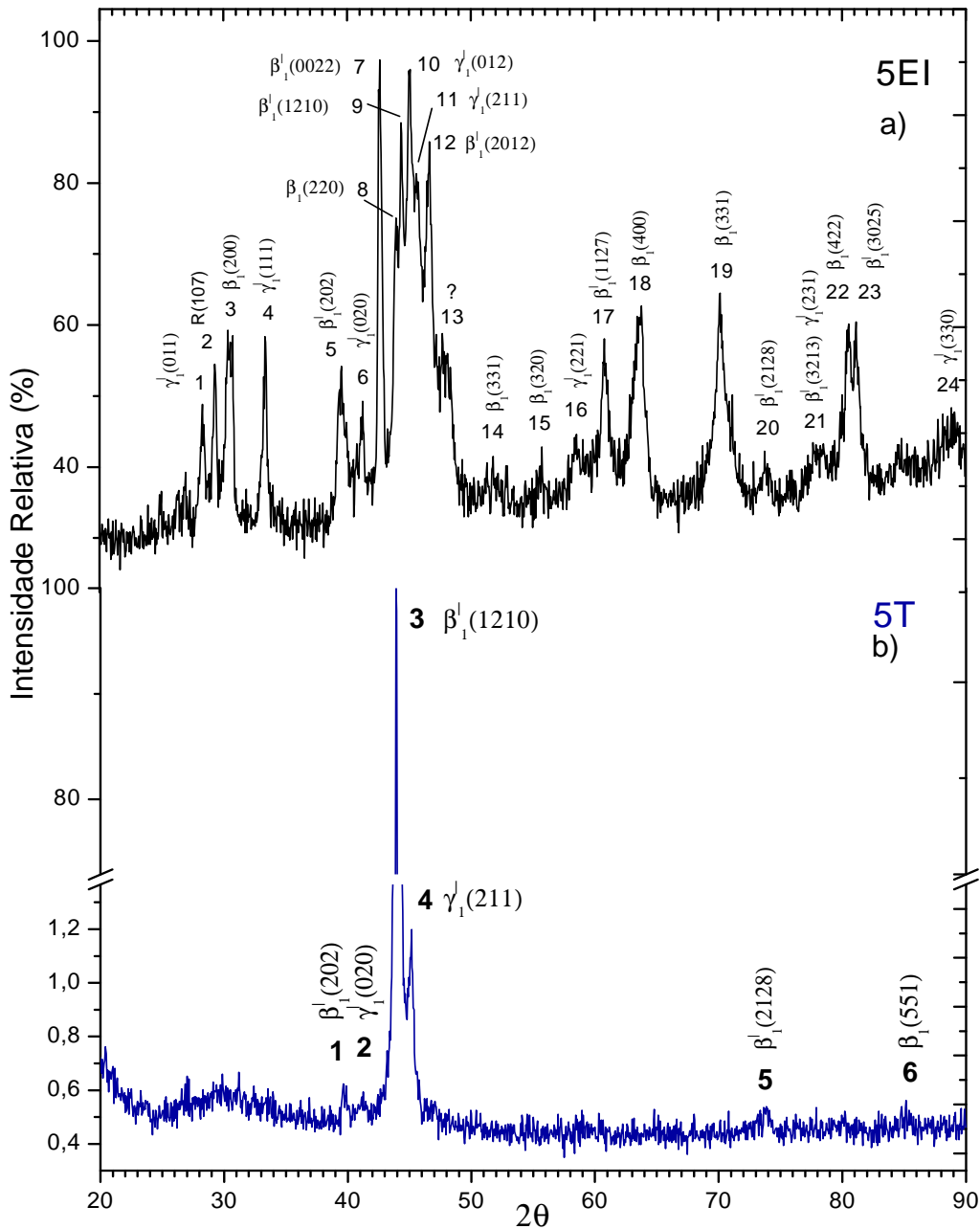


Figura 79 - Difratomogramas das ligas: a) CANP-5EI e b) CANP-5T.

4.5.4 Microdureza Vickers

Os testes de microdureza Vickers foram executados nas ligas CANP-5EI e CANP-5T. Os valores da microdureza tratados estatisticamente para se obter a média (HV), o desvio padrão (σ) e o intervalo de confiança (ϵ) são apresentados na Tabela 20. A liga CANP-5EI apresenta um valor médio de microdureza de 326,2 kgf/mm² o que está de acordo com o que é reportado na literatura (Silva *et al.*, 2006;

Matlakhov *et al.*, 2011). Análogo ao comportamento das ligas CANP-1 e CANP-3, após a betatização e têmpera, observa-se uma diminuição no valor da microdureza da liga CANP-5T.

Tabela 20 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-5EI e CANP-5T.

Amostra	HV(kgf/mm²)	σ(kgf/mm²)	ϵ(kgf/mm²)
CANP-5EI	326,2	5,7	11,2
CANP-5T	261,7	5,6	11,1

4.5.5 Resistividade elétrica

A Tabela 21 mostra os valores resistividade elétrica média (ρ), desvio padrão (σ) e intervalo de confiança (ϵ) obtidos pelo método de 4 terminais para as ligas CANP-5EI e CANP-5T. O valor de resistividade elétrica da liga CANP-5T é comparável com os resultados reportados na literatura (Worden, 2003).

Tabela 21 – Resistividade elétrica das ligas CANP-5EI e CANP-5T.

Amostra	ρ($\mu\Omega\text{cm}$)	σ($\mu\Omega\text{cm}$)	ϵ($\mu\Omega\text{cm}$)
CANP-5EI	16,1	0,3	0,6
CANP-5T	6,1	0,6	1,2

4.5.6 Densidade por pesagem hidrostática

Na Tabela 22 está apresentado o valor médio de densidade (μ) das ligas CANP-5EI e CANP-5T obtido pelo método de pesagem hidrostática. Além do valor da densidade, foram determinados por métodos estatísticos os valores de desvio padrão (σ) e erro absoluto (ϵ). Os valores da densidade destas ligas estão em concordância com os valores reportados na literatura (Otsuka e Wayman, 1999; Fernandes, 2003).

Tabela 22 - Valores de densidade das ligas CANP-5EI e CANP-5T.

Amostra	μ(g/cm³)	σ(g/cm³)	ϵ(g/cm³)
CANP-5EI	7,15	0,19	0,36
CANP-5T	7,28	0,10	0,20

4.6 ANÁLISES DAS LIGAS CANP-5EIC E CANP-5TC

4.6.1 Deformação por compressão

A Figura 80 mostra a curva “tensão-deformação” das ligas CANP-5EI e CANP-5T. A liga CANP-5EI apresenta um comportamento elástico até a ruptura. Esta liga possui tensão e deformação máxima de 1124MPa e 7,6%, respectivamente.

Após a betatização e têmpera, observam-se algumas modificações no comportamento mecânico, como pode ser verificado na curva tensão-deformação para liga CANP-5T. A tensão máxima diminui para aproximadamente 706MPa e a deformação máxima aumenta para 8,5%.

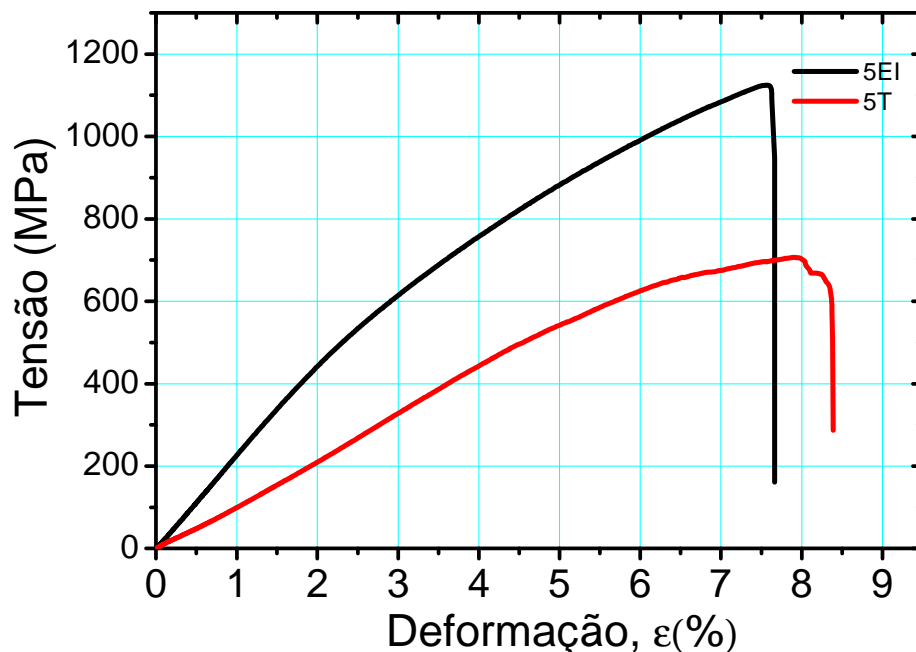


Figura 80 – Diagrama “tensão – deformação” por compressão da liga CANP 5 no estado inicial e após a têmpera até atingir a fratura.

4.6.2 Superfície de fratura por MEV

A superfície de fratura da liga CANP-5EI quando submetida ao ensaio de compressão até atingir a fratura, está apresentada na Figura 81. É possível afirmar que a liga CANP-5EI revela o aspecto de uma fratura frágil semelhante ao apresentado pelas ligas observadas anteriormente.

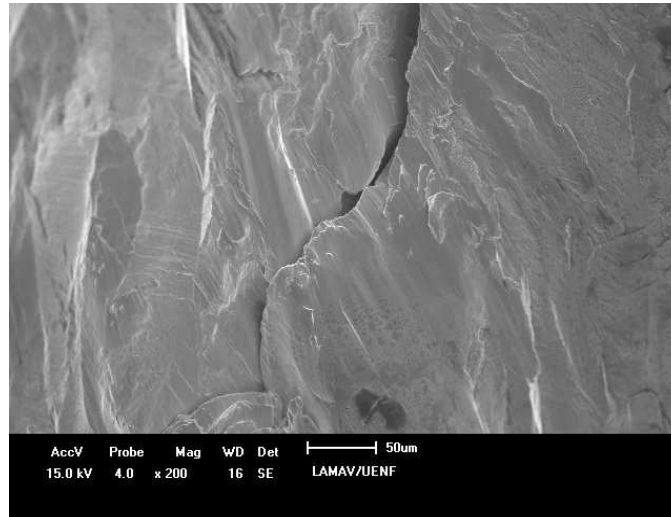
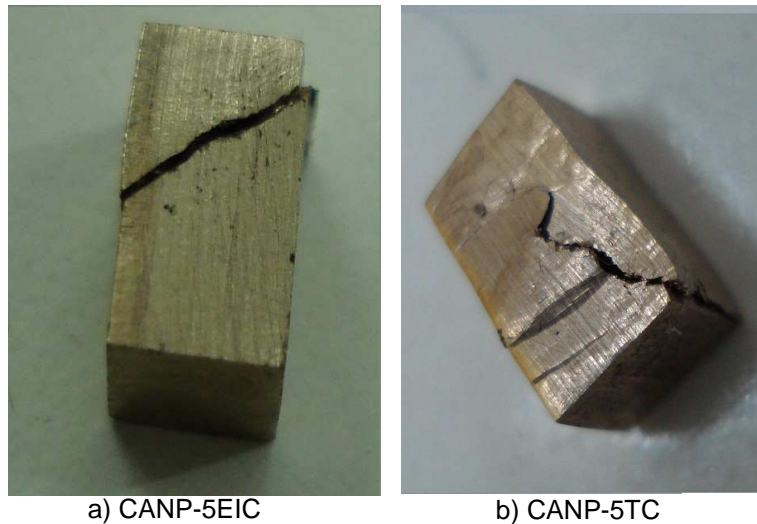


Figura 81 - Superfície de fratura da liga CANP-5EIC.

A fratura da liga CANP-5EI foi ao longo da seção transversal dividindo o corpo de prova em duas partes através dos planos de deslizamento de aproximadamente 45° em relação à direção da carga aplicada, Figura 82(a). A liga CANP-5T da mesma forma que a liga CANP-3T apesar de fraturar, não se rompeu Figura 82(b).



a) CANP-5EIC

b) CANP-5TC

Figura 82 - Aspecto macroscópico da fratura das ligas:

a) CANP-5EIC; b) CANP-5TC.

4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 83 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC, metalograficamente preparadas. Observa-se na liga CANP-5EIC, através do contraste topográfico, os grãos e os contornos de grãos. A liga CANP-5TC mostra apenas as lamelas martensíticas.

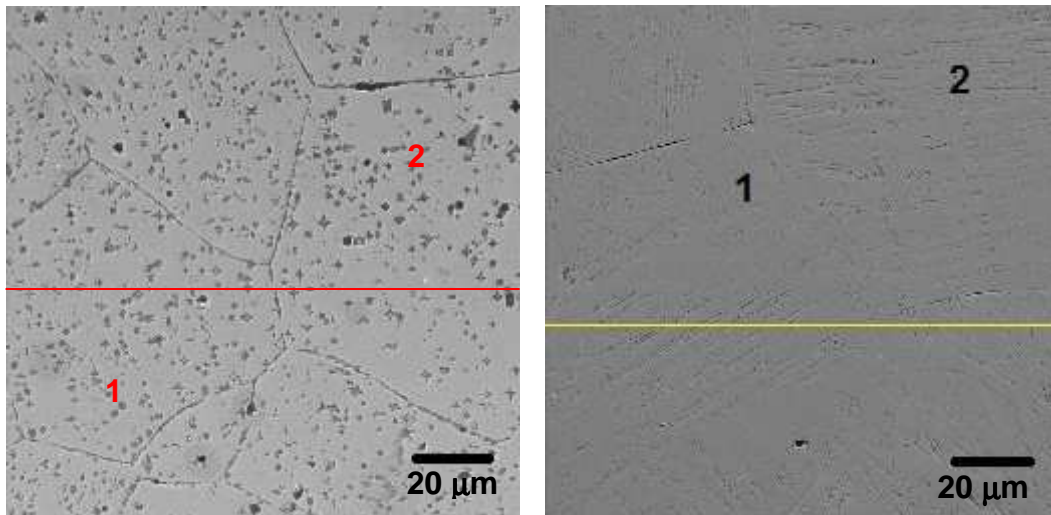


Figura 83 – Micrografias por MEV em elétrons secundários das ligas:
a) CANP-5EIC e b) CANP-5TC.

A composição química das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC foi determinada através da microanálise realizada em área e em pontos (Figura 84), conforme indicado na Figura 83. Os espectros de emissão de raios X característicos destas ligas obtidos em área e nos pontos 1 e 2 são idênticos aos das ligas observadas anteriormente.

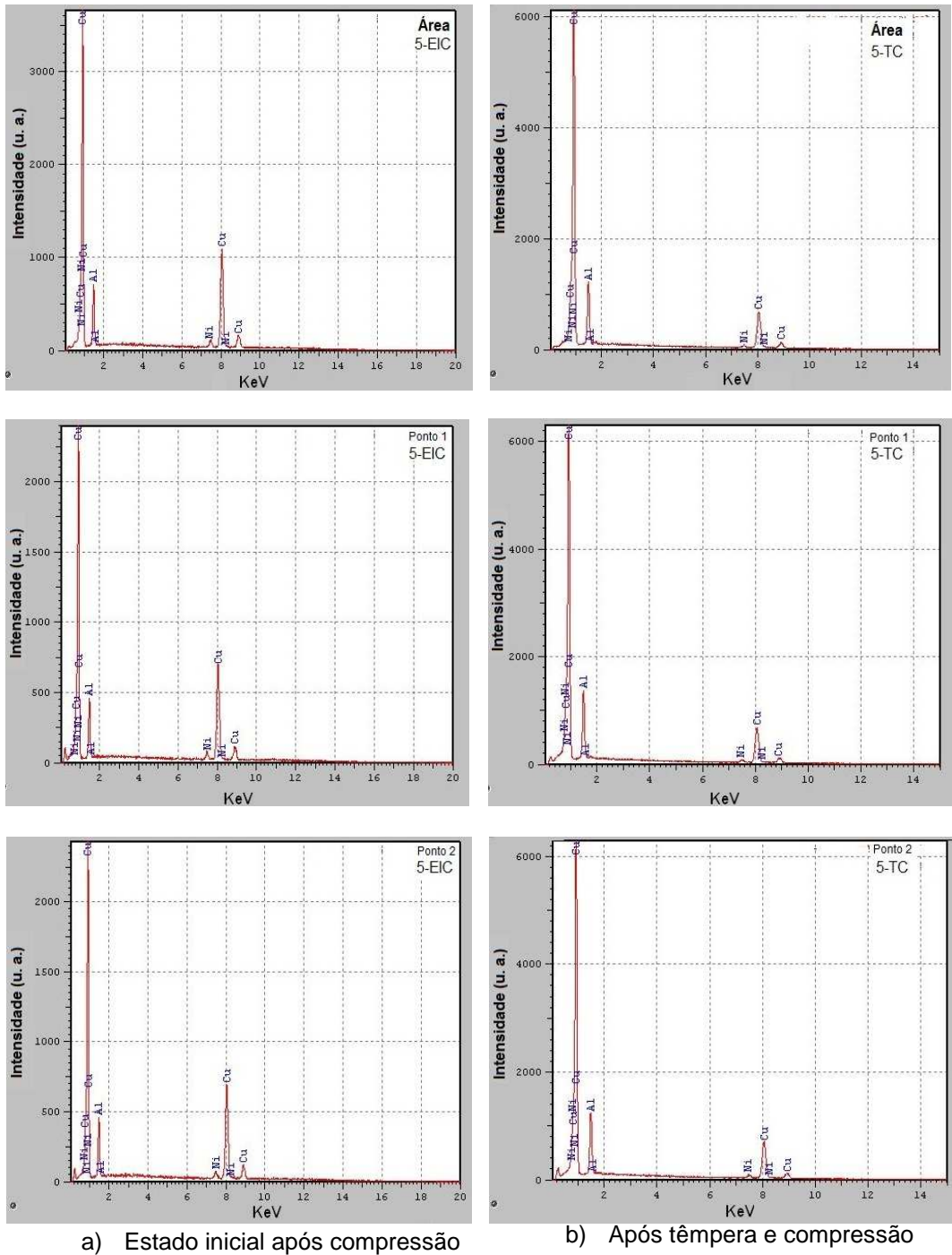


Figura 84 - Espectros de emissão de raios X característicos da liga CANP-5.

Na Tabela 23 estão apresentados os resultados de semi-quantificação da composição química das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC obtidos através do método de ZAF. Estes valores foram tratados estatisticamente para se obter a média. De acordo com a Tabela 23 a composição química determinada é comparável à composição da liga CANP-5 como recebida, sendo as fases presentes baseadas no

composto intermetálico Cu_3Al (Kurdjumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

Tabela 23 – Composição química das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC.

Amostra	Local	Cu(%peso)	Al(%peso)	Ni(%peso)
CANP-5EIC	Área	83,0	13,5	3,5
	Ponto 1	81,7	13,9	4,4
	Ponto 2	81,4	13,7	4,9
CANP-5TC	Área	81,5	14,7	3,8
	Ponto 1	83,1	13,5	3,4
	Ponto 2	82,7	14,1	3,2
Média		82,2	13,9	3,9

A homogeneidade das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC foi confirmada por mapeamento em raios X característicos de Cu, Al e Ni, Figura 85.

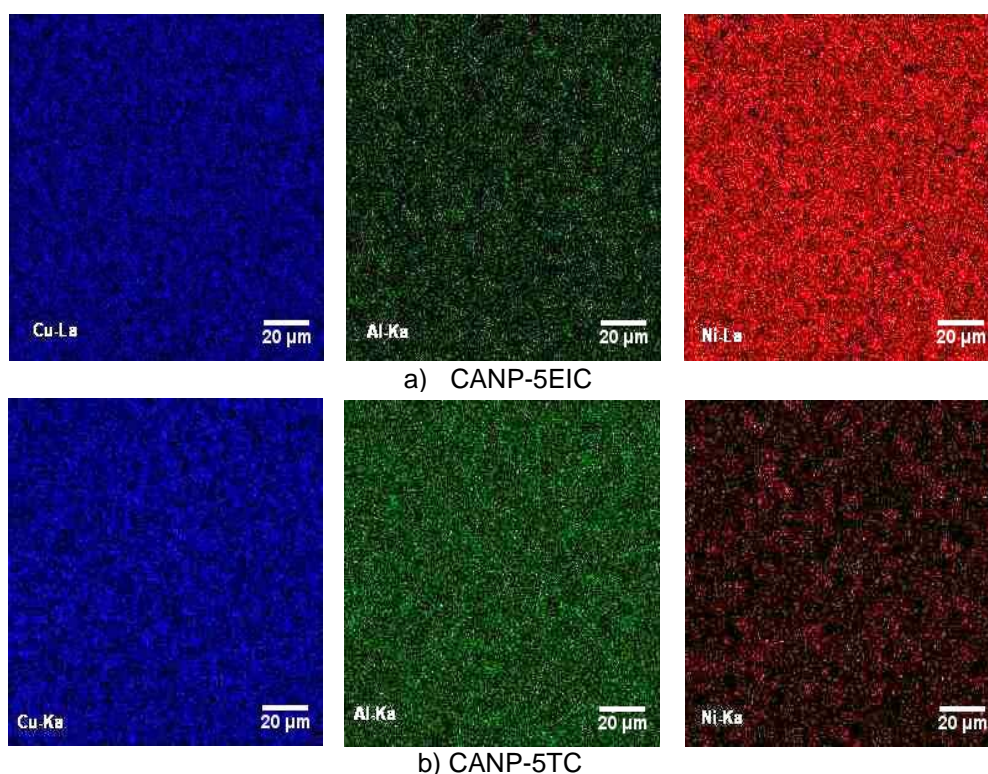


Figura 85 - Mapas em raios X característicos de Cu, Al e Ni das ligas:
a) CANP-5EIC e b) CANP-5TC.

A microanálise por EDS, realizada em linha, atravessando diferentes constituintes estruturais, conforme indicada na Figura 83, confirma a homogeneidade química das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC (Figura 86). Uma oscilação da

intensidade de raios X emitidos de Cu, Al e Ni ao longo da linha de teste, da liga CANP-5EIC, está relacionada com a desfocalização do feixe eletrônico provocada pelo relevo estrutural dos defeitos presente na superfície, Figura 83(a).

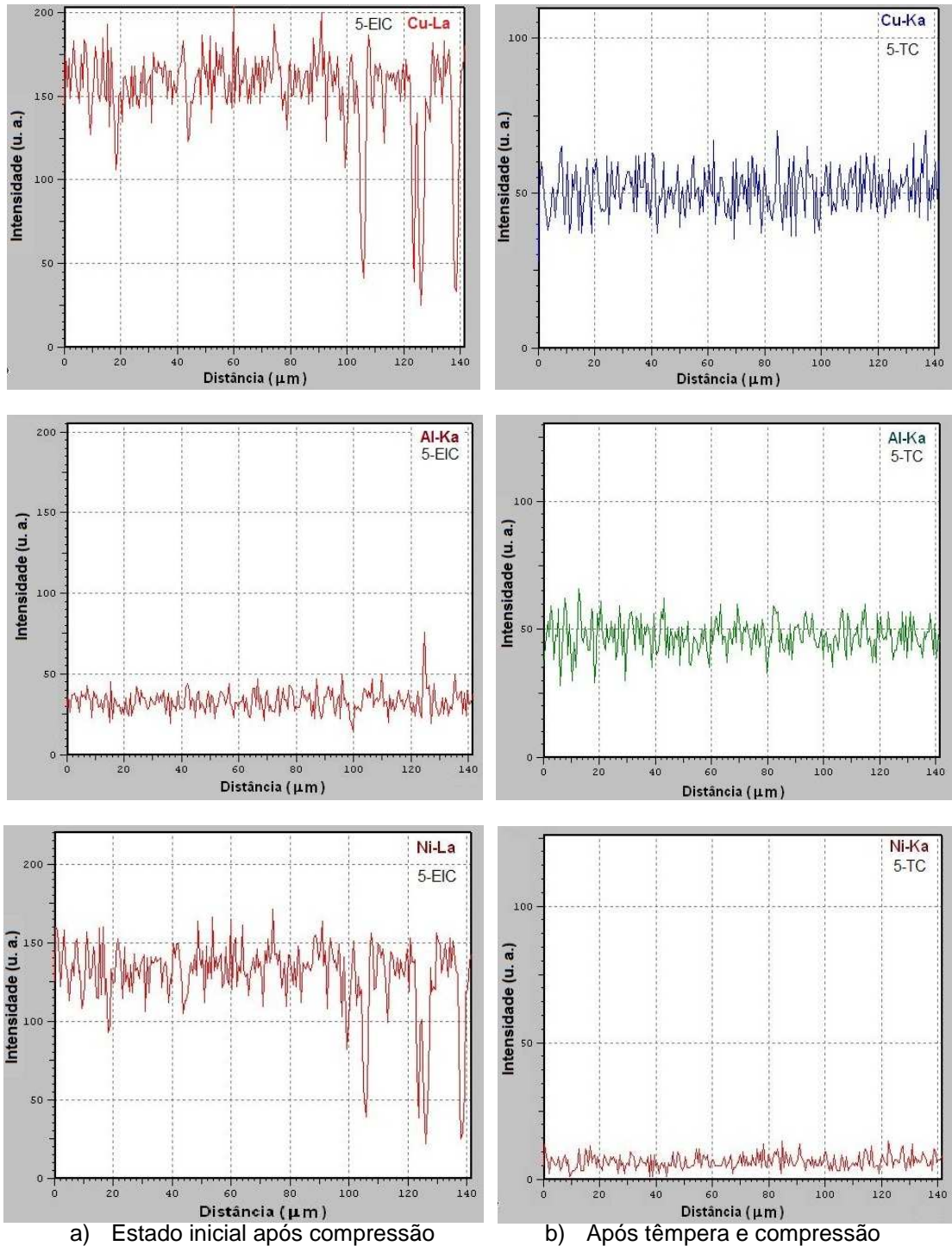


Figura 86 - Microanálise por EDS em linha da liga CANP-5.

4.6.4 Aspecto microscópico

4.6.4.1 Microscopia Ótica

A Figura 87 apresenta a microestrutura das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC. Após o ensaio de compressão, observam-se na seção transversal da liga CANP-5EIC grãos deformados e linhas no interior destes (Figura 87a), semelhante à martensita induzida por tensão reportada por Wayman (1975), Figura 25. Esta microestrutura também foi verificada na liga CANP-5TC, Figura 87(b).

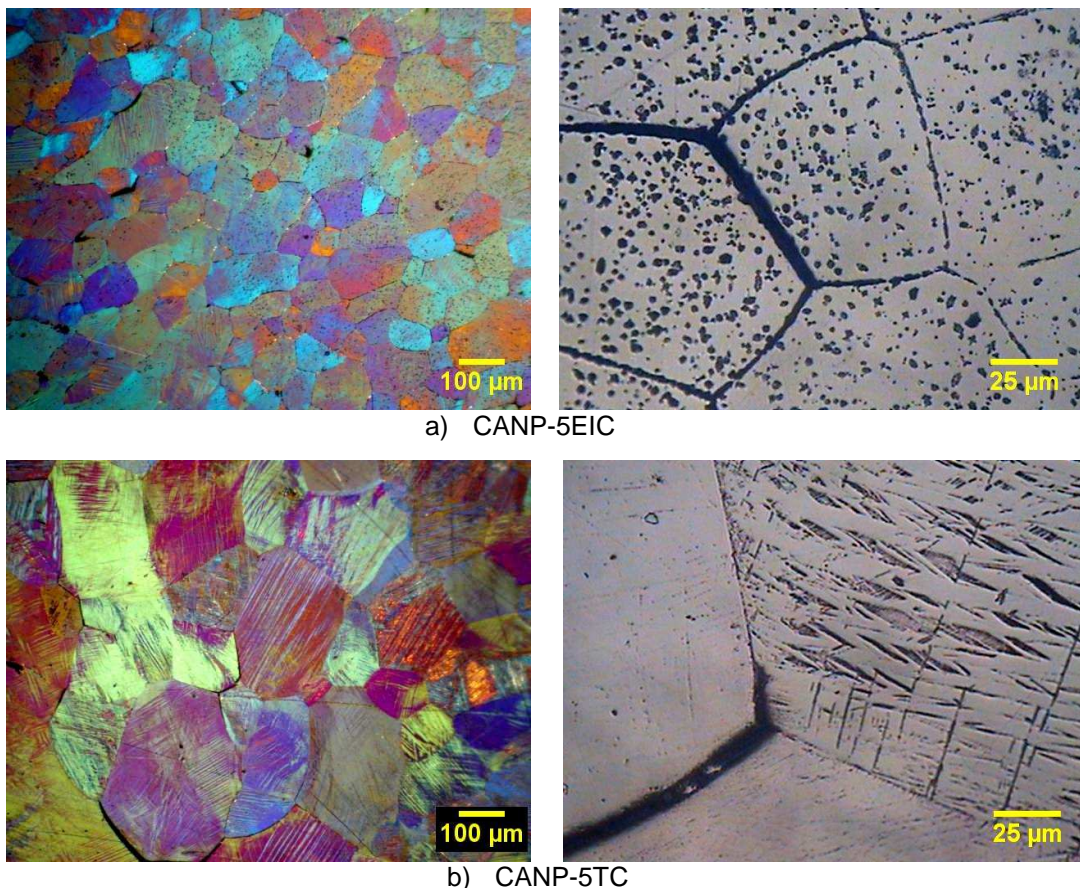


Figura 87 - Aspecto microscópico das ligas: a) CANP-5EIC e b) CANP-5TC.

4.6.4.2 Quantificação da estrutura

As ligas CANP-5EIC e CANP-5TC da mesma forma que as ligas CANP-5EI e CANP-5T apresentaram distribuição granulométrica heterogênea, Figura 88.

A liga CANP-5EIC apresentou tamanho de grão variando entre 43 μm e 211 μm com grande dispersão em relação à média (102 μm), Figura 88(a). A maior parte dos tamanhos de grãos encontram-se no intervalo de 60 a 140 μm . A liga CANP-5TC apresentou tamanho de grão que varia de 68 μm a 337 μm com grande dispersão em relação à média (189 μm), Figura 88(b). Os valores estão de acordo com os reportados na literatura (Matlakhov *et al.*, 2011).

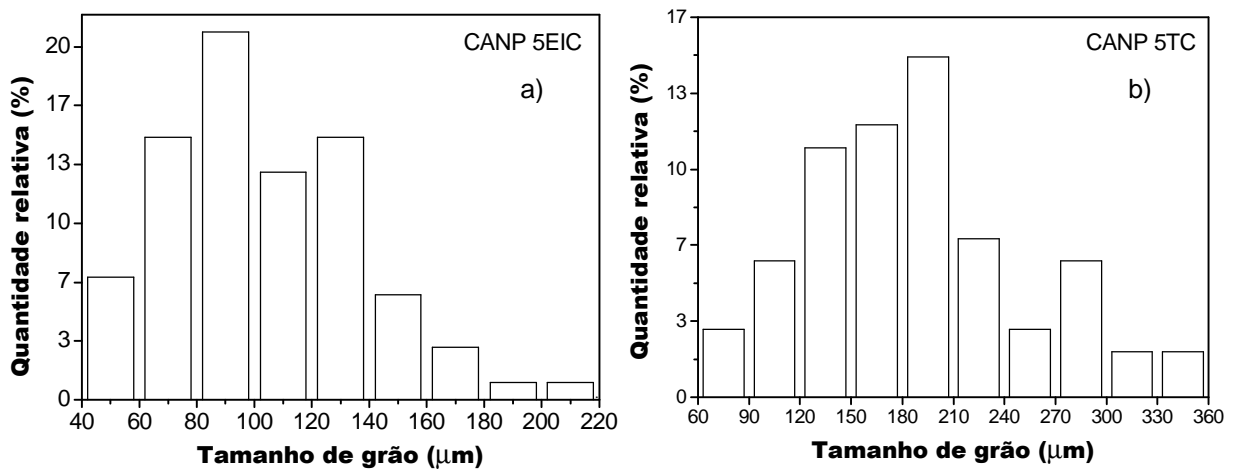


Figura 88 - Dispersão dos grãos por seus tamanhos na liga CANP-5: (a) Estado inicial após compressão; (b) Após têmpera e compressão.

4.6.4.3 Microscopia de força atômica

Na Figura 89 são apresentadas as micrografias obtidas por MFA das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC.

Na liga CANP-5EIC observam-se pontos escuros mais profundos, com formato irregular, que são provavelmente os defeitos estruturais (poros), Figura 89(a), com aproximadamente 2 μm de diâmetro, também observados por MEV, Figura 83(a) e microscopia ótica, Figura 86(a). Na liga CANP-5TC (Figura 89b) observa-se o aparecimento de placas de martensita induzidas por tensão semelhantes aquelas observadas na Figura 25. A distância entre estas placas, determinada por esta técnica é de aproximadamente 5 μm .

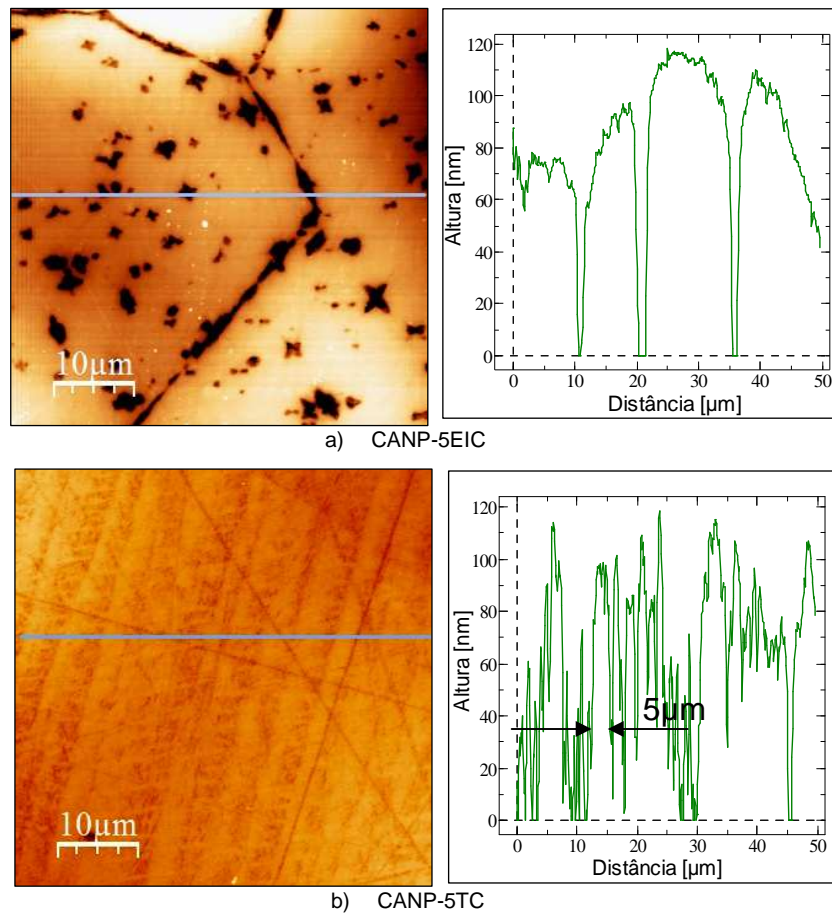


Figura 89 – Micrografias e perfis de rugosidade das ligas:
a) CANP-5EIC e b) CANP-5TC.

4.4.5 Análise difratométrica

A liga CANP-5EIC é composta pelas fases γ'_1 , β'_1 e β_1 conforme observado na Figura 88(a). A fase γ'_1 com os picos $(020)_{\gamma'_1}$, $(012)_{\gamma'_1}$, $(211)_{\gamma'_1}$ e $(330)_{\gamma'_1}$. A fase martensítica β'_1 apresenta os picos $(0022)_{\beta'_1}$, $(1210)_{\beta'_1}$, $(1127)_{\beta'_1}$, $(2128)_{\beta'_1}$, $(3025)_{\beta'_1}$. A menor participação é da fase β_1 , através dos picos $(400)_{\beta_1}$ e $(422)_{\beta_1}$ (Anexo A, Tabelas 1, 3 e 4).

A estrutura da liga CANP-5TC, Figura 88(b), revela além das fases apresentada pela liga CANP-5EIC, a fase R. A fase γ'_1 se manifesta através dos picos $(020)_{\gamma'_1}$, $(211)_{\gamma'_1}$, $(221)_{\gamma'_1}$, $(400)_{\gamma'_1}$, $(231)_{\gamma'_1}$ e $(330)_{\gamma'_1}$. A fase martensítica β'_1 está presente com os picos $(0022)_{\beta'_1}$, $(2012)_{\beta'_1}$, $(1127)_{\beta'_1}$, $(3213)_{\beta'_1}$, $(3025)_{\beta'_1}$. A fase β_1 , com picos $(400)_{\beta_1}$, $(331)_{\beta_1}$ e $(422)_{\beta_1}$. A menor participação é da fase R, presente através do pico $(107)_R$, baseado no composto intermetálico Al_7Cu_4Ni com estrutura ordenada (Anexo A, Tabelas 1, 2, 3 e 4).

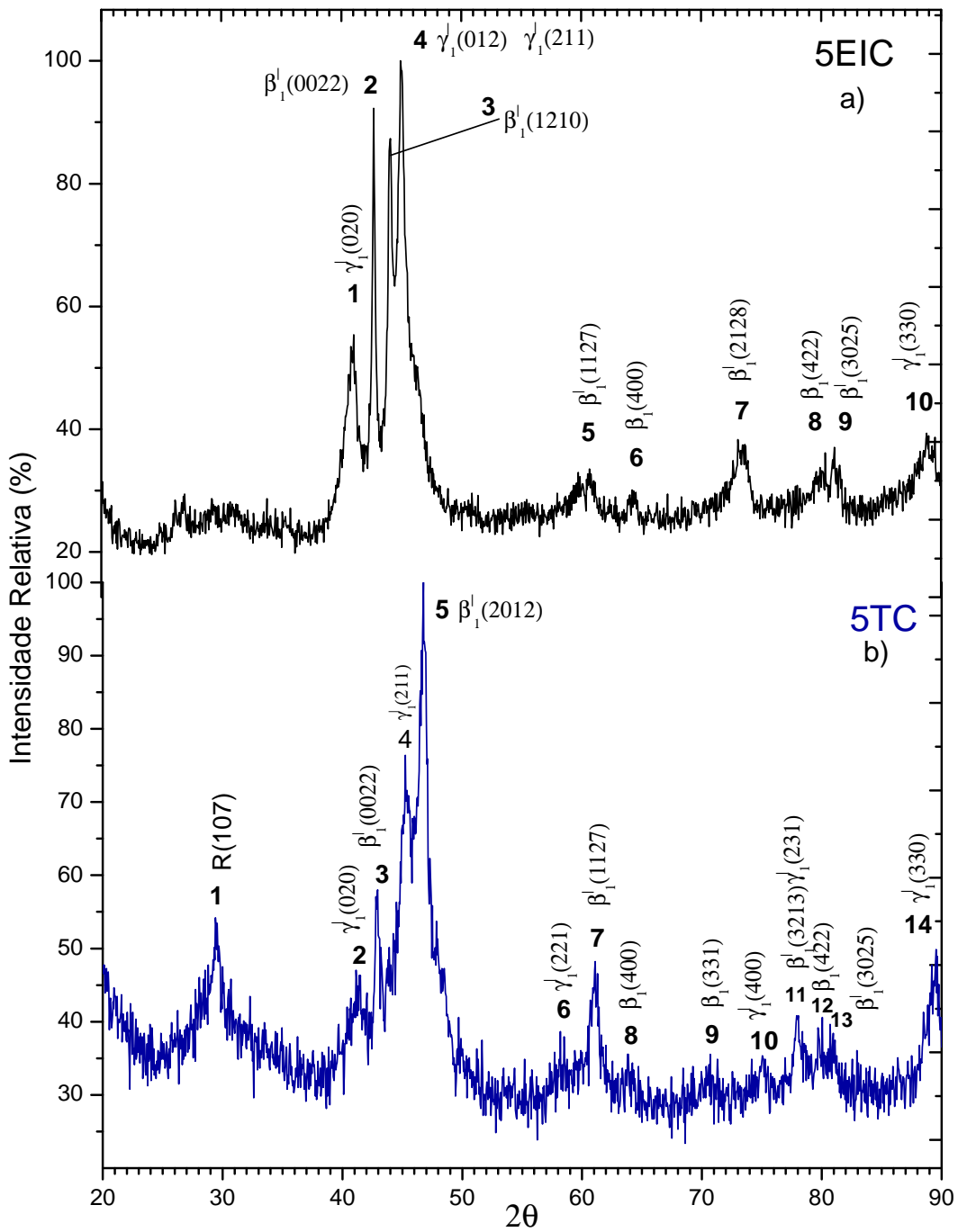


Figura 90 - Difratomogramas das ligas: a) CANP-5EIC e b) CANP-5TC.

4.6.6 Microdureza Vickers

Os testes de microdureza Vickers foram executados nas ligas CANP-5EIC e CANP-5TC. Os valores da microdureza tratados estatisticamente para se obter a média (HV), o desvio padrão (σ) e o erro absoluto (ϵ), são apresentados na Tabela 24. Os resultados mostram que os valores de microdureza da liga CANP-5EIC são superiores àqueles apresentados pelas ligas CANP-1EIC e CANP-3EIC (Tabelas 10 e 17).

Tabela 24 - Valores de microdureza Vickers das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC.

Amostra	HV(kgf/mm²)	σ(kgf/mm²)	ϵ(kgf/mm²)
CANP-5EIC	379,8	7,9	15,5
CANP-5TC	265,5	5,9	11,6

4.6.7 Resistividade elétrica

A Tabela 25 mostra os valores a resistividade elétrica média (ρ), desvio padrão (σ) e o erro absoluto, obtidos pelo método de 4 terminais para as ligas CANP-5EIC e CANP-5TC. Esses valores são superiores aqueles apresentados pelas ligas CANP-1EIC e CANP-3EIC.

Tabela 25 – Resistividade elétrica das ligas CANP-5EIC e CANP-5TC.

Amostra	ρ($\mu\Omega\text{cm}$)	σ($\mu\Omega\text{cm}$)	ϵ($\mu\Omega\text{cm}$)
CANP-5EIC	19,35	0,06	0,12
CANP-5TC	17,73	1,51	2,97

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Estado inicial

Os resultados da análise semi-quantitativa de composição química das ligas CANP-1, CAN-3 e CANP-5 no estado inicial estão apresentados na Tabela 26. Os resultados mostram que as ligas CANP-1 e CANP-3 possuem composição química diferentes.

Tabela 26 – Composição química método ZAF.

Amostra	Cu(% peso)	Al(% peso)	Ni(% peso)
CANP-1	80,8	15,1	4,1
CANP-3	81,8	14,6	3,6
CANP-5	80,4	15,6	4,0

As três ligas no estado inicial são constituídas pelas fases martensíticas γ'_1 e β'_1 , ordenadas do tipo Cu_3Ti (Karsson, 1951) e do tipo AlCu_3 (Warlimont e Wilkens, 1964), respectivamente, e a fase de alta temperatura β_1 , ordenada do tipo BiF_3 (Friske e Anorg, 1949), tendo alta homogeneidade química, sendo que a fase β_1 está presente em menor fração volumétrica. Estas ligas possuem picos de difração de raios X praticamente idênticos (Figura 91).

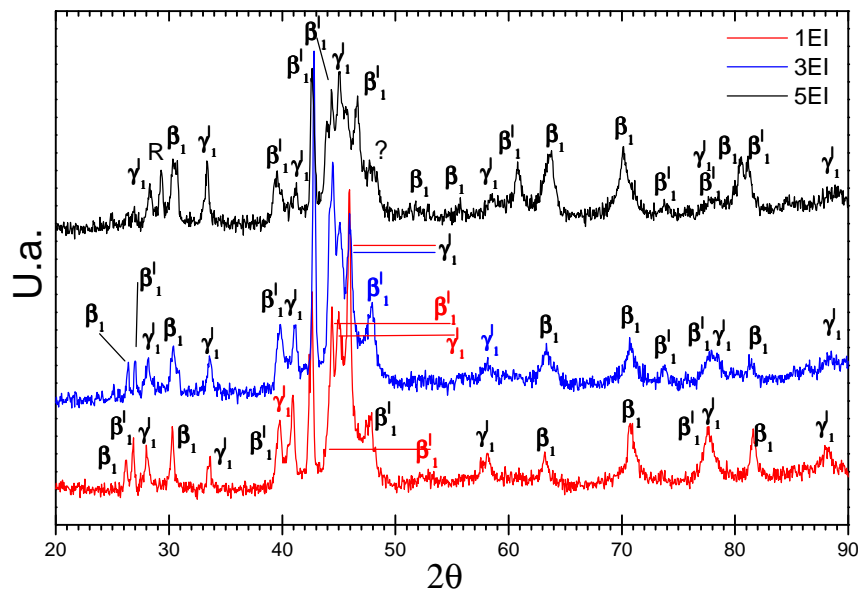


Figura 91 – Difratomogramas das ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 no estado inicial.

A liga CANP-5 no estado inicial além das fases mencionadas, é constituída ainda pela fase R com estrutura $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ ordenada em pequena fração volumétrica, tendo também alta homogeneidade química.

As fases β_1 e R estão presentes em pequena quantidade devido à solidificação rápida da pequena massa de metal líquido injetado em uma coquilha metálica (têmpera moderada).

De acordo com a literatura, as fases martensíticas β'_1 e γ'_1 apresentam microestrutura na forma de lamelas ou agulhas (Kurdjumov e Handros, 1949; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999). Esta microestrutura foi confirmada através do MEV, MO e MFA, para as três ligas no estado inicial.

Sabe-se que ligas com EMF, em particular ligas Cu-Al-Ni, podem sofrer uma única transformação ($\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ou $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$) ou uma transformação mista ($\beta_1 \rightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$) dependendo da composição química (Recarte *et al.*, 1999). Recarte *et al.* (2004) confirmaram que esta transformação mista está presente na estrutura da liga Cu-13,7%Al-4%Ni (% em peso), a qual apresenta composição química bem próxima das ligas estudadas.

As três ligas no estado inicial possuem semelhança na composição fásica, no entanto, observou-se diferença no comportamento mecânico (Figura 92). As ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 apresentaram tensão máxima e deformação de ~1340MPa e ~12,5%, ~1217MPa e ~11%, ~1124MPa e 7,6%, respectivamente.

A diferença nas propriedades mecânicas das ligas CANP-1 e CANP-3 (Figura 92) confirma a diferença existente na composição química das mesmas (Tabela 26). A liga CANP-5 possui valores de tensão máxima e deformação inferiores aos das outras duas.

O comportamento mecânico das três ligas submetidas à deformação por compressão caracteriza-se, em geral, pela resposta elástica sobre a tensão aplicada e pelo alto valor de tensão máxima suportada antes de atingir a fratura, o que não é típico para as ligas com EMF que apresentam o patamar de “pseudo-escoamento” e baixos valores de tensão máxima.

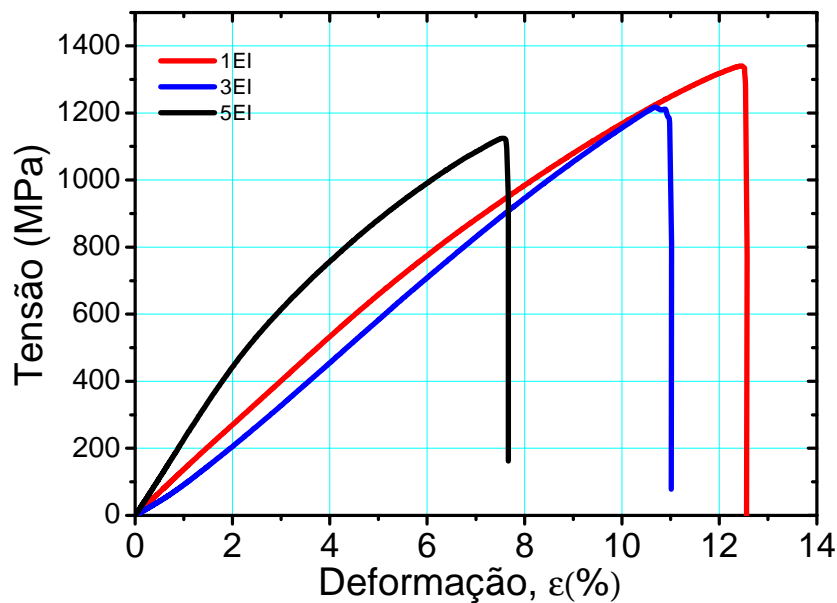


Figura 92 - Diagrama “tensão – deformação” por compressão das ligas: CANP-1, CANP-3 e CANP-5 no estado inicial.

Os valores médios de microdureza para as três ligas em estudo são próximos (Tabela 27). A resistividade elétrica da liga CANP-1 difere significativamente dos valores apresentados pelas ligas CANP-3 e CANP-5. Isso se deve à diferença existente no tamanho de grãos. De acordo com a Tabela 27, a liga CANP-1 possui o intervalo de tamanho de grão superior aos das ligas CANP-3 e CANP-5. Quanto maior o tamanho dos grãos menor será a quantidade de contornos de grãos, facilitando a condução elétrica e, portanto, reduzindo a resistividade elétrica.

Tabela 27 – Comparação entre os valores médio de microdureza e resistividade elétrica e faixa de tamanho de grãos para as ligas CANP-1, CANP-3, e CANP-5 no estado inicial.

Amostra	Microdureza	Resistividade elétrica	Faixa de tamanho de grão (μm)
	Média	Média($\mu\Omega\text{cm}$)	
CANP-1EI	338,1	14,7	42-338
CANP-3EI	331,1	16,1	30-120
CANP-5EI	326,2	16,1	15-160

Estado após a betatização e têmpera

A Tabela 28 mostra as temperaturas de transformação obtidas pelo método da tangente das curvas característica da resistividade elétrica em função da temperatura que estão apresentadas na Figura 1 (Anexo B), para as ligas CANP-1T, CANP-3T e CANP-5T. A diferença na temperatura de transformação das ligas CANP-1 e CANP-3 confirma a diferença existente na composição química das mesmas (Tabela 26).

Tabela 28 – Temperatura de transformação determinadas pelo método da tangente.

Amostra	Temperatura de transformação (°C)				Histerese (°C) (ΔT)
	A_s	A_f	M_s	M_f	
CANP-1T	80	89	82	67	10
CANP-3T	67	74	66	55	10
CANP-5T	0	8	-2,0	-12	12

As três ligas após a betatização e têmpera são constituídas pelas mesmas fases existentes no estado inicial, porém com diferença na fração volumétrica (Figura 93). Estas ligas também apresentaram homogeneidade química.

Nota-se a ausência da fase R na liga CANP-5T. O difratograma da liga CANP-5T difere daqueles apresentados pelas ligas CANP-1T e CANP-3T, que são bem próximos. A têmpera não modifica a microestrutura martensítica das ligas em estudo.

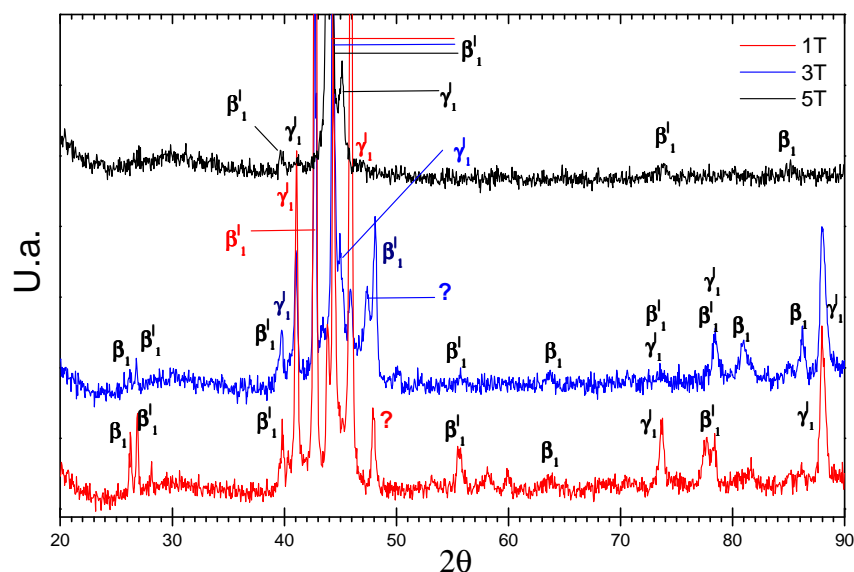


Figura 93 - Difratogramas das ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 após têmpera.

A Figura 94 mostra o gráfico “tensão - deformação” das três ligas após a betatização e têmpera. As curvas têm uma tendência ao patamar de pseudo-escoamento, característico das ligas com EMF. As ligas CANP-1T, CANP-3T e CANP-5T possuem tensão e deformação máxima de ~1153MPa e ~17,6%, ~680MPa e ~11%, ~706MPa e 8,5%, respectivamente. As ligas CANP-3 e CANP-5 têm um comportamento mecânico semelhante. Já a liga CANP-1 apresentou tensão máxima e deformação superiores aos das outras ligas. Comparando com os resultados do estado inicial (Figura 92), houve redução nos valores de tensão e deformação máxima das ligas CANP-3 e CANP-5 após à betatização e têmpera. A liga CANP-1T apresentou diferença em relação a CANP-1EI (Figura 92), houve uma ligeira redução na tensão máxima e um aumento significativo na deformação máxima.

A diferença no comportamento mecânico das ligas CANP-1T e CANP-3T (Figura 94), confirma a diferença na composição química das ligas CANP-1 e CANP-3.

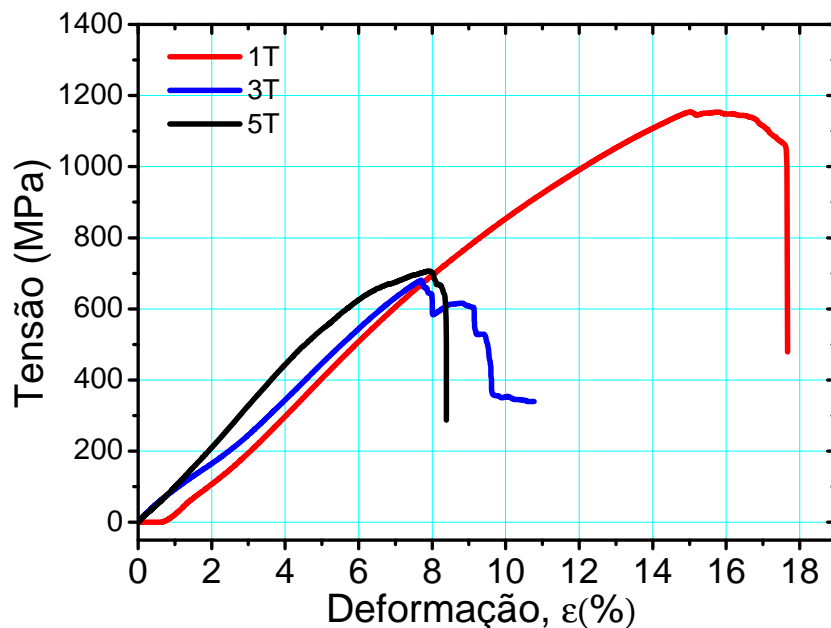


Figura 94 - Diagrama “tensão – deformação” por compressão das ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 após têmpera.

De acordo com os resultados que são mostrados na Tabela 29, há uma redução nos valores de microdureza e resistividade elétrica após a betatização e têmpera, comparando com o estado inicial (Tabela 27).

Ocorreu aumento no tamanho dos grãos das três ligas após a betatização e têmpera (Tabela 29) comparando com estado inicial (Tabela 27). Provavelmente, este aumento seja responsável pela variação nos valores das propriedades física e mecânica. A redução nas tensões máximas atingida no ensaio de compressão ocorreu provavelmente porque houve crescimento dos grãos, o que leva a diminuição da resistência mecânica nos metais. É provável que o crescimento dos grãos seja provocado pela redução da energia superficial associada aos contornos de grãos.

Tabela 29 - Comparação entre os valores médios de microdureza e resistividade elétrica e faixa de tamanho de grãos para as ligas CANP-1, 3, e 5 após a têmpera.

Amostra	Microdureza	Resistividade elétrica	Faixa de tamanho de grão (μm)
	Média (kgf/mm^2)	Média ($\mu\Omega\text{cm}$)	
CANP-1T	254,2	9,3	43-437
CANP-3T	256,4	6,4	82-415
CANP-5T	261,7	6,1	110-1954

O aumento dos tamanhos de grãos também é responsável pela redução significativa nos valores da resistividade elétrica das ligas em estudo, pois, quanto maior tamanho médio dos grãos menor será a quantidade de contornos de grãos, facilitando a condução elétrica e, portanto, reduzindo a resistividade elétrica.

Estado inicial após compressão

Após a deformação por compressão das três ligas no estado inicial, houve desaparecimento da fase β_1 nas ligas CANP-1EIC e CANP-3EIC e uma redução em fração volumétrica da mesma fase na liga CANP-5EIC (Figura 95), comparando com estado inicial (Figura 91) e após a betatização e têmpera (Figura 93).

Provavelmente ocorreu a transformação $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ induzida pela deformação. Sari *et al.*, (2008) estudaram a liga com composição Cu-11,92%Al 3,78%-Ni (em peso) e concluíram que a deformação causa mudança na quantidade relativa das fases martensíticas β'_1 e γ'_1 ; a transformação $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ é aumentada como resultado de 4,5% de deformação.

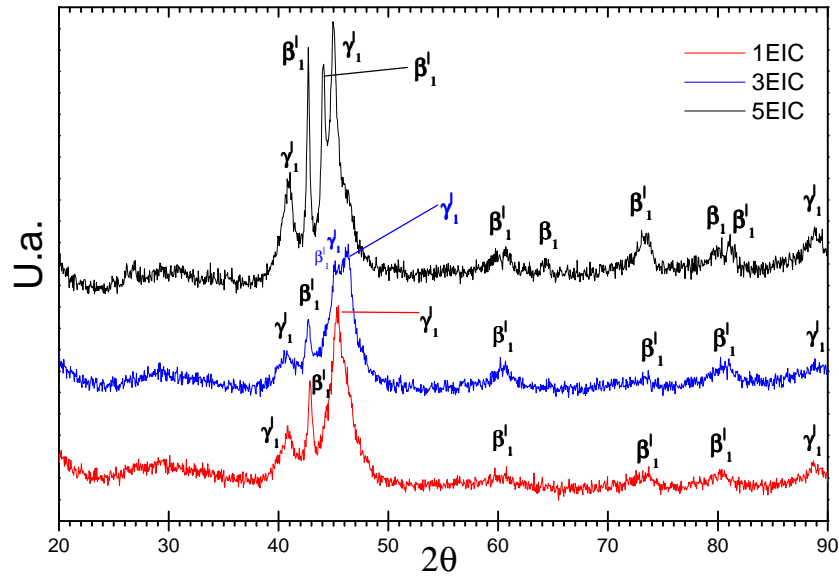


Figura 95 - Difratomogramas das ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 no estado inicial após deformação por compressão.

Diferente do que ocorre após a têmpera das ligas estudadas (Tabela 29), após a compressão destas, ocorreu um aumento da resistividade elétrica e da microdureza (Tabela 30). Isso se deve ao acúmulo de imperfeições, que aumenta a resistência mecânica e diminui a condutividade elétrica, elevando assim a resistividade elétrica.

Tabela 30 - Comparação entre os valores médio de microdureza e resistividade elétrica e faixa de tamanho de grãos para as ligas CANP-1, CANP-3, e CANP-5 no estado inicial após compressão.

Amostra	Microdureza	Resistividade elétrica	Faixa de tamanho de grão (μm)
	Média (kgf/mm^2)	Média ($\mu\Omega\text{cm}$)	
CANP-1EIC	346,2	15,8	30-272
CANP-3EIC	343,7	18,0	48-460
CANP-5EIC	374,8	19,3	43-211

Estado após a têmpera e compressão

Os difratogramas apresentados para as três ligas em estudo após a têmpera e compressão (Figura 96) são praticamente idênticos àqueles apresentados pelas três ligas no estado inicial após a compressão (Figura 95). Mostrando que é possível eliminar a fase de alta temperatura β_1 para as ligas CANP-1 e CANP-3 após esse tratamento. Na liga CANP-5, a fase β_1 está presente em pequena fração volumétrica.

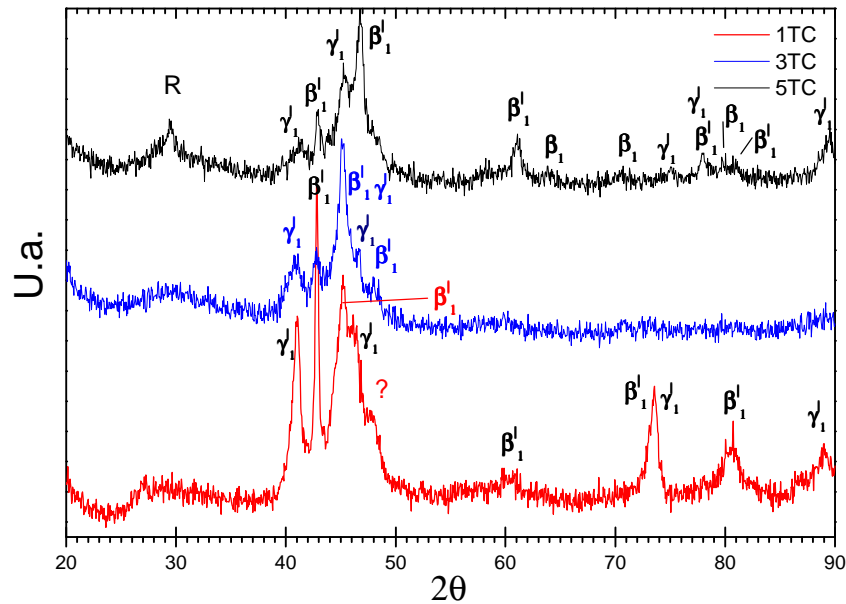


Figura 96 - Difratogramas das ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 no estado inicial após têmpera e deformação por compressão.

De acordo com a Tabela 31, houve uma redução nos valores médios da microdureza e resistividade elétrica, comparando com o estado inicial após a compressão (Tabela 30), apesar de não haver alteração na composição física. Provavelmente a diminuição desses parâmetros se deve ao aumento do intervalo do tamanho de grão.

Tabela 31 - Comparação entre os valores médio de microdureza e resistividade elétrica e faixa de tamanho de grãos para as ligas CANP-1, CANP-3, e CANP-5 após a têmpera e compressão.

Amostra	Microdureza	Resistividade elétrica	Faixa de tamanho de grão (μm)
	Média (kgf/mm^2)	Média ($\mu\Omega\text{cm}$)	
CANP-1TC	304,2	14,9	59-433
CANP-3TC	282,2	18,0	129-1057
CANP-5TC	265,5	19,0	68-336

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

As três ligas obtidas pela técnica de fusão à plasma seguida de moldagem por injeção apresentam a seguinte composição química em % peso Cu-15,1%Al-4,1%Ni (CANP-1), Cu-14,6%Al-3,6%Ni (CANP-3) e Cu-15,6%Al-4,0%Ni (CANP-5) com alta homogeneidade química e microestrutura formada por grãos com lamelas martensíticas no interior. A estrutura destas ligas é constituída predominantemente por fases martensíticas β'_1 e γ'_1 , entretanto há pouca participação das fases de alta temperatura β_1 e intermediária R. Essas fases estão presentes em pequena quantidade devido à solidificação rápida da pequena massa de metal líquido injetado em uma coquilha metálica (têmpera moderada). A diferença na temperatura de transformação das ligas CANP-1 e CANP-3 foi atribuída à diferença na composição química de acordo com a microanálise EDS com correção ZAF. As três ligas no estado inicial submetidas à deformação por compressão apresentam, em geral, um comportamento elástico até atingir a fratura. As ligas, respectivamente, apresentam tensão máxima e deformação de ~1340MPa e ~12,5% (CANP-1), ~1217MPa e ~11% (CANP-3) e ~1124MPa e 7,6% (CANP-5). A superfície fraturada exibe características de fratura frágil.

Após a betatização e têmpera, foi observado a presença das mesmas fases do estado inicial com homogeneidade química, mas com diferença na fração volumétrica. Comparando com estado inicial, houve um aumento do tamanho de grãos, responsável pela redução nos valores de resistividade elétrica, microdureza e tensão máxima de compressão; As curvas tensão x deformação mostraram uma tendência ao patamar de pseudo-escoamento, característico das ligas com EMF. As ligas apresentam tensão máxima e deformação de ~1153MPa e ~17,6% (CANP-1T), ~680MPa e ~11% (CANP-3T) e ~706MPa e 8,5% (CANP-5T). A superfície fraturada destas ligas também exibe características de fratura frágil.

A deformação por compressão, tanto do estado bruto de fusão quanto do temperado, gera deformações e imperfeições estruturais, provocando a realização das transformações de fases no sentido de formação das fases martensíticas e a reorientação das martensitas.

CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), das ligas no estado inicial, temperado, após compressão e após têmpera e compressão, para avaliar a influência desses tratamentos nas temperaturas de transformação.
2. Avaliar as alterações estruturais após o tratamento térmico de envelhecimento na faixa de temperatura entre 100 e 500°C, seguido de deformação por compressão.

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amengual, A. (2005) Martensitic transformation in shape memory alloys [on line]. Disponível em: <http://www.uib.es/depart/dfs/apl/index.html/> [capturado em 04 de janeiro de 2005]. Departamento de Física. Universidade de Balears. Palma, Espanha.

Basselink, P. A. e Sachdeva, R. C. L. (1995) Applications of shape memory effect. *Journal de Physique IV*, v.5, Supplément au JP III, 12, ICOMAT-95, p. 111-116.

Bown, M. (1956) *JCPDS 28-0016*. *Acta Crystallografica* v. 9, n. 70.

Calister, W. D. (2002) *Engenharia e Ciência dos Materiais*. Editora LTC, 5ª ed. Rio de Janeiro, RJ. 589p.

Chen, HR (Ed.). (2010) *Shape memory alloys, manufacture properties and applications*. Editora Nova Science Publishers, Inc. 1ª ed. New York.

Cuéllar E. L., (2002) Una introducción a las aleaciones con memória de forma *Ingenierías*, V. 5, nº165, p. 5-11.

Cunha Filho, P. L. (2002) *Obtenção e caracterização microestrutural da liga Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma*. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica). Recife – PE, Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, 75p.

Dynnikov, V. I., Santos, C. M. L., Braz Fernandes, F. M. (2005) Cu-Al-Ni shape memory actuators for anthropomorphic upper limb prostheses. In: *Anais do Encontro 1º Biomecânica*. Martinchel Abrantes, Portugal. Universidade de Abrantes, V. 1, p. 295-299.

Entwisle, A. R. (1971) The kinetics of martensite formation in steel. *Metallurgical Transactions*. v. 2., p2395-2407.

Fernandes, F. M. B. (2003) Ligas com Memória de Forma. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, p. 1-18.

Friske, H., Anorg. Z. (1949) JCPDS 11-0010. Allg. Chem. 258-198.

Funakubo, H. (1987) Shape Memory Alloys, v. 1, New York, Gordon and Breach Science Publisher.

Giroto, E.M.; Santos, I. A. (2002) Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como efetuá-las corretamente. Química Nova, v.25, n° 4, p.639-647.

Gomes, A. A. C., Reis, R. P. B., Silva, N. J., Araújo, C. J. (2008) *Caracterização de Ligas com Memória de Forma Fabricadas por Fusão a Plasma e Moldagem por Injeção*. In: 63º Congresso Anual da ABM. Santos, SP, Brasil. CD-ROOM. p. 2680-2689

Gonzalez, C. H. (2002) *Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre*. These de Le Grade de Docteur, Lyon – França, L'Institut National des Sciences Appliquees de Lyon, 177p.

Guimarães, J. R. C., (1981) Conceito, cinética e morfologia da transformação martensítica em aços. *Revista latinoamericana de Metalurgia y materiales*, v. 1, n° 1.

Harrison, J.D. e Hodgson, D.E. (1975) *Use of TiNi in mechanical and electrical connectors*. In: *Shape memory effect in alloys*. Editado por Jeff Perkins, London, p. 517-524.

Jouneau, P. H., Stadelmann, P. (1998) Electron Microscopy Image Simulation [online]. Disponível em: <http://cecm.insa-lyon.fr/CIOLS/crystal4.pl/> [capturado em 20 de junho de 2005]. Centre Interdepartemenal de Microscopie Electronique. EPEL, Lausanne. Copyright 1995-1998.

Kainuma, R., Satoh, N., Liu, X.J., Oknuma, I., Ishida, K. (1998) Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu–Al–Mn system. *Journal of Alloys and Compounds* 266, p. 191–200.

Karsson, J. (1951) *JCPDS 07-0108*. Inst. Met. n. 79-391.

Kayah, N., Cakmak, S., Adigüzel, O. (1995) Cycling Effects on Transformations Behaviors in Shape Memory CuZnAl Alloys. *Journal de Physique IV, ICOMAT95*, p. 895-900.

Krishnan, R. V.; Delaey, L.; Tas, H. (1974) Thermoelasticity, pseudoelasticity, and the Memory effects associated with martensitic transformations. Part 2, The Macroscopic Mechanical Behavior. *Journal of Materials Science* 9, p. 1536-1544.

Kurdjumov, G. V. (1948) Transformações adifusionais em ligas. *J. Technical Physics*. v. 18., n. 8., p. 999-1025.

Kurdjumov, G.V., Handros, L. G. (1949) Equilíbrio termoelástico em transformações martensíticas. *Doklady Akademii Nauk. SSSR*. n. 2., p. 221-214.

Landa, M. (2000) Ultrasonic Characterization of martensitic transformation in Cu based shape memory alloys. *Proceedings of 15th World Conference on Nondestructive Testing*. Roma, Italy. CD-ROOM. p. 1-8.

Lara-Rodriguez, G. A.; Gonzalez, G.; Flores-Zúñiga, H.; Cortéspérez, J. (2006) The Effect of Rapid Solidification and Grain Size on the Transformation Temperatures of Cu-Al-Be Melt Spun Alloys. *Materials Characterization*, 57, p. 154-159.

Lifshis, B.G., Krapochin, V.S., Linetskiy, I.L. (1980) *Propriedades físicas de metais e ligas*. Metalurgia. Moscou. 319p.

Lojen, G.; Anzel, I.; Keneissl, A.; Krizman, A.; Unterweger, E.; Kosec, B.; Bizjak, M. (2005) Microstructure of Rapidly Solidified Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Ribbons, *Journal of Materials Processing Technology*, p. 220-229.

Machado, L. G., Savi, M. A. (2003) Medical applications of shape memory alloys, *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, p. 683-691.

Magee, C. L. (1970) The Kinetics of Martensite Formation in Small Particles *Metallurgical Transactions*. v. 2, p2419-30.

Matlakhov, A. N.; Braga, F. O.; Matlakhova, L. A.; Araújo, C. J. (2011) Estrutura e propriedades de uma liga policristalina Cu-Al-Ni obtida por fusão a plasma e submetida à deformação por compressão, *12º Seminário de Não-Ferrosos da ABM*. São Paulo, Brasil.

Matlakhova, L. A., Kovneristy, Y. K., Fedotov, S. G. (1986) Shape memory and shape reversibility effects in a TiNi alloy as function of deformation. *J. Physics. Metallurgical*. v. 62., n. 2., p. 344-348.

Matlakhova, L. A., Pereira E. C., Matlakhov, A. N., Monteiro, S. N. (2010) Structure and properties of monocrystalline Cu-Al-Ni alloy submitted thermal Cycling under load. In: Chen, HR. Shape memory alloys, manufacture properties and applications. *Editora Nova Science Publishers, Inc.* 1^a ed. New York. p. 113-143.

Matlakhova, L. A., Pereira E. C., Matlakhov, A. N., Monteiro, S. N., Rodríguez, R. J. S., (2011) Stress assisted thermal cycling treatment of a monocrystalline Cu-Al-Ni alloy. *Materials Science Research Journal*. v. 5., Nova Science Publishers, Inc. p. 31-50.

Miyazaki, S.; Otsuka, K.; Sakamoto, H et all. (1981) The fracture of Shape Memory Alloy. *T. JPN. I Met.*, v. 22, n. 4, p. 244-252.

Nishiyama. Z. (1978) Martensitic transformation. *Academic Press*. p. 14-79.

Novikov I. (1994) *Teoria dos tratamentos térmicos dos metais*. Editora UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. 550p.

- Oliveira, E. C. P. (2009) *Estudo da estabilidade estrutural e propriedades de ligas à base de Cu-Al-Ni solicitadas a tratamentos termo-cíclicos*. Tese de doutorado - Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 224p.
- Otsuka, K. (1971) Origin of memory effect in Cu-Al-Ni alloy. *Japanese J. of Applied Physics*. v. 10. n. 5. p. 571-579.
- Otsuka, K.; Ren, X. (1999) Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys, *Intermetallics*, 7, p. 511-528.
- Otsuka, K., Shimizu, K. (1969) *Morphology and Crystallography of Thermoelastic gamma Cu-Al-Ni Martensite*. *Japanese Journal of Applied Physics*, October v. 8. n. 10.
- Otsuka, K., Wayman, C.M. (1992) *Martensitic Transformations*. In: Proceeding international conference. ICOMAT, Monterey, 1125p.
- Otsuka, K., Wayman, C. M. (1999) *Shape Memory Materials*. 1ª ed. *University Press. United Kingdom-Cambridge, USA*. 284p.
- Paiva, A., Amorim S. M.; Pacheco, P. E., (2003) Modelos Constitutivo para com memória de forma, 2º Congresso Temático de aplicação de Dinâmica e Controle da Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e computacional, São José dos Campos. São Paulo. Série Arquimedes, v.2 do DINCON.
- Patoor, E.; Lagoudas, D. C.; Entchev, P. B.; Brinson, L. C.; Gao, X. (2006) Shape Memory Alloys, Part I: *General Properties and Modeling of Single Crystals*, *Mechanics of Materials*, 38, p. 391-429.
- Pereira, E. C. (2006) *Influência de Tratamentos Termo-Cíclicos sob Cargas na Estrutura e Propriedades das Ligas Monocristalinas à base de Cu-Al-Ni com Efeitos Não Elásticos*. Tese de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. 131p.

- Pereira, E. C. (2007). Structure of a monocrystalline Cu-Al-Ni submitted to thermal cycling treatment under load. *21º Congresso da Sociedade brasileira de microscopia e microanálise – CSBMM Búzios Rio de Janeiro-Brasil.*
- Perkins, J. (1975) *Shape Memory Effects in Alloys*. In: Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Effects and Applications. Toronto-Ontário, Canada. 470p.
- Petty, E.R. (1970) *Martensitic Fundamentals and technology - London: Longman Group*, capítulo 2, p.11- 26.
- Picornell, C., Rapacioli, R., Pons, J., Casarl, E. (1999) Two Way Shape Memory Effect in Cu-Al-Ni Single Crystals, *Materials Science and Engineering A*, p.605-609.
- Pina, E. A. C. (2006) *Estudo da estabilização na liga Cu-Al-Mn com memória de forma*. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), Recife – PE, Universidade Federal de Pernambuco, 60p.
- Priadko, A., Vahhi, I. (1997) Robototechnic constructions based on Cu-Al-Ni single crystal actuators. *In: International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*. California, USA. p. 1237-1243.
- Queiroga, S. L. M. (2006) *Estudo de uma liga Cu-Al-Ni com memória de forma visando aplicações em sistema de proteção contra sobrecargas de elétricas*. Tese de mestrado, Campina Grande – PB, Universidade de Campina Grande - UFCG - , p 1-23.
- Recarte, V., Pérez-Landazábal, J. I., Rodríguez, P. P., Bocanegra, E. H., Nó, M. L., San Juan, J. (2004) Thermodynamics of thermally induced martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Acta Materialia* 52. p. 3941-3948.
- Recarte, V., Pérez-Sáez, R. B., Bocanegra, E. H., Nó, M. L., San Juan, J. (1999) Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu-

- Al-Ni shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*. A 273-275. p. 380-384.
- Reed-Hill, R. E. (1982) *Princípios da Metalurgia Física*. 2ª Ed. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro, RJ. 776p.
- Sari, U.; Kirindi, T. (2008) Effects of Deformation on Microstructure and Mechanical Properties of a Cu-Al-Ni shape memory alloy. *Materials Characterization*, vol.59, p. 920-926.
- Santos, C. M. L., Cunha, F. L., Dynnikov, V. I. (2003) The application of Shape Memory Actuators in Anthropomorphic Upper Limb Prostheses. *Artificial Organs*. Blackwell Science. USA. v. 27. n. 5. p. 473-477.
- Schetky L. M., (1979) Shape-Memory Alloys, *Scientific American*, v. 241, No. 5, p. 74-82.
- Schofield, D. e Miodownik, A. P. (1980) Aging effects in copper-based shape memory alloys. *Met. Technol.*, v 7, p. 167-173.
- Shimizu, K., Tadaki, T. (1987) *Shape Memory Alloys*. Ed Gordon & Breach Science Publishers. New York.
- Silva, R. F., (2008) Metais com memória de forma. <www.cv.ua.pt>[acessado em 5 de novembro de 2008], Universidade de Aveiro, Portugal.
- Silva, M. M; Silva, N. J.; Santos, M. A.; Araújo, C. J. (2006) Propriedades físicas e mecânicas de uma liga Cu-Al-Ni com memória de forma. In: *61º Congresso Anual da ABM*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. CD-ROOM. p. 2942-2950.
- Souza, S.A. (1993) *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos: Fundamentos Teóricos e Práticos*. 6ª reimp. São Paulo, Edgard Blucher.

Suresh, N., Ramamurty U., (2006) Effect of aging on mechanical behavior of single crystal Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Materials science engineering*. p. 1-8.

Vol, L. E. (1966) Estrutura e Propriedades dos Sistemas Metálicos Binários. Moscou, Rússia. v. 1. 755p.

Warlimont, H., Delaey, L., Krishnan, R. V., Tas, H. (1974) Review: Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. Parte 3: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Materials Science*. n. 9. p. 1536-1544.+

Warlimont, H., Wilkens, Z. (1964.) *JCPDS 28-0005*.Metallkd. 55-382.

Wayman, C.M. (1975) Deformation, mechanisms and other characteristics of shape memory alloys. In: *PERKINS, Jeff. Shape memory effects in alloys*. 1ª. ed. Plenum Press. 1-27.

Wayman, C. M. (1982) Deformation, Mechanisms and other characteristics of Shape Memory Alloys. Department of Metallurgy and Mining Engineering and Materials Research Laboratory, *University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, USA*.

Willey, L. A., KulKarni, A. D., (2005) Diagrama de Fases [on line]. Metals Handbook. Ed. ASM International. Disponível em: <http://www.infomet.com.br/> [capturado em 02 de março de 2005].

Worden, K., Bullough W. A., Haywood J. (2003) Smart technologies, World Scientific, pp.109–135.

Zhu, J. J., Liew, K. M. (2003) Description of Deformation in Shape Memory Alloys from D0₃ Austenite to 18R Martensite by Group Theory, *Acta Materialia*, 51, p. 2443-2456.

ANEXO A: Fichas JCPDS para identificação das fases.

Tabela 1 – Difratoograma da fase martensítica γ'_1 do tipo Cu_3Ti .
(Ficha JCPDS 07 – 0108; Radiação Cu- K_α ; Sistema ortorrômbico; Karsson, J.,
Inst. Met., 79-391, 1951)

2θ	d (nm)	(%)	hkl	2θ	d (nm)	I (%)	hkl
19,553	0,454	5	001	78,379	0,1220	10	032
26,132	0,341	5	101	78,609	0,1217	20	231
26,936	0,331	5	110	85,845	0,1132	5	004
28,517	0,313	5	011	86,798	0,1122	5	402
33,345	0,2687	5	111	87,089	0,1119	20	223
39,815	0,2264	10	002	87,976	0,1110	10	330
40,167	0,2245	30	201	89,397	0,1096	5	014
41,558	0,2173	40	020	90,446	0,1086	30	412
45,153	0,2008	60	012	104,193	0,0977	5	241
45,487	0,1994	100	211	120,711	0,0887	10	015
58,044	0,1589	5	212	129,596	0,0852	5	342
58,856	0,1569	5	022	133,512	0,0839	20	215
59,105	0,1563	20	221	134,479	0,0836	5	025
61,898	0,1499	5	122	135,138	0,0834	20	243
72,482	0,1304	20	203	136,151	0,0831	10	611
73,264	0,1292	10	400	143,599	0,08115	10	052
76,226	0,1249	5	213	144,031	0,08105	20	251

Tabela 2 – Difratoograma da fase R ordenada.

(Ficha JCPDS 28 – 0016; Radiação de Cu-K α ; Sistema romboédrico; Technisch Physische Diendt., Delft., Netherlands, ICDD, Grant. in Aid., 1975)

2 θ	d (nm)	I (%)	hkl	2 θ	d (nm)	I (%)	hkl
6,640	1,33	16	003	51,579	0,1770	2	202
13,283	0,666	6	006	52,711	0,1735	<1	205
19,981	0,444	26	009	53,982	0,1697	3	027
25,135	0,354	35	101	54,768	0,1674	3	208
25,427	0,350	4	012	55,100	0,1665	1	0024
27,437	0,3248	2	015	56,553	0,1626	1	1115
29,574	0,3018	19	107	59,123	0,1561	2	0123
30,840	0,2897	24	018	60,071	0,1538	<1	0213
33,600	0,2665	1	0015	61,389	0,1509	<1	2014
33,718	0,2656	3	1010	63,778	0,1458	3	1025
35,293	0,2541	<1	0111	64,261	0,1448	22	0216
38,679	0,2326	1	1013	65,811	0,1417	3	2017
40,490	0,2226	2	0114	70,003	0,1342	2	211
44,096	0,2052	98	110	72,164	0,1307	2	217
44,277	0,2044	100	1016	72,829	0,1297	2	128
46,258	0,1961	12	0117	73,116	0,1293	2	1124
47,746	0,1903	<1	0021	76,617	0,1242	1	2023
48,842	0,1863	10	119	78,626	0,1215	<1	1214
50,361	0,1810	<1	1019	78,983	0,1211	1	0023
51,413	0,1775	4	021	80,782	0,1188	2	0225

Tabela 3 – Difratoograma da fase β_1 do tipo BiF_3 .
(Ficha JCPDS 11 – 0010; Radiação de $\text{Cu-K}\alpha$; Sistema cúbico; Hund Friske,
Z. Anorg. Allg. Chem., 258, 198, 1949)

2θ	d (nm)	I (%)	hkl	2θ	d (nm)	I (%)	hkl
26,386	0,338	100	111	86,034	0,113	60	511
30,509	0,293	80	200	92,186	0,107	20	521
30,224	0,262	30	210	96,413	0,103	30	440
43,729	0,207	95	220	102,281	0,099	65	531
51,954	0,176	90	311	104,496	0,097	40	600
54,278	0,169	40	222	108,480	0,095	20	611
56,451	0,163	30	320	112,528	0,092	40	620
63,743	0,146	40	400	119,153	0,089	35	533
65,761	0,142	30	410	121,167	0,088	30	622
70,241	0,134	70	331	131,653	0,084	20	444
72,098	0,131	60	420	140,144	0,082	60	551
79,945	0,120	65	422				

Tabela 4 – Difratoograma da fase β'_1 ordenada do tipo AlCu_3 .
(Ficha JCPDS 28 – 0005; Radiação de $\text{Cu-K}\alpha$; Sistema ortorrômbico;
Warlimont, H., Wilkens, Z Metallkd., 55, 382, 1964)

2θ	d (nm)	I (%)	hkl	2θ	d (nm)	I (%)	hkl
20,026	0,443	3	10-1	52,419	0,1744	2	1123
26,345	0,338	8	111	55,112	0,1665	8	02-2-2
27,163	0,328	12	011	57,048	0,1613	8	12-20
30,345	0,2943	2	10-1-2	60,022	0,1540	2	21-2-1
34,575	0,2592	3	0-20	63,440	0,1465	4	20-2-4
40,281	0,2237	50	202, 122	68,994	0,136	2	0133
42,736	0,2114	65	0022	72,795	0,1295	25	320, 040
44,807	0,2021	100	20-10	78,300	0,1220	10	2032
46,608	0,1947	80	12-1-2	82,432	0,1169	6	2034
51,405	0,1776	2	20-1-6	86,900	0,112	2	242

ANEXO B: TEMPERATURA DE TRANSFORMAÇÃO DAS LIGAS CANP-1, CANP-3 E CANP-5 APÓS BETATIZAÇÃO E TÊMPERA.

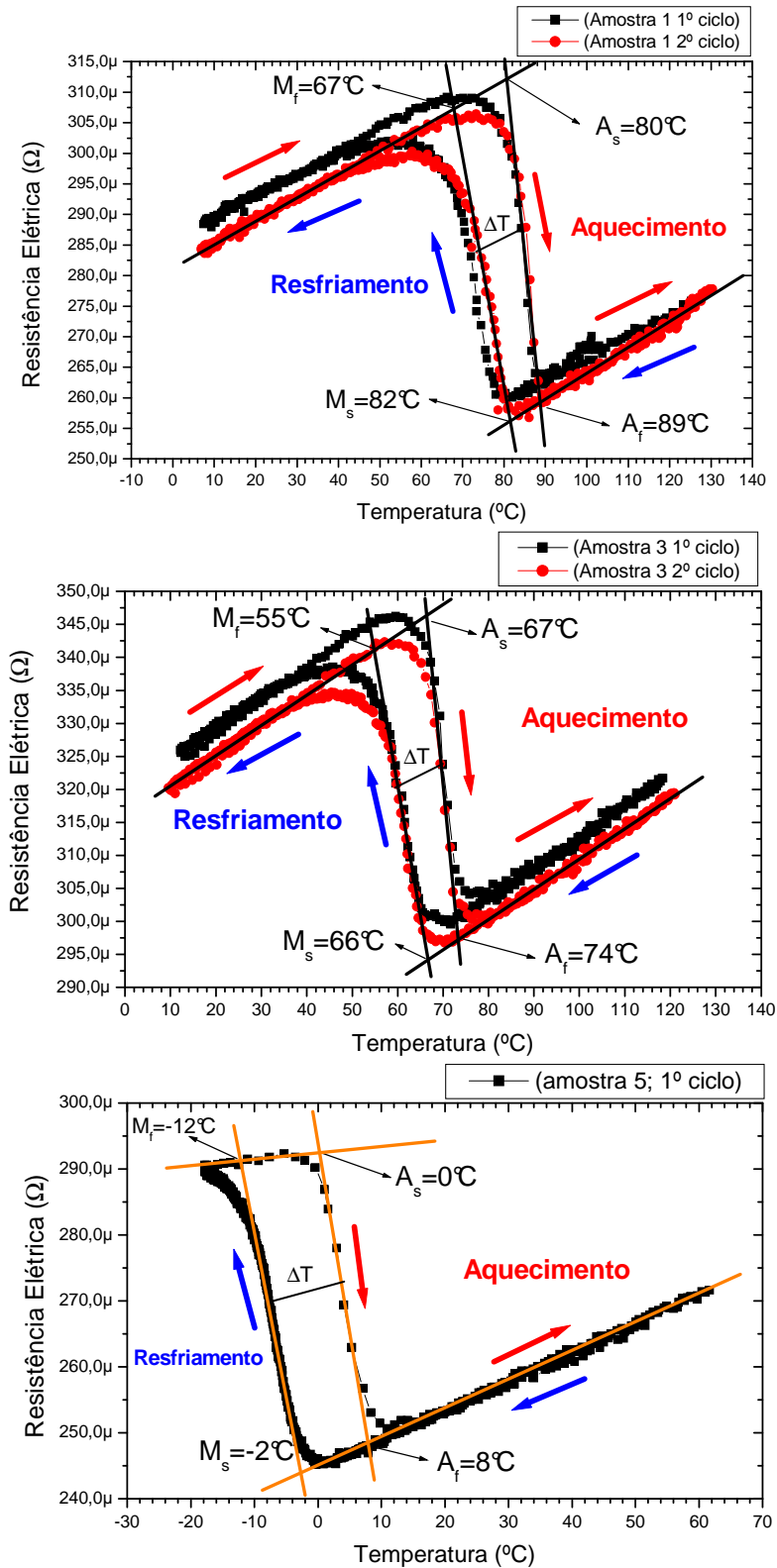


Figura 1 - Determinação das temperaturas de transformação por variação de resistência elétrica para as ligas CANP-1, CANP-3 e CANP-5 após betatização e têmpera (LaMMea).