

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TERMO-CÍCLICOS SEM E SOB CARGAS NA  
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA MONOCRISTALINA À BASE DE  
CU-AL-NI COM EFEITOS NÃO ELÁSTICOS”

ELAINE CRISTINA PEREIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS  
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO – 2006

“INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TERMO-CÍCLICOS SEM E SOB CARGAS NA  
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA MONOCRISTALINA À BASE DE  
CU-AL-NI COM EFEITOS NÃO ELÁSTICOS”

ELAINE CRISTINA PEREIRA

"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”.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
FEVEREIRO – 2006

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

06/2006

Pereira, Elaine Cristina

Influência de tratamentos termo-cíclicos sem e sob cargas na estrutura e propriedades da liga monocristalina à base de Cu-Al-Ni com efeitos não elásticos / Elaine Cristina Pereira. – Campos dos Goytacazes, 2006.

xi, 131 f. : il.

Orientadora: Liudmila Aleksandrovna Matlakhova.

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, 2006.

Área de concentração: Metalurgia física

Bibliografia: f. 110-117

1. Tratamentos termo-cíclicos 2. Liga monocristalina Cu-Al-Ni 3. Transformações martensíticas reversíveis 4. Efeito de memória de forma 5. Estrutura e temperaturas críticas I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 669.96

“INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TERMO-CÍCLICOS SEM E SOB CARGAS NA  
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA MONOCRISTALINA À BASE DE  
CU-AL-NI COM EFEITOS NÃO ELÁSTICOS”

ELAINE CRISTINA PEREIRA

"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”.

Aprovada em 15 de fevereiro de 2006.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Vladimir Ivanovitch Dynnikov – (PhD., Engenharia Mecânica – UFES)

---

Prof. Sérgio Neves Monteiro – (PhD., Engenharia de Materiais – UENF.)

---

Prof. Luis Augusto Hernandez Terrones – (DSc., Engenharia de Materiais – UENF.)

---

Prof. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova (PhD., Engenharia de Materiais – UENF)

*“Filho meu, se aceitares as minhas palavras e esconderes contigo os meus mandamentos, para fazeres atento à sabedoria o teu ouvido e para inclinares o teu coração ao entendimento e, se clamares por inteligência, e por entendimento alçares a voz, se buscares a sabedoria como a prata e como a tesouros escondidos a procurares então, entenderás o temor do Senhor e acharás o conhecimento de Deus. Porque, o temor do Senhor é o princípio do Saber”.*

*Pv. 2:1-5, 1:7a*

À Deus, meu amor maior.

Aos meus pais, Geraldo e Lúcia, pelo amor e presença constante.

Aos meus irmãos, Thiago e Camila, pelo carinho e amizade.

Ao meu namorado Rogério, pelo amor, carinho e dedicação.

## **Agradecimentos**

Agradeço em primeiro lugar à Deus, a razão de todas as coisas.

Agradeço em especial ao Prof. Romeu Abrahão Pereira, pelo incentivo para o meu ingresso ao curso de Pós-graduação. À minha orientadora e amiga Professora Lioudmila pela confiança, paciência, carinho, dedicação e presença constante. Ao Professor Anatoliy pelo apoio, atenção e auxílio nos trabalhos de pesquisa. Aos amigos que me ajudaram durante esta etapa da minha vida, Amanda, Ana Paula, Bruno, Elaine, Eliana, Érika, Glauce, Hellen, Isabella, Josemar, Karine, Luciano, Patrícia, Renata, Rodolfo, Rosemberg, Sarah, Selma e Stelamaris. Agradeço em especial aos amigos Djalma e à Ariella, pela amizade, alegria e presença constante.

Ao aluno de graduação Marcelo pelo auxílio Ao Professor Rubén Sánchez Rodríguez e à Pesquisadora Teresa Elígio Castilló pela realização das análises DSC. À Pesquisadora Rosane Toledo pelo carinho e pelas realizações de análises de raios-X. Agradecimentos ao Professor Eduardo Atem pela realização dos ensaios de deformação e auxílio no *Abstract*, juntamente com o aluno de graduação Marcelo. Ao Professor Sérgio Neves Monteiro pelo auxílio e apoio nos trabalhos técnicos. Ao Pesquisador Henrih Lubman do Instituto de Metalurgia e Materiais da Academia de Ciências da Rússia, pela realização das análises difratométricas. Ao técnico do laboratório de super duros, Carlan Ribeiro Rodrigues, pela paciência e auxílio no desenvolvimento do dispositivo para realização dos ensaios experimentais. Ao técnico do laboratório de metalurgia física, Ronaldo Quintanilha pelo apoio e palavras de encorajamento. Aos demais professores do LAMAV/CCT/UENF que de alguma forma contribuíram. Aos colegas do laboratório “metalurgia física” pela companhia e ambiente familiar. Aos funcionários do LAMAV, especialmente Ivanilda, pela alegria e amizade.

Aos meus avós, Rita, José Gonçalves e Rosa, pelas orações e presença constante. À todos meus familiares, tios(as), primos(as), cunhados(as) pela força e orações.

Ao Pastor e membros da Igreja Metodista Central em Muriaé pelas orações.

À todos que de alguma forma contribuíram, Muito Obrigada!!!

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	IX
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 ASPECTOS GERAIS	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 JUSTIFICATIVAS	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Efeitos Não Elásticos e Transformações Martensíticas Reversíveis	5
2.1.1 Transformações Martensíticas Reversíveis	5
2.1.2 Aspectos Termodinâmicos da Transformação Martensítica	8
2.2 Efeitos Não Elásticos	11
2.2.1 Efeito de Memória de Forma	11
2.2.2 Efeito de Memória de Forma Reversível	14
2.2.3 Superelasticidade	14
2.3 Efeito de Memória de Forma no Estado Monocristalino	16
2.4 Ligas com Efeito de Memória de Forma à base de Cobre	18
2.4.1 Diagrama de Equilíbrio do Sistema Cu-Al	18
2.4.2 Diagrama de Equilíbrio do Sistema Cu-Ni	19
2.4.3 Diagrama de Equilíbrio do Sistema Al-Ni	19
2.4.4 Diagrama Metaestável do Sistema Cu-Al	21
2.4.5 Diagrama de Equilíbrio Cu-Al-Ni	22
2.4.6 Fases das Ligas de Cu-Al-Ni Temperadas	23
2.5 Transformações Martensíticas sob Tensão	25
2.6 Efeitos de Tratamentos Termo-Cíclicos	29
2.7 Fabricação das Ligas com Efeito de Memória de Forma	35
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Material Utilizado	37
3.2 Preparação Metalográfica dos Corpos de Prova	38
3.3 Tratamento Termo-Cíclico Livre de Tensões Aplicadas	38

3.4 Tratamento Termo-Cíclico sob Cargas Estáticas	39
3.5 Ensaios de Deformação por Compressão	41
3.6 Microscopia Ótica	43
3.7 Microdureza Vickers	43
3.8 Difratometria	44
3.9 Fluorescência de Raios-X	45
3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
3.11 Análise Térmica	46
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 Análise da Liga Monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni como recebida	47
4.1.1 Difração de Raios-X	47
4.1.2 Microscopia Ótica	48
4.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial	48
4.1.4 Microdureza Vickers	50
4.2 Análise da Liga Monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni após TTC Livre de Tensões Aplicadas	50
4.2.1 Difração de Raios-X	50
4.2.2 Microscopia Ótica	54
4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial	57
4.2.4 Microdureza Vickers	60
4.3 Influência de TTC Sob Cargas nas Temperaturas Críticas de TMR	61
4.3.1 TTC Sob Carga Constante variando o Número de Ciclos Térmicos	61
- TTC sob Carga de 0,2 Kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos	61
- TTC sob Carga de 0,5 Kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos	62
4.3.2 TTC Sob Cargas Variáveis e Número de Ciclos Térmicos Constante	64
- TTC de 100 Ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg	64
- TTC de 200 Ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg	64
- TTC de 300 Ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg	64
4.4 Influência de TTC Sob Cargas na Estrutura	66
4.4.1 TTC Sob Cargas Finalizando com ½ Ciclo de Resfriamento	66
4.4.1.1 TTC Sob Cargas Variáveis e Número de Ciclos Constante	66

- TTC de 100 ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg	66
- TTC de 200 ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg	68
- TTC de 300 ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg	70
4.4.1.2. TTC Sob Cargas Constantes variando o Número de Ciclos	72
- TTC Livre de Tensões: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos	72
- TTC Sob Carga de 0,2 kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos	74
- TTC Sob Carga de 0,5 kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos	76
4.4.2 TTC Sob Cargas Finalizando com ½ Ciclo de Aquecimento	80
4.4.2.1 TTC Sob Cargas Variáveis e Números de Ciclos Constante	80
- TTC de 200 ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg	80
- TTC de 300 ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg	82
4.4.2.2 TTC Sob Cargas Constantes Variando o Número de Ciclos	85
- TTC Livre de Tensões: 200 e 300 Ciclos Térmicos	85
- TTC Sob Carga de 0,2 kg: 200 e 300 Ciclos Térmicos	85
- TTC Sob Carga de 0,5 kg: 200 e 300 Ciclos Térmicos	87
4.5 Análise Metalográfica da Liga Cu-13,5%Al-4%Ni após TTC Sob Cargas	89
4.5.1 Microscopia Ótica	89
- TTC Sob Carga de 0,2 Kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos	89
- TTC Sob Carga de 0,5 Kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos	90
4.5.2 Microdureza Vickers	94
4.6 Comportamento Mecânico da Liga Monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni	96
4.6.1 Deformação por Compressão	96
4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	100
4.6.3 Microdureza Vickers	105
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	107
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES	109
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
ANEXO I	118
ANEXO II	122
ANEXO III	126

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo simplificado da transformação martensítica	7
Figura 2 – Curva típica de transformação em função da temperatura para uma liga com TMR, quando ela é resfriada e aquecida	8
Figura 3 – Representação esquemática das curvas de energia livre para as fases matriz e martensítica, e suas relações com as temperaturas $M_s$ e $A_s$	9
Figura 4 – Histerese de transformação evidenciada pela resistividade elétrica no resfriamento e aquecimento de Fe-Ni e Au-Cd	10
Figura 5 – Diagrama “tensão–deformação” por compressão cíclica da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, com EMF	12
Figura 6 – Apresentação esquemática dos efeitos EMF e EMFR, numa amostra de TiNi previamente deformada por tração até 12%	13
Figura 7 – Mecanismo do Efeito de Memória de Forma	13
Figura 8 – Apresentação esquemática do efeito de SE nas ligas monocristalinas Cu-Zn-Sn (1) e Cu-14%Al-4%Ni (2)	15
Figura 9 – Comportamento Superelástico da liga Cu-13,5%Al-4,0%Ni (% em massa) realizado à 470 K ( $T \gg A_f$ )	15
Figura 10 – Diagrama de Equilíbrio do Sistema Cu-Al	19
Figura 11 – Diagrama de Equilíbrio do Sistema Cu-Ni	20
Figura 12 – Diagrama de Equilíbrio do Sistema Al-Ni	20
Figura 13 – Diagramas metaestáveis do sistema Cu-Al. (a) ligas temperadas em água e (b) ligas resfriadas ao ar	22
Figura 14 – Diagrama de fase para o sistema Cu-Al-Ni. Seção de corte vertical com 3% de Ni em massa	23
Figura 15 – Relação entre a temperatura $M_s$ e o teor de alumínio na Liga de Cu-Al-Ni com EMF	25
Figura 16 – Transformações sob tensão para uma liga monocristalina de Cu-Al-Ni. Curvas “tensão-deformação”, em função da temperatura	26
Figura 17 – Estrutura Cristalina das martensitas induzidas sob tensão em uma liga monocristalina de Cu-Al-Ni	27
Figura 18 – Diagrama de Fases esquemático para uma liga monocristalina de Cu-Al-Ni, tendo como coordenadas tensão e temperatura	27

Figura 19 – Variação nas temperaturas $M_s$ e $A_f$ em função do número de ciclos térmicos numa liga Cu-13,5%Al-4,0%Ni com EMF	30
Figura 20 – Deformação das amostras e EMF x tensão aplicada depois de 1000 ciclos térmicos	32
Figura 21 – Deformação–temperatura para diferentes números de ciclos (a) 1; (b) 2800; (c) 6000; (d) 11000. Aplicada tensão de 100 MPa	32
Figura 22 – Temperaturas $M_{50}$ e $A_{50}$ de meia transformação x número de ciclos térmicos. Aplicada tensão de 100 MPa	32
Figura 23 – Transformação martensítica em Ti-Ni, revelada pelo comportamento anômalo da resistividade elétrica	34
Figura 24 – Curvas DSC para duas ligas Cu-Al-Ni policristalinas com diferentes composições; (a) liga 1 e (b) liga 2	34
Figura 25 – Fluxograma do processo de fabricação das ligas de Ti-Ni e Cu-Zn-Al com EMF	36
Figura 26 – Liga Monocristalina de Cu-Al-Ni como recebida	37
Figura 27 – Esquema adotado na pesquisa para realização de TTC	39
Figura 28 – Dispositivo esquemático para realização de TTC sob Carga	40
Figura 29 – Fotografia dos elementos do dispositivo, utilizado durante TTC sob cargas estáticas	42
Figura 30 – Difratoograma da liga Cu-13,5%Al-4%Ni no estado inicial	47
Figura 31 – Aspecto morfológico da liga Cu-13,5%Al-4%Ni como recebida	48
Figura 32 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, no estado como recebido	49
Figura 33 – Difratoogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 1(a), 200(b) e 300(c) ciclos térmicos finalizados com ½ ciclo resfriamento	52
Figura 34 – Difratoogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 1(a), 200(b) e 300(c) ciclos térmicos finalizados ½ ciclo de aquecimento	53
Figura 35 – Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, após o aquecimento até +100° C (a) e resfriamento até -15° C (b), no primeiro ciclo térmico	54
Figura 36 – Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, após 200 ciclos, finalizando o TTC com ½ ciclo de aquecimento (a) e ½ ciclo de resfriamento (b)	55

- Figura 37 – Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, após 300 ciclos, finalizando o TTC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (a) e  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (b) 56
- Figura 38 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, após 200 ciclos térmicos 58
- Figura 39 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, após 300 ciclos térmicos 59
- Figura 40 – Temperaturas críticas de TMR em função do número de ciclos térmicos, durante resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga 59
- Figura 41 – Temperaturas críticas de TMR em função do número de ciclos térmicos sob cargas de 0,2 kg (a,b) e 0,5 kg (c,d), durante resfriamento (a,c) e aquecimento (b,d) da liga Cu-13,5%Al-4%Ni 62
- Figura 42 – Grandeza de histerese térmica em função dos ciclos térmicos sob carga de 0,2 kg (a) e 0,5 kg (b) 63
- Figura 43 – Temperaturas críticas de TMR em função da carga aplicada após 100 (a,b); 200 (c,d) e 300 (e,f) ciclos térmicos, durante resfriamento (a,c,e) e aquecimento (b,d,f) da liga Cu-13,5%Al-4%Ni 65
- Figura 44 – Difractogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 100 ciclos de TTC, de modo livre de tensões aplicadas (a) e sob cargas estáticas de 0,2 kg (b) e 0,5 kg (c), finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento 67
- Figura 45 – Difractogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 200 ciclos de TTC, de modo livre de tensões aplicadas (a) e sob cargas estáticas de 0,2 kg (b) e 0,5 kg (c), finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento 69
- Figura 46 – Difractogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 300 ciclos de TTC, de modo livre de tensões aplicadas (a) e sob cargas estáticas de 0,2 kg (b,c) e 0,5 kg (d), finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento 71
- Figura 47 – Análise comparativa dos difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 100 (a), 200 (b) e 300 (c) ciclos térmicos, de modo livre de tensões aplicadas, finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento 73
- Figura 48 – Análise comparativa dos difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 100 (a), 200 (b) e 300 (c) ciclos térmicos, sob a carga de 0,2 kg, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento 75

- Figura 49 – Análise comparativa dos difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 100 (a), 200 (b) e 300 (c) ciclos térmicos, sob a carga de 0,5 kg, finalizando o tratamento com ½ ciclo de resfriamento 77
- Figura 50 – Difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni solicitada a 200 ciclos de TTC, de modo livre de tensões aplicadas (a) e sob cargas estáticas de 0,2 kg (b) e 0,5 kg (c), finalizando com ½ ciclo de aquecimento 81
- Figura 51 – Difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni submetida a 300 ciclos de TTC, de modo livre de tensões aplicadas (a) e sob cargas estáticas de 0,2 kg (b) e 0,5 kg (c), finalizando com ½ ciclo de aquecimento 84
- Figura 52 – Análise comparativa dos difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 200 (a,c) e 300 (b,d) ciclos térmicos, de modo livre de tensões aplicadas (a,b) e sob carga estática de 0,2 kg (c,d), finalizando com ½ ciclo de aquecimento 86
- Figura 53 – Análise comparativa dos difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 200 (a) e 300 (b) ciclos térmicos sob carga estática de 0,5 kg, finalizando com ½ ciclo de aquecimento 87
- Figura 54 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 100 (a,b), 200 (c,d) e 300 (e,f) ciclos sob carga de 0,2 kg, finalizando com ½ ciclo de resfriamento (a,c,e) e ½ ciclo de aquecimento (b,d,f) 91
- Figura 55 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 100 (a,b), 200 (c,d) e 300 (e,f) ciclos sob carga de 0,5 kg, finalizando com ½ ciclo de resfriamento (a,c,e) e ½ ciclo de aquecimento (b,d,f) 92
- Figura 56 – Microdureza Vickers em função dos ciclos térmicos (a) sob carga de 0,2 kg (b) sob carga de 0,5 kg 95
- Figura 57 – Diagrama "tensão–deformação" por compressão da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni no estado inicial até atingir a fratura 97
- Figura 58 – Diagrama "tensão–deformação" por compressão da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga estática 0,2 kg 97
- Figura 59 – Diagrama "tensão–deformação" por compressão da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga estática 0,5 kg 98
- Figura 60 – Diagramas "tensão–deformação" por compressão da liga Cu-13,5%Al-4%Ni até a fratura, no estado inicial (1) e após 300 ciclos térmicos sob cargas estáticas de 0,2 kg (2) e 0,5 kg (3) 99

- Figura 61 – Tensão (a) e Deformação (b) máxima em função da carga aplicada, no estado inicial e após 300 ciclos sob duas cargas estáticas 99
- Figura 62 – Superfície de fratura da liga Cu-13,5%Al-4%Ni como recebida e submetida ao ensaio de compressão 101
- Figura 63 – Superfície de fratura da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga de 0,2 kg e submetida ao ensaio de compressão 102
- Figura 64 – Superfície de Fratura da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga de 0,5 kg e submetida ao ensaio de compressão 104
- Figura 65 – Microdureza Vickers em função da carga aplicada (a) acúmulo de 300 ciclos térmicos e (b) acúmulo de 300 ciclos e ensaio de fratura 105

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1 – Comparação das propriedades úteis das principais ligas com EMF	17
Tabela 2 – Fases Martensíticas induzidas por tensão nas ligas Cu-Al-Ni	28
Tabela 3 – Comparação entre ligas policristalinas e monocristalinas quando submetidas à TTC	30
Tabela 4 – Propriedades dos Monocristais Cu-Al-Ni	37
Tabela 5 – Microdureza Vickers da Liga Cu-13,5%Al-4%Ni no estado inicial	50
Tabela 6 – Microdureza Vickers da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos livre de tensões aplicadas	60
Tabela 7 – Microdureza Vickers da liga no estado inicial, após 100, 200 e 300 ciclos térmicos sob cargas de 0,2 e 0,5 kg	95
Tabela 8 – Microdureza Vickers no estado inicial, após 300 ciclos térmicos sob cargas e quando submetida à fratura	105

## Resumo

No trabalho de Mestrado foram abordados aspectos de estabilidade estrutural e propriedades mecânicas de uma liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni com o efeito de memória de forma (EMF), que sofre transformações martensíticas reversíveis (TMR). A liga apresenta uma grande perspectiva de uso prático. No caso de sua utilização em atuadores, em geral, o material está sujeito a uma ação combinada de vários fatores, relacionados com solicitações termo-cíclicas e deformações elásticas e plásticas, o que pode alterar sua estrutura original e propriedades essenciais, levando à perda das características desejáveis de TMR e EMF. Em virtude deste fato, o estudo da estrutura e propriedades mecânicas da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, tanto no estado inicial como após tratamentos termo-cíclicos (TTC), sem e sob cargas, em função do número de ciclos e valor da carga aplicada, têm papel importante para fins práticos. As análises da liga fabricada pelo “*Memory Crystal Group*”, na Rússia, foram realizadas por microscopia ótica e eletrônica, microdureza, difração de raios-X, análise por DSC, e ensaios de deformação por compressão axial. Para realizar os ensaios de TTC sob carga, um dispositivo especial foi desenvolvido. Com base neste estudo foi revelado que a liga, após TTC sem carga, apresenta estabilidade nas temperaturas críticas intensivas de TMR, enquanto no TTC sob carga, as alterações na estrutura promovem a diminuição nos intervalos críticos de transformação e desvio das reações intensivas a temperaturas mais baixas, até 5 °C, favorecendo as TMR. A carga aplicada provoca a TMR reversa a temperaturas mais baixas, bem como a transformação martensítica direta a temperaturas mais altas, reorientando a estrutura e estabilizando a fase R, coerente as fases  $\gamma'_1$  e  $\beta_1$ . A deformação da liga é caracterizada como um processo complexo que envolve TMR e reorientação sob tensão, no patamar de pseudo-escoamento, seguidas por deformação elástica até 1350 MPa e ruptura, revelando a fratura com aspecto morfológico frágil. Ensaios de TTC sob carga diminuem a tensão de pseudo-escoamento em 20-25 MPa e a tensão máxima até 950 MPa, sem modificar o caráter da deformação. O valor de microdureza Vickers da liga ( $300,5 \pm 20,4$  kgf/mm<sup>2</sup>) sofre poucas alterações após TTC. A liga demonstra sua alta resistência a mudanças irreversíveis durante os TTC, viabilizando seu uso prático.

## Abstract

In this Master's Dissertation work, it was studied the structural stability and mechanical properties of a single crystalline Cu-13.5%Al-4,0%Ni alloy with Shape Memory Effect (SME), which suffers reversible martensite transformations (RMT). The alloy has a great practical application. When is used in actuators, the material is subject to a combined action of some factors that are related, in particular, with thermal cycled requests, elastic and plastic deformations, which can modify the original structure and its essential properties. It causes the loss of the desirable characteristics of the RMT and SME. From this fact, the structure and mechanical properties study of these single crystalline Cu-13.5%Al-4%Ni alloy, in the initial state as much as after the cycled heat treatments, unloaded and under applied loads, as a function of the number of the cycles and the load value, has particular relevance for the practical application. The single crystalline Cu-13.5%Al-4%Ni alloy was manufactured by the "*Memory Crystal Group*", in Russia, was carried out using optical and electronical microscopy, microhardness, X- rays diffraction, DSC and axial compressive testing. To carry out the thermal cycles treatments (TCT) test under load, a special device was developed. Based on this study, it was disclosed that the alloy, after TCT unloaded, presents stability in the intensive RMT critical temperatures, while in the TCT under load, the alterations in the structure promotes a reduction in critical intervals of transformation and deviation of the intensive reactions to lowers temperatures, up to 5 °C, favoring the RMT. The applied load promotes the reverse RMT at the lowers temperatures as well promotes the direct martensitic transformation at the highers temperatures, reorienting the structure and stabilizing the R phase, coherent with the phases  $\gamma'_1$  and  $\beta_1$ . The alloy deformation is characterized by a complex process involving RMT and reorientation under tension, in a "pseudo-yielding" plateau, followed by elastic deformation up to 1350 MPa and fracture, disclosing its fragile morphologic aspect. TCT testing under loading reduces the stress of the "pseudo-yielding" plateau in 20-25 MPa and maximal stress up to 950 MPa, without any modifications in the character of deformation. The Vickers microhardness value for the alloy ( $300,5 \pm 20,4$  kgf/mm<sup>2</sup>) suffers little changes after TCT. The alloy shows good resistance to irreversible changes during TCT, which allows it for the practical use.

---

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

### 1.1 ASPECTOS GERAIS

A descoberta de transformações martensíticas reversíveis (TMR) em ligas à base de cobre, de ouro, titânio e outros elementos, realizadas na área de metalurgia física serviu como base para explicar com sucesso a natureza de efeitos “anômalos”, como o efeito de memória de forma (EMF) e outros efeitos não elásticos (ENE). Os materiais que apresentam estes efeitos foram adotados pela engenharia, técnica e medicina em diversas aplicações, por possuírem excelentes fenômenos de memória acompanhados por pseudoelasticidade, biocompatibilidade e propriedades superiores com relação à mecânica e corrosão (Kurdiunov e Handros, 1949; Perkins, 1975; Wei et al., 1998; Priadko et al., 2000).

Geralmente, TMR ocorrem em sistemas de fases intermetálicas metaestáveis, muitas vezes ordenadas, onde as transformações cristalograficamente reversíveis ocorrem com pequena variação na energia de Gibbs do sistema, dentro de um estreito intervalo de temperatura; e com pequena histerese térmica, onde a interface entre as fases participantes, martensítica e de alta temperatura, permanece coerente ou semi-coerente (Otsuka, 1971; Otsuka et al., 1992).

Ultimamente, maior atenção têm sido dado às ligas monocristalinas com TMR, que apresentam maiores parâmetros de EMF e ENE, e maior resistência ao acúmulo de deformação plástica, não reversível. Entre estas, se destacam as ligas monocristalinas de Cu-12~14%Al-3~4,5%Ni com altos parâmetros de EMF, sem sofrer fragilização ao tratamento térmico aplicado, de boa conformabilidade e plasticidade, além de baixo custo (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999; Priadko et al., 2000; Matlakhova et al., 2004).

Para ocorrer o EMF em regime repetitivo, estas ligas requerem múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento num intervalo de temperatura, incluindo as temperaturas críticas de TMR, que podem levar a alterações na estrutura e nos parâmetros de ocorrência de TMR e EMF. Estes tratamentos podem causar a acumulação de processos irreversíveis e a variação das temperaturas críticas, assim como, a desordenação das fases inicialmente ordenadas (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999; Matlakhova et al., 2004).

Apesar das ligas monocristalinas Cu-Al-Ni com ENE serem promissoras quanto às aplicações técnicas e científicas, ainda têm sido discretas as investigações que envolvem as alterações na estrutura e propriedades provenientes de tratamentos termo-cíclicos, de aquecimento e resfriamento, sob cargas e livre de tensões externas, num intervalo que inclui as temperaturas críticas de TMR. Portanto, o estudo da estabilidade de estrutura e propriedades das ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni, no estado inicial e após tratamentos termo-cíclicos em função do número de ciclos térmicos e da carga aplicada, têm um papel importante para fins práticos, tornando-se o objetivo deste estudo.

Vale ressaltar que as ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni da atual pesquisa são produzidas em escala comercial pela tecnologia desenvolvida pelo “*Memory Crystals Group*”, na Universidade Técnica em São Petersburgo, Rússia.

---

## 1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho possui como objetivo principal o estudo da influência de tratamentos termo-cíclicos sem e sob cargas estáticas na estrutura e propriedades da liga monocristalina à base de Cu-Al-Ni com efeitos não elásticos, simulando o comportamento dos elementos de força de próteses humanas externas. Este trabalho faz parte do projeto principal “Estabilidade estrutural e resistência à corrosão atmosférica de ligas monocristalinas do sistema Cu-Al-Ni, com o Efeito de Memória de Forma, utilizadas em próteses humanas”.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Desenvolver um dispositivo adequado para realizar os ensaios termo-cíclicos da liga investigada, quando submetida a cargas estáticas;
- Estudar as alterações na estrutura e propriedades da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, quando solicitada a tratamentos termo-cíclicos, livre de tensões externas e sob cargas estáticas, que incluem 100, 200 e 300 ciclos térmicos, num intervalo que abrange as temperaturas críticas de transformações martensíticas reversíveis;
- Avaliar o comportamento mecânico e alterações estruturais da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni quando submetida à deformação por compressão, até atingir a fratura, no estado inicial e após 300 ciclos térmicos sob cargas.

## **1.3 JUSTIFICATIVAS**

### **1.3.1 Importância Científica**

Dentre as ligas com EMF, as ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni têm sido desenvolvidas e mostram-se promissoras como substituição das ligas TiNi por apresentarem vantagens tecnológicas e econômicas. Visando o uso prático da liga monocristalina de Cu-Al-Ni, a importância científica do presente trabalho consiste em ampliar o conhecimento geral destas ligas, ajudando a compreender os fenômenos ocorridos quando solicitadas a tratamentos termo-cíclicos livre de tensões externas e sob cargas estáticas aplicadas.

### **1.3.2 Importância Econômica**

Atualmente, as ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni com ENE estão substituindo as ligas do sistema Ti-Ni pois, além de apresentarem parâmetros elevados de EMF, sem sofrer fragilização ao tratamento térmico aplicado, possuem boa conformabilidade e plasticidade, resultando em baixo custo na sua produção.

### **1.3.3 Importância Tecnológica**

As ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni com ENE são de grande importância na área tecnológica, sendo utilizadas tanto na engenharia quanto na medicina, empregadas como elementos de força em atuadores mecânicos, próteses humanas, e diversos aparelhos de controle.

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Efeitos Não Elásticos e Transformações Martensíticas Reversíveis

Os Efeitos Não Elásticos (ENE) abrangem fenômenos caracterizados como Efeito de Memória de Forma (EMF), Efeito de Memória de Forma Reversível (EMFR) e Superelasticidade (SE).

As ligas com ENE possuem uma série de propriedades específicas, que lhes permitem várias aplicações nas indústrias eletro-eletrônica, automotiva, aeroespacial e médica, dentre outras. As ligas são utilizadas em: junções variáveis, atuadores, conectores elétricos, antenas espaciais, etc. Na área odontológica e medicinal são utilizadas como elementos de força em fios ortodônticos, implantes dentários, dentaduras parciais, placas e arames para fixação de ossos, construção de órgãos artificiais, próteses humanas, etc. (Priadko e Vahhi, 1997; Otsuka e Wayman, 1999; Recarte et al., 1999; Priadko et al., 2000; Santos et al., 2003; Recarte et al., 2004; Santos et al., 2004; Dymnikov et al., 2005).

Os ENE são encontrados em ligas que exibem Transformações Martensíticas Reversíveis (TMR), portanto, torna-se importante avaliar o desenvolvimento destas transformações.

#### 2.1.1 Transformações Martensíticas Reversíveis

A transformação martensítica (TM), em geral, é uma transformação de fases de primeira espécie, adifusional, que ocorre nos sólidos quando uma rede se transforma à outra, através do movimento cooperativo dos átomos em determinados planos e a determinadas direções. A interface, entre a fase parente e a nova fase, é coerente ou semi-coerente, condicionando sua alta velocidade de movimento. As deformações produzidas na estrutura cristalina durante as TM se acomodam na estrutura por deformações, com rotação da célula unitária, envolvendo um mecanismo de cisalhamento e/ou maclação (Novikov, 1994; Otsuka e Wayman, 1999). Existem certas relações de orientações cristalográficas, entre a fase parente e a martensítica, que dependem do sistema, da composição química, do estado do material, entre outros. Por exemplo, para um aço ao carbono, a relação entre a austenita e a martensita é :  $(111)_A \parallel (101)_M$  e  $[1\bar{1}0]_A \parallel [11\bar{1}]_M$ . As orientações

cristalográficas para a transformação martensítica,  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ , na liga Cu-Al-Ni foram determinadas como  $(110)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\beta_1} \parallel (121)[2\bar{1}02]_{\gamma'_1}$  (Otsuka, K., Shimizu, 1969).

O aparecimento de um relevo na superfície das amostras polidas sempre acompanha as TM, devido à *Deformação de Bain* e à variação de forma do volume transformado (Novikov, 1994). Entretanto, neste processo, existe um plano de hábito do cristal martensita que é invariável. O plano de hábito é o que separa as fases martensita e austenita, e o mesmo não se distorce nem gira. A invariância do plano de hábito garante o mínimo de deformação elástica durante a TM. Para manter esta invariância, a própria rede cristalina se deforma por cisalhamento ou por maclagem. O mecanismo de acomodação depende de muitos fatores, tais como, o sistema, a composição, a temperatura de TM; que determinam qual processo de acomodação pode ocorrer com maior facilidade (Novikov, 1994). Nas ligas do sistema Cu-Al-Ni, por exemplo, o plano de hábito, que separa a fase martensítica  $\gamma'_1$  e a matriz  $\beta_1$ , possui os índices  $\{331\}_{\beta_1}$  (Otsuka e Shimizu, 1969).

A fase de alta temperatura possui uma alta simetria cristalográfica (cúbica), e a martensítica possui uma simetria cristalográfica menor (tetragonal, trigonal, romboédrica, etc.). A fase martensítica é uma fase metaestável e não se encontra nos diagramas de equilíbrio (Miyazak e Otsuka, 1982; Reed-Hill, 1982; Otsuka e Wayman, 1999; Calister, 2002).

Geralmente, as TM consistem no mecanismo de nucleação e crescimento da fase martensítica, e se desenvolvem sob um intervalo de temperaturas que variam com cada tipo de liga (Miyazak e Otsuka, 1982; Lipe e Morris, 1995; Hodgson e Biermann, 2004; Zengin et al., 2004).

Como esquematizado na figura 1, 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 têm 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).

Como é conhecido, na fase de alta temperatura  $\beta$ , existem 24 variantes de cisalhamento onde as lamelas martensíticas podem se desenvolver. A estrutura

martensítica consiste em seis grupos, cada um com quatro variantes que se acomodam dentro do seu grupo. A mudança de forma entre as variantes tende a causar a eliminação uma em relação à outra, como resultado, pouca deformação macroscópica é gerada (Delaey, et al., 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

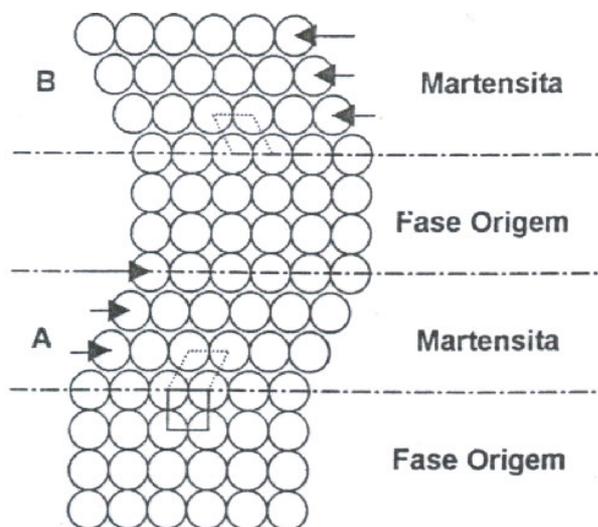


Figura 1 – Modelo simplificado da transformação martensítica.  
(Otsuka e Wayman, 1999)

De acordo com sua cinética, as transformações martensíticas podem ser classificadas em 3 tipos: atérmica, isotérmica e termoelástica. A última é característica para as transformações martensíticas reversíveis (TMR) (Kurdiumov e Handros, 1949; Otsuka e Shimizu, 1970) e de particular interesse neste trabalho, devido aos ENE associados às Ligas com Memória de Forma. Segundo Kurdiumov (1948) e Otsuka e Wayman (1999), as TMR estão acompanhadas pelo aparecimento e crescimento de maclas martensíticas na superfície de amostras metalograficamente preparadas, durante o resfriamento, e diminuição e desaparecimento, durante o aquecimento.

As TMR ocorrem em sistemas metálicos e compostos intermetálicos, à base de titânio (Ti-Ta, Ti-Ni), cobre (Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Al-Ni), ouro (Au-Cd), ferro (Fe-Ni-Co-Ti) e outros (Otsuka e Wayman, 1999; Landa, 2000). Ao contrário destes, no sistema Fe-C, por exemplo, a fase martensítica pode sofrer a decomposição, durante o aquecimento, para as fases estáveis, sem retorno à fase matriz de maneira reversível (Reed-Hill, 1982; Calister, 2002; Zengin et al., 2004).

### 2.1.2 Aspectos Termodinâmicos da Transformação Martensítica Reversível

Na figura 2 está apresentada esquematicamente uma TMR que se desenvolve gradativamente com a temperatura. Uma fase cresce em relação à outra, acompanhando as mudanças na temperatura dentro de seus intervalos críticos de transformação martensítica direta,  $M_s$ - $M_f$ , durante o resfriamento, e transformação reversa,  $A_s$ - $A_f$ , durante o aquecimento. As temperaturas de início e fim das transformações direta e reversa não se sobrepõem, evidenciando o fenômeno conhecido como histerese térmica de transformações ( $\Delta T$ ) (Matlakhova et al., 1986). A histerese térmica para TMR varia entre 2 e 50° C, de acordo com o sistema cristalográfico de 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).

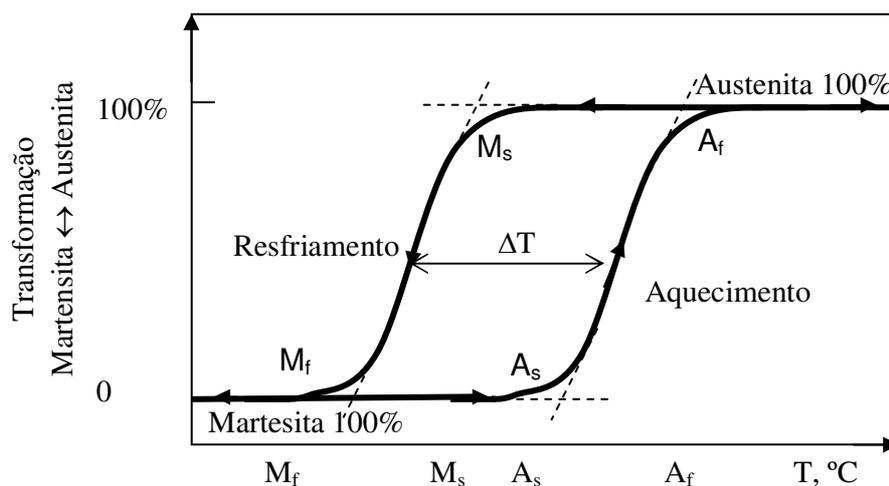


Figura 2 – Curva típica de transformação em função da temperatura para uma liga com TMR, quando ela é resfriada e aquecida (Adaptado de Matlakhova et al., 1986).

Para ligas com TMR, tratadas de modo termomecânico, além das temperaturas críticas  $M_f$ ,  $M_s$ ,  $A_s$  e  $A_f$ , podem ser caracterizadas as temperaturas críticas  $M_d$  e  $A_d$ .  $M_d$  é a temperatura abaixo da qual a martensita pode ser induzida por tensão e/ou deformação; e  $A_d$  é a temperatura acima da qual a fase de alta temperatura pode ser induzida quando o espécime é tencionado. As temperaturas críticas para as ligas que exibem TMR seguem a seqüência:  $A_d < M_f < M_s < A_s < A_f < M_d$  (Wasilewski, 1971).

As TMR podem ser explicadas do ponto de vista termodinâmico. Estas transformações não estão associadas com a mudança na composição, sendo assim, as curvas de energia livre de ambas as fases, matriz e martensita, podem ser representadas em função da temperatura como mostrado na figura 3, onde  $T_0$  representa a temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as duas fases,  $\frac{1}{2}(M_s+A_s)$ , e  $\Delta G^{P \rightarrow m}|_{M_s}$  simboliza a força motriz para a nucleação da martensita (Otsuka e Wayman, 1999):

$$\Delta G^{P \rightarrow m}|_{M_s} = G^m - G^p \quad (2.1)$$

onde  $G^m$  e  $G^p$  representam a energia livre de Gibbs da martensita e da fase matriz, respectivamente.

A mudança na energia livre de um sistema sobre a TM pode ser descrita através da seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (2.2)$$

onde  $\Delta G_c$  é o termo originado da energia química na mudança de estrutura a partir da fase matriz para a fase martensítica,  $\Delta G_s$  é o termo relacionado a energia superficial entre a fase matriz e a martensita,  $\Delta G_e$  é um termo de energia elástica sobre a martensita, e  $\Delta G_{nc} = \Delta G_s + \Delta G_e$  é um termo que relaciona a energia não química.

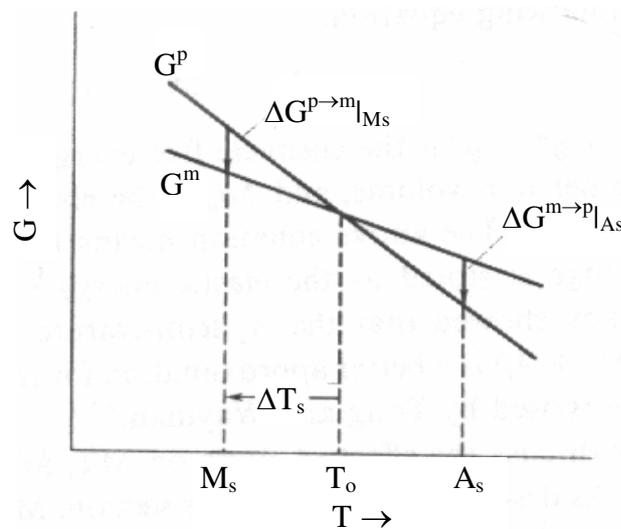


Figura 3 – Representação esquemática das curvas de energia livre para as fases matriz e martensita, e suas relações com as temperaturas  $M_s$  e  $A_s$ .  $\Delta T_s$  é o super-resfriamento requerido para a transformação (Otsuka e Wayman, 1999).

Na maioria das TM,  $\Delta G_{nc}$  é igual a  $\Delta G_c$ . O super-resfriamento  $\Delta T_s$  é necessário para a nucleação da martensita, e o super-aquecimento é necessário para a transformação reversa, figura 3. Esta força motriz, necessária para a transformação, é o que determina a grandeza na variação da energia de Gibbs (Otsuka e Wayman, 1999).

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

Na figura 4 são apresentadas as histereses de transformação para as ligas Fe-Ni e Au-Cd, transformações atérmica e termoelástica, respectivamente, determinadas a partir da resistividade elétrica (Otsuka e Wayman, 1999).

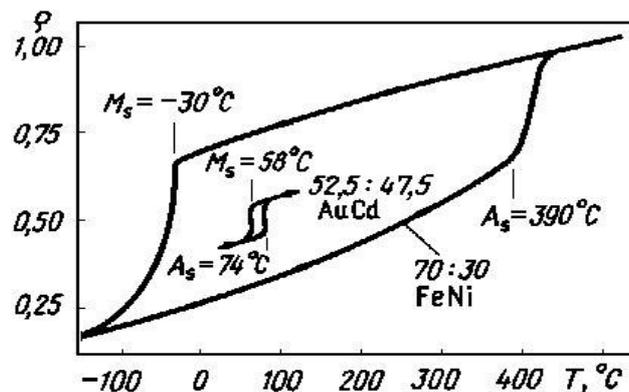


Figura 4 – Histerese de transformação evidenciada pelas mudanças na resistividade elétrica durante o resfriamento e o aquecimento das ligas de Fe-Ni e Au-Cd.

(Otsuka e Wayman, 1999)

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 as fases 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 as fases matriz e martensita não é coerente, sendo pouco provável esperar a reversibilidade durante o aquecimento (Otsuka e Wayman, 1999).

## **2.2 Efeitos Não Elásticos**

### **2.2.1 Efeito de Memória de Forma**

O Efeito de Memória de Forma (EMF) é um fenômeno tal que, embora o espécime seja deformado abaixo da temperatura  $A_f$ , ele retorna a sua forma original por virtude da transformação reversa desde que, aqueça-o a uma temperatura acima de  $A_f$  (Otsuka e Wayman, 1999).

Para todas as ligas que exibem o EMF, durante a deformação, é típico se deformar com, pelo menos, um patamar de “pseudo-escoamento” seguido por um estágio linear de deformação elástica e de deformação plástica, se for o caso de ligas policristalinas. A figura 5 apresenta o comportamento da liga monocristalina Cu-13,5%-4,0%Ni durante a deformação por compressão com a acumulação de deformação reversível. As ligas monocristalinas Cu-13,5%-4,0%Ni possuem um patamar de pseudo-escoamento com cerca de 8% e uma tensão de escoamento de 60 a 65 MPa (Dias et al., 2004).

Através do patamar de pseudo-escoamento é possível avaliar a deformação máxima de retorno correlacionada ao EMF. A deformação pode ser de qualquer tipo: tração, compressão, torção, etc., desde que a deformação esteja abaixo de um valor crítico (Wasilewski, 1971; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

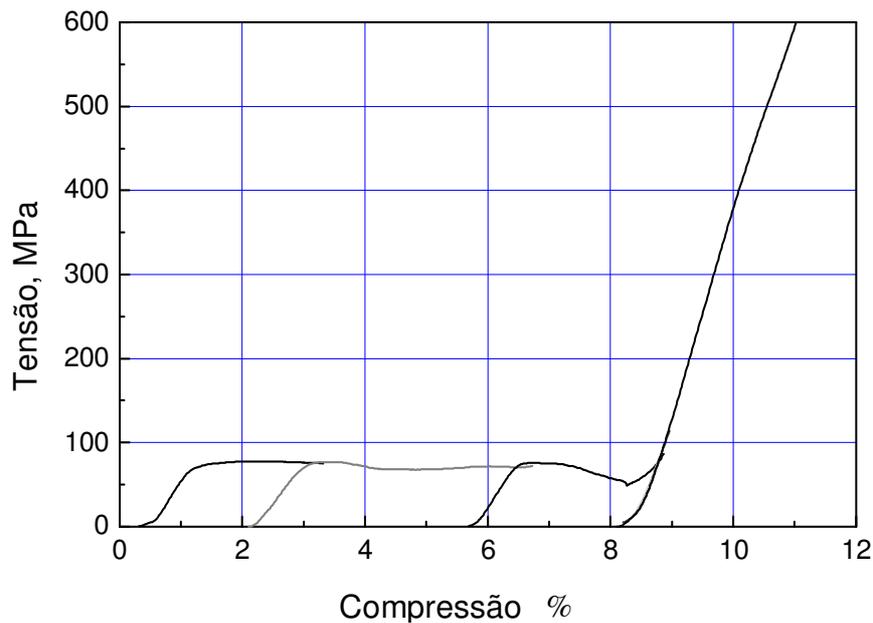


Figura 5 – Diagrama tensão x deformação por compressão cíclica da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, com EMF (Adaptado de Dias et al., 2004).

A figura 6 apresenta a ocorrência do EMF obtido em uma amostra de TiNi, com EMF, previamente deformada por tração até 12%. Durante o aquecimento, em regime livre, a amostra tensionada sofre uma compressão à direção da forma inicial. No resfriamento e aquecimento secundário da mesma amostra, o Efeito de Memória de Forma Reversível pode ser observado (Matlakhova et al., 1986).

Na figura 7 está exemplificado, de modo esquemático, o mecanismo do EMF para um monocristal na fase matriz (fase  $\beta$ ). Suponha que o monocristal foi resfriado da fase matriz para uma temperatura abaixo de  $M_f$ , figura 7(a). Sendo assim, as lamelas martensíticas são formadas e se auto-acomodam, como mostrado na figura 7(b). Se uma tensão externa é aplicada, as fronteiras se movem para acomodar a tensão aplicada, figura 7(c) e (d), e se a tensão é bastante alta, o cristal se tornará uma única variante da martensita sob tensão. Se a transformação é cristalograficamente reversível e a amostra é aquecida a uma temperatura acima de  $A_f$ , a forma original é recuperada, como mostrado na figura 7(e) (Otsuka e Wayman, 1999).

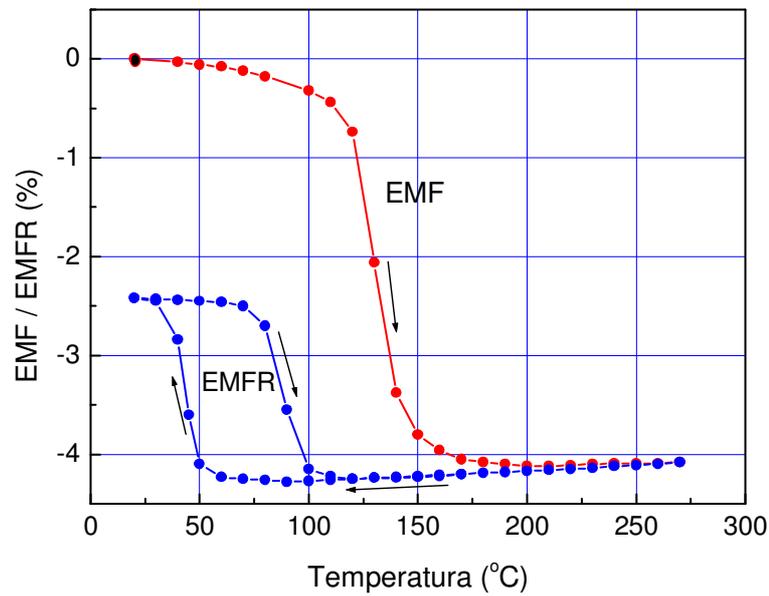


Figura 6 – Apresentação esquemática do EMF e EMFR, numa amostra de TiNi previamente deformada por tração até 12% (Adaptado de Matlakhova et al., 1986).

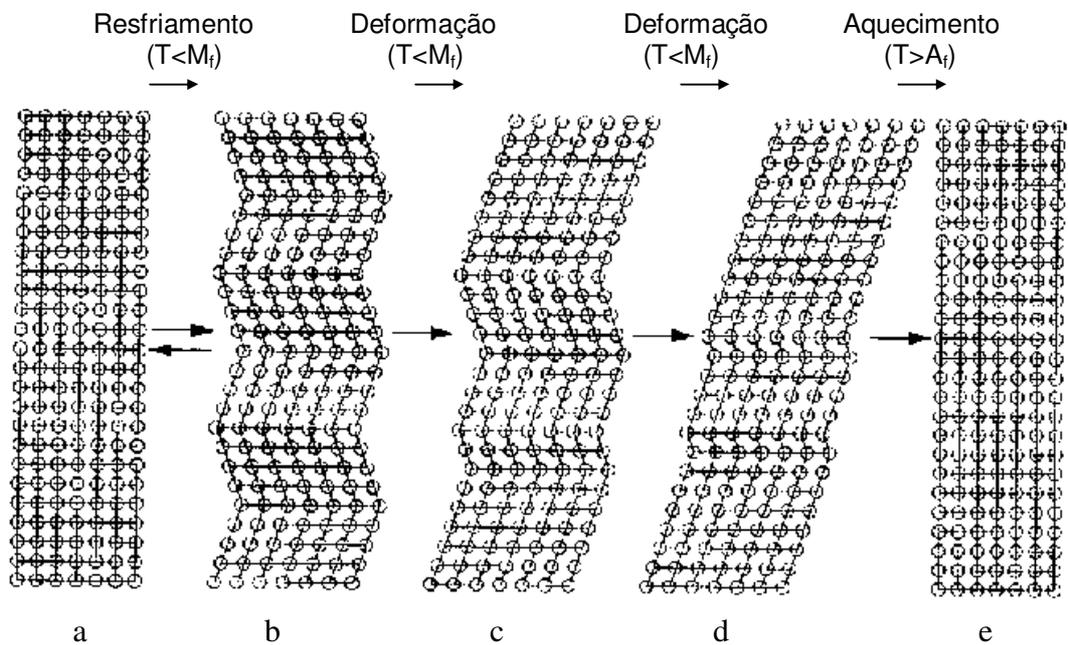


Figura 7 – Mecanismo do Efeito de Memória de Forma.

- (a) Fase matriz do monocristal; (b) Auto-acomodaçao da martensita abaixo de  $M_f$ ; (c) e (d) Deformação da martensita abaixo de  $M_f$  e reorientaçao das lamelas; (e) Aquecimento a uma temperatura acima de  $A_f$  (Otsuka e Wayman, 1999).

Os principais parâmetros do EMF são: temperaturas de ocorrência, deformação de retorno (deformação restaurada durante o aquecimento) e tensão de retorno. Estes parâmetros dependem do sistema, da composição da liga, da estrutura inicial, da deformação preliminar, do modo de deformação e da carga ser aplicada, dos tratamentos térmicos e termo-cíclicos realizados, dentre outros (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

### **2.2.2 Efeito de Memória de Forma Reversível**

O termo Efeito de Memória de Forma Reversível (EMFR) é aplicado a um fenômeno com caráter repetitivo que se desenvolve em qualquer liga com TMR. Após uma deformação plástica na liga, no estado martensítico ou ligeiramente acima de  $M_s$ , a recuperação da forma esperada pelo EMF torna-se incompleta devido ao acúmulo de discordâncias. Entretanto, com o posterior aquecimento à temperatura acima de  $A_f$  e resfriamento a temperatura abaixo de  $M_f$ , sua forma muda-se em sentido à direção da tensão aplicada, desenvolvendo-se o EMFR de modo repetitivo (Matlakhova et al., 1986; Otsuka e Wayman, 1999).

A figura 6 apresenta os efeitos EMF e EMFR que se desenvolvem em uma liga de TiNi deformada acima do patamar de pseudo-escoamento (Matlakhova et al., 1986).

Embora o mecanismo de TMR ainda encontra-se em discussão, pesquisadores acreditam que macro-deformações, ou seja, mudanças de forma nos efeitos EMF e EMFR, são associadas com a ocorrência de TMR em material deformado, onde tensões externas e internas interagem com as transformações de fase (Matlakhova et al., 1986; Otsuka e Wayman, 1999).

### **2.2.3 Superelasticidade**

A superelasticidade (SE) é um fenômeno no qual o material pode suportar uma deformação reversível de alta grandeza, acima do limite convencional de elasticidade. Tal fenômeno está relacionado a uma recuperação não-linear relativamente grande, até aproximadamente 18%, de deformação sob carga e descarga realizada a uma alta temperatura, entre a temperatura final de transformação austenítica ( $A_f$ ) e a temperatura crítica ( $M_d$ ), abaixo da qual a

martensita é induzida sob uma carga (sob tensão e deformação) (Otsuka e Wayman, 1999; Serneels, 2002; Amengual, 2005).

Na figura 8 estão apresentadas curvas que relacionam a tensão aplicada com a deformação para duas ligas monocristalinas, Cu-34,7%Zn-3%Sn e Cu-14%Al-4%Ni (% em peso), mantidas a uma alta temperatura, entre  $A_f$  e  $M_d$ , onde as tensões se recuperam através do descarregamento (Otsuka e Wayman, 1999).

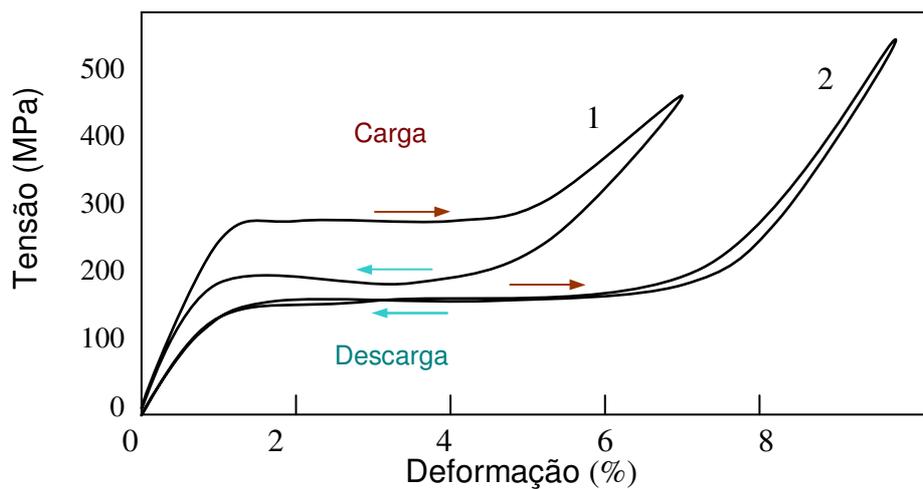


Figura 8 – Apresentação esquemática do efeito de SE das ligas monocristalinas Cu-Zn-Sn (1) e Cu-14%Al-4%Ni (2) (Adaptado de Otsuka e Wayman, 1999)

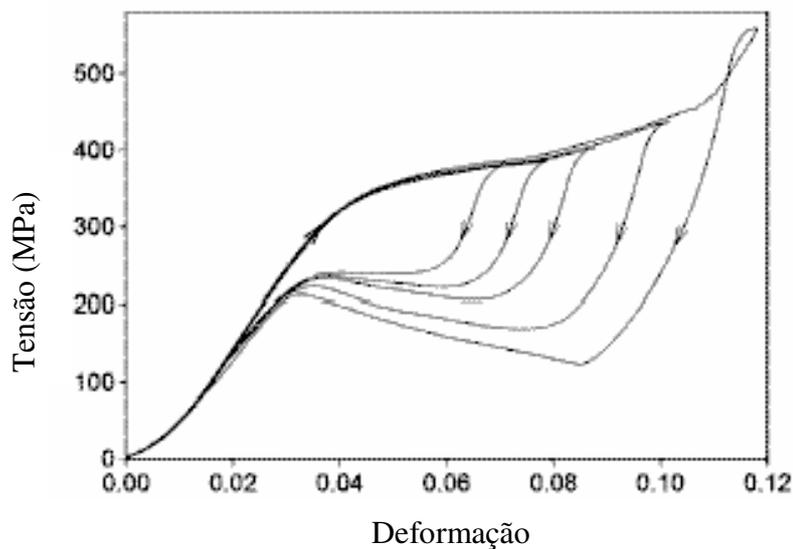


Figura 9 – Comportamento superelástico da liga Cu-13,5%Al-4,0%Ni (% em massa) realizado à 470K ( $T \gg A_f$ ) (Picornell et al., 2006).

Recentemente, Picornell e colaboradores (2006) avaliaram o comportamento superelástico das ligas monocristalinas à base de Cu-Al-Ni, com composições comparáveis à liga pesquisada. A figura 9 ilustra o comportamento da liga com TMR, quando submetida ao ensaio de deformação, mantendo a temperatura de realização dos ensaios acima de  $A_f$ , aproximadamente a 470K. O patamar de pseudo-escoamento sofre alterações, durante carregamento e descarregamento, de acordo com as deformações de retorno aplicadas, entretanto, em todos os testes realizados o material apresenta SE.

### **2.3 Efeito de Memória de Forma no Estado Monocristalino**

Foi observado que as ligas monocristalinas apresentam melhores características de EMF e SE, quando comparadas às ligas policristalinas. A tabela 1 apresenta uma comparação das propriedades úteis das principais ligas poli e monocristalinas com EMF. A deformação de retorno (deformação recuperável) e a tensão de restauração de forma, devido ao EMF, são consideravelmente maiores. Isso explica a atenção especial ao desenvolvimento e utilização deste grupo de materiais com EMF (Wasilewski, 1971; Perkins, 1975; Priadko e Vahhi, 1997; Otsuka e Wayman, 1999).

Os parâmetros do EMF nos materiais policristalinos com TMR, em geral, são inferiores em comparação com o material monocristalino, pois, o comportamento na deformação não é uniforme, variando de um grão para outro grão. Ainda, as fronteiras entre os grãos acumulam com facilidade a deformação plástica, que não é reversível. As ligas monocristalinas com TMR, pelo contrário, se deformam uniformemente e retornam a deformação acumulada com descarga (SE) ou durante o aquecimento (EMF), de modo mais perfeito, revelando maiores propriedades mecânicas e alongamento (Otsuka e Wayman, 1999).

A tensão de ruptura em monocristais pode atingir até 1400 MPa, enquanto que em ligas policristalinas varia entre 500 e 1000 MPa. As ligas policristalinas do sistema Cu-Al-Ni sofrem a fratura na fronteira dos grãos antes que a martensita seja induzida por tensão. As aplicações de ligas Cu-Al-Ni policristalinas ficaram restritas devido às suas características mecânicas precárias e este é um sério problema que dificulta o seu desenvolvimento e impede o uso prático. Pelo contrário, as ligas do sistema Cu-Al-Ni, no estado monocristalino, mostram as propriedades mecânicas e

parâmetros do EMF comparáveis com as de TiNi e ainda, são fáceis na usinagem, o que as destaca entre todas as ligas com EMF (Wasilewski, 1971; Gui et al., 1996; Priadko e Vahhi, 1997; Otsuka e Wayman, 1999).

As ligas monocristalinas do sistema Cu-Al-Ni são bastante promissoras para a produção industrial, porém, elas têm sido pouco estudadas para uso prático.

Tabela 1 – Comparação das propriedades úteis das principais ligas com EMF.  
(Otsuka e Wayman, 1999, Priadko e Vahhi, 1997; Vahhi, 2005)

Propriedade	Material Policristalino			Monocristal
	Ti-Ni	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Cu-Al-Ni
Temperatura de Fusão (°C)	1240-1310	950-1020	1000-1050	1000-1050
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	6,4-6,5	7,7-8	7,1-7,2	7,1-7,3
Histerese Térmica (°C)	20-50	5-25	15-40	10-40
Tensão de Ruptura (MPa)	800-1500	400-900	500-1000	700-1400
Alongamento até ruptura (%)	40-50	10-15	4-10	25-35
Deformação Máxima correlacionada ao EMF (%)	8	4-6	5-6	8
Tensão de Retorno (MPa)	500-900	200-600	300-400	600

## 2.4 Ligas com o Efeito de Memória de Forma à base de Cobre

Entre as ligas com EMF, as de TiNi apresentam excelentes propriedades de alongamento, ductilidade e resistência à corrosão que são relevantes para o uso prático, além de excelentes características relacionadas ao EMF. Entretanto, as ligas de TiNi apresentam um custo bastante elevado comparado às ligas com EMF à base de cobre. Sendo assim, estas têm sido pesquisadas e desenvolvidas, apresentando grandes vantagens na condutividade elétrica e térmica e também na usinagem e formabilidade. Atualmente, as ligas Cu-Zn com EMF estão sendo usadas e as ligas monocristalinas a base de Cu-Al-Ni, com EMF, mostram-se promissoras e estão em desenvolvimento (Otsuka e Wayman, 1999; Priadko et al., 2000; Zengin et al., 2003).

As ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni são baseadas no composto intermetálico  $\text{AlCu}_3$ , onde o níquel e outros elementos de liga são dissolvidos. Os ENE são correlacionados com várias transformações martensíticas que se desenvolvem a partir da fase  $\beta_1$  de alta temperatura, ordenada do tipo  $\text{DO}_3$ , durante o resfriamento (Kurdiumov, 1948; Otsuka e Wayman, 1999).

### 2.4.1 Diagrama de Equilíbrio do Sistema Cu-Al

O diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al está apresentado na figura 10. A região rica em cobre é bastante complexa, onde abaixo da curva *solidus* existem muitas transformações, que levam à formação das fases:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi$ ,  $\gamma_1$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\theta$  e  $x$ . As fases  $\chi$ ,  $\gamma_1$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\eta_1$ ,  $\theta$  são provenientes de reações peritéticas às temperaturas 1036, 1021, 967, 626 e 591° C, respectivamente e ocorrem devido às transformações no estado sólido (Vol, 1966).

Nas ligas de cobre com 10 a 15% no teor de alumínio, à temperaturas elevadas, existe a fase intermetálica  $\beta$ , que abaixo de 565° C sofre a decomposição eutetóide formando as fases,  $\alpha$  e  $\gamma_2$ .

A fase  $\beta$  é como um composto intermetálico  $\text{AlCu}_3$  de Hume-Rothery, com concentração eletrônica 3/2, possuindo rede cúbica CCC do tipo  $\alpha$ -W e com parâmetro de rede igual a 0,294 nm. A fase  $\gamma_2$  é uma solução sólida à base de cobre,  $\text{AlCu}_2$ , que possui uma região de homogeneidade estrutural de 15,8 a 20% de Al a 400° C e estrutura cúbica do tipo  $\gamma$ -latão. A fase  $\alpha$  é a solução sólida a base de cobre que possui a rede cúbica CFC (Vol, 1966).

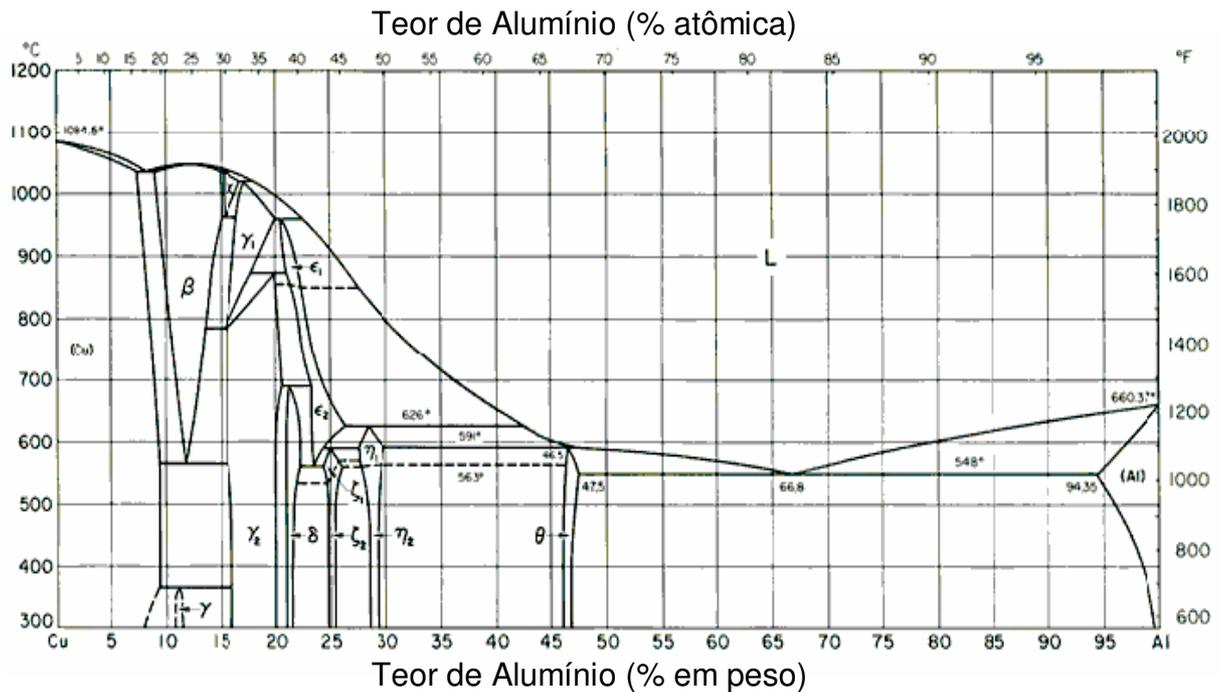


Figura 10 – Diagrama de Equilíbrio do Sistema Cu-Al (Willey e Kulkarni, 2005).

#### 2.4.2 Diagrama de Equilíbrio do Sistema Cu-Ni

O diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Ni está apresentado na figura 11. Os elementos 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.

#### 2.4.3 Diagrama de Equilíbrio do Sistema Al-Ni

De acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ni, apresentado na figura 12, o níquel pode formar com o alumínio uma série de fases intermetálicas:  $\text{Al}_3\text{Ni}$  (fase  $\beta$ ),  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  (fase  $\gamma$ ),  $\text{AlNi}$  (fase  $\delta$ ) e  $\text{AlNi}_3$  (fase  $\epsilon$ ).

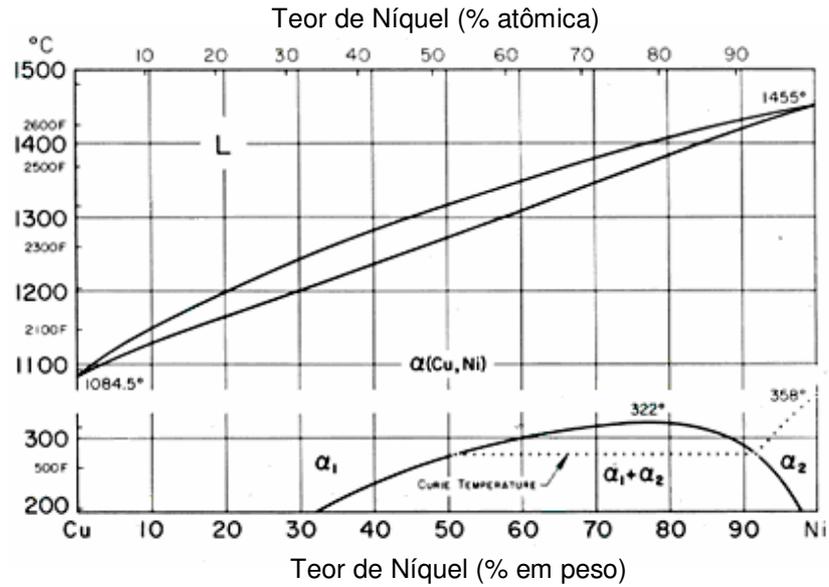


Figura 11 – Diagrama de Equilíbrio do Sistema Cu-Ni (Willey e Kulkarni, 2005)

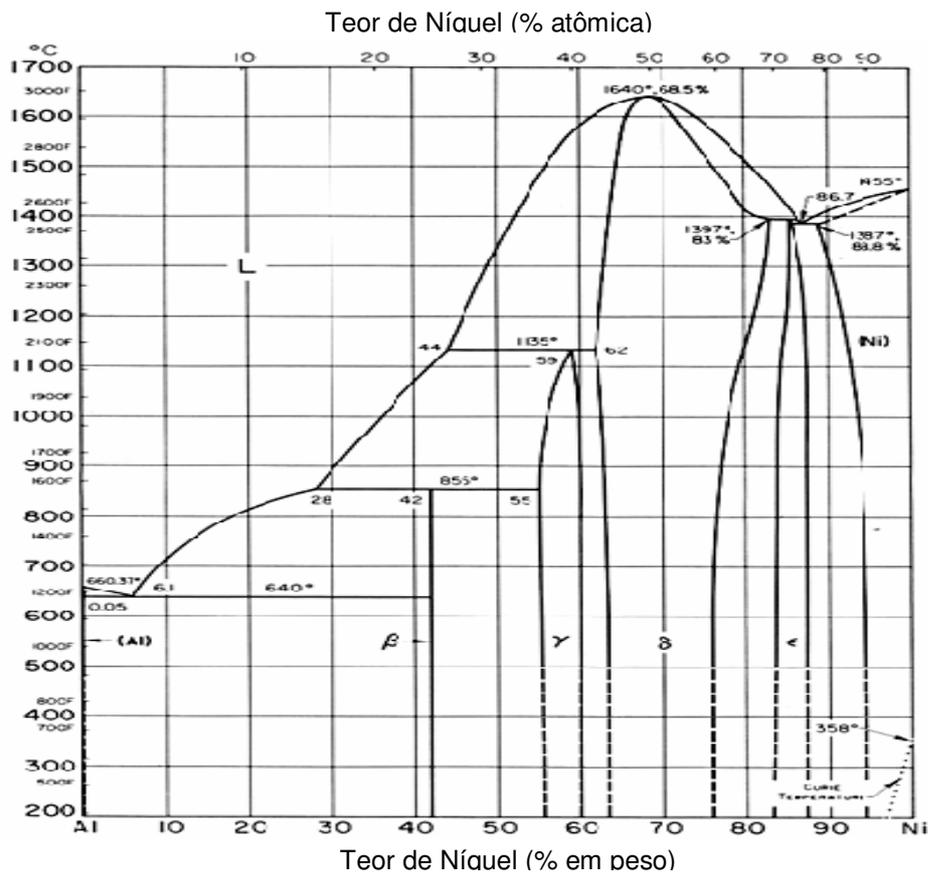


Figura 12 - Diagrama de Equilíbrio do Sistema Al-Ni (Willey e Kulkarni, 2005).

A fase  $\beta$ , solução sólida à base do composto  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , possui a estrutura ortorrômbica, com parâmetros de rede:  $a = 0,659$  nm,  $b = 0,735$  nm e  $c = 0,480$  nm. A fase  $\gamma$ , solução sólida a base do composto  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , possui a estrutura romboédrica, com parâmetros de rede:  $a = 0,403$  nm,  $c = 0,489$  nm e  $c/a = 1,214$ . A fase  $\delta$ , solução sólida a base do composto  $\text{AlNi}$ , possui a estrutura cúbica ordenada do tipo CsCl (B2), com parâmetros de rede:  $a = 0,288$  nm (Vol, 1966).

#### 2.4.4 Diagrama Metaestável do Sistema Cu-Al

Os diagramas metaestáveis Cu-Al, desenvolvidos por Kurdiumov (1948), com teores de alumínio entre 10 e 15% estão apresentados na figura 13. A figura 13(a) apresenta 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  $\beta$ , do tipo A2, até  $\beta_1$ , ordenada do tipo  $\text{DO}_3$  (como  $\text{CoAs}_3$  ou  $\text{BiF}_3$ ), por mecanismo difusivo e dependente da temperatura. A segunda transformação  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ , da fase  $\beta_1$  para a fase martensítica, tem caráter adifusional, ocorrendo por mecanismo martensítico, não dependendo da temperatura. A fase martensítica  $\beta'_1$ , determinada na liga  $\text{AlCu}_3$  após têmpera a partir de  $1020^\circ\text{C}$ , tem a estrutura ortorrômbica ordenada, com parâmetros de rede:  $a = 0,449$  nm,  $b = 0,518$  nm,  $c = 4,661$  nm (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  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ . A fase martensítica  $\gamma'_1$  tem a rede HC do tipo Mg e é uma fase ordenada do tipo  $\text{Cu}_3\text{Ti}(2\text{H})$ . Os parâmetros da rede cristalina desta fase, determinados na composição Cu-13,5Al são:  $a = 0,260$  nm,  $c = 0,422$  nm,  $c/a = 0,162$  nm (Kurdiumov, 1948; Vol, 1966).

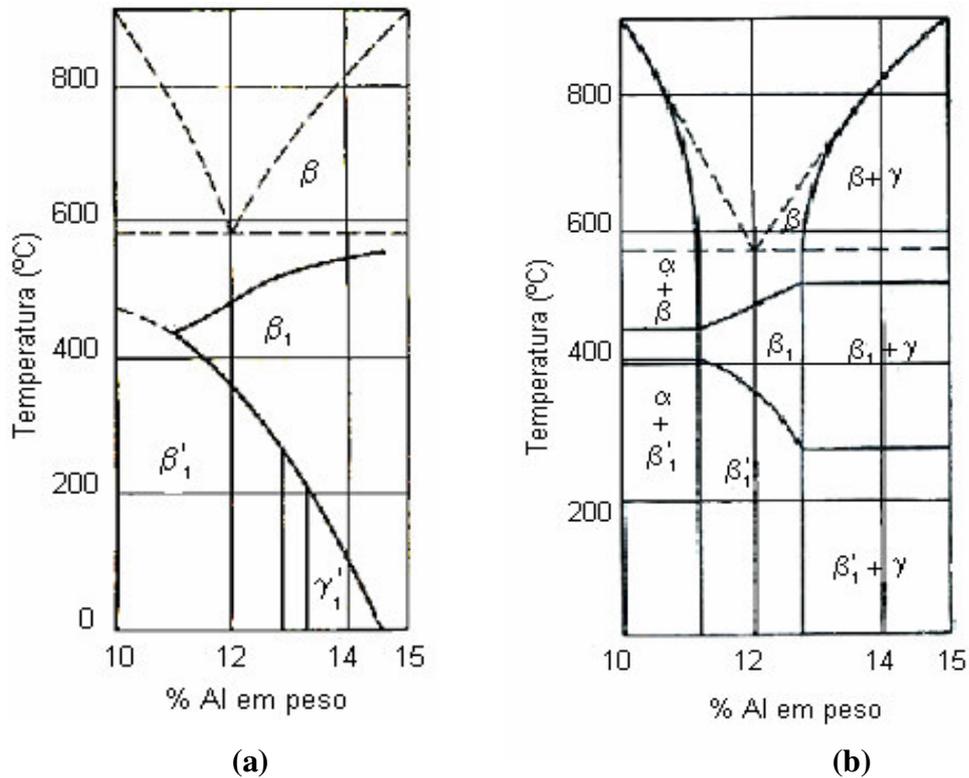


Figura 13 – Diagramas metaestáveis do sistema Cu-Al.

(a) ligas temperadas em água e (b) ligas resfriadas ao ar (Kurdiumov, 1948).

#### 2.4.5 Diagrama de Equilíbrio Cu-Al-Ni

A figura 14 mostra uma seção vertical do diagrama de equilíbrio da liga ternária Cu-Al-Ni, com 3% Ni em massa, onde, além das fases estáveis  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma_2$ , típicas para o sistema binário Cu-Al, aparece um composto intermetálico NiAl, com a rede ordenada do tipo B2 (Otsuka e Wayman, 1999).

Foi determinado que melhores propriedades do EMF são observadas em ligas com teores de Al próximos a 14% em massa e com pequena variação no teor de níquel, até 4%, que retarda os processos de difusão de alumínio em cobre nas ligas temperadas, eliminando a fase  $\gamma_2$  estável (tipo  $\gamma$ -latão) que não sofre nenhuma transformação martensítica. A composição ideal para as ligas de Cu-Al-Ni com ENE 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 (Kurdiumov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999).



A fase  $\beta'_1$ , com a 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  $\beta_1$ , e pode suportar aquecimento acima da temperatura crítica  $M_s$ , enquanto que a fase martensítica  $\gamma'_1$  é estável somente abaixo da  $M_s$  (Kurdiumov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999), anexo II. Provavelmente, as temperaturas críticas desta fase são mais elevadas do que as da fase  $\gamma'_1$ , quando considerada uma mesma liga.

Nas ligas ternárias Cu-Al-Ni, além das fases  $\beta_1$  e martensíticas  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$ , ainda pode ser encontrada uma fase metaestável conhecida como  $Al_7Cu_4Ni$ . A fase  $Al_7Cu_4Ni$ , de acordo com Bown (1956) e Jounneau e Stadelmann (1998), pertence ao grupo espacial R-3m do sistema cristalino romboédrico, com parâmetros da rede:  $a = 0.4105\text{nm}$ ,  $b = 0.4105\text{nm}$ ,  $c = 3.9970\text{nm}$ , anexo II. A célula 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. Na presente dissertação, a fase  $Al_7Cu_4Ni$  é denominada como a fase romboédrica R.

As temperaturas críticas de transformação martensítica, em função do teor de alumínio ( $x$ ) das ligas Cu- $x\%$ Al-4,0%Ni (% em massa) com EMF estão apresentadas na figura 15. É observado que as temperaturas de transformação decrescem rapidamente com um ligeiro aumento do teor de alumínio. Embora estas temperaturas também se apresentem menores com o aumento do teor de Ni, quando o teor de Al é fixado, a dependência de  $M_s$  em relação ao Ni é menor do que ao Al, e sua redução com o aumento do teor de Ni é devido ao aumento do teor de Al (Otsuka e Wayman, 1999; Zengin, et al. 2004).

Recarte e colaboradores (1999) investigaram a dependência das características de transformação martensítica, na concentração de ligas Cu-Al-Ni com EMF. Foram estudadas três ligas, com uma porcentagem fixa no teor de Ni, variando a concentração de Al e concluíram que, a variação no teor de alumínio influencia não apenas as temperaturas de transformação martensítica, mas também o tipo de martensita que poderá ser induzida termicamente.

É importante ressaltar que embora o principal fator para o controle das temperaturas de transformação seja a composição da liga, elas são também fortemente afetadas por outros fatores, tais como, tratamento térmico, taxa de resfriamento, tamanho de grão e número de ciclos de transformação (Otsuka e Wayman, 1999).

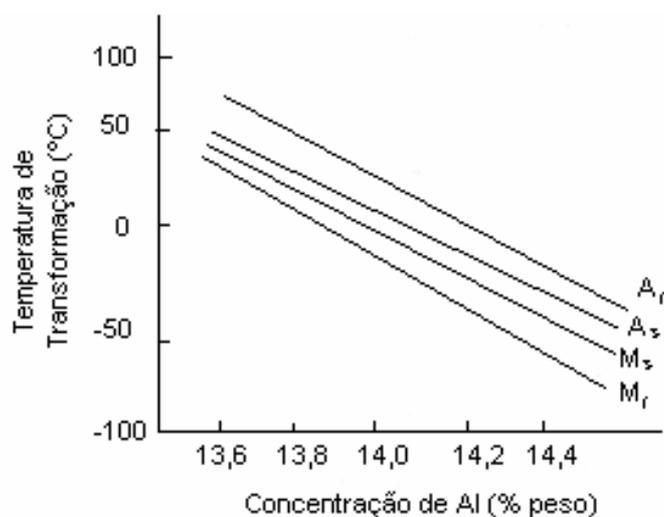


Figura 15 – Relação entre a temperatura  $M_s$  e o teor de alumínio na Liga de Cu-Al-Ni com EMF (Otsuka e Wayman, 1999).

## 2.5 Transformações Martensíticas sob Tensão

Uma tensão aplicada pode influenciar as transformações de fases, promovendo, em particular, a realização de várias transformações martensíticas, inclusive a transformação de uma martensita para outra martensita (Otsuka e Shimizu, 1970; Reed-Hill, 1982; Otsuka e Wayman, 1999).

Otsuka e Wayman (1984) realizaram pesquisas visando analisar as transformações que se desenvolvem quando uma tensão é aplicada ao espécime, em função da temperatura. A figura 16 apresenta as transformações induzidas por tensão, através de uma série de curvas “tensão - deformação” em função da temperatura, para uma liga monocristalina Cu-14,0%Al-14,2%Ni (% em peso). Nas curvas, cada patamar de pseudoescoamento representa uma transformação martensítica, confirmada por difração de nêutrons “*in situ*”. Os pesquisadores identificaram mais de 18% de deformação superelástica, nos ensaios de deformação a temperaturas maiores que  $A_f$ , conforme resultados apresentados na figura 16(e-g).

Otsuka e co-autores (1984) concluíram que em ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni, as fases presentes podem se transformar sob tensão para outras fases, conforme as figuras 17 e 18. Quando a martensita  $\gamma'_1$  sofre tensão, ela pode se transformar para a martensita  $\beta''_1$ , enquanto que a fase  $\beta_1$  pode sofrer a transformação sob tensão para a martensita  $\beta'_1$ . Sob maiores tensões, as fases martensíticas  $\beta'_1(18R_1)$  e  $\beta''_1(18R_2)$  podem se transformar à fase  $\alpha'_1(6R)$ .

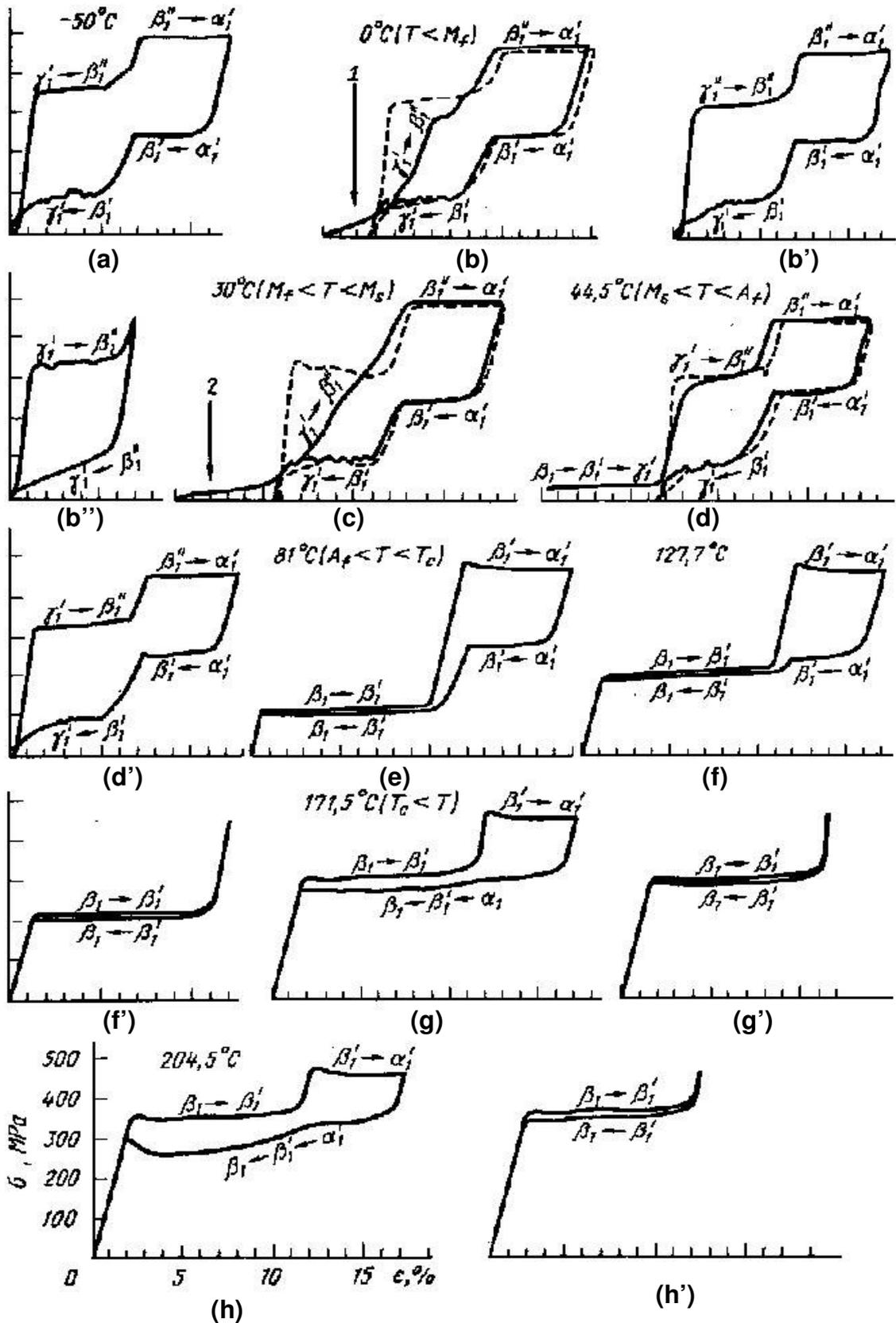


Figura 16 – Transformações sob tensão para uma liga monocristalina de Cu-Al-Ni. Curvas “tensão – deformação” em função da temperatura (Otsuka e Wayman, 1984).

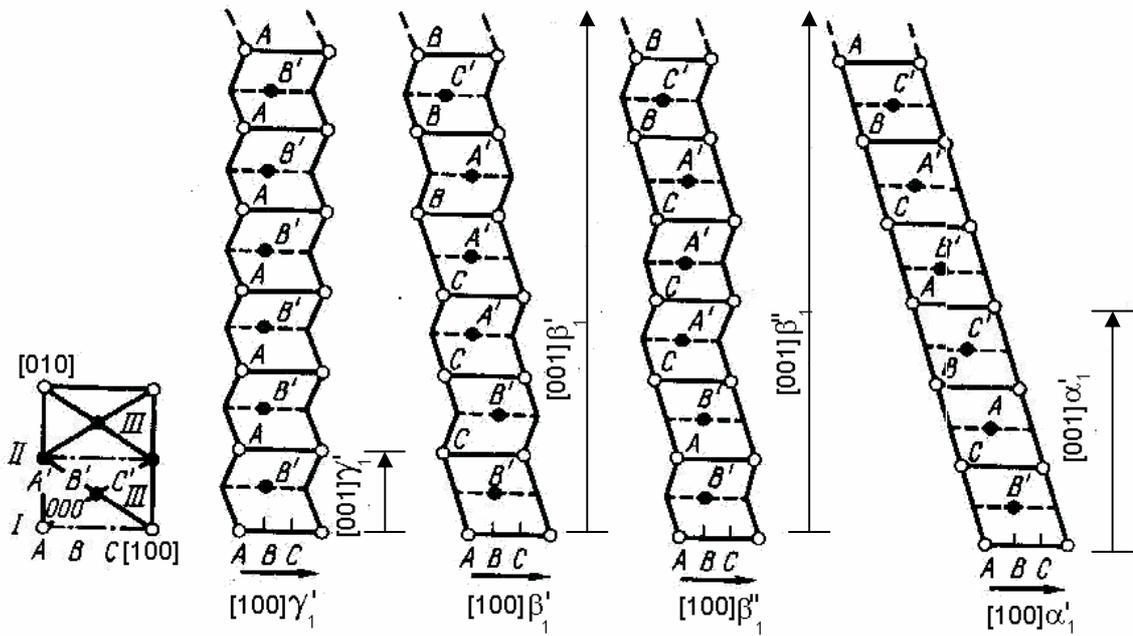


Figura 17 – Estrutura cristalina das martensitas induzidas sob tensão em uma liga monocristalina de Cu-Al-Ni (Otsuka et al., 1984).

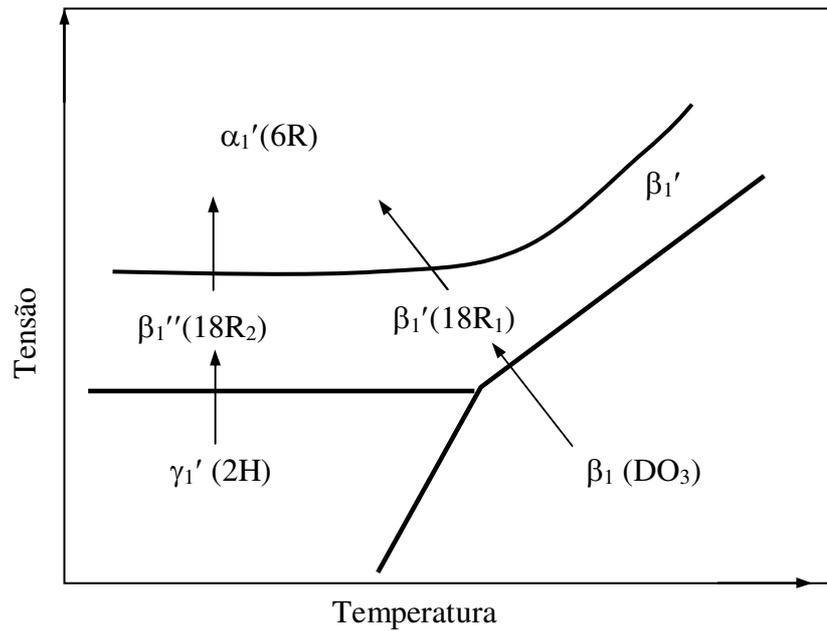


Figura 18 – Diagrama de fases para uma liga monocristalina Cu-Al-Ni, tendo como coordenadas a tensão e a temperatura (Adaptado de Otsuka e Wayman, 1984).

O mesmo comportamento foi observado nos trabalhos de Novák (2001), Picornell (2001, 2004) e colaboradores, onde avaliaram o comportamento das ligas Cu-Al-Ni monocristalinas sob tensão, e as martensitas  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$  foram induzidas.

As estruturas martensíticas em ligas Cu-Al-Ni são anisotrópicas e podem variar dependendo da composição da liga, temperatura de ensaio, orientação e sentido da tensão aplicada ( $\alpha'_1$  (6R),  $\beta'_1$  (18R<sub>1</sub>),  $\beta''_1$  (18R<sub>2</sub>) e  $\gamma'_1$  (2H)). Novák e colaboradores (1999) avaliaram a anisotropia da transformação martensíticas em ligas à base de Cu-Al-Ni e concluíram que a mesma orientação de ensaios mecânicos pode resultar em diferentes transformações  $\beta_1\text{-}\beta'_1$  e  $\beta_1\text{-}\gamma'_1$  quando avaliados sentidos diferentes, ensaios de tração e compressão, por exemplo (Novák et al., 1999; Novák et al., 2001).

Otsuka e colaboradores (1984) confirmaram a estrutura da fase matriz como CCC, ordenada do tipo DO<sub>3</sub>, e ainda determinaram por difração de nêutrons, as estruturas de cada martensita como estruturas ordenadas e longas, com o mesmo plano basal, porém, com sua própria seqüência de empilhamentos atômicos, como apresentado na tabela 2 e na figura 17.

Além das ligas monocristalinas Cu-Al-Ni, as transformações “martensita para martensita” também foram observadas em outras ligas monocristalinas, tais como: Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Au-Ag-Cd, Au-Cd (Otsuka et al., 1984; Otsuka e Wayman, 1999).

Tabela 2 – Fases Martensíticas, Cu-Al-Ni, induzidas por tensão (Otsuka et al., 1984).

Transformações sob Tensão	$\gamma'_1$	$\beta'_1$ ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ )	$\beta''_1$ ( $\gamma'_1 \rightarrow \beta''_1$ )	$\alpha'_1$ ( $\beta''_1 \rightarrow \alpha'_1$ )	$\alpha'_1$ ( $\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$ )
Grupo Espacial	Pnmm	A2/m	P2 <sub>1</sub> /m	A2/m	A2/m
Tensão (MPa)	100	150	400	500	500
Parâmetro de rede (nm)					
<i>a</i>	0,4418	0,4430	0,4437	0,4503	0,4500
<i>b</i>	0,5344	0,5330	0,5301	0,5229	0,5235
<i>c</i>	0,4242	3,819	3,814	1,277	1,276
Tipo de ordenação	2H	18R <sub>1</sub>	18R <sub>2</sub>	6R	6R
Empilhamento Atômico	AB'	AB'CB'CA' CA'BA'BC' BC'AC'AB'	AB'AB'CA' CA'CA'BC' BC'BC'AB'	AB'CA'BC	AB'CA'BC'

## 2.6 Efeitos de Tratamentos Termo-Cíclicos

Muitas aplicações das ligas com EMF requerem um largo número de ciclos térmicos visando a ocorrência do EMF de modo repetitivo. Neste caso, é importante estudar a estabilidade do efeito e possíveis alterações nas temperaturas críticas de TMR (Morin e Trivero, 1994; Meng et al., 2003; Lahoz e Puértolas, 2004; Paula et al., 2004).

O Tratamento Termo-Cíclico (TTC) é um fenômeno no qual um espécime, com TMR, é resfriado e aquecido numa faixa de temperatura, acima e abaixo de temperaturas críticas de TMR, estando livre de tensões aplicadas ou sob cargas, através de múltiplos ciclos.

Idealmente, os defeitos estruturais não se apresentam durante as TMR. Entretanto, processos irreversíveis não podem ser totalmente impedidos durante a transformação e mecanismos severos são ativados durante TTC, produzindo um grande número de discordâncias na fase matriz das ligas com EMF. O acúmulo de discordâncias causa mudanças nas características de transformações, tais como, temperaturas críticas de TMR e ordenação das fases participantes (Jean e Duh, 1995; Dagdelen et al., 2003).

Como mostra a figura 19, uma liga de Cu-Al-Ni com EMF, foi submetida ao TTC, ocorrendo a repetição da transformação  $DO_3 \leftrightarrow 2H$ . As temperaturas de início da transformação martensítica,  $M_s$ , e final da transformação austenítica,  $A_f$ , diminuem acentuadamente com o aumento do número de ciclos térmicos. Como as mudanças de ambas temperaturas são paralelas, elas são atribuídas à mudança na temperatura de equilíbrio entre as fases matriz e martensítica. A densidade de discordâncias aumenta com o número de ciclos (Jean e Duh, 1995; Otsuka e Wayman, 1999).

As mudanças estruturais internas, causadas pelos TTC, são atribuídas principalmente às transformações de fase martensítica, devido às tensões internas que são acumuladas na liga (Fukuda et al., 1999).

É interessante avaliar os diferentes comportamentos das ligas policristalinas e monocristalinas com EMF, quando submetidas a TTC, apresentados na tabela 3. Com o aumento do número de ciclos térmicos, as ligas monocristalinas mantêm a deformação máxima de EMF quase constante, enquanto que as ligas policristalinas

revelam uma diminuição notável na deformação de EMF (Priadko e Vahhi, 1997; Vahhi, 2005).

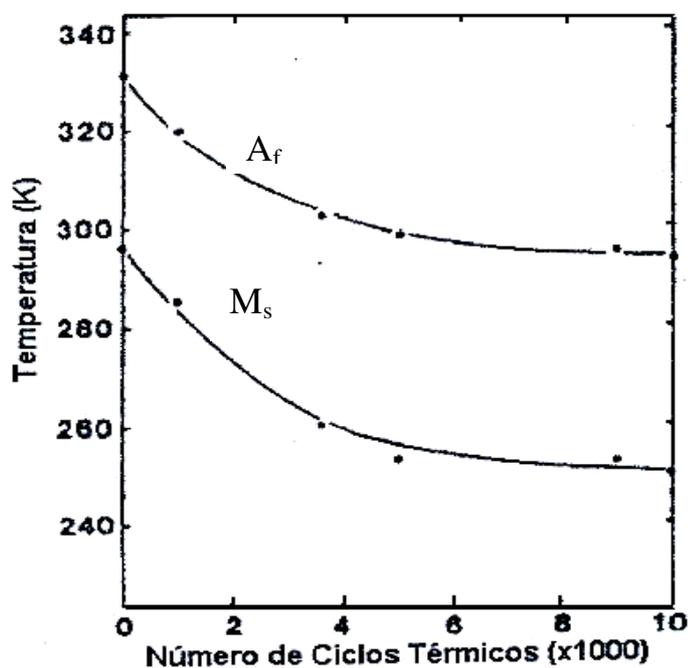


Figura 19 – Variação nas temperaturas  $M_s$  e  $A_f$  em função do número de ciclos térmicos numa liga Cu-13,5%Al-4%Ni com EMF (Otsuka e Wayman, 1999)

Tabela 3 – Comparação entre ligas policristalinas e monocristalinas quando submetidas à TTC (Priadko e Vahhi, 1997, Vahhi, 2005).

Propriedade	Número de Ciclos	Material Policristalino			Monocristal
		Ti-Ni	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Cu-Al-Ni
Deformação Máxima correlacionada com EMF (%)	1	8	4-6	5-6	8-10
	$10^2$	6	1	1,2	9
	$10^4$	2	0,8	0,9	8

O estudo das transformações de fases cristalinas envolve muitas técnicas, tais como, calorimetria exploratória diferencial (DSC), calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC), resistividade elétrica, medidas de fricção interna, energia termoelétrica, caracterização acústica, análise termomecânica (TMA), dentre outras. Utilizando estas técnicas, as temperaturas críticas de transformações martensíticas das ligas metálicas têm sido caracterizadas extensivamente pelos pesquisadores, tanto no estado inicial quanto após TTC, ensaios de deformação, envelhecimento, irradiação, etc ( Uchil et al., 1999; Landa, 2000; Uchil et al., 2002; Zheng et al., 2003; Matlakhova et al., 2004; Gong et al., 2005).

Para ligas monocristalinas à base de cobre são bastante restritas as informações em relação aos TTC, mas, devido à analogia dos mecanismos nas ligas com EMF, podemos avaliar a influência dos tratamentos em sua estrutura e propriedades.

Num estudo sobre a influência de tratamento termo-cíclico na TMR de uma liga policristalina de Cu-Al-Ni, foram aplicadas tensões compressivas nas amostras durante um amplo número dos ciclos térmicos. O intervalo de temperatura foi limitado por 35 °C, no resfriamento, e 150 °C, no aquecimento, no qual estão presentes as temperaturas críticas da liga pesquisada. Durante os ciclos térmicos as amostras foram submetidas a uma tensão de 100 MPa, aplicada por meio de uma esfera de aço. O EMF também foi avaliado nos experimentos através do fenômeno de dilatação, pois, durante o resfriamento, o comprimento da amostra diminuiu em virtude da transformação martensítica (Morin e Trivero, 1994).

Morin e Triviero (1994) concluíram que a liga de Cu-Al-Ni policristalina em pesquisa exhibe bom comportamento sob fadiga termoelástica de compressão com baixas variações nas temperaturas de transformação e uma pequena diminuição no EMF com o aumento dos ciclos térmicos, como mostrado nas figuras 20, 21 e 22. Após a aplicação de 11000 ciclos térmicos existe um pequeno aumento na histerese térmica, variando de 16 a 20 °C.

O processo de transformação no TTC consegue estabilizar fases devido às mudanças microscópicas irreversíveis introduzidas durante o tratamento. Isto pode ser caracterizado por medições de propriedades físicas sensíveis à estrutura, como, por exemplo, a resistividade elétrica (Liang et al., 2001; Picornell et al., 2001; Meng et al., 2003).

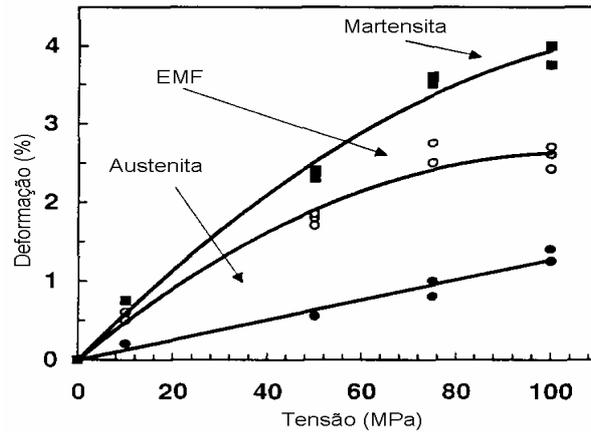


Figura 20 – Deformação das amostras e EMF x tensão aplicada depois de 1000 ciclos térmicos (Morin e Trivero, 1994).

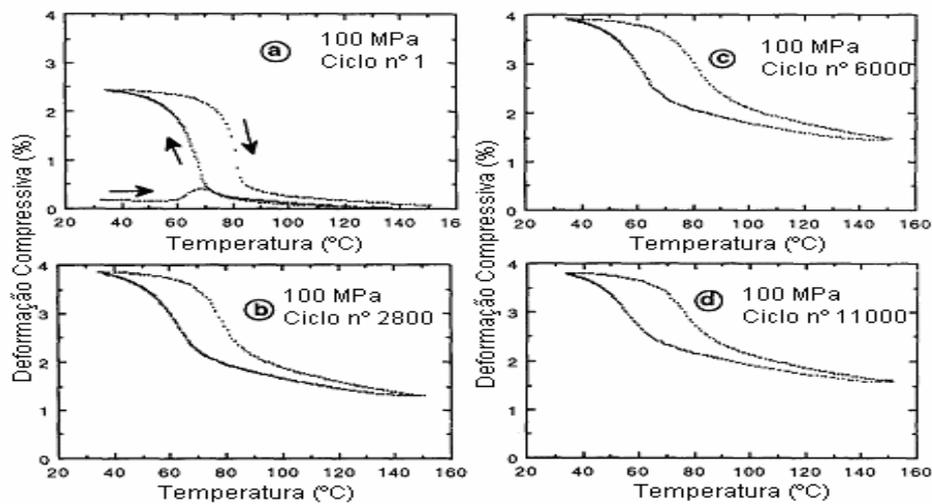


Figura 21 – Deformação - temperatura para diferentes números de ciclos (a) 1; (b) 2800; (c) 6000; (d) 11000. Aplicada tensão de 100 MPa. (Morin e Trivero, 1994)

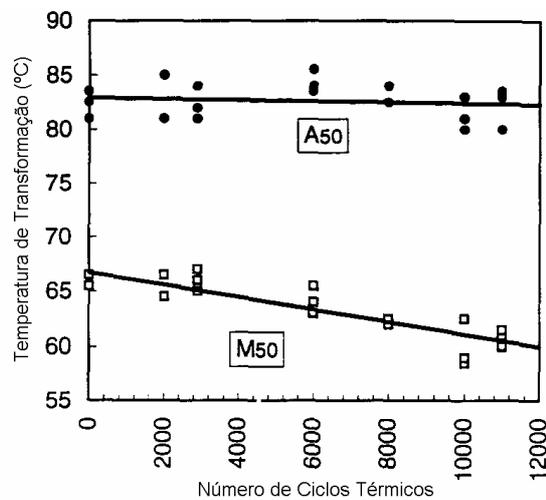


Figura 22 – Temperaturas M<sub>50</sub> e A<sub>50</sub> de meia transformação x número de ciclos térmicos. Aplicada tensão de 100 MPa (Morin e Trivero, 1994).

Segundo Otsuka e Wayman (1999), dois mecanismos têm sido propostos para a estabilização da martensita. O primeiro é o rearranjo atômico da martensita, resultando em algumas mudanças na estabilidade relativa entre a fase matriz e a martensita. O outro é o choque das interfaces entre a matriz e a martensita e entre as variantes da martensita, por lacunas de resfriamento e/ou precipitados.

Uchil e colaboradores (2002) estudaram o efeito de TTC na estrutura de uma liga TiNi, com EMF, e descobriram que a fase R, uma fase martensítica intermediária na transformação de fases austenita (B2)  $\leftrightarrow$  martensita (B19'), se estabiliza devido aos TTC realizados. No trabalho, as amostras foram aquecidas num banho de parafina que se manteve a 120° C e resfriadas em água à temperatura ambiente, mantendo o intervalo que inclui as temperaturas críticas da realização de TMR e EMF. Eles concluíram que com o aumento do número de ciclos térmicos, o pico de resistividade aumenta, revelando a formação da fase R, enquanto que as temperaturas críticas de formação das fases R e B19',  $R_s$  e  $M_s$ , diminuem, como mostrado na figura 23.

Zengin e co-autores (2004) através da análise DSC estudaram as alterações nas temperaturas críticas da histerese térmica de ligas policristalinas de Cu-Al-Ni, provenientes de três ciclos térmicos, que incluem o aquecimento a 930 °C, durante 30 min., e resfriamento a -3 °C. A figura 24 apresenta o comportamento da histerese térmica de duas ligas, Cu-13%Al-4%Ni e Cu-13,5%Al-4%Ni, revelando que as temperaturas críticas de TMR e histerese diminuem com o aumento do número de ciclos térmicos, devido às mudanças microestruturais das ligas solicitadas a TTC.

As ligas com EMF à base de cobre, são sensíveis aos efeitos de TTC em relação às temperaturas de transformação, à recuperação da forma e à estrutura cristalina (Fukuda et al., 1999; Kayah et al., 2000). Entretanto, existem poucos trabalhos que avaliam o comportamento das ligas monocristalinas durante TTC.

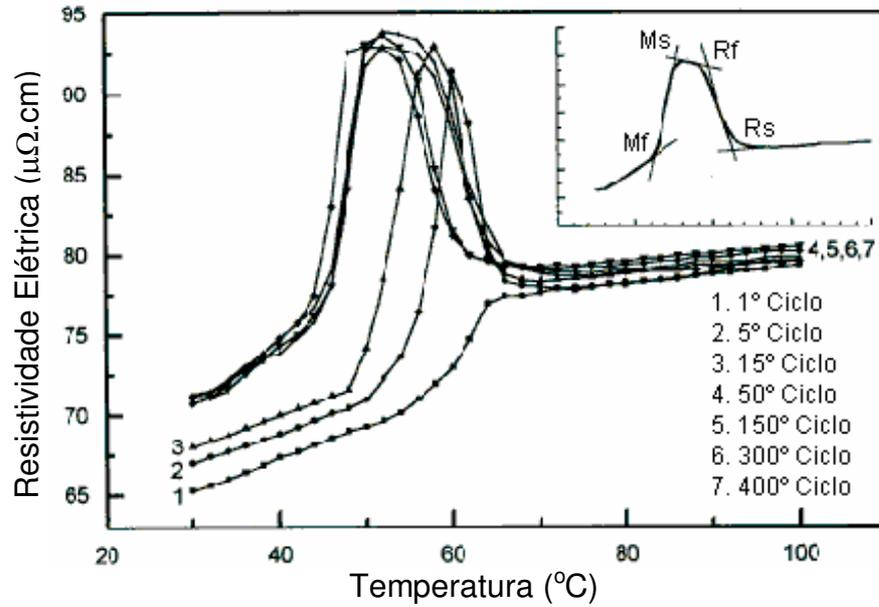


Figura 23 – Transformação martensítica em liga Ti-Ni, revelada pelo comportamento anômalo de resistividade elétrica (Uchil et al., 2002).

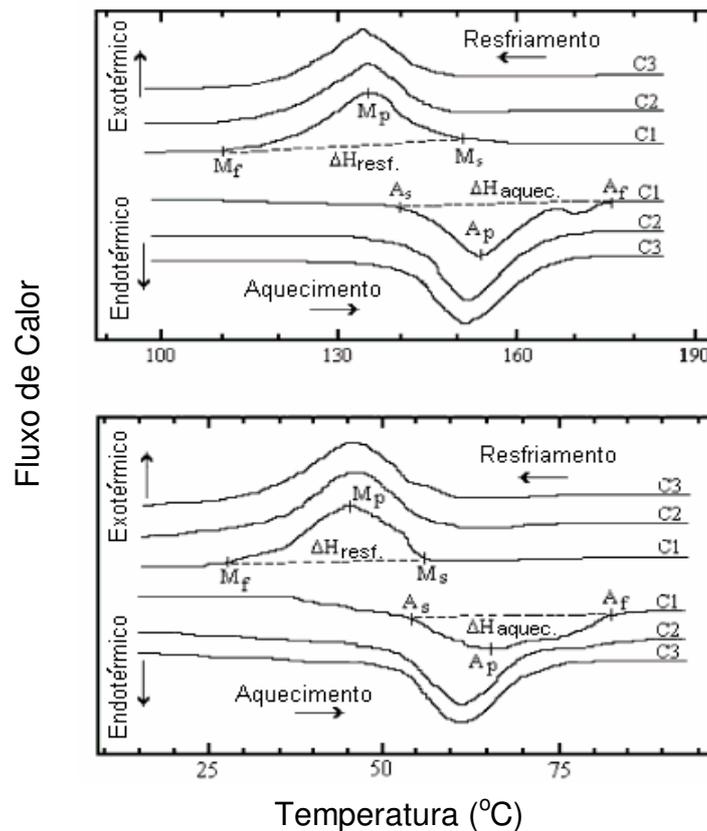


Figura 24 – Curvas DSC para duas ligas Cu-Al-Ni policristalinas com diferentes composições; (a) liga 1 e (b) liga 2. C1-C3 denotam o primeiro, segundo e terceiro ciclo, respectivamente (Zengin et al., 2004).

## 2.7 Fabricação das Ligas com o Efeito de Memória de Forma

As ligas com EMF podem ser divididas em: ligas de Ti-Ni, ligas à base de Cu e ligas à base de Fe. A figura 25 mostra um processo usual de fabricação dos dois primeiros tipos.

São bastante restritas as informações disponíveis na literatura com relação à fabricação das ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni com EMF, mas, devido à semelhança entre as propriedades e estruturas, podemos projetar a tecnologia desenvolvida de um sistema para o outro sistema.

Existem alguns problemas na fabricação comercial das ligas com EMF, tais como: (1) controle da composição da liga; (2) trabalho a frio e (3) tratamento de memória de forma (Otsuka e Wayman, 1999).

(1) A liga Ti-Ni é um composto intermetálico equiatômico e a mudança de composição estequiométrica afeta significativamente as características da liga. Em particular, a temperatura de transformação é extremamente sensível à composição. A mudança de um por cento no teor de níquel resulta em uma mudança de 100 K no ponto crítico da temperatura  $M_s$  ou  $A_f$ . Já que a liga de Cu-Zn-Al não é um composto intermetálico, a dependência da composição nas temperaturas de transformação também é grande. A mudança de um por cento no teor de Al ou Zn muda a temperatura de  $M_s$  para 100 K ou 60 K, respectivamente (Otsuka e Wayman, 1999).

(2) Embora a liga de Ti-Ni seja conhecida como o único composto intermetálico que é trabalhável a frio, o encruamento real é substancialmente difícil. O trabalho a frio da liga de Cu-Zn-Al é igualmente difícil, mas a origem desta dificuldade é diferente para ambos. O EMF da liga de Cu-Zn-Al aparece quando a liga está na região da fase  $\beta$ . Entretanto, o trabalho a frio da liga na fase  $\beta$  é impraticável. Um tratamento térmico especial é desenvolvido para resolver este problema. A liga é temporariamente transformada em uma fase que pode ser trabalhada e assim deformada a frio. O produto de trabalho é transformado para a fase  $\beta$  no tratamento térmico final (Otsuka e Wayman, 1999).

(3) O produto primário do trabalho a frio, assim como um arame ou placa, é transformado para forma final do produto, como por exemplo, uma mola helicoidal. Mas, o produto da liga não exhibe o EMF na condição assim conformada. Um tratamento térmico especial, chamado de "tratamento de memória de forma", é necessário para revelar o desejado EMF. No caso das ligas de Ti-Ni, o produto

conformado é fixado em um gabarito e aquecido em um forno elétrico. A liga termicamente tratada obtém as propriedades de memória de forma para retornar a forma memorizada (Otsuka e Wayman, 1999).

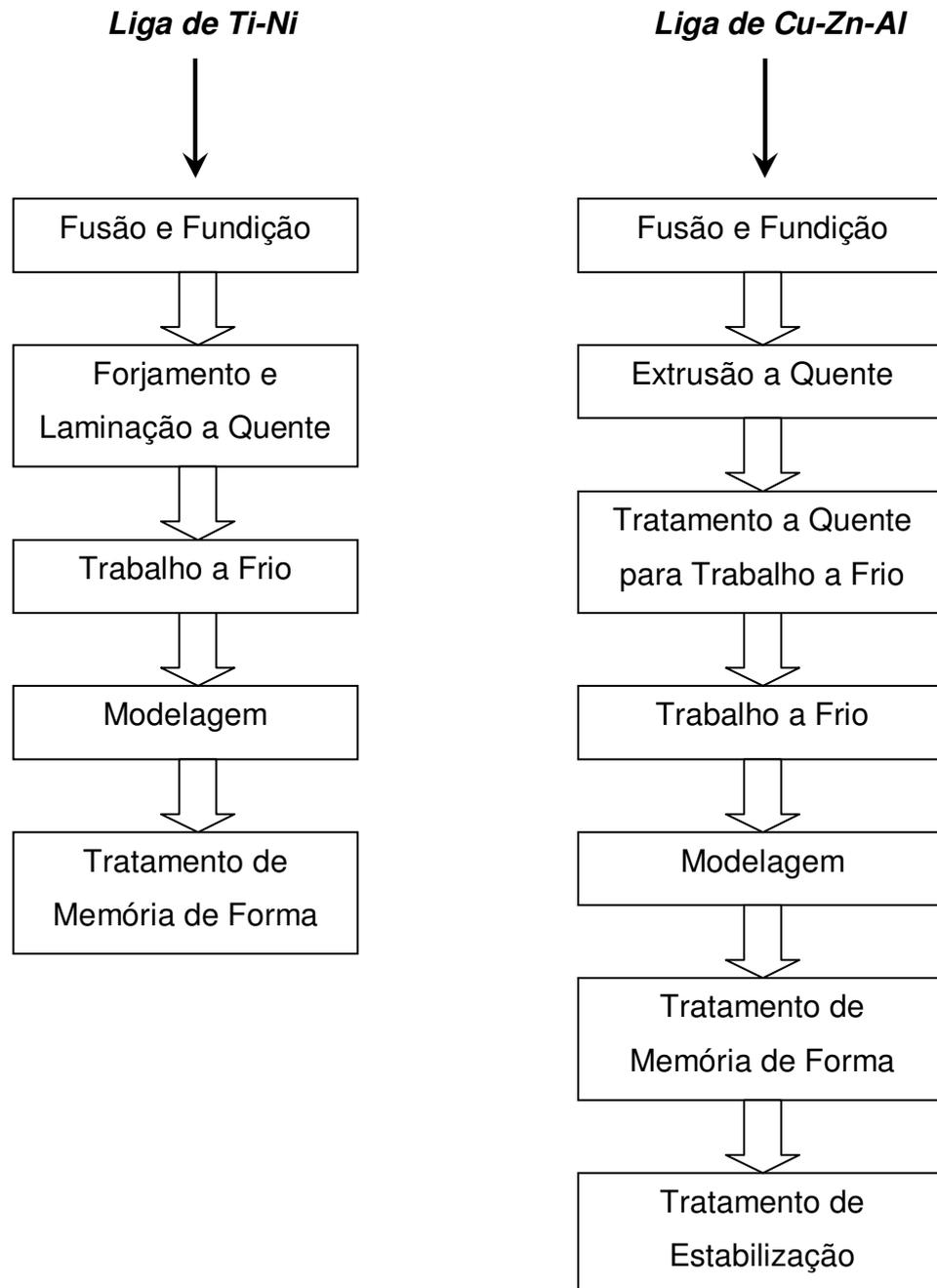


Figura 25 – Fluxograma do processo de fabricação das ligas de Ti-Ni e Cu-Zn-Al com EMF (Otsuka e Wayman, 1999).

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Material Utilizado

No presente trabalho, foi utilizada uma liga monocristalina de Cu-Al-Ni, fabricada a partir de uma tecnologia avançada, desenvolvida pelo “*Memory Crystals Group*”, na Universidade Técnica de São Petersburgo, Rússia. A liga produzida em forma de um lingote cilíndrico possui aproximadamente 5 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento, com orientação preferencial <001> e composição química, fornecida pelo produtor, de Cu-13,5%Al-4%Ni (% em peso), figura 26.

Na tabela 4 estão apresentadas as propriedades das ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni, produzidas pela empresa.



Figura 26 – Liga Monocristalina de Cu-13,5%Al-4%Ni, como recebida.

Tabela 4 – Propriedades dos Monocristais Cu-Al-Ni (Vahhi, 2005).

Temperatura de Transformação	-100 à 300 °C
Deformação Reversível (EMF, SE)	8-12%
Tensão gerada	Acima de 600 MPa
Histerese	10-40° C
Densidade	7,1-7,3 g/cm <sup>3</sup>
Resistividade	10 μΩ.cm
Módulo de Elasticidade	
Austenita	20 GPa
Martensita	40-65 GPa
Limite de Resistência	
Tração	700 MPa
Compressão	1400 MPa

### 3.2 Preparação Metalográfica dos Corpos de Prova

As amostras foram cortadas através de disco diamantado, utilizando o cortador MINITOM, em seguida, lixadas com lixas de granulometria de 320, 400, 600 e 1200 mesh, visando diminuir ao mínimo a superfície da amostra estruturalmente danificada pelo corte mecânico. O polimento das amostras foi realizado com pastas de alumina de granulometria de 1  $\mu$ m e 0,1  $\mu$ m.

O ataque químico das amostras não foi executado, visto que, apenas com o polimento é possível a caracterização microscópica da estrutura martensíticas, tornando-se mais evidente pelos métodos de luz polarizada e interferência diferencial.

### 3.3 Tratamento Termo-Cíclico Livre de Tensões Aplicadas

O objetivo da realização de TTC na liga foi estudar a estabilidade da estrutura e suas propriedades, através do resfriamento abaixo da temperatura crítica  $M_f$  e do aquecimento acima da temperatura crítica  $A_f$ , variando o número de ciclos.

Do material como recebido foram retiradas amostras com 2 mm e 1 mm de espessura, para análises microestrutural e térmica (DSC), respectivamente. Tais amostras foram submetidas a TTC, conforme esquematizado na figura 27, variando em 1, 100, 200 e 300 ciclos térmicos de resfriamento e aquecimento, no intervalo de  $-15$  °C e  $+100$  °C, no qual estão presentes as temperaturas críticas de TMR da liga investigada. O TTC foi realizado no LAMAV/CCT/UENF.

Como sistema para o resfriamento, foi utilizada uma solução criogênica de NaCl com gelo triturado, na proporção de 30g para 100g, respectivamente, e como sistema para o aquecimento, foi utilizada a água fervente.

Em cada  $\frac{1}{2}$  ciclo, tanto após o resfriamento como após o aquecimento, a amostra foi tratada em água destilada à temperatura ambiente ( $24$  °C), servindo como meio intermediário.

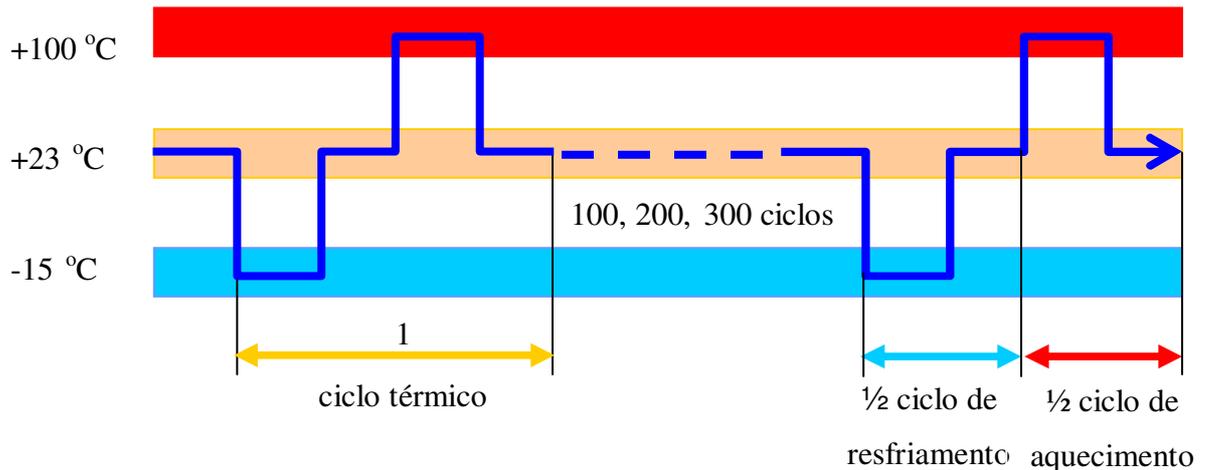


Figura 27 – Apresentação esquemática da realização de TTC na liga Cu-Al-Ni durante os ensaios.

As análises das amostras (estrutural, térmica) foram realizadas após 1, 100, 200 e 300 ciclos, finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (resfriamento à  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  e aquecimento à temperatura ambiente) e, posteriormente, finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (aquecimento à  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e resfriamento à temperatura ambiente), sendo analisadas novamente. Visto que, a temperatura ambiente fica no intervalo das temperaturas críticas  $M_f$  e  $A_f$  da liga investigada, este tratamento foi realizado com o objetivo de analisar as alterações na estrutura da liga, dependendo de como esta atinge a temperatura ambiente.

### 3.4 Tratamento Termo-Cíclico sob Cargas Estáticas

No trabalho também foram avaliadas as alterações na estrutura e propriedades da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni quando submetida a TTC, de resfriamento e aquecimento, sob cargas estáticas, num intervalo que abrange as temperaturas críticas de TMR.

Para a realização desta pesquisa, foi necessária a elaboração de um dispositivo adequado ao tratamento, apresentado na figura 28. No dispositivo, a amostra a ser tratada (1), com diâmetro de aproximadamente 5 mm, permanece no copo de alumínio (2), onde sofre aquecimento e resfriamento de modo cíclico. O isolante de madeira (3) tem a finalidade de isolar termicamente a amostra do sistema de cargas. O cilindro de material polimérico (4), também isolante, possui um

furo central, onde permanece fixo um tubo de aço (5). Ambos (4,5) servem para acomodar as cargas (6) aplicadas na amostra (1). Através do tubo de aço (5) e uma pequena abertura no isolante de madeira (3), um termopar (7) entra em contato com a amostra (1), para realizar as medidas constantes de temperatura, através de um multímetro digital (8). Um suporte de material polimérico (9) agrupa todos os elementos do dispositivo.

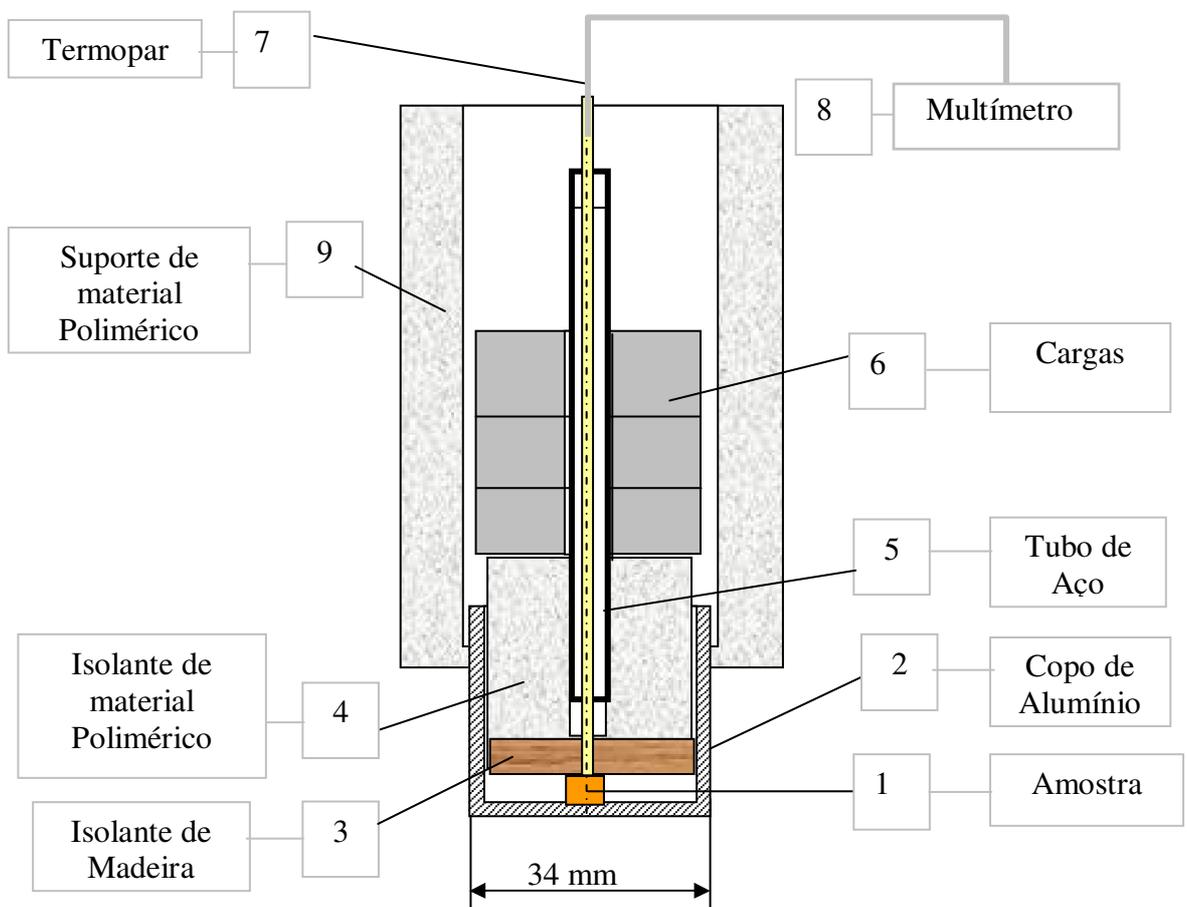


Figura 28 – Dispositivo esquemático para realização de TTC sob carga.

Do material como recebido foram retiradas amostras com aproximadamente 10 mm de comprimento. Tais amostras foram submetidas a TTC sob cargas compressivas e estáticas, que incluem 100, 200 e 300 ciclos térmicos de resfriamento e aquecimento, no intervalo de aproximadamente 0 e  $\sim 90^{\circ}\text{C}$ , variando as cargas em 0,2 e 0,5 kg, o que corresponde às respectivas tensões de  $\sim 0,11$  e 0,26 MPa, que estão abaixo do limite de escoamento da liga.

Em seguida, as amostras foram seccionadas em 1 e 2 mm de comprimento, para realização das análises térmica e microestrutural.

O TTC sob cargas estáticas foi realizado no LAMAV/CCT/UENF. Foram realizados testes onde o sensor de um multímetro digital, do tipo DT-890C, foi inserido dentro do tubo de aço, de modo que esteve em contato direto com a amostra, objetivando verificar as temperaturas que a amostra atingia durante o tratamento. No aquecimento, o dispositivo desenvolvido foi imerso num banho de água fervente, onde a amostra atingia aproximadamente  $+90^{\circ}\text{C}$  (acima de  $A_f$ ) e, após o meio intermediário de  $24^{\circ}\text{C}$ , foi resfriado por imersão na solução criogênica (NaCl + gelo triturado de  $\text{H}_2\text{O}$ ), atingindo  $0^{\circ}\text{C}$ . A figura 29 ilustra os elementos do dispositivo, utilizado para o desenvolvimento dos testes cíclicos sob cargas.

Sob cada carga aplicada, foram realizados ensaios de 100, 200 e 300 ciclos térmicos, finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (resfriamento à  $0^{\circ}\text{C}$  e aquecimento à temperatura ambiente) sob carga. As amostras, neste estado, foram levadas as análises de DSC, difração de raios-X e microscopia ótica, visando descobrir a influência da carga aplicada na estrutura das amostras tratadas.

Após as análises, as mesmas amostras foram aquecidas (aquecimento à  $+90^{\circ}\text{C}$  e resfriamento à temperatura ambiente), estando livre de tensões, e analisadas novamente, com o objetivo de descobrir a influência da deformação acumulada durante TTC sob cargas, variando o número dos ciclos térmicos.

### **3.5 Ensaios de Deformação por Compressão**

O ensaio de deformação por compressão da liga foi executado na máquina do tipo INSTRON modelo 5582, com velocidade de deformação 0,1 mm/s, disponível no LAMAV/CCT/UENF, à temperatura ambiente.

O objetivo principal do trabalho é o estudo das alterações na estrutura e propriedades da liga monocristalina Cu-Al-Ni quando solicitadas a TTC sob cargas estáticas, portanto, torna-se importante avaliar o seu comportamento mecânico. Os corpos de prova com aproximadamente 5 mm de comprimento, no seu estado inicial e após 300 ciclos térmicos sob duas diferentes cargas estáticas, foram submetidos à deformações compressivas até atingir a fratura e, analisados através da microscopia eletrônica de varredura.

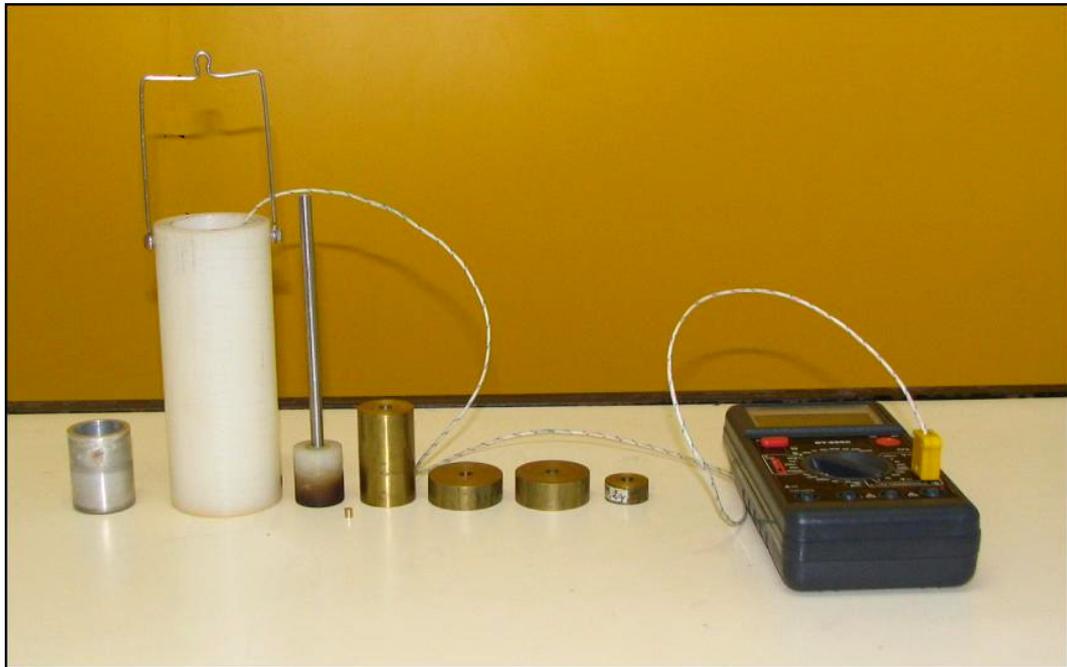


Figura 29 – Fotografia dos elementos do dispositivo, utilizado durante TTC sob cargas estáticas.

### 3.6 Microscopia Ótica

A microscopia ótica é um dos métodos amplamente utilizados para caracterizar e quantificar a estrutura dos materiais. No presente trabalho, a microscopia ótica foi empregada para observar as alterações microestruturais das amostras Cu-Al-Ni no seu estado inicial e após TTC livre de tensões aplicadas e sob cargas estáticas. O estudo metalográfico foi realizado através do microscópio NEOPHOT-32 disponível no LAMAV/CCT/UENF, no laboratório de metalurgia física, utilizando o aumento de 25X e dois métodos para observação, campo claro e luz polarizada, que facilita a análise da microestrutura e relevo martensítico, característico da liga.

### 3.7 Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza é um importante método de análise para caracterização das fases que compõem a estrutura dos materiais. Os ensaios de microdureza foram realizados com o auxílio de um dispositivo MHP-100 adaptado ao microscópio ótico NEOPHOT-32. Este dispositivo é composto por um marcador de diamante na forma de uma pirâmide que, ao incidir na amostra sob uma carga constante, produz uma impressão quadrática.

A microdureza Vickers é expressa por (em  $\text{kgf/mm}^2$ ):

$$HV = 1854F/d^2 \quad (3.1)$$

onde: 1854 é o fator de conversão; F é a carga aplicada à amostra, em gramas; d é a diagonal da impressão obtida, em micrômetros.

Os ensaios de microdureza foram realizados nas amostras no estado inicial, após 300 ciclos térmicos livre de tensões aplicadas; TTC sob cargas estáticas e após deformações compressivas, com objetivo de avaliar as alterações relacionadas à dureza da liga monocristalina Cu-Al-Ni quando submetida a diferentes tratamentos.

A carga aplicada nos corpos de prova, através do marcador de diamante, foi de 35 g. Os ensaios de microdureza foram realizados através de 5 medições em três diferentes regiões da amostra, no centro e em duas regiões periféricas. O objetivo deste ensaio foi obter o valor médio de microdureza de cada amostra, em três regiões, avaliando sua homogeneidade e caracterizando estatisticamente, em unidades absolutas, o grau de dispersão dos valores obtidos em torno da média.

### 3.8 Difratometria

A difração de raios-X é uma técnica bastante utilizada na caracterização qualitativa e quantitativa dos materiais, assim como, na medida dos parâmetros estruturais das fases cristalinas presentes. Esta técnica consiste em irradiação da amostra pelos raios-X característicos que sofrem a difração nos planos cristalográficos da rede cristalina, interferem entre si e reforçam a amplitude numa determinada direção.

A condição de difração de raios-X é dada pela equação de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.2)$$

onde:  $n$  é o número de ordem de reflexão;  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios-X incidentes;  $d$  é a distância interplanar dos planos cristalográficos que originam a difração;  $\theta$  é o ângulo de difração.

A análise difratométrica da liga Cu-Al-Ni no estado inicial e após TTC livre de tensões aplicadas foi realizada num difratômetro do tipo SEIFERT modelo URD-65, utilizando a radiação de Cu-K $\alpha$ , disponível no LCFIS/CCT/UENF. Enquanto que a análise difratométrica da liga após TTC sob cargas estáticas num difratômetro do tipo DRON-3M, com monocromador de grafite, em Moscou – Rússia.

Os regimes de execução das análises foram na faixa de ângulo  $2\theta$  entre 25° e 75°, com um passo de varredura de 0,03° por 3 segundos (URD-65) e 0,05° por 3 segundos de acumulação (DRON-3M).

A determinação das características dos espectros de difração e a identificação das fases presentes na liga foram realizadas com o auxílio dos programas APX e JCPDS, em anexo II e III.

### **3.9 Fluorescência de Raios-X**

A análise química da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni como recebida foi realizada por fluorescência de raios-x, no equipamento de dispersão de comprimento de onda, do tipo SEIFERT modelo VRA-35, com radiação característica de tungstênio, disponível no LCFIS/CCT/UENF.

### **3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura**

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento amplamente empregado na investigação microestrutural dos materiais, utilizado principalmente para fornecer detalhes da superfície bem como imagem da topografia da superfície examinada. Diversos acessórios podem ser incorporados ao MEV com o objetivo de ampliar a gama de resultados que podem ser obtidos.

Através da análise de MEV é possível obter imagens da amostra em grandes aumentos, gerados a partir de elétrons secundários ou elétrons retro-espalhados. Além disso, fornece informações sobre a composição química da amostra e a distribuição dos elementos químicos presentes, através da microanálise por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e do mapeamento por raios-X característicos.

A análise de fratura dos corpos de prova no estado inicial e após 300 ciclos térmicos sob duas diferentes cargas estáticas foi realizada no microscópio eletrônico ZEISS, modelo DSM-962, disponível no CBB/UENF. As imagens foram geradas a partir de elétrons secundários.

A preparação das amostras é a mesma usada para observações no microscópio ótico, sendo mantidas num dessecador para impedir a ação de umidade e impurezas, pois tais fatores são prejudiciais ao sistema de vácuo do microscópio, e conseqüentemente à resolução da amostra.

### 3.11 Análise Térmica

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de um material é medida enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura. Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontra-se a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), na qual acompanha a variação da entalpia entre a amostra e a referência, um material termicamente inerte, durante aquecimento e resfriamento, através do qual as transições de interesse podem ser observadas. Havendo absorção de calor, processo endotérmico, surge um pico negativo durante o processo, e para um processo exotérmico, emissão de calor, observa-se um pico positivo.

No presente trabalho, a análise DSC foi empregada para determinar as temperaturas críticas, os intervalos de temperatura e efeitos térmicos associados às TMR  $\gamma'_1 \leftrightarrow \beta_1$ , na liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, no seu estado inicial e após os TTC aplicados, através de um equipamento do tipo TA-INSTRUMENTS, modelo DSC-2010, disponível no LAMAV/CCT/UENF. Os testes térmicos foram executados nos corpos de prova com aproximadamente 1 mm de comprimento, na faixa de temperatura entre  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  e  $+100\text{ }^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em atmosfera inerte e resfriamento utilizando o módulo LNCA, contendo nitrogênio líquido.

A determinação das temperaturas críticas de TMR foi realizada de acordo com a metodologia utilizada por Otsuka e Wayman (1999), Gong e co-autores (2005). Realizando o aquecimento e o resfriamento da liga, foram evidenciadas as temperaturas críticas da TMR ( $A_s$ ,  $A_f$  e  $M_s$ ,  $M_f$ ). Traçando tangentes às curvas dos processos endotérmico e exotérmico foi possível avaliar as temperaturas de início e fim onde a transformação acontece de modo intensivo,  $A_o$ ,  $M_o$  “*on-set*” e  $A_{of}$ ,  $M_{of}$  “*off-set*”. As temperaturas de extremo determinam onde o fluxo de calor atinge o máximo,  $A_e$  e  $M_e$ . É importante ressaltar que as temperaturas  $A_s$ ,  $A_f$  e  $M_s$ ,  $M_f$  são determinadas de modo individual, dependendo do pesquisador, entretanto, as temperaturas  $A_o$ ,  $A_{of}$  e  $M_o$ ,  $M_{of}$  são caracterizadas de modo padronizado e determinam onde os processos de TMR  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$  se desenvolvem de modo intensivo.

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise da Liga Monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni como recebida

#### 4.1.1 Difração de Raios-X

No estado inicial, a liga Cu-13,5%Al-4%Ni apresenta três fases metaestáveis: a fase de alta temperatura  $\beta_1$ , ordenada do tipo  $\text{BiF}_3$  (Friske e Anorg, 1949); a fase martensítica  $\gamma'_1$ , ordenada do tipo  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  (Karsson, 1951); e a fase com estrutura  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$  ordenada, do sistema romboédrico, denominada no trabalho como fase R (Bown, 1956; Jouneau e Stadelmann, 1998), figura 30. A fase de alta temperatura  $\beta_1$  apresentou um reflexo intenso  $(331)_{\beta_1}$ , enquanto a fase martensítica  $\gamma'_1$  dois reflexos  $(022)_{\gamma'_1}$  e  $(111)_{\gamma'_1}$ , com intensidades menores. Além destes reflexos, nas posições angulares  $(2\theta)$  de aproximadamente  $29,6^\circ$  e  $61^\circ$  verificam-se picos de difração, pertencentes à fase romboédrica R, determinados pelos reflexos  $(107)_R$  e  $(2014)_R$ . Existe um pico desta fase semelhante ao da fase martensítica  $\gamma'_1$ , do tipo,  $(111)_{\gamma'_1} | (0015)_R$  (Bown, 1956; Jouneau e Stadelmann, 1998). Visto que na estrutura da liga, revelada por microscopia ótica, não existe evidências da presença da fase R em forma de inclusões, ela pode ser interpretada como uma fase coerente às fases  $\beta_1$  e  $\gamma'_1$ , sendo intermediária entre as mesmas e estabilizada na temperatura de análise difratométrica.

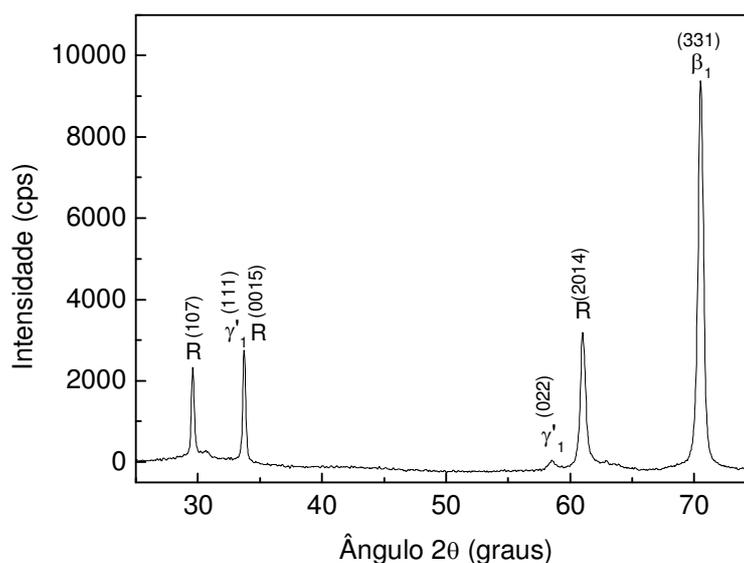


Figura 30 – Difratograma da liga Cu-13,5%Al-4%Ni no estado inicial (URD-65).

#### 4.1.2 Microscopia Ótica

A análise microscópica da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni como recebida revela em sua seção transversal uma estrutura composta por blocos, um bloco quadrado no centro e quatro blocos nas regiões periféricas, sendo que, em cada um dos blocos aparece o relevo martensítico, figura 31. Na região central, as lamelas martensíticas, inteiramente macladas, se cruzam em V, o que é típico para a martensita  $\gamma'_1$  (Kurdiumov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999). Nos blocos periféricos, as lamelas martensíticas são mais finas e possuem orientações preferenciais.

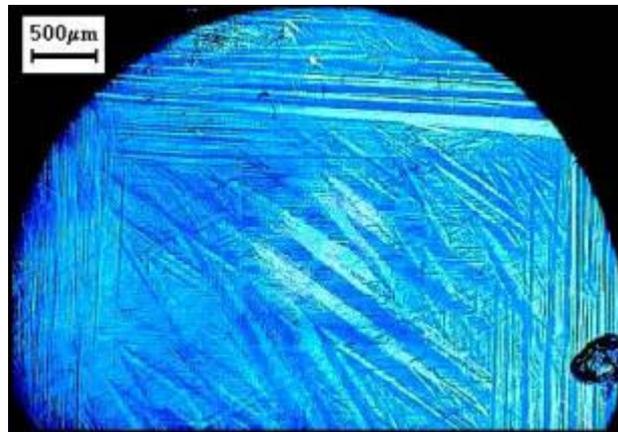


Figura 31 – Aspecto morfológico da liga Cu-13,5%Al-4%Ni como recebida.

#### 4.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, no estado como recebido, mostrou que no aquecimento, a transformação  $\gamma'_1 \rightarrow \beta_1$  ocorre no intervalo de +9 °C ( $A_s$ ) a +52 °C ( $A_f$ ), através de um processo endotérmico com uma entalpia de transformação de fase de 7,36 J/g, figura 32. O processo se desenvolve de modo intensivo (“*on-set*”) a partir de 26 °C ( $A_o$ ), apresentando uma temperatura de extremo de +33 °C ( $A_e$ ), quando o fluxo de calor é máximo. O processo finaliza de modo intensivo (“*off-set*”) na temperatura de aproximadamente 41 °C ( $A_{of}$ ). No resfriamento da liga, a transformação  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$  ocorre entre +25 °C ( $M_s$ ) e -9 °C ( $M_f$ ), tendo temperaturas “*on-set*”, extremo e “*off-*

set” de +18,7 °C ( $M_o$ ), +14,5 °C ( $M_e$ ) e +0,5 °C ( $M_{of}$ ), respectivamente, associadas ao processo exotérmico com uma entalpia de 6,85 J/g, figura 32.

Os resultados de DSC mostram que durante aquecimento e resfriamento da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, os intervalos críticos de realização das TMR são bastante estreitos, de 43 °C para  $A_s$ - $A_f$  e 34 °C para  $M_s$ - $M_f$ , onde as temperaturas de início da transformação ( $A_s$  e  $M_s$ ), bem como as temperaturas dos extremos ( $A_e$  e  $M_e$ ), “on-set” ( $A_o$  e  $M_o$ ) e “off-set” ( $A_{of}$  e  $M_{of}$ ) não se sobrepõem, evidenciando o fenômeno conhecido como histerese térmica das TMR. Como uma medida da histerese térmica foi adotada a diferença entre as temperaturas críticas dos extremos ( $\Delta T = A_e - M_e$ ) determinada em aproximadamente 19 °C, no estado inicial. A grandeza de histerese térmica obtida é comparável aos resultados do trabalho de Zengin e co-autores (2004) em que foram estudadas as ligas policristalinas de Cu-Al-Ni de composições próximas à liga monocristalina estudada neste trabalho.

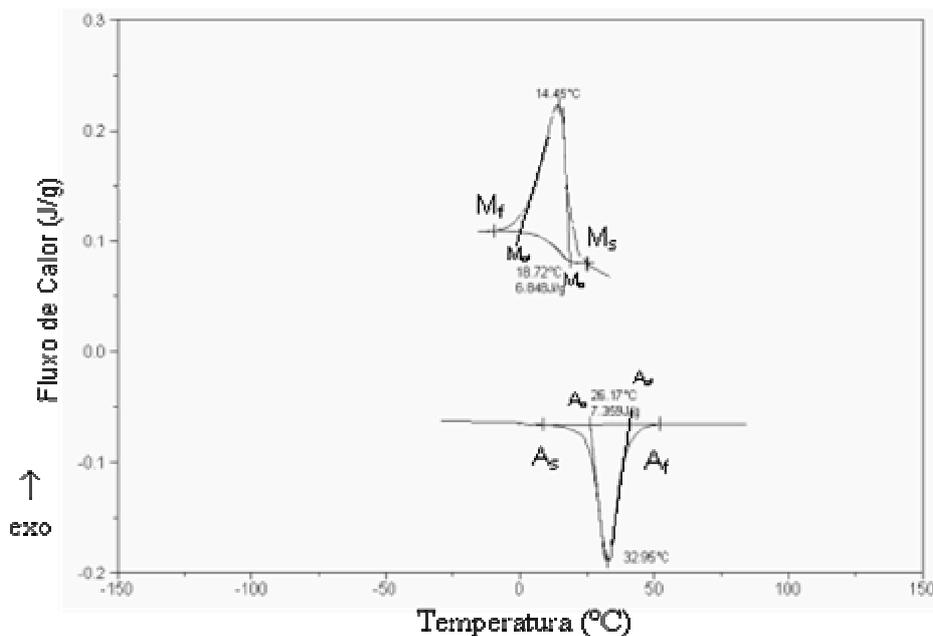


Figura 32 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, no estado como recebido.

#### 4.1.4 Microdureza Vickers

O valor da microdureza Vickers (HV) da liga Cu-13,5%Al-4%Ni foi avaliado por 5 medidas em três diferentes regiões da seção transversal da amostra como recebida, no centro e em duas regiões periféricas, tabela 5. O valor médio da microdureza da liga é determinado como  $300,5 \pm 20,4$  kgf/mm<sup>2</sup>. Comparando com a microdureza do cobre eletroliticamente puro e recozido (99,95%),  $76 \pm 2$  kgf/mm<sup>2</sup> (Ivanhko, 1968), esta grandeza revela-se bastante elevada, comprovando a natureza intermetálica da liga investigada.

Tabela 5 – Microdureza Vickers da Liga Cu-13,5%Al-4%Ni no estado inicial.

Estado Inicial	$\overline{HV}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\varepsilon$ (kgf/mm <sup>2</sup> )
Região Periférica 1	300,6	13,5	26,5
Região Central	300,4	8,5	16,7
Região Periférica 2	300,5	11,1	21,8
Valor Médio	300,5	10,4	20,4

onde:  $\overline{HV}$  - média de microdureza Vickers;  $\sigma$  - desvio padrão;  $\varepsilon$  - erro absoluto, adotando uma probabilidade de 95% e 1,96 o coeficiente de Student.

## 4.2 Análise da Liga Monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni após TTC Livre de Tensões Aplicadas

### 4.2.1 Difração de Raios-X.

Nas figuras 33 e 34 são apresentados os resultados obtidos por difração de raios-X da liga investigada, em seu estado inicial e após 1, 200 e 300 ciclos térmicos aplicados, finalizando o tratamento com ½ ciclo de resfriamento (resfriamento à -15 °C e aquecimento até a temperatura ambiente), figura 33, e com ½ ciclo de

aquecimento (aquecimento à 100 °C e resfriamento até a temperatura ambiente), figura 34.

Baseando-se na comparação das intensidades dos picos de difração  $(331)_{\beta_1}$  e  $(111)_{\gamma'_1}$ , das fases  $\beta_1$  e  $\gamma'_1$ , presentes no estado inicial, figura 30, e após TTC, pode-se verificar, que o primeiro ciclo térmico, tanto após resfriamento, figura 33 (a), quanto aquecimento, figura 34 (a), a fração volumétrica da fase martensítica  $\gamma'_1$  aumenta; o reflexo  $(331)_{\beta_1}$  pertencente a fase  $\beta_1$  diminui em intensidade, enquanto a fase R sofre reorientação.

No espectro de difração da liga submetida ao resfriamento no primeiro ciclo, a fase  $\beta_1$  se manifesta por reflexos adicionais  $(400)_{\beta_1}$  e  $(200)_{\beta_1}$ , muito próximos à fase R,  $(200)_{\beta_1}|| (018)_R$  e  $(400)_{\beta_1}|| (1025)_R$ . A fase martensítica  $\gamma'_1$  apresenta os reflexos adicionais  $(022)_{\gamma'_1}$  e  $(011)_{\gamma'_1}$ , que não foram observados no espectro da liga como recebida, figura 33 (a).

No espectro de difração da liga submetida ao aquecimento no primeiro ciclo, a fase  $\beta_1$  se manifesta por um reflexo adicional  $(200)_{\beta_1}$  e a fase martensítica  $\gamma'_1$  pelos mesmos reflexos adicionais  $(022)_{\gamma'_1}$  e  $(011)_{\gamma'_1}$ , figura 34 (a).

É importante ressaltar que os reflexos da fase R  $(107)_R$  e  $(2014)_R$  continuam presentes nos espectros de difração após o primeiro ciclo de TTC. Entretanto, após  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, apresentam-se com menor intensidade, quando comparados ao estado inicial da liga, e após  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, apresentam-se com maior intensidade, quando comparado ao  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento.

Após 200 ciclos térmicos finalizados com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, a composição de fases da liga revela a presença das fases  $\beta_1$  e R, com maior participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , figura 33 (b).

Após 200 ciclos térmicos finalizados com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, a liga revelou uma alteração na sua estrutura em relação ao primeiro ciclo térmico. Foi notado o aumento da  $\beta_1$ , que se apresentou através dos reflexos  $(200)_{\beta_1}$  e  $(331)_{\beta_1}$ , bastante intensos, e a ausência da fase R inicialmente observada, figura 34 (b).

Com o acúmulo de 300 ciclos térmicos finalizados com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, a estrutura da liga revela a fase  $\beta_1$  e a fase martensítica  $\gamma'_1$  e ainda permanece a fase intermediária R. Vale ressaltar que após 300 ciclos térmicos, os picos das fases mencionadas são bastante largos e os picos da fase  $\beta_1$  desviados da sua posição original,  $(200)_{\beta_1}$  para direita e  $(331)_{\beta_1}$  para esquerda. Esse

difratograma, provavelmente, revela a estrutura em estado intermediário no processo da TMR  $\gamma'_1 \leftrightarrow \beta_1$ , devido aos defeitos estruturais acumulados na liga durante 300 ciclos, que retardam os processos de TMR e estabilizam o estado transitório na temperatura de observação, figura 33 (c).

Após 300 ciclos de TTC, finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, a estrutura revelou a presença da fase  $\beta_1$ , através dos picos intensos  $(200)_{\beta_1}$  e  $(331)_{\beta_1}$ , e uma diminuição das fases  $\gamma'_1$  e R, figura 34 (c).

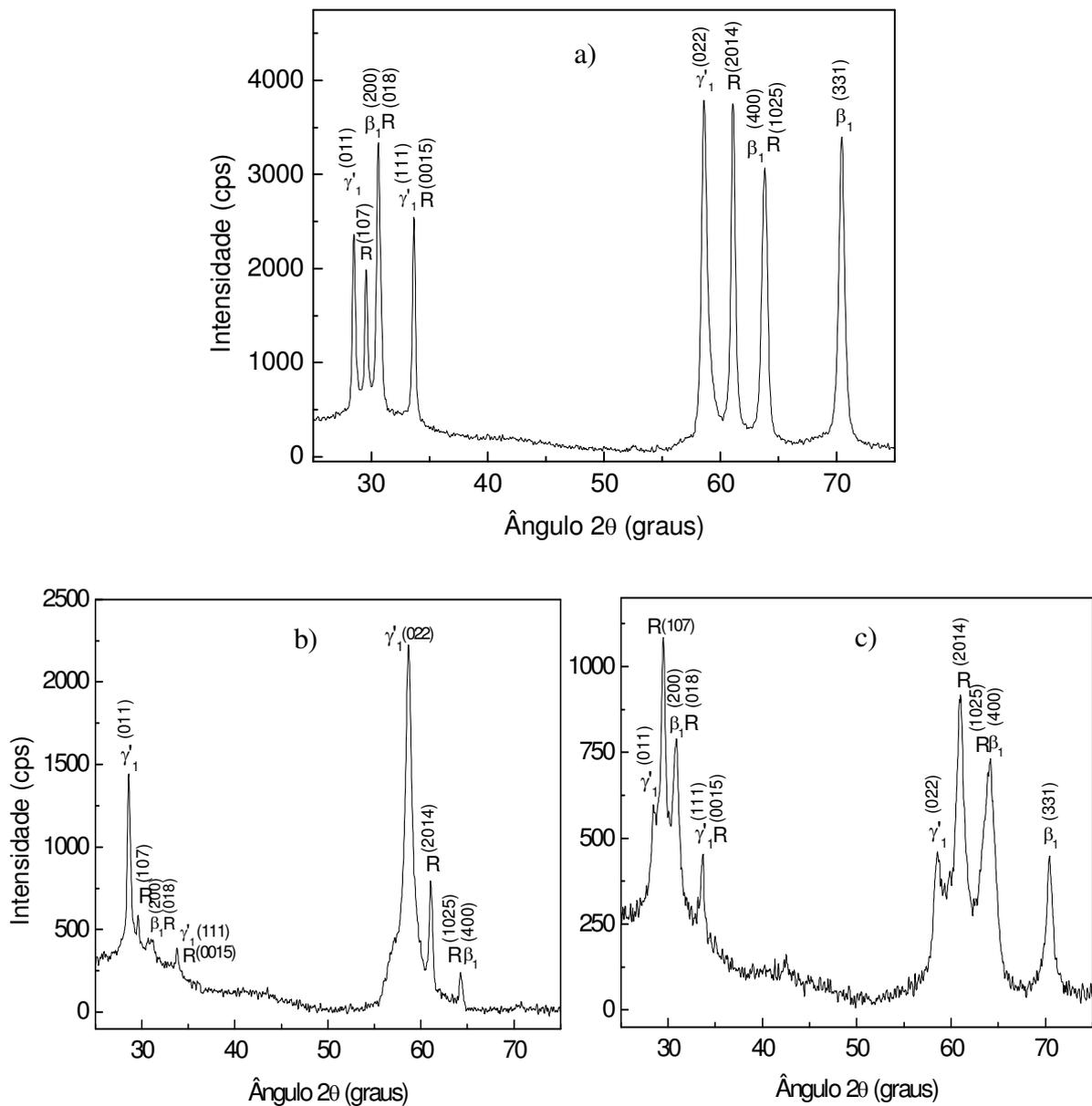


Figura 33 – Difratogramas da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni após 1(a), 200(b) e 300(c) ciclos térmicos, finalizados com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento.

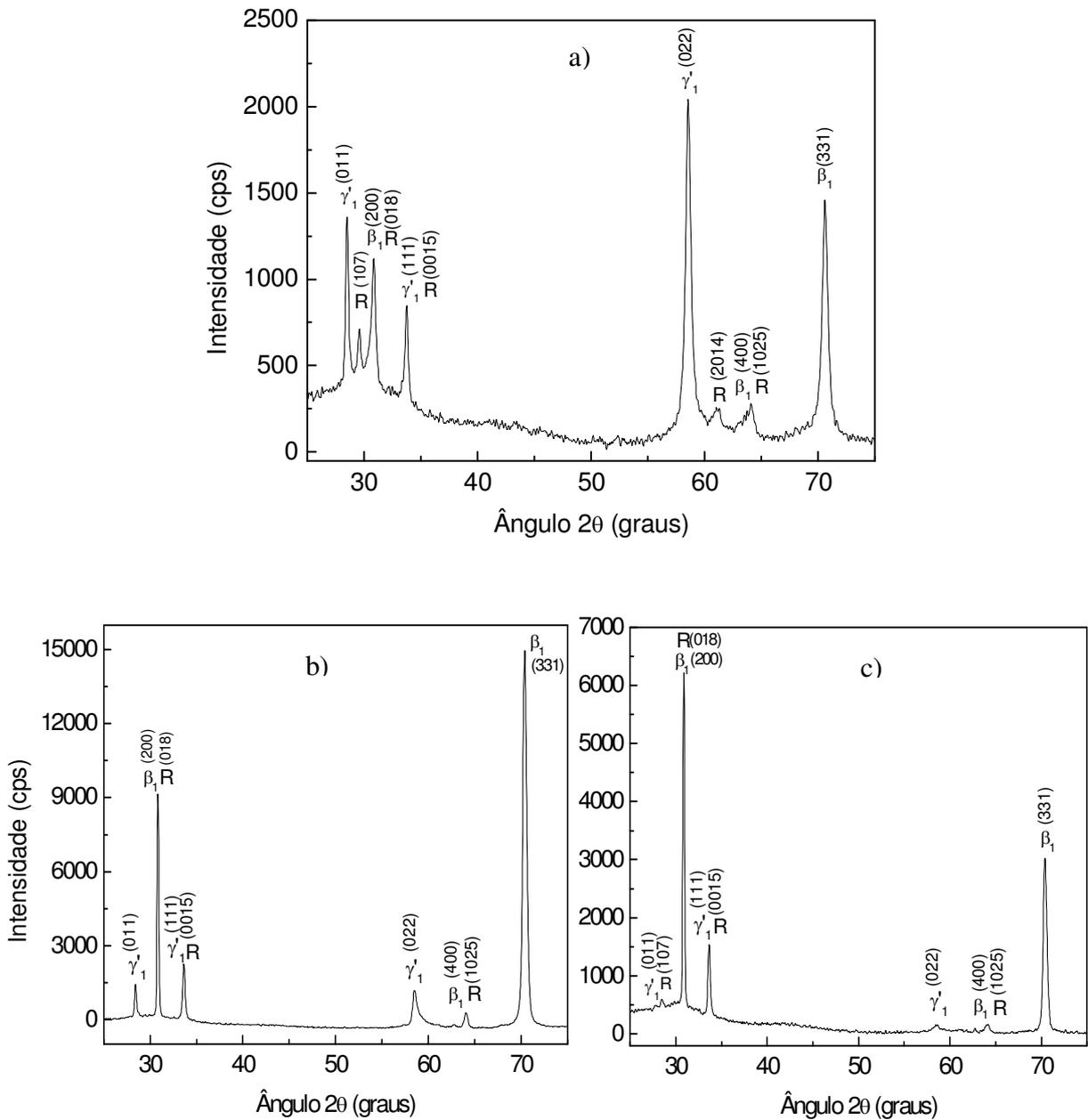
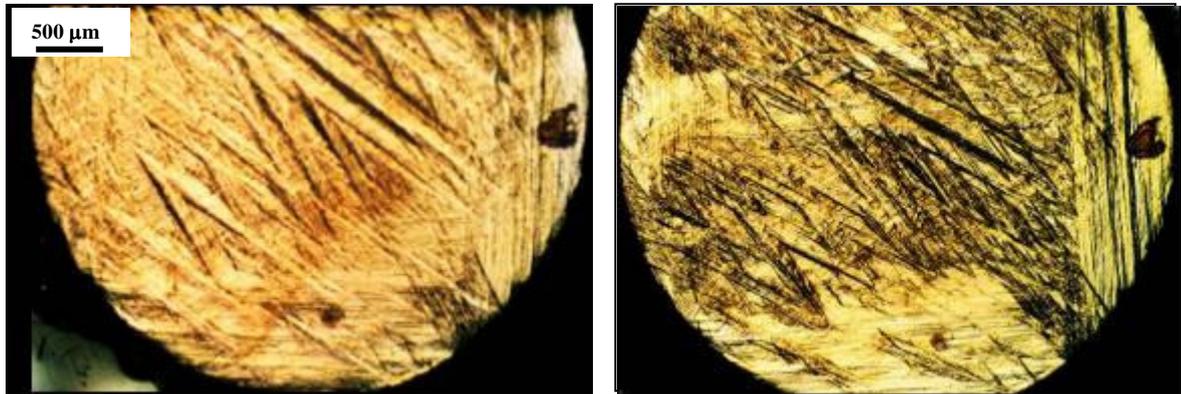


Figura 34 – Difratogramas da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni após 1(a), 200(b) e 300(c) ciclos térmicos finalizados com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento.

#### 4.2.2 Microscopia Ótica.

O aspecto morfológico da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, submetida ao primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento, está apresentado na figura 35 (a,b).



a) Aquecimento  $\rightarrow$  +24 °C 1 ciclo      b) Resfriamento  $\rightarrow$  +24 °C

Figura 35 – Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, revelada a temperatura ambiente, após o aquecimento até +100 °C (a) e resfriamento até -15 °C (b), no primeiro ciclo térmico.

A liga submetida ao aquecimento e, revelando à temperatura ambiente as fases  $\gamma'_1$  e  $\beta_1$  (4.2.1), mostra o relevo típico martensítico, onde as lamelas martensíticas, na parte central da amostra, se cruzam em V, evidenciando a presença da fase martensítica  $\gamma'_1$  (Otsuka e Wayman, 1999). Nos blocos laterais, as lamelas aparecem mais finas e preferencialmente orientadas, Figura 35 (a).

A estrutura da mesma liga, submetida ao resfriamento, é composta de fases  $\gamma'_1$ ,  $\beta_1$  e R (4.2.1) e apresenta o relevo martensítico mais desenvolvido, Figura 35 (b), o que pode ser atribuído à participação da fase romboédrica R.

Na figura 36 estão apresentadas as fotomicrografias da liga quando submetida a 200 ciclos térmicos, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (a) e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (b).

Na superfície da liga tratada, finalizando com o aquecimento, o aspecto morfológico lembra o mesmo após o primeiro ciclo térmico. Revelam-se as lamelas martensíticas que se cruzam em V, evidenciando a presença da fase  $\gamma'_1$ , figura 36 (a). Realmente, a análise de difração de raios-X revelou a presença da fase  $\gamma'_1$  e da

fase  $\beta_1$  (4.2.1). A diferença consiste na não limitação do relevo martensítico, pelos blocos iniciais, que tende a desenvolver-se em toda área da seção transversal da amostra. Além disto, aparecem agulhas em forma de lanças que começam desde a extremidade da amostra e se propagam longitudinalmente, figura 36 (a).

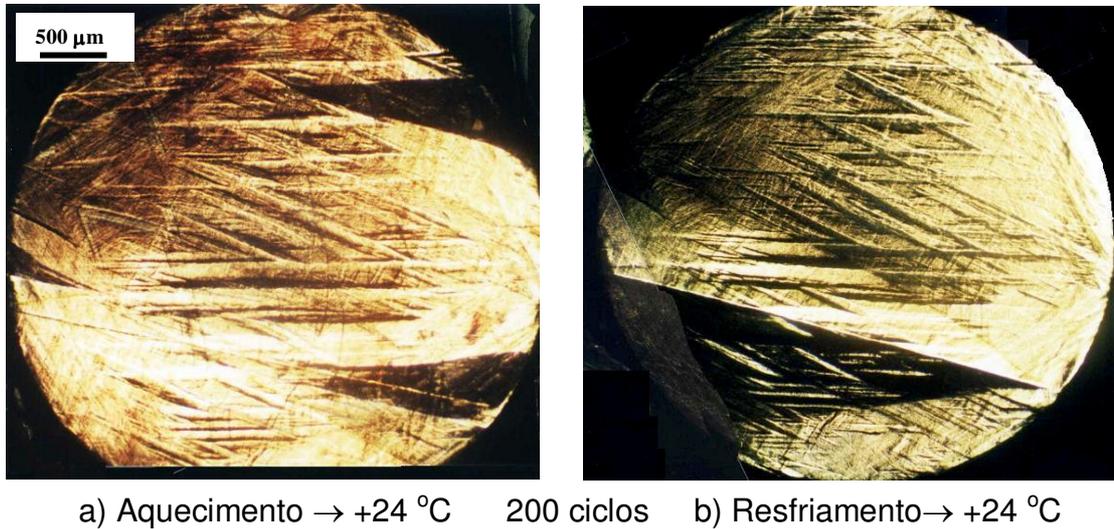


Figura 36 – Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, revelada a temperatura ambiente, após 200 ciclos, finalizando o TTC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (a) e  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (b).

Na superfície da liga submetida a 200 ciclos, finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, figura 36 (b), aparecem linhas de deslizamento adicionais que revelam as TMR na liga. A estrutura da liga possui as fases  $\beta_1$ , R e martensítica  $\gamma'_1$ , com maior participação da martensita (4.2.1). Na superfície da liga resfriada desaparecem as agulhas observadas na amostra aquecida, e aparece em outro local uma nova agulha em forma de lança, envolvendo grande parte da seção da amostra. Na liga aquecida e resfriada até a temperatura ambiente, esta lança sofre a diminuição, revelando a transformação denominada por Kurdiumov e Handros (1949) como “transformação martensítica termoelástica”, e atualmente denominada como a transformação martensítica reversível, TMR (Perkins, 1975, Otsuka e Wayman, 1999).

O fato das lanças aparecerem em locais diferentes, nos TTC, pode ser explicado pelo princípio da semelhança cristalográfica, a qual determina que “para uma posição do cristal de austenita, com a rede de alta simetria (fase  $\beta_1$ ), existem 24

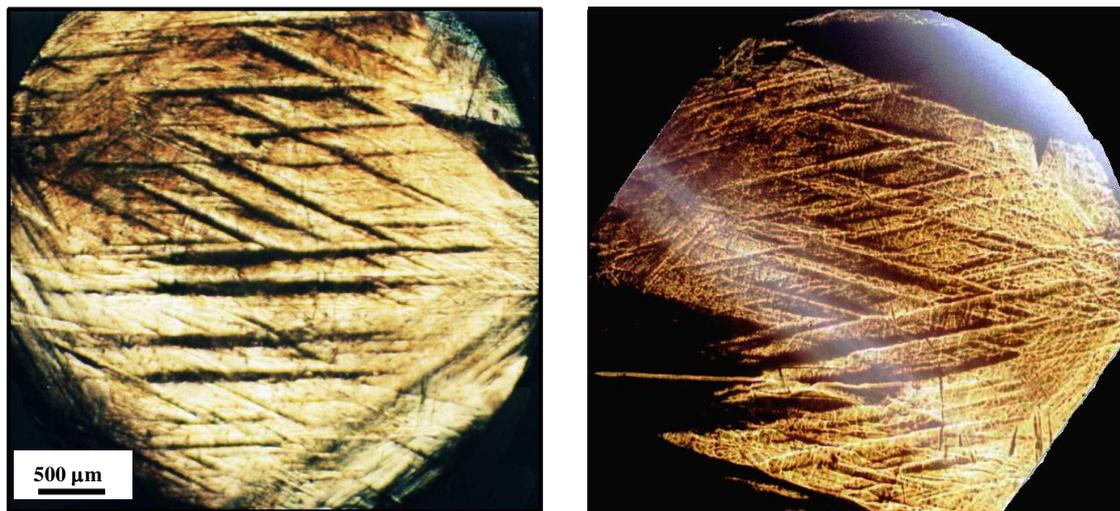
orientações (variantes) cristalográficas de martensita que satisfazem a relação de orientação cristalográfica entre as redes das fases, inicial e martensítica, condicionando a coerência de rede das fases envolvidas em TMR” (Novikov, 1994).

As orientações cristalográficas para a TMR,  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ , na liga Cu-Al-Ni foram determinadas por Otsuka e Shimizu (1969) como  $(110)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\beta_1} \parallel (121)[2\bar{1}0]_{\gamma'_1}$ .

Como os ensaios TTC foram realizados em regime livre, sem induzir as maclas martensíticas com orientações preferenciais na transformação martensítica, as maclas em forma de lanças, resultantes da TMR, surgem na superfície de modo aleatório, entretanto, respeitando o princípio da relação de orientação cristalográfica entre as fases envolvidas nas TMR, tendo como locais preferenciais de nucleação a superfície da amostra. Nota-se ainda que as linhas de deslizamento, provocadas pelas TMR, se sobrepõem, onde, provavelmente, ocorre o acúmulo de defeitos estruturais durante ensaios de TTC.

Na figura 37 estão apresentados aspectos morfológicos da liga após o acúmulo 300 ciclos térmicos, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (a) e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (b).

Nota-se uma morfologia superficial bastante rugosa, em ambos os casos, com agulhas em forma de lanças bastante profundas, que se originam nas regiões periféricas da amostra.



a) Aquecimento  $\rightarrow +24\text{ }^{\circ}\text{C}$  300 ciclos    b) Resfriamento  $\rightarrow +24\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figura 37 – Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, revelada a temperatura ambiente, após 300 ciclos, finalizando o TTC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (a) e  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (b).

A análise de difração de raios-X revelou (4.2.1) que finalizando o TTC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, a estrutura da liga possui a fase martensítica  $\gamma'_1$  e a fase  $\beta_1$ , com picos desviados da sua posição original, e a fase romboédrica R. As observações metalográficas junto com os dados de difração de raios-X, mostram uma acumulação de defeitos estruturais, completando 300 ciclos de TTC, que retardam o desenvolvimento das TMR  $\gamma'_1 \leftrightarrow \beta_1$ , e estabilizam um estado intermediário na temperatura de observação, figuras 33 (c) e 37 (b).

Após 300 ciclos de TTC, finalizados com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, a estrutura revelou a presença da fase  $\beta_1$ , com uma participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , observada metalograficamente através do seu relevo específico, figuras 34 (c) e 37 (a).

É importante ressaltar que a análise metalográfica das ligas, através do relevo característico martensítico, pode indicar a ocorrência de uma TMR. Entretanto, sem a análise de difração de raios-X, é difícil determinar a composição fásica da liga e quais as fases participam nas TMR, pois, o relevo martensítico pode ser atribuído tanto à transformação TMR direta como à reversa, revelando somente o caráter da transformação.

#### 4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As alterações nas temperaturas críticas de TMR acompanham o número crescente dos ciclos térmicos aplicados, ampliando o intervalo total das TMR e deslocando os picos intensivos a temperaturas inferiores, como mostram as figuras 38, 39 e 40.

A análise calorimétrica no estado inicial foi apresentado no item (4.1.3). Após 100 ciclos térmicos aplicados, as temperaturas críticas foram determinadas como +24,3 °C ( $M_s$ ), +20 °C ( $M_o$ ), +14,4 °C ( $M_e$ ), -5 °C ( $M_{of}$ ), -12 °C ( $M_f$ ), no resfriamento, e +12,6 °C ( $A_s$ ), +25,3 °C ( $A_o$ ), +32,1 °C ( $A_e$ ), +37,5 °C ( $A_{of}$ ), +47,2 °C ( $A_f$ ) no aquecimento, figura 40.

Após 200 ciclos térmicos aplicados, as temperaturas críticas foram determinadas como +31 °C ( $M_s$ ), +21,6 °C ( $M_o$ ), +13 °C ( $M_e$ ), -5,5 °C ( $M_{of}$ ), -12 °C ( $M_f$ ), no resfriamento, e +6,8 °C ( $A_s$ ), +24,2 °C ( $A_o$ ), +30,2 °C ( $A_e$ ), +37,5 °C ( $A_{of}$ ), +47,3 °C ( $A_f$ ) no aquecimento, figuras 38 e 40.

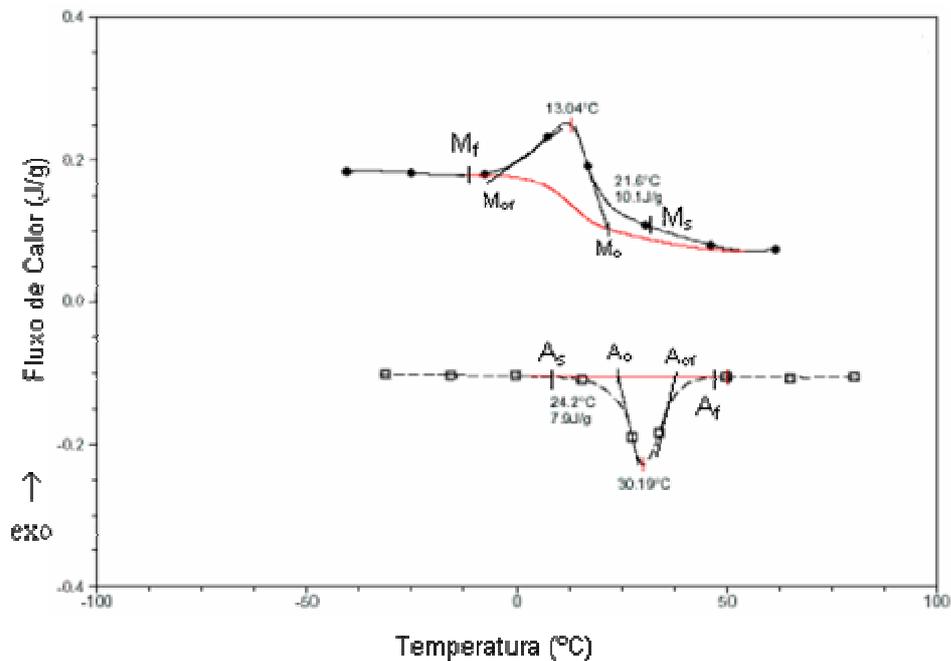


Figura 38 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, após 200 ciclos térmicos.

Com o acúmulo de 300 ciclos térmicos aplicados, as temperaturas críticas foram determinadas como +40 °C ( $M_s$ ), +18,3 °C ( $M_o$ ), +6,9 °C ( $M_e$ ), -7,5° C ( $M_{of}$ ), -19,8 °C ( $M_f$ ), no resfriamento, e +3 °C ( $A_s$ ), +21,6 °C ( $A_o$ ), +27,9 °C ( $A_e$ ), +38 °C ( $A_{of}$ ), +46,3 °C ( $A_f$ ) no aquecimento, figuras 39 e 40.

Observou-se que as temperaturas críticas  $A_e$  e  $M_e$  se deslocam ligeiramente a valores mais baixos, em até 5 e 7 °C no final de tratamento, figura 40, alterando sinuosamente a grandeza da histerese térmica de TMR, no estado inicial de 19 °C aumenta até 20-21° C com o acúmulo de 300 ciclos. Ainda foi notado que o intervalo  $M_o$ - $M_e$  no estado inicial de 5°C, aumenta até 11° C no final de 300 ciclos, e o intervalo  $A_o$ - $A_e$ , no início de 7 °C, permanece quase que constante. A temperatura  $M_s$  se desloca para valores mais altos, aumentando o intervalo  $M_s$ - $M_o$  com os ciclos realizados.

O TTC livre de tensões aplicadas provoca um ligeiro desvio das temperaturas críticas das TMR a temperaturas mais baixas, exceto  $M_s$ , aumentando o intervalo inicial da transformação martensítica direta, mais notável acima de 200 ciclos.

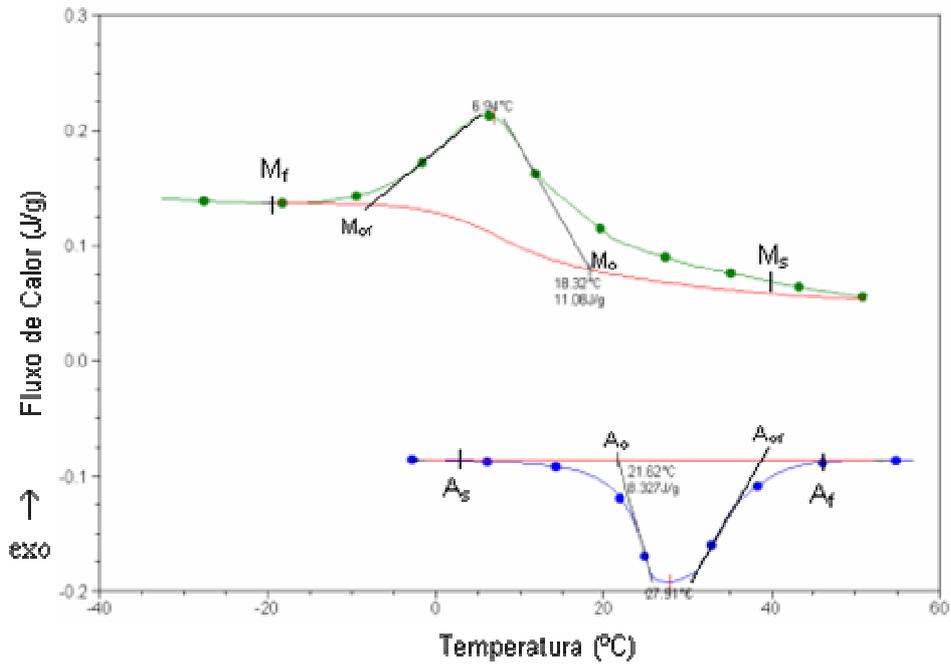


Figura 39 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos.

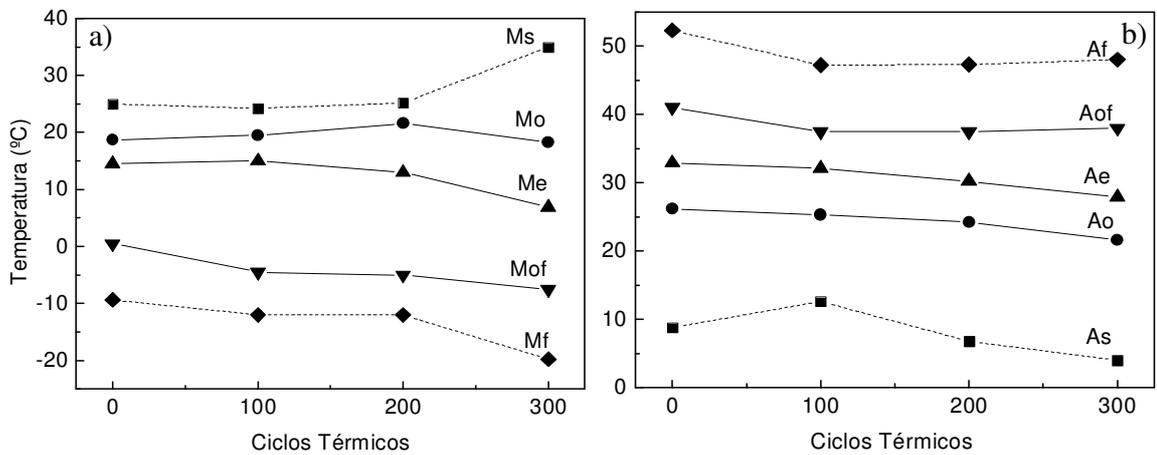


Figura 40 – Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC em função do número de ciclos térmicos aplicados, durante resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni.

#### 4.2.4 Microdureza Vickers

Na tabela 6 estão apresentados os resultados de microdureza Vickers, obtidos em três regiões da amostra submetida a 300 ciclos térmicos, de aquecimento e resfriamento, apresentado um valor de  $297,5 \pm 31 \text{ kgf/mm}^2$ .

O TTC livre de tensões aplicadas não provoca variações significativas relacionadas à microdureza da liga, visto que, comparado ao estado inicial ( $HV = 300,5 \pm 20,4 \text{ kgf/mm}^2$ ) estas pequenas modificações estão presentes no intervalo de confiança, quando tratados estatisticamente.

Tabela 6: Microdureza Vickers da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos livre de tensões aplicadas.

300 ciclos	$\overline{HV}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\varepsilon$ (kgf/mm <sup>2</sup> )
Região Periférica 1	288,8	13,9	27,2
Região Central	306,7	8,9	17,4
Região Periférica 2	297,0	20,2	39,6
Valor Médio	297,5	15,8	31,1

onde:  $\overline{HV}$  - média de microdureza Vickers;  $\sigma$  - desvio padrão;  $\varepsilon$  - erro absoluto, adotando uma probabilidade de 95% e 1,96 o coeficiente de Student.

### 4.3 Influência de TTC Sob Cargas nas Temperaturas Críticas de TMR

As curvas das análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 100, 200 e 300 ciclos térmicos sob cargas estáticas de 0,2 e 0,5 kg estão apresentadas no anexo I. A influência de TTC nas temperaturas críticas de TMR após TTC foi avaliada comparando o deslocamento das temperaturas e intervalos críticos, com a variação do número de ciclos térmicos aplicados sob carga constante e, com a variação da carga aplicada (0 a 0,5 kg) e mantendo o número de ciclos constante.

#### 4.3.1 TTC Sob Carga Constante variando o Número de Ciclos Térmicos

##### - TTC Sob Carga de 0,2 kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos

Verifica-se que as temperaturas críticas a partir de 100 ciclos térmicos aplicados, sob carga 0,2 kg, diminuem, exceto a temperatura  $M_s$ , ampliando o intervalo de transformação martensítica direta  $M_s-M_f$  e diminuindo sinuosamente o intervalo de transformação reversa  $A_s-A_f$ , como mostra a figura 41 (a,b).

Os intervalos de transformação intensiva,  $A_o-A_{of}$ , no estado inicial de 14,8 °C diminui até 8,6 °C, após 200 ciclos, enquanto que  $M_o-M_{of}$ , no início de 18,2 °C aumenta até 23,5 °C.

Com o acúmulo de 300 ciclos térmicos os intervalos de transformação intensiva  $M_o-M_e$  e  $M_o-M_{of}$  tornam-se menores que os intervalos da liga no estado inicial, entretanto, o intervalo  $M_s-M_f$  ainda continua maior.

As temperaturas críticas  $A_e$  e  $M_e$  se deslocam ligeiramente a valores mais baixos, alterando a grandeza da histerese térmica de modo não-linear, e após 300 ciclos sua grandeza varia em torno de 16 °C, conforme apresentado na figura 42 (a).

A entalpia de transformação durante aquecimento e resfriamento da liga após 100, 200 e 300 ciclos térmicos sob carga de 0,2 kg varia em torno de 7-8 J/g.

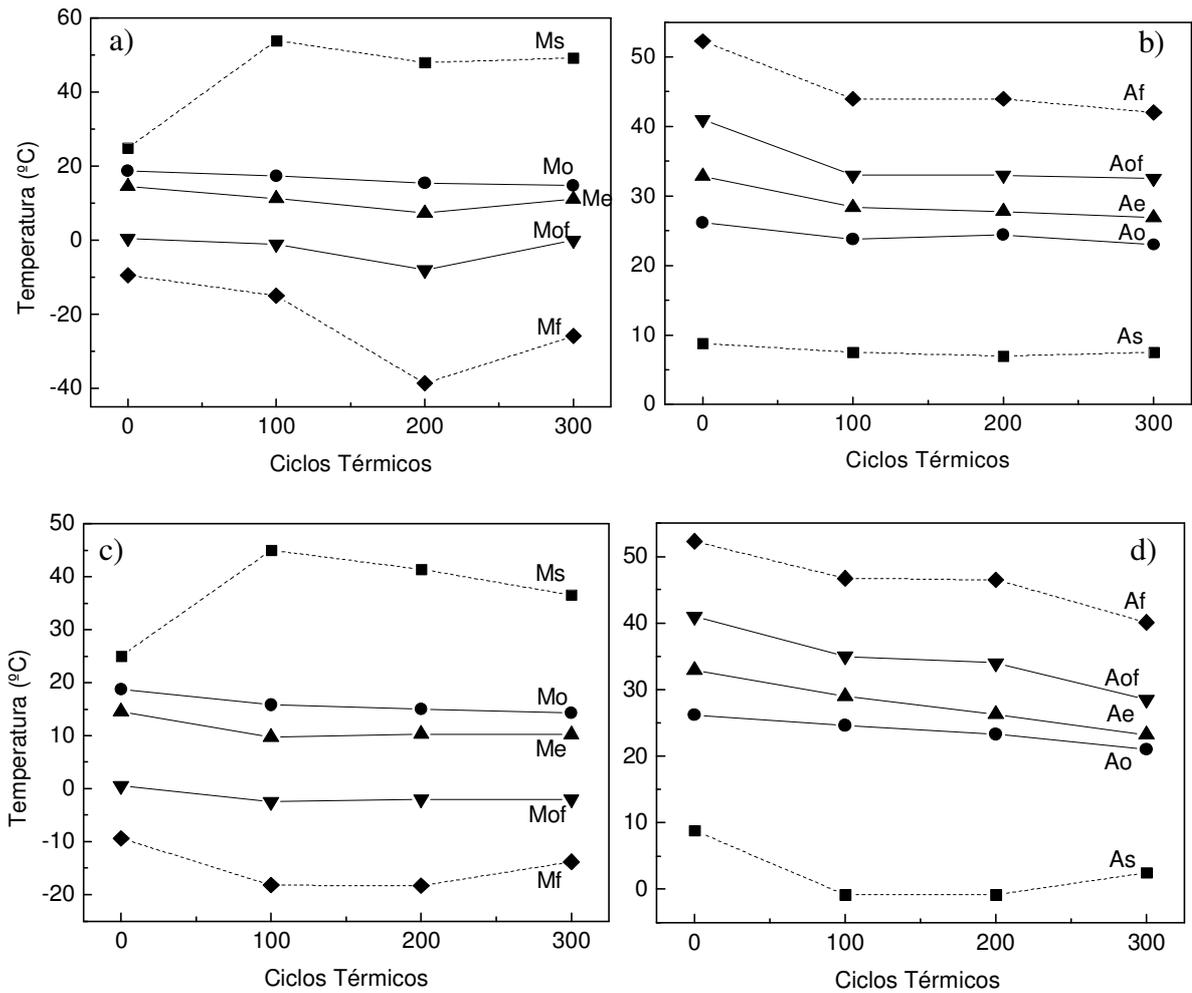


Figura 41– Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC em função do número de ciclos térmicos sob cargas estáticas de 0,2 kg (a,b) e 0,5 kg (c,d), durante resfriamento (a,c) e aquecimento (b,d) da liga Cu-13,5%Al-4%Ni.

#### - TTC Sob Carga de 0,5 kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos

As alterações nas temperaturas críticas de transformação obtidos após 100, 200 e 300 ciclos térmicos, sob carga estática de 0,5 kg, estão apresentadas na figura 41 (c,d).

As temperaturas críticas de transformação direta,  $M_o$ ,  $M_e$ ,  $M_{of}$ , diminuem com o acúmulo de 100 ciclos térmicos. Após 200 e 300 ciclos aplicados a transformação desenvolve um estágio estável e as temperaturas críticas permanecem quase constantes. Entretanto, as temperaturas de transformação reversa  $A_o$ ,  $A_e$ ,  $A_{of}$

diminuem mesmo com o acúmulo de 300 ciclos térmicos, diminuindo o intervalo  $A_o-A_e$  e  $A_o-A_{of}$  até 2,2 °C e 7,5 °C, respectivamente.

Após 300 ciclos as temperaturas críticas foram determinadas como +36,5 °C ( $M_s$ ), +14,3 °C ( $M_o$ ), +10,2 °C ( $M_e$ ), -2 °C ( $M_{of}$ ), -13,8 °C ( $M_f$ ), no resfriamento, e +2,5 °C ( $A_s$ ), +21 °C ( $A_o$ ), +23,2 °C ( $A_e$ ), +28,5 °C ( $A_{of}$ ), +40,1 °C ( $A_f$ ) no aquecimento, figura 41 (c,d) e anexo I.

A grandeza da histerese térmica, ao contrário do TTC sob carga de 0,2 kg, segue um estágio linear com o acúmulo dos ciclos térmicos. Após TTC de 100 ciclos, a histerese tem uma pequena tendência ao aumento, com maior número de ciclos diminui até aproximadamente 13 °C, favorecendo a TMR, figura 42 (b).

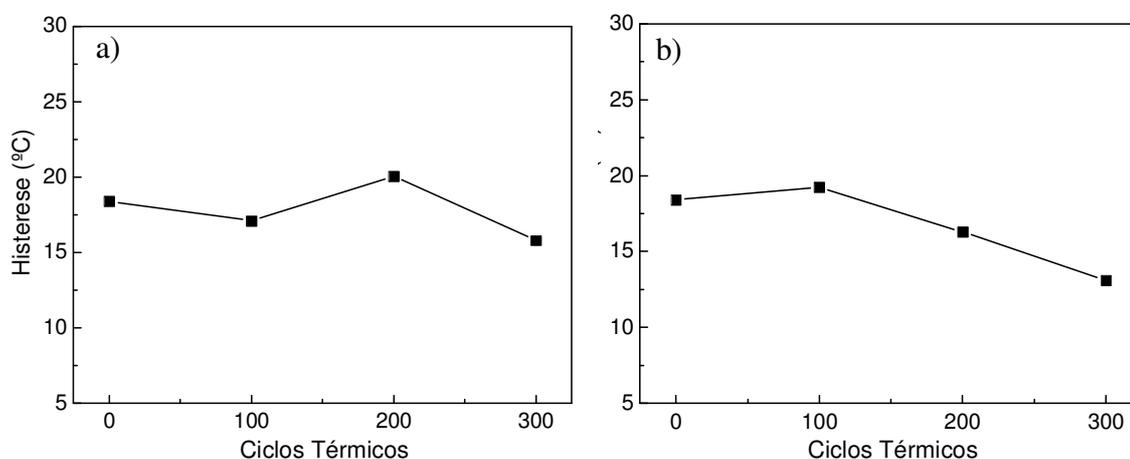


Figura 42 – Grandeza de histerese térmica em função dos ciclos térmicos sob carga de 0,2 kg (a) e 0,5 kg (b).

As entalpias de transformação tanto direta quanto reversa, após os ciclos térmicos sob carga 0,5 kg, também variam em torno de 7-8 J/g.

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura (Liang et al., 2001; Uchil et al., 2002; Matlakhova et al., 2004; Paula et al., 2004). O treinamento de TMR durante TTC promove alterações nas temperaturas críticas de transformação, diminuindo as temperaturas críticas intensivas a valores mais baixos. O patamar de estabilidade, após TTC sob carga de 0,5 kg, só foi observado na transformação direta. As temperaturas intensivas de transformação reversa mesmo após 300 ciclos diminuem, entretanto, quando a carga de TTC aplicada foi menor, (0,2 kg) nota-se um patamar estável nas temperaturas, após 100 ciclos térmicos aplicados.

### 4.3.2 TTC Sob Cargas variáveis e Número de Ciclos Térmicos Constante

#### - TTC de 100 Ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg

Com o aumento das cargas estáticas, após 100 ciclos térmicos, as temperaturas de transformação direta e reversa diminuem, exceto a temperatura crítica  $M_s$  e  $M_{of}$ . Observa-se que, embora os intervalos críticos  $M_s-M_f$  e  $A_s-A_f$  tendem ao aumento, os intervalos de transformação intensiva  $M_o-M_{of}$  e  $A_o-A_{of}$  tendem à diminuição, apresentando os respectivos valores de aproximadamente 25 e 12 °C, no TTC livre de tensões e, 18 e 10 °C, no TTC sob carga estática de 0,5 kg, figura 43 (a,b).

#### - TTC de 200 Ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg

A figura 43 (c,d) apresenta o desvio das temperaturas críticas com o acúmulo de 200 ciclos térmicos, variando a carga aplicada. Os intervalos críticos de transformação direta,  $M_s-M_f$ , e reversa,  $A_s-A_f$ , aumentam sinuosamente. Entretanto, ambos intervalos de transformação intensiva diminuem, favorecendo a TMR. Com TTC livre de tensões aplicadas os intervalos  $M_o-M_e$  e  $M_o-M_{of}$  correspondem à 9 e 27°C enquanto que, os intervalos  $A_o-A_e$  e  $A_o-A_{of}$  foram determinados em 5 e 13,3 °C. Com TTC sob carga estática de 0,5 kg, os intervalos  $M_o-M_e$  e  $M_o-M_{of}$  foram determinados de 4,7 e 17 °C, e os intervalos  $A_o-A_e$  e  $A_o-A_{of}$  como 3 e 10,7 °C.

#### - TTC de 300 Ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg

O acúmulo de 300 ciclos térmicos promove a diminuição de todos intervalos críticos analisados. Os intervalos  $M_s-M_f$  e  $A_s-A_f$  no TTC livre de tensões correspondem a 60 e 43 °C, respectivamente. Com o TTC, realizado sob carga de 0,5 kg, os mesmos foram determinados como 50 e 38 °C. Os intervalos de transformação intensiva,  $M_o-M_e$  e  $M_o-M_{of}$ , após TTC livre de tensões, foram determinados como 11,4 e 26 °C, e os intervalos  $A_o-A_e$  e  $A_o-A_{of}$  como 6,3 e 16,4 °C. Após TTC sob carga de 0,5 kg os mesmos intervalos diminuem em sua grandeza, mostrando 4 °C ( $M_o-M_e$ ), 16 °C ( $M_o-M_{of}$ ), 2 °C ( $A_o-A_e$ ) e 7,5 °C ( $A_o-A_{of}$ ), figura 43 (e,f).

O aumento de cargas aplicadas durante TTC promove variações nas temperaturas de TMR. Observa-se que quanto maior a carga aplicada maior a tendência à diminuição dos intervalos críticos transformação. Com o acúmulo de 100 e 200 ciclos térmicos aplicados, as temperaturas intensivas de TMR seguem um estágio quase constante. Entretanto, com o acúmulo de 300 ciclos, nota-se maior diminuição das temperaturas de transformação reversa.

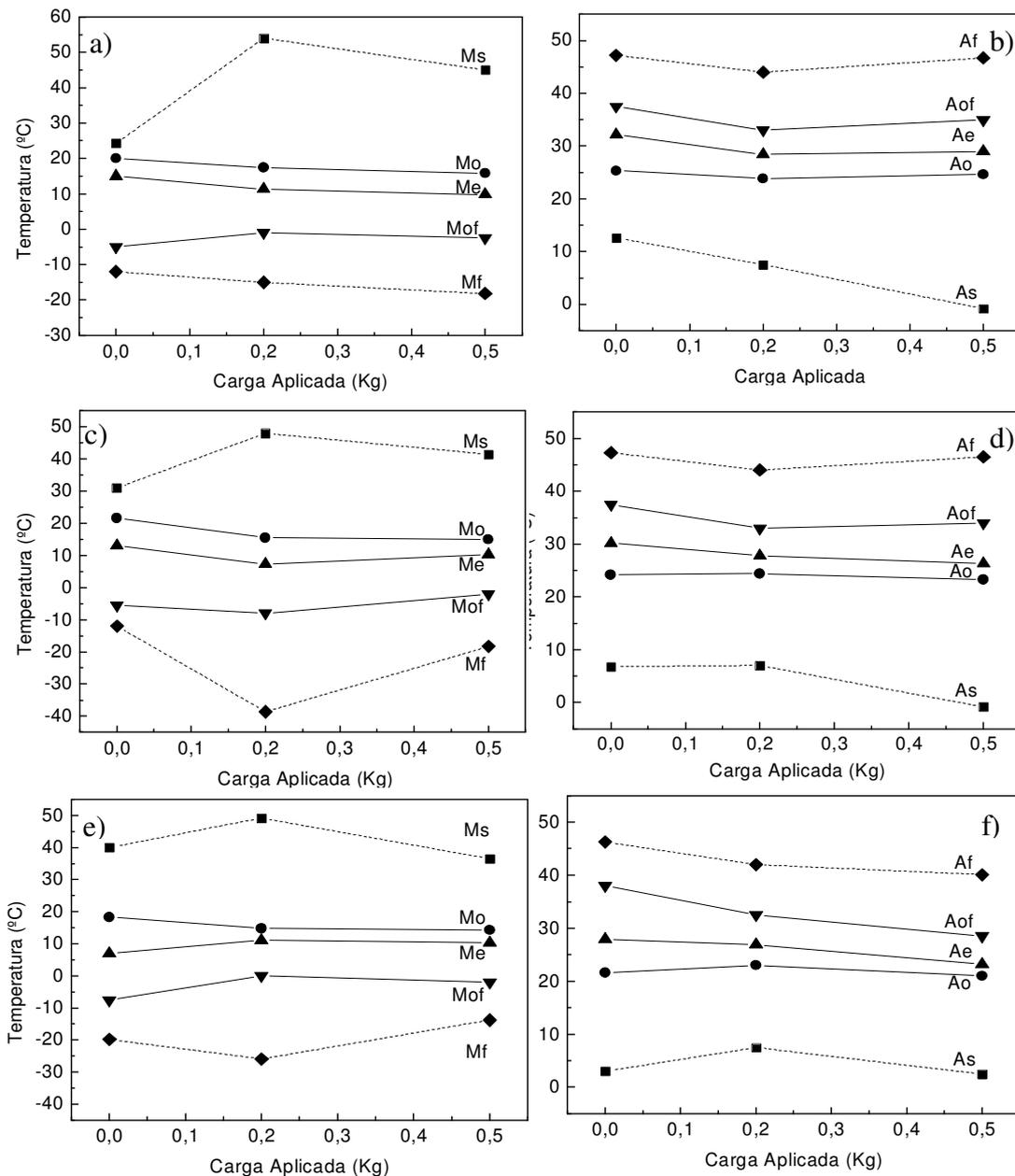


Figura 43 – Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC em função da carga aplicada após 100 (a,b); 200 (c,d) e 300 (e,f) ciclos térmicos, durante resfriamento (a,c,e) e aquecimento (b,d,f) da liga Cu-14,5%-4%Ni.

## 4.4 Influência de TTC Sob Cargas na Estrutura

### 4.4.1 TTC Sob Cargas Finalizando com ½ Ciclo de Resfriamento

Nesta parte do trabalho, analisam-se alterações de estrutura da liga Cu-13,5%Al-4%Ni submetida aos ensaios de TTC, sob cargas aplicadas, tendo como o término dos ensaios ½ ciclo de resfriamento (resfriamento até 0 °C e aquecimento até a temperatura ambiente), sob cargas. As cargas aplicadas foram de 0,2 e 0,5 kg, que correspondem às tensões da grandeza de ~0,11 e 0,26 MPa.

Faz-se uma descrição das alterações da estrutura da liga, variando a carga e mantendo como constante o número de ciclos térmicos e, aumentando a quantidade dos ciclos térmicos, mantendo como constante a carga aplicada. Os resultados de difração de raios-X, de modo comparativo com o estado após TTC, sem carga, estão apresentados nas figuras 44 a 49 e tabelas do anexo III.

#### 4.4.1.1 TTC Sob Cargas Variáveis e Número de Ciclos Constante

##### - TTC de 100 ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg

Após 100 ciclos térmicos, sem carga, a análise de difração de raios-X revela a presença relevante da fase martensítica  $\gamma'_1$ , (com os picos  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(022)_{\gamma'_1}$  intensos e o pico  $(111)_{\gamma'_1}$  de baixa intensidade), da fase romboédrica R, em quantidade menor (com os picos  $(107)_R$  e  $(2014)_R$ , de intensidade média), e da fase  $\beta_1$  (com os picos  $(200)_{\beta_1}$  e  $(331)_{\beta_1}$  de intensidade média - baixa). Existem ainda reflexos, que podem ser atribuídos a certos planos de duas fases diferentes, chamados no trabalho de reflexos com planos de coerência  $\beta_1|R$  e  $\gamma'_1|R$ :  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ ,  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ ,  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$ , figura 44 (a).

Após 100 ciclos sob carga de 0,2 kg, a estrutura final revela a presença principalmente de duas fases R e  $\beta_1$ . A fase  $\beta_1$  foi revelada pelo pico intenso  $(331)_{\beta_1}$  e outros picos de coerência  $\beta_1|R$ :  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ ,  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$ . O último pico apresenta maior intensidade. A fase R, além dos picos mencionados de planos de coerência  $\beta_1|R$ , foi revelada pelos picos  $(107)_R$  e  $(2014)_R$ , de intensidade média - baixa. Em relação a martensita  $\gamma'_1$ , ela não foi revelada; um pico que poderia ser

atribuído a esta fase, coincidiu com um pico da fase R:  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ , figura 44 (b) e tabela 2 no Anexo III.

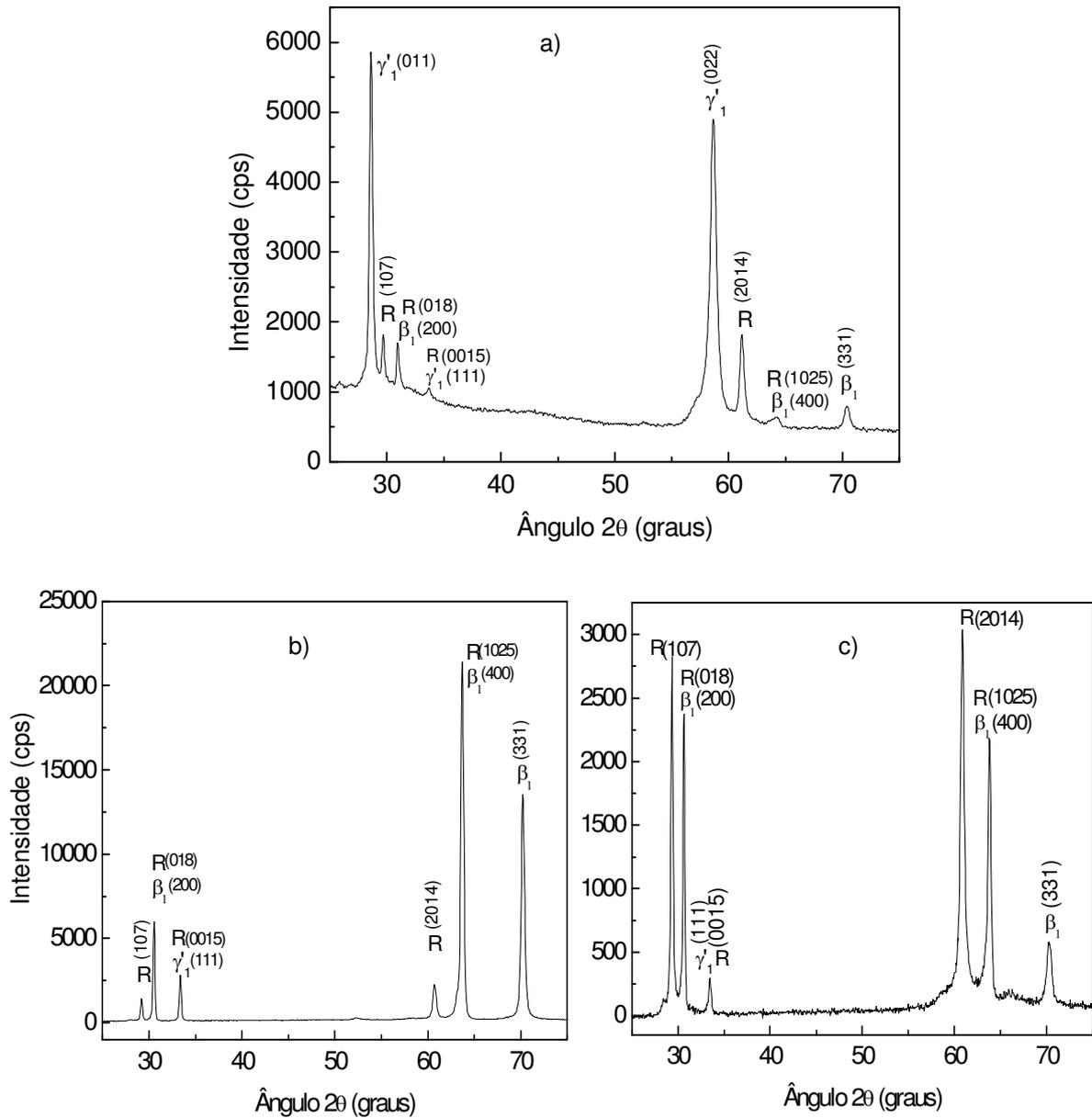
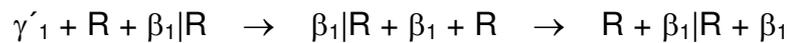


Figura 44 – Difratomogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 100 ciclos de TTC, de modo livre de tensões aplicadas (a) e sob cargas estáticas de 0,2 kg (b) e 0,5 kg (c), finalizando o tratamento  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento.

Com a carga de 0,5 kg, a estrutura final é composta principalmente das fases R e  $\beta_1$ , com pouca participação da fase  $\gamma'_1$ . A diferença entre esta estrutura e a anterior (com a carga de 0,2 kg), consiste em maior participação da fase R, com os picos referenciais,  $(107)_R$  e  $(2014)_R$  e em menor participação do reflexo  $(331)_{\beta_1}$ . Os picos “de coerência” entre a fase R e as fases  $\beta_1$  e  $\gamma'_1$  são:  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ ,  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$  e  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ , figura 44 (c) e tabela 5 do Anexo III.

Pode-se concluir que após 100 ciclos térmicos, o aumento da carga aplicada, de 0 a 0,5 kg, apresentou alterações estruturais na seguinte seqüência:



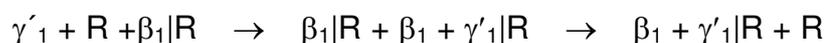
#### - TTC de 200 ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg

Após 200 ciclos de TTC, sem carga aplicada, a estrutura após  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, apresenta as fases  $\gamma'_1$  (picos  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(022)_{\gamma'_1}$  intensos) e a fase R (com os picos  $(107)_R$ , fraco,  $(2014)_R$ , médio), e os picos que podem ser atribuídos as duas fases do tipo  $\beta_1|R$  e  $\gamma'_1|R$ , com baixa intensidade,  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ ,  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$  e  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ , figura 45 (a).

Após o ensaio de 200 ciclos sob a carga de 0,2 kg, a estrutura revela um aumento significativo da fase  $\beta_1$ , revelando um pico característico  $(331)_{\beta_1}$  da fase  $\beta_1$  (médio), e os picos que podem ser atribuídos a duas fases  $\beta_1|R$ :  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ ,  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$ . A fase R também está apresentada por seus picos referenciais  $(107)_R$  e  $(2014)_R$ , ambos de baixa intensidade. A fase martensítica  $\gamma'_1$  está sendo apresentada através dos picos  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(022)_{\gamma'_1}$  e planos de coerência do tipo  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ , com menores intensidades, figura 45 (b) e tabela 3 do Anexo III.

Com aumento da carga até 0,5 kg, a estrutura revela maior participação da fase  $\beta_1$ , com sua orientação preferencial, revelada pelo pico intenso  $(331)_{\beta_1}$ . Ainda existem picos da fase  $\gamma'_1$ , e os picos coerentes  $\beta_1|R$  e  $\gamma'_1|R$ . Pode-se dizer que a estabilidade da fase  $\beta_1$  aumentou ao final deste ensaio, figura 45 (c) e tabela 6 do Anexo III.

Após TTC de 200 ciclos, o aumento da carga aplicada de 0 a 0,5 kg modifica a estrutura na seqüência:



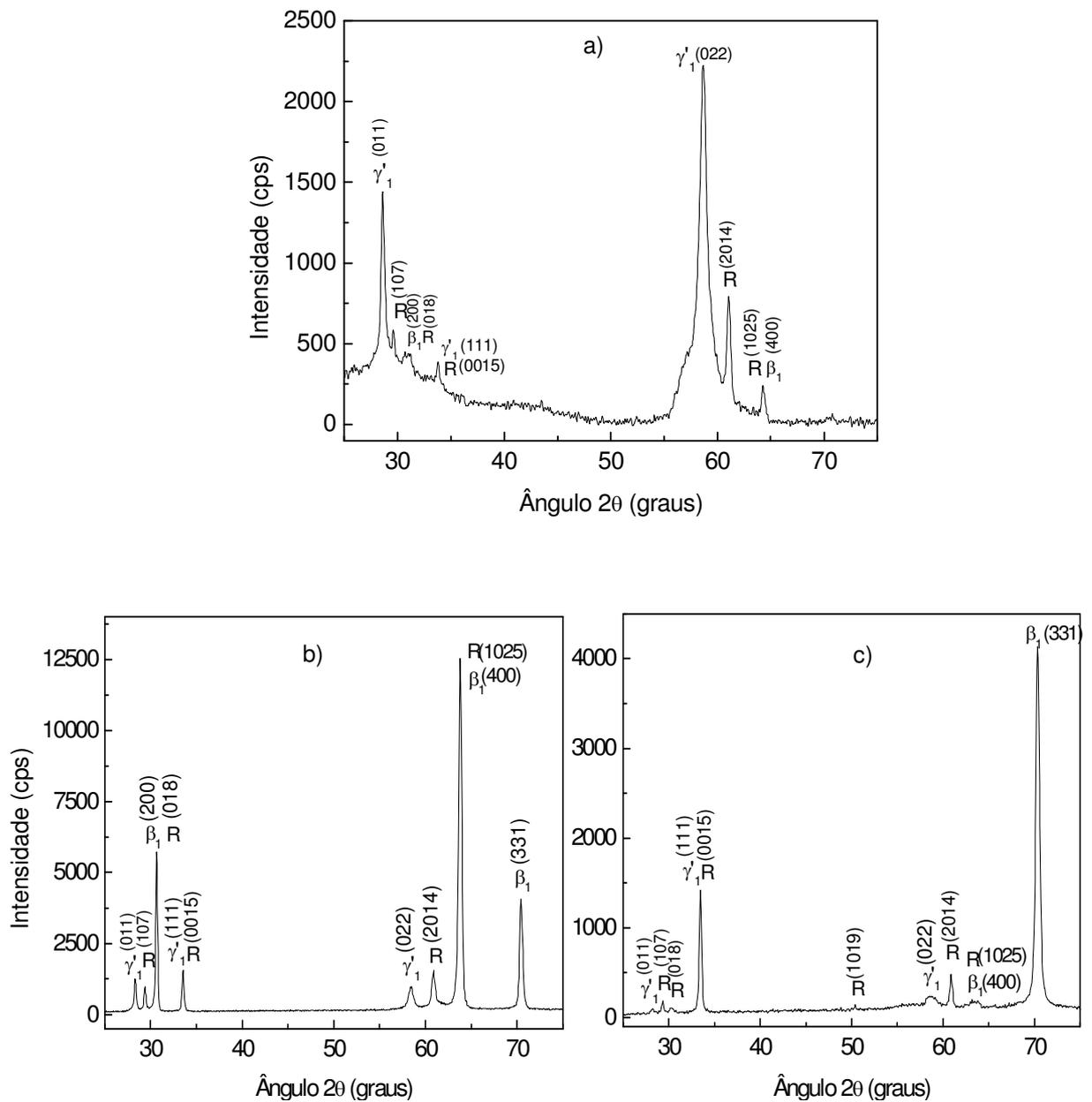


Figura 45 – Difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 200 ciclos de TTC, de modo livre de tensões aplicadas (a) e sob cargas estáticas de 0,2 kg (b) e 0,5 kg (c), finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento.

### - TTC de 300 ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg

Após 300 ciclos térmicos, sem a carga aplicada, finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, a estrutura revela a presença de três fases: a fase R, com os picos  $(107)_R$  e  $(2014)_R$  bastante intensos, a fase martensita  $\gamma'_1$ , com os picos  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(022)_{\gamma'_1}$  de intensidade média, a fase  $\beta_1$  com seu pico referencial  $(331)_{\beta_1}$  de intensidade média, e outros picos do tipo  $\beta_1|R$  e  $\gamma'_1|R$ :  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ ,  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$  e  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ , figura 46 (a).

Após a mesma quantidade dos ciclos, com a carga de 0,2 kg, a análise difratométrica apresentou dificuldades ao revelar a composição física da liga. Devido a isto foram realizadas outras análises de difração de raios-X, modificando a região de incidência do feixe de raios-X, visto que trata-se de um monocristal. Duas das análises realizadas estão apresentadas na figura 46 (b,c). Foram observados os picos das fases R,  $\gamma'_1$ ,  $\beta_1$ , e os de coerência  $\beta_1|R$  e  $\gamma'_1|R$ . A maior participação da fase R caracteriza uma maior estabilidade deste estado intermediário com o tratamento realizado, figura 46 (b,c) e tabela 4 do Anexo III.

Após 300 ciclos com a carga aplicada de 0,5 kg, a estrutura apresenta a fase R, com seu pico  $(2014)_R$  intenso e o pico  $(107)_R$  de menor intensidade. A participação da fase martensítica  $\gamma'_1$  diminuiu bastante (picos  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(022)_{\gamma'_1}$ , fracos), e observa-se o pico de coerência  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$  de intensidade média. Nota-se que os picos dos planos coerentes  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$  e  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$  não apareceram e o pico  $(331)_{\beta_1}$  da fase  $\beta_1$  diminuiu em sua intensidade, figura 46 (d) e tabela 7 do Anexo III.

Pode-se concluir que após 300 ciclos térmicos, o aumento da carga aplicada de 0 a 0,5 kg modificou a estrutura na seqüência:



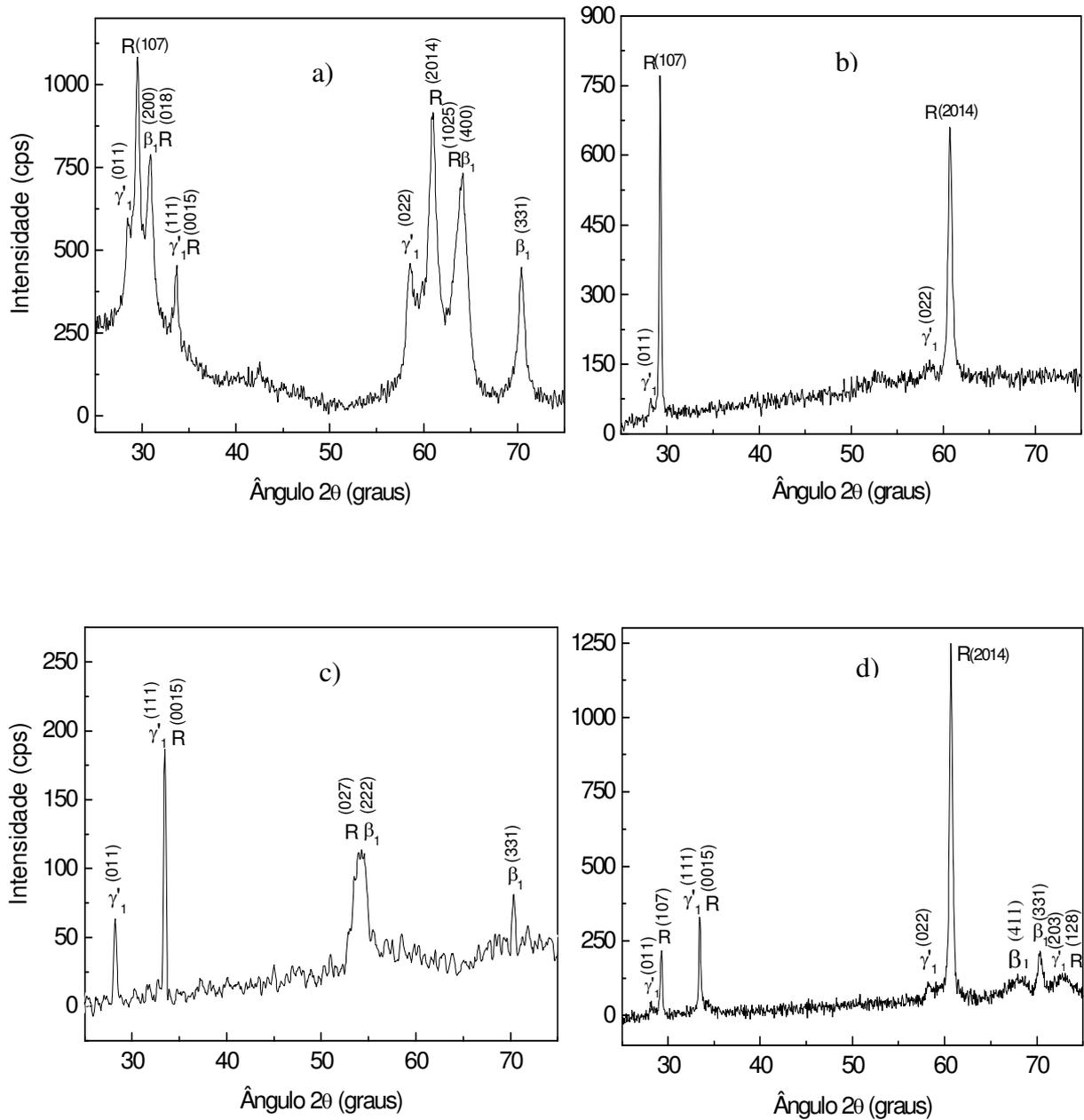


Figura 46 – Difratomogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 300 ciclos de TTC, de modo livre de tensões aplicadas (a) e sob cargas estáticas de 0,2 kg (b,c) e 0,5 kg (d), finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento.

#### 4.4.1.2. TTC Sob Cargas Constantes variando o Número de Ciclos

##### - TTC Livre de Tensões: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos

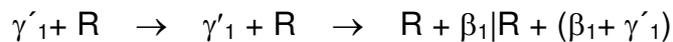
Os resultados de difração de raios-X da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a diferentes números de ciclos térmicos, de modo livre de tensões, estão apresentados na figura 47.

Após 100 ciclos estão presentes na estrutura, a fase martensítica  $\gamma'_1$ , com picos intensos, e as fases  $\beta_1$  e romboédrica R, com seus picos de intensidade média-baixa. Existem reflexos de planos de coerência  $\beta_1|R$  e  $\gamma'_1|R$ :  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ ,  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$  e  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$ , figura 47 (a).

Após 200 ciclos, a estrutura revela a presença da fase  $\gamma'_1$ , com seus picos intensos e participação da fase R. Notam-se os picos que podem ser atribuídos as duas fases do tipo  $\beta_1|R$  e  $\gamma'_1|R$ :  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ ,  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$  e  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ , de intensidade baixa, figura 47 (b).

Após 300 ciclos, na estrutura estão presentes três fases: a fase R, em maior quantidade, a martensita  $\gamma'_1$  e a fase  $\beta_1$ , com seus picos de intensidade média. Além de picos que pertencem aos planos coerentes do tipo  $\beta_1|R$  e  $\gamma'_1|R$ ,  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ ,  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$  e  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$ , figura 47 (c).

De modo geral, o aumento da quantidade dos ciclos, livre de tensões aplicadas, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, sob carga, provoca o aparecimento das fases R e  $\beta_1$ , na seguinte seqüência:



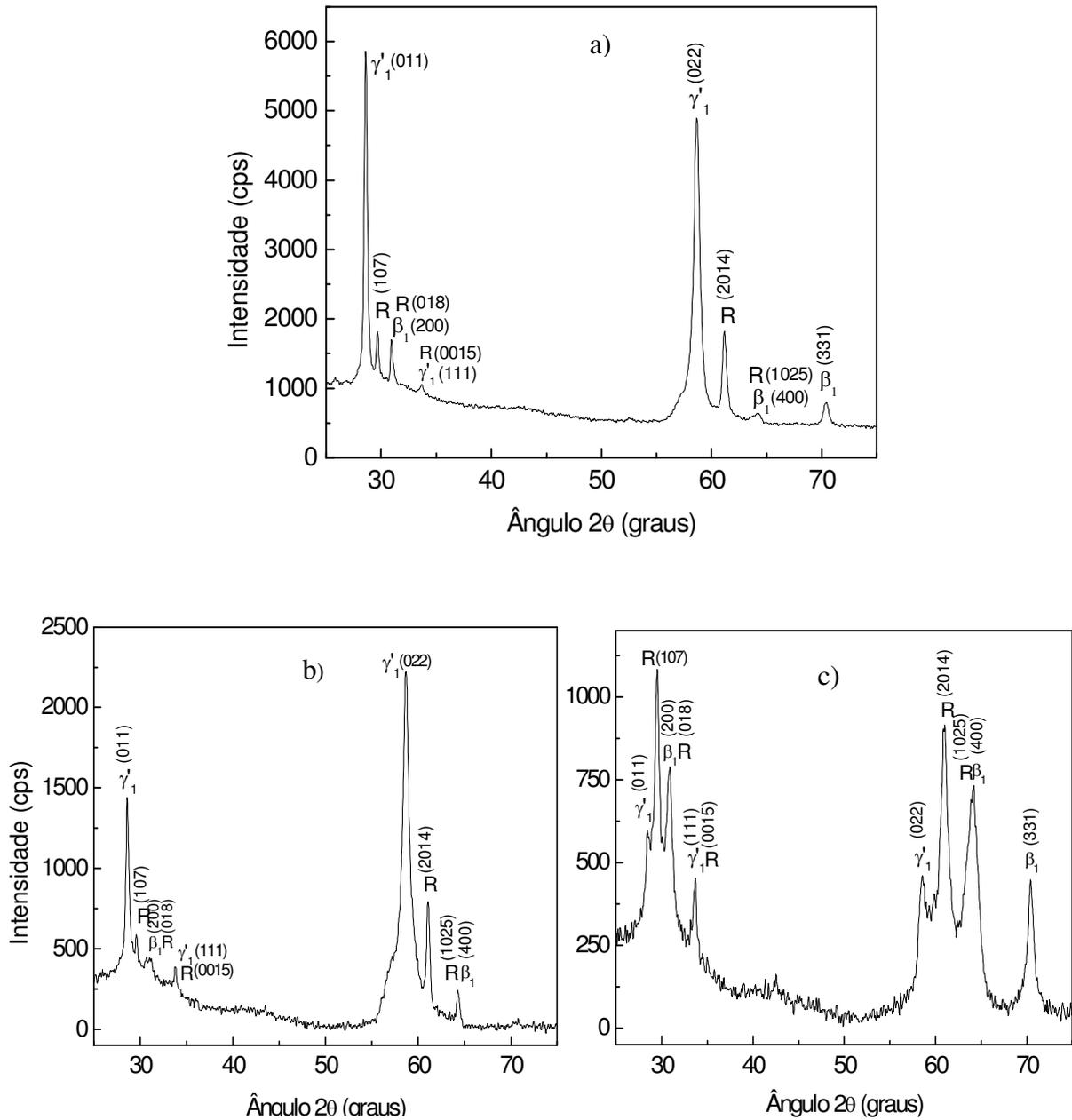


Figura 47 – Análise comparativa dos difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 100 (a), 200 (b) e 300 (c) ciclos térmicos, de modo livre de tensões aplicadas, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento.

### - TTC Sob Carga de 0,2 kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos

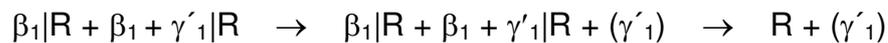
Os resultados de difração de raios-X da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a quantidades diferentes de TTC, sob uma carga de 0,2 kg, estão apresentados na figura 48.

Após 100 ciclos de TTC, a estrutura é composta principalmente de duas fases R e  $\beta_1$ . Notam-se os picos de planos de coerência  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$  e  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$ , de intensidade elevada. A martensita  $\gamma'_1$  não foi revelada, um pico que poderia ser atribuído a esta fase, coincidiu com um pico da fase R:  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ , figura 48 (a).

Após 200 ciclos, sob a mesma carga, a estrutura é próxima quando comparada a após 100 ciclos. Nota-se a presença significativa das fases R e  $\beta_1$  com reflexos dos planos coerentes  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$  e  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$  e, ainda, uma pequena participação da fase martensita  $\gamma'_1$ , figura 48 (b).

Com o acúmulo de 300 ciclos, sob a mesma carga aplicada, foi determinada a fase R, com os picos  $(107)_R$  e  $(2014)_R$  intensos, com menor participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , figura 48 (c).

Em geral, a seqüência das alterações na estrutura da liga, solicitada a TTC sob a carga de 0,2kg, resfriada e aquecida à temperatura ambiente segue:



Observa-se que o aumento dos ciclos térmicos, de 100 a 300 ciclos, aumenta a participação da fase romboédrica R na estrutura da liga tratada, finalizando o TTC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (resfriamento até 0 °C e aquecimento à temperatura ambiente), sob carga.

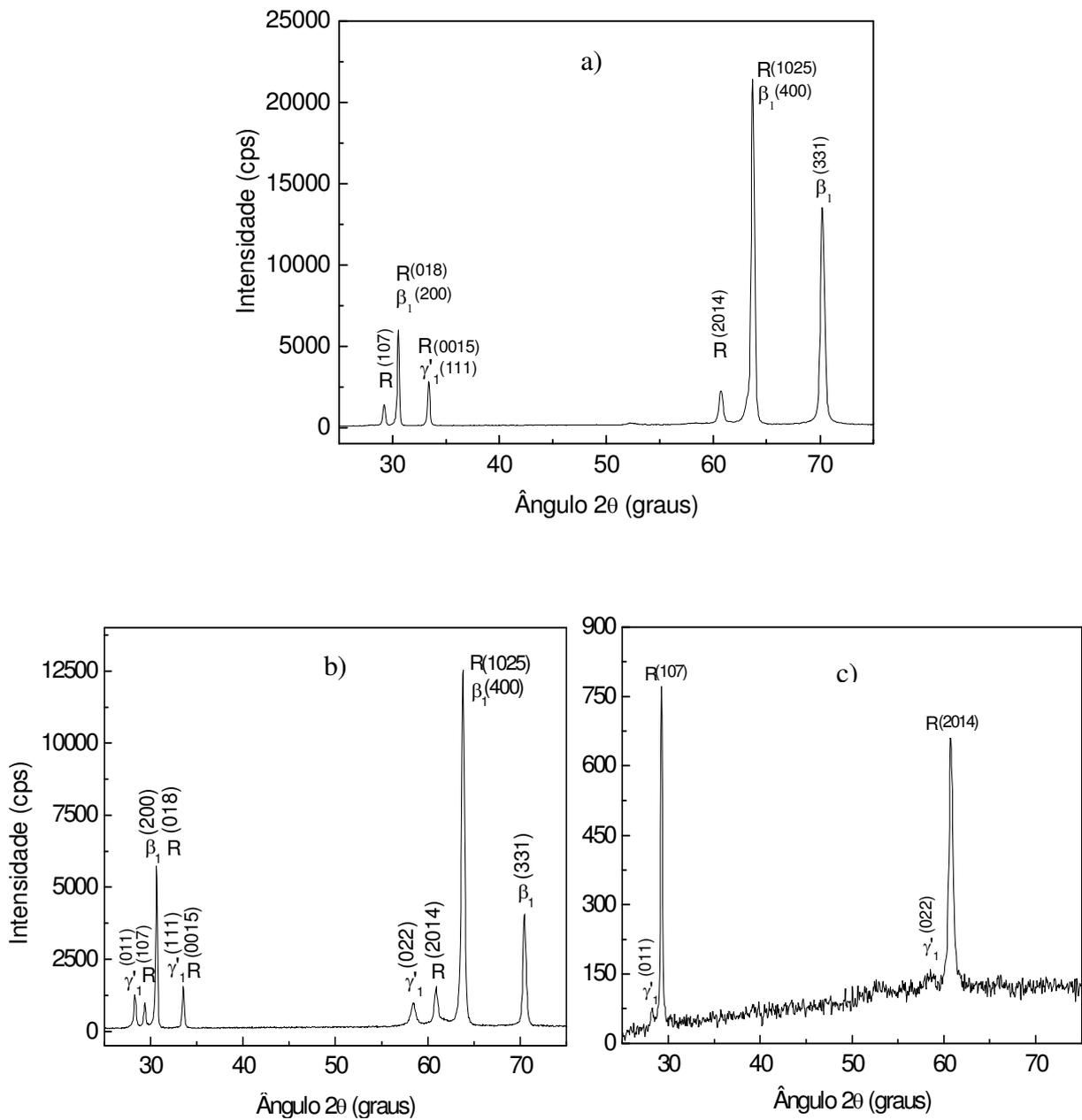


Figura 48 – Análise comparativa dos difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 100 (a), 200 (b) e 300 (c) ciclos térmicos, sob a carga de 0,2 kg, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento.

### - TTC Sob Carga de 0,5 kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos

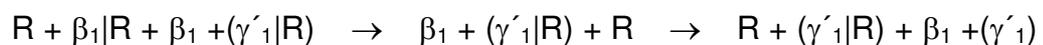
Os resultados de difração de raios-X da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a diferentes números de TTC, sob uma carga de 0,5 kg, estão apresentados na figura 49.

Com o acúmulo de 100 ciclos de TTC, sob carga de 0,5 kg, a estrutura é composta principalmente das fases R e  $\beta_1$ , com pouca participação da fase  $\gamma'_1$ . Existem picos de planos de coerência entre a fase R e as fases  $\beta_1$  e  $\gamma'_1$ :  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ ,  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$  e  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ , figura 49 (a).

Após 200 ciclos, sob a mesma carga, a estrutura revela maior participação da fase  $\beta_1$ , com sua orientação preferencial revelada pelo pico bastante intenso  $(331)_{\beta_1}$ . Existem picos das fases R,  $\gamma'_1$  e os de planos de coerência  $\beta_1|R$  e  $\gamma'_1|R$ , de intensidade inferior. Pode-se dizer que a estabilidade da fase  $\beta_1$  aumentou no final deste ensaio, figura 49 (b).

Após 300 ciclos, com a carga aplicada de 0,5 kg, a estrutura revela a presença significativa da fase R e menor participação da fase  $\beta_1$ , comparando com o estado após 200 ciclos. A participação da martensítica  $\gamma'_1$  continua baixa, figura 49 (c).

Com aumento dos ciclos térmicos, a estrutura final da liga após TTC sob carga de 0,5 kg, varia de modo pouco significativo, revelando principalmente a presença das fases R e  $\beta_1$ , com pouca participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ :



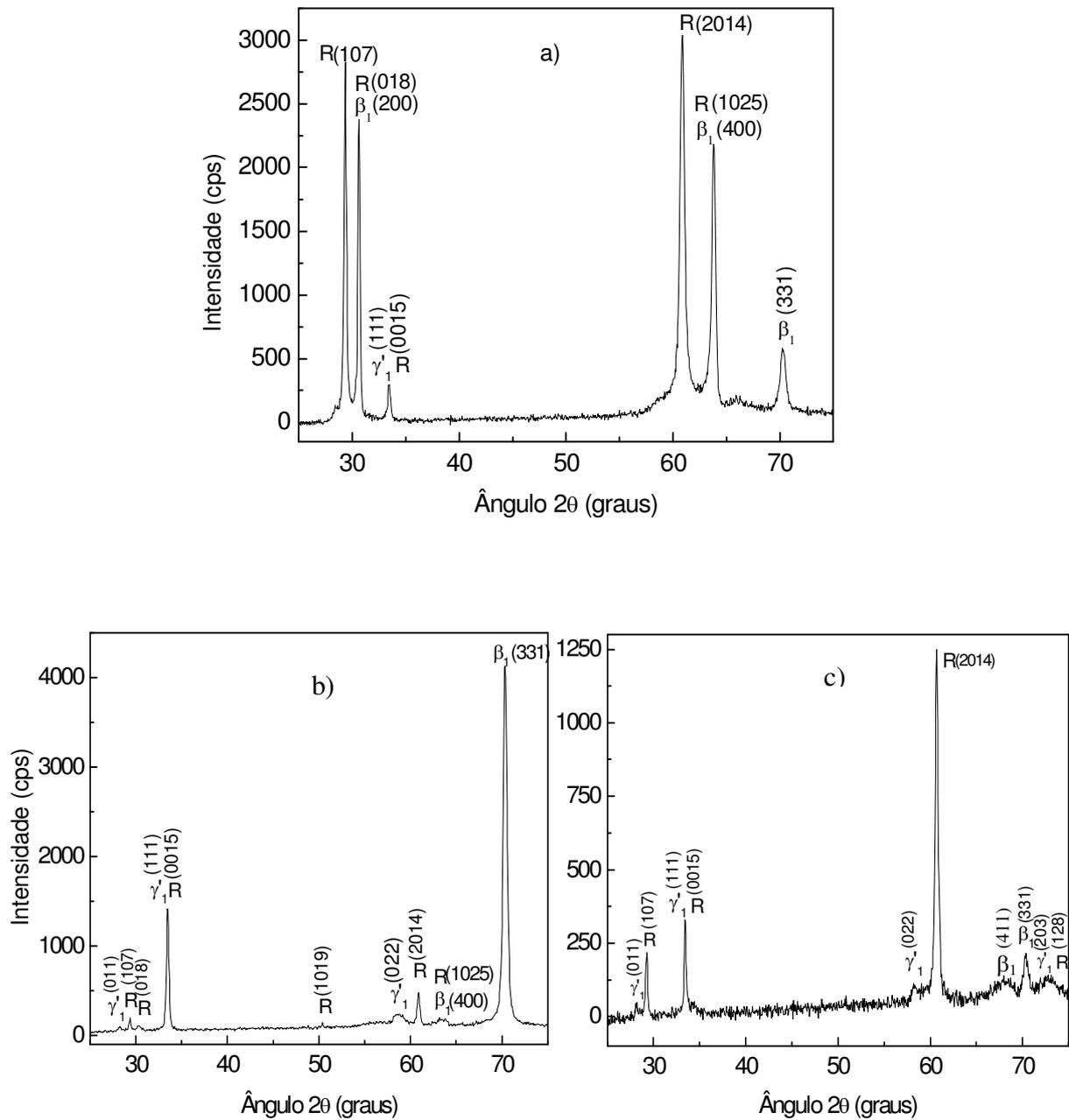


Figura 49 – Análise comparativa dos difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 100 (a), 200 (b) e 300 (c) ciclos térmicos, sob a carga de 0,5 kg, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento.

A liga Cu-13,5%Al-4%Ni, no seu estado inicial, revela TMR  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$  nos intervalos críticos que incluem a temperatura ambiente (item 4.1.3). Isso significa que a estrutura da liga depende de como a mesma, sendo resfriada ou aquecida, se aproxima a temperatura de análise estrutural; e várias solicitações mecânicas nos intervalos críticos podem influenciar sua estrutura final.

A análise dos resultados de difração de raios-X, realizada após TTC de 100, 200 e 300 ciclos, sem e sob cargas aplicadas, finalizando os ensaios com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (resfriamento até 0° C e aquecimento à temperatura ambiente), revela que a estrutura final se altera de modo significativo.

A liga submetida a TTC, sob carga, apresenta na temperatura ambiente, maior presença da fase R, intermediária, e da fase  $\beta_1$ , de alta temperatura, sendo que o aumento da carga favorece à existência das fases indicadas, figura 45 (c). Após a mesma quantidade de ciclos no TTC, livre de tensões, a estrutura revela maior presença da fase martensítica. Pode-se esperar que a carga provoca, no aquecimento a partir de 0 °C até a temperatura ambiente, a transformação martensítica reversa  $\gamma'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$ .

É bem conhecido o fato que a carga aplicada na liga com TMR, a temperaturas de existência da fase austenítica, mas abaixo da temperatura crítica  $M_d$ , provoca a reação martensítica direta, ou seja, induz a martensita sob tensão e/ou deformação (Wasilewski, 1971; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999). Nos trabalhos de Wasilewski (1971, 1975), foi proposta a possibilidade da transformação reversa da martensita para a austenita, nas ligas com TMR sob tensão e/ou deformação, entretanto, a possibilidade deste processo está ainda em discussão. Este fenômeno já foi observado por Matlakhova e co-autores (1986) nas ligas a base de TiNi, deformando a liga no estado martensítico e revelando o aparecimento da fase R, uma fase intermediária entre a martensita B19' e a fase de alta temperatura B2. O fenômeno foi analisado baseando-se no comportamento específico dos módulos de elasticidade, característico para todas as ligas com EMF (Kovneristy et al., 1984; Kovneristy et al., 1986; Matlakhova et al., 1986).

Nos ensaios deste trabalho, provavelmente, a carga aplicada durante TTC provocou a transformação martensítica reversa  $\gamma'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$  no aquecimento a partir de 0 °C a temperaturas mais baixas, bem como a transformação martensítica direta  $\beta_1 \rightarrow R \rightarrow \gamma'_1$ , no resfriamento a partir de 100 °C, a temperaturas mais altas.

Finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento e com a descarga a temperatura ambiente, espera-se que a liga sofre a reação induzida  $\gamma'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$ , seguida de um processo de relaxamento. Com a descarga, a estrutura pode sofrer o relaxamento, acompanhado pela transformação em sentido oposto, pois o estado sob tensão não é estável termodinamicamente.

Espera-se que a liga tende a voltar ao estado com a estabilidade maior, referente ao estado de tratamento sem carga. Entretanto, as imperfeições acumuladas na estrutura durante TTC, podem retardar este processo de retorno, revelando melhor o estado metaestável (fases R e  $\beta_1$ ). Espera-se que a carga maior possa realizar a reação reversa de modo mais completo.

Realmente, analisando as alterações na estrutura da liga tratada, foi notada influência significativa da grandeza da carga aplicada, revelando a presença significativa das fases R e  $\beta_1$ , sendo que a última se revelou mais sob a carga maior, de 0,5 kg, figura 45.

Suponha-se que os defeitos, acumuladas durante TTC, possam retardar todas as reações de TMR, resultando em menor desenvolvimento da reação esperada sob a carga, até a temperatura ambiente. Realmente, foi notado que um aumento nos TTC, de 200 a 300 ciclos, resultou em revelação da fase intermediária R, e não da fase  $\beta_1$ , observada após 200 ciclos sob a mesma carga de 0,5 kg.

Os resultados obtidos são bastante coerentes entre si e com resultados de outros pesquisadores, ampliando o conhecimento dos processos que ocorrem nas ligas com TMR em estado deformado e tencionado, e justificam a importância científica deste trabalho.

#### 4.4.2 TTC Sob Cargas Finalizando com ½ Ciclo de Aquecimento

Neste item são analisadas as alterações estruturais acumuladas na liga Cu-13,5%Al-4,0%Ni durante TTC. A liga quando aquecida acima da temperatura crítica  $A_f$ , tende aliviar as tensões acumuladas no tratamento anterior, finalizado com ½ ciclo de resfriamento sob carga, fato que está correlacionado ao EMF.

Os resultados obtidos por difração de raios-X da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 200 e 300 ciclos estão apresentados de modo comparativo, avaliando o estado após o tratamento livre de tensões e sob cargas estáticas de 0,2 e 0,5 kg, finalizando o tratamento com ½ ciclo de aquecimento (aquecimento até 100 °C e resfriamento à temperatura ambiente) sem carga aplicada, figuras 50 a 53 e tabelas do anexo III.

As descrições do comportamento estrutural da liga são feitas variando a carga aplicada e mantendo como constante o número de ciclos térmicos e; aumentando a quantidade dos ciclos térmicos, mantendo como constante a carga aplicada.

##### 4.4.2.1 TTC Sob Cargas Variáveis e Números de Ciclos Constante

###### - TTC de 200 ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg

A análise difratométrica da liga submetida a 200 ciclos térmicos livres de tensões aplicadas, apresenta reflexos das fases  $\beta_1$ ,  $\gamma'_1$  e reflexos de planos de coerência  $\beta_1|R$  e  $\gamma'_1|R$ . O reflexo  $(331)_{\beta_1}$  da fase  $\beta_1$  revela-se com intensidade elevada e o de coerência  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$  com intensidade média. Os reflexos da fase martensítica  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$  e  $(022)_{\gamma'_1}$  revelam-se com intensidades menores e comparáveis entre si. O reflexo de planos de coerência  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$  apresenta menor intensidade, figura 50 (a).

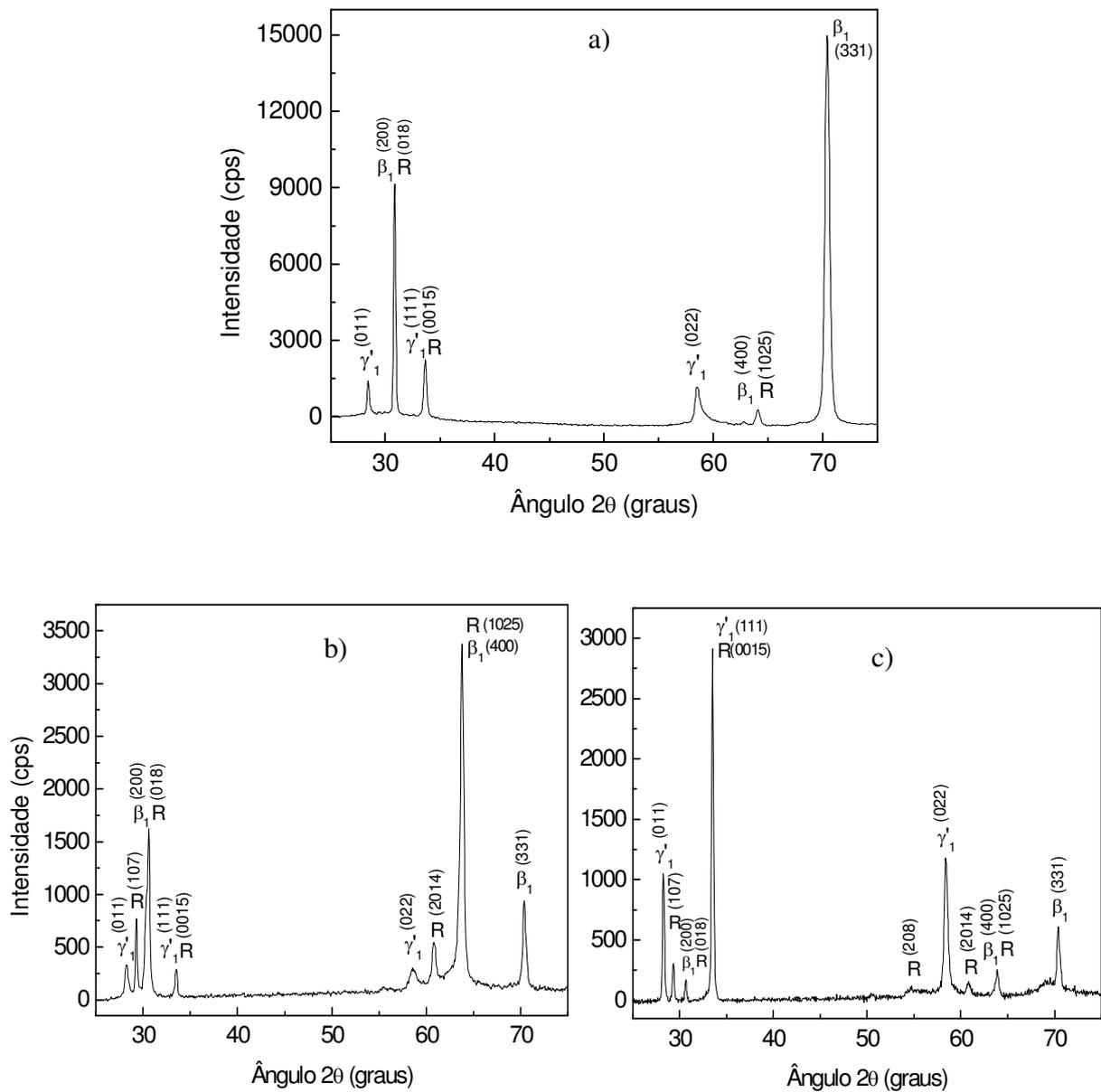
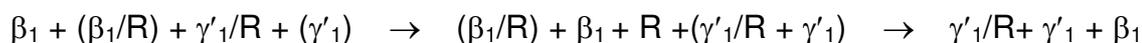


Figura 50 – Difratomogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni solicitada a 200 ciclos de TTC, de modo livre de tensões aplicadas (a) e sob cargas estáticas de 0,2 kg (b) e 0,5 kg (c), finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento.

Quando a carga aplicada é de 0,2 kg durante TTC de 200 ciclos, o reflexo  $(331)_{\beta_1}$  diminui favorecendo o desenvolvimento do reflexo de planos de coerência  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$ . O reflexo de planos de coerência  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$  ainda se apresenta com intensidade média. A fase R começa a manifestar-se com seus próprios reflexos  $(107)_R$  e  $(2014)_R$ , enquanto que a fase martensítica  $\gamma'_1$ , determinada através dos reflexos  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(022)_{\gamma'_1}$  e  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ , permanece com baixa intensidade, figura 50 (b) e tabela 8 do anexo III.

Após 200 ciclos térmicos sob carga de 0,5 kg a fase martensítica se manifesta em maior destaque, através de seus picos  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(022)_{\gamma'_1}$ , além do reflexo de planos de coerência  $(111)_{\gamma'_1}/(0015)_R$ . O pico  $(331)_{\beta_1}$  da fase  $\beta_1$  apresenta intensidade média, enquanto que os pertencentes à fase R e os planos coerentes das fases  $\beta_1|R$  aparecem com intensidade baixa, figura 50(c) e tabela 10, anexo III.

Pode-se notar que após 200 ciclos térmicos, o aumento da carga aplicada, de 0 a 0,5 kg, apresentou alterações estruturais na seguinte seqüência:



#### - TTC de 300 ciclos. Carga variando de 0 a 0,5 kg

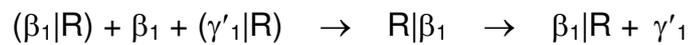
O espectro de difração de raios-X da liga, submetida a 300 ciclos térmicos, de modo livre de tensões aplicadas, apresenta o reflexo  $(331)_{\beta_1}$  referente à fase  $\beta_1$  e os picos de planos de coerência  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ , com maiores intensidades. Um pico dos planos de coerência  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$  manifesta-se com intensidade média e os demais reflexos  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(107)_R$ ,  $(022)_{\gamma'_1}$  e  $(400)_{\gamma'_1}|(1025)_R$ , com intensidades menores, figura 51 (a).

Quando a carga aplicada é de 0,2 kg ocorre um efeito, onde evidencia uma provável estabilização do estado intermediário R coerente à fase de alta temperatura. Para confirmação dos resultados, foram realizadas duas análises difratométricas, variando a orientação do corpo de prova, visto que trata-se de um monocristal, e os reflexos  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(107)_R$ ,  $(222)_{\beta_1}|(027)_R$ ,  $(411)_{\beta_1}$  e  $(331)_{\beta_1}$  puderam ser caracterizados, conforme figura 51 (b) e tabela 9 do Anexo III. É importante

ressaltar que o reflexo com planos de coerência  $(222)_{\beta_1}|(027)_R$ , de maior intensidade, não foi observado em nenhum dos demais difratogramas.

Após 300 ciclos térmicos sob carga de 0,5 kg a estrutura revelou a presença dos planos de coerência, pertencentes às fases  $\beta_1|R$ ,  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$  e  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$ , através de intensos reflexos. A fase martensítica é identificada por seus reflexos  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(022)_{\gamma'_1}$  de intensidade média, enquanto que os demais reflexos  $(107)_R$ ,  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ ,  $(2014)_R$  e  $(331)_{\beta_1}$  aparecem com baixa intensidade, figura 51 (c) e tabela 11 do Anexo III.

Pode-se observar que após 300 ciclos térmicos, o aumento da carga aplicada, de 0 a 0,5 kg, apresentou alterações estruturais na seguinte seqüência:



Analisando os resultados dos ensaios após TTC sob cargas 0,2 e 0,5 kg, e comparando-os com ensaios sem carga, supõe-se que durante TTC de 200 ciclos, sob cargas, acumulam-se defeitos que criam um campo de tensões internas na estrutura, provocando a reação  $\beta_1 \rightarrow R \rightarrow \gamma'_1$  a temperaturas mais altas, resultando na diminuição da fase de alta temperatura e favorecendo o aparecimento das fases R e  $\gamma'_1$ , à temperatura ambiente, fato que não foi notado após o ensaio sem carga. O aumento na carga favorece a este processo.

Aumentando TTC até 300 ciclos, sob a maior carga aplicada (até 0,5 kg), criam-se condições favoráveis para estabilizar o estado intermediário, a fase R, coerente à fase de alta temperatura, diminuindo a presença da fase  $\beta_1$ , e revelando ainda a presença da fase martensítica  $\gamma'_1$ .

Entretanto, as alterações na estrutura devem ainda ser investigadas, ampliando a faixa dos ciclos e aumentando as cargas aplicadas nos ensaios.

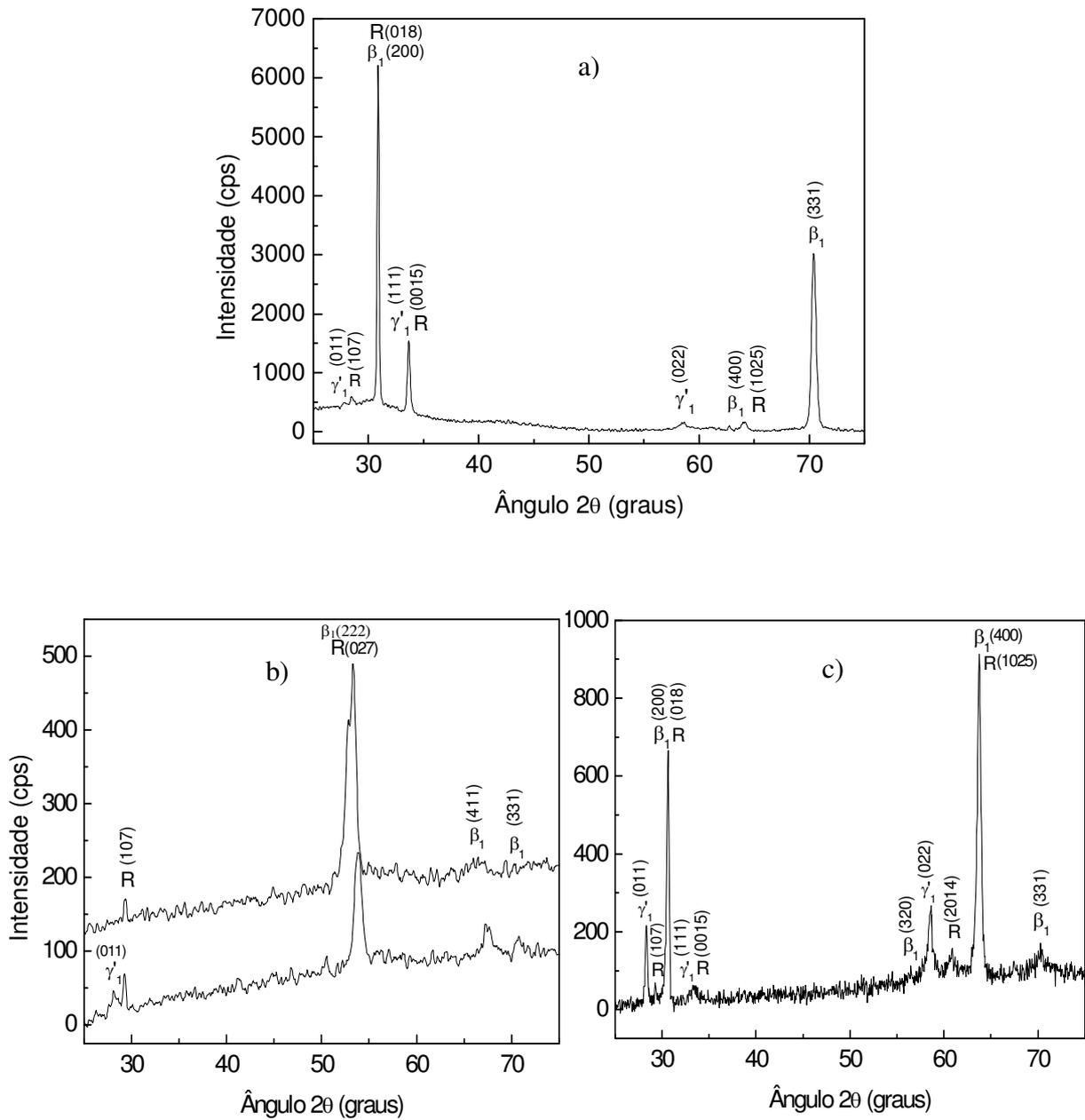


Figura 51 – Difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni solicitada a 300 ciclos de TTC, de modo livre de tensões aplicadas (a) e sob cargas estáticas de 0,2 kg (b) e 0,5 kg (c), finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento.

#### 4.4.2.2 TTC Sob Cargas Constantes Variando o Número de Ciclos

##### - TTC Livre de Tensões: 200 e 300 Ciclos Térmicos

As análises de difratometria da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 200 e 300 ciclos térmicos, livre de tensões, estão apresentadas na figura 52 (a,b).

Após 200 ciclos, a estrutura revela a presença da fase  $\beta_1$  através do intenso reflexo  $(331)_{\beta_1}$  e a fase martensítica  $\gamma'_1$  se apresentam pelos reflexos  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(022)_{\gamma'_1}$ , com intensidades média-baixa. Três picos podem ser atribuídos aos planos coerentes, dois com intensidades comparáveis à fase martensítica, enquanto que o reflexo  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$  se apresenta com maior intensidade, figura 52 (a).

Com o acúmulo de 300 ciclos existe uma reorientação de estrutura onde a fase  $\beta_1$ ,  $(331)_{\beta_1}$  diminui sua intensidade favorecendo a estabilidade dos planos de coerência  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ . Os planos de coerência entre as fases  $\gamma'_1|R$ ,  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$  se mantêm com intensidade média, enquanto que os demais,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(107)_R$ ,  $(022)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$  apresentam baixa intensidade. A fase martensítica é pouco revelada, figura 52 (b).

O acúmulo de imperfeições na estrutura da liga Cu-14,5%Al-4%Ni, proveniente do aumento dos ciclos térmicos, livre de tensões aplicadas, favorece uma reorientação estrutural, provocando uma estabilidade da fase intermediária coerente à fase de alta temperatura e o início de desenvolvimento da fase intermediária referencial.

##### - TTC Sob Carga de 0,2 kg: 200 e 300 Ciclos Térmicos

As análises difratométricas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 200 e 300 ciclos térmicos, sob carga estática de 0,2 kg, estão apresentados na figura 52 (c,d).

Após 200 ciclos, a estrutura revela a presença da fase  $\beta_1$  através do reflexo  $(331)_{\beta_1}$  de intensidade média. Os reflexos coerentes à fase de alta temperatura,  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$  e  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$ , se apresentam mais estáveis. A fase romboédrica se desenvolve através dos reflexos  $(107)_R$  e  $(2014)_R$ , com intensidades média-baixa, enquanto que, os picos da fase martensítica e coerente a esta fase  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(022)_{\gamma'_1}$  e  $(0015)_R|(111)_{\gamma'_1}$  manifestam-se com menores intensidades, figura 52 (c).



Com o acúmulo de 300 ciclos, desenvolve-se uma provável estabilização da estrutura intermediária coerente à fase de alta temperatura pelos planos coerentes  $(027)_R|(222)_{\beta_1}$ , com pouca participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , figura 52 (d).

O TTC sob carga de 0,2 kg produz maior acúmulo de imperfeições na estrutura da liga Cu-14,5%Al-4%Ni, com o aumento dos ciclos térmicos, favorecendo o desenvolvimento e provável estabilização da fase intermediária r coerente à fase de alta temperatura.

### - TTC Sob Carga de 0,5 kg: 200 e 300 Ciclos Térmicos

A liga submetida a 200 ciclos térmicos sob carga de 0,5 kg apresenta picos da fase martensítica e coerentes a esta  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ ,  $(011)_{\gamma'_1}$   $(022)_{\gamma'_1}$  com maiores intensidades. A fase  $(331)_{\beta_1}$  apresenta intensidade média, enquanto que, os picos coerentes à fase  $\beta_1$  e os pertencentes à fase R com intensidade baixa, figura 53 (a).

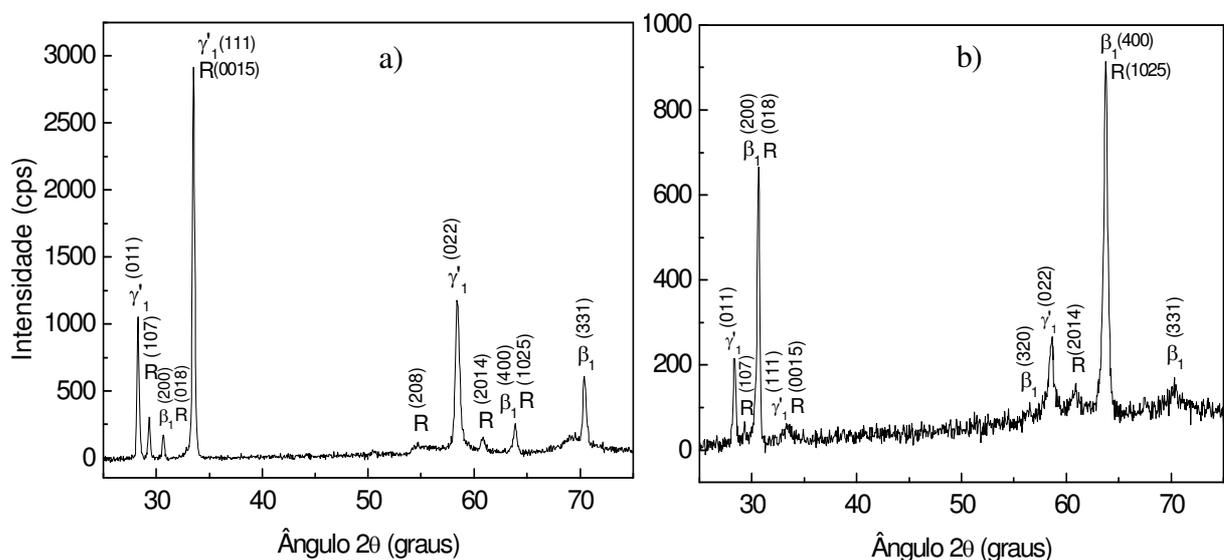


Figura 53 – Análise comparativa dos difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, solicitada a 200 (a) e 300 (b) ciclos térmicos sob carga estática de 0,5 kg, finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento

Com o acúmulo 300 ciclos térmicos a estrutura é composta principalmente pelos reflexos coerentes  $(200)_{\beta_1}|(018)_R$  e  $(400)_{\beta_1}|(1025)_R$ , através de intensos reflexos, e pela fase martensítica  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(022)_{\gamma'_1}$ , identificada por intensidades médias. Os demais reflexos,  $(107)_R$ ,  $(111)_{\gamma'_1}|(0015)_R$ ,  $(2014)_R$  e  $(331)_{\beta_1}$  por baixas intensidades, figura 53 (b).

A variação do número de ciclos térmicos aplicados, sob carga 0,5 kg, pode promover na estrutura da liga Cu-14,5%Al-4%Ni, a estabilidade tanto da fase martensítica  $\gamma'_1$  com coerência a fase R, como a estabilidade da fase de alta temperatura  $\beta_1$  com coerência à fase romboédrica R.

Finalizando os TTC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, os resultados de difração de raios-X foram comparados com as análises obtidas por DSC.

Foi observada a diminuição das temperaturas críticas de transformação martensítica reversa ( $\gamma'_1 \rightarrow \beta_1$ ) após os TTC sob cargas estáticas, que justifica a aproximação da temperatura de início intensivo ( $A_0$ ) da reação de TMR à temperatura ambiente, a qual foram realizadas as análises de difratometria. Esta aproximação favorece a estabilidade da estrutura intermediária R, coerente à fase de alta temperatura.

É provável que o campo de tensões internas, elásticas, acumuladas na estrutura durante os TTC sob cargas, provoca a reação  $\beta_1 \rightarrow R \rightarrow \gamma'_1$  a temperaturas mais altas, e está responsável pela ampliação do intervalo da transformação direta  $M_s - M_f$ , deslocando a temperatura  $M_s$  a mais elevadas. De outro lado, a deformação plástica (imperfeições de estrutura) dificulta a finalização da mesma transformação, deslocando  $M_f$  a temperaturas mais baixas.

Os processos ocorridos se resultam na estabilização da estrutura composta por fases R e  $\gamma'_1$ , à temperatura ambiente, fato que não foi notado após o ensaio sem carga. O aumento na carga favorece a este processo.

## 4.5 Análise Metalográfica da Liga Cu-13,5%Al-4%Ni após TTC Sob Cargas

### 4.5.1 Microscopia Ótica

O TTC sob cargas estáticas provoca alterações microestruturais na liga de Cu-13,5%Al-4%Ni, e de acordo com a finalização dos ciclos térmicos, aquecimento ou resfriamento, a auto-acomodação da estrutura pode ser influenciada.

A microscopia ótica foi realizada após TTC finalizados com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, sob carga e, com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, livre de cargas aplicadas, conforme a análise de difração de raios-x (item 4.4).

#### - TTC Sob Carga de 0,2 Kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos

O aspecto morfológico da liga, submetida a 100 ciclos térmicos sob carga de 0,2 kg, finalizando o tratamento com resfriamento ou aquecimento está apresentado na figura 54 (a,b). As lamelas martensíticas da região central ampliam suas fronteiras, enquanto que as lamelas das regiões periféricas não apresentam limites bem definidos, como no estado inicial (figura 31). Finalizando o TTC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, sob carga, aparecem agulhas em forma de lança e um relevo de lamelas martensíticas que se cruzam em V. Além disso, há dois sistemas de linhas, cruzadas em  $90^\circ$ , onde um sistema se desenvolve como continuação das lamelas martensíticas, que podem revelar os planos de coerência entre as fases. A estrutura, revelada pela difratometria, se compõe na maior parte da fase R, coerente às fases  $\beta_1$  e  $\gamma'_1$ , com participação das fases indicadas (figura 48(a)). Finalizando o TTC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, o alívio de tensões, correlacionado ao EMF, causa uma deformação macroscópica, dividindo a superfície da liga em duas partes. Uma agulha em forma de lança desaparece e a outra se destaca menos. As linhas observadas no resfriamento continuam no relevo da amostra aquecida, como mostrado na figura 54 (b).

A liga submetida 200 ciclos térmicos sob carga de 0,2 kg, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento ou  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, está apresentada na figura 54 (c,d). A análise difratométrica tanto finalizada com o resfriamento quanto com o aquecimento apresenta a estrutura composta principalmente pelos reflexos de coerência às fases  $\beta_1/R$  e o reflexo  $(331)_{\beta_1}$  da fase

$\beta_1$ , com pouca participação da fase martensítica  $\gamma'_1$  (figuras 48(b) e 52(c)). Na análise metalográfica observa-se que já não existem blocos que limitam a estrutura. O relevo típico martensítico, com sensações tridimensionais (em forma de V), visualizado anteriormente, é completamente extinto, permanecendo apenas linhas de deslizamento provenientes das TMR.

Finalizando o tratamento  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, a superfície da amostra é dividida em 3 partes, diferentemente inclinadas, evidenciado pelo método de luz polarizada. Com o aquecimento, a divisão, anteriormente observada, sofre diminuição, sendo manifestada apenas em uma das regiões periféricas, acompanhando linhas de deslizamento grossas e profundas.

Na figura 54 (e,f) estão apresentadas as micrografias que apresentam a morfologia estrutural da liga submetida a 300 ciclos térmicos sob carga de 0,2 kg. Quando a liga submetida ao TTC é finalizada com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, o espectro de difração revela em maior destaque os picos pertencentes a fase romboédrica R, coerente as fases  $\beta_1$  e  $\gamma'_1$ , e picos com baixa intensidade da fase martensítica  $\gamma'_1$  (figura 46(b,c)). A microscopia da amostra apresenta duas agulhas que se propagam na região periférica. Estas agulhas, provavelmente, evidenciarão os planos de coerência entre as fases R e  $\gamma'_1$ .

Finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, a estrutura é composta principalmente pelos planos de coerência entre as fases  $\beta_1$ /R (figura 52(d)). As agulhas observadas com o resfriamento tendem a desaparecer, e uma deformação da região, correspondente a um bloco periférico, pode ser observada e caracterizada como resultado de alívio de tensões.

### **- TTC Sob Carga de 0,5 Kg: 100, 200 e 300 Ciclos Térmicos**

Alterações estruturais das amostras após TTC, que incluem 100, 200 e 300 ciclos térmicos sob carga de 0,5 kg, estão apresentadas na figura 55. Quando a liga é submetida a 100 ciclos térmicos, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, o relevo característico martensítico, onde as lamelas se cruzam em V, é observado, figura 55 (a). Com o aquecimento, linhas de deslizamento profundas e orientadas substituem as lamelas martensíticas. A agulha em forma de lança aparece em destaque, figura 55 (b).

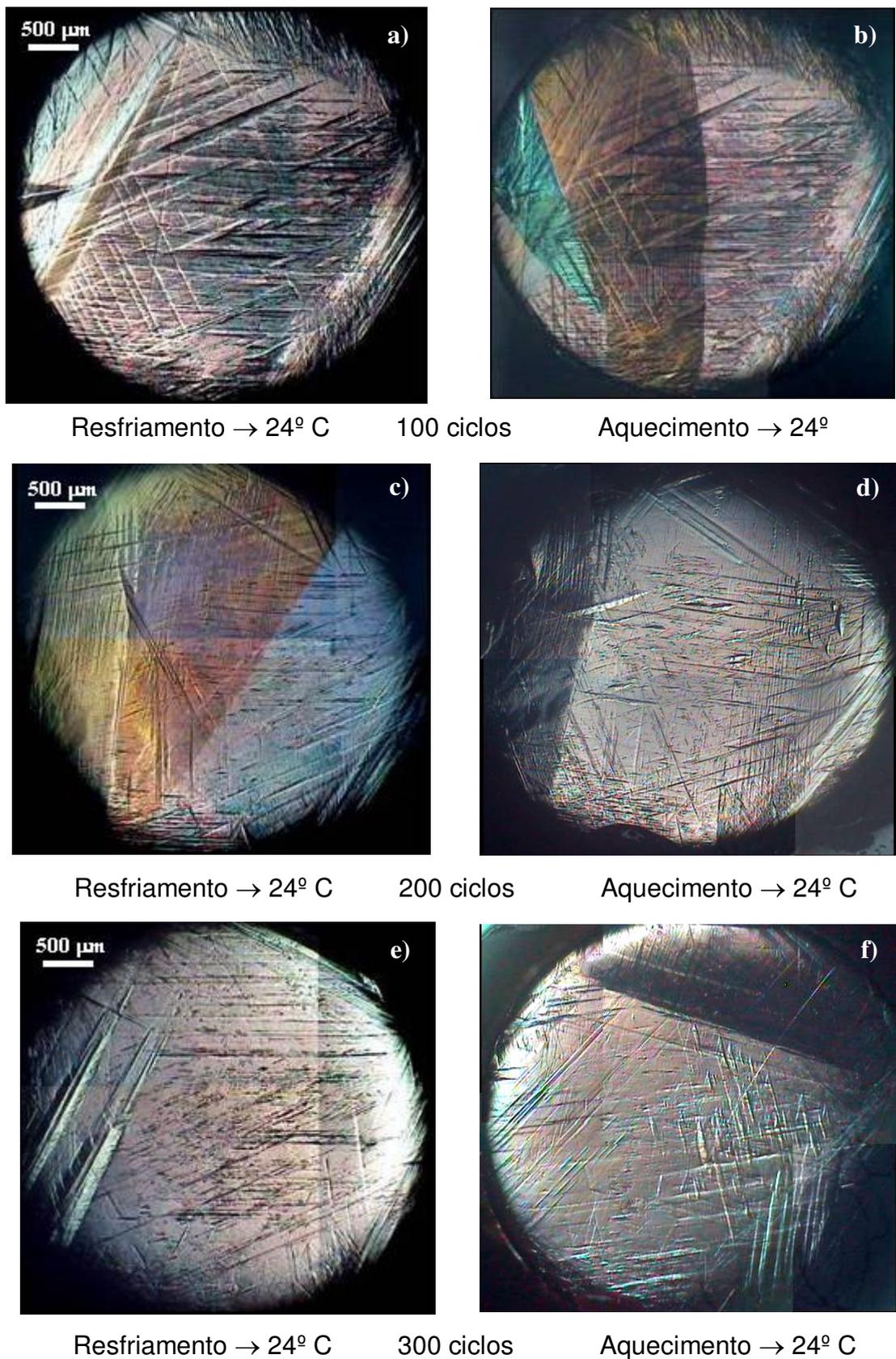


Figura 54 – Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni após 100 (a,b), 200 (c,d) e 300 (e,f) ciclos térmicos sob carga de 0,2 kg, finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a,c,e) e  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b,d,f).

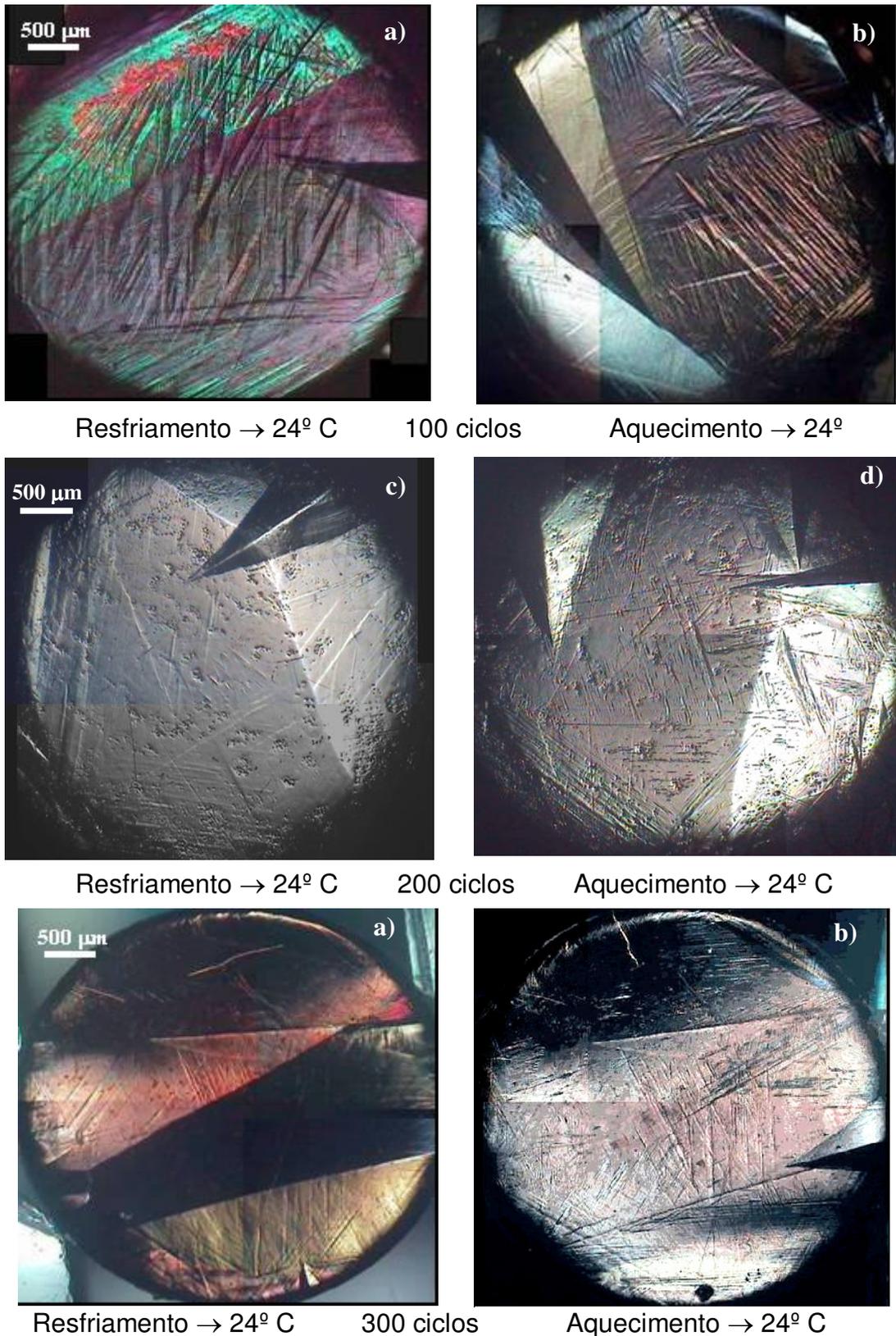


Figura 55 – Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni após 100 (a,b), 200 (c,d) e 300 (e,f) ciclos térmicos sob carga de 0,5 kg, finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a,c,e) e  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b,d,f).

As alterações estruturais da liga após 200 ciclos térmicos sob carga de 0,5kg estão apresentadas na figura 55 (c,d). Em toda a seção transversal do corpo de prova aparecem orifícios, provenientes de oxidação.

A estrutura da liga, finalizada com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, é composta principalmente pela fase  $\beta_1$  e R, coerente a  $\gamma'_1$ , com pouca participação de  $\gamma'_1$  (figura 49(b)). Através da análise metalográfica observa-se que as lamelas martensíticas não são desenvolvidas, entretanto, é revelada uma deformação que separa dois blocos periféricos da outra parte da amostra. Sobreposto a superfície deformada se desenvolve uma agulha em forma de lança, que comprova a presença da fase martensítica, figura 55 (c).

A mesma liga quando aquecida, apresenta maior participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , além da fase R que se revela coerente a  $\gamma'_1$  (figura 53(a)). Na microestrutura aparecem linhas de deslizamento adicionais em forma de finas lamelas nas laterais e na parte central da amostra. Além da agulha martensítica observada com o resfriamento, outras duas foram desenvolvidas, evidenciando maior presença da fase  $\gamma'_1$ . Duas agulhas se revelam perpendiculares entre si, figura 55 (d).

Na figura 55 (e,f) estão apresentadas a microestrutura da liga submetida a 300 ciclos térmicos sob carga de 0,5 kg, evidenciando a completa extinção dos blocos martensíticos.

A análise de raios-X finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento comprova a presença principal da fase R, além de R coerente a  $\gamma'_1$ , e pouca participação da fase  $\beta_1$  (figura 49(c)). A microscopia ótica apresenta uma deformação macroscópica ao longo da seção transversal da amostra (parte escura), que está próximo a uma macla martensítica, evidenciando o provável estado intermediário entre as fases martensítica e romboédrica. Na região periférica uma pequena agulha martensítica pode ser observada, figura 55 (e).

A estrutura da liga submetida a TTC finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, é composta por  $\gamma'_1$ , além de  $\beta_1$  e R, que revelam forte coerência entre si (figura 53(b)). Na superfície da liga aquecida a deformação macroscópica diminui, provavelmente acompanhada pela reação  $R \rightarrow \beta_1$ , revelando linhas de deslizamento. A macla observada no resfriamento (parte superior), permanece sem modificações. Observa-se o aparecimento de uma nova agulha martensítica, que com a análise difratométrica, comprova maior participação da fase  $\gamma'_1$ , figura 55 (f).

#### 4.5.2 Microdureza Vickers

Os resultados de microdureza da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, submetida a 100, 200 e 300 ciclos térmicos, sob cargas estáticas de 0,2 e 0,5 kg, finalizados com ½ ciclo de aquecimento, sem carga, estão apresentados na tabela 7.

Os resultados, comparando ao estado inicial (item 4.1.4), mostraram que a microdureza alcança maiores valores após 100 ciclos de TTC para as duas cargas aplicadas, e com o aumento dos ciclos, mostram tendência à diminuição, figura 56.

Para explicar os resultados obtidos é necessário mencionar que trata-se de um material com TMR, que ao ser deformado pode comporta-se durante a deformação de maneira diferente ao material convencional. Quando o marcador do microdurômetro incide sob uma carga na amostra, provoca uma certa deformação, acompanhadas por TMR. Com a descarga, a impressão pode ser diminuída, devido às reações de TMR reversas.

De acordo com os trabalhos (Morin e Trivero (1994), Jean e Duh (1995), Liang et al. (2001), Lahoz e Puértolas (2004), Matlakhova et al. (2004), Paula et al. (2004)), os efeitos não elásticos mostram melhores parâmetros nos materiais que passam por um “treinamento”, incluindo aquecimento e resfriamento, onde a estrutura sofre reorientação, modificação na composição de fases e acúmulo de energia elástica. Por outro lado, a maioria dos trabalhos revela que o acúmulo da deformação plástica dificulta o desenvolvimento dos mesmos.

Após 100 ciclos a estrutura revela maior participação de fase R, coerente às fases martensítica  $\gamma'_1$  e  $\beta_1$ . Espera-se que ela se transforme para a fase martensítica  $\gamma'_1$  e com a descarga possa sofrer, parcialmente, a transformação reversa ao estado estabilizado após TTC, resultando em diminuição da impressão. No material mais deformado este processo de retorno ocorre com maiores dificuldades, deixando a impressão menos alterada após a descarga, o que está em coerência com os resultados obtidos.

As pequenas modificações na microdureza caracterizam que o TTC não promove o acúmulo significativo de defeitos na estrutura da liga. As variações de microdureza, em função de número de ciclos, podem ser correlacionadas com o comportamento das temperaturas críticas de TMR após TTC, sob cargas aplicadas, e explicadas com alterações na estrutura. Com o acúmulo 100 ciclos térmicos, a temperatura final de TMR ( $M_f$ ), no resfriamento, sofre um desvio a temperaturas

mais baixas, revelando possível acúmulo de imperfeições, que dificultam o desenvolvimento da transformação. Nestas condições, a microdureza mostra tendência a valores mais altos, que é típico para o estado mais deformado. A partir de 100 ciclos térmicos, a temperatura  $M_f$  começa a revelar tendência a valores mais altos, enquanto que a microdureza, a valores mais baixos, o que já não pode ser correlacionado com a deformação plástica acumulada, mas sim, com modificações estruturais, revelando maior participação da fase R. Faz-se conclusão que a partir de um estado deformado, adquirido no TTC sob carga, forma-se uma estrutura bastante resistente à posterior acumulação de deformações irreversíveis.

Tabela 7: Microdureza Vickers da liga no estado inicial, após 100, 200 e 300 ciclos térmicos sob cargas de 0,2 e 0,5 kg.

Amostra	TTC sob carga 0,2 kg			TTC sob carga 0,5 kg		
	$\overline{HV}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\varepsilon$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\overline{HV}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\varepsilon$ (kgf/mm <sup>2</sup> )
100 Ciclos	349,1	24,9	48,8	352,5	20,1	39,4
200 Ciclos	322,9	12,2	23,9	330,3	24,0	47,0
300 Ciclos	318,4	12,5	24,5	342,8	24,1	47,2

onde:  $\overline{HV}$  - média de Microdureza Vickers;  $\sigma$  - desvio padrão;  $\varepsilon$  - erro absoluto, adotando uma probabilidade de 95% e 1,96 o coeficiente de Student.

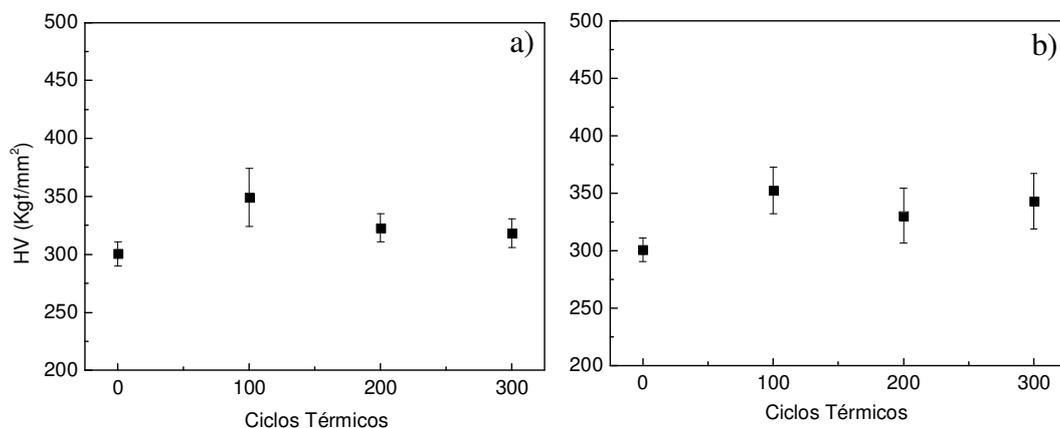


Figura 56 – Microdureza Vickers em função dos ciclos térmicos (a) sob carga de 0,2 kg (b) sob carga de 0,5 kg.

## 4.6 Comportamento Mecânico da Liga Monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni

### 4.6.1 Deformação por Compressão

De acordo com a literatura, durante as TMR os materiais sofrem alterações tanto na sua estrutura quanto nas suas propriedades físicas e mecânicas (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999). O comportamento mecânico da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni foi avaliado através dos ensaios de deformação por compressão até atingir a fratura dos corpos de prova, à temperatura ambiente, no estado inicial e após 300 ciclos térmicos, sob duas cargas estáticas aplicadas, de 0,2 kg e 0,5 kg, finalizando o tratamento com ½ ciclo de resfriamento (resfriamento à 0 °C e aquecimento à temperatura ambiente).

Na curva “tensão-deformação”, conforme figura 57, a liga apresenta no estado inicial o comportamento elástico seguido por um patamar de “pseudo-escoamento”, típico para todas as ligas com ENE, com cerca de 8% de extensão em deformação e uma tensão de escoamento variando entre 60-65 MPa, onde ocorre o acúmulo de deformação reversível, correlacionada ao EMF, acompanhado por TMR  $\gamma'_1 \leftrightarrow \beta_1$  e reorientação da estrutura inicial. Em maiores tensões aplicadas, após o patamar de pseudo-escoamento, a liga se deformou elasticamente, sem deformação plástica, até sua ruptura, apresentando uma tensão máxima de ~1350 MPa e uma deformação total em torno de 18%, que inclui a deformação reversível (8%) e a elástica (restante); revelando alta resistência mecânica da liga. Os resultados obtidos estão de acordo com o trabalho de Dias e colaboradores (2004), o qual avaliou o comportamento de deformação por compressão cíclica da mesma liga em estudo.

A liga submetida a 300 ciclos térmicos sob carga estática de 0,2 kg, apresenta um patamar de “pseudo-escoamento”, em torno de 7% de extensão em deformação e uma tensão de escoamento variando entre 40-45 MPa, conforme a figura 58. Quando maiores tensões foram aplicadas, a liga se deformou de modo elástico, apresentando uma tensão e uma deformação máxima de ~1380 MPa e 15,8%. A liga revelou uma tensão máxima comparável ao estado inicial. Este comportamento deve-se à introdução de defeitos na estrutura da liga durante TTC, que autoacomoda a estrutura martensítica, estabilizando a fase intermediária R coerente à

fase  $\beta_1$  na temperatura de observação (figura 46(b,c)), e elevando sua resistência mecânica.

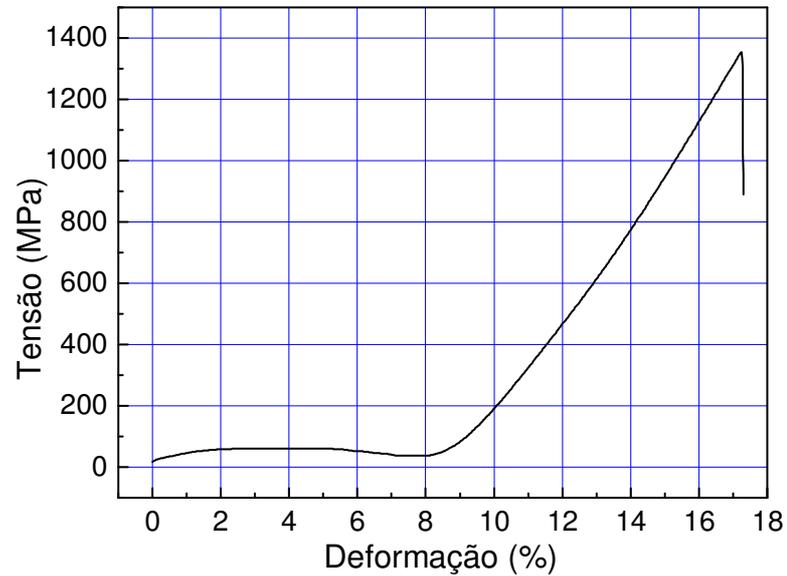


Figura 57 – Diagrama "tensão – deformação" por compressão da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni no estado inicial até atingir a fratura.

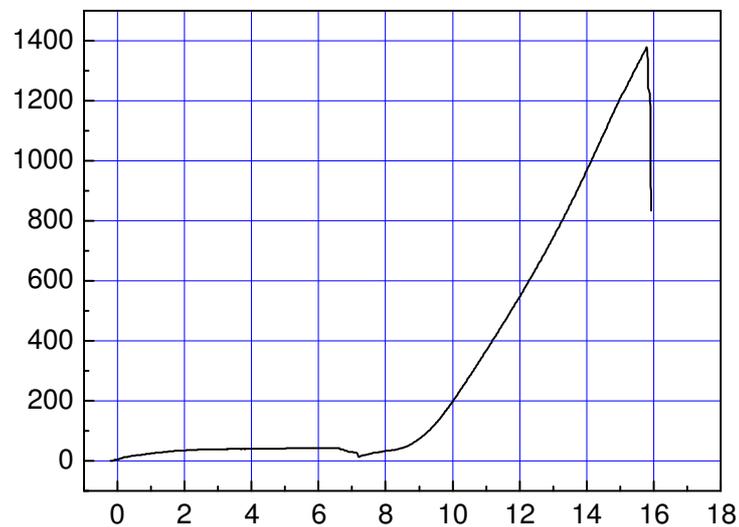


Figura 58 – Diagrama "tensão – deformação" por compressão da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga estática de 0,2 kg.

A figura 59 apresenta a curva “tensão-deformação” da liga submetida a 300 ciclos térmicos sob carga estática de 0,5 kg, apresentando um patamar de “pseudo-escoamento” em torno de 7% de extensão em deformação e uma tensão de escoamento variando entre 40-45 MPa. Quando maiores tensões são aplicadas a liga se deforma elasticamente, com tensão e deformação máxima de 956 MPa e 13,7%, respectivamente.

A liga submetida a 300 ciclos térmicos sob carga estática de 0,5 kg, revelou uma resistência mecânica menor que os demais corpos de prova analisados, apresentando uma diferença na tensão e deformação máxima de 394 MPa e 4,3%, respectivamente, quando comparado ao estado inicial, entretanto, o patamar de “pseudo-escoamento” mostra-se próximo à liga submetida a 300 ciclos sob carga estática de 0,2 kg, figura 60.

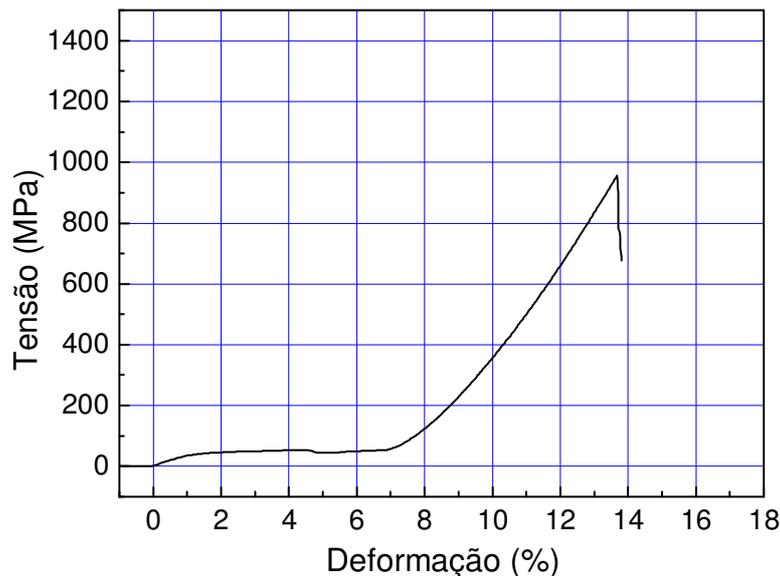


Figura 59 – Diagrama “tensão – deformação” por compressão da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga estática de 0,5 kg.

A comparação dos resultados obtidos nos ensaios de deformação por compressão da liga, tanto no estado inicial quanto após os ensaios de TTC sob cargas estáticas, está apresentada nas figuras 60 e 61(a,b). Com o aumento das cargas aplicadas durante o TTC, a deformação máxima diminui quase que linearmente, de acordo com a figura 61(b).

O aumento das cargas estáticas aplicadas durante o TTC favorece a TMR  $\gamma'_{1} \leftrightarrow \beta_{1}$ , evidenciado pela diminuição da tensão de pseudo-escoamento em torno de 20 à 25 MPa.

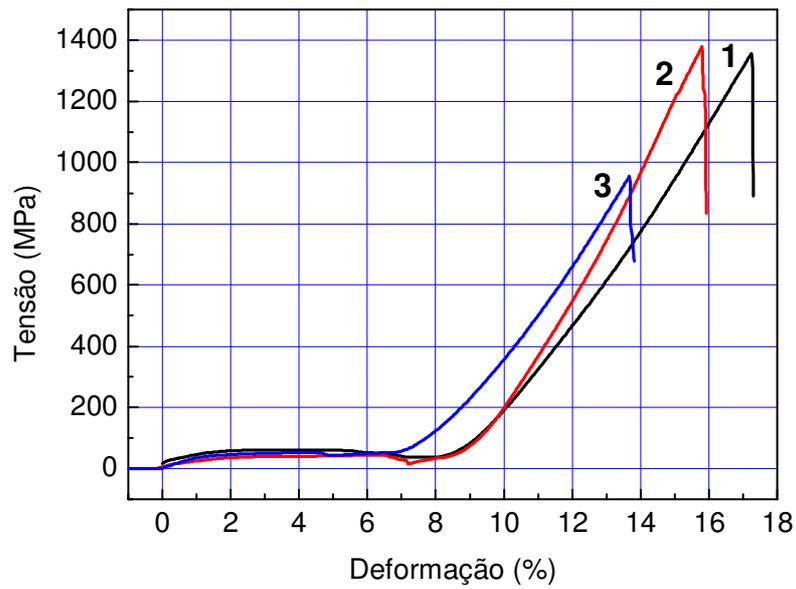


Figura 60 – Diagramas "tensão – deformação" por compressão da liga Cu-13,5%Al-4%Ni até a fratura, no estado inicial (1) e após 300 ciclos térmicos sob cargas estáticas de 0,2 kg (2) e 0,5 kg (3).

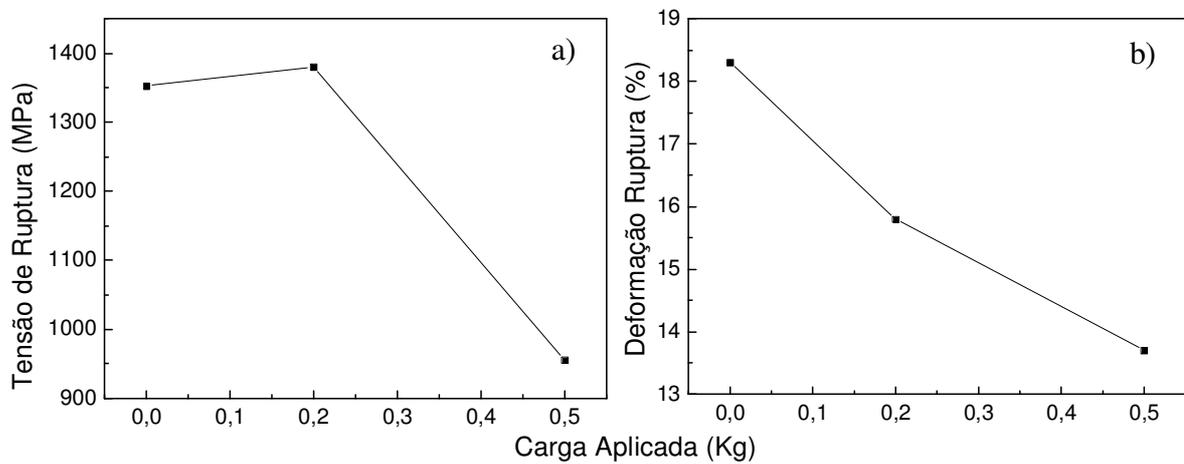


Figura 61 – Curvas de tensão (a) e deformação (b) máxima em função da carga aplicada, no estado inicial e após 300 ciclos térmicos sob duas cargas estáticas.

#### 4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície de fratura da liga Cu-13,5%Al-4%Ni no estado inicial, quando submetida ao ensaio de deformação até atingir a fratura está apresentada na figura 62. É possível caracterizar que a liga em estudo revela o aspecto de uma fratura frágil, provavelmente pelo processo de clivagem, visto que, não apresenta uma deformação apreciável e sua fratura ocorre através da propagação de uma trinca relativamente plana em relação à superfície, conforme observado na figura 62 (a). O mesmo comportamento da superfície de fratura foi observado na liga Cu-Al-Ni com composição comparável, em nosso trabalho anterior (Pereira et al., 2005).

A amostra se fraturou ao longo de sua seção transversal, não abrangendo todo o diâmetro da amostra, e dividindo sua superfície em duas partes assimétricas. A parte 1 sofreu um deslizamento parcial, permanecendo fixa em alguns pontos do corpo de prova enquanto que, a parte 2 se deslocou através dos planos de deslizamento de aproximadamente 45° em relação à direção da carga aplicada. Possivelmente, o deslocamento de uma das partes se refere a um dos blocos periféricos, conforme observado na microscopia ótica (item 4.1.2).

A fratura ao longo do diâmetro da amostra apresenta uma profundidade razoável e linhas bastante direcionadas acompanham as formas irregulares da trinca, como mostrado na figura 62 (b,c). Na periferia do corpo de prova, figura 62(d), onde provavelmente iniciou-se a propagação da trinca, é possível visualizar uma morfologia composta por “nervuras” que compõem toda a estrutura longitudinal da liga.

Na análise por MEV da parte 2, figura 62 (e), se revelam linhas de deslizamento cruzadas, enquanto que a figura 62 (f) apresenta uma textura irregular, que corresponde ao bloco martensítico que sofreu o deslizamento.

A análise por MEV da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga estática de 0,2 kg e submetida ao ensaio de deformação até atingir a fratura está apresentada na figura 63. A análise da superfície de fratura deste corpo de prova se destacou da anterior, visto que, o TTC estabilizou a fase intermediária R, coerente a fase  $\beta_1$ , na temperatura de observação, elevando sua resistência mecânica (item 4.4.1).

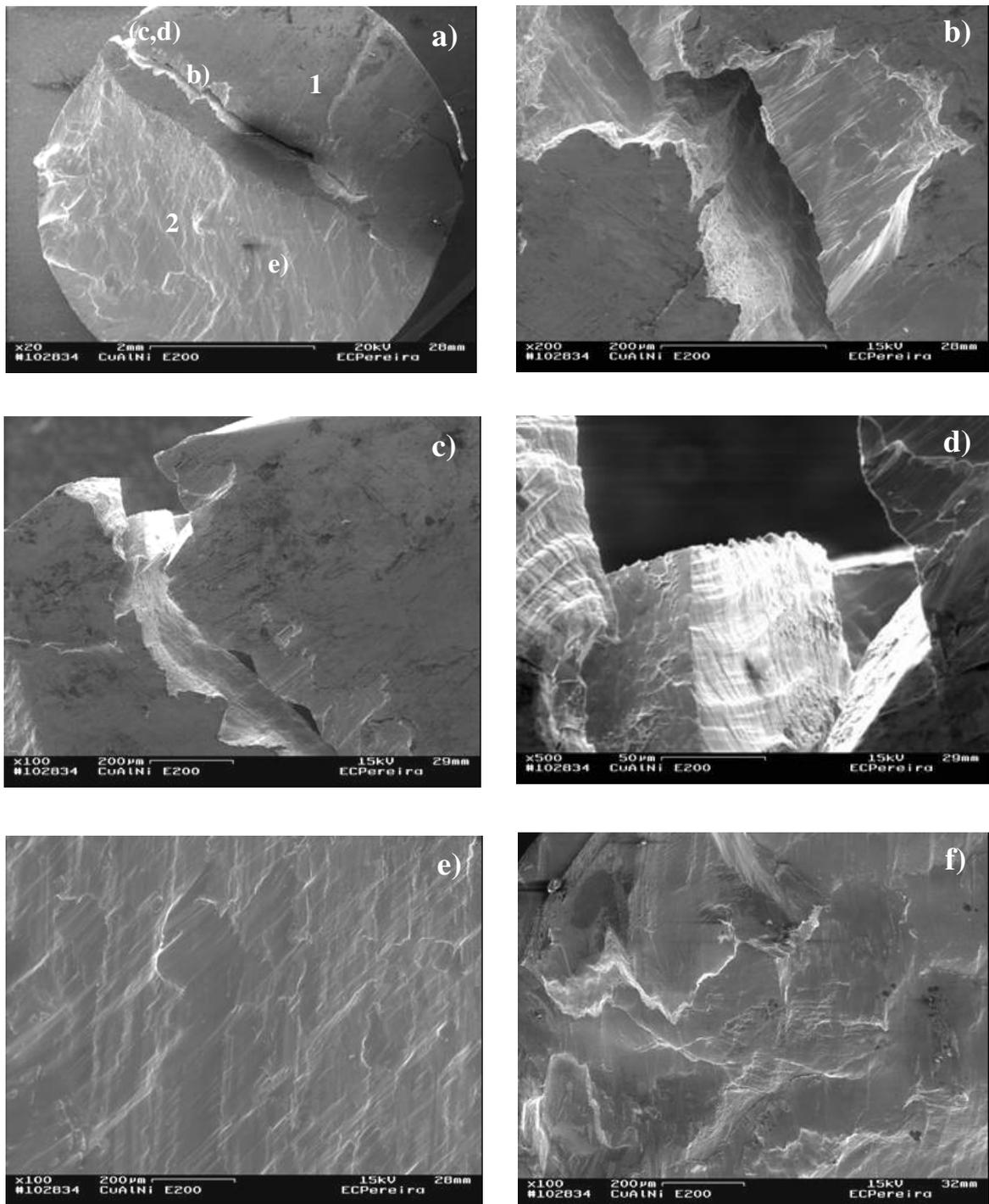


Figura 62 – Superfície de fratura da liga Cu-13,5%Al-4%Ni como recebida e submetida ao ensaio de compressão.

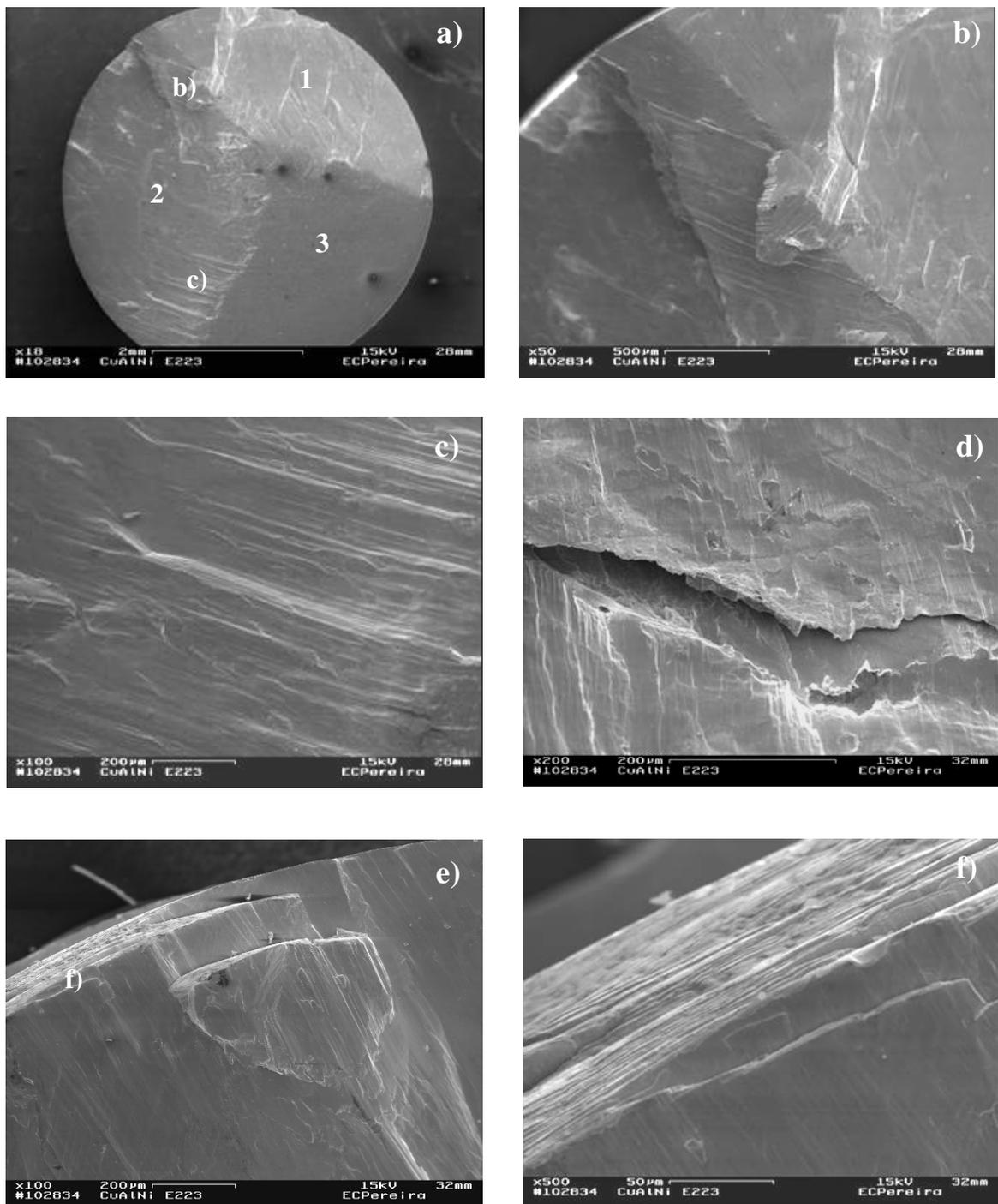


Figura 63 – Superfície de fratura da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga de 0,2 kg e submetida ao ensaio de compressão.

A amostra se fraturou ao longo de sua seção transversal, dividindo sua superfície em três partes quase que simétricas. As partes 1 e 2, mostradas na figura 63 (a), se deslocaram enquanto que a parte 3 sofreu um deslizamento parcial, permanecendo fixa em alguns pontos do corpo de prova, entretanto, na lateral da amostra é possível caracterizar trincas com planos de deslizamento de 45° em relação à direção da carga aplicada. Possivelmente, as regiões 1 e 2 corresponderiam a parte 2 que se deslizou do corpo de prova no estado inicial, enquanto que a região 3 à parte 1 do estado inicial (figura 62).

A interface, que divide as duas bandas que se deslizaram após o ensaio de fratura, se apresenta bem definida e com superfície irregular, conforme visto na figura 63 (b). Na interface que separa as partes 1 e 3, figura 63 (c), são reveladas linhas de deslizamento bastante direcionadas.

As partes que sofreram o deslocamento do corpo de prova também apresentaram alterações na microestrutura da liga. a figura 63 (d) corresponde ao deslizamento da parte 1, apresentando uma trinca que se desenvolveu perpendicularmente a algumas linhas de deslizamento. a figura 63 (e,f) corresponde ao deslizamento da parte 2, revelando a alta resistência da estrutura que não se deslizou completamente. Nas partes periféricas é evidenciado um comportamento onde a estrutura se desprende formando “fina folhas” que possivelmente deslizariam por seus planos preferenciais.

A superfície de fratura da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga estática de 0,5 kg e submetida ao ensaio de deformação até atingir a fratura está apresentada na figura 64.

A amostra revelou um comportamento de fratura comparável ao estado inicial, porém, ocorreu o deslizamento de ambas as partes de forma assimétrica, figura 64(a). O deslocamento das duas regiões do corpo de prova promoveu alterações irregulares na textura de sua superfície, como mostrado na figura 64 (b,e,f).

A interface que limita as duas bandas que se deslizaram revelam linhas de deslizamento que se desenvolvem em duas direções ortogonais, evidenciado na figura 64(c,d).

O TTC sob carga promove alterações tanto no comportamento mecânico quanto morfológico da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni com TMR.

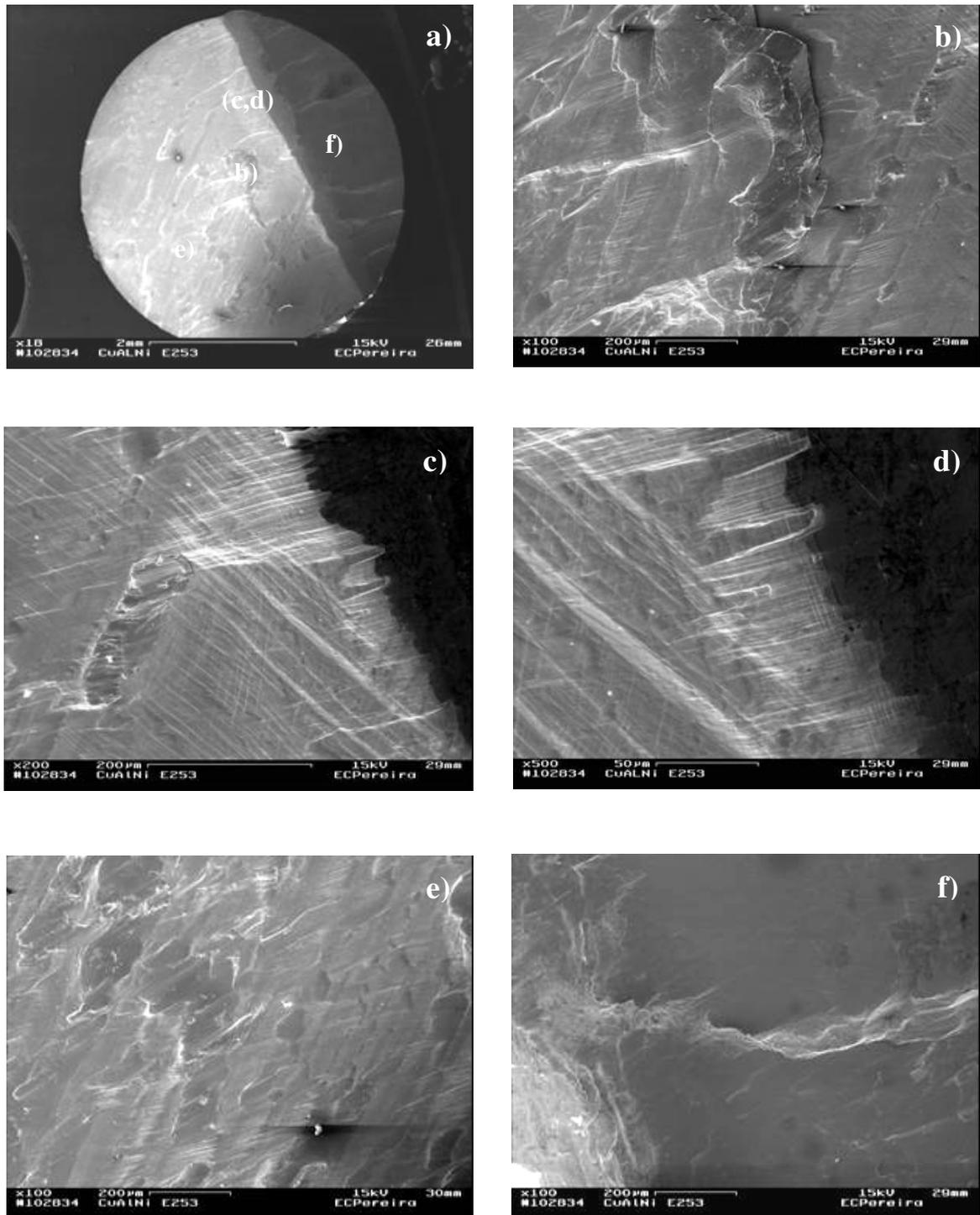


Figura 64 – Superfície de Fratura da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga de 0,5 kg e submetida ao ensaio de compressão.

### 4.6.3 Microdureza Vickers

O comportamento de microdureza Vickers (HV) foi avaliado nos corpos de prova no estado inicial e quando submetidos a 300 ciclos térmicos sob duas diferentes cargas estáticas. Os mesmos TTC foram realizados nos corpos de prova submetidos ao ensaio de deformação por compressão até atingir a fratura e estes também foram testados por sua microdureza. A tabela 8 apresenta os resultados dos ensaios de microdureza, realizado nos corpos de prova fraturados, do lado oposto à fratura.

Tabela 8: Microdureza Vickers no estado inicial, após 300 ciclos térmicos sob cargas e quando submetida à fratura.

Amostra	$\overline{HV}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\varepsilon$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\overline{HV}$ Frat. (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	$\varepsilon$ (kgf/mm <sup>2</sup> )
Estado Inicial	300,5	10,4	20,4	325,7	39,7	77,8
300 C. sob carga 0,2kg	318,4	12,5	24,5	282,3	18,4	36,1
300 C. sob carga 0,5kg	342,8	24,1	47,2	299,8	15,6	30,6

onde:  $\overline{HV}$  - média de microdureza Vickers;  $\sigma$  - desvio padrão;  $\varepsilon$  - erro absoluto, adotando uma probabilidade de 95% e 1,96 o coeficiente de Student.

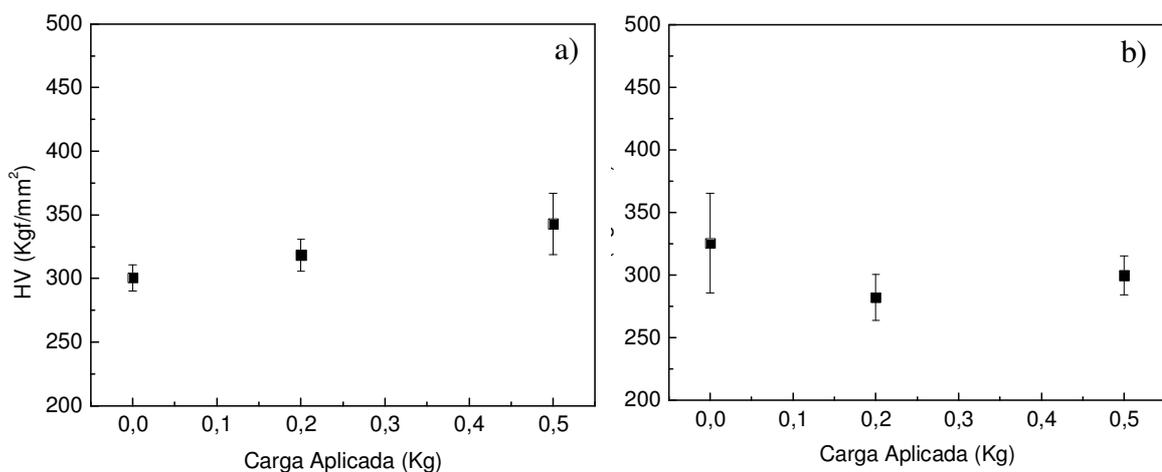


Figura 65 – Microdureza Vickers em função da carga aplicada (a) acúmulo de 300 ciclos térmicos e (b) acúmulo de 300 ciclos e ensaio de fratura.

Os resultados das medidas de microdureza da liga Cu-Al-Ni no estado inicial, após o ensaio de fratura, apresentam uma dispersão em torno da média superior às demais avaliadas, evidenciando que, o comportamento mecânico não foi homogêneo, variando em planos e direções cristalográficas preferenciais; nas partes periféricas, onde as lamelas martensíticas se revelam mais finas e direcionadas, e na região central, onde se apresentam mais grosseiras e se cruzam em V.

Observa-se através dos gráficos apresentados na figura 65 que os resultados de microdureza Vickers, obtidos após TTC sob cargas tendem a aumentar, enquanto que, após TTC sob cargas e submetidas à fratura, tendem a diminuir. Entretanto, não é possível caracterizar mudanças significativas, pois, estas variações estão no intervalo de confiança, quando tratados estatisticamente.

A liga submetida a 300 ciclos de TTC sob carga de 0,2 kg e posteriormente deformada por compressão até fratura, apresenta menor valor nos testes de microdureza, comparando aos demais, tabela 8. Tal comportamento também foi verificado nos testes de compressão, onde mesmo com o acúmulo de discordâncias apresentou uma tensão de ruptura comparável ao estado inicial.

---

---

## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

1. A liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni apresenta poucas alterações nas temperaturas críticas de transformações intensivas, até 200 ciclos térmicos sem carga, mostrando uma tendência em ampliação dos intervalos  $M_o$ - $M_{of}$  e  $A_o$ - $A_{of}$ , com maior quantidade de ciclos térmicos. Ao contrário, nos TTC sob cargas estáticas, observa-se a diminuição nos intervalos críticos de transformações intensivas e na histerese térmica, favorecendo as TMR, e essa tendência se revela mais com aumento dos ciclos e da carga aplicada. Os intervalos  $M_o$ - $M_{of}$  e  $A_o$ - $A_{of}$  determinados, no primeiro ciclo sem carga, como 18 e 15 °C, diminuem até 16 e 8 °C, após 300 ciclos térmicos realizados sob carga de 0,5 kg.

2. A carga aplicada durante TTC provoca a transformação martensítica reversa  $\gamma'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$ , no aquecimento a partir de 0 °C, a temperaturas mais baixas, bem como a transformação martensítica direta  $\beta_1 \rightarrow R \rightarrow \gamma'_1$ , no resfriamento a partir de 100 °C, a temperaturas mais altas, re-orientando a estrutura e estabilizando a fase R, coerente as fases  $\gamma'_1$  e  $\beta_1$ . O aumento da carga aplicada durante TTC de até 300 ciclos, favorece a estabilidade das fases R e  $\beta_1$  na estrutura da liga, terminando os ensaios com ½ ciclo de resfriamento, sob carga.

3. As alterações nas temperaturas críticas finais de TMR, aumento de  $M_f$  e diminuição de  $A_f$ , notadas acima de 100 ciclos térmicos sob cargas, são correlacionadas com modificações na estrutura e estabilidade da fase intermediária R, e não com o acúmulo de deformação plástica, não reversível.

4. Na deformação à temperatura ambiente, a liga Cu-13,5%Al-4%Ni apresenta um patamar de “pseudo-escoamento” de até 8% de extensão, com limite de escoamento de 60-65 MPa onde ocorrem TMR, reorientação da estrutura e acúmulo de deformação correlacionada com EMF. Com maiores tensões, a liga se deforma de modo elástico, sem deformação plástica, alcançando 1350 MPa, revelando sua alta resistência mecânica. Com o acúmulo de 300 ciclos sob carga de 0,5 kg, as alterações estruturais, a estabilidade da fase R e o desvio das temperaturas críticas de TMR a valores mais baixos, promovem a diminuição da tensão de pseudo-escoamento até 40-45 MPa e a tensão máxima até 950 MPa, mas

---

não modificam o caráter da deformação. A liga participa de um processo complexo que envolve as TMR sob tensão, revelando a fratura do produto de transformação com aspecto morfológico frágil.

5. As modificações na estrutura da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, ocorridas durante TTC sem carga, não alteraram a microdureza Vickers de modo significativo, revelando o valor médio no estado inicial como  $300,5 \pm 20,4$  kgf/mm<sup>2</sup>, e após 300 ciclos, sem carga, como  $297,5 \pm 31$ , kgf/mm<sup>2</sup>. Após 100 ciclos de TTC sob cargas, foi notada uma tendência ao aumento no valor de microdureza, até  $350 \pm 50$  kgf/mm<sup>2</sup>, seguida com diminuição até  $320 \pm 25$  kgf/mm<sup>2</sup>, após 300 ciclos. Este comportamento pode ser correlacionado com dois processos simultâneos, o acúmulo de imperfeições de estrutura e a formação de uma nova estrutura, durante TTC.

6. Baixa taxa de alterações nas temperaturas críticas e na microdureza Vickers indicam boa resistência da liga investigada a mudanças irreversíveis durante os TTC, sem e sob cargas aplicadas, viabilizando o seu uso prático.

## **CAPÍTULO 6: SUGESTÕES**

1. Avaliar as alterações na estrutura e nas temperaturas críticas de TMR, após TTC sob cargas estáticas de maiores grandezas, ampliando o número de ciclos térmicos aplicados.

2. Desenvolver a pesquisa, utilizando novos métodos de análise estrutural, como técnicas de EBSD (Electron Backscatter Diffraction) e MIO (Microscopia de Imagem Orientada) que permitem caracterizar a microestrutura das fases em relação às orientações assumidas pela rede, antes e após TTC sob cargas aplicadas.

---

---

## 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.

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

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

Dagdelen, F., Gokhan, T., Aydogdu, A., Aydogdu, Y., Adiguzel, O. (2003) *Effects of thermal treatments on transformation behaviour in shape memory Cu-Al-Ni alloys*. Materials Letters A 57. p. 1079-1085.

Delaey, L., Deruyttere, A., Aernoudt, N., Roos, J. R. (1978) *Shape Memory Effect, super-Elasticity and Damping in Cu-Zn-Al Alloys*. INCRA Research Project. n. 238. Katholieke Universiteit Leuven. 91p.

Dias, F.R.M., Matlakhova L.A., Matlakhov A.N., Carvalho E.A., Toledo. R., Rodríguez R.S. (2004) *Comportamento das ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni com EMF solicitadas à deformação por compressão*. In: 59<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, Brasil, São Paulo, CD-ROOM, p. 3087- 3094.

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 1<sup>o</sup> Biomecânica, 2005. Martinchel Abrantes, Portugal. Universidade de Abrantes, v.1. p. 295-299.

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

---

Fukuda, T., Kakeshita, T., Houjoh, H., Shiraishi, S., Saburi, T. (1999) *Electronic structure and stability of intermetallic compounds in the Ti-Ni System*. Materials Science Engineering A. v. 273-275. p. 166-169.

Gong, C. W., Wang, Y. N., Yang, D. Z. (2005) *Phase transformation and second phase in ternary Ni-Ti-Ta shape memory alloys*. Materials Chemistry and Physics.

Gui, J., Zou, W. H., Wang, R., Zhang, D., Tang, C. H., Xiang, M. Z., Yang, D. Z. (1996) *X-Ray Diffraction Study of the Reverse Transformation Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni-Mn-Ti Shape Memory Alloy*. Acta Metallurgica . v. 35. n. 3. p. 435-440.

Hodgson, D. E., Biermann (2004) *J. Shape Memory Alloys* [online]. Disponível: <http://www.sma-inc.com/> [capturado em 20 de maio de 2004].

Ivanhko, A. A. (1968) *Durezza*. Ed. Naukova Dumka, Kiev, Ucrânia, 127p.

Jean, R. D., Duh J. B., (1995) *The Thermal Cycling Effect on Ti-Ni-Cu Shape Memory Alloy*. Scripta Metallurgical Materialia. v. 32. n. 6. p. 885-890.

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 Interdépartemenal de Microscopie Electronique. EPEL, Lausanne. Copyright 1995-1998.

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

Kayah, N., Özgen, S., Adigüzel, O. (2000) *Strain effects on the macroscopic behaviour and martensite morphology in shape memory CuZnAl alloys*. Journal of Materials Processing Technology. n. 101. p. 245-249.

---

Kovneristy, Y. K., Fedotov, S. G., Matlakhova, L. A. (1984). *Effect of deformation on phase transformations and modulus of elongation in titanium nickel - based alloy*. In: Proceedings of the 5th Int. Conf. on Titanium. Munich, September 10-14. Munich: Deutsche Gesellschaft fur Metallkunde. E.V., v.3, p.1675.

Kovneristy, Y. K., Fedotov, S. G., Matlakhova, L. A. (1986). *The Influence of plastic deformation on the structure, shape memory effect and other properties of TiNi alloy*. In: Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Alloys, 09. 1986. Guilin, China v.1, p. 175.

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

Kurdiumov, G.V., Handros, L. G. (1949) *Equilíbrio Termoelástico em Transformações Martensíticas*. Doklady Akademii Nauk. SSSR. n. 2. p. 214-221.

Lahoz, R., Puértolas, J. A., (2004) *Training and two-way shape memory in NiTi alloys: influence on thermal parameters*. Journal of Alloys and Compounds A 381. p. 130-136.

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

Liang, X. L., Chen, Y., Shen, H. M., Zhang, Z. F., Li, W., Wang, Y. N. (2001) *Thermal cycling stability and two-way shape memory effect of Ni-Cu-Ti-Hf alloys*. Solid State Communications A 119. p. 381-385.

Lipe, T., Morris, M. A. (1995) *Effect of Thermally Activated Mechanisms on the Martensitic Transformation of Modified Cu-Al-Ni Alloys*. Acta Metallurgical. Materials. v. 43. n. 3. p. 1293-1303.

---

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., Dias, F. R. M., Matlakhov, A. N., Rodríguez, R. S., Castilló, T. E., Toledo, R., Lima, J. A. P., Mirelles, L. A. M., Pereira, E. C. (2004) *Transformações martensíticas em ligas monocristalinas Cu-Al-Ni solicitadas a tratamentos termo-cíclicos*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto Alegre, RS, Brasil. CD-ROOM. n. 1355. p. 1-7.

Meng, X. L., Cai, W., Zheng, Y. F., Rao, Y. B., Zhao, L. C. (2003) *Two-way shape memory effect induced by martensite deformation and stabilization of martensite in  $Ti_{36}Ni_{49}Hf_{15}$  high temperature shape memory alloy*. Materials Letters. n. 57. p. 4206-4211.

Miyazak, T. K., Otsuka, K. (1982) *Martensitic Transformations*. In: Proceeding International Conference. J. Physic . ICOMAT. Leuven, Belgium. n. 43. v. 4. 813p.

Morin, M., Trivero, F. (1994) *Influence of thermal cycling on the reversible martensitic transformation in a Cu-Al-Ni shape memory alloy*. Materials Science and Engineering A 196. p. 177-181.

Novák, V., Sittner, P., Vokoun, D., Zarubová, N. (1999) *On the anisotropy of martensitic transformation in Cu-based alloys*. Materials Science and Engineering A 273-275. p. 280-285.

Novák, V., Sittner, P., Humbeeck, J. V (2001) *Martensitic transformations of Cu-Al-Ni single crystals*. Journal Physics IV. France 11.

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

---

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., Shimizu, K. (1970) *Memory effect and thermoelastic martensite transformation in Cu-Al-Ni alloy*. Scripta Metallurgica. v. 4, p. 469-472.

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., Shimizu, K., Suzuki, U., Tadaki, T., Honma, T. (1984) *Ligas com Efeito de Memória de Forma*. Hiroyasu, Funakubo. 220p.

Otsuka, K., Morii, K., Miyazaki, S. (1992) *Martensitic Transformations*. In: Proceeding International Conference. ICOMAT. Monterey. 1125p.

Otsuka, K., Wayman, C. M. (1999) *Shape Memory Materials*. 1<sup>a</sup> ed. University Press. United Kingdom-Cambridge, USA. 284p.

Paula, A. S., Canejo J. P. H. G., Martins, R. M. S., Fernandes, B. F. M. (2004) *Effect of thermal cycling on the transformation temperature ranges of a Ni-Ti shape memory alloy*. Materials Science and Engineering. A 378. p. 92-96.

Pereira, E. C., Matlakhova, L. A., Matlakhov, A. N., Monteiro, S. N., Carvalho, E. A. (2005). *Fracture of a single crystal Cu-Al-Ni alloy*. XX CSBMM, 28 a 31 agosto, Águas de Lindóia – SP, In: Brazilian Journal of Morphological Sciences, Ed. Unicamp. Campinas, SP. p. 349 - 350.

Perkins, J. (1975) *Shape Memory Effects in Alloys*. In: Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Effects and Applications. Toronto-Ontário, Canada. 470p.

Picornell, C., Pons, J., Cesari, E. (2001) *Stabilisations of martensite by applying compressive stress in Cu-Al-Ni single crystals*. Acta Mater. A 49. p. 4221-4230.

---

Picornell, C., Pons, J., Cesari, E. (2004). *Stress-temperature relationship in Cu-Al-Ni single crystals in compression mode*. Materials Science and Engineering. A 378. p. 222-226.

Picornell, C., Pons, J., Cesari, E. (2006). *Mechanical stabilisation and anomalous behaviour of the stress-strain loops in Cu-Al-Ni single crystals*. Scripta Materialia 54. p. 459-463.

Priadko, A., Vahhi, I. (1997) *Robototechnic constructions based on Cu-Al-Ni single crystal actuators*. In: International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. Califórnia, USA. p. 1237-1243.

Priadko, A., Pulnev, S., Vahhi, I., Vetrov, V., Yudin, V. (2000) *Actuators and Drives Based on Cu-Al-Ni Shape Memory Single Crystals*. In: Proceedings of the Institute of the Robotics and Technical Cybernetics. St-Petersburg, Russia. 21p.

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.

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.

Reed-Hill, R. E. (1982) *Princípios da Metalurgia Física*. 2ª Ed. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro, RJ. 776p.

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.

- 
- Santos, C. M. L., Dynnikov, V. I., Braz Fernandes, F. M., Paula, A. S., Matlakhova, L. A. (2004). *The development of Cu-Al-Ni Shape memory Actuators for anthropomorphic upper limb prostheses*. In: Proceeding of SMST-2004. Baden-Baden Germany 2-7. October, 2004. p.1-7.
- Serneels, A. (2002) *Shape memory alloy characterization and optimization*. AMT-medical technologies. Herk-de-Stad, Belgium. Daelemveld 1113, 3540. p. 1-18
- Uchil, J., Mohanchandra, K. P., Kumara, K. G., Mahesh, K. K., Murali, T. P. (1999) *Thermal expansion in various phases of Nitinol using TMA*. Physica B 270. p. 289-297.
- Uchil, J., Kumara, G. K., Mahesh, K. K. (2002) *Efeito termo-cíclico na estabilidade da fase R em uma liga com memória de Ti-Ni*. Materials Science and Engineering A 332. p. 25-28.
- Vahhi, I. (2005) *J. Shape Memory Alloys* [online]. Memory Crystals Group. St-Petersburg State Polytechnical University, Russia. Disponível em <http://www.memorycrystals.ru/> [capturado em 04 de janeiro de 2005].
- 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*. J. of Materials Science. n. 9. p. 1536-1544
- Wasilewski, R. J. (1971) *Stress-assisted martensite formation in TiNi*. Scripta Metallurgica. v.5. n. 2. p. 127-130.
- Wasilewski, R. J. (1975) *On the nature of the martensitic transformation*. Metallurgical Transactions A. v.6. p. 1405-1418.

---

Wei, Z. G., Sandstrom, R., Miyazaki, S. (1998) *Shape memory materials and hybrid composites for smart systems: Part II Shape-memory hybrid composites*. Journal Materials Science. v. 33. n. 15. p. 3763-3783.

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].

Zheng, Y., Schrooten, J., Cui, L., Humbeeck, J., V. (2003) *Constrained thermoelastic martensitic transformation studied by modulated DSC*. Acta Materialia 51. p. 5467-5475.

Zengin, R., Ceylan, M (2003) *Influence of neutron irradiation on the characteristics of Cu-13%wt.Al-4%wt.Ni shape memory alloy*. Materials Letters 58. p. 55-59.

Zengin, R., Ozgen, S., Ceylan, M. (2004) *Oxidation behaviour and kinetic properties of shape memory  $CuAl_xNi_4$  ( $x=13.0$  and  $13.5$ ) alloys*. Thermochemica Acta A 414. p. 79-84.

## ANEXO I: CURVAS DE ANÁLISES POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL APÓS TTC SOB CARGAS.

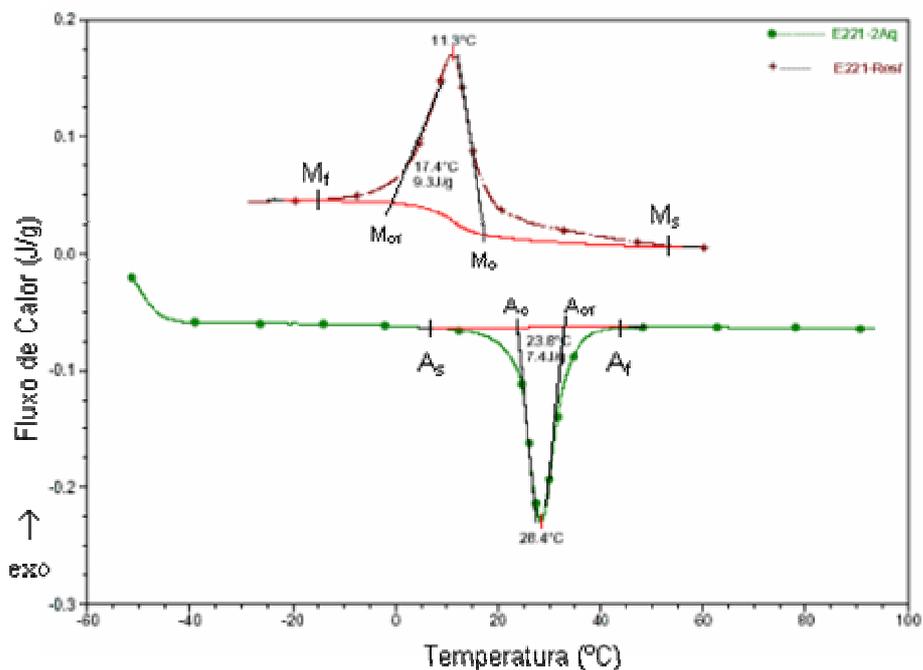


Figura 1 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 100 ciclos térmicos sob carga estática de 0,2 kg.

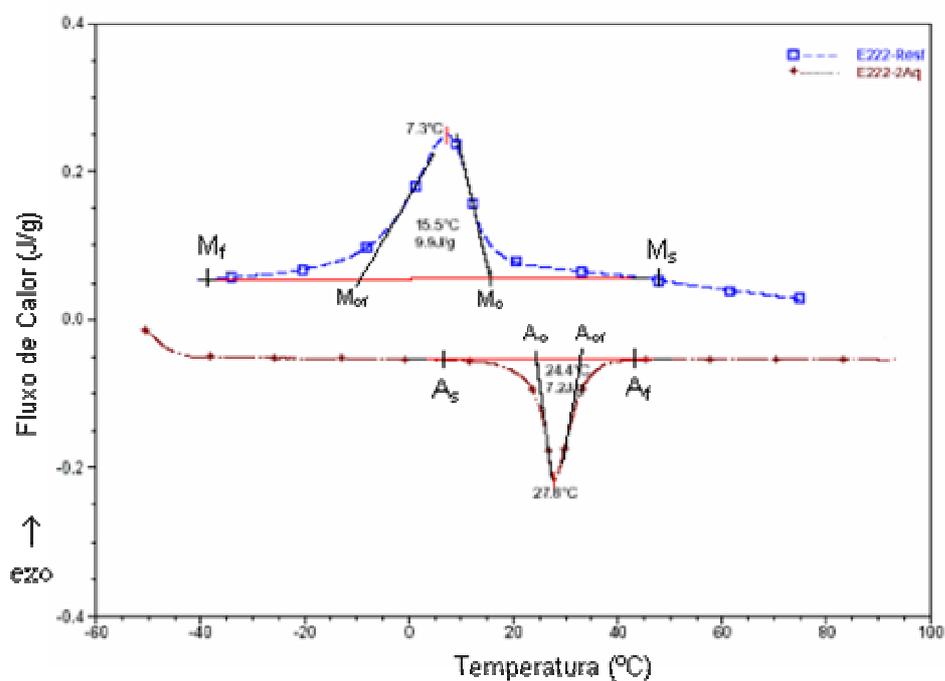


Figura 2 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 200 ciclos térmicos sob carga estática de 0,2 kg.

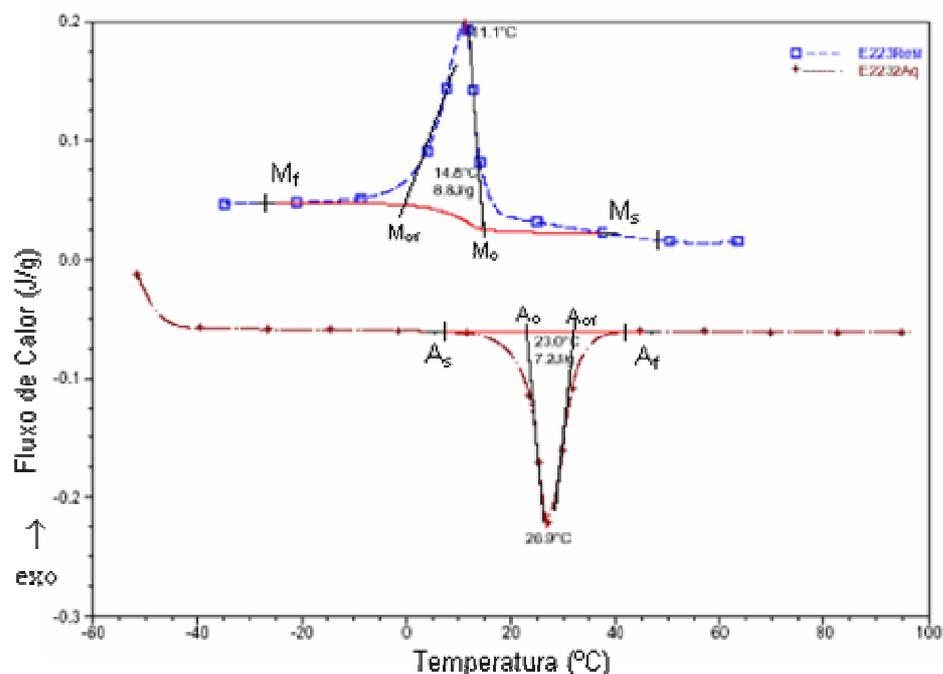


Figura 3 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga estática de 0,2 kg.

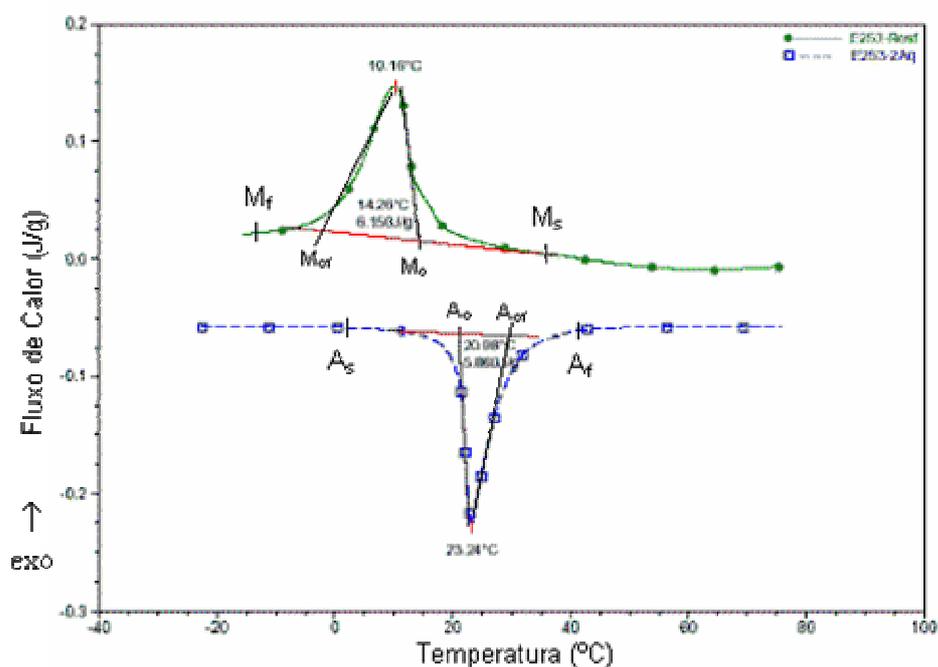


Figura 4 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 300 ciclos térmicos sob carga estática de 0,5 kg.

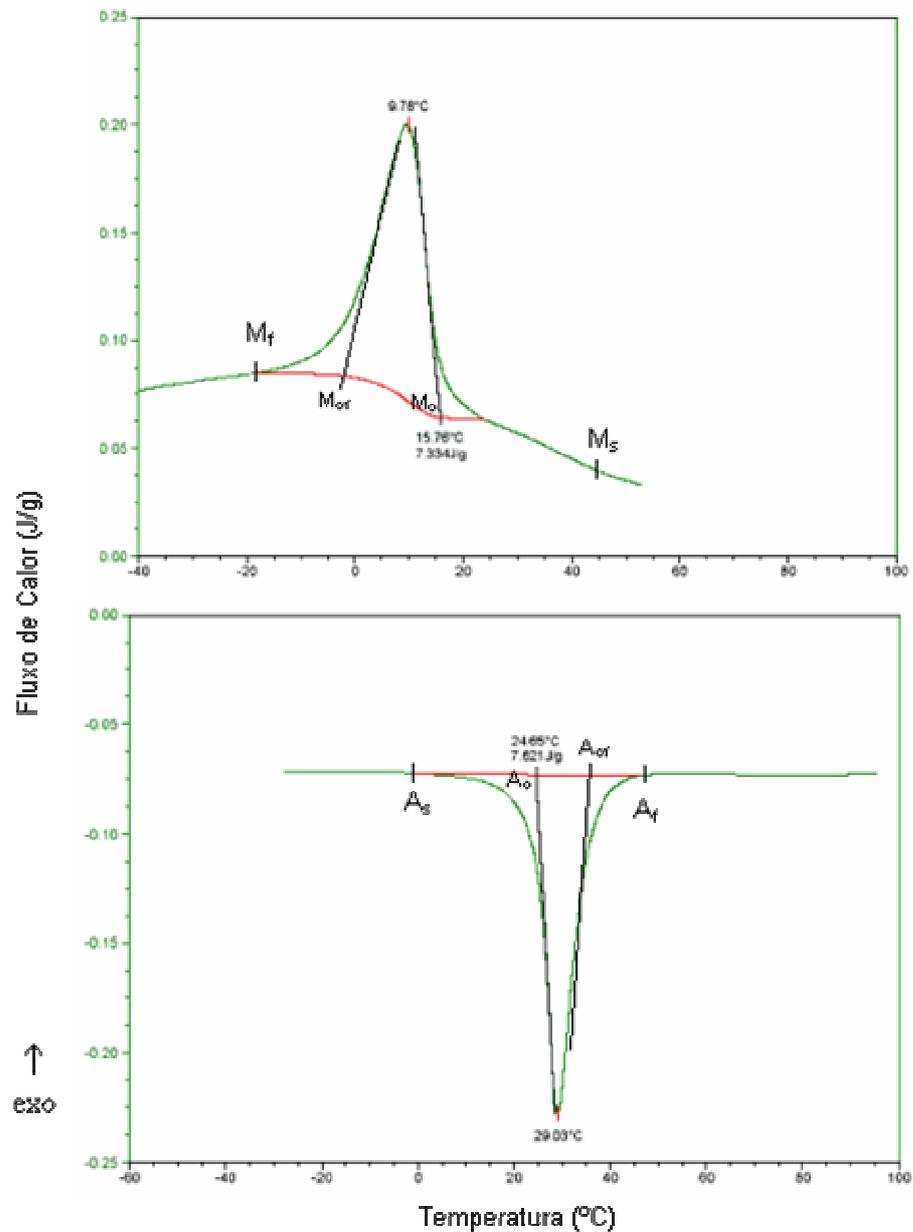


Figura 5 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga Cu-13,5%Al-4%Ni após 100 ciclos térmicos sob carga estática de 0,5 kg.

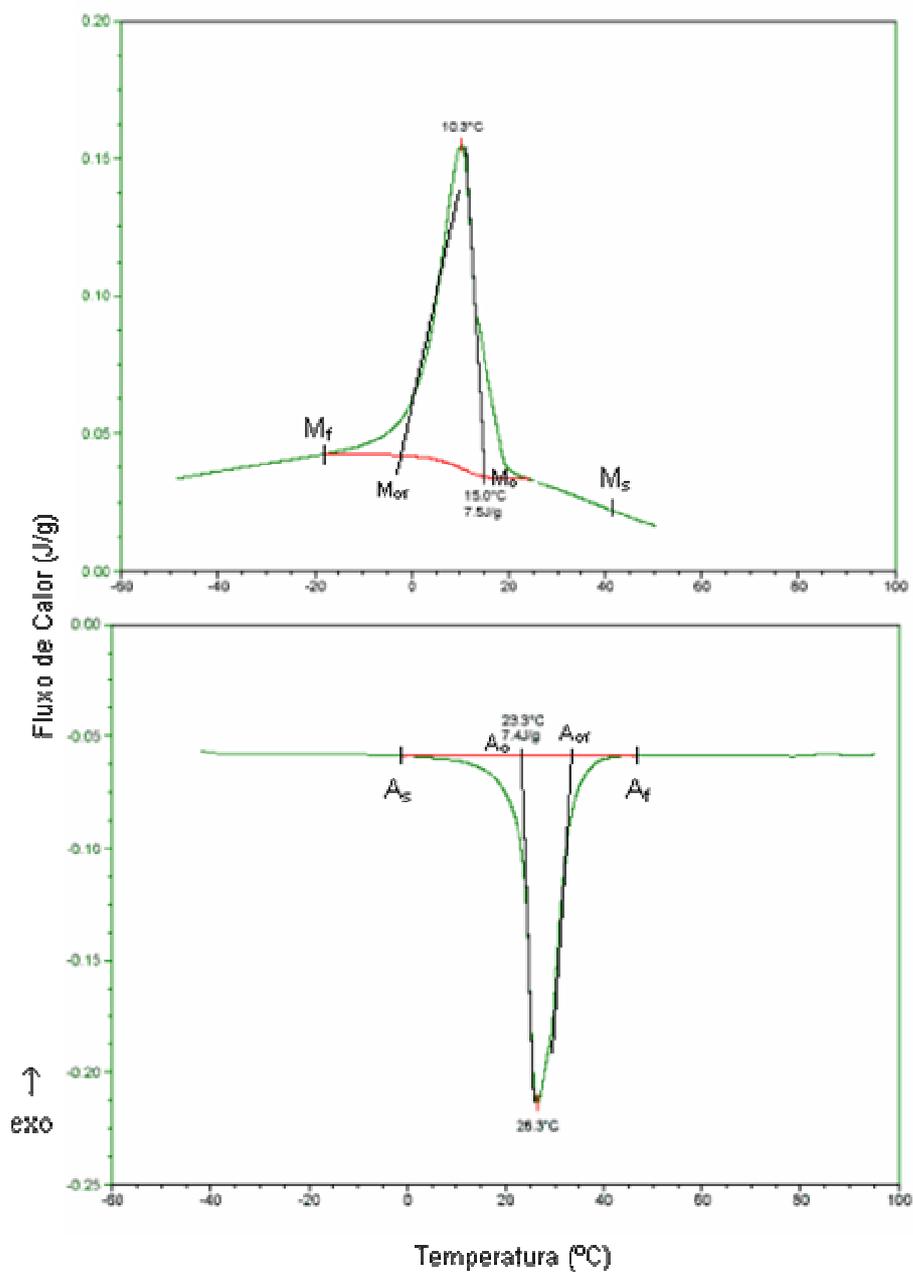


Figura 6 – Efeitos térmicos de TMR durante o aquecimento e resfriamento da liga Cu-13,5%Al-4,0%Ni após 200 ciclos térmicos sob carga estática de 0,5 kg.

**ANEXO II: PARÂMETROS ESPECTRAIS JCPDS**

Ficha JCPDS 07-0108

[Ref.: Karsson, J. Inst. Met., 79 (1951) 391]

Sistema Ortorrômbico (Pmnm (59)), descreve a fase martensítica  $\gamma'_1$ .Tabela 1: Parâmetros espectrais de difração de raios-X do composto  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ 

	Ângulo $2\theta$	d(A)	Intensidade	(h k l)
1	19,553	4,54	5	0 0 1
2	26,132	3,41	5	1 0 1
3	26,936	3,31	5	1 1 0
4	28,517	3,13	5	0 1 1
5	33,345	2,687	5	1 1 1
6	39,815	2,264	10	0 0 2
7	40,167	2,245	30	2 0 1
8	41,558	2,173	40	0 2 0
9	45,153	2,008	60	0 1 2
10	45,487	1,994	100	2 1 1
11	58,044	1,589	5	2 1 2
12	58,856	1,569	5	0 2 2
13	59,105	1,563	20	2 2 1
14	61,898	1,499	5	1 2 2
15	72,482	1,304	20	2 0 3
16	73,264	1,292	10	4 0 0
17	76,226	1,249	5	2 1 3
18	78,379	1,220	10	0 3 2
19	78,609	1,217	20	2 3 1
20	85,845	1,132	5	0 0 4
21	86,798	1,122	5	4 0 2
22	87,089	1,119	20	2 2 3
23	87,976	1,110	10	3 3 0
24	89,397	1,096	5	0 1 4
25	90,446	1,086	30	4 1 2
26	104,193	0,977	5	2 4 1
27	120,711	0,887	10	0 1 5
28	129,596	0,852	5	3 4 2
29	133,512	0,839	20	2 1 5
30	134,479	0,836	5	0 2 5
31	135,138	0,834	20	2 4 3
32	136,151	0,831	10	6 1 1
33	143,599	0,8115	10	0 5 2
34	144,031	0,8105	20	2 5 1

Ficha JCPDS 11-0010

[Ref.: Hund Friske, Z. Anorg. Allg. Chem. 258 (1949) 198]

Sistema cúbico (P $\bar{4}$ 3m (215)), descreve a fase  $\beta_1$  ordenada.

Tabela 2: Parâmetros espectrais de difração de raios-X do composto BiF<sub>3</sub>

	Ângulo 2 $\theta$	d(A)	Intensidade	(h k l)
1	26,386	3,38	100	1 1 1
2	30,509	2,93	80	2 0 0
3	30,224	2,62	30	2 1 0
4	43,729	2,07	95	2 2 0
5	51,954	1,76	90	3 1 1
6	54,278	1,69	40	2 2 2
7	56,451	1,63	30	3 2 0
8	63,743	1,46	40	4 0 0
9	65,761	1,42	30	4 1 0
10	67,885	1,3795	18	4 1 1
11	70,241	1,34	70	3 3 1
12	72,098	1,31	60	4 2 0
13	79,945	1,20	65	4 2 2
14	86,034	1,13	60	5 1 1
15	92,186	1,07	20	5 2 1
16	96,413	1,03	30	4 4 0
17	10,281	0,99	65	5 3 1
18	10,496	0,97	40	6 0 0
19	108,480	0,95	20	6 1 1
20	112,528	0,92	40	6 2 0
21	119,153	0,89	35	5 3 3
22	121,167	0,88	30	6 2 2
23	131,653	0,84	20	4 4 4
24	140,144	0,82	60	5 5 1
25	142,131	0,81	40	

Ficha JCPDS 28-0016

[Ref.: Technisch Physische Diendt. Delft. Netherlands, ICDD] (1975)

Sistema romboédrico (R-3m(166)), descreve a fase intermediária R pertencente ao composto  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$

Tabela 3: Parâmetros espectrais de difração de raios-X da fase R ( $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ )

	Angulo $2\theta$	d(A)	Intens.	(h k l)
1	6,640	13,3	16	0 0 3
2	13,283	6,66	6	0 0 6
3	19,981	4,44	26	0 0 9
4	25,135	3,54	35	1 0 1
5	25,427	3,50	4	0 1 2
6	27,437	3,248	2	0 1 5
7	29,574	3,018	19	1 0 7
8	30,840	2,897	24	0 1 8
9	33,600	2,665	1	0 0 15
10	33,718	2,656	3	1 0 10
11	35,293	2,541	<1	0 1 11
12	38,679	2,326	1	1 0 13
13	40,490	2,226	2	0 1 14
14	44,096	2,052	98	1 1 0
15	44,277	2,044	100	1 0 16
16	46,258	1,961	12	0 1 17
17	47,746	1,903	<1	0 0 21
18	48,842	1,863	10	1 1 9
19	50,361	1,810	<1	1 0 19
20	51,413	1,775	4	0 2 1
21	51,579	1,770	2	2 0 2
22	52,711	1,735	<1	2 0 5
23	53,982	1,697	3	0 2 7
24	54,768	1,674	3	2 0 8
25	55,100	1,665	1	0 0 24
26	56,553	1,626	1	1 1 15
27	59,123	1,561	2	0 1 23
28	60,071	1,538	<1	0 2 13
29	61,389	1,509	<1	2 0 14
30	63,778	1,458	3	1 0 25
31	64,261	1,448	22	0 2 16
32	65,811	1,417	3	2 0 17
33	70,003	1,342	2	2 1 1
34	72,164	1,307	2	2 1 7
35	72,829	1,297	2	1 2 8
36	73,116	1,293	2	1 1 24
37	76,617	1,242	1	2 0 23
38	78,626	1,215	<1	1 2 14
39	78,983	1,211	1	0 0 23

40	80,782	1,188	2	0 2 25
41	81,087	1,185	12	3 0 0
42	81,220	1,183	21	2 1 16
43	81,637	1,178	9	0 1 32
44	82,642	1,166	3	1 2 17
45	84,566	1,144	1	3 0 9
46	87,148	1,117	<1	1 1 30

Ficha JCPDS 28-0005

[Ref.: Warlimont, H., Wilkens., Z. Metallkd., n<sup>o</sup> 55 (1964) 382]

Sistema ortorrômbico, descreve a fase martensítica  $\beta'_1$  ordenada

Tabela 4: Parâmetros espectrais de difração de raios-X da fase martensítica  $\beta'_1$  do composto  $\text{AlCu}_3$

	Angulo 2 $\theta$	d (nm)	Intensidade	(h k l)
1	20,026	0,443	3	10-1
2	26,345	0,338	8	111
3	27,163	0,328	12	011
4	30,345	0,2943	2	10-1-2
5	34,575	0,2592	3	0-20
6	40,281	0,2237	50	202, 122
7	42,736	0,2114	65	0022
8	44,807	0,2021	100	20-10
9	46,608	0,1947	80	12-1-2
10	51,405	0,1776	2	20-1-6
11	52,419	0,1744	2	1123
12	55,112	0,1665	8	02-2-2
13	57,048	0,1613	8	12-20
14	60,022	0,1540	2	21-2-1
15	63,440	0,1465	4	20-2-4
16	68,994	0,136	2	0133
17	72,995	0,1295	25	320, 040
18	78,300	0,1220	10	2032
19	82,432	0,1169	6	2034
20	86,900	0,112	2	242

**ANEXO III: PARÂMETROS ESPECTRAIS PARA IDENTIFICAÇÃO DAS FASES NA LIGA Cu-14,5%Al-4%Ni APÓS TTC SOB CARGAS ESTÁTICAS.**

Tabela 1: Parâmetros Espectrais da Liga Cu-Al-Ni no estado inicial

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fonte
1	2448	29,590	3,01651	R (107)	29,574	3,018	28-0016
2	372	30,610	2,91827	$\beta'_1$ (10-1-2)	30,345	2,943	28-0005
				$\beta_1$ (200)	30,509	2,930	11-0010
				R (018)	30,840	2,897	28-0016
3	2844	33,730	2,65513	$\gamma'_1$ (111)	33,345	2,687	07-0108
				R (0015)	33,600	2,665	28-0016
4	128	58,540	1,57549	$\gamma'_1$ (022)	58,856	1,569	07-0108
5	3276	61,030	1,51704	$\gamma'_1$ (122)	61,898	1,499	07-0108
				R (2014)	61,389	1,509	28-0016
6	9426	70,540	1,33401	$\beta_1$ (331)	70,241	1,340	11-0010

Tabela 2: Parâmetros Espectrais da liga submetida à 100 ciclos térmicos sob carga 0,2 Kg finalizando com resfriamento à 0° C e aquecimento à temperatura ambiente.

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fonte
1	1444	29,228	3,0554	R (107)	29,574	3,018	28-0016
2	5941	30,564	2,9247	$\beta'_1$ (10-1-2)	30,345	2,943	28-0005
				$\beta_1$ (200)	30,509	2,930	11-0010
				R (018)	30,840	2,897	28-0016
3	2923	33,398	2,6828	$\gamma'_1$ (111)	33,345	2,687	07-0108
				R (0015)	33,600	2,665	28-0016
4	2320	60,830	1,5215	R (0213)	60,071	1,538	28-0016
				$\gamma'_1$ (122)	61,898	1,499	07-0108
				R (2014)	61,389	1,509	28-0016
5	21408	63,720	1,4592	$\beta_1$ (400)	63,743	1,460	11-0010
				R (1025)	63,778	1,458	28-0016
6	13637	70,240	1,3389	$\beta_1$ (331)	70,241	1,340	11-0010

Tabela 3: Parâmetros Espectrais da liga submetida à 200 ciclos térmicos sob carga de 0,2 Kg finalizando com resfriamento 0° C e aquecimento à temperatura ambiente.

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (A)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (A)	Fonte
1	1250	28,340	3,1490	$\gamma'_1$ (011)	28,517	3,13	07-0108
2	1014	29,416	3,0364	R (107)	29,574	3,018	28-0016
3	5786	30,690	2,9132	$\beta'_1$ (10-1-2)	30,345	2,943	28-0005
				$\beta_1$ (200)	30,509	2,930	11-0010
				R (018)	30,840	2,897	28-0016
4	1494	33,572	2,6692	$\gamma'_1$ (111)	33,345	2,687	07-0108
				R (0015)	33,600	2,665	28-0016
5	964	58,438	1,5792	$\gamma'_1$ (022)	58,856	1,569	07-0108
6	1536	60,912	1,5196	R (0213)	60,071	1,538	28-0016
				$\gamma'_1$ (122)	61,898	1,499	07-0108
				R (2014)	61,389	1,509	28-0016
7	12485	63,812	1,4574	$\beta_1$ (400)	63,743	1,460	11-0010
				R (1025)	63,778	1,458	28-0016
8	4095	70,454	1,3354	$\beta_1$ (331)	70,241	1,340	11-0010

Tabela 4: Parâmetros Espectrais da liga submetida à 300 ciclos térmicos sob carga 0,2 Kg finalizando com resfriamento à 0° C e aquecimento à temperatura ambiente.

Identificação 1:

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (A)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (A)	Fonte
1	64	28,210	3,1633	$\gamma'_1$ (011)	28,517	3,13	07-0108
2	186	33,526	2,6729	$\gamma'_1$ (111)	33,345	2,687	07-0108
				R (0015)	33,600	2,665	28-0016
3	113	53,916	1,7005	$\beta_1$ (222)	54,278	1,690	11-0010
				R (027)	53,982	1,697	28-0016
4	81	70,288	1,3381	$\beta_1$ (331)	70,241	1,340	11-0010

Identificação 2:

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (A)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (A)	Fonte
1	75	28,262	3,1575	$\gamma'_1$ (011)	28,517	3,13	07-0108
2	765	29,280	3,0501	R (107)	29,574	3,018	28-0016
3	670	58,576	1,5758	$\gamma'_1$ (022)	58,856	1,569	07-0108
4	81	60,766	1,5229	R (2014)	61,389	1,509	28-0016

Tabela 5: Parâmetros Espectrais da Liga submetida a 100 ciclos térmicos sob carga de 0,5 Kg, finalizando com resfriamento a 0° C e aquecimento à temperatura ambiente.

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (A)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (A)	Fonte
1	2837	29,374	3,0405	R (107)	29,574	3,018	28-0016
2	2374	30,664	2,9156	$\beta'_1$ (10-1-2)	30,345	2,943	28-0005
				$\beta_1$ (200)	30,509	2,93	11-0010
				R (018)	30,840	2,897	28-0016
3	306	33,472	2,6771	$\gamma'_1$ (111)	33,345	2,687	07-0108
				R (0015)	33,600	2,665	28-0016
4	3052	60,904	1,5198	R (0213)	60,071	1,538	28-0016
				$\gamma'_1$ (122)	61,898	1,499	07-0108
				R (2014)	61,389	1,509	28-0016
5	2170	63,838	1,4568	$\beta_1$ (400)	63,743	1,460	11-0010
				R (1025)	63,778	1,458	28-0016
6	566	70,278	1,3383	$\beta_1$ (331)	70,241	1,34	11-0010

Tabela 6: Parâmetros Espectrais da Liga submetida a 200 ciclos térmicos sob carga 0,5 Kg, finalizando com resfriamento a 0° C e aquecimento à temperatura ambiente.

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (A)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (A)	Fonte
1	86	28,274	3,1562	$\gamma'_1$ (011)	28,517	3,130	07-0108
2	196	29,388	3,0390	R (107)	29,574	3,018	28-0016
3	102	30,274	2,9521	$\beta'_1$ (10-1-2)	30,345	2,943	28-0005
				$\beta_1$ (200)	30,509	2,930	11-0010
				R (018)	30,840	2,897	28-0016
4	1419	33,494	2,6753	$\gamma'_1$ (111)	33,345	2,687	07-0108
				R (0015)	33,600	2,665	28-0016
5	148	50,422	1,8098	R (1019)	50,361	1,810	28-0016
6	242	58,826	1,5697	$\gamma'_1$ (022)	58,856	1,569	07-0108
7	485	60,910	1,5197	R (0213)	60,071	1,538	28-0016
				$\gamma'_1$ (122)	61,898	1,499	07-0108
				R (2014)	61,389	1,509	28-0016
8	196	63,226	1,4695	$\beta_1$ (400)	63,743	1,460	11-0010
				R (1025)	63,778	1,458	28-0016
9	4156	70,360	1,3369	$\beta_1$ (331)	70,241	1,340	11-0010

Tabela 7: Parâmetros Espectrais da Liga submetida a 300 ciclos térmicos sob carga 0,5 Kg, finalizando com resfriamento a 0° C e aquecimento à temperatura ambiente.

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fonte
1	46	28,210	3,1633	$\gamma'_1$ (011)	28,517	3,130	07-0108
2	214	29,306	3,0474	R (107)	29,574	3,018	28-0016
3	335	33,462	2,6778	$\gamma'_1$ (111)	33,345	2,687	07-0108
				R (0015)	33,600	2,665	28-0016
4	106	58,226	1,5845	$\gamma'_1$ (212)	58,044	1,589	04-0108
				$\gamma'_1$ (022)	58,856	1,569	04-0108
5	1242	60,714	1,5241	R (0213)	60,071	1,538	28-0016
				$\gamma'_1$ (122)	61,898	1,499	07-0108
				R (2014)	61,389	1,509	28-0016
6	138	67,876	1,3797	$\beta_1$ (411)	67,885	1,3795	11-0010
7	213	70,378	1,3366	$\beta_1$ (331)	70,241	1,340	11-0010
8	144	72,788	1,2982	$\gamma'_1$ (203)	72,482	1,304	07-0108
				R (128)	72,829	1,297	28-0016

Tabela 8: Parâmetros Espectrais da liga submetida à 200 ciclos térmicos sob carga 0,2 Kg finalizando com aquecimento à 90° C e resfriamento à temperatura ambiente.

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fonte
1	334	28,274	3,1562	$\gamma'_1$ (011)	28,517	3,13	07-0108
2	760	29,318	3,0463	R (107)	29,574	3,018	28-0016
3	1631	30,628	2,9188	$\beta'_1$ (10-1-2)	30,345	2,943	28-0005
				$\beta_1$ (200)	30,509	2,930	11-0010
				R (018)	30,840	2,897	28-0016
4	296	33,538	2,6720	$\gamma'_1$ (111)	33,345	2,687	07-0108
				R (0015)	33,600	2,665	28-0016
5	292	58,576	1,5758	$\gamma'_1$ (022)	58,856	1,569	07-0108
6	554	60,820	1,5217	R (0213)	60,071	1,538	28-0016
				$\gamma'_1$ (122)	61,898	1,499	07-0108
				R (2014)	61,389	1,509	28-0016
7	3367	63,804	1,4575	$\beta_1$ (400)	63,743	1,460	11-0010
				R (1025)	63,778	1,458	28-0016
8	943	70,382	1,3366	$\beta_1$ (331)	70,241	1,340	11-0010

Tabela 9: Parâmetros Espectrais da liga submetida à 300 ciclos térmicos sob carga 0,2 Kg finalizando com aquecimento à 90° C e resfriamento à temperatura ambiente.

Identificação 1:

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fonte
1	47	29,324	3,0455	R (107)	29,574	3,018	28-0016
2	366	53,312	1,7183	$\beta_1$ (222)	54,278	1,690	11-0010
				R (027)	53,982	1,697	28-0016

Identificação 2:

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fonte
1	50	28,174	3,1671	$\gamma'_1$ (011)	28,517	3,13	07-0108
2	77	29,284	3,0497	$\beta_1$ (222)	54,278	1,690	11-0010
				R (107)	29,574	3,018	28-0016
3	240	53,934	1,7000	R (027)	53,982	1,697	28-0016
4	140	67,224	1,3914	$\beta_1$ (411)	67,885	1,379	11-0010
5	125	70,912	1,3278	$\beta_1$ (331)	70,241	1,340	11-0010

Tabela 10: Parâmetros Espectrais da liga submetida a 200 ciclos térmicos sob carga 0,5 kg, finalizando com aquecimento 90° c e resfriamento à temperatura ambiente.

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fonte
1	1052	28,286	3,1549	$\gamma'_1$ (011)	28,517	3,130	07-0108
2	306	29,354	3,0425	R (107)	29,574	3,018	28-0016
3	182	30,682	2,9138	$\beta'_1$ (10-1-2)	30,345	2,943	28-0005
				$\beta_1$ (200)	30,509	2,930	11-0010
				R (018)	30,840	2,897	28-0016
4	2916	33,534	2,6722	$\gamma'_1$ (111)	33,345	2,687	07-0108
				R (0015)	33,600	2,665	28-0016
5	114	54,762	1,6762	$\beta_1$ (222)	54,278	1,690	11-0010
				R (208)	54,768	1,674	28-0016
6	1176	58,426	1,5795	$\gamma'_1$ (022)	58,856	1,569	04-0108
7	170	60,864	1,5207	R (0213)	60,071	1,538	28-0016
				$\gamma'_1$ (122)	61,898	1,499	07-0108
				R (2014)	61,389	1,509	28-0016
8	260	63,918	1,4552	$\beta_1$ (400)	63,743	1,460	11-0010
				R (1025)	63,778	1,458	28-0016
9	621	70,424	1,3359	$\beta_1$ (331)	70,241	1,340	11-0010

Tabela 11: Parâmetros Espectrais da liga submetida a 300 ciclos térmicos sob carga 0,5 kg, finalizando com aquecimento 90° c e resfriamento à temperatura ambiente.

Análise				JCPDS			
	Intens. (cps)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fase (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	Fonte
1	215	28,378	3,1449	$\gamma'_1$ (011)	28,517	3,130	07-0108
2	70	29,340	3,0440	R (107)	29,574	3,018	28-0016
3	666	30,672	2,9148	$\beta'_1$ (10-1-2)	30,345	2,943	28-0005
				$\beta_1$ (200)	30,509	2,930	11-0010
				R (018)	30,840	2,897	28-0016
4	65	33,326	2,6885	$\gamma'_1$ (111)	33,345	2,687	07-0108
				R (0015)	33,600	2,665	28-0016
5	104	56,534	1,6278	$\beta_1$ (320)	56,451	1,630	11-0010
				R (1115)	56,553	1,626	28-0016
6	265	58,626	1,5746	$\gamma'_1$ (022)	58,856	1,569	04-0108
7	160	60,910	1,5197	R (0213)	60,071	1,538	28-0016
				$\gamma'_1$ (122)	61,898	1,499	07-0108
				R (2014)	61,389	1,509	28-0016
8	908	63,780	1,4580	$\beta_1$ (400)	63,743	1,460	11-0010
				R (1025)	63,778	1,458	28-0016
9	170	70,312	1,3377	$\beta_1$ (331)	70,241	1,340	11-0010

