

ESTUDO DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE LIGAS  
À BASE DE Cu-Al-Ni SOLICITADAS A TRATAMENTOS TERMO-CÍCLICOS

**ELAINE CRISTINA PEREIRA E OLIVEIRA**

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

DEZEMBRO – 2009

ESTUDO DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE LIGAS À  
BASE DE Cu-Al-Ni SOLICITADAS A TRATAMENTOS TERMO-CÍCLICOS

**ELAINE CRISTINA PEREIRA E OLIVEIRA**

"Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Orientadora: PhD. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
DEZEMBRO - 2009

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

03/2010

Oliveira, Elaine Cristina Pereira e

Estudo da estabilidade estrutural e propriedades de ligas à base de Cu-Al-Ni solicitadas a tratamentos termo-cíclicos / Elaine Cristina Pereira e Oliveira. – Campos dos Goytacazes, 2009.

xvii, 224f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2009.

Orientador: Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova.

Área de concentração: Metalurgia física.

Bibliografia: f. 195-205.

1. Liga monocristalina Cu-Al-Ni 2. Liga policristalina Cu-Al-Ni  
3. Tratamento termo-cíclico 4. Estrutura 5. Propriedades I.  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.  
Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais  
Avançados II. Título

CDD 669.96

ESTUDO DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE LIGAS À  
BASE DE Cu-Al-Ni SOLICITADAS A TRATAMENTOS TERMO-CÍCLICOS

**ELAINE CRISTINA PEREIRA E OLIVEIRA**

"Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Campos dos Goytacazes, 21 de dezembro de 2009

Comissão Examinadora:

---

Prof. Carlos José de Araújo (PhD., Engenharia de Materiais – UFCG)

---

Prof. Rosane Toledo (DSc., Engenharia de Materiais – UENF)

---

Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez (DSc., Ciências Químicas – 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.

Ao meu esposo Rogério pelo amor, incentivo e dedicação.

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

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

## AGRADECIMENTOS

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

Agradeço 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. Agradeço aos amigos Djalma e Camila pela amizade e presença constante. Agradeço em especial à amiga Luciana pela amizade, alegria, palavras de encorajamento, além da realização de análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Agradeço também à Ellen de Carvalho pelo auxílio na realização destas análises.

Ao Prof. Carlos José de Araújo da UFCG pela produção da liga policristalina e pelo apoio nos trabalhos científicos. Aos Profs. Carlos Shigue e Claudinei dos Santos da EEL-USP pelo grande auxílio na realização das análises DSC.

Aos alunos Tiago, Sílvio e Vanessa pelo auxílio no desenvolvimento dos ensaios experimentais. À Prof. Rosane Toledo pela amizade, carinho e pela realização de análises de difração de raios-X. Agradecimentos ao Prof. Eduardo Atem e ao técnico Carlan, pela realização dos testes de deformação. Ao Prof. Sérgio Neves Monteiro pelo auxílio e apoio nos trabalhos técnico-científicos. Aos demais professores do LAMAV/CCT/UENF que de alguma forma contribuíram. Aos colegas do LAMAV pela alegria, companhia e ambiente familiar.

Aos meus avós, Rita (*in memorian*), José Gonçalves e Rosa (*in memorian*), pelo amor, carinho, exemplo de vida e pelas orações. A todos meus familiares, tios(as), primos(as), cunhados(as), sogra(o) pela força e orações.

A todos que de alguma forma contribuíram, muito obrigada e que Deus abençoe grandemente!!!

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| ÍNDICE DE FIGURAS .....  | VII  |
| ÍNDICE DE TABELAS .....  | XVI  |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....                                | XVII |
| <br>   |      |
| CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....                                       | 1    |
| 1.1 ASPECTOS GERAIS .....  | 1    |
| 1.2 OBJETIVOS.....   | 3    |
| 1.3 JUSTIFICATIVAS.....  | 4    |
| 1.4 INEDITISMO .....   | 5    |
| <br>   |      |
| CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                            | 6    |
| 2. Características das Ligas com Efeitos Não Elásticos.....        | 6    |
| 2.1 Histórico .....  | 6    |
| 2.2 Transformações Martensíticas Reversíveis .....                 | 6    |
| 2.2.1 Diagramas de Fases e Aspectos Cristalográficos das TMR ..... | 7    |
| 2.2.2 Aspectos Termodinâmicos das TMR.....                         | 13   |
| 2.2.3 Dependência da Concentração nas características das TMR..... | 17   |
| 2.2.4 Comparação das Ligas com TMR Mono- e Policristalinas.....    | 20   |
| 2.3 Comportamento das Ligas com TMR durante deformação.....        | 21   |
| 2.4 Efeitos Não Elásticos .....                                    | 26   |
| 2.4.1 Efeito de Memória de Forma.....                              | 26   |
| 2.4.2 Efeito de Memória de Forma Reversível.....                   | 27   |
| 2.4.3 Superelasticidade.....                                       | 27   |
| 2.4.4 Efeito tipo “borracha” (“ <i>rubber-like effect</i> ”) ..... | 28   |
| 2.4.5 Relação entre EMF e SE.....                                  | 29   |



|   |    |
|---|----|
| 2.5 Estrutura e propriedades das ligas com EMF submetidas a TTC .....       | 30 |
| 2.6 Fratura nos Contornos dos Grãos de Ligas Policristalinas Cu-Al-Ni ..... | 40 |
| 2.7 Produção das Ligas com EMF .....  | 42 |
| <br>  |    |
| CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS .....                                       | 46 |
| 3.1 Material Utilizado.....   | 46 |
| 3.2 Fluorescência de Raios-X .....  | 48 |
| 3.3 Espectroscopia de Emissão Atômica .....                                 | 48 |
| 3.4 Preparação Metalográfica dos Corpos de Prova.....                       | 48 |
| 3.5 Tratamento Termo-Cíclico Livre de Tensões Aplicadas.....                | 48 |
| 3.6 Tratamento Termo-Cíclico sob Cargas Compressivas.....                   | 49 |
| 3.7 Difractometria de Raios-X .....   | 51 |
| 3.8 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial .....                 | 51 |
| 3.9 Microscopia Ótica.....  | 52 |
| 3.10 Microscopia de Força Atômica .....                                     | 52 |
| 3.11 Microscopia Eletrônica de Varredura .....                              | 53 |
| 3.12 Microdureza Vickers.....   | 53 |
| 3.13 Densidade por Pesagem Hidrostática .....                               | 53 |
| 3.14 Ensaio de Deformação por Compressão.....                               | 54 |
| <br>  |    |
| CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                                   | 55 |
| 4.1 Análise da Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni .....                  | 55 |
| 4.1.1 Espectroscopia de Emissão Atômica .....                               | 55 |
| 4.1.2 Difração de Raios-X .....   | 56 |
| 4.1.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial .....               | 56 |
| 4.1.4 Microscopia Ótica.....  | 58 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.1.5 Microscopia de Força Atômica .....                                     | 58  |
| 4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura .....                              | 59  |
| 4.1.7 Microdureza Vickers.....   | 62  |
| 4.1.8 Densidade por Pesagem Hidrostática .....                               | 62  |
| 4.2 TCL da Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni .....                       | 63  |
| 4.2.1 Difração de Raios-X após ½ Ciclo Térmico.....                          | 63  |
| 4.2.2 Microscopia Ótica após ½ Ciclo Térmico .....                           | 65  |
| 4.2.3 DRX após TCL finalizado com ½ ciclo de resfriamento .....              | 65  |
| 4.2.4 DRX após TCL finalizado com ½ ciclo de aquecimento.....                | 66  |
| 4.2.5 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCL.....        | 69  |
| 4.2.6 Microscopia Ótica após TCL .....                                       | 74  |
| 4.2.7 Microdureza Vickers.....   | 77  |
| 4.3 TCC Sob Carga de 0,11 MPa da Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni ..... | 78  |
| 4.3.1 DRX após TCC de 0,11 MPa finalizado com ½ ciclo de resfriamento.....   | 78  |
| 4.3.2 DRX após TCC de 0,11 MPa finalizado com ½ ciclo de aquecimento .....   | 80  |
| 4.3.3 Análise por DSC após TCC sob carga de 0,11 MPa.....                    | 82  |
| 4.3.4 Microscopia Ótica após TCC sob carga de 0,11 MPa.....                  | 87  |
| 4.3.5 Microdureza Vickers.....   | 90  |
| 4.4 TCC Sob Carga de 0,26 MPa da Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni ..... | 91  |
| 4.4.1 DRX após TCC de 0,26 MPa finalizado com ½ ciclo de resfriamento.....   | 91  |
| 4.4.2 DRX após TCC de 0,26 MPa finalizado com ½ ciclo de aquecimento .....   | 93  |
| 4.4.3 Análise por DSC após TCC sob carga de 0,26 MPa.....                    | 94  |
| 4.4.4 Microscopia Ótica após TCC sob carga de 0,26 MPa.....                  | 99  |
| 4.4.5 Microdureza Vickers.....   | 102 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.5 TTC Sob Carga de 0,53 MPa da Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni..... | 103 |
| 4.5.1 DRX após TCC de 0,53 MPa finalizado com ½ ciclo de resfriamento.....  | 103 |
| 4.5.2 DRX após TCC de 0,53 MPa finalizado com ½ ciclo de aquecimento.....   | 105 |
| 4.5.3 Análise por DSC após TCC sob carga de 0,53 MPa.....                   | 107 |
| 4.5.4 Microscopia Ótica após TCC sob carga de 0,53 MPa.....                 | 112 |
| 4.5.5 Microdureza Vickers.....  | 115 |
| 4.6 TTC Sem e Sob Cargas da Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni.....      | 116 |
| 4.7 Comportamento Mecânico da Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni.....    | 118 |
| 4.7.1 Deformação por Compressão .....                                       | 118 |
| 4.7.2 Superfície de Fratura por MEV.....                                    | 121 |
| 4.7.3 Análise de Difração de Raios-X após fratura .....                     | 125 |
| 4.8 Análise da Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni .....                    | 130 |
| 4.8.1 Espectroscopia de Emissão Atômica .....                               | 130 |
| 4.8.2 Difração de Raios-X .....   | 130 |
| 4.8.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial .....               | 132 |
| 4.8.4 Microscopia Ótica.....  | 134 |
| 4.8.5 Microscopia de Força Atômica .....                                    | 136 |
| 4.8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura .....                             | 136 |
| 4.8.7 Microdureza Vickers.....  | 140 |
| 4.8.8 Densidade por Pesagem Hidrostática .....                              | 140 |
| 4.9 TTCl da Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni antes TT.....               | 141 |
| 4.9.1 DRX após TTCl finalizado com ½ ciclo de resfriamento .....            | 141 |
| 4.9.2 DRX após TTCl finalizado com ½ ciclo de aquecimento.....              | 144 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.9.3 Microscopia Ótica após TTCl .....                                       | 146 |
| 4.9.4 Microdureza Vickers após TTCl .....                                     | 148 |
| 4.10 TCL da Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TT .....                 | 149 |
| 4.10.1 Difração de Raios-X após ½ Ciclo Térmico.....                          | 149 |
| 4.10.2 DRX após TCL finalizado com ½ ciclo de resfriamento .....              | 151 |
| 4.10.3 DRX após TCL finalizado com ½ ciclo de aquecimento.....                | 152 |
| 4.10.4 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCL.....        | 157 |
| 4.10.5 Microscopia Ótica após TCL .....                                       | 162 |
| 4.10.6 Microdureza Vickers após TCL .....                                     | 165 |
| 4.11 TCC Sob Carga 0,53 MPa da Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TT .  | 167 |
| 4.11.1 DRX após TCC finalizado com ½ ciclo de resfriamento.....               | 167 |
| 4.11.2 DRX após TCC finalizado com ½ ciclo de aquecimento .....               | 170 |
| 4.11.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCC.....        | 172 |
| 4.11.4 Microscopia Ótica após TCC.....  | 175 |
| 4.11.5 Microdureza Vickers após TCC.....                                      | 178 |
| 4.12 TTC Sem e Sob Carga da Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TT ..... | 179 |
| 4.12.1 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCL e TCC ..... | 179 |
| 4.13 Comportamento Mecânico da Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni .....      | 182 |
| 4.13.1 Deformação por Compressão .....  | 182 |
| 4.13.2 Análise de Fratura por MEV .....                                       | 185 |
| 4.13.3 Análise de Difração de Raios-X após fratura .....                      | 189 |
| CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES .....  | 192 |

|  |     |
|--|-----|
| CAPÍTULO 6: SUGESTÕES .....                  | 194 |
| CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 195 |
| APÊNDICE A.....                              | 206 |
| APÊNDICE B.....                              | 216 |
| ANEXO A .....                                | 221 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1 – Diagrama de Fases para o sistema Cu-Al .....  | 7  |
| Figura 2.2 – Cella Unitária do tipo B2 e metade da cela unitária do tipo DO <sub>3</sub> .....   | 9  |
| Figura 2.3 – Ordenação das estruturas martensíticas.....   | 9  |
| Figura 2.4 – Microestrutura de ligas monocristalinas Cu-Al-Ni após múltiplos ciclos de TMR e após envelhecimento e carregamento mecânico.....                  | 11 |
| Figura 2.5 – Representação estereográfica para os pólos de plano hábito e direções de deformação, determinada pela teoria de cristalografia martensítica ..... | 12 |
| Figura 2.6 – Correspondência de rede entre a austenita CCC e uma variante martensítica do sistema ortorrômbico 2H.....   | 13 |
| Figura 2.7 – Curva típica de transformação em função da temperatura para uma liga com TMR, quando ela é resfriada e aquecida.....                              | 14 |
| Figura 2.8 – Histerese térmica obtida pela variação da resistividade elétrica durante o resfriamento e o aquecimento da liga Cu-13,4%Al-4,1%Ni.....            | 14 |
| Figura 2.9 – Curvas de energia livre para as fases, matriz e martensítica, e suas relações com as temperaturas M <sub>s</sub> e A <sub>s</sub> .....           | 15 |
| Figura 2.10 – TMR induzida termicamente.....   | 17 |
| Figura 2.11 – Medidas experimentais e teóricas da temperatura crítica M <sub>s</sub> .....   | 18 |
| Figura 2.12 – Diagrama do tipo de martensita induzida termicamente em função do teor de alumínio e níquel.....   | 19 |
| Figura 2.13 – Curvas tensão-deformação da liga Cu-13,5%Al-4%Ni sob diferentes deformações obtidas à temperatura ambiente .....                                 | 22 |
| Figura 2.14 – Curva tensão-deformação da liga monocristalina Cu-Al-Ni.....   | 22 |
| Figura 2.15 – Diagrama de fases para uma liga monocristalina Cu-Al-Ni .....  | 22 |
| Figura 2.16 – Tensão crítica versus temperatura, indicando a TMR .....   | 23 |
| Figura 2.17 – Curvas tensão-deformação obtidas através de testes de compressão da liga policristalina Cu-Al-Ni.....  | 24 |
| Figura 2.18 – Temperaturas críticas em função da tensão aplicada .....   | 25 |
| Figura 2.19 – Mecanismo esquemático do EMF .....   | 26 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.20 – Curva dilatométrica da liga Cu-13,8%Al-4%Ni obtida durante treinamento de compressão .....   | 27 |
| Figura 2.21 – Comportamento superelástico da liga Cu-13,5%Al-4%Ni .....  | 28 |
| Figura 2.22 – Elasticidade associada ao movimento reversível das interfaces entre as variantes da martensita .....   | 29 |
| Figura 2.23 – Tensão x Temperatura, representando a região do EMF e SE .....   | 29 |
| Figura 2.24 – 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 .....                     | 31 |
| Figura 2.25 – Deformação de memória versus temperatura após ciclos térmicos e Temperaturas críticas versus número de ciclos .....                          | 33 |
| Figura 2.26 – Microdureza Vickers versus números de ciclos térmicos .....  | 33 |
| Figura 2.27 – Comportamento de transformação e temperaturas críticas de TMR da liga $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$ em função dos ciclos térmicos .....               | 34 |
| Figura 2.28 – Análise DSC da liga TiNi com EMF submetida à ciclos térmicos .....   | 35 |
| Figura 2.29 – Análise de difração de raios-X das amostras após TTC. Variação da área do pico $(110)_A$ após TTC .....                                      | 35 |
| Figura 2.30 – Efeito do TTC nas temperaturas críticas das ligas Ni-Cu-Ti-Hf investigadas por DSC .....   | 36 |
| Figura 2.31 – Resistência elétrica da liga Cu-13,5%Al-4%Ni na ausência de carga (a). Temperatura $A_s$ em função dos ciclos na amostra deformada (b) ..... | 37 |
| Figura 2.32 – Temperaturas de $\frac{1}{2}$ transformação x número de ciclos sob tensão de 100 MPa e Amplitude do EMF x tensão aplicada .....              | 37 |
| Figura 2.33 – Efeito da tensão na curva deformação-temperatura .....   | 37 |
| Figura 2.34 – Resistividade elétrica em função da temperatura da liga TiNi durante ciclos térmicos .....   | 38 |
| Figura 2.35 – Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC em função do número de ciclos térmicos sob carga de 0,28 MPa da liga Cu-13,5%Al-4%Ni .....      | 39 |
| Figura 2.36 – Difração de raios-x da liga Cu-13,5%Al-4%Ni, após 200 e 300 ciclos, sob carga de 0,28 MPa .....  | 40 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.37 - Placas de martensita em uma liga policristalina Cu-Al-Ni e deformação e fratura observada usando perfilometria óptica .....   | 42 |
| Figura 2.38 – Fusão e seqüência de moldagem por injeção do processo PSPP .....  | 44 |
| Figura 2.39 – Lingotes das ligas com EMF obtidos a partir da adaptação do molde metálico no processo PSPP .....                             | 44 |
| Figura 2.40 – Tempo de fusão e moldagem de uma amostra de aço inoxidável pelo processo PSPP .....   | 45 |
|   |    |
| Figura 3.1 – Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido.....   | 46 |
| Figura 3.2 – Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni como recebida .....  | 47 |
| Figura 3.3 – Temperaturas de transformação da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni determinadas por variação de resistência elétrica .....   | 47 |
| Figura 3.4 – Apresentação esquemática da realização de TTC.....   | 49 |
| Figura 3.5 – Dispositivo esquemático para realização de TCC sob carga .....   | 50 |
|   |    |
| Figura 4.1 – Curvas de calibração de cobre, alumínio e níquel.....  | 55 |
| Figura 4.2 – Difratoograma da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni .....  | 56 |
| Figura 4.3 – Curvas de DSC para a TMR durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni ..... | 57 |
| Figura 4.4 – Aspecto morfológico da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni.....   | 58 |
| Figura 4.5 – Micrografias e perfil de rugosidade da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni .....  | 59 |
| Figura 4.6 – Micrografias da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni obtidas por MEV em elétrons secundários e retroespalhados .....          | 59 |
| Figura 4.7 – Mapas em raios-X característicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni .....   | 60 |
| Figura 4.8 – Microanálise por EDS em linha da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni.....   | 60 |
| Figura 4.9 – Espectros de emissão de raios-X da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni.....   | 61 |
| Figura 4.10 – Difratoogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após ½ ciclo de resfriamento e ½ ciclo de aquecimento.....                           | 64 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 4.11 – Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni estado como recebido e ½ ciclo térmico .....                              | 65 |
| Figura 4.12 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após ciclos térmicos finalizado com ½ ciclo de resfriamento.....                                | 67 |
| Figura 4.13 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após ciclos térmicos finalizando com ½ ciclo de aquecimento.....                                | 68 |
| Figura 4.14 – Curvas de DSC para a TMR durante o primeiro aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL.....                           | 70 |
| Figura 4.15 – Entalpia de TMR reversa da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni determinada durante o primeiro aquecimento da análise DSC após TCL..... | 70 |
| Figura 4.16 – Curvas de DSC para a TMR durante o resfriamento e aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL .....                    | 71 |
| Figura 4.17 – Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC durante resfriamento e aquecimento da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCL aplicado..... | 71 |
| Figura 4.18 – Histerese Térmica e Entalpia de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCL aplicado.....                              | 73 |
| Figura 4.19 - Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 100 e 200 ciclos térmicos.....  | 75 |
| Figura 4.20 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 300; 400 e 500 ciclos térmicos.....   | 76 |
| Figura 4.21 – Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCL aplicado.....  | 77 |
| Figura 4.22 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,14 kg finalizado com ½ ciclo de resfriamento.....                       | 79 |
| Figura 4.23 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,14 kg finalizado com ½ ciclo de aquecimento .....                       | 81 |
| Figura 4.24 – Curvas de DSC para a TMR durante o primeiro aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 0,11 MPa .....              | 83 |
| Figura 4.25 – Entalpia de TMR reversa da liga monocristalina determinada durante o primeiro aquecimento da análise DSC após TCC de 0,11 MPa.....       | 83 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.26 – Curvas de DSC para a TMR durante o resfriamento e aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 0,11 MPa.....      | 84  |
| Figura 4.27 – Temperaturas críticas obtidas por DSC durante resfriamento e aquecimento da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC de 0,11 MPa ..... | 85  |
| Figura 4.28 – Histerese Térmica e Entalpia de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC de 0,11 MPa aplicado.....               | 86  |
| Figura 4.29 - Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 100; 200 e 300 ciclos térmicos sob carga de 0,11 MPa.....                        | 88  |
| Figura 4.30 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 400 e 500 ciclos térmicos sob carga de 0,11 MPa.....                             | 89  |
| Figura 4.31 – Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC sob carga de 0,11 MPa .....                             | 90  |
| Figura 4.32 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,26 MPa finalizado com ½ ciclo de resfriamento .....                  | 92  |
| Figura 4.33 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,26 MPa finalizado com ½ ciclo aquecimento.....                       | 95  |
| Figura 4.34 – Curvas de DSC para a TMR durante o resfriamento e aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 0,26 MPa.....      | 96  |
| Figura 4.35 – Temperaturas críticas obtidas por DSC durante resfriamento e aquecimento da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC de 0,26 MPa ..... | 96  |
| Figura 4.36 – Histerese Térmica e Entalpia de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC de 0,26 MPa aplicado.....               | 98  |
| Figura 4.37 - Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 100; 200 e 300 ciclos térmicos sob carga de 0,26 MPa.....                        | 100 |
| Figura 4.38 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 400 e 500 ciclos térmicos sob carga de 0,26 MPa.....                             | 101 |
| Figura 4.39 – Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC sob carga de 0,26 MPa aplicado .....                    | 102 |
| Figura 4.40 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa finalizado com ½ ciclo de resfriamento .....                  | 104 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.41 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa finalizado com ½ ciclo de aquecimento.....                    | 106 |
| Figura 4.42 – Curvas de DSC para a TMR durante o primeiro aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 0,53 MPa .....           | 108 |
| Figura 4.43 – Entalpia de TMR reversa da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni determinada durante o primeiro aquecimento da análise DSC após TCC de 0,53 MPa..... | 108 |
| Figura 4.44 – Curvas DSC para a TMR durante o resfriamento e aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 0,53 MPa .....        | 109 |
| Figura 4.45 – Temperaturas críticas obtidas por DSC durante resfriamento e aquecimento da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC de 0,53 MPa ..... | 109 |
| Figura 4.46 – Histerese Térmica e Entalpia de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC de 0,53 MPa aplicado.....               | 111 |
| Figura 4.47 - Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 100; 200 e 300 ciclos térmicos sob carga de 0,53 MPa.....                        | 113 |
| Figura 4.48 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 400 e 500 ciclos térmicos sob carga de 0,53 MPa.....                             | 114 |
| Figura 4.49 – Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC sob carga de 0,53 MPa .....                             | 115 |
| Figura 4.50 – Histerese Térmica e Microdureza Vickers da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCL e TCC sob carga de 0,11; 0,26 e 0,53 MPa.....      | 117 |
| Figura 4.51 – Curva “tensão x deformação” da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni.....  | 119 |
| Figura 4.52 – Curvas “tensão x deformação” da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL de 500 ciclos e TCC sob carga aplicada de 0,11; 0,26; 0,53 MPa.....   | 120 |
| Figura 4.53 – Curvas “tensão x deformação” da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni até a fratura e Deformação máxima de ruptura .....                             | 120 |
| Figura 4.54 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni.....  | 121 |
| Figura 4.55 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 500 ciclos ....  | 122 |
| Figura 4.56 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,11 MPa.....   | 123 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.57 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,26 MPa.....  | 124 |
| Figura 4.58 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa.....  | 125 |
| Figura 4.59 – Difractogramas da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado inicial, após TCL e TCC de 500 ciclos sob carga de 0,11 MPa e fratura..... | 126 |
| Figura 4.60 – Difractogramas da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 500 ciclos sob carga de 0,26 MPa e 0,53 MPa e fratura.....               | 127 |
| Figura 4.61 – Difractogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni.....   | 131 |
| Figura 4.62 – Curvas de DSC durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni .....                            | 133 |
| Figura 4.63 – Aspectos morfológicos da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni .....   | 135 |
| Figura 4.64 – Tamanho médio dos grãos presentes na microestrutura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni.....  | 135 |
| Figura 4.65 – Micrografias e perfil de rugosidade da liga Cu-13,7%Al-4%Ni .....  | 136 |
| Figura 4.66 – Micrografias da liga Cu-13,7%Al-4%Ni obtidas por MEV .....   | 137 |
| Figura 4.67 – Mapas em raios-X característicos da liga Cu-13,7Al-4Ni .....   | 138 |
| Figura 4.68 – Microanálise por EDS em linha da liga Cu-13,7%Al-4%Ni.....   | 138 |
| Figura 4.69 – Espectros de emissão de raios-X da liga Cu-13,7%Al-4%Ni.....   | 139 |
| Figura 4.70 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4%Ni após TTCl finalizado com ½ ciclo de resfriamento e Análise semi-quantitativa das fases presentes..... | 142 |
| Figura 4.71 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4%Ni após TTCl finalizado com ½ ciclo de aquecimento e Análise semi-quantitativa das fases presentes ..... | 145 |
| Figura 4.72 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4%Ni após TTCl .....  | 147 |
| Figura 4.73 – Microdureza Vickers da liga Cu-13,7%Al-4%Ni em função TTCl.....  | 148 |
| Figura 4.74 – Difractogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após ½ ciclo de resfriamento e ½ ciclo de aquecimento.....                             | 150 |
| Figura 4.75 – Análise semi-quantitativa da fração volumétrica de fases presentes nos difractogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni .....           | 150 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.76 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL finalizado com ½ ciclo de resfriamento e análise semi-quantitativa das fases presentes .....  | 153 |
| Figura 4.77 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL finalizado com ½ ciclo de aquecimento e análise semi-quantitativa das fases presentes .....   | 155 |
| Figura 4.78 – Análise semi-quantitativa de fases presentes nos difratogramas após TCL finalizado com ½ ciclo de resfriamento e ½ ciclo de aquecimento ..... | 157 |
| Figura 4.79 – Curvas de DSC durante o resfriamento e aquecimento da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL .....                                      | 158 |
| Figura 4.80 – Temperaturas críticas obtidas por DSC durante resfriamento e aquecimento da liga Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCL .....                       | 158 |
| Figura 4.81 – Histerese Térmica e Entalpia de Transformação da liga Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCL .....  | 160 |
| Figura 4.82 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL.....   | 163 |
| Figura 4.83 – Tamanho médio dos grãos presentes na microestrutura da liga Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL.....   | 165 |
| Figura 4.84 – Microdureza Vickers da liga Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCL ..   | 166 |
| Figura 4.85 – Difractogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa, finalizado com ½ ciclo de resfriamento .....            | 169 |
| Figura 4.86 – Difractogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa, finalizado com ½ ciclo de aquecimento.....              | 171 |
| Figura 4.87 – Curvas de DSC durante o resfriamento e aquecimento da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa.....                 | 172 |
| Figura 4.88 – Temperaturas críticas obtidas por DSC durante resfriamento e aquecimento da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCC .....        | 173 |
| Figura 4.89 – Histerese Térmica e Entalpia de Transformação da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCC sob carga de 0,53 MPa.....              | 174 |
| Figura 4.90 – Aspectos morfológicos da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa .....   | 177 |
| Figura 4.91 – Tamanho médio dos grãos presentes na microestrutura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa.....                | 178 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.92 – Microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCC sob carga de 0,53 MPa .....                                     | 178 |
| Figura 4.93 – Temperaturas críticas obtidas por DSC durante resfriamento e aquecimento da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCL e TCC .... | 179 |
| Figura 4.94 – Histerese Térmica da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCL e TCC .....   | 180 |
| Figura 4.95 – Curva tensão x deformação da liga Cu-13,7%Al-4%Ni .....   | 183 |
| Figura 4.96 – Curvas tensão x deformação da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após 500 ciclos de TCL e TCC.....   | 184 |
| Figura 4.97 – Curvas tensão x deformação da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni no estado inicial, após 500 ciclos de TCL e TCC .....                     | 184 |
| Figura 4.98 – Superfície de fratura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni .....  | 186 |
| Figura 4.99 – Espectros de emissão de raios-X e Microanálise por EDS em linha da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após fratura .....                   | 186 |
| Figura 4.100 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL .....   | 187 |
| Figura 4.101 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4%Ni após TCC.....  | 188 |
| Figura 4.102 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4%Ni no estado inicial, após TCL e TCC e fratura.....  | 190 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 2.1: Dados da teoria cristalográfica da martensita $\gamma'_1$ da liga Cu-Al-Ni.....                               | 13  |
| Tabela 2.2: Comparação das propriedades úteis das principais ligas com EMF .....  | 20  |
| Tabela 4.1: Composição química da liga monocristalina Cu-Al-Ni determinada na análise ICP-AES.....                        | 55  |
| Tabela 4.2: Composição química da liga monocristalina Cu-Al-Ni .....  | 61  |
| Tabela 4.3: Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni.....   | 62  |
| Tabela 4.4: Densidade da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni .....  | 62  |
| Tabela 4.5: Temperaturas críticas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL .....  | 72  |
| Tabela 4.6: Temperaturas críticas da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,11 MPa.....            | 85  |
| Tabela 4.7: Temperaturas críticas da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,26 MPa.....            | 97  |
| Tabela 4.8: Temperaturas críticas da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa.....            | 110 |
| Tabela 4.9: Composição química da liga policristalina Cu-Al-Ni determinada na análise ICP-AES.....                        | 130 |
| Tabela 4.10: Análise Semi-quantitativa das fases presentes nos difratogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni ..... | 131 |
| Tabela 4.11: Composição química da liga policristalina Cu-Al-Ni .....   | 139 |
| Tabela 4.12: Microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni .....   | 140 |
| Tabela 4.13: Microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni .....   | 140 |
| Tabela 4.14: Temperaturas críticas da liga Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL .....   | 159 |
| Tabela 4.15: Temperaturas críticas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa .....            | 173 |
| Tabela 4.16: Valores de tensão e deformação máxima para a liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni .....                       | 185 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS = Espectroscopia por Dispersão de Energia

EMF = Efeito de Memória de Forma

EMFR = Efeito de Memória de Forma Reversível

ENE = Efeitos Não Elásticos

HV = Microdureza Vickers

ICP-AES = Espectroscopia de Emissão Atômica por Indução Elétrica

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA = Microscopia de Força Atômica

SE = Superelasticidade

TA = Temperatura Ambiente

TCC = Tratamento Termo-Cíclico Sob Carga

TCL = Tratamento Termo-Cíclico Livre de Tensões Aplicadas

TMR = Transformação(s) Martensítica(s) Reversível(s)

TT = Tratamento Térmico de Betatização e Têmpera

TTC = Tratamento Termo-Cíclico

TTCI = Tratamento Termo-Cíclico Incompleto

$A_s$  = Temperatura de início da transformação martensítica reversa

$A_o$  = Temperatura onde a transformação reversa se inicia de modo intensivo

$A_p$  = Temperatura onde a transformação reversa atinge o fluxo de calor máximo

$A_{of}$  = Temperatura onde a transformação reversa finaliza de modo intensivo

$A_f$  = Temperatura final da transformação martensítica reversa

$A_d$  = Temperatura acima da qual a austenita pode ser induzida sob tensão

$M_s$  = Temperatura de início da transformação martensítica direta

$M_o$  = Temperatura onde a transformação direta se inicia de modo intensivo

$M_p$  = Temperatura onde a transformação direta atinge o fluxo de calor máximo

$M_{of}$  = Temperatura onde a transformação direta finaliza de modo intensivo

$M_f$  = Temperatura final da transformação martensítica direta

$M_d$  = Temperatura abaixo da qual a martensita pode ser induzida por tensão

$\Delta T$  = Histerese Térmica de Transformação

$\Delta H$  = Entalpia de Transformação



## RESUMO

Na presente tese de doutorado foram abordados aspectos de estabilidade estrutural e propriedades mecânicas das ligas monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni e policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, com efeito de memória de forma (EMF), que sofrem transformações martensíticas reversíveis (TMR). As ligas apresentam grande perspectiva para o 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 das ligas, tanto no estado como recebido como após tratamentos termo-cíclicos, livre de tensões aplicadas (TCL) ou sob cargas aplicadas (TCC) têm papel importante para fins práticos. A liga monocristalina foi produzida pelo “*Memory Crystals Group*”, na Rússia, enquanto que, a liga policristalina foi produzida na Universidade Federal de Campina Grande, no Brasil. Na caracterização das ligas foram envolvidas as análises por difração de raios-X, calorimetria exploratória diferencial, microscopia ótica e eletrônica, microdureza e ensaios de deformação por compressão. Para realizar os ensaios de TCC sob cargas aplicadas, um dispositivo especial foi desenvolvido. Com base neste estudo, foi observado que a transformação de fases das ligas investigadas é muito complexa, onde as fases presentes são coerentes entre si e muito sensíveis às mudanças estruturais. As ligas investigadas apresentam transformação mista revelando a sequência de TMR  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ . As alterações nos principais parâmetros de TMR da liga monocristalina durante TCC não são muito significativas e em comparação ao TCL, estes tendem a se estabilizar. Para a liga policristalina foi observado que o TCC promove a diminuição dos intervalos críticos de TMR, quando comparado ao TCL. A deformação das ligas é caracterizada como um processo complexo que envolve TMR e reorientação sob tensão. A liga monocristalina apresenta propriedades mecânicas elevadas mesmo após TCL e TCC realizados, enquanto que a liga policristalina, mostrando elevada resistência mecânica no estado inicial, diminui a mesma após tratamentos termo-cíclicos, principalmente após TCC, devido à elevada anisotropia e à fragilidade nos contornos de grãos.

## ABSTRACT

In this DSc. thesis work, it was studied the structural stability and mechanical properties of the monocrystalline Cu-13.7%Al-4.2%Ni and polycrystalline Cu-13.7%Al-4%Ni alloys with Shape Memory Effect (SME), which suffers reversible martensitic transformations (RMT). The alloys are promising alternatives to be used in SME actuators, in which the material suffers under temperature and applied load a combined action of many factors including thermal cycling as well as elastic and plastic deformations that modifies the initial structure and characteristic properties. From this fact, the structure and mechanical properties study of the alloys, in the initial state as much as after thermal cycling treatments, load-free (TCF) and under load (TCL), has particular relevance for the practical application. The monocrystalline Cu-13.7%Al-4.2%Ni alloy was manufactured by the "Memory Crystal Group", in Russia. The polycrystalline Cu-13.7%Al-4%Ni was produced in the Federal University of Campina Grande, in Brazil. The characterization of the alloys was carried out using X-rays diffraction, differential scanning calorimeter, optical and electron microscopy, microhardness and mechanical tests. A special device was developed to perform the hundreds of thermal cycling under load. It was observed that the phase transformation of the alloys investigated is very complex, where the phases present are coherent and very sensitive to structural changes. The alloys have investigated mixed transformation showing the sequence of RMT  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ . The changes in essential parameters of RMT of the monocrystalline alloy during TCL are not very significant, compared with TCF, they tend to stabilize. For the polycrystalline alloy was observed that the TCL promotes the decrease of critical intervals of RMT compared to TCF. The alloy's mechanical behavior is characterized by a complex process involving both its RMT and phase reorientation. The monocrystalline alloy shows good mechanical properties after thermal cycling treatments, load-free and under load. The polycrystalline alloy reduces its mechanical properties after thermal cycling treatment, due to high anisotropy and brittleness grain boundaries.

---

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

### 1.1 ASPECTOS GERAIS

O estudo de materiais que exibem os efeitos não elásticos (ENE) tem instigado várias aplicações nas mais diversas áreas de conhecimento, desde a área médica à indústria aeroespacial, devido a suas propriedades termomecânicas particulares, tais como, fenômenos de memória de forma (EMF) acompanhada por pseudoelasticidade, além de propriedades superiores com relação à mecânica e corrosão (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999; Amengual, 2005; Fernandes, 2006). Nas últimas décadas, as ligas com EMF estão sendo utilizadas principalmente como sensores e/ou atuadores (Priadko e Vahhi, 1997; Dynnikov *et al.*, 2005; Fernandes, 2006; Vahhi, 2006; Predki *et al.*, 2007).

As propriedades das ligas com EMF são em grande parte relacionadas às transformações martensíticas reversíveis (TMR), que geralmente ocorrem no intervalo de temperatura entre -100 e 300 °C, dependendo do sistema e composição da liga. As TMR são caracterizadas pela baixa energia e elevada mobilidade das interfaces entre as fases, martensítica e matriz, quando sujeitas a pequenas variações de temperatura ou aplicação de tensões. Estas características, associadas à alteração de simetria durante as transformações, fazem com que as martensitas termoelásticas sejam cristalograficamente reversíveis (Kurdiumov e Handros, 1949; Reed-Hill, 1994; Otsuka e Wayman, 1999; Vahhi, 2006).

Dentre as ligas que exibem o EMF, as ligas monocristalinas Cu-12~14%Al-3~4,5%Ni têm recebido uma atenção especial, por exibirem altos parâmetros de EMF, sem sofrer fragilização ao tratamento térmico aplicado, maior resistência ao acúmulo de deformação elástica não reversível, boa conformabilidade, plasticidade e baixo custo na produção. Além disso, estas ligas exibem bom comportamento de amortecimento ou atrito interno (Perkins, 1975; Priadko e Vahhi, 1997; Otsuka e Wayman, 1999; Van Humbeeck e Stalmans, 1999; Pereira *et al.*, 2006).

Para ocorrer o EMF em regime repetitivo, estas ligas devem ser solicitadas a múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento num intervalo de temperatura, que inclui as temperaturas críticas de TMR. Estes tratamentos podem promover mudanças nas características de transformações, tais como, temperaturas críticas de TMR e ordenação das fases participantes (Nakata *et al.*, 1985; Morin e Triviero,

1995; Otsuka e Wayman, 1999; Liang *et al.*, 2001; Silva *et al.*, 2006c; Pattabi *et al.*, 2007).

Nos estudos científicos e nas aplicações tecnológicas destas ligas é fundamental que as temperaturas críticas de TMR sejam controláveis durante sua vida útil (Nakata *et al.*, 1985; Morin e Trivero, 1995; Tadaki, 1999; He *et al.*, 2006).

É conhecido que as ligas monocristalinas apresentam melhores características de EMF, quando comparadas às ligas policristalinas. Naturalmente, as ligas policristalinas Cu-Al-Ni têm sido tradicionalmente rejeitadas para aplicações práticas devido a sua extrema fragilidade. Com o objetivo de melhorar a ductilidade destas ligas, vários métodos de elaboração têm sido desenvolvidos, associado à adição de elementos quaternários, utilizados como refinadores de grão. Dentre os métodos empregados, a técnica de fusão a plasma tem sido explorada como uma alternativa para sua produção. Pesquisas apresentam bons resultados, com um futuro promissor para a produção industrial, entretanto, poucos estudos avaliam seu uso prático (Ibarra *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2006a; Silva *et al.*, 2006b; Queiroga *et al.*, 2006).

Visto que as investigações que envolvem a estabilidade na estrutura e propriedades das ligas monocristalina e policristalina à base de Cu-Al-Ni solicitadas a tratamentos termo-cíclicos têm sido discretas, a realização deste trabalho tem um papel fundamental para fins práticos.

## 1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho possui como objetivo principal o estudo da estabilidade estrutural e propriedades das ligas monocristalina e policristalina à base de Cu-Al-Ni solicitadas à carregamento compressivo e tratamentos termo-cíclicos.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Estudar as alterações na estrutura e propriedades da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni e da liga policristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, quando solicitadas a tratamentos termo-cíclicos livres de tensões aplicadas e sob cargas, promovendo tensões de  $11 \times 10^{-2}$ ,  $26 \times 10^{-2}$  e  $53 \times 10^{-2}$  MPa, que incluem 1, 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos, num intervalo que abrange as temperaturas críticas de transformações martensíticas reversíveis.
- Avaliar o comportamento mecânico e alterações estruturais das ligas monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni e policristalina Cu-13,5%Al-4%Ni, quando submetidas à deformação por compressão até atingir a fratura, no estado inicial e após tratamentos termo-cíclicos.

---

## **1.3 JUSTIFICATIVAS**

### **1.3.1 Importância Científica**

Dentre as ligas com EMF, as ligas à base 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 Cu-Al-Ni, a importância científica do presente trabalho consiste em ampliar o conhecimento geral destas ligas, avaliando os fenômenos de estabilidade da estrutura e propriedades quando solicitadas a tratamentos termo-cíclicos livre de tensões externas aplicadas e sob cargas compressivas. As análises da liga policristalina, obtida por uma nova tecnologia, têm sido realizadas em comparação com uma liga monocristalina de composição nominal comparável.

### **1.3.2 Importância Econômica**

As ligas à base de Cu-Al-Ni com ENE, demonstram potencial para substituir as ligas do sistema TiNi, pois, além de apresentarem boas propriedades de EMF, sem sofrer fragilização ao tratamento térmico aplicado, apresentam boa conformabilidade e plasticidade, resultando em baixo custo na sua produção.

### **1.3.3 Importância Tecnológica**

As ligas à base de Cu-Al-Ni com ENE são de grande importância na área tecnológica, sendo utilizadas tanto na engenharia técnica quanto na bioengenharia, empregadas como elementos de força em atuadores mecânicos, próteses humanas externas, e diversos aparelhos de controle. As ligas investigadas no presente trabalho foram produzidas através de uma nova tecnologia em desenvolvimento.

### **1.3.4 Importância Nacional**

Entre os materiais analisados, foi estudada uma liga à base de Cu-Al-Ni com ENE, produzida no Brasil, através da tecnologia desenvolvida na Universidade Federal de Campina Grande - PB, envolvendo a técnica de fusão à plasma, seguido por moldagem à injeção.

## **1.4 INEDITISMO**

O ineditismo da presente tese de doutorado consiste em avaliar as alterações na estrutura e propriedades das ligas mono e policristalina à base de Cu-Al-Ni, após TTC livre de tensões aplicadas e sob cargas, promovendo tensões compressivas de  $11 \times 10^{-2}$ ,  $26 \times 10^{-2}$  e  $53 \times 10^{-2}$  MPa. As ligas investigadas foram produzidas através de uma nova tecnologia em desenvolvimento.

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2 Características das Ligas com Efeitos Não Elásticos

#### 2.1 Histórico

É bem conhecido que os fenômenos como o efeito de memória de forma (EMF), superelasticidade (SE), dentre outros efeitos não elásticos (ENE) são características de materiais que sofrem transformações martensíticas reversíveis (TMR). A noção destas transformações foi introduzida por Kurdjumov e Khandros em 1949. Eles observaram o crescimento e a redução das plaquetas de martensita, sob resfriamento e aquecimento, em uma liga de Cu-Al-Ni. Em 1951, Chang e Read, observaram este mesmo efeito em uma barra de Au-Cd. Entretanto, somente em 1962, quando Buehler *et. al.* (1963) descobriram o EMF numa liga equiatômica de TiNi, conhecida como *Nitinol*, é que a investigação começou a despertar interesse científico e prático.

No intervalo de dez anos surgiu no mercado uma grande variedade de produtos comerciais. Atualmente, têm-se intensificado as pesquisas nesta área e novos produtos entram no mercado todos os anos (Dybnikov *et al.*, 2005; Cho *et al.*, 2006; Fernandes, 2006; Motahari e Ghassemieh, 2007; Predki *et al.*, 2007).

Embora uma diversidade de materiais possa exibir este tipo de comportamento, o interesse comercial concentra-se nas ligas onde é possível alcançar significativas deformação e tensão de retorno. Estas ligas são à base do composto intermetálico TiNi, e as ligas à base de cobre, dos sistemas Cu-Al-Zn, Cu-Al-Ni, correlacionadas à região de existência da fase intermetálica  $\beta$  (Otsuka e Wayman, 1999).

#### 2.2 Transformações Martensíticas Reversíveis

A transformação martensítica é definida como uma transformação de fase adifusional que ocorre nos sólidos, mantendo uma estreita correspondência de reticulado entre a fase matriz e a fase resultante, através do movimento cooperativo dos átomos em determinados planos e a determinadas direções (Reed-Hill, 1994).

De acordo com a cinética de transformação as martensitas podem ser atérmica, explosiva, isotérmica ou termoelástica (Reed-Hill, 1994). A última é



característica para as transformações martensíticas reversíveis (TMR) (Kurdiumov e Handros, 1949) e de particular interesse neste trabalho, devido aos ENE associados a TMR.

As TMR, também conhecidas como termoelásticas, são caracterizadas pela baixa energia e elevada mobilidade das interfaces, quando sujeitas a pequenas variações de temperatura ou aplicação de tensões. Estas características, associadas à alteração de simetria durante as transformações, fazem com que as martensitas termoelásticas sejam cristalograficamente reversíveis (Kurdiumov e Handros, 1949; Reed-Hill, 1994).

### 2.2.1 Diagrama de Fases e Aspectos Cristalográficos das Transformações Martensíticas Reversíveis

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

O diagrama de fases e transformações martensíticas das ligas Cu-Al-Ni são basicamente as mesmas que ocorrem nas ligas binárias Cu-Al. A Figura 2.1 mostra o diagrama de fases para o sistema binário Cu-Al. As curvas sólidas indicam a região das fases estáveis e as curvas tracejadas das fases metaestáveis.

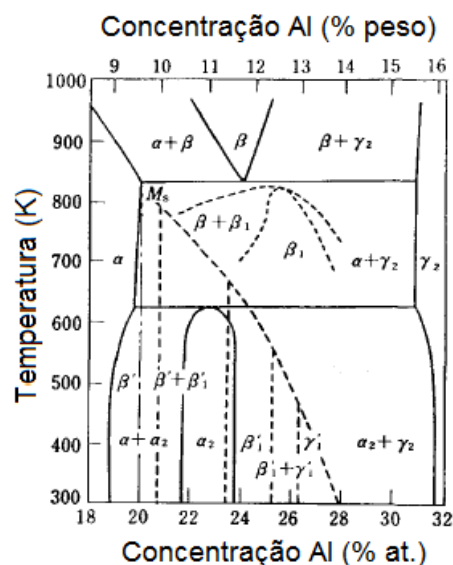


Figura 2.1 – Diagrama de Fases para o sistema Cu-Al (Miyazaki e Otsuka, 1989).

Quando as ligas Cu-Al-Ni, com teor de alumínio entre 10 e 15 % (% em peso), são temperadas, ocorrem duas transformações. A primeira é a ordenação  $\beta \rightarrow \beta_1$ , a partir da solução sólida  $\beta$ , com a rede cúbica CCC do tipo A2, até  $\beta_1$ , com a rede CCC ordenada do tipo DO<sub>3</sub> (como CoAs<sub>3</sub> ou BiF<sub>3</sub>), que ocorre por mecanismo difusivo e dependente da temperatura. O parâmetro de rede da fase  $\beta_1$  foi determinado por Otsuka e Shimizu (1969) com  $a = 0,5836$  nm. A segunda transformação, da fase  $\beta_1$  para a fase martensítica, tem caráter adifusional, ocorrendo por mecanismo martensítico, não dependendo da temperatura. A fase martensítica formada neste processo se difere de acordo com a concentração de Al, podendo ser  $\beta'$ ,  $\beta'_1$ ,  $\beta'_1 + \gamma'_1$  e  $\gamma'_1$  (Miyazaki e Otsuka, 1989).

A fase martensítica  $\beta'$  determinada na liga Al<sub>7</sub>Cu<sub>23</sub>Ni tem estrutura monoclinica ordenada do tipo 9R, com parâmetros de rede:  $a = 0,444$  nm,  $b = 0,531$  nm,  $c = 3,786$  nm (Aydogdu *et al.*, 1997).

A fase martensítica  $\beta'_1$ , determinada na liga Cu<sub>3</sub>Al após têmpera a partir de 1020 °C, tem estrutura ortorrômbica ordenada do tipo 18R, com parâmetros de rede:  $a = 0,449$  nm,  $b = 0,518$  nm,  $c = 4,661$  nm (Kurdiumov, 1948; Vol, 1966). Esta fase pode ser encontrada nas ligas Cu-Al-Ni após a têmpera e/ou sob tensão (Kurdiumov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999).

Na descrição dos planos e direções cristalográficas da fase martensítica  $\gamma'_1$  (2H), os parâmetros de rede hexagonal e romboédrico são utilizados. Na notação de *Miller-Bravais* (4 eixos) são referidos os eixos hexagonais, do tipo Cu<sub>3</sub>Ti, enquanto que, na notação de *Miller* (3 eixos) se referem aos parâmetros da rede romboédrica. Os parâmetros da rede romboédrica da fase  $\gamma'_1$  são:  $a = 0,4382$  nm,  $b = 0,5356$  nm,  $c = 0,4222$  nm (Kurdiumov, 1948).

Além das fases  $\beta_1$  e martensíticas  $\beta'$ ,  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$ , nas ligas Cu-Al-Ni, ainda pode ser encontrada uma fase metaestável conhecida como Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni. A fase Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni, de acordo com Bown (1956) e Jouneau e Stadelmann (1998), pertence ao grupo espacial R-3m do sistema cristalino romboédrico, com parâmetros de rede:  $a = 0,4105$  nm,  $b = 0,4105$  nm,  $c = 3,9970$  nm. A cela unitária da fase Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni 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. Em trabalhos anteriores a fase romboédrica Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni tem sido denominada como fase R (Pereira, 2006; Pereira *et al.*, 2006; Matlakhova *et al.*, 2008).

É conhecido que melhores propriedades do EMF são observadas em ligas com teores de alumínio 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).

As ligas à base de In-Tl, Au-Cd, Ag-Cd, Cu-Al-(Ni), Cu-Zn-(Al) e TiNi, que possuem a fase matriz  $\beta$  ordenadas do tipo B2 ou  $DO_3$ , Figura 2.2, se destacam das demais ligas com TMR. Com o resfriamento, estas estruturas ordenadas transformam-se martensiticamente em “estruturas ordenadas com empacotamento de longo período”. Várias estruturas martensíticas podem ser desenvolvidas durante a TMR, as mais comumente encontradas estão apresentadas na Figura 2.3 (Otsuka e Wayman, 1999; Aydogdu *et al.*, 2004).

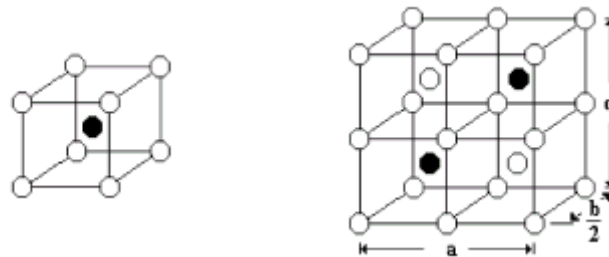


Figura 2.2 – Cella Unitária do tipo B2 e metade da cela unitária do tipo  $DO_3$ .  
(Aydogdu *et al.*, 2004)

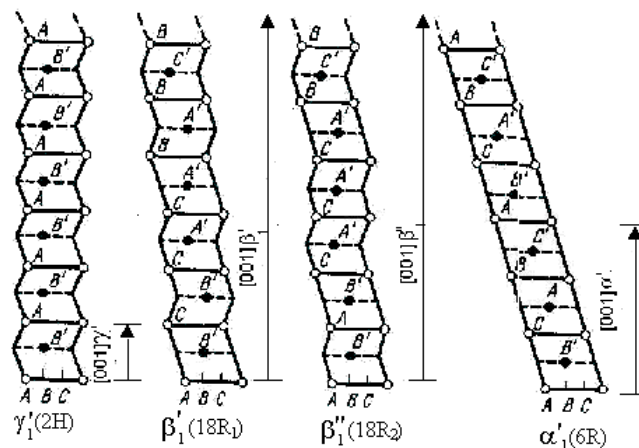


Figura 2.3 – Ordenação das estruturas martensíticas (Otsuka e Wayman, 1999).

Wechsler *et al.* (1953 *apud* Reed-Hill, 1994), juntamente com explicações analíticas, mostraram que as características cristalográficas das transformações martensíticas podem ser explicadas completamente em termos de três deformações:

- Uma *distorção de Bain*, que forma o reticulado do produto a partir do reticulado da matriz, mas que, em geral, não produz um plano não-distorcido que possa ser associado ao plano de hábito da deformação;
- Uma *deformação por cisalhamento*, que mantém a simetria do reticulado e, em combinação com a distorção de Bain, produz um plano não-distorcido. Na maioria dos casos, este plano possui uma orientação espacial diferente nos reticulados da matriz e do produto;
- Uma *rotação do reticulado transformado*, de modo que o plano não-distorcido tenha a mesma orientação espacial nos cristais da matriz e do produto.

A deformação por cisalhamento, necessária para a TMR, pode se desenvolver por duas maneiras: como resultado de escorregamento ou como resultado de maclagem mecânica. O tipo de deformação introduzido durante a transformação depende do sistema de liga, mas geralmente, a maclagem é introduzida em ligas com TMR. Na liga Cu-Al-Ni, por exemplo, durante a transformação termoelástica  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ , a deformação da rede ocorre por maclagem, apresentando uma magnitude de cisalhamento de 0,0932 e dilatação para deformação de 0,032 (Otsuka e Shimizu, 1969; Comstock *et al.*, 1996; Otsuka e Wayman, 1999).

A maclagem é descrita quando dois cristais “gêmeos” são definidos por simetria em relação aos planos espelhados ou eixos rotacionais. As maclas geralmente são observadas em martensitas sob microscopia ótica ou eletrônica (Otsuka e Wayman, 1999). A Figura 2.4 apresenta a microestrutura da TMR  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ , originando maclas durante múltiplos ciclos de TMR (a) (Pereira, 2006) e, após envelhecimento e carregamento mecânico (b) (Picornell *et al.*, 2001), de duas ligas monocristalinas Cu-Al-Ni.

A existência de relações de orientações bem definidas e de um plano hábito entre a rede da fase matriz e a da fase resultante é também uma característica geralmente associada às TMR. 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 e Shimizu, 1969). O plano de hábito pertence às duas fases e, segundo a teoria de Wechsler, Lieberman e Read (1953), é um plano de distorção

nula somente numa escala macroscópica. Nas ligas do sistema Cu-Al-Ni o plano hábito, que separa a fase martensítica  $\gamma'_1$  e a matriz  $\beta_1$ , possui os índices  $\{331\}_{\beta_1}$  (Otsuka e Shimizu, 1969).

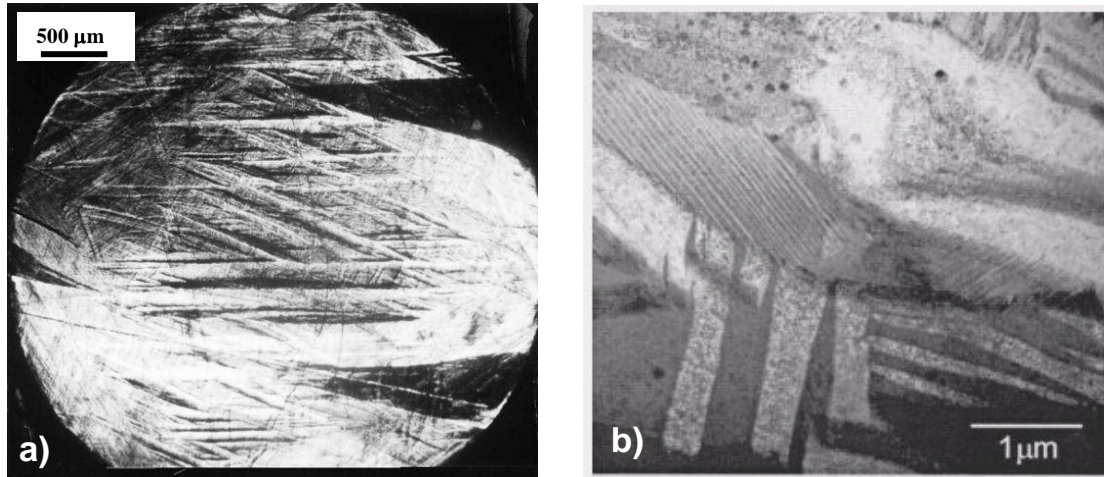


Figura 2.4 – Microestrutura de duas ligas monocristalinas Cu-Al-Ni após múltiplos ciclos de TMR (a) (Pereira, 2006) e após envelhecimento e carregamento mecânico (b) (Picornell *et al.*, 2001).

É necessário mencionar a multiplicidade de orientações que podem ser obtidas numa TMR. As considerações simétricas determinam que em todas as ligas com TMR, na qual a fase austenítica tem simetria CCC, existem vinte e quatro variantes de cisalhamento onde as variantes martensíticas podem se desenvolver. Na liga In-Tl, por exemplo, os vinte e quatro planos hábitos possíveis estão bem próximos dos planos  $\{110\}$ , o que significa que existem quatro orientações de plano hábito agrupadas em torno de cada um dos seis planos  $\{110\}$ . A mudança de forma entre as variantes tende a causar a eliminação de uma em relação à outra; como resultado, pouca deformação macroscópica é gerada (Delaey *et al.*, 1978; Reed Hill, 1994; Otsuka e Wayman, 1999).

Estes vinte e quatro sistemas de transformação situam-se em uma posição idêntica à outra numa projeção estereográfica. A Figura 2.5 apresenta a distribuição das orientações do pólo de plano hábito em uma projeção para a liga Cu-Al-Ni. Os pólos são dados no sistema de coordenada da austenita e são representados por pequenas flechas. Cada flecha indica o deslocamento na orientação de um vetor normal ao plano hábito, promovido pela TMR através dos pares das variantes

martensíticas correspondentes. Para a liga Cu-Al-Ni ( $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ ) o pólo de plano hábito está aproximadamente entre  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  (Comstock *et al.*, 1996).

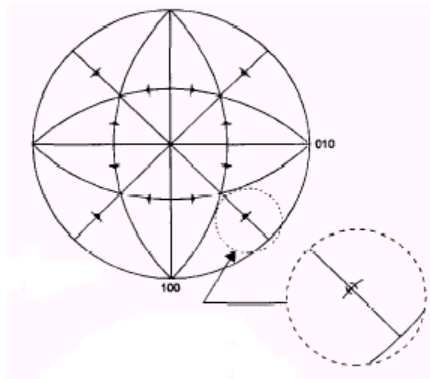


Figura 2.5 – Representação estereográfica para os pólos de plano hábito e correspondentes direções de deformação, determinada pela teoria de cristalografia martensítica (Comstock *et al.*, 1996).

A Tabela 2.1 (Comstock *et al.*, 1996) apresenta os possíveis parâmetros de correspondência das redes entre as fases, matriz e martensítica, durante a transformação  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$  da liga Cu-Al-Ni.

A distorção resultante desde a formação da martensita pode ser expressa através de um vetor de deformação cisalhante, paralelo ao plano hábito e, através de um vetor de deformação de dilatação, normal ao plano hábito. Nas ligas com TMR, a mudança de volume associada com a transformação é pequena, comparada com a deformação de cisalhamento. Isto possibilita a deformação de forma, associada com a TMR, através de pares das variantes martensíticas correspondentes, representada com precisão razoável pela combinação plano hábito/vetor de cisalhamento. Para a liga Cu-Al-Ni, este sistema de transformação é determinado como (Comstock *et al.*, 1996):

$$\{0,7276, .0,6347, .0,2603\} / \langle 0,6787, .0,7213, .0,1384 \rangle$$

Landa *et al.* (2006) avaliaram a correspondência entre as redes, austenítica e uma única variante martensítica, durante TMR  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$  de uma liga monocristalina Cu-Al-Ni. A Figura 2.6 apresenta de modo esquemático a distorção, as orientações e as dimensões dos prismas. Vale mencionar que ainda não existe uma boa concordância entre os autores, mesmo avaliando a relação em um mesmo sistema de liga (Comstock *et al.*, 1996; Landa *et al.*, 2006).

Tabela 2.1: Dados da teoria cristalográfica da martensita  $\gamma'_1$  da liga Cu-Al-Ni.

(Comstock *et al.*, 1996)

| Parâmetro Austenita $DO_3$ (nm) | Parâmetro Martensita 2H (nm)           | Correspondência de Rede<br>V = variantes;<br>m = martensita; a = austenita |                           |                           | Plano invariante da rede martensita |                              |
|---------------------------------|--|--|---------------------------|---------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| $a_0 = 0,5836$                  | a = 0,4382<br>b = 0,5356<br>c = 0,4222 | V  | [100]m                    | [010]m                    | [001]m                              | $\{1..1,5036..0,5036\}$<br>m |
|                                 |  | 1  | $\frac{1}{2}[011]a$       | $\frac{1}{2}[\bar{1}00]a$ | $\frac{1}{2}[0\bar{1}1]a$           |                              |
|                                 |  | 2  | $\frac{1}{2}[0\bar{1}1]a$ | $\frac{1}{2}[\bar{1}00]a$ | $\frac{1}{2}[01\bar{1}]a$           |                              |
|                                 |  | 3  | $\frac{1}{2}[101]a$       | $\frac{1}{2}[0\bar{1}0]a$ | $\frac{1}{2}[10\bar{1}]a$           |                              |
|                                 |  | 4  | $\frac{1}{2}[10\bar{1}]a$ | $\frac{1}{2}[0\bar{1}0]a$ | $\frac{1}{2}[\bar{1}01]a$           |                              |
|                                 |  | 5  | $\frac{1}{2}[100]a$       | $\frac{1}{2}[00\bar{1}]a$ | $\frac{1}{2}[\bar{1}10]a$           |                              |
|                                 |  | 6  | $\frac{1}{2}[\bar{1}10]a$ | $\frac{1}{2}[00\bar{1}]a$ | $\frac{1}{2}[\bar{1}10]a$           |                              |

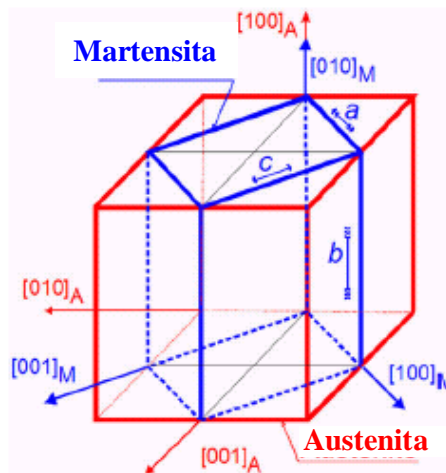


Figura 2.6 – Correspondência de rede entre a austenita CCC e uma variante martensítica do sistema ortorrômbico 2H (Landa *et al.*, 2006).

### 2.2.2 Aspectos Termodinâmicos das TMR

Ao descrever os aspectos termodinâmicos torna-se necessário apresentar as temperaturas críticas de transformação direta,  $M_s$  e  $M_f$ , que definem as temperaturas de início e fim de formação da martensita e as temperaturas críticas de transformação reversa,  $A_s$  e  $A_f$ , que definem as temperaturas de início e fim de formação da austenita. Uma fase cresce em relação à outra durante o resfriamento entre  $M_s$  e  $M_f$  ou durante o aquecimento entre  $A_s$  e  $A_f$ . As temperaturas de início e fim das transformações direta e reversa não se sobrepõem, evidenciando o fenômeno conhecido como histerese térmica de transformações ( $\Delta T$ ), como apresentado na Figura 2.7 (Matlakhova *et al.*, 1986).

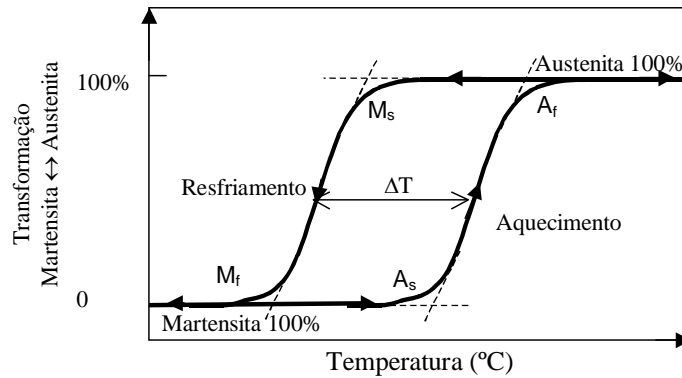


Figura 2.7 – Curva típica de transformação em função da temperatura para uma liga com TMR, quando ela é resfriada e aquecida (Adaptado de Matlakhova *et al.*, 1986).

Para ligas com TMR, testadas 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 a amostra é tensionada. As temperaturas críticas para as ligas que exibem TMR seguem a sequência:  $A_d < M_f < M_s < A_s < A_f < M_d$  (Wasilewski, 1971a).

As temperaturas críticas de TMR podem ser determinadas pela medida de algumas propriedades físicas em função da temperatura, já que muitas destas mudam drasticamente no início e no fim das transformações. A Figura 2.8 apresenta a histerese térmica, em torno de 25 K, obtida por medidas de resistividade elétrica durante o aquecimento e o resfriamento de uma liga monocristalina Cu-13,4%Al-4,1%Ni (Gastien *et al.*, 2003).

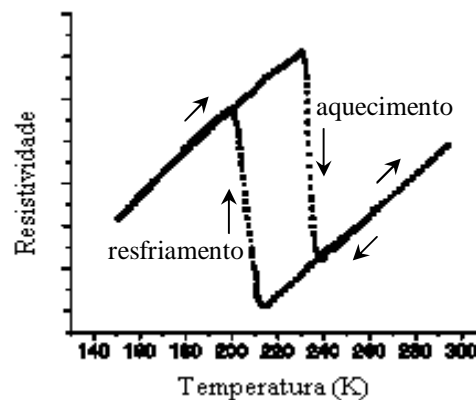


Figura 2.8 – Histerese térmica obtida pela variação da resistividade elétrica durante o resfriamento e o aquecimento da liga Cu-13,4Al-4,1Ni (Gastien *et al.*, 2003).



Para ligas com TMR, a fácil mobilidade da interface entre as fases martensítica e austenítica está associada à estreita histerese térmica, em torno de 3 à 50 °C, variando de acordo com o sistema metálico e sua composição. Por outro lado, nos sistemas de ligas que exibem transformações martensíticas não-termoelásticas, a histerese térmica pode atingir centenas de graus de modo que, a interface entre a matriz e a martensita é irreversível (Otsuka e Wayman, 1999).

Durante as TMR não existe variação na composição química da liga, deste modo, as curvas de energia livre de ambas as fases, matriz e martensítica, em função da temperatura, podem ser representadas esquematicamente como mostrado na Figura 2.9, onde  $T_0$  representa a temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as duas fases, e  $\Delta G^{P \rightarrow m}|_{M_s} = G^m - G^p$  simboliza a força motriz para a nucleação da martensita.  $G^m$  e  $G^p$  representam a energia livre de Gibbs da martensita e da fase matriz, respectivamente. O mesmo argumento aplica-se às transformações reversas. Assim,  $T_0$  foi aproximado para  $\frac{1}{2}(M_s + A_s)$ .

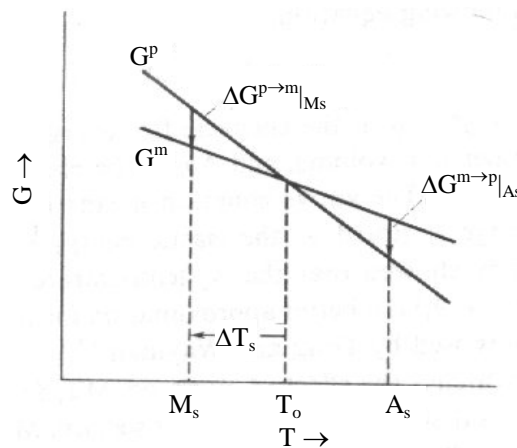


Figura 2.9 – Curvas de energia livre para as fases, matriz e martensítica, e suas relações com as temperaturas  $M_s$  e  $A_s$  (Otsuka e Wayman, 1999).

Deste modo, uma mudança na energia livre de um sistema sobre a transformação martensítica pode ser descrita com a seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (2.1)$$

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. Na maioria das TMRs,  $\Delta G_{nc}$  é igual a  $\Delta G_c$ . O super-resfriamento de  $\Delta T_s$  é necessário para a nucleação da martensita, e o superaquecimento é necessário para a transformação reversa na Figura 2.9 (Otsuka e Wayman, 1999).

Kurdjumov e Khandros (1949) observaram o crescimento e a redução das plaquetas de martensita sob resfriamento e aquecimento em uma liga de Cu-Al-Ni, considerando o equilíbrio termoelástico entre a energia química e a energia elástica, que resiste ao avanço da transformação (Kurdjumov e Handros, 1949; Otsuka e Shimizu, 1970).

Olson e Cohen (1975) consideraram o equilíbrio termoelástico mais quantitativo e derivado da seguinte equação:

$$\Delta g_c + 2\Delta g_e = 0 \quad (2.2)$$

onde  $\Delta g_c = g^m - g^p$  é a mudança de energia livre química entre a matriz e a martensita por unidade de volume, e  $\Delta g_e$  é a energia elástica de deformação em torno da plaqueta de martensita.

A Equação 2.2 significa que metade da mudança de energia livre química é armazenada como uma energia elástica em uma amostra. A partir desta análise, os autores mostraram que a temperatura  $A_s$  pode estar abaixo de  $T_o$ . Assim, a Equação 2.3 é a melhor aproximação para a transformação termoelástica (Otsuka e Wayman, 1999).

$$T_o = \frac{1}{2} (M_s + A_f) \quad (2.3)$$

A TMR pode se desenvolver pelo mecanismo de cisalhamento, portanto, quando uma tensão é aplicada pode interagir neste processo. Se a tensão auxilia ou se opõe a transformação, ela pode ser facilmente determinada através do cálculo do trabalho realizado no sistema pela tensão aplicada. Se o trabalho é positivo, a tensão auxilia a transformação, e vice-versa (Otsuka e Wayman, 1999).

Para análise do efeito da tensão na TMR aplica-se a relação Clausius-Clapeyron modificada. A equação para uma tensão uniaxial é descrita de acordo com a Equação 2.4:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon} = -\frac{\Delta H^*}{\varepsilon T} \quad (2.4)$$

onde  $\sigma$  é uma tensão uniaxial,  $\varepsilon$  é a deformação,  $\Delta S$  é a entropia de transformação por unidade de volume. Esta equação é aplicada para temperaturas de equilíbrio, mas pode ser utilizada para as temperaturas  $M_s$ , quando a força para iniciar a transformação é independente da temperatura e tensão (Otsuka e Wayman, 1999).

Na e Huang (2006) estudaram as características de transformação das ligas com EMF, apresentando a evolução da fração da martensita ( $\xi^{A \rightarrow M}$ ) para quatro diferentes situações em um ciclo térmico, listadas abaixo, onde a energia de dissipação é simbolizada por  $E_{\text{fric}}$  e energia interna por  $W_{\text{int}}$ , Figura 2.10.

- Figura 2.10 (a):  $E_{\text{fric}} = 0$ ,  $W_{\text{int}} = 0$ . Então,  $M_s = M_f = A_s = A_f = T_{\text{equ}}$ .
- Figura 2.10 (b):  $E_{\text{fric}} \neq 0$ ,  $W_{\text{int}} = 0$ . Então,  $M_s = M_f < T_{\text{equ}} < A_s = A_f$ .
- Figura 2.10 (c):  $E_{\text{fric}} = 0$ ,  $W_{\text{int}} \neq 0$ . Então,  $M_s = A_f < M_f = A_s = T_{\text{equ}}$ .
- Figura 2.10 (d):  $E_{\text{fric}} \neq 0$ ,  $W_{\text{int}} \neq 0$ . Dependendo da magnitude  $W^{A \rightarrow M}$ ,  $M_f < M_s < A_s < A_f$  ou  $M_f < A_s < M_s < A_f$ .

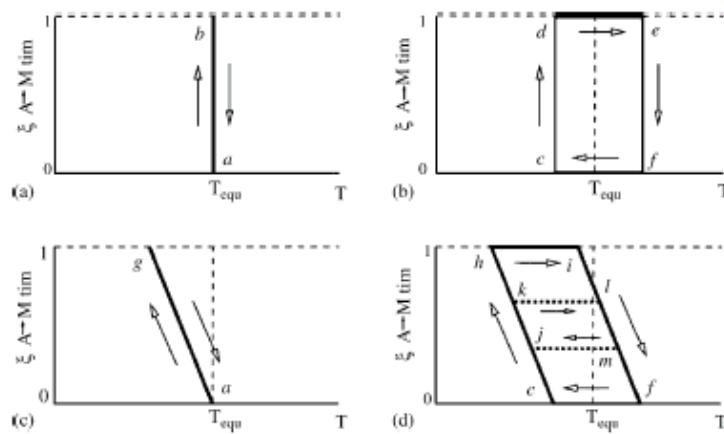


Figura 2.10 – TMR induzida termicamente. (a)  $E_{\text{fric}} = 0$ ,  $W_{\text{int}} = 0$ ; (b)  $E_{\text{fric}} \neq 0$ ,  $W_{\text{int}} = 0$ ; (c)  $E_{\text{fric}} = 0$ ,  $W_{\text{int}} \neq 0$ ; (d)  $E_{\text{fric}} \neq 0$ ,  $W_{\text{int}} \neq 0$  (Na e Huang 2006).

### 2.2.3 Dependência da Concentração Química das Ligas nas Características das TMR

Na literatura foram propostas algumas relações empíricas entre a temperatura crítica  $M_s$  e a composição química de ligas à base de cobre, pois, para aplicações comerciais esta correlação pode ser relevante. Entretanto, estas fórmulas apresentam divergências em relação à temperatura determinada experimentalmente.

Estas diferenças ocorrem devido a vários fatores que atuam no processamento das ligas. Contudo, uma boa concordância é obtida pela Equação 2.5, embora, não exista uma razão para a dependência linear (Recarte *et al.*, 1999).

$$M_s = A + B_i \%E_i \quad (2.5)$$

onde  $\%E_i$  é a concentração do elemento  $i$  e  $A$  e  $B_i$  são constantes.

Poucos estudos relatam a evolução das temperaturas e características de transformação, em ligas Cu-Al-Ni, como uma função da concentração. A comparação entre estes resultados torna-se difícil devido às diferentes condições de obtenção das ligas, tratamentos térmicos e/ou termomecânicos, que determinam diferentes estados microestruturais.

Recarte *et al.* (1999) realizaram um estudo sistemático das temperaturas e características de transformação de dezessete ligas monocristalinas Cu-Al-Ni com diferentes concentrações, as quais abrangem os interesses científicos e tecnológicos deste sistema. A temperatura crítica  $M_s$  foi determinada através de uma linear, Equação 2.6, onde é desconsiderado o tipo de martensita:

$$M_s \text{ (K)} = 2433 - 169,9 \%Al - 19,1 \%Ni \text{ (% em peso)} \quad (2.6)$$

A Figura 2.11 apresenta a forte relação entre a temperatura  $M_s$  e a concentração das ligas (% em peso). A temperatura  $M_s$  decresce, principalmente, com um ligeiro aumento do teor de alumínio (Recarte *et al.*, 1999).

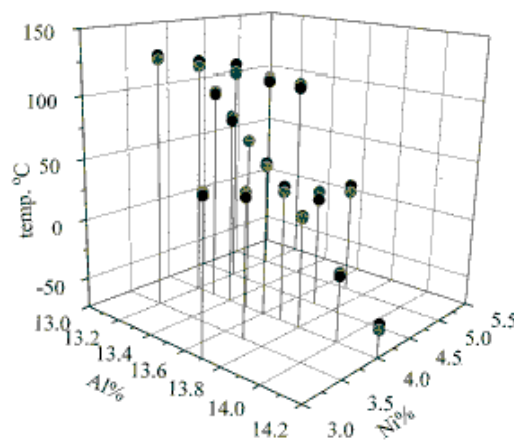


Figura 2.11 – Medidas experimentais e teóricas da temperatura crítica  $M_s$ .

O intervalo de confiança é  $\pm 8 \text{ }^\circ\text{C}$  (Recarte *et al.*, 1999).

Sabe-se que ligas com EMF, em particular ligas Cu-Al-Ni, podem sofrer uma única transformação ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  ou  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ ) ou uma transformação mista ( $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ ) dependendo da concentração da liga (Recarte *et al.*, 1999, Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007). Com o auxílio de resultados experimentais de outros pesquisadores, Recarte *et al.* (1999) relacionaram, através de um diagrama, o tipo de martensita que pode ser induzido termicamente, em função do teor de alumínio ou níquel, Figura 2.12. Entretanto, é necessário considerar a relativa estabilidade das fases martensíticas com a condição de tratamento de cada liga.

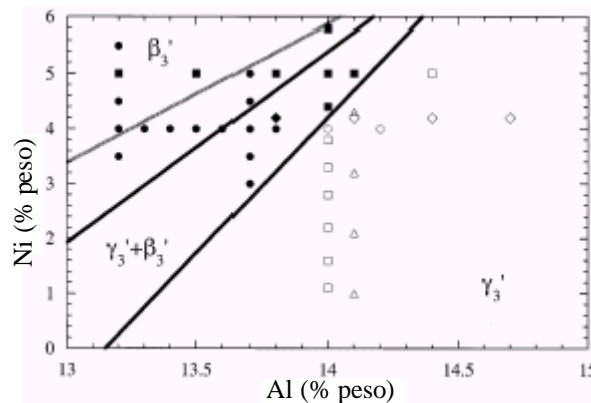


Figura 2.12 – Diagrama do tipo de martensita induzida termicamente em função do teor de alumínio e níquel (Recarte *et al.*, 1999).

Posteriormente, Recarte *et al.* (2004) estudaram as características de TMR de diversas ligas Cu-Al-Ni com EMF, em diferentes composições. Ficou confirmado que a transformação mista ( $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ ) está presente na estrutura de ligas Cu-13,7%Al-4%Ni (% em peso), a qual apresenta composição química análoga ao presente estudo.

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, estado de ordenação e tensões internas (Otsuka e Wayman, 1999).

## 2.2.4 Comparação das Ligas com TMR Monocristalinas e Policristalinas

É conhecido que as ligas monocristalinas apresentam melhores propriedades mecânicas e parâmetros de EMF quando comparadas às ligas policristalinas. A Tabela 2.2 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 para as ligas monocristalinas (Wasilewski, 1971b; Perkins, 1975; Priadko e Vahhi, 1997; Tadaki, 1999).

Tabela 2.2 – Comparação das propriedades úteis das principais ligas com EMF (Priadko e Vahhi, 1997; Otsuka e Wayman, 1999; Vahhi, 2006)

| 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         |

\* Tensão gerada durante o aquecimento ou aquela que pode gerar trabalho mecânico.

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 grão para grão. Além disso, 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 melhores propriedades mecânicas (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 fratura na fronteira dos grãos antes que a martensita seja induzida por tensão. Isso explica a atenção especial ao desenvolvimento e utilização prática das ligas monocristalinas com EMF. Naturalmente, as ligas policristalinas Cu-Al-Ni têm sido tradicionalmente rejeitadas para aplicações práticas devido as suas características mecânicas precárias. Com o objetivo de melhorar a ductilidade destas ligas, vários métodos de elaboração têm sido desenvolvidos, associado à adição de elementos quaternários, utilizados como refinadores de grão. Dentre os métodos empregados, a técnica de fusão a plasma tem sido explorada como uma alternativa para sua produção. Pesquisas apresentam bons resultados, com um futuro promissor para a produção industrial, entretanto, poucos estudos avaliam seu uso prático (Ibarra *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2006a; Silva *et al.*, 2006b; Queiroga *et al.*, 2006).

### 2.3 Comportamento das Ligas Monocristalina e Policristalina com TMR Durante Deformação

Visto que a formação das plaquetas martensíticas envolve uma mudança de forma de um volume finito da matéria, uma tensão aplicada em uma liga pode influenciar as TMR (Reed Hill, 1994).

Para as ligas com TMR, é típico ocorrer a deformação 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.

O comportamento da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni durante a deformação por compressão, à temperatura ambiente ( $T < M_s = 350\text{K}$ ) foi avaliado por Picornell *et al.* (2006). A liga apresenta um patamar de pseudo-escoamento com cerca de 10 % e uma tensão de escoamento de 150 MPa, onde ocorre o acúmulo de deformação reversível e reorientação das fases martensíticas  $\beta'_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ , Figura 2.13.

Quando uma tensão é aplicada em uma liga com TMR a uma temperatura acima de  $M_s$ , geralmente ocorre a transformação da austenita para a martensita. A martensita induzida mecanicamente reverte-se sob o descarregamento. A Figura 2.14 apresenta a curva tensão-deformação de uma liga monocristalina Cu-Al-Ni quando carregada e descarregada a 400 K, acima da temperatura crítica  $A_f$ . Nota-se que a deformação foi completamente recuperada, devido ao comportamento de SE (Novák *et al.*, 2001).

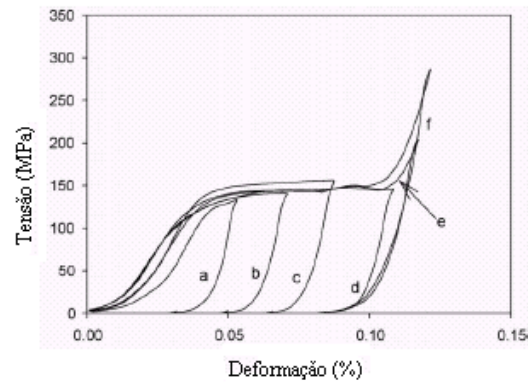


Figura 2.13 – Curvas tensão-deformação da liga Cu-13,5%Al-4,0%Ni sob diferentes deformações obtidas à temperatura ambiente ( $T < M_s$ ) (Picornell *et al.*, 2006).

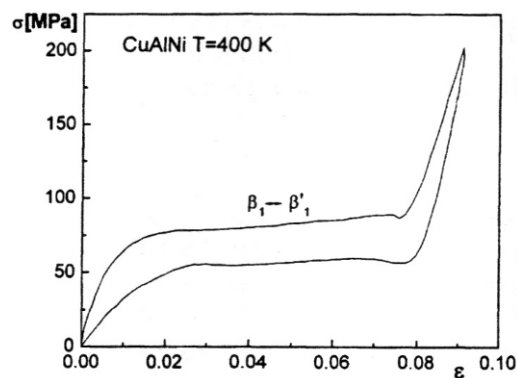


Figura 2.14 – Curva tensão-deformação da liga monocristalina Cu-Al-Ni ( $T = 400$  K). (Novák *et al.*, 2001)

É conhecido que em monocristais Cu-Al-Ni as transformações  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  e  $\beta'_1 \rightarrow \alpha'_1$  podem ser induzidas sucessivamente por aplicação de tensões, Figura 2.15 (Otsuka e Wayman, 1999).

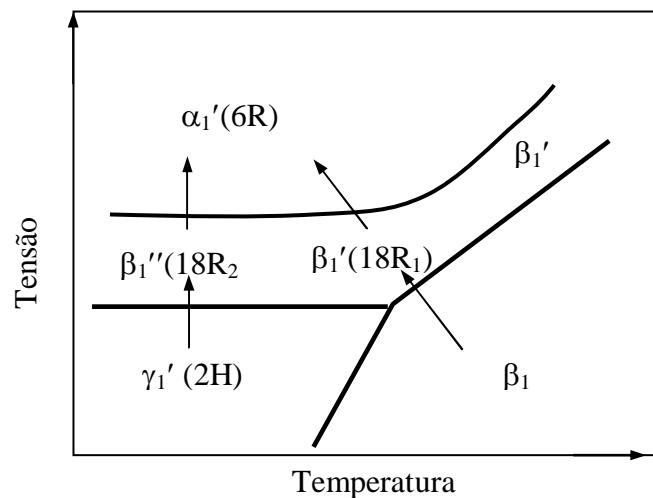


Figura 2.15 – Diagrama de fases para uma liga monocristalina Cu-Al-Ni, tendo como coordenadas tensão e temperatura (Adaptado de Otsuka e Wayman, 1999).



Picornell *et al.* (2004) estudaram a relação tensão-temperatura sob modo de compressão em monocristais Cu-Al-Ni. A Figura 2.16 apresenta a tensão crítica necessária para o desenvolvimento da transformação  $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$  (inclinação positiva) ou  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$  (inclinação negativa). Para o intervalo que corresponde à transformação  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$  observa-se um aumento na tensão com o aumento da temperatura, pois, em temperaturas mais elevadas, a fase matriz  $\beta_1$  torna-se mais estável e uma maior tensão é requerida para a martensita induzida mecanicamente. Isto está de acordo com a relação de Clausius-Clapeyron, desde que a  $\Delta H$  seja exotérmica na Equação 2.4 (Otsuka e Wayman, 1999).

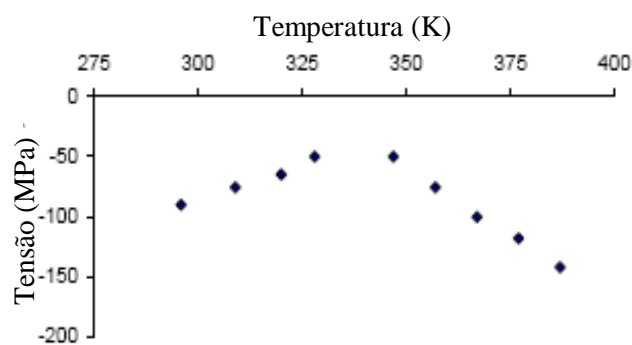


Figura 2.16 – Tensão crítica versus temperatura. Transformação  $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$  (inclinação positiva) e  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$  (inclinação negativa) (Picornell *et al.*, 2004).

Sari e Kirindi (2008) avaliaram o efeito da deformação nas propriedades mecânicas de uma liga policristalina Cu-Al-Ni com três diferentes tratamentos térmicos e têmpera, ilustrado pela Figura 2.17: homogeneização a 950 °C durante 120 min. (amostra A); homogeneização a 950 °C durante 40 min. (amostra B) e homogeneização a 650 °C durante 40 min. (amostra C). Foi observado que ambas as fases martensíticas  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$  coexistem na estrutura da liga, antes e após deformação por compressão até alcançar a fratura.

A Figura 2.17 (a) apresenta a curva tensão-deformação da amostra A que exhibe as características clássicas das ligas com EMF: região elástica (I) seguido pelo patamar de pseudo-escoamento (II) e regime de endurecimento (III). Próximo ao patamar ocorre à transformação induzida martensita-martensita e reorientação das multi-variantes. As variantes resultantes são aquelas mais favoravelmente orientadas com relação à tensão aplicada e aos grãos vizinhos. O endurecimento da região III é o resultado da acumulação de defeitos durante a deformação plástica e crescimento de determinadas variantes (Sari e Kirindi, 2008).

A curva da amostra B, Figura 2.17 (b), mostra dois estágios no carregamento. O primeiro estágio não-linear (I) representa a reorientação das multivariantes martensíticas. Nesta região, a reorientação das martensitas pode não ser completa e algumas variantes podem persistir até elevadas tensões (Sakamoto e Shimizu, 1986). O segundo estágio (II) mostra um aumento quase linear na tensão e representa alguma transformação induzida martensita-martensita, somada à sua reorientação. A Figura 2.17 (c) mostra que a temperatura de tratamento térmico tem considerável influência no comportamento mecânico. A amostra exhibe endurecimento com curva tensão-deformação com estágio linear.

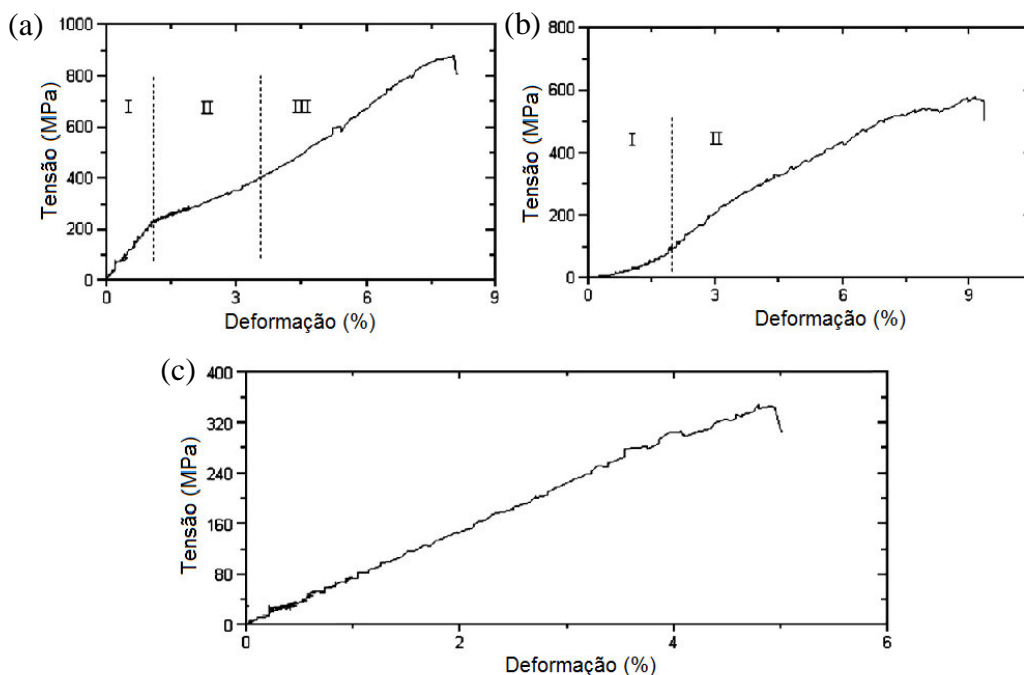


Figura 2.17 – Curvas tensão-deformação obtidas através de testes de compressão da liga policristalina Cu-Al-Ni com diferentes tratamentos térmicos e têmpera: homogeneização a 950 °C por 120 min. (a); homogeneização a 950 °C por 40 min. (b) e homogeneização a 650 °C por 40 min. (c) (Sari e Kirindi, 2008).

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 *et al.* (1999, 2001) avaliaram a anisotropia da transformação martensítica em ligas à base de Cu-Al-Ni e concluíram que a mesma orientação de ensaios mecânicos pode resultar em diferentes transformações  $\beta_1$ - $\beta'_1$  e  $\beta_1$ - $\gamma'_1$  quando avaliados sentidos diferentes, ensaios de tração e compressão.

A deformação plástica da fase matriz também pode afetar a formação da martensita, aumentando as deformações internas e facilitando a nucleação da martensita. Desse modo, a martensita pode ser formada quando o metal é deformado plasticamente em temperaturas acima de  $M_s$ . O volume da martensita formada diminui com o aumento da temperatura. É comum designar por  $M_d$  a maior temperatura na qual a martensita pode ser induzida por tensão (Reed Hill, 1994).

É importante mencionar que as temperaturas críticas de TMR podem aumentar ou diminuir com a aplicação de tensões. Por exemplo, suponha que a deformação macroscópica está associada à formação de uma plaqueta martensítica apenas por cisalhamento. Se o sentido da tensão de cisalhamento aplicada fosse o mesmo sentido da deformação, a tensão ajudaria à formação da plaqueta. Deve-se esperar uma força motriz mais baixa para a reação e  $M_s$  deveria aumentar. Analogamente, se o vetor de cisalhamento for oposto, a formação da plaqueta torna-se a mais difícil e a temperatura  $M_s$  deverá diminuir. Uma tensão de cisalhamento aplicada não necessariamente abaixa  $M_s$ , devido à multiplicidade de planos hábito em que a martensita pode se formar. Embora a plaqueta possa não estar orientada favoravelmente com relação à tensão é muito provável que existam outras orientações mais favoráveis (Reed Hill, 1994).

De acordo com a Equação 2.4 é inferido que as tensões externas aplicadas sempre resultam em um aumento da temperatura  $M_s$  (Otsuka e Wayman, 1999).

Font *et al.* (2003) avaliaram que as temperaturas de TMR da liga Cu-Al-Ni variam linearmente de acordo com a tensão aplicada, Figura 2.18. Para uma maior tensão aplicada uma maior temperatura é requerida para iniciar a transformação martensítica ( $M_s$ ) ou reverter a martensita induzida por tensão para fase matriz ( $A_s$ ).

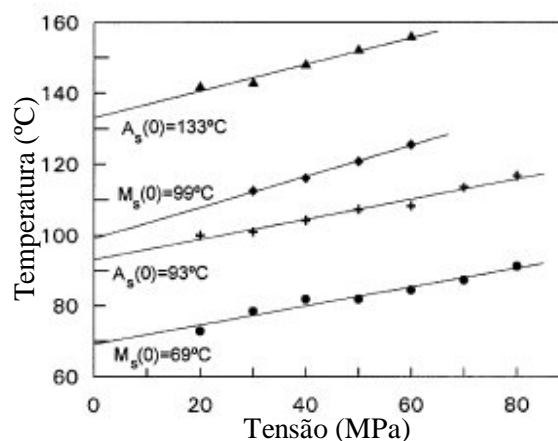


Figura 2.18 – Temperaturas críticas de TMR em função da tensão aplicada em uma liga Cu-Al-Ni (Font *et al.*, 2003).

## 2.4 Efeitos Não Elásticos

### 2.4.1 Efeito de Memória de Forma Simples

Os materiais metálicos, que demonstram a capacidade de retornar sua forma ou tamanho, previamente definidos, quando submetidos a um ciclo térmico apropriado, são designados ligas com Efeito Memória de Forma (EMF). Geralmente estes materiais podem ser facilmente deformados plasticamente a uma temperatura relativamente baixa (abaixo de  $A_f$ ) e, ao serem expostos a uma temperatura mais elevada (acima de  $A_f$ ) recuperam sua forma original (Perkins, 1975, Otsuka e Wayman, 1999).

A Figura 2.19 apresenta de modo simplificado o mecanismo do EMF. Um monocrystal foi resfriado da fase austenítica até uma temperatura abaixo de  $M_f$ . Com isto, as variantes martensíticas são desenvolvidas e se auto-acomodam. Se uma tensão externa é aplicada, as fronteiras se movem para acomodar a tensão, e quando a tensão é relativamente alta, o cristal torna-se 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 (Otsuka e Wayman, 1999; Amengual, 2005). Quando o EMF é manifestado após a deformação e aquecimento denomina-se efeito de memória de forma simples (*one-way shape memory effect*). Se a variação de forma também for manifestada durante o resfriamento, denomina-se efeito de memória de forma reversível, EMFR (*two-way shape memory effect*).

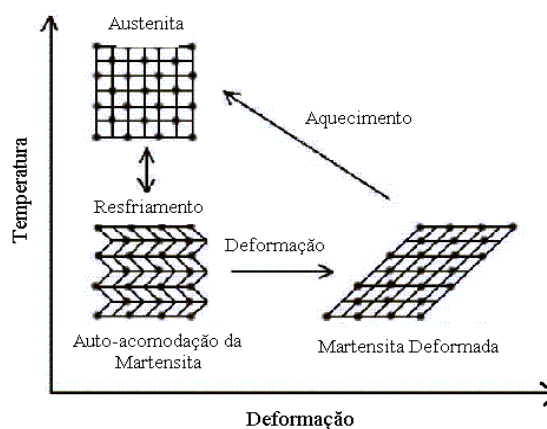


Figura 2.19 – Mecanismo esquemático do EMF (Amengual, 2005)

### 2.4.2 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 à temperatura abaixo de  $M_f$ , sua forma muda-se em sentido à direção da tensão aplicada, desenvolvendo-se o EMF de modo repetitivo (Matlakhova *et al.*, 1986; Otsuka e Wayman, 1999; Amengual, 2005).

A Figura 2.20 apresenta ciclo de transformação mostrando o EMFR da liga monocristalina Cu-13,8%Al-4%Ni durante treinamento de compressão.

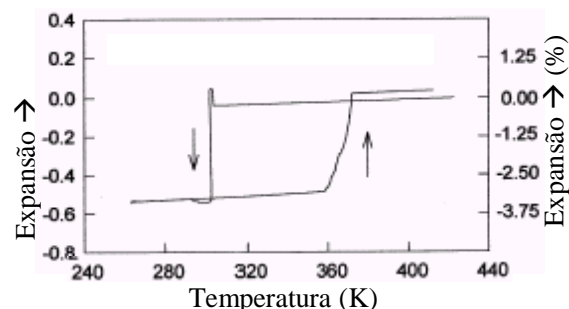


Figura 2.20 – Curva dilatométrica da liga Cu-13,8%Al-4%Ni (% em peso) obtida durante treinamento de compressão (Picornell *et al.*, 1999).

### 2.4.3 Superelasticidade

A superelasticidade (SE) é um fenômeno no qual o material, que exibe o EMF, consegue 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; Amengual, 2005).

A Figura 2.21 apresenta o comportamento superelástico de uma liga monocristalina Cu-Al-Ni submetida ao ensaio de deformação, mantendo a temperatura dos ensaios acima de  $A_f$ , aproximadamente a 440 K. Picornell *et al.*

(2006) avaliaram que tanto através dos cálculos teóricos (linhas pontilhadas) quanto através dos resultados experimentais (linhas cheias), o patamar de pseudoescoamento sofre alterações comparáveis tanto no carregamento como no descarregamento, de acordo com as deformações aplicadas que sofrem o retorno.

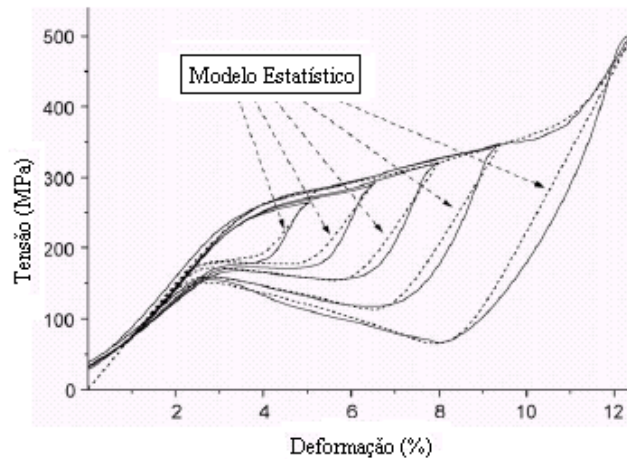


Figura 2.21 – Comportamento superelástico da liga Cu-13,5%Al-4,0%Ni (% em massa) realizado à 440K ( $T \gg A_f$ ) (Picornell *et al.*, 2006).

#### 2.4.4 Efeito tipo “borracha” (“*rubber-like effect*”)

O fenômeno designado por efeito “borracha” é por analogia denominado termoelasticidade ou pseudoelasticidade induzida por reorientação. O comportamento é similar a superelasticidade, entretanto, ocorre somente no estado martensítico (Otsuka e Wayman, 1999; Amengual, 2005). Refere-se ao movimento das interfaces entre as variantes martensíticas. O deslocamento destas interfaces pode ter um caráter reversível ou irreversível. Quando o movimento das interfaces é reversível, a deformação macroscópica será o resultado de uma deformação elástica  $\varepsilon_e$  (em geral linear com  $\varepsilon$ ) e de uma deformação reversível  $\varepsilon_{reor}$  associada ao movimento reversível das interfaces. Para uma dada tensão  $\sigma$ , a deformação total reversível é superior à deformação elástica  $\varepsilon_e$ . O declive da curva  $\sigma$  versus  $\varepsilon$  é inferior ao módulo de elasticidade  $\sigma/\varepsilon_e$ , Figura 2.22 (Otsuka e Wayman, 1999; Amengual, 2005).

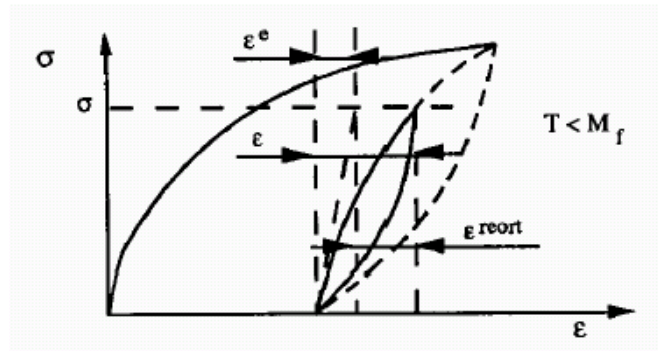


Figura 2.22 – Elasticidade associada ao movimento reversível das interfaces entre as variantes da martensita (Amengual, 2005).

#### 2.4.5 Relação entre EMF e SE

A relação entre o EMF e a SE é apresentada esquematicamente na Figura 2.23. Em princípio, ambos os fenômenos são observados em uma mesma amostra, dependendo da temperatura de teste e da tensão crítica de escorregamento. O EMF ocorre abaixo da temperatura  $A_s$ , seguido pelo aquecimento acima de  $A_f$ , enquanto que a SE ocorre acima de  $A_f$ , onde as martensitas são completamente instáveis na ausência de tensão. Entre as temperaturas  $A_s$  e  $A_f$  ambas ocorrem parcialmente. Na Figura 2.23, a reta inclinada positivamente representa a tensão crítica para induzir a martensita (TIM), segundo a relação de Clausius Clapeyron. A reta inclinada negativamente (A ou B) representa a tensão crítica para o escorregamento. Para que o escorregamento não se recupere sob aquecimento ou descarga, a tensão deve ser abaixo das retas para realizar o EMF ou SE. A SE não é realizada se a tensão crítica estiver abaixo da linha B, desde que o escorregamento esteja antes do início da TIM (Otsuka e Wayman, 1999).

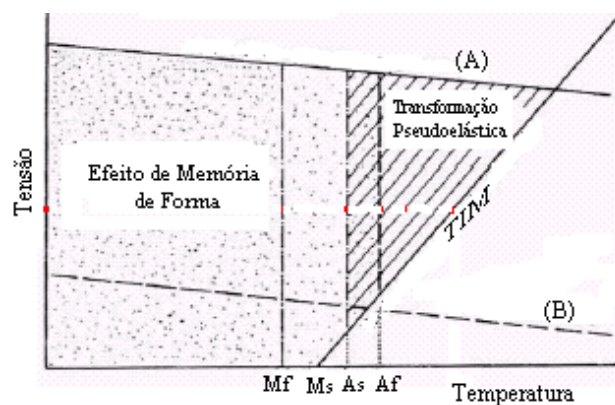


Figura 2.23 – Diagrama tensão-temperatura, representando a região do EMF e SE. (A) representa a tensão crítica para uma alta tensão e (B) representa a tensão crítica para uma baixa tensão (Otsuka e Wayman, 1999).

## 2.5 Estrutura e Propriedades das Ligas com EMF Submetidas a Tratamentos Termo-Cíclicos

A principal caracterização física das ligas que exibem o EMF é a determinação das temperaturas críticas de TMR. Nos estudos científicos e nas aplicações tecnológicas destas ligas é fundamental que tais temperaturas sejam controláveis durante sua vida útil. Visando a ocorrência do EMF de modo repetitivo, estas ligas requerem um largo número de ciclos térmicos, com o objetivo de obter a estabilidade do EMF na estrutura e propriedades destes materiais (Morin e Trivero, 1995; Tadaki, 1999; He *et al.*, 2006; Pereira *et al.*, 2006).

O Tratamento Termo-Cíclico (TTC) pode ser definido como um fenômeno no qual o material susceptível a TMR, é resfriado e aquecido numa faixa de temperatura, acima e abaixo das temperaturas críticas de TMR, estando livre de tensões aplicadas ou sob cargas, através de múltiplos ciclos (Pereira, 2006).

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 pode contribuir adversamente na aplicabilidade das ligas com EMF, promovendo mudanças nas características de transformações, tais como, temperaturas críticas de TMR e ordenação das fases participantes (Nakata *et al.*, 1985; Otsuka e Wayman, 1999).

Em relação aos parâmetros macroscópicos das TMR, temperaturas e histerese de transformação, existem na literatura muitas contradições. Alguns autores relatam o aumento da temperatura crítica  $M_s$  após TTC, enquanto outros relatam a diminuição. Contradições similares existem para as temperaturas de transformação  $A_s$ ,  $A_f$  e  $M_f$ , bem como, na grandeza da histerese térmica (Nakata *et al.*, 1985; Tadaki, 1999). Admite-se que todas as observações experimentais estão corretas, visto que, as características de transformação podem ser influenciadas de acordo com a combinação complexa entre os parâmetros internos e externos. Os parâmetros internos são: o sistema de liga, a composição da liga, o tipo de transformação, a estrutura da rede, incluindo os defeitos. Os parâmetros externos são: tipo de tratamento termomecânico, o procedimento do treinamento, a tensão



aplicada, a deformação de memória imposta, a amplitude de temperatura cíclica, a temperatura absoluta de equilíbrio (Nakata *et al.*, 1985; Tadaki, 1999).

Várias técnicas têm sido empregadas no estudo do comportamento de transformação de diferentes ligas com EMF, tais como, calorimetria exploratória diferencial, calorimetria exploratória diferencial modulada, medidas de resistividade elétrica, medidas de atrito interno, energia termoelétrica, caracterização acústica, análise termomecânica, difração de raios-X, dentre outras. Utilizando estas técnicas, as temperaturas críticas das transformações martensíticas das ligas metálicas têm sido caracterizadas extensivamente por vários pesquisadores, tanto no estado inicial quanto após TTC, ensaios de deformação, envelhecimento, irradiação, etc (Uchil *et al.*, 1999; Uchil *et al.*, 2002b; Silva *et al.*, 2006c; Gong e Han, 2007).

Na Figura 2.24, 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 (Nakata *et al.*, 1985; Tadaki, 1999).

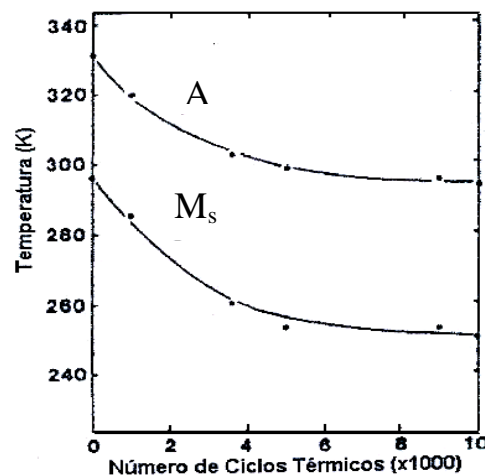


Figura 2.24 – Variação nas temperaturas  $M_s$  e  $A_f$  em função do número de ciclos térmicos numa liga Cu-13,5%Al-4,0%Ni com EMF (Tadaki, 1999).

Sendo o tipo de transformação uma das características internas da liga, a densidade de discordâncias acumuladas pelo TTC pode variar com modo de transformação. Por exemplo, a quantidade de discordâncias produzidas pela repetição da transformação  $DO_3 \leftrightarrow 18R$  é maior que pela transformação  $DO_3 \leftrightarrow 2H$ . A

variação na quantidade de discordâncias pode ser atribuída às diferenças nas estruturas atômicas das interfaces martensita/austenita (Tadaki, 1999).

Conforme dito anteriormente, ligas Cu-13,7%Al-4%Ni (% em peso) com EMF podem sofrer uma transformação mista ( $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ ) (Recarte *et al.*, 1999; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007). Em trabalhos reportados na literatura (Gastien *et al.*, 2006; Gastien *et al.*, 2008), pesquisadores avaliam que durante ciclos térmicos e/ou pseudoelásticos de ligas monocristalinas com TMR  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ , a estrutura  $\gamma'_1$  é gradualmente inibida e completamente inibida com maior número de ciclos. Duas contribuições foram propostas para explicar a inibição da martensita  $\gamma'_1$ . A primeira trata-se da geração de falhas no empacotamento atômico da fase martensítica  $\gamma'_1$  devido às discordâncias incorporadas na fase de alta temperatura  $\beta_1$ . Essas falhas aumentam a energia livre das variantes, onde o vetor de Burgers dos deslocamentos encontra-se fora de seu plano basal. O outro é oriundo da interação entre o campo de tensões geradas na estrutura e variantes da martensita  $\gamma'_1$ . Foi observado que os defeitos interagem diferentemente com cada variante martensítica, criando um campo energético de desequilíbrio que torna difícil a criação de um plano hábito não distorcido e finalmente, inibe a formação da estrutura martensítica  $\gamma'_1$  (Gastien *et al.*, 2006; Gastien *et al.*, 2008).

Os efeitos de TTC nas características de transformação têm sido extensivamente investigados (Lin *et al.* 1995; Uchil *et al.* 2002a; Uchil *et al.* 2002b; He *et al.*, 2006; Pereira *et al.*, 2006; Patabi *et al.* 2007), entretanto, ainda são restritas as informações em relação ao TTC em ligas à base de Cu-Al-Ni, mas, devido à analogia dos mecanismos nas ligas com EMF, pode-se avaliar a influência dos tratamentos em sua estrutura e propriedades.

Lin *et al.* (1995) estudaram o efeito de TTC em ligas Cu-Zn-Al que exibem o EMF. As amostras foram imersas em água controlada termicamente entre as temperaturas de 8 e 95 °C, intervalo que abrange as temperaturas críticas de TMR da liga. Com o aumento dos ciclos térmicos observa-se que a histerese se desloca para temperaturas mais baixas; entretanto, a deformação recuperável permanece constante, Figura 2.25 (a). A diminuição na amplitude da histerese térmica, Figura 2.25 (b), indica que a mobilidade da interface entre as fases martensita/austenita é aumentada com o tratamento. A densidade de discordâncias após o TTC foi estimada através da microdureza Vickers, na qual os valores permanecem relativamente constantes, Figura 2.26.

A característica essencial da TMR é o equilíbrio entre a mudança na energia química livre, a qual promove a transformação; e a mudança na energia de deformação elástica, a qual opõe-se a transformação. Lin *et al.* (1995) concluíram que, a diminuição na taxa de transformação, caracterizada pelo aumento dos intervalos  $M_s-M_f$  ou  $A_s-A_f$ , Figura 2.25 (b), sugere que os ciclos térmicos aumentam a energia de deformação elástica armazenada e retardam a transformação de memória de forma.

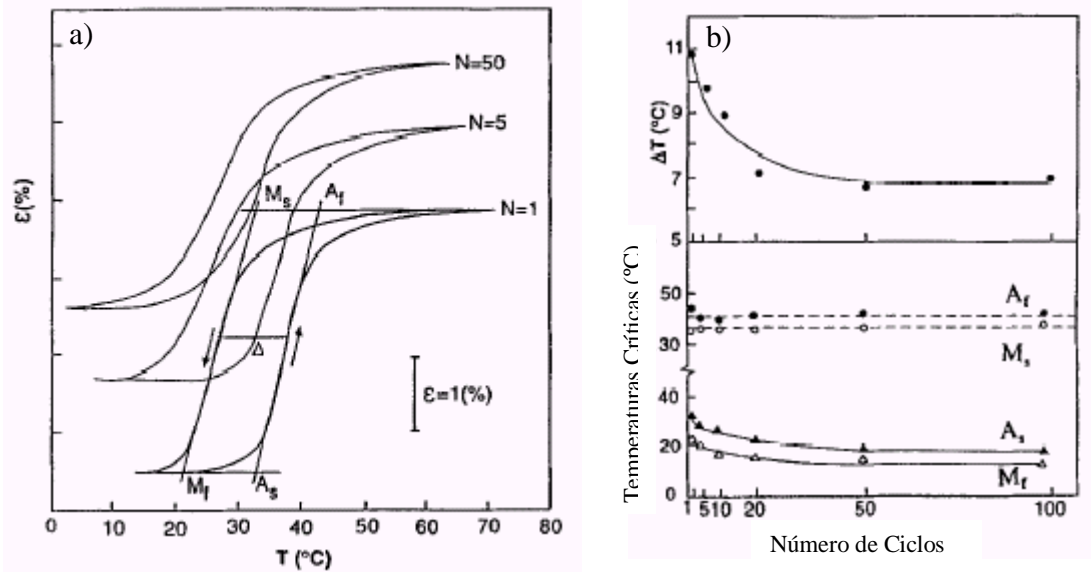


Figura 2.25 – Deformação de memória ( $\epsilon$ ) versus temperatura ( $T$ ) após 1, 5 e 50 ciclos térmicos (a). Temperaturas críticas versus número de ciclos (Lin *et al.*, 1995)

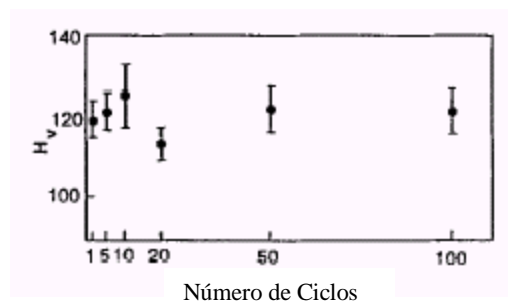


Figura 2.26 – Microdureza Vickers versus números de ciclos térmicos (Lin *et al.*, 1995).

He *et al.* (2006) investigaram o comportamento de transformação de uma liga  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$  com EMF submetida a medidas calorimétricas durante vários ciclos térmicos, Figura 2.27 (a). Os autores explicam que o acúmulo de discordâncias introduzidas na estrutura no início do processo acelera a taxa de transformação, resultando na redução dos intervalos  $M_s-M_f$  e  $A_s-A_f$ , e na estabilidade das características de transformação com o aumento dos ciclos, Figura 2.27 (b).

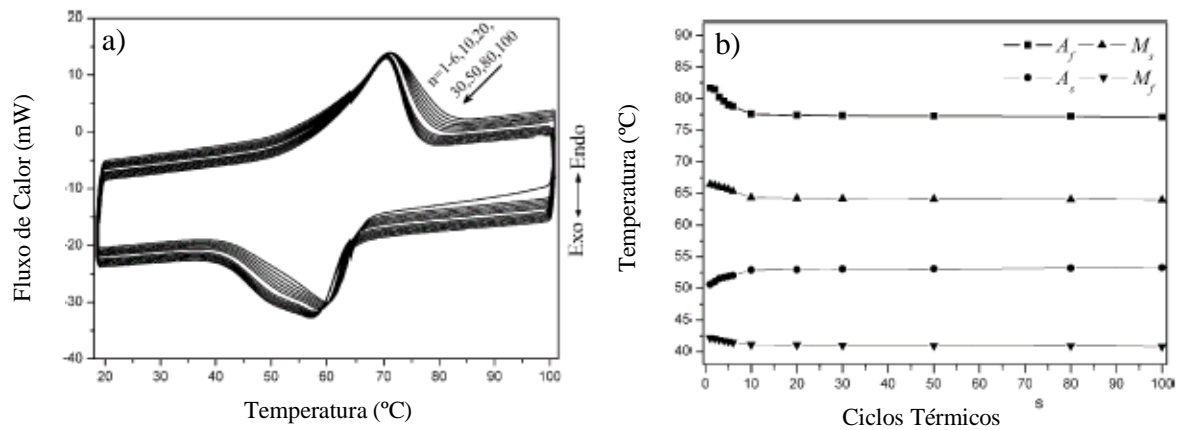


Figura 2.27 – Comportamento de transformação (a) e temperaturas críticas de TMR da liga  $Ti_{50}Ni_{43}Cu_7$  em função dos ciclos térmicos (He *et al.*, 2006).

As mudanças estruturais internas, causadas pelos TTC, são atribuídas principalmente às transformações de fase martensítica, devido às tensões internas que são acumuladas na liga. Estas alterações podem atuar tanto como sítios de nucleação para a transformação, aumentando a força de fricção interna; como na estabilização da fase onde estes defeitos são desenvolvidos (Otsuka e Wayman 1999; Liang *et al.*, 2001; Picornell *et al.*, 2004; Picornell *et al.*, 2006).

Segundo Otsuka e Wayman (1999), dois mecanismos têm sido propostos para a estabilização da martensita nas ligas à base de cobre com EMF. 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.

O estudo de Uchil *et al.* (2002a) avaliou a estabilização da fase R, uma fase martensítica intermediária na transformação de fases austenita (B2)  $\leftrightarrow$  martensita (B19'), na estrutura de uma liga TiNi, com EMF, devido aos TTC realizados.

Pattabi *et al.* (2007) investigaram o efeito de TTC no comportamento de transformação de uma liga de TiNi. O TTC foi realizado por imersão das amostras em um banho de parafina líquida mantida a 160 °C e seguida pelo resfriamento em um banho líquido de parafina mantido à temperatura ambiente. As temperaturas críticas de TMR diminuem com o aumento dos ciclos térmicos, Figura 2.28. Por outro lado, a área do pico (110)<sub>A</sub> de difração de raios-X aumenta, Figura 2.29 (a,b), revelando o aumento da fase austenítica e a reorientação dos grãos na estrutura. A diminuição em  $A_s$  e  $A_f$  durante TTC inicial e o aumento da fase austenítica indica que

o tratamento promoveu sítios de nucleação da fase austenítica, facilitando a transformação martensita  $\rightarrow$  austenita.

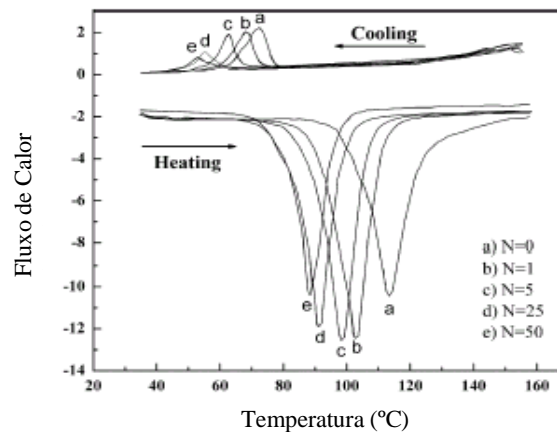


Figura 2.28 – Análise DSC da liga TiNi com EMF submetida a diferentes ciclos térmicos (Pattabi *et al.*, 2007).

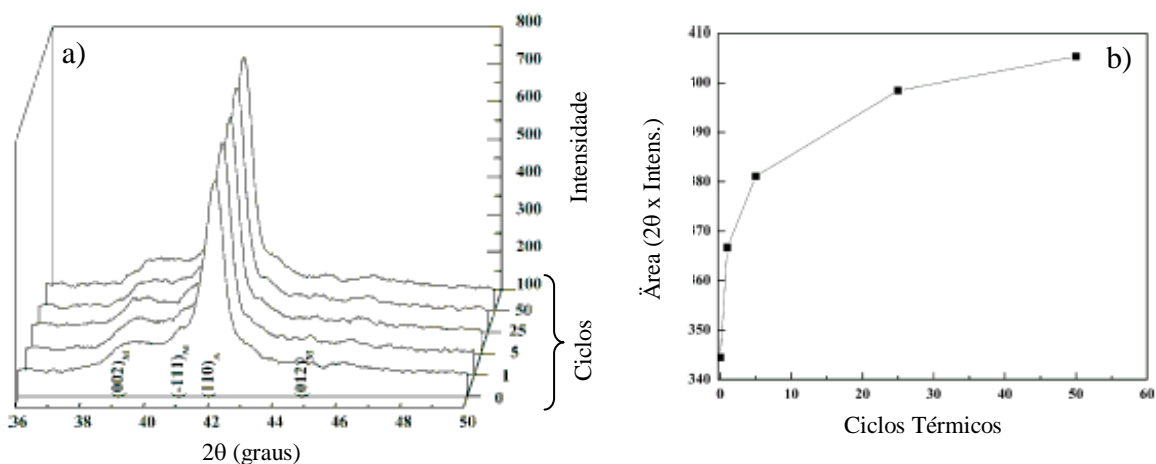


Figura 2.29 – Análise de difração de raios-X das amostras após TTC, obtida a 100 °C (a). Variação da área do pico  $(110)_A$  após TTC (b) (Pattabi *et al.*, 2007).

A estabilidade termo-cíclica em três ligas de Ni-Cu-Ti-Hf com EMF foi avaliada por Liang *et al.* (2001) através da análise DSC, Figura 2.30. O processo inicial promove diminuição nas temperaturas críticas, que se estabilizam após vinte ciclos térmicos.

O efeito do TTC em condições livre de tensões tem sido avaliado por pesquisadores em vários sistemas de ligas (Liang *et al.*, 2001; He *et al.*, 2006; Pereira, 2006; Silva *et al.*, 2006c; Pattabi *et al.*, 2007). Entretanto para aplicações das ligas com EMF é muito importante avaliar as características de transformação após TTC sob uma carga constante aplicada.

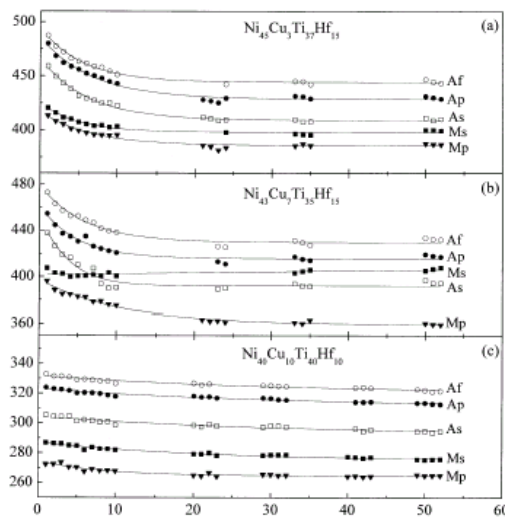


Figura 2.30 – Efeito do TTC nas temperaturas críticas das ligas Ni-Cu-Ti-Hf investigadas por DSC (Liang *et al.*, 2001).

Queiroga *et al.*, (2006) investigaram o comportamento termo-mecânico de uma liga Cu-13,5%Al-4%Ni policristalina. O corpo de prova foi deformado plasticamente e submetido a quinze ciclos de aquecimento e resfriamento. A Figura 2.31 (b) exibe o comportamento da temperatura de transformação  $A_s$  obtida através das curvas de resistividade elétrica, Figura 2.31 (a). Verifica-se que os valores obtidos são superiores comparando com a ausência de carga. Segundo a lei de Clausius-Clapeyron, modificada sob a presença de carregamento mecânico, as temperaturas de TMR das ligas com EMF aumentam (Otsuka e Wayman, 1999).

Num estudo sobre a influência do TTC na TMR de uma liga policristalina de Cu-Al-Ni, foram aplicadas tensões compressivas nas amostras durante vários 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 (Morin e Trivero, 1995).

Morin e Triviero (1995) concluíram que a liga de Cu-Al-Ni policristalina em pesquisa exibe bom comportamento sob fadiga termoelástica de compressão com baixas variações nas temperaturas de transformação, e um aumento no EMF após TTC, como mostrado na Figura 2.32 (a,b).

O efeito da tensão aplicada em uma liga monocristalina de Ni-Mn-Ga, com EMF, durante cinco ciclos térmicos, foi avaliado por Xiong e Liu (2006). Análises termo-mecânicas foram realizadas aplicando tensões compressivas entre 0 e 0,5 MPa durante os ciclos térmicos, Figura 2.33. A estabilidade do EMFR foi aumentada progressivamente com o aumento da tensão. A curva deformação versus

temperatura, sob tensão de 0,5 MPa, apresenta-se estável durante todos os ciclos térmicos.

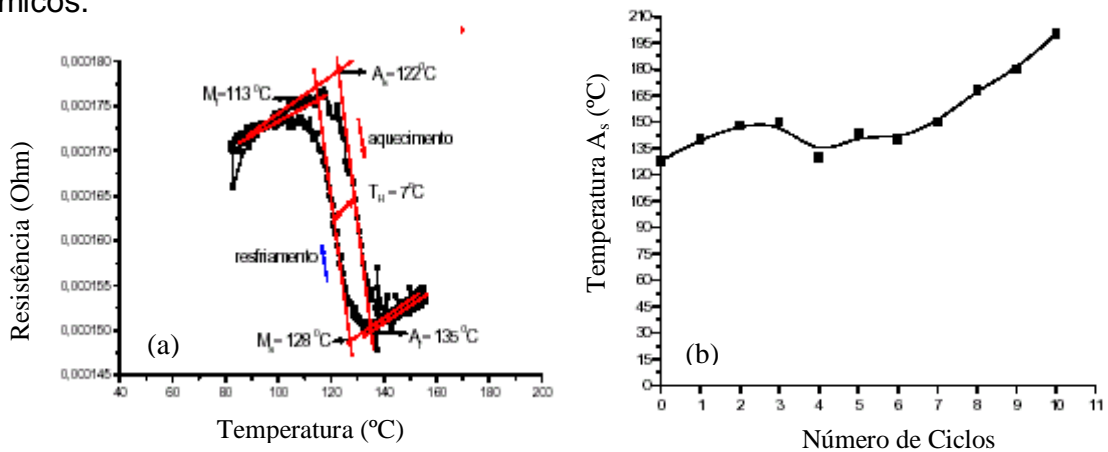


Figura 2.31 – Resistência elétrica da liga Cu-13,5Al-4Ni na ausência de carga (a). Temperatura  $A_s$  em função dos ciclos na amostra deformada (Queiroga *et al.*, 2006).

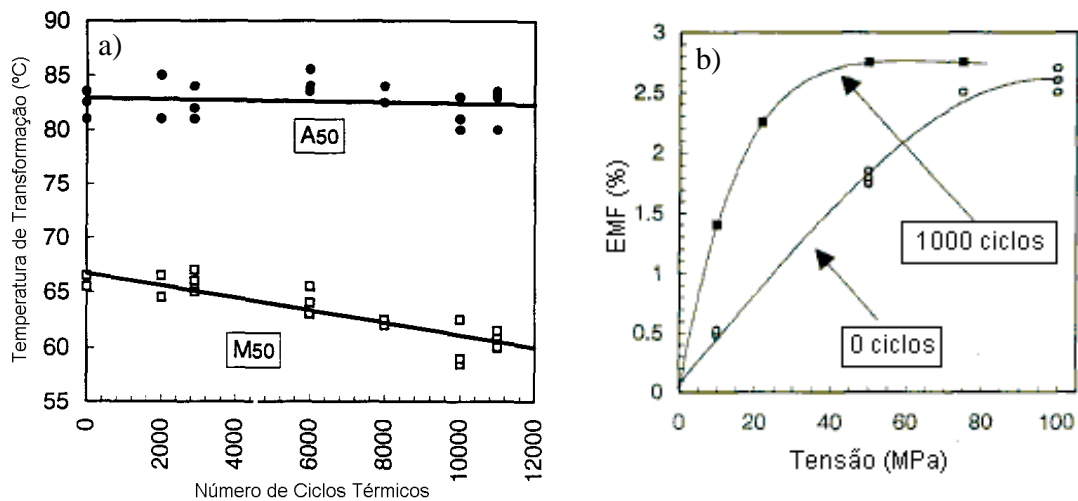


Figura 2.32 – Temperaturas de  $\frac{1}{2}$  transformação x número de ciclos sob tensão de 100 MPa (a). Amplitude do EMF x tensão aplicada (b) (Morin e Trivero, 1995).

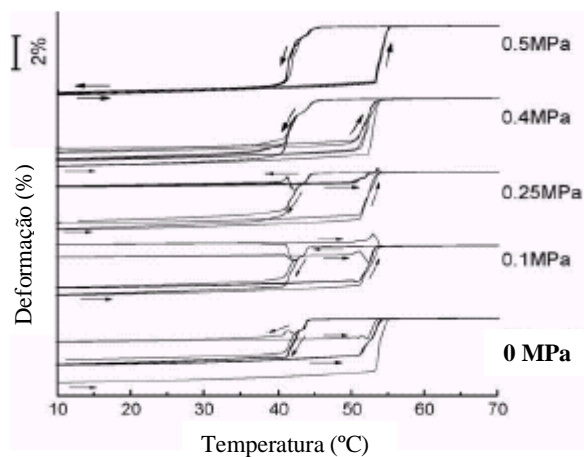


Figura 2.33 – Efeito da tensão na curva deformação-temperatura (Xiong e Liu 2006).

Uchil *et al.* (2002b) estudaram a estabilidade da fase R na liga TiNi após TTC sob cargas constantes de 5 kg e 10 kg, o que gera tensões de 100 e 200 MPa nos corpos de prova. Através dos resultados de resistividade elétrica foi observado que a carga aplicada no TTC promove a transformação ( $R \rightarrow A$ ) durante o aquecimento, desde o primeiro ciclo térmico, Figura 2.34 (b,c), ao contrário do ciclo térmico livre de tensões, onde a fase R existe somente durante o resfriamento, Figura 2.34 (a). Com o aumento dos ciclos térmicos o pico de resistividade torna-se estável, apresentando após 1500 ciclos valores de 85 e 95  $\mu\Omega\text{-cm}$ , para tensões de 100 e 200 MPa, respectivamente, como apresentado na Figura 2.34 (d,e).

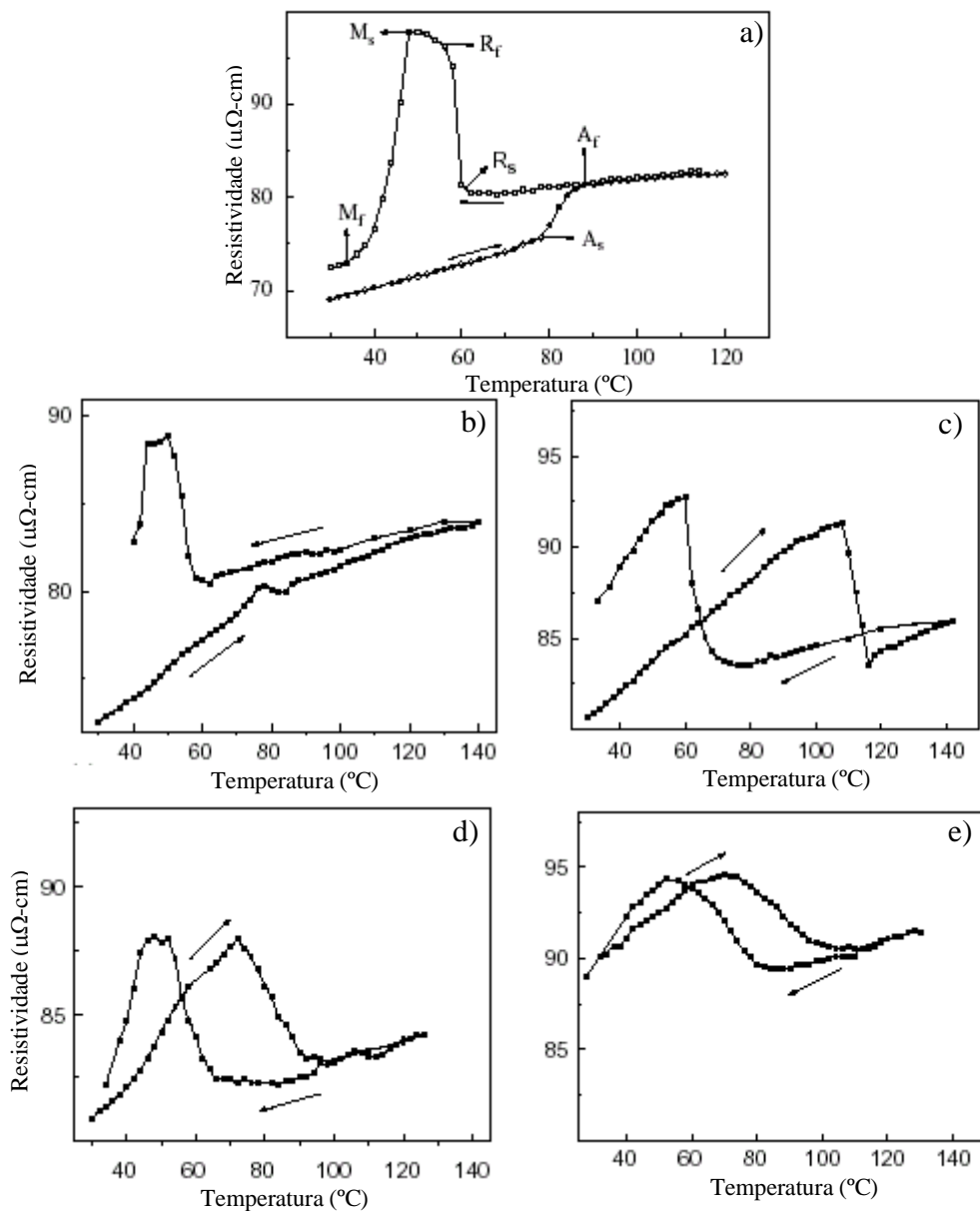


Figura 2.34 – Resistividade elétrica em função da temperatura da liga TiNi durante o primeiro ciclo térmico livre de tensões (a), sob tensão de 100 (b), 200 MPa (c) e após 1500 ciclos sob tensão de 100 (d) e 200 MPa (e) (Uchil *et al.* 2002b).



Pereira *et al.* (2006) estudaram o efeito do TTC sob carga de 0,5 kg, o que promove uma tensão de 0,28 MPa, na estrutura de uma liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni (% em peso). O tratamento envolveu o acúmulo de até 300 ciclos térmicos sob carga, no intervalo de temperatura entre 0 e 90 °C, o qual abrange as temperaturas críticas de TMR da liga. A Figura 2.35 (a,b) apresenta a diminuição nos intervalos críticos de transformações intensivas,  $M_o-M_{of}$  e  $A_o-A_{of}$ , e na histerese térmica, favorecendo as TMR. 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 0,28 MPa.

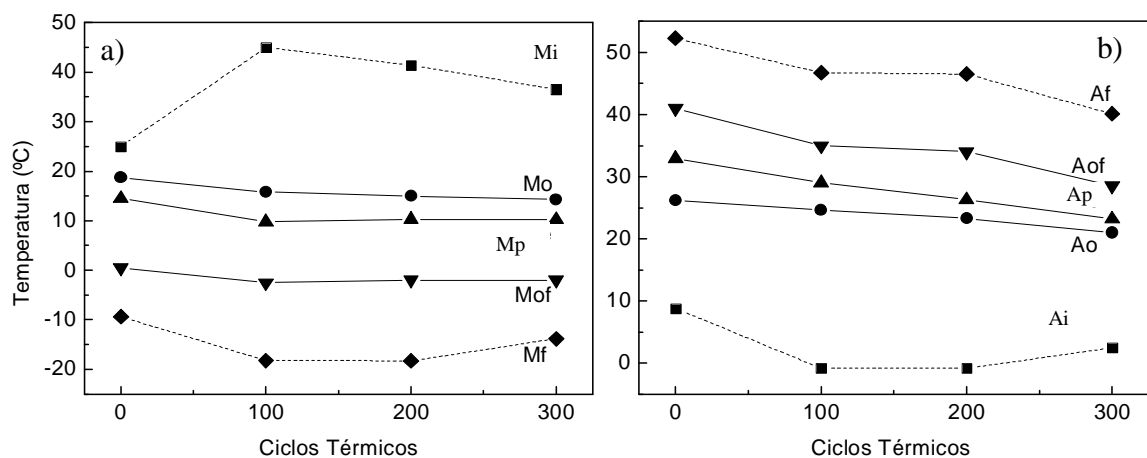


Figura 2.35 – Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC em função do número de ciclos térmicos sob carga de 0,28 MPa (a,b), durante resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga Cu-13,5%Al-4%Ni (Pereira *et al.*, 2006).

Pereira *et al.* (2006) concluíram que 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 90 °C, a temperaturas mais altas, reorientando a estrutura e estabilizando a fase R, coerente às fases  $\gamma'_1$  e  $\beta_1$ . A análise de difração de raios-X mostrou que a carga, aplicada durante TTC de até 300 ciclos, favorece a estabilidade das fases R e  $\beta_1$  na estrutura da liga, finalizando os ensaios com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (resfriamento a 0 °C e aquecimento a temperatura ambiente) de modo tensionado, Figura 2.36 (a,b).

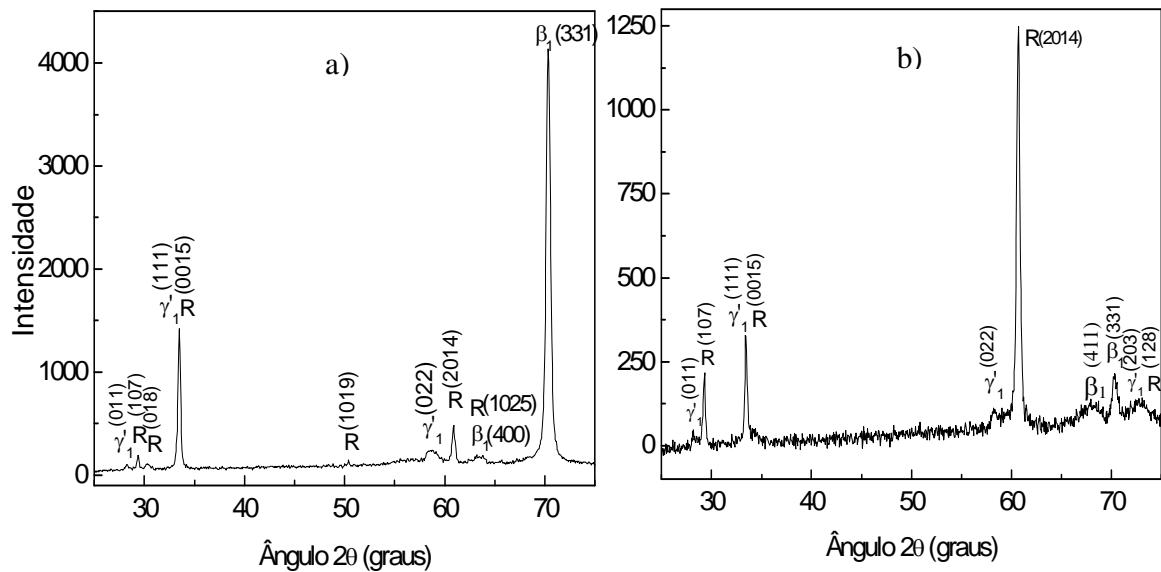


Figura 2.36 – Difração de raios-x da liga Cu-13,5Al-4Ni, após 200 (a) e 300 (b) ciclos, sob carga de 0,28 MPa, finalizando com ½ ciclo de resfriamento (Pereira, 2006).

## 2.6 Fratura nos Contornos dos Grãos de Ligas Policristalinas Cu-Al-Ni

Uma das principais causas da inviabilidade de utilização das ligas policristalinas Cu-Al-Ni é devido à fratura intergranular, que pode ocorrer mesmo após um pequeno número de ciclos térmicos, mecânicos ou termomecânicos (Sakamoto *et al.*, 1981). Sakamoto e Shimizu (1986) listam quatro possíveis causas da fratura em policristais:

1. incompatibilidade de deformação elástica devido a alta anisotropia;
2. incompatibilidade de deformação de transformação;
3. enfraquecimento do contorno de grão;
4. heterogeneidade química no contorno de grão.

A alta anisotropia elástica ( $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})=13$ , para TMR nas ligas do sistema Cu-Al-Ni (Miyazaki *et al.*, 1982; Sakamoto e Shimizu, 1986) cria concentração de grandes tensões nas interfaces dos grãos diferentemente orientados. A fratura pode acontecer antes ou durante a transformação, variando de acordo com o estado de tensões das ligas. Sakamoto e Shimizu (1986) postularam que a fratura do contorno de grão ocorre quando as tensões geradas numa transformação, que acontece ao lado do contorno de um grão, não são acomodadas

em um segundo grão, pois este já estaria acomodado com as tensões de sua própria transformação. Estas análises indicam que a transformação por deformação tem um efeito na fratura do contorno do grão maior que as tensões elásticas.

A primeira causa da fratura no contorno de grão é devida à incompatibilidade de deformações de elasticidade e de transformação. De acordo com Sakamoto *et al.* (1981), três condições são necessárias para evitar a fratura intergranular nas ligas com EMF. Pequenas agulhas de martensita e tamanho de grão menor geram pequena dependência de orientação durante a transformação e fácil deformação plástica. Para as ligas Cu-Al-Ni o tamanho do grão é tipicamente de 1 mm no estado bruto de fusão, existindo portanto, uma grande dependência na orientação da transformação e deformações plásticas são difíceis, violando portanto, as 3 condições (Sakamoto *et al.*, 1981; Miyazaki *et al.*, 1982; Sakamoto e Shimizu, 1986). Por isto, pesquisas alternativas sobre os métodos de produção, elementos de liga e outros tratamentos termomecânicos, têm sido realizadas mais extensivamente (Ibarra *et al.*, 2004; Queiroga *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2006a; Silva *et al.*, 2006b).

Creuziger e Crone (2008) avaliaram a fratura no contorno de grão da liga Cu-Al-Ni com EMF. Concluíram que a fratura no contorno de grão ocorre no material devido à transformação martensítica. Nos grãos onde não ocorreu a fratura, quatro diferentes interações foram observadas:

- (1) Martensita atravessa o contorno de grão com pouca mudança no ângulo da agulha, conforme observado nas Figuras 2.37 (a) (A1 e A2) e 2.37 (b) (K1).
- (2) Martensita espelhada uma à outra através do contorno de grão;
- (3) Martensita cresce paralelamente ao contorno de grão, Figura 2.37 (b) (K2).
- (4) Martensita cresce ao lado do contorno de grão e enruga-se na superfície do outro grão.

O comportamento do grão destes materiais representa um importante passo para entender o que o comportamento do EMF das ligas policristalinas tem prometido para o significativo impacto na capacidade comercial e viabilidade do material.

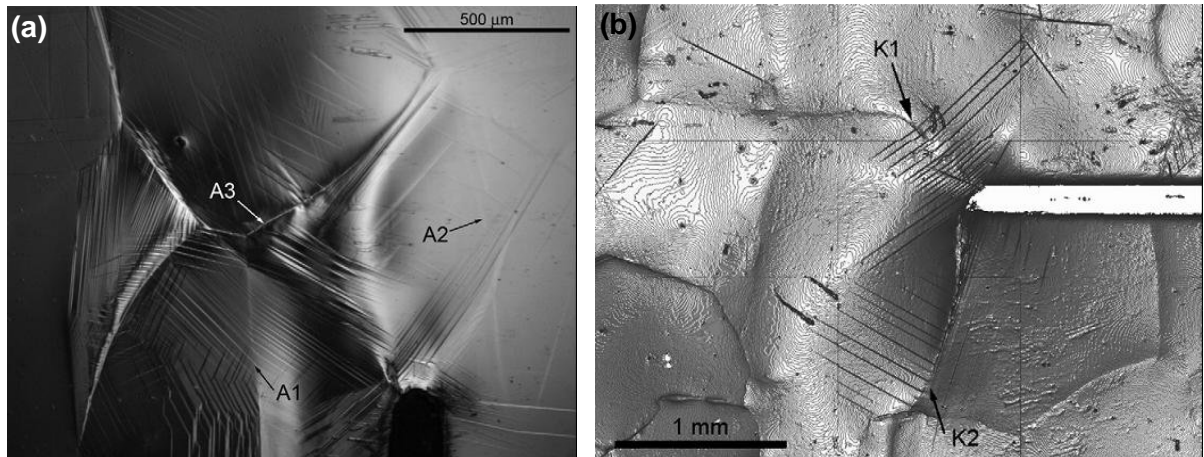


Figura 2.37 - Placas de martensita em uma liga policristalina Cu-Al-Ni observada utilizando contraste de microscopia por interferência diferencial (a); deformação e fratura observada usando perfilometria óptica (b) (Creuziger e Crone, 2008).

## 2.7 Produção das Ligas com EMF

O método utilizado na fabricação das ligas monocristalinas com EMF é bastante sigiloso e não existem na literatura artigos que reportam sobre este assunto. A liga monocristalina Cu-Al-Ni investigada no presente trabalho foi produzida pelo método de crescimento *Stepanov* (Pul'nev *et al.*, 2006).

A produção das ligas policristalinas com EMF, em escala industrial e laboratorial, é realizada usando diferentes processos, tais como, fusão por indução magnética no ar ou no vácuo, fusão à plasma, fusão do arco no vácuo consumível e não-consumível, fusão por feixe de elétrons, metalurgia do pó, solidificação rápida (obtenção de fitas de ligas com EMF) e moagem mecânica (Bhat, 1972; Otsuka e Wayman, 1999; Silva *et al.*, 2007; Araújo *et al.*, 2009).

As ligas obtidas por fusão à indução são obtidas em fornos de indução, onde os metais que a compõem são aquecidos, fundidos e também misturados pelo próprio campo magnético. Este aquecimento e fusão por indução só são possíveis com materiais condutores de eletricidade. Assim, as correntes de *Foucault* (correntes parasitas) induzidas nos metais (ou cargas) são responsáveis pelo aquecimento que leva à fusão e homogeneização do material. A grande vantagem desta técnica em relação às outras é que o calor é produzido diretamente na carga. Entretanto, possui

a desvantagem de muitas vezes ser realizada ao ar. Já na fusão por plasma, a carga é fundida pelo calor gerado pelo plasma. Este processo de fundição é especialmente útil para fundir ligas que contêm elementos químicos altamente reativos com a atmosfera comum, pois geralmente, esta técnica utiliza atmosfera controlada com gases inertes (frequentemente, argônio), permitindo, desta forma, fundir metais e suas ligas totalmente livres de contaminações (Bhat, 1972; Otsuka e Wayman, 1999; Silva *et al.*, 2007; Araújo *et al.*, 2009).

Existem na literatura poucas informações sobre a aplicação dos processos que utilizam a tecnologia de fusão à plasma para produzir ligas com EMF. A técnica de fusão à arco com eletrodo não-consumível é preferida nos laboratórios porque pode ser aplicada para vários tipos de ligas (Otsuka e Wayman, 1999). Neste método, os elementos metálicos no estado bruto são colocados em um cadinho de cobre e irradiados através de um eletrodo de tungstênio. O lingote obtido é novamente fundido para aumentar a homogeneidade da composição. O método de fusão à plasma utiliza um feixe de elétrons de baixa velocidade que é descarregado através de um catodo de plasma. De acordo com Otsuka e Wayman (1999) a irradiação de elétrons a partir de um catodo de plasma é mais suave, quando comparada a alta voltagem das técnicas de fusão por feixe de elétrons ou do arco com eletrodo não-consumível. Sendo assim, a técnica de fusão à plasma resulta em uma baixa perda dos elementos de liga.

Bhat (1972) considera as vantagens básicas dos fornos de fusão a plasma como: (a) rápida taxa de fusão, (b) desprezível ou nenhuma contaminação de carbono, (c) qualidade no vácuo, (d) energia estável (pequena variação na tensão), (e) menor custo na instalação do forno e (f) não existe perda de metais em fornos de plasma operados com gases inertes, bem como outros. Além disso, no método à plasma, a fusão é realizada sobre uma camada fina do mesmo metal, reduzindo assim a possibilidade de contaminação pelo cadinho.

A liga policristalina Cu-Al-Ni investigada no presente trabalho foi produzida pela técnica de fusão à plasma, onde os elementos químicos, comercialmente puros (Cu, Al e Ni), foram fundidos em um cadinho de cobre, através de uma tocha de plasma rotativa, e, posteriormente injetados em um molde de alumínio. Este método é chamado de “*plasma skull push-pull*” (PSPP) (Silva *et al.*, 2007; Araújo *et al.*, 2009).

A Figura 2.38 mostra o lingote da liga com EMF como produto final do processo PSPP.

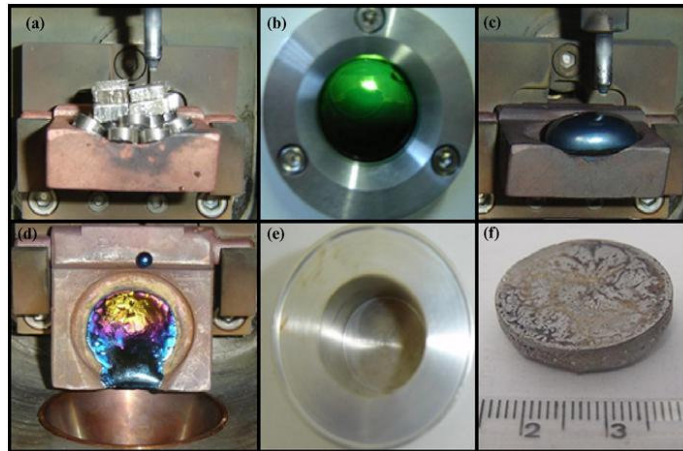


Figura 2.38 – Fusão e seqüência de moldagem por injeção do processo PSPP: (a) matérias-primas, (b) tocha de plasma rotativa, (c) botão da liga, (d) camada da liga no cadinho após a injeção do molde, (e) molde metálico, e (f) lingote da liga com EMF produzido (Araújo *et al.*, 2009).

A Figura 2.39 mostra que a adaptação de alguns componentes de aço inoxidável, como placas, tubos e pinos nos moldes metálicos (Figura 2.39 (c)), permite a fabricação de outros produtos semi-acabados como barras cilíndricas, prismáticas, barras pequenas e tubos, Figura 2.39 (a,b,d,e).



Figura 2.39 – Lingotes das ligas com EMF obtidos a partir da adaptação do molde metálico no processo PSPP: (a,b) Cu-Al-Ni; (c,d) acessórios metálicos e mini hastes de TiNi, e (e) mini tubos de TiNi (Araújo *et al.*, 2009).

O processo PSPP descrito na Figura 2.38 é extremamente rápido. A Figura 2.40 mostra a evolução da temperatura do cadinho de cobre durante a fusão de uma amostra de aço inoxidável de cerca de 22 g. Para esta medida, um micro-termopar foi instalado no cadinho de cobre. Pode ser visto na Figura 2.40 que a fusão é finalizada após cerca de 15 s.

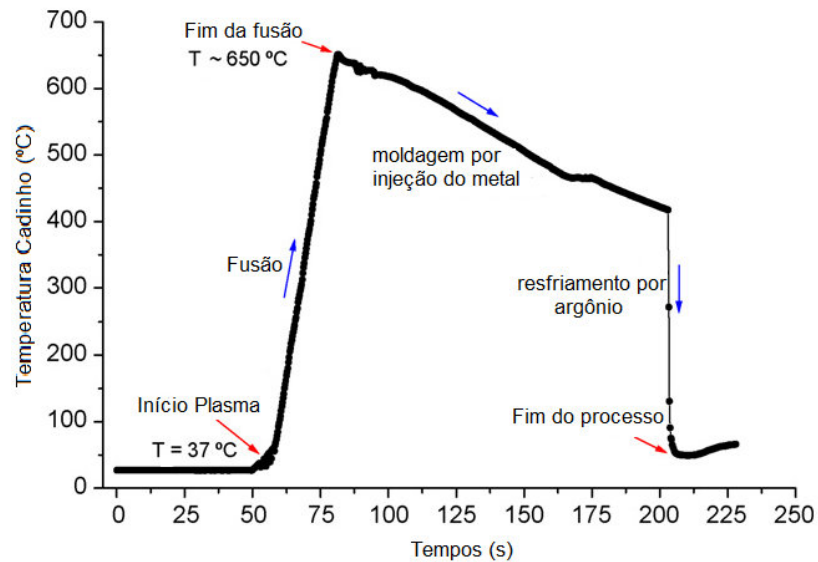


Figura 2.40 – Tempo de fusão e moldagem de uma amostra de aço inoxidável pelo processo PSPP (Araújo *et al.*, 2009).

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais Utilizados

No presente trabalho foram utilizadas duas ligas à base de Cu-Al-Ni, sendo uma monocristalina e a outra policristalina. A liga monocristalina foi produzida através do método de crescimento *Stepanov* pelo “*Memory Crystals Group*”, na Universidade Técnica de São Petersburgo, Rússia (Pul'nev *et al.*, 2006). Esta foi produzida em forma de um lingote cilíndrico com diâmetro de aproximadamente 4 mm e 150 mm de comprimento, Figura 3.1, e com orientação preferencial  $\langle 001 \rangle$ . A composição química fornecida pelo produtor foi Cu-13,7%Al-4,2%Ni (% em peso).

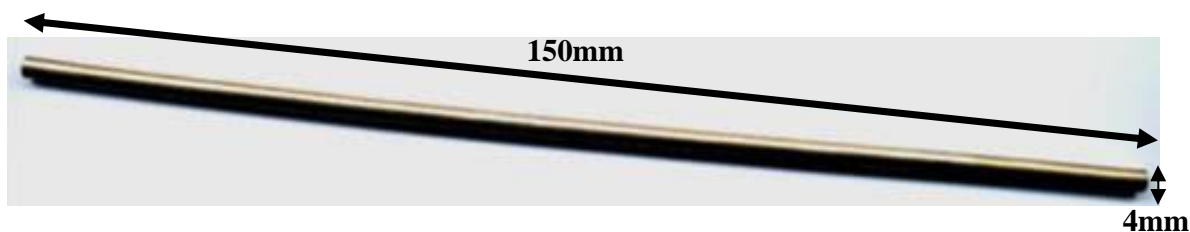


Figura 3.1 – Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido.

A liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni (% em peso), com composição química nominal comparável à monocristalina, foi produzida no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), através da técnica de fusão à plasma seguida de moldagem por injeção (Araújo *et al.*, 2009). O lingote da liga foi produzido em forma de uma barra com dimensões de 27 x 25 x 5 mm, conforme apresentado na Figura 3.2. A liga policristalina foi fornecida no seu estado bruto de fusão. Foi realizado o tratamento térmico, por betatização a 850 °C durante 15 minutos, num forno elétrico EDG 3P-S, tipo mufla, seguido por têmpera em água à temperatura ambiente, no LAMAV/CCT/UENF. A maior parte das análises da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni como recebida foram realizadas tanto no seu estado bruto de fusão (antes TT) e após tratamento térmico de betatização e têmpera (após TT), para eventual comparação.



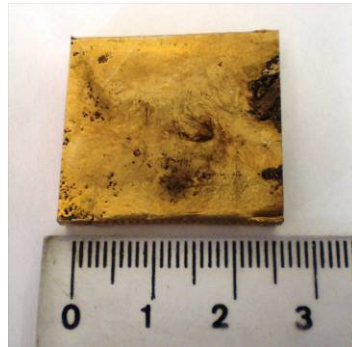


Figura 3.2 – Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni como recebida.

A análise por resistência elétrica em função da temperatura, da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni foi realizada no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da UFCG. A Figura 3.3 apresenta as curvas características em função da temperatura. As temperaturas críticas foram determinadas pelo método das tangentes como sendo  $M_f = 83\text{ °C}$ ,  $M_s = 97\text{ °C}$ ,  $A_s = 102\text{ °C}$  e  $A_f = 113\text{ °C}$  para a liga no seu estado bruto de fusão, Figura 3.3 (a), e  $M_f = 31\text{ °C}$ ,  $M_s = 40\text{ °C}$ ,  $A_s = 43\text{ °C}$  e  $A_f = 50\text{ °C}$  para a liga após tratamento de betatização, Figura 3.3 (b).

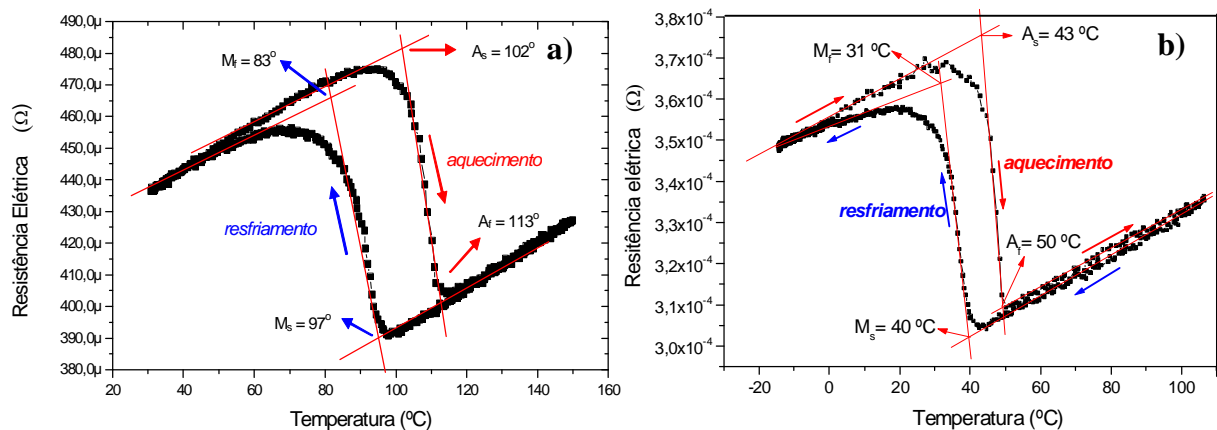


Figura 3.3 – Temperaturas de transformação da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni determinadas por variação de resistência elétrica, (a) no seu estado bruto de fusão e (b) após tratamento de betatização.

### 3.2 Fluorescência de Raios-X

A presença dos elementos químicos Cu, Al, Ni, como componentes principais das duas ligas investigadas, foi comprovada através da análise por fluorescência de raios-X, disponível no LECIV/CCT/UENF.

### 3.3 Espectroscopia de Emissão Atômica

A determinação da composição química das ligas foi realizada através da análise de espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES) por indução elétrica de plasma com gás argônio, disponível no LCQUI/CCT/UENF. O programa utilizado para armazenar os dados do equipamento ICP-AES foi o Plasma 96. O software fornece as curvas de calibração dos elementos quantificados. A sensibilidade do aparelho para detecção é de 0 a 4 ppm para Cu e Ni, e de 0 a 20 ppm para o Al.

### 3.4 Preparação Metalográfica dos Corpos de Prova

As amostras foram cortadas através de disco diamantado, utilizando o cortador MINITOM e, lixadas por granulometrias entre 320-1200 *mesh*. O polimento das amostras foi realizado com pastas de alumina de 1  $\mu\text{m}$  e 0,1  $\mu\text{m}$ . Os corpos de prova não foram atacados quimicamente, pois, apenas com polimento foi possível a caracterização microscópica das estruturas martensíticas. Entretanto, para análises específicas, como MEV e MFA, foi necessário o tratamento químico das amostras através do reagente Nital (25%).

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

Após preparação metalográfica convencional, os corpos de prova foram submetidos ao tratamento termo-cíclico, livre de tensões aplicadas (TCL), acumulando 1, 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos de aquecimento e resfriamento, no intervalo de -15  $^{\circ}\text{C}$  a 100  $^{\circ}\text{C}$ , o qual inclui as temperaturas críticas de TMR das ligas. Para a liga policristalina foi realizado o TCL tanto no seu estado bruto de fusão quanto após o tratamento de betatização e têmpera, para eventual comparação. O TCL está esquematizado de maneira simplificada na Figura 3.4.

Como sistema para o resfriamento, para atingir a temperatura de  $-15\text{ °C}$ , foi utilizado uma solução criogênica de NaCl e gelo triturado de  $\text{H}_2\text{O}$ , na proporção de 30g para 100g, respectivamente. Para o aquecimento até  $100\text{ °C}$  foi utilizada a água em ebulição.

O intervalo entre as temperaturas críticas  $M_f$  e  $A_f$ , abrange a temperatura ambiente (TA); deste modo, possíveis alterações podem ocorrer na estrutura das ligas, dependendo de como estas atingem a TA. Com este objetivo, o aspecto morfológico e a estrutura final da liga foram caracterizados a TA, finalizando o TCL com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (resfriamento até  $-15\text{ °C}$  e aquecimento até a TA) e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (aquecimento até  $100\text{ °C}$  e resfriamento até a TA).

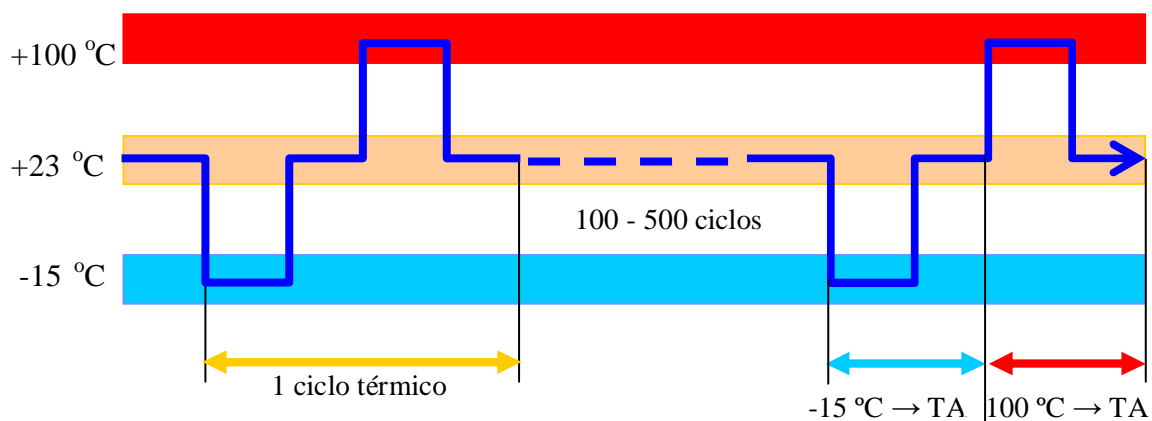


Figura 3.4 – Apresentação esquemática da realização de TTC nas ligas Cu-Al-Ni.

### 3.6 Tratamento Termo-Cíclico sob Cargas Compressivas

Matlakhova *et al.* (2008) e Pereira (2006) utilizaram em suas pesquisas um dispositivo adequado à realização de tratamento termo-cíclico sob cargas compressivas (TCC). O desenvolvimento e a execução deste dispositivo foram realizados por Matlakhova L.A. no LAMAV/CCT/UENF. Vale ressaltar que este dispositivo também foi empregado neste trabalho. A Figura 3.5 mostra de maneira esquemática o dispositivo para realização de TCC sob carga.

No dispositivo, a amostra a ser tratada (1) permanece no copo de alumínio (2), onde é aquecida e resfriada 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 e 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.

Os corpos de prova foram submetidos ao TCC, que incluem 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos, no intervalo de temperatura entre 0 e 90 °C, onde estão presentes as temperaturas críticas de TMR das ligas.

Para a liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni três diferentes cargas compressivas foram aplicadas durante o tratamento, a saber, 0,14; 0,35 e 0,70 kg, correspondendo às respectivas tensões, 0,11; 0,26 e 0,53 MPa. Estes valores situam-se abaixo do limite de escoamento da liga, o que promove apenas tensões elásticas. Durante o tratamento da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni foi aplicada apenas uma carga compressiva de 1 kg, o que corresponde a maior tensão aplicada na liga monocristalina, de  $53 \times 10^{-2}$  MPa. A diferença das cargas aplicadas, correspondendo a uma mesma tensão, é consequente da variação nas dimensões dos corpos de prova.

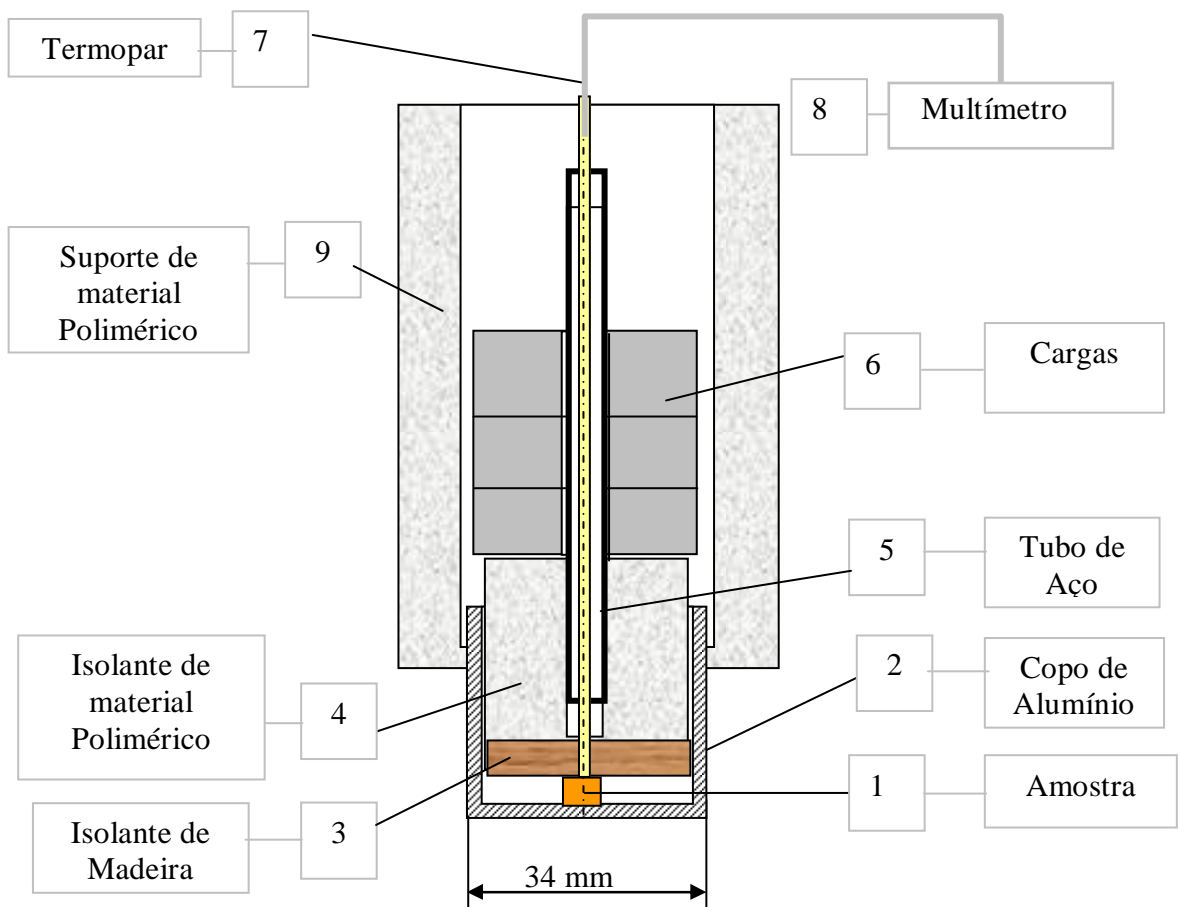


Figura 3.5 – Dispositivo esquemático para realização de TCC sob carga.

No aquecimento, o dispositivo foi imerso num recipiente com água em ebulição, onde a amostra foi aquecida até +90 °C e, após o meio intermediário de 23 °C, foi resfriada até 0 °C, em uma solução de NaCl e gelo triturado de H<sub>2</sub>O.

O aspecto morfológico e a estrutura final da liga foram caracterizados após TCC finalizando o tratamento com ½ ciclo de resfriamento (resfriamento até -15 °C e aquecimento até TA) e com ½ ciclo de aquecimento (aquecimento até 100 °C e resfriamento até a TA).

### 3.7 Difração de Raios-X

As análises difratométricas das ligas Cu-Al-Ni no estado como recebido e após TCL e TCC foram realizadas à temperatura ambiente, nos difratômetros DRON-3M e SHIMADZU modelo XRD 7000, utilizando a radiação Cu-K<sub>α</sub> e do tipo SEIFERT modelo URD-65, utilizando a radiação Co-K<sub>α</sub>. O regime de execução das análises foi na faixa de ângulo 2θ entre 25° e 100°, com um passo de varredura de 0,03° por 3 segundos de acumulação.

A determinação das características dos difratogramas e a identificação das fases presentes nas ligas foram realizadas com o auxílio dos programas Origin e comparações com valores tabelados no JCPDS (*Joint Committee Powder Diffraction Standards*), apresentados no Anexo A.

### 3.8 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada para determinar as temperaturas críticas, os intervalos de temperatura e efeitos térmicos associados às TMR das ligas Cu-Al-Ni. As análises foram realizadas nas ligas no seu estado inicial, após TCL e TCC, através de um equipamento do tipo TA-INSTRUMENTS, modelo DSC Q10 V9.8 296, na Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL USP).

Os testes térmicos DSC foram executados nos corpos de prova com massa em torno de 40 e 50 mg, na faixa de temperatura entre -50 °C e +150 °C, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em atmosfera inerte e resfriamento utilizando o módulo LNCA, contendo nitrogênio líquido.

A determinação das temperaturas críticas de TMR foi realizada pelo método das tangentes, de acordo com a metodologia utilizada por Otsuka e Wayman (1999); Pereira *et al.* (2006), entre outros pesquisadores. As temperaturas críticas  $A_s$ ,  $A_f$  e  $M_s$ ,  $M_f$  evidenciam as temperaturas de início e fim das TMR. Traçando tangentes às curvas dos processos endotérmico e exotérmico foi possível avaliar as temperaturas de início e fim onde as TMR acontecem de modo intensivo,  $A_o$ ,  $M_o$  “on-set” e  $A_{of}$ ,  $M_{of}$  “off-set”. As temperaturas de pico determinam onde o fluxo de calor atinge o máximo,  $A_p$  e  $M_p$ .

### 3.9 Microscopia Ótica

A microscopia ótica foi empregada para caracterizar as alterações microestruturais das ligas Cu-Al-Ni no estado como recebido, após TCL e TCC. O estudo metalográfico foi realizado através dos microscópios NEOPHOT-32 e OLYMPUS, disponível no LAMAV/CCT/UENF. Foram utilizados diferentes aumentos e métodos para observação, tais como: campo claro, luz polarizada e interferência diferencial, facilitando a análise da microestrutura e relevo martensítico, característico das ligas.

Para a liga policristalina, o tamanho médio dos grãos, foi determinado no estado inicial, após TCL e TCC, utilizando o método do padrão linear previamente calibrado no aumento de trabalho e o software de análise de imagem *Scion image*.

### 3.10 Microscopia de Força Atômica

A mais importante aplicação de microscopia de força atômica (MFA) consiste no estudo de constituintes estruturais de pequenas dimensões presentes na superfície de materiais e na avaliação da sua topografia em escala nanométrica. O estudo das ligas, no estado como recebido, foi realizado no microscópio de força atômica, modelo NANOSCOPE 3D da Veeco Instruments, disponível no LAMAV/CCT/UENF, utilizando-se o modo de contato. O tratamento das micrografias obtidas foi feito com o auxílio do software Scanning Probe Microscopy WSxM.

### 3.11 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das ligas no estado como recebido, foi realizada nos microscópios JEOL, modelo JSM-6460LV, disponível na UFRJ e SHIMADZU SSX-550, disponível na UENF. O objetivo principal foi avaliar o aspecto morfológico e a homogeneidade na estrutura das ligas através da microanálise por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). A microanálise foi feita do modo integral e pontual, ao longo de uma linha e por mapeamento das ligas em raios-X característicos de Cu, Al e Ni. A análise por MEV também foi utilizada para caracterizar a superfície de fratura das ligas após ensaio de deformação por compressão, tanto no estado inicial como após 500 ciclos de TCL e TCC.

### 3.12 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza foram executados com o auxílio do microdurômetro HMV-2 da SHIMADZU. Os testes foram realizados nas ligas no estado inicial, após TCL e TCC. A carga aplicada nos corpos de prova durante o ensaio de microdureza foi de 25 g. Foram realizadas cinco medições em cinco diferentes regiões da amostra, central e periféricas, com o objetivo de avaliar a homogeneidade da estrutura e caracterizar estatisticamente o grau de dispersão dos valores em torno da média.

### 3.13 Densidade por Pesagem Hidrostática

A densidade das ligas no estado como recebido foi determinada pelo método da pesagem hidrostática (PH) através da seguinte expressão ( $\text{g/cm}^3$ ):

$$\rho = \frac{G_{ar}(\rho_{ag} - \rho_{ar})}{G_{ar} - G_{ag}} + \rho_{ar}$$

onde:  $G_{ar}$  e  $G_{ag}$  são os pesos da amostra no ar e na água destilada (g) medidos com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001g;  $\rho_{ar}$  e  $\rho_{ag}$  são as densidades do ar e da água ( $\text{g/cm}^3$ ) à temperatura ambiente.

### 3.14 Ensaios de Deformação por Compressão

O ensaio de deformação por compressão das ligas foi executado à temperatura ambiente, em uma máquina universal marca INSTRON, modelo 5582, com velocidade de deformação 0,1 mm/s, disponível no LAMAV/CCT/UENF. A velocidade de deformação escolhida foi a mesma de trabalhos anteriores (Pereira *et al.*, 2005; Pereira *et al.*, 2006), para efeito de comparação.

Com o objetivo de avaliar o comportamento mecânico das ligas, que está associado aos parâmetros de EMF, os corpos de prova no estado inicial, após TCL e TCC de 500 ciclos, foram submetidos à deformação por compressão até atingirem a fratura.

Os ensaios desenvolvidos nesta pesquisa seguiram o organograma apresentado na Figura 3.6.

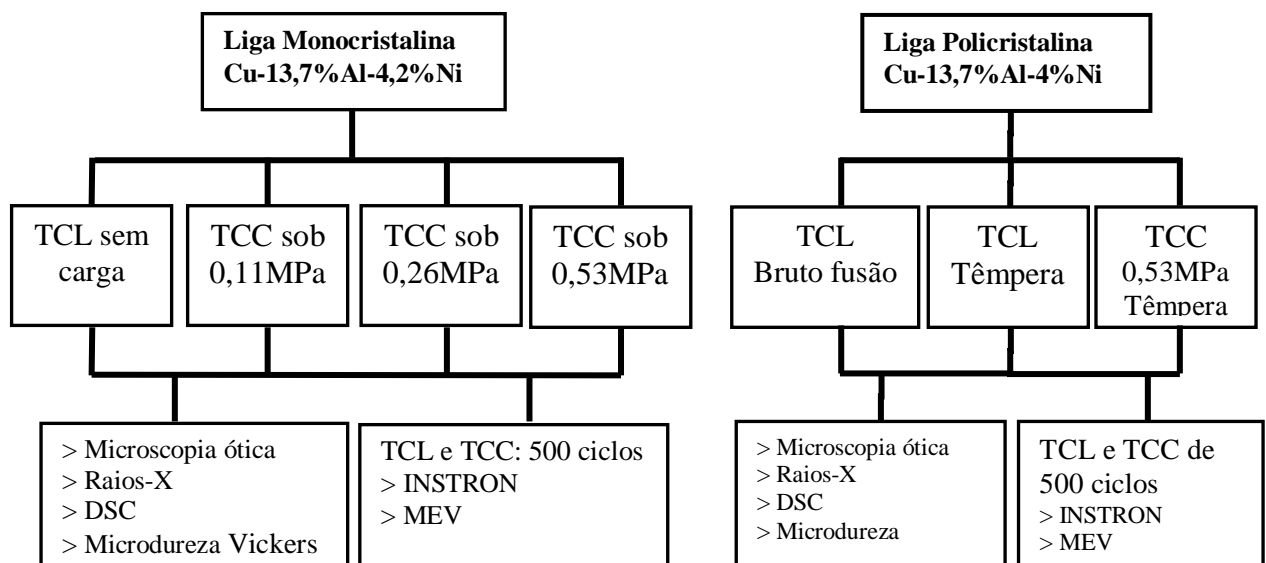


Figura 3.6 – Organograma representativo dos ensaios desenvolvidos na pesquisa.



## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise da Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni

#### 4.1.1 Espectroscopia de Emissão Atômica

As curvas de calibração, utilizadas na análise ICP-AES, para os elementos previstos na liga monocristalina estão apresentadas na Figura 4.1. As curvas experimentais demonstram ótima concordância com a amostra padrão dos elementos químicos, Cu, Al e Ni, com alto grau de pureza.

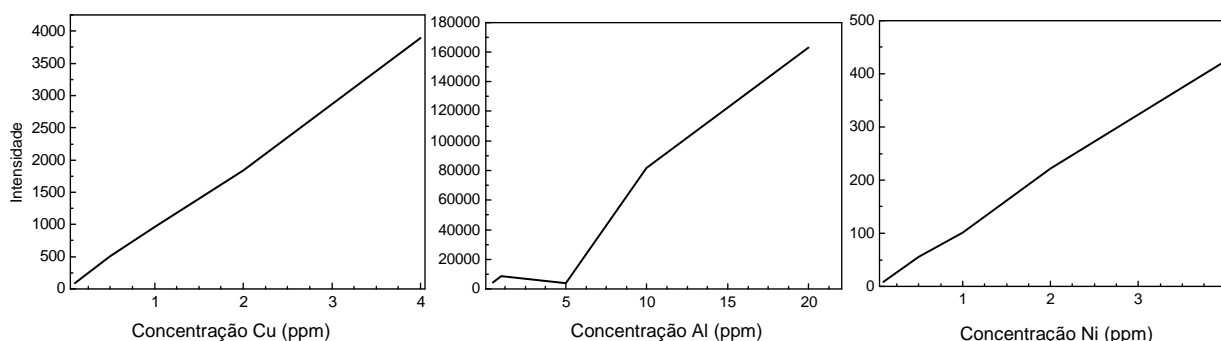


Figura 4.1 – Curvas de calibração de cobre, alumínio e níquel.

A Tabela 4.1 apresenta as concentrações em partes por milhão (ppm) e as respectivas porcentagens em peso (%), determinadas para a liga monocristalina. O resultado obtido da composição química, 80,94%Cu-14,36%Al-4,7%Ni (% em peso), é comparável com a composição nominal, fornecida pelo produtor.

Tabela 4.1: Composição química da liga monocristalina Cu-Al-Ni determinada na análise ICP-AES (ppm) partes por milhão, (%) % em peso.

| Elemento  | Composição |       |
|-----------|------------|-------|
|           | (ppm)      | (%)   |
| <b>Cu</b> | 767883     | 80,94 |
| <b>Al</b> | 136218     | 14,36 |
| <b>Ni</b> | 44597      | 4,70  |

### 4.1.2 Difração de Raios-X

Conforme indica a Figura 4.2, a liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido apresenta duas fases metaestáveis: a fase martensítica  $\beta'_1$ , ordenada do tipo  $\text{AlCu}_3$  (Warlimont e Wilkens, 1964) e pequena participação da fase com estrutura  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$  ordenada, do sistema romboédrico (Bown, 1956; Jouneau e Stadelmann, 1998). Em nossos trabalhos prévios (Silva *et al.* 2006c; Pereira, 2006) esta fase tem sido denominada como a fase R. Um dos picos de difração apresenta-se como plano de coerência entre fases, do tipo  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1} || (0213)_R$ . Visto que o intervalo de TMR da liga abrange a temperatura ambiente, a fase R pode ser esperada, como uma fase intermediária, no desenvolvimento da transformação  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta'_1$ .

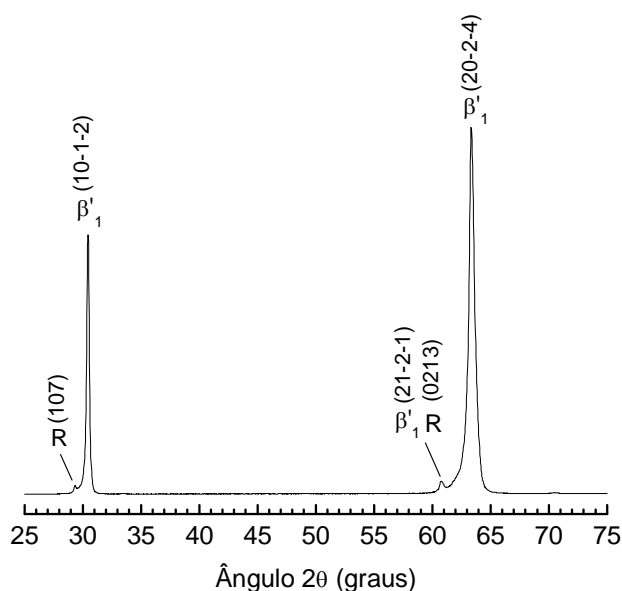


Figura 4.2 – Difratograma da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido.  
Radiação Cu-K $\alpha$ .

### 4.1.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise DSC da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido, Figura 4.3, mostrou que no aquecimento, a TMR reversa  $\beta'_1 \rightarrow \beta_1$  ocorre no intervalo de +38,2 °C ( $A_s$ ) a +68,8 °C ( $A_f$ ), através de um processo endotérmico com uma entalpia de transformação de fase de 9 J/g. O processo se desenvolve de modo intensivo (“*on-set*”) a partir de +51,4 °C ( $A_o$ ), apresentando uma temperatura

de pico de +54,7 °C ( $A_p$ ), onde o fluxo de calor é máximo. O processo se finaliza de modo intensivo (“*off-set*”) na temperatura de aproximadamente +60,4 °C ( $A_{of}$ ). Durante o resfriamento da liga, a TMR direta  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  ocorre entre +51,4 °C ( $M_s$ ) e 16,0 °C ( $M_f$ ), tendo temperaturas “*on-set*”, de pico e “*off-set*” de +47,7 °C ( $M_o$ ), +42 °C ( $M_p$ ) e +32,6 °C ( $M_{of}$ ), respectivamente, associadas ao processo exotérmico com uma entalpia de transformação de 8,8 J/g.

Os resultados de DSC mostram que durante o aquecimento e o resfriamento da liga, os intervalos críticos de TMR são estreitos, em torno de 30,6 °C para  $A_s$ - $A_f$  e 35,4 °C para  $M_s$ - $M_f$ . As temperaturas críticas da liga investigada apresentam valores mais elevados quando comparados com a liga investigada por Silva *et al.* (2006c) e Pereira (2006), que possui composição química semelhante; entretanto, os intervalos críticos de TMR  $A_s$ - $A_f$  e  $M_s$ - $M_f$ , mostram-se similares.

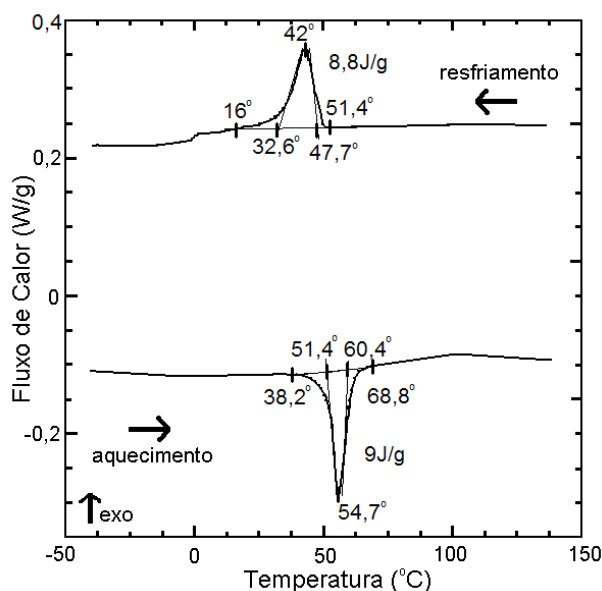


Figura 4.3 – Curvas de DSC para a TMR durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni.

Como medida da histerese térmica foi adotada a diferença entre as temperaturas críticas de pico ( $\Delta T = A_p - M_p$ ) determinada em aproximadamente 12,7 °C, no primeiro ciclo térmico da liga. As temperaturas críticas de TMR determinadas confirmam a participação das fases presentes na estrutura da liga, conforme visto na Figura 4.2. A literatura relata que o tipo de TMR pode ser deduzido a partir da amplitude da histerese térmica, onde a transformação  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$  apresenta, normalmente, histerese em torno de 10 °C (Otsuka *et al.*, 1974; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007), o que está em concordância com o resultado obtido.

Observa-se que na temperatura ambiente ( $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a qual foi realizada a análise difratométrica, a liga está próxima ao seu completo estado martensítico. O que está de acordo com a análise difratométrica da Figura 4.2, composta principalmente pela fase martensítica  $\beta'_1$ .

#### 4.1.4 Microscopia Ótica

A análise microscópica da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni como recebida revela em sua seção transversal uma estrutura composta por blocos martensíticos, que definem a região central e a periférica, Figura 4.4 (a). Nos blocos periféricos, as variantes martensíticas são mais finas e possuem orientações preferenciais, como mostra a Figura 4.4 (b). De acordo com a literatura (Kurdiunov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999), estas agulhas finas são características da martensita  $\beta'_1$ , o que foi confirmado pela análise difratométrica, Figura 4.2.

Visto que não existem aspectos microscópicos que revelam a presença da fase R em forma de inclusões ou precipitados, esta tem sido interpretada como uma fase coerente às fases de alta temperatura e martensítica, sendo intermediária e estabilizada na temperatura de análise difratométrica ( $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Silva *et al.* 2006c; Pereira, 2006).

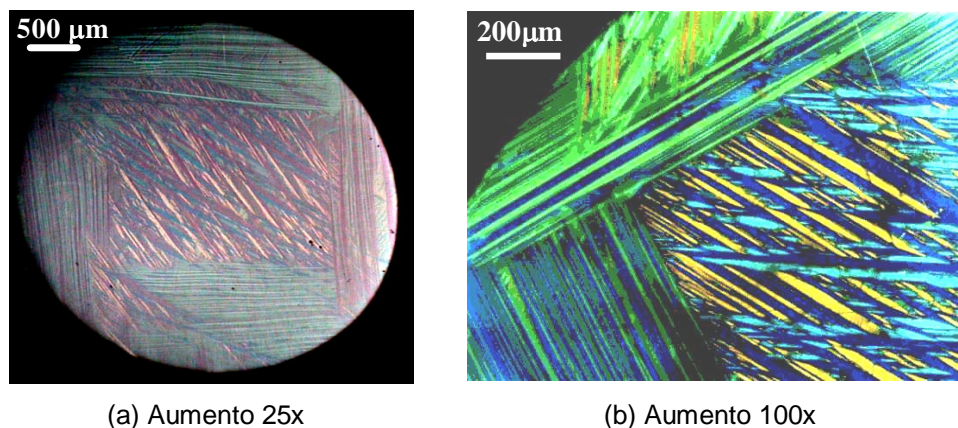


Figura 4.4 – Aspecto morfológico da liga Cu-13,7Al-4,2Ni no estado como recebido.

#### 4.1.5 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Na Figura 4.5 são apresentadas as micrografias obtidas por MFA e as variações na altura dos constituintes estruturais, indicando o perfil de rugosidade da

liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni, ao longo da linha em destaque na Figura 4.5(b). Nestas micrografias a fase mais reativa à solução, utilizada no ataque químico, representa as regiões mais profundas dos perfis de rugosidade. Observa-se uma variação nos perfis de rugosidade da liga no estado inicial, apresentando agulhas martensíticas com espessuras de 5  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$ , Figura 4.5(c).

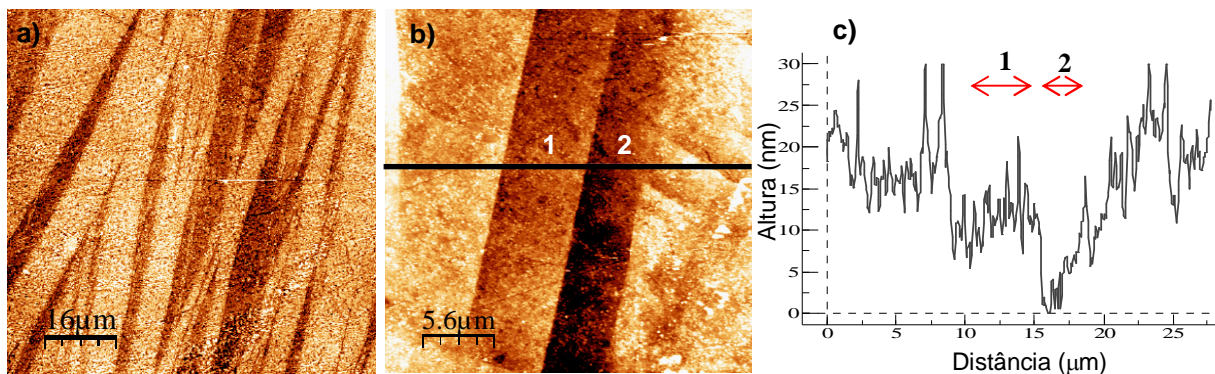


Figura 4.5 – Micrografias (a,b) e perfil de rugosidade (c) da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido.

#### 4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV que mostram o contraste topográfico, por captação de elétrons secundários, e o contraste de composição, por captação de elétrons retroespalhados, da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni estão apresentadas na Figura 4.6. A imagem da estrutura da liga apresenta um fraco contraste de composição, indicando uma possível uniformidade dos elementos químicos presentes, em coeficientes de emissão de elétrons retroespalhados, ou seja, em seus números atômicos médios.

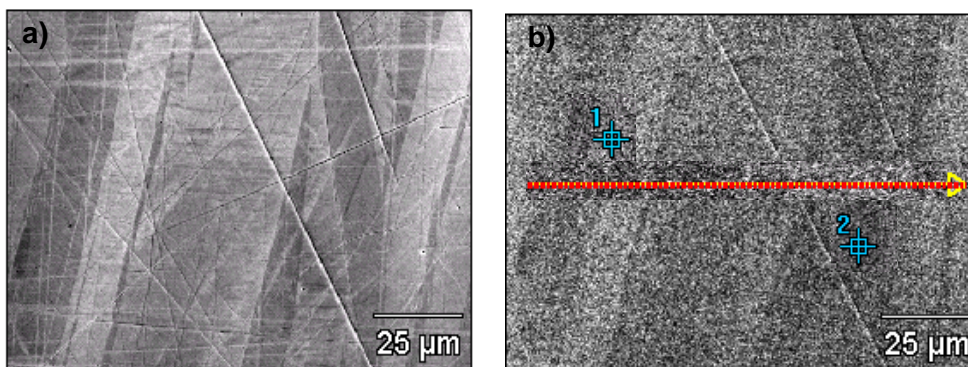


Figura 4.6 – Micrografias da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni obtidas por MEV em elétrons secundários (a) e retroespalhados (b). Aumento 1000x.

A uniformidade em números atômicos médios da liga no estado como recebido foi confirmada por mapeamento em raios-X característicos de Cu, Al e Ni que revelou homogeneidade química, conforme mostrada na Figura 4.7

A microanálise por EDS, realizada em linha, atravessando os constituintes estruturais, conforme indicada na Figura 4.6 (b), confirma a homogeneidade química da liga investigada no estado como recebido, Figura 4.8. Uma oscilação de intensidade de raios-X emitidos de Cu, Al e Ni ao longo da linha de teste está relacionada com a desfocalização do feixe eletrônico provocada pelo relevo estrutural, conduzido pelo ataque químico da liga.

A composição química da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni foi determinada através da microanálise por EDS, realizada nos pontos indicados da Figura 4.6 (b). Os espectros de emissão de raios-X característicos, obtidos nestes pontos, apresentados na Figura 4.9, são idênticos e possuem as mesmas intensidades das respectivas séries espectrais de raios-X de Cu, Al e Ni.

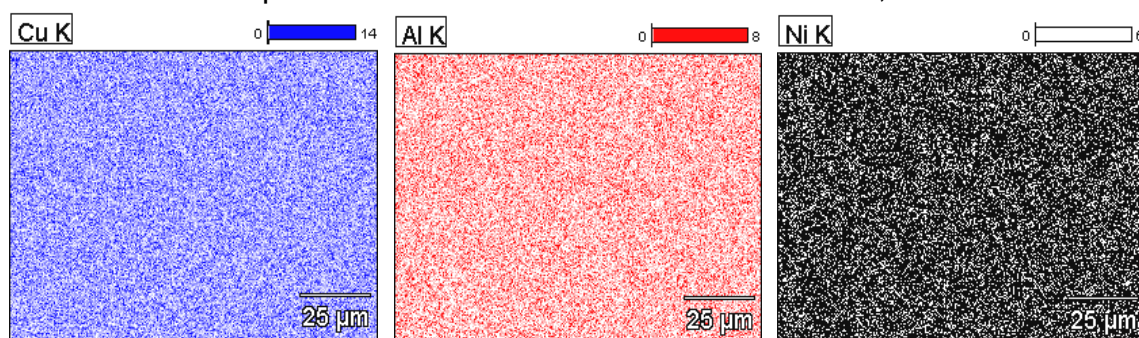


Figura 4.7 – Mapas em raios-X característicos de Cu, Al e Ni da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido.

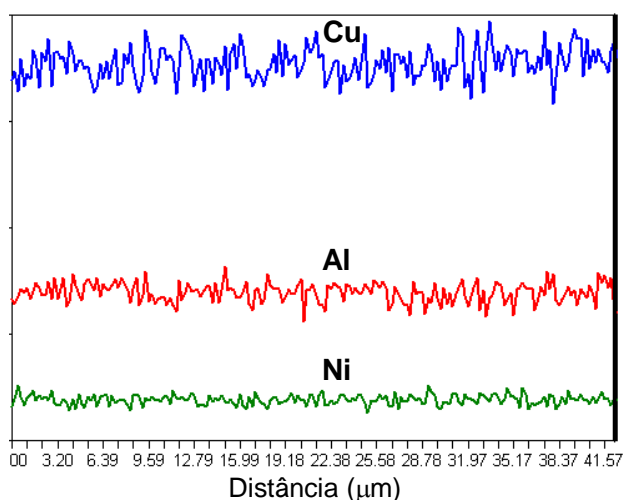


Figura 4.8 – Microanálise por EDS em linha da liga monocristalina Cu-13,7Al-4,2Ni no estado como recebido.

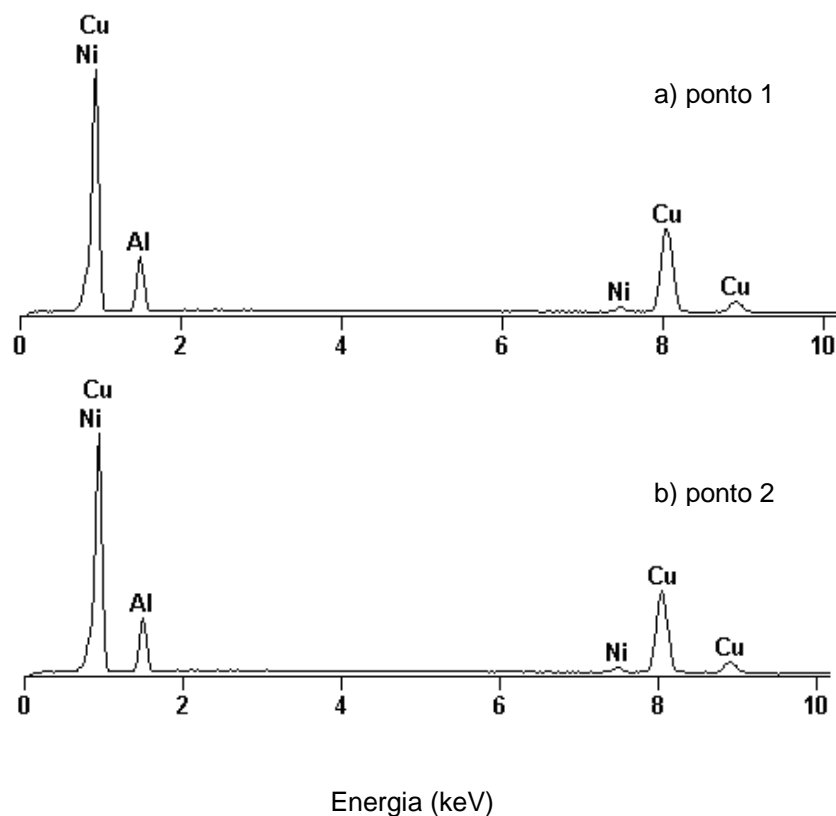


Figura 4.9 – Espectros de emissão de raios-X característicos da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido.

Na Tabela 4.2 estão apresentados os resultados de quantificação da composição química da liga monocristalina no estado como recebido, obtidos através de correção das intensidades de maiores picos de emissão por número atômico, absorção e fluorescência de raios-X (método de ZAF). Embora esta seja uma análise semi-quantitativa, a composição química determinada, 82,11%Cu-13,72%Al-4,17%Ni (% em peso), é muito próxima à composição nominal da liga. O teor de alumínio presente na composição química da liga confirma que as fases presentes na estrutura baseiam-se no composto intermetálico  $\text{Cu}_3\text{Al}$  (Kurdiumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

Tabela 4.2: Composição química da liga monocristalina no estado como recebido.

| Elemento  | % peso       | % atômica    |
|-----------|--------------|--------------|
| <b>Cu</b> | 82,11 ± 0,94 | 69,03 ± 0,79 |
| <b>Al</b> | 13,72 ± 0,19 | 27,17 ± 0,37 |
| <b>Ni</b> | 4,17 ± 0,38  | 3,80 ± 0,35  |

#### 4.1.7 Microdureza Vickers

Os testes de microdureza Vickers foram executados em diferentes regiões da seção transversal da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni. Os valores da microdureza, tratados estatisticamente para se obter a média (HV) e o intervalo de confiança, são apresentados na Tabela 4.3. A liga apresenta um valor médio de microdureza de  $302,9 \pm 7,8$  kgf/mm<sup>2</sup>, o que está de acordo com o que é reportado na literatura (Silva *et al.*, 2006c; Pereira, 2006; Matlakhov *et al.*, 2009).

Tabela 4.3: Valores de Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-13,7Al-4,2Ni

| Estado inicial      | HV (kgf/mm <sup>2</sup> ) |
|---------------------|---------------------------|
| Região Periférica 1 | 304,4 ± 9,7               |
| Região Central      | 297,9 ± 4,9               |
| Região Periférica 2 | 306,5 ± 5,9               |
| Valor Médio         | 302,9 ± 7,8               |

#### 4.1.8 Densidade por Pesagem Hidrostática

Na Tabela 4.4 está apresentado o valor médio de densidade da liga monocristalina no estado como recebido obtido pelo método de pesagem hidrostática. Além do valor da densidade ( $\rho$ ), foram determinados por métodos estatísticos os valores de desvio padrão ( $\sigma$ ) e erro absoluto ( $\varepsilon$ ). O valor da densidade está em concordância com os valores reportados na literatura (Otsuka e Wayman, 1999; Fernandes, 2006).

Tabela 4.4: Valores de Densidade da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni.

| Liga           | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\sigma$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\varepsilon$ (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Monocristalina | 7,15                        | 0,04                          | 0,08                               |



## 4.2 TCL Livre de Tensões Aplicadas: Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni

Nesta seção serão relatados e discutidos os resultados obtidos da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após tratamento termo-cíclico livre de tensões aplicadas (TCL). O TCL foi realizado num intervalo de temperatura que inclui as temperaturas críticas de TMR da liga, acumulando 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos. Um ciclo térmico inclui  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento a partir da temperatura ambiente (TA) até +100 °C (acima de  $A_f$ ) e retornando a TA, mais  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento a partir da TA até -15 °C (abaixo de  $M_f$ ), retornando à TA. A análise estrutural das ligas foi realizada a TA, finalizando o TCL com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (TA  $\rightarrow$  -15 °C  $\rightarrow$  TA) ou com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  +100 °C  $\rightarrow$  TA).

### 4.2.1 Difração de Raios-X após $\frac{1}{2}$ Ciclo Térmico

Os difratogramas apresentados na Figura 4.10 revelam a alteração estrutural da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, Figura 4.10 (a) e após  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, Figura 4.10 (b).

Comparado ao estado como recebido, Figura 4.2, observa-se o desenvolvimento de outros picos de difração, tais como os pertencentes à fase martensítica  $\gamma'_1$ ,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$ , e  $(111)_{\gamma'_1}$ . A fase de alta temperatura  $\beta_1$  está presente através do pico  $(331)_{\beta_1}$ , enquanto que a fase R através do pico  $(107)_R$  e do plano de coerência entre as fases  $\beta'_1$  e R,  $(2\bar{1}2\bar{1})_{\beta'_1} || (0213)_R$ . A maior participação é da fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ , conforme observado na Figura 4.10 (a).

A Figura 4.10 (c) apresenta a junção dos difratogramas da liga no estado inicial, após  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento e  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento para eventual comparação. A análise da liga submetida a  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, Figura 4.10 (b), apresenta variação considerável na participação das fases presentes. Verifica-se o aumento na participação da fase de alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(331)_{\beta_1}$ , e a transformação martensítica induzida  $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$ .

É conhecido que as ligas com EMF, em particular ligas Cu-Al-Ni, podem sofrer uma única transformação ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  ou  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ ) ou uma transformação mista ( $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ ) dependendo da composição da liga (Recarte *et al.*, 1999; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007). Recarte *et al.* (2004) confirmaram que esta transformação mista ( $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ ) está presente na estrutura de ligas Cu-Al-Ni com composição química comparável à liga do presente estudo. A diferença de energia entre estas estruturas martensíticas é muito pequena e o deslizamento ao longo das camadas atômicas está apto a realizar-se. Assim, a transformação desde uma estrutura compacta para outra é facilmente realizada (Nishiyama, 1978; Otsuka e Wayman, 1999).

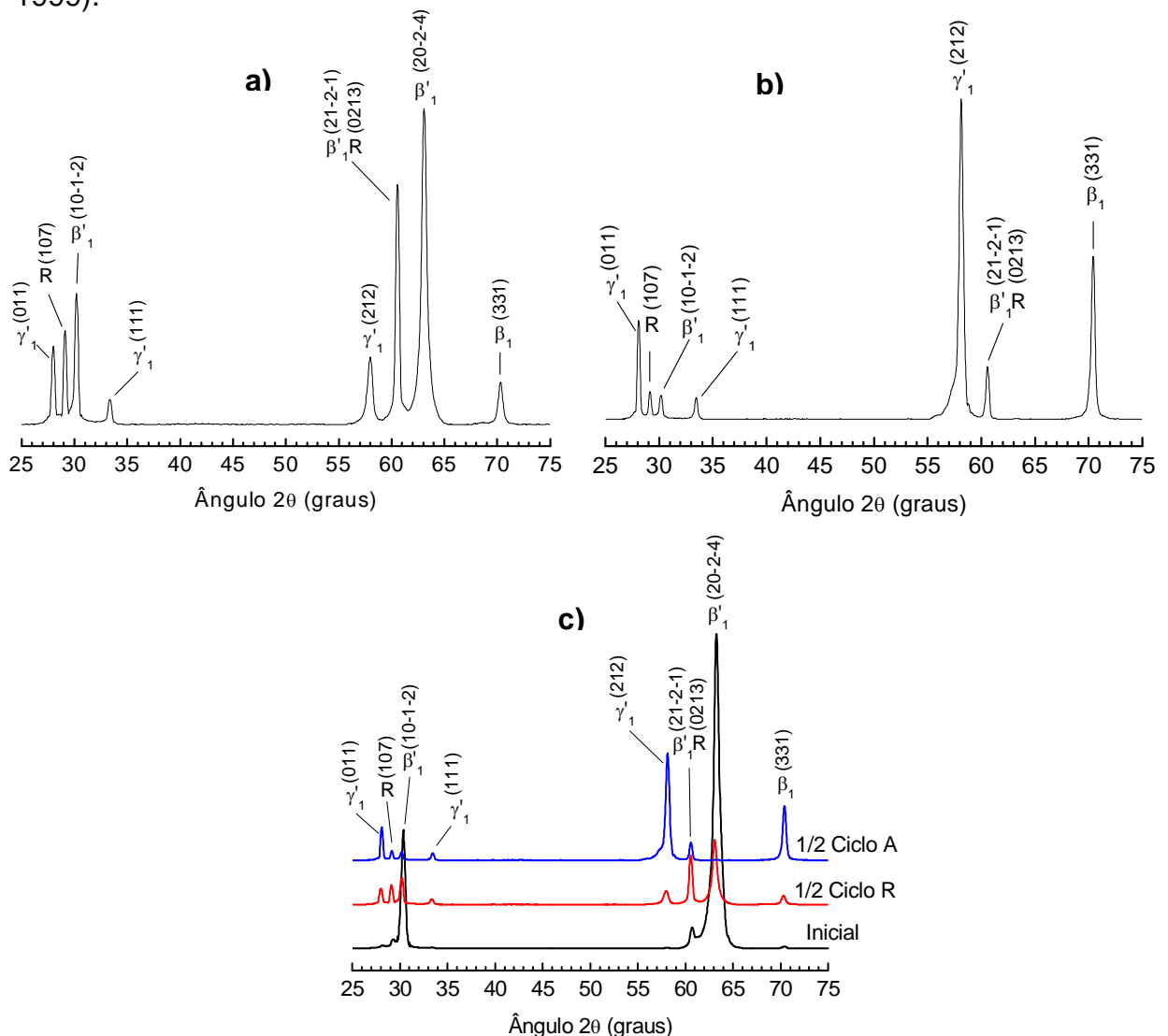


Figura 4.10 – Difractogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a) e  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b). Junção dos difractogramas (c) da liga no estado inicial e após  $\frac{1}{2}$  ciclo térmico.

#### 4.2.2 Microscopia Ótica após ½ Ciclo Térmico

A Figura 4.11 apresenta o aspecto morfológico da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido (a), após ½ ciclo de resfriamento (b) e após ½ ciclo de aquecimento (c). Como foi mostrado na Seção 4.1, a liga revela em sua seção transversal uma estrutura composta por blocos martensíticos, que definem a região central e a periférica, Figura 4.11 (a). Nos blocos periféricos, as variantes martensíticas são mais finas e possuem orientações preferenciais. De acordo com a literatura (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999) estas agulhas finas são características para a fase  $\beta'_1$ , o que foi confirmado pela análise difratométrica, Figura 4.10.

É conhecido que o relevo martensítico, na superfície das amostras polidas, sempre acompanha as TMR (Kurdiumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999; Pereira *et al.*, 2006). Além deste relevo mais acentuado, por microscopia ótica, não foi possível observar alterações significativas após ½ ciclo térmico, Figura 4.11 (b,c).

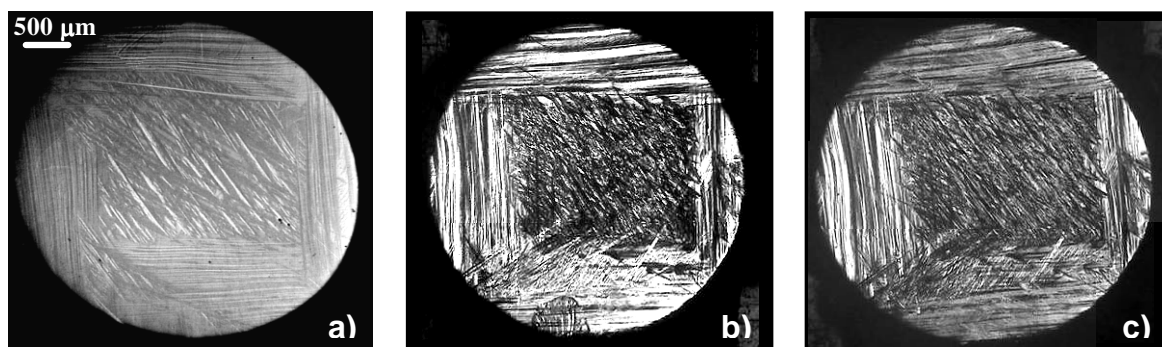


Figura 4.11 – Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni: (a) estado como recebido; (b) após ½ ciclo de resfriamento e (c) ½ ciclo de aquecimento. Aumento de 25x.

#### 4.2.3 Difração de Raios-X após TCL finalizado com ½ ciclo de resfriamento

Os difratogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL finalizado com ½ ciclo de resfriamento estão apresentados na Figura 4.12. Com o acúmulo de 100 ciclos observa-se a presença principal da fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$  e do pico com plano de coerência  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ . O pico  $(107)_R$ , que

pertence à fase R, se apresenta com intensidade média. Os demais picos,  $(011)_{\gamma'1}$ ,  $(111)_{\gamma'1}$  e  $(331)_{\beta_1}$ , se revelam com baixa intensidade, conforme observado na Figura 4.12 (a).

Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos, Figura 4.12 (b), ainda observa-se maior estabilidade da fase martensítica  $\beta'_1$ , determinada através dos picos  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ . Os demais picos,  $(011)_{\gamma'1}$ ,  $(111)_{\gamma'1}$ ,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$  e  $(331)_{\beta_1}$ , se revelam com baixa intensidade. Após TCL de 300 ciclos poucas alterações foram notadas no difratograma da liga, tornando-se evidente uma pequena participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , através dos picos,  $(011)_{\gamma'1}$ ,  $(212)_{\gamma'1}$  e  $(122)_{\gamma'1}$ , Figura 4.12 (c).

O TCL de 400 ciclos também proporciona maior participação da fase martensítica  $\beta'_1$ ,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ , conforme observado na Figura 4.12 (d). Após TCL de 500 ciclos o difratograma revela maior participação da fase martensítica  $\beta'_1$ ,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$  e  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ . As demais fases  $\gamma'_1$ , R e  $\beta_1$  estão presentes em pequena proporção, conforme observado na Figura 4.12 (e). A Figura 4.12 (f) apresenta a junção dos difratogramas após TCL para melhor comparação das alterações estruturais da liga.

#### 4.2.4 Difração de Raios-X após TCL finalizado com $\frac{1}{2}$ ciclo de aquecimento

Os difratogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento estão apresentados na Figura 4.13. Com o acúmulo dos ciclos térmicos, os mesmos picos de difração observados anteriormente foram identificados. Observa-se maior participação da fase martensítica  $\beta'_1$  e pequena participação das fases martensítica  $\gamma'_1$  e de alta temperatura  $\beta_1$ . A fase R está presente nos difratogramas sempre com intensidade baixa, Figura 4.13. A Figura 4.13 (f) apresenta a junção dos difratogramas após TCL para melhor comparação das alterações estruturais da liga.

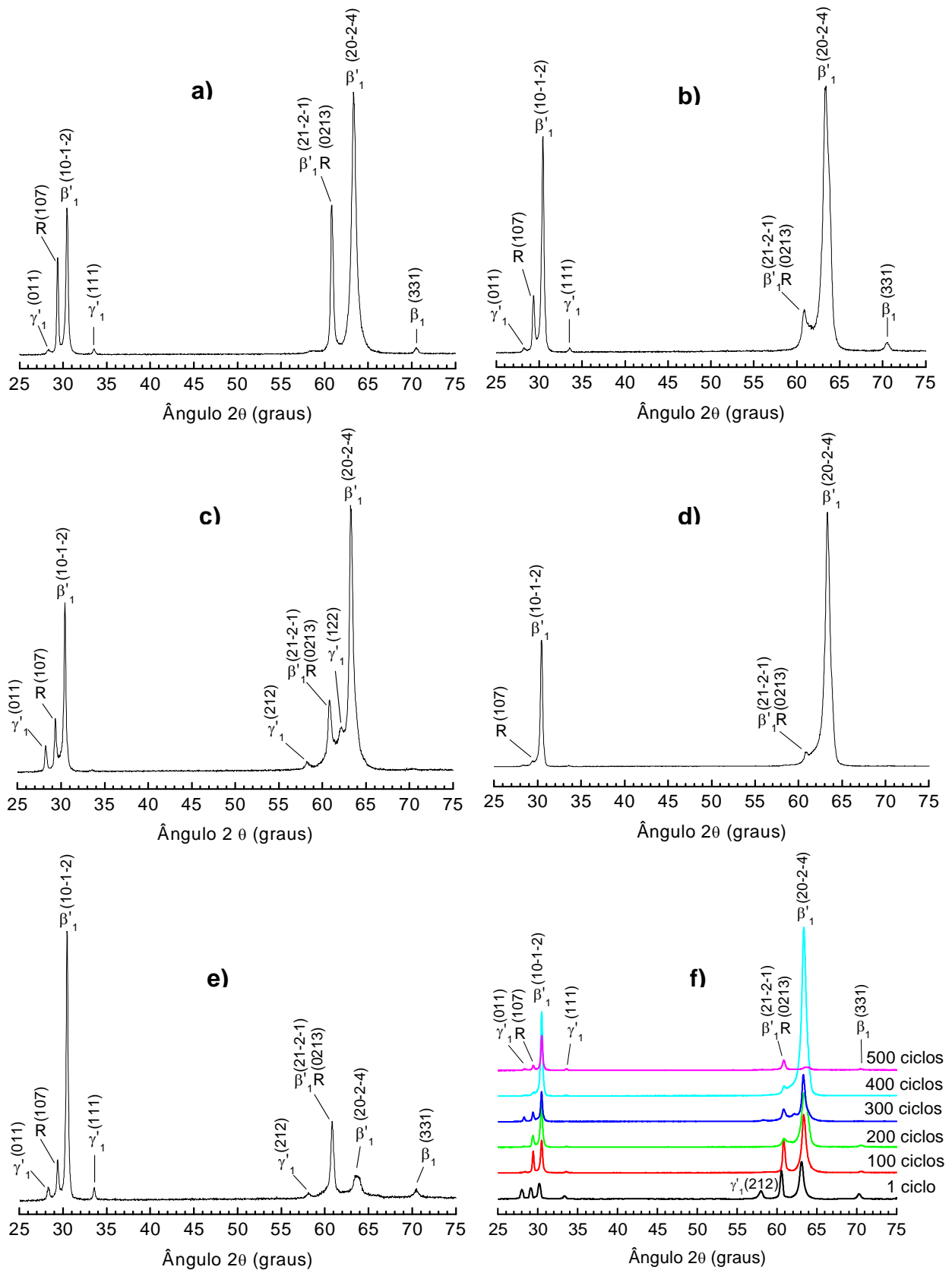


Figura 4.12 – Difratogramas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 100, (b) 200, (c) 300, (d) 400, (e) 500 ciclos térmicos finalizando com 1/2 ciclo de resfriamento. Junção dos difratogramas (f) após TCL. Radiação Cu-K $\alpha$ .

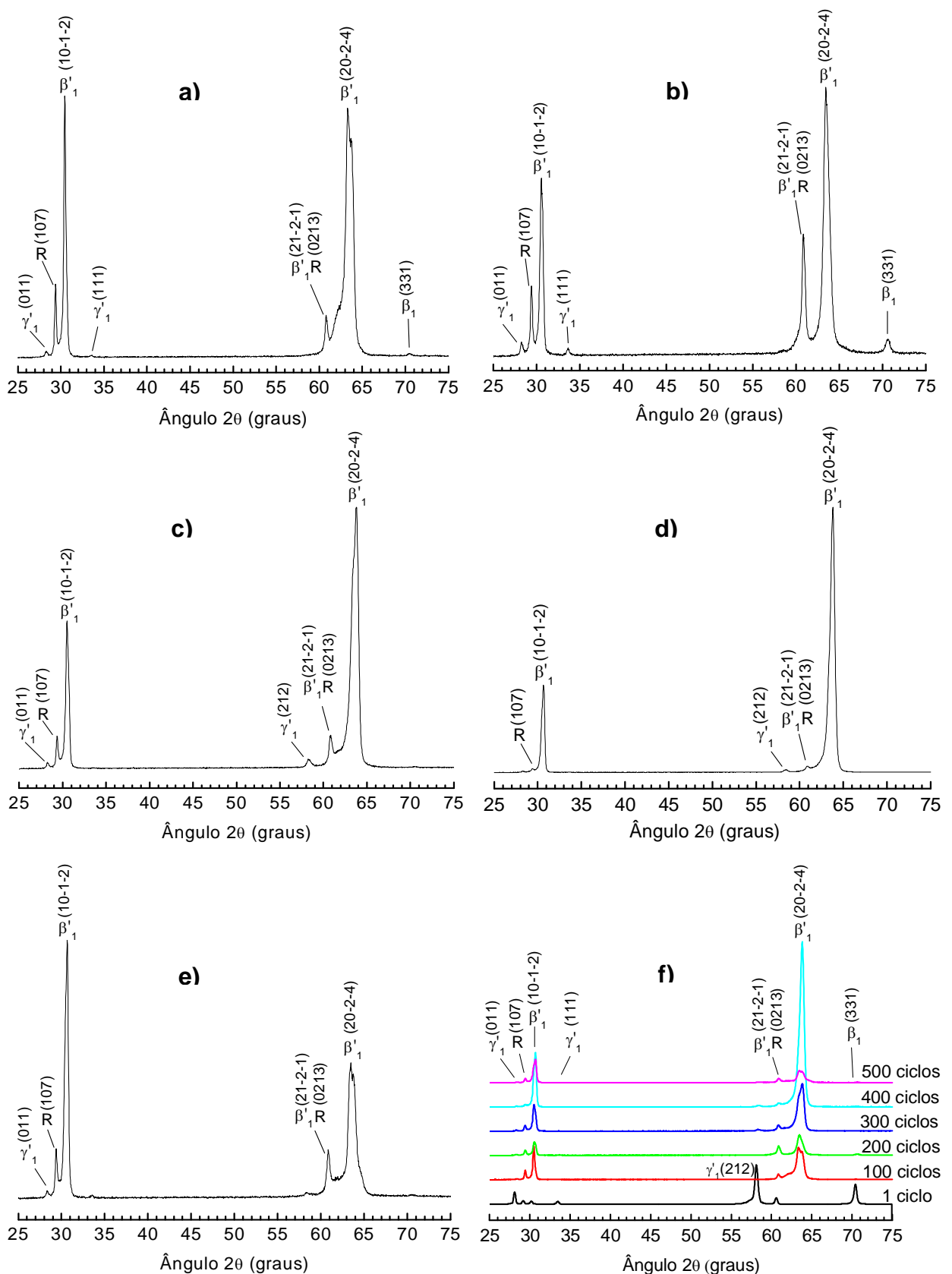


Figura 4.13 – Difratogramas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 100, (b) 200, (c) 300, (d) 400, (e) 500 ciclos térmicos finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento. Junção dos difratogramas (f) após TCL. Radiação Cu-K $\alpha$ .

Em estudos prévios (Matlakhova *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2006c; Pereira *et al.*, 2006) onde foi avaliada a influência de TCL em uma liga monocristalina Cu-Al-Ni de modo análogo, ficou evidente que a finalização do tratamento realizado, ½ ciclo de resfriamento ou ½ ciclo de aquecimento, altera a participação das fases presentes na estrutura. No presente estudo verifica-se, de uma forma geral, que o TCL independente da finalização do tratamento, e promove poucas alterações na participação das fases presentes na estrutura da liga, sempre revelando uma maior estabilidade da fase martensítica  $\beta'$ .

#### 4.2.5 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCL

A análise DSC da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido foi apresentada na Seção 4.1.3. Durante o primeiro ciclo de aquecimento de análise DSC da liga como recebida, foi observado apenas um pico de TMR reversa, entretanto, após TCL observa-se que este pico de transformação se divide em dois, conforme observado na Figura 4.14. Após TCL de 500 ciclos o segundo pico de transformação torna-se pouco pronunciado.

Acredita-se que devido ao acúmulo de imperfeições introduzidas na estrutura da liga após TCL, o aquecimento de até 100 °C, feito durante o TCL, não seja suficiente para atingir todo desenvolvimento de TMR reversa da liga investigada. Sendo assim, uma parte da transformação não é atingida durante o tratamento, visto que este segundo pico de TMR situa-se pouco acima de 100 °C, conforme observado na Figura 4.14. Neste caso, os ciclos térmicos acumulados na estrutura da liga tornam-se ciclos de TMR reversa incompleta.

Este comportamento torna-se mais evidente avaliando os valores de entalpia de TMR reversa da liga apresentado na Figura 4.15, onde  $E_1$  é a entalpia do primeiro pico de transformação;  $E_2$  é a entalpia do segundo pico;  $E_{1+2}$  é o somatório das entalpias que se tornam próximas ao valor de 9 J/g, determinado no estado inicial da liga. Com posterior aquecimento, este segundo pico de TMR é eliminado e a estrutura da liga revela apenas o acúmulo de imperfeições durante o TCL, conforme será apresentado a seguir.

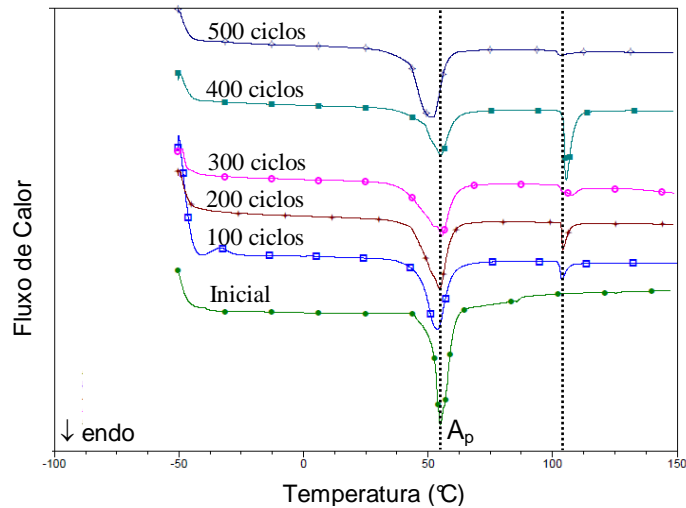


Figura 4.14 – Curvas de DSC para a TMR durante o primeiro aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL.

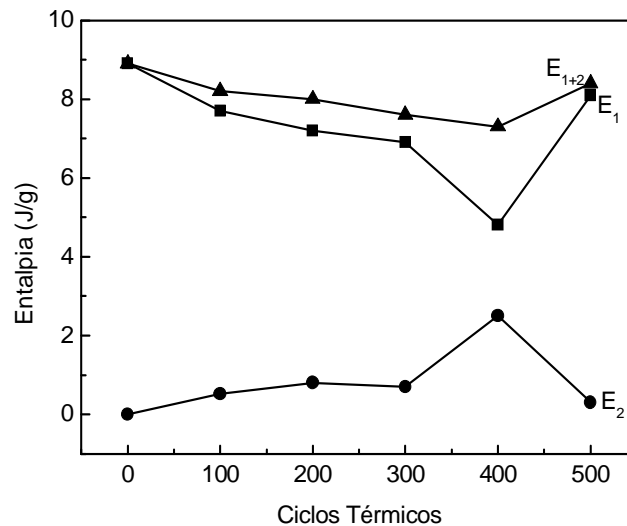


Figura 4.15 – Entalpia de TMR reversa da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni determinada durante o primeiro aquecimento da análise DSC após TCL.  $E_1$ : entalpia do primeiro pico;  $E_2$  entalpia do segundo pico;  $E_{1+2}$ : somatório de entalpias.

A influência do TCL aplicado nas características de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni foi avaliada através do deslocamento das temperaturas e intervalos críticos, conforme apresentado nas Figuras 4.16 e 4.17, além do Apêndice A. Os resultados obtidos estão em concordância com o que é observado na literatura para sistema de ligas comparáveis (Morin e Triviero, 1995; Otsuka e Wayman, 1999; Matlakhova *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2006c; Pereira *et al.*, 2006). A realização de múltiplos ciclos de TMR promove alterações nas



temperaturas críticas de transformação, reduzindo-as discretamente. Isto ocorre principalmente com as temperaturas intensivas, que se deslocam a valores ligeiramente mais baixos, conforme observado nas Figuras 4.16 e 4.17.

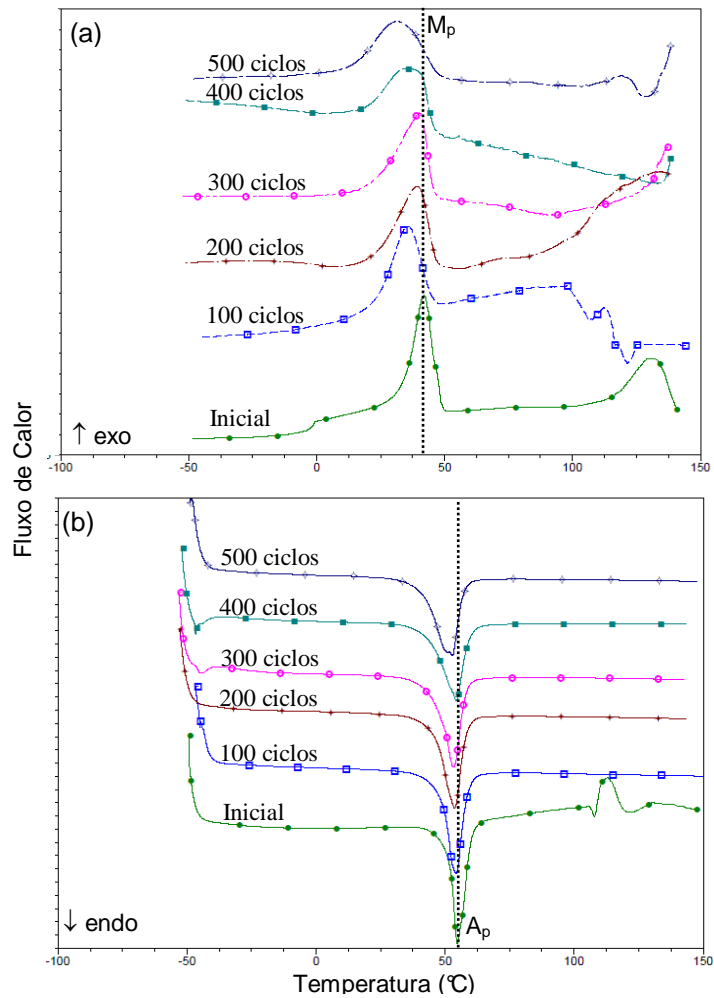


Figura 4.16 – Curvas de DSC para a TMR durante o resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL.

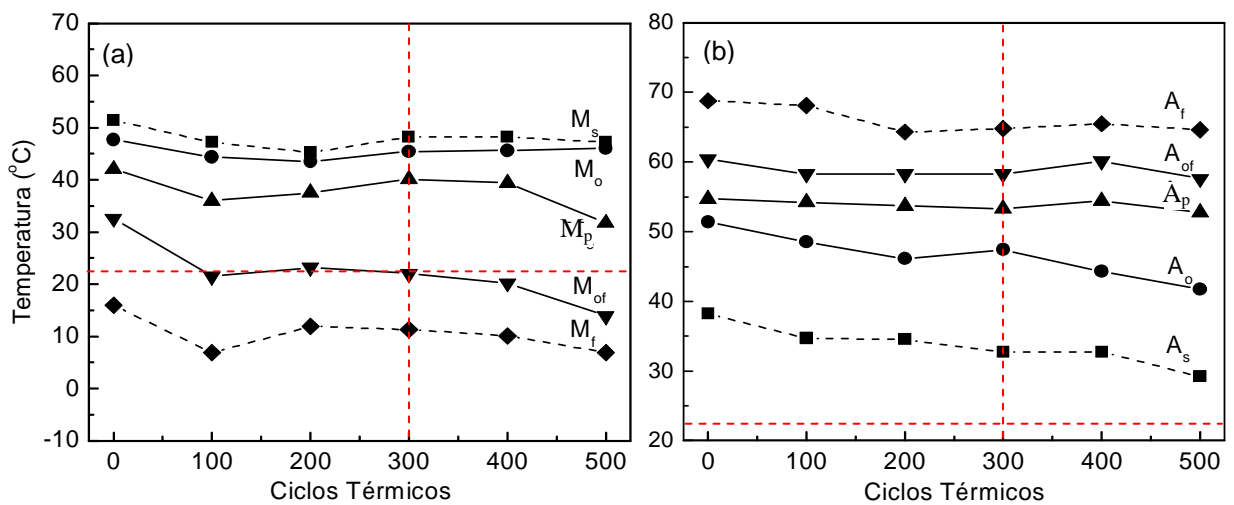


Figura 4.17 – Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC durante (a) resfriamento; (b) aquecimento da liga Cu-13,7Al-4,2Ni em função do TCL aplicado.

As temperaturas críticas durante o resfriamento ( $M_s$ ,  $M_o$ ,  $M_p$ ,  $M_{of}$ ,  $M_f$ ) e aquecimento ( $A_s$ ,  $A_o$ ,  $A_p$ ,  $A_{of}$ ,  $A_f$ ) da liga, bem como, os valores de histerese térmica ( $\Delta T$ ) e entalpia de transformação ( $\Delta H$ ) determinadas após TCL de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos, estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Temperaturas críticas de TMR da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL.

| Temperaturas Críticas (°C) | Número de Ciclos Térmicos |      |      |      |      |      |
|----------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
|                            | 1                         | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  |
| $M_s$                      | 51,4                      | 47,2 | 45,2 | 48,2 | 48,2 | 47,2 |
| $M_o$                      | 47,7                      | 44,4 | 43,5 | 45,4 | 45,6 | 46   |
| $M_p$                      | 42                        | 36   | 37,5 | 40,1 | 39,4 | 31,7 |
| $M_{of}$                   | 32,6                      | 21,5 | 23,2 | 22   | 20,2 | 13,9 |
| $M_f$                      | 16                        | 6,9  | 11,9 | 11,3 | 10,1 | 6,9  |
| $\Delta H_M$ (J/g)         | 8,8                       | 9,8  | 8,4  | 8,2  | 7,2  | 8,5  |
| $A_s$                      | 38,2                      | 34,7 | 34,5 | 32,7 | 32,7 | 29,2 |
| $A_o$                      | 51,4                      | 48,5 | 46,1 | 47,4 | 44,3 | 41,7 |
| $A_p$                      | 54,7                      | 54,2 | 53,7 | 53,3 | 54,4 | 52,8 |
| $A_{of}$                   | 60,4                      | 58,3 | 58,3 | 58,3 | 60,1 | 57,6 |
| $A_f$                      | 68,8                      | 68,1 | 64,3 | 64,8 | 65,5 | 64,6 |
| $\Delta H_A$ (J/g)         | 9                         | 9,2  | 8,6  | 8,6  | 7,9  | 8,9  |
| $\Delta T$                 | 12,7                      | 18,2 | 16,2 | 13,2 | 15   | 21,1 |

Observou-se que as temperaturas críticas de pico  $A_p$  e, principalmente,  $M_p$  se deslocam ligeiramente a valores mais baixos, reduzindo em até 1,9 e 10,3 °C, respectivamente, após TCL de 500 ciclos, o que altera o valor da histerese térmica de TMR; no estado inicial de 12,7 °C aumenta até 21,1 °C no final do tratamento, conforme observado na Figura 4.18 (a). É divulgado na literatura que o acúmulo de imperfeições introduzidas na estrutura da liga após o TCL tende a aumentar o valor da histerese térmica, o que teoricamente dificulta o desenvolvimento da transformação (Morin e Triviero, 1995; Otsuka e Wayman, 1999; Matlakhova *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2006c; Pereira *et al.*, 2006).

Foi notado que as alterações nas temperaturas críticas de TMR provenientes dos ciclos térmicos aplicados além de deslocar os picos intensivos a temperaturas inferiores, ampliam o intervalo total das TMR, principalmente após TCL de 500 ciclos, como mostram as Figuras 4.16 e 4.17. Foi caracterizado o aumento dos intervalos críticos de TMR intensiva,  $M_o$ - $M_{of}$  e  $A_o$ - $A_{of}$ . Durante o primeiro ciclo foram determinadas como 15,1 e 9 °C, respectivamente, ampliam até 23,4 e 10,9 °C após

300 ciclos e aumentam consideravelmente com TCL de 500 ciclos térmicos; os mesmos foram determinados como 32,1 e 15,9 °C. Os intervalos críticos  $M_o-M_p$  e  $A_o-A_p$  no estado inicial de 5,7 e 3,3 °C aumentam até 14,3 e 11,1 °C, respectivamente, no final de 500 ciclos.

Os valores de entalpia de transformação da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função TCL aplicado estão apresentados na Figura 4.18 (b). Observa-se pequeno decréscimo nos valores de entalpia de TMR tanto direta e quanto reversa.

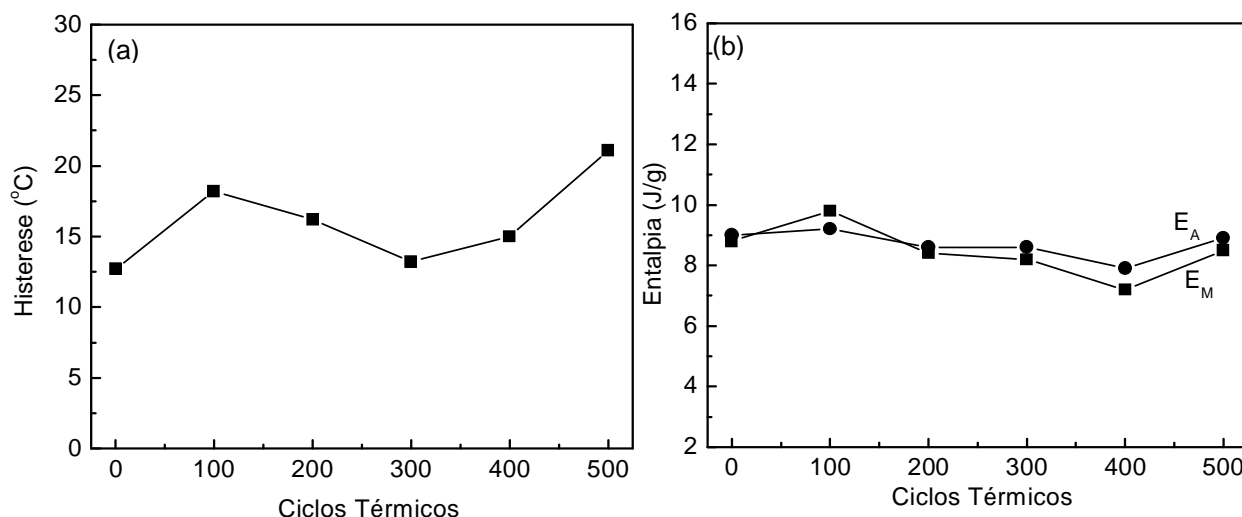


Figura 4.18 – Histerese Térmica (a). Entalpia de TMR (b) direta ( $E_M$ ) e reversa ( $E_A$ ) da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCL aplicado.

Comparando as análises de difração de raios-X, finalizando o TCL com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  100 °C  $\rightarrow$  TA), com as temperaturas críticas de TMR direta, observa-se uma boa concordância com os resultados obtidos. A transformação de fases da liga investigada é muito complexa, pois as fases presentes são coerentes entre si e muito sensíveis às mudanças estruturais. Uma das condições que confirmam a coerência entre as fases presentes na estrutura da liga investigada é a ausência de vários picos de transformação na análise DSC, conforme observado por outros pesquisadores (Otsuka e Wayman, 1999; Recarte *et al.*, 1999; Sang-ho Kang *et al.*, 2001; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007). Apenas um único pico indica a sequência de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni,  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ . A Figura 4.17 (a) mostra que a temperatura de TMR intensiva  $M_{of}$ , determinada após o primeiro ciclo térmico está acima da TA, na qual foi realizada a análise difratométrica ( $20 \pm 5$  °C). Foi observado que após  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento a estrutura da liga revela a presença das fases  $\beta_1$ , R,  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$ ,

apresentando em maiores proporções a martensita  $\gamma'_1$ , conforme visto na Figura 4.10 (b). Admite-se que o campo de existência da fase martensítica  $\gamma'_1$ , em maiores proporções, está abaixo da finalização da TMR direta intensiva (abaixo de  $M_{of}$ ). Com o acúmulo de 100, 200 e 300 ciclos, a temperatura crítica  $M_{of}$  diminui, aproximando-se da TA, o que justifica a maior participação da martensita  $\beta'_1$  nos difratogramas da Figura 4.13 (a-c). Após TCL de 400 e 500 ciclos a temperatura de análise situa-se um pouco acima da temperatura  $M_{of}$ , campo de existência da martensita  $\beta'_1$ , com pouca coerência entre a fase R, Figura 4.13 (d,e).

Observa-se na Figura 4.17 (b) que a temperatura de análise difratométrica ( $20 \pm 5$  °C) não abrange as temperaturas de TMR reversa; mesmo com o acúmulo dos ciclos térmicos, a temperatura crítica  $A_s$  fica bem acima da TA. Neste caso, a fase de alta temperatura  $\beta_1$  não se revela nos difratogramas das Figura 4.12 e 4.13 com participação considerável.

Foi avaliado na Seção 4.2.1 que a estrutura da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni pode revelar uma transformação mista, com a transição  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ . Em trabalhos reportados na literatura (Gastien *et al.*, 2006; Gastien *et al.*, 2008), verificou-se que durante ciclos térmicos e/ou pseudoelásticos em ligas monocristalinas com TMR  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ , a estrutura  $\gamma'_1$  é gradualmente inibida e completamente inibida com o aumento do número de ciclos. Observa-se que o TCL inibe o desenvolvimento da martensita  $\gamma'_1$ , observada no difratograma da Figura 4.10, após  $\frac{1}{2}$  ciclo térmico. A literatura relata que uma maior força motriz é necessária para a transformação  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$  quando comparada a transformação  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$  (Otsuka *et al.*, 1974; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007). As imperfeições de estrutura acumuladas com o TCL que dificultam a finalização da transformação, deslocando  $M_f$  a temperaturas mais baixas, inibem o desenvolvimento da martensita  $\gamma'_1$  na temperatura de análise difratométrica ( $20 \pm 5$  °C).

#### **4.2.6 Microscopia Ótica após TCL finalizado com $\frac{1}{2}$ ciclo de resfriamento e $\frac{1}{2}$ ciclo de aquecimento**

O aspecto morfológico da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL está apresentado nas Figuras 4.19 e 4.20. Conforme já avaliado anteriormente, Figura 4.11, não foi observada, por microscopia ótica, alterações consideráveis em relação à finalização do tratamento,  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento ou  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento.

Observa-se que o TCL promove o desenvolvimento de linhas de deslizamento adicionais, que acompanham as TMR. Após TCL de 100 e 200 ciclos observa-se que um dos blocos martensíticos da região periférica tende a ser eliminado, Figura 4.19 (a-d). Com o acúmulo de 300 ciclos, Figura 4.20 (a,b), o relevo das regiões periféricas, característico da fase martensítica  $\beta'_1$ , não foi observado. Após TCL de 400 e 500 ciclos, Figura 4.20 (c-f) foi possível observar pites de oxidação na superfície da liga. O relevo martensítico tende a ser eliminado, Figura 4.20.

É conhecido que uma multiplicidade de orientações das agulhas martensíticas pode ser obtida numa TMR. Quando as ligas são submetidas a múltiplas realizações de TMR, ou seja, múltiplos ciclos de TCL, devido à auto-acomodação, a mudança de forma entre as variantes martensíticas tende a causar a eliminação de uma, em relação à outra, como resultado, pouca deformação macroscópica é gerada (Delaey, *et al.*, 1978; Reed Hill, 1994; Otsuka e Wayman, 1999). O que afirma a literatura, pode ser visualizado no TCL de 300, 400 e 500 ciclos, onde as lamelas martensíticas não se apresentam tão acentuadas como anteriormente, Figura 4.20, embora a participação das fases presentes não revele alterações consideráveis, conforme já visto nas Figuras 4.12 e 4.13.

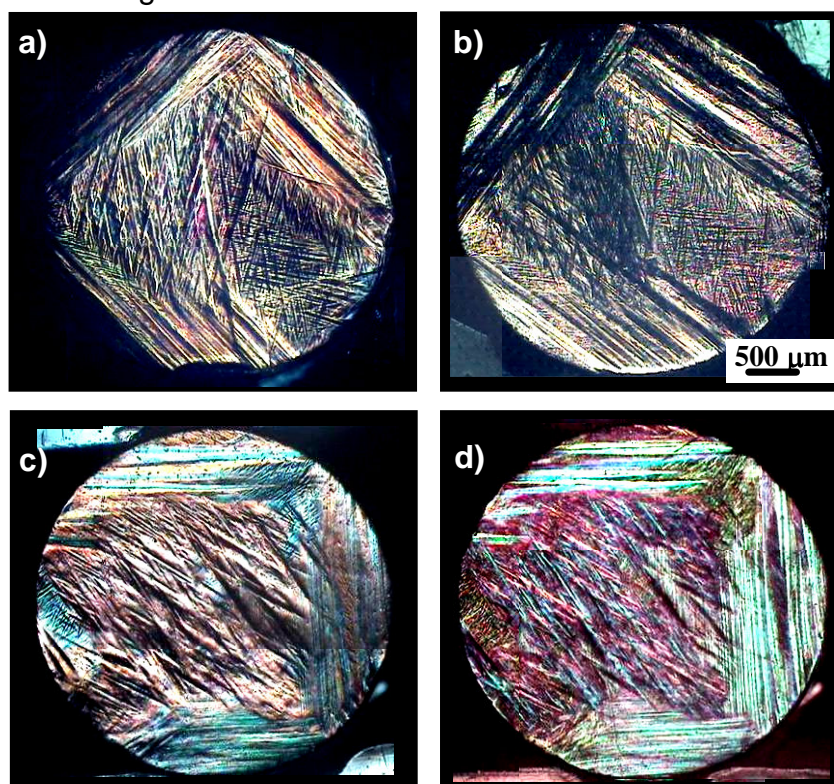


Figura 4.19 - Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 100 (a,b); 200 (c,d) ciclos térmicos, finalizando o TCL com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a,c); e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b,d). Aumento 25x.

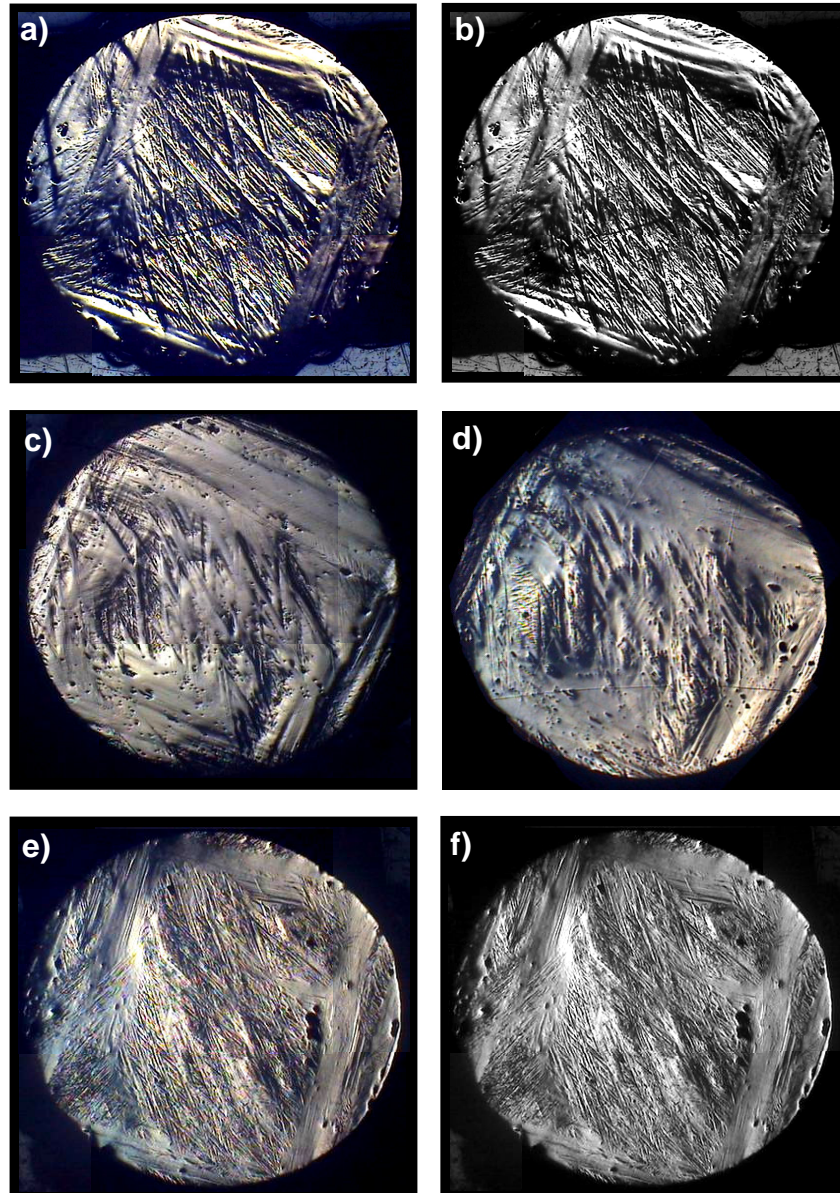


Figura 4.20 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 300 (a,b); 400 (c,d); 500 (e,f) ciclos térmicos, finalizando o TCL com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a,c,e); e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b,d,f). Aumento 25x.

#### 4.2.7 Microdureza Vickers

A Figura 4.21 apresenta os valores médios de microdureza Vickers em função dos ciclos térmicos aplicados na liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni. Observa-se uma tendência à diminuição nos valores de microdureza, no estado inicial de  $303 \pm 7,8$  kgf/mm<sup>2</sup>, diminui até  $280 \pm 13,9$  kgf/mm<sup>2</sup>, após 500 ciclos térmicos. Admite-se que o aspecto morfológico adquirido na liga após TCL, correspondente à diminuição nas lamelas martensíticas, seja responsável pelo ligeiro decréscimo nos valores de microdureza Vickers determinados.

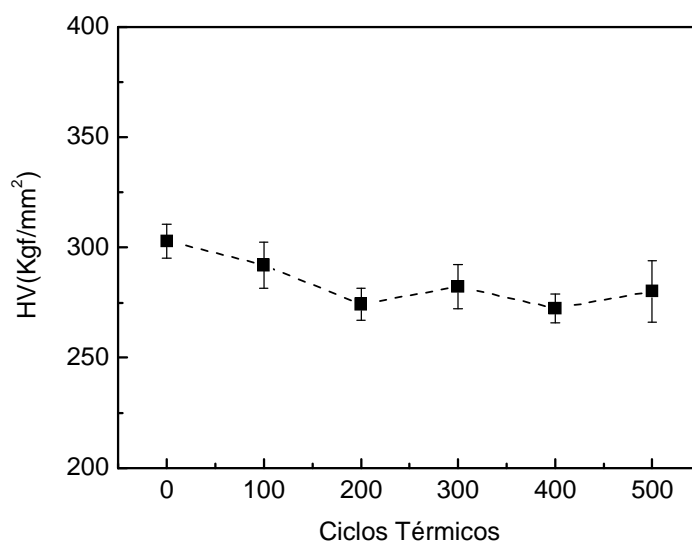


Figura 4.21 – Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCL aplicado.

### 4.3 TCC Sob Carga de 0,11 MPa: Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni

Nesta seção serão relatados e discutidos os resultados obtidos da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após tratamento termo-cíclico sob carga aplicada (TCC) de 0,14 kg, o que corresponde a uma tensão constante de 0,11 MPa. O TCC foi realizado num intervalo de temperatura que inclui as temperaturas críticas de TMR da liga, acumulando 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos. Um ciclo térmico inclui  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento a partir da temperatura ambiente (TA) até +90°C (acima de  $A_f$ ) e retornando a TA, mais  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento a partir da TA até 0 °C (abaixo de  $M_f$ ), retornando à TA. A análise estrutural da liga foi realizada na TA, finalizando o TCC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (TA  $\rightarrow$  0 °C  $\rightarrow$  TA) sob carga e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  +90 °C  $\rightarrow$  TA), livre de tensões aplicadas.

#### 4.3.1 Difração de Raios-X após TCC de 0,11 MPa finalizado com $\frac{1}{2}$ ciclo de resfriamento

Os difratogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,11 MPa finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento sob carga, estão apresentados na Figura 4.22. Com o acúmulo de 100 ciclos observa-se a presença principal da fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ . O plano de coerência entre as fases martensítica  $\beta'_1$  e R,  $(2\bar{1}21)_{\beta'_1}||(\bar{0}213)_R$ , e a fase R,  $(107)_R$ , estão presentes com intensidade média. Os demais picos,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$  e  $(331)_{\beta_1}$ , se revelam com baixa intensidade, conforme observado na Figura 4.22 (a).

Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos, Figura 4.22 (b), ainda observa-se maior estabilidade da fase martensítica  $\beta'_1$ . O difratograma apresenta poucas alterações diminuindo apenas a participação do plano de coerência entre as fases martensítica  $\beta'_1$  e R,  $(2\bar{1}21)_{\beta'_1}||(\bar{0}213)_R$ , e do pico,  $(107)_R$ , característico da fase R. Após TCC de 300 ciclos observa-se a transformação martensítica induzida  $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$ . Este tratamento promove maior estabilidade da fase martensítica  $\gamma'_1$ , através dos picos,  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(212)_{\gamma'_1}$ . O plano de coerência entre as fases martensítica  $\beta'_1$  e R,  $(2\bar{1}21)_{\beta'_1}||(\bar{0}213)_R$  está presente com intensidade média, Figura 4.22 (c).



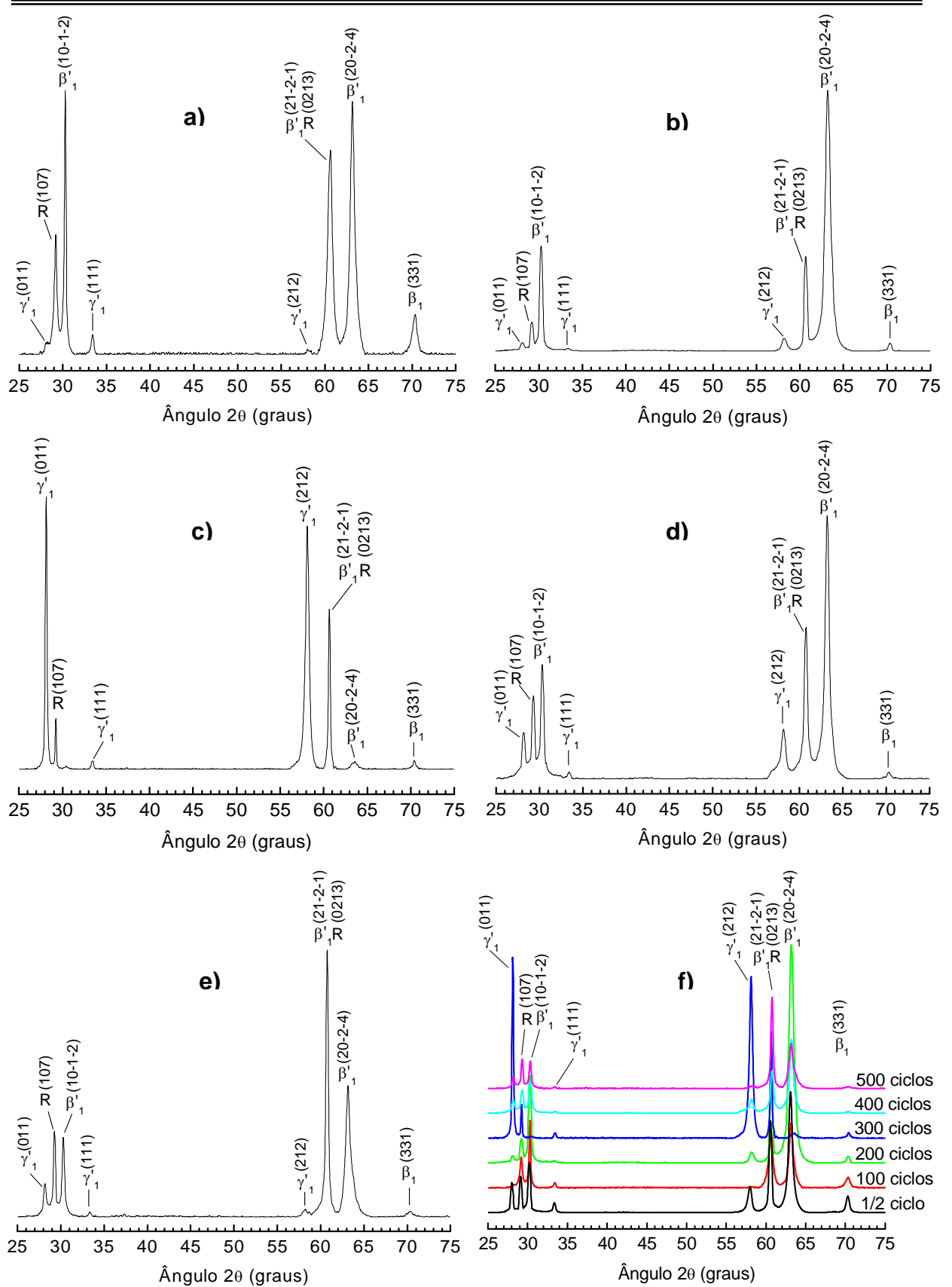


Figura 4.22 – Difratoogramas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 100, (b) 200, (c) 300, (d) 400, (e) 500 ciclos sob carga de 0,14kg finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento. Junção dos difratogramas (f) após TCC de 0,11 MPa. Radiação Cu-K $\alpha$ .

O TCC de 400 ciclos proporciona novamente a maior participação da fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ , Figura 4.22 (d). Após TCC de 500 ciclos o difratograma revela maior participação do plano de coerência entre as fases martensítica  $\beta'_1$  e R,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}||(\bar{0}213)_R$ , e dos picos,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ , característico da fase martensítica  $\beta'_1$ . O pico  $(107)_R$ , referente à fase R, se apresenta com intensidade média. Os demais picos,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$  e  $(331)_{\beta_1}$ , apresentam-se com baixa intensidade, conforme observado na Figura 4.22 (e). A Figura 4.22 (f) apresenta a junção dos difratogramas após TCC para melhor comparação das alterações estruturais da liga.

#### 4.3.2 Difração de Raios-X após TCC de 0,11 MPa finalizado com ½ ciclo de aquecimento

Os difratogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC finalizado com ½ ciclo de aquecimento sem carga aplicada, estão apresentados na Figura 4.23. 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 (Kurdiumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999). Com o acúmulo de 100 ciclos observa-se a presença principal da fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ . O plano de coerência entre as fases martensítica  $\beta'_1$  e R,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}||(\bar{0}213)_R$ , a fase R,  $(107)_R$  e a fase de alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(331)_{\beta_1}$ , está presente com intensidade média. A fase martensítica  $\gamma'_1$  se revela com baixa intensidade através dos picos  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$  conforme observado na Figura 4.23 (a).

Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos, Figura 4.23 (b), observa-se a diminuição na presença da fase martensítica  $\beta'_1$ , e maior participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , através dos picos  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(212)_{\gamma'_1}$ . O plano de coerência entre as fases martensítica  $\beta'_1$  e R,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}||(\bar{0}213)_R$  está presente com elevada intensidade, enquanto que, o pico  $(107)_R$ , característico da fase R, se revela com intensidade média. Após TCC de 300 ciclos, o difratograma apresenta poucas alterações, aumentando apenas a participação da fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ , Figura 4.23 (c).

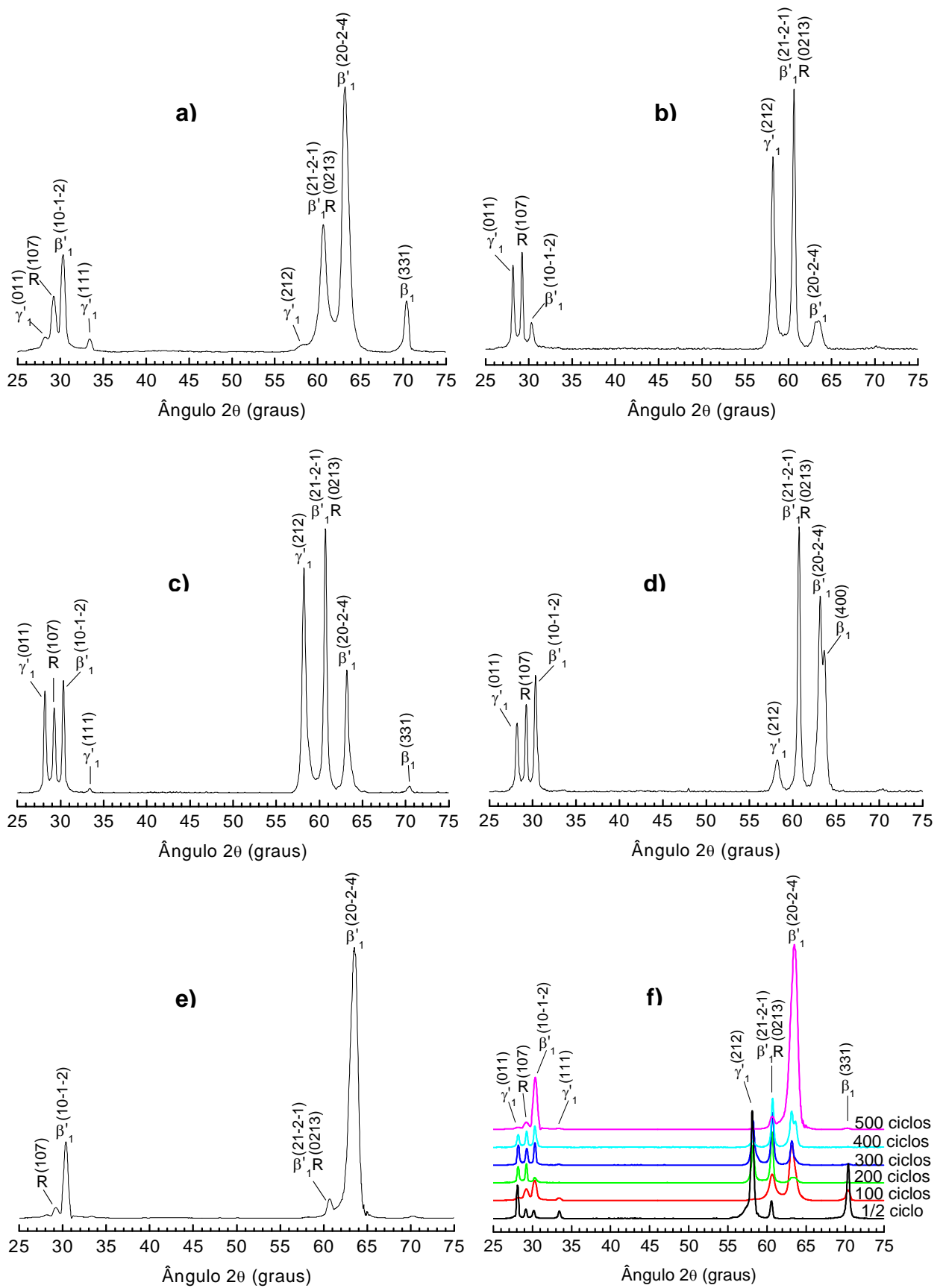


Figura 4.23 – Difratoogramas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 100, (b) 200, (c) 300, (d) 400, (e) 500 ciclos sob carga de 0,14 kg finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento. Junção dos difratogramas (f) após TCC de 0,11 MPa. Radiação Cu-K $\alpha$ .

O TCC de 400 ciclos proporciona maior participação do plano de coerência entre as fases  $\beta'_1$  e R,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ , e da fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ . Observa-se reorientação fase de alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(400)_{\beta_1}$ , com presença considerável. As demais fases se apresentam através dos picos,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$  e  $(107)_R$ , com intensidades médias, Figura 4.23 (d).

Após TCC de 500 ciclos o difratograma revela maior participação da fase martensítica  $\beta'_1$ ,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ , e pequena presença do plano de coerência  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ , e do pico  $(107)_R$ , característico da fase R, Figura 4.23 (e). A Figura 4.23 (f) apresenta a junção dos difratogramas após TCC para melhor comparação das alterações estruturais da liga.

No TCC sob carga de 0,11 MPa, além das imperfeições acumuladas na estrutura da liga devido ao tratamento cíclico, a liga está submetida à uma tensão constante. Acredita-se que, neste caso, as modificações na estrutura da liga se tornam mais sensíveis e, provavelmente, as fases presentes se tornam mais coerentes entre si, quando comparadas ao TCL descrito nas Seções 4.2.3 e 4.2.4.

Após TCC de 200 e 300 ciclos, conforme visto nos difratogramas das Figuras 4.22 e 4.23 ocorre a transformação martensítica induzida  $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$  de modo parcial. A diferença de energia entre estas estruturas martensíticas é muito pequena e o deslizamento ao longo das camadas atômicas está apto a realizar-se. Assim, a transformação desde uma estrutura compacta para outra é facilmente realizada, em particular, após ciclos térmicos (Nishiyama, 1978; Otsuka e Wayman, 1999).

#### 4.3.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCC de 0,11 MPa

O comportamento das curvas de TMR reversa da liga após TCC de 0,11 MPa, durante o primeiro ciclo de aquecimento da análise DSC, é diferente do TCL, descrito na Seção 4.2.5. No TCC de 0,11 MPa apenas o pico de transformação após 100, 300 e 500 ciclos se divide em dois, conforme observado na Figura 4.24.

Devido ao acúmulo de imperfeições introduzidas na estrutura da liga após TCC, o aquecimento de até 90 °C, realizado durante o tratamento, ora abrange todo o desenvolvimento de TMR reversa da liga investigada (inicial, 200 e 400 ciclos); ora não é suficiente para atingir toda a TMR (100, 300 e 500 ciclos). Sendo assim, uma parte da transformação pode não ser concluída durante o TCC, visto que este

segundo pico de TMR situa-se acima de 100 °C, conforme observado na Figura 4.24. Neste caso, os ciclos térmicos acumulados na estrutura da liga tornam-se ciclos de TMR reversa incompleta.

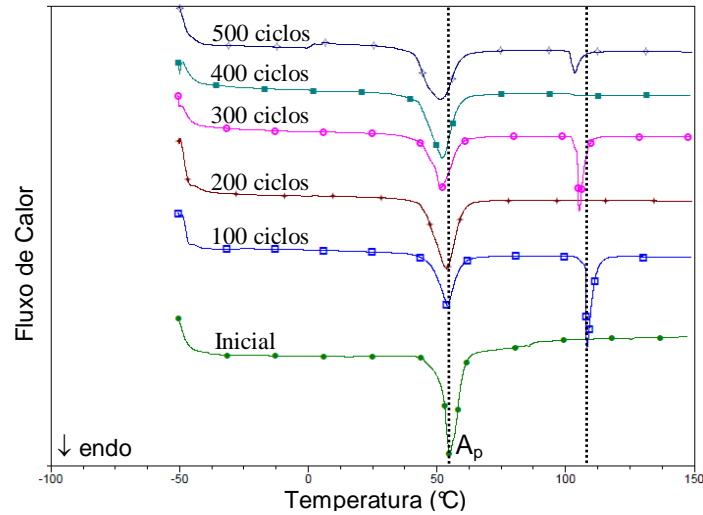


Figura 4.24 – Curvas de DSC para a TMR durante o primeiro aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 0,11 MPa.

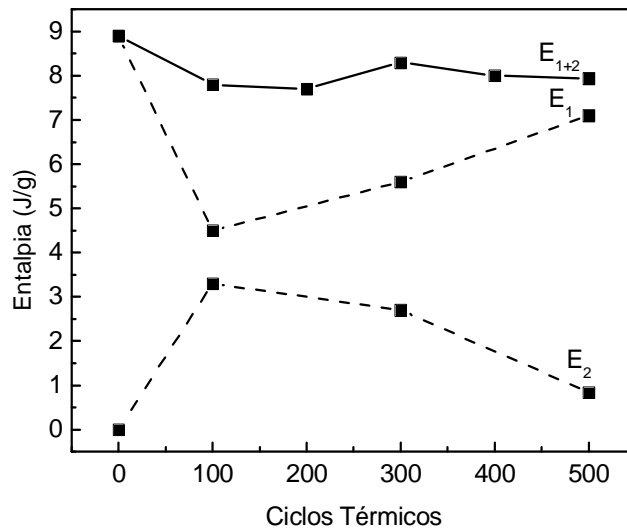


Figura 4.25 – Entalpia de TMR reversa da liga monocristalina determinada durante o primeiro aquecimento da análise DSC após TCC de 0,11 MPa. E<sub>1</sub>: entalpia do primeiro pico; E<sub>2</sub> entalpia do segundo pico; E<sub>1+2</sub>: somatório entalpias.

Assim como no TCL, o somatório dos valores de entalpia de TMR reversa ( $E_{1+2}$ ) dos dois picos, apresentado na Figura 4.25, se tornam próximos a valores na faixa de 8 e 9 J/g, determinados em um único pico de transformação. Com posterior aquecimento, este segundo pico de TMR é eliminado e a estrutura da liga revela apenas as imperfeições acumuladas durante o TCC sob carga de 0,11 MPa, conforme será apresentado a seguir.

A influência do TCC sob carga de 0,11 MPa nas características de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni foi avaliada através do deslocamento das temperaturas e intervalos críticos, conforme apresentado nas Figuras 4.26 e 4.27 e Apêndice A.

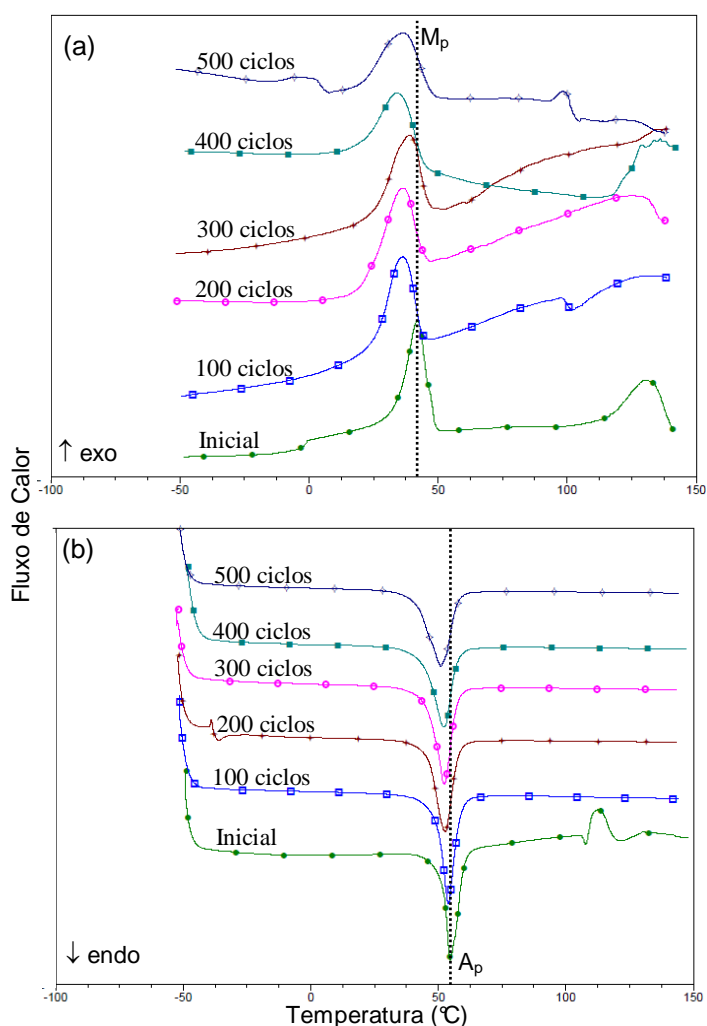


Figura 4.26 – Curvas de DSC para a TMR durante o resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 0,11 MPa.

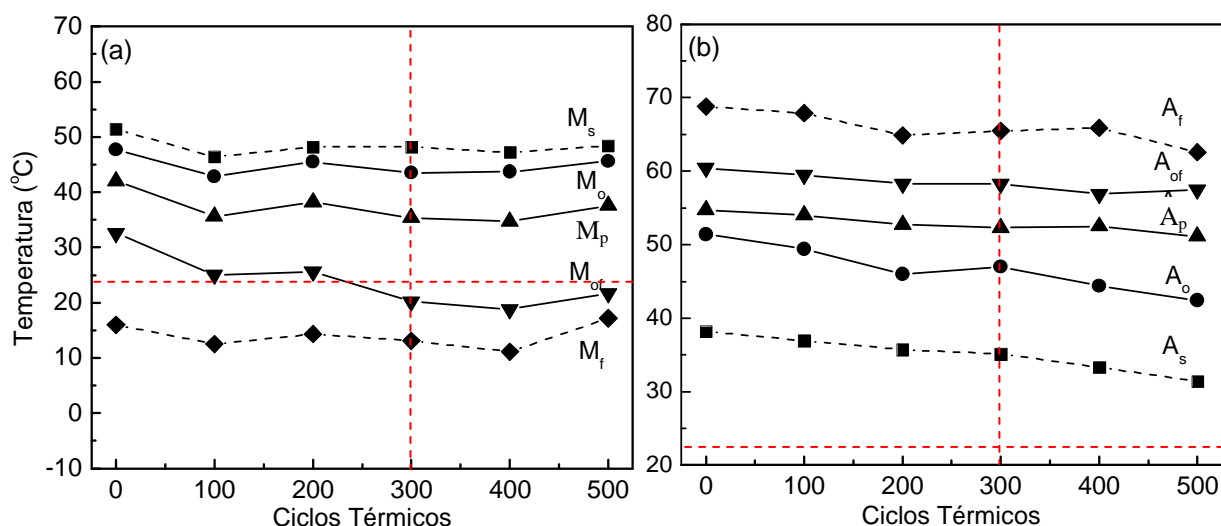


Figura 4.27 – Temperaturas críticas obtidas por DSC durante (a) resfriamento; (b) aquecimento da liga Cu-13,7Al-4,2Ni em função do TCC de 0,11 MPa.

As temperaturas críticas durante o resfriamento ( $M_s$ ,  $M_o$ ,  $M_p$ ,  $M_{of}$ ,  $M_f$ ) e aquecimento ( $A_s$ ,  $A_o$ ,  $A_p$ ,  $A_{of}$ ,  $A_f$ ) da liga, bem como os valores de histerese térmica ( $\Delta T$ ) e entalpia de transformação ( $\Delta H$ ) determinadas após TCC de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos, estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Temperaturas críticas de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,11 MPa.

| Temperaturas Críticas (°C) | Número de Ciclos Térmicos |      |      |      |      |      |
|----------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
|                            | 1                         | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  |
| $M_s$                      | 51,4                      | 46,4 | 48,2 | 48,2 | 47,2 | 48,4 |
| $M_o$                      | 47,7                      | 42,8 | 45,5 | 43,5 | 43,7 | 45,6 |
| $M_p$                      | 42                        | 35,6 | 38,2 | 35,4 | 34,7 | 37,6 |
| $M_{of}$                   | 32,6                      | 25   | 25,6 | 20,2 | 18,8 | 21,7 |
| $M_f$                      | 16                        | 12,5 | 14,3 | 13,1 | 11,1 | 17,2 |
| $\Delta H_M$ (J/g)         | 8,8                       | 8,6  | 8,3  | 9,6  | 8,0  | 7,4  |
| $A_s$                      | 38,2                      | 36,9 | 35,7 | 35,1 | 33,3 | 31,4 |
| $A_o$                      | 51,4                      | 49,4 | 46   | 47   | 44,4 | 42,4 |
| $A_p$                      | 54,7                      | 54   | 52,7 | 52,3 | 52,5 | 51,1 |
| $A_{of}$                   | 60,4                      | 59,5 | 58,3 | 58,3 | 56,9 | 57,5 |
| $A_f$                      | 68,8                      | 67,9 | 64,9 | 65,5 | 65,9 | 62,6 |
| $\Delta H_A$ (J/g)         | 9,0                       | 8,4  | 8,3  | 9,3  | 8,9  | 9,0  |
| $\Delta T$                 | 12,7                      | 18,4 | 14,5 | 16,9 | 17,8 | 13,5 |

Observou-se que as temperaturas críticas de TMR intensiva, principalmente  $M_{of}$  e  $A_o$  deslocam-se ligeiramente a valores mais baixos, o que justifica o aumento nos intervalos de TMR intensiva. Os intervalos intensivos de TMR direta  $M_o-M_p$  e  $M_o-M_{of}$  aumentam de 5,7 e 15,1 °C, no primeiro ciclo, até 8,1 e 23,3 °C após 300 ciclos térmicos e permanecem quase constantes, 8 e 23,9 °C, com acúmulo de 500 ciclos, Figura 4.27 (a). Os intervalos intensivos de TMR reversa  $A_o-A_p$  e  $A_o-A_{of}$  durante o primeiro ciclo térmico foram determinados como 3,3 e 9 °C aumentam até 8,7 e 15,1 °C com TCC de 500 ciclos, Figura 4.27 (b).

As modificações nas temperaturas de pico,  $A_p$  e principalmente  $M_p$ , alteram a amplitude da histerese térmica, conforme observado na Figura 4.28 (a). Os valores de entalpia de transformação da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função TCC aplicado estão apresentados na Figura 4.28 (b). Observa-se um pequeno incremento nos valores de entalpia de TMR tanto direta e quanto reversa até TCC de 300 ciclos. Com maior acúmulo de ciclos térmicos a entalpia de TMR reversa ( $E_A$ ) se mantém quase constante, enquanto que, a de TMR direta ( $E_M$ ) reduz, o que pode justificar a maior estabilidade da fase martensítica nos difratogramas das Figuras 4.22 e 4.23.

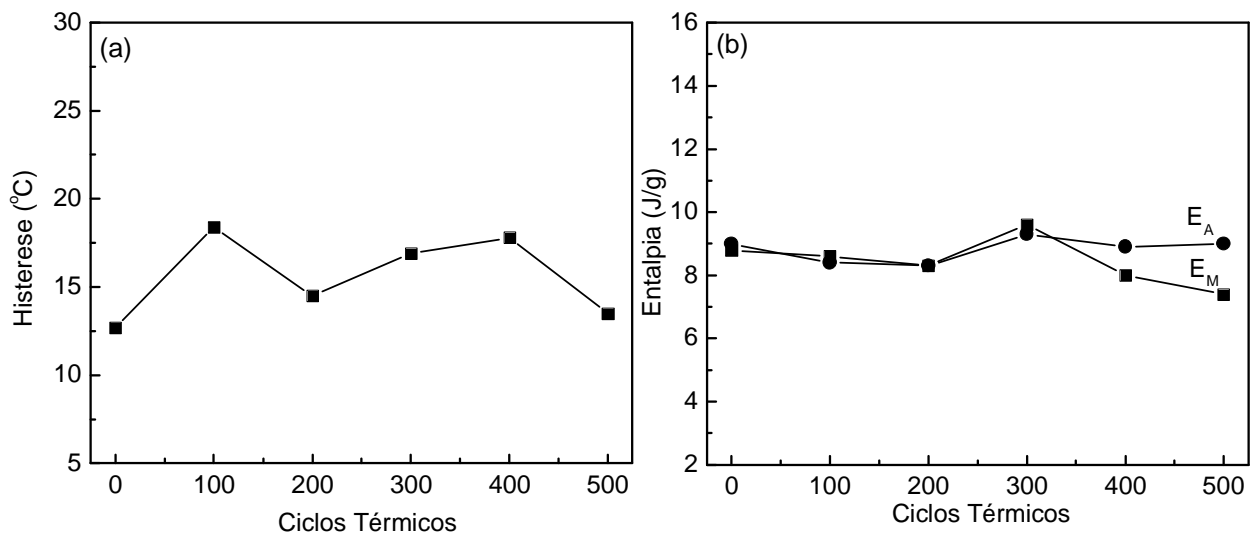


Figura 4.28 – Histerese Térmica (a). Entalpia de TMR (b) direta ( $E_M$ ) e reversa ( $E_A$ ) da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC de 0,11 MPa aplicado.



Comparando as análises de difração de raios-X, finalizando o TCC sob carga de 0,11 MPa com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  90  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  TA) com as temperaturas críticas de TMR direta, assim como descrito para TCL na Seção 4.2.5, observa-se concordância entre os resultados obtidos. A transformação de fases da liga investigada é muito complexa e as fases presentes na estrutura da liga  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$  são coerentes entre si e sensíveis às mudanças estruturais. Como visto anteriormente, na Seção 4.2.5, a temperatura de TMR direta intensiva  $M_{of}$ , determinada após o primeiro ciclo térmico está acima da TA, Figura 4.27 (a), a qual foi realizada a análise difratométrica ( $20 \pm 5$   $^{\circ}$ C) e admite-se que este é o campo de existência da fase martensítica  $\gamma'_1$ , em maiores proporções (abaixo de  $M_{of}$ ). Com o acúmulo de 100 ciclos de TCC a temperatura crítica  $M_{of}$  diminui se aproximando da TA, o que justifica a maior participação da martensita  $\beta'_1$  nos difratogramas da Figura 4.23 (a). Após TCC de 200 e 300 ciclos observa-se que embora a temperatura  $M_{of}$  esteja próxima a TA, campo de existência da martensita  $\beta'_1$ , os difratogramas da Figura 4.23 (b,c) mostram grande participação da martensita  $\gamma'_1$ , além das fases coerentes  $\beta'_1|R$ , martensítica  $\beta'_1$  e fase R. Este comportamento é a provável resposta da carga aplicada que amplia o intervalo de TMR intensiva direta, Figura 4.27 (a), tornando as fases presentes ainda mais coerentes entre si e sensíveis às mudanças estruturais. Com o acúmulo de 400 e 500 ciclos a temperatura de análise situa-se um pouco acima da temperatura  $M_{of}$ , campo de existência martensita  $\beta'_1$  com coerência entre a fase R, Figura 4.23 (d,e).

Observa-se na Figura 4.27 (b) que a temperatura de análise difratométrica ( $20 \pm 5$   $^{\circ}$ C) não abrange as temperaturas de TMR reversa, mesmo com o acúmulo dos ciclos térmicos, a temperatura crítica  $A_s$  fica bem distante da TA. Neste caso, a pequena participação da fase de alta temperatura  $\beta_1$  nos difratogramas das Figuras 4.22 e 4.23 é resposta da carga aplicada durante o TCC.

#### **4.3.4 Microscopia Ótica após TCC sob carga de 0,11 MPa finalizado com $\frac{1}{2}$ ciclo de resfriamento e $\frac{1}{2}$ ciclo de aquecimento**

O aspecto morfológico da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,11 MPa está apresentado nas Figuras 4.29 e 4.30. Conforme avaliado no TCL, Seção 4.2.6, não se observa por microscopia ótica, alterações consideráveis em

relação a finalização do tratamento,  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, Figuras 4.29 (a,c,e); 4.30 (a,c), ou  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, Figuras 4.29 (b,d,f); 4.30 (b,d).

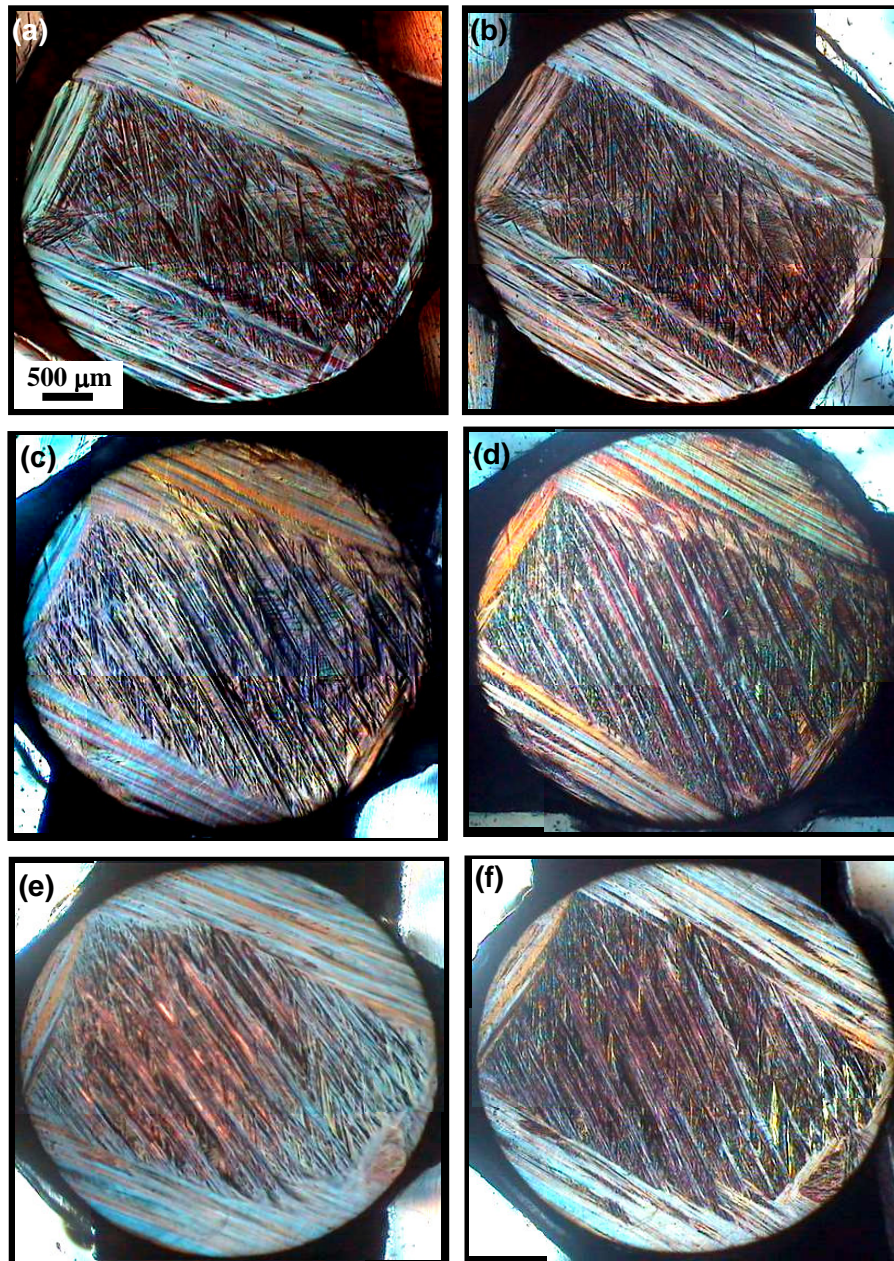


Figura 4.29 - Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 100 (a,b); 200 (c,d); 300 (e,f) ciclos térmicos, finalizando o TCC sob carga de 0,11 MPa com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a,c,e); e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b,d,f). Aumento 25x.

Observa-se que o TCC promove o desenvolvimento de linhas de deslizamento adicionais, que acompanham as TMR. Após TCC observa-se que dois blocos martensíticos da região periférica tendem a ser eliminados, Figura 4.29 (a-f).

Após TCC de 400 e 500 ciclos, Figura 4.30 (a-d), observa-se que as agulhas martensíticas não se apresentam tão evidentes como anteriormente. Conforme avaliado nos difratogramas das Figuras 4.22 e 4.23 é possível observar mais características microscópicas da martensita  $\beta'$  formada por agulhas finas (Kurdiumov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999).

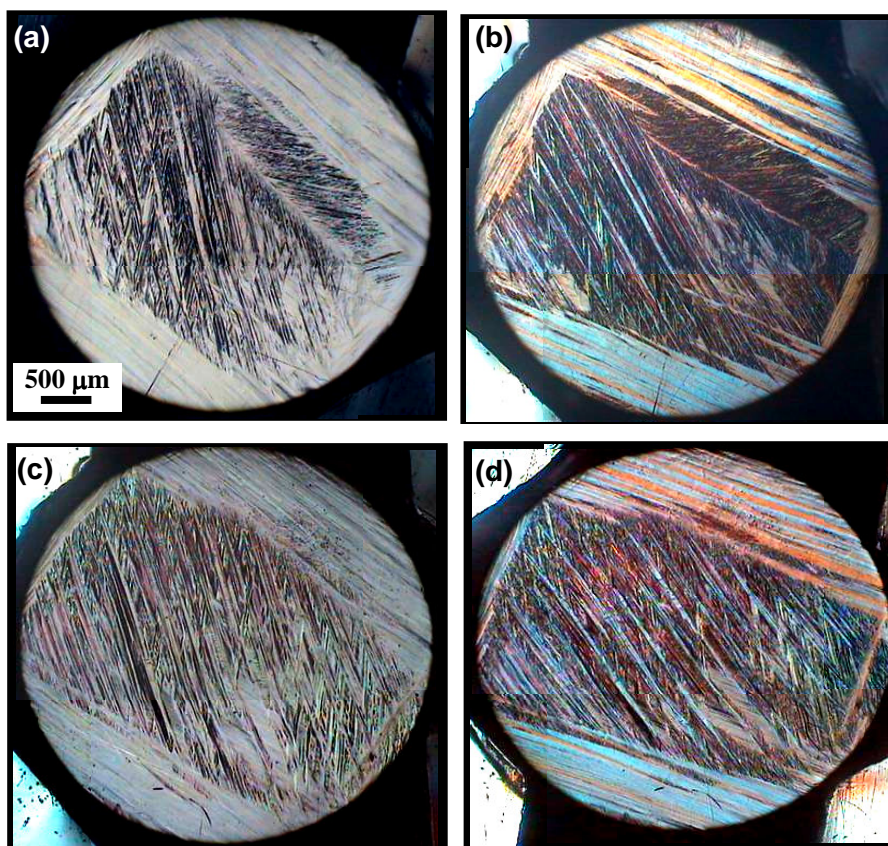


Figura 4.30 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 400 (a,b); 500 (c,d) ciclos térmicos, finalizando o TCC sob carga de 0,11 MPa com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a,c); e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b,d). Aumento 25x.

### 4.3.5 Microdureza Vickers

Os valores médios de microdureza Vickers em função dos ciclos térmicos sob carga de 0,11 MPa aplicados na liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni estão apresentados na Figura 4.31. Observa-se uma diminuição brusca nos valores de microdureza até 200 ciclos, no estado inicial de  $303 \pm 7,8 \text{ kgf/mm}^2$ , diminui até  $263,4 \pm 11,5 \text{ kgf/mm}^2$ . Com maior número de TCC aplicado, os valores ainda reduzem, entretanto, se mantêm mais estáveis, dentro do intervalo de confiança. Após TCC de 500 ciclos o valor de microdureza foi determinado como  $241,8 \pm 8,1 \text{ kgf/mm}^2$ .

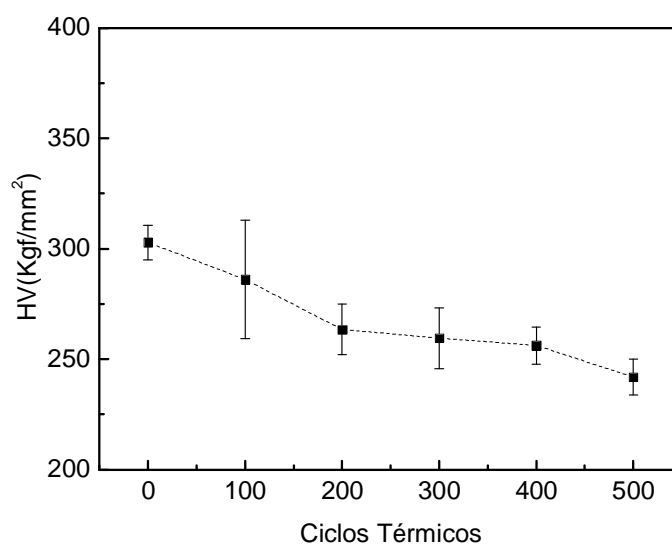


Figura 4.31 – Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC sob carga de 0,11 MPa aplicado.

#### 4.4 TCC Sob Carga de 0,26 MPa: Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni

Nesta seção serão relatados e discutidos os resultados obtidos da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após tratamento termo-cíclico sob carga aplicada (TCC) de 0,35 kg, que corresponde a uma tensão constante de 0,26 MPa. O TCC foi realizado num intervalo de temperatura que inclui as temperaturas críticas de TMR da liga, acumulando 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos. Um ciclo térmico inclui  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento a partir da temperatura ambiente (TA) até +90°C (acima de  $A_f$ ) e retornando a TA, mais  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento a partir da TA até 0 °C (abaixo de  $M_f$ ), retornando à TA. A análise estrutural da liga foi realizada a TA, finalizando o TCL com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (TA  $\rightarrow$  0 °C  $\rightarrow$  TA) sob carga e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  90 °C  $\rightarrow$  TA), livre de tensões aplicadas.

##### 4.4.1 Difração de Raios-X após TCC de 0,26 MPa finalizado com $\frac{1}{2}$ ciclo de resfriamento

Os difratogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,26 MPa finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento sob carga aplicada, estão apresentados na Figura 4.32. Com o acúmulo de 100 ciclos observa-se a presença principal da fase  $\beta_1$  através do pico  $(331)_{\beta_1}$ . O pico com plano de coerência do tipo  $\beta'_1|R$ ,  $(2\bar{1}2\bar{1})_{\beta'_1}||(\bar{0}213)_R$ , está presente com intensidade média, enquanto que a fase martensítica  $\gamma'_1$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$  e a fase R,  $(107)_R$ , estão presentes com baixa intensidade, Figura 4.32 (a).

Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos nota-se maior presença da fase martensítica  $\gamma'_1$ , através dos picos,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(212)_{\gamma'_1}$  e da fase de alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(331)_{\beta_1}$ . A fase martensítica  $\beta'_1$  está presente através dos picos,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ , com pequena intensidade. A fase R  $(107)_R$  e o plano de coerência,  $(2\bar{1}2\bar{1})_{\beta'_1}||(\bar{0}213)_R$ , também estão presentes em pequena participação, Figura 4.32 (b). Após TCC de 300 ciclos observa-se maior presença da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , através do pico  $(331)_{\beta_1}$ . A fase martensítica  $\gamma'_1$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ , se apresenta com intensidade média, enquanto que o plano de coerência entre as fases  $\beta'_1|R$ ,  $(2\bar{1}2\bar{1})_{\beta'_1}||(\bar{0}213)_R$ , com baixa intensidade, Figura 4.32 (c).

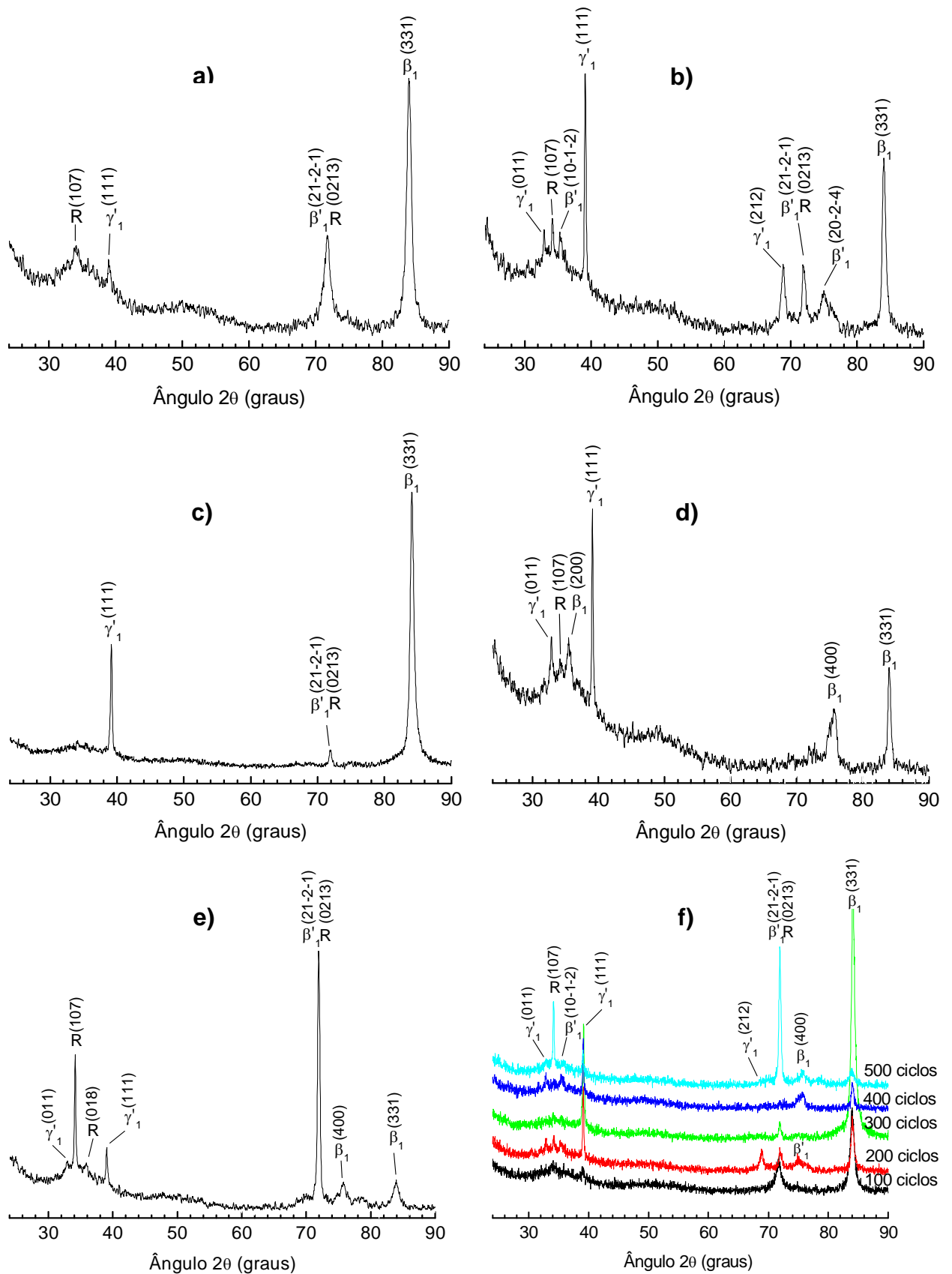


Figura 4.32 – Difratogramas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 100, (b) 200, (c) 300, (d) 400, (e) 500 ciclos sob carga de 0,26 MPa finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento. Junção dos difratogramas (f) após TCC de 0,26 MPa. Radiação Co-K $\alpha$ .

Com o acúmulo de 400 ciclos o difratograma revela maior participação das fases martensítica  $\gamma'_1$  e de alta temperatura  $\beta_1$ , através dos picos  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(200)_{\beta_1}$ ,  $(400)_{\beta_1}$  e  $(331)_{\beta_1}$ . A fase R,  $(107)_R$ , está presente com pequena intensidade, conforme observado na Figura 4.32 (d). Após TCC de 500 ciclos o difratograma revela a presença principal do plano de coerência entre as fases  $\beta'_1|R$ ,  $(2\bar{1}2\bar{1})_{\beta'_1}|(0213)_R$ , e da fase R,  $(107)_R$ . Os demais picos,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(018)_R$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\beta_1}$  e  $(331)_{\beta_1}$ , se apresentam com baixa intensidade, Figura 4.32 (e). A Figura 4.32 (f) apresenta a junção dos difratogramas após TCC para melhor comparação das alterações estruturais da liga.

No TCC finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento sob carga, acredita-se que a carga aplicada promova a TMR reversa de modo parcial  $\gamma'_1 + \beta'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$ . Estes resultados estão de acordo com trabalhos prévios, onde foi realizado o mesmo TCC em uma liga Cu-Al-Ni com composição comparável, entretanto, não foi notado nos ensaios sem a carga aplicada (Matlakhova *et.al.*, 2005; Silva *et al.*, 2006c; Pereira, 2006).

Considerando a sequência de TMR  $\gamma'_1 + \beta'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$  da liga investigada, sob descarregamento, a transformação pode se desenvolver em sentido oposto revelando melhor o estado intermediário de coerência entre as fases  $\beta'_1$  e R, fato que foi claramente observado no difratograma da Figura 4.32 (e), após TCC de 500 ciclos. É conhecido que em monocristais Cu-Al-Ni as transformações de uma martensita para outra podem ser induzidas sucessivamente por aplicação de tensões (Otsuka e Wayman, 1999). Acredita-se que a transformação martensítica induzida  $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$  seja uma resposta da tensão constante aplicada durante TCC de 100 a 400 ciclos, Figura 4.32 (a-d).

#### **4.4.2 Difração de Raios-X após TCC de 0,26 MPa finalizado com $\frac{1}{2}$ ciclo de aquecimento**

Os difratogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni, após TCC sob carga de 0,26 MPa finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, estão apresentados na Figura 4.33. A liga quando aquecida acima da temperatura crítica  $A_f$ , tende a aliviar as tensões acumuladas no tratamento anterior, finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento sob carga, fato que está correlacionado ao EMF (Kurdiumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999). Com o acúmulo de 100 ciclos observa-se a presença da

fase de alta temperatura  $\beta_1$ , através dos picos  $(331)_{\beta_1}$  e  $(400)_{\beta_1}$ , e da fase martensítica  $\gamma'_1$ ,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$  e  $(212)_{\gamma'_1}$ , em proporções similares, Figura 4.33 (a).

Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos nota-se maior presença da fase martensítica  $\gamma'_1$ , através dos picos,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(212)_{\gamma'_1}$ . As demais fases estão presentes através dos picos com baixa intensidade,  $(107)_R$ ,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ ,  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$  e  $(331)_{\beta_1}$ , Figura 4.33 (b). Após TCC de 300 ciclos observa-se maior presença da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , através dos picos  $(331)_{\beta_1}$  e  $(400)_{\beta_1}$ . A fase martensítica  $\gamma'_1$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ , se apresenta com intensidade média, enquanto que a fase R,  $(107)_R$ , e o plano de coerência entre as fases  $\beta'_1|R$ ,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ , com baixa intensidade, Figura 4.33 (c).

Com o acúmulo de 400 ciclos o difratograma revela maior participação da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , através dos picos  $(200)_{\beta_1}$ ,  $(400)_{\beta_1}$  e  $(331)_{\beta_1}$ . A fase martensítica  $\gamma'_1$ ,  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(111)_{\gamma'_1}$ , apresenta picos com intensidade média. A fase R,  $(107)_R$ , e o plano de coerência entre as fases  $\beta'_1|R$ ,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ , se revelam com baixa intensidade, conforme observado na Figura 4.33 (d).

Após TCC de 500 ciclos o difratograma revela a presença principal da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , através do pico  $(331)_{\beta_1}$ . As demais fases estão presentes através dos picos  $(107)_R$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$  e  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ , com baixa intensidade, Figura 4.33 (e). A Figura 4.33 (f) apresenta a junção dos difratogramas após TCC para melhor comparação das alterações estruturais da liga.

#### 4.4.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCC de 0,26 MPa

Diferentemente do TCL e TCC sob carga de 0,11 MPa, apresentados nas Seções 4.2 e 4.3, o comportamento das curvas de TMR reversa da liga após TCC de 0,26 MPa, durante o primeiro ciclo de aquecimento da análise DSC apresenta apenas um pico de transformação. Neste caso, os ciclos térmicos acumulados na estrutura da liga tornam-se ciclos completos de TMR direta e reversa.



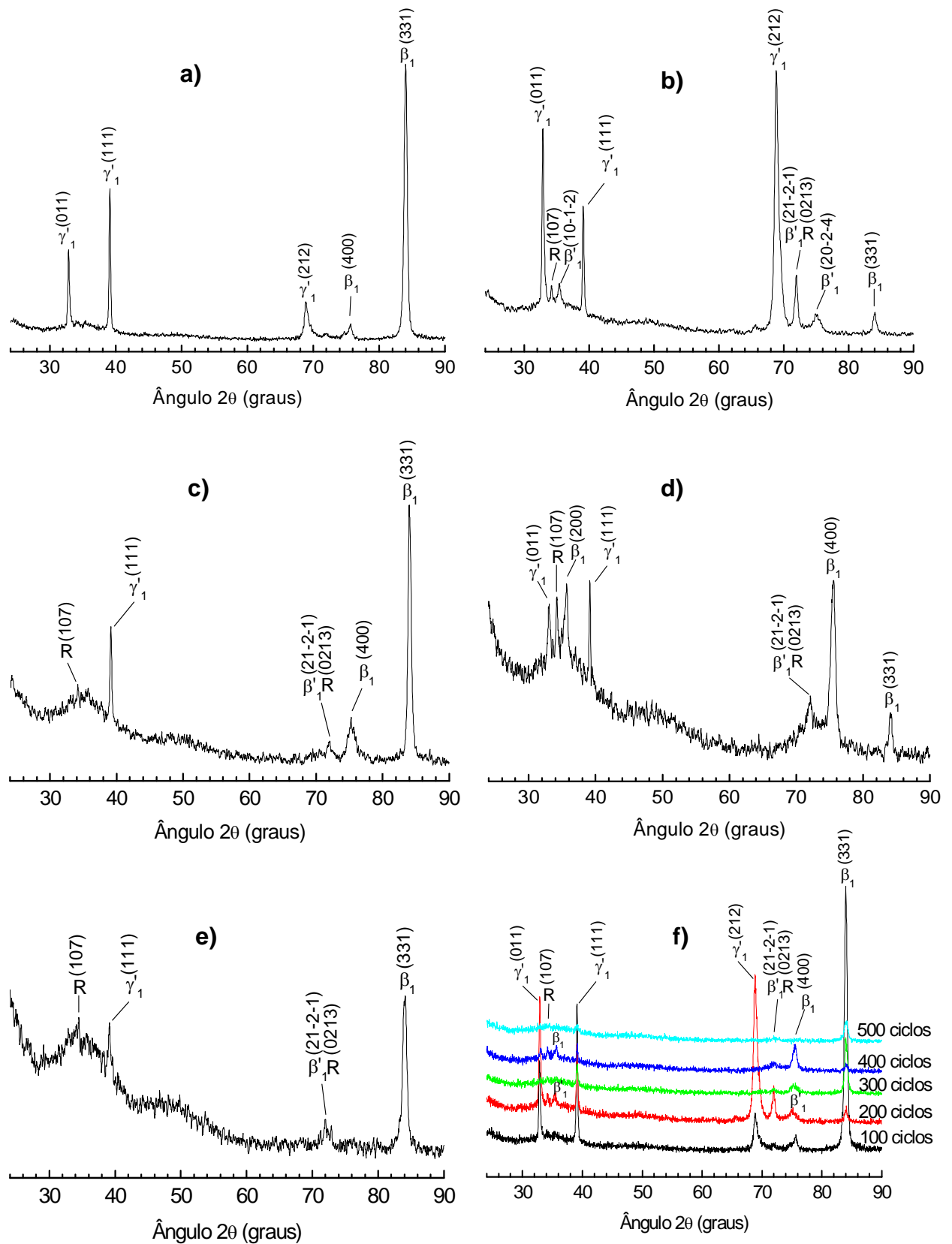


Figura 4.33 – Difratoogramas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 100, (b) 200, (c) 300, (d) 400, (e) 500 ciclos sob carga de 0,26 MPa finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo aquecimento. Junção dos difratogramas (f) após TCC de 0,26 MPa. Radiação Co-K $\alpha$ .

A influência do TCC sob carga de 0,26 MPa nas características de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni foi avaliada através do deslocamento das temperaturas e intervalos críticos, conforme apresentado nas Figuras 4.34 e 4.35 e Apêndice A.

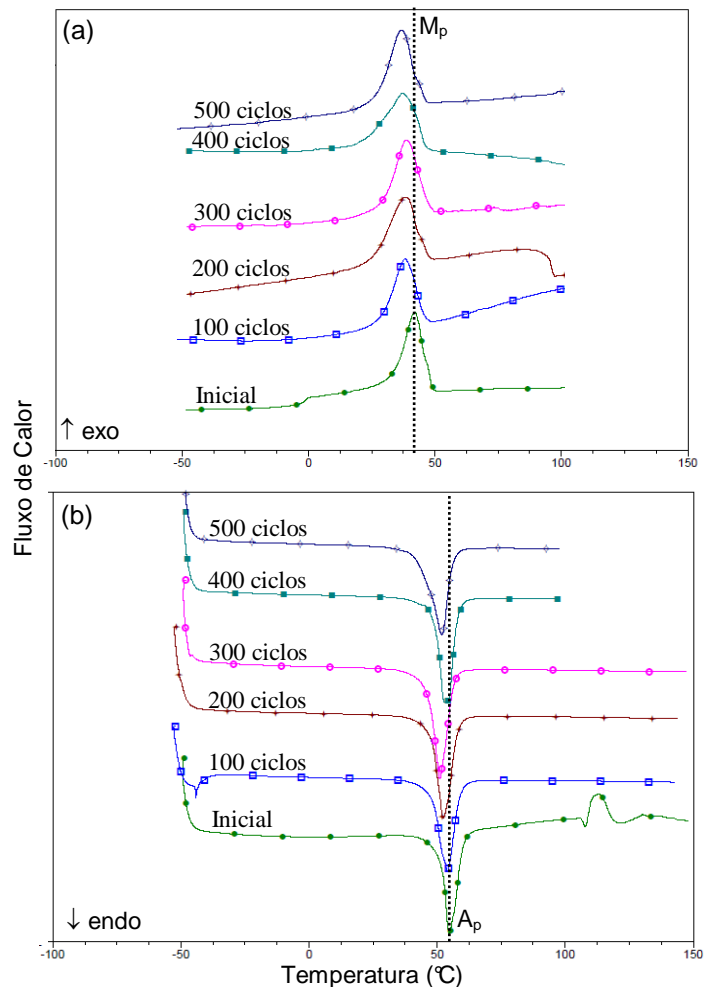


Figura 4.34 – Curvas de DSC para a TMR durante o resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 0,26 MPa.

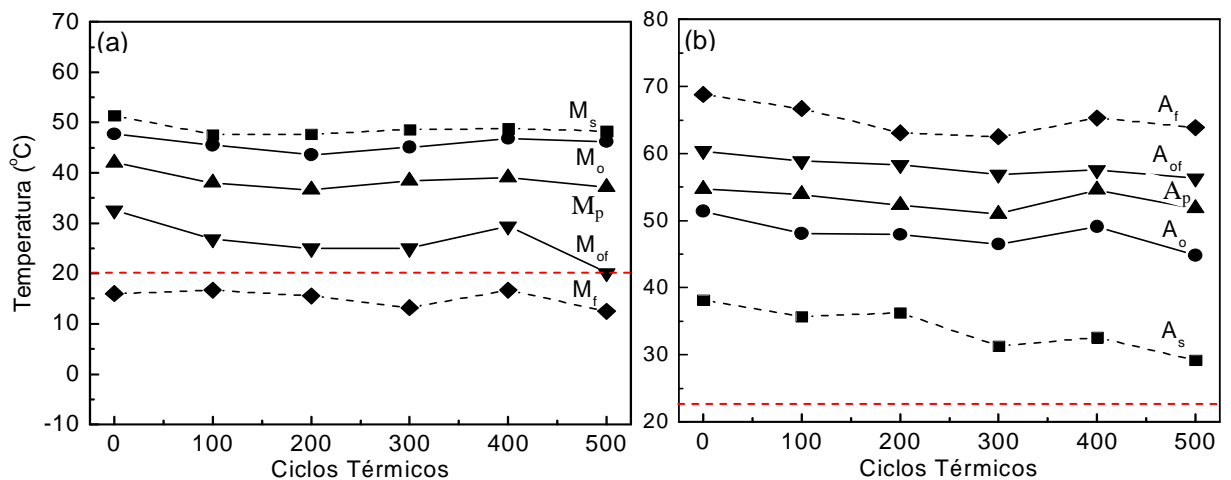


Figura 4.35 – Temperaturas críticas obtidas por DSC durante (a) resfriamento; (b) aquecimento da liga Cu-13,7Al-4,2Ni em função do TCC de 0,26 MPa.

As temperaturas críticas durante o resfriamento ( $M_s$ ,  $M_o$ ,  $M_p$ ,  $M_{of}$ ,  $M_f$ ) e aquecimento ( $A_s$ ,  $A_o$ ,  $A_p$ ,  $A_{of}$ ,  $A_f$ ) da liga, bem como os valores de histerese térmica ( $\Delta T$ ) e entalpia de transformação ( $\Delta H$ ) determinadas após TCC de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos, estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Temperaturas críticas de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,26 MPa.

| Temperaturas Críticas (°C) | Número de Ciclos Térmicos |      |      |      |      |      |
|----------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
|                            | 1                         | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  |
| $M_s$                      | 51,4                      | 47,6 | 47,7 | 48,6 | 48,8 | 48,3 |
| $M_o$                      | 47,7                      | 45,5 | 43,6 | 45,1 | 46,8 | 46,2 |
| $M_p$                      | 42,0                      | 38,0 | 36,6 | 38,4 | 39,0 | 37,1 |
| $M_{of}$                   | 32,6                      | 26,8 | 25,0 | 25,0 | 29,4 | 20,1 |
| $M_f$                      | 16,0                      | 16,7 | 15,5 | 13,2 | 16,7 | 12,5 |
| $\Delta H_M$ (J/g)         | 8,8                       | 8,0  | 9,6  | 8,9  | 9,5  | 8,6  |
| $A_s$                      | 38,2                      | 35,7 | 36,3 | 31,3 | 32,6 | 29,2 |
| $A_o$                      | 51,4                      | 48,1 | 47,9 | 46,5 | 49,1 | 44,8 |
| $A_p$                      | 54,7                      | 53,9 | 52,3 | 51,0 | 54,6 | 51,8 |
| $A_{of}$                   | 60,4                      | 58,9 | 58,3 | 56,9 | 57,6 | 56,3 |
| $A_f$                      | 68,8                      | 66,7 | 63,1 | 62,5 | 65,3 | 63,9 |
| $\Delta H_A$ (J/g)         | 9,0                       | 8,7  | 9,2  | 9,8  | 9,1  | 8,9  |
| $\Delta T$                 | 12,7                      | 15,9 | 15,7 | 12,6 | 15,6 | 14,7 |

Observou-se que as temperaturas críticas de TMR intensiva deslocam-se ligeiramente para valores mais baixos, até TCC de 300 ciclos, posteriormente as temperaturas intensivas se mantêm constantes e/ou aumentam seus valores. Os intervalos intensivos de TMR direta  $M_o$ - $M_p$  e  $M_o$ - $M_{of}$  aumentam de 5,7 e 15,1 °C, no primeiro ciclo, até 9,1 e 26,1 °C após 500 ciclos térmicos, Figura 4.35 (a). Os intervalos intensivos de TMR reversa  $A_o$ - $A_p$  e  $A_o$ - $A_{of}$  durante o primeiro ciclo térmico foram determinados como 3,3 e 9 °C, aumentam até 7 e 11,5 °C com TCC de 500 ciclos, Figura 4.35 (b).

As modificações nas temperaturas de pico,  $A_p$  e principalmente  $M_p$ , alteram a amplitude da histerese térmica, conforme observado na Figura 4.36 (a). A histerese determinada como 12,7 °C, durante o primeiro ciclo, aumenta até 14,7 °C após TCC de 500 ciclos. Os valores de entalpia de transformação da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função TCC aplicado está apresentado na Figura 4.36 (b). Observa-se um pequeno incremento nos valores de entalpia de TMR tanto direta e quanto reversa.

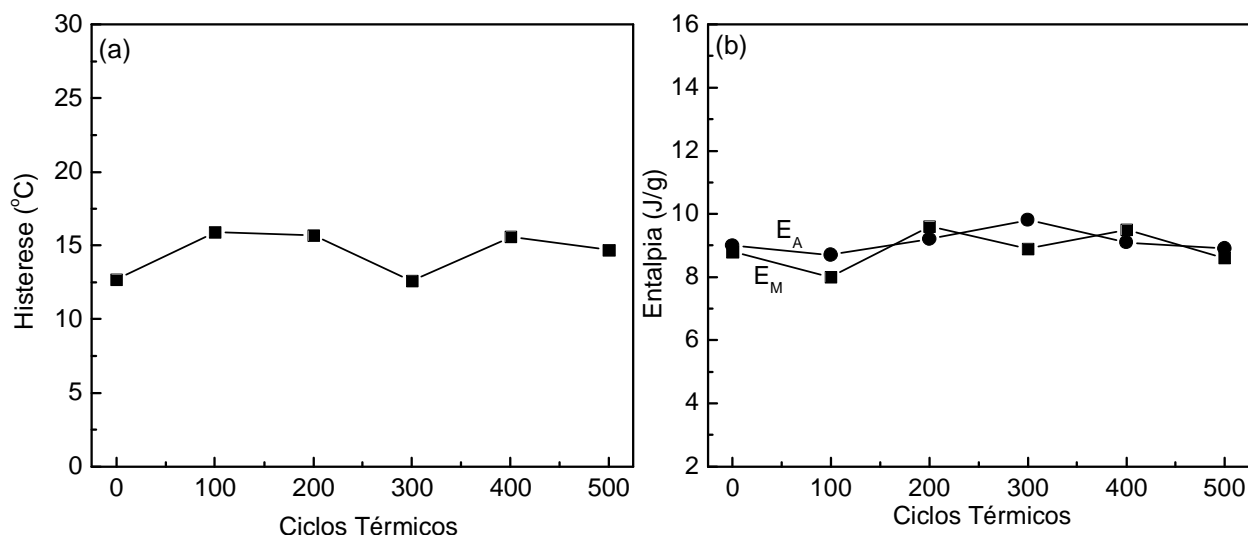


Figura 4.36 – Histerese Térmica (a). Entalpia de TMR (b) direta ( $E_M$ ) e reversa ( $E_A$ ) da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC de 0,26 MPa aplicado.

Comparando as análises de difração de raios-X, finalizando o TCC sob carga de 0,26 MPa com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  90 °C  $\rightarrow$  TA) com as temperaturas críticas de TMR direta, assim como descrito para TCL e TCC sob carga de 0,11 MPa nas Seções 4.2 e 4.3, observa-se boa coerência entre os resultados obtidos. Embora as fases presentes  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$  na estrutura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni sejam muito coerentes entre si, este TCC pode definir muito bem o campo de existência destas fases. Como visto na Seção 4.2.5, a temperatura de TMR direta intensiva  $M_{of}$ , determinada após o primeiro ciclo térmico está acima da TA, Figura 4.35 (a), a qual foi realizada a análise difratométrica ( $20 \pm 5$  °C) e admite-se que este é o campo de existência da fase martensítica  $\gamma'_1$ , em maiores proporções (abaixo de  $M_{of}$ ). Com o acúmulo dos ciclos de TCC sob carga de 0,26 MPa observa-se que embora a temperatura crítica  $M_{of}$  diminua, a temperatura de análise difratométrica ( $20 \pm 5$  °C) sempre se situa abaixo de  $M_{of}$ , com exceção de 500 ciclos, Figura 4.35 (a). Este comportamento justifica a maior participação da martensita  $\gamma'_1$  nos difratogramas da Figura 4.33 e quase ausência da martensita  $\beta'_1$ , a qual possui campo de existência acima da temperatura crítica  $M_{of}$ .

Foi notado que a temperatura crítica  $M_{of}$  após TCC de 0,26 MPa apresenta-se sempre em valores mais elevados quando comparados ao TCL e TCC sob carga de 0,11 MPa. É bem conhecido que além das solicitações térmicas, as TMR podem se desenvolver sob cargas aplicadas, o que é típico para elementos de força de

diversos atuadores. As cargas aplicadas associadas às solicitações térmicas originam tensões mecânicas, deformações e transformações de fases adicionais, que alteram a estrutura e propriedades do material de maneira complexa (Kurdiunov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999; Pereira, 2006). De acordo com a equação Clausius-Clapeyron é inferido que as tensões externas aplicadas resultam em um aumento nas temperaturas críticas de TMR (Otsuka e Wayman, 1999; Font *et al.*, 2003).

Observa-se na Figura 4.35 (b) que a temperatura de análise difratométrica ( $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) não abrange as temperaturas de TMR reversa, mesmo com o acúmulo dos ciclos térmicos a temperatura crítica  $A_s$  fica bem distante da TA. Neste caso, conclui-se que a grande participação da fase de alta temperatura  $\beta_1$  nos difratogramas das Figuras 4.33 e 4.34 é resposta da carga aplicada durante o TCC, que promove de modo parcial a TMR reversa  $\gamma'_1 + \beta'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$ . Avaliando esta sequência de fases, sob descarregamento espera-se maior participação da fase martensítica  $\beta'_1$  com coerência à fase R, fato que não foi observado nos difratogramas da Figura 4.33. É conhecido que em monocristais Cu-Al-Ni as transformações de uma martensita para outra podem ser induzidas sucessivamente por aplicação de tensões (Miyazaki e Otsuka, 1989; Otsuka e Wayman, 1999). Acredita-se que a transformação martensítica induzida  $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$  também seja uma resposta da tensão constante aplicada durante TCC realizado.

#### **4.4.4 Microscopia Ótica após TCC sob carga de 0,26 MPa finalizado com $\frac{1}{2}$ ciclo de resfriamento e $\frac{1}{2}$ ciclo de aquecimento**

O aspecto morfológico da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,26 MPa está apresentado nas Figuras 4.37 e 4.38. Conforme avaliado no TCL e TCC sob carga de 0,11 MPa, Seções 4.2.6 e 4.3.4, não observam-se, por microscopia ótica, alterações significativas em relação a finalização do tratamento,  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, Figuras 4.37 (a,c,e); 4.38 (a,c), ou  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, Figuras 4.37 (b,d,f); 4.38 (b,d).

O acúmulo de imperfeições na estrutura durante TCC de 100 ciclos, Figura 4.37 (a), promove o desenvolvimento de profundas linhas de deslizamento, sobrepostas ao relevo característico martensítico. Tais linhas são provenientes das múltiplas TMR realizadas com os ciclos térmicos (Otsuka e Wayman, 1999;

Matlakhova *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2006c; Pereira, 2006). Com o aquecimento, Figura 4.37 (b), estas linhas tornam-se microscopicamente superficiais, devido ao alívio de tensões. Na parte periférica uma agulha em forma de lança aparece em destaque, Figura 4.37 (b). De acordo com a literatura (Kurdiumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999), esta é uma característica típica da martensita  $\gamma'_1$ , que está presente em destaque no difratograma da Figura 4.33 (a).

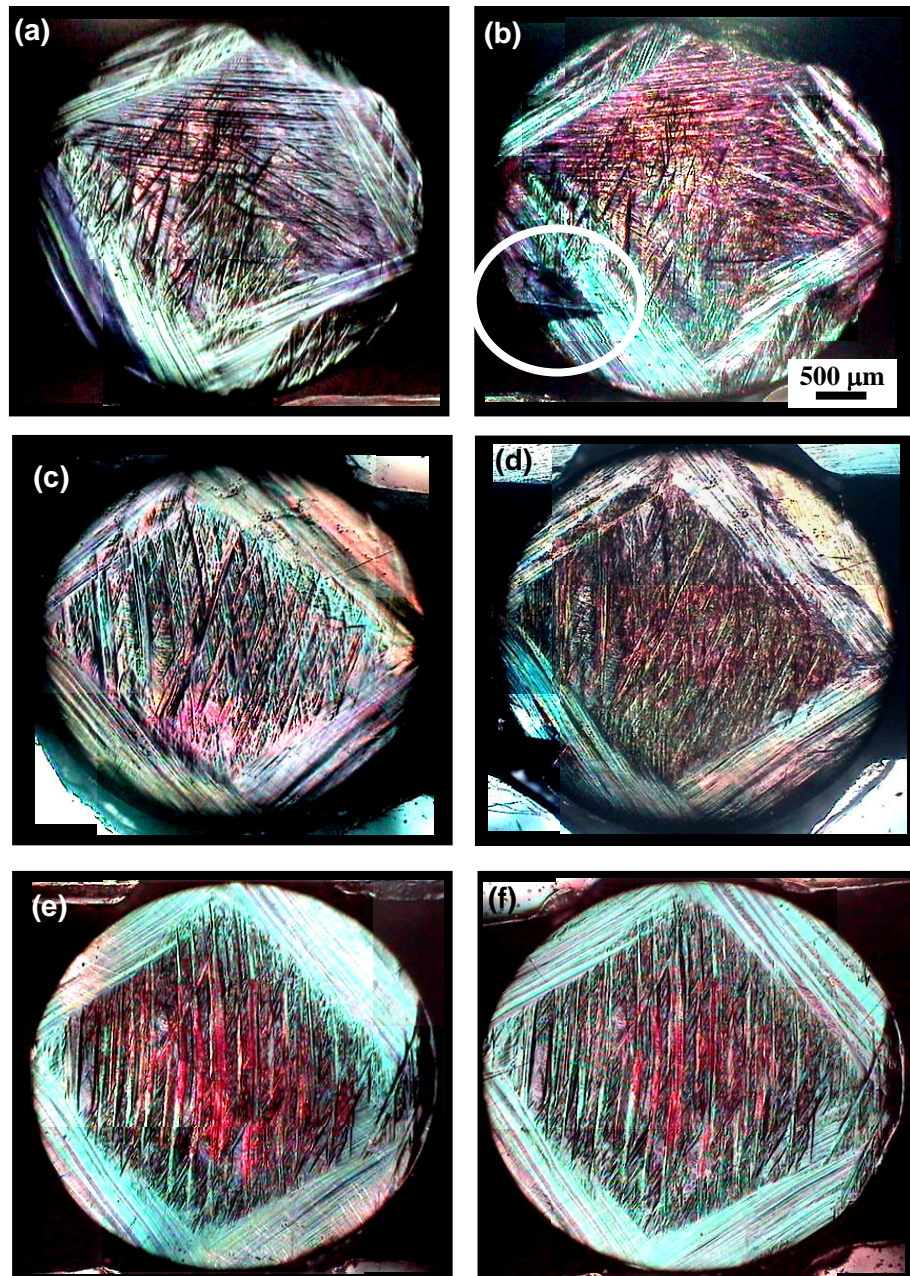


Figura 4.37 - Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 100 (a,b); 200 (c,d); 300 (e,f) ciclos térmicos, finalizando o TCC sob carga de 0,26 MPa com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a,c,e); e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b,d,f). Aumento 25x.

Após TCC de 200 ciclos novamente observa-se o relevo martensítico, que com o aquecimento tende a ser eliminado, Figura 4.37 (c,d). Com o acúmulo de 300 ciclos térmicos observa-se uma visível reorientação das agulhas martensíticas, Figura 4.37 (e,f). A microestrutura da liga após TCC de 400 e 500 ciclos apresenta-se praticamente estável, com as agulhas martensíticas bastante orientadas na região central, Figura 4.38 (a,d).

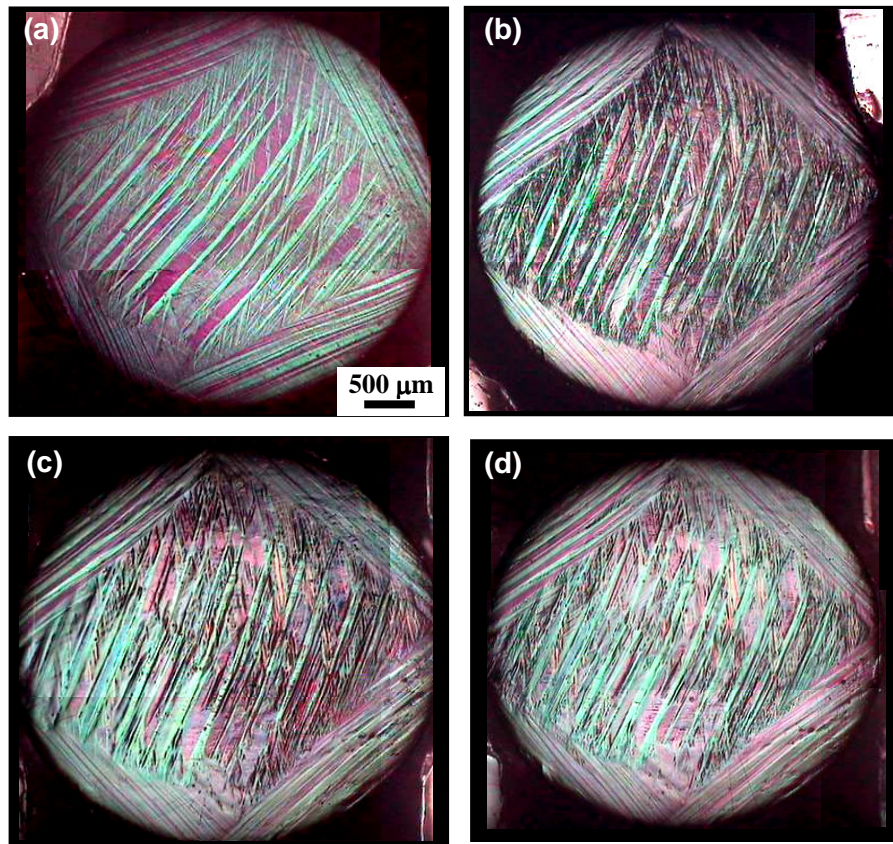


Figura 4.38 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 400 (a,b); 500 (c,d) ciclos térmicos, finalizando o TCC sob carga de 0,26 MPa com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a,c); e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b,d). Aumento 25x.

#### 4.4.5 Microdureza Vickers

Os valores médios de microdureza Vickers em função do TCC sob carga de 0,26 MPa aplicada na liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni estão apresentados na Figura 4.39. Observa-se um patamar de estabilidade nos valores de microdureza até TCC de 300 ciclos. Com maior número de ciclos os valores aumentam de  $295,3 \pm 7,9 \text{ kgf/mm}^2$ , após 300 ciclos, até  $341,9 \pm 14,5 \text{ kgf/mm}^2$ , após 500 ciclos térmicos. Este comportamento é típico para o estado mais deformado, devido ao acúmulo de imperfeições que dificultam o desenvolvimento da transformação.

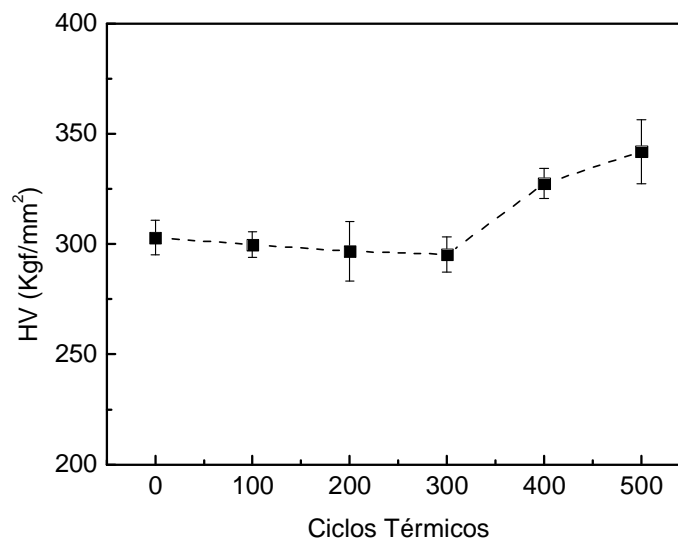


Figura 4.39 – Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC sob carga de 0,26 MPa aplicado.



#### 4.5 TTC Sob Carga de 0,53 MPa: Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni

Nesta seção serão relatados e discutidos os resultados obtidos da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após tratamento termo-cíclico sob carga aplicada (TCC) de 0,70 kg, o que corresponde a uma tensão constante de 0,53 MPa. O TCC foi realizado num intervalo de temperatura que inclui as temperaturas críticas de TMR da liga, acumulando 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos. Um ciclo térmico inclui  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento a partir da temperatura ambiente (TA) até +90 °C (acima de  $A_f$ ) e retornando a TA, mais  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento a partir da TA até 0 °C (abaixo de  $M_f$ ), retornando à TA. A análise estrutural da liga foi realizada na TA, finalizando o TCC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (TA  $\rightarrow$  0 °C  $\rightarrow$  TA) sob carga e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  +90 °C  $\rightarrow$  TA), livre de tensões aplicadas.

##### 4.5.1 Difração de Raios-X após TCC de 0,53 MPa finalizado com $\frac{1}{2}$ ciclo de resfriamento

Os difratogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento sob carga aplicada, estão apresentados na Figura 4.40. Com o acúmulo de 100 ciclos observa-se grande participação da fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ . O pico com plano de coerência do tipo  $\beta'_1|R$ ,  $(2\bar{1}21)_{\beta'_1}||0213)_R$ , e a fase R,  $(107)_R$ , também estão presentes com destaque. As fases martensíticas  $\gamma'_1$ ,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$ , e de alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(331)_{\beta_1}$ , apresentam menores participações, Figura 4.40 (a). Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos, Figura 4.40 (b), observa-se maior participação do pico com plano de coerência do tipo  $\beta'_1|R$ ,  $(2\bar{1}21)_{\beta'_1}||0213)_R$ . As fases martensíticas  $\gamma'_1$ ,  $\beta'_1$  e R estão presentes através dos picos,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$ ,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$  e  $(107)_R$ , com intensidades médias. A menor participação é da fase de alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(331)_{\beta_1}$ .

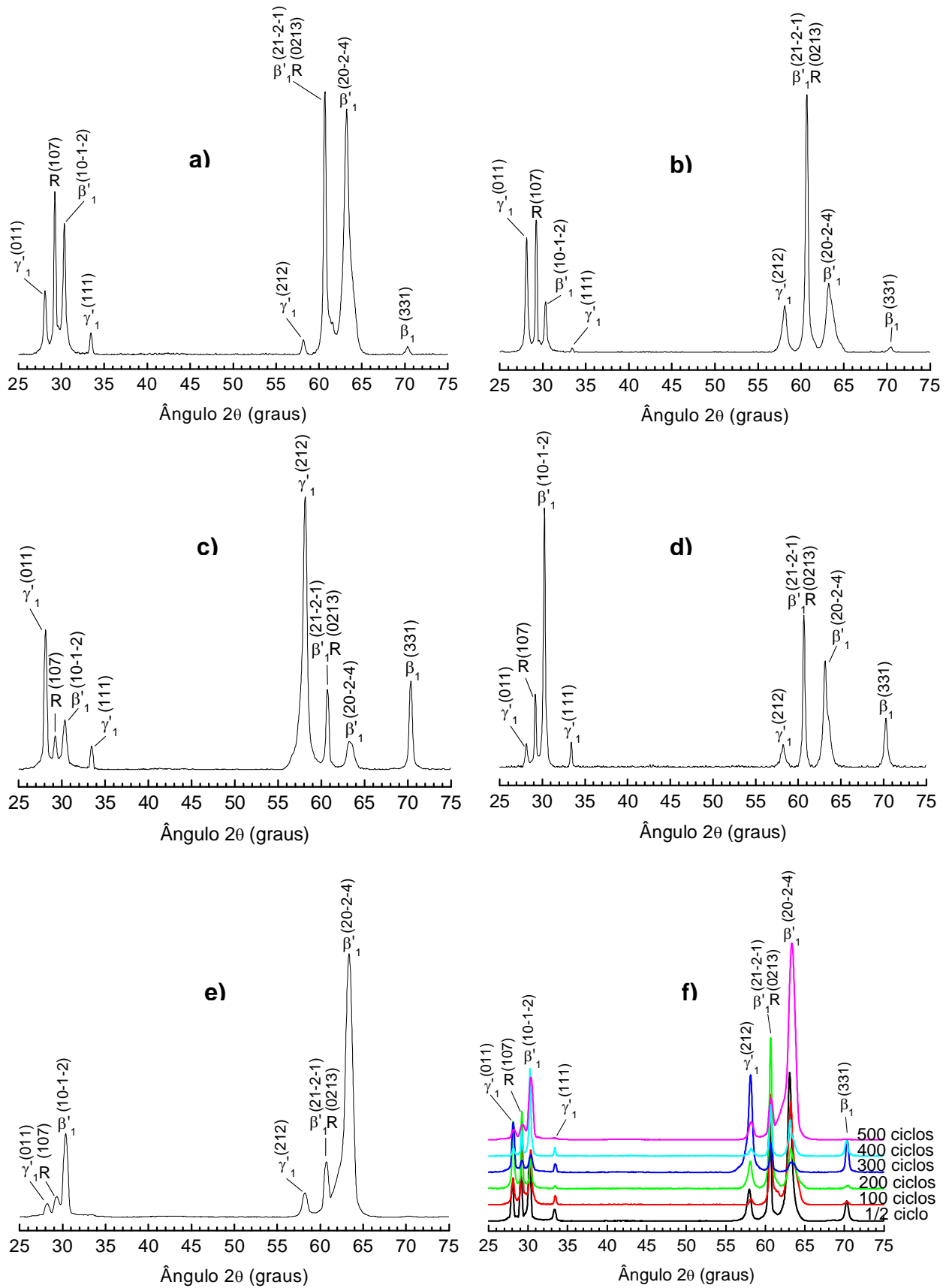


Figura 4.40 – Difratoogramas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 100, (b) 200, (c) 300, (d) 400, (e) 500 ciclos sob carga de 0,53 MPa finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento. Junção dos difratogramas (f) após TCC de 0,53 MPa. Radiação Cu-K $\alpha$ .

O TCC de 300 ciclos promove maior estabilidade da fase martensítica  $\gamma'_1$ , através dos picos,  $(011)_{\gamma'_1}$  e  $(212)_{\gamma'_1}$ . O plano de coerência entre as fases martensítica  $\beta'_1$  e R,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ , e a fase de alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(331)_{\beta_1}$  estão presentes com intensidade média. Os demais picos,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$  e  $(107)_R$ , se revelam com baixa intensidade, Figura 4.40 (c). O TCC de 400 ciclos proporciona maior participação da fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ . O plano de coerência entre as fases martensítica  $\beta'_1$  e R,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ ; a fase de alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(331)_{\beta_1}$ ; e a fase R,  $(107)_R$ , estão presentes com intensidade média. A menor participação é da fase martensítica  $\gamma'_1$ , conforme observado no difratograma da Figura 4.40 (d).

Após TCC de 500 ciclos o difratograma revela maior participação da fase martensítica  $\beta'_1$ ,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ . As demais fases presentes  $\gamma'_1$ , R e  $\beta'_1|R$  apresentam-se em pequenas proporções, conforme observado na Figura 4.40 (e). A Figura 4.40 (f) ilustra a junção dos difratogramas após TCC para melhor comparação das alterações estruturais da liga.

#### 4.5.2 Difração de Raios-X após TCC de 0,53 MPa finalizado com ½ ciclo de aquecimento

Os difratogramas da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC finalizado com ½ ciclo de aquecimento sem carga aplicada, estão apresentados na Figura 4.41. Com o acúmulo de 100 ciclos observa-se maior presença da fase martensítica  $\gamma'_1$ , através dos picos,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$ . As demais fases presentes R,  $\beta'_1$ ,  $\beta'_1|R$  e  $\beta_1$ , determinadas através dos picos,  $(107)_R$ ,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ ,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$  e  $(331)_{\beta_1}$ , revelam intensidades médias, conforme observado na Figura 4.41 (a). Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos, Figura 4.41 (b), observa-se a diminuição na presença da fase martensítica  $\gamma'_1$ , e maior participação do plano de coerência entre as fases martensítica  $\beta'_1$  e R,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}|(0213)_R$ . O pico  $(107)_R$ , característico da fase R, se revela com intensidade média, enquanto que as demais fases citadas anteriormente se apresentam em pequenas proporções.

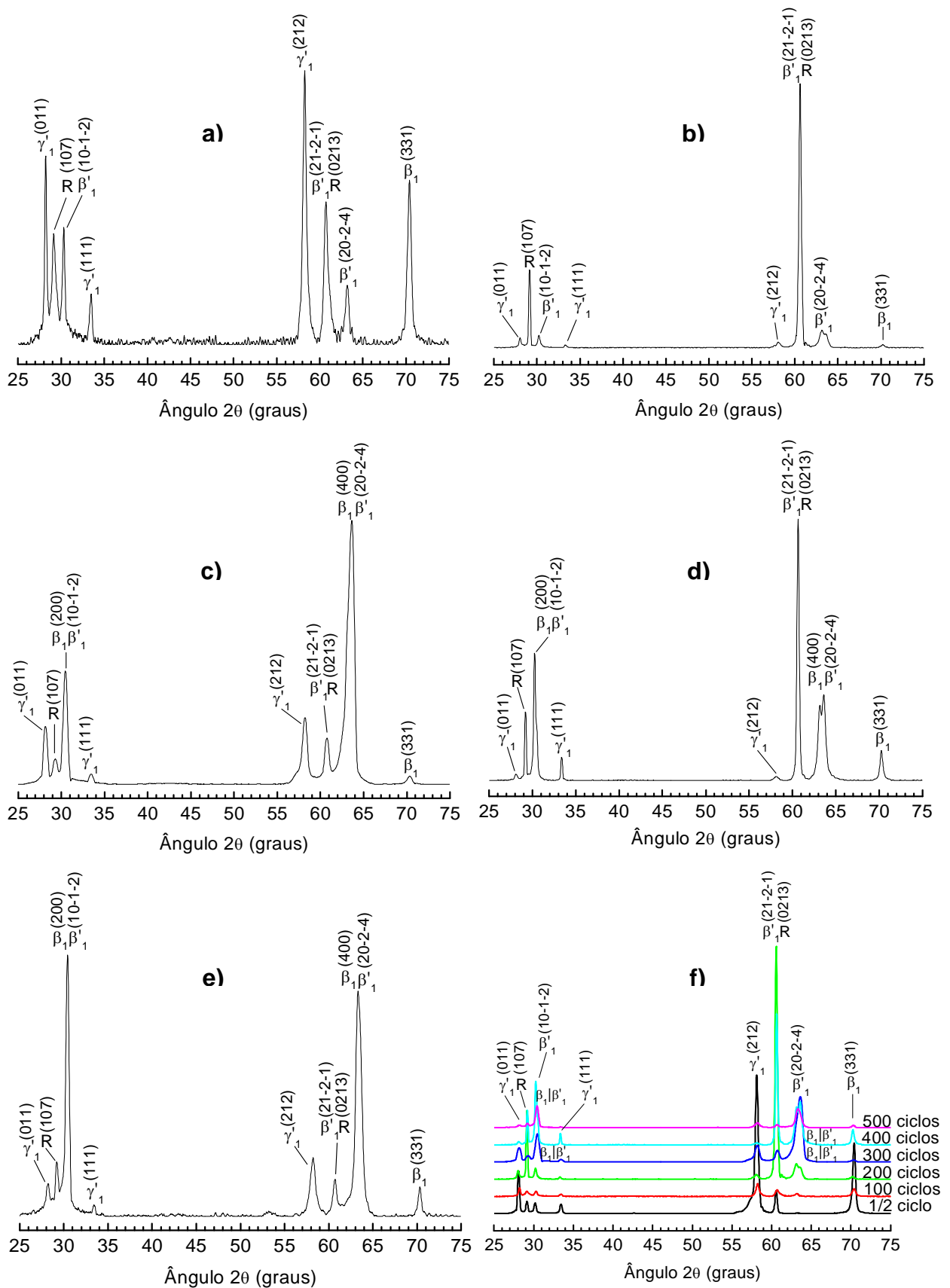


Figura 4.41 – Difratoformas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 100, (b) 200, (c) 300, (d) 400, (e) 500 ciclos sob carga de 0,53 MPa finalizando com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento. Junção dos difratogramas (f) após TCC de 0,53MPa. Radiação Cu-K $\alpha$ .

Após TCC de 300, 400 e 500 ciclos, os picos  $(10\bar{1}\bar{2})_{\beta'1}$  e  $(20\bar{2}\bar{4})_{\beta'1}$ , pertencentes à fase martensítica  $\beta'1$  sofrem um ligeiro deslocamento desenvolvendo uma forte coerência com a fase de alta temperatura  $\beta1$ , através dos picos  $(200)_{\beta1}$  e  $(400)_{\beta1}$ , respectivamente. No tratamento de 400 ciclos o pico de ângulo  $2\theta$  por volta de  $63,5^\circ$ , que anteriormente se referia apenas à fase martensítica  $\beta'1$ , divide-se em dois, determinado pelos picos  $(400)_{\beta1}$  e  $(20\bar{2}\bar{4})_{\beta'1}$ . As demais fases  $R$ ,  $\gamma'1$ ,  $\beta'1|R$  e  $\beta1$  também estão presentes, em menores proporções, conforme visualizado nos difratogramas da Figura 4.41 (c-e). A Figura 4.41 (f) apresenta a junção dos difratogramas após TCC para melhor comparação das alterações estruturais da liga.

#### 4.5.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCC de 0,53 MPa

A análise DSC da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido foi apresentado na Seção 4.1.3. Durante o primeiro ciclo de aquecimento de análise DSC da liga como recebida, foi observado apenas um pico de TMR reversa, entretanto, após TCC de 0,53 MPa observa-se que este pico de transformação se divide em dois, conforme observado na Figura 4.42. Após TCC de 500 ciclos o segundo pico de transformação torna-se pouco pronunciado.

Acredita-se que devido ao acúmulo de imperfeições introduzidas na estrutura da liga após TCC de 0,53 MPa, bem como nos demais tratamentos (Seções 4.2 e 4.3) exceto após TCC de 0,26 MPa (Seção 4.4), o aquecimento de até  $90^\circ\text{C}$ , não seja suficiente para atingir todo desenvolvimento de TMR reversa da liga investigada. Sendo assim, uma parte da transformação não é atingida durante o tratamento, visto que este segundo pico de TMR situa-se pouco acima de  $100^\circ\text{C}$ , conforme observado na Figura 4.42. Neste caso, os ciclos térmicos acumulados na estrutura da liga tornam-se ciclos de TMR reversa incompleta.

Este comportamento torna-se mais evidente avaliando os valores de entalpia de TMR reversa da liga apresentados na Figura 4.43, onde  $E_1$  é a entalpia do primeiro pico de transformação;  $E_2$  é a entalpia do segundo pico;  $E_{1+2}$  é o somatório das entalpias que se tornam próximos valores determinados em um único pico de transformação. Com posterior aquecimento, este segundo pico de TMR é eliminado e a estrutura da liga revela apenas a deformação residual acumulada durante o TCC, conforme será apresentado a seguir.

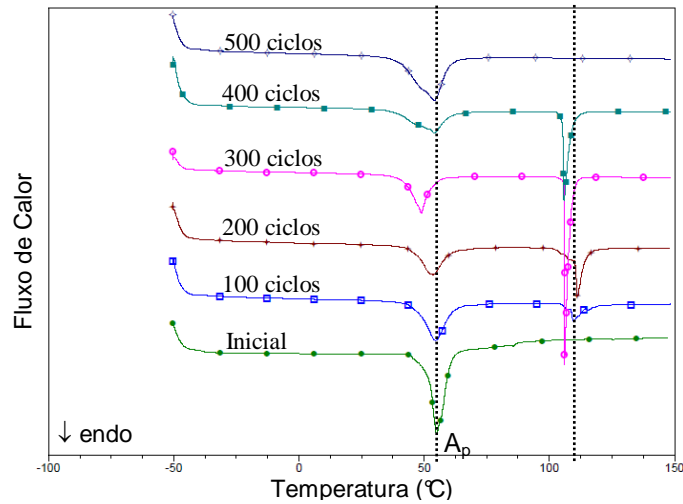


Figura 4.42 – Curvas de DSC para a TMR durante o primeiro aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 0,53 MPa.

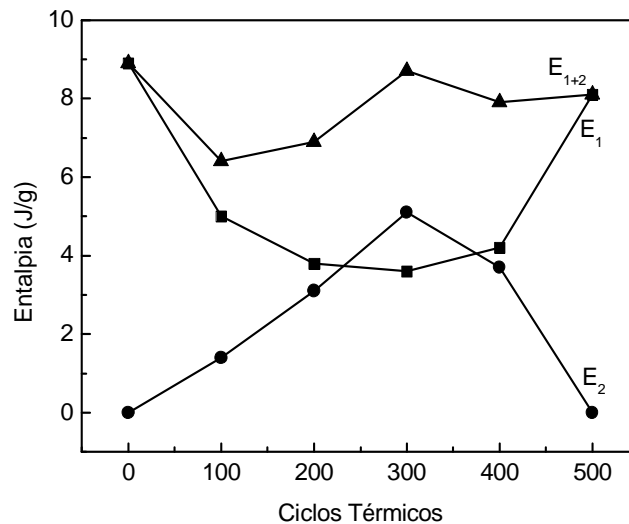


Figura 4.43 – Entalpia de TMR reversa da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni determinada durante o primeiro aquecimento da análise DSC após TCC de 0,53 MPa.  $E_1$ : entalpia do primeiro pico;  $E_2$  entalpia do segundo pico;  $E_{1+2}$ : somatório entalpias.

A influência do TCC sob carga de 0,53 MPa nas características de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni foi avaliada através do deslocamento das temperaturas e intervalos críticos, conforme apresentado nas Figuras 4.44 e 4.45 e Apêndice A.

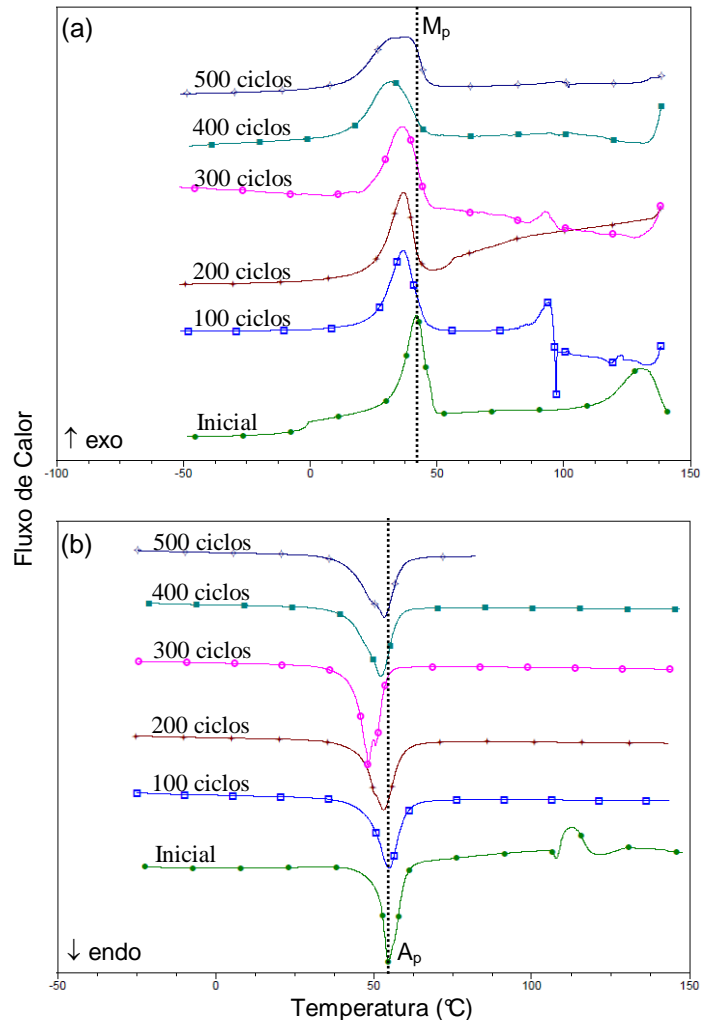


Figura 4.44 – Curvas DSC para a TMR durante o resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 0,53 MPa.

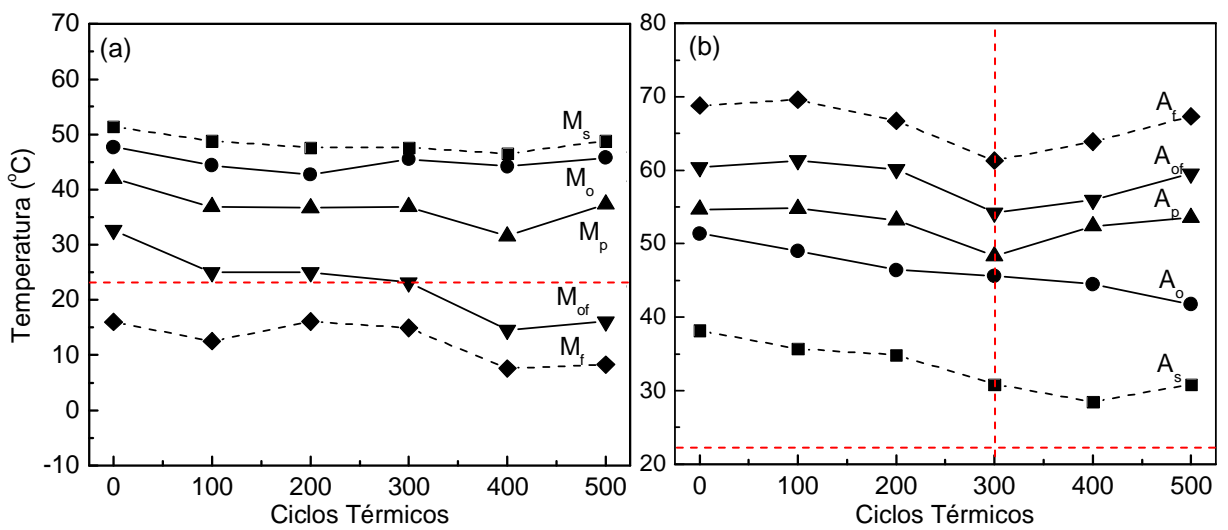


Figura 4.45 – Temperaturas críticas obtidas por DSC durante (a) resfriamento; (b) aquecimento da liga Cu-13,7Al-4,2Ni em função do TCC de 0,53 MPa.

As temperaturas críticas durante o resfriamento ( $M_s$ ,  $M_o$ ,  $M_p$ ,  $M_{of}$ ,  $M_f$ ) e aquecimento ( $A_s$ ,  $A_o$ ,  $A_p$ ,  $A_{of}$ ,  $A_f$ ) da liga, bem como os valores de histerese térmica ( $\Delta T$ ) e entalpia de transformação ( $\Delta H$ ) determinadas após TCC de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos, estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Temperaturas críticas de TMR da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa.

| Temperaturas Críticas (°C) | Número de Ciclos Térmicos |      |      |      |      |      |
|----------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
|                            | 1                         | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  |
| $M_s$                      | 51,4                      | 48,8 | 47,6 | 47,6 | 46,5 | 48,8 |
| $M_o$                      | 47,7                      | 44,4 | 42,7 | 45,5 | 44,2 | 45,8 |
| $M_p$                      | 42,0                      | 36,8 | 36,7 | 36,8 | 31,6 | 37,4 |
| $M_{of}$                   | 32,6                      | 25,0 | 25,0 | 23,2 | 14,6 | 16,1 |
| $M_f$                      | 16,0                      | 12,5 | 16,1 | 14,9 | 7,6  | 8,3  |
| $\Delta H_M$ (J/g)         | 8,8                       | 7,6  | 6,8  | 8,6  | 8,1  | 8,5  |
| $A_s$                      | 38,2                      | 35,7 | 34,9 | 30,9 | 28,5 | 30,9 |
| $A_o$                      | 51,4                      | 49,0 | 46,4 | 45,6 | 44,5 | 41,8 |
| $A_p$                      | 54,7                      | 54,8 | 53,2 | 48,3 | 52,4 | 53,5 |
| $A_{of}$                   | 60,4                      | 61,3 | 60,1 | 54,2 | 56,0 | 59,5 |
| $A_f$                      | 68,8                      | 69,6 | 66,7 | 61,3 | 63,9 | 67,3 |
| $\Delta H_A$ (J/g)         | 9,0                       | 7,8  | 8,3  | 8,9  | 8,8  | 8,9  |
| $\Delta T$                 | 12,7                      | 18   | 16,5 | 11,5 | 20,8 | 16,1 |

Observou-se que as temperaturas críticas de TMR direta intensiva, principalmente  $M_p$  e  $M_{of}$  deslocam-se ligeiramente a valores mais baixos, até TCC de 400 ciclos, posteriormente, tendem ao aumento. Os intervalos intensivos de TMR direta  $M_o$ - $M_p$  e  $M_o$ - $M_{of}$  aumentam de 5,7 e 15,1 °C, no primeiro ciclo, até 8,4 e 29,7 °C após 500 ciclos, Figura 4.45 (a). As temperaturas críticas de TMR reversa intensiva,  $A_o$ ,  $A_p$  e  $A_{of}$  deslocam-se ligeiramente a valores mais baixos, até TCC de 300 ciclos e, posteriormente, tendem ao aumento. Os intervalos intensivos de TMR reversa  $A_o$ - $A_p$  e  $A_o$ - $A_{of}$  durante o primeiro ciclo térmico foram determinados como 3,3 e 9 °C, diminuem até 2,7 e 8,6 °C após 300 ciclos e posteriormente aumentam até 11,7 e 17,5 °C, com TCC de 500 ciclos, Figura 4.45 (b).

As modificações nas temperaturas de pico,  $A_p$  e principalmente  $M_p$ , alteram a amplitude da histerese térmica, conforme observado na Figura 4.46 (a). Com exceção do TCC de 300 ciclos, que revela menor valor de histerese, de modo geral, o TCC aumenta seu valor de 12,7 °C durante o primeiro ciclo, até 20,8 °C após 400



ciclos e reduz até 16,1 °C com TCC de 500 ciclos. Os valores de entalpia de transformação da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função TCC aplicado estão apresentados na Figura 4.46 (b). De um modo geral, observa-se pequeno incremento nos valores de entalpia de TMR tanto direta e quanto reversa com o TCC aplicado.

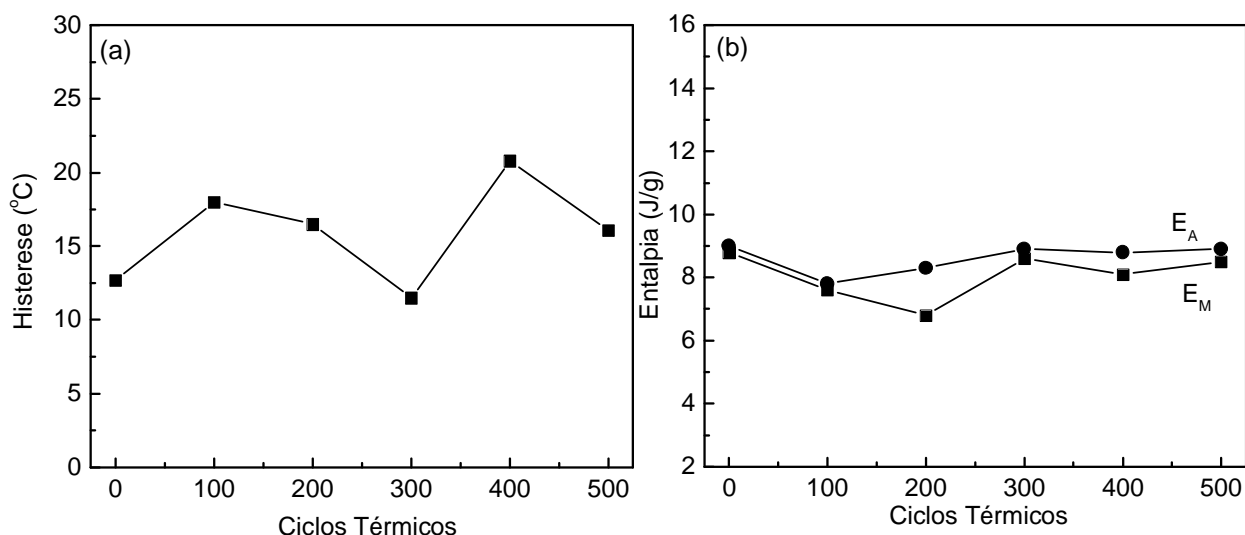


Figura 4.46 – Histerese Térmica (a). Entalpia de TMR (b) direta ( $E_M$ ) e reversa ( $E_A$ ) da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC de 0,53 MPa aplicado.

Comparando as análises de difração de raios-X, finalizando o TCC sob carga de 0,53 MPa com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento ( $TA \rightarrow 90 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow TA$ ) e posterior resfriamento a TA, com as temperaturas críticas de TMR direta, assim como descrito para TCL e TCC sob carga de 0,11 e 0,26 MPa, nas Seções 4.2, 4.3 e 4.4, observa-se coerência entre os resultados obtidos. A transformação de fase da liga investigada é muito complexa e as fases presentes na estrutura da liga são muito coerentes entre si e sensíveis às mudanças estruturais, seguindo a seqüência de TMR  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ . Como visto na Seção 4.2.5, a temperatura de TMR direta intensiva  $M_{of}$ , determinada após o primeiro ciclo térmico situa-se acima da TA, Figura 4.45 (a), a qual foi realizada a análise difratométrica ( $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e admite-se que este é o campo de existência da fase martensítica  $\gamma'_1$ , em maiores proporções (abaixo de  $M_{of}$ ). Com o acúmulo de 100 ciclos de TCC a temperatura crítica  $M_{of}$  diminui, Figura 4.45 (a), mas ainda situa-se acima da TA, o que novamente justifica a maior participação da martensita  $\gamma'_1$ , além das fases martensítica  $\beta'_1$ ,  $\beta'_1|R$ , R e de alta temperatura  $\beta_1$  nos difratogramas da Figura 4.41 (a). Após TCC de 200 ciclos, com

temperatura crítica  $M_{of}$  próxima a TA, Figura 4.45 (a), observa-se o início de desenvolvimento da TMR reversa de modo parcial, revelando maior participação do plano de coerência entre as fases  $\beta'_1|R$  e fase R, conforme observa-se no difratograma da Figura 4.41 (b).

Após TCC de 300, 400 e 500 ciclos, a temperatura crítica  $M_{of}$  tende ainda mais ao decréscimo e a temperatura de análise difratométrica situa-se acima de  $M_{of}$ , Figura 4.45 (a), campo de existência das fases  $\beta'_1$  e  $\beta'_1|R$  em maiores proporções, Figura 4.41 (c-e). Foi observado que os picos pertencentes à fase martensítica  $\beta'_1$  sofrem um ligeiro deslocamento, revelando coerência com a fase de alta temperatura  $\beta_1$ . Este comportamento, provavelmente, é a resposta do acúmulo de defeitos que retardam o desenvolvimento das TMR, alterando os intervalos críticos, Figura 4.45 (a), e estas alterações facilitam revelar determinadas TMR na temperatura de observação. Isso explica porque no material tratado por TCC, após o  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  90 °C  $\rightarrow$  TA), Figura 4.41, revela-se mais o estado intermediário ( $\beta'_1$  e  $\beta'_1|R$ ), enquanto no estado inicial, observa-se mais o estado próximo ao final de TMR da liga ( $\gamma'_1 + \beta_1$ ), Figura 4.10.

Assim como nos demais tratamentos, TCL e TCC, foi observado que a temperatura de análise difratométrica ( $20 \pm 5$  °C) não abrange as temperaturas de TMR reversa, mesmo com o acúmulo dos ciclos térmicos, a temperatura crítica  $A_s$  fica bem distante da TA, Figura 4.45 (b). Neste caso, a forte coerência entre as fases martensítica e de alta temperatura  $\beta_1$  nos difratogramas da Figura 4.41 é resposta da carga aplicada durante o TCC. O TCC promove a TMR reversa  $\gamma'_1 + \beta'_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta_1$  da liga de modo parcial.

#### **4.5.4 Microscopia Ótica após TCC sob carga de 0,53 MPa finalizado com $\frac{1}{2}$ ciclo de resfriamento e $\frac{1}{2}$ ciclo de aquecimento**

O aspecto morfológico da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa está apresentado nas Figuras 4.47 e 4.48. Conforme avaliado nos demais tratamentos (Seções 4.2, 4.3 e 4.4) não se observa por microscopia ótica, alterações consideráveis em relação a finalização do tratamento,  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, Figuras 4.47 (a,c,e); 4.48 (a,c), ou  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, Figuras 4.47 (b,d,f); 4.48 (b,d). Com TCC de 100 ciclos, observam-se profundas linhas de deslizamento provenientes das TMR, Figura 4.47 (a). Na superfície da liga aquecida e resfriada a

TA, Figura 4.47 (b), se desenvolve uma agulha em forma de lança, como acomodação de tensões acumuladas, que tem como local preferencial de nucleação a região periférica do corpo de prova. Esta é uma característica típica para a martensita  $\gamma'_1$ , o que evidencia sua presença principal na análise difratométrica da Figura 4.41 (a) (Kurdiumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

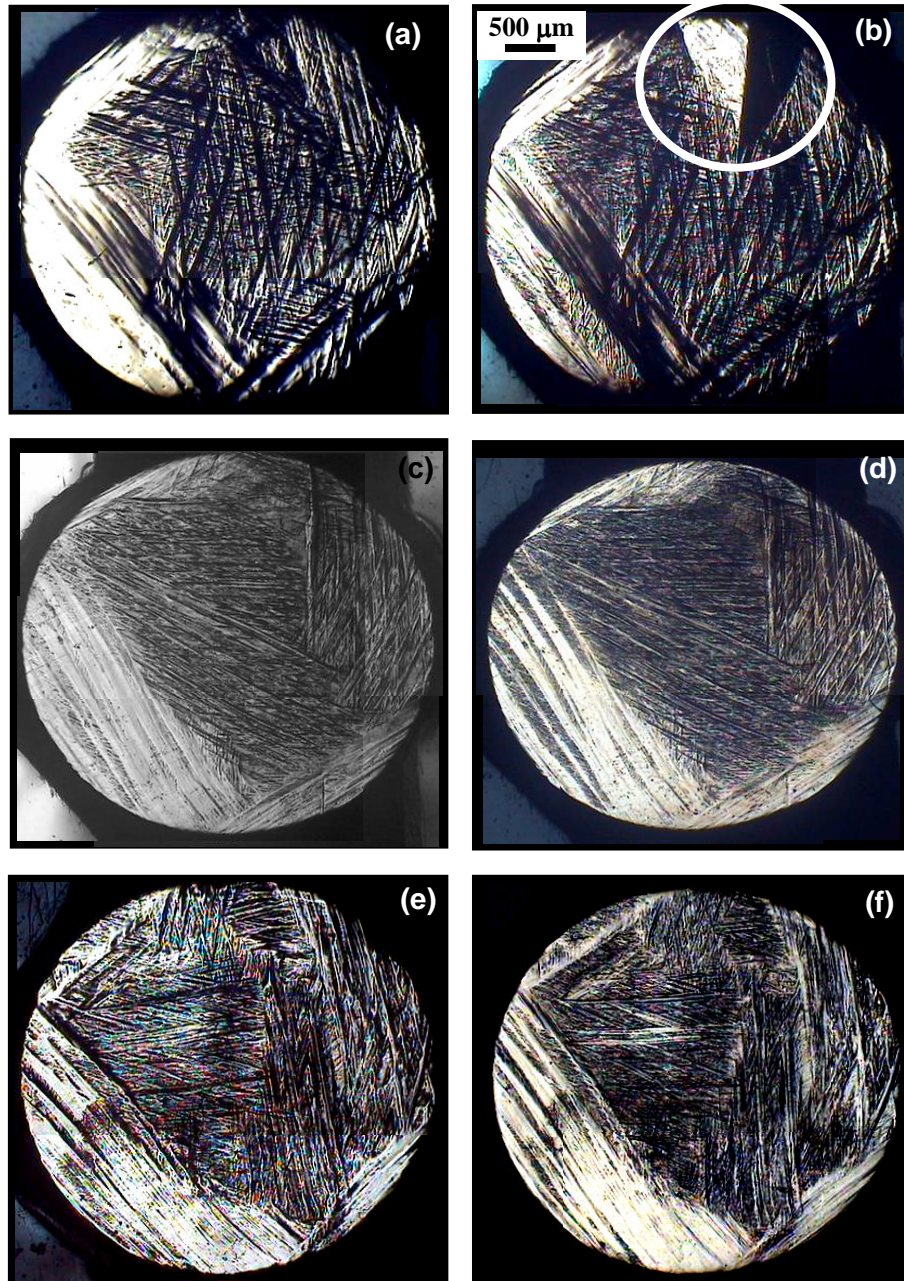


Figura 4.47 - Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 100 (a,b); 200 (c,d); 300 (e,f) ciclos térmicos, finalizando o TCC sob carga de 0,53 MPa com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a,c,e); e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b,d,f). Aumento 25x.

Após 200 ciclos térmicos o relevo martensítico se revela menos acentuado, provavelmente, devido maior participação do plano de coerência entre as fases martensítica  $\beta'_1$  e R, conforme observado nos difratogramas das Figuras 4.40 (a) e 4.41 (a). Com o acúmulo de 300, 400 e 500 ciclos, Figuras 4.47 (e,f) e 4.48 (a-d), verifica-se que o relevo martensítico sofre alterações, comparado ao estado inicial, onde as agulhas diferentemente orientadas extinguíram os blocos martensíticos observados na Seção 4.1. Após TCC, em toda área da seção transversal da amostra observam-se diferentes orientações nas agulhas martensíticas que se comportam como diversos blocos individuais. Em determinadas regiões nota-se que as linhas de deslizamento, provocadas pelas TMR, se sobrepõem, onde provavelmente, ocorre o acúmulo de defeitos estruturais durante ensaios de TCC. Entretanto, pode-se dizer que uma orientação estrutural é o resultado do treinamento sob a carga.

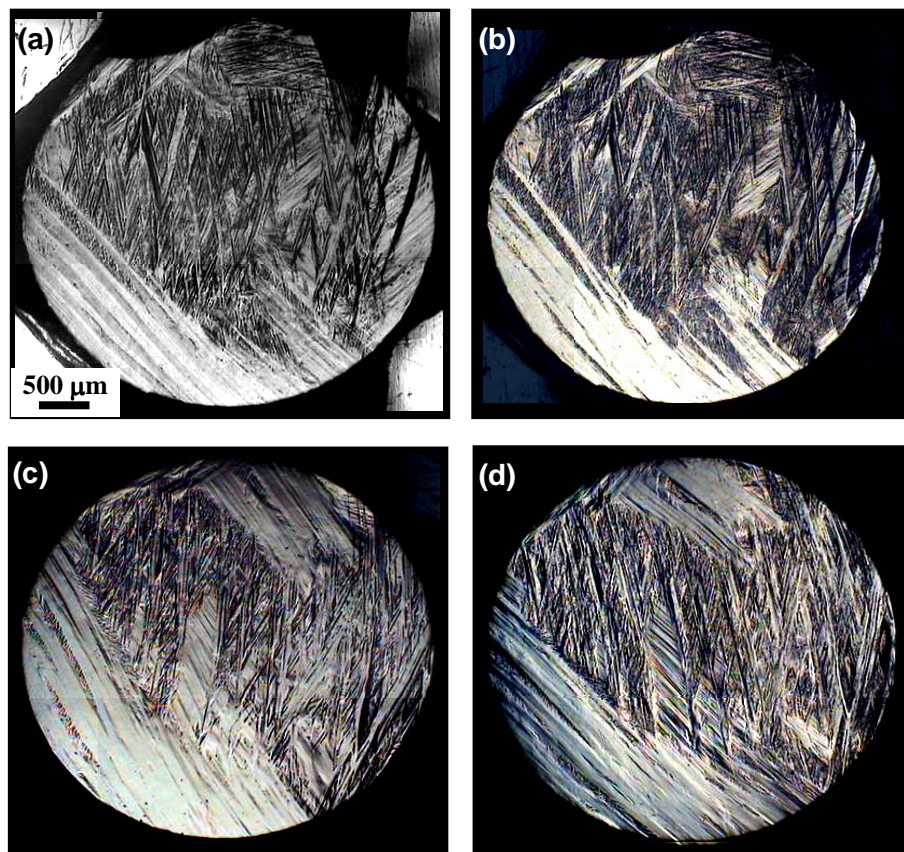


Figura 4.48 – Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após 400 (a,b); 500 (c,d) ciclos térmicos, finalizando o TCC sob carga de 0,53 MPa com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (a,c); e com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (b,d). Aumento 25x.

#### 4.5.5 Microdureza Vickers

Os valores médios de microdureza Vickers em função do TCC sob carga de 0,53 MPa aplicada na liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni estão apresentados na Figura 4.49. Observa-se uma diminuição nos valores de microdureza até 100 ciclos, no estado inicial de  $303 \pm 7,8 \text{ kgf/mm}^2$ , diminui até  $272,5 \pm 6,8 \text{ kgf/mm}^2$ . Com maior número de TCC aplicado, os valores se mantêm em um patamar de estabilidade, dentro do intervalo de confiança. Após TCC de 500 ciclos o valor de microdureza foi determinado como  $268,7 \pm 6 \text{ kgf/mm}^2$ .

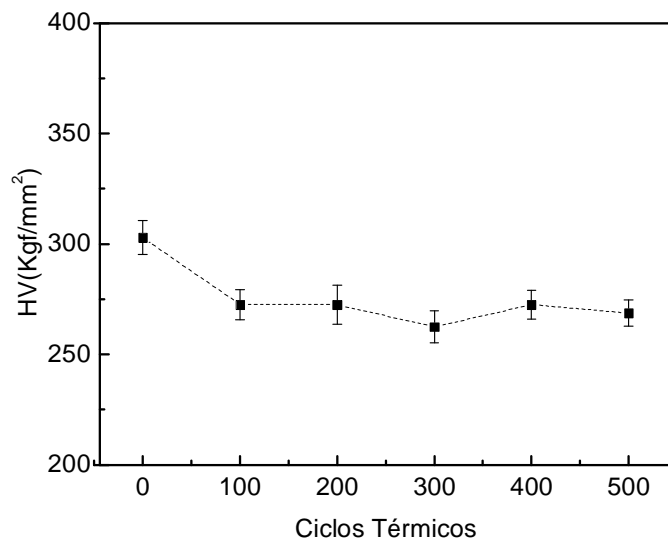


Figura 4.49 – Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCC sob carga de 0,53 MPa aplicado.

#### 4.6 TTC Sem e Sob Cargas: Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni

Nesta seção serão discutidos de modo comparativo, os resultados da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni submetida ao tratamento termo-cíclico livre de tensões aplicadas (TCL) e sob cargas (TCC) de 0,11; 0,26 e 0,53 MPa.

Nos trabalhos de Matlakhova *et al.* (1980) e Matlakhova *et al.* (1981) foi analisado o comportamento das ligas TiNi com EMF, submetidas a tratamentos termo-cíclicos com deformação por flexão sob cargas (tensões aplicadas) diferentes. Foi revelado que o ângulo de retorno, no aquecimento durante o TTC, que determina o grau de restauração de forma, diminui intensivamente nos primeiros ciclos e se estabiliza com maior número dos ciclos térmicos, revelando a estabilização da estrutura, acompanhada por uma reorientação e encruamento. Revelou-se que sob tensões otimizadas a estabilização do ângulo de retorno, e a estabilidade da estrutura se desenvolvem com menor quantidade dos ciclos, enquanto que sob tensões aplicadas baixas e/ou excessivas, a estabilização do ângulo foi retardada ou nem pôde ser notada.

Comparando resultados de Matlakhova *et al.* (1980) e Matlakhova *et al.* (1981) com resultados deste trabalho, obtidos nas ligas Cu-Al-Ni com EMF, revela-se uma tendência semelhante. Com TCC sob menor carga aplicada (0,11 MPa), a estabilidade da estrutura, com reorientação e encruamento não é alcançada mesmo após TCC de 500 ciclos, embora as temperaturas críticas, a histerese e entalpia de TMR tenham mostrado poucas alterações, durante ensaios termo-cíclicos, conforme observado na Seção 4.3 e Figura 4.50.

Com TTC sob uma maior carga aplicada (0,26 MPa), os processos de reorientação, encruamento e estabilização da estrutura, durante TMR, ocorrem de maneira mais intensiva, resultando em diminuição dos intervalos críticos, estabilizando a microdureza e aumentando a sua grandeza, a partir de 300 ciclos térmicos. A conclusão foi feita com base no comportamento de microdureza, temperaturas críticas, histerese, entalpia de TMR e alterações estruturais, conforme observado na Seção 4.4 e Figura 4.50.

Com a maior carga aplicada (0,53 MPa), os processos de reorientação e encruamento poderiam ser esperados ainda mais rápidos, entretanto, neste caso, a carga excessiva atua tanto em facilitar a reorientação, bem como dificulta a

restauração de forma. Este é o resultado onde nem todo volume da liga participa da TMR, no intervalo de temperatura limitado, adotado nos ensaios. Neste TCC o acúmulo de alterações estruturais é mais significativo, o que retarda todas as reações de TMR, ampliando os intervalos críticos e revelando os estados intermediários, na temperatura de observação (TA), conforme observado na Seção 4.5 e Figura 4.50.

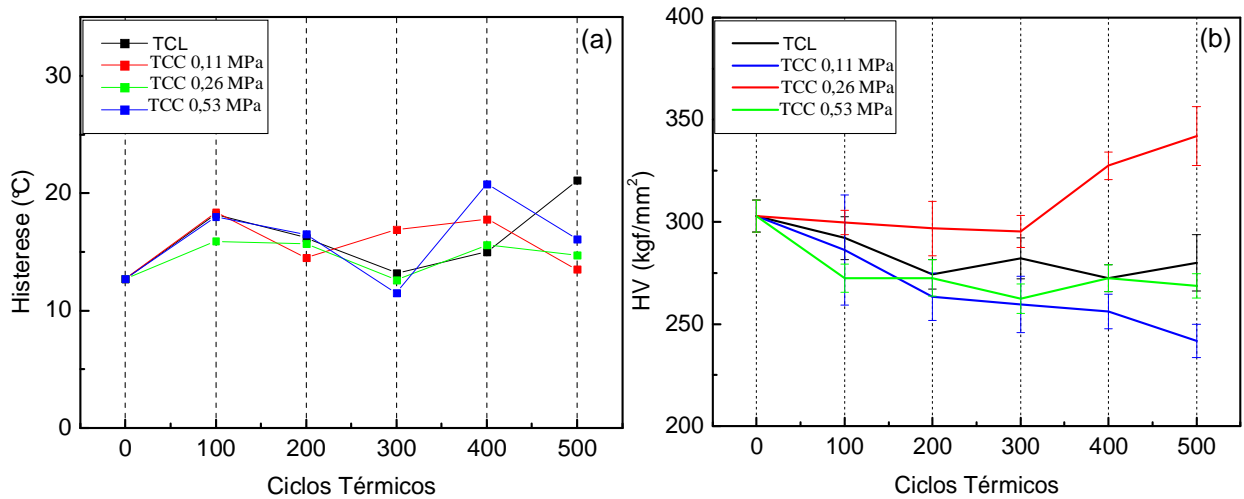


Figura 4.50 – Histerese Térmica (a) e Microdureza Vickers (b) da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni em função do TCL e TCC sob carga de 0,11; 0,26 e 0,53 MPa.

## 4.7 Comportamento Mecânico da Liga Monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni

Nesta seção serão relatados e discutidos de modo comparativo, os resultados de deformação por compressão até atingir a fratura da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni, no estado inicial, após 500 ciclos térmicos livre de tensões aplicadas (TCL) e sob carga (TCC) de 0,14; 0,35 e 0,70 kg, que correspondem às respectivas tensões 0,11; 0,26 e 0,53 MPa. Estes valores situam-se abaixo do limite de escoamento da liga, o que promove apenas tensões elásticas.

### 4.7.1 Deformação por Compressão

A curva “tensão-deformação” da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido e submetida ao ensaio de deformação por compressão até atingir a fratura, está apresentada na Figura 4.51. Observam-se três regiões distintas, a região 1, entre 0 e 2,1 %, corresponde à elasticidade da martensita de auto-acomodação, enquanto a região 2 representa um patamar de “pseudo-escoamento”, típico para todas as ligas com EMF (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999; Pereira, 2006; Matlahkova *et al.*, 2008; Pereira *et al.*, 2009). Este patamar apresenta cerca de 10,5 % de extensão em deformação e uma tensão de “escoamento” variando entre 100-105 MPa, onde ocorre o acúmulo de deformação reversível, correlacionada ao EMF, acompanhado por TMR  $\gamma'_1 + \beta'_1 \leftrightarrow \beta_1$  e reorientação da estrutura inicial. Quando maiores tensões foram aplicadas, correspondentes à região 3, a liga se deformou elasticamente até sua ruptura, apresentando uma tensão máxima de ~1310 MPa e uma deformação total em torno de 17,2 % que inclui deformação elástica e reversível (10 %) e elástica (restante). Esse resultado revela a alta resistência mecânica da liga monocristalina. Comportamento mecânico similar foi observado em trabalhos prévios, onde foi avaliada uma liga monocristalina Cu-Al-Ni com composição química comparável (Pereira, 2006; Matlahkova *et al.*, 2008).

Após os tratamentos realizados, TCL e TCC, as curvas “tensão-deformação” sempre apresentam o patamar de “pseudo-escoamento” em torno de 9,5 – 10 % de extensão em deformação. A liga submetida ao TCL de 500 ciclos apresenta uma tensão de “escoamento” entre 100-105 MPa, conforme observado na Figura 4.52 (a). Quando maiores tensões foram aplicadas, a liga se deformou de modo elástico,



apresentando uma tensão e uma deformação máxima de ~1336 MPa e 15,7%, respectivamente.

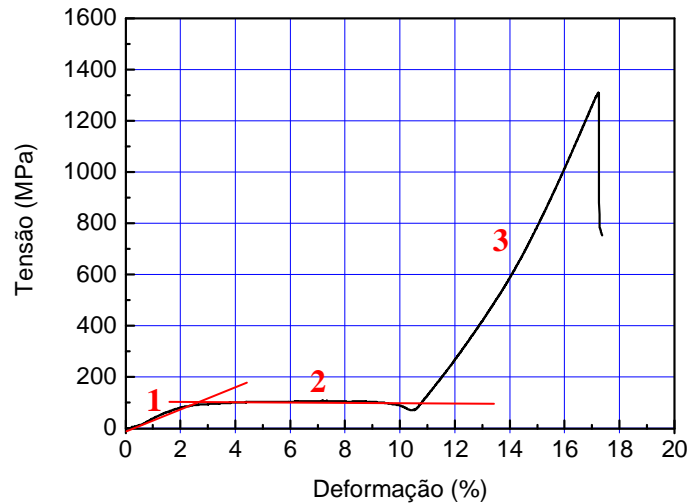


Figura 4.51 – Curva “tensão x deformação” da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido e submetida ao ensaio de deformação por compressão até atingir a fratura.

A Figura 4.52 (b) apresenta a curva “tensão-deformação” da liga submetida ao TCC de 500 ciclos sob carga de 0,11 MPa, apresentando uma tensão de escoamento variando entre 75-80 MPa. Com maiores tensões aplicadas, a liga se deforma elasticamente, apresentando tensão e deformação máxima em torno de 1083 MPa e 16,6 %. A liga submetida ao TCC de 500 ciclos sob carga de 0,26 MPa, revela a curva “tensão-deformação” com uma tensão de escoamento variando entre 85-90 MPa. A tensão e deformação máxima após este TCC é de 1492 MPa e 18,5 %, Figura 4.52 (c). Após TCC de 500 ciclos sob carga de 0,53 MPa, a curva “tensão-deformação” da liga também apresenta uma tensão de escoamento variando entre 90-95 MPa, conforme observado na Figura 4.52 (d). Com maiores tensões aplicadas, a liga se deforma de modo elástico, apresentando uma tensão e uma deformação máxima de ~1390 MPa e 19,4 %.

A comparação dos resultados obtidos nos ensaios de deformação por compressão da liga, tanto no estado inicial quanto após os ensaios de TCL e TCC está apresentada nas Figuras 4.53 (a,b). Com o aumento das cargas aplicadas durante o tratamento, a deformação máxima reduz inicialmente após TCL e aumenta quase que linearmente com a carga aplicada, conforme observado na Figura 4.53 (b). O TCC sob carga de 0,11 MPa revela propriedade mecânica inferior comparada aos demais tratamentos. O TCC sob maiores cargas aplicadas (0,26 e 0,53 MPa) apresenta propriedade superior inclusive quando comparado à liga no estado inicial. Este comportamento pode caracterizar uma vantagem no tratamento sob carga.

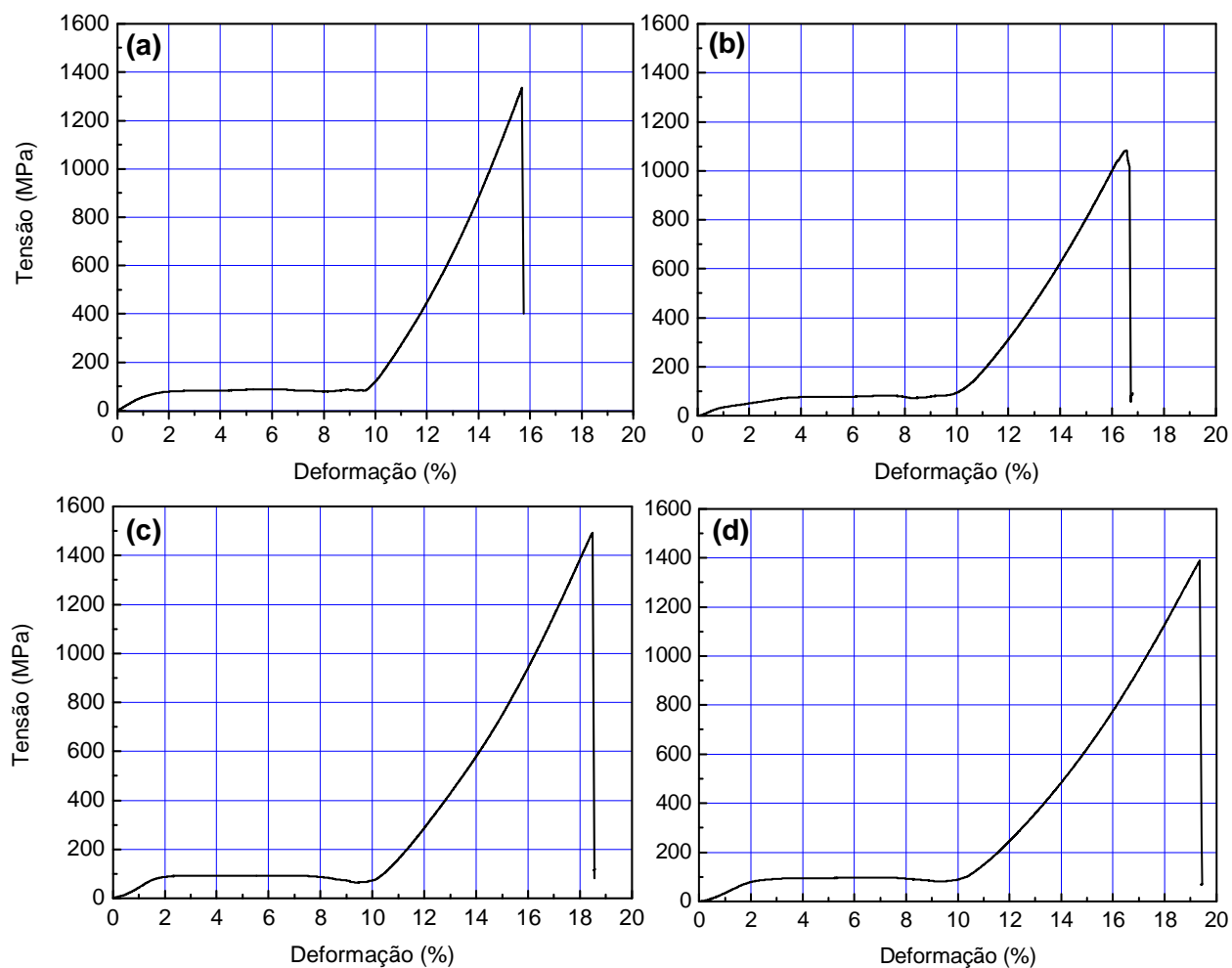


Figura 4.52 – Curvas “tensão x deformação” por compressão da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL de 500 ciclos (a) e TCC sob carga aplicada de 0,11 (b); 0,26 (c); 0,53 MPa (d).

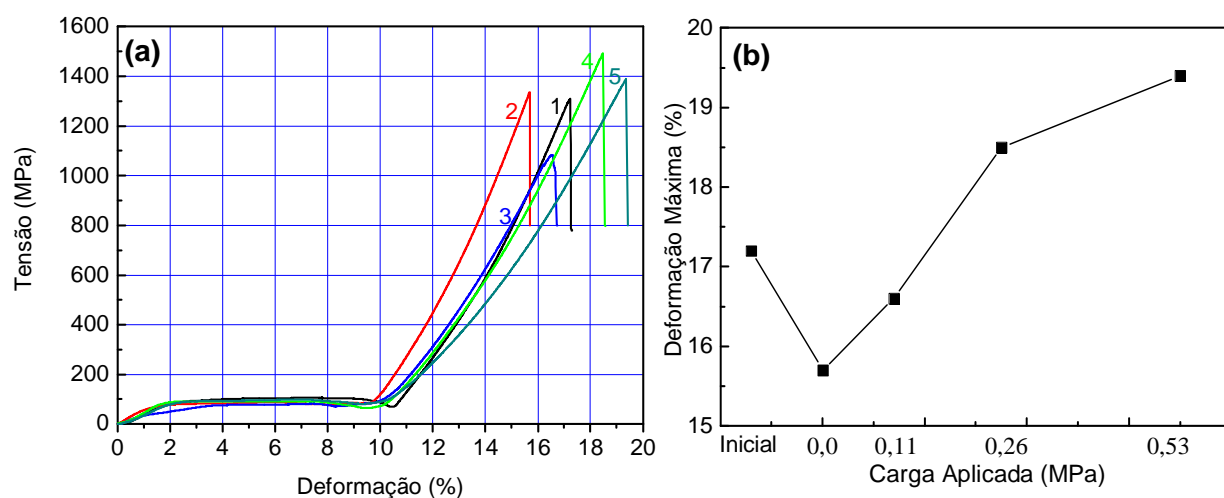


Figura 4.53 – Curvas “tensão x deformação” (a) da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni até a fratura, no estado inicial (1); após TCL de 500 ciclos (2) e TCC sob carga de 0,11 (3); 0,26 (4); 0,53 MPa (5). Deformação máxima de ruptura (b).

#### 4.7.2 Superfície de Fratura por MEV

A superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado inicial e submetida ao ensaio de deformação por compressão está apresentada na Figura 4.54. A liga revela o aspecto de uma fratura frágil, onde a fratura se desenvolve através da propagação de trincas relativamente planas em relação à superfície, Figura 4.54 (a,b). Provavelmente a propagação da trinca teve início em uma das regiões periféricas, observada na Figura 4.54 (b). O mesmo comportamento de fratura foi observado na liga Cu-Al-Ni com composição nominal comparável (Matlahkova *et al.*, 2008; Pereira *et al.*, 2009). A liga sofreu a fratura ao longo da seção transversal, dividindo sua superfície em três regiões, como apresentado na Figura 4.54 (a). A região II mostrou um deslizamento parcial, enquanto que as regiões I e III se deslocaram através de planos de deslizamento de aproximadamente 45°, em relação à direção da carga aplicada.

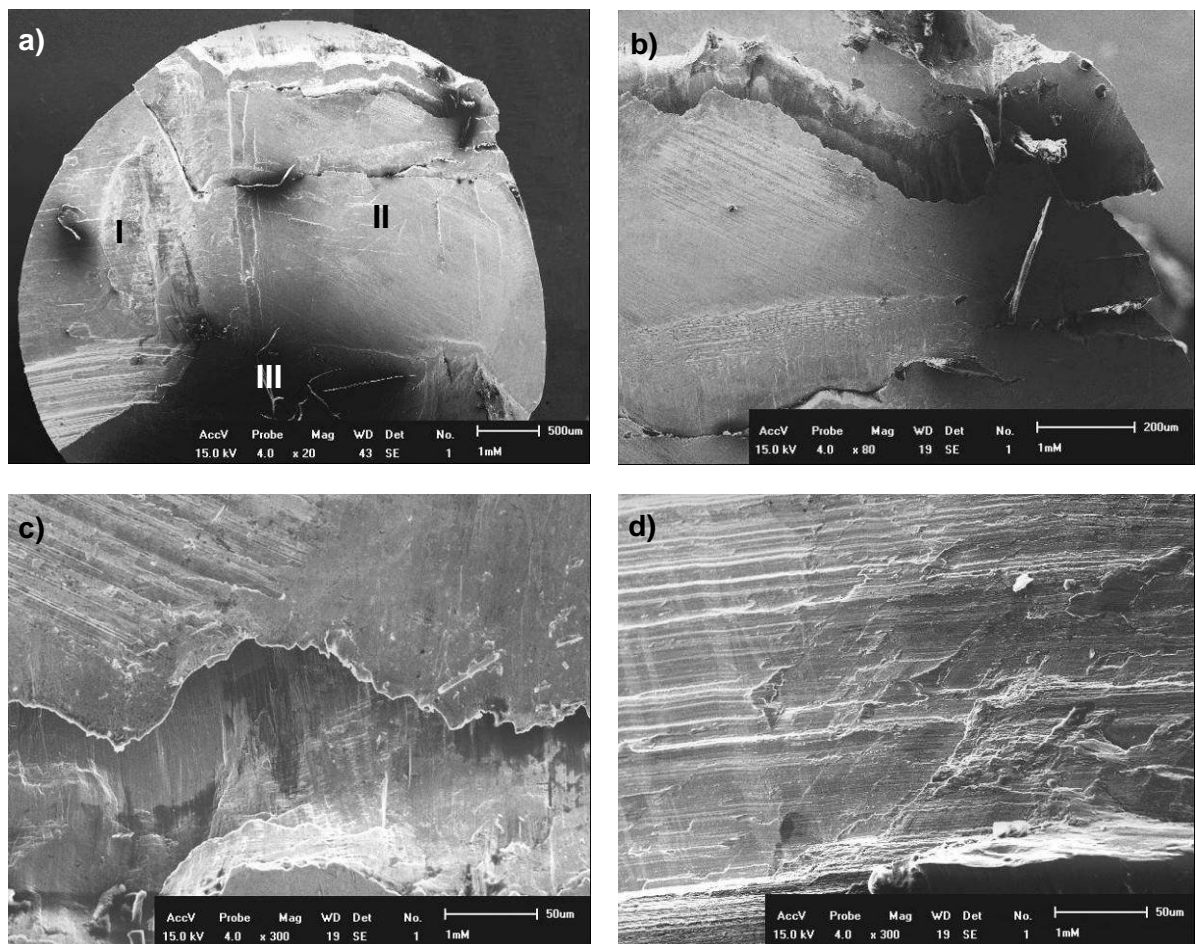


Figura 4.54 – Superfície de fratura da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado inicial. Ampliação: (a) 20x; (b) 80x; (c,d) 300x.

A liga participa de um processo complexo que envolve as TMR e deformação elástica, sob tensão. O plano de fratura exibe o chamado “*river patterns*” (modelo riacho) (Otsuka e Wayman, 1999; Matlahkova *et al.*, 2008; Pereira *et al.*, 2009), Figura 4.54 (d), típico para rupturas em fendas, o que é resultado de propagação através da fratura principal, conforme observado na Figura 4.54 (c).

A superfície de fratura da liga submetida ao ensaio de deformação por compressão após 500 ciclos de TCL está apresentada na Figura 4.55. A fratura ocorreu através de planos de deslizamento de  $\sim 45^\circ$ , em relação à direção da carga aplicada, deslocando a superfície da liga e promovendo linhas orientadas provenientes das TMR, Figura 4.55 (a,d). Em determinadas regiões observam-se blocos poliédricos, Figura 4.55 (b,c), que mostram claramente os planos cristalográficos, formados como “finas folhas”.

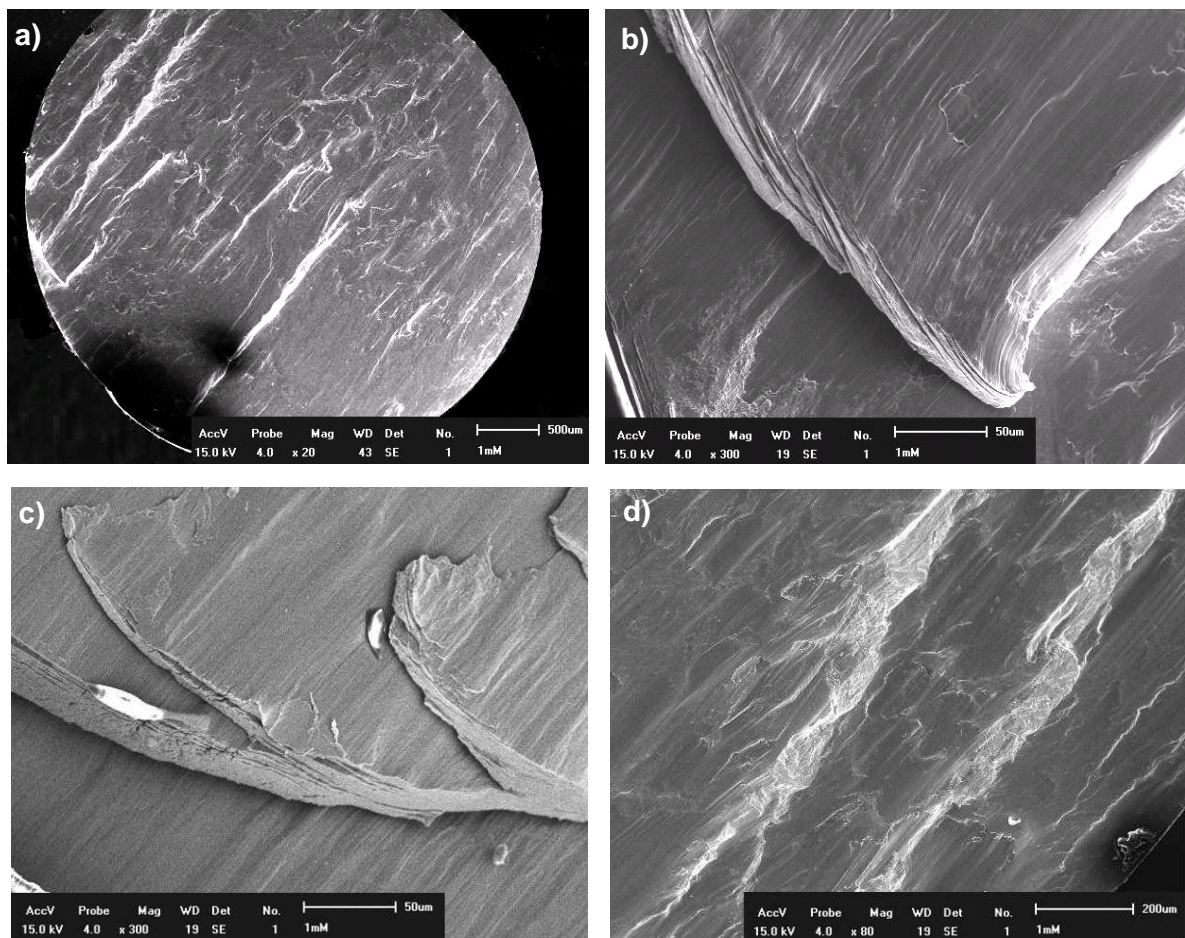


Figura 4.55 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCL de 500 ciclos. Ampliação: (a) 20x; (b,c) 300x; (d) 80x.

A superfície de fratura da liga submetida ao ensaio de deformação por compressão após 500 ciclos de TCC sob carga de 0,11 MPa está apresentada na Figura 4.56. A liga sofreu a fratura ao longo da seção transversal deslocando sua superfície de modo simétrico em duas regiões. A fratura se desenvolveu através de planos de deslizamento com aproximadamente 45° (região I) e 30° (região II), em relação à direção da carga aplicada. Em uma das regiões observa-se que o deslocamento da superfície não ocorreu de modo homogêneo, conforme observado na Figura 4.56 (b,c), enquanto que na outra região este deslizamento provavelmente foi mais favorável, devido às linhas de TMR bem orientadas, Figura 4.56 (d).

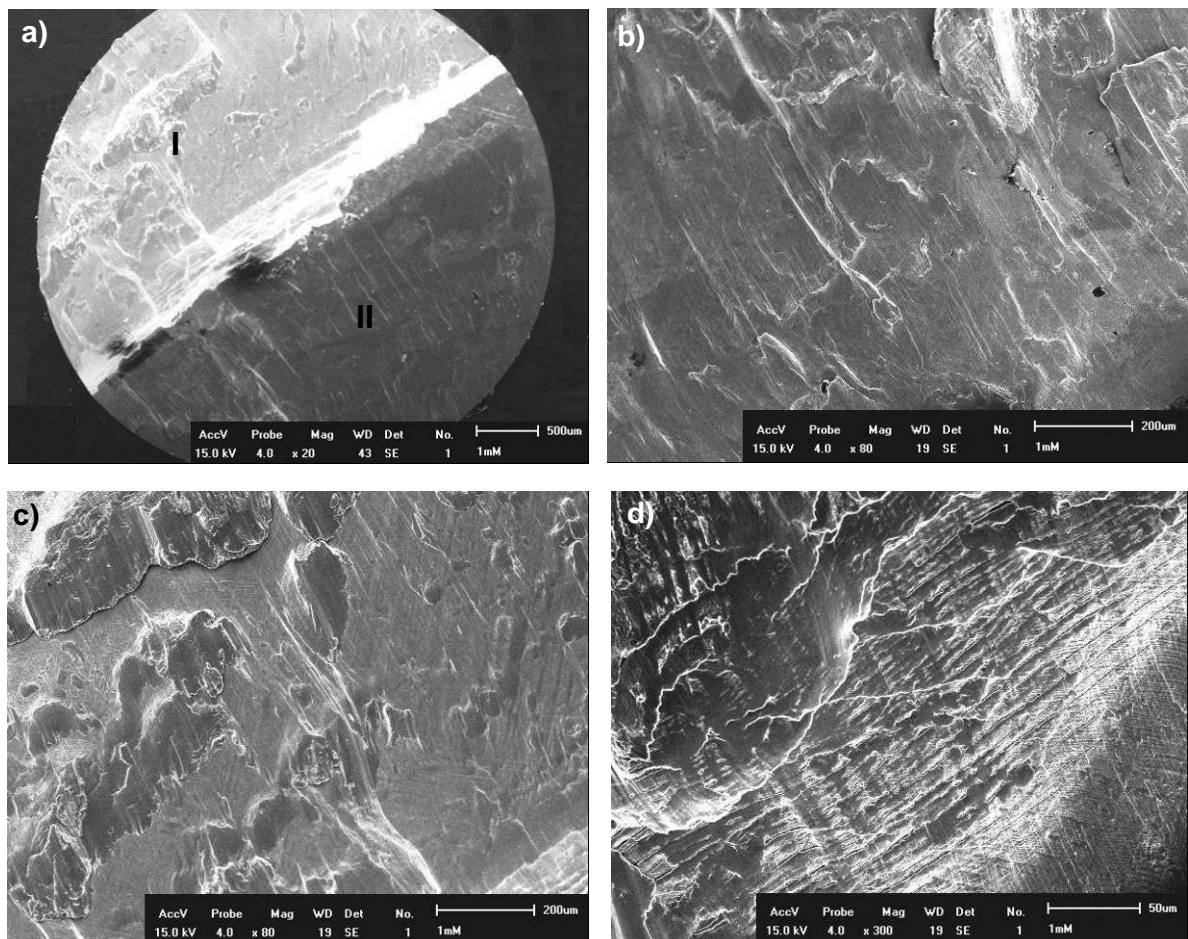


Figura 4.56 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 500 ciclos sob carga de 0,11 MPa. Ampliação: (a) 20x; (b,c) 80x; (d) 300x.

A superfície de fratura da liga submetida ao ensaio de deformação por compressão após 500 ciclos de TCC sob carga de 0,26 e 0,53 MPa está apresentada nas Figuras 4.57 e 4.58. De modo geral observa-se que estes TCC revelam aspecto de fratura similar. Observa-se o deslocamento da superfície através de planos de deslizamento de  $\sim 45^\circ$  e um dos blocos periféricos, observados por microscopia ótica na Seção 4.1, foi deslocado através de planos com ângulos de  $\sim 30^\circ$ , Figuras 4.57 (a) e 4.58 (a). Em ambos os TCC a superfície de fratura revela, de modo individual, linhas de deslizamento orientadas, Figuras 4.57 (b) e 4.58 (c,d), e finas folhas, Figuras 4.57 (c,d) e 4.58 (b), na região periférica, caracterizando os planos cristalográficos que compõem a estrutura da liga investigada.

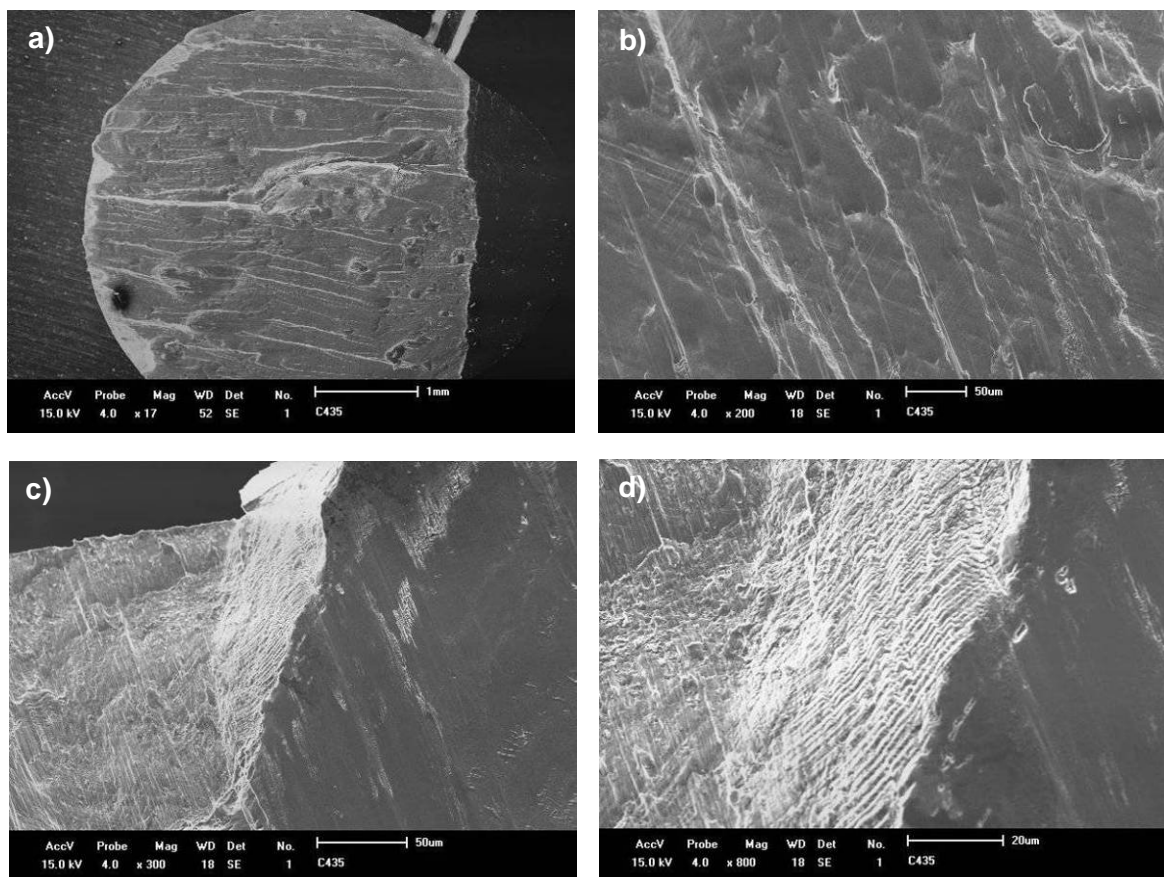


Figura 4.57 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,26 MPa. Ampliação: (a) 17x; (b) 200x; (c) 300x; (d) 800x.

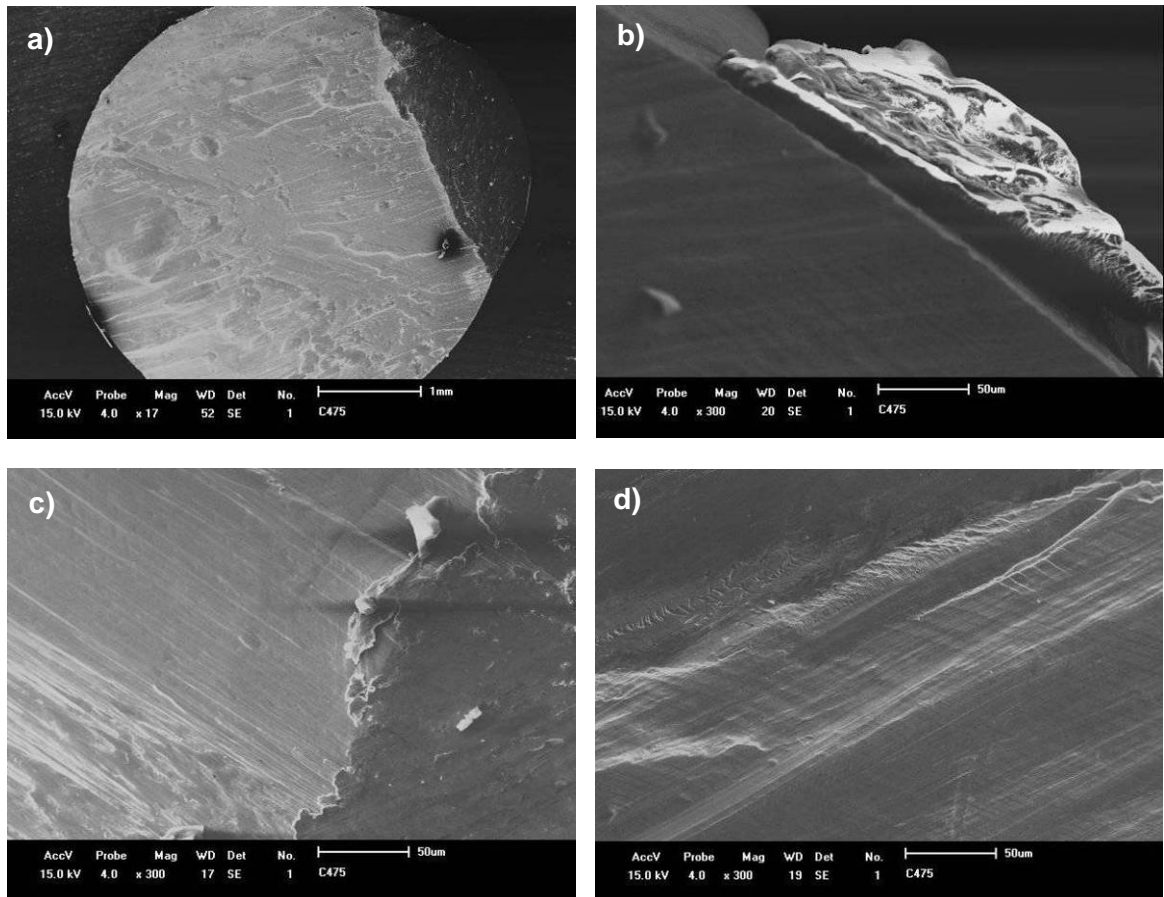


Figura 4.58 – Superfície de fratura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa. Ampliação: (a) 17x; (b,c,d) 300x.

#### 4.7.3 Análise de Difração de Raios-X após fratura

Os difratogramas da liga Cu-13,5%Al-4,2%Ni no estado inicial (a), após 500 ciclos de TCL (c), após 500 ciclos de TCC sob carga de 0,11 MPa (e) e após ensaio de compressão até atingir a fratura nestes respectivos estados (b,d,f) estão apresentados na Figura 4.59. A Figura 4.60 apresenta os difratogramas da liga após 500 ciclos de TCC sob carga de 0,26 (a); 0,53 MPa (c) e após ensaio de compressão até atingir a fratura nestes respectivos estados (b,d). A descrição da estrutura da liga após TCL e TCC já foi feita nas Seções 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5.

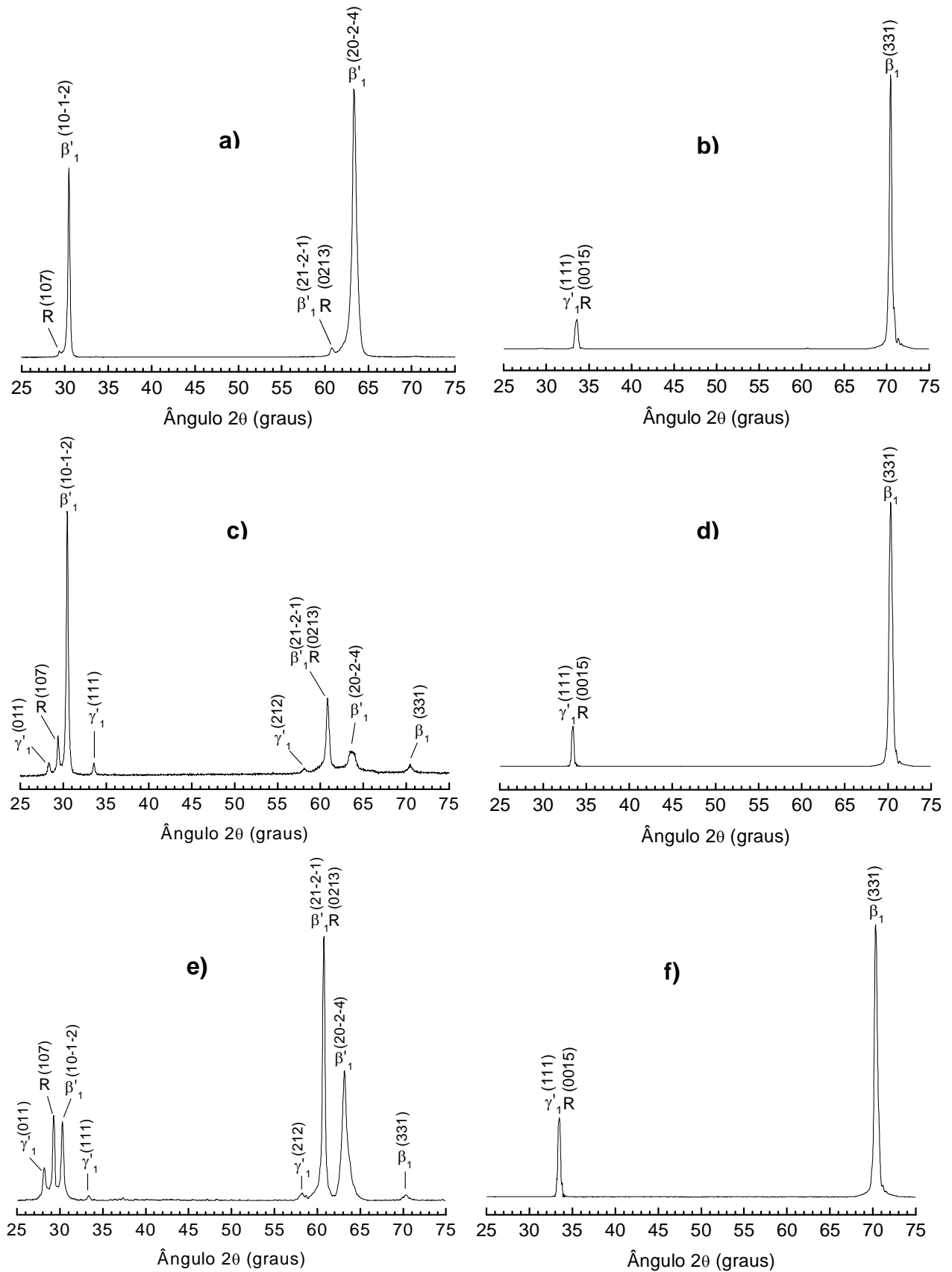


Figura 4.59 – Difratoformas da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado inicial (a) e fratura (b); após TCL de 500 ciclos (c) e fratura (d); após TCC de 500 ciclos sob carga de 0,11 MPa (e) e fratura (f). Radiação Cu-K $\alpha$ .



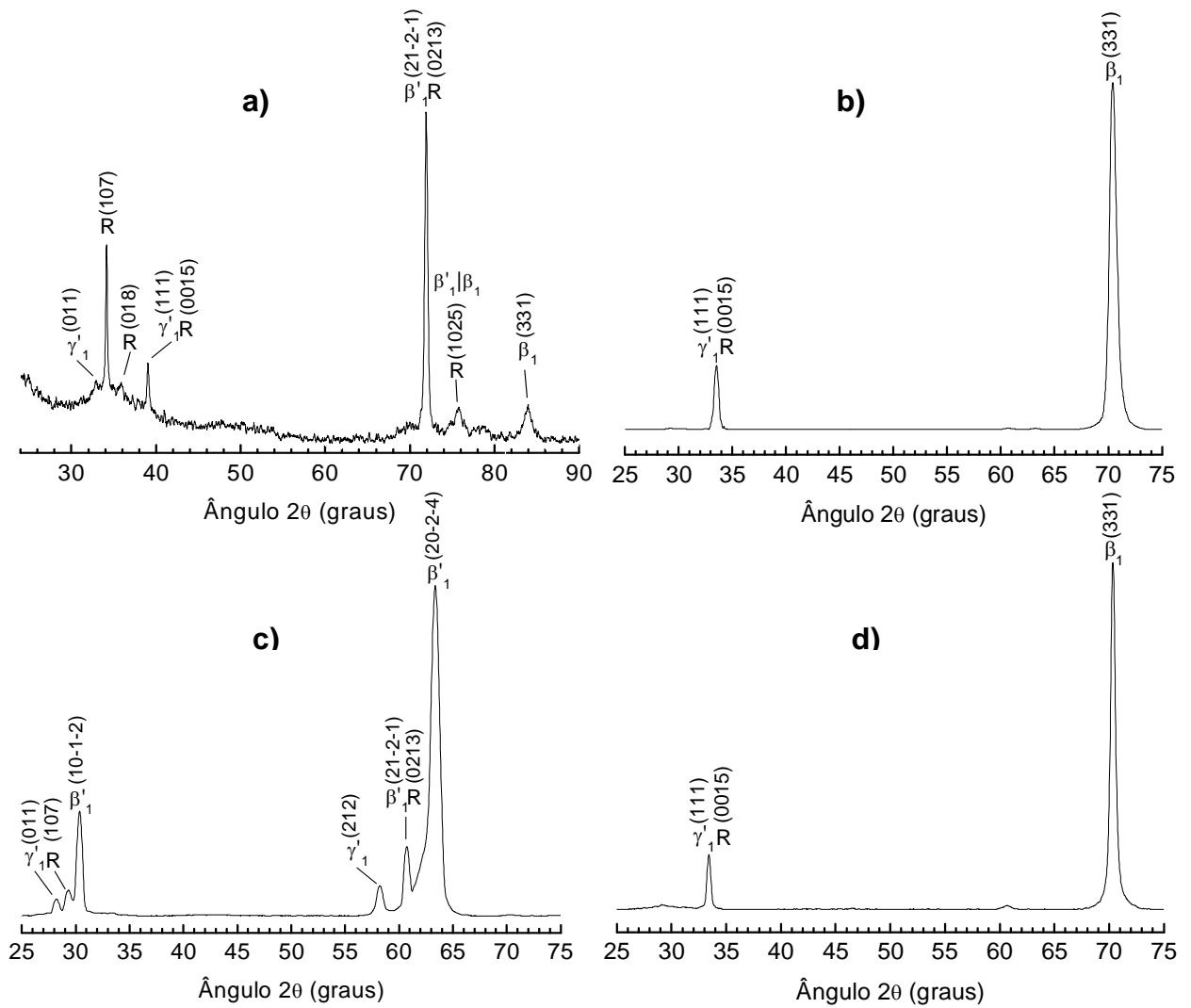


Figura 4.60 – Difratoogramas da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TCC de 500 ciclos: sob carga de 0,26 MPa (a) e fratura (b); sob carga de 0,53 MPa (c) e fratura (d). Radiação Co-K $\alpha$  (a) e radiação Cu-K $\alpha$  (b-d).

Matlakhova *et al.* (2008) estudaram o comportamento mecânico e estrutural da liga monocristalina Cu-13,5%Al-4%Ni com TMR ( $\gamma'_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta_1$ ) após TCC de 300 ciclos. Foi observado que o aumento da carga aplicada durante o TCC favorece a existência da fase R coerente com a fase martensítica  $\gamma'_1$ . Conclui-se que a carga aplicada durante TCC de 300 ciclos promove a TMR reversa  $\gamma'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$  como observada nas ligas de TiNi (Wasilewski, 1971a; Wasilewski, 1971b; Kovneristy *et al.*, 1986). Entretanto com o descarregamento a estrutura pode sofrer um processo de relaxamento seguido pela TMR em sentido oposto  $\beta_1 \rightarrow R \rightarrow \gamma'_1$ . Isto pode ser explicado pelo fato que a tensão aplicada está associada ao estado termodinâmico metaestável.

No presente trabalho a liga possui TMR mista na seqüência  $\gamma'_1 + \beta'_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta_1$ , onde os picos da fase martensítica  $\gamma'_1$  podem estar presentes em maior participação devido ao TCL ou TCC realizado (Seções 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5). Na literatura existem trabalhos (Gastien *et al.*, 2006; Gastien *et al.*, 2008) relatando que durante ciclos térmicos de monocristais com TMR  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ , a estrutura  $\gamma'_1$  é gradualmente inibida e completamente inibida com maior número de ciclos, justificando a origem deste efeito à interação entre os defeitos gerados durante os ciclos e a estrutura da fase  $\gamma'_1$ , o que está de acordo com os resultados obtidos. Observa-se que com maior número de ciclos e maior carga aplicada, a fase martensítica  $\gamma'_1$ , tende a ser parcialmente inibida, conforme observado nos difratogramas das Figuras 4.59 e 4.60.

No presente trabalho, como observado por Matlakhova *et al.* (2008), acredita-se que o aumento da carga aplicada durante TCC, finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento ( $TA \rightarrow -15 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow TA$ ) sob carga, promove a TMR reversa  $\gamma'_1 + \beta'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$  (Wasilewski, 1971a; Wasilewski, 1971b; Kovneristy *et al.*, 1986). Com a descarga, a estrutura sofre um processo de relaxamento seguido pela TMR em sentido oposto  $\beta_1 \rightarrow R \rightarrow \beta'_1$ , revelando maior estabilidade da martensita  $\beta'_1$  com coerência a R, conforme observado nos difratogramas das Figuras 4.59 (a,c,e) e 4.60 (a,c).

As melhores propriedades mecânicas da liga após TCC sob maiores cargas aplicadas (0,26 e 0,53 MPa) estão associadas à auto-acomodação da estrutura na liga que sofreu um prévio “treinamento”, promovendo maior estabilidade da fase martensítica  $\beta'_1$  na temperatura de observação, Figura 4.60 (a,c).

Independente do tratamento realizado, TCL ou TCC, a estrutura final, após ensaio de compressão e fratura, se apresenta semelhante. A tensão aplicada até a fratura promove a TMR reversa  $\gamma'_1 + \beta'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$ , revelando maior participação da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , através do pico  $(331)_{\beta_1}$ , e menor participação da fase  $\gamma'_1$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ , como podem ser observados nas Figuras 4.59 (b,d,f) e 4.60 (b,d). Entende-se que embora o desenvolvimento das TMR com uma tensão aplicada aconteça de modo individual, de acordo com o histórico térmico da liga, a deformação máxima acumulada resulta na estabilização da estrutura única, conforme foi observado nos difratogramas das Figuras 4.59 (b,d,f) e 4.60 (b,d).

Nas análises difratométricas da liga após TCL e TCC, anteriores à fratura, foi observada maior participação da martensita  $\beta'_1$  com coerência à fase R, Figuras 4.59 (a,c,e) e 4.60 (a,c). Após a fratura observa-se pequena participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , Figuras 4.59 (b,d,f) e 4.60 (b,d). É conhecido que em monocristais Cu-Al-Ni as transformações de uma martensita para outra podem ser induzidas sucessivamente por aplicação de tensões (Otsuka e Wayman, 1999). Acredita-se que a transformação martensítica induzida  $\beta'_1|R \rightarrow \gamma'_1$  seja uma resposta da tensão aplicada no ensaio até a fratura.

## 4.8 Análise da Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni

A maioria das análises da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni como recebida foram realizadas tanto no seu estado bruto de fusão (antes TT) quanto após tratamento térmico de betatização e têmpera (após TT), para eventual comparação.

### 4.8.1 Espectroscopia de Emissão Atômica

As curvas de calibração para os elementos previstos na liga já foram apresentadas na Figura 4.1, revelando ótima concordância com a amostra padrão dos elementos químicos, Cu, Al e Ni, com alto grau de pureza.

A Tabela 4.9 apresenta as concentrações em partes por milhão (ppm) e respectivas porcentagens em peso (%), determinadas para a liga policristalina. O resultado obtido da composição química, 81,98%Cu-13,94%Al-4,08%Ni (% em peso), é muito próximo à composição nominal, fornecida pelo produtor.

Tabela 4.9: Composição química da liga policristalina Cu-Al-Ni determinada na análise ICP-AES. (ppm) partes por milhão, (%) % em peso.

| Elemento  | Composição |       |
|-----------|------------|-------|
|           | (ppm)      | (%)   |
| <b>Cu</b> | 809149     | 81,98 |
| <b>Al</b> | 137585     | 13,94 |
| <b>Ni</b> | 40217      | 4,08  |

### 4.8.2 Difração de Raios-X

A liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, no seu estado bruto de fusão (antes TT), apresenta três fases: as fases martensíticas  $\gamma'_1$  e  $\beta'_1$ , ordenadas do tipo  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  (Karsson, 1951) e do tipo  $\text{AlCu}_3$  (Warlimont e Wilkens, 1964), respectivamente, e a fase de alta temperatura  $\beta_1$ , ordenada do tipo  $\text{BiF}_3$  (Friske e Anorg, 1949), conforme observado na Figura 4.61 (a). De acordo com a análise semi-quantitativa, Tabela 4.10, verifica-se que 68,9 % vol. das fases presentes no difratograma da liga pertencem à fase martensítica  $\gamma'_1$ , através dos picos  $(110)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,

$(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\gamma'_1}$  e  $(231)_{\gamma'_1}$ . A fase martensítica  $\beta'_1$ , com 25 % vol. das fases presentes, apresenta os picos  $(111)_{\beta'_1}$ ,  $(0022)_{\beta'_1}$  e  $(2\bar{1}\bar{2}1)_{\beta'_1}$ . A menor participação é da fase  $\beta_1$ , com 6,1 % vol., através do pico  $(422)_{\beta_1}$ .

A estrutura da liga policristalina após tratamento térmico de betatização e têmpera (após TT), Figura 4.61 (b), revela além das fases já mencionadas, pouca participação da fase  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$  com estrutura romboédrica (Bown, 1956; Jouneau e Stadelmann, 1998), denominada fase R (Pereira, 2006). Através da análise semi-quantitativa apresentada na Tabela 4.10, verifica-se que 48,3 % vol. das fases presentes no difratograma da liga pertencem à fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos,  $(111)_{\beta'_1}$ ,  $(0022)_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{1}0)_{\beta'_1}$ ,  $(12\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(2\bar{2}2)_{\beta'_1}$ ,  $(2\bar{1}\bar{2}1)_{\beta'_1}$  e  $(2032)_{\beta'_1}$ . A fase de alta temperatura  $\beta_1$ , com 26,2 % vol., apresenta os picos,  $(331)_{\beta_1}$ ,  $(422)_{\beta_1}$ ,  $(521)_{\beta_1}$  e  $(440)_{\beta_1}$ . A fase martensítica  $\gamma'_1$ , com 22,7 % vol., apresenta os picos,  $(110)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\gamma'_1}$ ,  $(004)_{\gamma'_1}$ ,  $(330)_{\gamma'_1}$  e  $(412)_{\gamma'_1}$ . A menor participação é da fase R, 2,8 % vol., através dos picos  $(107)_R$  e  $(2116)_R$ .

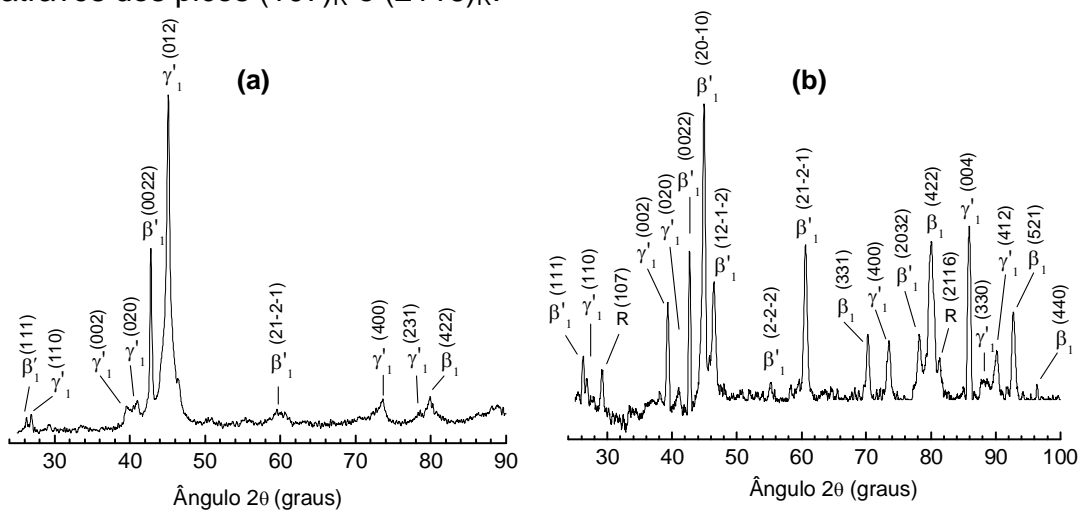


Figura 4.61 – Difratogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni como recebida.

(a) antes TT; (b) após TT. Radiação Cu-K $\alpha$ .

Tabela 4.10: Análise Semi-quantitativa das fases presentes nos difratogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni.

| Fase         | Fração Volumétrica (%) |            |
|--------------|------------------------|------------|
|              | Antes TT               | Após TT    |
| $\gamma'_1$  | 68,9                   | 22,7       |
| $\beta'_1$   | 25,0                   | 48,3       |
| $\beta_1$    | 6,1                    | 26,2       |
| R            | 0                      | 2,8        |
| <b>Total</b> | <b>100</b>             | <b>100</b> |

Sabe-se que ligas com EMF, em particular ligas Cu-Al-Ni, podem sofrer uma única transformação ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$  ou  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ ) ou uma transformação mista ( $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ ) dependendo da composição da liga (Recarte *et al.*, 1999, Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007). Recarte *et al.* (2004) confirmaram que esta transformação mista ( $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ ) está presente na estrutura de ligas Cu-13,7%Al-4%Ni (% em peso), a qual apresenta composição química análoga ao presente estudo.

#### 4.8.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial

Os efeitos térmicos associados à TMR durante o resfriamento e aquecimento da liga Cu-13,7%Al-4%Ni estão apresentados na Figura 4.62. A análise DSC, antes do TT, mostrou que no aquecimento, a TMR reversa ocorre no intervalo de +60,7 °C ( $A_s$ ) a +134,8 °C ( $A_f$ ), através do processo endotérmico com uma entalpia de transformação de fase de 5,7 J/g. O processo se desenvolve de modo intensivo (“*on-set*”) a partir de +74,5 °C ( $A_o$ ), apresentando uma temperatura de pico de +101,6 °C ( $A_p$ ), quando o fluxo de calor é máximo. O processo se finaliza de modo intensivo (“*off-set*”) na temperatura de 122,3 °C ( $A_{of}$ ). No resfriamento da liga, a TMR direta ocorre entre +97,3 °C ( $M_s$ ) e +9,8 °C ( $M_f$ ), tendo temperaturas “*on-set*”, pico e “*off-set*” de +86,4 °C ( $M_o$ ), +60,3 °C ( $M_p$ ) e +28,6 °C ( $M_{of}$ ), respectivamente, associadas ao processo exotérmico com uma entalpia de 7,5 J/g, Figura 4.62 (a). Como medida da amplitude da histerese térmica foi adotada a diferença entre as temperaturas críticas de pico ( $\Delta T = A_p - M_p$ ) determinada como 41,3 °C.

A análise DSC, após TT, mostrou que no aquecimento, a TMR reversa ocorre no intervalo de +18,8 °C ( $A_s$ ) a +63,7 °C ( $A_f$ ), através do processo endotérmico com uma entalpia de transformação de fase de 9,3 J/g. O processo se desenvolve de modo intensivo a partir de +39,2 °C ( $A_o$ ), apresentando uma temperatura de pico de +45,2 °C ( $A_p$ ), quando o fluxo de calor é máximo. O processo se finaliza de modo intensivo na temperatura de 52,1 °C ( $A_{of}$ ). No resfriamento da liga, a TMR direta ocorre entre +50,5 °C ( $M_s$ ) e +6,2 °C ( $M_f$ ), tendo temperaturas “*on-set*”, pico e “*off-set*” de +36,5 °C ( $M_o$ ), +29,9 °C ( $M_p$ ) e +20,1 °C ( $M_{of}$ ), respectivamente, associadas ao processo exotérmico com uma entalpia de 8,2 J/g, Figura 4.62 (b). A histerese térmica foi determinada em aproximadamente 15,3 °C.

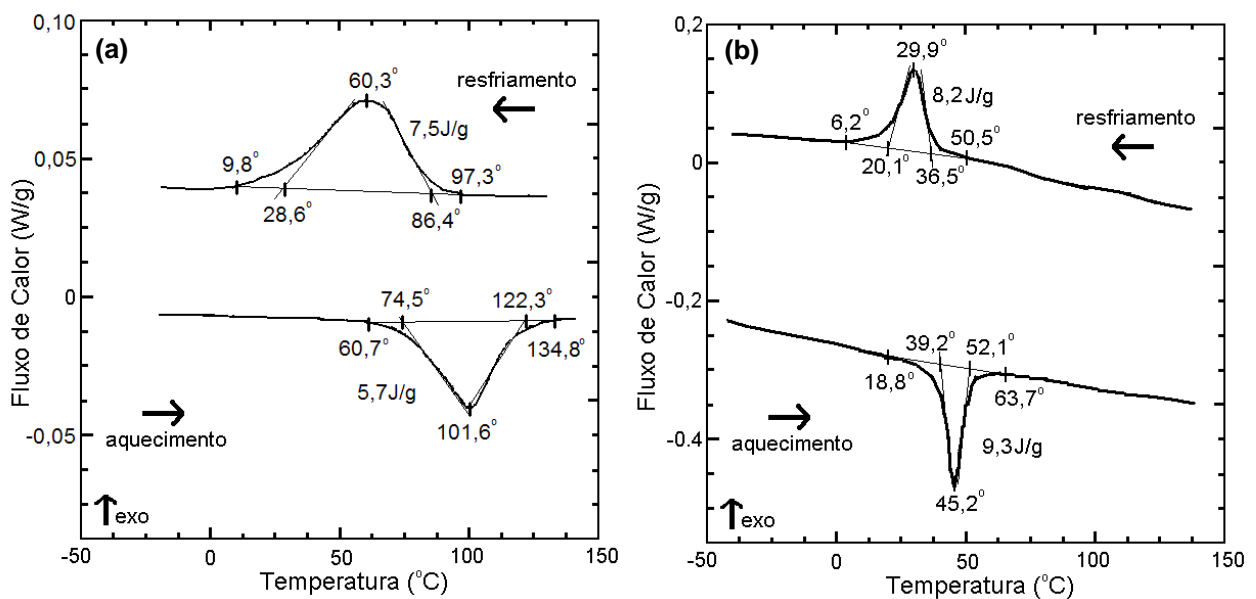


Figura 4.62 – Curvas de DSC para a TMR durante o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni: (a) antes TT; (b) após TT.

As temperaturas críticas de TMR apresentadas na Figura 4.62 confirmam a participação das fases presentes na estrutura da liga, conforme visto na Figura 4.61. A literatura relata que o tipo de TMR pode ser deduzido através do valor da histerese térmica. A transformação  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$  corresponde a uma histerese em torno de 40 °C, onde o pico de TMR é bastante largo, enquanto que a transformação  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$  exibe um pico mais estreito e histerese em torno de 10 °C (Otsuka *et al.*, 1974; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007).

Foi avaliado que a estrutura da liga neste estudo revela uma transformação mista, com a reação ( $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ ), entretanto, a maior presença de uma das fases martensíticas,  $\gamma'_1$  ou  $\beta'_1$ , pode evidenciar características particulares. A liga antes do TT apresenta em sua estrutura maior participação da fase martensítica  $\gamma'_1$  e histerese térmica de 41,3 °C, indicando a predominância da TMR  $\beta_1 \leftrightarrow \gamma'_1$ . Na liga após TT foi observada maior participação da fase martensítica  $\beta'_1$  e histerese de 15,3 °C, indicando um domínio da TMR  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1$ .

É conhecido que diversas técnicas podem ser utilizadas no estudo das transformações de fases cristalinas. Os diferentes métodos utilizados para determinar as temperaturas críticas de TMR podem promover sensíveis alterações nos resultados obtidos (Novikov, 1994). É possível verificar estas variações através dos resultados obtidos nas Figuras 3.3 e 4.62, entretanto, após TT, as temperaturas

determinadas através do comportamento de resistência elétrica da liga (Figura 3.3), são próximas às temperaturas onde as TMR se desenvolvem de modo intensivo, determinadas através da análise DSC (Figura 4.62).

Verifica-se que o tratamento térmico, incluindo a betatização e têmpera, promove a diminuição das temperaturas e intervalos críticos de TMR, e modifica a participação das fases presentes. Além disto, após TT, a estrutura da liga revela a presença da fase R e maior participação da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , visto que, as temperaturas de TMR reversa estão mais próximas à temperatura ambiente, a qual foi realizada a análise difratométrica.

#### 4.8.4 Microscopia Ótica

A Figura 4.63 apresenta o aspecto morfológico da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em seção transversal, antes TT (a-c) e após TT (d-f).

A liga no estado como recebido revela uma microestrutura composta por grãos que diferem por seus tamanhos, conforme observada na Figura 4.63 (a). Os contornos de grãos estão bem definidos, e no interior destes grãos, Figura 4.63 (b,c), observa-se a presença de plaquetas de martensitas, além da presença de poros, provavelmente de fundição.

O aspecto morfológico da liga após TT revela, mesmo em menores aumentos, que as plaquetas de martensita estão acomodadas no interior dos grãos com orientações preferenciais, conforme mostra a Figura 4.63 (d). Observa-se ainda que os contornos dos grãos da fase  $\beta$  transformada e os defeitos pontuais não se revelam tanto como no estado inicial. Em todas as micrografias é possível observar duas morfologias distintas, agulhas finas (Figura 4.63 (b,f)) e lamelas cruzadas em forma de V (Figura 4.63 (c,e)). De acordo com a literatura, as respectivas fases martensíticas  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$  apresentam estas características microestruturais (Kurdiumov e Handros, 1949; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999). O resultado foi confirmado pela análise difratométrica apresentada na Figura 4.61.

Matlakhov *et al.* (2009) determinaram o tamanho médio dos grãos da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni no seu estado bruto de fusão (antes TT) em torno de 176,8  $\mu\text{m}$ . A Figura 4.64 apresenta a distribuição do tamanho médio dos grãos obtida através da microestrutura da liga policristalina após TT. Observa-se que o tamanho médio dos grãos é muito variável, entre 50 e 450  $\mu\text{m}$ , entretanto, o valor



médio varia em torno de  $161,5 \mu\text{m}$ . Esta grande variação é devida ao local de análise da amostra fundida e tratada após TT. As condições de produção podem determinar esta desigualdade. Os valores estão de acordo com os encontrados na literatura (Silva *et al.*, 2006b), na qual o tamanho médio do grão foi determinado como sendo de  $162 \mu\text{m}$ .

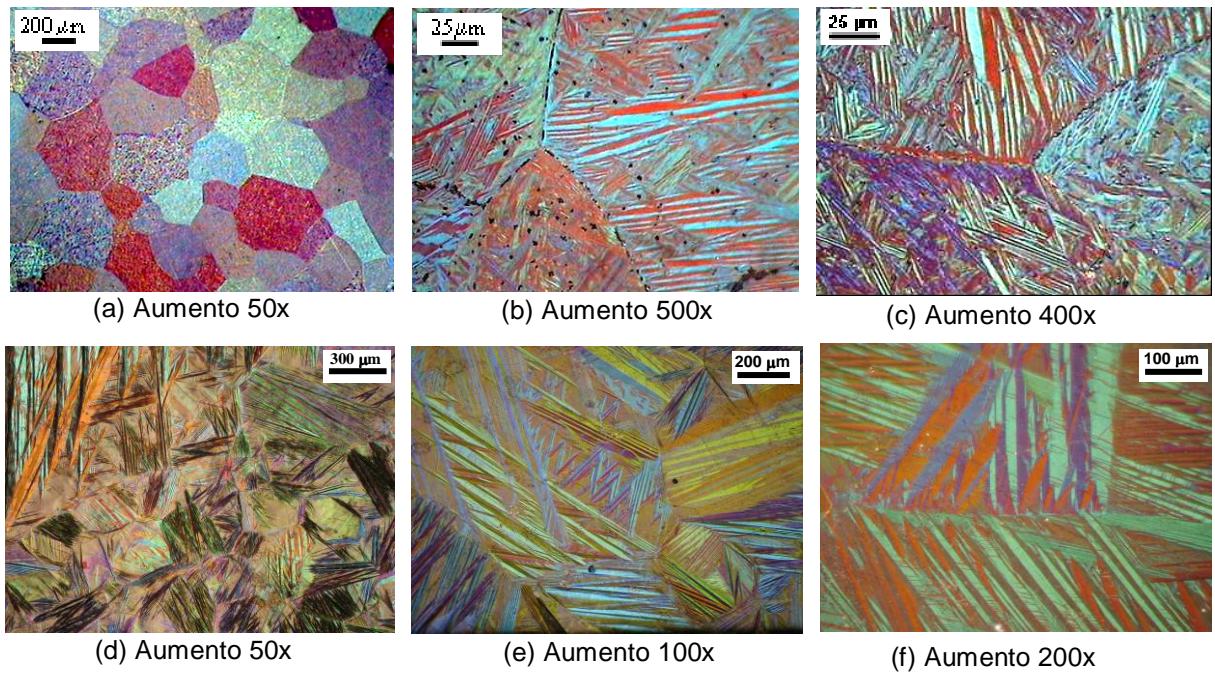


Figura 4.63 – Aspectos morfológicos da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni: (a-c) antes TT; (d-f) após TT.

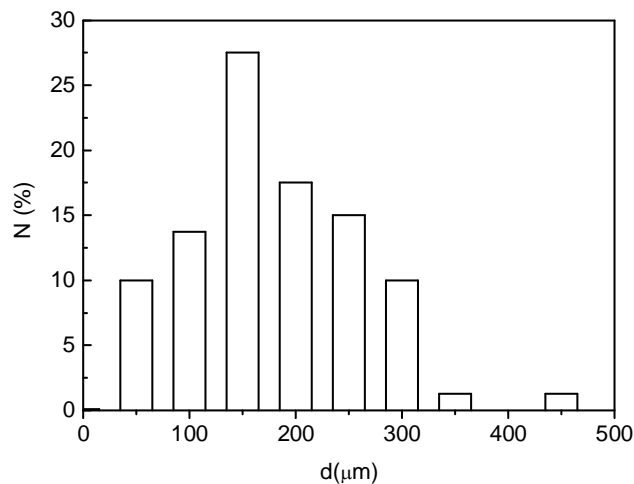


Figura 4.64 – Distribuição do tamanho médio dos grãos presentes na microestrutura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TT.

#### 4.8.5 Microscopia de Força Atômica

A análise por MFA da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni antes do TT, confirma a estrutura martensítica no interior dos grãos, conforme mostra a Figura 4.65. De acordo com o perfil de rugosidade, a espessura das agulhas martensíticas varia aproximadamente entre 2  $\mu\text{m}$  e 8  $\mu\text{m}$ . Além das agulhas martensíticas, observam-se pontos escuros mais profundos, com formato irregular, que são provavelmente os defeitos estruturais (poros).

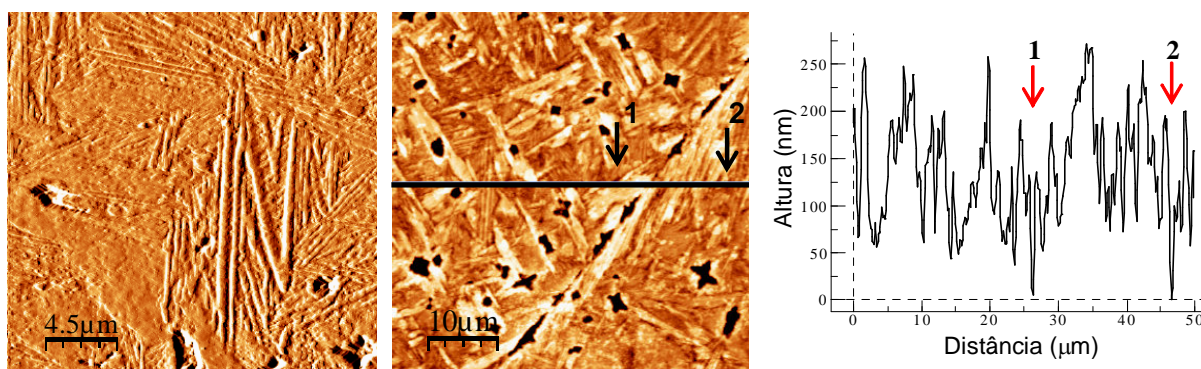


Figura 4.65 – Micrografias (a,b) e perfil de rugosidade (c) da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni no estado como recebido, antes do TT.

#### 4.8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura da Liga

As imagens obtidas por MEV, que mostram o contraste topográfico, por captação de elétrons secundários, da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni antes e após TT, estão apresentadas na Figura 4.66. Novamente é possível caracterizar a estrutura martensítica com orientações aleatórias de um grão a outro.

Como observado na análise de MFA, a microestrutura da liga antes TT revela defeitos estruturais apresentando formatos irregulares, na forma de “estrelas”, Figura 4.66 (a,b). Após TT verifica-se uma diminuição destas “estrelas” e em determinadas regiões é possível caracterizar uma subestrutura nos contornos dos grãos, Figura 4.66 (c,d).

O mapeamento em raios X característicos de Cu, Al e Ni está apresentado na Figura 4.67 (a,b), o qual revela que não existe a segregação dos elementos presentes na composição química da liga, tanto antes do TT quanto após o TT.

A microanálise por EDS realizada em linha, atravessando as agulhas martensíticas, contornos de grãos e defeito estrutural, indicada na Figura 4.66 (b,c) confirma a homogeneidade química da liga antes e após TT, Figura 4.68 (a,b).

A composição química da liga policristalina foi determinada através da microanálise realizada nos pontos indicados na Figura 4.66 (b,c,d). Os espectros de emissão de raios-X característicos obtidos nos pontos 1 e 2, Figura 4.69 (a-d), são idênticos e possuem as mesmas intensidades das respectivas séries espectrais de raios X de Cu, Al e Ni, confirmando a homogeneidade química desta liga. Na Tabela 4.11 estão apresentados os resultados de quantificação da composição química da liga policristalina no estado como recebido. A composição química determinada, 81,93%Cu-13,99%Al-4,08%Ni (% em peso), é comparável à composição nominal da liga. De acordo com o teor de alumínio é possível confirmar que as fases presentes na estrutura desta liga baseiam-se no composto intermetálico  $\text{Cu}_3\text{Al}$  (Kurdiumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

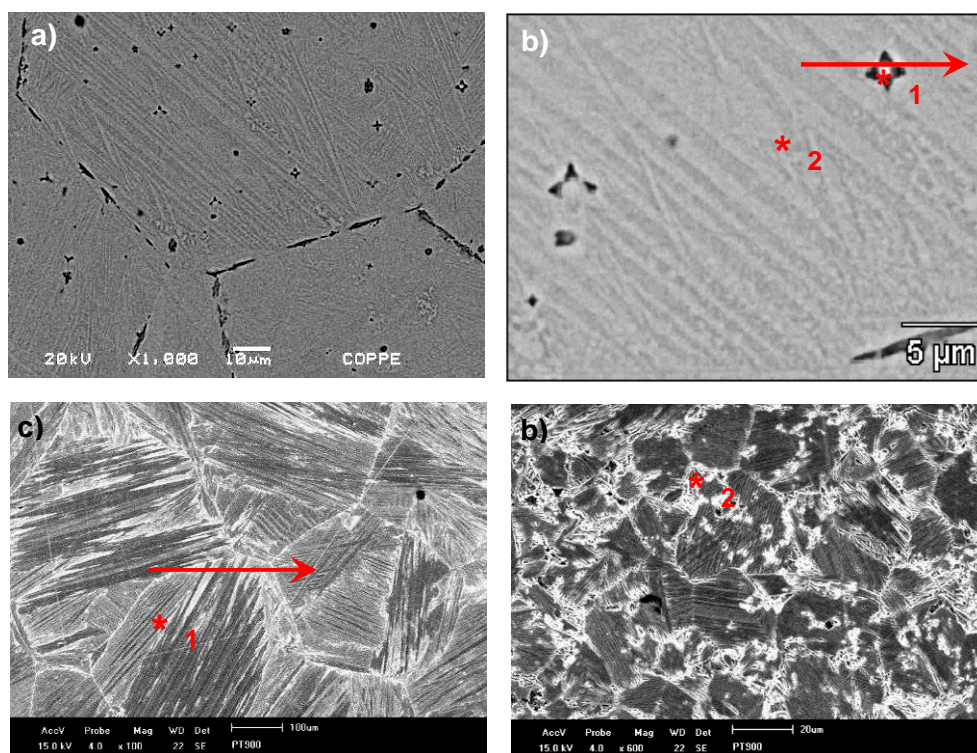


Figura 4.66 – Micrografias da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni obtidas por MEV em elétrons secundários. (a,b) antes TT; (c,d) após TT.

Embora as análises realizadas confirmem a composição química homogênea da liga antes e após TT, é bem provável que existam segregações na liga antes do TT, que não foram detectadas pelos equipamentos e métodos utilizados, com uma variação na composição e matriz mais pobre. Observam-se mais defeitos estruturais na forma de “estrelas” na liga antes TT quando comparado após TT, Figura 4.66. Após TT, a solução ficaria mais saturada, sofrendo TMR a temperaturas mais baixas e apresentando TMR composta.

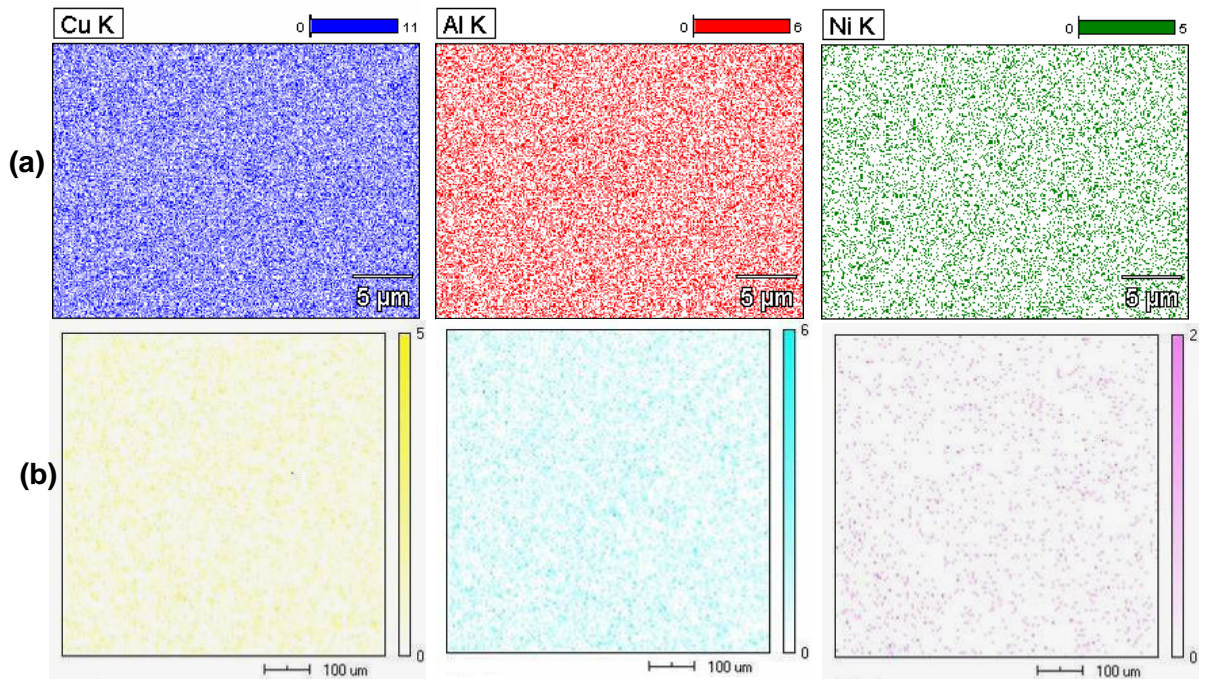


Figura 4.67 – Mapas em raios-X característicos de Cu, Al e Ni da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni. (a) antes TT; (b) após TT.

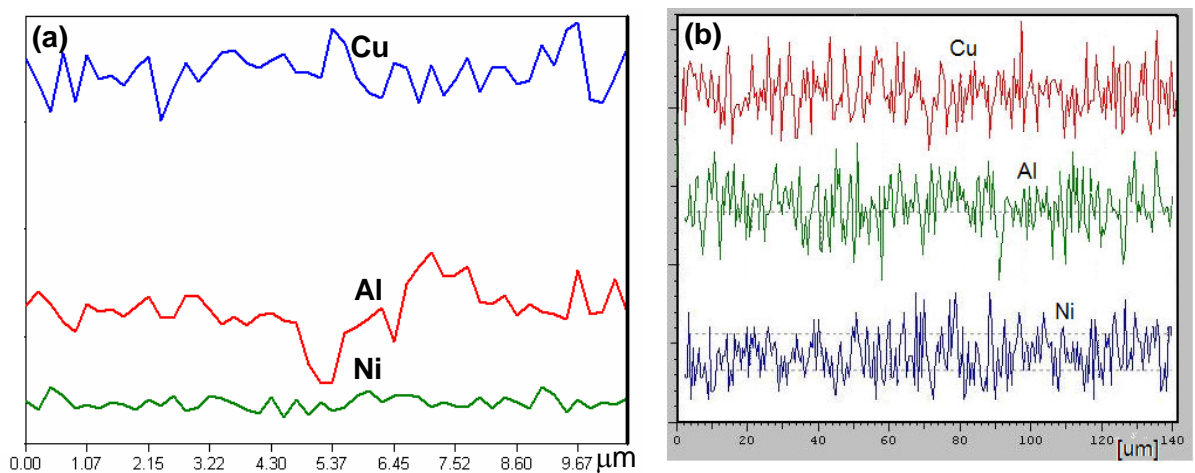


Figura 4.68 – Microanálise por EDS em linha da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni. (a) antes TT; (b) após TT.

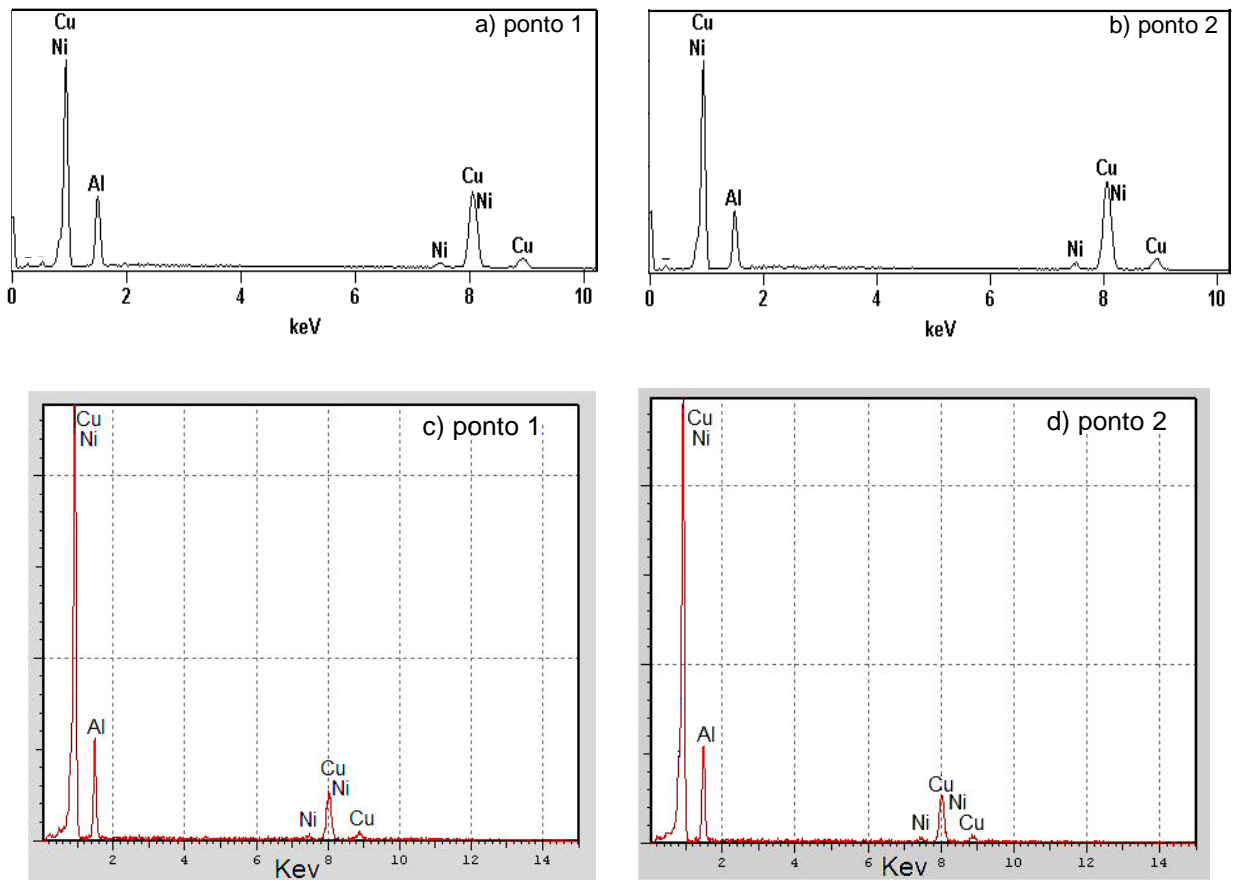


Figura 4.69 – Espectros de emissão de raios-X característicos da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni. (a-b) antes TT; (c-d) após TT.

Tabela 4.11: Composição química da liga policristalina no estado como recebido.

| Elemento | % peso | % atômica |
|----------|--------|-----------|
| Cu       | 81,93  | 80,22     |
| Al       | 13,99  | 17,44     |
| Ni       | 4,08   | 2,34      |

#### 4.8.7 Microdureza Vickers

Os testes de microdureza Vickers foram executados em diferentes regiões da seção transversal da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni antes e após TT. Os valores médios de microdureza Vickers (HV) estão apresentados na Tabela 4.12. Os valores de microdureza da liga policristalina estão de acordo com aqueles divulgados na literatura (Silva *et al.*, 2006b; Pereira, 2006; Matlakhov *et al.*, 2009). O decréscimo das temperaturas críticas de TMR, Figura 4.61 (b), e conseqüentemente maior participação da fase de alta temperatura, Figura 4.62 (b), justifica a ligeira tendência à diminuição no valor de microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TT. O mesmo comportamento foi observado por Silva *et al.* (2006b).

Tabela 4.12: Valores de Microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni.

| Estado da Liga | HV (kgf/mm <sup>2</sup> ) |
|----------------|---------------------------|
| Antes TT       | 293,7 ± 6,8               |
| Após TT        | 286,4 ± 5,7               |

#### 4.8.8 Densidade por Pesagem Hidrostática

Na Tabela 4.13 está apresentado o valor médio de densidade da liga policristalina no estado como recebido obtido através do método de pesagem hidrostática. Além do valor da densidade ( $\rho$ ) foram determinados por métodos estatísticos os valores de desvio padrão ( $\sigma$ ) e erro absoluto ( $\epsilon$ ). O valor da densidade é similar ao encontrado para a liga monocristalina e está em concordância com os valores encontrados na literatura (Otsuka e Wayman, 1999; Fernandes, 2006).

Tabela 4.13: Valores de Microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni

| Liga Policristalina | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\sigma$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\epsilon$ (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
|                     | 7,15                        | 0,10                          | 0,20                            |

#### 4.9 TTCl Livre de Tensões Aplicadas: Liga Policristalina Cu-13,7Al-4Ni antes TT

Nesta seção serão relatados e discutidos os resultados obtidos com a liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni no estado bruto de fusão, isto é, antes do tratamento térmico de betatização e têmpera (TT). O tratamento termo-cíclico incompleto (TTCl) das amostras foi realizado num intervalo de temperatura que inclui as temperaturas críticas de TMR direta da liga; entretanto, não abrange todas as temperaturas críticas de TMR reversa. As temperaturas críticas da liga antes TT foram apresentadas na Seção 4.8.3 e determinadas como: +60,7 °C ( $A_s$ ); +101,6 °C ( $A_p$ ); +134,8 °C ( $A_f$ ); +97,3 °C ( $M_s$ ); +60,3 °C ( $M_p$ ) e +9,8 °C ( $M_f$ ). O TTCl engloba o acúmulo de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos. Um ciclo inclui ½ ciclo de aquecimento a partir da temperatura ambiente (TA) até +100 °C (próximo a  $A_p$ ) e retornando a TA, mais ½ ciclo de resfriamento a partir da TA até -15 °C (abaixo de  $M_f$ ), retornando à TA. A análise estrutural das ligas foi realizada à TA, finalizando o TTCl com ½ ciclo de resfriamento (TA → -15 °C → TA) ou com ½ ciclo de aquecimento (TA → +100 °C → TA).

##### 4.9.1 Difração de Raios-X após TTCl finalizado com ½ ciclo de resfriamento

A composição de fase da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TTCl, finalizando o tratamento com ½ ciclo de resfriamento está apresentada na Figura 4.70 (a). Após TTCl de 100 ciclos, o difratograma revela a presença principal das fases martensíticas  $\gamma'_1$  e  $\beta'_1$ . Observa-se uma reorientação da fase  $\gamma'_1$ ,  $(012)_{\gamma'_1}$  para  $(211)_{\gamma'_1}$ , quando comparada ao estado inicial mostrado na Figura 4.61 (a). Com o acúmulo de TTCl de 200 ciclos, observa-se o desenvolvimento de outros planos cristalinos, como,  $(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(20\bar{1}0)_{\beta'_1}$ , o que pode estar atribuído a uma reorientação das variantes martensíticas. Neste difratograma, os picos pertencentes à fase martensítica  $\beta'_1$  se apresentam com maiores intensidade.

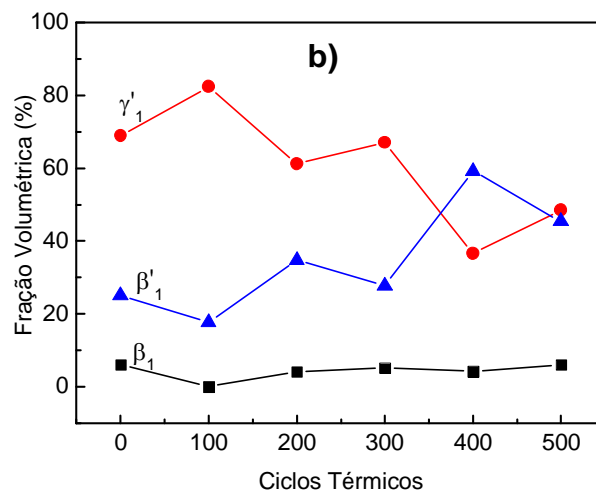
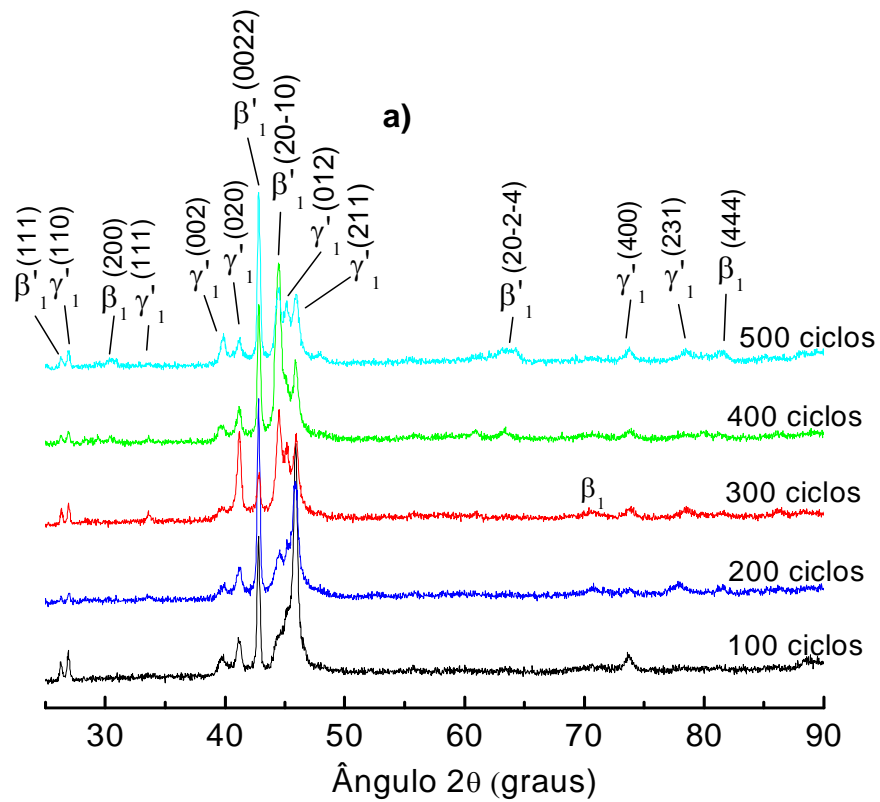


Figura 4.70 – Difratoformas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TTCL de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos (a). Análise semi-quantitativa (b) das fases presentes nos difratogramas após TTCL finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento. Radiação Cu-K $\alpha$ .



Após TTCl de 300 ciclos o difratograma da liga, apresentado na Figura 4.70 (a), revela a participação principal das fases martensíticas, através dos picos  $(020)_{\gamma'_1}$ ,  $(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(211)_{\gamma'_1}$  e  $(0022)_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{1}0)_{\beta'_1}$ , com intensidades médias. Com o acúmulo de 400 ciclos o difratograma é composto pelos picos da fase martensítica  $\beta'_1$ ,  $(0022)_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{1}0)_{\beta'_1}$ , de maiores intensidades, e pelos picos da fase martensítica  $\gamma'_1$ ,  $(211)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ , com menores intensidades. Além destes, existem outros picos que se revelam com baixas intensidades. Após TTC de 500 ciclos, Figura 4.70 (a), a fase que se destaca ainda é a martensítica  $\beta'_1$ . Além dos picos mencionados, observa-se o pico  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$ .

Com relação à fase de alta temperatura  $\beta_1$  em todos os difratogramas não se observam alterações significativas. Este comportamento é esperado, visto que, o TTCl não abrange totalmente as temperaturas críticas de TMR reversa. Além disto, a temperatura de análise difratométrica ( $20 \pm 5$  °C) situa-se no completo estado martensítico da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, abaixo de  $M_f$ , conforme visto na Seção 4.8.3. A pequena participação da fase de alta temperatura  $\beta_1$  residual na composição de fase da liga pode estar atribuída à técnica utilizada para produção (Silva *et al.*, 2007; Araújo *et al.*, 2009).

De acordo com a análise semi-quantitativa da fração volumétrica das fases presentes nos difratogramas da liga, Figura 4.70 (b), verifica-se que o TTCl finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento promove a diminuição da fase martensítica  $\gamma'_1$  e o conseqüente aumento da fase martensítica  $\beta'_1$ , induzindo, portanto, a transformação  $\gamma'_1 \rightarrow \beta'_1$ . No estado inicial da liga, 68,9 % vol. das fases presentes no difratograma pertencem à fase  $\gamma'_1$  e 25 % vol. à fase  $\beta'_1$ . Com o acúmulo de 500 ciclos estas porcentagens relativas são comparáveis 48,5 % vol., para a fase  $\gamma'_1$ , e 45,4 % vol., para  $\beta'_1$ . Os resultados obtidos possuem coerência com o que é observado na literatura (Nakata *et al.*, 1985; Otsuka e Wayman, 1999), a qual relata que o acúmulo de imperfeições na estrutura, neste caso, devido às tensões internas introduzidas nas transformações de fase durante o TTCl, pode promover a transformação da martensita  $\gamma'_1$  para a martensita  $\beta'_1$ .

#### 4.9.2 Difração de Raios-X após TTCl finalizado com ½ ciclo de aquecimento

As alterações estruturais acumuladas na liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni durante TTCl, finalizando os ensaios com ½ ciclo de aquecimento, também foram avaliadas, conforme apresentado na Figura 4.71 (a). Verificam-se algumas variações na composição de fase da liga, entretanto, os mesmos picos identificados após TTCl finalizado com ½ ciclo de resfriamento foram observados. É importante relatar que desde o TTCl de 100 ciclos a fase martensítica  $\beta'_1$  possui os picos de maiores intensidades, portanto, maior estabilidade.

De acordo com a análise semi-quantitativa da fração volumétrica das fases presentes nos difratogramas da liga, Figura 4.71 (b), torna-se ainda mais evidente que o TTCl finalizado com ½ ciclo aquecimento induz a transformação martensítica  $\gamma'_1 \rightarrow \beta'_1$ . Com o acúmulo de 500 ciclos 59,2 % vol. das fases presentes pertencem à fase martensítica  $\beta'_1$ , 36,6 % vol. à fase  $\gamma'_1$  e 4,2 % vol. à fase de alta temperatura  $\beta_1$ .

Yinong Liu *et al.* (2006) estudaram o efeito do TTCl nas características de TMR da liga TiNi. Conclui-se que o tratamento cíclico realizado de modo parcial, tanto na TMR direta ou reversa, promove menores variações na estrutura e temperaturas de transformação, em relação ao TTC realizado de modo completo.

Acredita-se que o TTCl aplicado na liga investigada, assim como observado por Yinong Liu *et al.* (2006) não promova alterações significativas nas temperaturas críticas de TMR da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, visto que, além do TTC não atingir as temperaturas críticas de TMR reversa, não houve grandes modificações na estrutura, conforme visto nos difratogramas das Figuras 4.70 e 4.71.

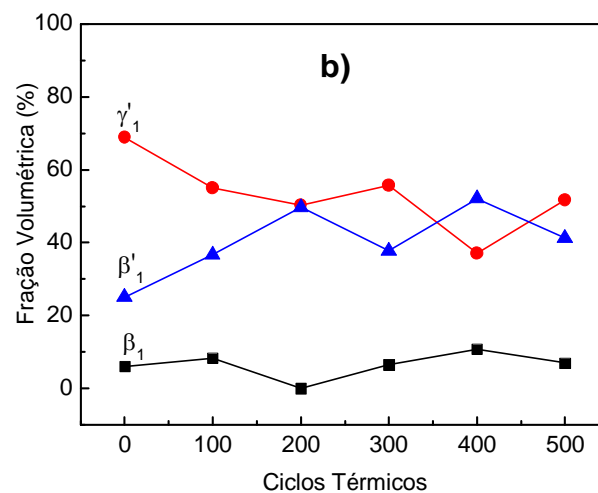
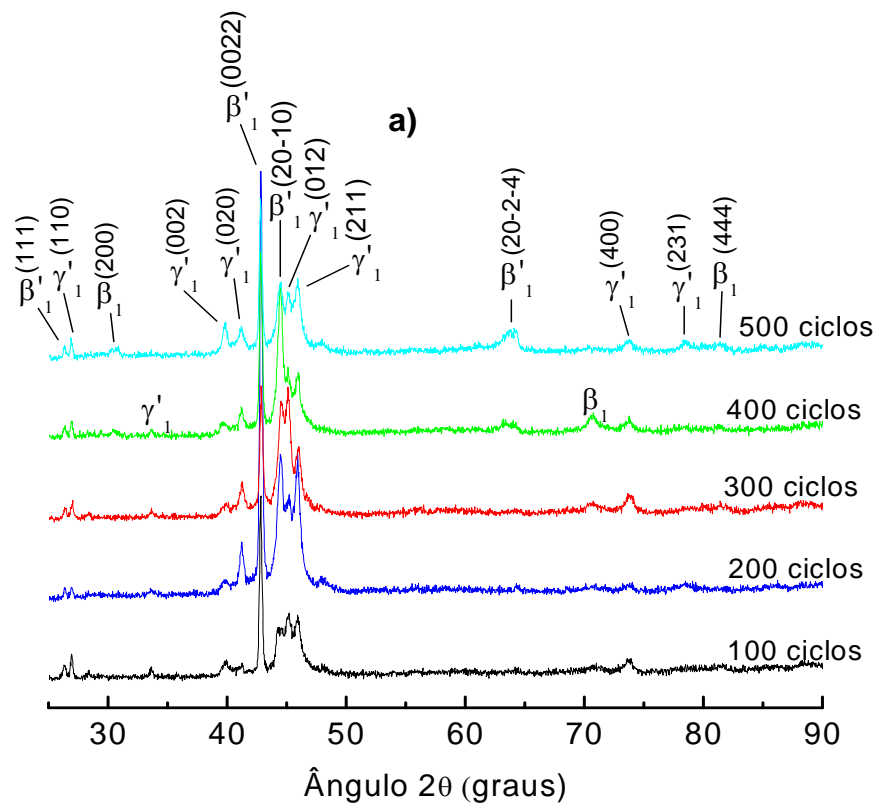


Figura 4.71 – Difrátogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TTCl de 100, 200, 300, 400, 500 ciclos térmicos (a). Análise semi-quantitativa (b) das fases presentes nos difratogramas após TTCl finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento. Radiação Cu-K $\alpha$ .

### 4.9.3 Microscopia Ótica após TTCl

Os aspectos morfológicos da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TTCl estão apresentados na Figura 4.72. Não se verificam alterações consideráveis em relação à finalização do TTCl,  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento ou  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento. A microestrutura em aspecto geral não apresenta modificações quando comparada ao estado como recebido, mostrado na Seção 4.8.4. Entretanto, com o acúmulo dos ciclos de TTCl observam-se características bem particulares. Em todas as microestruturas foi possível caracterizar a presença das duas fases martensíticas. A martensita  $\gamma'_1$  com as lamelas martensíticas em forma de V e martensita  $\beta'_1$  por finas agulhas (Kurdiunov e Handros, 1949; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

Com o acúmulo de 100 ciclos de TTCl, Figura 4.72 (a,b), observa-se que, apesar das lamelas estarem orientadas aleatoriamente no interior dos grãos, em determinadas regiões, existe uma certa continuidade das plaquetas martensíticas que ultrapassam o contorno de um grão a outro. Após TTCl de 200 ciclos, Figura 4.72 (c,d), observam-se maiores características microscópicas da martensita  $\gamma'_1$ , devido a vários planos cristalinos pertencentes a esta fase, conforme observado na análise difratométrica da Figura 4.70. Com acúmulo de 300 ciclos, Figura 4.72 (e,f) observa-se que cada grão possui uma estrutura bem definida como características das martensitas. Após TTCl de 400 e 500 ciclos, Figura 4.72 (g-j), existe maior predominância e maiores características da martensita  $\beta'_1$ , o que está em concordância com os resultados da análise de difração de raios X, Figura 4.70 e 4.71.

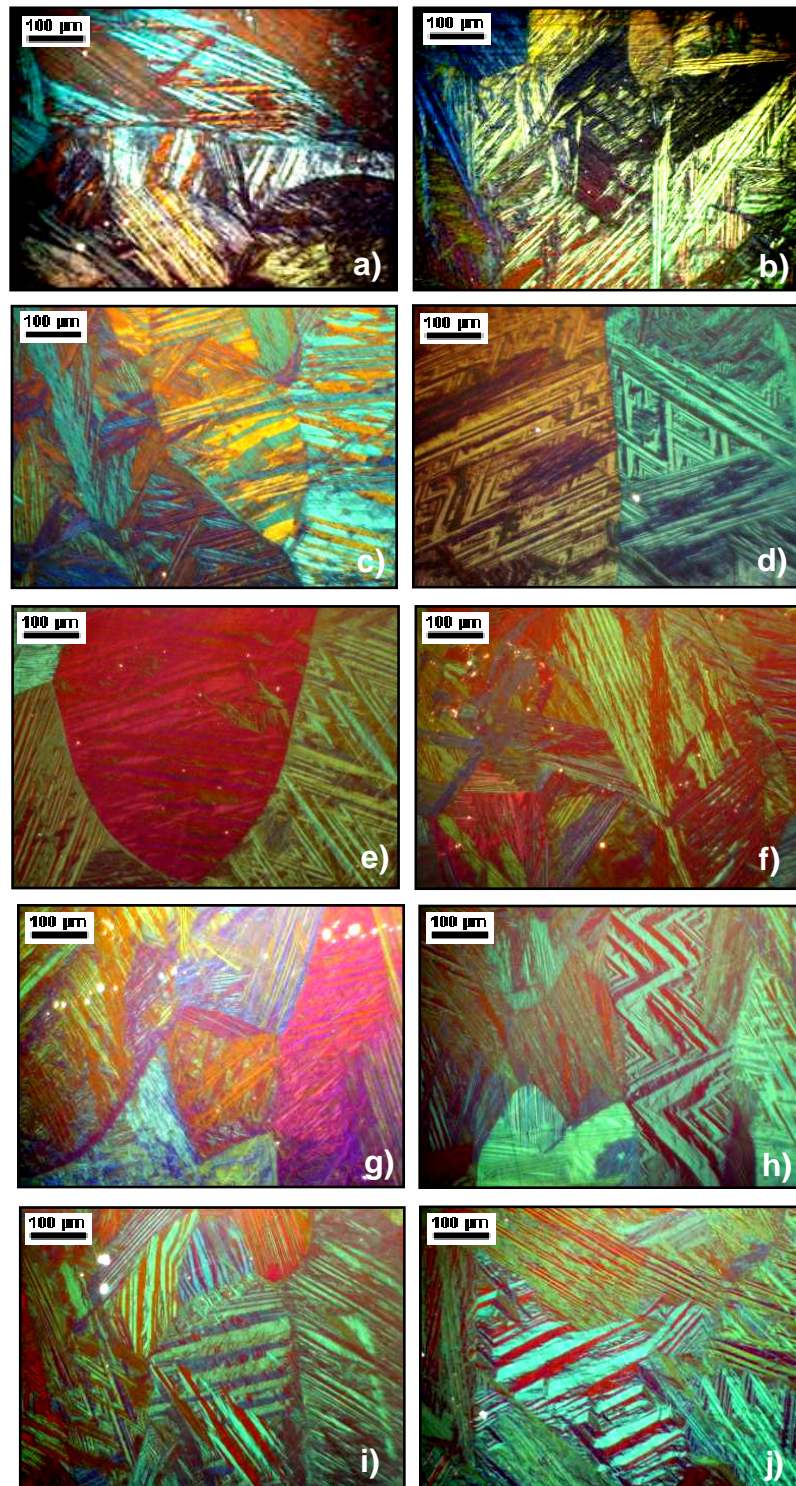


Figura 4.72 – Aspectos morfológicos da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após 100 (a-b), 200 (c-d), 300 (e-f), 400 (g-h), 500 (i-j) ciclos de TTCl. Aumento de 200x.

#### 4.9.4 Microdureza Vickers após TTCl

Os valores médios de microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TTCl aplicado estão apresentados na Figura 4.73. A liga apresenta, no estado como recebido, um valor de microdureza de  $293,7 \pm 6,8$  kgf/mm<sup>2</sup>, resultado comparável a outros trabalhos onde se avaliaram ligas Cu-Al-Ni com composição similar (Silva *et al.*, 2006b; Pereira, 2006; Matlakhov *et al.*, 2009). Com o TTCl observa-se um aumento gradual nos valores de microdureza, até  $343 \pm 6,9$  kgf/mm<sup>2</sup>, após 300 ciclos térmicos. Com acúmulo de TTCl de até 300 ciclos, nota-se na estrutura um acréscimo da fase martensítica  $\beta'_1$  em detrimento da martensita  $\gamma'_1$ , processo verificado através do crescimento do pico  $(20-10)_{\beta'_1}$  e diminuição simultânea do pico  $(211)_{\gamma'_1}$ , conforme foi observado no difratograma da Figura 4.70.

O incremento nos valores de microdureza é típico para o estado mais deformado, devido ao acúmulo de imperfeições, adquirido após TTCl, o que pode dificultar o desenvolvimento da transformação e deslocar sua realização a temperaturas mais baixas. Com o posterior aumento dos ciclos de TTCl os valores de microdureza tendem a diminuição, reduzindo até  $316,8 \pm 7,4$  kgf/mm<sup>2</sup>, após 500 ciclos, entretanto ainda se apresenta em valores maiores que o estado inicial.

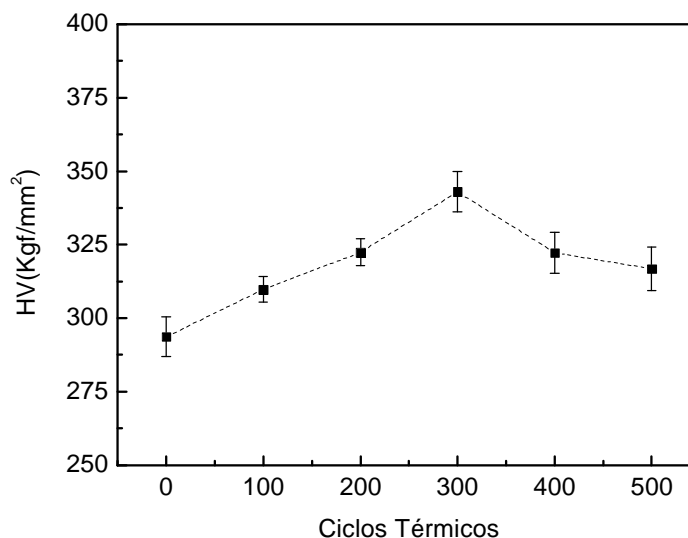


Figura 4.73 – Microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TTCl aplicado.

#### 4.10 TCL Livre de Tensões Aplicadas: Liga Policristalina Cu-13,7Al-4Ni após TT

Nesta seção serão relatados e discutidos os resultados obtidos com a liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, após tratamento térmico de betatização e têmpera (TT), submetida ao tratamento termo-cíclico livre de tensões aplicadas (TCL). O TCL foi realizado num intervalo de temperatura que inclui todas as temperaturas críticas de TMR da liga e, engloba o acúmulo de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos. Um ciclo consiste em  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento a partir da temperatura ambiente (TA) até +100 °C (acima  $A_f$ ) e retornando para TA, mais  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento a partir da TA até -15 °C (abaixo de  $M_f$ ) e retornando para a TA. A análise estrutural das ligas foi realizada a TA, finalizando o TCL com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (TA  $\rightarrow$  -15 °C  $\rightarrow$  TA) ou com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  +100 °C  $\rightarrow$  TA).

##### 4.10.1 Difração de Raios-X após $\frac{1}{2}$ Ciclo Térmico

Os difratogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni submetida a  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento e  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento estão apresentados na Figura 4.74 (a,b). Após  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, Figura 4.74 (a), não foram observadas alterações significativas na composição de fase da liga quando comparado ao estado inicial, apresentado na Figura 4.61 (b). Através da análise semi-quantitativa verifica-se que 46,5 % vol. das fases presentes no difratograma pertencem à fase martensítica  $\beta'_1$ , determinada através dos picos  $(111)_{\beta'_1}$ ,  $(0022)_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{1}0)_{\beta'_1}$ ,  $(12\bar{1}\bar{2})_{\beta'_1}$ ,  $(2\bar{1}2\bar{1})_{\beta'_1}$  e  $(2032)_{\beta'_1}$ , enquanto que, 22,5 % vol. pertencem à fase martensítica  $\gamma'_1$ , determinada através dos picos  $(110)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\gamma'_1}$ ,  $(004)_{\gamma'_1}$ ,  $(330)_{\gamma'_1}$  e  $(412)_{\gamma'_1}$ . A fase de alta temperatura  $\beta_1$  está presente com 28,8 % vol. e revela os picos  $(331)_{\beta_1}$ ,  $(422)_{\beta_1}$ ,  $(521)_{\beta_1}$ , e  $(440)_{\beta_1}$ . A menor participação é da fase R, com 2,2 % vol., determinada através dos picos  $(107)_R$  e  $(2116)_R$ .

O difratograma da liga após  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, apresentado na Figura 4.74 (b), revela praticamente os mesmos planos cristalográficos citados anteriormente, com pequena variação em suas intensidades, exceto o pico  $(2\bar{1}2\bar{1})_{\beta'_1}$ , pertencente à fase martensítica  $\beta'_1$  que é substituído pelos picos referentes à martensita  $\gamma'_1$   $(212)_{\gamma'_1}$  e  $(221)_{\gamma'_1}$ .

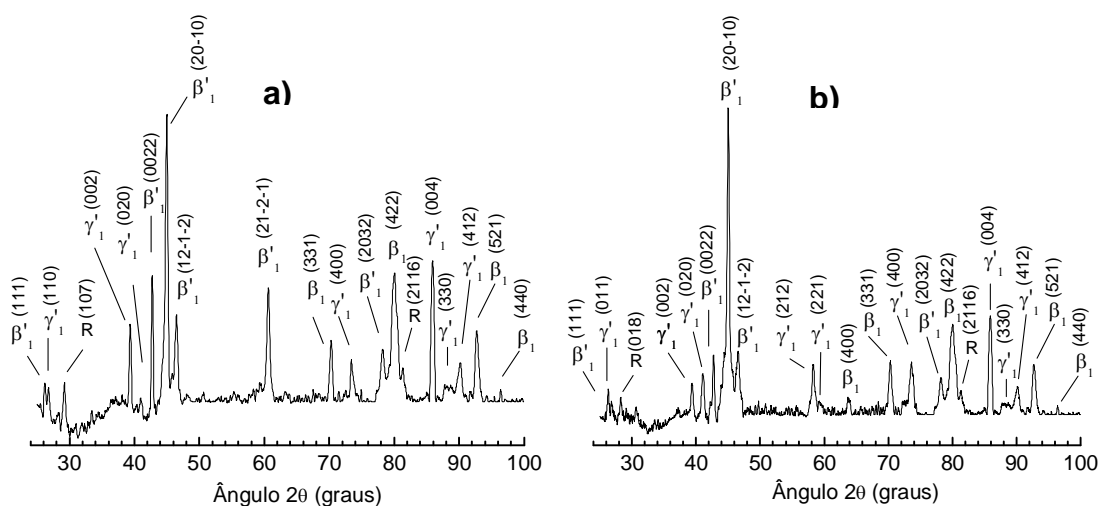


Figura 4.74 – Difratomogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após 1/2 ciclo de resfriamento (a) e 1/2 ciclo de aquecimento (b). Radiação Cu-K $\alpha$ .

Através da análise semi-quantitativa observa-se que não ocorrem alterações consideráveis na fração volumétrica de fases presentes no estado inicial e após 1/2 ciclo térmico de resfriamento. Após 1/2 ciclo de aquecimento verifica-se uma pequena diminuição no volume da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , favorecendo o aumento da fase martensítica  $\gamma'_1$ , Figura 4.75.

Por microscopia ótica não foi possível caracterizar mudanças morfológicas na estrutura da liga após o primeiro ciclo térmico (1/2 ciclo de resfriamento ou 1/2 ciclo de aquecimento), as características consideradas foram similares às observadas no estado inicial, Figura 4.63 (d-f).

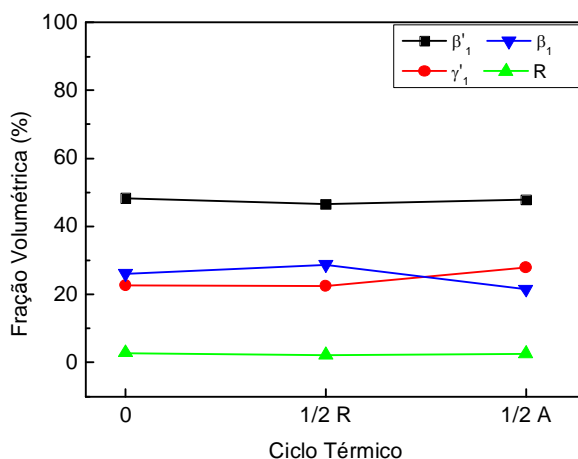


Figura 4.75 – Análise semi-quantitativa da fração volumétrica de fases presentes nos difratogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni no estado inicial, após 1/2 ciclo de resfriamento e 1/2 ciclo de aquecimento.



#### 4.10.2 Difração de Raios-X após TCL finalizado com ½ ciclo de resfriamento

Os difratogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni submetida ao TCL finalizado com ½ ciclo de resfriamento estão apresentados na Figura 4.76 (a). Após TCL de 100 ciclos térmicos observa-se o desenvolvimento de outros planos cristalinos, além de uma reorientação dos cristalitos já existentes, conforme observado na Figura 4.76 (a). Através da análise semi-quantitativa, Figura 4.76 (b) verifica-se que a fase de alta temperatura  $\beta_1$  está presente com a maior fração volumétrica das fases, com 41,6 % vol., determinada através dos picos  $(220)_{\beta_1}$ ,  $(222)_{\beta_1}$ ,  $(331)_{\beta_1}$ ,  $(521)_{\beta_1}$  e  $(440)_{\beta_1}$ . Posteriormente, a fase martensítica  $\gamma'_1$ , com 33,9 % vol, apresentando os picos  $(110)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,  $(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(211)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\gamma'_1}$ ,  $(004)_{\gamma'_1}$ ,  $(330)_{\gamma'_1}$  e  $(014)_{\gamma'_1}$ . A fase martensítica  $\beta'_1$  está presente com 17,5 % vol. das fases e revela os picos  $(111)_{\beta'_1}$ ,  $(0022)_{\beta'_1}$ ,  $(12\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(12\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(22\bar{2})_{\beta'_1}$  e  $(2032)_{\beta'_1}$ . A menor participação ainda é a da fase R, com 7 % vol., determinada através dos picos  $(1016)_R$ ,  $(0021)_R$ ,  $(1025)_R$  e  $(0225)_R$ .

Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos, a composição de fase da liga apresenta maior participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , com 47,9 % vol., determinada através dos picos  $(110)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,  $(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(211)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$ ,  $(221)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\gamma'_1}$ ,  $(004)_{\gamma'_1}$ ,  $(330)_{\gamma'_1}$  e  $(412)_{\gamma'_1}$ . A fase de alta temperatura  $\beta_1$  está presente com 28,4 % vol., revelando os picos  $(200)_{\beta_1}$ ,  $(220)_{\beta_1}$ , e  $(521)_{\beta_1}$ . A fase R, com 15,1 % vol., apresenta os picos  $(107)_R$ ,  $(0114)_R$ ,  $(1016)_R$ ,  $(0021)_R$ ,  $(1025)_R$  e  $(309)_R$ . A menor participação é da fase martensítica  $\beta'_1$ , com 8,6 % vol., determinada através dos picos,  $(0022)_{\beta'_1}$ ,  $(22\bar{2})_{\beta'_1}$  e  $(2032)_{\beta'_1}$ .

Após TCL de 300 ciclos, a fase R está presente na composição da liga em maior proporção, com 38,1 % vol., determinada através dos picos  $(0114)_R$ ,  $(1016)_R$  e  $(0021)_R$ . A fase martensítica  $\gamma'_1$ , com 32,4 % vol., revela os picos,  $(110)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(211)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\gamma'_1}$ ,  $(330)_{\gamma'_1}$  e  $(014)_{\gamma'_1}$ . A fase de alta temperatura  $\beta_1$  possui 17,3 % vol. das fases presentes no difratograma através dos picos  $(220)_{\beta_1}$  e  $(521)_{\beta_1}$ , enquanto que a fase martensítica  $\beta'_1$ , com 12,2 % vol., revela os picos  $(0022)_{\beta'_1}$  e  $(22\bar{2})_{\beta'_1}$ .

Com o acúmulo de 400 ciclos térmicos, a fase martensítica  $\gamma'_1$  está presente no difratograma com 44,7 % vol. através dos picos  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,

$(211)_{\gamma'1}$ ,  $(022)_{\gamma'1}$ ,  $(400)_{\gamma'1}$ ,  $(004)_{\gamma'1}$ ,  $(330)_{\gamma'1}$ , e  $(014)_{\gamma'1}$ . A fase de alta temperatura  $\beta_1$ , com 24,1 % vol., revela os picos  $(200)_{\beta1}$ ,  $(400)_{\beta1}$ ,  $(331)_{\beta1}$  e  $(521)_{\beta1}$ . A fase martensítica  $\beta'_1$  está presente com 15,9 % vol. através dos picos  $(111)_{\beta'1}$ ,  $(202)_{\beta'1}$ ,  $(0022)_{\beta'1}$ ,  $(20\bar{1}0)_{\beta'1}$ ,  $(12\bar{1}\bar{2})_{\beta'1}$ ,  $(1123)_{\beta'1}$ ,  $(\bar{2}\bar{2}\bar{2})_{\beta'1}$ ,  $(2\bar{1}\bar{2}\bar{1})_{\beta'1}$  e  $(2032)_{\beta'1}$ , enquanto que a fase R, com 15,3 % vol., revela os picos  $(107)_R$ ,  $(1016)_R$ ,  $(0021)_R$ ,  $(1019)_R$ ,  $(0213)_R$ ,  $(2017)_R$  e  $(300)_R$ .

Com o acúmulo de TCL de 500 ciclos, Figura 4.76 (a), o difratograma revela maior participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , 45,4 % vol., apresentando os picos  $(111)_{\gamma'1}$ ,  $(002)_{\gamma'1}$ ,  $(020)_{\gamma'1}$ ,  $(012)_{\gamma'1}$ ,  $(211)_{\gamma'1}$ ,  $(330)_{\gamma'1}$ ,  $(014)_{\gamma'1}$  e  $(412)_{\gamma'1}$ . Posteriormente, a fase de alta temperatura  $\beta_1$ , com 23,9 % vol., revelando os picos  $(220)_{\beta1}$ ,  $(331)_{\beta1}$ ,  $(521)_{\beta1}$  e  $(440)_{\beta1}$ . A fase martensítica  $\beta'_1$  está presente com 23,5 % vol. através dos picos  $(0022)_{\beta'1}$  e  $(12\bar{1}\bar{2})_{\beta'1}$ , enquanto que a fase R,  $(0021)_R$  e  $(0225)_R$ , participa com 7,2 % vol. das fases presentes.

A Figura 4.76 (b) apresenta uma análise semi-quantitativa das fases presentes na estrutura da liga em função do número de ciclos de TCL aplicados, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento. Com o acúmulo dos ciclos observa-se o rápido decréscimo da fração volumétrica das fases martensítica  $\beta'_1$  e de alta temperatura  $\beta_1$ , que reduzem, respectivamente, de 46,5 e 28,8 % vol., após 1 ciclo térmico, até 23,5 e 23,9 % vol. após TCL de 500 ciclos. Esta diminuição favorece o incremento das fases martensítica  $\gamma'_1$  e R. Após TCL de 300 ciclos a fração volumétrica da fase intermediária R aumenta de 2,2 %, após 1 ciclo, até 38,1 % vol., diminuindo a participação das demais fases presentes.

#### 4.10.3 Difração de Raios-X após TCL finalizado com $\frac{1}{2}$ ciclo de aquecimento

Os difratogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni submetida ao TCL finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento estão apresentados na Figura 4.77 (a).

Após TCL de 100 ciclos térmicos, a fase martensítica  $\gamma'_1$  aumenta sua participação para 57,6 % vol. das fases, enquanto que a fase martensítica  $\beta'_1$  diminui para 19,6 % vol. A fase de alta temperatura  $\beta_1$  participa com 16,3 % vol. e a fase R com 6,5 %.

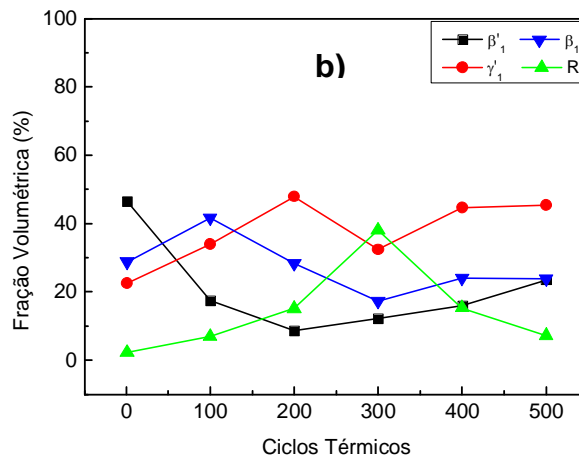
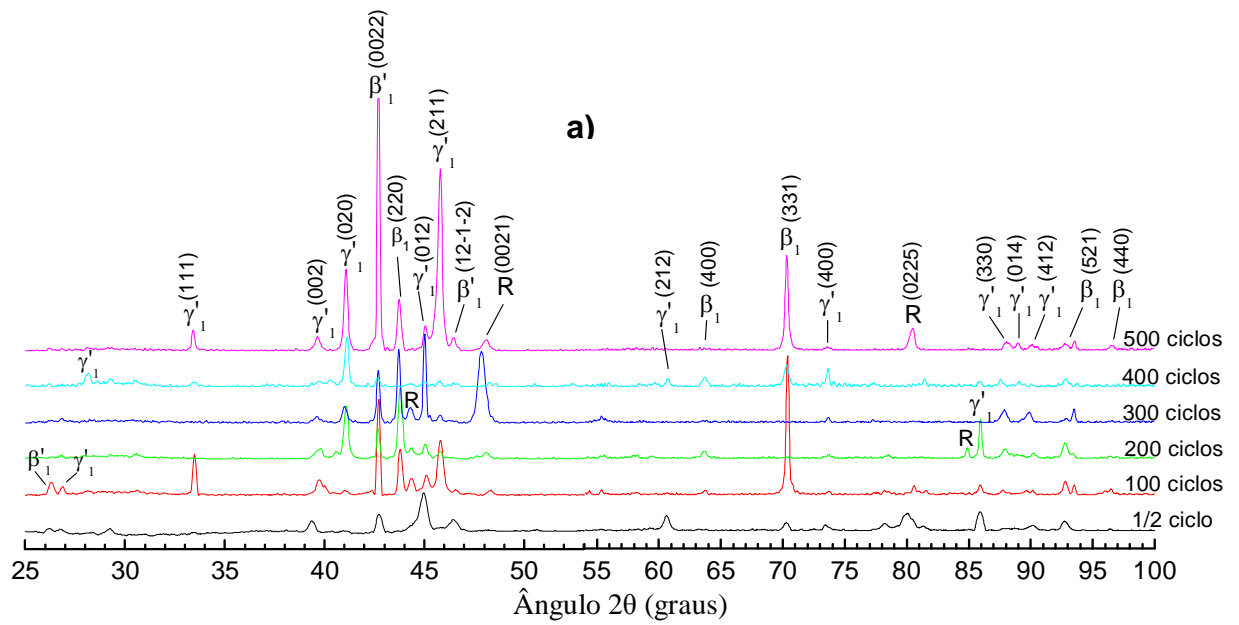


Figura 4.76 – Difratomogramas da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni após TCL de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos (a). Análise semi-quantitativa (b) de fases presentes nos difratogramas após TCL finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento. Radiação Cu-K $\alpha$ .

Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos, Figura 4.77, a composição de fase da liga ainda apresenta maior participação da martensita  $\gamma'_1$  com 62,5 % vol. das fases presentes. As fases martensítica  $\beta'_1$ , de alta temperatura  $\beta_1$  e R manifestam-se com 18,2 %; 16,5 % e 2,8 % vol., respectivamente.

Com o acúmulo de 300 ciclos térmicos, o difratograma apresenta maior participação da fase R, com 41,5 % vol. Os picos que se referem à fase martensítica  $\gamma'_1$  somam-se em 27,2 % vol. das fases, e os da fase martensítica  $\beta'_1$  em 18,4 % vol. A menor participação é da fase de alta temperatura  $\beta_1$  com 12,9 % vol. Após TCL de 400 ciclos térmicos, a maior fração volumétrica da fase retorna a martensítica  $\gamma'_1$  com 64,2 % vol. As fases R, de alta temperatura  $\beta_1$  e martensítica  $\beta'_1$  manifestam-se com 21,5 %; 8,7 % e 5,6 % vol., respectivamente. No difratograma da liga após TCL de 500 ciclos, a fase martensítica  $\gamma'_1$  está presente com 53,9 % vol. das fases, enquanto que a fase de alta temperatura  $\beta_1$  com 27,7 % vol. A fase R participa com 10,9 % vol. e a fase martensítica  $\beta'_1$  com 7,5 %.

A Figura 4.77 (b) apresenta uma análise semi-quantitativa das fases presentes na estrutura da liga em função do número de ciclos de TCL aplicados, finalizando o tratamento com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento. Com o acúmulo dos ciclos observa-se o decréscimo da fração volumétrica das fases martensítica  $\beta'_1$  e de alta temperatura  $\beta_1$ , o que favorece o incremento das fases martensítica  $\gamma'_1$  e R. Após TTC de 300 ciclos a fração volumétrica da fase intermediária R aumenta de 1,1 %, após 1 ciclo, até 41,5 % vol., diminuindo consideravelmente a participação das demais fases participantes.

É conhecido que processos irreversíveis não podem ser totalmente impedidos durante as TMR, em particular após TCL, o que produz um grande número de discordâncias na fase matriz das ligas com EMF. O acúmulo de discordâncias promove mudanças nas características de transformações, tais como, temperaturas críticas de TMR, ordenação e alteração na fração volumétrica das fases participantes (Nakata *et al.*, 1985; Otsuka e Wayman, 1999; Gastien *et al.*, 2006).

Em estudos prévios (Silva *et al.*, 2006c; Pereira *et al.*, 2006) onde foi avaliada a influência de TCL em uma liga monocristalina Cu-Al-Ni de modo análogo, ficou evidente que a finalização do tratamento realizado,  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento ou  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, altera a participação das fases presentes na estrutura. No presente estudo verifica-se, em aspecto geral, que a finalização do TCL modifica a

composição de fase de maneira semelhante variando, contudo, a fração volumétrica das fases, conforme indica as Figuras 4.76 e 4.77.

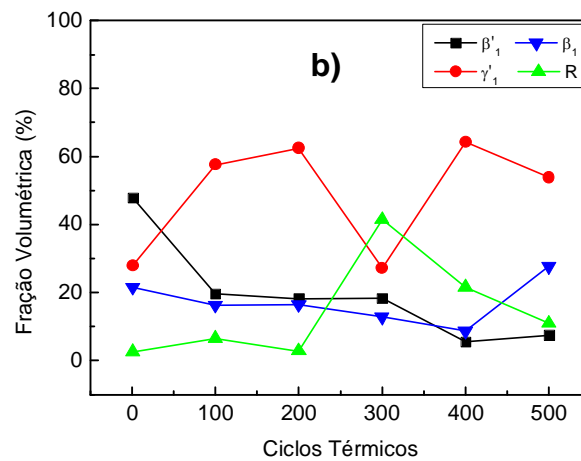
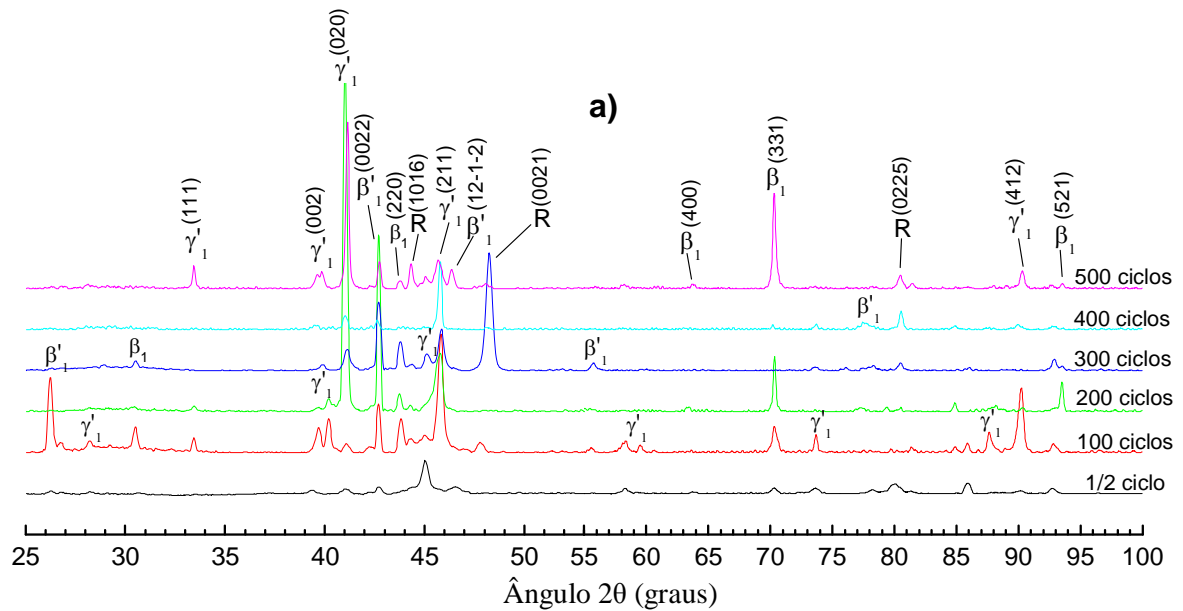


Figura 4.77 – Difratoogramas da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni após TCL de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos (a). Análise semi-quantitativa (b) de fases presentes nos difratogramas após TCL finalizado com ½ ciclo de aquecimento. Radiação Cu-K $\alpha$ .

A liga policristalina Cu-13,7%-4%Ni revela transformação mista ( $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ ) onde duas fases martensíticas estão presentes. Visto que todas as análises difratométricas foram realizadas à temperatura ambiente, a qual abrange o intervalo das TMR, a fase R, que caracteriza um estado de transição entre as fases de alta temperatura e martensíticas, pode ser esperada durante a  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$  (Pereira, 2006; Matlakhova *et al.*, 2008). Em aspecto geral, observa-se que o acúmulo de até 300 ciclos promove uma maior estabilidade das fases martensítica  $\gamma'_1$  e principalmente, da fase R. Após TCL de 300 ciclos a fração da fase R diminui prevalecendo o volume da fase martensítica  $\gamma'_1$ .

A Figura 4.78 (a,b) apresenta a análise semi-quantitativa de fases presentes nos difratogramas após TCL de acordo com a finalização do tratamento, onde a curva sólida caracteriza  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento e a curva tracejada,  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento. Foi observada uma relação inversa entre o volume das fases martensítica  $\gamma'_1$  e de alta temperatura  $\beta_1$ , Figura 4.78 (a). A fração volumétrica da fase martensítica  $\gamma'_1$ , após TCL finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento, é sempre maior que o TCL finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, exceto após 300 ciclos, enquanto que a fase  $\beta_1$  apresenta comportamento inverso. Admite-se que o treinamento promovido na estrutura da liga após múltiplos ciclos de TMR pode memorizar o desenvolvimento das transformações. A estrutura da liga após TCL finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  100 °C  $\rightarrow$  TA) já se prepara para a TMR direta  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$ , aumentando o volume da martensita  $\gamma'_1$  e diminuindo da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , enquanto que o TCL finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (TA  $\rightarrow$  -15 °C  $\rightarrow$  TA) já se prepara para a TMR reversa  $\gamma'_1 \rightarrow \beta_1$ , diminuindo o volume da fase martensítica  $\gamma'_1$  e aumentando da fase  $\beta_1$ .

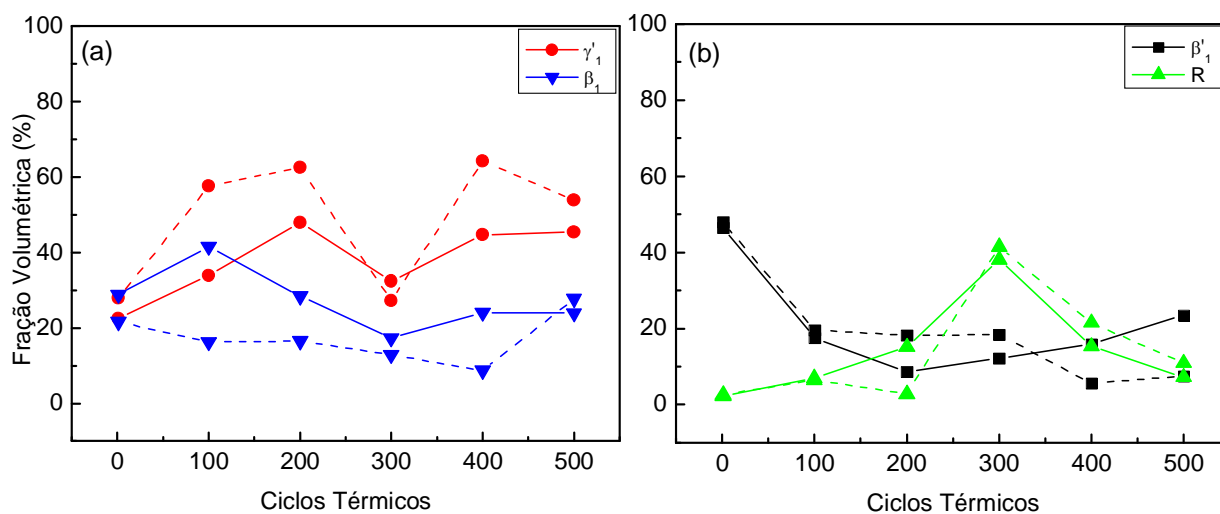


Figura 4.78 – Análise semi-quantitativa de fases presentes nos difratogramas após TCL finalizado com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento (curva sólida) e  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (curva tracejada).

#### 4.10.4 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCL

A influência do TCL aplicado nas características de TMR da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni foi avaliada através do deslocamento das temperaturas e intervalos críticos, conforme apresentado nas Figuras 4.79 e 4.80 e Apêndice B.

Os resultados obtidos apresentam comportamento comparável com sistemas de ligas Cu-Al-Ni de mesma natureza (Morin e Triviero, 1995; Otsuka e Wayman, 1999; Silva *et al.*, 2006c; Pereira *et al.*, 2006; Pereira, 2006). O treinamento da liga durante TCL, com a realização de múltiplos ciclos de TMR, promove alterações nas temperaturas críticas de transformação, diminuindo as temperaturas críticas a valores mais baixos que o inicial, conforme observado na Figura 4.80.

A análise calorimétrica da liga no estado inicial foi apresentada na Seção 4.8.3. As temperaturas críticas durante o resfriamento ( $M_s$ ,  $M_o$ ,  $M_p$ ,  $M_{of}$ ,  $M_f$ ) e aquecimento ( $A_s$ ,  $A_o$ ,  $A_p$ ,  $A_{of}$ ,  $A_f$ ) da liga, bem como, os valores de histerese térmica ( $\Delta T$ ) e entalpia de transformação ( $\Delta H$ ) determinadas após TCL de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos aplicados, estão apresentados na Tabela 4.14.

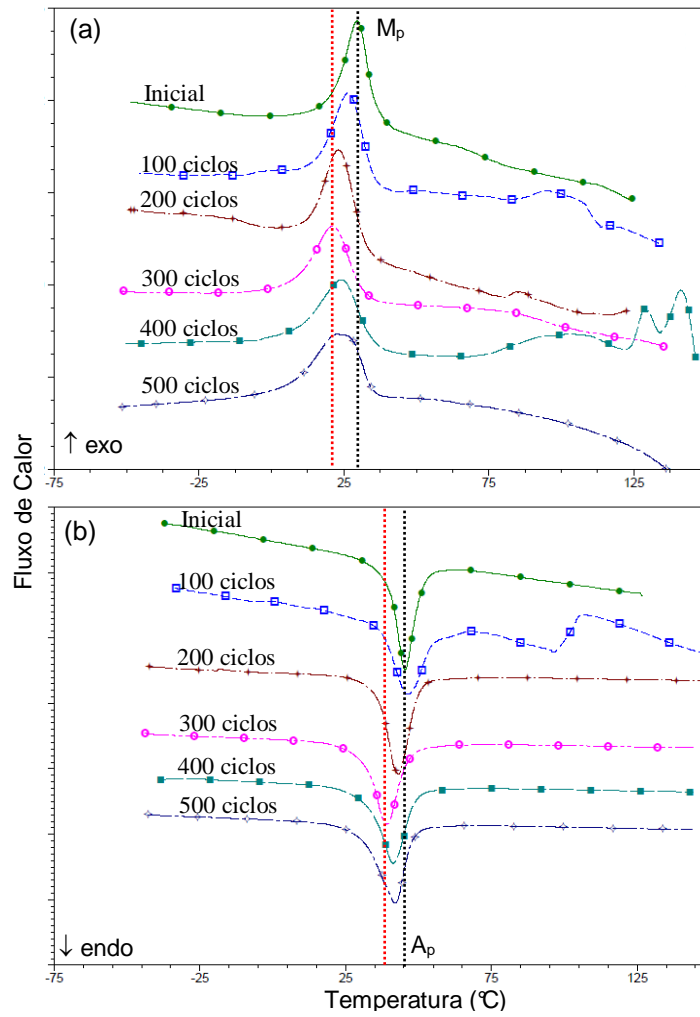


Figura 4.79 – Curvas de DSC para a TMR durante o resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL.

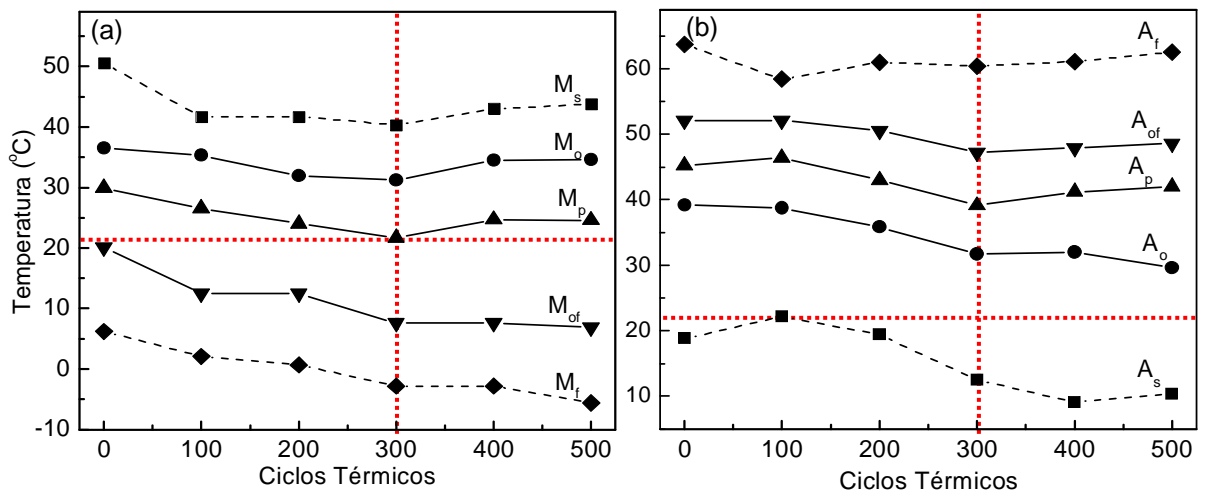


Figura 4.80 – Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC durante resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCL.



Tabela 4.14: Temperaturas críticas de TMR determinadas para a liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL.

| Temperaturas Críticas (°C) | Número de Ciclos Térmicos |      |      |      |      |      |
|----------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
|                            | 1                         | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  |
| $M_s$                      | 50,5                      | 41,7 | 41,7 | 40,3 | 43   | 43,8 |
| $M_o$                      | 36,5                      | 35,3 | 31,9 | 31,2 | 34,5 | 34,6 |
| $M_p$                      | 29,9                      | 26,5 | 24   | 21,7 | 24,7 | 24,6 |
| $M_{of}$                   | 20,1                      | 12,5 | 12,5 | 7,6  | 7,6  | 6,9  |
| $M_f$                      | 6,2                       | 2,1  | 0,7  | -2,8 | -2,8 | -5,6 |
| $\Delta H_M$ (J/g)         | 8,2                       | 8,2  | 8,5  | 7,3  | 7,9  | 7,9  |
| $A_s$                      | 18,8                      | 22,2 | 19,4 | 12,5 | 9,1  | 10,4 |
| $A_o$                      | 39,2                      | 38,7 | 35,8 | 31,7 | 32   | 29,6 |
| $A_p$                      | 45,2                      | 46,4 | 43   | 39,1 | 41,2 | 42   |
| $A_{of}$                   | 52,1                      | 52,1 | 50,5 | 47,2 | 47,9 | 48,6 |
| $A_f$                      | 63,7                      | 58,4 | 61   | 60,4 | 61,1 | 62,5 |
| $\Delta H_A$ (J/g)         | 9,3                       | 9,4  | 9,1  | 8,7  | 8,7  | 8,9  |
| $\Delta T$                 | 15,3                      | 19,9 | 19   | 17,4 | 16,5 | 17,4 |

Observou-se que com o acúmulo de até 300 ciclos térmicos, as temperaturas críticas  $A_p$  e  $M_p$  deslocam-se ligeiramente à temperaturas mais baixas, reduzindo seus valores em até 6,1 e 8,2 °C. Com maior número de ciclos verifica-se a estabilização e/ou aumento de  $A_p$  e  $M_p$ , conforme pode ser claramente observado na Figura 4.80. Estas modificações alteram sinuosamente o comportamento da histerese térmica de TMR, no estado inicial de 15,3 °C aumenta até 17,4 °C, após TCL de 300 ciclos e estabiliza-se no final do tratamento, Figura 4.81 (a). É divulgado na literatura que o acúmulo de imperfeições introduzidas na estrutura da liga após o TCL tende a aumentar a amplitude da histerese térmica, o que teoricamente dificulta o desenvolvimento da transformação (Morin e Triviero, 1995; Otsuka e Wayman, 1999; Silva *et al.*, 2006c; Pereira *et al.*, 2006; Pereira, 2006).

Foi notado que as alterações nas temperaturas críticas de TMR provenientes dos ciclos térmicos aplicados, além de deslocar os picos intensivos a temperaturas inferiores, ampliam o intervalo total das TMR, como mostram as Figuras 4.79 e 4.80. Os intervalos  $M_o-M_p$  e  $A_o-A_p$  no estado inicial de 6,6 e 6 °C, aumentam até 10 e 12,4 °C, respectivamente, no final de 500 ciclos. Foi caracterizado o aumento dos intervalos críticos de TMR intensiva,  $M_o-M_{of}$  e  $A_o-A_{of}$ , que durante o primeiro ciclo foram determinadas como 16,4 e 12,9 °C, respectivamente, e com o TCL de 500 ciclos térmicos, os mesmos foram determinados como 27,7 e 19 °C. Os valores de entalpia de transformação da liga Cu-13,7%Al-4%Ni sofrem ligeiras alterações com o

TCL aplicado, conforme observado na Figura 4.81 (b). Após TCL de 300 ciclos, quando há maior participação da fase R, Figuras 4.76 e 4.77, a entalpia de TMR direta tende ao decréscimo.

O acúmulo de imperfeições na estrutura durante o TCL é resposta ao somatório de tensões internas, deformações elástica e plástica. Este campo de tensões desloca a reação  $\beta_1 \rightarrow R \rightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$  a temperaturas mais baixas, retardando a finalização da transformação.

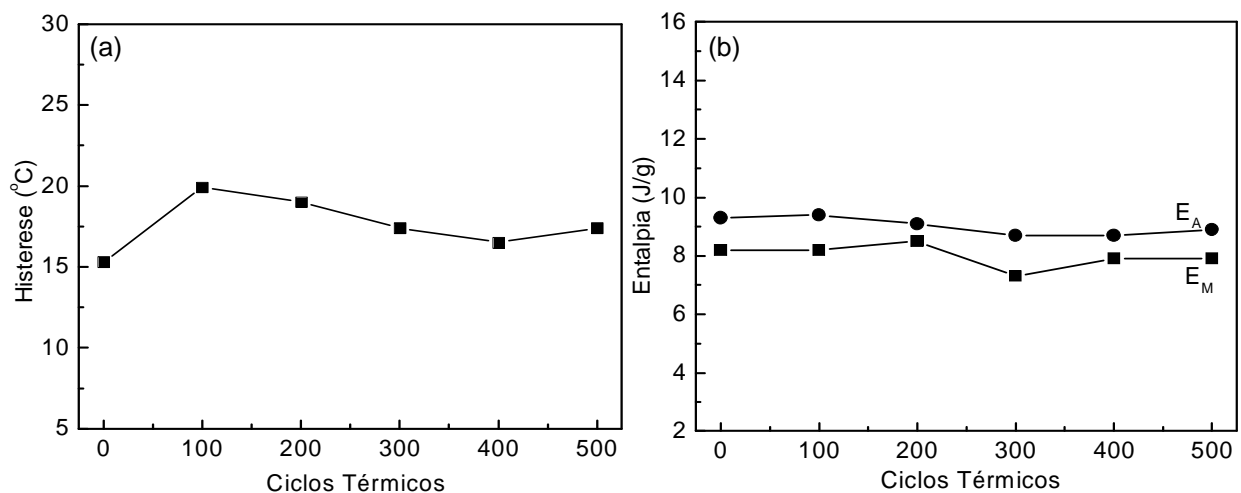


Figura 4.81 – Histerese Térmica (a) e Entalpia de Transformação (b) da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCL aplicado.

Conforme dito anteriormente, a liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni apresenta uma transformação mista, que segue a sequência  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ . Com o acúmulo dos ciclos verifica-se a ampliação dos intervalos de transformação intensiva, o que promove um maior intervalo de abrangência da temperatura de análise difratométrica ( $20 \pm 5$  °C). Isto justifica a presença da fase martensítica  $\gamma'_1$  em maiores proporções nas análises de raios-X, visto que, teoricamente, a martensita  $\gamma'_1$  exibe maiores histerese e intervalo de TMR (Otsuka *et al.*, 1974; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007).

Comparando as análises de difração de raios-X, finalizando o TCL com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  100 °C  $\rightarrow$  TA) com as temperaturas críticas de TMR direta observa-se boa coerência entre os resultados obtidos. Comparando com os resultados obtidos para a liga monocristalina, nas Seções 4.1 à 4.7, conclui-se que a transformação de fases da liga policristalina investigada é ainda mais complexa,

onde as fases presentes são coerentes entre si e muito sensíveis às mudanças estruturais. Uma das condições que confirmam a coerência entre as fases presentes na estrutura da liga investigada é a ausência de vários picos de transformação na análise DSC. Apenas um único pico de TMR indica a sequência de transformação da liga policristalina  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ , diferentemente de trabalhos investigados por outros pesquisadores, principalmente nas ligas NiTi (Otsuka e Wayman, 1999; Recarte *et al.*, 1999; Sang-ho Kang *et al.*, 2001; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007).

A Figura 4.80 (a) mostra que a temperatura de TMR intensiva  $M_{of}$  é muito próxima à TA, a qual foi realizada a análise difratométrica. Foi observado que após  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento a estrutura da liga revela a presença das fases  $\beta_1$ , R,  $\gamma'_1$  e  $\beta'_1$ , revelando em maiores proporções as fases martensíticas, principalmente a martensita  $\beta'_1$ , conforme visto na Figura 4.74 (b). Admite-se que o campo de existência da fase martensítica  $\beta'_1$ , em maiores proporções, está próximo à finalização da TMR direta (próximo a  $M_{of}$ ). Com o acúmulo de 100 e 200 ciclos, a temperatura crítica  $M_p$  tende a se aproximar da TA, o que justifica a maior participação da martensita  $\gamma'_1$  nos difratogramas da Figura 4.77. Após TCL de 300 ciclos, Figura 4.80 (a), a temperatura de análise situa-se justamente na temperatura de pico  $M_p$ , campo de existência da fase R, Figura 4.77, que evidencia o estágio intermediário de TMR desta liga. Posteriormente, após 400 e 500 ciclos, as temperaturas intensivas  $M_o$  e  $M_p$  tendem ao aumento, revelando na TA novamente o campo de existência da martensita  $\gamma'_1$ , Figura 4.77.

Foi observado que a liga monocristalina revela a sequência de TMR  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ , enquanto que a liga policristalina a sequência  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ , se diferenciando pelas martensitas  $\gamma'_1$  e  $\beta'_1$ , no fim da transformação.

Nos trabalhos de Gastien *et al.* (2006, 2008) foi avaliado que durante ciclos térmicos e/ou pseudoelásticos em ligas monocristalinas com TMR  $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ , a estrutura  $\gamma'_1$  é gradualmente inibida e completamente inibida com maior número de ciclos. Duas contribuições foram propostas para explicar a inibição da martensita  $\gamma'_1$ . A primeira trata-se da geração de falhas no empacotamento atômico da fase martensítica  $\gamma'_1$  devido às discordâncias incorporadas na fase de alta temperatura  $\beta_1$ . Essas falhas aumentam a energia livre das variantes. O outro é oriundo da interação entre o campo de tensões geradas pelas discordâncias e variantes da martensita  $\gamma'_1$ .

Foi observado que os defeitos interagem diferentemente com cada variante martensítica, o que torna difícil a criação de um plano hábito não distorcido e finalmente, inibe a formação da estrutura martensítica  $\gamma'_1$ . Fatos contraditórios observam-se para a liga policristalina do presente trabalho, provavelmente, devido à diferença na sequência de TMR da liga, visto que na liga monocristalina foi possível observar a inibição da martensita  $\gamma'_1$  de modo parcial. Por outro lado, os resultados obtidos estão em concordância com outros trabalhos reportados na literatura, onde avalia-se sistemas de ligas comparáveis (Morin e Triviero, 1995; Otsuka e Wayman, 1999; Silva *et al.*, 2006c; Pereira *et al.*, 2006; Pereira, 2006).

#### 4.10.5 Microscopia Ótica após TCL

O aspecto morfológico da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL está apresentado na Figura 4.82 (a-o). A análise de todas as micrografias está em concordância com a literatura (Kurdiunov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999) assim como, avaliada anteriormente no estado como recebido, Figura 4.63 (d-f). A fase de alta temperatura  $\beta_1$  se apresenta como fase matriz e as duas morfologias observadas, agulhas finas, são características para a fase  $\beta'_1$ , e lamelas cruzadas em forma de V, são características para a fase  $\gamma'_1$ . Estes resultados estão de acordo com as análises de raios-X, Figuras 4.76 e 4.77. Entretanto, observa-se que não existem aspectos microscópicos que revelam a presença da fase R, em forma de inclusões ou precipitados, nem mesmo após TCL de 300 ciclos, Figura 4.82 (g-i), onde esta fase se manifesta em maior fração volumétrica, conforme observado nos difratogramas das Figuras 4.76 e 4.77. Por isto, a fase R tem sido interpretada como uma fase coerente às fases de alta temperatura  $\beta_1$  e martensíticas  $\gamma'_1$  e  $\beta'_1$ , sendo intermediária e estabilizada na temperatura de análise difratométrica ( $20 \pm 5$  °C) (Silva *et al.*, 2006c; Pereira *et al.*, 2006; Pereira, 2006; Matlakhova *et al.*, 2008). A temperatura de análise situa-se no intervalo crítico de TMR ( $M_f$ - $A_f$ ) da liga investigada, conseqüentemente, a fase intermediária R pode ser esperada na transformação.

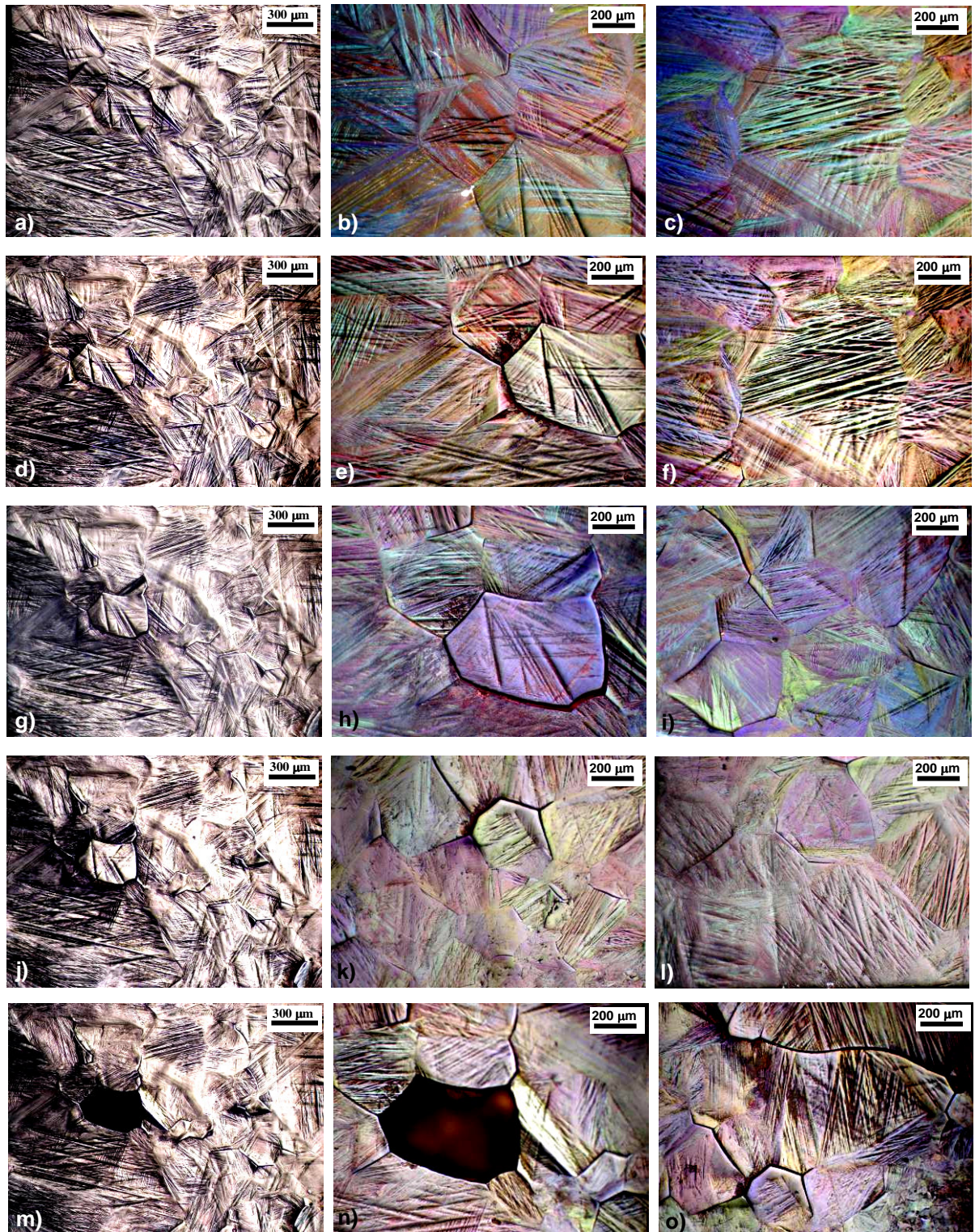


Figura 4.82 – Aspectos morfológicos da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL de 100 (a-c), 200 (d-f), 300 (g-i), 400 (j-l) e 500 (m-o) ciclos.

Com o aumento dos ciclos térmicos observa-se o desenvolvimento de linhas de deslizamento adicionais proveniente da transformação, conforme observado após TCL de 100 e 200 ciclos na Figura 4.82 (a-f). Devido à auto-acomodação, a mudança de forma entre as variantes martensíticas tende a causar a eliminação uma em relação à outra, pouca deformação macroscópica pode ser gerada (Delaey, *et al.*, 1978; Reed Hill, 1994; Otsuka e Wayman, 1999). Após TCL de 300 e 400 ciclos, por causa das alterações na estrutura da liga (maior participação da fase intermediária R e de alta temperatura  $\beta_1$ ), as agulhas martensíticas não se apresentam acentuadas como anteriormente, Figura 4.82 (g-l).

É bem conhecido que as tensões internas geradas na estrutura dos materiais policristalinos durante as TMR, em particular nas ligas à base de cobre, se diferem de grão para grão, o que proporciona um maior acúmulo de imperfeições nos contornos de grãos. É necessário mencionar que uma multiplicidade de orientações pode ser obtida numa TMR. As considerações simétricas determinam que em todas as ligas com TMR, na qual a fase austenítica tem simetria CCC, existem 24 variantes de cisalhamento onde as variantes martensíticas podem se desenvolver (Delaey, *et al.*, 1978; Reed Hill, 1994; Otsuka e Wayman, 1999).

No caso de materiais policristalinos, entende-se que cada grão em particular, possui 24 variantes onde as lamelas martensíticas podem se desenvolver. Ao contrário dos monocristais, nas ligas policristalinas, cada grão possui a sua própria orientação, o que pode dificultar o processo da TMR. Além do já tradicional acúmulo de imperfeições nos contornos de grão, deve-se lembrar que a análise por microscopia ótica avalia apenas as características superficiais da liga. Os grãos que se situam no interior desta superfície, podem ter uma orientação diferente durante a TMR. Esta diferente orientação associada ao somatório do campo de tensões internas é capaz de expelir os grãos superficiais, como observado na Figura 4.82 (m-o), mais notável após TCL de 500 ciclos.

A Figura 4.83 apresenta a distribuição do tamanho médio dos grãos obtida através da microestrutura da liga após TCL. Observa-se que o tamanho médio dos grãos é muito variável, entre 50 e 450  $\mu\text{m}$ , entretanto a curva segue um modo padrão mesmo após o TCL aplicado. A liga apresenta tamanho médio dos grãos em torno de 161,5  $\mu\text{m}$ , resultado comparável com o que é reportado na literatura (Silva *et al.*, 2006b). Após TCL de até 300 ciclos térmicos observa-se um aumento do tamanho médio dos grãos, variando em 175,2  $\mu\text{m}$  (100 ciclos), 181,4  $\mu\text{m}$  (200 ciclos)

e 211,1  $\mu\text{m}$  (300 ciclos). Com maior número de ciclos verifica-se o decréscimo do tamanho médio apresentando-se em torno de 183,9  $\mu\text{m}$  (400 ciclos) e 175,1  $\mu\text{m}$  (500 ciclos).

Nas análises difratométricas, Figura 4.76 e 4.77, foi verificada uma maior estabilidade das fases martensítica  $\gamma'_1$  e principalmente da fase R, com o acúmulo de até 300 ciclos térmicos. Admite-se que a fase R seja responsável pelo aumento no tamanho dos grãos uma vez que esta caracteriza um estado em transição de fases durante a transformação  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ .

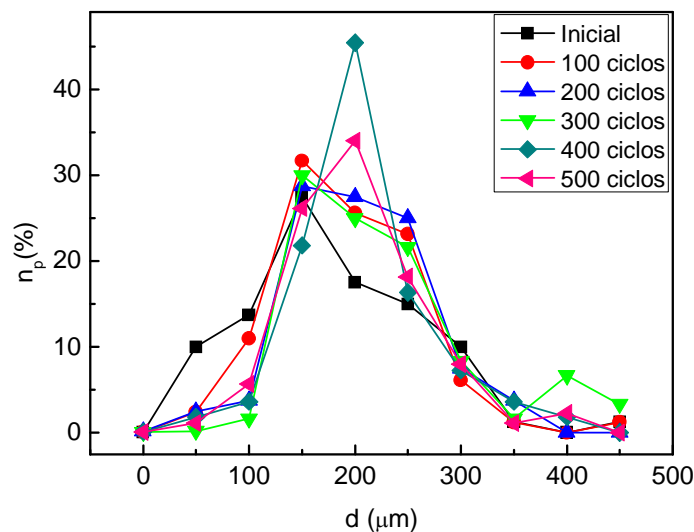


Figura 4.83 – Distribuição do tamanho médio dos grãos presentes na microestrutura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCL.

#### 4.10.6 Microdureza Vickers após TCL

Os valores médios de microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCL aplicado estão apresentados na Figura 4.84. A liga apresenta, no estado inicial, um valor de microdureza de  $286,4 \pm 5,7 \text{ kgf/mm}^2$ , resultado comparável a outros trabalhos onde se avaliaram ligas Cu-Al-Ni com composição similar (Silva *et al.*, 2006b; Pereira, 2006; Matlakhov *et al.*, 2009). Com o acúmulo dos ciclos TCL até 400 ciclos, os valores de microdureza diminuem, reduzindo até  $234,8 \pm 6,1 \text{ kgf/mm}^2$ , revelando posteriormente, um ligeiro acréscimo até  $245,7 \pm 8,8 \text{ kgf/mm}^2$ , após 500 ciclos.

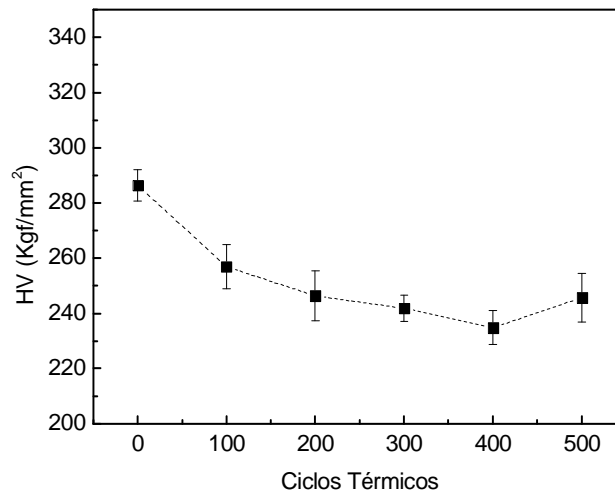


Figura 4.84 – Valores de Microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função dos ciclos térmicos aplicados.

Sabe-se que durante o TCL a estrutura da liga sofre reorientação, modificação na composição de fases, além de acúmulo de energia elástica e plástica, no caso de materiais policristalinos (Morin e Triviero, 1995; Otsuka e Wayman, 1999; Silva *et al.*, 2006c; Pereira, 2006; Matlakhova *et al.*, 2008). De acordo com Pereira (2006), entre outros pesquisadores, o TCL aplicado em monocristais Cu-Al-Ni não apresenta alterações significativas nos valores de microdureza. Ao contrário, na liga investigada, estas modificações são notáveis e caracterizam o acúmulo de defeitos na estrutura da liga, que pode ser correlacionado com a sua composição de fases. Foi observada uma maior estabilidade da fase R com o acúmulo de até 300 ciclos térmicos. Nestas condições, os valores de microdureza reduzem-se num intervalo significativo de até 44,6 kgf/mm<sup>2</sup>. Pode-se lançar a hipótese de que a partir de um estado mais deformado, adquirido após TCL de 300 ciclos, forma-se uma estrutura mais resistente à posterior acumulação de deformações irreversíveis, justificando a permanência dos valores de microdureza no intervalo de confiança considerado.



#### 4.11 TCC Sob Carga de 0,53 MPa: Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TT

Nesta seção serão relatados e discutidos os resultados obtidos da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, após tratamento térmico de betatização e têmpera (TT), submetida ao tratamento termo-cíclico sob carga de 1 kg (TCC), o que corresponde a uma tensão constante de 0,53 MPa. O TCC abrange todas as temperaturas críticas de TMR da liga investigada, no estado inicial após TT, e engloba o acúmulo de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos. Um ciclo consiste em ½ ciclo de aquecimento a partir da temperatura ambiente (TA) até +90 °C (acima  $A_f$ ) e retornando para TA, mais ½ ciclo de resfriamento a partir da TA até 0 °C (abaixo de  $M_f$ ) e retornando para a TA. A análise estrutural das ligas foi realizada a TA, finalizando o TCC com ½ ciclo de resfriamento (TA → -15 °C → TA) ou com ½ ciclo de aquecimento (TA → +90 °C → TA).

##### 4.11.1 Difração de Raios-X após TCC finalizado com ½ ciclo de resfriamento

Os difratogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni submetida ao TCC sob carga de 0,53 MPa, finalizado com ½ ciclo de resfriamento, estão apresentados na Figura 4.85 (a). Após TCC de 100 ciclos térmicos, verifica-se através da análise semi-quantitativa que a fase de alta temperatura  $\beta_1$  está presente com a maior fração volumétrica das fases, com 61,1 % vol., através dos picos  $(220)_{\beta_1}$ ,  $(331)_{\beta_1}$  e  $(521)_{\beta_1}$ . Posteriormente, a fase martensítica  $\gamma'_1$ , com 26,8 % vol, apresentando os picos  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(201)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,  $(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(211)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$ ,  $(004)_{\gamma'_1}$ ,  $(330)_{\gamma'_1}$  e  $(014)_{\gamma'_1}$ . A fase martensítica  $\beta'_1$  está presente com 9,5 % vol. das fases e revela os picos  $(0022)_{\beta'_1}$ ,  $(12\bar{1}2)_{\beta'_1}$  e  $(2\bar{2}2)_{\beta'_1}$ . A menor participação é da fase R, com 2,6 % vol., através dos picos  $(1016)_R$  e  $(0021)_R$ .

Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos, a composição de fase da liga apresenta maior participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , com 61,8 % vol., através dos planos cristalinos  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,  $(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(211)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\gamma'_1}$  e  $(330)_{\gamma'_1}$ . A fase R, com 24,3 % vol., apresenta os picos  $(1016)_R$  e  $(0021)_R$ . A fase de alta temperatura  $\beta_1$  está presente com 9,1 % vol. através do plano  $(331)_{\beta_1}$ . A menor participação é da fase martensítica  $\beta'_1$ , com 4,8 % vol., através dos planos,  $(0022)_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$  e  $(2032)_{\beta'_1}$ .

Após TCC de 300 ciclos, a fase martensítica  $\gamma'_1$  está presente na composição da liga em maior proporção, com 36,4 % vol., através dos picos  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,  $(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(211)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\gamma'_1}$  e  $(412)_{\gamma'_1}$ . A fase martensítica  $\beta'_1$ , com 28,4 % vol., revela os planos  $(0022)_{\beta'_1}$ ,  $(12\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(\bar{2}2\bar{2})_{\beta'_1}$ ,  $(20\bar{2}4)_{\beta'_1}$  e  $(2032)_{\beta'_1}$ . A fase R está presente com 23,9 % vol. através do pico  $(1016)_R$ , enquanto que a fase de alta temperatura  $\beta_1$  possui 11,3 % vol. das fases presentes no difratograma através dos picos  $(200)_{\beta_1}$ ,  $(220)_{\beta_1}$ ,  $(331)_{\beta_1}$  e  $(521)_{\beta_1}$ .

No difratograma da liga submetida ao TCC de 400 ciclos, Figura 4.85 (a), a fase martensítica  $\gamma'_1$  está presente com 53 % vol. através dos planos  $(110)_{\gamma'_1}$ ,  $(201)_{\gamma'_1}$ ,  $(020)_{\gamma'_1}$ ,  $(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(211)_{\gamma'_1}$ ,  $(330)_{\gamma'_1}$ , e  $(014)_{\gamma'_1}$ . A fase R, com 25,4 % vol., revela os picos  $(107)_R$ ,  $(1016)_R$  e  $(0021)_R$ . A fase de alta temperatura  $\beta_1$  está presente com 16,1 % vol. através dos planos  $(220)_{\beta_1}$ ,  $(331)_{\beta_1}$ ,  $(422)_{\beta_1}$  e  $(521)_{\beta_1}$ , enquanto que, a fase martensítica  $\beta'_1$  com 5,5 % vol. revela os picos  $(111)_{\beta'_1}$ ,  $(0022)_{\beta'_1}$ ,  $(\bar{2}2\bar{2})_{\beta'_1}$ ,  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}$  e  $(2032)_{\beta'_1}$ .

Com o acúmulo de TCC de 500 ciclos, o difratograma revela maior participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , 40,8 % vol., apresentando os planos  $(110)_{\gamma'_1}$ ,  $(111)_{\gamma'_1}$ ,  $(002)_{\gamma'_1}$ ,  $(012)_{\gamma'_1}$ ,  $(211)_{\gamma'_1}$ ,  $(400)_{\gamma'_1}$ ,  $(213)_{\gamma'_1}$ ,  $(402)_{\gamma'_1}$  e  $(014)_{\gamma'_1}$ . Posteriormente, a fase de alta temperatura  $\beta_1$ , com 34,8 % vol., revelando os picos  $(220)_{\beta_1}$ ,  $(311)_{\beta_1}$ ,  $(400)_{\beta_1}$ ,  $(331)_{\beta_1}$  e  $(440)_{\beta_1}$ . A fase R está presente com 20,1 % vol. das fases presentes,  $(107)_R$ ,  $(1016)_R$  e  $(309)_R$ , enquanto que a fase martensítica  $\beta'_1$  participa com 4,3 % vol. através dos picos  $(111)_{\beta'_1}$ ,  $(10\bar{1}2)_{\beta'_1}$ ,  $(0022)_{\beta'_1}$  e  $(21\bar{2}1)_{\beta'_1}$ .

A Figura 4.85 (b) apresenta uma análise semi-quantitativa das fases presentes na estrutura da liga em função do número de ciclos térmicos sob carga aplicada, finalizando o TCC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de resfriamento, sob carga. Com o acúmulo dos ciclos observa-se o decréscimo da fração volumétrica das fases martensítica  $\beta'_1$  e de alta temperatura  $\beta_1$ . Esta diminuição favorece o incremento das fases martensítica  $\gamma'_1$  e R, que aumentam, respectivamente, de 22,5 e 2,2 % vol., após 1 ciclo térmico, até 40,8 e 20,1 % vol. após TCC de 500 ciclos.

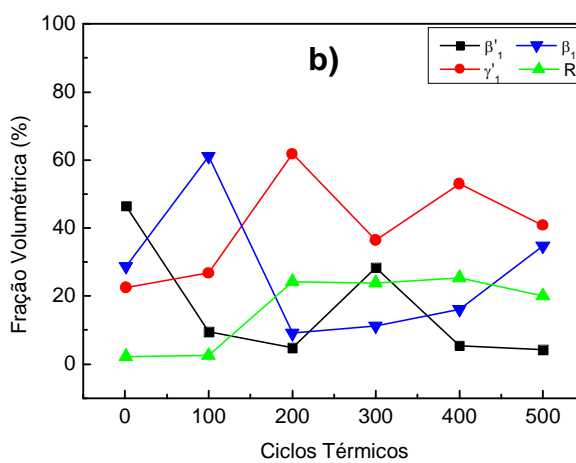
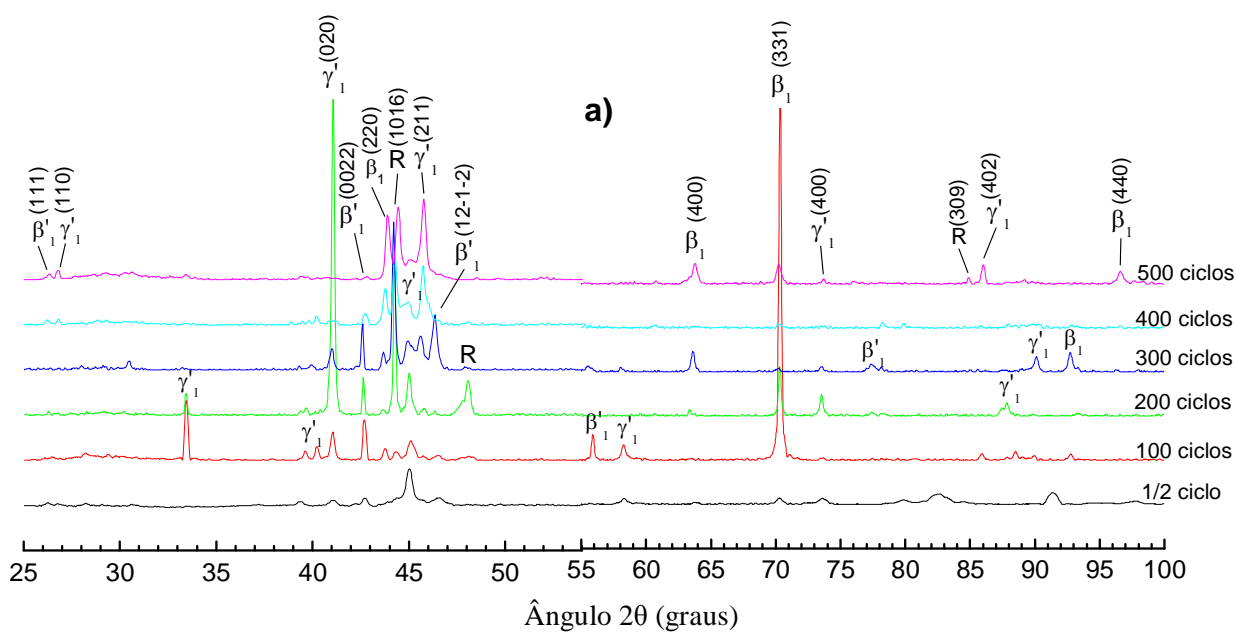


Figura 4.85 – Difratomogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos (a). Análise semi-quantitativa (b) de fases presentes nos difratogramas após TCC sob carga de 0,53 MPa, finalizado com ½ ciclo de resfriamento. Radiação Cu-K $\alpha$ .

#### 4.11.2 Difração de Raios-X após TCC finalizado com ½ ciclo de aquecimento

Os difratogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni submetida ao TCC sob carga de 0,53 MPa, finalizado com ½ ciclo de aquecimento, livre de tensões aplicadas, estão apresentados na Figura 4.86 (a), onde os picos referentes às fases presentes na estrutura da liga estão claramente identificados.

Após TCC de 100 ciclos, a fase martensítica  $\gamma'_1$  está presente com 53,6 % vol. das fases, enquanto que a fase de alta temperatura  $\beta_1$  com 26,6 % vol. A fase R participa com 10,6 % vol. e a fase martensítica  $\beta'_1$  com 9,2 %. Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos, a composição de fase da liga apresenta maior participação da martensita  $\beta'_1$  com 42,1 % vol. das fases presentes. As fases de alta temperatura  $\beta_1$ , martensítica  $\gamma'_1$  e R manifestam-se com 36,4 %; 13,4 % e 8,1 % vol., respectivamente.

Com o acúmulo de 300 ciclos térmicos, Figura 4.86 (a), o difratograma apresenta maior participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , com 51,7 % vol. Os picos que se referem à fase martensítica  $\beta'_1$  somam-se em 38,2 % vol. das fases, e os da fase de alta temperatura  $\beta_1$  em 6,8 % vol. A menor participação é da fase R com 3,3 % vol. Após TCC de 400 ciclos térmicos, a maior fração volumétrica das fases presentes pertence à de alta temperatura  $\beta_1$ , com 47,7 % vol. As fases R, martensíticas  $\gamma'_1$  e  $\beta'_1$  manifestam-se com 40,5 %; 9,4 % e 2,4 % vol., respectivamente. No difratograma da liga após TTC de 500 ciclos, a fase martensítica  $\gamma'_1$  está presente com 40,9 % vol. das fases, enquanto que a fase de alta temperatura  $\beta_1$  com 26,8 % vol. A fase R participa com 22,4 % vol. e a fase martensítica  $\beta'_1$  com 9,9 %.

A Figura 4.86 (b) apresenta uma análise semi-quantitativa das fases presentes na estrutura da liga em função do número de ciclos térmicos sob carga de 0,53 MPa aplicado, finalizando o TCC com ½ ciclo de aquecimento. Com o acúmulo dos ciclos observa-se o incremento das fases de alta temperatura  $\beta_1$  e R, que aumentam, respectivamente, de 21,6 e 2,6 % vol., após 1 ciclo térmico, até 26,8 e 22,4 % vol. após TCC de 500 ciclos. Com relação às fases martensíticas  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$  verifica-se que até 300 ciclos térmicos o volume destas é inversamente proporcional, com maior número de ciclos tornam-se diretamente proporcionais.

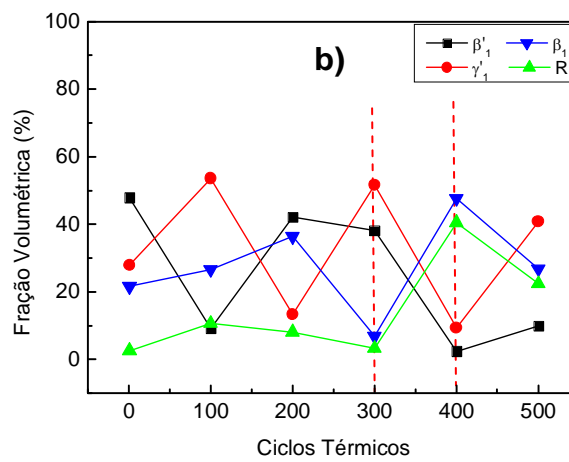
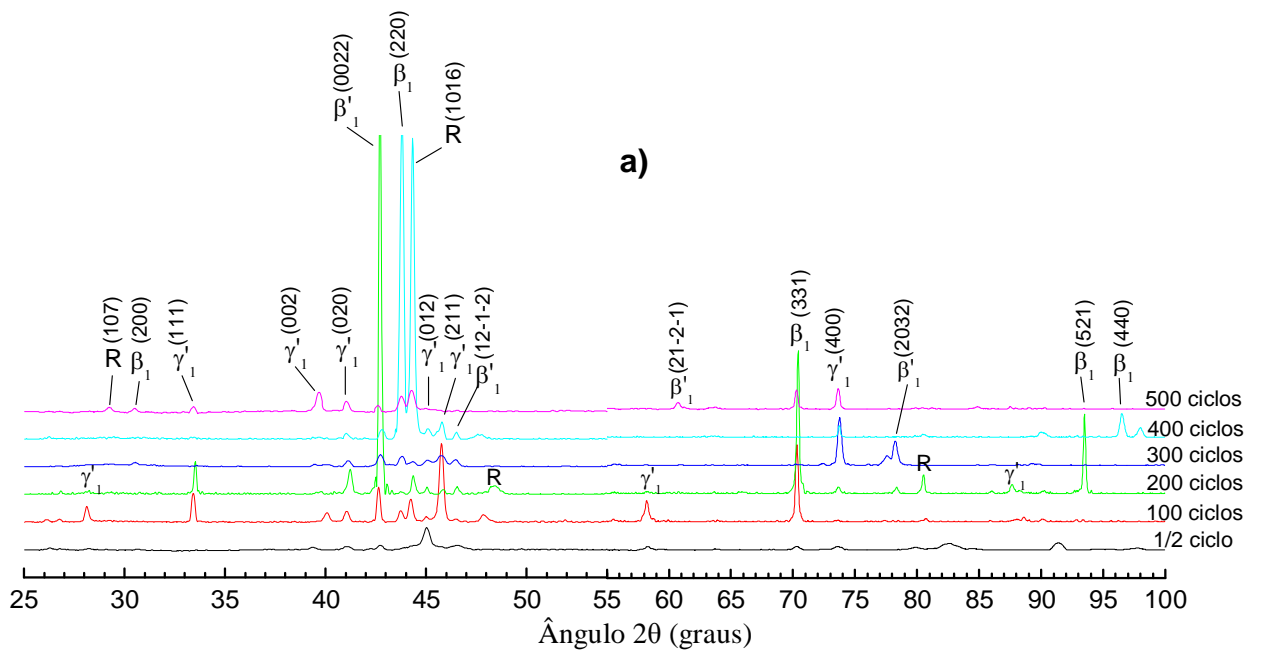


Figura 4.86 – Difractogramas da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos (a). Análise semi-quantitativa (b) de fases presentes nos difratogramas após TCC sob carga de 0,53 MPa, finalizado com ½ ciclo de aquecimento. Radiação Cu-K $\alpha$ .

#### 4.11.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCC

A influência do TCC sob carga nas características de TMR da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni foi avaliada através do deslocamento das temperaturas e intervalos críticos, conforme apresentado nas Figuras 4.87 e 4.88 e Apêndice B. Assim como no TCL, o TCC sob carga de 0,53 MPa também demonstra resultados em concordância com a literatura (Morin e Triviero, 1995; Otsuka e Wayman, 1999; Silva *et al.*, 2006c; Pereira *et al.*, 2006; Pereira, 2006). O treinamento da liga durante TCC sob carga promove a diminuição das temperaturas críticas de TMR, conforme observado na Figura 4.88.

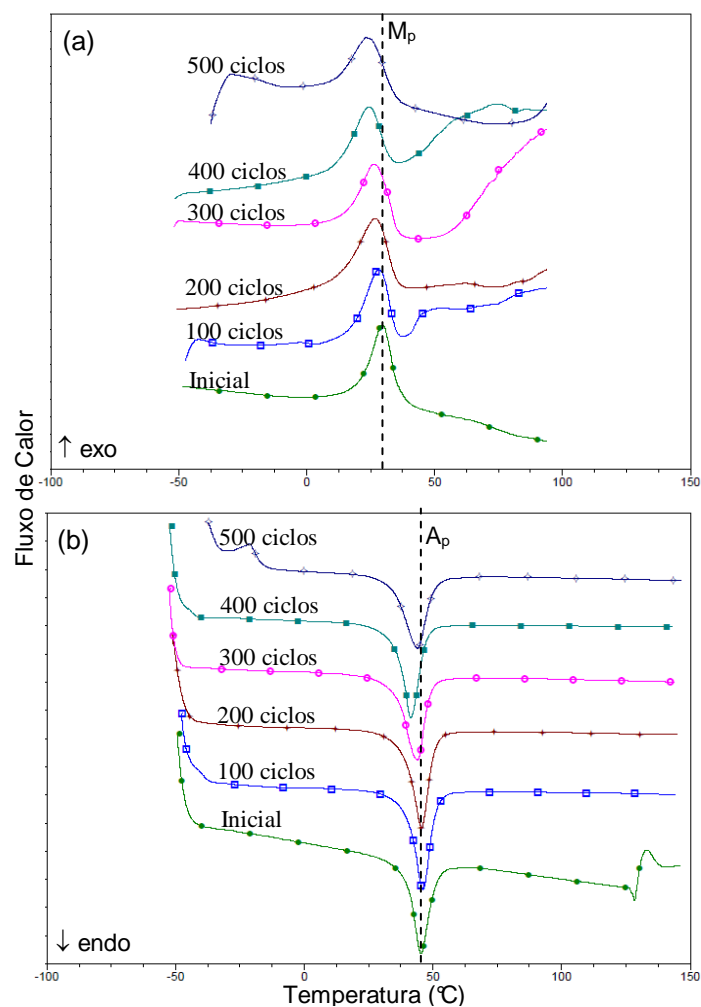


Figura 4.87 – Curvas de DSC para a TMR durante o resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCC de 0,53 MPa.

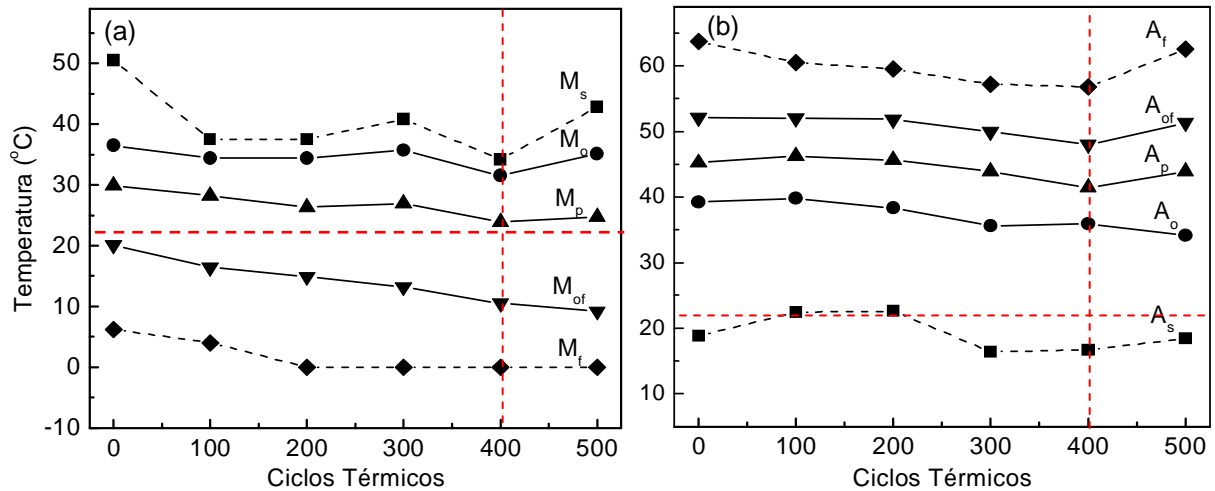


Figura 4.88 – Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC durante resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCC.

A análise calorimétrica da liga no estado inicial foi apresentada na Seção 4.8.3. As temperaturas críticas durante o resfriamento ( $M_s$ ,  $M_o$ ,  $M_p$ ,  $M_{of}$ ,  $M_f$ ) e aquecimento ( $A_s$ ,  $A_o$ ,  $A_p$ ,  $A_{of}$ ,  $A_f$ ) da liga, bem como, os valores de histerese térmica ( $\Delta T$ ) e entalpia de transformação ( $\Delta H$ ) determinadas após TCC sob carga de 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos aplicados, estão apresentadas na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Temperaturas críticas de TMR determinadas para a liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa.

| Temperaturas Críticas (°C) | 0 ciclos | 100 ciclos | 200 ciclos | 300 ciclos | 400 ciclos | 500 ciclos |
|----------------------------|----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $M_s$                      | 50,5     | 37,5       | 37,5       | 40,8       | 34,2       | 42,8       |
| $M_o$                      | 36,5     | 34,4       | 34,4       | 35,7       | 31,5       | 35,1       |
| $M_p$                      | 29,9     | 28,2       | 26,3       | 26,9       | 23,9       | 24,7       |
| $M_{of}$                   | 20,1     | 16,4       | 14,9       | 13,2       | 10,5       | 9,2        |
| $M_f$                      | 6,2      | 4          | 0          | 0          | 0          | 0          |
| $\Delta H_M$ (J/g)         | 8,2      | 7,4        | 7,66       | 8          | 7,2        | 8,2        |
| $A_s$                      | 18,8     | 22,4       | 22,6       | 16,4       | 16,7       | 18,4       |
| $A_o$                      | 39,2     | 39,8       | 38,3       | 35,6       | 35,9       | 34,1       |
| $A_p$                      | 45,2     | 46,2       | 45,6       | 43,9       | 41,4       | 43,9       |
| $A_{of}$                   | 52,1     | 52         | 51,8       | 50         | 48         | 51,3       |
| $A_f$                      | 63,7     | 60,5       | 59,5       | 57,2       | 56,8       | 62,5       |
| $\Delta H_A$ (J/g)         | 9,3      | 9,3        | 9,1        | 9,4        | 8,9        | 8,9        |
| $\Delta T$                 | 15,3     | 18         | 19,3       | 17         | 17,5       | 19,2       |

Comparável às temperaturas críticas determinadas após TCL da liga investigada, observou-se que com o acúmulo de até TCC de 400 ciclos, as temperaturas críticas  $A_p$  e  $M_p$  deslocam-se ligeiramente a temperaturas mais baixas, reduzindo seus valores em até 3,8 e 6 °C. Com maior número de ciclos verifica-se a estabilização e/ou ligeiro aumento de  $A_p$  e  $M_p$ , conforme pode ser claramente observado na Figura 4.88. Estas modificações alteram os valores da histerese térmica de TMR, no estado inicial de 15,3 °C aumenta até 19,2 °C no final do tratamento, Figura 4.89 (a). Os resultados estão de acordo com o que é divulgado na literatura, o acúmulo de imperfeições introduzidas na estrutura da liga após o TCC tende a aumentar os valores da histerese térmica, o que teoricamente dificulta o desenvolvimento da transformação reversível (Morin e Triviero, 1995; Otsuka e Wayman, 1999; Silva *et al.*, 2006c; Pereira *et al.*, 2006; Pereira, 2006).

Foi notado que as alterações nas temperaturas críticas de TMR provenientes dos ciclos térmicos sob carga de 0,53 MPa além de deslocar os picos intensivos a temperaturas inferiores ampliam os intervalos críticos das TMR, como mostram as Figuras 4.87 e 4.88. Os intervalos  $M_o-M_p$  e  $A_o-A_p$  no estado inicial de 6,6 e 6 °C, aumentam até 10,4 e 9,8 °C, respectivamente, no final de 500 ciclos. Foi caracterizado o aumento dos intervalos críticos de TMR intensiva,  $M_o-M_{of}$  e  $A_o-A_{of}$ , durante o primeiro ciclo foram determinadas como 16,4 e 12,9 °C, respectivamente, e com o TCC de 500 ciclos térmicos, os mesmos foram determinados como 25,9 e 17,2 °C. Os valores de entalpia de transformação em função do TCC aplicado estão apresentados na Figura 4.89 (b). Com o acúmulo dos ciclos térmicos verifica-se que os valores de entalpia de TMR tanto direta como reversa tendem a diminuir ligeiramente.

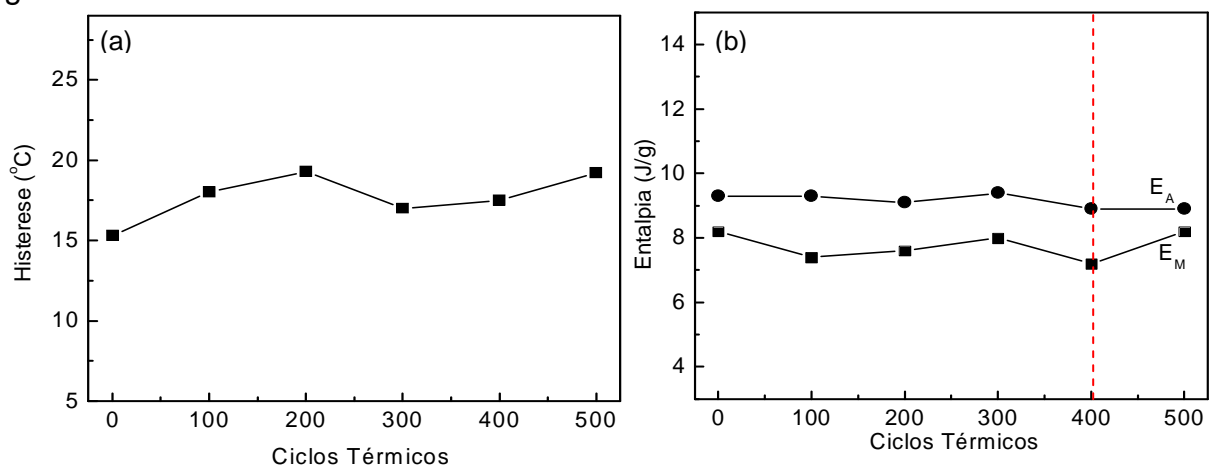


Figura 4.89 – Histerese Térmica (a) e Entalpia de Transformação (b) da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCC sob carga de 0,53 MPa.



Comparando as análises de difração de raios-X, finalizando o TCC com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento ( $TA \rightarrow 90 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow TA$ ) com as temperaturas críticas de TMR direta, Figura 4.88 (a), observa-se uma coerência entre os resultados obtidos, assim como no TCL. Entretanto, é importante ressaltar que além de múltiplos ciclos de transformação a estrutura da liga foi submetida a uma tensão constante, o que pode promover respostas e reorientação da estrutura diferentemente do TCL. A presença da fase de alta temperatura  $\beta_1$  em grandes proporções nos difratogramas das Figuras 4.85 e 4.86 é a resposta que a tensão aplicada pode promover a TMR reversa da estrutura da liga de modo parcial.

A TMR  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$  da liga investigada envolve fases muito coerentes entre si. Analisando os resultados, pode-se concluir que a TMR da liga se desenvolve de modo complexo onde as fases martensíticas  $\gamma'_1$  e  $\beta'_1$  formam-se nas faixas muito próximas, sem mostrar seus picos individuais separados na análise DSC, como observa-se em outros trabalhos (Otsuka e Wayman, 1999; Recarte *et al.*, 1999; Sang-ho Kang *et al.*, 2001; Recarte *et al.*, 2002; Ibarra *et al.*, 2007). Entretanto, modificando a estrutura, alteram-se as condições de TMR e formação das martensitas  $\gamma'_1$  e  $\beta'_1$ . A Figura 4.88 (a) revela que a temperatura de TMR intensiva  $M_p$  é muito próxima à TA, a qual foi realizada a análise difratométrica. De modo geral, quando a temperatura crítica  $M_p$  se aproxima da TA, observa-se maior presença da fase martensítica  $\gamma'_1$ , conforme observado nos difratogramas da Figura 4.86. Entretanto, quando a temperatura de análise situa-se justamente na temperatura de pico  $M_p$ , após 400 e 500 ciclos, revela-se o campo de existência da fase R, que evidencia o estágio intermediário de TMR desta liga, Figura 4.86.

#### 4.11.4 Microscopia Ótica após TCC

O aspecto morfológico da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa está apresentado na Figura 4.90 (a-o). Pode-se observar que a carga aplicada durante o TCC pode promover o desenvolvimento de agulhas em forma de “lança”, conforme observado nas micrografias após TCC de 100 e 200 ciclos, Figura 4.90 (a-f), característica típica para a martensita  $\gamma'_1$  (Kurdiunov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999), o qual comprova sua grande participação nas análises difratométricas.

Alguns pesquisadores relatam que as ligas policristalinas Cu-Al-Ni sofrem a fratura nos contornos de grãos, mesmo após um pequeno número de ciclos térmicos, mecânicos ou termomecânicos. Uma das principais causas que justificam a fratura intergranular é a incompatibilidade tanto da deformação elástica, devido à alta anisotropia, quanto da deformação devido à transformação de fases. De acordo com a literatura a fratura intergranular ocorre porque as tensões geradas durante a transformação se diferem de grão para grão e o cristal como um todo não consegue acomodar este campo de tensões (Sakamoto *et al.*, 1981; Sakamoto *et al.*, 1986; Creuziger e Crone, 2008).

Através da análise morfológica da liga após 100 ciclos térmicos, Figura 4.90 (a-c), observa-se a expulsão de alguns grãos superficiais, que abrangem toda a superfície após TCC de 400 e 500 ciclos, Figura 4.90 (j-o). A alta anisotropia elástica ( $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})=13$ , para TMR nas ligas deste sistema (Miyazaki *et al.*, 1982; Sakamoto e Shimizu, 1986) cria concentração de grandes tensões nas interfaces dos grãos diferentemente orientados. Esta alta anisotropia somada ao acúmulo de imperfeições na estrutura durante múltiplos ciclos justifica a fratura nos contornos de grão, visivelmente observada na Figura 4.90 (o), o que conseqüentemente facilita a expulsão destes grãos. É possível analisar em todas as micrografias, que as agulhas martensíticas não se apresentam tão evidentes como observadas no estado inicial.

A distribuição do tamanho médio dos grãos, obtida através da microestrutura da liga após TCC sob carga de 0,53 MPa, está apresentada na Figura 4.91. Observa-se uma vez mais, que o tamanho médio dos grãos é muito variável, entre 50 e 450  $\mu\text{m}$ , entretanto a curva segue um modo padrão mesmo após o TCC aplicado. De modo geral observa-se que o TCC promove o aumento do tamanho médio dos grãos, variando em torno de 161,5  $\mu\text{m}$  (inicial), 183,5  $\mu\text{m}$  (100 ciclos), 202,9  $\mu\text{m}$  (200 ciclos), 183,4  $\mu\text{m}$  (300 ciclos), 159,2  $\mu\text{m}$  (400 ciclos) e 173,5  $\mu\text{m}$  (500 ciclos). O crescimento do tamanho dos grãos também pode favorecer a fragilidade da liga investigada.

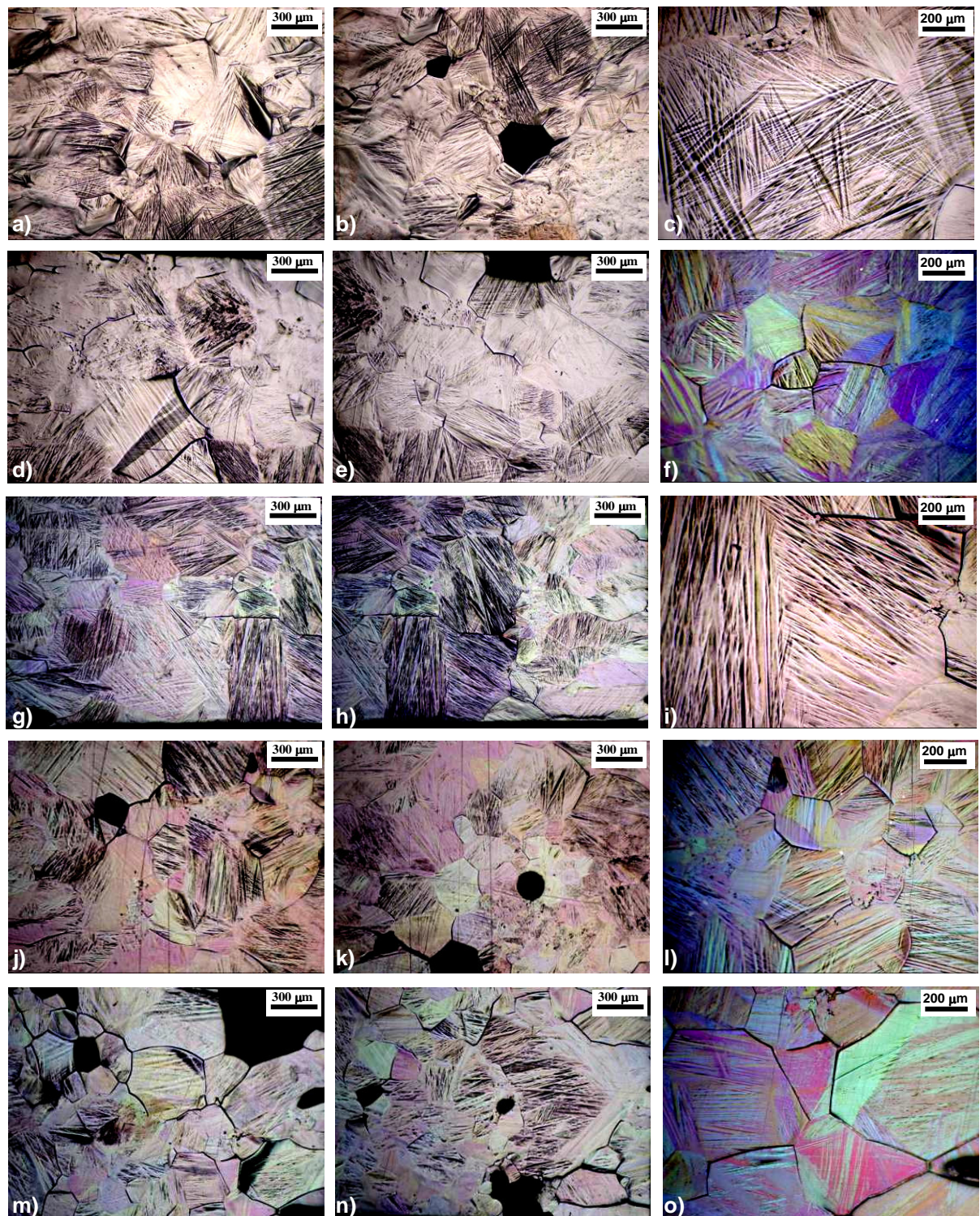


Figura 4.90 – Aspectos morfológicos da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni após TCC de 100 (a-c), 200 (d-f), 300 (g-i), 400 (j-l) e 500 (m-o) ciclos sob carga de 0,53 MPa.

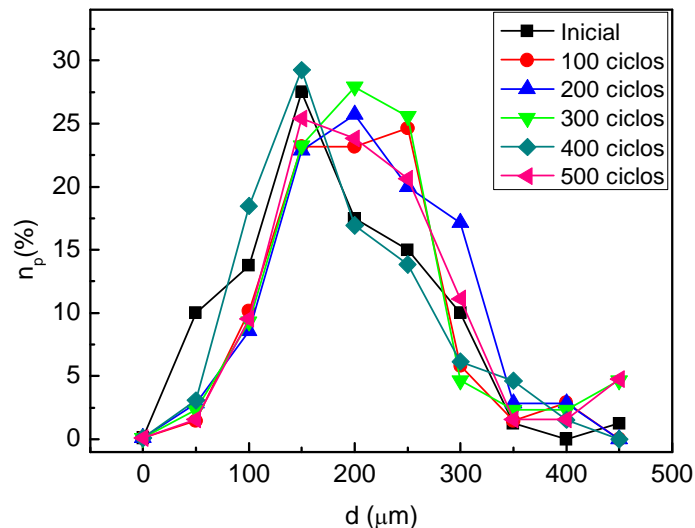


Figura 4.91 – Distribuição do tamanho médio dos grãos presentes na microestrutura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TCC sob carga de 0,53 MPa.

#### 4.11.5 Microdureza Vickers após TCC

Os valores médios de microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCC sob carga de 0,53 MPa aplicado estão apresentados na Figura 4.92. A liga apresenta, no estado inicial, um valor de microdureza de  $286,4 \pm 5,7$  kgf/mm<sup>2</sup>. Com o acúmulo dos ciclos TCC os valores de microdureza diminuem, reduzindo até  $259,8 \pm 6,1$  kgf/mm<sup>2</sup> após 500 ciclos. A fragilidade da liga após TCC favorece esta diminuição.

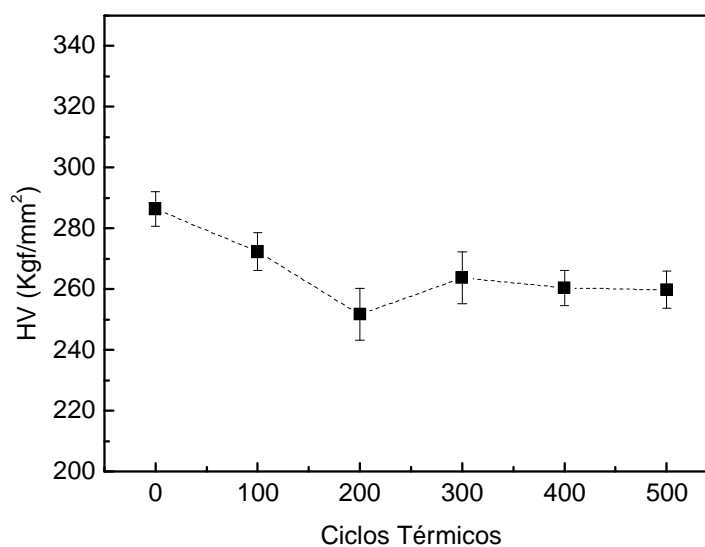


Figura 4.92 – Valores de Microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCC sob carga de 0,53 MPa aplicado.

#### 4.12 TTC Sem e Sob Carga: Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após TT

Nesta seção serão relatados e discutidos de modo comparativo, os resultados de DSC da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, após tratamento térmico de betatização e têmpera (TT), submetida ao tratamento termo-cíclico livre de tensões aplicadas (TCL) e sob carga de 0,53 MPa (TCC).

##### 4.12.1 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial após TCL e TCC

As temperaturas críticas da liga durante TMR direta ( $M_s$ - $M_f$ ) e reversa ( $A_s$ - $A_f$ ), bem como, os valores de histerese térmica ( $\Delta T$ ) determinadas após TCL e TCC já foram apresentadas nas Tabelas 4.14 e 4.15. A Figura 4.93 mostra de modo comparativo o deslocamento destas temperaturas com o aumento de ciclos térmicos, onde a curva tracejada indica o TCL e a curva sólida indica o TCC. Com exceção das temperaturas  $M_s$  e  $A_f$ , as demais temperaturas determinadas após TCC sempre se apresentam em valores ligeiramente maiores quando comparadas ao TCL. Entretanto, os valores da histerese térmica são comparáveis, conforme observado na Figura 4.94.

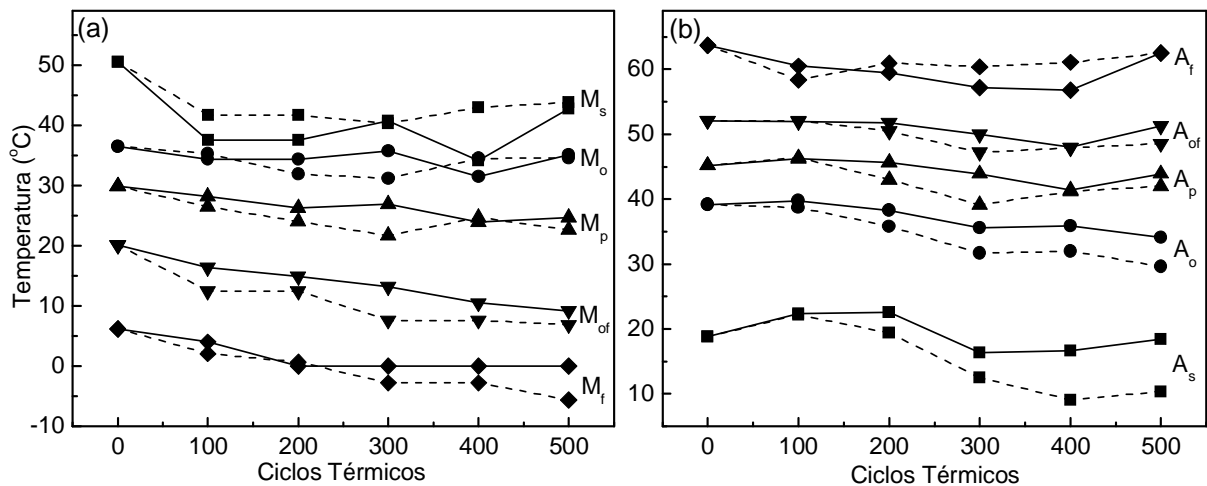


Figura 4.93 – Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC durante resfriamento (a) e aquecimento (b) da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCL (curva tracejada) e TCC (curva sólida).

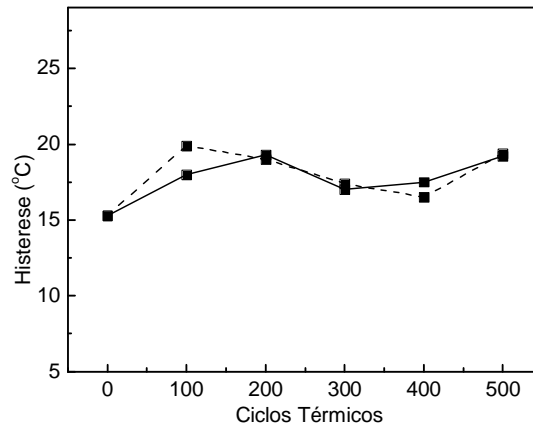


Figura 4.94 – Histerese Térmica da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni em função do TCL (curva tracejada) e TCC (curva sólida).

É bem conhecido que além das solicitações térmicas, as TMR podem se desenvolver sob cargas aplicadas, o que é típico para elementos de força de diversos atuadores. As cargas aplicadas associadas às solicitações térmicas originam tensões, deformações e transformações de fases adicionais, que alteram a estrutura e propriedades do material de maneira complexa (Morin e Triviero, 1995; Otsuka e Wayman, 1999; Silva *et al.*, 2006c; Pereira, 2006; Matlakhova *et al.*, 2008).

De acordo com a equação Clausius-Clapeyron é inferido que as tensões externas aplicadas sempre resultam em um aumento nas temperaturas críticas de TMR (Otsuka e Wayman, 1999). Font *et al.* (2003) avaliaram que as temperaturas de TMR de uma liga Cu-Al-Ni aumentam com a tensão aplicada. Para uma maior tensão aplicada uma maior temperatura é requerida para iniciar a transformação martensítica ( $M_s$ ) ou reverter a martensita induzida por tensão para fase matriz ( $A_s$ ). Entretanto, uma tensão aplicada não necessariamente aumenta as temperaturas críticas, devido à multiplicidade de planos de hábito em que a martensita pode se formar. Embora a plaqueta possa não estar orientada favoravelmente com relação à tensão é provável que existam outras orientações mais favoráveis (Redd Hill, 1994).

Vale mencionar que no TCC, a aplicação de uma carga constante aplicada à liga policristalina está associada às solicitações térmicas. Embora o TCC diminua as temperaturas críticas  $M_s$  e  $A_f$ , contrário do que diz alguns pesquisadores, foi verificado que o acúmulo de tensões introduzidas na estrutura da liga favorece o desenvolvimento das TMR tanto direta quanto reversa. Foi avaliado anteriormente, que ambos os tratamentos aumentam os intervalos críticos de TMR da liga, quando

---

comparado ao estado inicial, Figuras 4.80 e 4.88. Entretanto, verifica-se que o TCC promove a diminuição de todos os intervalos críticos de TMR quando comparado ao TCL. Foi determinado após TCL de 500 ciclos os valores dos intervalos críticos de TMR direta  $M_s-M_f$  e  $M_o-M_{of}$  como 49,4 e 27,7 °C, e de TMR reversa  $A_s-A_f$  e  $A_o-A_{of}$  como 52,1 e 19 °C. Após 500 ciclos de TCC estes mesmos intervalos se reduzem para 42,8 °C ( $M_s-M_f$ ); 25,9 °C ( $M_o-M_{of}$ ); 44,1 °C ( $A_s-A_f$ ) e 17,2 °C ( $A_o-A_{of}$ ).

Sang-ho Kang *et al.* (2001) investigaram as mudanças nas temperaturas de TMR durante TCL e TCC em ligas Ti-Ni-Zr com EMF. Foi observado que o decréscimo nas temperaturas de transformação durante os ciclos térmicos com tensão aplicada (20 – 120 MPa) foram menores comparados aos ciclos térmicos sem tensão aplicada, o que está em concordância com os resultados obtidos no presente trabalho.

#### 4.13 Comportamento Mecânico da Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni

Nesta seção serão relatados e discutidos de modo comparativo, os resultados de deformação por compressão até atingir a fratura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, no estado inicial (após tratamento térmico de betatização e têmpera - TT) e após 500 ciclos térmicos livre de tensões (TCL) e sob carga de 0,53 MPa (TCC).

##### 4.13.1 Deformação por Compressão

A curva “tensão-deformação” da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, no estado inicial (após TT), Figura 4.95, apresenta duas regiões. A região 1 corresponde ao somatório da elasticidade da martensita de auto-acomodação, reorientação desta estrutura no interior dos grãos e à deformação elástica da estrutura martensítica até 14 % em deformação e uma tensão de ~1080 MPa. De acordo com a literatura (Sakamoto e Shimizu, 1986), a reorientação das martensitas nesta região pode não ser completa e algumas variantes podem permanecer até mesmo a elevadas tensões. Na região 2, a amostra entra em regime de deformação plástica verdadeira até atingir uma tensão de ~1220 MPa, fraturando-se após 19 % de deformação. Comportamento mecânico similar foi obtido por Sari e Kirindi (2008), que avaliaram uma liga policristalina Cu-Al-Ni com composição química e tratamento térmico comparáveis à liga do presente trabalho.

Entretanto, é importante mencionar que, a curva tensão-deformação da liga investigada não apresenta o comportamento típico das ligas com EMF. Primeiramente não se observa o patamar de “pseudo-escoamento”, além disto, ao contrário do que se observa na literatura, esta liga apresenta altos valores de tensão e deformação máximas, não comuns para os materiais policristalinos (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999; Creuziger e Crone, 2008; Sari e Kirindi, 2008).

É conhecido que uma tensão externa aplicada a ligas policristalinas, em particular ligas Cu-Al-Ni, gera deformações que diferem de grão para grão, acumulando imperfeições nos contornos de grãos, o podem reduzir seus parâmetros de EMF, comprometendo suas respostas mecânicas. Por isto, a fratura pode acontecer antes ou durante a transformação, variando com a história térmica das ligas (Miyazaki *et al.*, 1982; Otsuka e Wayman, 1999; Creuziger e Crone, 2008).



O desenvolvimento da TMR sempre se inicia em um determinado grão e com o aumento da tensão, as variantes martensíticas começam a surgir simultaneamente. A partir do acúmulo de tensões internas, os grãos se transformam para um estado de tensão local desfavorável. Devido a isto, as variantes martensíticas ficam “presas”, impossibilitando transformar-se completamente, em oposição ao que é visto tipicamente nos monocristais (Brinson *et al.*, 2004; Creuziger e Crone, 2008; Matlahkova *et al.*, 2008). Acredita-se que este impedimento bloqueia o desenvolvimento total da transformação da liga investigada e eleva sua resistência mecânica.



Figura 4.95 – Curva tensão x deformação da liga Cu-13,7%Al-4%Ni no estado inicial, submetida ao ensaio de deformação por compressão até atingir a fratura.

A Figura 4.96 apresenta a curva “tensão-deformação” da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após 500 ciclos de TCL (a) e 500 ciclos de TCC (b). O comportamento da curva mecânica após os tratamentos realizados é comparável ao observado no estado inicial, entretanto, observam-se duas etapas distintas que serão discutidas posteriormente com a análise estrutural. A Figura 4.97 mostra que os tratamentos realizados têm considerável influência nas propriedades mecânicas da liga investigada. Foi observado a diminuição na tensão máxima de ruptura, principalmente após TCC, que reduz de 1220 MPa, no estado inicial, até 635 MPa após 500 ciclos de TCC, conforme indicado na Tabela 4.16. O decréscimo desta propriedade após TCC já era de se esperar, pois, conforme observado anteriormente na Seção 4.11.4, antes mesmo do ensaio de compressão, a amostra já apresentava a fratura nos contornos de muitos grãos, além de expulsão destes, tornando a

estrutura menos resistente do ponto de vista mecânico. É bem conhecido que durante ciclos térmicos ou termomecânicos de TMR, as ligas com EMF sofrem alterações tanto na sua estrutura quanto nas suas propriedades físicas e mecânicas (Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999; Sari e Kirindi; 2008), o que está de acordo com o que foi analisado.

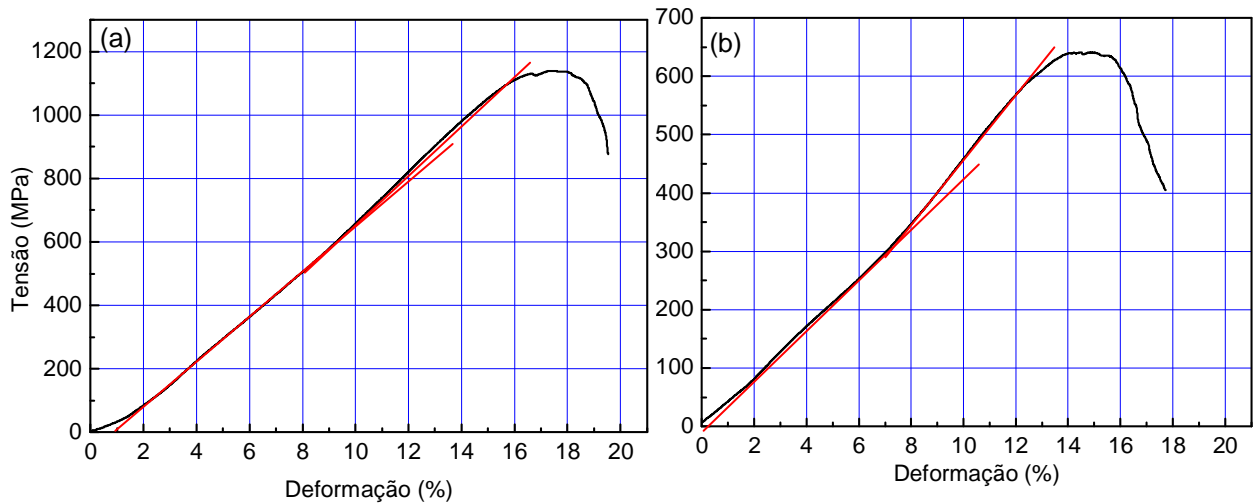


Figura 4.96 – Curvas tensão x deformação da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após 500 ciclos de TCC (a) e 500 ciclos de TML (b), submetida ao ensaio de deformação por compressão até atingir a fratura.

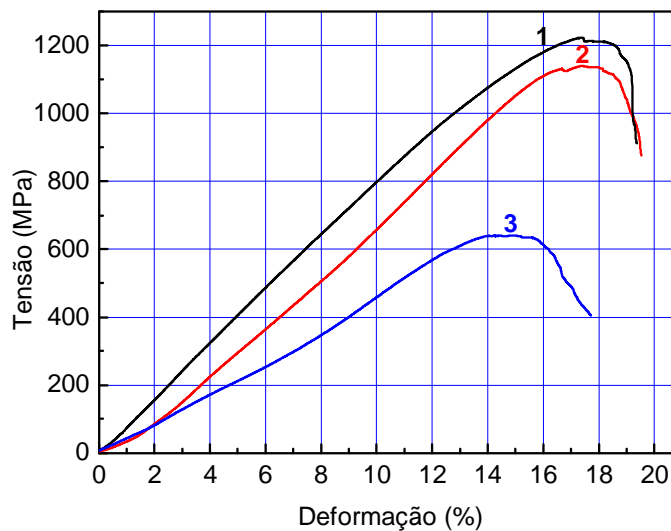


Figura 4.97 – Curvas tensão x deformação (a) da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni no estado inicial (1), após 500 ciclos de TCC (2) e após 500 ciclos de TML (3), submetida ao ensaio de deformação por compressão até atingir a fratura.

Tabela 4.16: Valores de tensão e deformação máxima no estado inicial e após 500 ciclos de TCL e TCC.

|                               | Inicial | 500 TCL | 500 TCC |
|-------------------------------|---------|---------|---------|
| <b>Tensão Ruptura (MPa)</b>   | 1220    | 1138    | 635     |
| <b>Deformação Ruptura (%)</b> | 19      | 19      | 16      |

#### 4.13.2 Análise de Fratura por MEV

As imagens das características de superfície de fratura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni submetida ao ensaio de deformação por compressão em diferentes estados estão ilustradas nas Figuras 4.98; 4.100 e 4.101.

A liga no seu estado inicial sofreu a fratura ao longo da seção transversal deslocando sua superfície através de planos de deslizamento com aproximadamente 45°, em relação à direção da carga aplicada. A amostra exibe características de fratura dúctil, com uma mistura de fratura intergranular e transgranular, conforme pode ser visualizado na Figura 4.98 (a,b). A liga participa de um processo complexo que envolve as TMR, deformação elástica e plástica, sob tensão. Comparável à liga monocristalina, o plano de fratura exibe o chamado “*river patterns*” (modelo riacho) (Pereira, 2006; Matlakhova *et al.*, 2008), típico para rupturas em fendas, conforme observado na Figura 4.98 (c). O aspecto de fratura obtido está de acordo com o trabalho (Sari e Kirindi, 2008) onde foi avaliado o efeito da deformação na microestrutura de um policristal Cu-Al-Ni com composição comparável.

Em determinadas regiões observa-se a aparência não apenas de grãos, mas blocos poliédricos, Figura 4.98 (d). Com o objetivo de averiguar e justificar o que impede o desenvolvimento da transformação durante deformação por compressão da liga foi avaliada a distribuição dos constituintes estruturais, através da microanálise em linha e em ponto, indicados na Figura 4.98 (d). O comportamento é análogo ao que foi observado no estado inicial da liga, descrito na Seção 4.8.6, o qual não verifica a segregação dos elementos químicos, nem inclusões e precipitados, conforme pode ser observado na Figura 4.99.

A superfície de fratura da liga submetida ao ensaio de deformação por compressão após 500 ciclos de TCL e TCC está apresentada nas Figuras 4.100 e 4.101. Em ambos os tratamentos, observa-se o aspecto de uma fratura frágil, onde esta se desenvolve através da propagação de trincas intergranulares, relativamente

planas em relação à superfície, como pode ser visualizado nas Figuras 4.100 e 4.101.

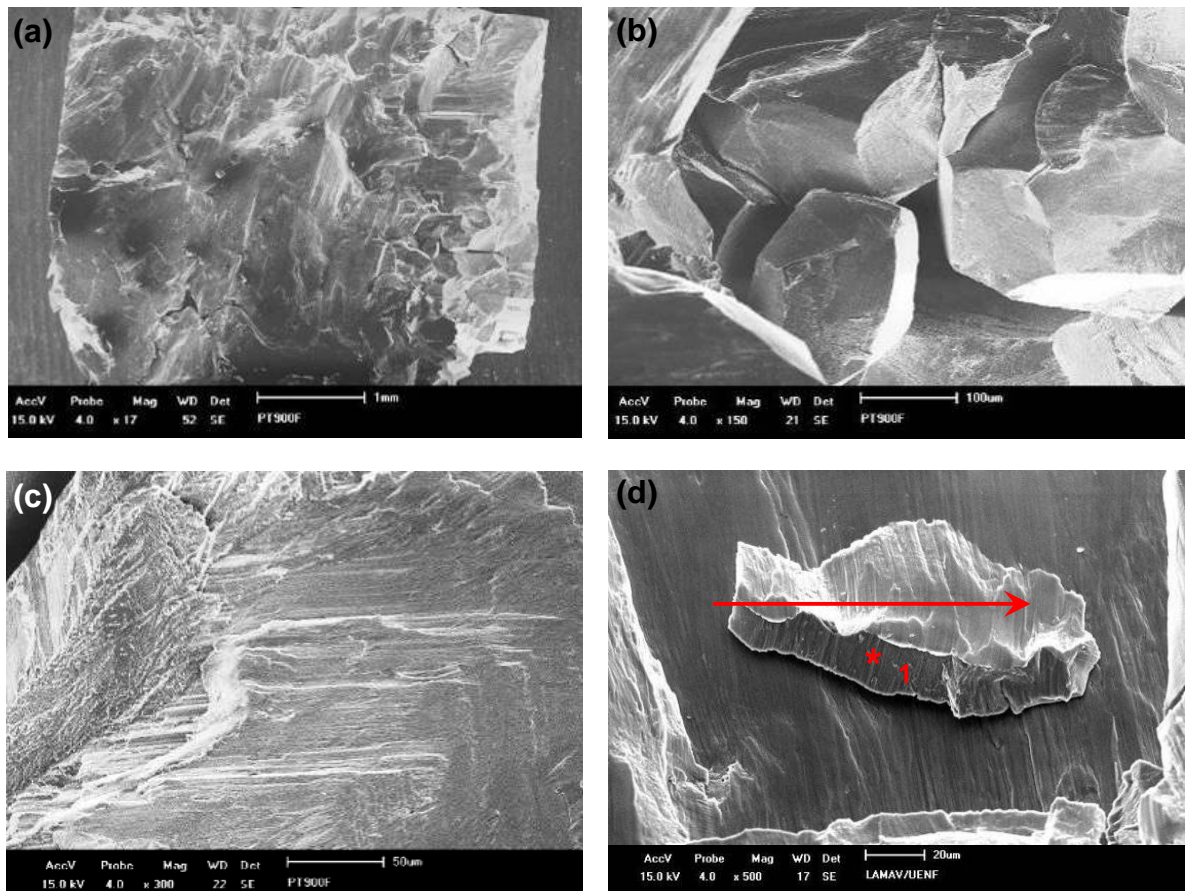


Figura 4.98 – Superfície de fratura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni no estado inicial, obtida por MEV após ensaio de deformação por compressão. Aumento: 17x (a); 150x (b); 300x (c); 500x (d).

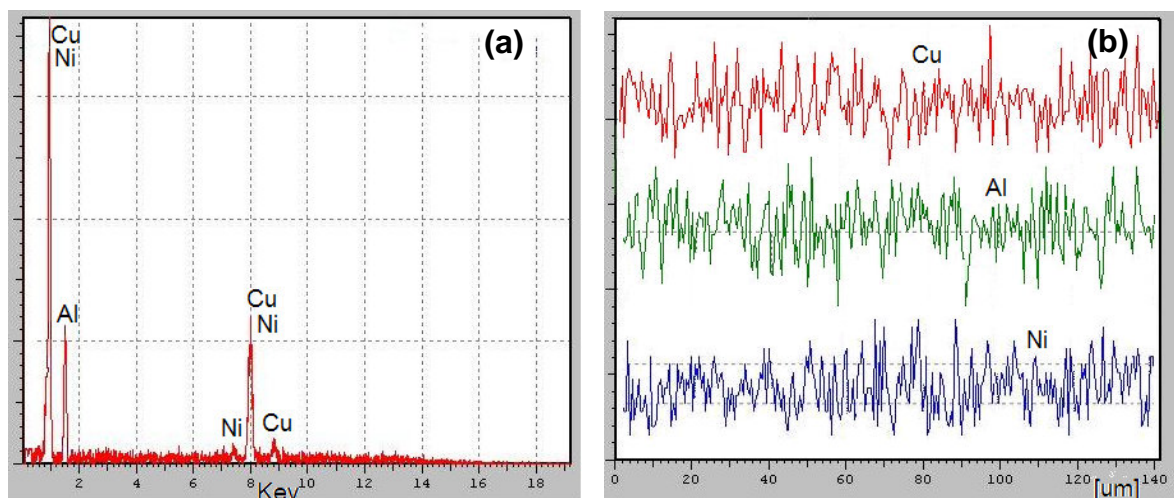


Figura 4.99 – Espectros de emissão de raios-X característicos (a) e Microanálise por EDS em linha (b) da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após ensaio de deformação por compressão até atingir a fratura.

A superfície da liga sofreu o deslizamento parcial, ficando presas em alguns pontos. As trincas promoveriam o deslocando da superfície através de planos de deslizamento de 45°, em relação à direção da carga aplicada, assim como o estado inicial. As Figuras 4.100 (b) e 4.101 (d) mostram claramente os planos cristalográficos, formado como “finas folhas”. Este conjunto de planos possui orientações preferenciais.

A fratura intergranular é típica de se encontrar em ligas policristalinas. Uma das principais causas que justificam a fratura intergranular é a incompatibilidade tanto da deformação elástica, devido à alta anisotropia, quanto da deformação devido à transformação de fases. De acordo com a literatura, a fratura intergranular ocorre porque as tensões geradas durante a transformação se diferem de grão para grão e o cristal como um todo não acomodar este campos de tensões (Sakamoto *et al.*, 1981; Sakamoto *et al.*, 1986; Creuziger e Crone, 2008).

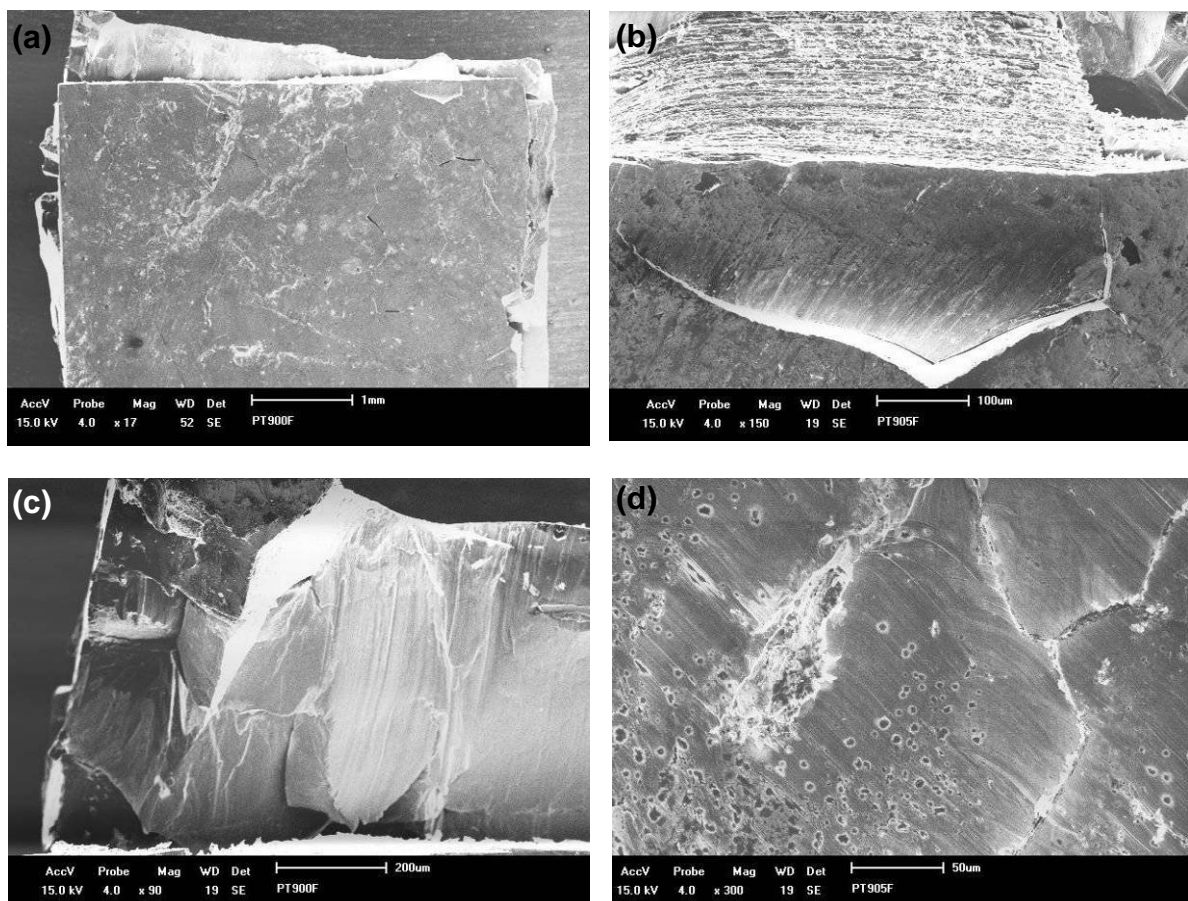


Figura 4.100 – Superfície de fratura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após 500 ciclos de TCL, obtida por MEV após ensaio de deformação por compressão.

Aumento: 17x (a); 150x (b); 90x (c); 300x (d).

O aspecto de fratura da liga altera com o tratamento termo-cíclico realizado desde a fratura dúctil, com mistura de fratura intergranular e transgranular, para fratura frágil, com completa fratura intergranular. É conhecido que o comportamento de fratura depende da história térmica que antecede a deformação do material, além disto, que os defeitos estruturais influenciam significamente o processo de deformação (Suresh e Ramamurty, 2007; Sari e Kirindi, 2008). É relatado também que ligas policristalinas, em particular Cu-Al-Ni, promovem a fratura nos contornos de grãos após um pequeno número de ciclos térmicos, mecânicos ou termomecânicos (Sakamoto *et al.*, 1981; Creuziger e Crone, 2008).

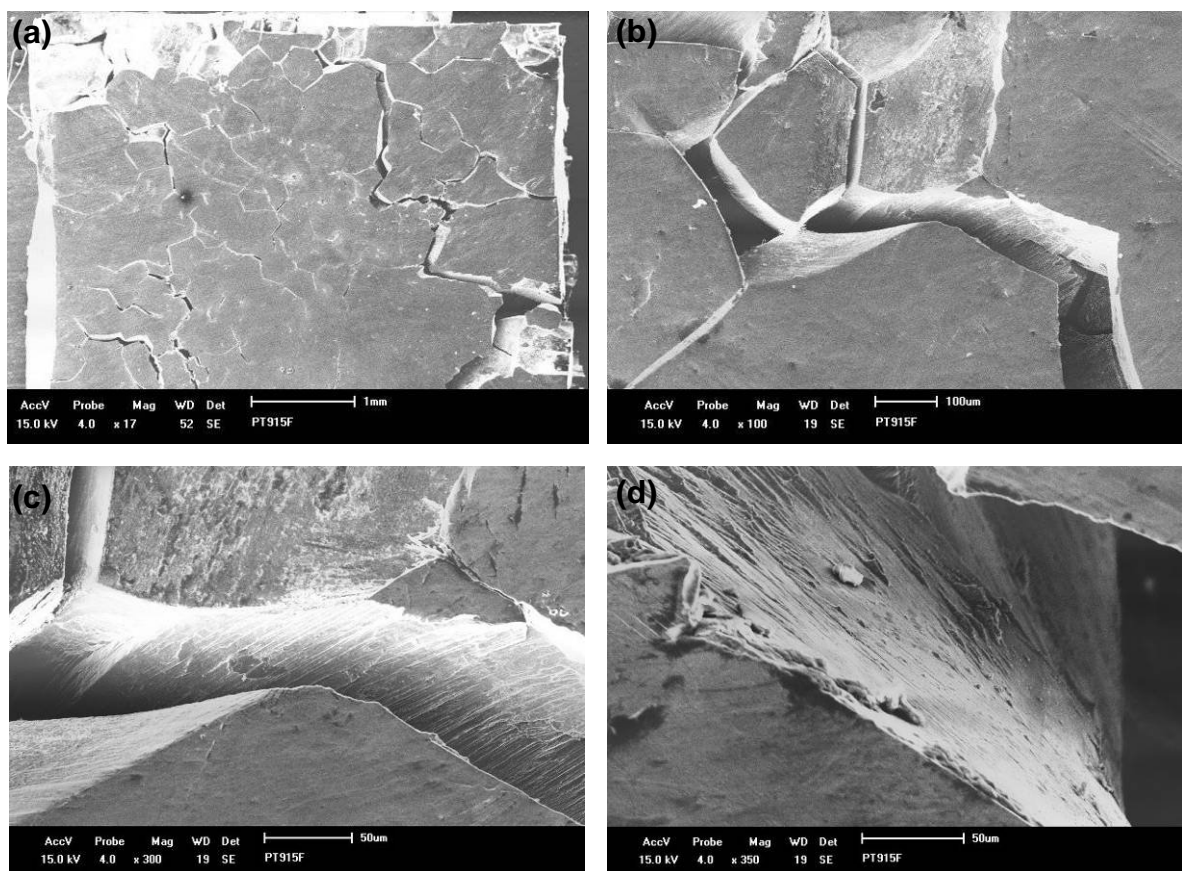


Figura 4.101 – Superfície de fratura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após 500 ciclos de TCC, obtida por MEV após ensaio de deformação por compressão.

Aumento: 17x (a); 100x (b); 300x (c); 350x (d).

Como foi visto nas Seções 4.10.5 e 4.11.4, por microscopia ótica, a liga já apresentava a fratura intergranular após TCL e TCC realizado, o que pode restringir a mobilidade das variantes martensíticas, causando um obstáculo para o movimento das interfaces. Visto que os contornos de grão, mesmo antes da fratura, já eram sítios da nucleação de trincas, a fratura se inicia e tem maior facilidade em se desenvolver por deslizamento, comparado ao movimento de grão para outro (fratura transgranular).

#### 4.13.3 Análise de Difração de Raios-X após fratura

As ligas Cu-Al-Ni com EMF podem exibir sob resfriamento, a transformação desde a fase de alta temperatura  $\beta_1$  em direção a uma estrutura compacta, formada por dois tipos de martensitas termicamente induzidas,  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$ , dependendo da composição e tratamento térmico da liga (Recarte *et al.*, 1999, Recarte *et al.*, 2002; Recarte *et al.*, 2004; Ibarra *et al.*, 2007). A Figura 4.102 apresenta os difratogramas da liga no estado inicial (a), após 500 ciclos de TCL (c), após 500 ciclos de TCC (e) e após ensaio de compressão até fratura nestes respectivos estados (b,d,f). Os difratogramas mostram que ambas as fases martensíticas coexistem na estrutura da liga antes e após fratura, porém, em diferentes proporções.

Foi avaliado nas Seções 4.10 e 4.11 que os tratamentos realizados na liga promovem, em aspecto geral, a transformação da martensita  $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$ . A diferença de energia entre estas estruturas martensíticas é muito pequena e o deslizamento ao longo das camadas atômicas está apto a realizar-se. Assim, a transformação desde uma estrutura compacta para outra é facilmente realizada através do acúmulo de tensões internas introduzidas na estrutura da liga após TCL e TCC (Nishiyama, 1978; Otsuka e Wayman, 1999).

Foi observado que o efeito da tensão aplicada combinado às diferentes orientações cristalográficas dos grãos promove a reorientação das variantes martensíticas, Figura 4.102. Com o aumento da tensão aplicada até a fratura, as discordâncias frequentemente aparecem para acomodar a deformação. Tais discordâncias afetam o comportamento de transformação das ligas (Otsuka e Wayman, 1999; Liu *et al.*, 1999; Sari e Kirindi, 2008). A liga fraturada desde o estado inicial promove a TMR  $\beta'_1 \rightarrow \gamma'_1 / \beta_{1r}$ , com re-orientação durante a deformação das fases martensítica  $\gamma'_1$  e de alta temperatura  $\beta_1$ , Figura 4.102 (a,b).





---

Após 500 ciclos de TCL a fase martensítica  $\beta'_1$  é estabilizada durante o tratamento cíclico, permanecendo intacta e não participando das transformações martensíticas durante a deformação. As demais fases, de alta temperatura  $\beta_1$  e martensítica  $\gamma'_1$ , sofrem re-orientação durante a deformação ( $\beta_1/\gamma'_1 \rightarrow \gamma'_{1r}/\beta_{1r}$ ), Figura 4.102 (c,d). A etapa de deformação, correlacionada com TMR, é pouco pronunciada, conforme observado na curva “tensão-deformação” da Figura 4.96 (a).

Após 500 ciclos de TCC estabilizam-se as fases de alta temperatura  $\beta_1$  e R, que sofrem durante a deformação a transformação  $\beta_1/R \rightarrow \gamma'_{1r}$ , com reorientação da martensita  $\gamma'_1$ , Figura 4.102 (e,f). Esta transformação na curva “tensão-deformação”, Figura 4.96 (b), é bastante visível. Observam-se duas etapas distintas que podem ser tratadas como: a primeira, a transformação  $\beta_1/R \rightarrow \gamma'_{1r}$  e; a segunda, a deformação elástica da estrutura formada na primeira etapa  $\gamma'_{1r}$ .

## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

1. A transformação de fases das ligas investigadas é muito complexa, onde as fases presentes são coerentes entre si e muito sensíveis às mudanças estruturais. As ligas investigadas apresentam transformação mista revelando a sequência de TMR  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$ , para a liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni, e a sequência  $\beta_1 \leftrightarrow R \leftrightarrow \gamma'_1 + \beta'_1$ , para a liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, onde as fases martensíticas  $\gamma'_1$  e  $\beta'_1$  estão presentes em diferentes proporções, dependendo do TCL ou TCC realizado. A diferença das martensitas  $\gamma'_1$  e  $\beta'_1$  no fim da sequência da transformação justifica a maior participação da fase martensítica  $\gamma'_1$  na estrutura da liga policristalina, quando comparada à estrutura da liga monocristalina.

2. As alterações na estrutura das ligas investigadas finalizando os tratamentos com  $\frac{1}{2}$  ciclo de aquecimento (TA  $\rightarrow$  100 °C  $\rightarrow$  TA) revelam boa coerência com as temperaturas críticas de TMR direta. O campo de existência das fases martensíticas situa-se abaixo ou próximo à finalização da TMR direta intensiva (abaixo de  $M_{of}$ ), onde a martensita  $\gamma'_1$  coexiste para a liga monocristalina e a martensita  $\beta'_1$  para a liga policristalina. Acima desta temperatura observa-se a participação inversa das martensitas citadas e presença da fase intermediária R.

3. A participação da fase de alta temperatura  $\beta_1$  na estrutura das ligas, principalmente após TCC, surge como resposta da carga aplicada durante o tratamento, que promove de modo parcial a TMR reversa  $\gamma'_1 + \beta'_1 \rightarrow R \rightarrow \beta_1$ .

4. As alterações nos principais parâmetros de TMR da liga monocristalina Cu-Al-Ni durante TCC não são muito significativas e em comparação com TCL, tendem a se estabilizar. Para a liga policristalina verifica-se que o decréscimo nas temperaturas de transformação durante os ciclos térmicos sob carga foram menores, comparado aos ciclos térmicos livre de tensões aplicadas, o que justifica a diminuição dos intervalos críticos de TMR após TCC quando comparado ao TCL.

5. No TCC realizado na liga monocristalina sob carga otimizada (0,26 MPa), onde o intervalo térmico não foi alterado, os processos de reorientação, encruamento e estabilização da estrutura, durante TMR, ocorrem de maneira mais

---

intensiva, resultando em diminuição dos intervalos críticos, estabilizando a microdureza e aumentando a sua amplitude, a partir de 300 ciclos térmicos.

6. O acúmulo de imperfeições na estrutura da liga policristalina durante múltiplos ciclos de TCL e TCC somada à alta anisotropia para TMR nas ligas do sistema Cu-Al-Ni justifica a fratura nos contornos de grão. A concentração de grandes tensões nas interfaces dos grãos diferentemente orientados é capaz de expelir os grãos superficiais, principalmente após TCC.

7. O comportamento mecânico das ligas é caracterizado como um processo complexo que envolve TMR e reorientação sob tensão. A liga monocristalina apresenta propriedades mecânicas elevadas mesmo após TTC realizados, enquanto que a liga policristalina, devido à sua fragilidade, diminui sua resistência mecânica, principalmente após TTC sob carga de 0,53 MPa.

8. O baixo nível de alterações nas temperaturas críticas e na microdureza Vickers, principalmente após ciclos de TMR completos sob cargas aplicadas, indicam boa resistência das ligas investigadas a mudanças irreversíveis, viabilizando o seu uso prático.

**CAPÍTULO 6: SUGESTÕES**

1. Realizar o TTC sob maiores cargas, ampliando os intervalos de temperatura adotados no tratamento, de modo que as TMR da liga se realizem de modo completo.
2. Introduzir elementos de liga, utilizados como refinadores de grãos, na produção da liga policristalina, com o objetivo de diminuir sua fragilidade.

---

**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 2007]. Departamento de Física. Universidade de Balears. Palma, Espanha.

Araújo, C.J; Gomes, A.A.C.; Silva, J.A.; Cavalcanti, A.J.T.; Reis, R.P.B.; Gonzalez, C.H. (2009) *Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push-pull process*. Journal of materials processing technology 209, p. 3657-3664.

Aydogdu, A.; Aydogdu, Y.; Adiguzel, O. (1997) *JCPDS 50-1246*. Materials Res. Bull. v.32 n. 507.

Aydogdu, A.; Aydogdu, Y.; Adiguzel, O. (2004) *Long-term ageing behaviour of martensite in shape memory Cu–Al–Ni alloys*. Journal of Materials Processing Technology. v. 153–154. p. 164–169

Bhat, G.K. (1972) *New developments in plasma arc melting*. Journal of Vacuum Science and Technology. v. 9. n. 6. p. 1344–1350.

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

Brinson, L.C.; Schmidt, I.; Lammering, R. (2004) *Stress-induced transformation behavior of a polycrystalline NiTi shape memory alloy: micro and macromechanical investigations via in situ optical microscopy*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids; v. 52. p. 1549-1571.

Buehler W.J., Gilfrich, J.W., Wiley, R.C. (1963) J. Appl. Phys. v. 34. p.1475.

Chang, L.C; Read T.A. (1951) Trans. AIME, 189. 47p.

---

Chang, S.H.; Wu, S.K. (2007) *Internal friction of B2→B19' martensitic transformation of Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> shape memory alloy under isothermal conditions*. Materials Science and Engineering A. v. 454-455. p. 379-383.

Cho, G.; Kim, K.; Ahn, H.; Cho, K.; Nam, T. (2006) *Applications of Ti-Ni alloys for secondary batteries*. Journal of Alloys and Compounds.

Comstock Jr, R.J.; Buchheitt, T.E., Somerday, M.; Wert, J.A. (1996) *Modeling the Transformation Stress of Constrained Shape Memory Alloy Single Crystals*. Acta Mater. v. 44. n. 9. p. 3505-3514.

Creuziger, A.; Crone, W.C. (2008) *Grain Boundary fracture in CuAlNi shape memory alloys*. Materials Science and Engineering A n. 498. p. 404-411.

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.

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

Fernandes, F.M.B. (2006) *Ligas com memória de forma*. Departamento de ciência dos Materiais. CENIMAT. Universidade de Nova Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia.

Font, J.; Cesari, E.; Muntasell, J.; Pons, J. (2003) *Thermomechanical cycling in Cu-Al-Ni based melt-spun shape memory ribbons*. Materials Science and Engineering A 354. p. 207- 211.

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

---

Gastien, R., Corbellani, C.E., Villar, H.N.A. Sade, M. Lovey, F.C. (2003) *Pseudoelastic cycling in Cu- 14.3Al- 4.1Ni (wt.%) single crystals*. Materials Science and Engineering A 349. p. 191- 196

Gastien, R.; Corbellani, C.E.; Sade, M.; Lovey, F.C. (2006) Scripta Mater 54:1451.

Gastien, R.; Sade, M.; Lovey, F.C. (2008) *The inhibition of  $\gamma'$  martensite in  $\beta \leftrightarrow \beta' + \gamma'$  cycling in Cu–Al–Ni single crystals*. Materials Science and Engineering A. n. 481-482. p. 518-521.

Gong, C. L.; Han, F. S. (2007) *Anomalous internal friction associated with the thermoelastic martensitic transformation in a Cu–Al–Ni–Mn–Ti alloy*. Scripta Materialia. v. 57. n. 3. p. 181-184.

He, X.M.; Zhao, L.Z.; Wang, X.M.; Zhang, R.F.; Li, M.S. (2006) *Transformation behaviour with thermal cycling in Ti50Ni43Cu7 shape memory alloy*. Materials Science and Engineering A 427. p. 327–330.

Ibarra, A.; Rodríguez, P.P.; Recarte, V.; Pérez-Landazábal, J.I.; Nó, M.L.; San Juan, J. (2004) *Internal friction behavior during martensitic transformation in shape memory alloys processed by powder metallurgy*. Materials Science and Engineering A 370. p. 492–496.

Ibarra, A.; San Juan, J.; Bocanegra, E.H.; Nó, M.L. (2007) *Evolution of microstructure and thermomechanical properties during superelastic compression cycling in Cu-Al-Ni single Crystals*. Acta Materialia 55. p. 4789-4798.

Jouneau, P.H., Stadelmann, P. (1998) *Electron Microscopy Image Simulation* [on line]. 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.

---

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*. Proc Int Conf on Shape Memory Alloys. Guilin, China, v. 1. p. 175-180.

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.

Landa, M.; Sedlák, P.; Sittner, P.; Seiner, H.; Novák, V. (2006) *Temperature dependence of elastic properties of cubic and orthorhombic phases in Cu-Al-Ni shape memory alloy near their stability limits*. Materials Science and Engineering A 462. p. 320–324.

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.

Lin, G.M.; Lai, J.K.L.; Chung C.Y. (1995) *Thermal cycling effects in Cu-Zn-Al shape memory alloy by positron lifetime measurements*. Scripta Metallurgica et Materialia. v. 32. n. 11. p. 1865-1869.

Liu Y., Xie Z., Humbeeck J.V., Delaey L. (1999) *Deformation of shape memory alloys associated with twinned domain re-configurations*. Materials Science Eng A. v. 273. p. 679-684.

Matlakhova, L.A.; Tolmachev, A.N.; Antipov, A.I.; Zhebynieva, N.F. (1980) *O efeito da tensão por flexão no grau do efeito de memória de forma das ligas à base de TiNi*. Conferência Científica da União Soviética Kiev. p.24-25.

Matlakhova, L.A.; Antipov, A.I.; Zhebynieva, N.F.; Oleinikova, S.V. (1981) *Influência de tratamentos termomecânicos das ligas TiNi com efeito de memória de forma*. Física e Química de Tratamentos de Materiais. p. 67-70



---

Matlakhova, L.A., Kovneristyi, 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.; Matlakhov, A.N.; Pereira, E.C.; Rodríguez, R.S.; Vahhi, I.E.; Pulnev, S.A. (2005) *Investigation of single-crystal alloy of Cu-Al-Ni system during thermal cycling*. Materials Sciences Transactions / Materialovedenie, Moscow, n. 11. p. 12-17.

Matlakhova, L.A.; Pereira, E.C.; Matlakhova, A.N.; Monteiro, S.N.; Toledo, R. (2008) *Mechanical behavior and fracture characterization of a monocrystalline Cu–Al–Ni subjected to thermal cycling treatments under load*. Materials Characterization p. 1630-1637.

Matlakhov, A.N.; Cruz, T.O.; Araújo, C.J.; Matlakhova, L.A.; Pereira, E.C. (2009) *Estrutura das ligas Cu-Al-Ni mono- e poli-cristalina após o aquecimento prolongado*. In: 11º Seminário de Metais Não-Ferrosos. São Paulo – SP. ABM. v. 1. p. 183-194.

Miyazaki, S.; Kawai, T.; Otsuka, K. (1982) Scripta Metallurgica n. 16 p. 431-436.

Miyazaki, S.; Otsuka, K. (1989) *Review Development of Shape Memory Alloys*. ISI Journal International. v. 29 n. 5 p. 353-377.

Morin, M., Trivero, F. (1995) *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.

Motahari, S.A.; Ghassemieh, M. (2007) *Multilinear one-dimensional shape memory material model for use in structural engineering applications*. Engineering Structures. v. 29. n. 6. p. 904-913.

Na, L.; Huang, W.M. (2006) *Transformation characteristics of shape memory alloys in a thermal cycle*. Materials Science and Engineering A 420. p. 220-227.

- 
- Nakata, Y.; Tadaki, T.; Shimizu, K. (1985) *Trans. Japan. Inst. Metals.* n. 26. p. 646.
- Nishiyama, Z. (1978) *Martensitic transformation.* London: Academic Press. p. 306-310
- 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.
- Olson, G. B., Cohen, M. (1975) *Scr. Metall.* n. 9. p. 1247.
- 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., Nakai K., Shimizu K. (1974) *Scripta Metall.* 8:913
- Otsuka, K., Wayman, C.M. (1999) *Shape Memory Materials.* 1<sup>a</sup> ed. University Press. United Kingdom-Cambridge, USA. 284p.
- Pattabi, M.; Ramakrishna, K.; Mahesh, K. K. (2007) *Effect of thermal cycling on the shape memory transformation behavior of NiTi alloy: Powder X-ray diffraction study* *Materials Science and Engineering A* 448. p. 33–38
- 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.

Pereira, E.C. (2006) *Influência de Tratamentos Termo-Cíclicos Sem e Sob Carga na Estrutura e Propriedades da Liga Monocristalina à base de Cu-Al-Ni com Efeitos Não Elásticos*. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. CDD 669.96. 131 p.

Pereira, E.C.; Matlakhova, L.A.; Matlakhov, A.N.; Rodríguez, R.J.S.; Castilló, T.E.; Monteiro, S. (2006) *Tratamento Termo-Cíclico Sob Carga da Liga Monocristalina Cu-Al-Ni*. In: 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. CD-ROOM. p. 2987-2995.

Pereira, E.C.; Matlakhov, A.N.; Araújo, C.J.; Matlakhova, L.A. (2009) *Mechanical Behavior of the Polycrystalline Cu-13.7%Al-4%Ni Alloy*. International Conference on Advanced Materials. Rio de Janeiro. v.1. p.1-1

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., Rapacioli, R., Pons, J., Cesari, E. (1999) *Two way shape memory effect in Cu–Al–Ni single crystals*. Materials Science and Engineering A. v. 273–275. p. 605–609.

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.

Predki, W.; Knopik, A.; Bauer, B. (2007) *Engineering Applications of NiTi Shape Memory Alloys*. Materials Science and Engineering A.

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.

Pul'nev, S.A.; Nikolaev, V.I.; Malygin, G.A.; Kuz'min, S.L.; Shpeizman, V.V.; Nikanorov, S.P. (2006) *Generation and Relaxation of Reactive Stresses in Cu–Al–Ni Shape-Memory Alloy*. Technical Physics. ISSN 1063-7842. v. 51. n. 8, p. 1004–1007.

Queiroga, S.L.M.; Araújo, C.J.; Gomes, A.A.C. (2006) *Comportamento termo-mecânico de uma liga Cu-Al-Ni com efeito de memória de forma*. In: 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. CD-ROOM. p. 2951-2959

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-Sáez, R.B.; Bocanegra, E.H.; Nó, M.L.; San Juan, J. (2002) Metall Mater Trans A. 33:2581

Recarte, V.; Pérez-Landazábal, J.I.; Rodríguez, P.P.; Bocanegra, E.H.; Nó, M.L.; San Juan, J. (2004) *Thermodynamics of thermally induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni shape memory alloys* Acta Materialia.

Reed-Hill, R.E. (1994) *Deformation Twinning and martensite reactions*. In: *Physical Metallurgy Principles*. 3ª ed. p. 538-586.

---

Sakamoto, H.; Shimizu, K.; Otsuka, K. (1981) Transactions of the Japan institute of Metal 22(8) p. 579-587 ISSN:0021-4434

Sakamoto, H.; Shimizu, K. (1986) Transactions of the Japan institute of Metal 27(8) 592-600 ISSN:0021-4434

Sang-ho Kang; Hee-joong Im; Hee-woo Lee; Tae-hyun Nam (2001) *Changes in Martensitic Transformation Temperatures during Thermal Cycling in Ti-Ni-Zr Shape Memory Alloys*. Metals and Materials International. v. 7. n. 3. p. 201-205

Sari, U.; Kirindi, T. (2008) *Effects of deformation on microstructure and mechanical properties of a Cu-Al-Ni shape memory alloy*. Materials Characterization 59. p. 920-929.

Silva, M.M; Silva, N.J.; Santos, M.A.; Araújo, C.J. (2006a) *Propriedades físicas e mecânicas de uma liga Cu-Al-Ni com memória de forma*. In: 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. CD-ROOM. p. 2942-2950.

Silva, N.J.; Silva, M.M.; Santos, M.A.; Gonzalez C.H.; Araújo, C.J. (2006b) *Influência do uso de refinadores de grão industriais nas propriedades de ligas de cobre com memória de forma*. In: 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. CD-ROOM. p. 2951-2959.

Silva, R.J., Matlakhova L.A., Pereira E.C., Matlakhov A.N., Monteiro S.N., Rodríguez R.J.S. (2006c) *Thermal Cycling Treatment and Structural Changes in Cu-Al-Ni Monocrystalline Alloys*. Materials Science Forum V. n. 514-516. p. 692-696.

Silva, M.M.; Silva, N.J.; Santos, M.A.; Araújo, C.J. (2007) *Influência do Reprocessamento por Plasma nas Propriedades de uma Liga Cu-Al-Ni com Memória de Forma*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v. 2. n. 1 p.18-26. ISSN 1809-8797.

Suresh N.; Ramamurty U. (2007) *Effect of aging on mechanical behavior of single crystal Cu-Al-Ni shape memory alloys*. Mater Sci Eng A. n. 454-455. p. 492-499.

---

Tadaki, T. Cu-based shape memory alloys. In: Otsuka, K.; Wayman, C. M, editors. *Shape Memory Materials*. (1999) Cambridge: University Press. p.97-116.

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. (2002a) *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.

Uchil, J.; Mahesh, K.K.; Kumara, K.G. (2002b) *Electrical resistivity and strain recovery studies on the effect of thermal cycling under constant stress on R-phase*. *Physica B* 324. p. 419-428.

Vahhi, I. (2006) *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 2006].

Van Humbeeck, J., Stalmans, R. *Characteristics of shape memory alloys*. In: Otsuka K, Wayman CM, editors. *Shape Memory Materials*. (1999) Cambridge: University Press. p.149-183.

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

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

Wasilewski, R.J. (1971a) *Stress-assisted martensite formation in TiNi*. *Scripta Metallurgica*. v.5. n. 2. p. 127-130.

Wasilewski R.J. (1971b) *The effects of applied stress on the martensitic transformation in TiNi*. *Metall Trans.* v. 2. p. 2973-2981.

---

Wechsler, M.S.; Lieberman, D.S.; Read, T.A. (1953) Trans. AIME, 197, 1503.

Xiong, F.; Liu, Y. (2006) *Thermomechanical stability of Ni–Mn–Ga single crystal*. Materials Science and Engineering A 432. p. 178–183.

Yinong Liu; Jamaluddin Laeng; Chin T.V.; Tae-Hyun Nam (2006) *Effect of incomplete thermal cycling on the transformation behaviour of NiTi*. Materials Science and Engineering A. n. 435-436. p. 251-257.

**APÊNDICE A:** Curvas de DSC para a TMR durante o resfriamento e aquecimento da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni.

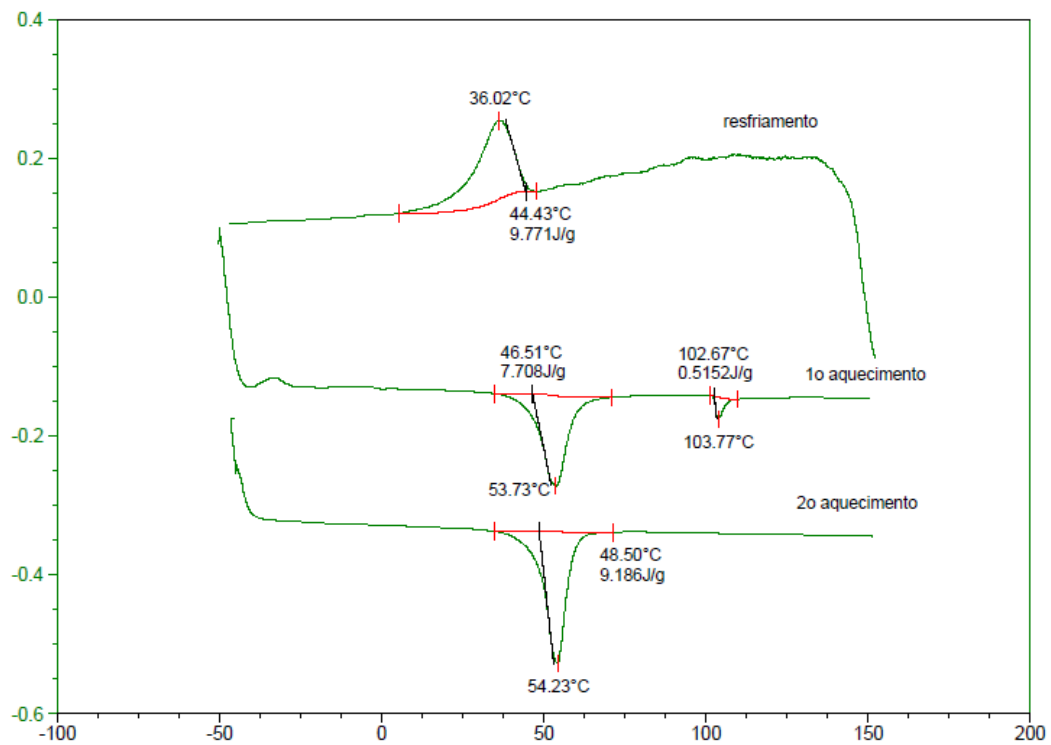


Figura 1 – Curvas de DSC para TMR da liga monocristalina após TCL de 100 ciclos.

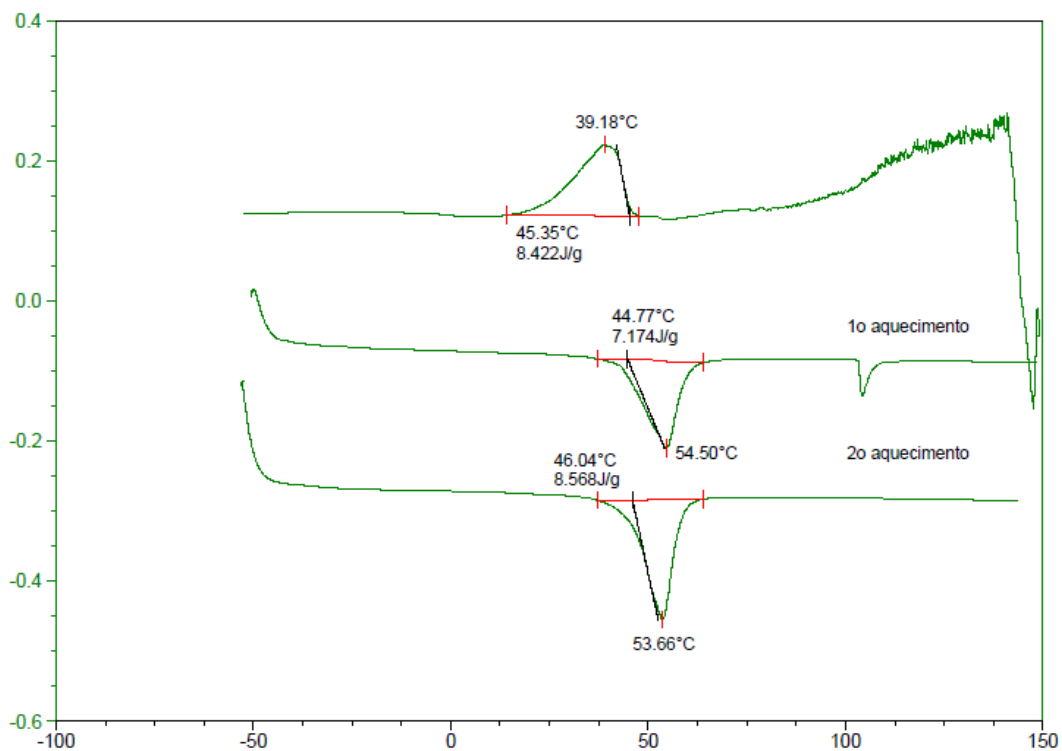


Figura 2 – Curvas de DSC para TMR da liga monocristalina após TCL de 200 ciclos.



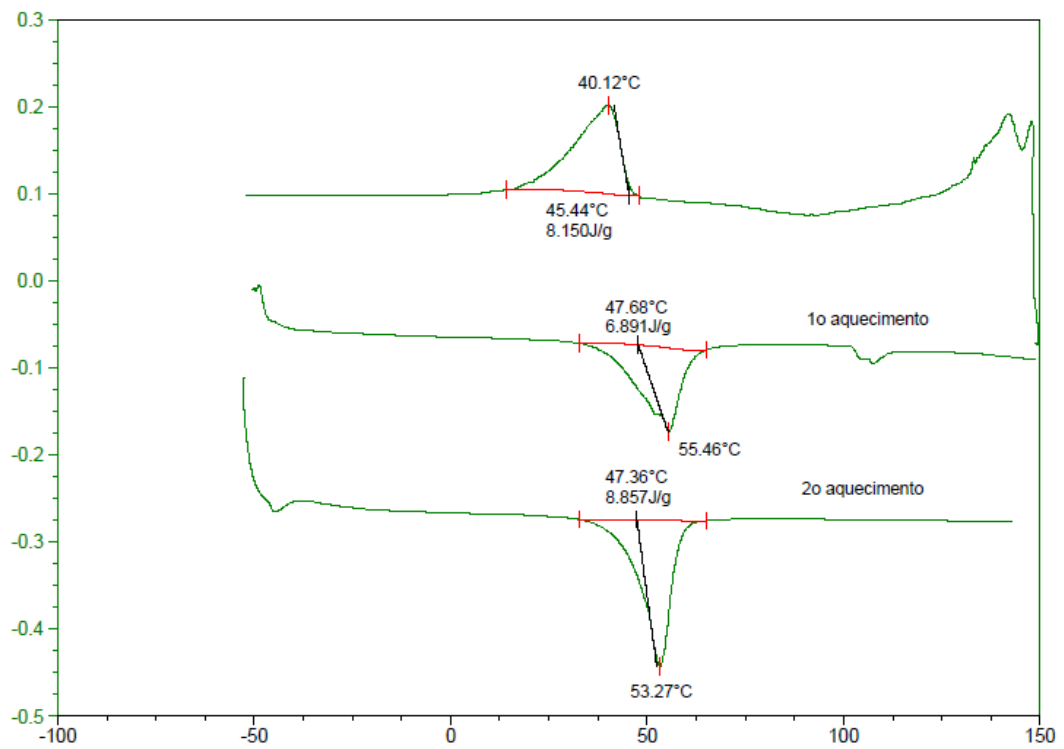


Figura 3 – Curvas de DSC para TMR da liga monocristalina após TCL de 300 ciclos.

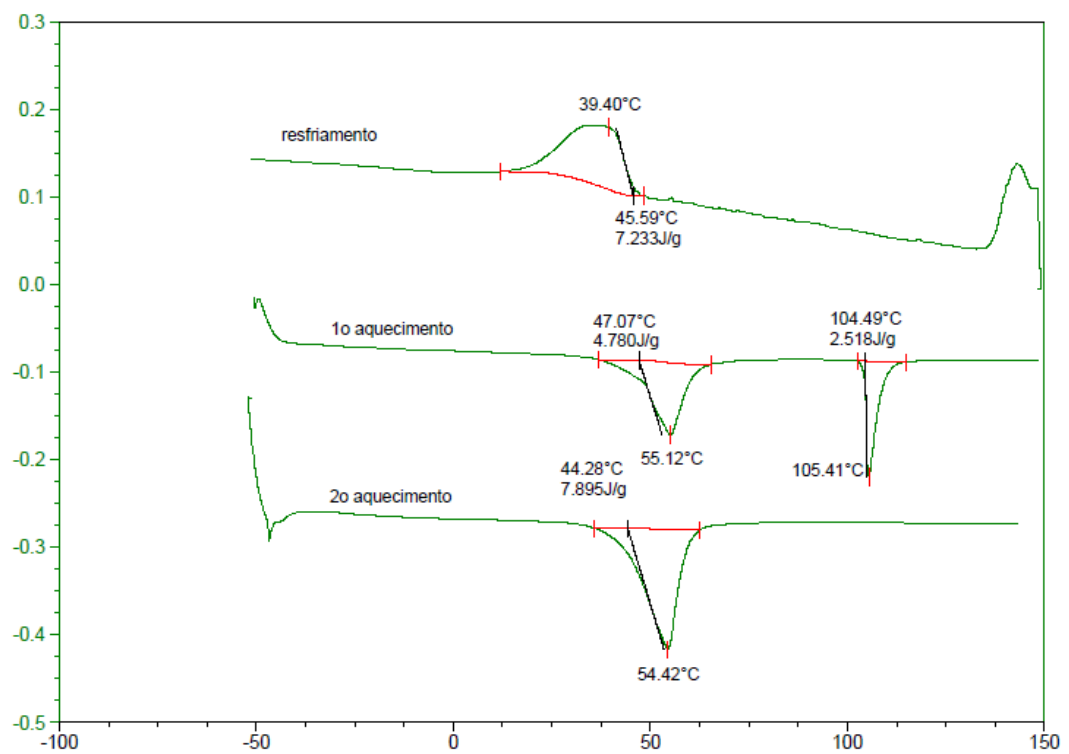


Figura 4 – Curvas de DSC para TMR da liga monocristalina após TCL de 400 ciclos.

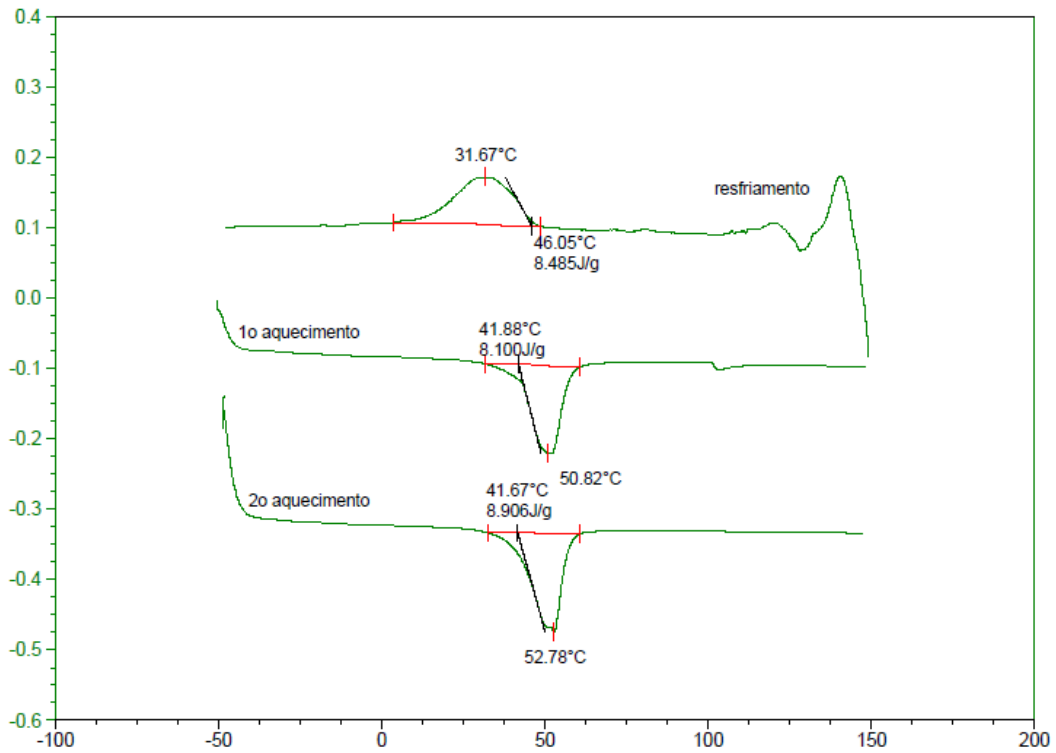


Figura 5 – Curvas de DSC para TMR da liga monocristalina após TCL de 500 ciclos.

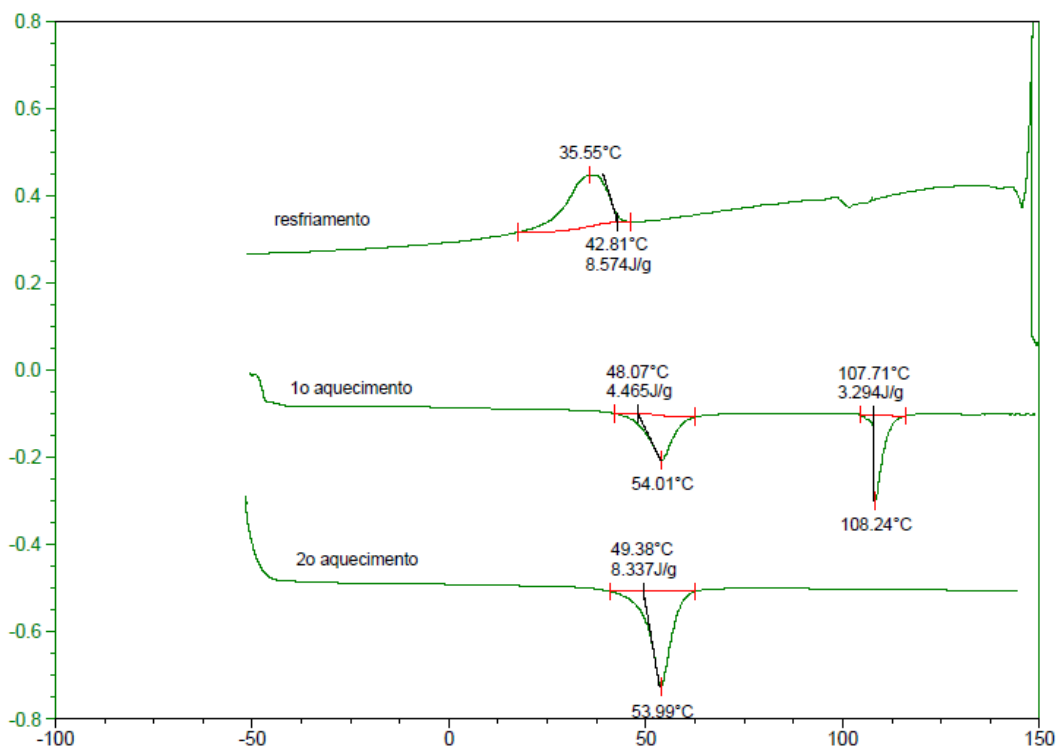


Figura 6 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 100 ciclos de TCC sob carga de 0,11 MPa.

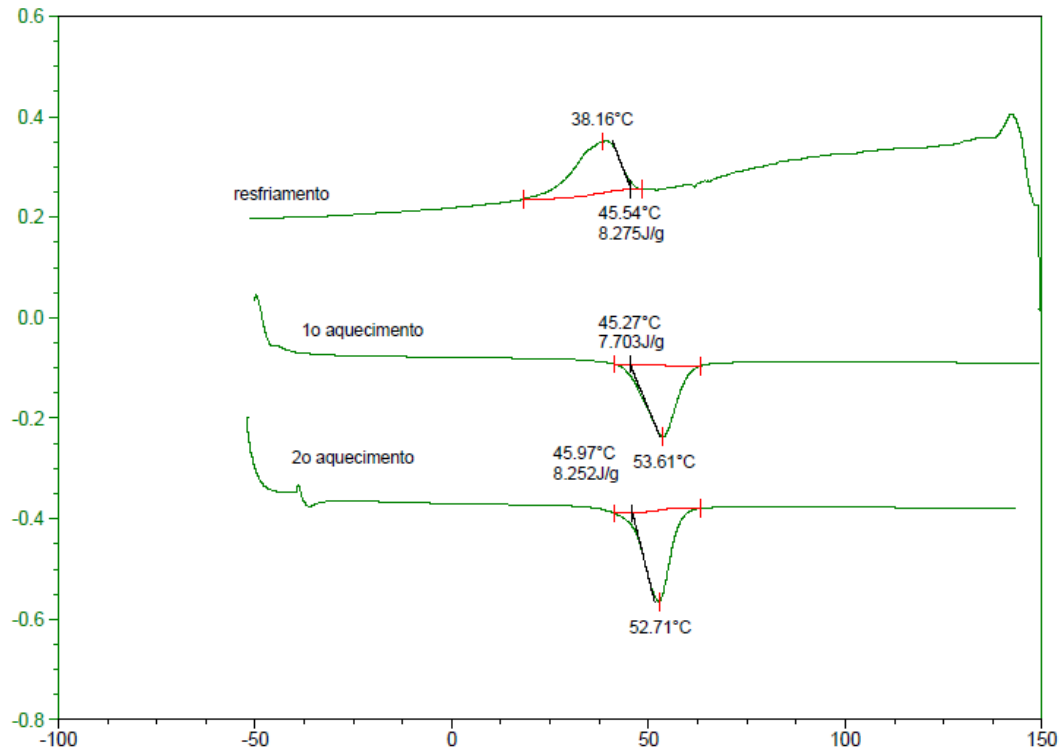


Figura 7 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 200 ciclos de TCC sob carga de 0,11 MPa.

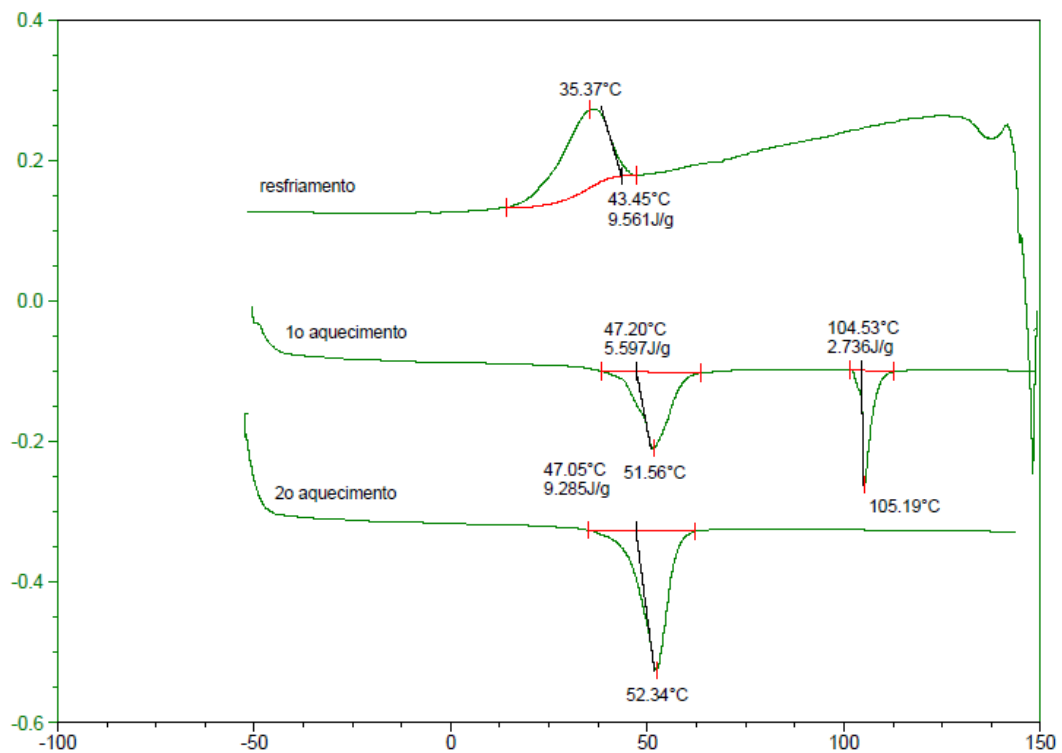


Figura 8 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 300 ciclos de TCC sob carga de 0,11 MPa.

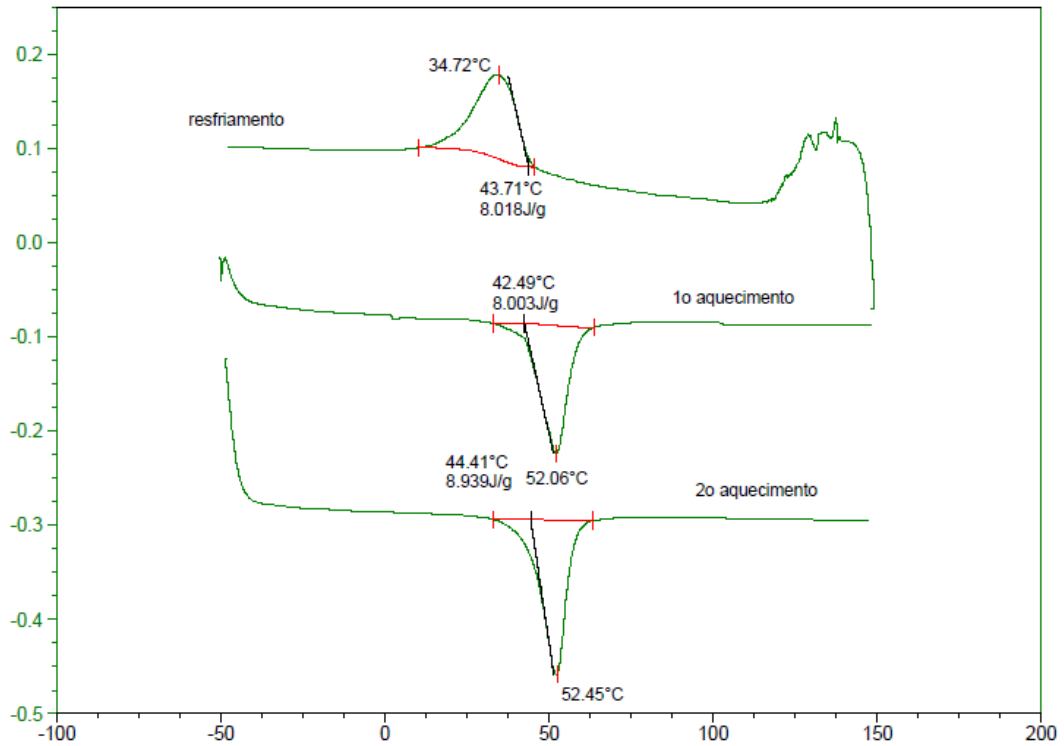


Figura 9 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 400 ciclos de TCC sob carga de 0,11 MPa.

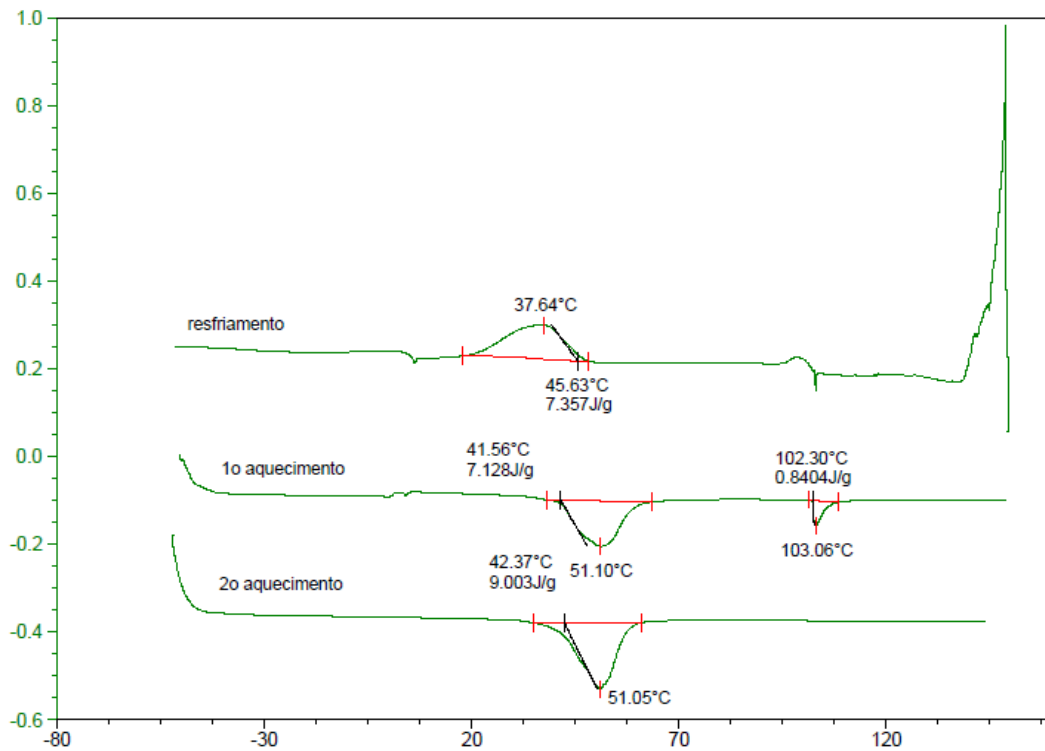


Figura 10 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 500 ciclos de TCC sob carga de 0,11 MPa.

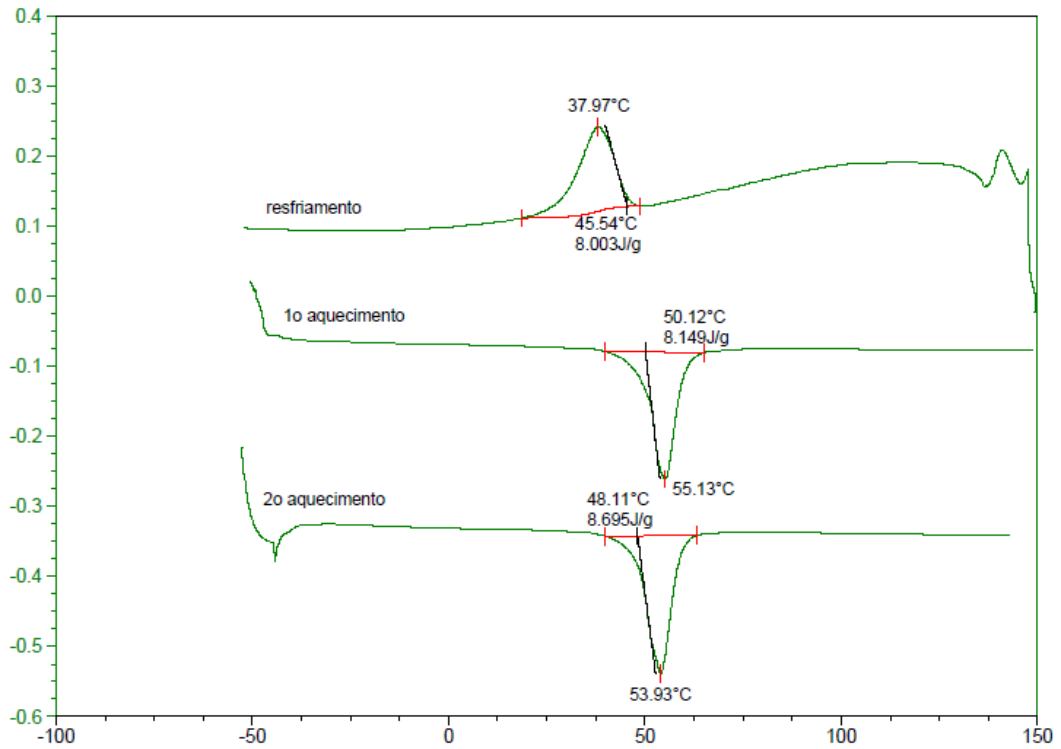


Figura 11 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 100 ciclos de TCC sob carga de 0,26 MPa.

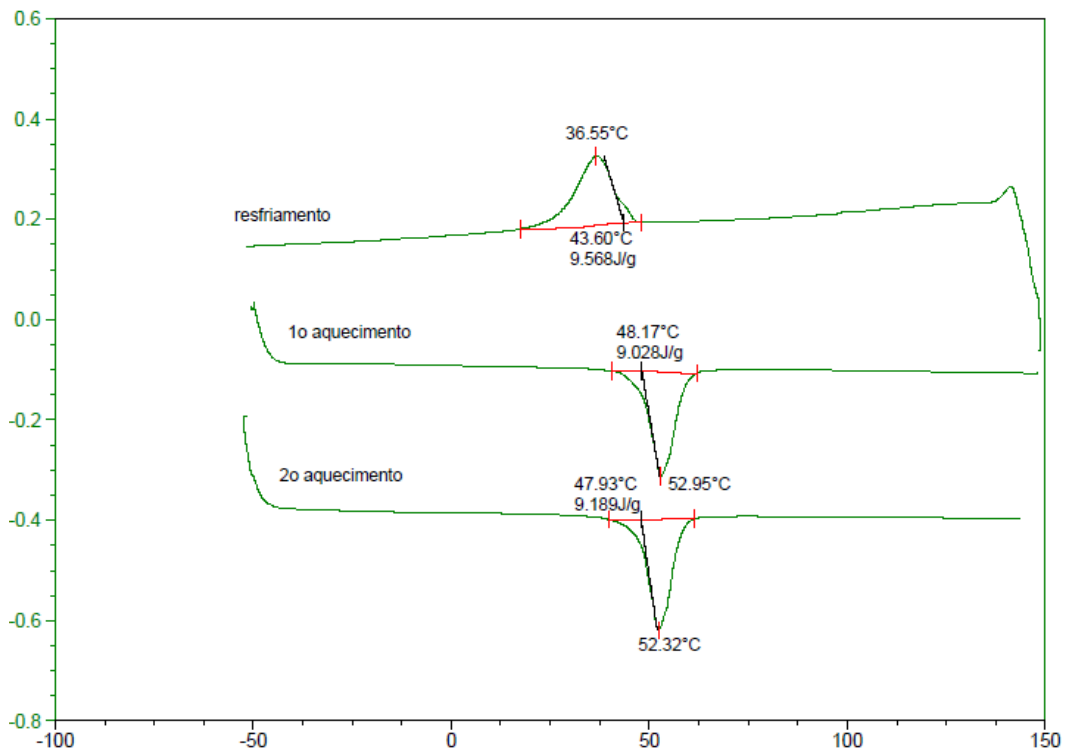


Figura 12 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 200 ciclos de TCC sob carga de 0,26 MPa.

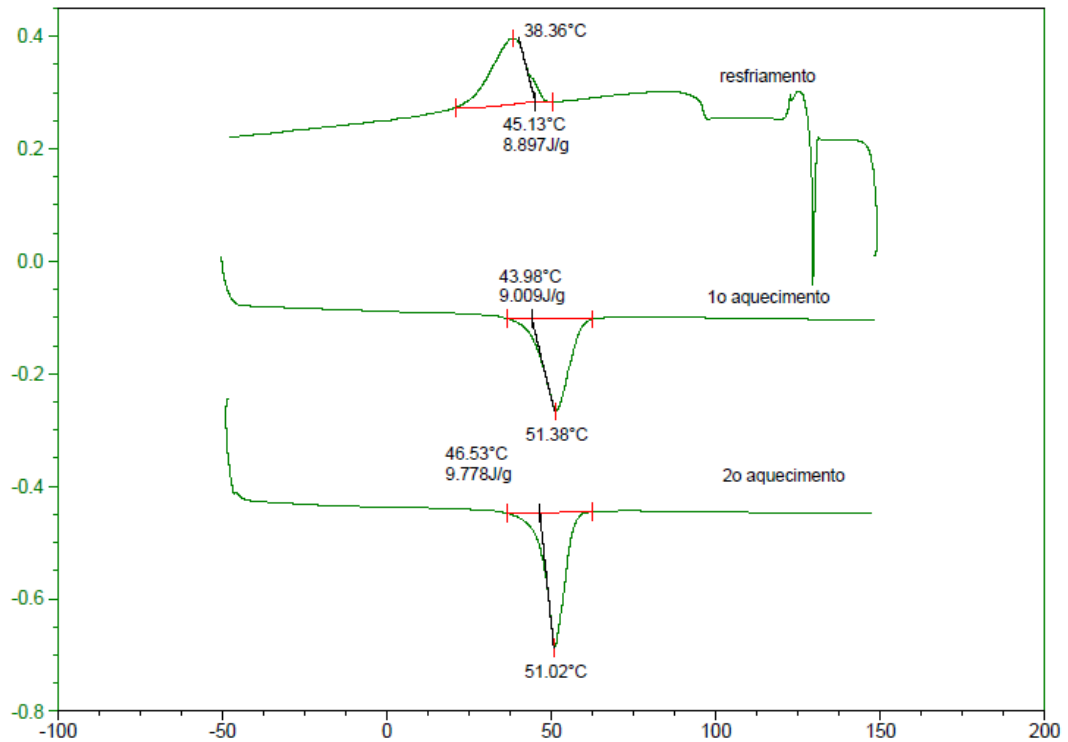


Figura 13 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 300 ciclos de TCC sob carga de 0,26 MPa.

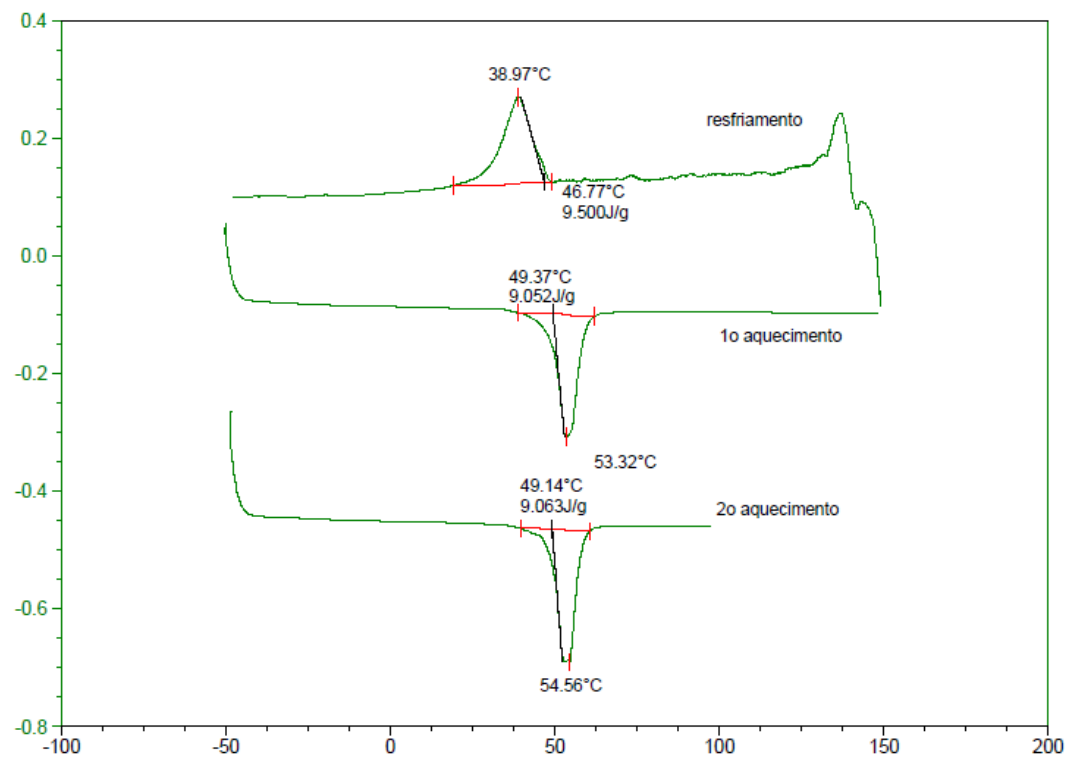


Figura 14 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 400 ciclos de TCC sob carga de 0,26 MPa.

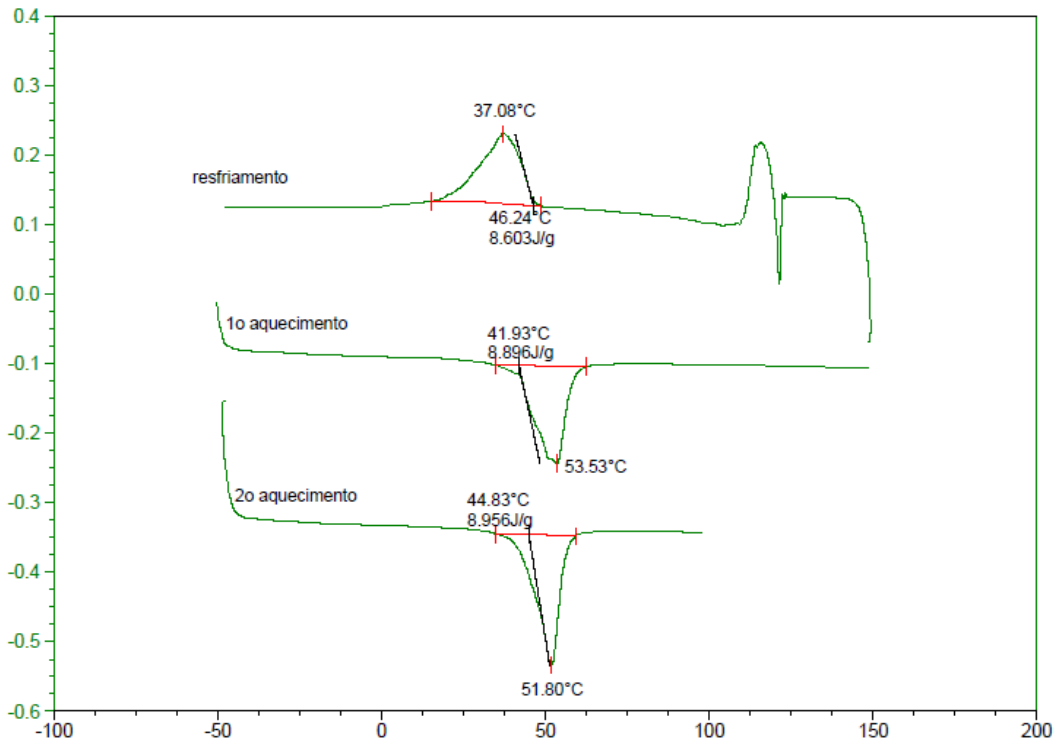


Figura 15 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 500 ciclos de TCC sob carga de 0,26 MPa.

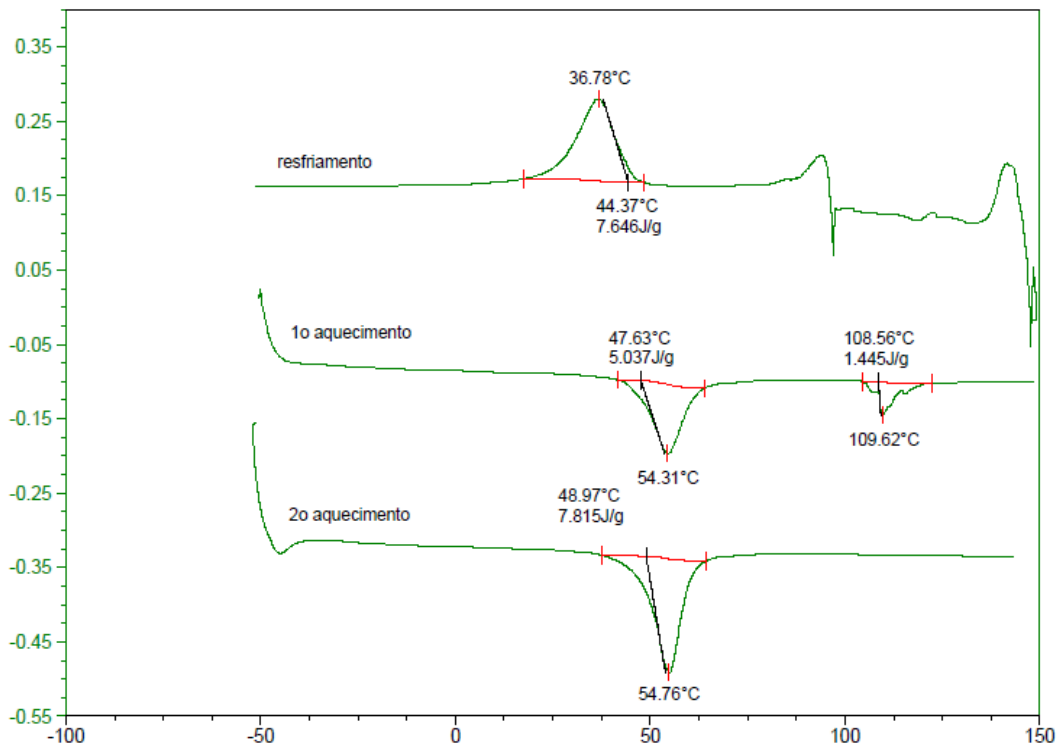


Figura 16 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 100 ciclos de TCC sob carga de 0,53 MPa.

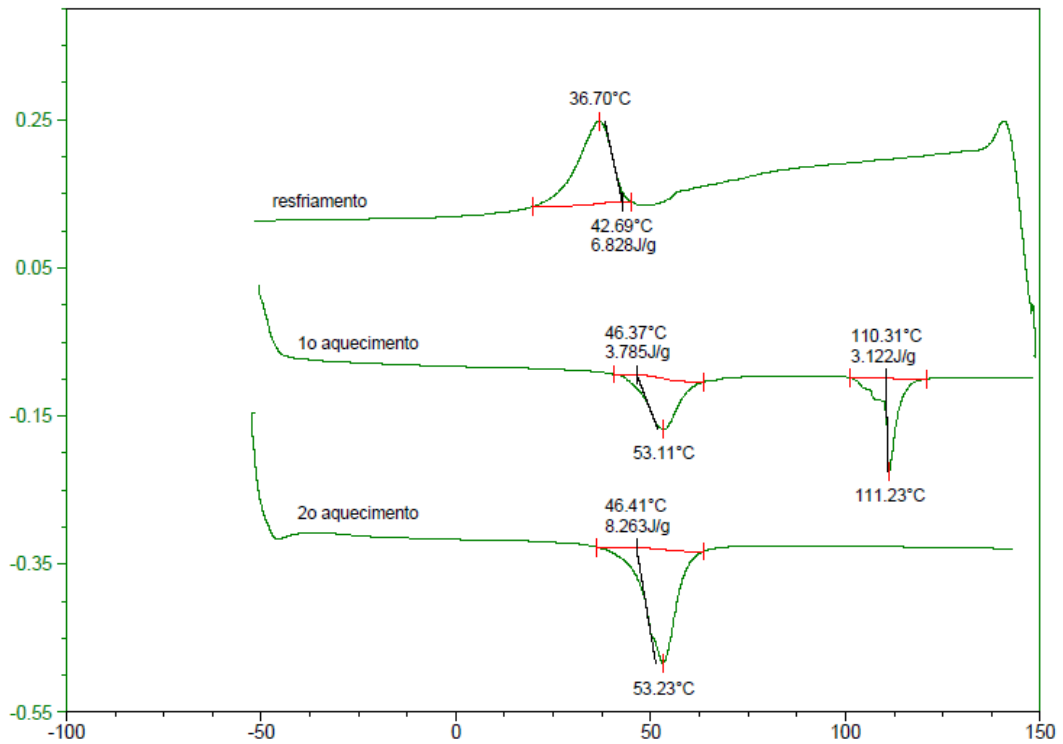


Figura 17 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 200 ciclos de TCC sob carga de 0,53 MPa.

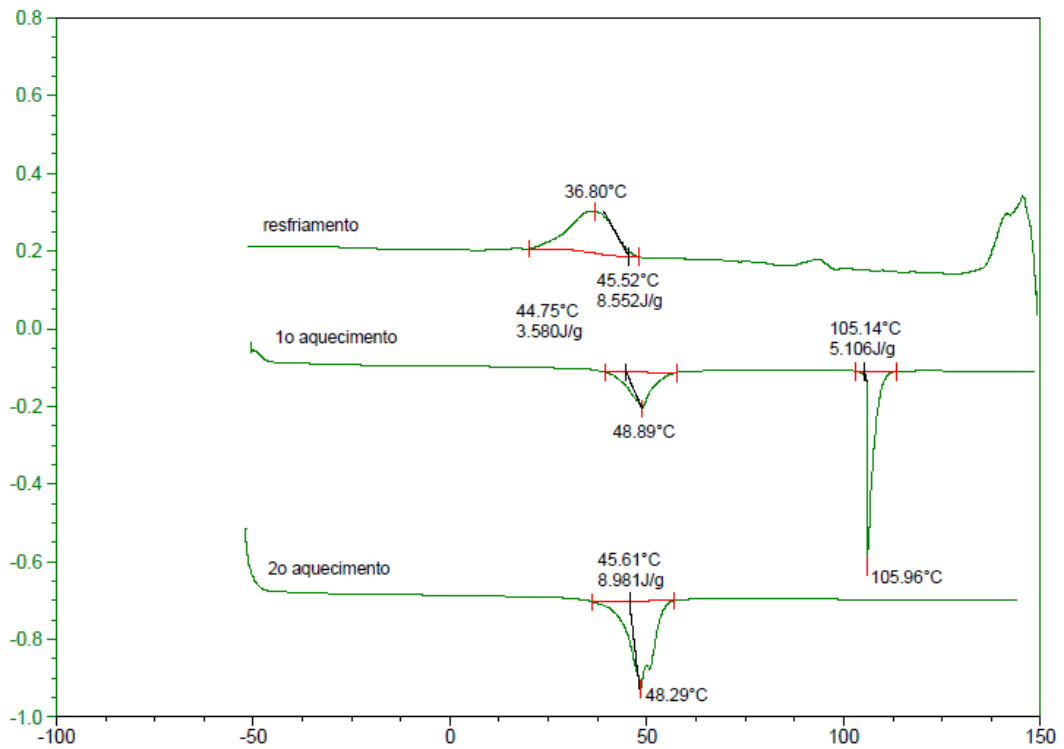


Figura 18 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 300 ciclos de TCC sob carga de 0,53 MPa.



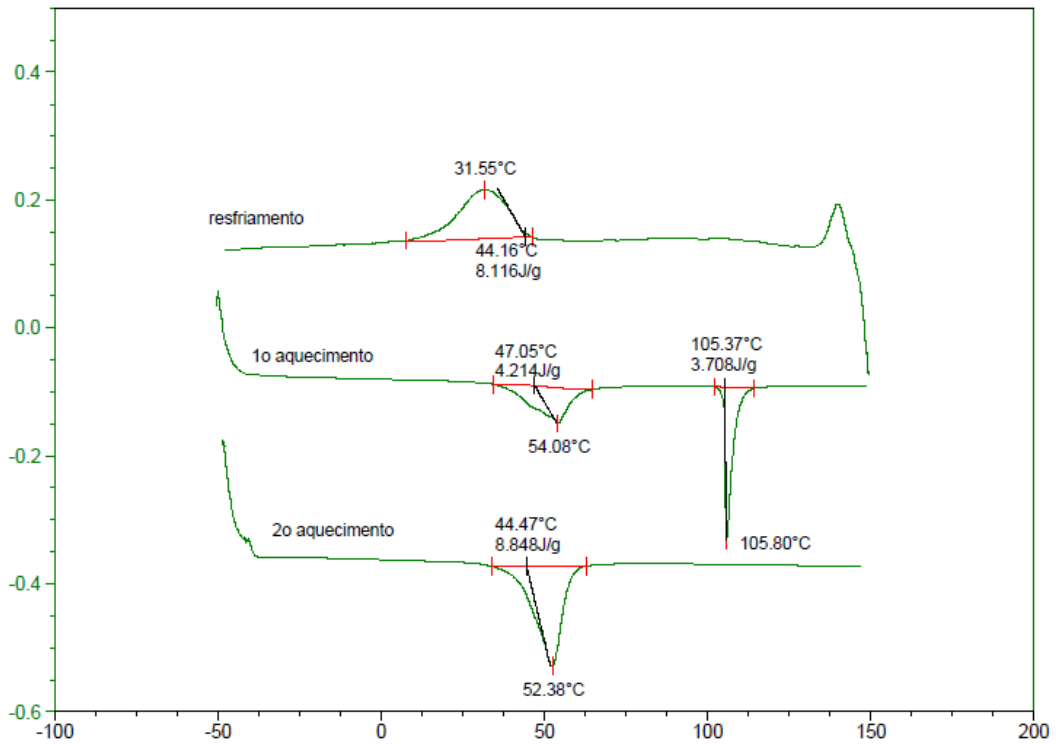


Figura 19 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 400 ciclos de TCC sob carga de 0,53 MPa.

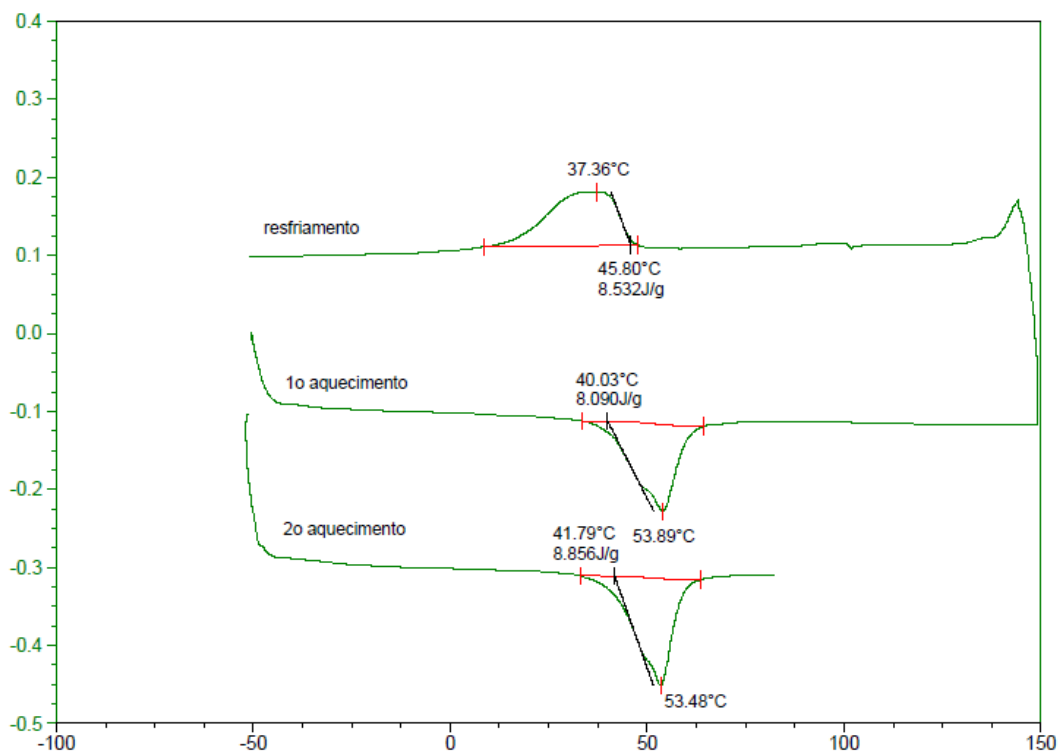


Figura 20 – Curvas de DSC para a TMR da liga monocristalina após 500 ciclos de TCC sob carga de 0,53 MPa.

**APÊNDICE B:** Curvas de DSC para a TMR durante o resfriamento e aquecimento da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni.

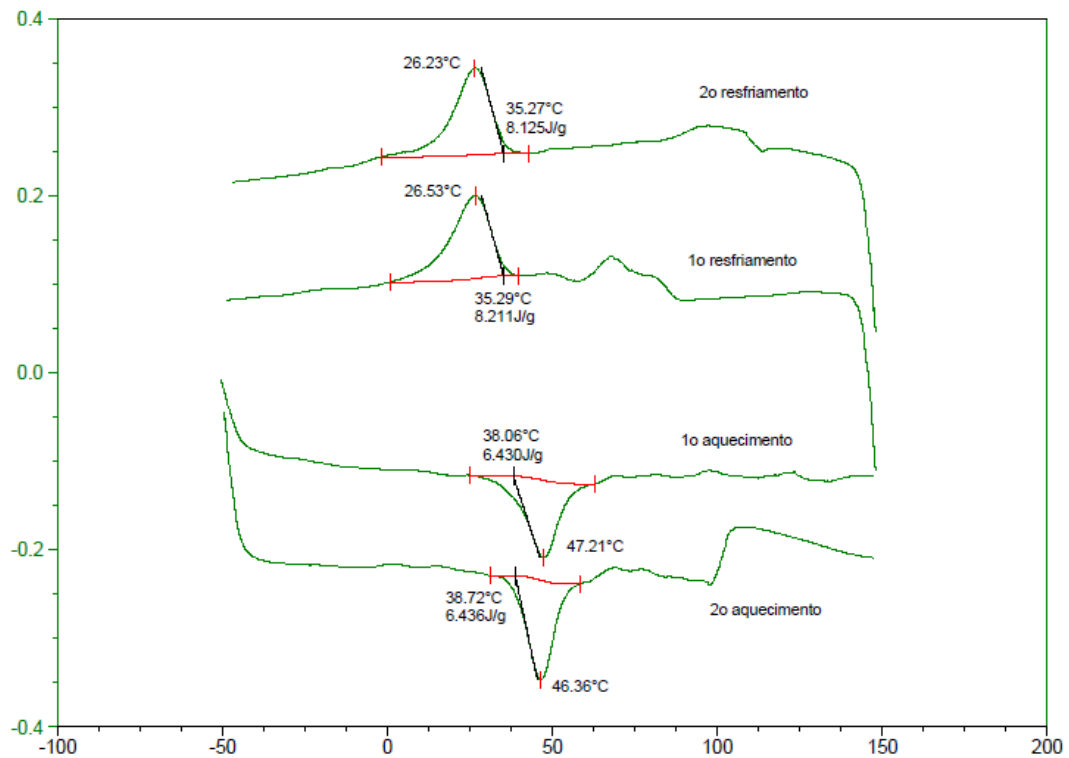


Figura 1 – Curvas de DSC para a TMR da liga policristalina após TCL de 100 ciclos.

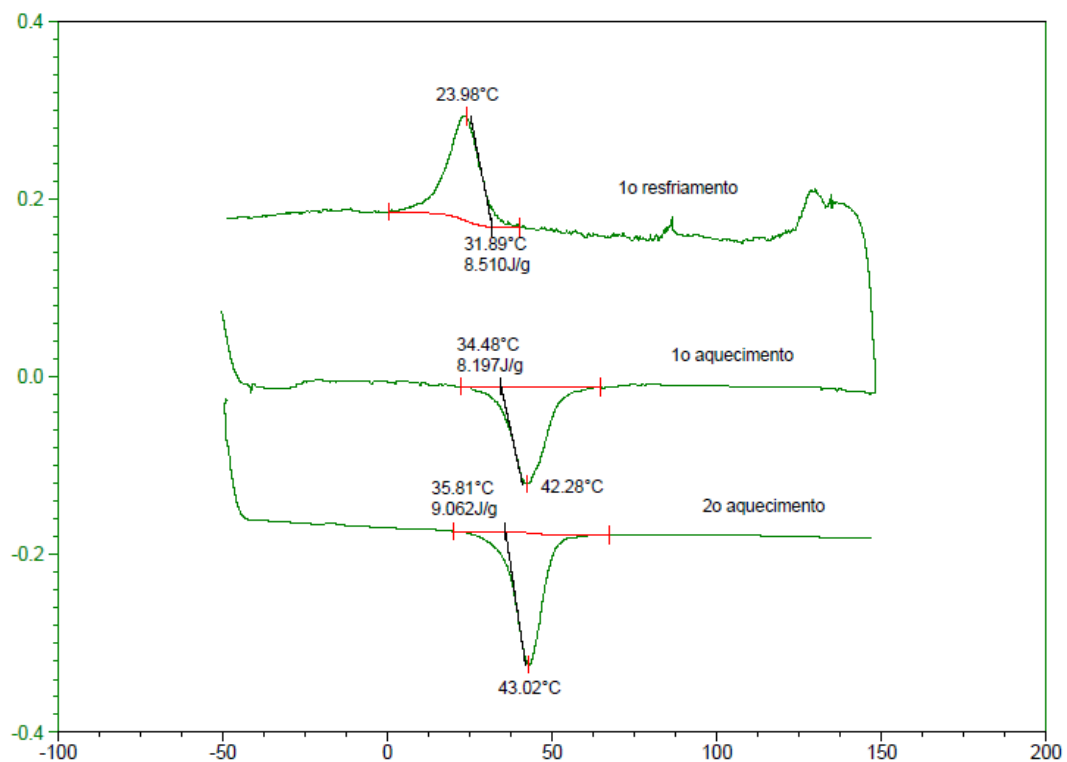


Figura 2 – Curvas de DSC para a TMR da liga policristalina após TCL de 200 ciclos.

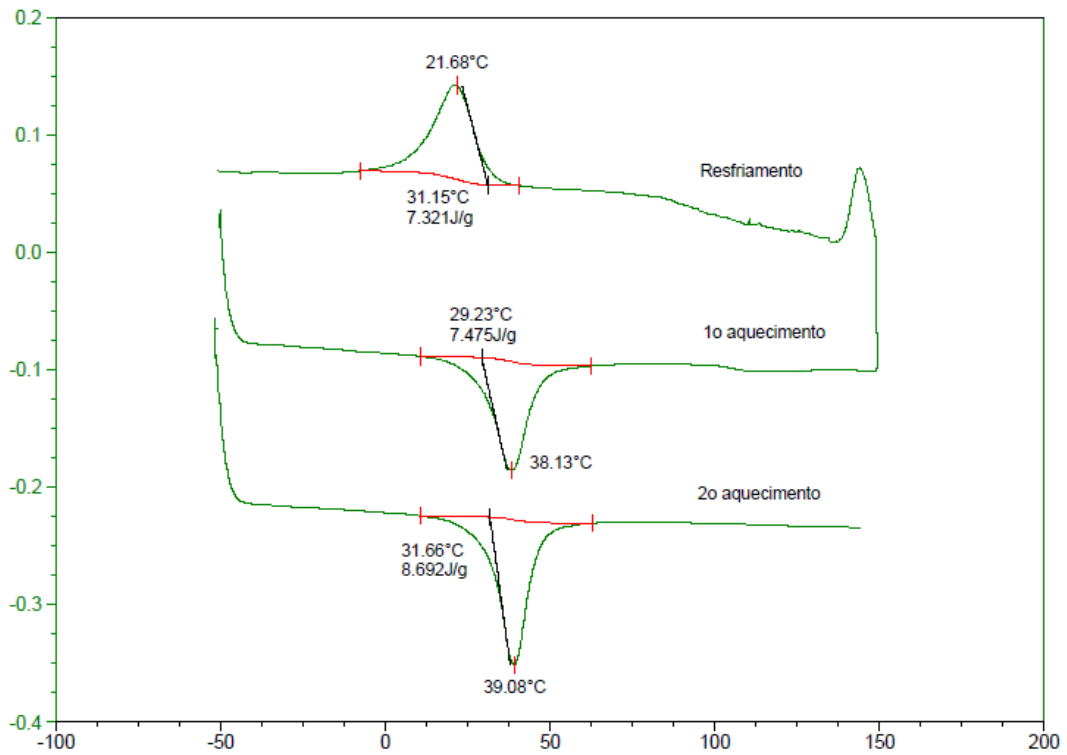


Figura 3 – Curvas de DSC para a TMR da liga policristalina após TCL de 300 ciclos.

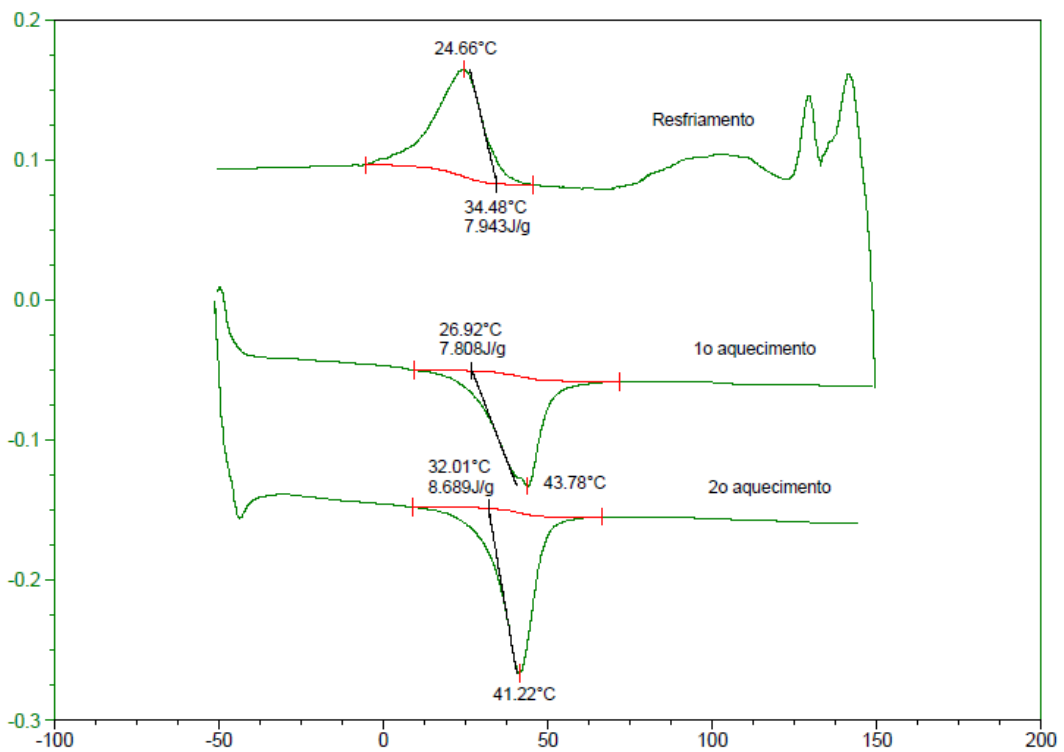


Figura 4 – Curvas de DSC para a TMR da liga policristalina após TCL de 400 ciclos.

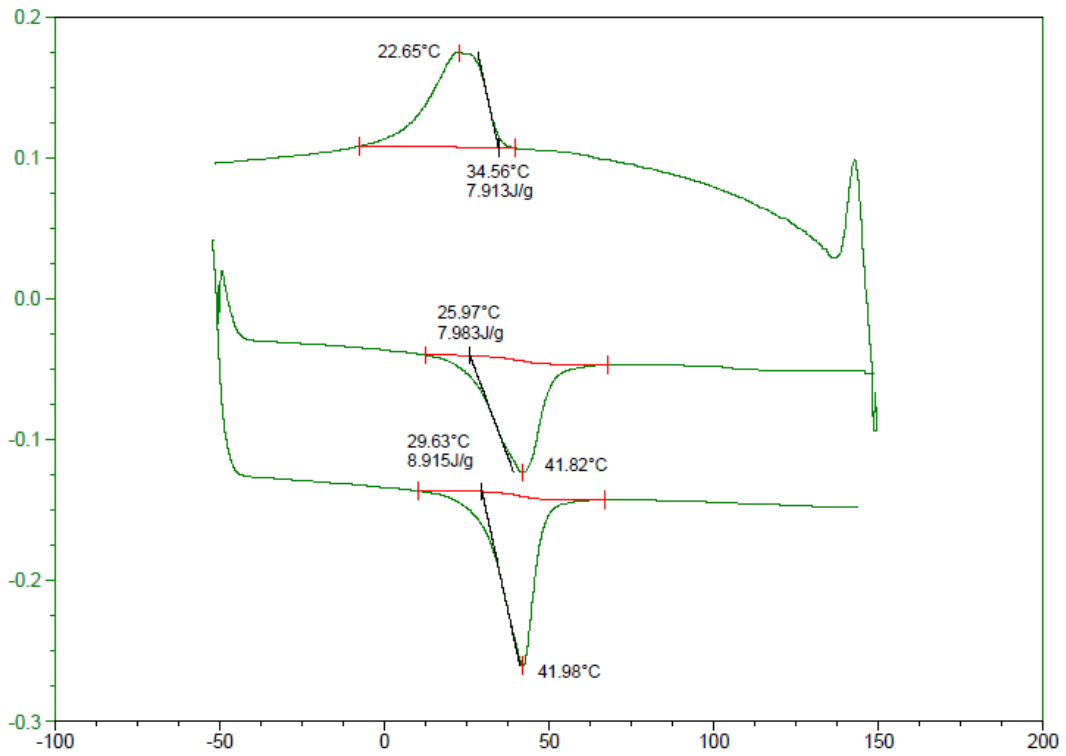


Figura 5 – Curvas de DSC para a TMR da liga policristalina após TCL de 500 ciclos.

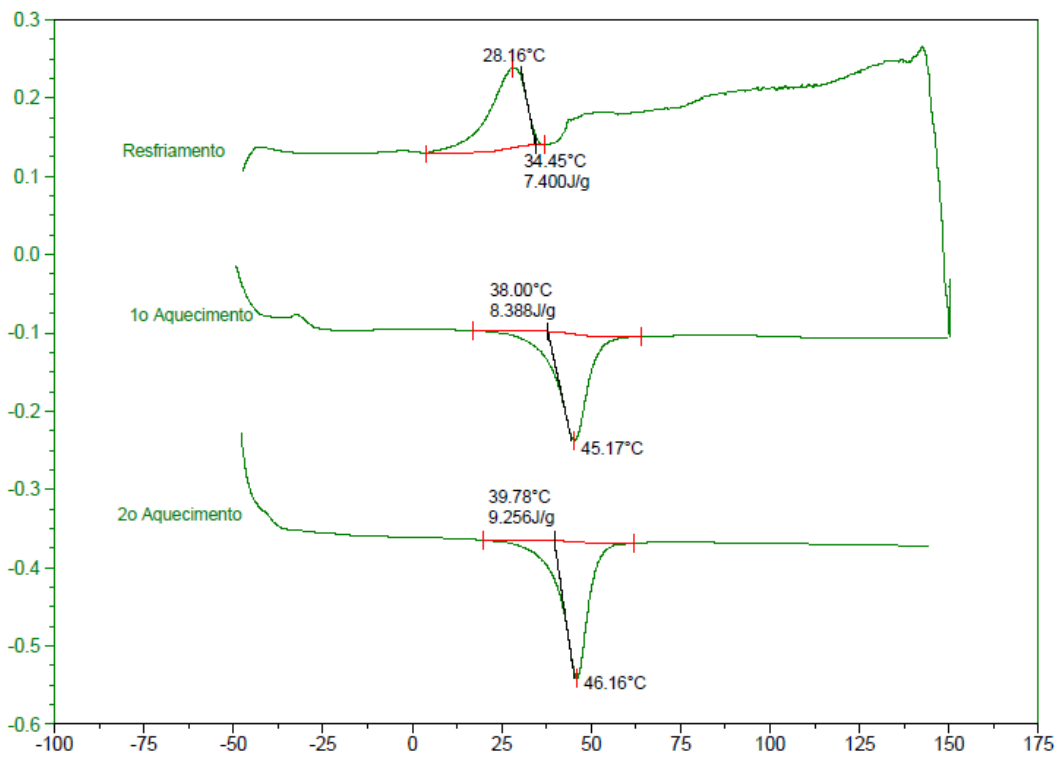


Figura 6 – Curvas de DSC para a TMR da liga policristalina após 100 ciclos de TCC sob carga de 0,53 MPa.

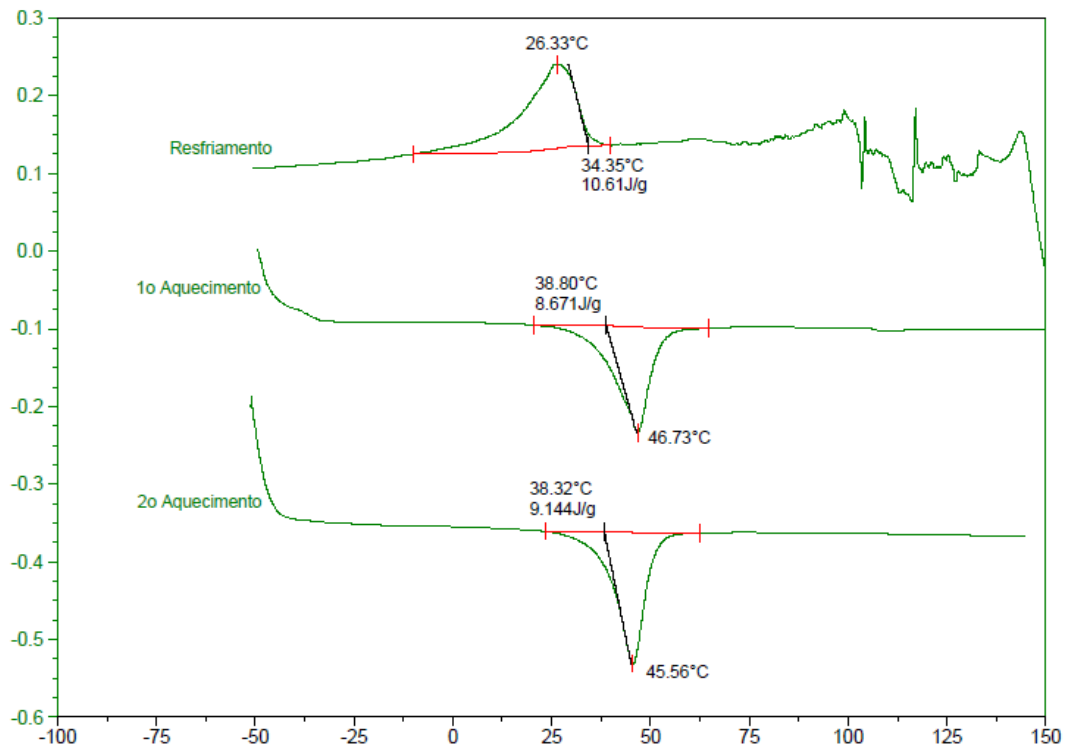


Figura 7 – Curvas de DSC para a TMR da liga policristalina após 200 ciclos de TCC sob carga de 0,53 MPa.

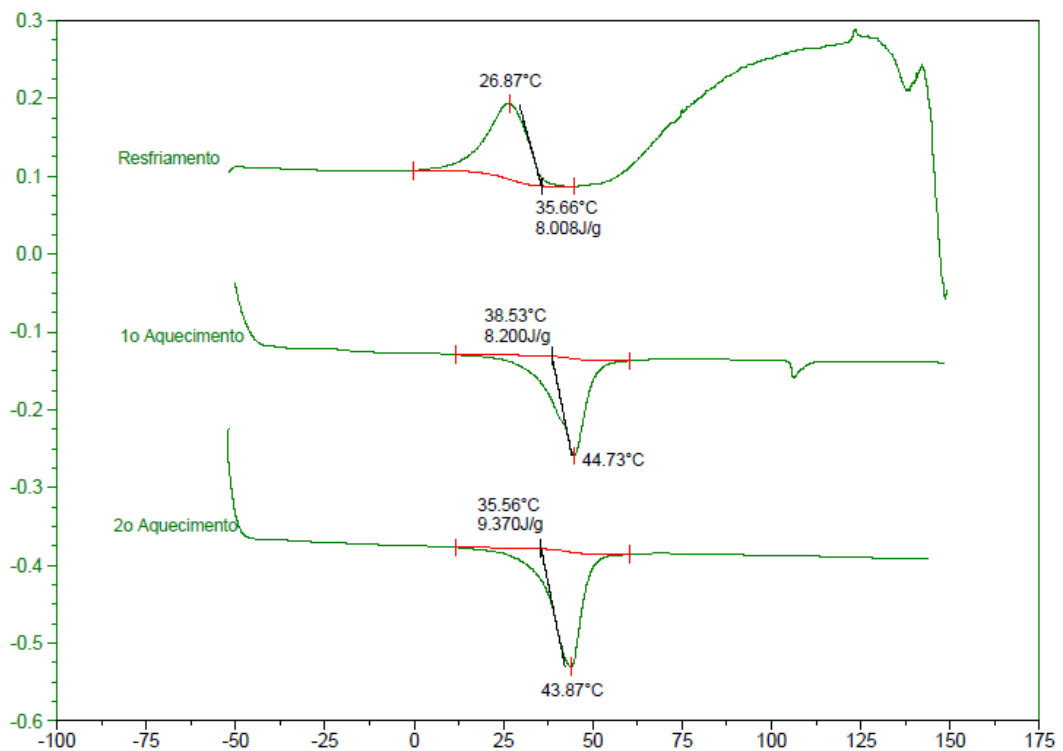


Figura 8 – Curvas de DSC para a TMR da liga policristalina após 300 ciclos de TCC sob carga de 0,53 MPa.

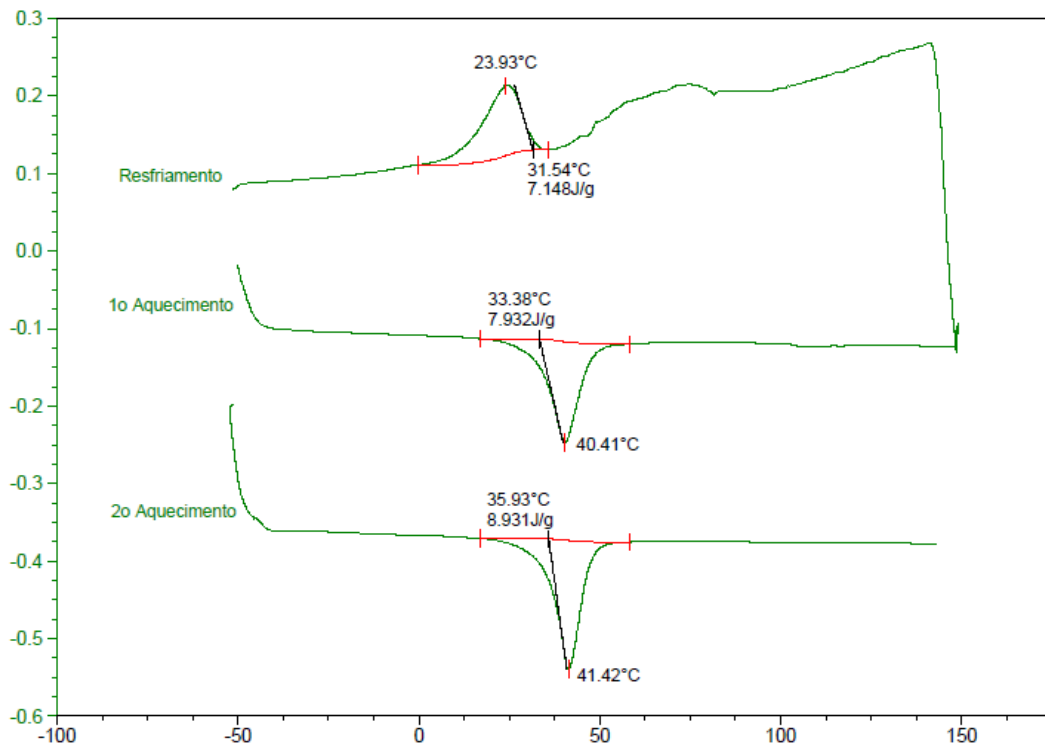


Figura 9 – Curvas de DSC para a TMR da liga policristalina após 400 ciclos de TCC sob carga de 0,53 MPa.

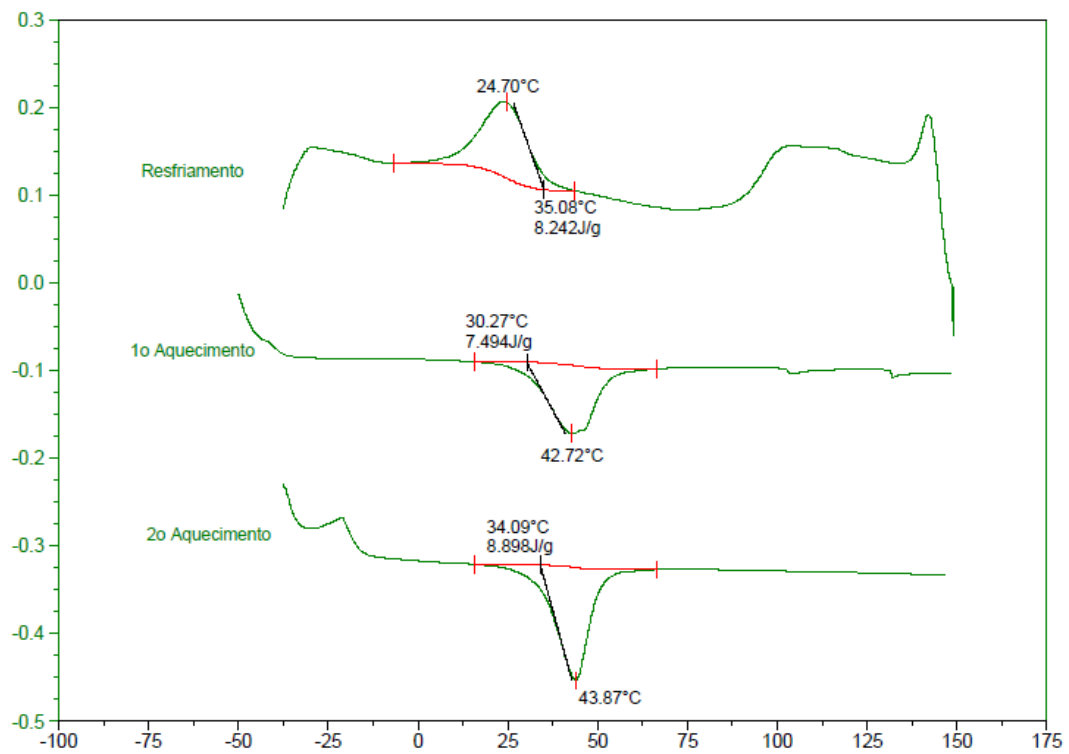


Figura 10 – Curvas de DSC para a TMR da liga policristalina após 500 ciclos de TCC sob carga de 0,53 MPa.

**ANEXO A: Padrões de Difração de Raios-X**

Ficha JCPDS 07-0108

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

Sistema Ortorrômico (Pmm (59)), descreve a fase martensítica  $\gamma'_1$ .Tabela 1: Padrão de difração de raios-X do composto  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ . Radiação Cu-K $\alpha$ .

|    | 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<sub>43m</sub> (215)), descreve a fase  $\beta_1$  ordenada.

Tabela 2: Padrão de difração de raios-X do composto BiF<sub>3</sub>. Radiação Cu-K $\alpha$ .

|    | 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: Padrão de difração de raios-X da fase R ( $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ ). Radiação Cu-K $\alpha$ .

|    | 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: Padrão de difração de raios-X da fase martensítica  $\beta'_1$  do composto AlCu<sub>3</sub>.  
Radiação Cu-K $\alpha$ .

|    | 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      |