



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

JOSÉ ENDREO BARACHO DA COSTA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Cu-13,5Al-4Ni E
Cu-14Al-4Ni COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA PROCESSADAS PELO
MÉTODO DE FUSÃO A PLASMA**

Recife

2022

JOSÉ ENDREO BARACHO DA COSTA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Cu-13,5Al-4Ni E
Cu-14Al-4Ni COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA PROCESSADAS PELO
MÉTODO DE FUSÃO A PLASMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho.

Recife

2022

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

- C838o Costa, José Endreo Baracho da.
Obtenção e caracterização das ligas Cu-13,5Al-4Ni E Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma processadas pelo método de fusão a plasma / José Endreo Baracho da Costa. – 2022.
74 f.: il., figs., tabs., abrev. e sigl.
- Orientador: Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Recife, 2022.
Inclui referências.
1. Engenharia mecânica. 2. Transformação martensítica. 3. Efeito memória de forma. 4. Ligas a base de cobre. 5. Fusão a plasma. 6. Temperatura crítica.
I. Araújo Filho, Oscar Olímpio de (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-188

JOSÉ ENDREO BARACHO DA COSTA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Cu-13,5Al-4Ni E
Cu-14Al-4Ni COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA PROCESSADAS PELO
MÉTODO DE FUSÃO A PLASMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovada em: 27 / 01 / 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Artur Ricardo Sanguinetti Ferreira (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior (Examinadora externo)
Universidade Federal Rural do Semi-Árido

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pai, por Jesus Cristo seu filho e pelo espírito santo, que sendo três, são 1. Ao Pai, por ser responsável pela criação de tudo e de todos, ao filho por ser me livrado da condenação da morte eterna e por me trazer para luz, e ao Consolador que habita dentro de mim, que me guia e me conduz em cada decisão e me dá sabedoria para viver me afastando dos caminhos do mal e me conduzindo para os braços do Pai.

Ao meu orientador Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araujo Filho, por ter me aceitado como orientando e por ter proporcionado as condições necessárias para realização e conclusão deste projeto de pesquisa.

Agradeço aos meus pais Wilson Baracho e Raquel Henrique por terem me educado, instruído e por não me deixarem desistir desse honroso trabalho.

À minha namorada Janaína Cirino me ajudou de forma direta no desenvolvimento das análises.

À pós-graduação me rendeu mais que companheiros ou colegas de sala, mas irmãos que se fizeram presentes em todos os momentos do desenvolvimento dessa pesquisa. Destaco em especial Moisés Júnior, Diogo Monteiro e Max Breno que acompanharam cada percalço e cada passo conquistado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro.

À UFPE – Universidade Federal de Pernambuco, ao DEMEC – Departamento de Engenharia Mecânica, ao PPGEM – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, e a todos os professores do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE por todo ensinamento transmitido.

À equipe de técnicos de laboratório do DEMEC/INTM da UFPE, Janaína Cirino, Ivaldo França, Rubens de Andrade, Walter Junior e Vitor.

Ao professor César Gonzalez e aos alunos Felipe Virgolino e Tarsila do Laboratório de Materiais Inteligentes pelo auxílio nos experimentos.

Finalizando, agradeço a todos que colaboraram para o desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

RESUMO

As ligas com efeito memória de forma contemplam a classe de materiais inteligentes que possuem como característica principal a habilidade de após serem deformados e a carga ter sido removida eles passam a ter sua forma rememorada após o fornecimento de calor ao material. O mecanismo de obtenção da propriedade de EMF é a transformação martensítica. Os componentes fabricados com EMF são aplicados em áreas como medicina com elementos biocompatíveis, na área aeroespacial e automotiva. O presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar as ligas Cu-13.5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni por fusão a plasma. Foi realizado a preparação metalográfica e as ligas em seu estado bruto, homogeneizado e betatizado foram caracterizadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de Raio-X (DRX). Microestruturas características das fases foram comparadas com a literatura e identificadas nas imagens de MO e MEV. As fases α , β e γ apareceram no espectro de DRX da estrutura bruta de fusão e homogeneizada, as fases β_1' e γ_1' foram identificados nas amostras betatizadas. As temperaturas críticas de início da transformação martensítica das ligas Cu-13.5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni foram respectivamente $M_s = 94^\circ\text{C}$ e $M_s = 6^\circ\text{C}$, obtidas por calorimetria diferencial exploratória (DSC), ao comparar os valores com a literatura foi possível observar a influência da composição da liga com a temperatura crítica de transformação. A suscetibilidade da liga ao fenômeno de estabilização da martensita foi obtido realizando a ciclagem térmica da liga durante a medição de resistividade elétrica.

Palavras-chave: transformação martensítica; efeito memória de forma; ligas a base de cobre; fusão a plasma; temperatura crítica.

ABSTRACT

Shape memory alloys (SMA) contemplate a class of smart materials that have as main characteristic the ability of after being deformed recover its shape when the charge is removed and the material is heated. The martensitic transformation is the way to obtain these alloys' properties. The components manufactured with SMA are applied in medical areas with biocompatible equipment, besides aerospace and automotive areas. This work has the object to produce and characterize the alloys Cu-13.5Al-4Ni and Cu-14Al-4Ni by plasma fusion. It was made a metallographic preparation and the alloys in their raw state, homogenized and betatized were characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Phase characteristics microstructures were compared with literature and noted in MO and SEM images. The α , β and γ phase show up in the XRD spectrum of fusion raw structure and homogenized, $\beta 1'$ and $\gamma 1'$ phase were noted on betatized samples. Starting critical temperatures of martensitic transformation of Cu-13.5Al-4Ni and Cu-14Al-4Ni alloys were respectively 94°C and 6°C (obtained by differential calorimetric scanning – DSC), that proved a direct relationship between alloy composition and transformation critical temperature. Alloy susceptibility to martensit stabilization phenomenon was observed in alloy thermic cycling during the electrical resistivity measurement.

Keywords: martensitic transformation; shape memory alloy; alloy based copper; plasma fusion; critical temperatures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Transformação cristalina em ligas com EMF	18
Figura 2 –	Efeito memória de forma Simples	19
Figura 3 –	Efeito memória de forma reversível	20
Figura 4 –	Diagrama de fase da Liga binária Cu-Al	22
Figura 5 –	Diagrama de fase da liga binária Cu-Zn	23
Figura 6 –	Diagrama de fases do sistema Cu-Al mostrando as temperaturas das transições ordem-desordem A2-B2-DO3	24
Figura 7	Evolução estrutural do cristal de Cu-Al	24
Figura 8 –	Relação entre teor de alumínio e temperatura crítica de transformação	25
Figura 9 –	Modelo simplificado da transformação martensítica	26
Figura 10 –	Formação de uma placa de martensita produzindo um relevo na superfície	27
Figura 11 –	Micrografia da liga Cu-13,5Al-4Ni obtida por MEV, ampliação de 800x	27
Figura 12 –	Ensaio de Resistividade elétrica	29
Figura 13 –	a) Compartimento do DSC: (1) Cadinho com amostra, (2) cadinho referência, (3) Forno DSC, (4) Aquecimento), (5) Sensor; b) Curva DSC.	30
Figura 14 –	Modelo de Bragg em duas dimensões.	34
Figura 15 –	a) Stent trançado com fio de Ni-Ti em sua forma original; b) Sendo expelido no sistema introdutor.	35
Figura 16 –	Aparelho de correção dentária	36
Figura 17 –	Acoplamento do tipo CryOFit	37
Figura 18 –	Funcionamento da válvula termostática	38
Figura 19 –	Diagrama de fases do sistema ternário da liga Cu-Al-Ni com níquel fixado em 3%Ni	40
Figura 20 –	Forno de fusão a arco plasma – Lab. Materiais Inteligentes UFPE	41
Figura 21 –	Forno de mufla com atmosfera controlada – Lab. de Metalurgia do Pó do INTM	42
Figura 22 –	Microscópio eletrônico de varredura – INTM – UFPE	44

Figura 23 –	Difratômetro SHIMADZU, XRD-700 – INTM – UFPE	45
Figura 24 –	Ensaio de resistividade elétrica pelo método dos 4 terminais	46
Figura 25 –	Esquema do dispositivo de medição de resistividade pelo método dos 4 terminais.	47
Figura 26 –	Experimento de medição de resistividade elétrica – Lab. Materiais Inteligentes UFPE	47
Figura 27 –	a) Espectro EDS do material de partida cobre; b) Difratoograma do material de partida cobre	50
Figura 28 –	a) Espectro EDS do material de partida Alumínio; b) Difratoograma do material de partida alumínio	50
Figura 29 –	a) Espectro EDS do material de partida Níquel; b) Difratoograma do material de partida Níquel.	51
Figura 30 –	a) MO estrutura bruta de fusão da liga Cu-13,5Al-4Ni ampliação 200x. b) MEV estrutura bruta de fusão da liga Cu-13,5Al-4Ni ampliação 5000x	52
Figura 31 –	Difratoograma de DRX da estrutura bruta de fusão da liga Cu-13,5Al-4Ni	52
Figura 32 –	a) MO estrutura bruta de fusão da liga Cu-14Al-4Ni ampliação 200x. b) MEV estrutura bruta de fusão da liga Cu-14Al-4Ni ampliação 5000x.	53
Figura 33 –	Difratoograma de DRX da estrutura bruta de fusão da liga Cu-14Al-4Ni	54
Figura 34 –	a) MO estrutura homogeneizada por 24h a temperatura 850°C Cu-13,5Al-4Ni ampliação 200x. b) MEV estrutura homogeneizada por 24h a temperatura de 850°C da liga Cu-13,5Al-4Ni ampliação 5000x.	55
Figura 35 –	Difratoograma de DRX da estrutura homogeneizada da liga Cu-13,5Al-4Ni	55
Figura 36 –	a) MO estrutura homogeneizada por 24h a temperatura 850°C Cu-14Al-4Ni ampliação 200x. b) MEV estrutura homogeneizada por 24h a temperatura de 850°C da liga Cu-14Al-4Ni ampliação 10000x.	56
Figura 37 –	Difratoograma de DRX da estrutura homogeneizada da liga Cu-14Al-4Ni	56

Figura 38 –	a) MO estrutura betatizada por 15min a temperatura 850°C e resfriamento em água 25°C Cu-13,5Al-4Ni ampliação 500x. b) MEV estrutura betatizada por 15min a temperatura de 850°C e resfriamento em água a 25°C da liga Cu-13,5Al-4Ni ampliação 5000x	57
Figura 39 –	Difratograma de DRX da estrutura betatizada da liga Cu-13,5Al-4Ni	58
Figura 40 –	a) MO estrutura homogeneizada por 24h a temperatura 850°C Cu-14Al-4Ni ampliação 200x. b) MEV estrutura homogeneizada por 24h a temperatura de 850°C da liga Cu-14Al-4Ni ampliação 5000x	59
Figura 41 –	Difratograma de DRX da estrutura betatizada da liga Cu-14Al-4Ni	59
Figura 42 –	a) Curva de ensaio de DSC para a amostra Cu-13,5Al-4Ni betatizada.	60
Figura 43 –	Ensaio de resistividade da liga Cu-13,5Al-4Ni no estado betatizado. a) Ciclo 1; b) Ciclo 2; c) Ciclo 3; d) Ciclo 4 e e) Ciclo 5.	64
Figura 44 –	Evolução das temperaturas de transformação da liga Cu-13,5Al-4Ni	65
Figura 45 –	Ensaio de resistividade da liga Cu-13,5Al-4Ni no estado betatizado. a) Ciclo 1; b) Ciclo 2; c) Ciclo 3; d) Ciclo 4 e e) Ciclo 5	67
Figura 46 –	Evolução das temperaturas de transformação da liga Cu-14Al-4Ni	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição química da liga e temperatura crítica de transformação Ms	39
Tabela 2 –	Pesagem dos elementos	41
Tabela 3 –	Parâmetros do ensaio de resistividade	46
Tabela 4 –	Parâmetros do ensaio de DSC	48
Tabela 5 –	Temperatura crítica de transformação para as ligas Cu-13,5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni	61
Tabela 6 –	Temperaturas de transformação do ensaio de ciclagem térmica da liga Cu-13,5Al-4Ni	65
Tabela 7 –	Temperaturas de transformação do ensaio de ciclagem térmica da liga Cu-13,5Al-4Ni	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Af	Final de formação da austenita;
As	Início de formação da austenita;
ASTM	American Society for Testing in Materials;
DSC	Calorimetria diferencial de varredura;
EMF	Efeito memória de forma;
ME	Microscopia eletrônica;
MEV	Microscopia eletrônica de varredura;
Mf	Final de formação da martensita;
MF	Memória de forma;
MO	Microscopia ótica;
Ms	Início de formação da martensita;
NiAl	Fase ordenada de estrutura CCC;

LISTA DE SÍMBOLOS

B	Fase beta, fase desordenada em alta temperatura de composição CuAl e estrutura CCC;
α	Fase alfa, fase de composição Cu ₄ Al;
$\beta 1'$	Martensita, fase ordenada de estrutura ortorrômbica Al ₇ Cu ₂₃ Ni;
$\gamma 2$	Fase gama, composto de composição Cu ₉ Al ₄ de estrutura CCC;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	O EFEITO MEMÓRIA DE FORMA.....	18
3.4	SISTEMA CU-AL.....	21
3.5	TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS.....	25
3.6	ESTABILIZAÇÃO.....	27
3.7	RESISTIVIDADE ELÉTRICA	28
3.8	CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC).....	29
3.9.	MICROSCOPIA ÓTICA (MO)	31
3.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	32
3.11	ESPECTROSCÓPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	33
3.12	DIFRAÇÃO DE RX (DRX).....	33
3.13	APLICAÇÕES DAS LIGAS COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA.....	35
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1	SELEÇÃO DA LIGA	39
4.2	OBTENÇÃO DA LIGA	40
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO.....	42
4.3.1	Homogeneização	42
4.3.2	Betatização	42
4.4	PREPARAÇÃO METALOGRAFICA	42
4.4.1	Lixamento.....	43
4.4.2	Polimento.....	43
4.4.3	Ataque químico	43

4.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA	43
4.5.1	Microscopia Ótica (MO)	43
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.5.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	44
4.5.4	Difração de Raio-X (DR-X)	44
4.6	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	45
4.6.1	Resistividade Elétrica	45
4.6.2	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA	49
5.1.1	Cobre	49
5.1.2	Alumínio	50
5.1.3	Níquel	51
5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL ESTRUTURAL DAS LIGAS BRUTA DE FUSÃO, HOMOGENEIZADA E BETATIZADA	51
5.2.1	Liga Bruta de Fusão	51
5.2.2	Liga Homogeneizada	54
5.2.3	Liga Betatizada	57
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO	60
5.3.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	60
5.3.2	Ensaio de Resistividade Elétrica	62
5.3.2.1	Ensaio de Resistividade Elétrica da Liga Cu-13,5Al-4Ni	62
5.3.2.2	Ensaio de Resistividade Elétrica da Liga Cu-14Al-4Ni	65
6	CONCLUSÕES	69
7	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

As Ligas com Efeito Memória de Forma (EMF) pertencem a categoria de materiais inteligentes e adaptativos, que possuem como característica principal a habilidade de após serem deformados terem sua forma recuperada quando a carga é removida, após o fornecimento de calor ao material. A transformação martensítica é o mecanismo que permite a recuperação termoelástica dessas ligas. Elas podem ser utilizadas como atuadores na indústria automotiva, aeronáutica, materiais biocompatíveis para aplicações médicas, aplicações na área da robótica e até como elementos estruturais devido a sua propriedade de tenacidade, eles possuem a característica de após reagirem a estímulos térmicos, sofrerem uma mudança de forma realizando trabalho. (LEXCELLENT, 2013)

As ligas com efeito memória de forma “SMA” (Alloy memory effect) possuem duas famílias principais:

- Ligas do sistema Cu-Al podendo utilizar um terceiro ou quarto elemento como Zn, Be, Ni, Mn, etc,
- Ligas do sistema Ni-Ti podendo utilizar um terceiro elemento como o Cu, V, etc.

As ligas com efeito memória de forma compostas de Ni-Ti possuem excelentes propriedades pseudoelásticas, efeito memória de forma reversível, além de serem biocompatíveis fazendo com que elas tenham grande utilização na área médica. Em contrapartida, o custo para utilização dessas ligas é relativamente alto, em virtude disso as ligas com efeito memória de forma a base de cobre são uma boa opção, pois possuem boa condutividade térmica e elétrica comparando-as com as ligas de Ni-Ti. Dentre as ligas de cobre, pode-se destacar vantagens da utilização das ligas de Cu-Al-Ni em relação às ligas de Ni-Ti, algumas vantagens atrativas estão relacionadas ao menor custo de produção, facilidade de obtenção e altas temperaturas de obtenção. As ligas do sistema Cu-Zn, mas is especificamente as de Cu-Zn-Al quando são empregadas em temperaturas acima de 100°C não oferecem longevidade, enquanto que as ligas de Cu-Al-Ni apresentam temperaturas críticas mais altas, da ordem de 200°C tornado sua aplicação mais atrativa. (GAMA, 2003, LAGOUDAS, 2008).

A presente pesquisa tem a finalidade de produzir e caracterizar ligas policristalinas a base de cobre com efeito memória de forma e temperaturas críticas de transformação M_s entre

a temperatura de fusão da água e a temperatura ambiente, e devido as ligas do sistema Cu-Al-Ni possuírem temperaturas de transformação mais altas, obter uma liga com Ms acima de 50°C, com a finalidade de permitir seu uso em sistemas de refrigeração automotivas.

A composição química das ligas tem influência direta com a temperatura de transformação, para definir a composição adequada para a fabricação da liga, foram estudados os diagramas de transformação da liga, equações empíricas para estimar a temperatura crítica de transformação e pesquisas recentes sobre o material, foram produzidas duas composições para estudos Cu-13,5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni, após a produção foram tratadas termicamente, e caracterizadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difração de raio-X, resistividade elétrica e calorimetria diferencial exploratória.

2 OBJETIVOS

Neste capítulo serão explanados os objetivos: geral e específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar as ligas policristalinas de Cu-Al-Ni, com efeito memória de forma pelo método de fusão a plasma.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fabricar ligas policristalinas a base de Cu-13,5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma;
- Realizar a caracterização microestrutural e estrutural das ligas Cu-13,5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni;
- Determinar as temperaturas de transformação de fase durante aquecimento e resfriamento das ligas Cu-13,5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e resistividade elétrica;
- Estudar o efeito da estabilização da martensita através de ciclagem térmica das ligas Cu-13,5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni por resistividade elétrica e obter as temperaturas críticas de transformação de fase.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

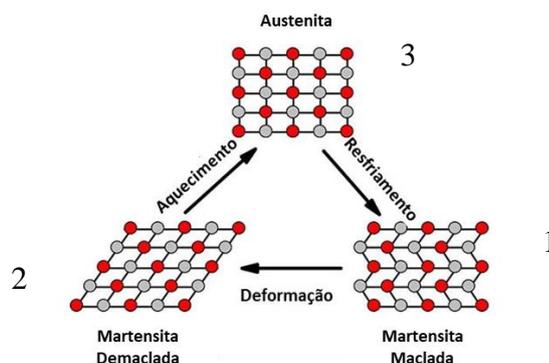
Este capítulo apresentará todo o conhecimento teórico necessário para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

3.1 O EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

O efeito memória de forma ou “EMF” pode ser definido como uma característica do material que é deformado abaixo da sua temperatura crítica de transformação (M_s), e consegue recuperar sua forma após ser aquecido. Esses materiais possuem propriedades desejáveis de força x volume. As ligas com memória de forma (SMA’s – Shape Memory Alloy) são materiais que, depois de severamente deformadas, podem retornar à sua forma original sem necessitar de esforço mecânico, apenas sendo aquecidas. (OTSUKA, 1998)

O EMF é caracterizado por uma transformação de fase no estado sólido, uma fase matriz (austenita), geralmente de estrutura cúbica e uma fase produto (martensita), geralmente de estrutura ortorrômbica, monoclínica ou romboédrica. Na figura 1 o efeito memória de forma é representado em escala atômica. A baixa temperatura, o material possui uma estrutura martensítica maclada (1) (deformada), ao ser deformado o material adquire uma nova ordenação, martensita demaclada (2), quando o material é aquecido os átomos se deslocam ao mesmo tempo, formando uma nova estrutura cristalina totalmente reversível denominada austenita (3). (LEXCELLENT, 2013) Com o retorno a forma original, após o resfriamento, a estrutura cristalina muda de austenita para martensita, essa transformação é denominada “transformação direta”, e a transformação de martensita para austenita é a “transformação inversa”.

Figura 1 - Transformação cristalina em ligas com EMF



Fonte: Adaptado de Schlotefeldt (2014)

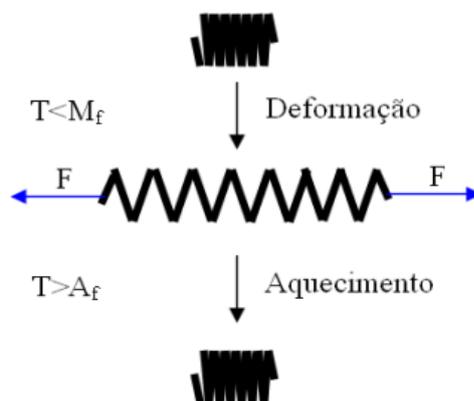
Durante a transformação de austenita para martensita, as temperaturas de transformação termoelásticas recebem as denominações de A_s (austenite start) e M_s (martensite start), referentes as temperaturas de início da transformação austenítica e martensítica respectivamente, e A_f (austenite finish) e M_f (martensite finish) que referem-se as temperaturas finais de transformação austenítica e martensítica. Esses parâmetros são responsáveis pelos intervalos de atuação das propriedades funcionais desses materiais (GAMA, 2003)

3.2 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA SIMPLES, REVERSÍVEL E SUPERELASTICIDADE

O efeito memória de forma simples ou EMFS é observado quando um material a temperatura abaixo de M_f , apresentando o estado martensítico, é deformado plasticamente, mesmo a carga sendo removida, o material permanece no estado deformado. Essa deformação pode ser recuperada após ser submetida a um aquecimento, a temperatura acima de A_s , temperatura de início de austenitização da liga.

Este efeito consiste no comportamento ilustrado pela figura 2, quando a liga com EMF está em repouso, o modelo ilustrado é baseado em uma mola de tração inicialmente sem carga, deformada permanentemente por um carregamento mecânico a uma temperatura baixa, após a carga ser removida o material permanece deformado, essa deformação que permanece até a remoção da carga é chama de deformação pseudoplástica, essa deformação será recuperada quando o material for aquecido a uma temperatura acima de A_f , retornando a sua forma original. (ZIÓŁKOWSKI, 2015)

Figura 2 - Efeito memória de forma Simples

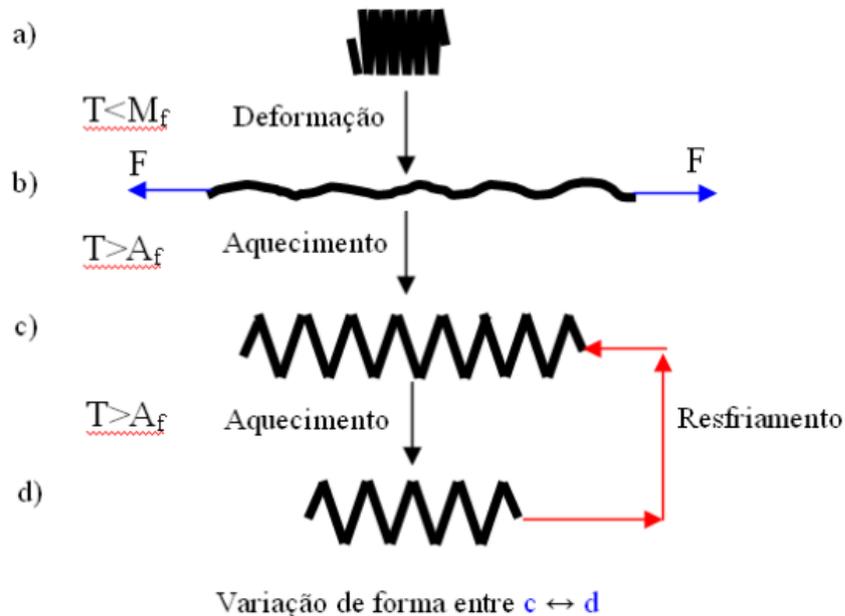


Fonte: Oliveira (2007)

A habilidade das ligas com EMF de recuperar a sua forma de baixa temperatura e alta temperatura é conseguida mediante o treinamento da liga. Um tratamento termomecânico cíclico é aplicado na liga, induzindo a orientação de variantes de martensita segundo orientações específicas relacionadas a direção da tensão aplicada (LOJEN *et al.*, 2005). Essa propriedade é chamada de efeito memória de forma reversível EMFR ou “Two-Way Shape Memory Effect”.

O efeito memória de forma reversível acontece quando o material sem carga mecânica, altera a sua forma de alta temperatura para forma de baixa temperatura pela simples variação de temperatura. Com a temperatura baixa o material possui uma forma, quando ele é aquecido ele altera sua forma, e o mesmo acontece no resfriamento. A faixa de deformação durante o efeito de memória de forma reversível depende do tipo da liga específica, para as ligas à base de Ni-Ti, é em média 2%. (ZIÓŁKOWSKI, 2015) Para ilustrar esse efeito, na figura 3 uma carga de tração é aplicada em uma mola provocando sua deformação a temperatura abaixo de M_f (a), após aquecer a mola ela recupera parte de sua forma e mantém essa forma ao esfriar. Após a realização de ciclagem térmica, sem esforço mecânico, percebe-se que a dimensão da mola varia entre (c) e (d). (OLIVEIRA, 2007)

Figura 3 - Efeito memória de forma reversível



Fonte: Oliveira (2007)

O fenômeno de superelasticidade ocorre com o material a temperatura acima da temperatura A_f , ou seja, o material está predominantemente na fase estável a alta temperatura,

nesse estado é possível induzir a formação da fase martensita através de um carregamento que gere uma deformação no material. A fase austenita reaparece com a recuperação da forma quando o carregamento é liberado, a essa recuperação é observada uma histerese de tensão.

3.3 LIGAS COM EMF A BASE DE COBRE

Segundo Recarte (2002, p.2) a transformação martensítica é uma propriedade básica para que uma liga com efeito memória de forma seja comercialmente utilizada, ela deve cumprir requisitos de confiabilidade determinados por aplicações tecnológicas. É necessário que as temperaturas críticas sejam controladas, e o tipo de fase gerado a cada transformação seja conhecida. A transformação martensítica é muito sensível à mudança de concentração dos elementos, tanto para ligas ternárias e quaternárias, evidenciando a importância da composição química da liga na determinação da temperatura de transformação martensítica. Tratamentos termomecânicos, tamanho de grão e ordenação atômica, são fatores responsáveis pelas temperaturas críticas das transformações martensíticas (TM), mas é sabido que a composição química possui maior representatividade na determinação da temperatura crítica de transformação.

Dentre as ligas com EMF, as de Ni-Ti são as que possuem maior representatividade e maior campo de aplicação devido às suas propriedades mecânicas, contudo, esses materiais possuem um custo relativamente alto se comparado a outros tipos de ligas. As ligas a base de cobre são mais vantajosas por apresentarem um custo mais baixo, boa condutividade térmica e elétrica, com isso elas são mais atrativas e também podem ser utilizadas na indústria.

As principais ligas de cobre com EMF comercializadas pertencem ao sistema Cu-Zn e Cu-Al, elas possuem predominantemente a fase β (cúbica) em sua estrutura como fase mais estável, ordenada do tipo A2, essa fase intermetálica exibe uma transformação martensítica sendo responsável pelo EMF das ligas. Essas ligas binárias apresentam temperaturas de transformação extremamente baixas (-50°C) para o sistema Cu-Zn ou muito altas ($> 100^{\circ}\text{C}$) para o sistema Cu-Al. Para alterar as temperaturas de transformação e obter uma maior faixa de temperaturas um terceiro elemento é adicionado a liga (Al para Cu-Zn, Ni ou Be para Cu-Al). (LEXCELLENT p.13, 2013)

3.4 SISTEMA CU-AL

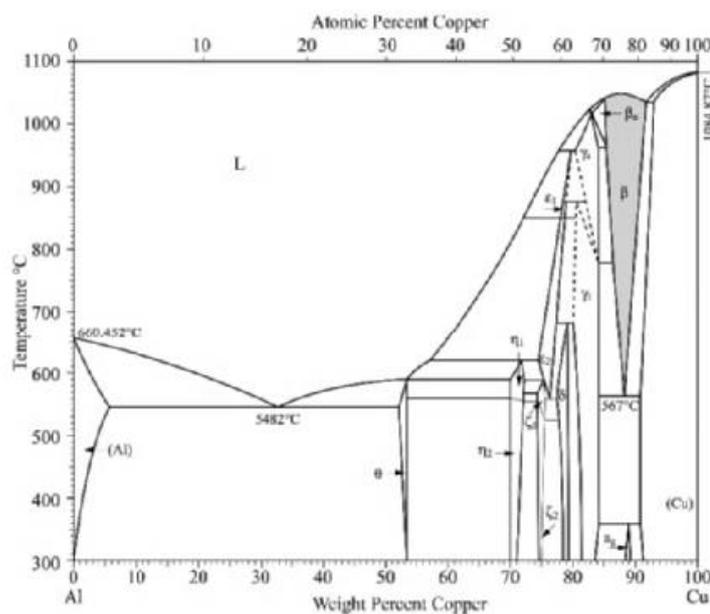
As ligas de Cu-Al, apesar de mais caras em relação as ligas a base de Cu-Zn, são mais resistentes à degradação das propriedades funcionais, essa diminuição é causada pelos efeitos

do envelhecimento da liga, já que as ligas com efeito memória de forma à base de cobre têm dificuldade de manter a fase austenita estável, devido a tendência de decompor-se facilmente em outras fases, por esse motivo essas ligas estão sendo estudadas largamente na atualidade (OTSUKA,1998)

No diagrama de equilíbrio das figuras 4 e 5, é possível observar que a fase β (em cinza) é estável a temperaturas acima de 500°C para ligas binárias Cu-Al e Cu-Zn, para o efeito memória de forma acontecer é necessário um tratamento térmico a partir do domínio da fase β , para ocorrer uma transformação fora do equilíbrio, formando a fase produto β metaestável a temperaturas abaixo de 200°C. (LEXCELLENT p.17, 2013). As ligas do sistema Cu-Al com teores de alumínio mais altos que 8%, quando estão em temperaturas elevadas apresentam a fase β , durante o resfriamento lento ela é transformada numa mistura de fases α e γ_2 . (BARBOSA, 2014)

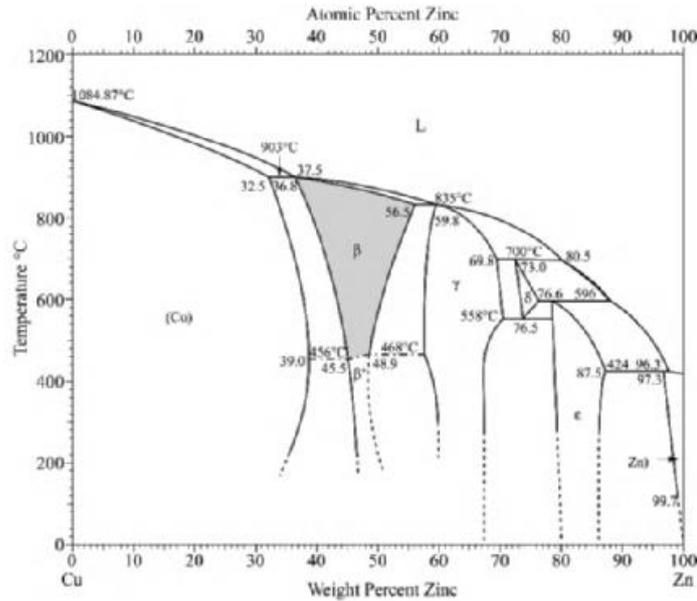
As ligas Cu-Al apresentam um campo de fase β , esse composto intermetálico corresponde a fase AlCu_3 com parâmetro de rede igual a 0,294nm, desordenado em alta temperatura e cuja solubilidade diminui com a diminuição da temperatura. A fase γ_2 é o composto intermetálico Cu_9Al_4 , que possui uma região de homogeneidade estrutural com composição de 15,8 a 20% de Al à 400°C e estrutura cúbica do tipo β -latão. A fase α é a solução sólida à base de cobre que possui a estrutura cristalina do tipo CFC. (CRUZ, 2012)

Figura 4 - Diagrama de fase da Liga binária Cu-Al



Fonte: ASM Handbook (1997)

Figura 5 - Diagrama de fase da liga binária Cu-Zn

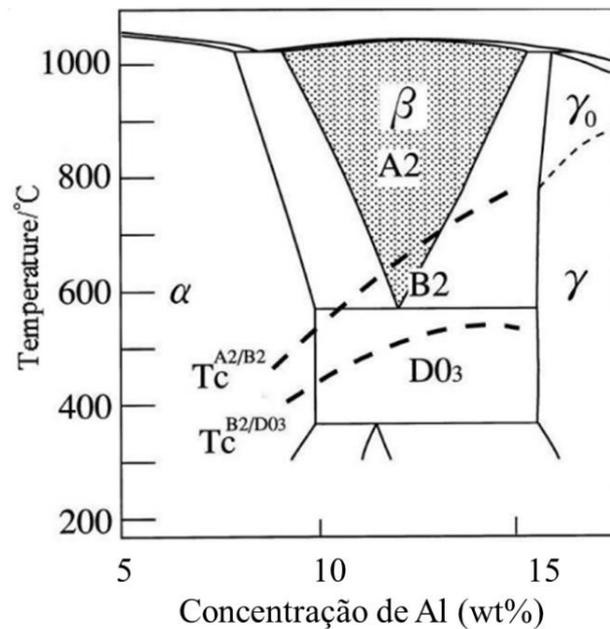


Fonte: ASM Handbook (1997)

Segundo LEXCELLENT (2013) às ligas eutetóide possuem o teor de alumínio de 13,2% e temperatura crítica de transformação M_s de aproximadamente 150°C . As ligas com composição de 14% de alumínio apresentam temperatura crítica de transformação M_s abaixo de 50°C e a martensita formada possui a estrutura 2H, devido ao teor de alumínio alto essas ligas tornam-se quebradiças.

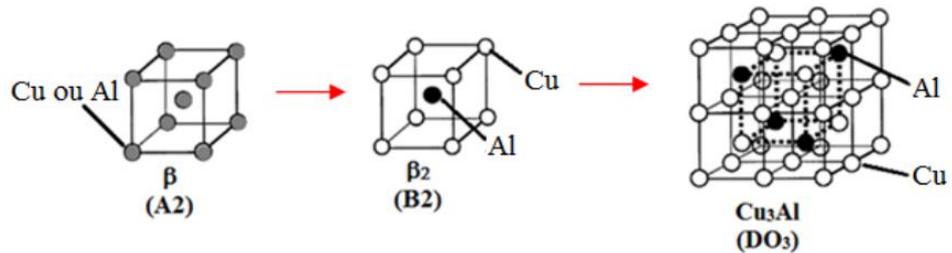
As ligas binárias de Cu-Al com teores de alumínio entre 10 e 15% de alumínio, quando estão a temperaturas acima de 560°C são caracterizadas por uma fase β desordenada, com estrutura do tipo A2 mostrada na figura 6. Quando essas ligas são submetidas a resfriamento rápido (têmpera), elas passam por uma transição ordem-desordem em dois estágios. Inicialmente, acontece a transformação de $\beta \rightarrow \beta_1$, ocorrendo a ordenação da solução sólida β do tipo A2, até β_1 ordenada do tipo B2 (CuAl), essa transformação ocorre por difusão com influência da temperatura. Uma segunda transformação acontece de $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$, sem difusão e influência da temperatura, ocorrendo apenas o escorregamento de planos originando a fase martensítica, a fase β_1' surge após têmpera e corresponde ao componente AlCu_3 com estrutura ortorrômbica ordenada do tipo DO_3 . Na figura 7 é possível observar a evolução da estrutura cristalina $\text{A2} \rightarrow \text{B2} \rightarrow \text{DO}_3$ (OTSUKA, 1998)

Figura 6 - Diagrama de fases do sistema Cu-Al mostrando as temperaturas das transições ordem-desordem A2-B2-DO3



Fonte: Kainuma (1998)

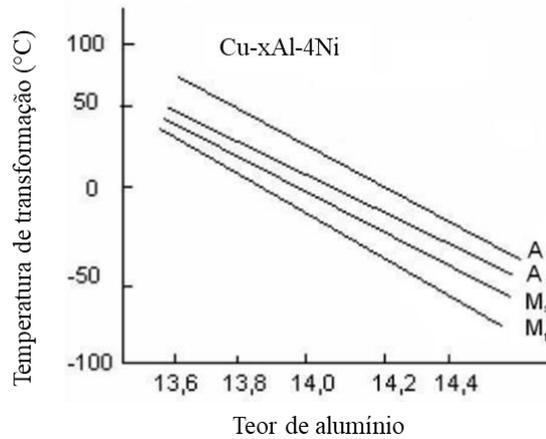
Figura 7 - Evolução estrutural do cristal de Cu-Al



Fonte: Kainuma (1998)

As temperaturas de início das transformações martensítica (Ms) e austenítica (As) podem depender tanto da composição da liga quanto das condições dos tratamentos termomecânicos, nas ligas de Cu-Al-Ni o teor de alumínio é responsável por alterações mais significativas do que os teores de níquel. (NAKATA, 2016) Segundo Recarte (2002), nas ligas ternárias de Cu-Al-Ni, os teores de alumínio oferecem maior expressividade na variação da temperatura de transformação da liga, em relação ao teor de níquel, na figura 8 é possível observar a influência do alumínio nas temperaturas críticas de transformação para uma liga de Cu-Al-Ni .

Figura 8 - Relação entre teor de alumínio e temperatura crítica de transformação



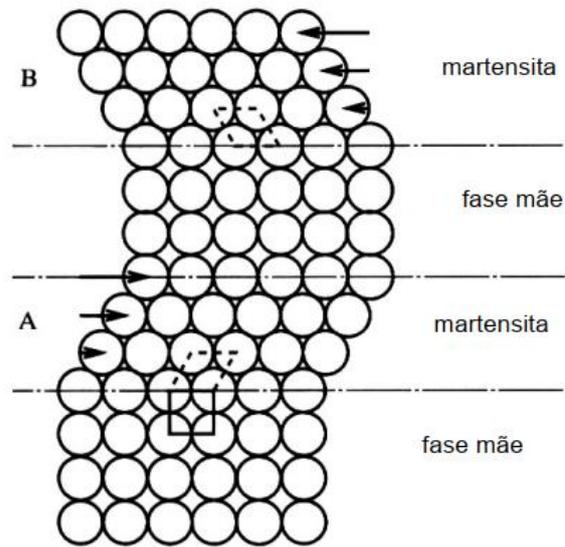
Fonte: Adaptado de Otsuka (1998)

3.5 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

Essa denominação é proveniente de Adolf von Martens (1850-1914), cientista alemão homenageado pela descoberta da martensita. Inicialmente referia-se apenas a martensita resultante da transformação da austenita (fase γ) nos aços. Em seguida foi observado que o mecanismo de reação ocorria em outros sistemas, por exemplo, cobalto e suas ligas, em algumas ligas a base de cobre, ligas de níquel e titânio, essa descoberta foi primordial para o desenvolvimento de ligas com efeito memória de forma. (OTSUKA, 1998)

Transformações martensítica são transformações no estado sólido que acontecem por nucleação e crescimento sem difusão, onde os átomos se movem de forma ordenada formando uma interface que separa fase matriz da fase produto. Na figura 9 é possível observar o modelo simplificado da transformação martensítica, geralmente existe uma fase mãe a alta temperatura, desordenada do tipo A2 com estrutura geralmente cúbica chamada austenita e uma fase de baixa temperatura com menor simetria chamada de martensita, desordenada do tipo 2H, com estrutura monoclinica ou ortorrômbica. (OTSUKA, 1998).

Figura 9 - Modelo simplificado da transformação martensítica



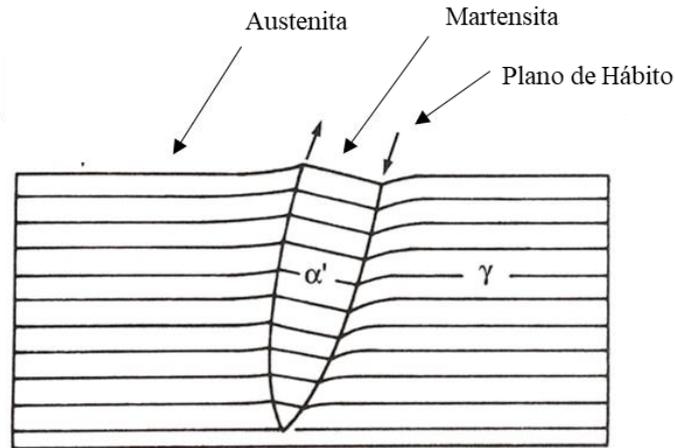
Fonte: Adaptado de Otsuka (1998)

Com a temperatura abaixo da temperatura crítica a T_M acontece pelo mecanismo de cisalhamento. Na figura 9 é possível perceber que as regiões A e B têm a mesma estrutura, mas com orientações diferentes. (OTSUKA, 1998)

São transformações de primeira ordem, o que significa que esses tipos de transformações são exotérmicas, ou seja, liberam calor durante sua formação. Existe uma faixa de temperatura que as fases austenita e martensita coexistem. A martensita é formada durante o resfriamento, com a sua fração volumétrica aumentando com a diminuição da temperatura, essa transformação independe do tempo e a composição da fase é a mesma da fase matriz. (DUERING, 1990)

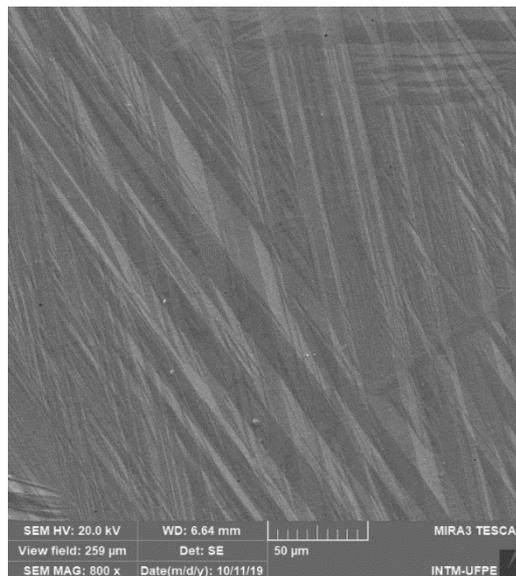
Dois características cristalográficas importantes da martensita são: o plano de hábitos e a relação de orientação cristalina entre as fases. O plano de hábito é o plano invariante no qual as plaquetas de martensita se formam, é o plano de interface entre a martensita e a austenita, ele permanece invariante e não está sujeito a deformação nem rotação durante a transformação. O plano de interface pode ser coerente ou semicoerente, possuindo orientação cristalográfica bem definida para todas as placas de martensita. É possível observar na figura 10 a placa de martensita e o plano de hábito com a matriz austenítica, o movimento coordenado sem difusão gera uma mudança física que se manifesta como a formação de um relevo no local onde as placas crescem. (RIOS e PADILHA, 2007)

Figura 10 - Formação de uma placa de martensita produzindo um relevo na superfície



Fonte: Adaptado de Rios e Padilha (2007)

Figura 11 - Micrografia da liga Cu-13,5Al-4Ni obtida por MEV, ampliação de 800x



Fonte: O autor (2022)

A martensita ocorre principalmente na forma de plaquetas cisalhadas, na figura 11 pode-se observar por microscópio eletrônico de varredura uma estrutura de autoacomodação em forma de “V” ou em ziguezague.

3.6 ESTABILIZAÇÃO

As ligas com efeito memória de forma podem sofrer um tipo de “amnésia” e esquecer a forma ou o efeito memória de forma, isso ocorre devido ao processo de estabilização da martensita. A estabilização ocorre geralmente por transições de ordem-

desordem incompletas durante o tratamento térmico de betatização, reordenamento da configuração da fase martensítica, e outros parâmetros microestruturais. A consequência da degradação do EMF é observada pela modificação das temperaturas de transformação, aumentos das histereses e amplitudes térmicas, diminuição da deformação termoelástica do EMF e outros.

Em uma abordagem inicial, a estabilização da martensita acontece por meio de dois mecanismos: o reordenamento da martensita, ou seja, a martensita se reorganiza ao nível atômico, proveniente da estabilidade relativa entre a fase austenita e a fase martensita. A martensita também pode sofrer estabilização a partir da fixação de interfases entre a fase matriz e a fase produto provocadas pela presença de vazios ou finos precipitados presentes no material. (OTSUKA, 1998)

As causas da degradação do efeito memória de forma são estudadas frequente pela comunidade científica, alguns parâmetros são considerados como causas desse fenômeno:

- Sistema de ligas (as ligas a base de cobre apresentam maior estabilização do EMF do que as ligas de Ni-Ti);
- Composição química da liga;
- Tipo de transformação, e as estruturas cristalinas das fases austenítica e martensítica.

Os parâmetros externos que podem afetar a estabilização martensítica são: Tipo de tratamento termomecânico; Procedimento de treinamento (tensão submetida à amostra, a deformação imposta pela própria memória de forma).

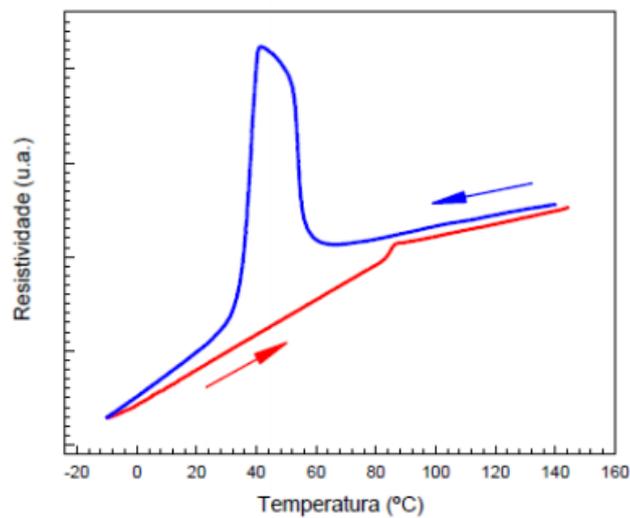
3.7 RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Um método de caracterização física eficaz no estudo das transformações de fases é a resistividade elétrica, propriedade física importante dos materiais condutores. Para a obtenção de temperaturas críticas de transformação é possível realizar o ensaio pelo método de 4 terminais, o ensaio consiste em fixar 4 fios equidistantes através de solda ponto em uma lâmina da amostra, nos fios que estão posicionados nas extremidades é aplicada uma corrente elétrica contínua, e nos fios posicionados na parte central é instalado um voltímetro para captar a diferença de potencial durante o aquecimento e resfriamento. Para monitorar o ensaio um software armazena os valores de corrente e tensão, um gráfico igual ao da figura 12 é

gerado; o método das tangentes é utilizado para avaliar as temperaturas de transformação do material, ele consiste em identificar o ponto de inflexão da curva através do cruzamento de tangentes nos picos exotérmicos e endotérmicos.

Algumas mudanças de fase causam modificações microestruturais que alteram a resistividade e podem ser monitoradas continuamente durante tratamentos térmicos, aquecimento e resfriamento. Com a alteração da temperatura, é possível observar o surgimento de picos no gráfico, provenientes das mudanças de fase do material.

Figura 12 - Ensaio de Resistividade elétrica



Fonte: Fernandes *et al.* (2010)

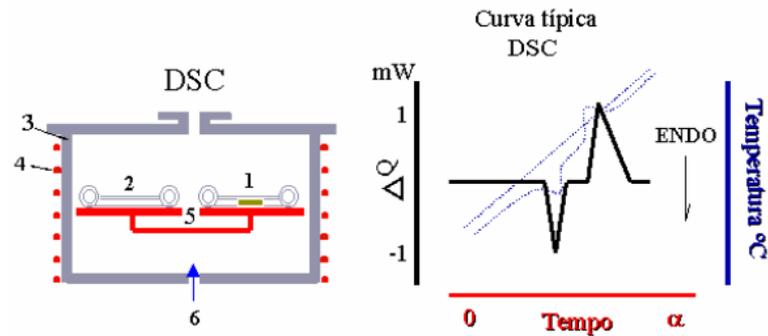
3.8 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

A técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) objetiva a medição de calor, entretanto, para que seja realizada é necessário medi-lo através da mudança nos fluxos de calor devido a variação de temperatura em uma determinada amostra comparando-a com um material de referência. (VILLARINO, 2010) O objetivo da técnica é realizar a caracterização de materiais, investigações de estabilidade, evolução de diagramas de fase, determinação de pureza, investigações sobre cinética, etc. Reações químicas e transformações físicas, que acontecem por meio da troca de calor.

Durante a análise de DSC, quando o material absorve o calor durante o aquecimento, processo endotérmico, um pico característico se forma na curva. Durante o resfriamento, o

material libera calor, processo exotérmico, quando não há qualquer reação associada a curva característica permanece uma reta. Na figura 13.b é possível observar como os picos endotérmicos e exotérmicos provenientes desses tipos de reações são mostrados na curva de DSC. (AQUINO, 2010)

Figura 13 - a) Compartimento do DSC: (1) Cadinho com amostra, (2) cadinho referência, (3) Forno DSC, (4) Aquecimento), (5) Sensor; b) Curva DSC.



Fonte: Pereira (2013)

O equipamento de calorimetria diferencial exploratória utiliza um forno para o aquecimento das amostras. A amostra (1) e a referência (2) são colocadas em cadinhos separados e inseridas no interior do forno (3). No forno os cadinhos são inseridos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente encontrada em platina, figura 13.a. A amostra em estudo e o cadinho de referência são aquecidos pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. A variação da temperatura do sistema é monitorada através de resistências (4) que controlam a velocidade de aquecimento e resfriamento do forno, cada vez que ocorre uma alteração na amostra, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. As temperaturas da amostra e da referência são detectadas por meio de sensores (5) localizados sob cada cadinho, os valores encontrados são sinais de diferença de potencial [μV] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno, o aquecimento em cada ciclo de aquecimento e resfriamento é de forma linear, ($\Delta T = T_A - T_R$), onde ΔT é constante (a não ser que ocorra uma transição de fase), T_A é a temperatura da amostra e T_R é a temperatura de referência. Assim, uma curva de μV versus tempo pode ser computado, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência. (AQUINO, 2010)

De acordo com os métodos de medição, podem ser utilizados dois métodos: a calorimetria diferencial exploratória com compensação de potência e a calorimetria

diferencial exploratória com fluxo de calor. A diferença entre eles é que no primeiro método a amostra e a referência são mantidas na mesma temperatura por aquecedores elétricos individuais, e a potência dissipada nos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo, no segundo método tanto a amostra quanto a referência são mantidos sobre um disco de metal, a troca de calor entre o forno e as amostras acontece por meio do disco. (IONASHIRO, 2004)

Na curva de DSC além dos picos endotérmicos e exotérmicos outros parâmetros podem ser obtidos: A entalpia do pico que é diretamente proporcional à área do pico, as temperaturas iniciais e finais das reações, que indicam as temperaturas de início e fim do evento, e a taxa de calor, que é a razão entre o fluxo de calor e a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. (<https://www.milkpoint.com.br/colunas/adriano-gomes-da-cruz/calorimetria-diferencial-de-varredura-dsc-206848/> Acesso em 20/09/2020)

3.9 MICROSCOPIA ÓTICA (MO)

É uma técnica bastante utilizada para caracterizar os mais diversos materiais. Utiliza-se da refração da luz visível para observação. Tratando-se de luz visível é possível trabalhar com luz transmitida ou refletida, para análise de materiais utiliza-se a luz refletida. Os equipamentos podem ser do tipo simples ou composto. Os microscópios simples usam uma lente ou um conjunto de lentes apenas para promover a ampliação da imagem visualizada. Os microscópios compostos possuem sistemas mecânico (suporte, mesa, tubo ocular, suporte para objetiva, focos macrométrico e micrométrico), de iluminação (Fontes de iluminação, filtros), de magnificação (Objetivas, oculares, condensadores, prismas) (LEAL; 2000).

O condensador tem por finalidade projetar a luz sobre a amostra, após ser refletida pela amostra essa luz em forma de cone atinge a lente objetiva, gerando uma imagem com aumento no plano focal da lente ocular, que pode ser percebida pelo analista. O limite de resolução é o que define os detalhes da imagem obtida, esse limite é a menor distância entre dois pontos de forma que eles possam ser visualizados de maneira individual e isso depende da lente objetiva e do comprimento de onda da luz visível. O limite de resolução é de $0,2\mu\text{m}$ ou 200nm . É possível alcançar magnificações até 2000x onde a profundidade de campo decresce com o aumento (MANNHEIMER; 2002).

3.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento muito utilizado para análises microestruturais. A técnica utiliza um feixe de elétrons de diâmetro muito pequeno com o objetivo de varrer a amostra detalhadamente, a fim de reproduzir uma imagem em alta resolução (20 – 10 Å) e com grande nível de detalhes (MANNHEIMER, 2002). Os modelos mais utilizados baseiam seu funcionamento em quatro componentes principais, uma fonte de elétrons primários (Filamento), o cilindro de Wehnelt ou grade catódica, um ânodo e detectores adequados (DEDAVID et al., 2007). A imagem é resultado da interação do feixe de elétrons primário com a amostra, o sinal dessa interação é captado pelo detector.

Na maioria dos equipamentos a fonte de elétrons é um filamento de tungstênio (W), por ser um elemento termoiônico e ter alto ponto de fusão e que atua como cátodo. Ao ser aquecido a uma temperatura em torno de 2427 °C, o filamento libera o feixe de elétrons, o mesmo ao passar pelo cilindro de Wehnelt é focado para dentro do canhão e a quantidade de elétrons que são emitidos também é controlada pela grade catódica, logo após é acelerado para dentro da coluna através da diferença de potencial (ddp) que é criada pela tensão entre o filamento e o ânodo e que pode variar de 1 a 50kV. Três lentes eletromagnéticas focalizam esse feixe. O cilindro de Wehnelt foca os elétrons e controla a quantidade de elétrons que são emitidos na interação feixe-amostra, uma parte dos elétrons sofre difusão criando um volume de interação que depende da tensão utilizada e do peso atômico do elemento químico em questão. O sinal originado dessa interação é convertido na imagem pelos detectores (WATT; 1997).

As características da imagem formada dependem do tipo de sinal visualizado, diferentes sinais podem ser utilizados durante a análise, é possível utilizar para captura de imagem elétrons secundários - *secondary electron* (SE) ou elétrons retroespalhados - *backscattered electrons* (BSE), a depender do detector selecionado.

Elétrons secundários (SE): São elétrons de baixa energia (<50eV) e são utilizados para imagens de alta resolução, por serem produzidos muito próximos à superfície fornecem mais informações de relevo da amostra (DEDAVID et al., 2007).

Elétrons retroespalhados (BSE): Proveniente de uma interação elástica, esses elétrons são de alta energia (50eV – 100eV), logo o sinal é proveniente de um volume de interação maior que o do sinal do elétron secundário, fornecendo informações de composição, através do contraste em relação a diferença do número atômico dos elementos químicos que constituem a amostra (DEDAVID et al., 2007).

3.11 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

É uma técnica de microanálise utilizada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura, ela é resultado de uma interação inelástica, o feixe primário ao atingir a amostra interage com os elétrons dos elementos químicos causando a ejeção dos mesmos das camadas mais internas do átomo, cada camada tem uma energia específica e ao retirar um elétron é usada uma energia de ionização crítica que também pode ser chamada de energia de raio-X de absorção (WEYHER et. al., 1997). Ao ter seu elétron ejetado o átomo fica no estado excitado, tendendo a voltar ao estado fundamental, outro elétron de uma camada mais externa preenche essa vacância. A diferença de energia é expressa como um fóton de radiação eletromagnética na frequência de raio X, esse fóton é próprio dos níveis de energia (K, L, M, N, O, P, Q) de cada átomo e por isso ao ser captada pelo detector de EDS fornece o elemento em análise.

A técnica permite detectar elementos que estão na fração de 0,1-0,5% em peso, não sendo muito indicada para quantidades inferiores a esse valor. Para que a técnica de EDS seja considerada uma técnica quantitativa, o equipamento deve possuir padrões associados ao *software* que permita comparar os padrões com os dados obtidos, determinando os percentuais de cada elemento com precisão, quando não se tem os padrões o equipamento fornecerá uma análise semiquantitativa, ou seja ele indicará os elementos existentes e suas respectivas quantidades, porém essas quantidades não são exatas. (DEDAVID et. al., 2007)

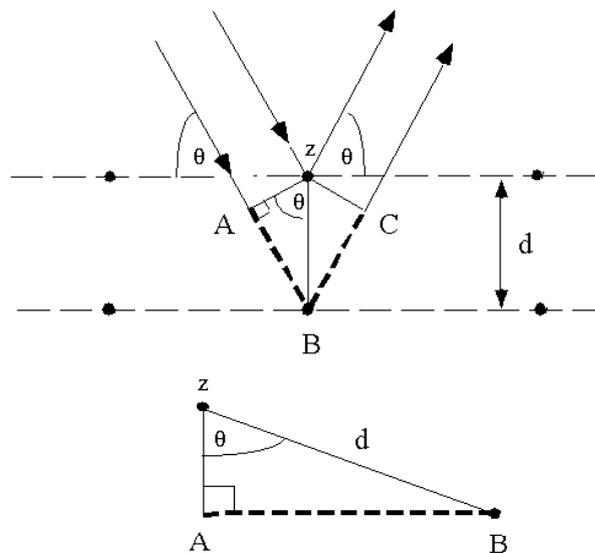
3.12 DIFRAÇÃO DE RX (DRX)

As fases cristalinas possuem um padrão de difração de raios X característicos e é isso que permite a caracterização de materiais cristalinos e com átomos arranjados, os materiais cristalinos possuem um arranjo interno definido e ordenado. Uma radiação é incidida na amostra, a mesma interage com os átomos presentes e origina o efeito de difração (GUINEBRETIERE, 2007). O comprimento de onda dos raios X possui a mesma ordem de grandeza da distância de separação entre os planos cristalinos formados pelos átomos. O espalhamento dos raios é decorrente dos elétrons, cada elétron é responsável por espalhar a radiação. O feixe difratado só pode ser produzido se as condições geométricas expressas pela lei de Bragg forem satisfeitas. Bragg relaciona o ângulo de difração e a distância entre os planos que deram origem a essa difração (CALLISTER, 2007).

A Lei de Bragg é definida segundo à expressão matemática $n\lambda = 2d \sin \Theta$, onde n é o número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância entre os planos que estão dispostos

em paralelo e Θ é o ângulo de incidência e difração do feixe de raios X relativo a um determinado plano atômico. (CALLISTER, 2007). A Lei pode ser derivada dados dois átomos z e B, forem consideradas as condições para que as ondas difratadas por esses átomos atinjam o detector em fase e que a diferença no percurso percorrido pelas duas ondas difratadas pelos átomos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda (GUINEBRETIERE, 2007). A figura 14 ilustra bem isso.

Figura 14 - Modelo de Bragg em duas dimensões.



Fonte: disciplinas.ist.utl.pt Acesso em 26/03/2020

Para Análise de cristais, utiliza-se a radiação monocromática utilizando-se filtros ou cristais monocromadores, dessa forma é possível determinar o parâmetro de rede do cristal em questão. (CULLITY, 1978)

Os Raios X são gerados através de um tubo que contém um filamento de tungstênio de onde saem os elétrons através de um fenômeno termiônico, esses são acelerados no sentido do ânodo através de uma diferença de potencial que pode variar de 30 a 60kV. Após serem gerados no ânodo os elétrons saem do tubo por janelas, cuja composição é berílio, que têm a função de filtrar o espectro contínuo, essa etapa é chamada de *bremsstrahlung*, deixando apenas o espectro característico de raio X passar (CULLITY, 1978).

O resultado é recebido sob a forma de um difratograma onde é expressa a intensidade da radiação difratada em função do ângulo difratado (2Θ) ou da distância interplanar (d) característica. A identificação de fases é feita comparando-se o difratograma de uma amostra que não se conhece com outro onde contém uma base de dados que serve como referência, a

base mais utilizada atualmente é a ICDD (International Center for Diffraction Data), são utilizadas também as fichas padrão de fases puras (GUINEBRETIERE, 2007).

3.13 APLICAÇÕES DAS LIGAS COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

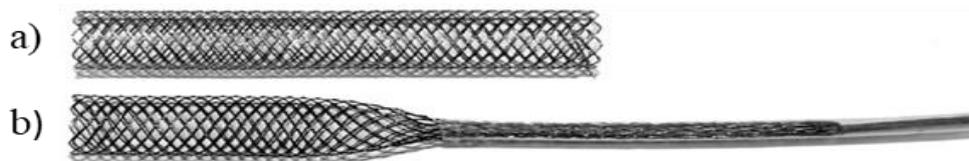
Devido a característica de recuperação de grandes tensões como resultado do aquecimento, faz das ligas com efeito memória de forma uma tendência para aplicações compactas desde a aplicação na indústria automotiva, eletrônica, aeroespacial, medicina entre outras. As ligas mais utilizadas são as a base de cobre e as do sistema Ni-Ti, onde se encontram as ligas de Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Cu-Zn-Al, Ni-Ti e Ni-Ti-Cu.

As ligas a base de cobre estão com as suas aplicações em crescimento para aplicações tecnológicas, elas tem despertado bastante interesse devido ao seu menor custo e facilidade de obtenção em relação às ligas do sistema Ni-Ti, elas tem sido aplicadas em atuadores com excelente desempenho em transmissão de força ou sensores capazes de transmitir sinais de forma segura.

- Área Médica

As ligas com EMF estão presentes na área médica, desde aplicações internas e externas, eles são *stents*, cateteres, tubos-guias, próteses, agulhas, aparelho ortodôntico, entre outros. A órtese de Ni-Ti comumente chamada de *stent* é um destes casos. Sua aplicação é muito vasta e é utilizada no tratamento de estenoses, aneurismas, traqueomalacias, dentre outras. O dispositivo trata-se de uma estrutura cilíndrica que pode ser obtida por variados processos, tais como: corte à laser de tubos, trançagem de fios e usinagem. A figura 15 mostra um *stent* utilizado para o tratamento de estenoses. (MICHELON, 2016)

Figura 15 - a) Stent trançado com fio de Ni-Ti em sua forma original; b) Sendo expelido no sistema introdutor.



Fonte: Michelon (2016)

Nas aplicações ortodônticas as ligas com EMF foram utilizadas inicialmente em 1972, para esse tipo de aplicação os aparelhos exploram a característica de superelasticidade das ligas de Ni-Ti. A correção se dá através da variação de tensão, ou seja, uma força de restituição uniforme faz com que o fio estimule um retorno a sua forma original, esse processo acelera a correção da arcada dentária. (CRUZ, 2012)

Figura 16 - Aparelho de correção dentária

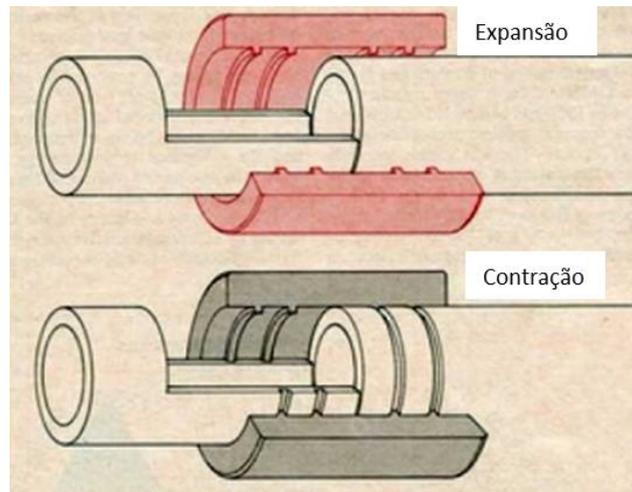


Fonte: <https://fisioterapiatiagosilva.pt/2016/07/31/o-aparelho-dentario-como-causa-de-cervicalgia01-agosto-2016por-tiago-silva-fisioterapeuta/> Acesso em 05/02/2021

- **Industria Aeronáutica**

A utilização de dispositivos inteligentes tiveram sua participação na indústria militar aeronáutica americana no ano de 1970 quando ela desenvolveu um acoplamento com EMF do tipo CryOfit para ser utilizado em tubulações no avião de guerra F-14. O acoplamento é expandido mecanicamente e resfriado em nitrogênio líquido (aprox. -196°C), em seguida o acoplamento é montado na tubulação em questão e ao retornar a temperatura ambiente a junta contrai o tubo para um diâmetro menor que o inicial formando uma junta mais forte que uma funesta soldada, na figura 17 é possível observar a representação esquemática do acoplamento. (PAIVA, 2003)

Figura 17 - Acoplamento do tipo CryOFit



Fonte: Paiva (2003)

- Indústria Automobilística

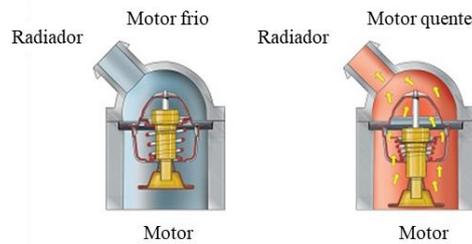
A indústria automobilística demonstra interesse na substituição de componentes convencionais dos automóveis por componentes que possuem o efeito memória de forma. Os atuadores com EMF vem sendo amplamente estudados no campo automobilístico eles substituem os atuais atuadores elétricos, os quais são maiores em tamanho e possuem uma geometria mais complexa. Devido a isso, obtêm-se um barateamento no custo de produção para os atuadores, uma redução de peso também seria observada, corroborando com os objetivos da indústria automobilística. (SILVA, et. al., 2016)

A General Motors Corporation (GM) possui grande representatividade no número de patentes de ligas com efeito memória de forma, ela contribuiu com o total de 364 patentes publicadas em 2016, o que corresponde a quase o triplo do número de patentes da segunda colocada Konica Minotta Opto. Grande parte das patentes registradas pela GM mostram estudos para a criação de melhoria de atuadores, elas representam cerca de 80% das patentes registradas. Os atuadores encontrados nas patentes registradas pela GM possuem diversas funções, e trabalham basicamente utilizando as propriedades intrínsecas das LMF: EMF e pseudoelasticidade. A variação de temperatura ou tensão promove uma variação na forma do dispositivo, mudança essa que coordena o funcionamento do atuador. (SILVA, et. al., 2016)

Um exemplo de atuadores com EMF já utilizados nos automóveis são as válvulas termostáticas presentes no sistema de arrefecimento do motor, essa válvula tem a finalidade de bloquear o fluxo do líquido de arrefecimento do motor para o radiador, para que o mesmo

atinga a temperatura de trabalho rapidamente e como isso ocorra uma redução da emissão de poluentes e de combustível, quando o motor atinge a temperatura de trabalho a mesma expande liberando a passagem do líquido para o arrefecimento do motor, na figura 18 pode-se visualizar o funcionamento da válvula.

Figura 18 - Funcionamento da válvula termostática



Fonte: <http://mecanicacaseira.blogspot.com/2010/06/como-funciona-valvula-termostatica.html> Acesso em 05/02/2021

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem o objetivo de descrever de forma clara e sucinta os materiais empregados e os procedimentos realizados durante a pesquisa. Neste trabalho foram fabricadas ligas de Cu-Al-Ni com EMF, com composição de alumínio com porcentagem de 13,5% e 14%.

4.1 SELEÇÃO DA LIGA

Para a execução da presente pesquisa, foram utilizadas duas ligas ternárias a base de cobre com efeito memória de forma processadas por fusão a plasma, em seguida foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização (para que ocorra a melhor dissolução dos constituintes da liga) com posterior betatização (para reter a fase β' a temperatura ambiente).

Devido as ligas de Cu-Al-Ni apresentarem temperaturas de transformação mais altas utilizou-se inicialmente a equação empírica para encontrar uma composição que fornecesse temperaturas M_s entre -10°C e 25°C e outra com temperatura crítica de transformação M_s entre 50°C e 100°C . Para teores de níquel acima de 4,5% as ligas tornam-se quebradiças (OTSUKA,1998). O níquel foi fixado em 4% e o teor de alumínio foi variado em 0,5% afim de se obter fases martensíticas diferentes para cada liga e temperaturas de transformação dentro do esperado. As porcentagens em massa obtidas para produzir as ligas estão expressas na tabela 1.

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 2280 - 157 (\text{wt\% Al}) - 22 (\text{wt\% Ni})$$

Tabela 1 - Composição química da liga e temperatura crítica de transformação M_s

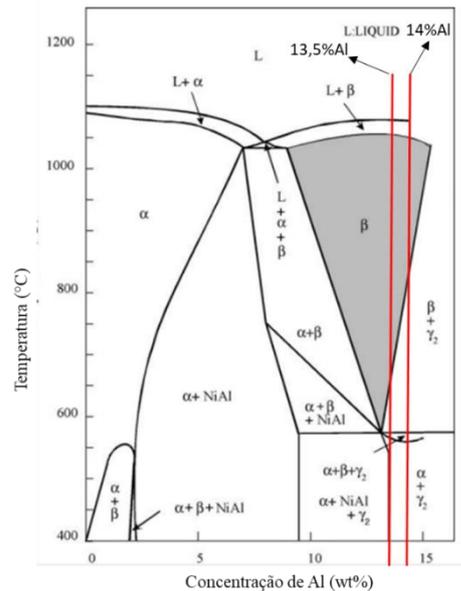
Elemento	Porcentagem em massa (wt%)	
Cu	82,5	82
Al	13,5	14
Ni	4	4
M_s	$72,5^\circ\text{C}$	-6°C

Fonte: O autor (2022)

No diagrama ternário da figura 19 foi possível observar as fases de equilíbrio da liga Cu-Al-Ni, o diagrama possui teor de níquel fixado em 3%, mas as fases formadas a partir da

decomposição eutetóide da fase β foram utilizados para análise das fases durante a caracterização. As ligas no seu estado bruto, homogeneizado e betatizado foram caracterizadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raio X, resistividade elétrica e calorimetria diferencial exploratória (DSC).

Figura 19 - Diagrama de fases do sistema ternário da liga Cu-Al-Ni com níquel fixado em 3%Ni



Fonte: Otsuka (1998)

4.2 OBTENÇÃO DA LIGA

Os materiais de elevada pureza utilizados na elaboração da liga, foram pesados em uma balança digital semi-analítica da marca SHIMADZU e modelo UX420H, a fim de obter a composição nominal da liga.

Os materiais passaram por decapagem química a fim de evitar a contaminação, para esse procedimento eles foram imersos em uma solução aquosa de HNO_3 na concentração de 50% v/v por 10s, em seguida foram lavadas em água destilada para posteriormente serem lavadas em acetona P.A. e em banho ultrassônico por 5 min. Os materiais foram secos sob ar quente para isentá-los de umidade.

Os elementos foram cortados e pesados de forma a obter a composição da liga e observando às limitações do cadinho, a carga processada no forno foi de 20g para confecção de uma amostra com o formato de moeda com diâmetro de 25mm e espessura de 3mm para realização da caracterização do material em estudo.

Tabela 2 - Pesagem dos elementos

Liga	Cobre (g)	Alumínio (g)	Níquel (g)	Massa Total (g)
Cu-13,5Al-4Ni	16,509	2,709	0,806	20,024
Cu-14Al-4Ni	16,408	2,810	0,804	20,022

Fonte: o autor (2022)

As ligas do sistema Cu-Al foram fabricadas em um forno de fusão a plasma modelo Discovery All da EDG Equipamentos conforme é mostrado na figura 20, ele possui um cadinho de cobre onde os materiais são fundidos. As massas dos materiais listados na tabela 2 foram posicionados no cadinho lado a lado, a câmara onde os elementos são inseridos mantém uma atmosfera controlada por argônio 99,99% de pureza. Para que a possa ser garantida a atmosfera inerte o equipamento utiliza o argônio e o vácuo posteriormente, finalizando com a atmosfera de argônio. O eletrodo de tungstênio aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo e o material, a atmosfera é ionizada e a corrente elétrica vence a barreira da rigidez dielétrica e o plasma é iniciado fundindo o material. A temperatura do plasma é da ordem de 5000° C, então o tempo para que ocorra a fundição é determinado pelo equipamento, de acordo com o tipo de material que será fundido e a massa da carga, para a amostra em questão o tempo foi 5s.

Para garantir a maior homogeneização da amostra devido ao ponto de fusão dos elementos diferentes e a difusibilidade entre eles ser baixa, a literatura recomenda que sejam realizadas 5 refusões em cada amostra.

Figura 20 - Forno de fusão a arco plasma – Lab. Materiais Inteligentes UFPE



Fonte: O Autor (2022)

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Nesta seção serão abordados os procedimentos e os equipamentos utilizados para realizar o tratamento térmico das ligas processadas.

4.3.1 Homogeneização

As amostras fundidas foram submetidas ao tratamento térmico de homogeneização, realizado em forno tipo mufla com atmosfera controlada da marca INOVATEC como mostrado na figura 21, as ligas de cobre devem ser processadas em atmosfera inerte devido ao cobre oxidar intensamente quando submetido a temperaturas acima de 700°C. O tratamento foi realizado a uma temperatura de 850°C durante 24 horas para que ocorra a dissolução dos átomos de alumínio e níquel na matriz de cobre.

Figura 21 - Forno de mufla com atmosfera controlada – Lab. de Metalurgia do Pó do INTM



Fonte: O Autor (2022)

4.3.2 Betatização

A amostras foram submetidas ao tratamento térmico de betatização a temperatura de 850°C durante 15 minutos e resfriada em água para posterior obtenção da transformação martensítica reversível.

4.4 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

Nesta seção será abordado o procedimento utilizado para a preparação metalográfica das amostras que serão caracterizadas por microscopia.

4.4.1 Lixamento

As amostras foram embutidas a quente em baquelite. Em seguida foi realizado o lixamento com lixas d'água com granulometria de 180, 320, 400, 800, 1200, 2000.

4.4.2 Polimento

O polimento foi realizado com pano metalográfico utilizando pastas de diamante de 3 μm e 1 μm .

4.4.3 Ataque químico

As amostras foram atacadas com Persulfato de Amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ numa concentração de 10%, o ataque foi realizado por imersão durante 10s.

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

Nesta seção serão abordados os procedimentos de caracterização física e química do material obtido.

4.5.1 Microscopia Ótica (MO)

As amostras foram analisadas por microscopia ótica nos seus estados bruta de fusão, homogeneizado e betatizado. As microestruturas foram capturadas no microscópio modelo ZEISS Axiolab 5 fabricado pela ZEISS, nas ampliações de 50x, 100x, 200x e 500x.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no microscópio marca TESCAN modelo MIRA 3 representado pela figura 22, utilizando o software MIRATC. O equipamento foi utilizado para obtenção de imagens da microestrutura com grandes aumentos e com um significativo contraste topográfico, para análise foram utilizados aumentos de 5000x

Figura 22 - Microscópio eletrônico de varredura – INTM - UFPE



Fonte: Silva Júnior (2019).

4.5.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O equipamento de microanálise de EDS acoplado ao MEV detecta e processa o raio-X característico convertendo em um espectro de EDS, essa técnica consiste numa série de picos que representam o tipo e a quantidade de cada elemento presente na amostra

4.5.4 Difração de Raio-X (DR-X)

As fases presentes nas amostras foram identificadas utilizando a técnica de difração de raio-X, a aquisição dos dados foi realizada no difratômetro modelo XRD-700 representado pela figura 23, ele utiliza a radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) fabricado pela SHIMADZU e as condições de aquisição utilizadas foram: Ângulo de varredura de θ a 2θ , varrendo de 20° a 120° com um passo de $0,02^\circ/\text{s}$ e tempo de acumulação de 3 segundos, operando a 40kV e 30mA. Os difratograma obtidos foram indexados de acordo com microfichas de difração do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

Os parâmetros de rede e as distâncias interplanares foram identificados a partir dos planos das fases, baseado na expressão da lei de Bragg e dos espaçamentos interplanares das estruturas CCC (1), CFC (2) e Ortorrômbricas (3).

$$n \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^2} \quad \text{Estrutura Cúbica} \quad (2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Estrutura Ortorrômbica} \quad (3)$$

Podemos definir λ como sendo o comprimento de onda da radiação incidente, θ o ângulo de Bragg, d o espaçamento interplanar, h , k e l são os índices de Miller dos planos e a , b e c são os parâmetros de rede.

Figura 23 - Difratorômetro SHIMADZU, XRD-700 – INTM - UFPE



Fonte: Silva Júnior (2019)

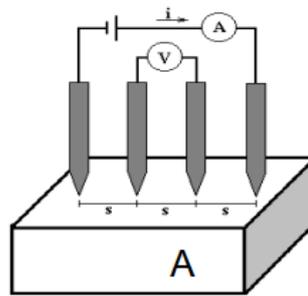
4.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Nesta seção será abordado os procedimentos realizados para a realização da caracterização térmica por resistividade elétrica e calorimetria diferencial exploratória (DSC).

4.6.1 Resistividade Elétrica

Para a medição da resistividade elétrica das ligas em estudo, foi utilizado o método da sonda de 4 terminais representado pela figura 24. Para a montagem desse ensaio duas lâminas finas das amostras foram cortadas na cortadeira com tamanho de 15mm x 5mm x 1mm, em seguida foram fixados 4 eletrodos em contato com as amostras unidos por solda ponto, dispostos alinhados e equidistantes entre si a uma distância conhecida, os dois eletrodos das extremidades servem para transportar a corrente (I) e os outros dois centrais monitoram a tensão (U).

Figura 24 - Ensaio de resistividade elétrica pelo método dos 4 terminais



Fonte: Giroto e Santos (2002)

Nos fios das extremidades foi aplicado uma corrente contínua de 0,5 A, nos eletrodos internos foi instalado um voltímetro para captar a diferença de potencial durante o aquecimento e o resfriamento da amostra. As amostras preparadas foram mergulhadas em banho térmico contendo óleo de silicone, as temperaturas de aquecimento e resfriamento foram baseadas na equação empírica da temperatura crítica de transformação M_s , os parâmetros do ensaio estão definidos na tabela 3.

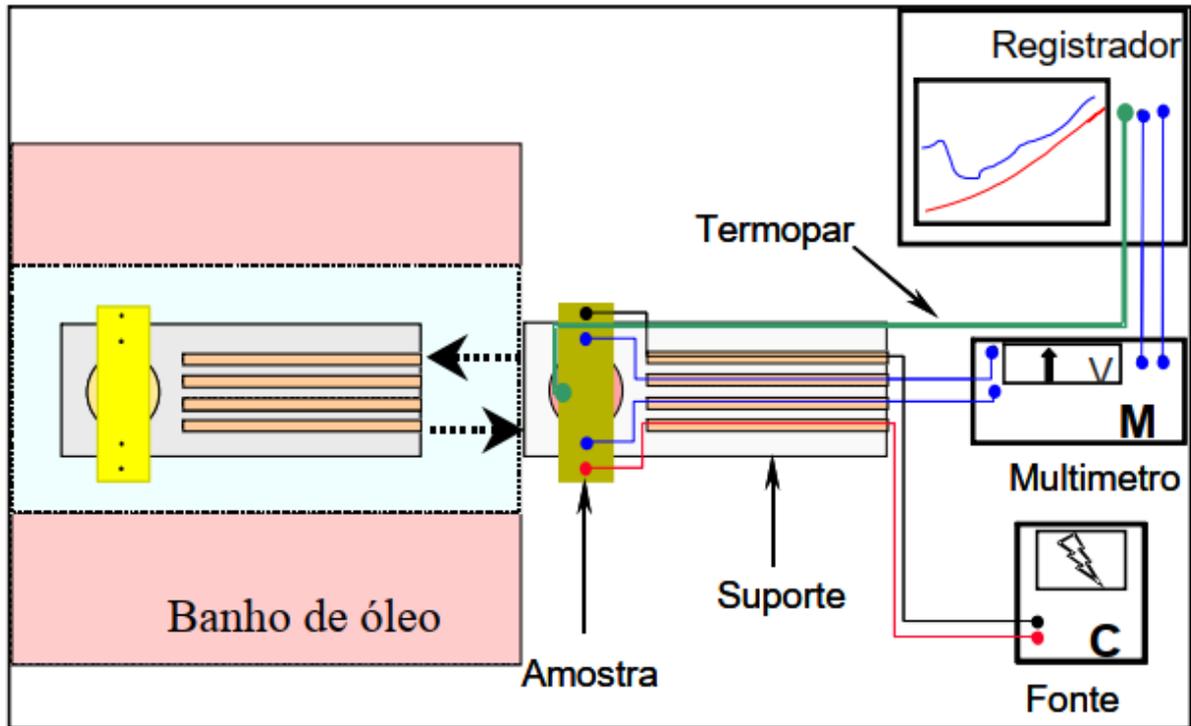
Tabela 3 - Parâmetros do ensaio de resistividade

Liga	Resfriamento (°C)	Aquecimento (°C)
Cu-13,5Al-4Ni	40	120
Cu-14Al-4Ni	-20	40

Fonte: O autor (2022)

As amostras quando aquecidas, passam da fase martensítica para fase austenítica, isso causa uma variação na diferença de potencial medido no voltímetro, o mesmo acontece quando a amostra é resfriada, a figura 25 exibe de forma esquemática o dispositivo de medição de resistividade elétrica.

Figura 25 - Esquema do dispositivo de medição de resistividade pelo método dos 4 terminais.



Fonte: Adaptado de Gonzalez (2002)

Foram realizados 5 ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra e os dados de temperatura e diferença de potencial foram armazenados em um sistema de aquisição de dados. Gráficos de temperatura versus resistividade foram plotados, picos de transformação de fase foram identificados e com o auxílio do método das tangentes as temperaturas críticas de transformação M_s , M_f , A_s , A_f , foram identificadas. A montagem do equipamento pode ser observado na figura 26.

Figura 26 - Experimento de medição de resistividade elétrica – Lab. Materiais Inteligentes UFPE



Fonte: O autor (2022)

4.6.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As amostras da liga de Cu-Al-Ni foram ensaiadas em um calorímetro diferencial de varredura da marca Mettler Toledo modelo 823E. Para realização do ensaio, amostras com massa entre $44,9 \times 10^{-3}$ g e $15,5 \times 10^{-3}$ g foram utilizadas para avaliar o comportamento da liga após o tratamento térmico de betatização. Os parâmetros da realização do ensaio estão listados na tabela 4, O ensaio foi realizado a uma taxa de varredura de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A finalidade deste ensaio foi a obtenção das temperaturas críticas de transformação, da histerese térmica e da entalpia de transformação, os dados obtidos foram comparados com os resultados de resistividade elétrica.

Tabela 4 - Parâmetros do ensaio de DSC

Liga	Resfriamento ($^{\circ}\text{C}$)	Aquecimento ($^{\circ}\text{C}$)
Cu-13,5Al-4Ni	25	120
Cu-14Al-4Ni	-30	50

Fonte: O autor (2022)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As ligas policristalinas Cu-13,5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni foram caracterizadas quanto aos aspectos microestruturais por intermédio de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, quanto aos aspectos estruturais elas foram caracterizadas por meio de difração de raios-X. A caracterização física das temperaturas críticas de transformação foi realizada por calorimetria diferencial exploratória (DSC), quando o material sofre alguma alteração física ou química o material libera ou absorve calor, dessa forma é possível observar as temperaturas críticas de transformação da liga.

Para avaliar o efeito de estabilização da martensita foi utilizado o ensaio por resistividade elétrica, onde a variação de resistividade está associada a transformação de fases do material, para isso as ligas foram submetidas a 5 ciclos de aquecimento e resfriamento em temperatura controlada acima das temperaturas críticas de transformação e os resultados obtidos foram comparados com a literatura.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA

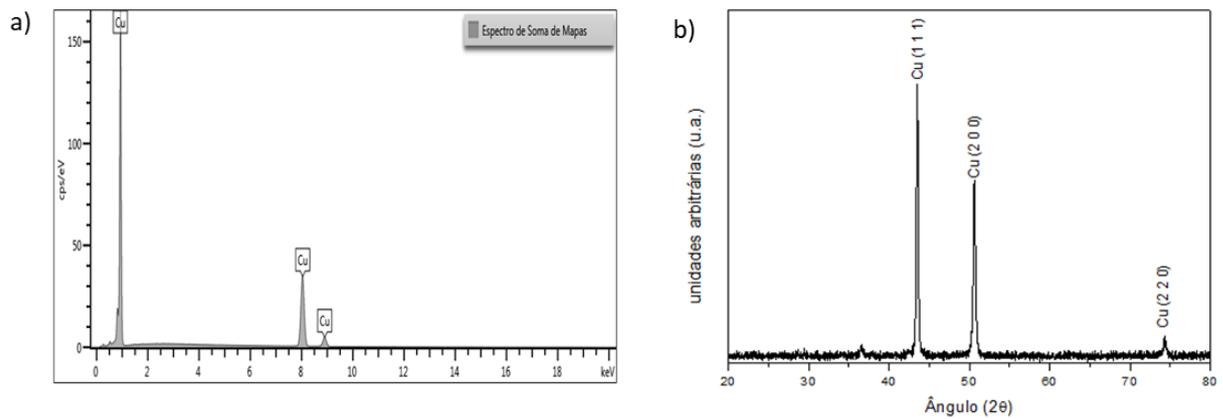
Neste tópico serão apresentados os resultados das análises de EDS e DRX dos materiais de partida (Cu, Al, Ni). Os materiais foram identificados por análise Espectroscopia de energia dispersiva e difração de raio-X.

5.1.2 Cobre

A figura 27a. mostra o espectro de EDS do elemento de partida cobre, embora a técnica forneça apenas uma análise semi-quantitativa ou qualitativa, o espectro de EDS obtido se destaca por apresentar apenas o pico de cobre, indicando que não houve contaminação no elemento analisado.

A figura 27b. mostra o difratograma obtido da análise de DR-X, no mesmo é possível identificar os picos característicos difratados a partir dos planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 2 0) indexados de acordo com a microficha de DRX nº00-001-1242 do ICDD, com parâmetro de rede igual a 3,597Å.

Figura 27 - a) Espectro EDS do material de partida cobre; b) Difratoograma do material de partida cobre



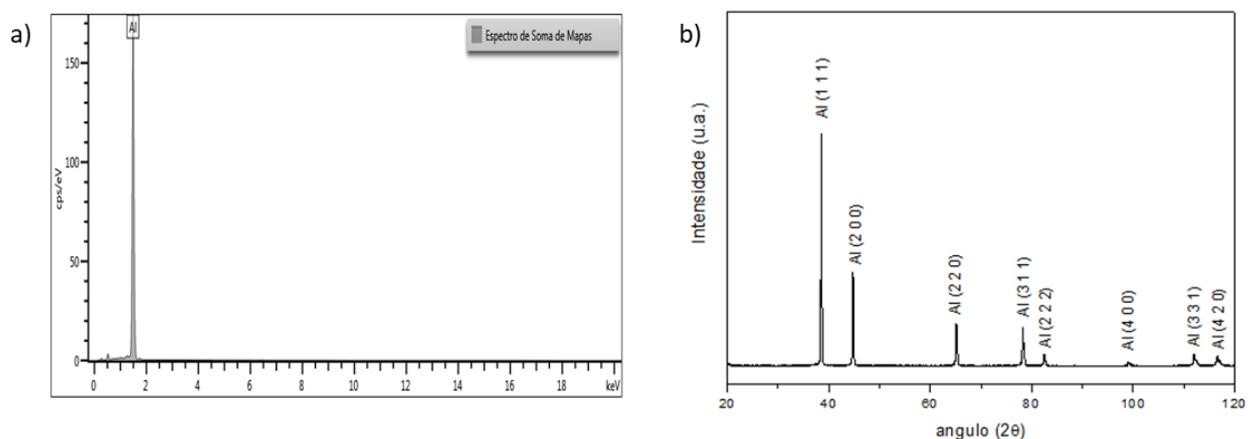
Fonte: O autor (2022)

5.1.2 Alumínio

A figura 28a. mostra o espectro de EDS do elemento de partida alumínio, embora a técnica forneça apenas uma análise semi-quantitativa ou qualitativa, o espectro de EDS obtido se destaca por apresentar apenas o pico de alumínio, indicando que não houve contaminação no elemento.

A figura 28b. mostra o difratograma obtido da análise de DR-X, nele é possível identificar os picos característicos difratados a partir dos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1) e (4 2 0), indexados de acordo com a microficha de DRX n°00-004-0787, com parâmetro de rede igual a 4,0494Å .

Figura 28 - a) Espectro EDS do material de partida Alumínio; b) Difratoograma do material de partida alumínio



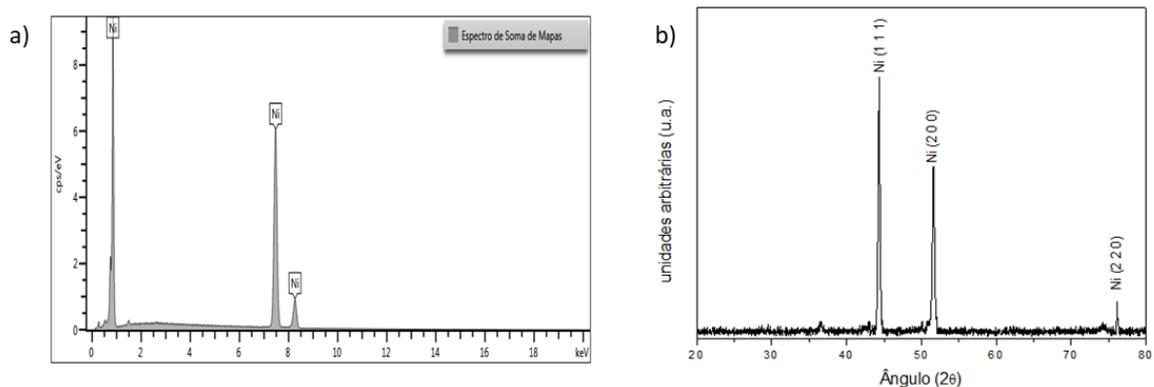
Fonte: O autor (2022)

5.1.3 Níquel

A figura 29a. mostra o espectro de EDS do elemento de partida níquel, embora a técnica forneça apenas uma análise semi-quantitativa ou qualitativa, o espectro de EDS obtido se destaca por apresentar apenas o pico de níquel, indicando que não houve contaminação no níquel analisado.

A figura 29b. mostra o difratograma obtido da análise de DR-X, nele é possível identificar os picos característicos difratados a partir dos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), mostrados no difratograma da figura 29b, com parâmetro de rede igual a 3,5367Å obtido a partir da carta cristalográfica N°9012991 quality C.

Figura 29 - a) Espectro EDS do material de partida Níquel; b) Difratograma do material de partida Níquel.



Fonte: O autor (2022)

5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTAL E ESTRUTURAL DAS LIGAS BRUTA DE FUSÃO, HOMOGENEIZADA E BETATIZADA

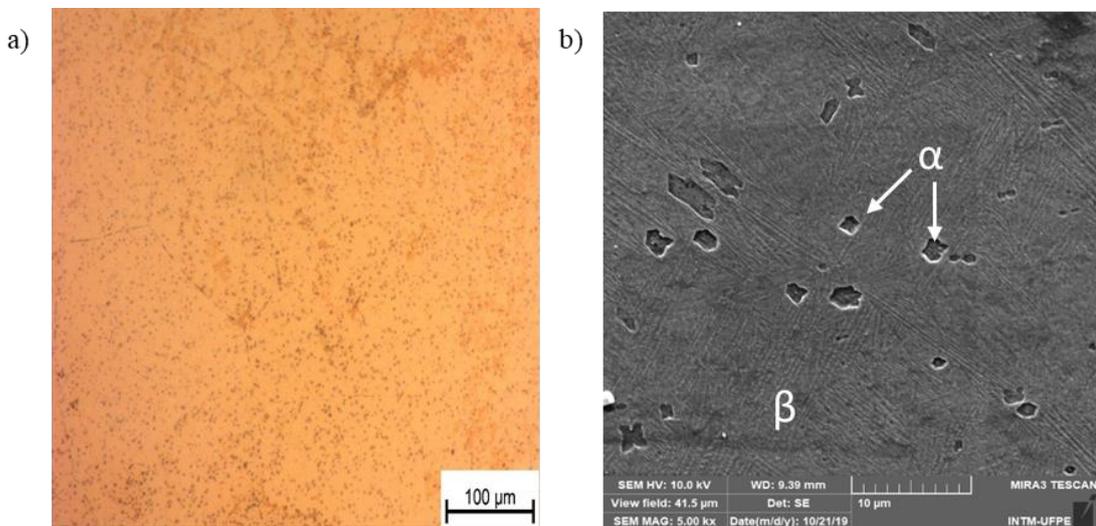
Neste tópico as ligas foram caracterizadas quanto aos aspectos microestruturais por MO e MEV e foi realizada a análise de fases presentes e composição por DRX e EDS. O objeto de estudo são as ligas fundidas no forno de fusão a plasma no seu estado Bruta de Fusão (BF), Homogeneizada (HM) e Betatizada (BT) das ligas Cu-13,5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni.

5.2.1 Liga Bruta de Fusão

Após o material ser fundido e as amostras preparadas e atacadas com persulfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10%, foram capturadas imagens de MO e MEV. Para a liga Cu-13,5Al-

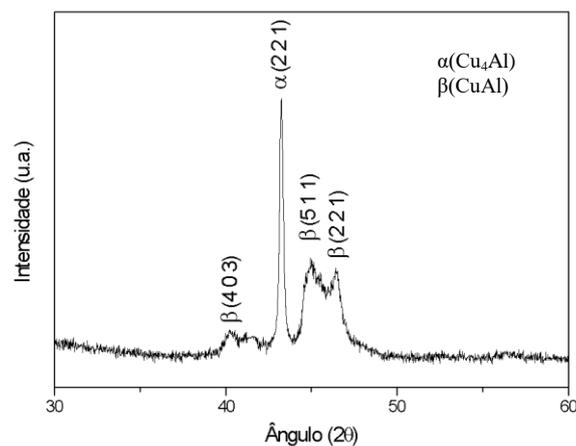
4Ni foi observada a microestrutura com um aspecto bifásico, onde é possível observar uma matriz de cor clara na figura 30a, característica da formação da fase β (CuAl) desordenada do tipo A2 e estrutura CCC com planos de difração (4 0 3), (5 1 1) e (2 2 1), e parâmetro de rede 8,607Å de acordo com o espectro de DRX mostrado na figura 31 obtido na microficha cristalográfica 03-065-1228 do ICSD. A fase α (Cu₄Al) apresenta-se na forma de precipitados com morfologia de pequenas placas com estrutura cristalina do tipo CFC, plano de difração (2 2 1) mostrado na figura 30b e parâmetro de rede 6,260Å obtido na microficha cristalográfica 00-028-0006 do ICSD.

Figura 30 - a) MO estrutura bruta de fusão da liga Cu-13,5Al-4Ni ampliação 200x. b) MEV estrutura bruta de fusão da liga Cu-13,5Al-4Ni ampliação 5000x.



Fonte: O autor (2022)

Figura 31 - Difratoograma de DRX da estrutura bruta de fusão da liga Cu-13,5Al-4Ni

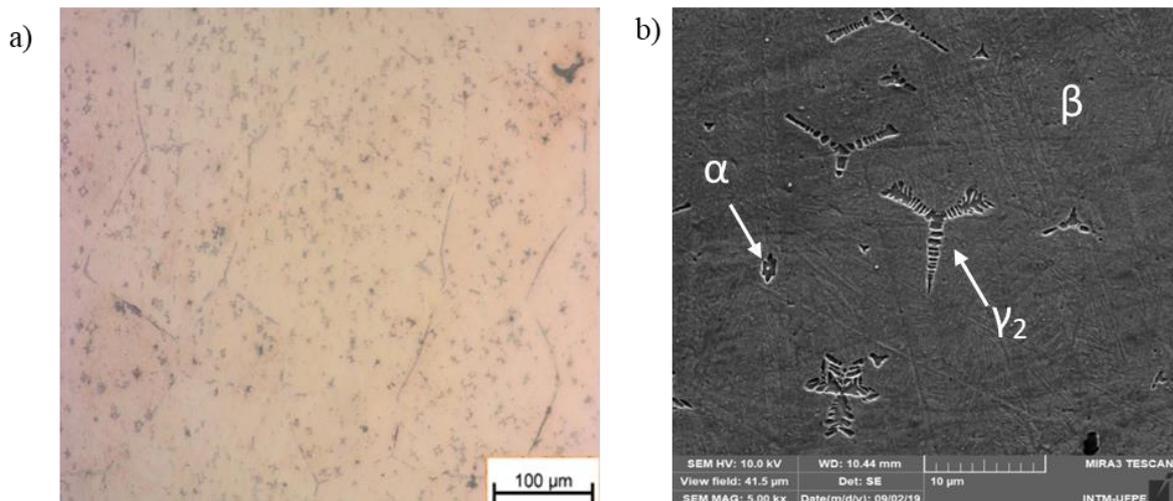


Fonte: O autor (2022)

A liga Cu-14Al-4Ni possui um aspecto semelhante a liga Cu-13,5Al-4Ni, é possível observar uma matriz de cor clara na figura 32a, característica da formação da fase β (CuAl) desordenada do tipo A2 de estrutura CCC com planos de difração (1 0 3), $(\bar{4} 0 2)$ e (1 2 1), de acordo com o espectro de DRX mostrado na figura 33, com parâmetro de rede 8,607Å obtido na microficha cristalográfica 03-065-1228 do ICSD. Quando o teor de alumínio é aumentado para 14 houve um aumento da quantidade de precipitados, a fase α (Cu₄Al) apresenta-se como precipitados com morfologia de pequenas placas com estrutura do tipo CFC permanecendo o plano de difração (2 2 1) mostrado na figura 33 e parâmetro de rede 6,260Å obtido na microficha cristalográfica 00-028-0006 do ICSD. Foi observado a formação de precipitados com morfologia cruzada como dendritas observadas na figura 32b, formadas de precipitados de segunda fase chamados γ_2 (Cu₉Al₄) com plano de difração (4 0 0) apresentado na figura 33 e parâmetro de rede 8,7023Å de acordo com a microficha cristalográfica 03-065-1855 do ICSD, essa formação acontece devido a velocidade de resfriamento do material com composições maiores que 13,7%Al, CHANG (2011) também relatou observar a formação abundante de precipitados de γ_2 (Cu₉Al₄) nas ligas com 14%Al.

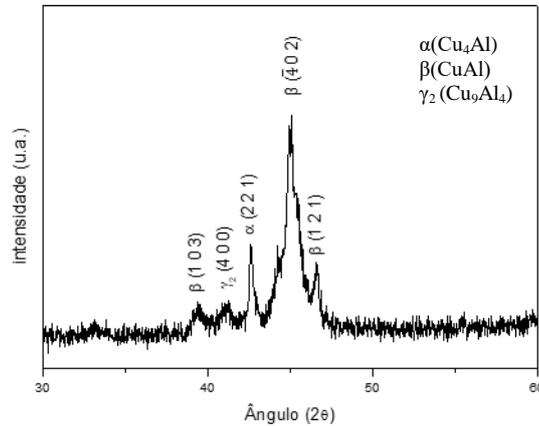
O elemento níquel presente na liga não foi identificado nas amostras brutas de fusão devido a difusibilidade do cobre no níquel ser muito baixa, com isso a região em análise da amostra não possui o elemento níquel que tem um teor baixo 4% da massa da amostra, devido a isso a liga deve ser submetida ao tratamento térmico de homogeneização por um tempo prolongado.

Figura 32 - a) MO estrutura bruta de fusão da liga Cu-14Al-4Ni ampliação 200x. b) MEV estrutura bruta de fusão da liga Cu-14Al-4Ni ampliação 5000x.



Fonte: O autor (2022)

Figura 33 - Difratoograma de DRX da estrutura bruta de fusão da liga Cu-14Al-4Ni



Fonte: O autor (2022)

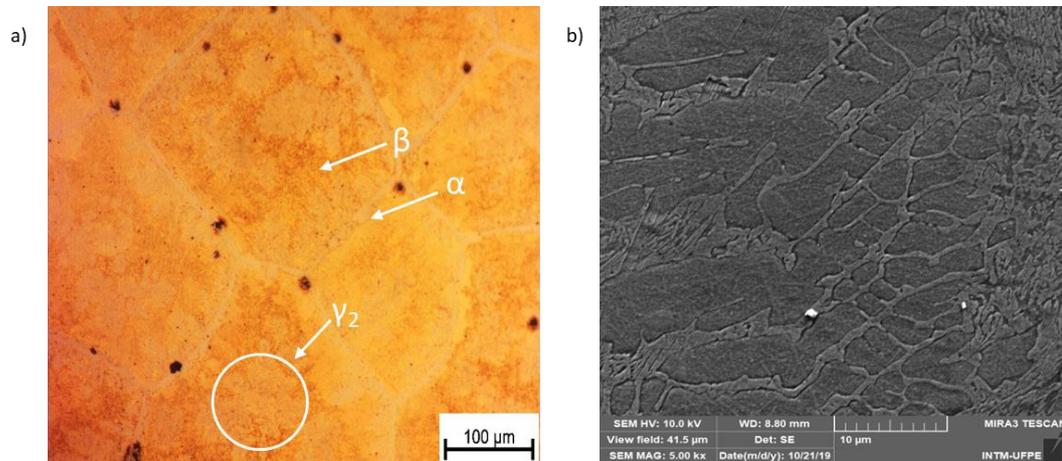
5.2.2 Liga Homogeneizada

As liga foram homogeneizadas a uma temperatura de 850°C por um período de 24h e resfriamento lento ao forno. As ligas de cobre e alumínio quando submetidas a temperaturas relativamente altas e resfriadas lentamente, sofrem uma decomposição da fase β nas fases α e γ_2 na forma de camadas alternadas tipo lamelas. (BARBOSA, 2014).

Para a liga Cu-13,5Al-4Ni mostrada na figura 34a é possível observar a fase β (CuAl) de estrutura CCC, desordenada do tipo A2, com parâmetro de rede 8,607Å e com planos de difração (5 1 0), (4 3 1) e $(\bar{1} 1 6)$, precipitados da fase γ_2 (Cu₉Al₄) com parâmetro de rede 8,703Å e planos de difração (3 0 0), (3 3 0) e (6 3 1) de estrutura cúbica, foram identificados disperso com coloração clara e formato de rosetas, precipitados da fase α (Cu₄Al) foram encontrados próximo ao contorno de grãos com plano de difração (2 2 1) e parâmetro de rede 6,260Å.

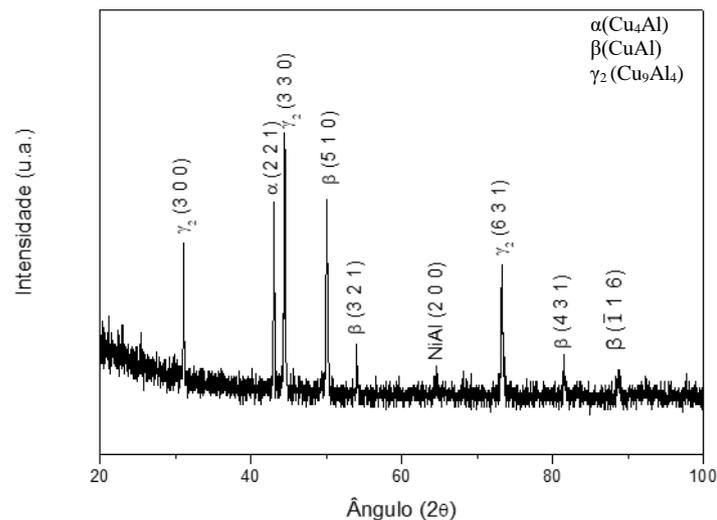
No diagrama de equilíbrio da figura 19 é mostrado uma fase de equilíbrio NiAl, essa fase foi identificada no difratograma da figura 35 com parâmetro de rede 2,887Å e parâmetro de rede (2 0 0) do tipo B2 como produto da decomposição da fase β , de acordo com OTSUKA (1998) essa fase se forma na interface de γ_2 , devido ao tempo prolongado do tratamento, ocorre a redistribuição do Cu, Al e do Ni na matriz, devido a concentração de Ni ser muito baixa não foi possível identificar esses precipitados nas micrografias das ligas 13,5Al e 14Al.

Figura 34 - a) MO estrutura homogeneizada por 24h a temperatura 850°C Cu-13,5Al-4Ni ampliação 200x. b) MEV estrutura homogeneizada por 24h a temperatura de 850°C da liga Cu-13,5Al-4Ni ampliação 5000x.



Fonte: O autor (2022)

Figura 35 - Difratoograma de DRX da estrutura homogeneizada da liga Cu-13,5Al-4Ni



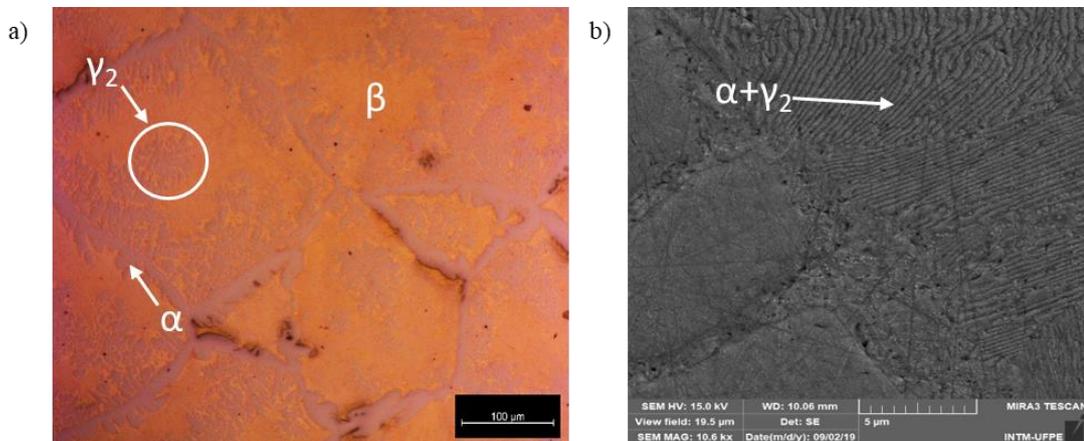
Fonte: O autor (2022)

A liga Cu-14Al-4Ni está exibida na figura 36a onde pode-se observar a fase β (CuAl) de estrutura CCC, desordenada do tipo A2, com parâmetro de rede 8,607Å e com planos de difração (5 3 2) e (7 3 3), precipitados da fase γ_2 (Cu₉Al₄) com parâmetro de rede 8,703Å estrutura cúbica e planos de difração (2 1 0), (2 1 1), (3 0 0), (3 2 1), (3 2 2), (3 3 0), (4 2 2), (5 1 0), (6 0 0), (6 3 0), (6 5 1), eles foram identificados disperso na matriz com coloração clara e formato de rosetas, precipitados da fase α (Cu₄Al) com planos de difração (3 1 1) e (5 3 1) e parâmetro de rede 6,260Å foram identificados próximo ao contorno de grãos. Na figura

36b é possível observar a formação de camadas alternadas da fase α e γ_2 citada por Barbosa, (2014).

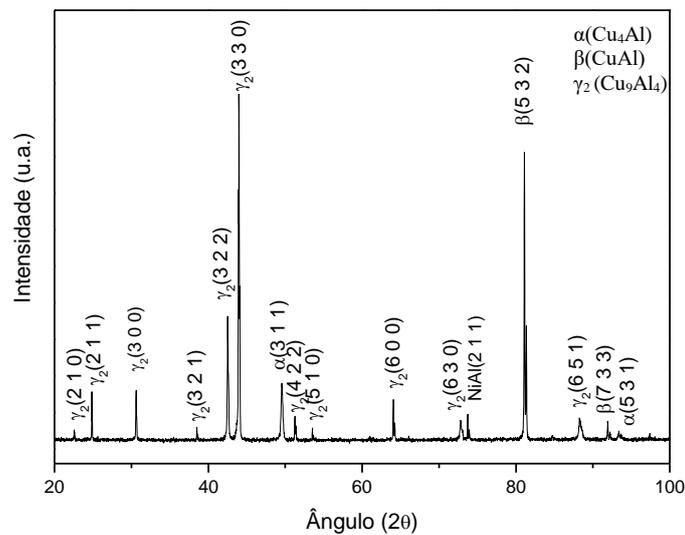
No diagrama de equilíbrio da figura 19 é observado uma fase de equilíbrio NiAl com parâmetro de rede 2,887Å e parâmetro de rede (2 1 1) do tipo B2 como produto da decomposição da fase β , essa fase se forma na interface de γ_2 , devido ao tempo prolongado do tratamento, ocorre a redistribuição do Cu, Al e do Ni na matriz.

Figura 36 - a) MO estrutura homogeneizada por 24h a temperatura 850°C Cu-14 Al-4Ni ampliação 200x. b) MEV estrutura homogeneizada por 24h a temperatura de 850°C da liga Cu-14Al-4Ni ampliação 10000x.



Fonte: O autor (2022)

Figura 37 - Difratoograma de DRX da estrutura homogeneizada da liga Cu-14Al-4Ni



Fonte: O autor (2022)

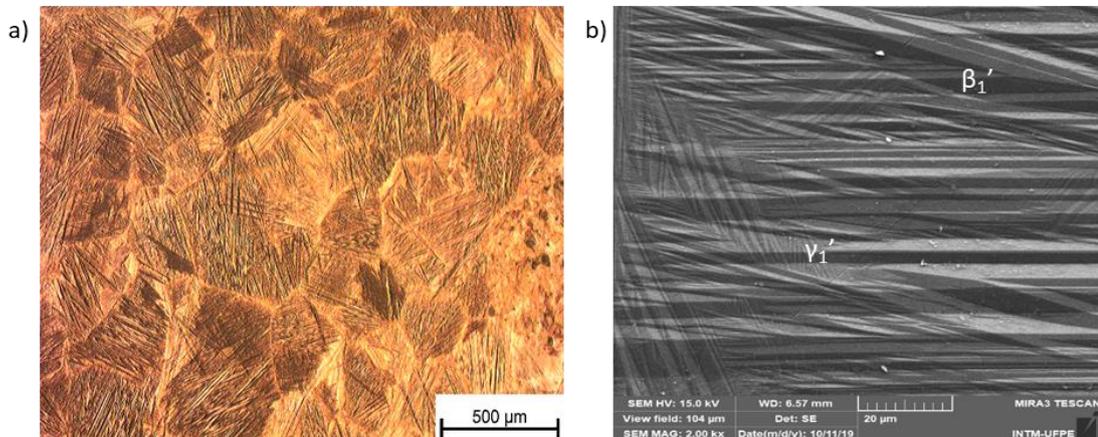
5.2.3 Liga Betatizada

As ligas passaram por tratamento de betatização a 850°C por 15min e em seguida foram resfriadas em água a 20°C. A liga Cu-13,5Al-4Ni está sendo demonstrada nas figuras 38a e 38b, em imagens obtidas por MO e MEV respectivamente. Devido ao teor de alumínio elevado, o tratamento térmico de betatização originou uma morfologia com variantes de autoacomodação em “V” com estrutura 2H originadas de γ_1' (Cu₃Al) coexistindo com a morfologia em forma de agulhas originadas de β_1' (Al₇Cu₂₃Ni) com estrutura 18R. (AL-HUMAIRI, 2019)

Os planos em que as fases presentes na liga difratam estão mostrados no espectro de DRx da figura 39, é possível observar que a fase γ_1' (Cu₃Al) possui planos de difração (1 1 11), (1 0 12), (0 2 1), (2 1 18), (0 3 17) com parâmetros de rede a=4,494Å, b=5,189Å e c=46,610Å e estrutura ortorrômbica obtidos na microficha cristalográfica do ICSD 00-028-0005. A fase β_1' (Al₇Cu₂₃Ni) possui planos de difração ($\bar{1}$ 0 18), (0 4 0) e (3 2 0) com parâmetro de rede a=4,440Å, b=5,310Å e 37,860Å e estrutura monoclinica, dados obtidos a partir da microficha cristalográfica do ICSD 00-050-1247.

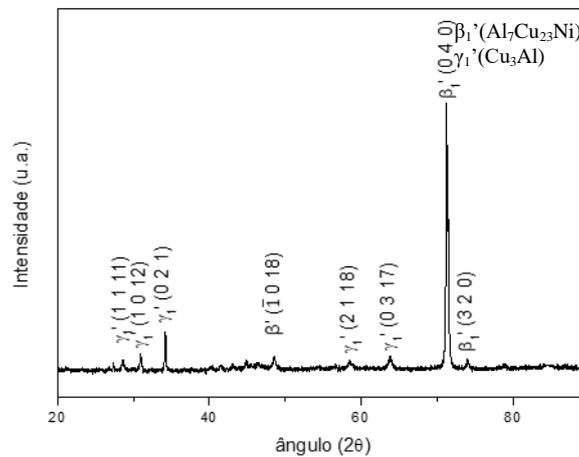
A microestrutura e as fases obtidas na liga betatizada está coerente com o que foi apresentado por CHANG (2011) e RECARTE et. al. (1999) quando eles afirmam que ligas de Cu-Al-Ni com martensita induzida por temperatura que possuem altos teores de alumínio e são formadas por altas taxas de resfriamento, a fase β_1' (18R) evolui para a fase γ_1' (2H). Para a composição Cu-13,5Al-4,0Ni a fase estável a alta temperatura β (DO3) após a betatização decompõe-se na fase β_1' (18R) e γ_1' (2H), $\beta \rightarrow \beta_1' + \gamma_1'$.

Figura 38 - a) MO estrutura betatizada por 15min a temperatura 850°C e resfriamento em água 25°C Cu-13,5Al-4Ni ampliação 500x. b) MEV estrutura betatizada por 15min a temperatura de 850°C e resfriamento em água a 25°C da liga Cu-13,5Al-4Ni ampliação 5000x



Fonte: O autor (2022)

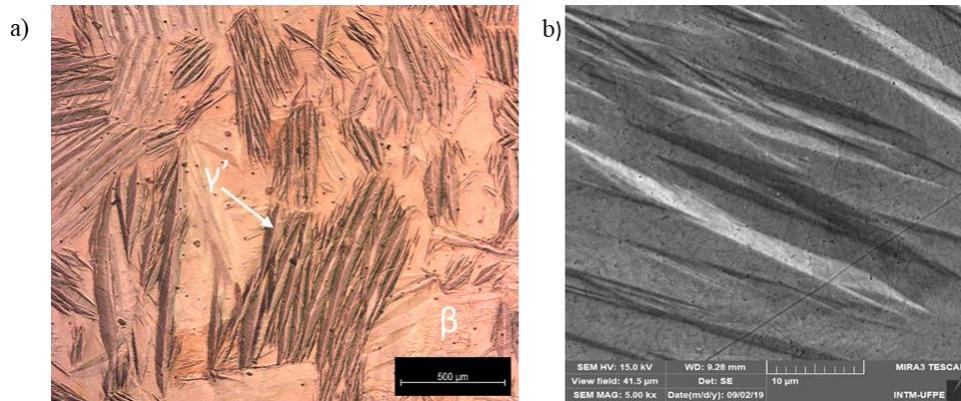
Figura 39 - Difratoograma de DRX da estrutura betatizada da liga Cu-13,5Al-4Ni



Fonte: O autor (2022)

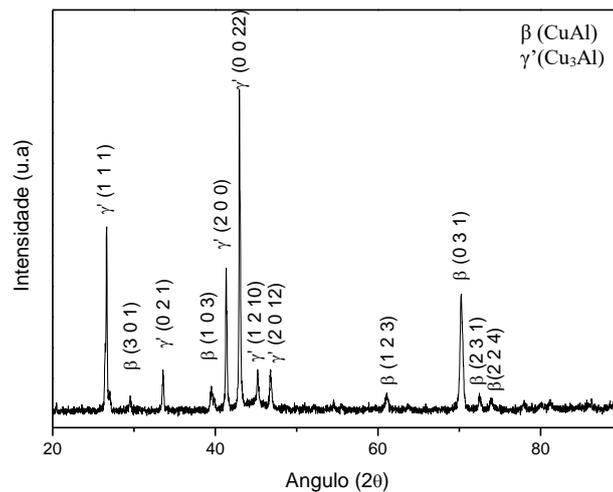
Os planos em que as fases presentes na liga difratam estão mostrados no espectro de DRX da figura 41, devido a composição de 14%Al a estrutura martensítica é formada por γ_1' de acordo com RECARTE (1999), a fase γ_1' (Cu₃Al) possui os planos de difração (1 1 1), (0 2 1), (2 0 0), (0 0 22), (1 2 10), (2 0 12), com parâmetros de rede $a=4,494\text{Å}$, $b=5,189\text{Å}$ e $c=46,610\text{Å}$ e estrutura ortorrômbica obtido da microficha cristalográfica do ICSD 00-028-0005. Essa liga possui a temperatura crítica de transformação próximo a temperatura ambiente, a temperatura que o ensaio foi realizado provocou uma coexistência entre fase de baixa temperatura (γ_1') e fase de alta temperatura (β). A fase β (CuAl) possui planos de difração (3 0 1), (1 0 3), (1 2 3), (0 3 1), (2 3 1) e (2 2 4) com parâmetro de rede $8,607\text{Å}$ e estrutura cúbica desordenada do tipo A2 obtida na microficha cristalográfica do ICSD 01-088-1713.

Figura 40 - a) MO estrutura homogeneizada por 24h a temperatura 850°C Cu-14 Al-4Ni ampliação 200x. b) MEV estrutura homogeneizada por 24h a temperatura de 850°C da liga Cu-14Al-4Ni ampliação 5000x



Fonte: O autor (2022)

Figura 41 - Difratoograma de DRX da estrutura betatizada da liga Cu-14Al-4Ni



Fonte: O autor (2022)

De acordo com Al-HUMARI (2019), com um aumento adicional na quantidade de Al de 13,7 e 14% em peso, a microestrutura tornou-se mais distinta exibindo uma martensita β' (18R) ou γ' (2H), no difratograma da figura 41 apresentaram-se os picos da fase γ' (2H) e β , devido ao ensaio ter sido realizado acima da temperatura M_s a fase mãe β está coexistindo com a fase produto γ' . De acordo com a relação entre a variedade de martensita transformada e a composição das SMA Cu-xAl-4Ni relatadas por Recarte (1999), a martensita β' (18R) e γ' (2H) deve coexistir nas ligas que possuem composição de Cu-13,5Al-4Ni à Cu-13,7Al-4Ni SMA, enquanto apenas a fase γ' (2H) martensita existe na composição de Cu-14,0Al-4Ni SMA.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO

Os resultados da caracterização térmica para determinação das temperaturas de transformação da liga serão apresentados a seguir.

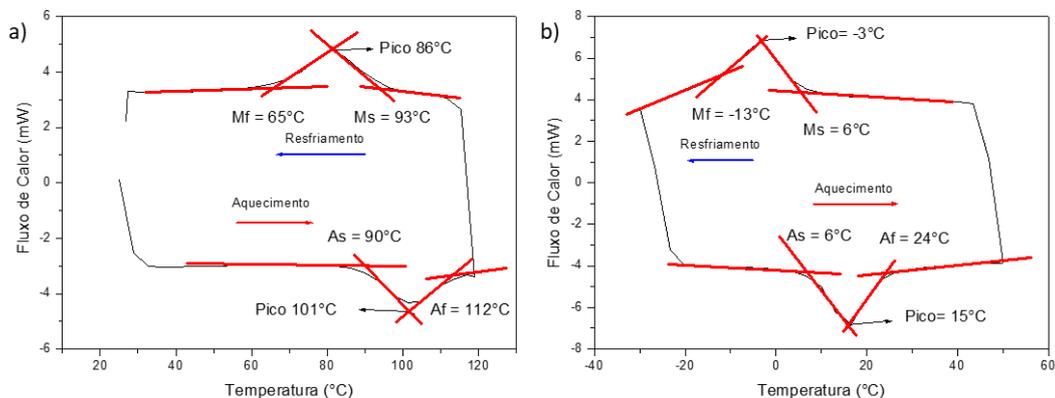
5.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O ensaio de DSC teve como finalidade verificar as temperaturas críticas de transformação após o tratamento térmico de betatização, através da identificação de picos exotérmicos (fase $\beta \rightarrow$ martensita) e endotérmico (martensita \rightarrow fase β) durante os ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra.

Foram utilizadas condições de aquisições diferentes para cada liga pelo fato das quantidades de alumínio das ligas serem diferentes causando alterações significativas das temperaturas críticas de transformação. Para a amostra com 13,5%Al foi utilizado intervalo de temperatura de 30°C a 120°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, para a liga com 14%Al foi utilizado o intervalo de -30 a 50°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os resultados obtidos estão representados nas figuras 42a e 42b.

A partir das curvas de DSC exibidas nas figuras 42a e 42b foram extraídas as temperaturas de transformação de fase, a histerese térmica para a liga no estado betatizado e a entalpia das reações. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 5

Figura 42 - a) Curva de ensaio de DSC para a amostra Cu-13,5Al-4Ni betatizada.



Fonte: O autor (2022)

A transformação da austenita da liga com 13,5%Al começa no aquecimento à temperatura de 90°C e termina à temperatura de 112°C, já a transformação da martensita começa no resfriamento a uma temperatura de 93°C e termina à temperatura de 65°C.

A transformação da austenita da liga com 14%Al começa no aquecimento à temperatura de 6°C e termina à temperatura de 24°C, já a transformação da martensita começa no resfriamento a uma temperatura de 6°C e termina à temperatura de -13°C.

Devido as ligas com efeito memória de forma a base de cobre, precisarem ser submetidas a um aquecimento até a região da fase β (betatização), com subsequente têmpera com a finalidade de tornar essa fase estável a baixas temperaturas originando assim a transformação de fase responsável pelos fenômenos de EMF e SE, as únicas ligas que foram analisadas por DSC foram as que passaram pelo tratamento de betatização. (OTSUKA, 1998). As temperaturas críticas de transformação, entalpia de transformação e histerese térmica estão ordenados na tabela 5.

Tabela 5 - Temperatura crítica de transformação para as ligas Cu-13,5Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni

Liga	Temperaturas Críticas de transformação (°C)				Entalpia de Transformação (J/g)		Histerese Térmica (°C)
	Ms	Mf	As	Af	Direta	Inversa	
Cu-13,5Al-4Ni	93	65	90	112	3,61	3,29	15
Cu-14Al-4Ni	6	-13	6	24	11,59	11,61	18

Fonte: O autor (2022)

A partir dos resultados obtidos por DSC é possível observar que as temperaturas críticas de transformação para a liga com o teor de alumínio de 13,5% é maior em relação ao teor de 14% de alumínio, isso deve ao tipo de martensita produzida pela concentração de alumínio, segundo Recarte et. al. (1999) o teor de alumínio tem uma relação direta na temperatura de transformação martensítica da liga, ligas que possuem uma concentração fixa de níquel em 4% variando a concentração de alumínio apresenta a fase β_1' para a concentração de 13,5%, para 13,8% ocorre uma mistura das fases $\beta_1' + \gamma_1'$, e para teores de alumínio mais altos da ordem de 14% acima a fase presente é γ_1' . A partir dos resultados de Recarte et. al. (1999) pode-se confirmar que ao aumentar o teor de alumínio diminui-se a temperatura de transformação martensítica que é coerente com a fase γ_1' , e ao diminuir o teor de alumínio aumenta-se a temperatura de transformação martensítica que é coerente com a fase β_1' .

Segundo Recarte et. al. (2002) para ligas com teores de alumínio mais baixo da ordem de 13,5%, a histerese térmica é menor da ordem de aproximadamente 10°C, no ensaio de DSC essas ligas possuem um comportamento suave conforme é mostrado na figura 42a esse comportamento é característico da fase β_1' . Para ligas com teores de alumínio acima de 14% a histerese térmica é mais alta, aproximadamente 30°C, com um comportamento na forma de picos agudos durante o resfriamento, característico da formação da martensita γ_1' . Na figura 42b não foi observado a formação de picos agudos característico da fase γ_1' , ainda que a histerese mais alta e a morfologia microestrutural que são característicos dessa fase estejam presentes, é possível que a taxa de aquecimento e resfriamento utilizado durante o ensaio tenha dificultado a formação desses picos característicos.

Segundo LEXCELLENT (2019) é possível obter a transformação martensítica a temperatura ambiente utilizando composição média de 14% alumínio, isso é confirmado com o ensaio de DSC da liga que possui composição de 14% onde as temperaturas de A_s e A_f variam de 6°C e 24°C e M_s e M_f variam entre 6°C e -13°C.

5.3.2 Ensaio de Resistividade Elétrica

O ensaio de resistividade elétrica foi realizado nas ligas de Cu-Al-Ni com concentração de 13,5% e 14% de alumínio, todas no estado betatizado. As ligas homogeneizadas e brutas de fusão não apresentaram o efeito memória de forma, por esse motivo não foram ensaiadas. Para a realização do ensaio foi utilizado um equipamento de medição de resistividade elétrica com varredura de temperatura de -20°C à 120°C.

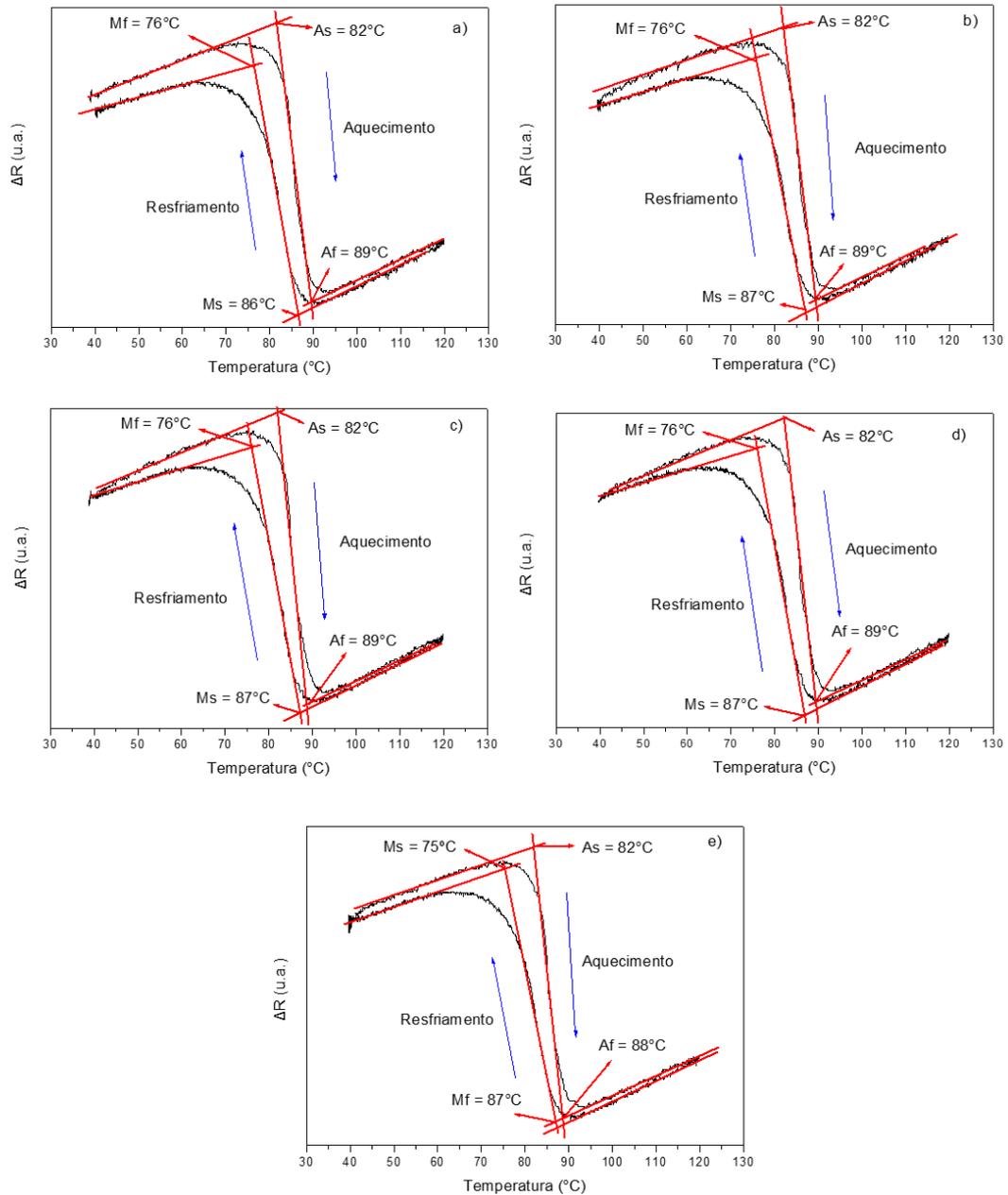
O objetivo do ensaio de resistividade foi avaliar o comportamento da liga durante a ciclagem térmica, para isso foram realizados cinco ciclos térmicos em cada liga para que as temperaturas críticas de transformação e o efeito de estabilização da martensita pudessem ser avaliados.

5.3.2.1 Ensaio de Resistividade Elétrica da Liga Cu-13,5Al-4Ni

A variação da corrente elétrica que circula pela lâmina fina foi monitorada por software para que pudesse ser avaliada a variação de resistividade com a variação de temperatura do material. Os ciclos térmicos foram realizados com variação de temperatura de 40°C à 120°C, essa temperatura foi determinada a partir da equação empírica da temperatura de início da transformação martensítica.

Os resultados dos ensaios estão expostos nas figuras 43a), b), c), d) e e), a partir das curvas de resistividade obtidas, foi utilizado o método das tangentes para extrair as temperaturas críticas de transformação e a histerese térmica. Os valores obtidos foram ordenados na tabela 3 e a evolução das temperaturas de transformação estão apresentadas na figura 44.

Figura 43 - Ensaio de resistividade da liga Cu-13,5Al-4Ni no estado betatizado. a) Ciclo 1; b) Ciclo 2; c) Ciclo 3; d) Ciclo 4 e e) Ciclo 5.



Fonte: O autor (2022)

Os valores de temperatura crítica de transformação estão coerentes com o que foi apresentado por RECARTE (1999). ARAÚJO et.al. (2009) realizou o ensaio de resistividade elétrica para a mesma composição de liga, os valores por eles obtidos são coerentes com os valores encontrados com os valores encontrados no experimento.

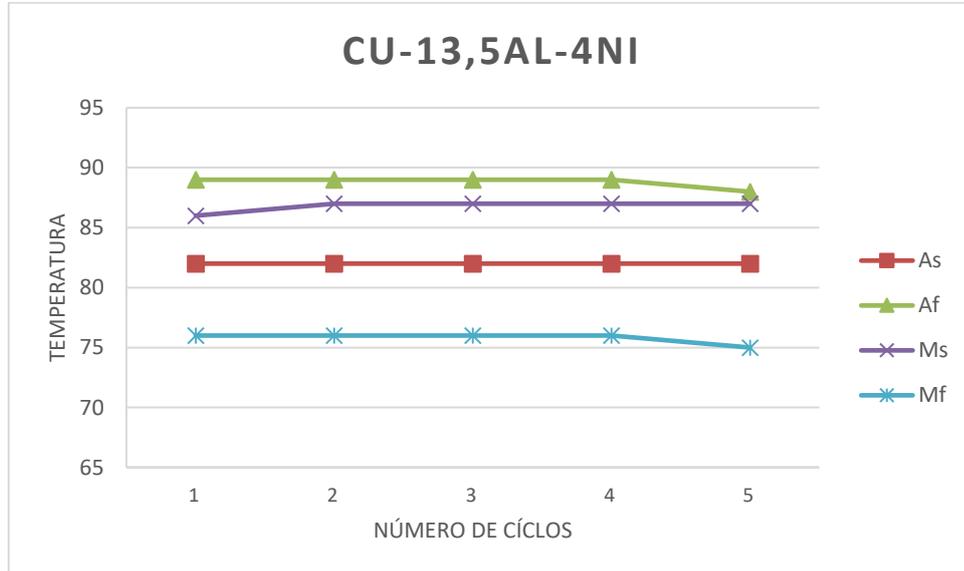
A liga de 13,5%Al após ser submetida a ciclagem térmica não apresentou o fenômeno de estabilização, o resultado dos ciclos térmicos a qual a liga foi submetida está listado na tabela 6, nele é possível observar que não houve variação significativa das temperaturas críticas de transformação que é característico das ligas de cobre quando são submetidas a ciclagem térmica,

Tabela 6 - Temperaturas de transformação do ensaio de ciclagem térmica da liga Cu-13,5Al-4Ni

Cu-13,5Al-4Ni	Temperaturas Críticas de transformação (°C)				Histerese Térmica (°C)
	As	Af	Ms	Mf	
Ciclo 1	82	89	86	76	5
Ciclo 2	82	89	87	76	5
Ciclo 3	82	89	87	76	5
Ciclo 4	82	89	87	76	5
Ciclo 5	82	88	87	75	5

Fonte: O autor (2022)

Figura 44 - Evolução das temperaturas de transformação da liga Cu-13,5Al-4Ni



Fonte: O autor (2022)

5.3.2.2 Ensaio de Resistividade Elétrica da Liga Cu-14Al-4Ni

A variação da corrente elétrica que circula pela lâmina fina foi monitorada por software para que pudesse ser avaliada a variação de resistividade com a variação de temperatura do material. Os ciclos térmicos foram realizados com variação de temperatura de

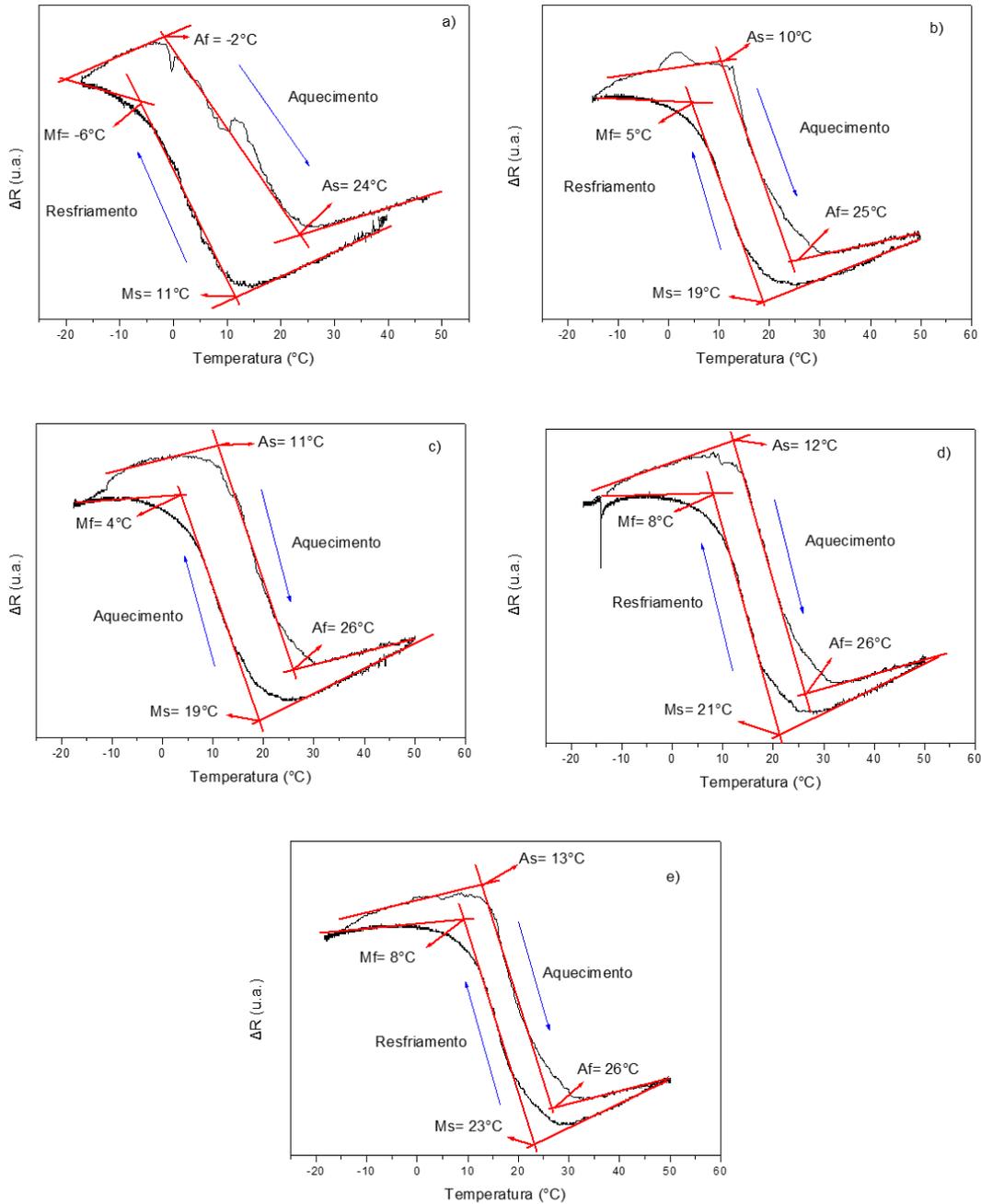
-20°C à 40°C, essa temperatura foi determinada a partir da equação empírica da temperatura de início da transformação martensítica.

Os resultados dos ensaios estão expostos nas figuras 45a), b), c), d) e e). A partir das curvas de resistividade obtidas, foi utilizado o método das tangentes para extrair as temperaturas críticas de transformação e a histerese térmica. Os valores obtidos foram ordenados na tabela 7 e a evolução das temperaturas de transformação estão apresentadas na figura 46.

Os valores de temperatura crítica de transformação direta e inversa estão coerentes com o que foi apresentado por RECARTE (1999). Em seu trabalho ARAUJO et.al. (2009) realizou o ensaio de resistividade elétrica para a mesma composição de liga e os valores obtidos são coerentes com os valores encontrados no experimento.

Para a liga com composição de 14%Al após ser submetida a ciclagem térmica, foi possível observar uma alteração significativa dos valores de temperatura crítica de transformação no primeiro ciclo, é possível visualizar no gráfico de evolução da temperatura de transformação da liga que a partir do segundo ciclo a liga diminui a variação da temperatura de transformação e apresenta um comportamento mais regular.

Figura 45 - Ensaio de resistividade da liga Cu-13,5Al-4Ni no estado betatizado. a) Ciclo 1; b) Ciclo 2; c) Ciclo 3; d) Ciclo 4 e e) Ciclo 5



Fonte: O autor (2022)

O fenômeno da estabilização ocorre devido ao bloqueio das interfaces da martensita por supersaturação de lacunas de têmpera, transição ordem-desordem incompletas e outros fatores, é possível concluir que após a betatização a liga em questão deve ser treinada, ou seja, ser submetida a ciclos térmicos para que possa apresentar o efeito memória de forma sem

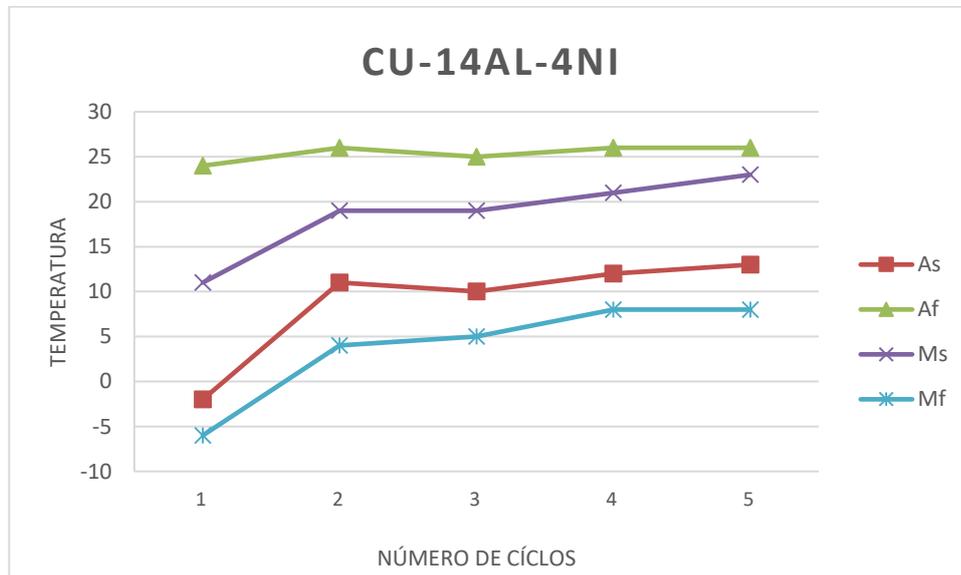
grandes variações de temperatura, para AL-HUMARI (2019) ligas com altos teores de alumínio, (acima de 14% de Al), tornam-se quebradiças e suscetíveis a estabilização por causa da martensita formada ser γ' de ordenação 2H ao invés de β' de ordenação 18R, na liga com 13,5%Al, tem-se a coexistência das duas fases, causando a atenuação do efeito de estabilização.

Tabela 7 - Temperaturas de transformação do ensaio de ciclagem térmica da liga Cu-13,5Al-4Ni

Cu-14Al-4Ni	Temperaturas Críticas de transformação (°C)				Histerese Térmica (°C)
	As	Af	Ms	Mf	
Ciclo 1	-2	24	11	-6	16
Ciclo 2	11	26	19	4	10
Ciclo 3	10	25	19	5	9
Ciclo 4	12	26	21	8	8
Ciclo 5	13	26	23	8	5

Fonte: O autor (2022)

Figura 46 - Evolução das temperaturas de transformação da liga Cu-14Al-4Ni



Fonte: O autor (2022)

Segundo Recarte et. al. (2002), a histerese térmica das ligas com teores de alumínio mais baixo é menor que a das ligas com alumínio mais elevado, isso é característico do tipo de martensita formada para cada tipo de liga. O ensaio de resistividade confirma que para a liga com 13,5% de alumínio a fase presente é a fase β' devido a histerese menor e para a liga com 14% de alumínio a fase formada é a γ' de histerese menor.

6 CONCLUSÕES

- A liga Cu-13,5Al-4Ni no estado bruto de fusão apresentou as fases β (CuAl) α (Cu₄Al). A liga Cu-14Al-4Ni no estado bruto de fusão possui similaridade com a liga Cu-13,5Al-4Ni, apresentando a fase β (CuAl) e a fase α (Cu₄Al), foram identificados precipitados de segunda fase γ_2 (Cu₉Al₄) com morfologia dendrítica.
- Para a liga Cu-13,5Al-4Ni no estado homogeneizado observa-se a fase β (CuAl), precipitados da fase γ_2 (Cu₉Al₄) e precipitados da fase α (Cu₄Al). A liga Cu-14Al-4Ni no estado homogeneizado, foi observado a fase β (CuAl), precipitados da fase γ_2 (Cu₉Al₄) e precipitados da fase α (Cu₄Al).
- Na liga com 13,5%Al em seu estado betatizado, observou-se que a coexistência de fases γ_1' (Cu₃Al) + β_1' (Al₇Cu₂₃Ni), característico do teor de alumínio da amostra. Para a composição de 14%Al a estrutura martensítica é formada a fase γ_1' (Cu₃Al). A liga apresentou temperatura crítica de transformação próximo a temperatura ambiente, a temperatura que o ensaio foi realizado provocou uma coexistência entre fase de baixa temperatura γ_1' e fase de alta temperatura β (CuAl).
- As ligas Cu-13,5Al-4Ni, Cu-14Al-4Ni apresentaram o efeito memória de forma, comprovado pelo ensaio de DSC e Resistividade Elétrica, onde foi possível identificar alterações nos picos endotérmicos e exotérmicos e alterações na resistividade elétrica.
- As temperaturas críticas de transformação foram identificadas através do ensaio de DSC, a liga com 14% de alumínio apresentou temperaturas críticas de transformação inferior a liga com 13,5%, os valores obtidos estão em conformidade com a literatura.
- A liga com 13,5%Al apresentou pequena variação de temperatura durante os ciclos térmicos no ensaio de resistividade, como isso ela não apresentou o fenômeno de estabilização da martensita, em contrapartida a liga com 14% de alumínio apresentou alterações significativas nas temperaturas críticas de transformação sendo a mesma suscetível ao fenômeno de estabilização da martensita.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), das amostras brutas de fusão, e homogeneizado para avaliar a influência desses tratamentos nas temperaturas de transformação.
2. Produzir essas ligas por extrusão a partir de materiais particulados obtidos por moagem de alta energia para avaliar a influência do processo nas temperaturas de transformação
3. Produzir as ligas em estudos por fusão em forno de indução para realizar o estudo comparativo entre o tamanho de grãos em cada processo de fabricação visto que o tamanho de grãos tem influência com a temperatura de transformação e a estabilização das ligas.
4. Produzir um atuador com EMF a partir das ligas estudadas para utilização como válvulas termostáticas para motores automotivos.
5. Realizar o ensaio de dureza das ligas para confirmar que a ductilidade tem influência direta com o teor de alumínio da liga.

REFERÊNCIAS

- AI-HUMAIRI, S. N. S. **Cu-Based Shape Memory Alloys: Modified Structures and Their Related Properties**. Recent Advances in Engineering Materials and Metallurgy 2018
- AQUINO, L. A. B. H. **Caracterização da zona crítica através de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do aço bifásico DP600**. FEI, São Bernardo do Campo, 2010
- ARAÚJO, C. J., GOMES, A. A. C., SILVA, J. A., CAVALCANTI, A. J. T. REIS, R.P.B., Gonzalez, C. H. **Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push-pull process**. Journal of materials processing technology 209 (2009) 3657–3664
- ASM, **Alloy Phase Diagrams**, ASM Handbook, vol.3. (s.d.). 1997.
- BARBOSA, C. **Metais não Ferrosos e suas Ligas: Microestrutura, propriedades e Aplicações**. Rio de Janeiro: E-papers, 2014. 532 p.
- BRAZ FERNANDES, F. M. et al. **Caracterização estrutural, térmica e mecânica de ligas Ni-Ti com memória de forma para aplicação em engenharia civil**. Reabilitar - Encontro Nacional de Conservação e Reabilitação de Estruturas, Lisboa, 23-25 Junho 2010.
- CALLISTER, W., RETHWISCH, D., **Materials science and engineering: an introduction**, 7ª. New York: John Wiley e Sons, 2007.
- CHANG, S. H. **Influence of chemical composition on the damping characteristics of Cu–Al–Ni shape memory alloys**. Materials Chemistry and Physics 125 (2011) 358–363
- CRUZ, T. O. **Estrutura e propriedades de ligas policristalinas cu-al-ni fundidas à plasma e submetidas à têmpera e compressão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, p.146. 2012.
- CULLITY, B. D., **Elements of X-Ray Diffraction**, 2nd ed. New York: Addison Wesley Publishing Co; 1978.
- DEDAVID, B.A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DUERIG, T. W., MELTON, K. N., STÖCKEL, D., WAYMAN, C. M. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. Londres – Inglaterra, Butterworth-Heinemann Ltd. 1990.
- GAMA, J. L. L., **Transformação de fases em ligas de cobre com memória de forma**. TESE (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, p.148, 2003.

GIROTTI, E. M., Santos, I. A. (2002) **Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente.** Quím. Nova, vol. 25, n. 4, p. 639-647. ISSN 0100-4042

GONZALEZ, C. H. **Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre.** These (Docteur Microstructure et Comportement Mécanique et Macroscopique des Matériaux – Génie des Matériaux). L'institut national des sciences appliquées de LYON, 2002.

GUINEBRETIERE, R., **X ray Diffraction by Polycrystalline Materials.** London: ISTE Ltd, 2007.

IONASHIRO, M. GIOLITO: **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial.** Araraquara: Giz editorial, 2004.

KAINUMA, R., SATOH, N., LIU, X. J., OHNUMA, I., ISHIDA, K. **Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu–Al–Mn system.** Journal of Alloys and Compounds 266 (1998) 191–200.

KUMAR P., LAGOUDAS D. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications.** Springer, Boston, MA, 2008.

LAWSON, BENJAMIN. C. **Shape Memory Alloys.**

LEAL, L. H. M.. **Fundamentos de microscopia.** Rio de Janeiro: UERJ, 2000.

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

LEXCELLENTE C. **Shape-Memory Alloy Handbook.** EUA ISTE Ltd, 2013.

LOJEN G., ANZEL A., KNEISSL A., UNTERWEGER E., KOSEC B., BIZJAK M. **Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons.** Journal of Materials Processing Technology (2005) 220-229.

LIMA P. C., **Obtenção e determinação da capacidade de amortecimento da liga cu-14al-4ni pelo método de excitação por impulso.** Dissertação de Mestrado/ Julho 2013.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais – Uma Introdução.** Rio de Janeiro. Editora e-papers, 2002.

MICHELON, Marcelo Dall'Onder; **Estudo para Obtenção de Fios NiTi Através de Metalurgia do Pó.** p. 21 -40. São Paulo: Blucher, 2016.

NAKATA Y., LIZUKA Y., ONO T. **The Effects of Aging on the Degree of Order in Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys.** Materials Transactions, Vol. 57, No. 3 (2016) 257- 262.

OLIVEIRA, C. A. N. **Caracterização termoelástica de atuadores helicoidais da liga cu-zn-al com memória de forma.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, p.85. 2007.

OTSUKA K., WAYMAN C. M. **Shape Memory Materials**. Cambridge University Press, 1998.

PAIVA, A., AMORIM S. M.; PACHECO, P. E., **Modelos constitutivo para ligas com memória de forma**, 2º Congresso Temático de aplicação de Dinâmica e Controle da Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e computacional, São José dos Campos. São Paulo. Série Arquimedes, v.2 do DINCON. 2003.

RECARTE, V., PÉREZ-SÁEZ, R. B., BOCANEGRA, E. H., NÓ, M. L., SAN JUAN, J. **Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in CuAlNi shape memory alloys**. Materials Science and Eng. A273–275 (1999) 380–384.

RECARTE V., PÉREZ-SÁEZ R. B., E.H. BOCANEGRA, M.L. NÓ, J. SAN JUAN **Influence of Al and Ni Concentration on the Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni Shape-Memory Alloys** Metallurgical and Materials Transaction. volume 33a, (2002) 2581-2591.

RIOS, P. R., PADILHA, A. F. **Transformações de fase**. São Paulo, Artliber, 2007.

SILVA JUNIOR, M. E., **Fabricação das ligas de alumínio aa3003 e aa3303 a partir dos pós elementares de alumínio e de manganês através de técnicas de metalurgia do pó**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, p.128, 2020.

SCHLOTEFELDT, A., KASTEN, F., RODRIGUES, H., ZANATTA, A., SANTOS, E. **Fabricação de micropeças em Nitinol para a indústria médica por microusinagem e eletroerosão**. SETIS- III Seminário de Tecnologia Inovação e Sustentabilidade 2014.

VILLARINHO, D. J., ROESE, P. B., FERREIRA, C., SCHAEFFER, L. **Caracterização parcial da liga Nitinol atuador através de pontos críticos de transformação de fases utilizando calorimetria diferencial de varredura**. Estudos Tecnológicos Vol 6, n°1, (2010) 01-10.

WATT, I. M. **The Principles and Practice of Electron Microscopy**. New York Cambridge University Press, 2nd ed; 1997.

WEYHER J. L.; SONNENBERG K.; ROCKI, A.; JÄGER, W.; P. FRANZOSI, C. FRIGERI and T.SHOBER. **Comparative study of microdefectes in dislocation-free, heavily Si doped VB GaAs by DSL etching, NIR phase contrast microscopy, TEM and X-ray diffuse scattering**.

Materials Science and Engineering B, v. 44, p. 242-247, 1997.

ZIÓŁKOWSKI, Andrzej. **Pseudoelasticity of Shape Memory Alloys: Theory and Experimental Studies**. Polônia, Elsevier, 2015.

FARAH, J. S., SILVA, M. C., CRUZ, A. G. **Calorimetria diferencial de Varredura (DSC) em produtos lácteos**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) 16 de Fevereiro de 2018. Disponível em:

<https://www.milkpoint.com.br/colunas/adriano-gomes-da-cruz/calorimetria-diferencial-de-varredura-dsc-206848/>. Acesso em 20/09/2020.

Instituto Superior Técnico 2006. Universidade de Lisboa. <http://disciplinas.ist.utl.pt> Acesso em 26/03/2020.

Mecânico On-line. **Mecânica Caseira**. 12 de Junho de 2010. Disponível em:

<http://mecanicacaseira.blogspot.com/2010/06/como-funciona-valvula-termostatica.html>. Acesso em 05/02/2021.

SILVA, T. **O aparelho dentário como causa de cervicalgia**. Fisioterapia Tiago Silva. Portugal. 31 de julho de 2017. Disponível em: <https://fisioterapiatiagosilva.pt/2016/07/31/o-aparelho-dentario-como-causa-de-cervicalgia01-agosto-2016por-tiago-silva-fisioterapeuta/> Acesso em 05/02/2021.