



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

ELTON ÍTALO VIEIRA XAVIER

**ANÁLISE DA FABRICAÇÃO DA LIGA Cu-14Al-4Ni COM MEMÓRIA DE FORMA  
PELOS PROCESSOS DE FUSÃO A PLASMA E FUSÃO POR INDUÇÃO**

Recife  
2023

ELTON ÍTALO VIEIRA XAVIER

**ANÁLISE DA FABRICAÇÃO DA LIGA Cu-14Al-4Ni COM MEMÓRIA DE FORMA  
PELOS PROCESSOS DE FUSÃO A PLASMA E FUSÃO POR INDUÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

**Área de Concentração:** Engenharia de Materiais e Fabricação

**Orientador:** Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araujo Filho

**Orientador:** Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez

Recife

2023

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

- X3a      Xavier, Elton Ítalo Vieira.  
            Análise da fabricação da liga Cu-14Al-4Ni com memória de forma pelos processos de fusão a plasma e fusão por indução / Elton Ítalo Vieira Xavier, 2023.  
            82 f.: il.
- Orientador: Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho.  
            Coorientador: Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez.  
            Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2023.  
            Inclui referências.
1. Engenharia mecânica. 2. Liga com memória de forma. 3. Transformações martensíticas. 4. Fusão a plasma. 5. Fusão por indução. I. Araújo Filho, Oscar Olímpio de (Orientador). II. Henrique Gonzalez, Cezar (Coorientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG / 2023 - 174

ELTON ÍTALO VIEIRA XAVIER

**ANÁLISE DA FABRICAÇÃO DA LIGA Cu-14Al-4Ni COM MEMÓRIA DE FORMA  
PELOS PROCESSOS DE FUSÃO A PLASMA E FUSÃO POR INDUÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 28/02/2023

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araujo Filho (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho (Examinador interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior (Examinador externo)  
Universidade Federal Rural do Semi-Árido

Dedico este trabalho aos meus pais, Bartolomeu Xavier e Maria José, à minha esposa, Tayllane Martins, e ao meu irmão, Elson Ítalo Vieira Xavier, que foram grandes apoiadores e incentivadores da minha caminhada durante o mestrado.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por fazer tudo isso possível e por nos propiciar o dom da sabedoria e por agir na minha vida acadêmica e profissional sempre na hora certa.

Aos meus pais, pelo apoio e suporte dado, por me propiciarem o privilégio de poder me dedicar a minha formação.

À minha esposa, Tayllane Martins, com quem compartilhei momentos de estresse e frustração, que me incentivou e me ajudou nas mais variadas etapas do mestrado.

Ao meu irmão, pelo incentivo, ensinamentos e conselhos dados durante o a formação e pelo compartilhamento de conhecimento.

Aos professores orientadores, pelos ensinamentos, pelo suporte técnico e administrativo que colaborou bastante para a minha formação.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) por ter cedido toda sua infraestrutura para realização das análises necessárias à conclusão do presente trabalho.

À Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pelo apoio financeiro e fomento ao presente trabalho de pesquisa.

Aos técnicos de laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica e aos colegas dos laboratórios de pesquisa, pelo auxílio na realização das análises necessárias a este trabalho e pelo aprendizado adquirido com eles.

## RESUMO

No presente trabalho foi realizada uma análise comparativa entre dois processos de fusão para a fabricação da liga Cu-14Al-4Ni com memória de forma. As amostras da liga foram fabricadas a partir dos metais comercialmente puros e a fundição foi realizada por uma técnica de fusão a plasma em uma sequência conhecida como *Plasma Skull Push-Pull (PSPP)* e por uma técnica de fusão por indução ao ar com proteção gasosa de argônio. Todas as amostras foram submetidas ao tratamento de betatização. As amostras brutas de fusão foram caracterizadas pela técnica de Microscopia Ótica (MO) e por ensaios de Microdureza Vickers (HV). Para identificação das características termoelásticas e da transformação martensítica as amostras betatizadas foram analisadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e também por ensaios de microdureza Vickers (HV). Foram obtidas ligas que apresentaram o efeito memória de forma pelos dois processos de fusão, entretanto o processo de fusão a plasma apresentou menos perdas nos elementos de liga e conseqüentemente temperaturas de transformação mais condizentes com a liga estudada. O processo a plasma apresentou maior proteção do metal fundido durante o processamento. O processo de indução apresentou menor tamanho de grão e maior dureza nos fundidos, entretanto algumas características de memória de forma foram prejudicadas, como a maior histerese e a variação nas temperaturas de transformação encontradas.

**Palavras-chave:** ligas com memória de forma; transformações martensíticas; fusão a plasma; fusão por indução.

## ABSTRACT

In the present work, a comparative analysis was made between two melting processes for the manufacture of the Cu-14Al-4Ni alloy with shape memory. Alloys were fabricated from commercially pure metals and casting was carried out by a plasma melting technique in a sequence known as Plasma Skull Push-Pull (PSPP) and by an induction melting technique with argon gas protection. All samples were subjected to beta-titization treatment. The raw melt samples were characterized by the Light Microscopy (LM) technique and by Vickers Microhardness (HV) tests. To identify the thermoelastic characteristics and the martensitic transformation, the beta-titized samples were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM); Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and also by Vickers microhardness (HV) tests. The alloys obtained showed the shape memory effect by the two melting processes, however the plasma melting process showed less losses in the alloying elements and consequently transformation temperatures more consistent with the studied alloy. The plasma process showed greater protection of the molten metal during processing. The induction process presented lower grain size and greater hardness in the fused, however some shape memory characteristics were impaired, such as the higher hysteresis and the variation in the transformation temperatures found.

**Keywords:** shape memory alloys; martensitic transformations; plasma melting; induction melting.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais LMF das famílias NiTi e base Cobre.....	21
Figura 2 – Modelo simplificado da transformação martensítica.....	22
Figura 3 – Representação das variantes na transformação martensítica. (a) Austenita; (b) Duas variantes de martensita; (c) Arranjo coerente entre as duas variantes de martensita.....	23
Figura 4 – Curva típica de uma TM em uma LMF.....	24
Figura 5 – Mecanismo do EMF. (a) Fase austenita- $\beta$ ; (b) Após o resfriamento obtém-se a fase martensita- $\alpha$ auto-acomodada; (c) e (d) A deformação e crescimento de uma das variantes de $\alpha$ ; (e) O aquecimento induz a transformação reversa e gera a fase $\beta$ em sua orientação original.....	26
Figura 6 – Comportamento gráfico do EMF. (a) Espaço Temperatura-deformação; (b) Espaço Temperatura-tensão-deformação.....	26
Figura 7 – Comportamento gráfico da superelasticidade. (a) Espaço Tensão-deformação; (b) Espaço Temperatura-tensão-deformação.....	28
Figura 8 – Diagrama de fase binário Cu-Al.....	29
Figura 9 – Diagrama de fase binário Cu-Al com deslocamento do domínio da fase $\beta$ ao adicionar 4% em peso de Níquel.....	30
Figura 10 – Fluxograma do procedimento experimental utilizado.....	33
Figura 11 – Balança de precisão utilizada, marca <i>Mettler Toledo</i> e modelo <i>New Classic ML</i> .....	
Figura 12 – Forno de fusão a plasma utilizado, marca <i>EDG equipamentos</i> e modelo <i>Discovery Plasma</i> . (a) Visão geral; (b) Câmara de fusão.....	35
Figura 13 – Sequência da fundição pelo método PSPP. (a) Cadinho de cobre carregado; (b) Tocha de plasma executando a fusão; (c) Estado entre fusões; (d) Vazamento após a última fusão; (e) Coquilha com metal vazado, (f) Amostra final obtida no processo.....	35
Figura 14 – Forno de indução utilizado, marca <i>EDG equipamentos</i> e modelo <i>PowerCast 1700</i> .....	36

Figura 15 – Sequência da fundição pelo método de indução centrífuga. (a) Cadinho cerâmico carregado e coquilha já posicionada; (b) Execução da fusão; (c) Coquilha com metal vazado após centrifugação; (d) Amostra final obtida do processo.....	37
Figura 16 – Forno mufla utilizado na betatização das amostras.....	38
Figura 17 – Cortadeira baixa velocidade utilizada, marca <i>Buehler</i> e modelo <i>Isomet</i> .....	39
Figura 18 – DSC utilizado, marca <i>Mettler Toledo</i> e modelo <i>DSC 823e</i> .....	40
Figura 19 – Equipamentos utilizados na preparação metalográfica. (a) Cortadeira; (b) Politriz; (c) Politriz automática.....	41
Figura 20 – Microscópio ótico utilizado, marca <i>Zeiss</i> e modelo <i>Axio LAB.A1</i> .....	41
Figura 21 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado, marca <i>Tescan</i> e modelo <i>Mira 3</i> . (a) Visão geral; (b) Detector EDS.....	42
Figura 22 – Ensaios de microdureza. (a) Durômetro utilizado, marca <i>EmcoTest</i> modelo <i>DuraScan G5</i> ; (b) Detalhe da realização da indentação na amostra.....	43
Figura 23 – Curvas da análise DSC para amostras PLA_BT_1h.....	44
Figura 24 – Curvas da análise DSC para amostras PLA_BT_2h.....	44
Figura 25 – Curvas da análise DSC para amostras IND_BT_1h.....	45
Figura 26 – Curvas da análise DSC para amostras IND_BT_2h.....	45
Figura 27 – Variação das temperaturas de transformação com o tempo de betatização para amostras produzidas a plasma, com destaque para a diminuição das amplitudes de aquecimento e resfriamento. (a) Transformação martensítica; (b) Transformação reversa.....	47
Figura 28 – Variação das temperaturas de transformação com o tempo de betatização para amostras produzidas por indução, com destaque para a diminuição das amplitudes de aquecimento e resfriamento. (a) Transformação martensítica; (b) Transformação reversa.....	48
Figura 29 – Temperaturas de pico das transformações e histerese para ligas processadas a plasma e a indução.....	49
Figura 30 – Micrografias da amostra fundida a plasma no estado bruto de fusão sem ataque químico. (a) Aumento de 50x; (b) Aumento de 100x.....	51

Figura 31 – Micrografias da amostra fundida por indução no estado bruto de fusão sem ataque químico. (a) Aumento de 50x; (b) Aumento de 100x.....	51
Figura 32 – Análise de tamanho médio de grão, micrografias com aumento de 50x das amostras betatizadas por 1h. (a) Amostra fundida a plasma; (b) Amostra fundida por indução.....	53
Figura 33 – Variação do tamanho de grão médio para ligas processadas a plasma e a indução.....	54
Figura 34 – Micrografias para amostras fundidas a plasma, fase austenita à temperatura ambiente e com aumento de 50x. (a) 1h de betatização; (b) 2h de betatização.....	55
Figura 35 – Micrografias para amostras fundidas a plasma, pequenos traços de martensita à temperatura ambiente e com aumento de 50x. (a) 1h de betatização; (b) 2h de betatização.....	56
Figura 36 – Micrografias para amostras fundidas a plasma betatizadas por 1h, fase martensita à baixas temperaturas. (a) Aumento de 50x; (b) Aumento de 100x.....	56
Figura 37 – Micrografias para amostras fundidas a plasma betatizadas por 2h, fase martensita à baixas temperaturas. (a) Aumento de 50x; (b) Aumento de 100x.....	57
Figura 38 – Registro fotográfico da transformação martensítica para liga fundida a plasma e betatizada por 1h, aumento de 100x.....	57
Figura 39 – Registro fotográfico da transformação martensítica para liga fundida a plasma e betatizada por 2h, aumento de 100x.....	58
Figura 40 – Micrografias para amostras fundidas por indução, fases martensita e austenita à temperatura ambiente e com aumento de 100x. (a) 1h de betatização; (b) 2h de betatização.....	59
Figura 41 – Micrografias para amostra fundidas por indução e betatizada por 2 horas, à temperatura ambiente e com aumento de 50x. (a) região I; (b) região II.....	59
Figura 42 – Micrografia para amostra fundida por indução com 1h de betatização, fase austenita a altas temperaturas, aumento de 100x....	60

Figura 43 – Micrografia para amostra fundida por indução com 2h de betatização, fases martensita a baixas temperaturas, aumento de 100x.....	60
Figura 44 – Micrografia para amostra fundida por indução com 1h de betatização, identificação das agulhas características da fase martensita, aumento de 3000x.....	61
Figura 45 – Micrografia para amostra fundida por indução com 2h de betatização, identificação das agulhas características da fase martensita, aumento de 5000x.....	61
Figura 46 – Micrografia para amostra fundida a plasma com 1h de betatização, identificação de agulhas de martensita em matriz austenita, aumento de 1000x.....	62
Figura 47 – Micrografia para amostra fundida a plasma com 2h de betatização, identificação das fases martensita e austenita, aumento de 3000x.....	62
Figura 48 – Micrografia para amostra fundida a plasma com 2h de betatização, identificação de precipitados a serem estudados posteriormente pela técnica de EDS.....	63
Figura 49 – Análise EDS pontual de precipitados em uma das amostras fundidas a plasma.....	64
Figura 50 – Composição (%peso) encontrada na região da matriz e no precipitado rico em alumínio.....	64
Figura 51 – Análise EDS pontual de precipitados em uma das amostras fundidas por indução.....	65
Figura 52 – Composição (%peso) encontrada no precipitado rico em alumínio e no rico em cobre.....	66
Figura 53 – Análise de mapeamento EDS identificando precipitados ricos em alumínio e cobre.....	66
Figura 54 – Análise EDS pontual de precipitados em uma das amostras fundidas por indução.....	68
Figura 55 – Análise de mapeamento EDS em amostra fundida à plasma.....	68
Figura 56 – Análise de mapeamento EDS em amostra fundida por indução.....	69
Figura 57 – Análises EDS realizadas em diferentes regiões das amostras brutas de fusão. (a) Plasma; (b) Indução.....	69

Figura 58 – Identações realizadas na superfície das amostras, aumento de 50x...	71
Figura 59 – Microdureza Vickers para as duas amostras fundidas a plasma e para as duas fundidas por indução.....	72
Figura 60 – Resultados dos ensaios de dureza para as liga fabricadas.....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massa de cada elemento químico pesado para fabricação da liga Cu-14Al-4Ni.....	34
Tabela 2 – Total das amostras estudadas após fusão e betatização.....	38
Tabela 3 – Temperaturas de transformação para as ligas Cu-Al-Ni fabricadas..	46
Tabela 4 – Temperaturas Ms pela equação empírica e obtidas no DSC para as ligas Cu-Al-Ni.....	50
Tabela 5 – Tamanhos médio de grão para as ligas Cu-Al-Ni fabricadas.....	53
Tabela 6 – Composições (%peso) médias encontradas nas análises de EDS para amostras no estado bruto de fusão.....	70
Tabela 7 – Composições (%peso) médias apenas de Cu, Al e Ni encontradas nas análises de EDS para amostras no estado bruto de fusão.....	70
Tabela 8 – Resultados dos ensaios de dureza para as diferentes técnicas de processamento.....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$A_f$	Temperatura de final da transformação reversa
AIM	<i>Air induction melting</i>
$A_s$	Temperatura de início da transformação reversa
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
$e_c$	Amplitude de Resfriamento
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
$e_h$	Amplitude de Aquecimento
EMF	Efeito memória de forma
$H_t$	Histerese térmica
HV	<i>Hardness Vickers (Dureza Vickers)</i>
INTM	Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais
LMF	Liga com memória de forma
LMI	Laboratório de Materiais Inteligentes
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$M_f$	Temperatura de final da transformação martensítica
MO	Microscopia Ótica
$M_s$	Temperatura de início da transformação martensítica
PAM	<i>Plasma Arc Melting</i>
PSPP	<i>Plasma Skull Push-Pull</i>
TM	Transformação Martensítica
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
VAR	<i>Vacuum Arc Remelting</i>
VIM	<i>Vacuum Induction Melting</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1	OBJETIVOS .....	17
1.1.1	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>17</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1	MATERIAIS INTELIGENTES .....	19
2.2	LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA.....	20
2.3	TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS .....	21
2.4	EFEITO MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE .....	25
2.4.1	<b>Efeito memória de forma.....</b>	<b>25</b>
2.4.2	<b>Superelasticidade.....</b>	<b>27</b>
2.5	LIGAS Cu-Al-Ni .....	28
2.5.1	<b>Variação das temperaturas de transformação .....</b>	<b>31</b>
2.5.2	<b>Tamanho de grão e fratura nos contornos.....</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>33</b>
3.1	FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS DA LIGA Cu-14Al-4Ni .....	33
3.1.1	<b>Pesagem dos elementos químicos .....</b>	<b>33</b>
3.1.2	<b>Fusão a plasma.....</b>	<b>34</b>
3.1.3	<b>Fusão por indução .....</b>	<b>36</b>
3.1.4	<b>Tratamentos térmicos .....</b>	<b>37</b>
3.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA .....	39
3.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	40
3.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
4.1	ANÁLISE CALORIMÉTRICA (DSC) .....	44
4.1.1	<b>Análise das curvas de DSC .....</b>	<b>44</b>

4.1.2	Histerese e amplitudes de aquecimento e resfriamento.....	46
4.1.3	Comparação entre os processos de fusão quanto à histerese.....	48
4.1.4	Comparação entre a equação empírica e os processos de fusão .....	49
4.2	MICROSCOPIA ÓTICA.....	50
4.2.1	Análise qualitativa da presença de óxidos de cobre.....	50
4.2.2	Análise do tamanho de grão.....	52
4.2.3	Identificação das fases nas ligas fundidas a plasma.....	55
4.2.4	Identificação das fases nas ligas fundidas por indução.....	58
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	60
4.3.1	Identificação das fases martensita e austenita.....	60
4.3.2	Identificação de precipitados e/ou porosidades.....	62
4.4	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA.....	63
4.4.1	Identificação dos precipitados .....	63
4.4.2	Análise qualitativa da composição química das ligas .....	68
4.4	ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS .....	71
5	CONCLUSÕES .....	75
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
7	REFERÊNCIAS.....	78

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente as ligas com memória de forma (LMF) são amplamente utilizadas em aplicações de engenharia muito em razão de duas notáveis propriedades, a superelasticidade e o efeito memória de forma (EMF). Outras características como, por exemplo, a biocompatibilidade e a resistência à corrosão nas ligas de Níquel-Titânio (Ni-Ti) e o baixo custo das ligas a base de Cobre fazem destes materiais um grupo de grande interesse industrial e acadêmico. (MITWALLY; FARAG, 2009; OTSUKA; WAYMAN, 1998)

As LMF a base cobre se apresentam como um potencial material para diversas aplicações, apresentando um alto amortecimento e podendo ser usadas como sensores e atuadores em altas temperaturas. Quando comparadas às ligas de Ni-Ti, elas se destacam pelo melhor custo-benefício devido ao menor custo de matéria prima e a maior facilidade de processamento. As ligas do sistema Cu-Al-Ni também se apresentam como uma melhor opção para aplicações em altas temperaturas quando comparadas as demais ligas à base de cobre. (AGRAWAL; DUBE, 2018)

O efeito memória de forma é a capacidade destas ligas de quando deformada a baixa temperatura conseguir recuperar sua forma original por meio do aquecimento. A superelasticidade é capacidade de recuperar altos valores de deformação depois de cessado o carregamento que a provocou. (MITWALLY; FARAG, 2009)

As características citadas são bastante dependentes de dois fatores externos, a tensão aplicada e a temperatura. Esses fatores são determinantes para a ocorrência da transformação termoelástica da martensita, transformação esta a qual se atribui o efeito memória de forma nas LMF. (JIANG; ZHANG, 2012)

Temperaturas de transformação, histerese e demais propriedades de memória de forma das LMF são dependentes de fatores como: composição química, sequências termomecânicas, presença de impurezas e a precipitação de fases indesejáveis durante o processamento. Tais fatores são definidos e controlados pela técnica e pelos parâmetros de processamento utilizados na fabricação da liga, sendo assim o processo de fabricação tem influência direta nas propriedades e na qualidade do efeito memória de forma. (SALVETR; SKOLÁKOVÁ; KOPECEK; NOVÁK, 2017)

Salvetr *et al.* (2017) e Nayan *et al.* (2007) citam como principais técnicas de fusão utilizadas na fabricação das LMF tanto de base Ni-Ti quanto de base cobre a Fusão por indução a vácuo ou *Vacuum Induction Melting (VIM)* e a Refusão a arco a vácuo ou *Vacuum Arc Remelting (VAR)*.

Na técnica VIM a fusão por indução é realizada em uma atmosfera de gás inerte ou no vácuo unindo a boa característica de homogeneidade da fusão por indução à proteção da atmosfera inerte. Similarmente na técnica de Fusão por Indução ao Ar, *Air Induction Melting (AIM)*, a fusão é realizada em atmosfera ambiente, necessitando de cuidados adicionais relacionados à oxidação e sendo mais viável para fusão de elementos químicos com menos tendência a reagir com o oxigênio. (GROOVER, 2010; NAYAN *et al.*, 2007)

Na VAR a fusão é realizada pelo calor gerado por um arco elétrico entre um eletrodo e a carga de fusão em uma atmosfera inerte, para uma boa homogeneidade química é necessária a refusão do material por diversas vezes. De maneira similar, a técnica Fusão por Arco de Plasma, ou *Plasma Arc Melting (PAM)* é caracterizada por um arco com feixe de elétrons de baixa velocidade e que garante baixa perda nos elementos de liga, por exemplo, no processo conhecido com *Plasma Skull Push-Pull (PSPP)*. (ARAUJO *et al.*, 2009; NAYAN *et al.*, 2007)

Neste contexto, o presente trabalho visa apresentar um estudo comparativo entre duas técnicas de fusão para a fabricação de uma liga com memória de forma a base de cobre. Será analisada uma técnica AIM onde o efeito oxidante do ar atmosférico é mitigado por meio de uma purga de argônio e uma técnica PAM utilizando-se a proteção de uma atmosfera de argônio na sequência conhecida como PSPP.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Estudar por meio de uma análise comparativa duas técnicas de fusão para fabricação da liga Cu-14Al-4Ni (peso%) com memória de forma. A liga será fabricada por uma técnica de fusão a plasma usando o método *Plasma Skull Push-Pull* e por uma técnica de fusão por indução ao ar com proteção de uma purga de argônio sobre o metal fundido.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Fabricar a liga Cu-14Al-4Ni a partir dos elementos comercialmente puros e através das técnicas de fusão Plasma Skull Push-Pull e Indução ao ar com proteção de uma purga de argônio;
- Executar tratamentos de betatização nas ligas fundidas para obtenção do efeito memória de forma;
- Analisar as amostras por meio da Calorimetria Diferencial de Varredura (*DSC - Differential Scanning Calorimetry*) buscando identificar a presença da transformação termoelástica da martensita e outras características térmicas como temperaturas de transformação e histerese térmica;
- Analisar as amostras pela Microscopia Ótica (MO) com o objetivo de identificar microscopicamente as fases martensita e austenita, e estudar o tamanho de grãos nos fundidos;
- Realizar Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para caracterização microestrutural, buscando identificar a fase martensita;
- Analisar as ligas quimicamente pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), identificando precipitados e regiões nas amostras ricas em determinados elementos químicos;
- Realizar ensaio de microdureza Vickers para caracterização das ligas fabricadas em termos desta propriedade mecânica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo busca abordar os fundamentos teóricos necessários tanto para a elaboração quanto para a melhor compreensão do presente trabalho. Nele serão apresentados conceitos sobre as ligas com memória de forma e algumas das técnicas utilizadas na execução da pesquisa.

### 2.1 MATERIAIS INTELIGENTES

O conceito de materiais inteligentes engloba um grupo de materiais que têm a capacidade de alterar suas características como resposta a estímulos aplicados de maneira controlada, como tensão, temperatura, umidade, campos elétricos e magnéticos. Tais materiais apresentam a capacidade inerente de detectar mudanças no ambiente ao qual estão expostos, sejam forçadas ou naturais, e reagir a estas mudanças. (SUKANYA; KAMAKSHI, 2014)

Barber *et al* (2014) expande o conceito de materiais inteligentes abrangendo uma capacidade de detecção e/ou atuação embutida e uma capacidade de autorrecuperação de determinadas propriedades. Sukanya e Kamakshi (2014) citam a capacidade de o material retornar ao estado original quando o estímulo é cessado, como outra importante característica destes materiais.

Fairweather (1998) classifica os materiais inteligentes em ativos e passivos, tanto o autor quanto Sukanya e Kamakshi (2014) definem os ativos como os que têm a capacidade de modificar sua geometria, forma, rigidez, entre outras características em resposta a campos elétricos, magnéticos, de tensão ou de temperatura, sendo assim transdutores de energia e tendo aplicação como sensores e atuadores.

Ainda segundo Kumar e Lagoudas (2008) os materiais ativos podem apresentar relação direta (bidirecional) ou indireta (unidirecional). Naqueles que apresentam relação direta os campos mecânico ou não mecânico podem se comportar tanto como entrada quanto como saída, já a relação indireta não apresenta esta reciprocidade no comportamento que caracteriza os materiais ativos.

Podem-se citar como exemplos de materiais inteligentes ativos os fluidos eletroreológicos e magnetoreológicos, estes apresentando comportamento unidirecional; e os materiais piezoelétricos, materiais eletroestritivos e

magnetoestrictivos e as ligas com memória de forma, estes podendo apresentar comportamento bidirecional. (KUMAR; LAGOUDAS, 2008; SUKANYA; KAMAKSHI, 2014; VIRGOLINO, 2017)

## 2.2 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

As ligas com memória de forma (LMF) são materiais inteligentes ativos que têm aplicação potencial em vários campos da engenharia, principalmente como atuadores. Essas ligas têm sido objeto de interesse de diversos estudos na área de Engenharia de Materiais, devido ao amplo campo de aplicações possíveis, tais como: áreas da medicina (odontologia e ortopedia), interruptores elétricos acionados termicamente (termostatos), acionamentos robóticos, entre outros (SILVA et al., 2014; COELHO et al., 2016)

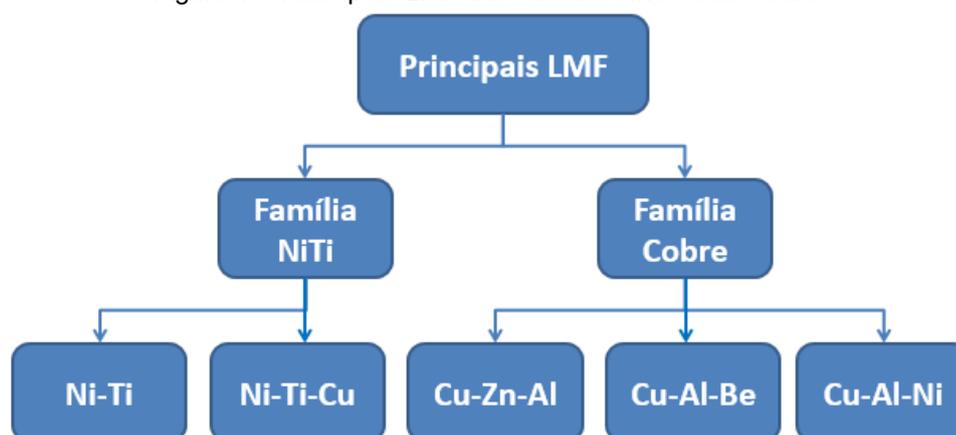
As LMF se diferem de outros materiais metálicos pela capacidade de recuperar uma deformação aparentemente plástica por meio da aplicação de calor e alteração de sua temperatura. O valor da deformação recuperada em uma LMF pode estar bem acima do limite de deformação elástica do material. Uma LMF tem a capacidade de memorizar uma forma inicial e após sofrer uma deformação pseudoplástica pela aplicação de um esforço externo recuperar a forma pré-determinada quando aquecida acima de uma temperatura específica. (SILVA et al., 2014; NNANCHI; YOUNIS; GONZÁLEZ, 2019)

Essas capacidades vêm de duas características únicas que diferem as LMF das ligas comuns: O efeito memória de forma (EMF) e a superelasticidade. Essas características são possíveis devido a uma transformação de fase reversível e sem difusão, a transformação termoelástica da martensita. (OTSUKA; WAYMAN, 1998; GONZALEZ, 1993; OLIVEIRA, 2009)

O efeito memória de forma e a superelasticidade foram observados pela primeira vez na década de 30 em ligas Au-Cd, na mesma década o comportamento também foi observado em ligas Cu-Zn e Cu-Sn. Entretanto, as LMF passaram a se difundir e ser viáveis a aplicações técnicas com a descoberta do EMF em uma liga equiatômica de Níquel e Titânio (NiTi), comercialmente conhecidas como Nitinol. Mais recentemente várias outras ligas que vêm a apresentar o EMF também passaram a ser estudadas, como as ligas do sistema Cu-Al. (NNANCHI; YOUNIS; GONZÁLEZ, 2019)

Lexcellent (2013) cita duas principais famílias de ligas com memória de forma como as que atualmente apresentam destaque científico e industrial, as ligas Ni-Ti e as ligas a base de Cobre. Nas ligas de cobre se destacam as Cu-Zn-Al, Cu-Al-Be e Cu-Al-Ni. A figura 1 mostra as famílias de LMF e suas principais ligas.

Figura 1 – Principais LMF das famílias NiTi e base Cobre



Fonte: O autor

Como citado por Lopez-Ferreño *et al* (2013) e Lexcellent (2013), as ligas da família NiTi são as mais amplamente difundidas tecnologicamente e oferecem excelentes características de memória de forma. As temperaturas de transformação nessas ligas variam entre -50 e 100 °C, sendo possível alterá-las também com a adição de um elemento de liga terciário.

As ligas a base de cobre apresentam a vantagem de se obter maiores temperaturas de transformação o que possibilita seu uso em altas temperaturas. O sistema Cu-Al binário apresenta temperaturas de transformação próximas a 300° C e podem ser usados diversos elementos de liga terciários para diminuir essas temperaturas à valores de até -100 °C. As ligas Cu-Zn-Al apresentam fácil controle das temperaturas de transformação e facilidade de deformação plástica a temperatura ambiente, entretanto têm tendência ao envelhecimento em temperaturas maiores do que 100°C. As ligas à base de cobre também se apresentam com uma opção mais barata quando comparada com as de NiTi. (BELKAHLA; ZUÑIGA; GUENIN, 1992; LOPEZ-FERREÑO *et al.*, 2013; GONZALEZ, 2002)

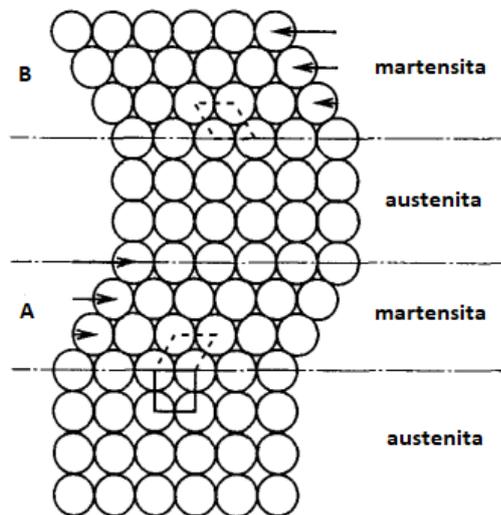
### 2.3 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

As principais características das LMF estão intimamente relacionadas com a transformação martensítica (TM). Essa transformação de fase ocorre no estado sólido e sem difusão, nela os átomos se movem cooperativamente por um mecanismo de cisalhamento. (OTSUKA; WAYMAN, 1998)

A transformação ocorre de uma fase  $\beta$  de alta temperatura, normalmente cúbica e denominada austenita para uma fase  $\alpha$  de baixa temperatura denominada martensita e com um sistema cristalino de menor simetria que a fase matriz. Nas ligas a base de cobre geralmente temos uma estrutura ortorrômbica na fase martensita. (OTSUKA; WAYMAN, 1998; OLIVEIRA; 2007)

A figura 2 mostra um modelo da TM, durante o resfriamento ao se atingir uma temperatura crítica um mecanismo de cisalhamento desloca os átomos (em distâncias inferiores a um parâmetro de rede) deformando a rede cristalina e dando origem a fase martensita. As regiões de martensita na figura (A e B) têm a mesma estrutura, porém diferentes orientações, cada orientação é chamada de variante de martensita. (OTSUKA; WAYMAN, 1998)

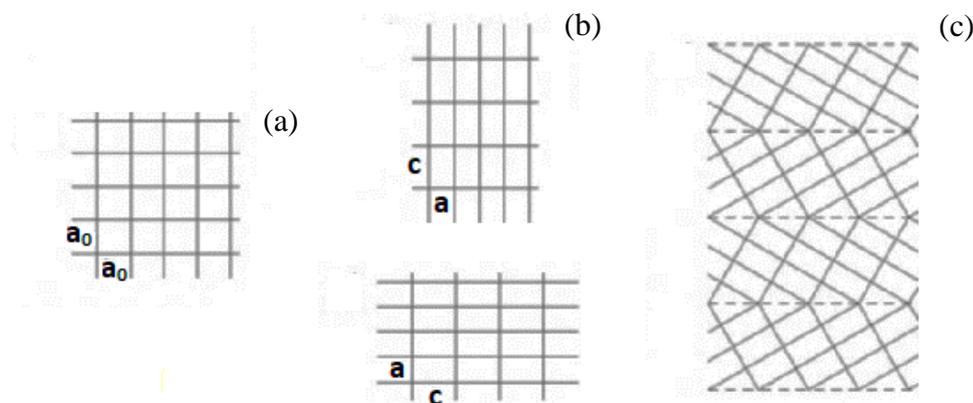
Figura 2 – Modelo simplificado da transformação martensítica



Fonte: Otsuka e Wayman (1998)

Devido a menor simetria da fase de baixa temperatura é possível se obter várias variantes de martensita a partir da mesma estrutura da fase austenita. A figura 3 mostra a possibilidade de formação de diferentes variantes e como essas variantes se auto-acomodam dando origem a fase martensita e a sua morfologia característica no formato de agulhas. (OTSUKA; WAYMAN, 1998; LEXCELLENT, 2013)

Figura 3 – Representação das variantes na transformação martensítica. (a) Austenita; (b) Duas variantes de martensita; (c) Arranjo coerente entre as duas variantes de martensita



Fonte: Adaptado de Lexcellent (2013)

A TM pode ser termoelástica ou não-termoelástica. Segundo Otsuka e Wayman (1998), a transformação não-termoelástica é caracterizada pela alta força motriz de transformação e pelas interfaces imóveis entre as fases. Esta transformação não é reversível e após formação da martensita a transformação reversa só ocorre pela renucleação da fase austenita. Neste tipo de transformação de fase não ocorre o EMF (OTSUKA; WAYMAN, 1998)

O efeito memória de forma é atribuído a chamada transformação termoelástica da martensita. Nesta transformação de fase o crescimento ou diminuição das agulhas de martensita está associado a um equilíbrio entre efeitos térmicos e elásticos. (AWAN; KAHN, 2018; OLIVEIRA, 2007)

A transformação termoelástica da martensita é a que apresenta uma reversibilidade cristalográfica no resfriamento e aquecimento, tal característica é determinante para o EMF. Essas martensitas apresentam estruturas ordenadas em que o crescimento das interfaces entre as fases austenita e martensita são bastante móveis durante o aquecimento e o resfriamento. (AWAN; KAHN, 2018; OLIVEIRA, 2007)

Devido a essa reversibilidade quando o material na fase de baixa temperatura é aquecido ocorrerá a partir de uma temperatura crítica a chamada transformação reversa onde as diferentes variantes de martensita se reorganizam para formar a fase austenita em sua orientação original.

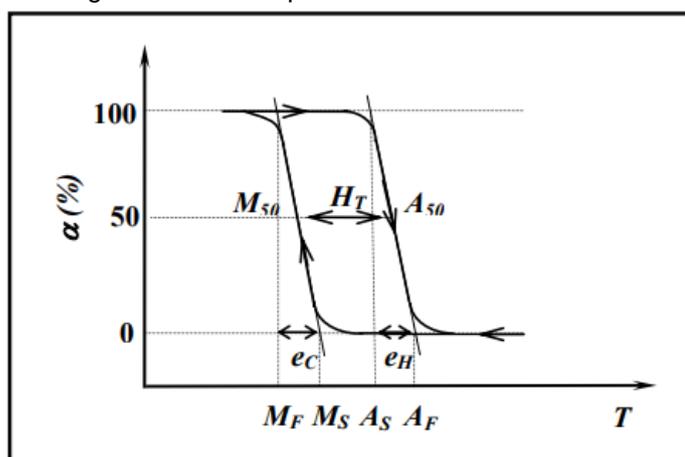
Como citado por Awan e Khan (2018) existem 4 temperaturas críticas que definem a TM termoelástica. Oliveira (2017) cita que podemos caracterizar uma LMF

por essas temperaturas críticas e também pela histerese e amplitudes de aquecimento e resfriamento.

As quatro temperaturas críticas são: As temperaturas de início e fim da transformação martensítica ( $M_s$  e  $M_f$ ) e as temperaturas de início e fim da transformação reversa ( $A_s$  e  $A_f$ ). A histerese térmica ( $H_t$ ) é dada pela diferença entre as temperaturas onde têm-se 50% da fração transformada ( $A_{50}$  e  $M_{50}$ ), também chamadas de temperaturas de pico. (OTSUKA; WAYMAN, 1998; OLIVEIRA, 2007)

A figura 4 apresenta uma curva típica de uma TM em uma LMF. Nesta figura podemos observar as temperaturas citadas e conceitos como histerese e amplitudes térmicas ( $e_c$  e  $e_h$ ).

Figura 4 – Curva típica de uma TM em uma LMF



Fonte: Oliveira (2007)

As equações 1, 2 e 3 apresentadas por diversos autores como Oliveira (2007) mostram como definir histerese térmica, amplitude de resfriamento e amplitude de aquecimento, respectivamente.

$$H_t = A_{50} - M_{50} \quad (\text{Equação 1})$$

$$e_c = M_s - M_f \quad (\text{Equação 2})$$

$$e_h = A_f - A_s \quad (\text{Equação 3})$$

Como citado por Oliveira (2007) a TM termoelástica pode ser detectada e definida através da curva típica por meio de diferentes técnicas de análises como: calorimetria diferencial e resistividade elétrica.

Devido a dependência de efeitos térmicos e elásticos a TM termoelástica também pode ocorrer em temperaturas acima de  $M_s$ . Neste caso a aplicação de

tensão ao material auxilia na formação da estrutura martensítica, essa transformação é chamada de transformação martensítica induzida por tensão. (OTSUKA; WAYMAN, 1998)

## 2.4 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE

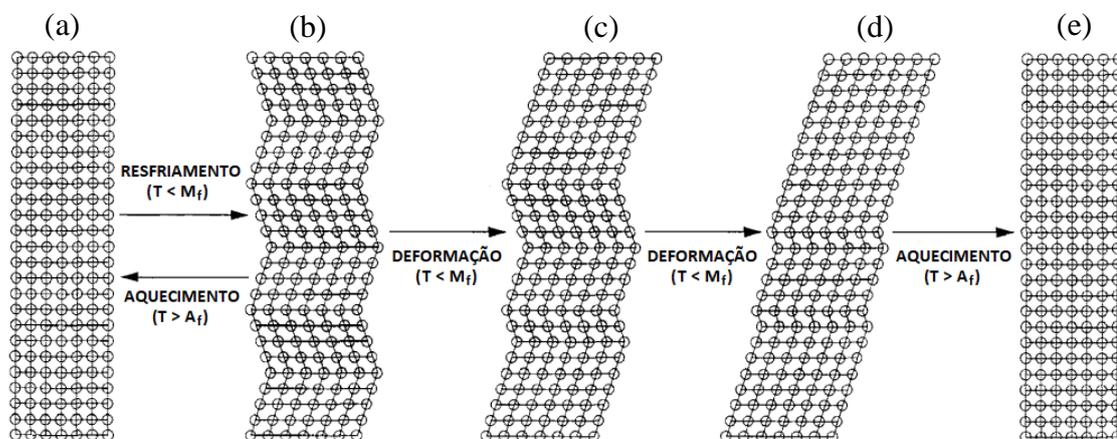
O efeito memória de forma aparece nas LMF devido a TM, para sua ocorrência é necessária uma combinação entre aplicação de tensão e variação de temperatura. Outra característica das LMF é a superelasticidade que pode ser explicada pela TM induzida por tensão, neste caso o fenômeno ocorre em uma temperatura fixa. (OTSUKA; WAYMAN, 1998; AWAN; KAHN, 2018; GONZALEZ, 1993)

### 2.4.1 Efeito memória de forma

Inicialmente uma LMF é resfriada a temperaturas abaixo de  $M_f$  e sofre a TM, tendo como resultado uma estrutura auto-acomodada das variantes de martensita e sem modificação em sua forma. O EMF acontece quando é aplicada uma deformação à liga na fase- $\alpha$  (Martensita). Esta fase inicialmente auto-acomodada consegue se reorganizar em um número inferior de variantes e absorver uma grande deformação modificando sua forma. Ao aquecer a liga a temperaturas acima de  $A_f$  ocorrerá a total transformação reversa e a estrutura se reorganizará em uma fase- $\beta$  (Austenita) e na forma inicial. (OTSUKA; WAYMAN, 1998; KUMAR; LAGOUDAS, 2008)

A figura 5 apresenta de forma simplificada o mecanismo do EMF. mostrando a estrutura formada a cada modificação nos campos de deformação e temperatura. Inicialmente na figura 5(a) temos a fase- $\beta$ , então o resfriamento a temperaturas abaixo de  $M_f$  forma a fase- $\alpha$  auto-acomodada sem nenhuma modificação aparente na forma, figura 5(b). A aplicação de deformação abaixo de  $M_f$  gera o crescimento de uma das variantes de martensita o que cria uma deformação macroscópica permanente, figuras 5(c) e 5(d). Por fim no aquecimento da estrutura acima de  $A_f$  ocorre a transformação reversa ( $\alpha$  para  $\beta$ ) e conseqüentemente a recuperação da forma inicial. (OTSUKA; WAYMAN, 1998)

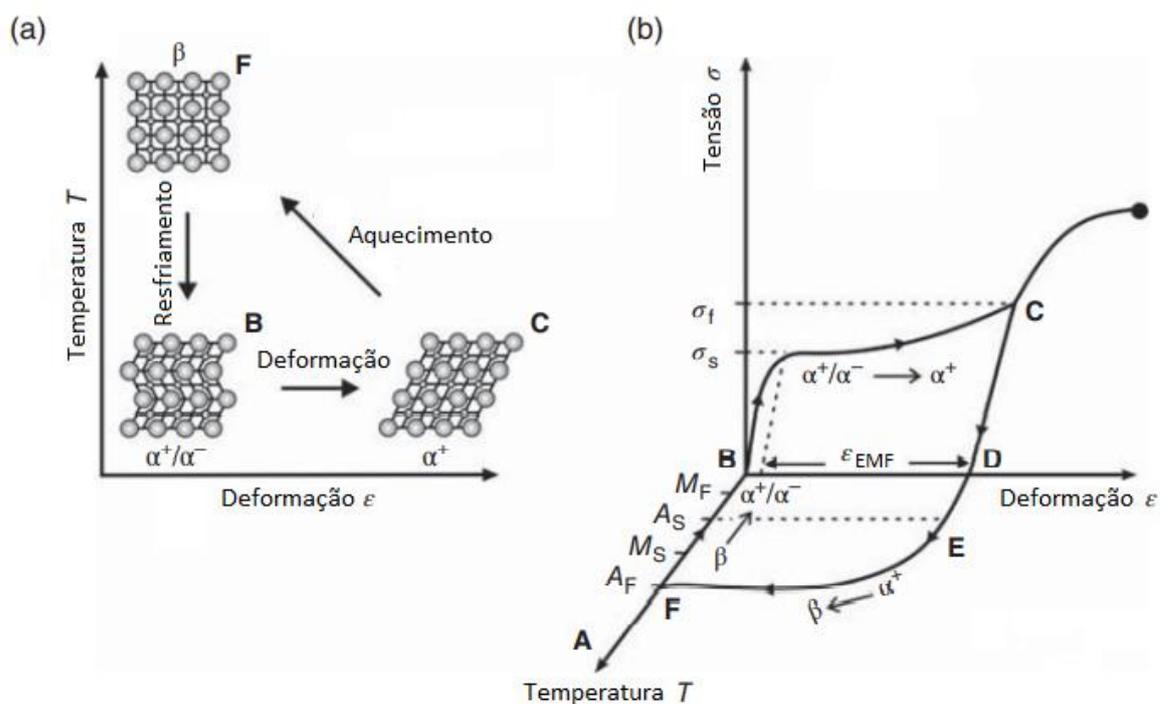
Figura 5 – Mecanismo do EMF. (a) Fase austenita- $\beta$ ; (b) Após o resfriamento obtém-se a fase martensita- $\alpha$  auto-acomodada; (c) e (d) A deformação e crescimento de uma das variantes de  $\alpha$ ; (e) O aquecimento induz a transformação reversa e gera a fase  $\beta$  em sua orientação original



Fonte: Traduzido de Otsuka e Wayman (1998)

A figura 6 apresenta o comportamento gráfico do EMF. A figura 6(a) mostra o EMF em um espaço temperatura-deformação com as alterações na estrutura cristalina causadas pelas mudanças nesses parâmetros. Na figura 6(b) temos o comportamento em um espaço temperatura-tensão-deformação.

Figura 6 – Comportamento gráfico do EMF. (a) Espaço Temperatura-deformação; (b) Espaço Temperatura-tensão-deformação



Fonte: Traduzido de Elahinia (2016)

Na figura 6 do ponto F para o ponto B temos o resfriamento abaixo de  $M_f$  e a transformação martensítica ( $\beta$  para  $\alpha^+/\alpha^-$ ). Do ponto B para C temos aplicação de tensão e a deformação associada transforma a martensita auto-acomodada ( $\alpha^+/\alpha^-$ ) em uma martensita deformada ( $\alpha^+$ ), as tensões  $\sigma_s$  e  $\sigma_f$  são as correspondentes para o início e fim da formação de  $\alpha^+$  e  $\epsilon_{EMF}$  é a deformação recuperável pelo EMF. Do ponto C para o ponto F temos além de uma recuperação elástica o aquecimento acima de  $A_f$  e a transformação reversa ( $\alpha^+$  para  $\beta$ ) com recuperação da deformação  $\epsilon_{EMF}$  e restauração da forma original. (ELAHINIA, 2016)

#### 2.4.2 Superelasticidade

A superelasticidade é outro fenômeno associado a TM termoelástica. Diferentemente do EMF que se dá em temperaturas entre  $M_f$  e  $A_s$  ou abaixo de  $M_f$ , a superelasticidade ocorre em temperaturas acima de  $A_f$  onde a estrutura é completamente austenítica. (OTSUKA; WAYMAN, 1998; GONZALEZ, 2002)

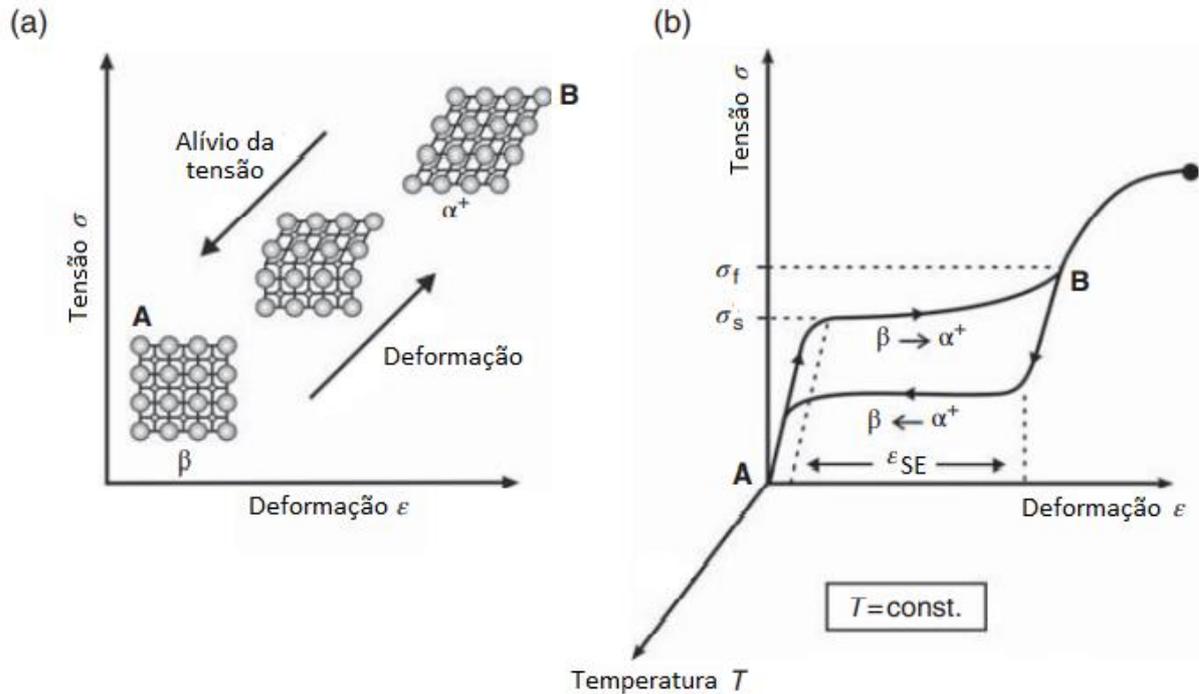
Quando a LMF sofre a aplicação de uma tensão em temperaturas acima de  $A_f$  ocorre a TM induzida por tensão. A estrutura na fase  $\beta$  se transforma em martensita deformada com uma orientação preferencial que consegue absorver grandes quantidades de deformação. Ao cessar o carregamento, como a temperatura é maior que  $A_f$ , ocorre a transformação reversa e a fase  $\alpha$  se transforma na fase  $\beta$  com a reversão de toda deformação sofrida durante o carregamento. (OTSUKA; WAYMAN, 1998; KUMAR; LAGOUDAS, 2008)

A figura 7 apresenta o comportamento gráfico da superelasticidade com as variações de temperatura, tensão, deformação e estrutura cristalina.

Na figura 7 do ponto A para o ponto B temos a aplicação de tensão em uma temperatura constante e acima de  $A_f$ . Neste trecho ocorre a transformação martensítica induzida por tensão ( $\beta$  para  $\alpha^+$ ) acompanhada da deformação superelástica ( $\epsilon_{SE}$ ), a tensão  $\sigma_s$  é a tensão crítica para induzir a TM. Do ponto B para A o carregamento é cessado e a martensita deformada ( $\alpha^+$ ) sofre a transformação reversa ( $\alpha^+$  para  $\beta$ ) e toda deformação é recuperada com a estrutura voltando a ser completamente austenítica. (ELAHINIA, 2016)

Na figura 7(b) também pôde-se observar que o fenômeno da superelasticidade pode ocorrer a uma temperatura constante, as transformações de fase são induzidas pela aplicação da tensão e consequente deformação sofrida.

Figura 7 – Comportamento gráfico da superelasticidade. (a) Espaço Tensão-deformação;  
(b) Espaço Temperatura-tensão-deformação



Fonte: Traduzido de Elahinia (2016)

## 2.5 LIGAS Cu-Al-Ni

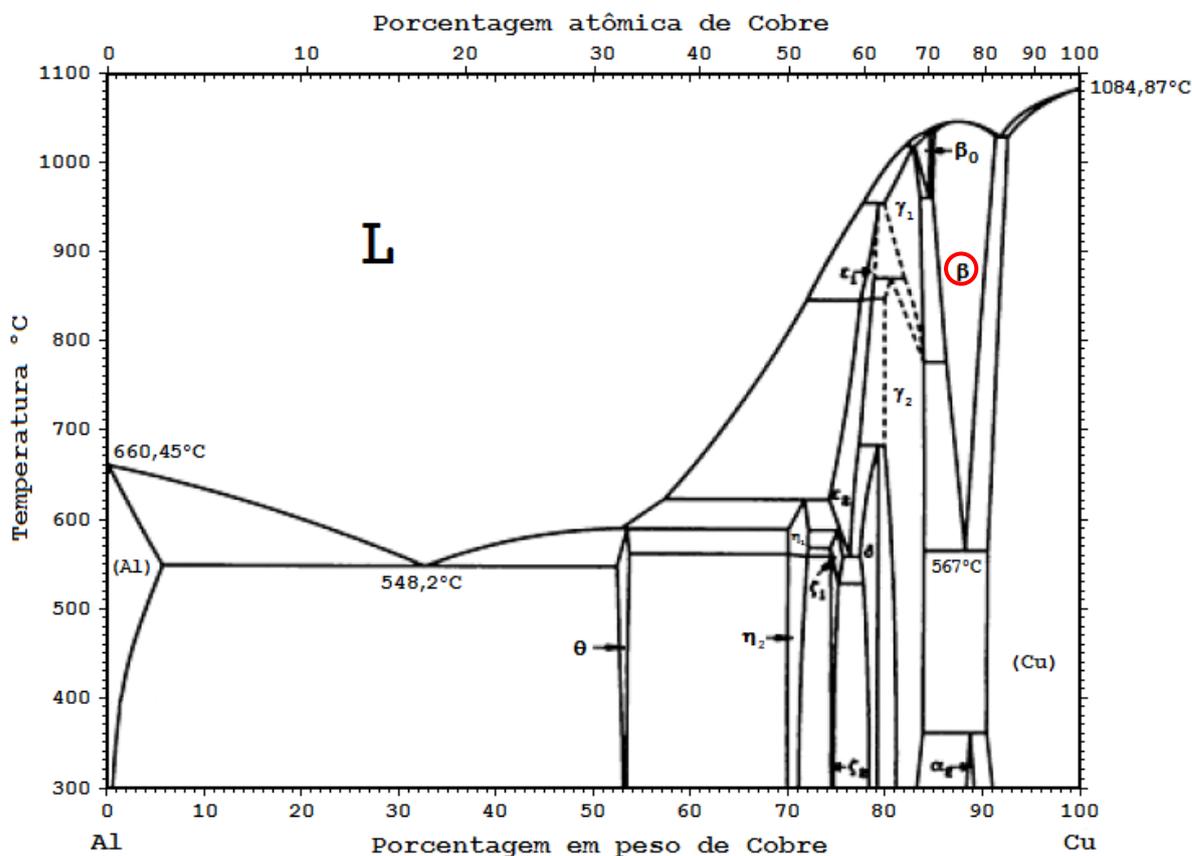
No sistema binário Cobre-Alumínio a fase intermetálica  $\beta$  apresenta a transformação martensítica, o diagrama de fases binário com a fase  $\beta$  em destaque é mostrado na figura 8. Entretanto as temperaturas de transformação deste sistema são bastante altas, sempre maiores do que  $100^\circ\text{C}$ . A adição do Níquel como um elemento terciário permite controlar pela composição química as temperaturas de transformação em uma ampla faixa. (LEXCELLENT; 2013)

Ainda de acordo com Lexcellent (2013) as LMF à base de cobre apresentam a fase  $\beta$  estável em altas temperaturas, a partir de  $567^\circ\text{C}$  para o diagrama de fases binário Cu-Al mostrado. Para obtenção do efeito memória de forma em temperaturas mais baixas é necessário um tratamento térmico que mantenha a fase austenítica da liga metaestável nas temperaturas de transformação.

O tratamento térmico para que as ligas à base de cobre venham a obter o EMF é chamado de betatização e consiste em estabilizar a liga no domínio da fase  $\beta$  e executar uma têmpera. A velocidade de resfriamento do tratamento térmico tem de ser suficiente para evitar reações de difusão, para algumas ligas Cu-Zn-Al até

mesmo um resfriamento ao ar já se torna suficiente, para ligas Cu-Al-Ni é necessário um resfriamento em água. (DUERIG et al., 1990; OTSUKA; WAYMAN, 1998)

Figura 8 – Diagrama de fase binário Cu-Al

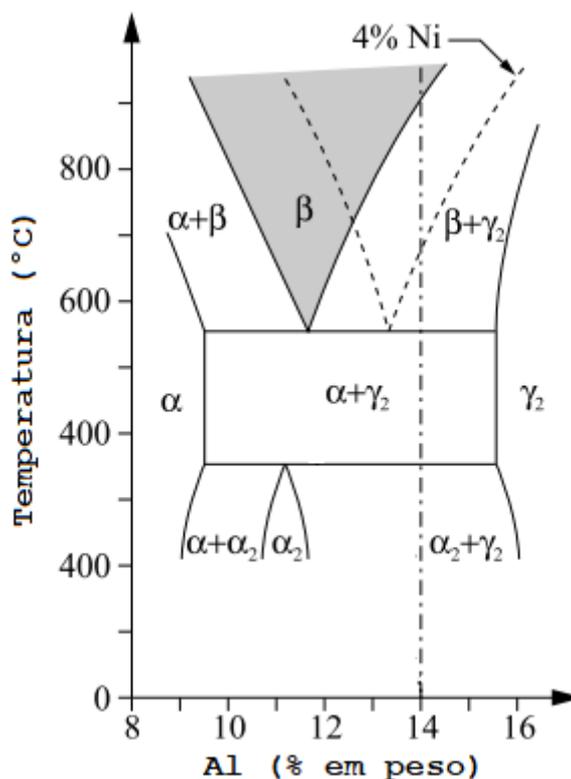


Fonte: traduzido de ASM International (2004)

A composição eutetóide (12,8% em peso de Al) do diagrama Cu-Al é onde se obtém a fase  $\beta$  mais estável, com a betatização se obtém LMF com temperaturas de transformação muito altas. O aumento do percentual de alumínio diminui as temperaturas de transformação, ainda sendo maiores do que a temperatura ambiente com 14% em peso de Al. Entretanto, dois problemas surgem com altos percentuais de alumínio: A precipitação da fase  $\gamma_2$  durante a betatização, que é cúbica e não apresenta EMF; e a alta fragilidade das ligas. (OTSUKA; WAYMAN, 1998; LEXCELLENT, 2013)

Lexcellent (2013) cita que a adição do níquel como elemento terciário desloca a região de domínio da fase  $\beta$  para valores com maior teor de alumínio, inclusive o ponto eutetóide, sem alterar o restante do diagrama. A figura 9 mostra uma seção do diagrama onde as linhas pontilhadas representam a fase  $\beta$  quando se tem 4% em peso de Níquel na composição.

Figura 9 – Diagrama de fase binário Cu-Al com deslocamento do domínio da fase  $\beta$  ao adicionar 4% em peso de Níquel



Fonte: Lexcelent (2013)

Com a composição de 4% de Níquel o ponto eutetóide se desloca para 13,2% de alumínio, tornando a fase  $\beta$  mais estável nesta composição e inibindo a precipitação da fase  $\gamma_2$  para percentuais de alumínio entre 13,5% e 14,5%. A adição do níquel diminui as temperaturas de transformação, mantém o EMF para altos teores de alumínio o que também diminui as temperaturas de transformação e diminui a histerese. (DUERIG et al., 1990; OTSUKA; WAYMAN, 1998; LEXCELLENT, 2018)

Segundo Otsuka (1998), de maneira geral a adição de níquel melhora as propriedades termoelásticas nas ligas Cu-Al-Ni. Composições com melhores propriedades de EMF estão em torno de Cu-(14 a 14,5)Al-(3 a 4,5)Ni em peso percentual. Entretanto, como citado por Otsuka e Wayman (1998) e Lexcelent (2013) o aumento dos valores de Al e Ni torna a liga muito frágil e com baixíssima trabalhabilidade em temperatura ambiente.

Devido a fragilidade das ligas Cu-Al-Ni suas aplicações práticas estão para temperaturas de transformação maiores do que 50°C, onde os percentuais de alumínio e níquel são menores. Também devido a essa baixa plasticidade as ligas

Cu-Al-Ni só podem ser trabalhadas mecanicamente em altas temperaturas, em torno de 600°C. A adição de Mn como elemento quaternário melhora a ductilidade dessas ligas. (LEXCELLENT, 2018)

### **2.5.1 Variação das temperaturas de transformação**

O principal fator que altera as temperaturas de transformação martensítica nas ligas Cu-Al-Ni é a composição química. Essas temperaturas são bastante sensíveis a variação na composição de Al e Ni, o aumento percentual de cada um dos elementos de liga diminui as temperaturas de transformação. Entretanto essa diminuição é bem mais acentuada para a variação de alumínio do que para a de níquel. (OLIVEIRA, 2007)

Segundo Kumar e Lagoudas (2008) uma variação entre 14% e 14,5% de Alumínio pode variar as temperaturas de transformação em mais de 200°C.

A equação 4 é apresentada por Duerig et al. (1990) em seu trabalho para estimar a temperatura  $M_s$  de acordo com a composição química da liga. O próprio Duerig (1990) classifica a equação como empírica e que não leva em consideração outros parâmetros de fabricação.

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 2020 - 45*(\text{wt.}\% \text{Ni}) - 134*(\text{wt.}\% \text{Al}) \quad (\text{Equação 4})$$

Apesar do principal fator de variação das temperaturas de transformação ser a composição química, elas também são afetadas por fatores como: Temperatura de betatização; Taxa de resfriamento na betatização; Tamanho de grão e Quantidade de ciclos de aquecimento e resfriamento. (OTSUKA; WAYMAN, 1998)

### **2.5.2 Tamanho de grão e fratura nos contornos**

Todas as LMF a base cobre são bastante frágeis o que limitam seu uso em aplicações técnicas. Nas ligas Cu-Al-Ni o problema se agrava devido ao grande tamanho de grão comumente observado nessas ligas, chegando a grãos maiores do que 1mm.

Grandes grãos tornam a liga ainda mais frágil e com tendência a fratura intergranular. Um dos métodos de evitar esse tipo de fratura é a diminuição do

tamanho de grão nessas ligas. Dois métodos são os mais difundidos para refino de grão em ligas Cu-Al-Ni, são eles: A adição de um elemento de liga quaternário e a utilização de um processo de rápida solidificação. (OTSUKA; WAYMAN, 1998; AGRAWAL; DUBE, 2018)

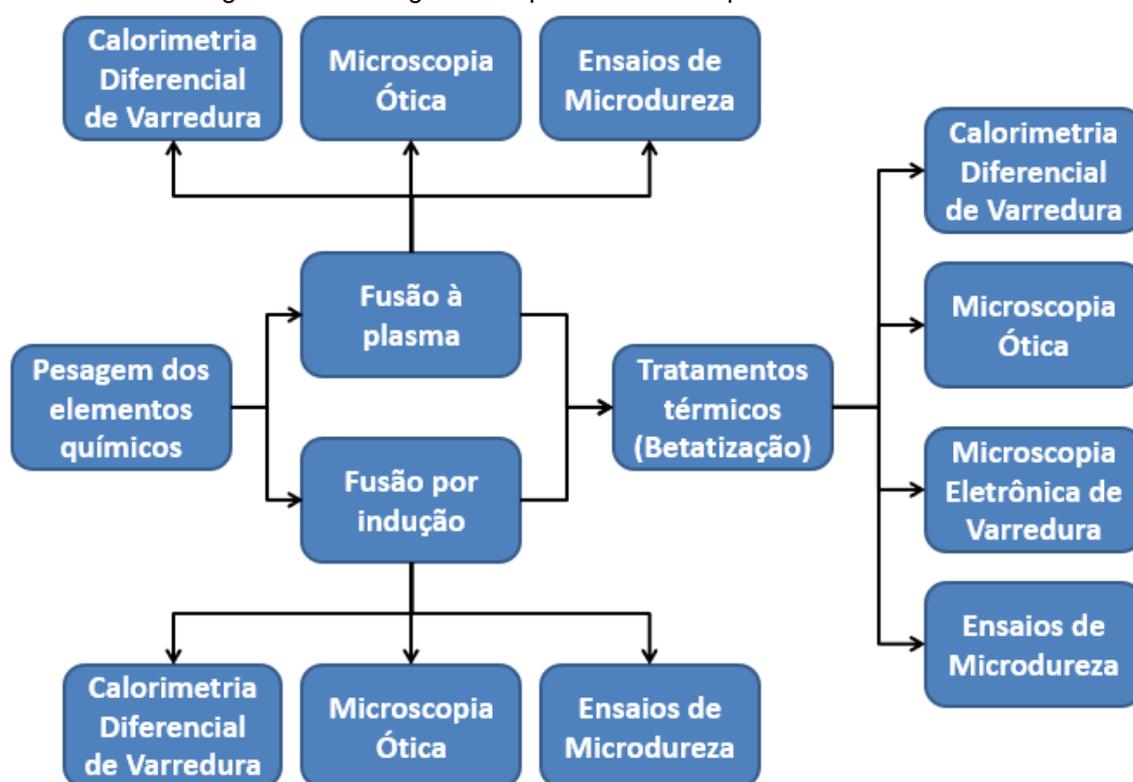
Com a adição de 0,3 a 1,3% de Zr obtêm-se grãos da ordem de 50 $\mu$ m, enquanto a adição de 0,5% de Ti limita os grão a 100 $\mu$ m mesmo em tratamentos de betatização prolongados. (DUERIG et al., 1998)

### 3 METODOLOGIA

Este capítulo aborda todas as etapas da metodologia utilizada na execução do presente trabalho tornando-a conhecida e acessível aos leitores. Nela serão apresentados os procedimentos e as técnicas utilizadas na execução da pesquisa.

O fluxograma mostrado na figura 10 apresenta de forma simplificada a sequência adotada no procedimento experimental estudado.

Figura 10 – Fluxograma do procedimento experimental utilizado



Fonte: O autor

#### 3.1 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS DA LIGA Cu-14Al-4Ni

##### 3.1.1 Pesagem dos elementos químicos

Para fabricação da liga Cu-14Al-4Ni foram utilizados os elementos químicos Cobre, Alumínio e Níquel comercialmente puros. Tais elementos disponíveis na forma de barras foram cortados e pesados com uma balança de precisão disponível no Laboratório de Materiais Inteligentes (LMI) da UFPE. A balança, mostrada na Figura 11, tem resolução de 0,0001g é de fabricação da *Mettler Toledo* e do modelo *New Classic ML*.

Figura 11 – Balança de precisão utilizada, marca *Mettler Toledo* e modelo *New Classic ML*



Fonte: O autor

Os elementos químicos foram pesados para fabricação de amostras da liga com 10 gramas. Para avaliar a reprotubilidade dos processos de fusão foram pesadas duas amostras para fabricação por cada um dos processos estudados, totalizando quatro amostras da liga em estudo. A LMF estudada tem a composição dada em peso e a tabela 1 mostra a massa de cada elemento que foi pesada para a fabricação da mesma.

Tabela 1 – Massa de cada elemento químico pesado para fabricação da liga Cu-14Al-4Ni

Liga	Cu (g)	Al (g)	Ni (g)	Total (g)	Quant.
Cu-14Al-4Ni	8,200	1,400	0,400	10,000	4

Fonte: O autor

### 3.1.2 Fusão a plasma

A fusão a plasma foi executada pelo método Plasma Skull Pull-Push, em forno de fusão da fabricante *EDG Equipamentos* e do modelo *Discovery Plasma*, mostrado na figura 12 e disponível no Laboratório de Materiais Inteligentes (LMI) da UFPE.

O processamento pela fusão a plasma está mostrado na figura 13 e envolve o carregamento do cadinho de cobre com os elementos pesados anteriormente, criação de vácuo e depois da atmosfera de argônio na câmara de fusão, abertura do arco elétrico por meio de um eletrodo de tungstênio, fusão pelo deslocamento do

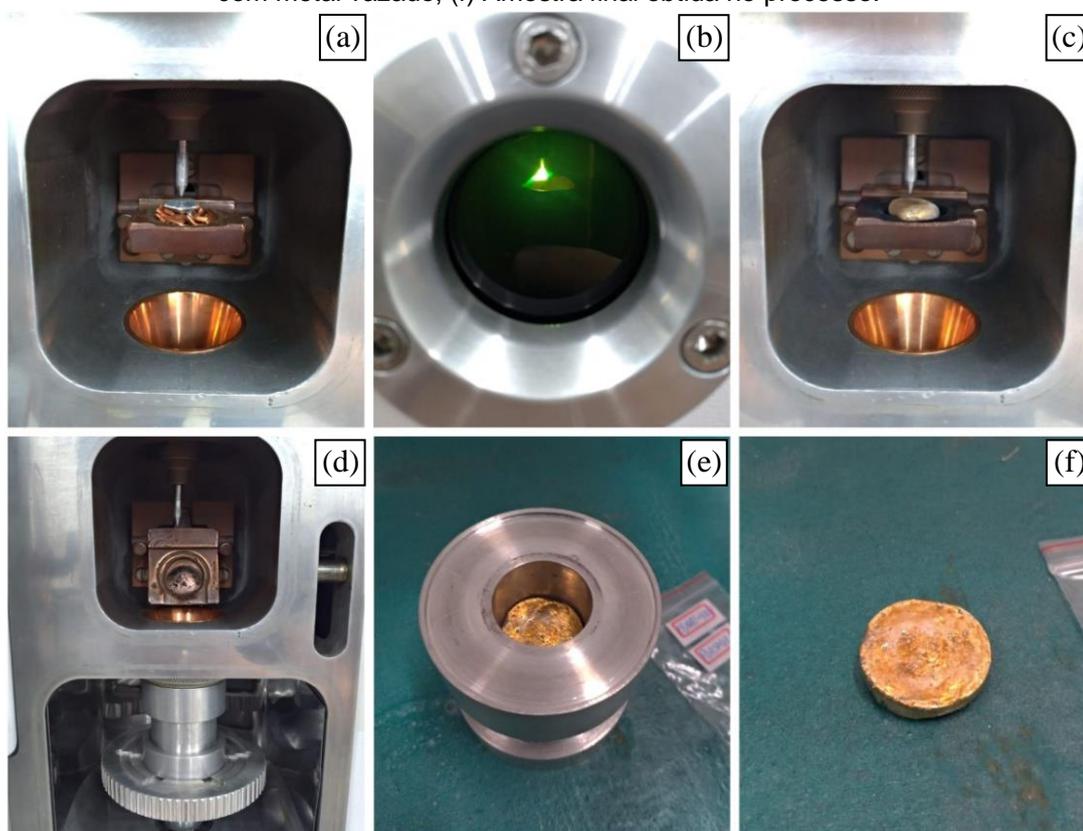
eletrodo sobre a amostra e vazamento do metal fundido em uma lingoteira metálica na câmara inferior.

Figura 12 – Forno de fusão a plasma utilizado, marca *EDG equipamentos* e modelo *Discovery Plasma*. (a) Visão geral; (b) Câmara de fusão



Fonte: O autor

Figura 13 – Sequência da fundição pelo método PSPP. (a) Cadinho de cobre carregado; (b) Tocha de plasma executando a fusão; (c) Estado entre fusões; (d) Vazamento após a última fusão; (e) Coquilha com metal vazado, (f) Amostra final obtida no processo.



Fonte: O autor

Devido à dificuldade na homogeneização característica dos processos de fusão a plasma, cada amostra foi refundida 5 vezes no forno, o que segundo Araujo *et al.* (2009), é suficiente para garantir uma boa homogeneização do fundido. Cada fusão teve duração de 15 segundos e o fundido só foi vazado no molde após a última das refusões.

### 3.1.3 Fusão por indução

A fusão pelo processo de indução foi realizada pelo método de indução centrífuga em um forno da marca *EDG Equipamentos* e modelo *PowerCast 1700*, também disponível no LMI e mostrado na figura 14.

A técnica de fusão por indução utilizada foi uma fusão à atmosfera ambiente (AIM), entretanto o equipamento dispõe de uma purga de argônio sobre o metal fundido para minimizar os efeitos oxidantes do ar atmosférico. A proteção gasosa atua durante todo tempo que o metal fundido se encontra no cadinho até o início do vazamento na coquilha.

Figura 14 – Forno de indução utilizado, marca *EDG equipamentos* e modelo *PowerCast 1700*

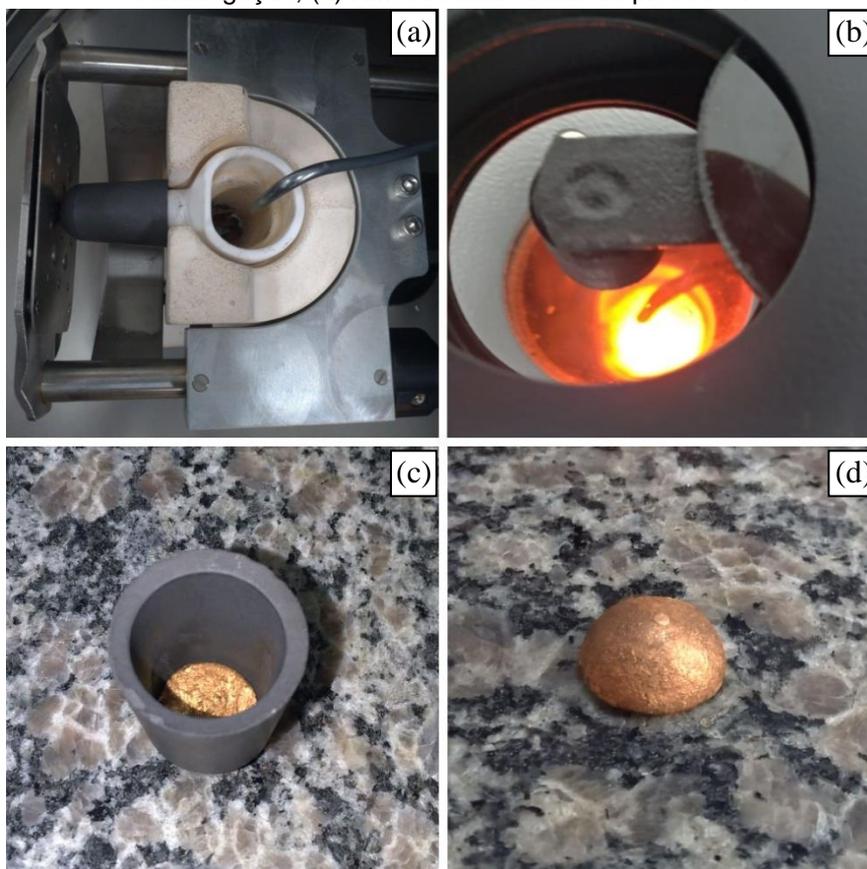


Fonte: O autor

O processamento envolve o carregamento do cadinho cerâmico com os metais anteriormente pesados e fusão realizada com o posicionamento do cadinho dentro da bobina de indução. Após a fusão da carga, o cadinho que está posicionado em um suporte rotativo gira a alta velocidade fazendo o vazamento do metal líquido em uma coquilha de grafite através da força centrífuga gerada pelo

movimento rotativo. A figura 15 mostra os passos da fusão no equipamento utilizado e a amostra final obtida no processo.

Figura 15 – Sequência da fundição pelo método de indução centrífuga. (a) Cadinho cerâmico carregado e coquilha já posicionada; (b) Execução da fusão; (c) Coquilha com metal vazado após centrifugação; (d) Amostra final obtida do processo.



Fonte: O autor

Devido às boas características de homogeneização na composição química do processo de fusão por indução citada por Salvetr *et al.* (2017) e Nayan *et al.* (2017) e com o objetivo de diminuir o efeito da contaminação atmosférica foi realizada apenas uma fusão com duração de 60 segundos. A temperatura na qual foi realizada a fusão da carga foi de 1550°C.

### 3.1.4 Tratamentos térmicos

As amostras fundidas foram cortadas em três partes aproximadamente iguais, na qual uma delas permaneceu no estado bruto de fusão e as outras foram betatizadas em duas diferentes condições (tempo de homogeneização). O

tratamento térmico de betatização foi realizado buscando-se estabilizar a fase  $\beta$  e obter o efeito memória de forma nas ligas fabricadas. Os tratamentos foram executados no LMI da UFPE em forno mufla de fabricação da *Jung* e do modelo *LF4212* mostrado na figura 16.

Figura 16 – Forno mufla utilizado na betatização das amostras



Fonte: O autor

As amostras foram homogeneizadas na fase  $\beta$  a uma temperatura de 850°C durante dois tempos distintos, uma hora e duas horas, em seguida foram temperadas em água a temperatura de 28°C. A tabela 2 apresenta as condições de fabricação para todas as amostras estudadas.

Tabela 2 – Total das amostras estudadas após fusão e betatização

Amostra	Fusão	Estado	Temperatura de homog.	Tempo de homog.	Meio de tempera	Quant.
PLA_BF	Plasma	Bruto de fusão	-	-	-	2
PLA_BT_1h	Plasma	Betatizada	850 °C	60 min	Água a (28°C)	2
PLA_BT_2h	Plasma	Betatizada	850 °C	120 min	Água (28° C)	2
IND_BF	Indução	Bruto de fusão	-	-	-	2
IND_BT_1h	Indução	Betatizada	850 °C	60 min	Água (28° C)	2
IND_BT_2h	Indução	Betatizada	850 °C	120 min	Água (28° C)	2

Fonte: O autor

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Todas as amostras betatizadas foram submetidas à análise térmica por meio da Calorimetria Diferencial de Varredura (*DSC - Differential Scanning Calorimetry*).

Para realização das análises foi cortada uma pequena amostra do material em uma cortadora de baixa velocidade, com disco de diamante e refrigeração a óleo. A cortadeira, mostrada na figura 17, foi utilizada no LMI e é do fabricante *Buehler* e do modelo *Isomet*. O corte nestas condições garante o mínimo de deformação no material, impedindo que o efeito do encruamento venha a bloquear a transformação martensítica.

Figura 17 – Cortadeira baixa velocidade utilizada, marca *Buehler* e modelo *Isomet*



Fonte: O autor

Com as amostras obtidas a análise foi realizada no DSC da marca *Mettler Toledo* e modelo *DSC 823e* do LMI da UFPE, mostrado na figura 18. Durante o ensaio foram realizados dois ciclos de aquecimento e resfriamento com o intervalo de temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$  e com uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O segundo ciclo foi utilizado para caracterizar as amostras.

A partir das curvas calorimétricas obtidas do ensaio de DSC pôde-se identificar a presença da transformação martensítica, as temperaturas de transformação, a histerese térmica, as amplitudes de transformação e a entalpia de transformação.

Figura 18 – DSC utilizado, marca *Mettler Toledo* e modelo *DSC 823e*.



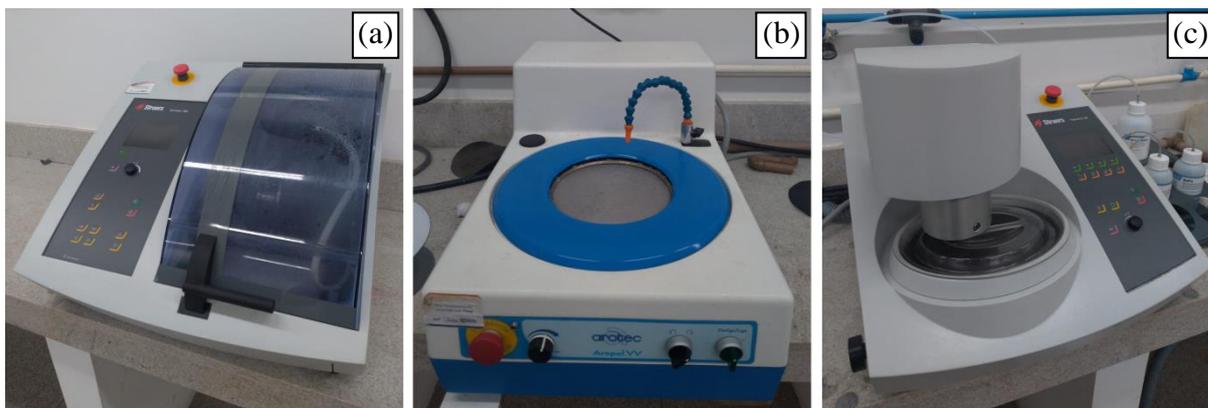
Fonte: O autor

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As técnicas de Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura foram utilizadas para caracterização microestrutural das ligas fabricadas, de modo que se possa identificar a presença das fases Martensita e Austenita nas amostras.

Toda etapa de preparação metalográfica foi realizada no laboratório de metalografia do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM/UFPE). A preparação foi iniciada com o corte da seção de estudo das amostras em uma cortadeira metalográfica de precisão, marca *Struers* e modelo *Accutom-100*, mostrada na figura 19 (a). Foi usado disco de corte de diamante e refrigeração constante durante a operação de corte. Após o corte as amostras foram embutidas a frio com resina acrílica. Foi realizado o lixamento manual das amostras em poltriz motorizada da marca *Arotec* e modelo *Aropol VV*, mostrada na figura 19 (b), e com refrigeração de água. No processo de lixamento foi utilizada uma sequência de seis lixas com os seguintes grãos: 400, 800, 1000, 1200, 1500 e 2000. Em seguida o polimento foi realizado em poltriz automática, marca *Struers* e modelo *Tegramin-20* mostrada na figura 19 (c). Foi utilizada pasta de diamante de 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m. Com as amostras polidas foram realizadas as primeiras análises de MO para identificação de óxidos. Para finalizar a preparação e realizar as demais análises de MO e MEV foi realizado o ataque químico por imersão da amostra em solução composta de 6ml de Ácido Clorídrico (HCl), 2g de Cloreto Férrico (FeCl<sub>3</sub>) e 24ml de água (H<sub>2</sub>O) durante 8 segundos, conforme ASTM E407 (1999).

Figura 19 – Equipamentos utilizados na preparação metalográfica. (a) Cortadeira; (b) Politriz; (c) Politriz automática.



Fonte: O autor

No laboratório de microscopia do INTM/UFPE foi realizada a análise microestrutural a partir da microscopia ótica. A análise foi realizada em microscópio de fabricação da Zeiss e do modelo *Axio Lab.A1* mostrado na figura 20, foram geradas micrografias das amostras com aumentos entre 50x e 500x de modo que se pudesse observar a presença da estrutura martensítica nas ligas fabricadas e identificar os contornos de grão. A análise do tamanho médio de grão foi realizada pelo método do intercepto linear médio seguindo a norma ASTM E112. As amostras que à temperatura ambiente se apresentavam totalmente na fase austenítica foram resfriadas e levadas ao microscópio, realizando-se um registro fotográfico da transformação martensítica à medida que a amostra aquecia.

Figura 20 – Microscópio ótico utilizado, marca Zeiss e modelo *Axio LAB.A1*



Fonte: O autor

A análise microestrutural a partir da microscopia eletrônica de varredura foi realizada também no INTM/UFPE em microscópio da marca *Tescan* e do modelo *Mira 3* mostrado na figura 21. Foram geradas micrografias com os detectores de elétrons secundários (SE) de modo que se pudesse identificar mais facilmente a fase martensítica devido ao seu relevo característico.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado dispõe de detector EDS acoplado. O detector é de fabricação da *Oxford Instruments* e permitiu analisar quimicamente e de forma quantitativa as amostras. As análises químicas por meio da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), que são semi-quantitativas, foram realizadas para caracterizar a homogeneidade química da amostra avaliando a composição em diferentes áreas e também identificando precipitados. Com o auxílio da técnica de EDS também foi possível comparar qualitativamente a composição química das diferentes amostras.

Figura 21 – Microscópio eletrônico de varredura utilizado, marca *Tescan* e modelo *Mira 3*. (a) Visão geral; (b) Detector EDS

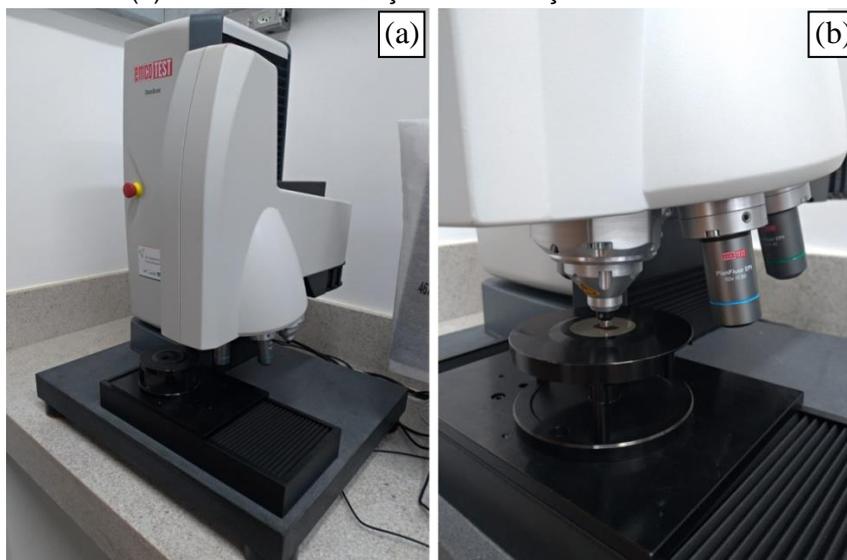


Fonte: O autor

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Para caracterizar quanto às propriedades mecânicas foram realizados ensaios de microdureza Vickers nas amostras produzidas pelos diferentes processos, tanto no estado bruto de fusão quanto após a betatização.

Figura 22 – Ensaio de microdureza. (a) Durômetro utilizado, marca *EmcoTest* modelo *DuraScan G5*; (b) Detalhe da realização da indentação na amostra



Fonte: O autor

Os ensaios foram realizados nas amostras polidas em um durômetro universal da *EmcoTest* e do modelo *DuraScan G5* mostrado na figura 22. O equipamento foi utilizado no laboratório de microscopia do INTM/UFPE. Para cada amostra foram realizadas 50 indentações igualmente distribuídas ao longo da mesma. As indentações foram realizadas com carga de 0,3 kgf durante 15 segundos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo busca apresentar os resultados obtidos em cada etapa da metodologia proposta e discuti-los cientificamente quanto aos pontos de interesse.

### 4.1 ANÁLISE CALORIMÉTRICA (DSC)

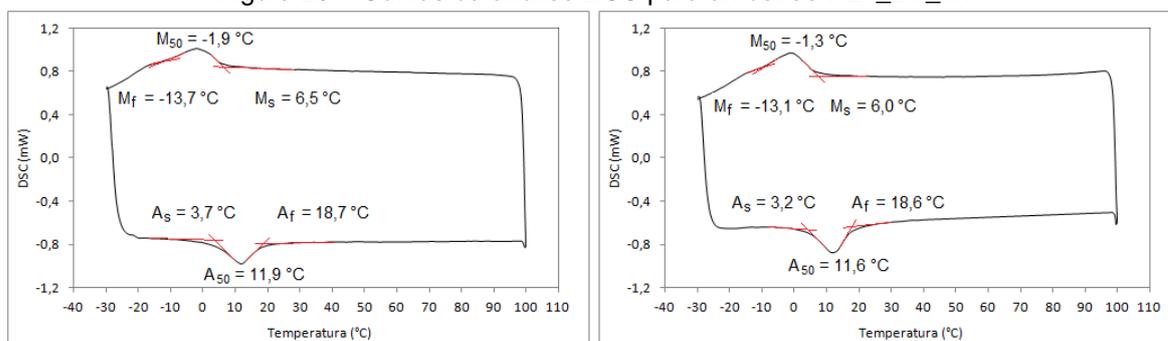
#### 4.1.1 Análise das curvas de DSC

A partir das curvas fluxo de calor versus temperatura e com base no método das tangentes foram obtidas: temperaturas de transformação; amplitudes de aquecimento e resfriamento; histerese e entalpias de transformação.

Foi constatado nas análises que a transformação martensítica se encontra bloqueada no estado bruto de fusão. As curvas nessas amostras não apresentaram nenhum pico durante os ciclos de aquecimento e resfriamento.

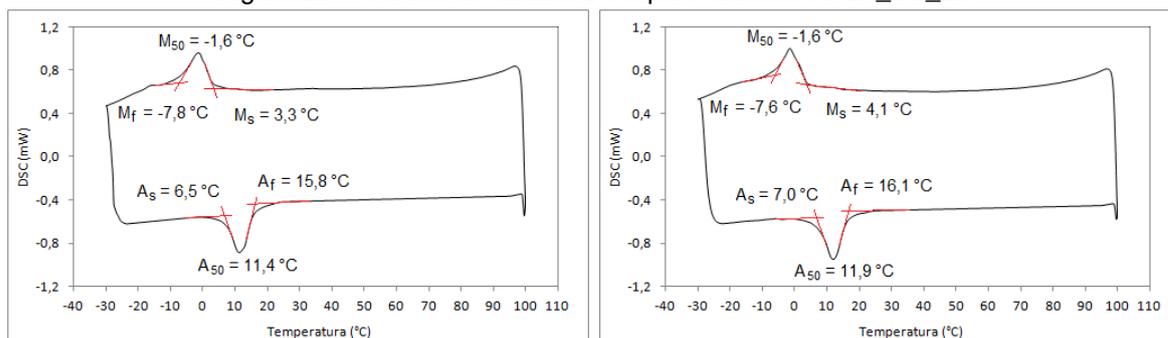
As figuras 23 e 24 apresentam as curvas DSC para as duas amostras fundidas a plasma e betatizadas por uma hora e duas horas, respectivamente. Nas imagens é possível identificar que todas as amostras apresentaram a TM.

Figura 23 – Curvas da análise DSC para amostras PLA\_BT\_1h



Fonte: O autor

Figura 24 – Curvas da análise DSC para amostras PLA\_BT\_2h



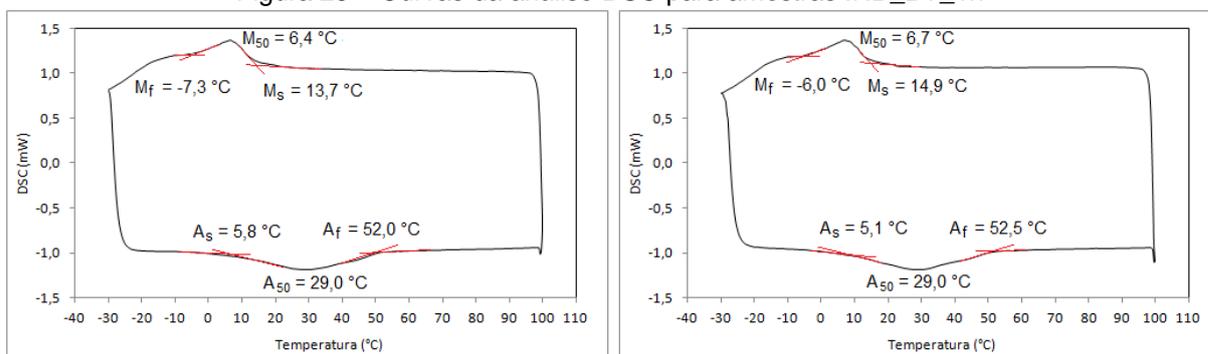
Fonte: O autor

As temperaturas ( $M_s$ ,  $A_s$ ,  $M_f$ ,  $A_f$ ,  $M_{50}$  e  $A_{50}$ ) para as duas amostras produzidas a plasma e nas mesmas condições apresentaram diferença sempre inferior a  $0,8^\circ\text{C}$  o que indica boa reprodutibilidade do processo de fabricação por fusão a plasma.

A variação do tempo de betatização manteve praticamente constantes as temperaturas de pico das transformações ( $M_{50}$  e  $A_{50}$ ), indicando que tal parâmetro não é influenciado pelo tempo do tratamento no intervalo estudado. Entretanto as temperaturas de início e fim das transformações martensítica e reversa ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  e  $A_f$ ) variaram com o tempo de betatização. O aumento do tempo de betatização fez aumentar  $M_f$  e  $A_s$  e diminuir  $M_s$  e  $A_f$ .

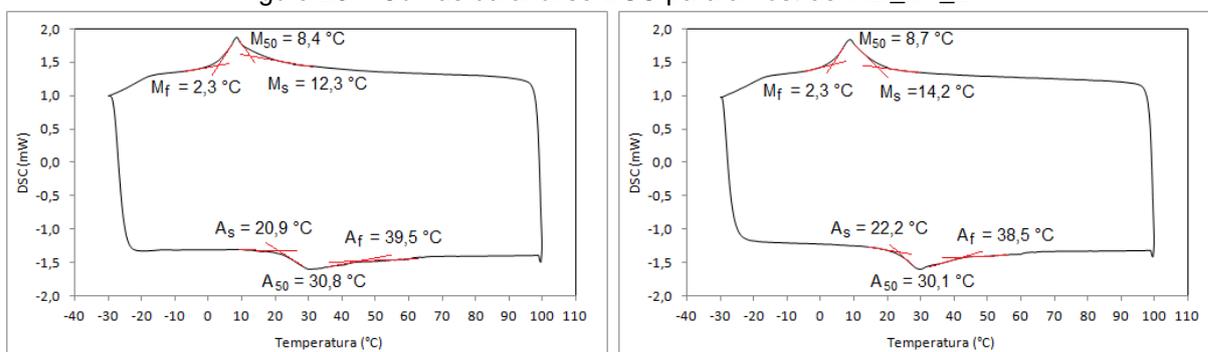
As figuras 25 e 26 mostram as curvas do DSC para as duas amostras fundidas pelo processo de indução e betatizadas por uma hora e duas horas, respectivamente. Nas curvas se identificou a presença da transformação martensítica em todas as amostras e foi possível observar as temperaturas de transformação.

Figura 25 – Curvas da análise DSC para amostras IND\_BT\_1h



Fonte: O autor

Figura 26 – Curvas da análise DSC para amostras IND\_BT\_2h



Fonte: O autor

Apesar da maioria das temperaturas apresentarem pequena variação entre as duas amostras fabricadas em mesmas condições, algumas chegaram a apresentar variação de 1,9 °C ( $M_s$  para amostra betatizada por 2h), o que indica que o processamento por indução levou a uma maior variação entre as duas amostras produzidas. As reprodutibilidades tanto do processo de fusão a plasma e de fusão por indução também serão avaliadas por meio dos ensaios de microdureza.

As temperaturas de pico da transformação martensítica apresentaram um pequeno aumento quando se aumentou o tempo de betatização de uma hora para duas horas. Este aumento pode estar relacionado com uma maior homogeneização química da liga através de um processo difusional, a presença de precipitados oriundos das duas horas de betatização ou do processo de oxidação da liga na técnica de fusão em questão.

O efeito do tempo de betatização nas temperaturas de início e fim de transformação nas ligas fundidas por indução foi similar ao apresentado para as amostras fabricadas a plasma. Ocorrendo diminuição das temperaturas  $M_s$  e  $A_f$  e aumento das temperaturas  $M_f$  e  $A_s$  com o aumento de tempo de betatização de uma hora para duas horas.

#### 4.1.2 Histerese e amplitudes de aquecimento e resfriamento

A tabela 3 apresenta os valores médios das temperaturas para as duas amostras fabricadas por cada sequência (Fusão e Betatização), esse valor médio foi usado para caracterizar as temperaturas da rota de fabricação em questão. As histereses de transformação e as amplitudes de aquecimento e resfriamento também são apresentadas para cada sequência de processamento.

Tabela 3 – Temperaturas de transformação para as ligas Cu-Al-Ni fabricadas

Amostra	$M_s$ (°C)	$M_{50}$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_s$ (°C)	$A_{50}$ (°C)	$A_f$ (°C)	$H_T$ ( $A_{50} - M_{50}$ ) (°C)	$e_c$ ( $M_s - M_f$ ) (°C)	$e_H$ ( $A_f - A_s$ ) (°C)
PLA_BT_1h	6,3	-1,6	-13,4	3,5	11,8	18,7	13,4	19,7	15,2
PLA_BT_2h	3,7	-1,6	-7,7	6,8	11,7	16,0	13,3	11,4	9,2
IND_BT_1h	14,3	6,6	-6,7	5,5	29,0	52,3	22,4	21,0	46,8
IND_BT_2h	13,3	8,6	2,3	21,6	30,5	39,0	21,9	11,0	17,5

Fonte: O autor

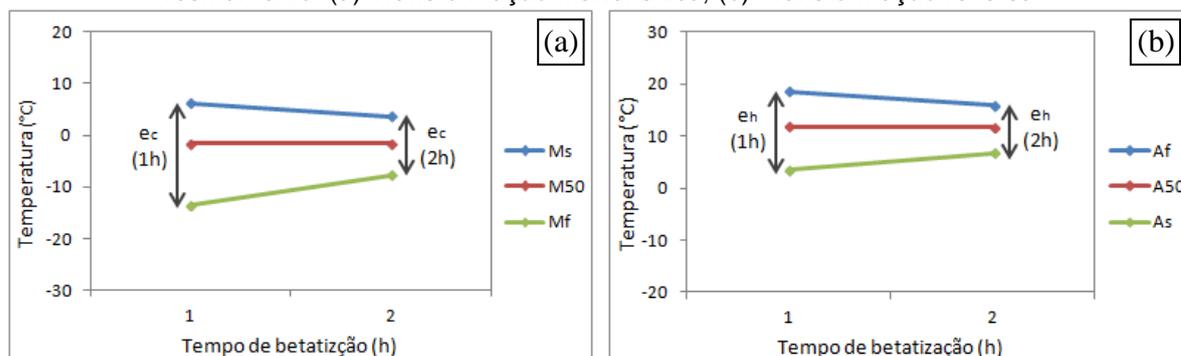
A partir dos dados da tabela, observa-se que para a técnica de fusão a plasma a histerese não apresentou variação significativa com a variação do tempo de betatização mantendo-se praticamente constante. Como houve estabilidade das temperaturas de pico entre os tratamentos e como a histerese é dependente destas temperaturas, houve estabilidade da histerese.

Para as amostras produzidas pelo processo de indução como houve aumento das temperaturas de pico a histerese também variou entre os tratamentos. Entretanto as variações da temperatura de pico nas transformações martensítica e inversa afetaram a histerese com pequena variação.

As amplitudes de aquecimento e resfriamento apresentaram diferença devido à mudança nas temperaturas de início e fim das transformações citadas na análise das curvas de DSC. O comportamento foi similar para as amostras processadas a plasma e a indução. Foi identificada uma diminuição tanto nas amplitudes de aquecimento quanto nas de resfriamento das amostras homogeneizada por 1 hora na fase  $\beta$  para as homogeneizadas por 2 horas.

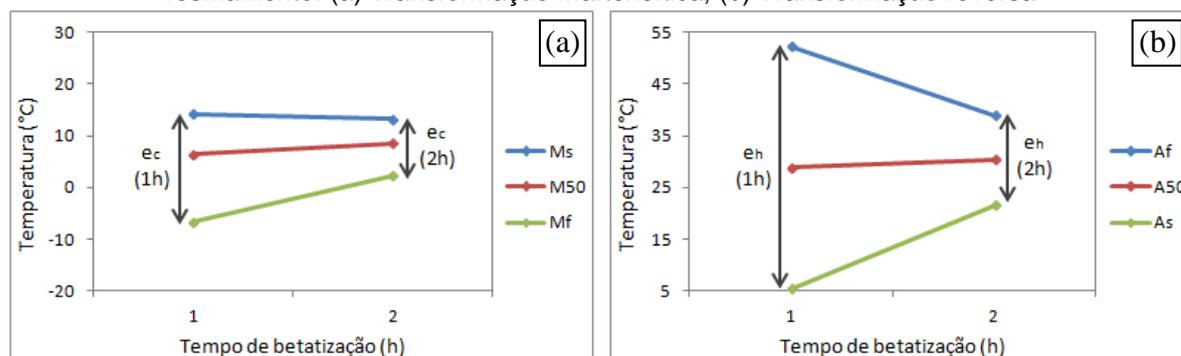
Nas figuras 27 e 28 podemos observar graficamente a diminuição das amplitudes de resfriamento e aquecimento com o aumento do tempo de tratamento tanto nas amostras produzidas a plasma quanto por indução. Observa-se também que as temperaturas de pico se mantêm constantes no processo a plasma para os tratamentos estudados, enquanto tendem a aumentar nas ligas fabricadas por indução. A partir destes resultados podemos citar uma maior estabilidade nas temperaturas de pico das transformações para o processo a plasma no intervalo de tratamentos estudado.

Figura 27 – Variação das temperaturas de transformação com o tempo de betatização para amostras produzidas a plasma, com destaque para a diminuição das amplitudes de aquecimento e resfriamento. (a) Transformação martensítica; (b) Transformação reversa



Fonte: O autor

Figura 28 – Variação das temperaturas de transformação com o tempo de betatização para amostras produzidas por indução, com destaque para a diminuição das amplitudes de aquecimento e resfriamento. (a) Transformação martensítica; (b) Transformação reversa



Fonte: O autor

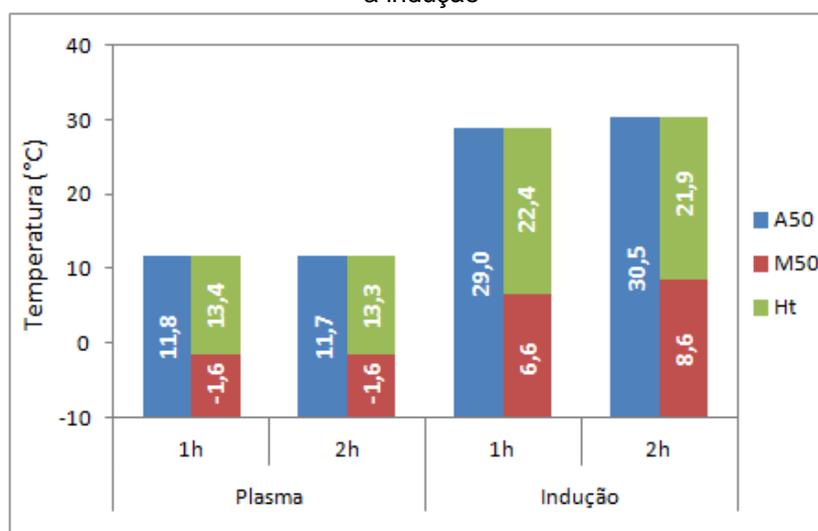
O maior tempo de patamar durante a betatização tende a levar a um aumento no tamanho de grãos da liga. Montecinos e Cuniberti (2012) em seu estudo sobre o comportamento das transformações martensíticas com o tamanho de grãos em LMF a base de cobre citam que os contornos de grão são concentradores de energia elástica e dificultam a auto-acomodação das variantes da martensita, com isso  $M_s$  tende a diminuir com o aumento do tamanho de grãos onde há uma diminuição da energia elástica associada aos contornos. Essa dificuldade na auto-acomodação, leva ao aumento das amplitudes de transformação quando há uma densidade maior de contornos, ou seja, quando os grãos são menores. Os resultados aqui apresentados são condizentes com os encontrados por Montecinos e Cuniberti (2012), justificando a diminuição de  $M_s$  e o aumento das amplitudes de transformação nas ligas fabricadas pelo aumento do tamanho de grãos proveniente do maior tempo de tratamento.

#### 4.1.3 Comparação entre os processos de fusão quanto à histerese

O gráfico na figura 29 mostra as temperaturas de pico e a histerese para os dois processos estudados, visando melhor comparação entre as técnicas de fusão utilizadas.

Comparando os processos pelo gráfico apresentado observaram-se maiores temperaturas para a liga quando processada por indução, isso é evidenciado principalmente pelas temperaturas de pico. Também foi observada uma maior histerese nas ligas processadas por indução.

Figura 29 – Temperaturas de pico das transformações e histerese para ligas processadas a plasma e a indução



Fonte: O autor

Este aumento nas temperaturas pode ser oriundo de maiores perdas por oxidação nos elementos de liga ou maior teor de elementos contaminantes durante o processo. De acordo com autores como Otsuka e Wayman (1998) e Awna e Kahn (2018) a diminuição dos teores de alumínio e/ou níquel acarreta em um aumento das temperaturas de transformação e o processo de indução estudado é mais susceptível a contaminação devido à atmosfera adotada e pelo uso da coquilha de grafite.

A histerese obtida para as ligas processadas a plasma se manteve dentro do encontrado na literatura para ligas Cu-Al-Ni. Autores como Otsuka (1998) e Recarte *et al.* (2004) citam histerese entre 10°C e 20°C para esta família de ligas. Para as ligas processadas a indução o valor foi um pouco superior ao normalmente encontrado para tais ligas, o que pode indicar um desequilíbrio na composição química por uma dificuldade de homogeneização ou pela formação de solução sólida com o oxigênio e o carbono que são elementos contaminantes esperados neste processo.

#### 4.1.4 Comparação entre a equação empírica e os processos de fusão

A tabela 4 compara a temperatura  $M_s$  das ligas fabricadas com a obtida de acordo com a equação 4, apresentada por Duerig *et al.* (1990). As temperaturas  $M_s$

obtidas no DSC para as ligas fabricadas foram maiores. Isso indica perda nos elementos Al e Ni, como citado a diminuição no teor desses elementos eleva as temperaturas de transformação.

Tabela 4 – Temperaturas  $M_s$  pela equação empírica e obtidas no DSC para as ligas Cu-Al-Ni

	Equação	PLA_BT_1h	PLA_BT_2h	IND_BT_1h	IND_BT_2h
$M_s$ (°C)	-36,0	6,3	3,7	14,3	13,3

Fonte: O autor

O valor obtido pela equação é bem abaixo do que mostrou as análises DSC. Entretanto, pequenas variações na composição química alteram drasticamente as temperaturas.

Se estimarmos através da equação 4 as perdas do Alumínio (fixando o percentual de Ni) chegamos a uma perda de cerca 0,37% para as ligas processadas por indução e de 0,31% para as processadas à plasma.

Similarmente, estimando-se as perdas apenas de Níquel (fixando o percentual de alumínio) obtém-se uma perda de 1,11% para o processo de indução e 0,91% para o processo à plasma.

A equação citada é usada apenas como uma referência teórica por levar em consideração apenas composição química e a fabricação em condições controladas e de equilíbrio. A teoria desta equação não cita características como, por exemplo, o tamanho de grãos das amostras e a taxa de resfriamento no tratamento de betatização.

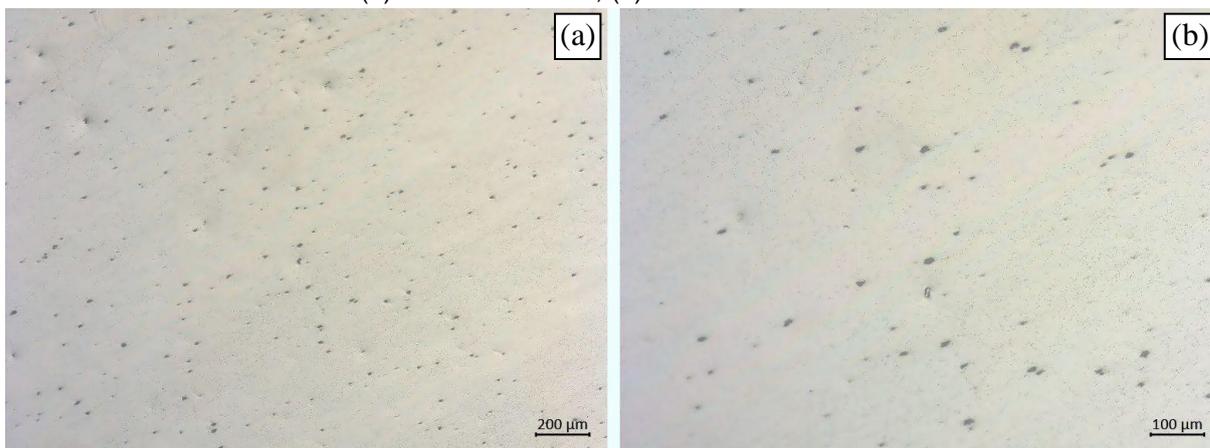
## 4.2 MICROSCOPIA ÓTICA

### 4.2.1 Análise qualitativa da presença de óxidos de cobre

Das micrografias obtidas com e sem ataque químico se pôde analisar o tamanho de grãos, identificar a presença das fases martensita e austenita e identificar óxidos gerados na fabricação.

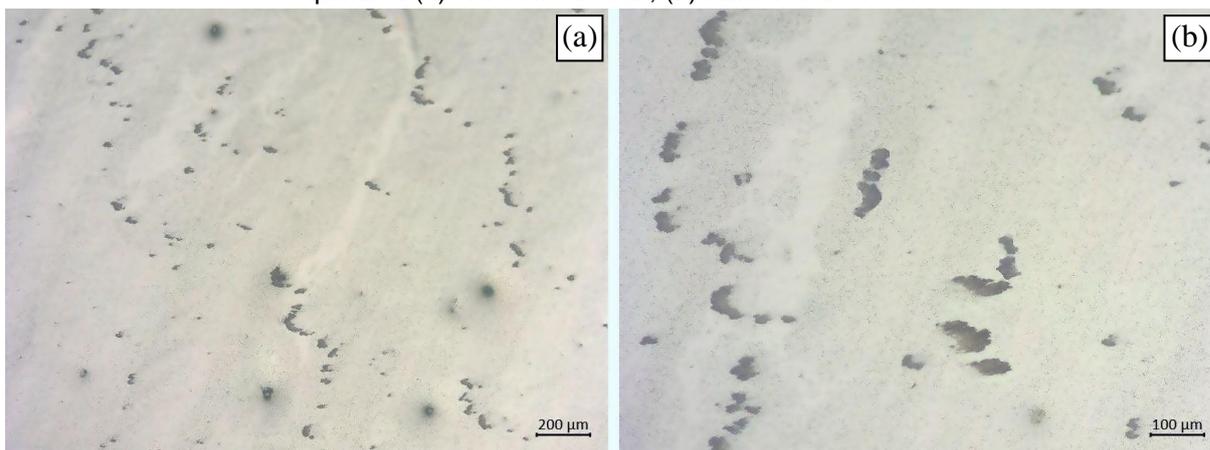
As figuras 30 e 31 apresentam micrografias de MO das amostras polidas, após fundidas a plasma ou indução, respectivamente, em estado bruto de fusão.

Figura 30 – Micrografias da amostra fundida a plasma no estado bruto de fusão sem ataque químico. (a) Aumento de 50x; (b) Aumento de 100x



Fonte: O autor

Figura 31 – Micrografias da amostra fundida por indução no estado bruto de fusão sem ataque químico. (a) Aumento de 50x; (b) Aumento de 100x



Fonte: O autor

Segundo a ASM International (2004), no capítulo que trata da análise metalográfica de ligas de cobre é possível identificar a presença de óxido de cobre através da microscopia ótica das amostras como polidas. Os óxidos se apresentam como partículas escuras e à medida que sua quantidade aumenta tendem a se apresentar em forma dendrítica.

Enquanto amostras processadas a plasma apresentam partículas finas e dispersas (Fig. 30), nas amostras fundidas por indução pode-se observar a presença de partículas escuras maiores e mais agrupadas (Fig. 31). Se considerarmos as partículas escuras como óxido de cobre, o observado indica de forma qualitativa que durante a fusão pelo processo de indução ocorreu maior oxidação do cobre do que no processo a plasma. Analisando quimicamente pelo diagrama de Ellingham o Al

reduz o Cu, então também pode-se esperar maior oxidação do alumínio nas ligas processadas por indução.

Essa suposta maior oxidação nas ligas fundidas por indução indica a menor eficiência da proteção com purga de argônio utilizada neste processo quando comparada a proteção obtida no processo a plasma. Sendo assim, o processo por indução estudado está mais exposto a presença do oxigênio (oxidação).

A partir da maior presença de óxidos e da menor eficiência de proteção à oxidação na fusão por indução pode-se supor devido as suas características químicas a maior oxidação e conseqüentemente maior perda de massa de Al na composição da liga. Como este elemento químico se apresenta em menor quantidade sua oxidação influi diretamente na composição em peso da liga e ajuda a explicar a variação das temperaturas de transformação observada entre os processos de fusão.

As partículas escuras também podem indicar porosidades geradas durante a solidificação dos fundidos. A partir do auxílio da técnica de EDS, cujos resultados serão apresentados no item 4.3.2, foram identificadas que a maioria das partículas são de fato óxidos, não apenas de cobre mas também de alumínio.

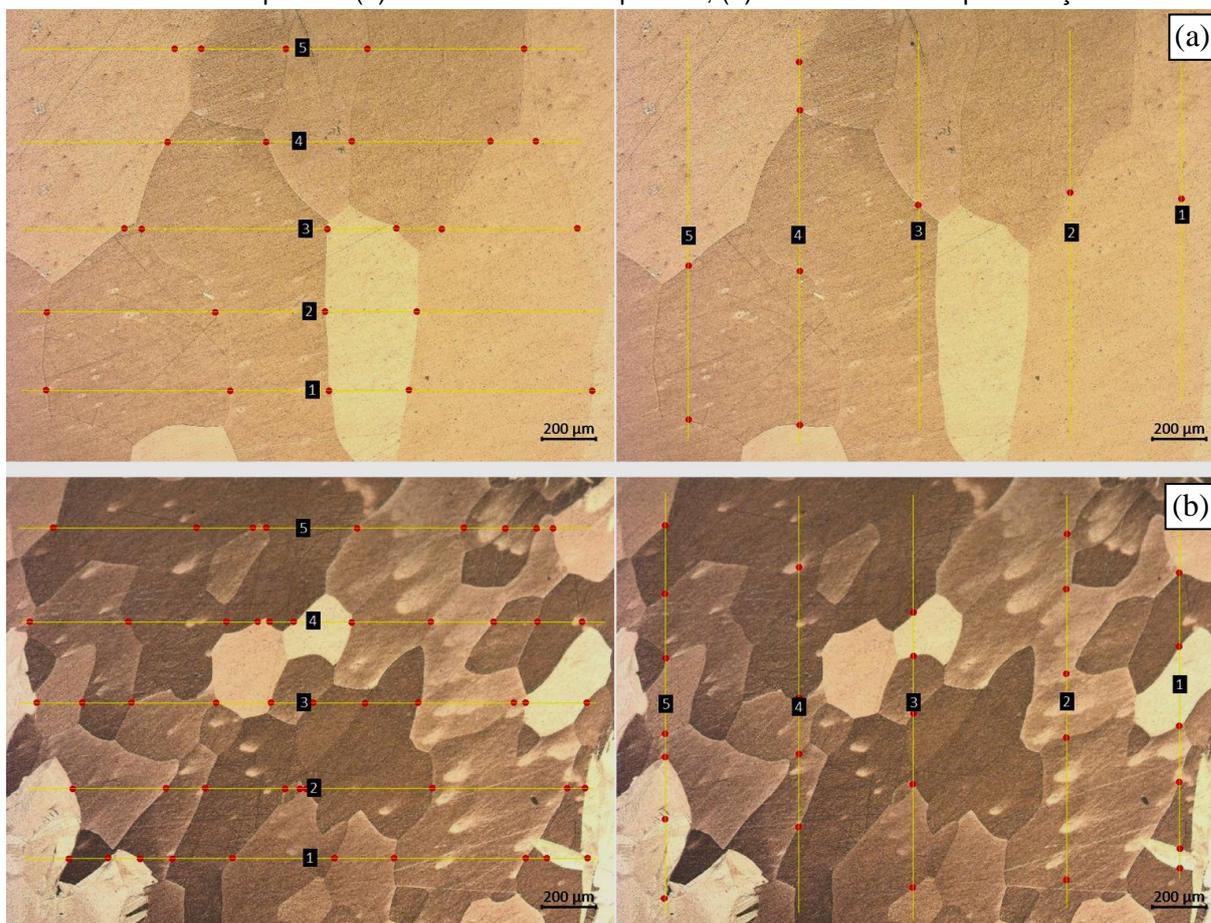
#### **4.2.2 Análise do tamanho de grão**

O tamanho de grão nas amostras brutas de fusão foi definido pelo método do intercepto linear médio seguindo a norma ASTM E112 (2010). Foram definidos o tamanho médio de grão tanto para as amostras brutas de fusão quanto para as amostras betatizadas.

A partir do auxílio do software livre "*ImajeJ*" foram traçadas sobre a micrografia de MO retas com comprimento conhecido e foi realizada a contagem do número de interceptos com contornos de grão. As análises foram feitas em micrografias com aumento de 50x.

A figura 32 apresenta as micrografias de algumas das amostras com as retas traçadas para a análise, conforme ASTM E112 (2010). As análises foram realizadas com 5 retas na direção vertical e 5 retas na direção horizontal e em três regiões distintas das amostras.

Figura 32 – Análise de tamanho médio de grão, micrografias com aumento de 50x das amostras betatizadas por 1h. (a) Amostra fundida a plasma; (b) Amostra fundida por indução



Fonte: O autor

Seguindo o procedimento padrão da norma são apresentados na tabela 5 os valores médios e os desvios padrão obtidos para o tamanho de grão de cada amostra estudada.

Tabela 5 – Tamanhos médio de grão para as ligas Cu-Al-Ni fabricadas

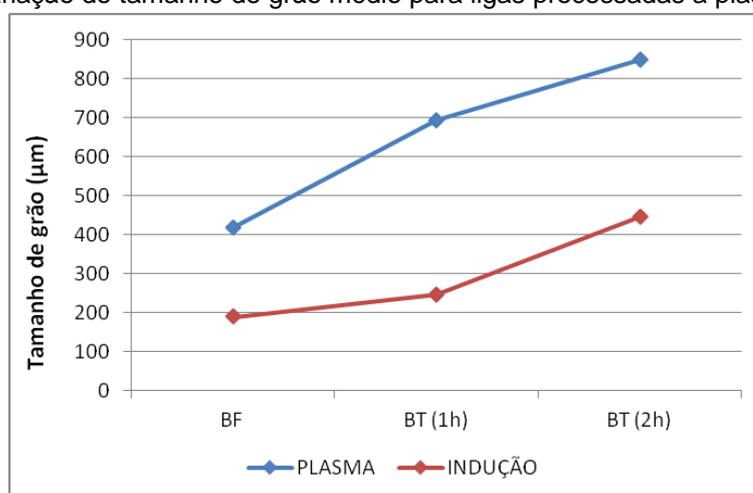
Amostra	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )
PLA_BF	417,8
PLA_BT_1h	693,6
PLA_BT_2h	848,3
IND_BF	189,2
IND_BT_1h	247,2
IND_BT_2h	445,0

Fonte: O autor

Como esperado, pode-se observar que o maior tempo de homogeneização durante a betatização leva ao aumento do tamanho de grão, confirmando um dos motivos citados para as variações observadas nas temperaturas de início e fim de transformação com a mudança do tempo de tratamento.

A figura 33 apresenta graficamente os resultados da tabela 5. Nele podemos observar que o processo de fusão a plasma apresentou tamanho de grão maior em todas as condições de processamento quando comparado à fusão por indução. No gráfico também observamos a tendência de crescimento de grãos com o tempo de betatização.

Figura 33 – Variação do tamanho de grão médio para ligas processadas a plasma e a indução



Fonte: O autor

Em geral, as amostras obtidas apresentaram grãos grandes, o menor tamanho de grão obtido nas amostras fundidas por indução pode ser explicado por uma maior taxa de resfriamento ou pela maior presença de óxidos e carbeto oriundos do processamento que podem atuar como refinadores de grão. Este fator tende a levar a fusão por indução a uma maior resistência mecânica e menor tendência de fratura intergranular, entretanto como discutido anteriormente devido à oxidação suas características de memória de forma são comprometidas.

Pelo tamanho de grão obtido nas ligas fabricadas os processos de fusão estudados se enquadram em processos convencionais de fusão no que diz respeito à taxa de solidificação. As taxas não chegaram a ser suficientes para obtenção de tamanhos de grão obtidos em processos considerados de rápida solidificação como *Melt Spinning* e o *Twin Roll Casting*. Como citado no trabalho de Agrawal e Dube (2018) nestes processos se obtém grãos da ordem de 50 µm devido à alta

velocidade de resfriamento e elimina-se a tendência de fratura intergranular nas ligas obtidas.

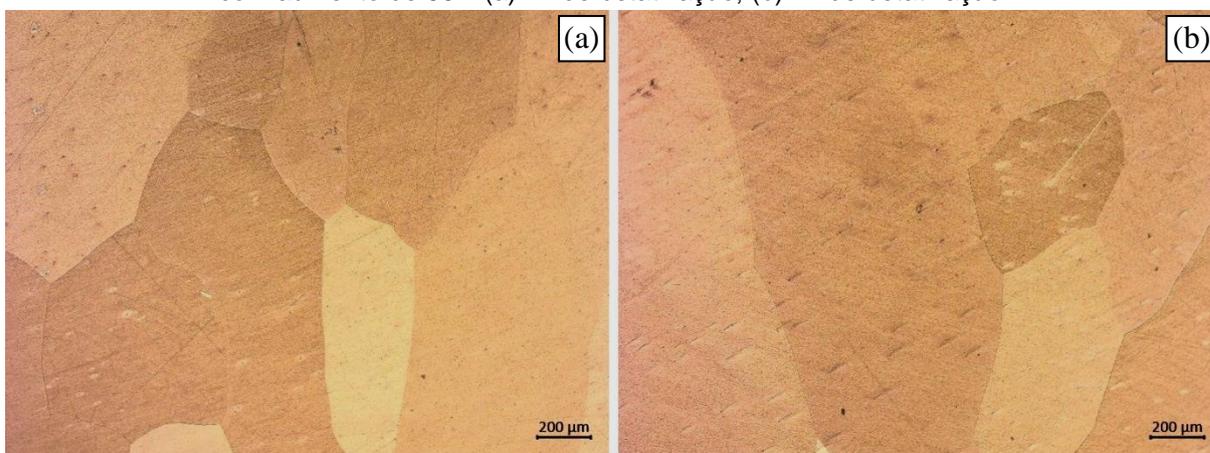
A partir do trabalho de autores como Oishi e Brown (1971) e Gama *et al.* (2006) podemos dizer que os tamanhos de grão obtidos nas sequências de fusão estudadas são condizentes com processos convencionais de fusão sem a adição de elementos quaternários, esses valores tendem a levar a ocorrência de fratura intergranular e conseqüentemente a maior fragilidade das LMF de base cobre. Para a redução no tamanho de grão em ambos os processos de fusão estudados se faz necessária a introdução de um elemento quaternário na liga que atue como refinador de grão, tendendo a levar as amostras a uma condição de fratura transgranular e conseqüentemente de maior resistência mecânica.

#### 4.2.3 Identificação das fases nas ligas fundidas a plasma

Com a análise das micrografias de microscopia ótica geradas após o ataque químico foi possível identificar a presença das fases austenítica e martensítica nas amostras estudadas.

Como pode ser visto na figura 34 as amostras produzidas a plasma apresentaram estrutura predominantemente austenítica a temperatura ambiente, resultado esperado pelas temperaturas de transformação encontradas anteriormente nas análises de DSC.

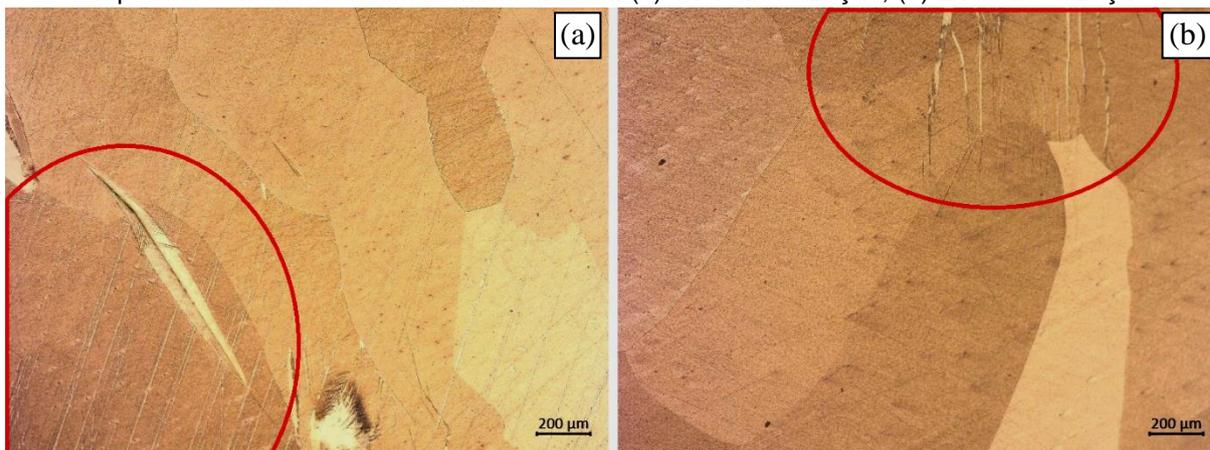
Figura 34 – Micrografias para amostras fundidas a plasma, fase austenita à temperatura ambiente e com aumento de 50x. (a) 1h de betatização; (b) 2h de betatização



Fonte: O autor

Apesar das temperaturas de transformação obtidas indicarem uma estrutura 100% austenítica em temperatura ambiente foi possível identificar de forma bastante restrita em algumas regiões das amostras fundidas a plasma pequenas agulhas de martensita, como mostrado na figura 35.

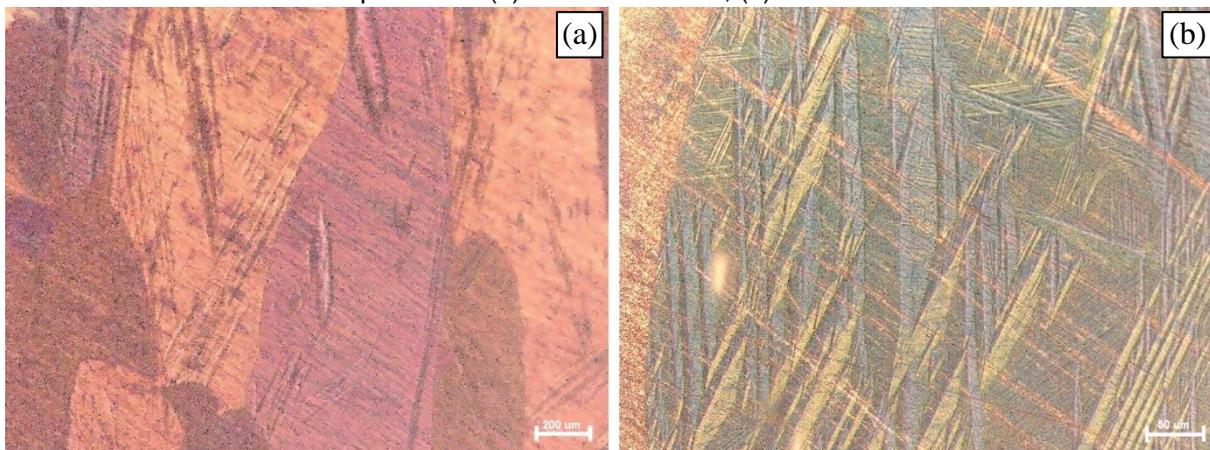
Figura 35 – Micrografias para amostras fundidas a plasma, pequenos traços de martensita à temperatura ambiente e com aumento de 50x. (a) 1h de betatização; (b) 2h de betatização



Fonte: O autor

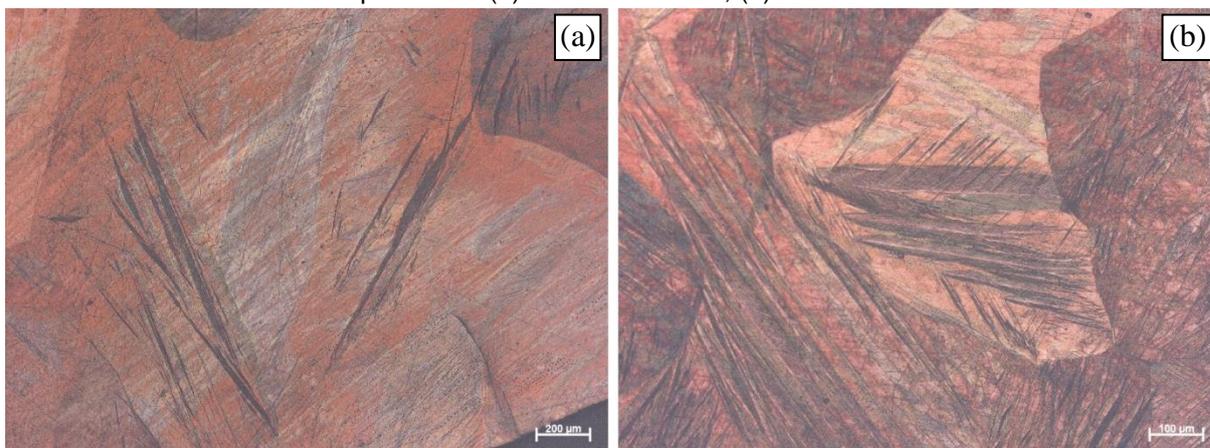
Com a realização do resfriamento das amostras a temperaturas abaixo de  $M_{50}$  foi possível observar mais claramente a presença das agulhas características da fase martensita nas ligas produzidas a plasma. As figuras 36 e 37 apresentam as micrografias geradas com as amostras em baixas temperaturas para as ligas betatizadas por uma hora e duas horas.

Figura 36 – Micrografias para amostras fundidas a plasma betatizadas por 1h, fase martensita à baixas temperaturas. (a) Aumento de 50x; (b) Aumento de 100x



Fonte: O autor

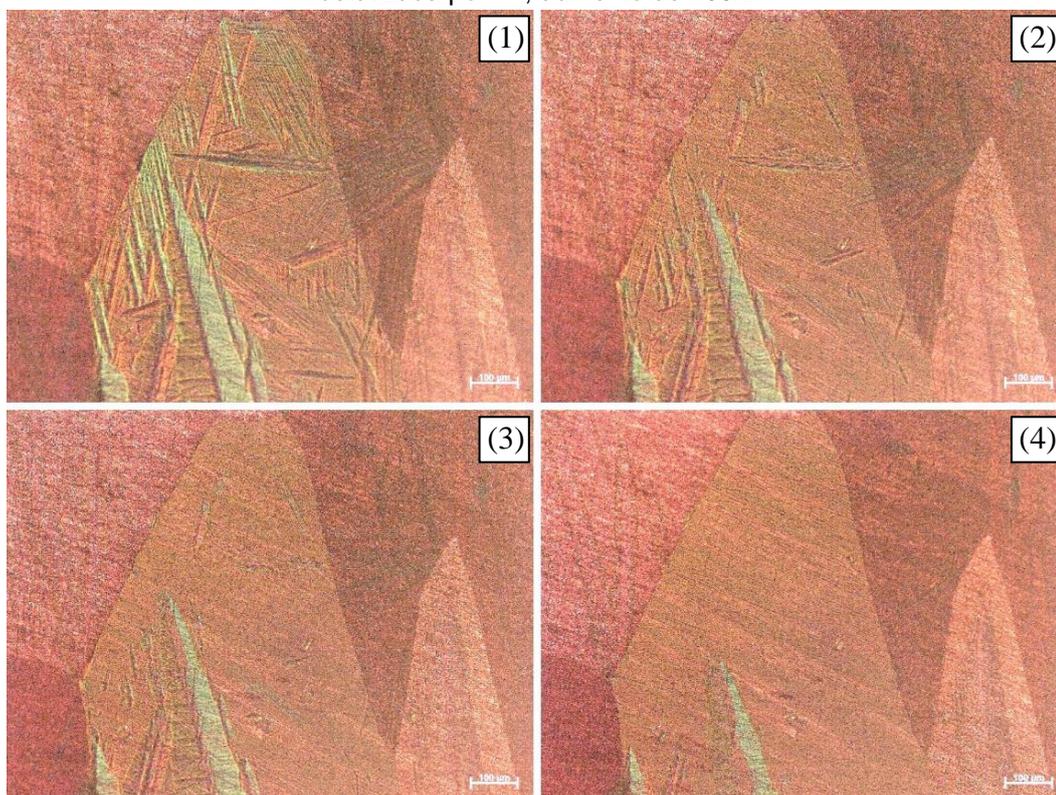
Figura 37 – Micrografias para amostras fundidas a plasma betatizadas por 2h, fase martensita à baixas temperaturas. (a) Aumento de 50x; (b) Aumento de 100x



Fonte: O autor

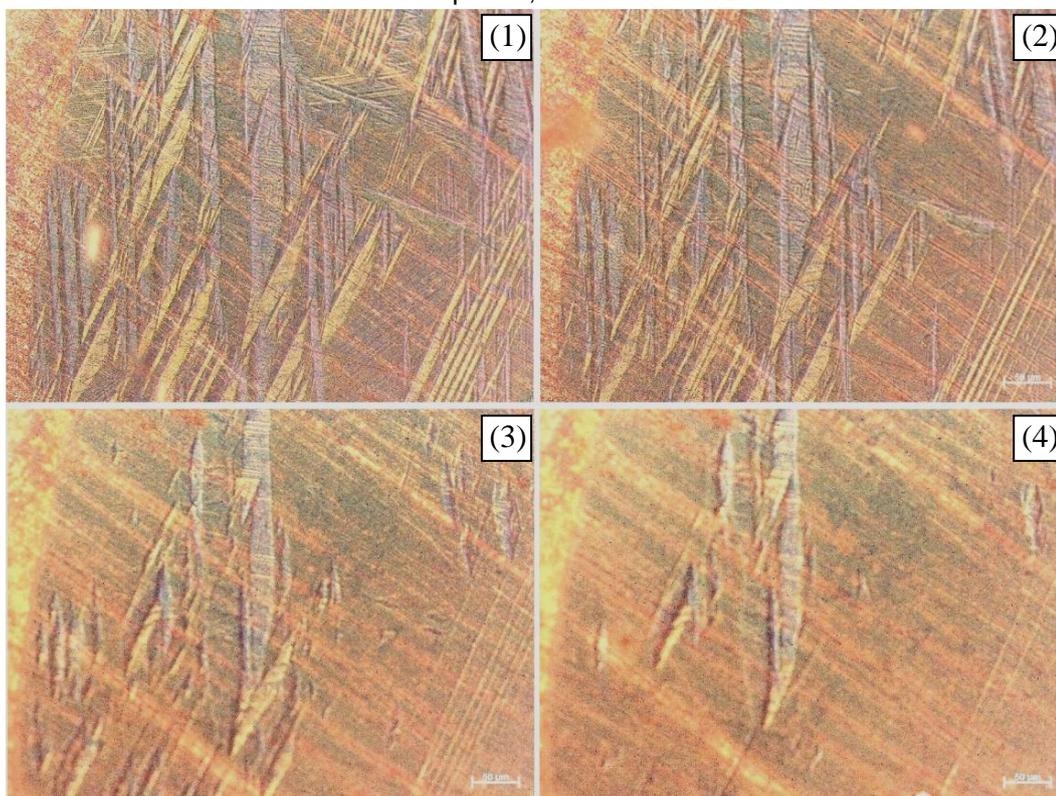
Com resfriamento das amostras e levando-as ao microscópio ótico enquanto entram em equilíbrio com a temperatura ambiente foi possível realizar um registro fotográfico da transformação reversa para as amostras fundidas a plasma, como pode ser visto na figura 38 para a amostra betatizada por 1h e na figura 39 para a amostra betatizada por 2h.

Figura 38 – Registro fotográfico da transformação martensítica para liga fundida a plasma e betatizada por 1h, aumento de 100x.



Fonte: O autor

Figura 39 – Registro fotográfico da transformação martensítica para liga fundida a plasma e betatizada por 2h, aumento de 100x



Fonte: O autor

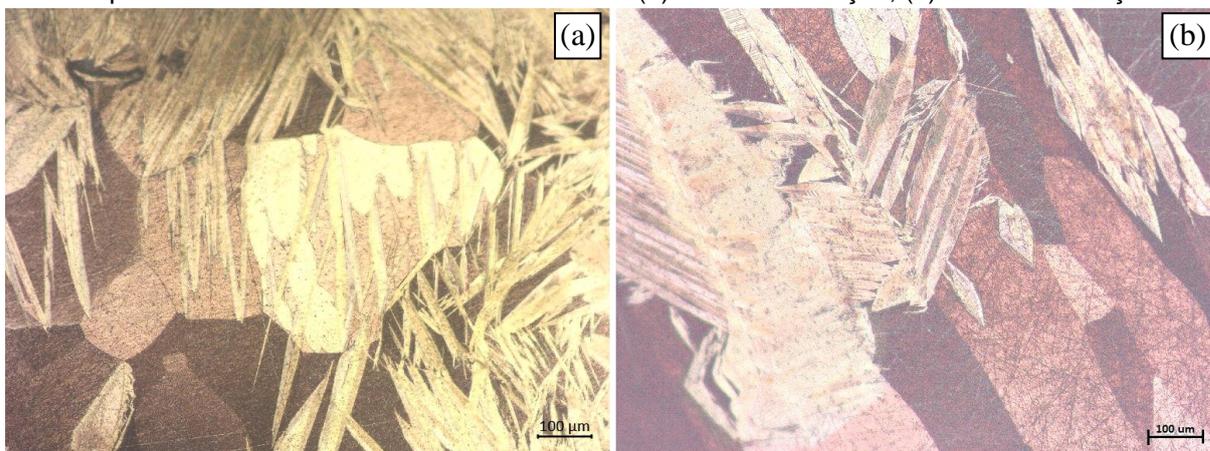
#### 4.2.4 Identificação das fases nas ligas fundidas por indução

Para as amostras fundidas por indução as micrografias geradas na MO e após o ataque químico mostraram a presença das fases austenítica e martensítica.

De acordo com os resultados obtidos nas análises de DSC as amostras apresentam na temperatura ambiente uma estrutura intermediária na transformação apresentando uma fração de fase martensítica e uma fração de fase austenítica. As micrografias na figura 40 indicam a presença das duas fases citadas para amostras fundidas por indução e betatizadas por uma e duas horas.

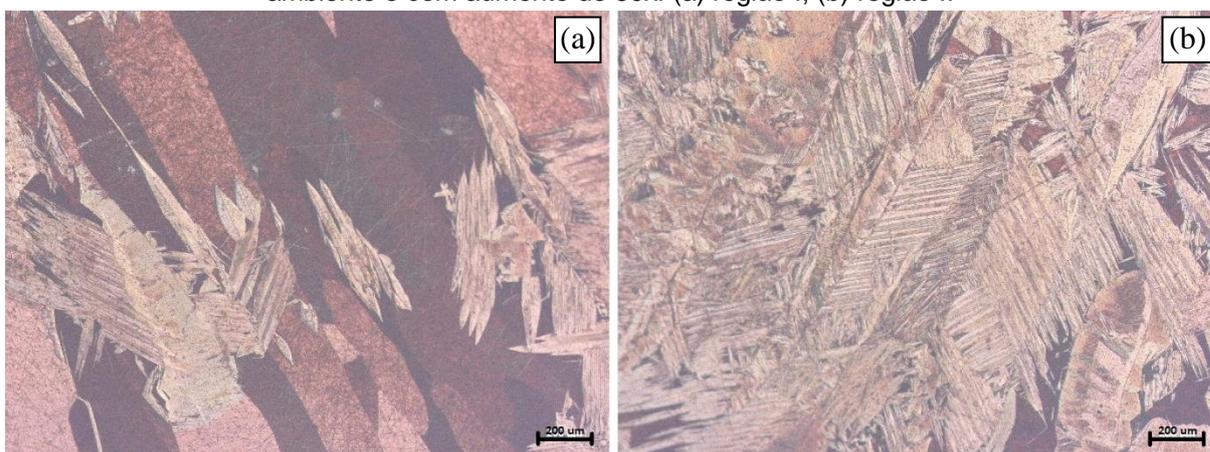
Apesar de todas as regiões da amostra apresentarem traços característicos tanto da fase martensítica quanto da fase austenítica foi possível identificar algumas regiões da amostra onde era evidente a maior fração da fase austenita presente já em outras regiões a fase em maior fração era a martensita. Tal característica pode indicar menor homogeneidade das amostras fundidas pelo processo de indução. A figura 41 apresenta micrografias em diferentes regiões da amostra para a liga fundida por indução e homogeneizada na fase  $\beta$  por 2 horas.

Figura 40 – Micrografias para amostras fundidas por indução, fases martensita e austenita à temperatura ambiente e com aumento de 100x. (a) 1h de betatização; (b) 2h de betatização



Fonte: O autor

Figura 41 – Micrografias para amostra fundidas por indução e betatizada por 2 horas, à temperatura ambiente e com aumento de 50x. (a) região I; (b) região II

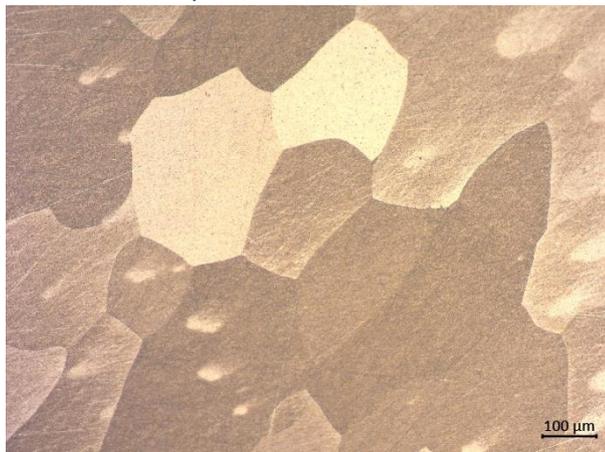


Fonte: O autor

Com o aquecimento das amostras com um soprador térmico foi possível observar uma estrutura formada 100% pela fase austenita nas amostras fundidas pelo processo de indução. A figura 42 apresenta uma micrografia gerada em altas temperaturas, acima da temperatura  $A_f$ , para a amostra que foi betatizada por uma hora.

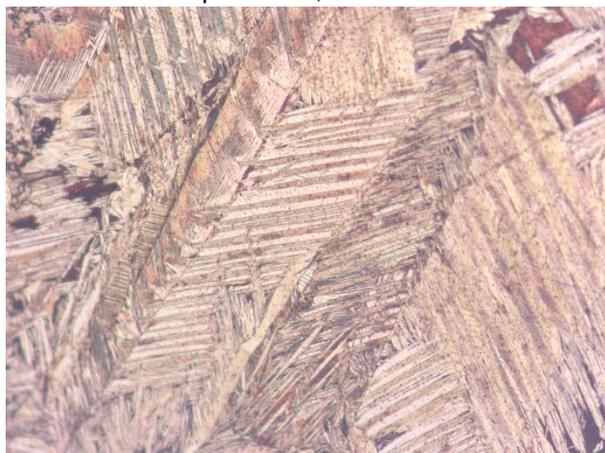
Já com o resfriamento das amostras a temperaturas inferiores a  $M_{50}$  foi possível observar a amostra fundida por indução com uma estrutura predominantemente martensítica. A micrografia da figura 43 apresenta uma estrutura martensítica visualizada após resfriamento da amostra que foi submetida a betatização por duas horas.

Figura 42 – Micrografia para amostra fundida por indução com 1h de betatização, fase austenita a altas temperaturas, aumento de 100x.



Fonte: O autor

Figura 43 – Micrografia para amostra fundida por indução com 2h de betatização, fases martensita a baixas temperaturas, aumento de 100x.



Fonte: O autor

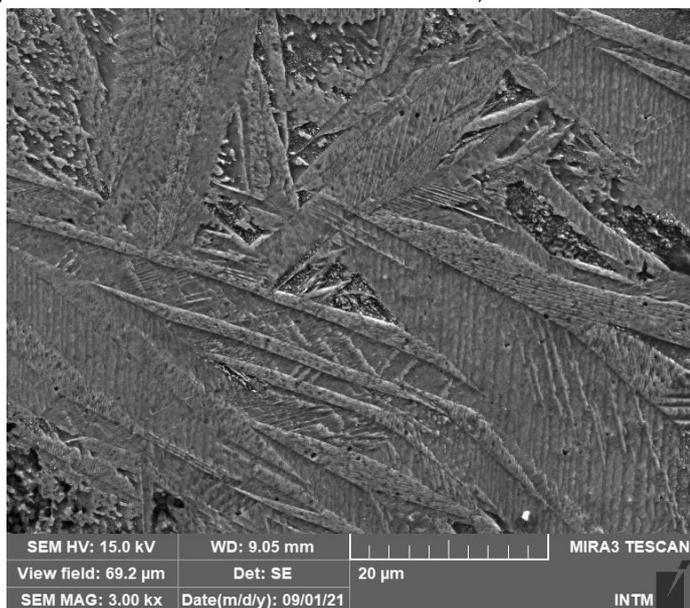
### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

#### 4.3.1 Identificação das fases martensita e austenita

Na análise de MEV também foi possível observar os traços característicos das fases martensita e austenita nas ligas processadas a plasma e por indução. No MEV todas as micrografias foram geradas a temperatura ambiente.

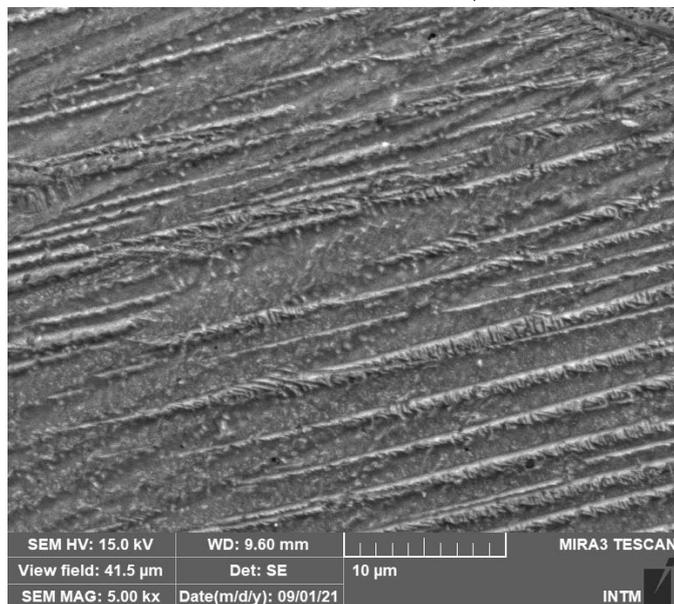
Similarmente as micrografias de MO e de acordo com as temperaturas de transformação pode-se observar maior concentração de fase martensita nas amostras fundidas pelo processo de indução, como visto nas figuras 44 e 45.

Figura 44 – Micrografia para amostra fundida por indução com 1h de betatização, identificação das agulhas características da fase martensita, aumento de 3000x.



Fonte: O autor

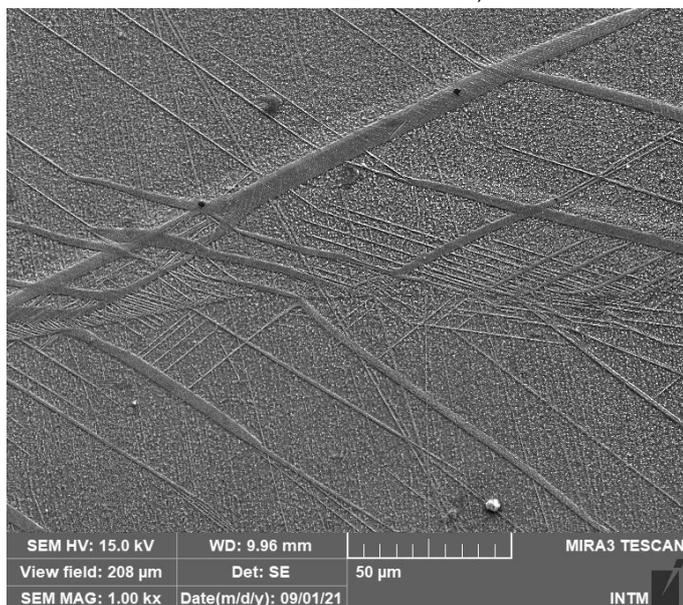
Figura 45 – Micrografia para amostra fundida por indução com 2h de betatização, identificação das agulhas características da fase martensita, aumento de 5000x.



Fonte: O autor

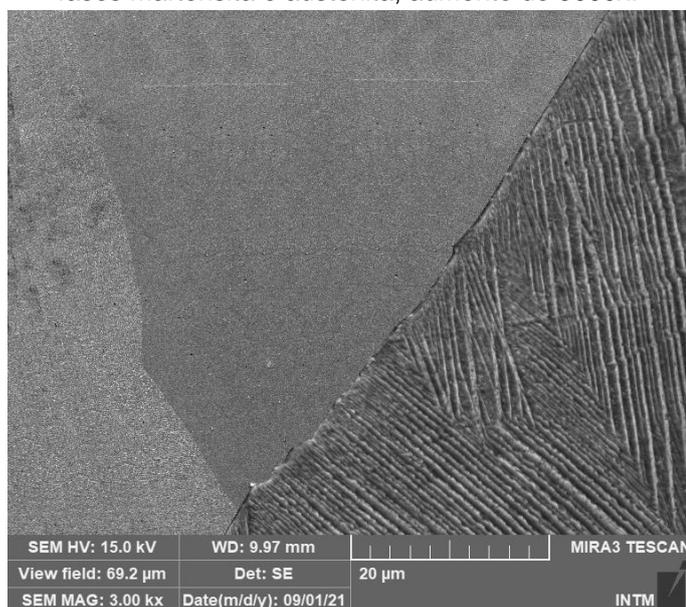
Nas amostras fundidas a plasma, apesar de se apresentarem predominantemente na fase austenita, foi possível observar em algumas regiões as agulhas de martensita nas micrografias de MEV. A identificação desta estrutura pode ser observada nas figuras 46 e 47.

Figura 46 – Micrografia para amostra fundida a plasma com 1h de betatização, identificação de agulhas de martensita em matriz austenita, aumento de 1000x.



Fonte: O autor

Figura 47 – Micrografia para amostra fundida a plasma com 2h de betatização, identificação das fases martensita e austenita, aumento de 3000x.



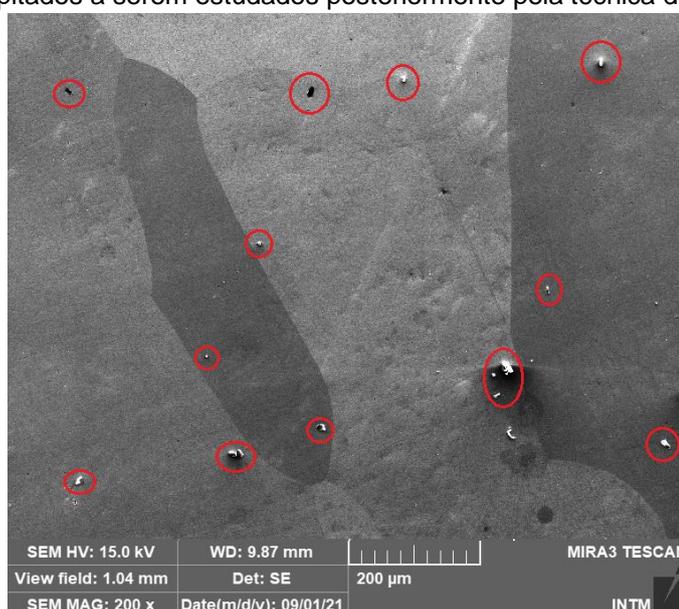
Fonte: O autor

Na figura 47 também é possível identificar de forma mais clara a presença das duas fases coexistindo na temperatura da análise. Nesta região da amostra foi possível identificar de forma mais clara os contornos de grão e grãos predominantemente martensíticos e outros predominantemente austeníticos.

#### 4.3.2 Identificação de precipitados e/ou porosidades

Devido a maior resolução das micrografias no MEV foi possível identificar com mais facilidade alguns defeitos e analisá-los posteriormente pela técnica de EDS. Alguns precipitados se apresentaram com coloração esbranquiçada e outros na cor preta, como visto na figura 48. Nos resultados da técnica de EDS descritos posteriormente foi possível identificar os precipitados bem como classificar algumas das marcas nas micrografias como porosidades.

Figura 48 – Micrografia para amostra fundida a plasma com 2h de betatização, identificação de precipitados a serem estudados posteriormente pela técnica de EDS



Fonte: O autor

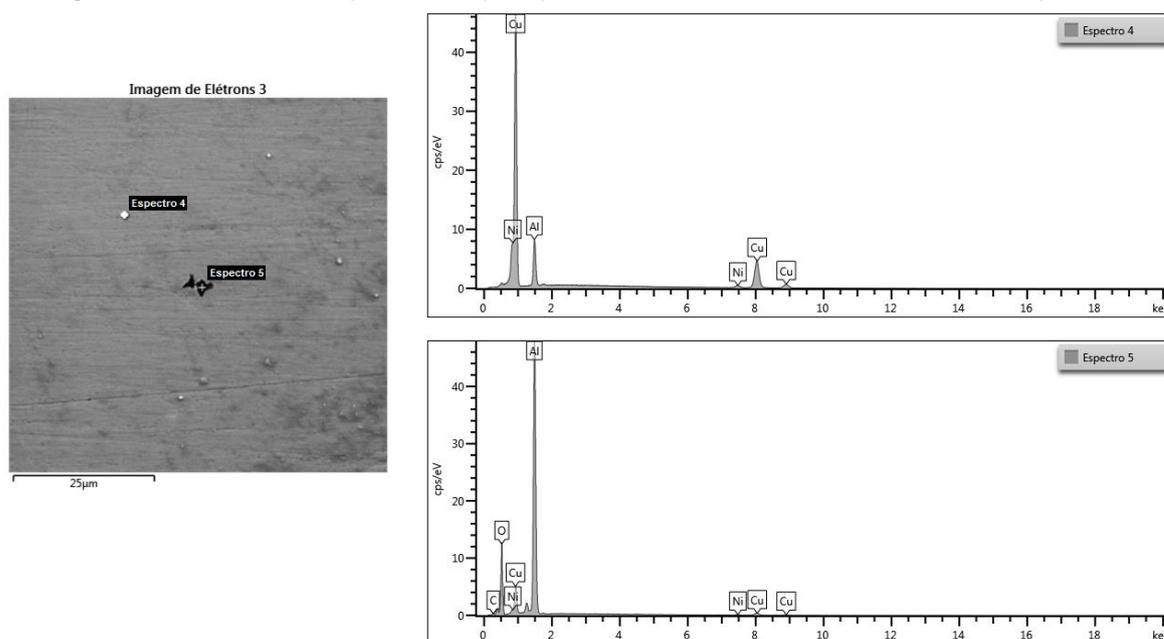
## 4.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

### 4.4.1 Identificação dos precipitados

A técnica de EDS pontual foi usada para tentar identificar os precipitados oriundos do processamento das ligas, dentre os encontrados foi identificada a presença óxidos de cobre e alumínio em maior concentração, pôde-se também identificar porosidades.

A figura 49 mostra a análise EDS pontual feita em duas regiões distintas de uma das amostras fundida a plasma, o espectro 4 na região de cor cinza e o espectro 5 no precipitado de cor preta.

Figura 49 – Análise EDS pontual de precipitados em uma das amostras fundidas a plasma



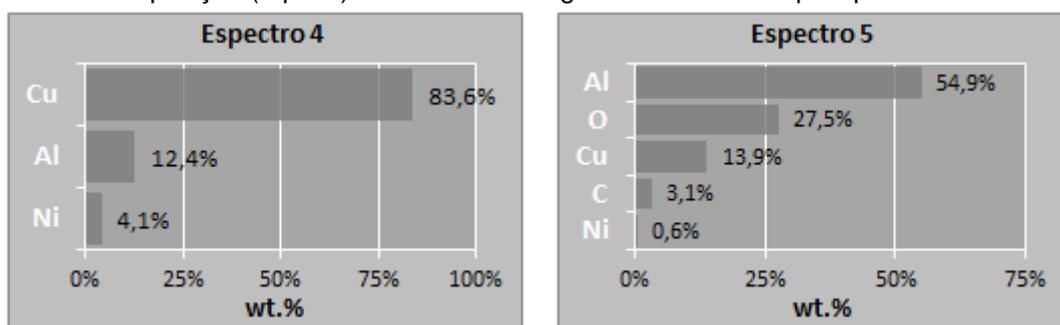
Fonte: O autor

Podemos identificar na região de matriz cinza (Espectro 4) a presença apenas dos elementos formadores da liga Cu-14Al-4Ni (%peso) e em composição em massa próxima à da liga estudada.

Na partícula de cor preta da amostra (Espectro 5) foi observada a presença considerável de oxigênio e carbono além dos elementos de liga esperados. A presença de cobre e níquel ficou bem abaixo do percentual da liga estudada, enquanto a de alumínio foi maior, identificando o precipitado como sendo rico em alumínio.

A figura 50 mostra a composição em massa para os elementos químicos encontrados na matriz (espectro 4) e no precipitado (espectro 5).

Figura 50 – Composição (%peso) encontrada na região da matriz e no precipitado rico em alumínio



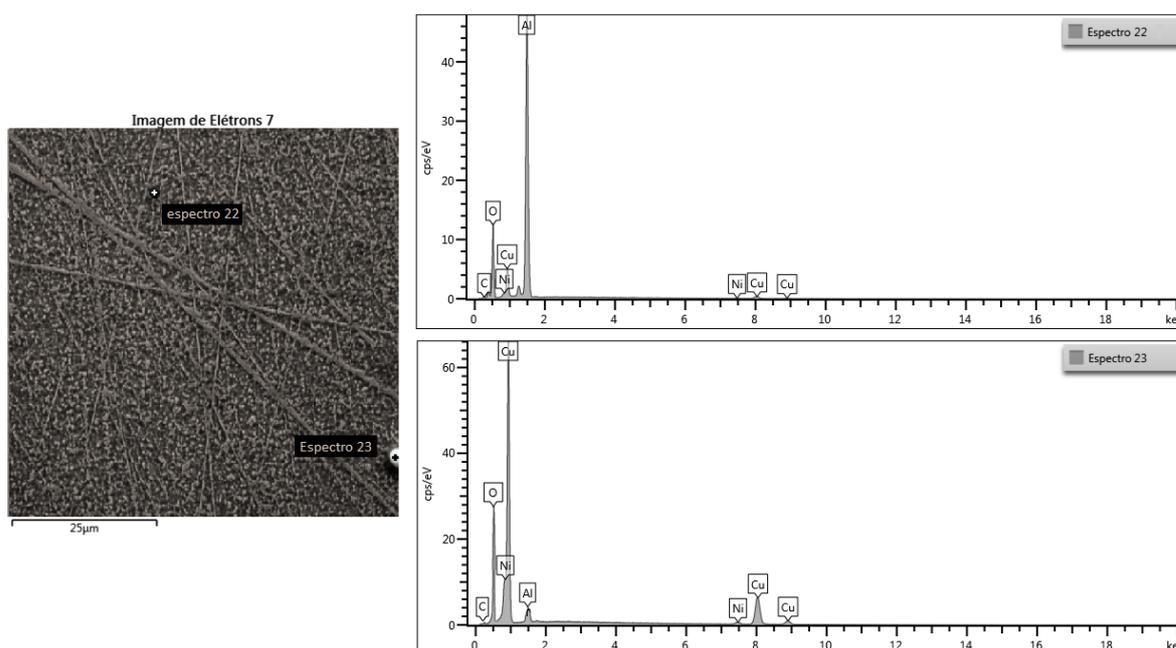
Fonte: O autor

A composição do espectro 5 nos permite caracterizar tal precipitado como sendo predominantemente óxido de alumínio proveniente da oxidação da liga durante o processo de fusão.

Analisando a composição química na região da matriz podemos identificar uma perda de alumínio em relação a composição nominal da liga.

A figura 51 apresenta a análise EDS pontual realizada em dois precipitados de uma amostra fundida por indução. Um com coloração mais escura (espectro 22) e outro com coloração mais clara (Espectro 23).

Figura 51 – Análise EDS pontual de precipitados em uma das amostras fundidas por indução



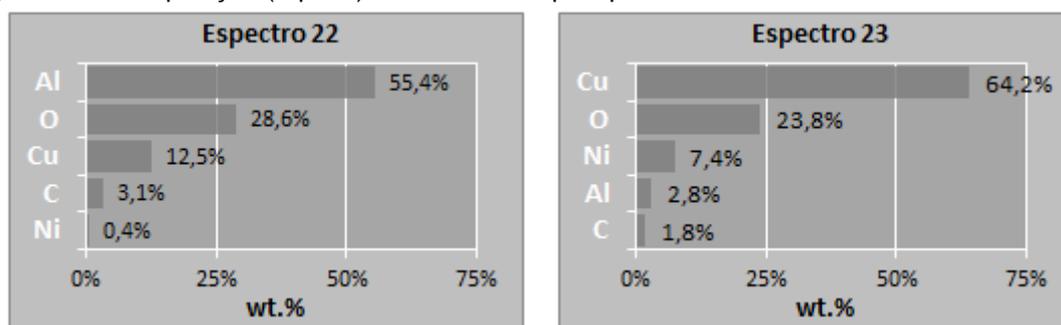
Fonte: O autor

Na região mais escura da amostra a análise também identificou a presença em quantidade considerável de Oxigênio e Alumínio com presença dos elementos de liga Cu e Ni bem abaixo do nominal da liga. Este precipitado também é rico em alumínio e pode ser caracterizado como óxido de alumínio.

O precipitado mais claro (Espectro 23) foi identificado como rico em cobre e apresentou quantidades bem abaixo do nominal da liga para o Al e Ni. O alto percentual de oxigênio encontrado no ponto sugere uma partícula de óxido de cobre.

Na figura 52 observamos a composição dos precipitados (%peso) para os espectros 22 (Rico em alumínio) e 23 (Rico em cobre) encontrados na análise.

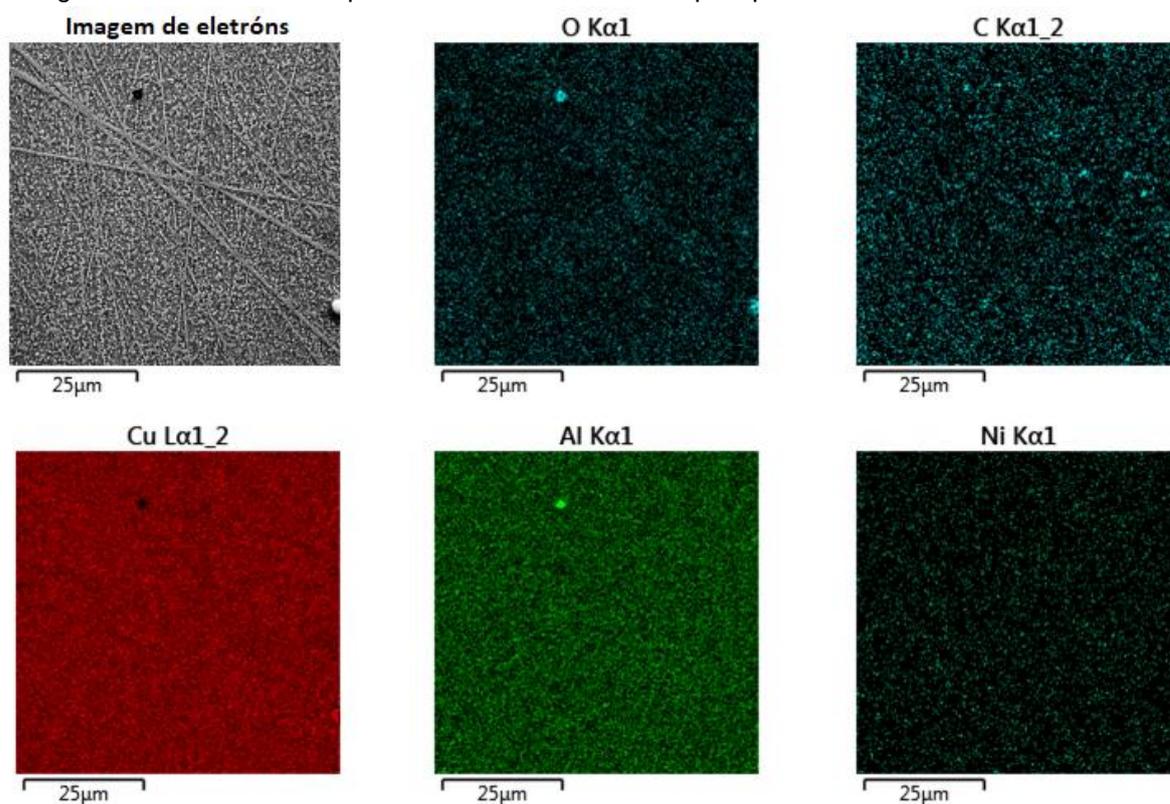
Figura 52 – Composição (%peso) encontrada no precipitado rico em alumínio e no rico em cobre



Fonte: O autor

Na mesma região da análise da figura 51 foi realizado um mapeamento por EDS onde também foi possível identificar a partícula rica em Al e O, como também a partícula rica em Cu e O. O mapeamento está representado na figura 53, onde cada cor corresponde a um elemento químico encontrado.

Figura 53 – Análise de mapeamento EDS identificando precipitados ricos em alumínio e cobre



Fonte: O autor

Podemos observar que na região das partículas tem predominância das cores correspondentes aos elementos químicos predominantes nelas. Alumínio e Oxigênio na partícula escura e Cobre e Oxigênio na partícula esbranquiçada. Tal resultado

reforça a ideia de precipitados de óxidos de cobre e alumínio dispersos pelas ligas fabricadas.

Precipitados similares a estes, identificados como óxido de alumínio ou de cobre, foram encontrados em todas as ligas fabricadas tanto pelo processo de fusão a plasma quanto pelo processo por indução.

Entretanto, foi identificada a presença em maior quantidade de óxidos nas ligas fabricadas por indução. Isso confirma a análise realizada nas micrografias das amostras como polidas apresentadas anteriormente, onde supomos a presença de óxidos de cobre e a oxidação dos demais elementos de liga. Consequentemente ocorre a alteração na composição teórica da liga levando a temperaturas de transformação diferentes das esperadas.

Podemos confirmar o processo de fusão por indução estudado como sendo mais exposto a oxidação dos metais durante o processamento e a menor eficiência da proteção com purga de argônio quando comparada a proteção do processo de fusão a plasma.

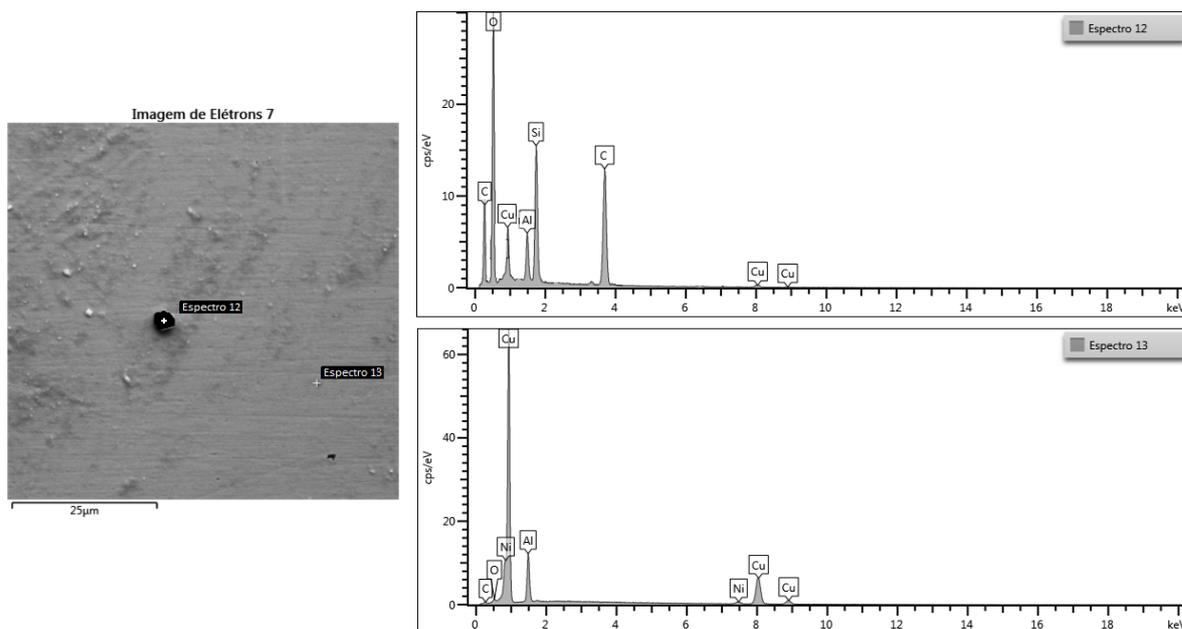
Alguns dos precipitados foram identificados como possíveis porosidades, devido ao alto teor de silício e carbono encontrado. Porosidades podem ser classificadas no EDS pelo silício presente nas lixas que se deposita durante o processo de lixamento na preparação metalográfica.

A figura 54 mostra uma análise de EDS onde uma partícula da micrografia com coloração escura (Espectro 12) foi caracterizada com grandes percentuais de Silício, Carbono e Oxigênio. Esta análise nos permite caracterizar essa região como uma porosidade. Na mesma figura o espectro 13 localizado na matriz apresenta composição condizente com a composição teórica da liga estudada.

As análises de EDS pontuais realizadas na região da matriz (Como o espectro 4 das figuras 50 e o espectro 13 da figura 54) encontraram porcentagem próxima à da liga estudada. Porém a composição de alumínio sempre foi identificada um pouco abaixo do nominal, em torno de 12%. Isso identifica o alumínio como o elemento de liga mais propenso a perdas ou oxidação.

Como conhecido na bibliografia sobre LMF a diminuição do teor de alumínio na ligas Cu-Al-Ni aumenta as temperaturas de transformação, sendo este um dos fatores para nos ensaios de DSC terem sido encontradas temperaturas maiores do que as esperadas.

Figura 54 – Análise EDS pontual de precipitados em uma das amostras fundidas por indução



Fonte: O autor

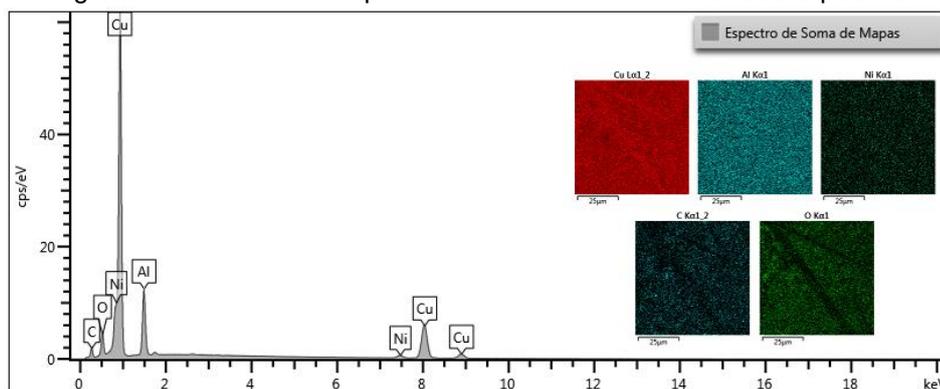
#### 4.4.2 Análise qualitativa da composição química das ligas

Para analisar de forma qualitativa a composição química das ligas foi utilizada a técnica de EDS em diferentes regiões da amostra e a técnica de mapeamento que faz uma análise química em toda a micrografia de MEV.

Os valores médios obtidos de todas as análises foram usados para comparar as amostras fundidas a plasma e por indução. O objetivo foi tentar evidenciar o maior desequilíbrio na composição química nas amostras processadas por indução.

A figura 55 mostra uma análise de mapeamento por EDS para uma amostra fundida a plasma no estado bruto de fusão.

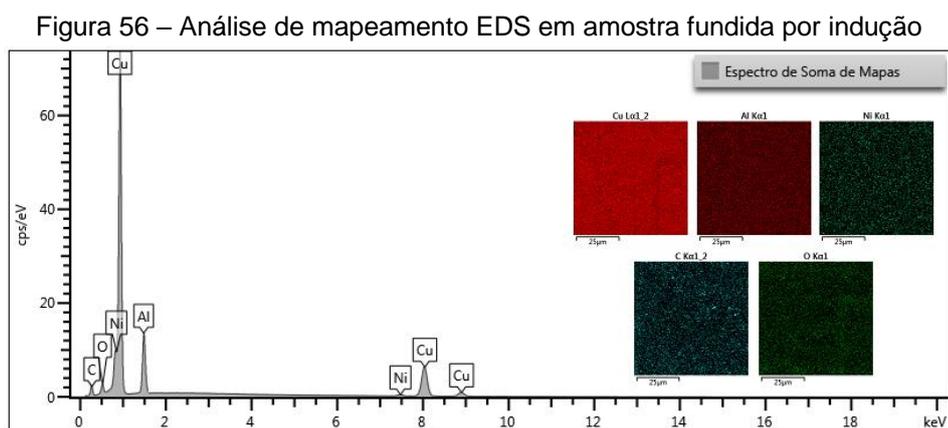
Figura 55 – Análise de mapeamento EDS em amostra fundida à plasma



Fonte: O autor

A figura 56 mostra uma análise de mapeamento por EDS para uma amostra fundida por indução no estado bruto de fusão.

Nas duas figuras podemos observar pelo espectro gerado que o mapeamento detectou a presença dos elementos formadores da liga em estudo e também picos consideráveis de C e O

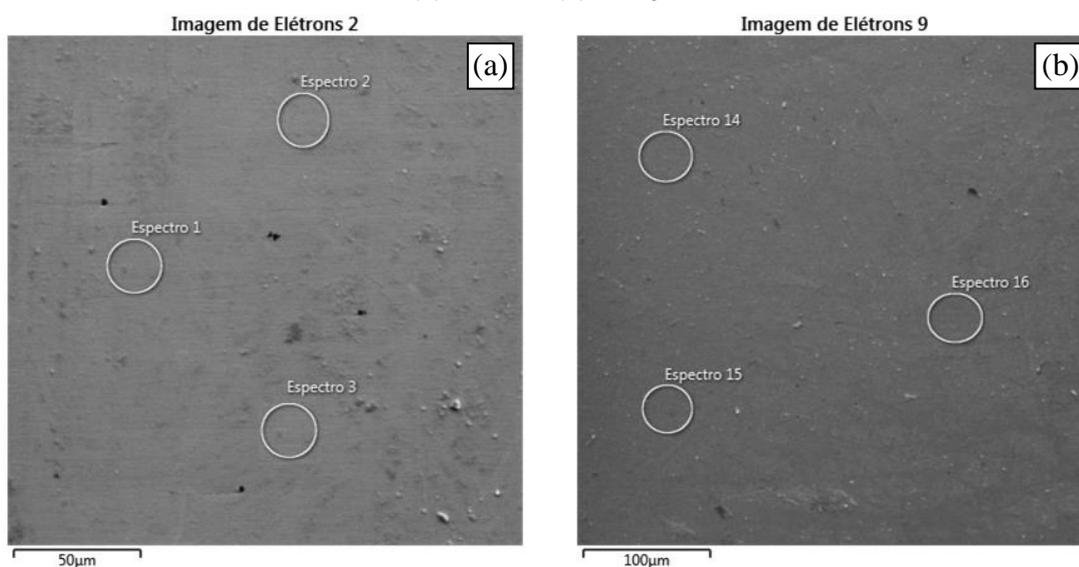


Fonte: O autor

A figura 57 mostram análises EDS feitas em diferentes regiões de uma amostra fundidas a plasma no estado bruto de fusão e de uma amostra fundida por indução no estado bruto de fusão.

Figura 57 – Análises EDS realizadas em diferentes regiões das amostras brutas de fusão.

(a) Plasma; (b) Indução



Fonte: O autor

A tabela 6 mostra a composição média para todas as regiões analisadas e todas as áreas mapeadas pelo EDS nas amostras brutas de fusão.

Tabela 6 – Composições (%peso) médias encontradas nas análises de EDS para amostras no estado bruto de fusão

PLASMA_BF (%peso)		INDUÇÃO_BF (%peso)	
Cu	80,3	Cu	79,7
Al	11,6	Al	10,2
Ni	3,8	Ni	3,1
C	2,9	C	5,1
O	1,3	O	1,9

Fonte: O autor

Analisando os dados da tabela observamos que as amostras fundidas por indução apresentaram maior percentual de Oxigênio, portanto maior quantidade de óxidos.

Além disso, foi possível analisar os percentuais de Carbono encontrados nas amostras, que é muito maior nas amostras fundidas a indução. O carbono é um elemento contaminante esperado no processo de fusão por indução devido a utilização da coquilha de grafite na etapa de solidificação.

As perdas nos elementos de liga formadores da liga Cu-14Al-4Ni foram mais acentuadas nas ligas produzidas por indução, tanto por contaminação do Oxigênio como de Carbono.

A tabela 7 apresenta os mesmos resultados, entretanto com a composição em massa apenas dos elementos formadores da liga em estudo. São apenas o encontrado na região da matriz da liga.

Tabela 7 – Composições (%peso) médias apenas de Cu, Al e Ni encontradas nas análises de EDS para amostras no estado bruto de fusão

PLASMA_BF (%peso)		INDUÇÃO_BF (%peso)	
Cu	83,9	Cu	85,7
Al	12,1	Al	11,0
Ni	4,0	Ni	3,4

Fonte: O autor

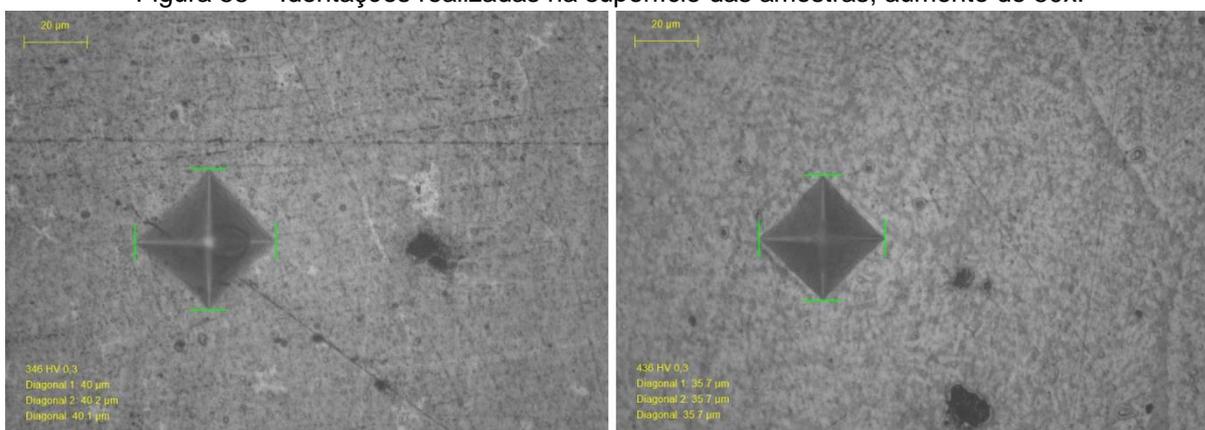
A técnica de EDS não é quantitativa, mas nos permite analisar comparativamente e de forma qualitativa os dois processos de fusão. Portanto, foram identificadas as maiores perdas de Alumínio e maiores contaminações de Carbono e Oxigênio nas ligas processadas por indução.

O fato de encontrarmos maior presença de óxidos de alumínio e cobre nas ligas processadas por indução nos permite dizer que houve maior perda desses elementos na matriz da liga, pela migração de Al e Cu para região do precipitado. Isso gera uma maior alteração na composição química da liga fundida por indução, resultando nas maiores temperaturas de transformação encontradas

#### 4.4 ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS

Os ensaios de dureza foram realizados nas amostras no estado como polido, antes do ataque químico. Depois de realizadas as identações o software do equipamento se encarrega de medir as diagonais e calcular o valor da dureza Vickers, a figura 58 mostra as algumas das identações realizadas na superfície das amostras.

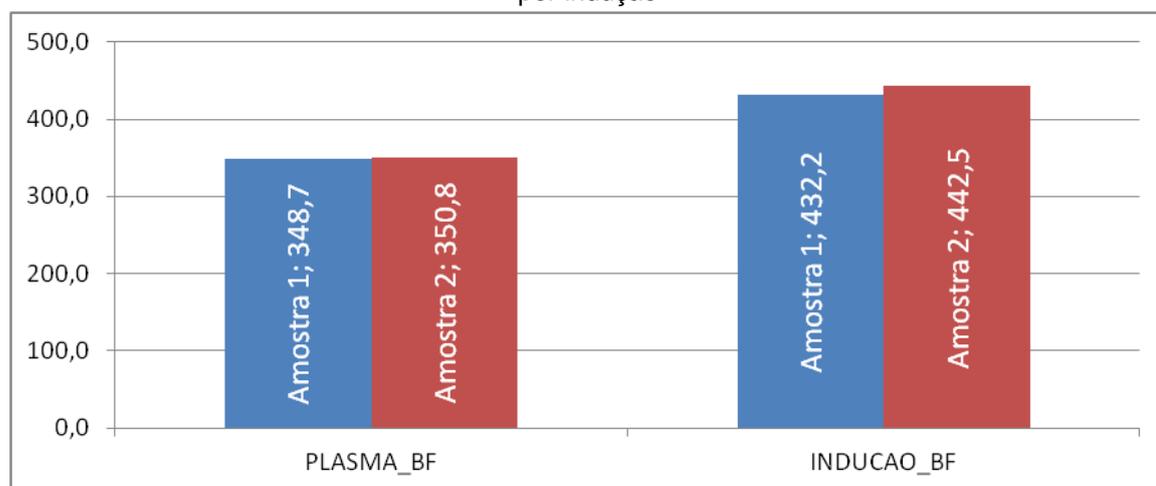
Figura 58 – Identações realizadas na superfície das amostras, aumento de 50x.



Fonte: O autor

Inicialmente foram analisadas as duas amostras no estado bruto de fusão fabricada por cada processo, de modo que se pudesse observar a reprodutibilidade das técnicas de fusão estudadas, a figura 59 apresenta graficamente os resultados para tais amostras.

Figura 59 – Microdureza Vickers para as duas amostras fundidas a plasma e para as duas fundidas por indução



Fonte: O autor

Pode-se observar que o valor médio entre as duas amostras pouco variou em ambos os processos, sendo a variação um pouco maior para a amostra fundida por indução o que indica uma possível menor reprodutibilidade no processo.

A tabela 8 mostra os resultados médios de dureza e os desvios padrão para todas as sequências de processamento estudadas.

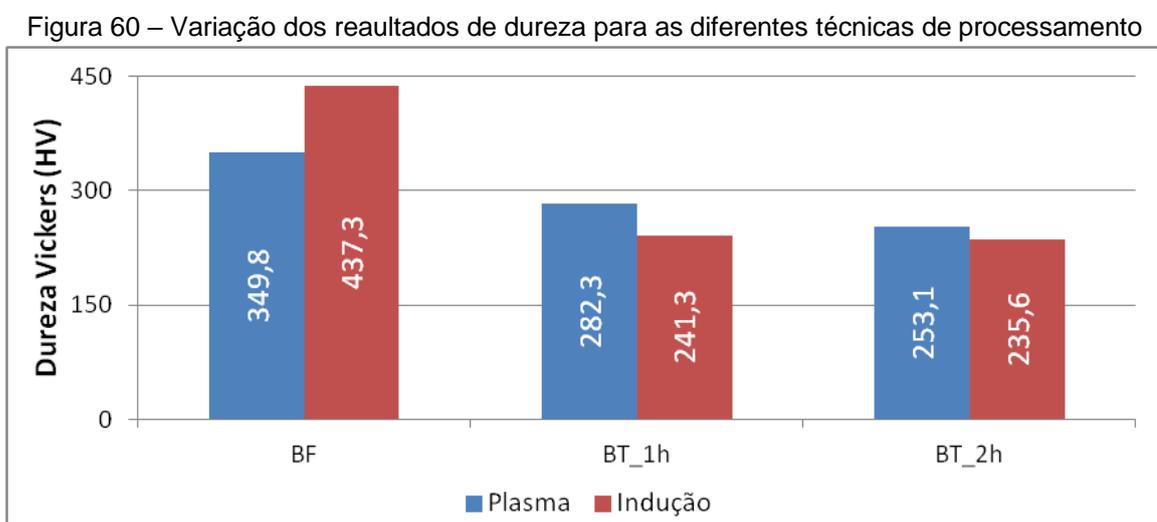
Tabela 8 – Resultados dos ensaios de dureza para as diferentes técnicas de processamento

Amostra	Dureza Média (HV)	Desvio Padrão (HV)
PLA_BF	349,8	10,4
PLA_BT_1h	282,3	10,8
PLA_BT_2h	253,1	10,8
IND_BF	437,3	12,7
IND_BT_1h	241,3	15,7
IND_BT_2h	235,6	18,6

Fonte: O autor

Tanto no estado bruto de fusão quanto no estado betatizado os desvios foram menores nas amostras fundidas a plasma, indicando uma maior homogeneidade no fundido e nas amostras betatizadas. Nas amostras betatizadas a presença das duas fases existindo em equilíbrio também contribui para o maior desvio padrão, visto que as diferentes fases apresentam propriedades diferentes.

A figura 60 apresenta graficamente os resultados da tabela 7, nela podemos observar como a dureza variou com a betatização por uma hora e duas horas e também entre as técnicas de fusão.



Fonte: O autor

Avaliando inicialmente o estado bruto de fusão a amostra produzida por indução apresentou maior dureza quando comparada a amostra fundida a plasma. Dois fatores justificam esta maior dureza: o menor tamanho de grão, pois quanto menor o grão maior a densidade de contornos e estes agem como uma barreira a movimentação de discordâncias endurecendo o material; e o maior teor de óxidos oriundos do processo, pois os óxidos na condição de um material cerâmico e quando dispersos numa matriz metálica agem como um reforço endurecedor.

Quando avaliamos a dureza das amostras após a betatização temos uma diminuição na propriedade em questão, essa diminuição ocorre principalmente devido ao aumento do tamanho de grão oriundo do tempo de homogeneização na fase  $\beta$  que foi observado nas análises de microscopia ótica. Tal característica também é observada na diminuição da dureza das amostras betatizadas por uma hora para as betatizadas por duas horas.

Observa-se que nas amostras betatizadas a dureza passa a ser maior para as amostras fundidas a plasma. Como os ensaios de dureza foram realizados a temperatura ambiente e levando em consideração as temperaturas de transformação encontradas, as amostras fundidas a plasma estão quase que totalmente na fase austenita enquanto as amostras fundidas a indução possui maior fração de fase martensita. Este fator explica a menor dureza das amostras fundidas

por indução e betatizadas, visto que diferentemente da martensita dos aços estas ligas apresentam uma fase martensítica mais dúctil em relação a austenita.

## 5 CONCLUSÕES

Em todas as amostras fabricadas foi possível identificar a transformação martensítica por técnicas de EDS, MO e MEV. As análises das micrografias permitiram identificar as fases martensita e austenita nas ligas fabricadas por ambos os processos de fusão.

A variação do tempo de tratamento não alterou as temperaturas de pico para as ligas processadas a plasma, já para as ligas fundidas por indução houve um pequeno aumento nessas temperaturas. A histerese se manteve para os dois processos de fusão quando se variou o tempo de betatização.

Tanto nas amostras fundidas a plasma como nas fundidas por indução o aumento do tempo de betatização fez aumentar as temperaturas  $M_f$  e  $A_s$  e diminuir  $M_s$  e  $A_f$ . Com essa variação nas temperaturas críticas foi observado a diminuição das amplitudes de aquecimento e resfriamento com o aumento do tempo de homogeneização na fase  $\beta$ .

As menores amplitudes de transformação e menor intervalo de temperatura para as transformações direta e inversa está associado ao maior tamanho de grãos nas ligas betatizadas por 2 horas.

Foi observado que as temperaturas de pico e a histerese foram maiores nas ligas processadas por indução. As análises de MO e EDS ajudaram a identificar a maior presença de elementos contaminantes (O e C) e maior perda nos elementos de liga (Al e Ni) nas amostras processadas por indução. Isso levou a um maior desequilíbrio na composição e maiores temperaturas de transformação encontradas para essas ligas.

Em todas as amostras fabricadas foram identificados a presença de porosidades e precipitados ricos em Al e O ou ricos em Cu e O. A maior quantidade desses precipitados foi visualizado nas ligas fundidas por indução.

Uma análise quantitativa por EDS mostrou menores teores de oxigênio e carbono nas ligas fundidas a plasma e conseqüentemente maior percentual de alumínio e níquel.

O processo de fusão a plasma levou a LMF com grãos maiores. Provavelmente a contaminação e a presença de óxidos identificada em maior quantidade nas ligas produzidas por indução atuaram como alteradores de grão.

Outra possibilidade é supor o processo a indução com uma maior taxa de resfriamento.

Como esperado, o maior tempo de betatização aumentou o tamanho de grão tanto nas ligas fundidas a plasma como nas fundidas por indução.

No estado bruto de fusão as amostras produzidas por indução apresentaram maior dureza, devido ao menor tamanho de grão e maior quantidade de precipitados agindo como endurecedores.

Após a betatização a dureza caiu em todas as ligas devido ao aumento do tamanho de grão. No estado betatizado as amostras fundidas por plasma apresentaram maior dureza devido a maior fração da fase martensita nas ligas fundidas a plasma.

Pelos resultados obtidos o processo de fusão a plasma tem maior eficiência contra a oxidação e apresenta menor perda nos elementos de liga durante a fusão, sendo mais viável a fabricação de LMF. O processo de fusão por indução apresentou contaminação mais evidente de O e C o que desequilibrou a composição da liga e variou as temperaturas de transformação. Entretanto os dois processos obtiveram sucesso em produzir uma liga que apresente as características de memória de forma.

Os dois processos apresentaram boa repetibilidade com pouca variação nas temperaturas de transformação e nos valores de microdureza para as amostras produzidas pela mesma sequência de processamento. Entretanto a variação foi maior nas ligas fundidas por indução

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparar a fabricação de diferentes ligas Cu-Al-Ni pelos processos de fusão a plasma e de indução;
- Comparar a fabricação de ligas da família NiTi pelos processos de fusão a plasma e de indução.
- Avaliar a fabricação da liga Cu-14Al-4Ni com adição de elementos quaternários, como Mn e Ti;
- Estudar o tratamento de betatização em diferentes temperaturas de homogeneização na fase  $\beta$ ;
- Fazer uma avaliação mais apurada da repetibilidade dos processos de fusão estudados.
- Estudar a superfície de fratura nas ligas fabricadas.

## REFERÊNCIAS

AGRAWAL, A.; DUBE, R. K. Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 750, p. 235–247, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL. **ASM Handbook Vol. 3: Alloy phase diagrams**. Ohio. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL. **ASM Handbook Vol. 9: Metallography and Microstructures**. Ohio. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E407: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**. Pennsylvania. 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E118: Standard test methods for chemical analysis**. Pennsylvania. 2004.

AWAN, I. Z.; KAHN, A. Q. Fascinating shape memory alloys. **Journal Chemical Society of Pakistan**, v. 40, p. 1–24, 2018.

ARAUJO, 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**, v. 209, p. 3657–3664, 2009.

BARBER, Z. H.; CLYNE, T. W.; SITTNER, P. Smart materials. **Materials Science and Technology**, v. 30 (13a), p. 1515–1517, 2014.

BELKAHLA, S.; FLORES ZUÑIGA, H.; GUENIN, G. Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 169, p. 119–124, 1993.

COELHO, R. S. A.; GOMES, R. M.; MELO, T. A. Estudo das propriedades térmicas e microestruturais da liga Cu-11,8Al-0,5Be passíveis de memória de forma. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS. 22., 2016, Natal. **Anais [...]**. Natal: CBECiMat, 2016.

DUERIG, T. W.; MELTON, K. M.; STOCKEL, D.; WAYMAN, C. M. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. London: Butterworth-Heinemann, 1990.

ELAHINIA, H. M. **Shape memory alloy actuators: Design, fabrication and experimental evaluation**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016.

FAIRWEATHER, J. A. **Designing with active materials: An impedance based approach**. 1998. 196f. PhD Thesis - Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, 1998.

GAMA, J. L. L.; DANTAS, C. C.; QUADROS, N. F.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Microstructure-mechanical property relationship to copper alloys with shape memory during thermomechanical treatments. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, p. 77–87, 2006.

GONZALEZ, C. H. **Obtenção e caracterização das ligas  $\beta$ -CuSn e  $\beta$ CuZnSn com efeito memória de forma**. 1993. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1993.

GONZALEZ, C. H. **Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre**. 2002. 179f. These - L'institut National Des Sciences Appliquees De Lyon, Lyon, 2002.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing: Materials, processes and systems**. 4. ed. Pennsylvania: John Wiley & Sons, 2010. cap. 11, p. 205-257.

JIANG, S.; ZHANG, Y. Microstructure evolution and deformation behavior of as-cast NiTi shape memory alloy under compression. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, p.90–96, 2012.

KUMAR, P. K.; LAGOUDAS, D. C. **Shape memory alloys: Modeling and engineering applications**. Texas: LLC, 2008. cap. 1, p. 1-51.

LEXCELLENT, C. **Shape memory alloys handbook**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

LOPEZ-FERREÑO, I.; BRECZEWSKI, T.; RUIZ-LARREA, I.; LOPEZ-ECHARRI, A.; NÓ, M. L.; SAN JUAN, J. Thermal treatments and transformation behavior of Cu–Al–Be shape memory alloys. **Journal of alloys and compounds**, v. 577, p. 5463–5467, 2013.

MITWALLY, M.; FARAG, M. Effect of cold work and annealing on the structure and characteristics of NiTi alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 519, p. 155–166, 2009.

MONTECINOS, S.; CUNIBERTI, A. Martensitic transformation and grain size in a Cu-Al-Be alloy. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 149–155, 2012.

NAYAN, N.; GOVIND, G.; SAIKRISHNA, C. N.; RAMAIAH, K. V.; BHAUMIK, S. K.; NAIR, K. S.; MITAL, M. C. Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible. **Materials Science and Engineering A**, v. 465, p. 44–48, 2017.

NNANCHI, P.; YOUNIS, A.; GONZÁLEZ, S. A review on shape memory metallic alloys and their critical stress for twinning. **Intermetallics**, v. 105, p. 61–78, 2019.

OISHI, K.; BROWN, L. C. Stress-induced martensite transformation in Cu-Al-Ni alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 2, p. 1971–1977, 1971.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

OLIVEIRA, D. F. **Determinação das propriedades termomecânicas de ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Be com efeito memória de forma para utilização como atuadores mecânicos**. 2009. 64f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

OLIVEIRA, C. A. N. **Caracterização termoelástica de atuadores helicoidais da liga Cu-Zn-Al com memória de forma**. 2007. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

RECARTE, V.; PÉRAZ-LANDEZABAL, J. I.; RODRÍGUEZ, P. P.; BOCANEGRA, E. H.; NÓ, M. L.; SAN JUAN, J. Thermodynamics of thermally induced martensitic transformations in Cu–Al–Ni shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 52, p. 3941–3948, 2014.

SALVETR, P.; SKOLÁKOVÁ, A.; KOPECEK, J.; NOVÁK, P. Properties of Ni-Ti-X shape memory alloys produced by arc re-melting. **Materials Science and Engineering A**, v. 23 (2), p. 141–146, 2017.

SILVA, N. J.; OLIVEIRA, C. A. N.; GONZALEZ, C. H.; DE ARAUJO, C. J.; ALVES, K. G. B. Estudo das propriedades de uma liga Ni-Ti com efeito de memória de forma

submetida a ECAE e tratada termicamente. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS. 21., 2014, Cuiabá. **Anais [...]**. Cuiabá: CBECiMat, 2014.

SUKANYA, D.; KAMAKSHI, D. Smart materials. **International Journal of Clinical Dentistry**, v. 7 (3), p. 215–220, 2014.

VIRGOLINO, F. S. S. **Comportamento em fadiga termomecânica de fios de liga com memória de forma Ni-Ti-Cu**. 2017. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.