

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

REFUSÃO SUPERFICIAL A LASER DA LIGA COM MEMÓRIA DE FORMA
Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% PESO)

Murillo Romero da Silva

São Carlos
2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**REFUSÃO SUPERFICIAL A LASER DA LIGA COM MEMÓRIA DE FORMA
Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% PESO)**

Murillo Romero da Silva

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Dr. Piter Gargarella

Agência Financiadora: FAPESP (processo nº 2015/04134-7) e ao CNPq
(processo nº 132132/2015-0)

São Carlos

2017

DEDICATÓRIA

Aos meus familiares, com carinho, e a quem também realmente interessar a leitura.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2014)

“Time moves in one direction, memory another. We are that strange species that constructs the artefacts intended to counter the natural flow of forgetting.”

William Gibson



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Murillo Romero da Silva, realizada em 10/02/2017:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Bolfinari', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Claudemiro Bolfinari
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Shyinti Kiminami', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Eric Marchezini Mazzer', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer
UFMG

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Claudemiro Bolfarini por todos os anos de orientação e aprendizado e pelas diversas oportunidades apresentadas.

Ao Prof. Piter Gargarella pela amizade, orientação e pelos diversos ensinamentos durante a minha formação.

A minha família pelo amor e carinho incondicional, e por sempre incentivar e acreditar no meu estudo.

A minha namorada Ana Elisa Quintal pela parceria, pelo carinho, pelo incentivo e pela paciência.

Aos amigos Thiago Pama, Antônio Lourenço, Eric Mazzer, Witor Wolf, Lucas de Castro, Ana Virgínia, Bráulio de Oliveira, Gabriel Asato, Guilherme Zepon, Francisco Cury, Marília Sonogo, Talita Rigolin, Kaique Tossi, Lucas Otani e Renato Strozzi pelos cafés e conversas descontraídas dentro e fora do DEMa, que tornaram de certa forma esse trajeto mais fácil e mais prazeroso.

Aos técnicos Beto, Vitor Anibal, Michael Frey, e Birgit Bartusch pelo auxílio no desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Ao doutorando Tobias Gustmann pela ajuda na condução do tratamento de refusão superficial a LASER e no auxílio de algumas análises deste trabalho.

Ao PPGCEM e ao DEMa pelo suporte necessário para a realização deste projeto de mestrado.

Ao programa BRAGECRIM e ao projeto Temático, e todos os seus membros, pela colaboração, amizade e sugestões no desenvolvimento desse projeto.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (processo nº 2015/04134-7) e ao CNPq (processo nº 132132/2015-0) pelo auxílio financeiro a este trabalho.

RESUMO

Ligas com memória de forma (LMF) sofrem transformação martensítica devido a uma solicitação externa (temperatura, tensão, deformação ou campo magnético) e são capazes de recuperar deformações permanentes quando aquecidas acima de uma temperatura crítica. Dentre as LMF mais utilizadas se destacam aquelas à base de Ti e Ni e aquelas à base de Cu. As à base de Cu apresentam vantagens devido a melhor condutividade térmica e elétrica, menor custo de produção e maior facilidade de processamento. A principal desvantagem das LMF à base de cobre é a baixa ductilidade. Uma forma de melhorar essa propriedade é promovendo uma diminuição no tamanho de grão e uma redução das heterogeneidades microestruturais. Isso pode ser obtido no tratamento de refusão superficial a LASER, no qual a superfície do material é refundida por um feixe de LASER e solidificada sob altas taxas de resfriamento. Nesse contexto, o objetivo da presente dissertação de mestrado é analisar a influência do tratamento de refusão superficial a LASER na microestrutura, na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas de placas da LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) obtidas através de fundição por sucção. As amostras foram caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva de raios X, difração de elétrons retroespalhados, tomografia computacional por raios X, calorimetria diferencial de varredura, difração de raios X, ensaio de tração e microdureza. A análise dos resultados mostrou que as temperaturas de transformação sofreram pequenas variações e nenhuma nova fase foi observada após o tratamento de refusão a LASER, sendo observada apenas a presença da fase monoclinica martensítica β' . O tratamento propiciou uma melhoria nas propriedades mecânicas das placas obtidas por fundição por sucção, com um aumento em até 162 MPa na tensão de fratura, em até 2,2 % na deformação de fratura e em até 21 HV na microdureza, fazendo deste tratamento um método promissor para melhorar as propriedades mecânicas das LMF à base de Cu.

Palavras-chave: Ligas com memória de forma; refusão superficial a LASER; transformação martensítica; resfriamento rápido.

LASER SURFACE REMELTING OF A Cu-11.8Al-3.2Ni-3Mn (wt. %) SHAPE MEMORY ALLOY

ABSTRACT

Shape memory alloys (SMA) are alloys that undergo martensitic transformation due to an external solicitation (temperature, stress, strain or magnetic field) and are capable of recovering permanent deformation when heated above a critical temperature. The most used shape memory alloys are Ti-Ni- and Cu-based. Cu-based SMA have some advantages due to better thermal and electrical conductivity, lower production cost and are easier to process. The main disadvantage of Cu-based SMA is its low ductility. This property is improved by decreasing the grain size and by a reduction of microstructural heterogeneities. This can be achieved at the surface of structural components after LASER remelting, through which the surface of the material is remelted by a LASER beam and solidifies under extremely high cooling rates. In this context, the aim of the present work is to investigate the influence of LASER surface remelting in the microstructure, thermal stability and mechanical properties of Cu-11.8Al-3.2Ni-3Mn (wt. %) SMA plates obtained by suction casting. The samples were characterized by optical and scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, electron backscatter diffraction, X-ray computed tomography, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry as well as by tensile and microhardness tests. The results show that small shifts in the transformation temperatures occur due to the LASER treatment. It was observed that only the monoclinic β'_1 martensitic phase formed in the as cast and LASER treated samples. The LASER treatment provided an improvement in mechanical properties with an increase of up to 162 MPa in fracture stress, up to 2.2% in fracture strain and up to 21 HV in microhardness when compared with the as-cast sample. This makes the surface remelting treatment a promising method for improving the mechanical properties of Cu-based SMA.

Keywords: Shape memory alloys; LASER surface remelting; martensitic transformation; rapid cooling.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos publicados em revistas internacionais:

1. da Silva M.R.; Gargarella P.; Gustmann T.; Botta Filho W.J.; Kiminami C.S.; Eckert J.; Pauly S.; Bolfarini C.; *Laser surface remelting of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy*. **Material Science Engineering: A**, 2016. **661**: p.61 – 67.

Trabalhos completos publicados em anais de congresso:

1. da Silva M.R.; Gargarella P.; Leiva, D.R.; Bolfarini C.; Kiminami C.S.; *Análise de perspectivas de aplicações das ligas com memória de forma por meio de levantamento de patentes*. In: **71º Congresso Anual da ABM - Internacional**, 2016, Rio de Janeiro.
2. da Silva M.R.; Gargarella P.; Spinelli, J.E.; Dias, J.M.S.; Bolfarini C.; *Solidificação direcional seguida de tratamentos térmicos da liga com memória de forma Cu-Al-Ni-Mn*. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2016.
3. da Silva M.R.; Gargarella P.; Botta Filho W.J.; Kiminami C.S.; Bolfarini C.; *Refusão superficial a laser da liga com memória de forma Cu-Al-Ni-Mn*. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal-RN. **Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2016.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLO E ABREVIACÕES.....	xxi
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Transformação martensítica.....	5
3.1.1 Transformação martensítica em ligas à base de Cu	9
3.2 Ligas com memória de forma.....	11
3.2.1 Ligas com memória de forma à base de Cu.....	15
3.3 Aplicações de ligas com memória de forma.....	19
3.4 Refusão superficial a LASER	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 Fabricação dos lingotes	27
4.2 Fundição por Sucção	27
4.3 Refusão superficial a LASER.....	29
4.4 Caracterização das amostras.....	35
4.4.1 Tomografia computadorizada por raios X (XCT).....	35
4.4.2 Método de Arquimedes	36

4.4.3 Difração de raios X (DRX)	36
4.4.4 Microscopia..	36
4.4.5 Calorimetria diferencial de varredura.....	38
4.4.6 Microdureza Vickers	39
4.4.7 Ensaio de tração.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Análise microestrutural	41
5.2 Análise térmica	63
5.4 Análise mecânica.....	66
6 CONCLUSÕES	73
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
APÊNDICE A.....	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1 - Dados microestruturais de diferentes amostras.	51
Tabela 5.2 - Análise química por EDS pontual na amostra PLT_untreated.	53
Tabela 5.3 - Temperaturas de transformação martensítica.	66
Tabela 5.4 - Valor médio das propriedades mecânicas obtidas em ensaio de tração, no qual três amostras foram tensionadas para cada parâmetro utilizado.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Modelo simplificado da transformação martensítica.	6
Figura 3.2 – Representação esquemática mostrando porque o cisalhamento invariante de rede é necessário na transformação martensítica. (a) Mudança de forma devido à transformação martensítica; (b) e (c) representação da acomodação da deformação por meio de introdução de escorregamento e maclas, respectivamente.	8
Figura 3.3 - Células unitárias das fases martensíticas encontradas em LMF Cu-Al-Ni. As linhas sólidas representam a nomenclatura proposta por K. Otsuka e as linhas tracejadas representam a nomenclatura utilizada por Ramsdell. (a) Estrutura ortorrômbica da fase γ'_1 (2O), (b) e (c) estrutura monoclinica das fases α'_1 (2M) e β'_1 (6M) respectivamente.....	10
Figura 3.4 - Esquematização do EMF: (a) monocristal da fase mãe, (b) martensita auto acomodada, (c) e (d) deformação da martensita através do crescimento de uma variante em detrimento das outras e (e) aquecimento acima da temperatura A_F , onde cada variante retorna a orientação da fase mãe.	12
Figura 3.5 - Diagrama de fase para o sistema ternário Cu-Al-Ni com 3%Ni (% peso) fixado.....	16
Figura 3.6 - Variação das temperaturas de transformação com a concentração de Al para a liga Cu-xAl-4Ni (% peso).....	17
Figura 3.7 - Imagem obtida em microscópio ótico mostrando a presença de duas fases martensíticas com diferentes morfologias: β'_1 e γ'_1	18
Figura 3.8 - Número de artigos e patentes produzidos por período de dez anos utilizando a palavra-chave “Shape Memory Alloy”. Base de dados: SCOPUS e USPTO.....	20
Figura 3.9 - Wittich Nitinol Stone Baskets – Usado pra remover pedras ou fragmentos de pedras da vesícula biliar, das vias biliares, da pelve renal e do ureter.....	20

Figura 3.10 - Design traseiro do Corvette 2014 com sistema de ventilação com atuador de LMF.	22
Figura 4.1 - Forno Bühler 2414.....	28
Figura 4.2 - Molde de Cu.....	29
Figura 4.3 - Dispositivo Accustop.....	30
Figura 4.4 - SLM 250 ^{HL}	30
Figura 4.5 - Esquemática e dimensões em mm do substrato utilizado da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso). Esquerda: vista superior; direita: seção transversal.....	31
Figura 4.6 - Teste para a escolha de parâmetros utilizando substrato da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso): (a) linha de referência (300 W e 700 mm/s), (b) 100 mm/s, (c) 200 mm/s, (d) 300 mm/s, (e) 400 mm/s, (f) 500 mm/s e (g) 600 mm/s. Os parâmetros selecionados estão indicados no interior dos retângulos.....	32
Figura 4.7 – Pistas individuais (0% de sobreposição) produzidas por refusão superficial a LASER em uma das placas obtidas por fundição por sucção. Os parâmetros empregados foram: 300 W de potência com velocidade de varredura de (a) 100, (b) 300 e (c) 500 mm/s.....	33
Figura 4.8 – Placa obtida por fundição por sucção após o tratamento de refusão superficial a LASER com potência de 300 W, velocidade de varredura de 100 mm/s e sobreposição de 50%.....	34
Figura 4.9 – Dimensões em mm das amostras para ensaio de tração. A espessura do corpo de prova utilizado foi de 1,5 mm.....	40
Figura 5.1 - Tomografia por raios X de uma das placas obtidas por fundição por sucção.	41
Figura 5.2 - Tomografia da amostra de referência.	42

Figura 5.3 - Difratoograma das amostras estudadas.	43
Figura 5.4 - Imagem de MO da seção transversal da amostra PLT_untreated. Grãos alongados da martensita β'_1 com morfologia em zig-zag podem ser observados.....	44
Figura 5.5 - Imagem de MO da seção longitudinal da amostra PLT_untreated. Grãos alongados da martensita β'_1 com morfologia em zig-zag podem ser observados.....	45
Figura 5.6- Imagem de MEV em sinal de SE da seção transversal da amostra PLT_untreated. Grãos alongados da martensita β'_1 com morfologia em zig-zag podem ser observados.....	45
Figura 5.7 - Imagem de MO da seção transversal das pistas individuais da amostra PLT_100. A região refundida pode ser observada, a qual possui uma morfologia em T com grãos refinados adjacentes a grãos grosseiros na ZTA. Além disso, pode ser observado a presença de poros ao final do keyhole.....	46
Figura 5.8 - Imagem de MEV em sinal SE da seção transversal da camada refundida da amostra PLT_100. Pode se observar a presença de grãos refinados na região refundida pelo LASER.....	47
Figura 5.9 - Imagem de MO da seção transversal da camada refundida da amostra PLT_300. A região refundida pode ser observada, a qual possui uma morfologia em T com grãos refinados adjacentes a grãos grosseiros na ZTA. Além disso, pode ser observado a presença de alguns poros ao final do keyhole.	49
Figura 5.10 - Imagem de MO da seção transversal da camada refundida da amostra PLT_500. A região refundida pode ser observada, a qual possui uma morfologia em T com grãos refinados.....	50
Figura 5.11 - Variação do tamanho de grão pela taxa de resfriamento para as amostras processadas por fundição por sucção e para as amostras tratadas a LASER. Maiores taxas de resfriamento levam a menores tamanhos de grão.	52

Figura 5.12 – Linha de EDS da camada refundida da amostra PLT_100. (a) Micrografia com a linha horizontal e o (b) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). (c) Micrografia com a linha vertical e o (d) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). Para a linha horizontal a distância aumenta da esquerda para a direita, e para a linha vertical de cima para baixo. 54

Figura 5.13 - Mapeamento de EDX para a camada refundida da amostra PLT_100 para os elementos: (a) Cu, (b) Al, (c) Ni e (d) Mn. 54

Figura 5.14 – Linha de EDS da pista individual da amostra PLT_300. (a) Micrografia com a linha horizontal e o (b) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). (c) Micrografia com a linha vertical e o (d) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). Para a linha horizontal a distância aumenta da esquerda para a direita, e para a linha vertical de cima para baixo. 55

Figura 5.15 - Mapeamento de EDX para a pista individual da amostra PLT_300 para os elementos: (a) Cu, (b) Al, (c) Ni e (d) Mn. 55

Figura 5.16 - Linha de EDS da pista individual da amostra PLT_500. (a) Micrografia com a linha horizontal e o (b) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). (c) Micrografia com a linha vertical e o (d) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). Para a linha horizontal a distância aumenta da esquerda para a direita, e para a linha vertical de cima para baixo. 56

Figura 5.17 - Mapeamento EDX para a pista individual da amostra PLT_500 para os elementos: (a) Cu, (b) Al, (c) Ni e (d) Mn. 56

Figura 5.18 – Mapas e dados de EBSD/OIM para a pista individual da amostra PLT_100. (a) Mapa do inverso da figura de polo (IPF) sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ), (b) microestrutura ótica e (c) mapeamento de fases com a fase β'_1 e cúbica CFC sobreposta com o mapa de qualidade de imagem

(IQ) mostrando que os pontos vermelhos estão alocados nos contornos de grão da amostra. 60

Figura 5.19 - Mapas e dados de EBSD/OIM para a pista individual da amostra PLT_100. (a) Mapa do inverso da figura de polo (IPF) sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ) mostrando a orientação preferencial dos planos de macla e (b) mapeamento de fases com a fase β'_1 e γ'_1 sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ)..... 61

Figura 5.20 - Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra PLT_100. (a) Mapa do inverso da figura de polo (IPF) sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ) e (b) sobreposição do mapa de fases com o mapa de qualidade de imagem (IQ) mostrando a ausência de pontos pretos dentro dos grãos, indicando que a fase monoclinica β'_1 é a única presente na amostra. 62

Figura 5.211 - Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra PLT_300. (a) Mapa do inverso da figura de polo (IPF) sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ) mostrando a orientação randômica dos planos de macla e dos grãos e (b) sobreposição do mapa de fases com o mapa de qualidade de imagem (IQ) mostrando a ausência de pontos pretos dentro dos grãos, indicando que a fase monoclinica β'_1 é a única presente na amostra. 63

Figura 5.22 - Curvas de DSC (taxa de aquecimento/resfriamento 10 K/min) para as quatro diferente amostras investigadas, onde as curvas tracejadas correspondem ao primeiro ciclo e as curvas sólidas correspondem aos ciclos subsequentes. Pode ser observado que as temperaturas de transformação reversa das amostras que sofreram tratamento de refusão superficial a LASER são menores que aquelas observadas para a amostra PLT_untreated. As setas indicam os pontos nas curvas de DSC dos quais se obteve as temperaturas de transformação para a amostra PLT_100. As temperaturas de transformação para as outras amostras foram obtidas de maneira analógica, baseada no método das tangentes. 64

Figura 5.23 - Curvas tensão verdadeira – deformação verdadeira obtidas por ensaio de tração mostrando os melhores resultados obtidos para cada tipo de

amostra. As amostras tratadas a LASER apresentaram um aumento na ductilidade e na resistência a tração quando comparadas com a amostra PLT_untreated.....67

Figura 5.24 - Vista da secção transversal do corpo de prova da amostra PLT_100. Observa-se a olho nu uma porosidade elevada no material. 68

Figura 5.25 - (a) Superfície de fratura da amostra PLT_untreated, (b) PLT_100, (c) (d) e PLT_500. Todas as amostras apresentaram características de fratura frágil com presença de porosidade e clivagem..... 70

Figura 5.26 - Valores de microdureza Vickers mensuradas na superfície para as quatro amostras investigadas. As amostras tratadas a LASER apresentaram maior microdureza do que a amostra PLT_untreated 71

SÍMBOLO E ABREVIações

A – Absortividade.

A_S – Temperatura de início da transformação martensítica reversa (K).

A_F - Temperatura final da transformação martensítica reversa (K).

ASTM – *American Standard for Testing of Materials*.

B2 - Fase mãe cúbica de corpo centrado com composição estequiométrica AB.

C - Capacidade térmica por unidade de volume ($J/cm^3 K$).

CCC – Cúbica de corpo centrado.

CFC – Cúbica de face centrada.

CI – Confidence Index (Índice de confiança).

CIF – *Crystallographic Information File* (Arquivo de Informação Cristalográfica).

d – Diâmetro do feixe LASER (μm).

d^* - Tamanho de grão (μm).

DRX – Difração de Raios X.

E – Energia de entrada do feixe LASER (J).

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varredura).

DO_3 - Fase mãe cúbica de corpo centrado com estequiometria A_3B .

EBSd – *Electron Backscattered Diffraction* (Difração de Elétrons Retroespalhados).

ECAP - *Equal Channel Angular Pressing*.

EDS – *Energy Dispersive Spectrometry* (Espectrometria por Dispersão de Energia).

EMF – Efeito de memória de forma.

H – Hexagonal (Notação de Ramsdell).

HPT - *High Pressure Torsion*.

IPF – *Inverse Pole Figure* (Inverso da figura de polo).

IQ – *Image Quality* (Qualidade de imagem).

K – Condutividade térmica (W/cm K).

L – Calor latente (J/m³).

LASER - *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Luz Amplificada por Emissão Estimulada de Radiação).

LMF – Liga com memória de forma.

M_S – Temperatura de início da transformação martensítica direta (K).

M_F - Temperatura final da transformação martensítica direta (K).

M – Monoclínica (Notação de Ramsdell).

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MO – Microscopia Óptica.

N – Número efetivo de grãos dentro de uma área S.

N_i – Número de grãos interceptados por uma determinada circunferência.

N_b - Número de grãos inseridos em uma determinada circunferência.

Nd:YAG - *Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet* (Neodímio dopado com Ítrea-Alumínio-Granada).

O – Ortorrômico (Notação de Ramsdell).

OIM – *Orientation Imaging Microscopy* (Microscopia de orientação de imagem).

P – Potência (W).

q – Potência do LASER (W).

q' – Potência do LASER corrigida (W).

R – Espessura das placas (cm).

r_B – Raio do feixe LASER (μm).

S – Área de uma determinada circunferência (unidade de área).

SE – *Secondary electron* (Elétrons secundários).

SMA – *Shape Memory Alloy* (Liga com memória de forma).

\dot{T} - Taxa de resfriamento (K/s).

T_s – Temperatura de fusão (K)

T_0 – Temperatura ambiente (K).

TMZF – Liga à base de Ti com molibdênio, zircônio e ferro como elementos de liga.

v – velocidade de varredura do feixe de LASER (mm/s).

XCT – *X-ray Computed Tomography* (Tomografia Computadorizada por Raios X).

z_m - Espessura média da camada refundida (μm).

% wt. – Porcentagem em massa.

α – Fase de equilíbrio cúbica de face centrada da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn(% peso).

α'_1 - Fase martensítica monoclinica da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso).

β - Fase mãe cúbica de corpo centrado.

β'_1 – Fase martensítica monoclinica da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso).

β_1 - Fase mãe cúbica de corpo centrado com estequiometria A_3B .

β_2 - Fase mãe cúbica de corpo centrado com composição estequiométrica AB.

β_3 – Fase mãe cúbica de corpo centrado com composição estequiométrica A_2BC .

γ – Fase mãe cúbica de face centrada.

γ'_1 – Fase martensítica ortorrômbica da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso).

γ_2 – Fase de equilíbrio cúbica da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso).

λ – Comprimento de onda (nm).

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Ligas com memória de forma (LMF) apresentam o chamado efeito de memória de forma (EMF), que é a capacidade do material retornar a seu formato original após uma deformação plástica, quando aquecido acima de uma temperatura crítica [1]. As LMF apresentam também outras propriedades interessantes como a pseudoelasticidade, que consiste na capacidade do material de apresentar uma elevada deformação recuperável, e a alta capacidade de amortecimento [2], as quais, junto como o EMF, possibilitam a essa classe de materiais uma vasta gama de aplicações. Entre as aplicações de destaque e mais bem definidas no mercado temos a utilização de LMF na área da biomedicina na forma de stents e fios guias, e na área de eletrônica na forma de atuadores com elementos de memória de forma [3, 4].

Entre as ligas com memória de forma, as que apresentam maior destaque comercial são as ligas à base de Ni e Ti, devido a seu excelente EMF e a suas boas propriedades mecânicas [1, 5]. Entretanto, essas ligas são altamente custosas e possuem uma maior dificuldade de processamento, visto que o Ti é um elemento altamente reativo [6-8].

Como alternativa para as custosas LMF à base de Ni e Ti, as LMF à base de Cu tem se mostrado como uma opção bastante razoável, uma vez que apresentam um bom EMF, uma maior facilidade de processamento e um menor custo agregado de produção [1, 7]. As ligas à base de Cu também possuem uma alta condutividade térmica e elétrica, altas temperaturas de transformação martensítica, além de uma ótima estabilidade térmica [9]. Dessa forma, em vista dessas propriedades descritas acima, têm-se aumentado o interesse e o estudo relativo as ligas com memória de forma à base de Cu. Entre as ligas que se destacam temos as ligas baseadas em Cu-Al-Ni, as quais apresentam melhor estabilidade térmica e maiores temperaturas de operação quando comparada com as outras LMF à base de Cu [9, 10].

Entretanto, um dos problemas associados as LMF à base de Cu, e que limitam a sua utilização, é o fato de apresentarem uma ductilidade muito baixa, devido principalmente a elevada anisotropia elástica nos contornos de grão, que acarretam numa grande concentração de tensão entre os grãos, levando,

consequentemente, a fratura intergranular [1]. Dessa forma, a baixa ductilidade torna-se um fator importante a ser melhorado visando a inserção comercial das LMF à base de Cu, para a substituição das já estabelecidas ligas à base de Ni e Ti.

Diversos métodos tem sido estudados para a melhoria da ductilidade das LMF à base de Cu, destacando-se o refino microestrutural, que pode ser obtido por vários processos, como por exemplo: solidificação rápida, adição de elementos de liga e tratamentos termomecânicos [1, 7, 10-12]. Um outro método que ainda não foi aplicado para LMF à base Cu é o método de refusão superficial a LASER. Através desse processo, pode se obter um refino microestrutural na superfície do material devido a alta taxa de resfriamento imposta após a refusão da superfície pelo feixe de LASER, a qual pode chegar a cerca de 10^{10} K/s dependendo dos parâmetros utilizados [13, 14]. O tratamento, além de produzir um refino da microestrutura, também promove a diminuição da heterogeneidade microestrutural, assim como exerce também influência em propriedades termomecânicas, como a dureza e temperaturas de transformação de fase.

Considerando isso, o presente trabalho se refere a utilização do processo de refusão superficial a LASER em placas de liga com memória de forma à base de Cu com composição Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) obtidas por fundição por sucção, visando uma melhoria nas propriedades mecânicas da mesma.

2 OBJETIVOS

No contexto descrito na seção anterior, o presente trabalho tem como objetivo analisar a influência do tratamento de refusão superficial a LASER na microestrutura, estabilidade térmica e propriedades mecânicas de placas da liga com memória de forma Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) obtidas através de fundição por sucção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Transformação martensítica

O termo martensita foi utilizado para designar a fase sólida metaestável presente em aços, que é formada quando a fase anterior, conhecida como austenita, é resfriada de forma suficientemente rápida para evitar a transformação por difusão. O termo também foi estendido para fases com microestruturas similares presentes em outros metais, ligas e cerâmicas. Austenita transformando-se em martensita é sempre referenciada como transformação martensítica [7]. A fase austenita é comumente descrita como fase mãe e em geral apresenta estrutura cúbica, ao passo que a fase martensítica formada possui uma estrutura de menor simetria.

A transformação martensítica geralmente ocorre atermicamente dentro de um intervalo de temperatura. As temperaturas de transformação são definidas por [1, 7, 15]:

- M_S : temperatura na qual a austenita começa a transformar-se em martensita sem aplicação de tensão externa. Na prática, M_S é geralmente estimada pela temperatura na qual ocorre uma mudança detectável em alguma propriedade específica (ex. resistência elétrica, fluxo de calor);
- M_F : temperatura na qual a transformação da austenita para a martensita é completada durante resfriamento sem aplicação de tensão externa;
- A_S e A_F : temperaturas análogas a M_S e M_F , respectivamente, para a transformação martensítica reversa durante o aquecimento e sem a presença de tensão externa.

A transformação é esquematicamente mostrada na Figura 3.1, onde a região A e B possuem a mesma estrutura, mas orientações diferentes. Essas regiões são conhecidas como variantes martensíticas, e uma vez que a martensita possui menor simetria, muitas variantes podem ser obtidas a partir de uma mesma fase mãe austenítica [1].

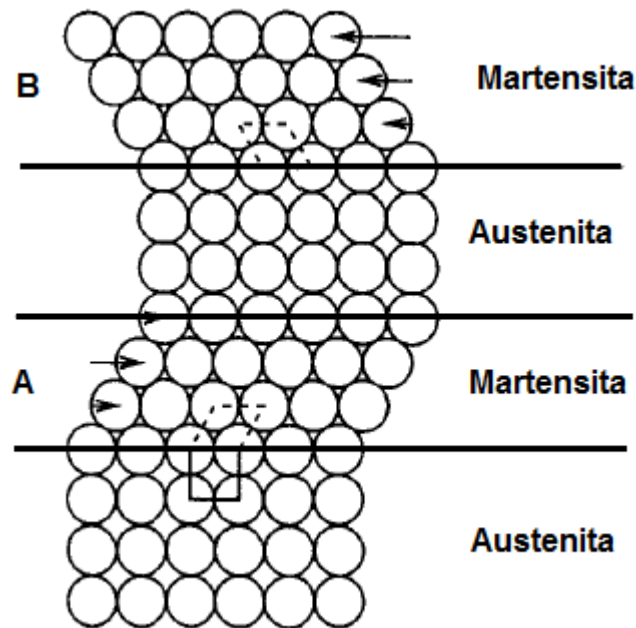


Figura 3.1 - Modelo simplificado da transformação martensítica [1].

O mecanismo da transformação martensítica (frequentemente chamada de transformação de cisalhamento ou de deslocamento) se deve ao movimento conjunto dos átomos com ausência de difusão, não ocorrendo ativação de átomos individuais. A ausência de difusão é baseada em duas observações: ausência de diferença de composição química entre as fases original e final e o fato de que transformações martensíticas podem facilmente ocorrer abaixo de 100 K ou até próximo de 0 K onde o movimento atômico por difusão não ocorre [7]. Uma vez que o processo é adifusional, existe uma correspondência de planos e direções de um para um entre a fase mãe e a martensítica, ou seja, uma correspondência entre as duas redes cristalinas, a qual se trata de uma relação de grupo-subgrupo entre as duas fases [16]. Essa relação está atrelada à reversibilidade cristalográfica e conseqüentemente ao efeito de memória de forma, como será descrito no tópico posterior. Essa correspondência de rede entre as fases está também cristalograficamente relacionada com a orientação das variantes martensíticas formadas.

Assim como as variantes martensíticas formadas, existe um plano conhecido como plano de hábito, que também está relacionado à correspondência de redes observada entre as fases austenita e martensita. Esse

plano se caracteriza-se como um plano de interface que não se distorce e também não sofre rotação durante a transformação martensítica [7]. A existência desse plano é sugerida devido a presença de um relevo ou perturbação de superfície que ocorre na superfície original quando do surgimento de um cristal de martensita. Esse relevo de superfície não é irregular e é definido pelo ângulo relativo de inclinação entre a fase original e a formada, dependendo assim da orientação do cristal.

Essas distorções observadas devido ao deslocamento relativo dos átomos no processo de transformação martensítica, apesar de pequenas, produzem deformações as quais geram mudanças macroscópicas na forma do material. Essas deformações geradas necessitam ser reduzidas, de forma a não prejudicar o processo de nucleação e crescimento na transformação. Essa redução necessária pode ser obtida por meio de introdução de escorregamento ou de maclas (Figura 3.2), sendo esse tipo de ajuste conhecido como cisalhamento invariante de rede, uma vez que o processo não altera a estrutura da martensita formada [1]. Na transformação martensítica de ligas com memória de forma a presença de maclas é aquela geralmente observada, uma vez que a presença de discordâncias, as quais são irreversíveis, dificultam o efeito de memória de forma, o qual será introduzido no tópico posterior. Uma segunda maneira complementar de se reduzir as deformações associadas com a formação da martensita se dá através da combinação de duas ou quatro variantes dos planos de hábito. Tal processo é conhecido como auto acomodação da martensita. Essas variantes dos planos de hábito são macladas uma em relação a outra, e suas interfaces são móveis quando na presença de tensão, o que possibilita a maclagem ou a desmaclagem como modelo de deformação no estado martensítico [1].

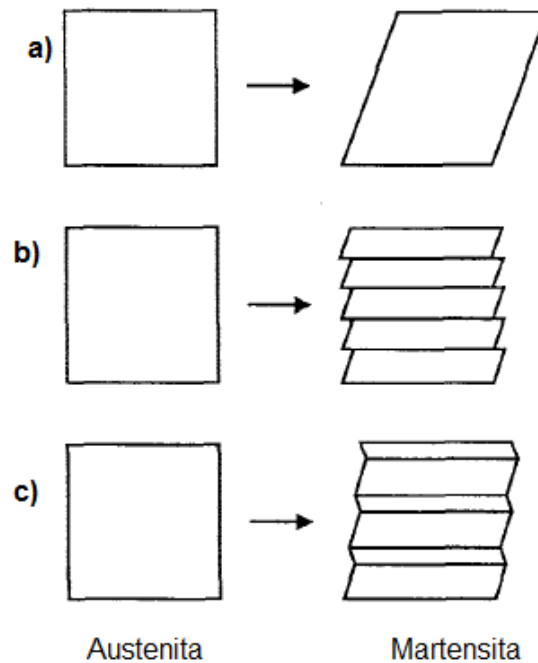


Figura 3.2 – Representação esquemática mostrando porque o cisalhamento invariante de rede é necessário na transformação martensítica. (a) Mudança de forma devido à transformação martensítica; (b) e (c) representação da acomodação da deformação por meio de introdução de escorregamento e maclas, respectivamente [1].

A transformação martensítica pode ser dividida em dois tipos principais: termoelástica ou não-termoelástica [1]: No primeiro caso, o crescimento e o encolhimento das placas de martensita ocorrem num balanço entre efeitos térmicos e elásticos. A transformação reversa (martensita \rightarrow austenita) resulta do movimento de regressão da interface da martensita ao invés da nucleação de austenita dentro das placas de martensita. Assim, as placas de martensita retornam completamente para a orientação da fase original. Em contraste, para a transformação martensítica não-termoelástica, a interface da martensita permanece imóvel e a reação reversa ocorre por nucleação da fase austenítica dentro das placas imobilizadas de martensita. Dessa forma, as placas de martensita como um todo não podem retornar a orientação da fase austenítica [7].

A martensita pode ser derivada de diferentes fases mães ou matrizes dependendo da composição da liga. A fase mãe pode ser a fase β (cúbica de

corpo centrado (CCC)), frequentemente com uma estrutura de super-rede (estrutura de camadas periódicas com duas ou mais orientações) ou a fase γ (cúbica de fase centrada (CFC)) [7].

A fase mãe da maioria das ligas com transformação martensítica termoelástica é a fase β (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), que é classificada em 3 categorias [7]:

- 1) Estrutura CsCl (B2, símbolo: β_2) com composição estequiométrica AB.
- 2) Estrutura Fe_3Al (DO_3 , símbolo: β_1) com estequiometria A_3B .
- 3) Estrutura Cu_2MnAl (Heusler, $L2_1$, símbolo: β_3) com composição estequiométrica A_2BC .

3.1.1 Transformação martensítica em ligas à base de Cu

Ligas à base de Cu que apresentam transformação martensítica termoelástica possuem a fase β como fase mãe. A fase mãe dessas ligas pode apresentar as três estruturas citadas anteriormente [7, 17]. Mais especificamente, nas ligas de Cu-Al-Ni, que também apresentam transformação martensítica termoelástica, pode ser observado a presença de mais de uma estrutura como fase mãe, devido a ocorrência de duas transições de ordem-desordem durante o resfriamento. A primeira transição de ordenamento corresponde a formação da fase B2, entre os vizinhos mais próximos, e na segunda transição, a partir da fase B2, tanto a estrutura DO_3 como a $L2_1$ podem ser obtidas dependendo do tipo de ordenamento apresentado [17-19]. A segunda transição de ordenamento ocorre na região dos átomos dos vizinhos dos vizinhos mais próximos. Em estudos recentes na literatura, Pérez-Landazábal et. al [17] mostrou que a fase mãe com estrutura $L2_1$ é aquela usualmente encontrada para as ligas Cu-Al-Ni que sofrem transformação martensítica termoelástica.

A ordenação da fase produto (martensítica) da transformação martensítica é herdada da ordenação atômica da fase mãe através do cisalhamento dos planos (110) [7]. Conseqüentemente, a martensita formada a partir da fase β possui estrutura com empilhamento ordenado periodicamente. Diferentes tipos de estrutura de empilhamento podem ser obtidos, culminando

assim com a formação de diferentes tipos de fases martensíticas. A fase mãe DO_3 pode gerar as seguintes fases produtos: β'_1 , α'_1 e γ'_1 . As duas primeiras apresentam estrutura monoclinica, enquanto a terceira apresenta estrutura ortorrômbica (Figura 3.3). É interessante notar que todas as estruturas martensíticas observadas possuem estruturas ordenadas de longo período de empilhamento de mesmo plano basal, na qual a única diferença entre elas reside na sequência de empilhamento observada [1].

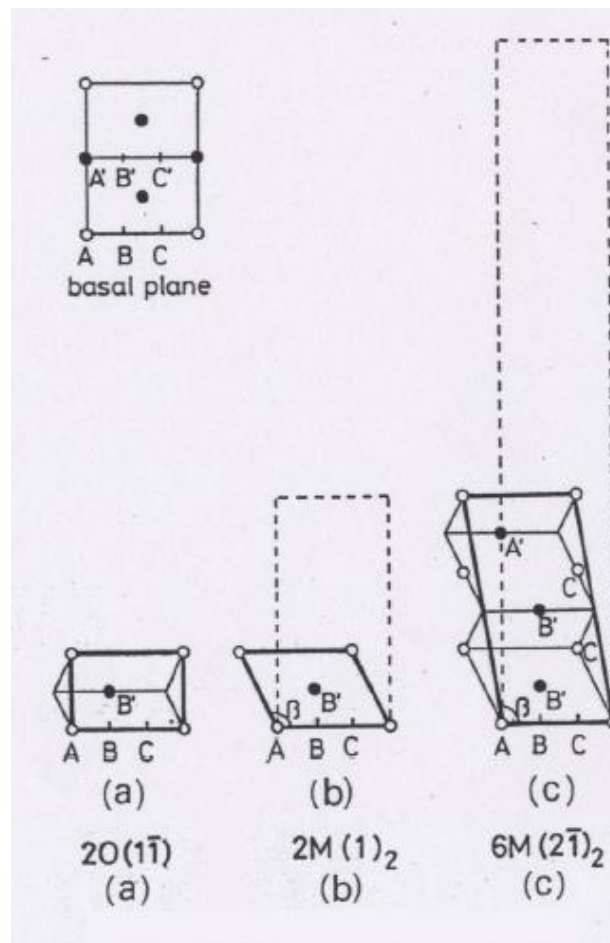


Figura 3.3 - Células unitárias das fases martensíticas encontradas em LMF Cu-Al-Ni. As linhas sólidas representam a nomenclatura proposta por K. Otsuka [17] e as linhas tracejadas representam a nomenclatura utilizada por Ramsdell [1]. (a) Estrutura ortorrômbica da fase γ'_1 (2O), (b) e (c) estrutura monoclinica das fases α'_1 (2M) e β'_1 (6M) respectivamente [18].

A notação de Ramsdell [7] é usada para descrever as estruturas martensíticas formadas em ligas que apresentam transformação martensítica

termoelástica. As letras H, R, M e O são usadas para indicar, respectivamente, simetria hexagonal, romboédrica, monoclinica e ortorrômbica, e a numeração arábica indica o número de camadas na célula unitária. A notação de Zhdanov é também comumente usada, baseando-se na ordenação do empilhamento atômico [1]. Entretanto essas duas notações são incoerentes, uma vez que não denotam a real configuração das camadas na célula unitária. Baseado nisso, Otsuka [18] propôs uma nova notação, baseada na de Ramsdell, porém que levasse em consideração a simetria real da martensita formada. As fases β'_1 , α'_1 e γ'_1 são denotadas como 6M (grupo espacial P21/m), 2M (grupo espacial I2/m) e 2O (grupo espacial Pnmm), respectivamente [18]. Apesar da nova notação utilizada por Otsuka, trabalhos recentemente publicados vêm utilizando a notação 18M (grupo espacial P21/m) e 2H (P2mm) para as fases β'_1 e γ'_1 , respectivamente [9, 19-22].

3.2 Ligas com memória de forma

As ligas com memória de forma (LMF) são ligas que apresentam transformação martensítica devido a uma solicitação externa (temperatura, tensão, deformação ou campo magnético), e apresentam propriedades específicas como o efeito de memória de forma e a pseudoelasticidade.

O efeito de memória de forma (EMF) pode ser descrito como a recuperação da forma e do tamanho original de um material deformado quando este é aquecido acima de uma temperatura crítica A_F . Esse fenômeno é uma está relacionado diretamente com a transformação martensítica, a qual é geralmente termoelástica. Para que o EMF ocorra de forma plena é necessário a garantia da reversibilidade cristalográfica entre as fases mãe e martensítica, ou seja, deve haver uma compatibilidade de grupo-subgrupo entre as duas fases, a deformação e a auto acomodação da martensita devem ser por meio de maclagem, com ausência de deformação plástica, ou seja, com ausência de discordâncias e deve existir uma diferença de energia livre entre as duas fases [16].

As deformações recuperáveis pelo EMF ocorrem por meio da conversão entre as variantes martensíticas, culminando com o reestabelecimento da fase mãe com orientação idêntica àquela anterior a deformação [1]. Isso é observado devido a correspondência de rede cristalina entre a fase mãe original com cada variante martensítica. Assim, a amostra pode reverter completamente para a forma e tamanho a qual estava antes da deformação no estado de martensita. Uma representação do efeito de memória de forma pode ser visualizada na Figura 3.4.

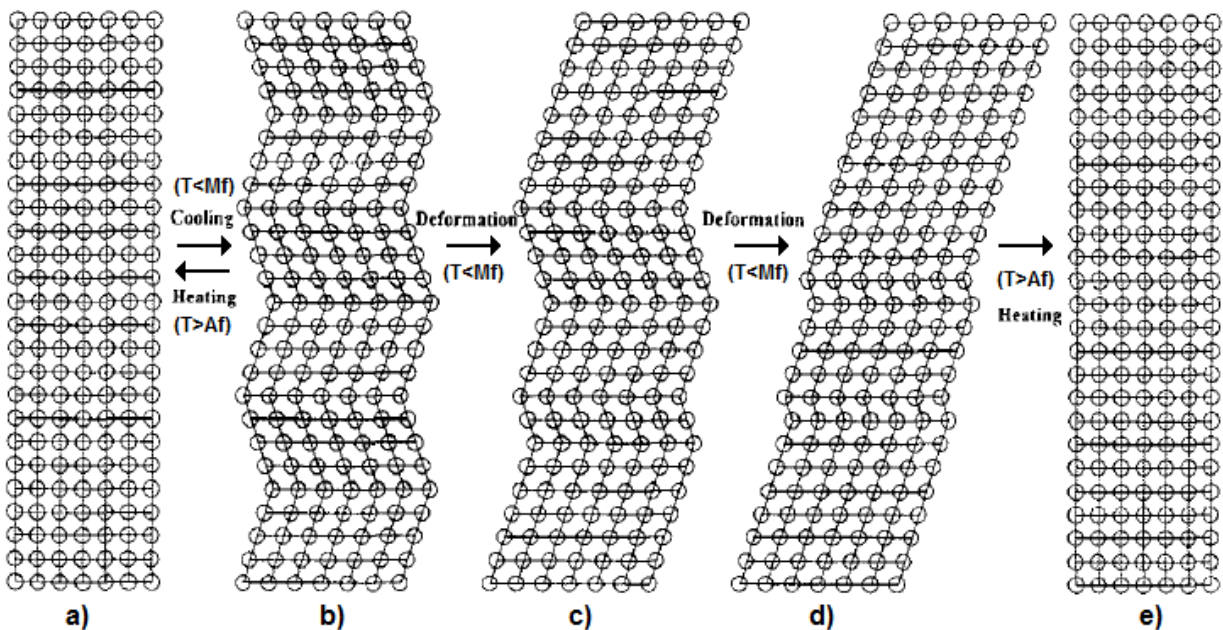


Figura 3.4 - Esquemática do EMF: (a) monocristal da fase mãe, (b) martensita auto acomodada, (c) e (d) deformação da martensita através do crescimento de uma variante em detrimento das outras e (e) aquecimento acima da temperatura A_F , onde cada variante retorna a orientação da fase mãe [1].

Na Figura 3.4 foi utilizado um modelo esquemático de um monocristal para exemplificar o mecanismo do EMF. Em (a) se observa um monocristal da fase mãe, o qual se encontra em uma temperatura acima de A_F . A partir do monocristal da fase mãe (a) efetua-se um resfriamento até uma temperatura abaixo de M_F , formando a estrutura martensítica (b). Na transformação, o

formato da amostra não é alterado, uma vez que a mesma ocorre de uma maneira auto acomodada. Nesse processo são formadas as variantes martensíticas correspondentes que são relacionadas entre si por contornos de maclas, os quais apresentam bastante mobilidade e tendem a se mover rapidamente quando na presença de uma tensão externa aplicada, visando acomodar a mesma. Se essa tensão externa aplicada for suficientemente alta as variantes martensíticas observadas em (b), por mecanismos de reorientação, tenderão a apenas uma variante martensítica. Em (c) e (d) podemos observar que ocorre uma diminuição do número de variantes iniciais observado em (b), conforme descrito acima. Quando aquecemos a amostra deformada para uma temperatura acima de A_F a transformação reversa ocorre, e como a mesma é cristalograficamente reversível, a forma original observada em (a) é reestabelecida, como pode ser observado em (e). Se a transformação de martensita para austenita não for cristalograficamente reversível ou se a deformação não for realizada unicamente por movimento dos contornos de macla teremos que o EMF não será obtido de forma plena.

Para exibir EMF, a martensita deformada deve transformar de volta para a orientação da fase mãe original de uma maneira termoelástica durante aquecimento. De fato, uma característica das transformações termoelásticas é a de possuir reversibilidade cristalográfica [1]. O EMF é favorecido nas ligas com transformações martensíticas termoelásticas, parte devido a pequena energia de ativação requerida para a transformação (podendo ser evidenciada pela pequena histerese de temperatura), a qual evita a introdução de escorregamento, ou seja, de deformação plástica por discordâncias e parte também devido a presença de muitas maclas móveis.

A maioria das transformações termoelásticas ocorrem em ligas ordenadas, visto que a reversibilidade cristalográfica é automaticamente garantida pela estrutura de super-redes [1]. Em ligas ordenadas existe apenas um caminho, na transformação reversa, que não destrua o ordenamento original da fase mãe, ao passo que em ligas desordenadas existem dois ou mais possíveis caminhos. Uma vez que caminhos diferentes modificam a estrutura da fase mãe e assim aumentam a energia do sistema, a reversibilidade é garantida

em ligas ordenadas. As estruturas ordenadas também são favoráveis para evitar a presença de escorregamento.

Outra propriedade característica das LMF é a pseudoelasticidade, a qual pode ser descrita como a formação de martensita termoelástica induzida por deformação na presença de um carregamento acima da temperatura crítica A_F , produzindo uma extensão da elasticidade da liga em altas temperaturas. Na retirada da carga, toda a deformação gerada é recuperada, uma vez que a martensita formada é instável acima de A_F , retornando assim a estrutura da fase mãe austenita.

A pseudoelasticidade também pode ser obtida em uma faixa de temperatura entre A_S e A_F , conforme observado para monocristais de LMF à base de Cu. Nesse caso, trata-se de uma exceção do fenômeno, o qual é devido à sucessivas transformações martensíticas induzidas por tensão [22].

Dentre as LMF apenas três famílias são utilizadas comercialmente: ligas à base Ti e Ni, ligas à base de Cu e ligas à base de Fe.

As ligas à base de Ti e Ni exibem boa resistência mecânica, excelente ductilidade e boa resistência à corrosão, em adição ao excelente EMF. Entretanto, apresentam também elevado custo de produção quando comparadas com ligas à base de Cu. O preço habitualmente encontrado para o Cu puro gira em torno de 4,775 US\$/kg [23, 24]. Já para o Ti puro o valor encontrado é cerca de 20 vezes maior, aproximadamente 93,98 US\$/kg. Para as ligas de Ti, no qual também é considerado os custos de processamento, o valor pode variar sendo observado valores próximos de 69,51 US\$/kg para a liga Ti-6Al-4V e 230 US\$/kg para as ligas do tipo TMZF. O preço observado do Ni puro também é maior que o do Cu, girando em torno de 8,470 US\$/kg, ou seja, quase o dobro [24, 25]. Os preços encontrados para o Ti puro e para as ligas de Ti foram baseados em cotações de projetos do grupo de pesquisa do professor Claudemiro Bolfarini no Departamento de Engenharia de Materiais/UFSCar.

3.2.1 Ligas com memória de forma à base de Cu

As LMF à base de Cu têm recebido uma grande atenção no campo científico devido aos seus menores custos. Além disso, elas também possuem melhores condutividades térmica e elétrica, tem mostrado boas propriedades de EMF e pseudoelasticidade, maiores facilidades de processamento, assim como altas temperaturas de transformação [2]. Dentre as LMF à base de Cu destaca-se aquelas formadas pela sistema Cu-Al. As ligas desse sistema sofrem uma decomposição eutetóide a 838 K formando as fases de equilíbrio α (CFC) e γ_2 (fase cúbica Cu_9Al_4 , grupo espacial $P\bar{4}3m$ [26]) a partir da fase β [9]. Essas fases de equilíbrio são apenas formadas para taxas de resfriamento bastante baixas, sendo observado em resfriamento brandos, como ao ar, apenas a presença das fases martensíticas.

As duas ligas mais utilizadas do sistema Cu-Al são: Cu-Al-Ni e Cu-Al-Zn. As ligas Cu-Al-Zn são mais baratas que as ligas Cu-Al-Ni devido ao preço do Zn ser de aproximadamente cinco vezes menor que o do Ni, 1,787 US\$/kg [24]. Entretanto as ligas Cu-Al-Ni possuem melhor estabilidade térmica e temperaturas de operação mais elevadas [10, 27]. As ligas Cu-Al-Ni também apresentam um ótimo potencial para aplicações em dispositivos médicos, como mostrado em testes para citotoxicidade [28], além de também possuírem boas propriedades de resistência à corrosão mesmo em soluções agressivas de cloro [29]. Devido a essas características as LMF Cu-Al-Ni apresentam elevado potencial comercial, se destacando como a mais promissora LMF à base de Cu.

A presença de Ni nas ligas de Cu-Al-Ni se dá, pois, o mesmo suprime a precipitação de γ_2 devido a inibição da difusão do Cu e do Al [1]. A presença de precipitados γ_2 pode vir a bloquear a ocorrência da transformação martensítica quando presente em quantidades elevadas, sendo nesse caso indesejável. Excelente EMF é observado em ligas que possuem concentrações de Al próximas de 14% em peso. Entretanto, uma vez que se tornam frágeis com a adição de níquel, a composição ótima é por volta de Cu-14-14.5Al-3-4.5Ni(% peso). A Figura 3.5 mostra uma seção vertical do diagrama de fase de equilíbrio do sistema da liga ternária Cu-Al-Ni com 3%Ni (% peso) fixado.

No diagrama de fase da Figura 3.5 podemos observar, conforme descrito anteriormente, a decomposição eutetóide próxima a 838 K, a partir do campo da fase β , a qual em resfriamentos em equilíbrio produz as fases α e γ_2 .

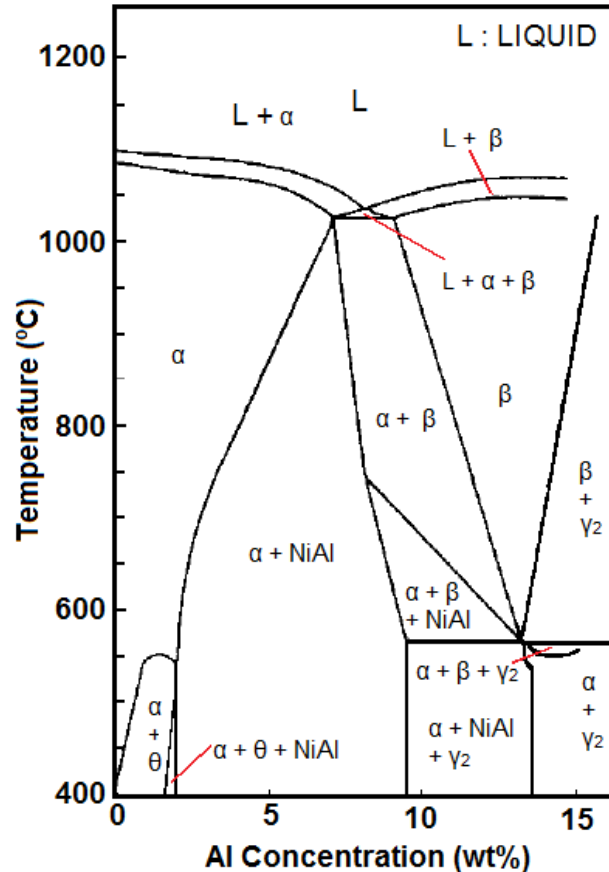


Figura 3.5 - Diagrama de fase para o sistema ternário Cu-Al-Ni com 3%Ni (% peso) fixado [1].

A variação na composição das ligas com memória de forma exerce influência direta nas temperaturas de transformação martensítica das mesmas. Um exemplo disso é a LMF de composição Cu-xAl-4Ni (% peso), a qual tem suas temperaturas de transformação variando drasticamente em função da quantidade de Al, como pode ser observado na Figura 3.6. Isso mostra que as temperaturas de transformação podem ser controladas variando a composição da liga. Nota-se que a temperatura de transformação diminui acentuadamente com um ligeiro aumento da quantidade de Al. Embora ela também diminua com

o aumento de Ni quando o Al é fixada, a dependência de M_s é muito mais forte para com o Al do que para com o Ni. O fator de maior controle na temperatura de transformação é a composição da liga, podendo também ser afetada por outros fatores como tratamentos térmicos, taxa de resfriamento, número de ciclos, presença de precipitados, defeitos e tamanho de grão. Por exemplo, em geral, a diminuição do tamanho de grão abaixa a temperatura M_s , devido a maior fração volumétrica de contornos de grãos presentes, que dificultam a transformação [1].

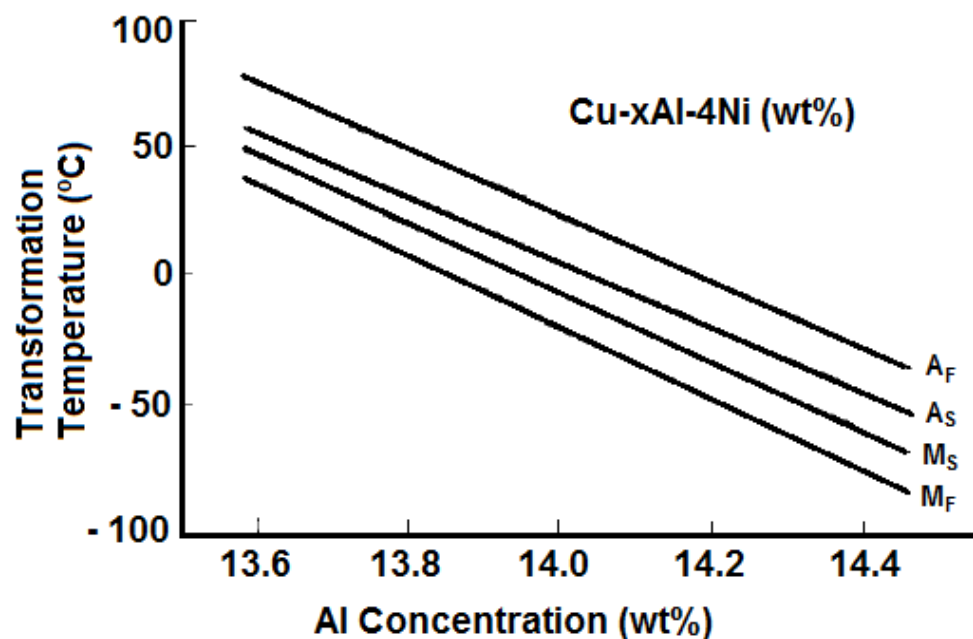


Figura 3.6 - Variação das temperaturas de transformação com a concentração de Al para a liga Cu-xAl-4Ni (% peso) [1].

A concentração de alumínio também tem consequências no que diz respeito as fases formadas. Abaixo de 13% peso de Al na liga Cu-Al-Ni a fase martensítica encontrada é a fase β'_1 , a qual possui célula unitária monoclinica [30, 31]. Para concentrações superiores a 13% peso de Al, as fases β'_1 e a fase γ'_1 podem coexistir, onde a última possui estrutura ortorrômbica [1]. As duas fases podem ser diferenciadas através da microestrutura como mostrado na Figura 3.7. A fase β'_1 apresenta uma morfologia com agulhas finas acomodadas em zig-zag, ao passo que a fase γ'_1 apresenta uma morfologia com ripas

grosseiras, com presença de maclagem interna [30, 31]. Outras fases podem ser formadas, como por exemplo a fase γ_2 mencionada acima.

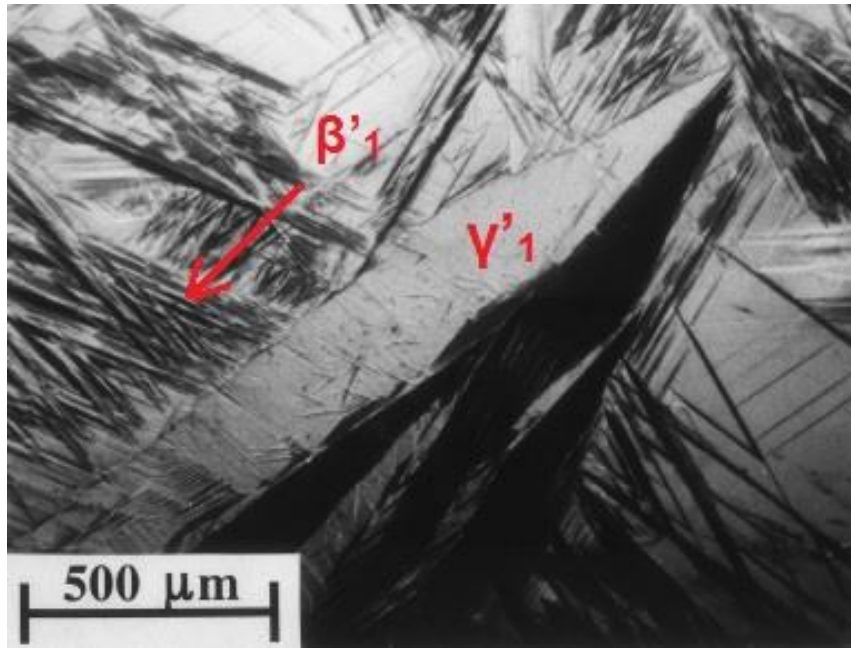


Figura 3.7 - Imagem obtida em microscópio ótico mostrando a presença de duas fases martensíticas com diferentes morfologias: β'_1 e γ'_1 [30].

As LMF Cu-Al-Ni não apresentam propriedades mecânicas tão boas quanto aquelas observadas para as LMF à base de Ti e Ni. As LMF à base de Ti e Ni apresentam valores para limite de resistência a tração maiores que 1000 MPa, ductilidades maiores que 40% e deformação recuperada por efeito de memória de forma de no máximo 8% [1, 2, 6]. Já as LMF Cu-Al-Ni apresentam valores de limite de resistência a tração próximos de 600 MPa, ductilidade de 5 a 7% e deformação recuperada por efeito de memória menores que 2,2% para a maioria dos casos [1, 2, 6, 11, 32-34]. Esses valores foram coletados da literatura e dependem do processamento, tamanho de grão, textura, entre outras características.

Dessa forma, as LMF policristalinas à base de Cu tem muitas de suas potenciais aplicações limitadas devido a presença de uma baixa ductilidade, fratura intergranular e baixa vida em fadiga. Essa fragilização observada não é devido a segregação de impurezas no contorno de grão, como é usualmente observado como causa de fragilização intergranular no Cu. É provável que uma

elevada anormalidade da anisotropia elástica leve a concentração de tensão nos contornos de grãos devido a incompatibilidade de deformação plástica e elástica entre os grãos [10]. Entretanto, uma examinação detalhada tem demonstrado que a causa mais crucial de fratura intergranular em LMF Cu-Al-Ni policristalinas é a formação de martensita induzida por tensão ao longo do contorno de grão no processo de têmpera [1]. Se não houver deformação de modo a acomodar a tensão devido ao deslocamento associado com a formação de martensita induzida por tensão para manter a compatibilidade do contorno de grão, o deslocamento causará a formação de trincas. O tamanho da trinca formada depende da diferença de orientação entre os grãos adjacentes.

Dessa forma, LMF Cu-Al-Ni, mesmo exibindo uma boa estabilidade térmica quando comparadas com outras ligas à base de Cu, não são extensivamente utilizadas devido a sua baixa ductilidade. A adição de manganês nessas ligas tem melhorado substancialmente a ductilidade sem modificar significativamente as temperaturas de transformação [1, 10]. Outras alternativas têm sido buscadas para melhorar as propriedades mecânica destas ligas, entre elas se destaca o refino de grão, que pode ser obtido pela pequena adição de elementos de liga, por tratamentos termomecânicos, por solidificação rápida ou metalurgia do pó [2, 7, 10, 33, 35-40]

3.3 Aplicações de ligas com memória de forma

O interesse pelas LMF tem aumentado nos últimos anos, sendo observado um crescimento tanto no número de publicações de artigos quando no depósito de patentes relacionados ao tema, conforme pode ser observado pela Figura 3.8 [3, 4]. Esse crescimento observado, e também projetado para o futuro, nos mostra que existe um interesse crescente no desenvolvimento de conhecimento científico para com o tema. Esse crescente interesse está relacionado a melhoria da tecnologia utilizada no processamento de LMF, assim como nas propriedades dos produtos com elemento de memória de forma [3].

Tem sido observado uma dominância do setor biomédico na produção de conhecimento científico no campo das ligas com memória de forma, setor este que se encontra mais bem estabelecido no mercado, comercializando diversos

produtos que incorporam elementos de memória de forma em sua constituição [3]. Entre esses produtos podemos citar: fios guias, fios extratores de fragmentos (pedras biliares, coágulos e trombos)(Figura 3.9), *stents* e grampos cirúrgicos [3, 4].

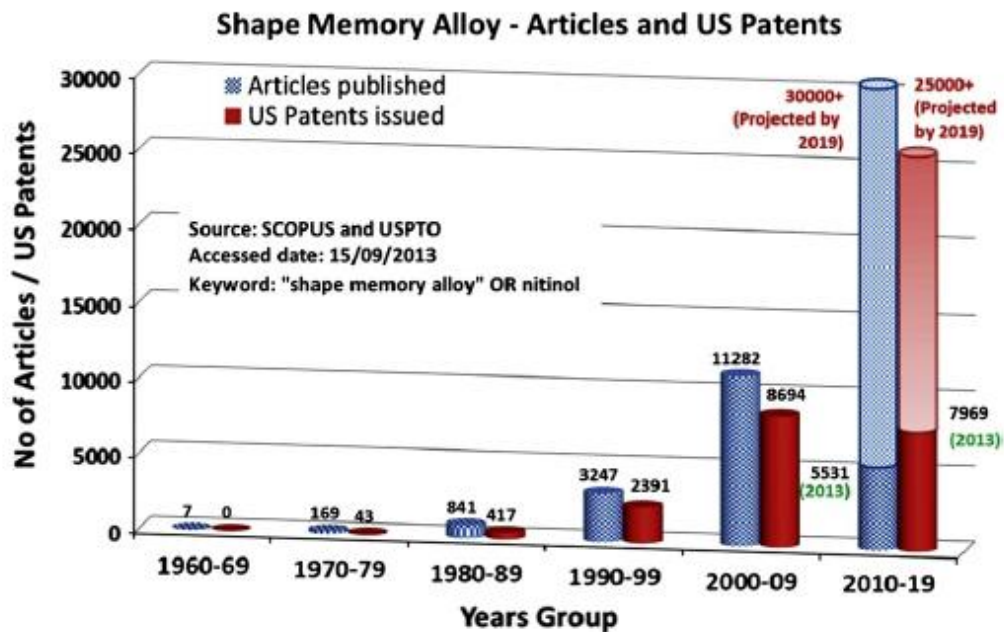


Figura 3.8 - Número de artigos e patentes produzidos por período de dez anos utilizando a palavra-chave “Shape Memory Alloy”. Base de dados: SCOPUS e USPTO [4].

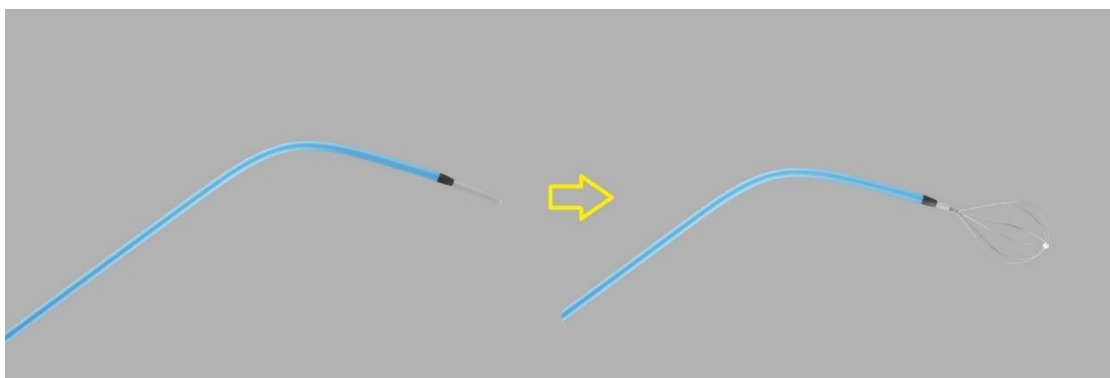


Figura 3.9 - Wittich Nitinol Stone Baskets – Usado pra remover pedras ou fragmentos de pedras da vesícula biliar, das vias biliares, da pelve renal e do ureter [3, 41].

No setor eletrônico tem sido observado crescentes pesquisas na área e diversas aplicações têm sido propostas. Os atuadores com elementos ou fios compostos de uma liga com memória de forma se destacam como os mais promissores dentro desse campo. O atuador com elementos de memória de forma apresenta tamanho reduzido e menor peso, e assim, conseqüentemente menor custo agregado ao produto final quando comparado com os já bem estabelecidos atuadores elétricos [3].

Um exemplo de atuador que já vem sendo empregado no mercado é observado no setor automobilístico pela empresa General Motors Corporation (GM). O veículo Corvette 2014 da empresa é o primeiro veículo a substituir um atuador elétrico por um de LMF [42]. O atuador, localizado na traseira do veículo, controla a abertura de ventilação, administrando a entrada e saída de ar a partir do porta malas, permitindo uma maior facilidade para abrir e fechar a tampa do mesmo. O fluxo de ar controlado é importante para aliviar e limpar o ar no interior do automóvel quando as portas estão fechadas. O atuador com elemento de memória de forma move um braço de alavanca quando ativado por uma corrente elétrica. Esse movimento do braço de alavanca está relacionado com a contração/dilatação devido a inserção e interrupção da corrente elétrica, a qual gera, respectivamente, aquecimento e resfriamento no material com memória de forma. Uma ilustração esquemática da traseira do veículo com o novo sistema pode ser observada na Figura 3.10 [3].

 **CORVETTE'S HEAT-ACTIVATED 'SMART MATERIAL'**

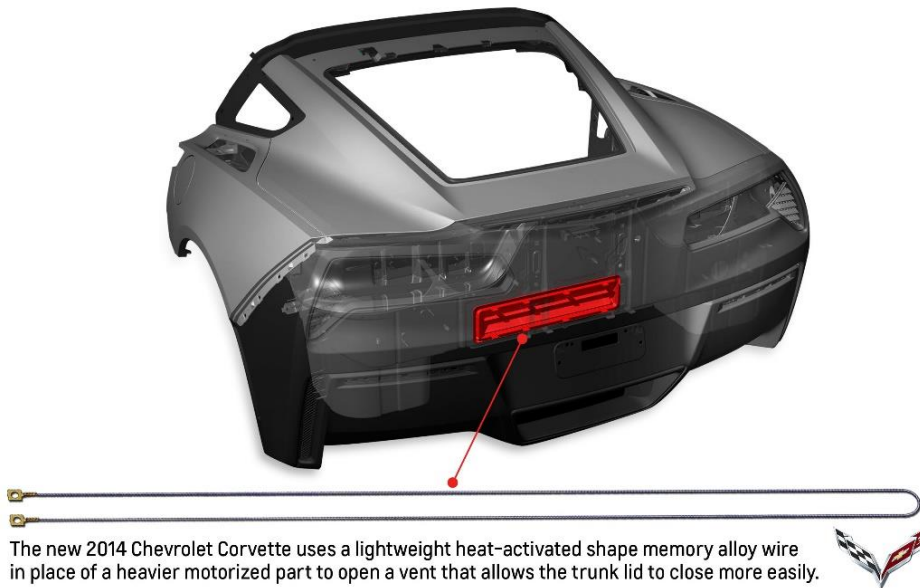


Figura 3.10 - Design traseiro do Corvette 2014 com sistema de ventilação com atuador de LMF [42].

Uma vez que os atuadores de LMF são cerca de 500 g mais leves que os utilizados nos modelos anteriores, a sua utilização auxilia na redução de peso do veículo, permitindo uma melhoria na performance do mesmo, assim como uma economia de consumo de combustível [42]. Uma vez que existem mais de 200 partes móveis motorizadas que podem ser substituídas por atuadores com memória de forma, uma grande redução de massa pode ser obtida nos veículos futuros [3].

Os dispositivos com LMF podem ser classificadas de acordo com o número de ciclos requeridos durante sua operação. Dispositivos de um ciclo são usados para funções de junção como acopladores, conectores, plugs, rebites e grampos. Também podem ser usados como fios metálicos para aplicações odontológicas. Dispositivos com múltiplos ciclos são principalmente usados como atuadores térmicos para abrir e fechar janelas de estufas, portas de incêndio, alarmes, ventiladores ou abertura de radiadores [1-3, 6, 43, 44].

Um significativo e estável mercado tem se desenvolvido para aplicações de ligas com memória de forma, com dominância para as ligas baseadas em Ni

e Ti, devido a sua maior ductilidade e excelente EMF. Em contrapartida, as LMF à base de Cu podem vir a substituí-las num futuro próximo, especialmente devido ao seu menor custo, visto que a melhoria das propriedades mecânicas das mesmas tem sido buscada através da utilização de diversas técnicas.

3.4 Refusão superficial a LASER

A radiação LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) é observado quando os átomos de uma estrutura recebem energia externa, levando-os a um estado excitado, onde, para voltar ao estado fundamental, a estrutura libera energia na forma de fótons. Esse processo se repete e os fótons podem ser refletidos dentro de um canal, resultando numa cadeia de emissão fotônica, numa amplificação da emissão inicial [45].

Baseado nesse processo acima, diversos aparelhos foram criados e desenvolvidos com capacidade de emitir a radiação LASER, e com esse desenvolvimento várias aplicações puderam ser observadas fundamentadas no aquecimento, na fusão ou na vaporização de materiais. Isso é devido ao fato de que um feixe LASER de alta potência fornece valores muito altos de irradiação para a peça de trabalho. Uma fonte térmica convencional, como por exemplo, um maçarico de soldagem, fornece irradiações muito baixas, e a energia de entrada não pode ser concentrada, como é nos feixes de LASER [13].

As principais características do feixe LASER são: a monocromaticidade, a coerência, a baixa divergência, a elevada radiação, a capacidade de focagem em pontos localizados de tamanhos muito pequenos e a profundidade de focagem elevada [13]. Essas características têm forte dependência com o comprimento de onda do feixe de LASER.

Entre os LASER disponíveis no mercado os mais utilizados são o de Nd:YAG (Neodímio – Ítrio Alumínio Granada) e CO₂. Ambos emitem radiação eletromagnética em comprimento de onda entre as faixas do ultravioleta e infravermelho. O LASER de Nd:YAG possui melhor qualidade de feixe e melhor eficiência global, sendo geralmente empregado em aplicações que exigem menores temperaturas. Outra característica interessante desse tipo de LASER é

o fato de ele poder transmitir o feixe por fibras de vidro flexíveis, as quais facilitam o manuseio do feixes de forma considerável [13, 45, 46].

A refusão superficial a LASER é um dos mais simples e mais econômicos métodos de tratamento superficial a LASER, não envolvendo mudanças na composição química e não necessitando de adição de material. Este processo consiste na rápida refusão superficial por irradiação a LASER seguida de um rápido resfriamento, levando a formação de uma microestrutura fora do equilíbrio e refinada, com formação de fases metaestáveis e soluções sólidas supersaturadas. Essas características levam a melhoria nas propriedades superficiais de dureza e resistência ao desgaste [36]. Além disso, esse tratamento a LASER pode levar a uma melhoria na resistência à corrosão do material [47].

A refusão superficial a LASER apresenta pequena penetração térmica, resultando dessa forma em pequenas distorções na amostra e possibilitando a operação próxima do LASER mesmo em materiais sensíveis termicamente. As distorções podem ser evitadas, ou diminuídas, com a aplicação de um tratamento de pré-aquecimento [13].

O processo possui uma elevada sensibilidade, podendo ser obtido ao final do mesmo um acabamento superficial de cerca de 25 μm , reduzindo assim a necessidade de um tratamento posterior [13]. Além do mais, o processo é altamente flexível, devido ao controle de softwares e a possibilidade de automação.

Um dos parâmetros importantes do tratamento de refusão superficial a LASER é a absorvidade da amostra. Visando evitar perda de potência por reflexão, revestimentos são aplicados na superfície antes do processamento. Entretanto, o controle da refletividade é difícil devido ao processo de fusão que gera variações na refletividade superficial e remove o revestimento anti-reflexivo. Uma vez que o material se torna quente a refletividade na superfície se reduz, devido ao aumento da concentração de fônons presentes na superfície.

Outros dois importantes parâmetros são o tempo de interação e a densidade de potência aplicada. Esses dois fatores em conjunto determinam a profundidade da poça fundida e a profundidade da zona termicamente afetada

abaixo da zona fundida, influenciando na microestrutura e nas propriedades mecânicas finais. Quanto maior a velocidade de varredura menor é a profundidade obtida, ao passo que quanto maior a densidade de potência maior será a espessura da poça fundida. Isso é visualizado através da diferença de energia de entrada (E) fornecida à amostra, a qual é dada pela equação 3.1 [48]. É mostrado que E é diretamente proporcional a densidade de potência (P) e inversamente proporcional a velocidade de varredura (v), sendo d igual ao diâmetro do feixe LASER.

$$E = \frac{P}{(dv)} , \quad (3.1)$$

A cerca de 20 anos o processo de refusão superficial a LASER vem sendo utilizado para melhorar as propriedades superficiais de diversos materiais [49]. Entre os principais materiais utilizados destacam-se o ferro fundido e o aço [13, 47, 50]. No caso dos aços, o processamento de refusão superficial a LASER pode ser utilizado para o reparo de superfícies danificadas e para a melhoria das propriedades superficiais de ferramentas, como é o caso, respectivamente, para laminadores de aço alto cromo [13] e para ferramentas de fundição de aço maraging [51].

Embora em menor escala, o tratamento de refusão superficial a LASER também vem sendo utilizado para ligas não-ferrosas, como é o exemplo de hélices produzidas com ligas à base de Cu que tem sua superfície refundida visando uma melhoria na resistência à erosão por cavitação [52]. O aumento na resistência à erosão por cavitação está relacionado com o incremento na homogeneidade e na dureza superficial, as quais são alcançadas com o tratamento de refusão superficial a LASER [52].

A utilização de outras ligas no tratamento de refusão superficial a LASER é encontrado na literatura, como é o caso de ligas à base de Mg [53, 54] , Al [55] e Ti [56].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente trabalho foi escolhido a liga com memória de forma Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) devido a seu baixo custo de produção, boa estabilidade térmica e alta temperatura de operação. Foram efetuados a preparação de lingotes dessa liga, preparação de chapas pela técnica de fundição por sucção, teste de parâmetros do processo de refusão superficial a LASER, refusão superficial a LASER das placas utilizando 3 conjuntos de parâmetros distintos. Na sequência serão descritas de forma mais detalhada as atividades descritas acima.

4.1 Fabricação dos lingotes

Foi realizada a pesagem dos elementos químicos Cu, Al, Ni e Mn de forma a produzir 3 lingotes de 50 gramas da liga com memória de forma Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso). Após a pesagem, foi realizado a fusão a arco dos elementos em atmosfera de Ar, utilizando o equipamento de forno a arco Edmund Bühler GmbH. Antes da fusão dos elementos, foi fundido um *getter* de Ti para retirada de oxigênio residual da câmara. Uma comparação entre o peso dos materiais iniciais utilizados no processo, com o peso final dos lingotes obtidos mostrou que houve variação insignificante de massa durante o processamento.

Os lingotes obtidos foram lixados superficialmente, visando a retirada de óxidos superficiais oriundos do processo de fusão a arco, sendo na sequência cada lingote cortado em 5 pedaços, com aproximadamente 10 gramas, em cortadeira de precisão de marca Accutom-50 fabricada pela Struers. Os pedaços foram utilizados para a confecção de placas por fundição por sucção.

4.2 Fundição por Sucção

Foram preparadas 14 placas de 1,5 mm de espessura, 50 mm de comprimento e 10 mm de largura, utilizando o forno Bühler 2414 fabricado pela Edmund Bühler GmbH (Figura 4.1). Os parâmetros do processo que foram utilizados são: vácuo de $4,0 \times 10^{-5}$ mBar antes do início da fusão, diferença de pressão de 700 mBar e corrente e voltagem do arco elétrico de 186 A e 23,6 V,

respectivamente. Foi utilizado um gás de proteção de Ar, e um *getter* de Ti para a retirada do oxigênio remanescente dentro do forno. O tempo de fusão dos lingotes foi de aproximadamente 20 segundos antes da execução da sucção.



Figura 4.1 - Forno Bühler 2414.

O material foi succionado para um molde de Cu (Figura 4.2) devido a diferença de pressão existente entre a câmara de fusão e de sucção, a qual foi de 700 mBar conforme descrito acima. Uma elevada taxa de resfriamento é obtida devido a elevada condutividade térmica do molde de Cu (Figura 4.2) refrigerado por água, resultando assim em uma microestrutura com menor tamanho de grão. A taxa de resfriamento no processo de fundição por sucção foi calculada utilizando a equação 4.1 [57] de forma a correlacionar os valores calculados com o tamanho de grão obtido ao final do processo.

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} = \frac{K(T_s - T_o)}{CR^2}, \quad (4.1)$$

onde K corresponde a condutividade térmica da amostra, T_s a temperatura de fusão, T_o a temperatura ambiente, C a capacidade térmica por unidade de volume da amostra e R a espessura da amostra.

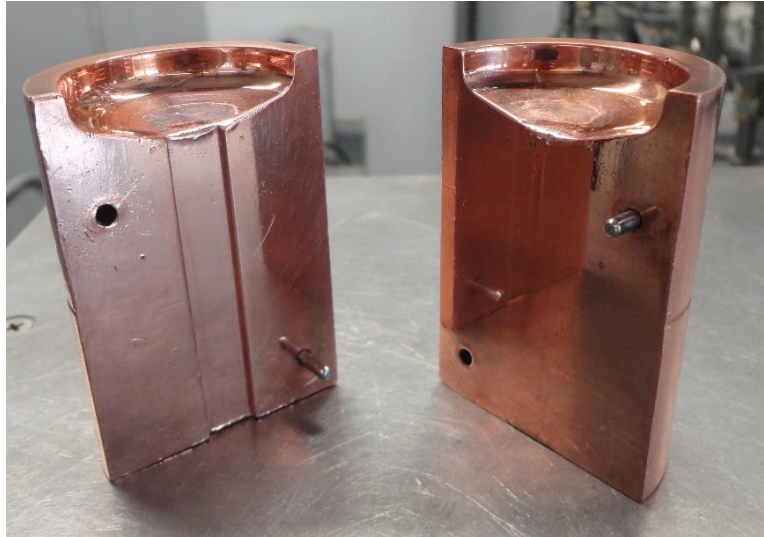


Figura 4.2 - Molde de Cu.

4.3 Refusão superficial a LASER

As placas obtidas pelo processo de fundição por sucção foram lixadas, a fim de se eliminar os defeitos superficiais, utilizando o dispositivo Accustop (Figura 4.3). Em seguida, realizou-se um jateamento de areia nos dois lados das placas de forma a obter uma superfície com rugosidade constante. Essa rugosidade foi calculada por meio de uma análise de microscópio ótico Confocal, no qual três linhas de medida foram realizadas para cada amostra, e a partir dos valores obtidos um valor médio geral foi calculado. Para o jateamento de areia foi utilizado SiO_2 com granulometria de 150 – 250 μm , soprada com pressão de 8 bar, e foi obtido ao final do processo de jateamento uma rugosidade média de $5,72 \pm 0,43 \mu\text{m}$.



Figura 4.3 - Dispositivo Accustop.

Para o tratamento de refusão superficial a LASER foi utilizado o equipamento SLM 250^{HL} (Figura 4.4) produzido pela SLM Solutions GmbH. A máquina possui feixe de LASER do tipo contínuo produzido através de cristal de Nd:YAG, apresentando potência máxima de 400 W. A operação do equipamento foi conduzida com auxílio do doutorando Tobias Gustmann, no instituto de pesquisa alemão IFW - Dresden.



Figura 4.4 - SLM 250^{HL}.

Para a obtenção dos parâmetros para o tratamento de refusão superficial a LASER foram realizados testes em um substrato de mesma composição da liga do projeto. A dimensão do substrato utilizado é dada na Figura 4.5.

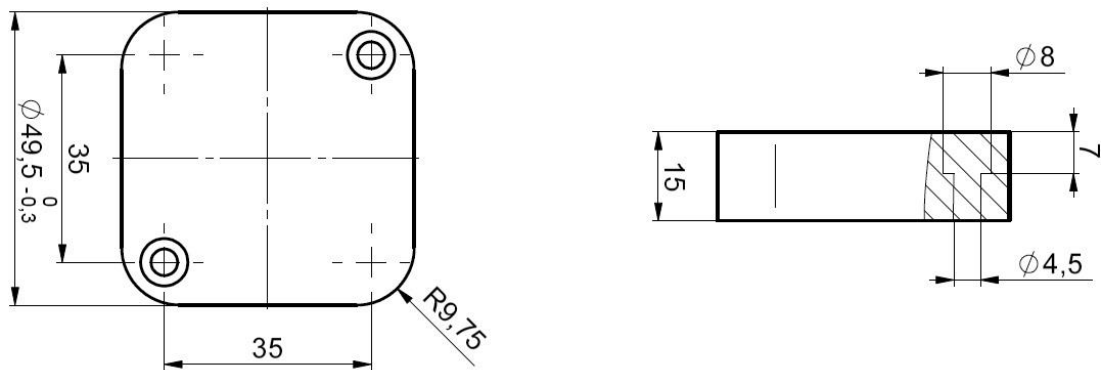


Figura 4.5 - Esquemática e dimensões em mm do substrato utilizado da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso). Esquerda: vista superior; direita: seção transversal.

Dada a elevada quantidade de variáveis no processamento de refusão superficial a LASER, foi decidido que seriam manipulados apenas a potência e a velocidade de varredura, variáveis que estão diretamente relacionados com a energia de entrada do LASER, e conseqüentemente com o resultado final.

No teste para a obtenção de parâmetros realizou-se a varredura pelo LASER no substrato, promovendo a refusão superficial do mesmo conforme pode ser observado na Figura 4.6. Dois blocos iguais compostos por seis pistas com 25 mm de comprimento de substrato refundido foram obtidos. Cada pista refundida foi produzida com velocidade de varredura constante e potência variando a cada 5 mm de varredura. Seis velocidades de varredura (100, 200, 300, 400, 500 e 600 mm/s), e cinco potências (100, 150, 200, 250 e 300 W) foram utilizadas. Entre os dois blocos foi produzido uma pista de referência de 10 mm de comprimento, produzida com velocidade e potência constantes de 700 mm/s e 300 W, respectivamente. Essa linha de referência foi utilizada para separar os dois blocos produzidos. Todas os conjuntos de parâmetros utilizados produziram

pistas contínuas e bem-definidas, estando dessa forma todos os conjuntos de parâmetros aptos a serem utilizados para a refusão superficial a LASER.

A partir do teste no substrato foram escolhidos os parâmetros para serem utilizados no tratamento de refusão. Os parâmetros foram escolhidos visando uma análise da influência da velocidade de varredura no processo, o qual culminou com a fixação da potência e das outras variáveis do LASER. Foi escolhido um valor de potência de forma a se obter um maior endurecimento superficial na amostra, sendo necessário para isso uma maior espessura da superfície refundida, a qual foi obtida para 300 W, conforme pode ser observado na região circulada em vermelho na Figura 4.6. A fixação da potência em 300 W está em concordância com um trabalho recentemente publicado na literatura, relativo a produção de amostras da mesma liga do presente trabalho por fusão seletiva a LASER, que mostra que menores quantidades de porosidade e defeitos em geral foram obtidas quando a potência empregada foi de 300 W [21].

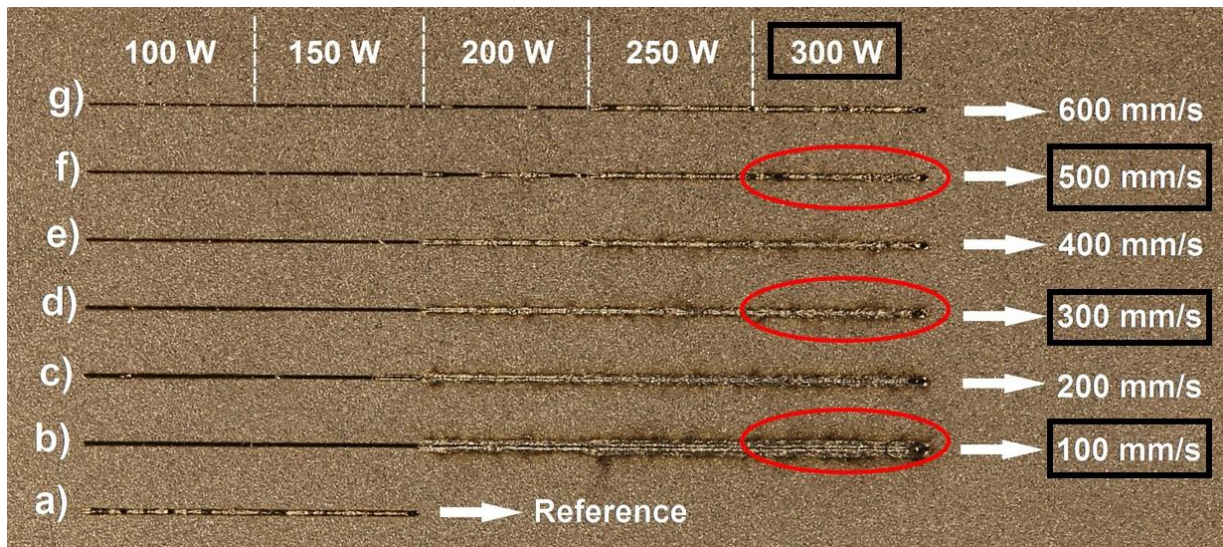


Figura 4.6 - Teste para a escolha de parâmetros utilizando substrato da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso): (a) linha de referência (300 W e 700 mm/s), (b) 100 mm/s, (c) 200 mm/s, (d) 300 mm/s, (e) 400 mm/s, (f) 500 mm/s e (g) 600 mm/s. Os parâmetros selecionados estão indicados no interior dos retângulos.

As três velocidades escolhidas para o tratamento de refusão foram 100 (PLT_100), 300 (PLT_300) e 500 mm/s (PLT_500). As amostras que não receberam tratamento de refusão superficial a LASER serão denominadas nesse trabalho como PLT_untreated e foram utilizadas como referência para a análise

das modificações observadas no processo. Os demais parâmetros do processo foram: sobreposição de 50%, pressão de 12 mBar, concentração de O₂ de 0,2 % peso, diâmetro do feixe LASER de 80 µm, distância dos pontos de LASER de 200 µm e tempo de duração do LASER em um ponto de 400 µs. O processo foi realizado em atmosfera de Ar.

Após a definição dos parâmetros foi realizado um teste em uma das placas obtidas por fundição por sucção utilizando sobreposição de 0%. Os três conjuntos de parâmetros foram utilizado na mesma placa, produzindo pistas individuais para serem analisadas de forma isolada por microscopia, visando o melhor entendimento do comportamento da região refundida formada para cada conjunto de parâmetro. As pistas individuais produzidas na placa obtida por fundição por sucção podem ser observadas na Figura 4.7.

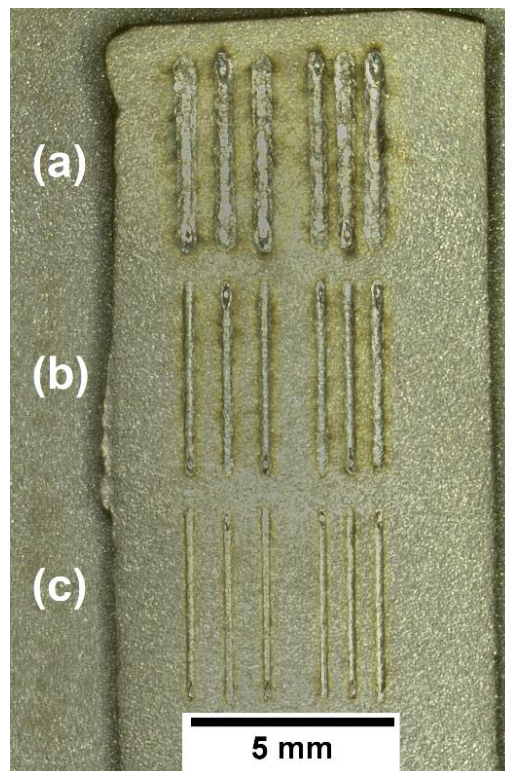


Figura 4.7 – Pistas individuais (0% de sobreposição) produzidas por refusão superficial a LASER em uma das placas obtidas por fundição por sucção. Os parâmetros empregados foram: 300 W de potência com velocidade de varredura de (a) 100, (b) 300 e (c) 500 mm/s.

Foi realizado então o tratamento de refusão superficial a LASER em nove amostras de acordo com os conjuntos de parâmetros determinados, sendo três amostras para cada velocidade de varredura. A superfície das placas foi continuamente varrida pelo LASER em linhas que eram similares ao comprimento das placas, sendo o tratamento de refusão realizado nos dois lados longitudinais das mesmas e em sua totalidade. Na Figura 4.8 pode ser observado o aspecto de uma placa obtida por fundição por sucção após o tratamento de refusão superficial a LASER.



Figura 4.8 – Placa obtida por fundição por sucção após o tratamento de refusão superficial a LASER com potência de 300 W, velocidade de varredura de 100 mm/s e sobreposição de 50%.

A taxa de resfriamento no tratamento a LASER foi calculada para os três diferentes parâmetros utilizados, por meio da equação 4.2 [58], visando correlacionar os valores calculados com as propriedades finais obtidas para cada amostra.

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{2\pi K (T_s - T_o)^2}{A(q'/v)}, \quad (4.2)$$

onde A corresponde a absorvividade da amostra, v a velocidade de varredura do LASER e q' a potência corrigida devido à perda de energia que é absorvida como calor latente através do líquido formado. O valor de q' pode ser obtido através da equação 4.3 [58].

$$q' = q - 2r_B z_m v L, \quad (4.3)$$

onde q corresponde a potência utilizada no LASER, r_B o raio do feixe de LASER, z_m a espessura média da camada refundida e L o calor latente da amostra por unidade de volume.

4.4 Caracterização das amostras

A caracterização microestrutural foi realizada por meio de difração de raios X (DRX), microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD). As análises químicas foram feitas por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS). As medidas relativas à porosidade foram obtidas por meio de tomografia computadorizada por raios X (XCT) e as medidas de densidade pelo método de Arquimedes. A caracterização térmica foi realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC). A dureza e as propriedades mecânicas foram determinadas respectivamente, através de ensaio de microdureza Vickers e ensaio de tração.

4.4.1 Tomografia computadorizada por raios X (XCT)

A tomografia computadorizada por raios X permite obter uma varredura das amostras em três dimensões, sendo possível observar a presença de porosidade e sua distribuição. A utilização desse equipamento teve como objetivo observar a quantidade e a distribuição de poros produzidos durante o processo de fundição por sucção, os quais podem afetar as propriedades mecânicas da liga.

Foi utilizado um tomógrafo Phoenix Nanotom produzido pela General Electrics. Esse teste foi conduzido com o auxílio do doutorando Tobias Gustmann no instituto alemão IFW – Dresden.

4.4.2 Método de Arquimedes

Esse método permite o cálculo da densidade por meio de medidas de massa de amostras na forma seca e submersa em um líquido com densidade conhecida. Através da densidade média obtida para as amostras e de uma densidade referência de uma amostra isenta de poros é possível calcular a porosidade média das amostras analisadas. A utilização desse equipamento teve como finalidade calcular a porosidade média das placas obtidas do processo de fundição por sucção.

Para a execução dessa análise utilizou-se uma balança Sartorius MC 210 P.

4.4.3 Difração de raios X (DRX)

Essa técnica possibilita a identificação das fases presentes em uma amostra através da difração de um feixe de raios X incidentes em planos específicos de cada fase. A utilização dessa técnica teve como objetivo analisar quais fases estão presentes nas amostras produzidas, e se o tratamento de refusão superficial a LASER originou a formação de alguma nova fase, o que pode influenciar nas propriedades térmicas e mecânicas da liga.

Foi utilizado um difratômetro Siemens D5005 com fonte de radiação Cu- K_{α} com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, pelo método de reflexão. Para a indexação dos picos de raios X foi utilizado o software X'Pert HighScore Plus.

4.4.4 Microscopia

Tanto a microscopia ótica como a eletrônica de varredura foram utilizados para analisar a microestrutura e a região superficial refundida formada, mensurando assim a espessura da camada refundida, a morfologia das fases e

o tamanho de grão obtido. O tamanho de grão médio das amostras foi calculado utilizando o método descrito por Sutou et al. [32] de acordo com a equação 4.4:

$$d^* = 2 \sqrt{\frac{S}{\pi N}}, \quad (4.4)$$

onde S corresponde a área de uma determinada circunferência e N corresponde ao número efetivo de grãos dentro da circunferência. O valor de N pode ser obtido de acordo com a equação 4.5:

$$N = N_i + \frac{N_b}{2}, \quad (4.5)$$

onde N_i e N_b correspondem, respectivamente, ao número de grãos inseridos e interceptados pela circunferência.

Foi utilizado uma análise por difração de elétrons retroespalhados (EBSD), a qual tem por objetivo uma melhor interpretação da microestrutura formada após a refusão superficial a LASER. A microscopia também será utilizada para análise da superfície de fratura das amostras após ensaio de tração, para mensurar a rugosidade das amostras jateadas com areia e para a realização de análise química via espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).

As amostras analisadas por microscopia foram embutidas a frio em resina polimérica termofixa, lixadas utilizando a sequência de lixas: 120, 240, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 mesh, polidas em solução de sílica coloidal com granulometria de 1 μm e atacada quimicamente com solução de $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ (2:1) durante 30 segundos.

Para a análise em MO foi utilizado os microscópios óticos Nikon EPIPHOT-300 e Olympus Confocal, e para a análise em MEV foi utilizado o microscópio Hitachi Tabletop Microscope TM-1000. Para a análise de EBSD e EDS foi utilizado o microscópio eletrônico FEI Inspect S 50 acoplado a um sistema de EBSD da EDAX-AMETEK™.

Na análise por EDS, linhas de EDS vertical e horizontal foram produzidas na camada refundida das placas, visando observar a existência de vaporização seletiva de algum elemento durante o tratamento a LASER. Foi também usando

a análise por EDS para produzir mapeamentos de elementos de liga nas amostras.

Na análise por EBSD foram utilizados três arquivos CIF distintos de três diferentes fases: martensita monoclinica β'_1 , ortorrômbica γ'_1 e a cúbica de fase centrada α , as quais correspondem as fases presentes comumente reportadas na literatura para essa composição de liga. A análise por EBSD foi conduzida com tamanho de passe entre 0,3 e 0,6 μm . Pontos com índice de confiança (CI) de menos de 0,1 não foram levados em consideração na análise de EBSD.

O software Image Access Standard foi utilizado para a análise das imagens obtidas.

4.4.5 Calorimetria diferencial de varredura

Os ensaios de DSC tiveram como objetivo verificar a estabilidade térmica das amostras, de forma a mensurar as temperaturas de transformação martensíticas, comparando as amostras tratadas e não tratadas por LASER, visualizando se o tratamento de refusão superficial produziu alguma variação térmica nas amostras.

Uma vez que existe uma restrição de massa para a análise térmica por DSC, de cerca de 15 mg, foram retiradas apenas amostras da superfície das placas, sendo analisado as propriedades superficiais e não da placa como um todo. Dessa forma, para as amostras refundidas a LASER, foi estudado o comportamento térmico da camada refundida de forma isolada, e não da região refundida juntamente com o *bulk*.

Para essa análise foi utilizado o DSC Perkin Elmer DSC-7, onde as amostras foram cicladas três vezes em uma atmosfera de Ar. Cada ciclo térmico consistiu em aquecer a amostra até 180 °C e em seguida resfriar até 40 °C com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 K/min. Cadinhos de alumínio foram utilizados devido a sua boa condutividade térmica e devido a presença das baixas temperaturas utilizadas durante a análise. O software Prys Manager foi utilizado para a programação e a obtenção dos dados da análise térmica.

4.4.6 Microdureza Vickers

O ensaio de dureza consiste em uma maneira rápida de se avaliar a resistência mecânica de um material, sendo utilizada principalmente para análise de propriedades mecânicas superficiais.

A microdureza Vickers utiliza um penetrador piramidal de diamante que é pressionado contra a superfície do material, gerando uma impressão de formato losangular, a partir da qual se obtém o valor de microdureza, de acordo com a norma ASTM-E92 [59].

Essa técnica foi utilizada para analisar a resistência mecânica da superfície das placas obtidas por fundição por sucção antes e depois do tratamento de refusão superficial a LASER, assim como a sua evolução de acordo com a mudança dos parâmetros utilizados no tratamento. Para esse ensaio foi utilizado o microdurômetro Vickers Shimadzu com carga de 100 g e tempo de carga de 10 segundos.

4.4.7 Ensaio de tração

Por meio desse ensaio é possível determinar diversas propriedades mecânicas dos materiais como o limite de escoamento, o módulo elástico, a tensão de fratura, o alongamento até a fratura, entre outros. O ensaio foi realizado visando obter essas propriedades mecânicas, e assim, poder concluir se ocorre melhoria nas propriedades mecânicas após o tratamento de refusão superficial a LASER nas placas produzidas por fundição por sucção.

Para o ensaio de tração, as placas obtidas por fundição por sucção, com e sem posterior tratamento superficial a LASER, foram cortadas utilizando o método de eletro-erosão para que se enquadrassem nas medidas demonstradas na Figura 4.9. Para cada placa obteve-se um corpo de prova, resultando em 3 corpos de prova para cada conjunto de parâmetro. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM E-8/E8M-09 [60]. As amostras foram tensionadas utilizando uma taxa de deformação constante de $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ com a utilização de um extensômetro a LASER (Fiedler Optoelektronik) para medir a deformação durante o teste. O ensaio foi realizado no equipamento da marca INSTRON

modelo 5689. O software Instron Bluehill foi utilizado para a programação do teste e a obtenção dos dados do ensaio.

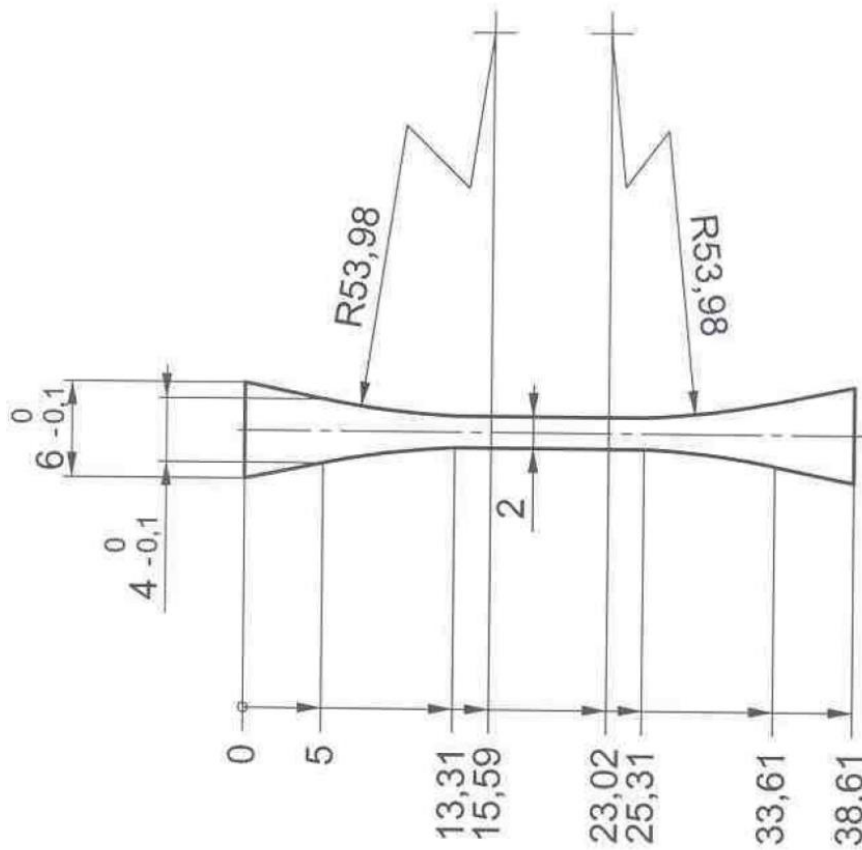


Figura 4.9 – Dimensões em mm das amostras para ensaio de tração. A espessura do corpo de prova utilizado foi de 1,5 mm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise microestrutural

Através da análise das tomografias de raios X das placas obtidas por fundição por sucção pode se verificar a presença de poros distribuídos de maneira irregular pelas placas. Esses poros são oriundos do processamento por fundição por sucção e exercem um efeito negativo nas propriedades mecânicas das placas, uma vez que atuam como concentradores de tensões.

A Figura 5.1 mostra uma tomografia de uma das placas obtidas, nela pode-se ver claramente a presença dos poros distribuídos pela amostra.

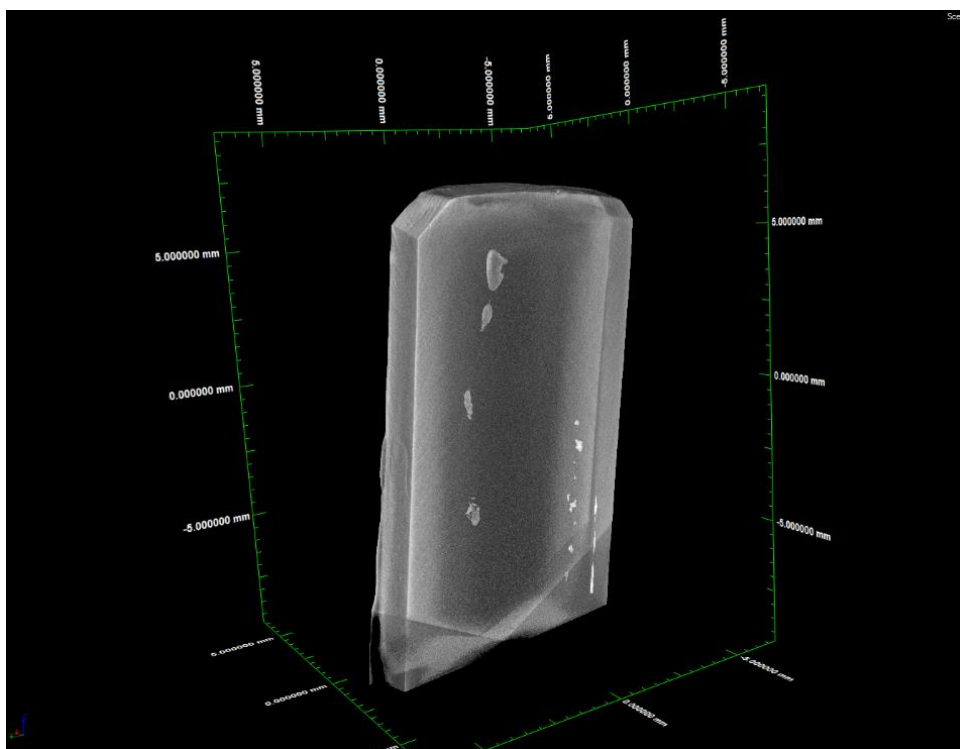


Figura 5.1 - Tomografia por raios X de uma das placas obtidas por fundição por sucção.

Embora seja possível a visualização, a quantificação da porosidade nas placas não pode ser obtida através da análise dessas imagens. Devido a isso, realizou-se medidas de densidade de acordo com o princípio de Arquimedes. Foi utilizado como densidade referência o valor de $7,24 \text{ g/cm}^3$, o qual foi obtido para amostras de mesma composição que não apresentavam porosidade como observado através de tomografia de raios X (Figura 5.2). Essas amostras

utilizadas como referência foram produzidas por meio de fundição por indução e apresentavam dimensões de $8 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ [61].

O valor da densidade média obtida para as amostras foi de $7,14 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$, o que significa uma porosidade de apenas $1,4 \pm 0,7\%$. Esse valor de porosidade obtido é considerado baixo, quando comparado com processos convencionais de fundição, e pode ser atribuída a condição de vácuo na câmara de sucção, no processamento por fundição por sucção, o qual reduz a quantidade de ar ou gás aprisionado na cavidade do molde de Cu, acarretando em uma menor porosidade formada ao final do processamento [62, 63].

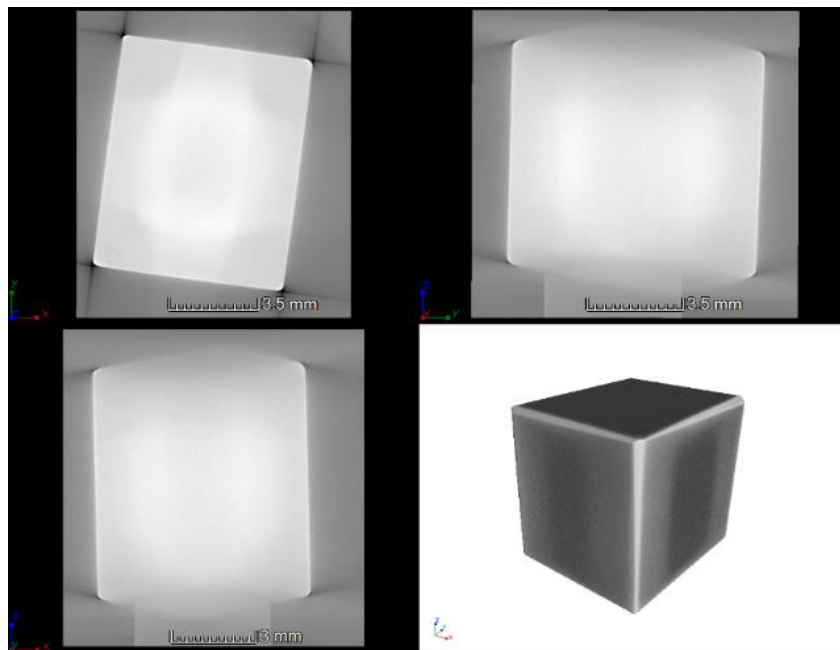


Figura 5.2 - Tomografia da amostra de referência.

As fases formadas nas amostras fundidas por sucção e tratadas a LASER foram primeiramente investigadas via difração de raios X e os resultados estão apresentados na Figura 5.3.

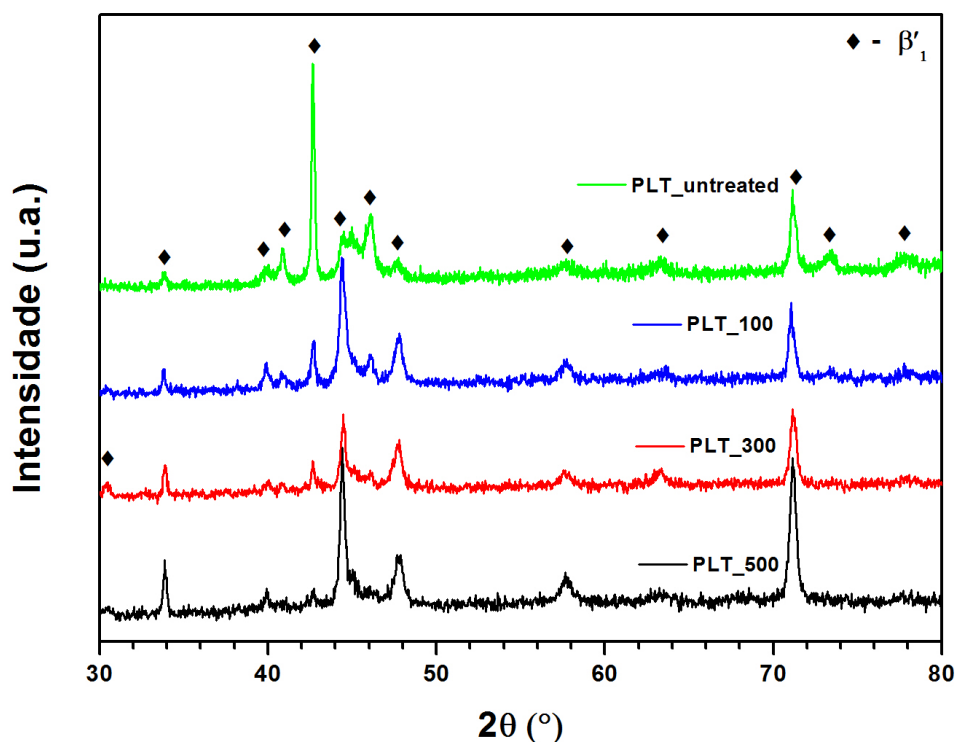


Figura 5.3 - Difratoograma das amostras estudadas.

A análise dos difratogramas de raios X observados na Figura 5.3 nos mostra que o tratamento de refusão superficial a LASER não gerou a formação de novas fases nas amostras, uma vez que não se observa a formação de novos picos nos difratogramas, os quais são bastantes similares, apesar de diferenças em intensidades causadas por diferenças de tamanho e orientação dos grãos superficiais e de quantidades de defeitos.

Foi observado apenas a presença da fase martensítica β'_1 (grupo espacial P21/m, com estrutura monoclinica e parâmetros de rede: $a = 0,4430$, $b = 0,5330$, $c = 1,279$ e $\beta = 95,6^\circ$). Esta fase foi também encontrada em outros trabalhos com esta liga [9, 20, 21] e está de acordo com o esperado para com a composição utilizada [1, 18]. A fase β'_1 possui uma estrutura monoclinica com morfologia em zig-zag, como já explicado anteriormente. A presença dessa fase foi também observada por microscopia ótica e eletrônica de varredura como será mostrada posteriormente.

As Figuras 5.4 e 5.5 foram obtidas em microscópio ótico e a Figura 5.6 foi obtida em microscópio eletrônico de varredura e são referentes a amostra que

não sofreu tratamento a LASER. Pode se observar claramente a presença da fase martensítica β'_1 com morfologia em zig-zag, corroborando assim com as análises de DRX previamente discutidas. Os grãos apresentaram uma morfologia alongada resultante da solidificação colunar da placa no processo de fundição por sucção. O tamanho de grão médio obtido para a amostra PLT_untreated foi de $123 \pm 13 \mu\text{m}$.

De forma a verificar a relação direta entre o tamanho de grão obtido e a taxa de resfriamento aplicada nas amostras, estimativas da taxa de resfriamento foram calculadas. Para a amostra PLT_untreated a equação 4.1 foi utilizada e um valor de $8,5 \times 10^3 \text{ K/s}$ foi obtido, considerando $K = 0,75 \text{ W/cm K}$ [1, 6, 10], $C = 4 \text{ J/cm}^3 \text{ K}$ [57], $T_s = 1324,5 \text{ K}$ (determinado por análise de DSC – Apêndice I), $T_o = 300 \text{ K}$ e $R = 0,15 \text{ cm}$. O valor obtido se encontra dentro da faixa de valores observados para amostras solidificadas rapidamente.



Figura 5.4 - Imagem de MO da seção transversal da amostra PLT_untreated. Grãos alongados da martensita β'_1 com morfologia em zig-zag podem ser observados.



Figura 5.5 - Imagem de MO da seção longitudinal da amostra PLT_untreated. Grãos alongados da martensita β'_1 com morfologia em zig-zag podem ser observados.

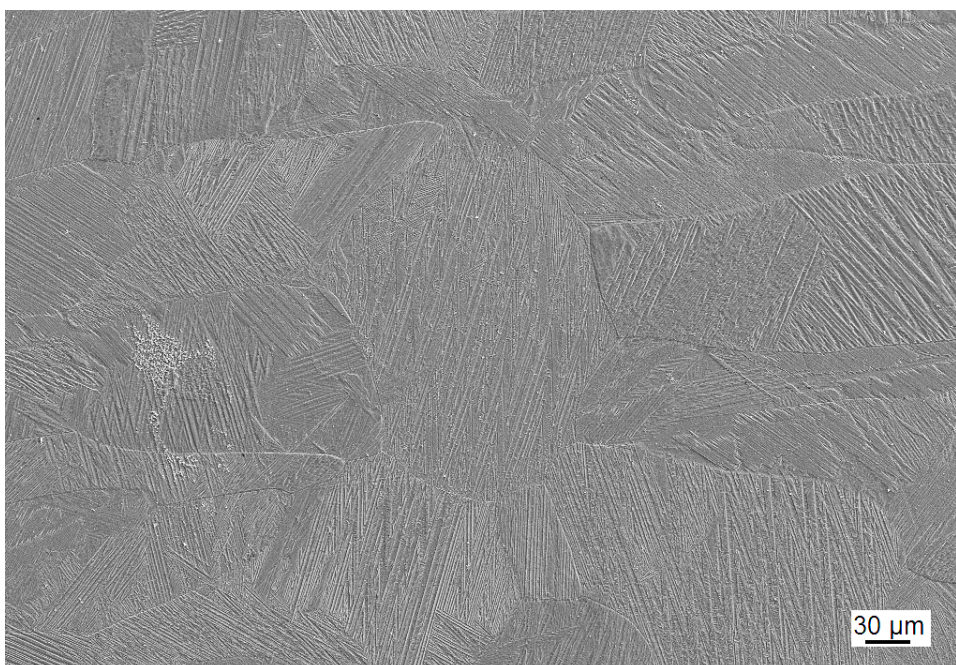


Figura 5.6 - Imagem de MEV em sinal de SE da seção transversal da amostra PLT_untreated. Grãos alongados da martensita β'_1 com morfologia em zig-zag podem ser observados.

A Figura 5.7 foi obtida por MO e corresponde a seção transversal das pistas individuais (sobreposição de 0%) da amostra que sofreu refusão superficial a LASER com velocidade de varredura de 100 mm/s. Observa-se que a zona refundida apresenta um formato em T, com uma espessura maior em torno do seu centro, a qual é denominada de *keyhole*. Esse formato ocorre devido a distribuição Gaussiana de energia do LASER com máxima potência em torno do centro. O comprimento médio do *keyhole* para a amostra PLT_100 foi de $506 \pm 117 \mu\text{m}$, ao passo que a espessura média, ou seja, sem considerar a região central do *keyhole*, foi de cerca de $52 \pm 14 \mu\text{m}$.

Na região refundida observa-se um refino de grão, com grãos com tamanho médio de $30 \pm 8 \mu\text{m}$. O refino de grão é melhor observado na Figura 5.8 obtida por microscopia eletrônica de varredura, a qual mostra a seção transversal da camada refundida (várias pistas sobrepostas com sobreposição de 50%). O refinamento dos grãos superficiais se dá devido a maior taxa de resfriamento presente na região refundida, como será discutido posteriormente.

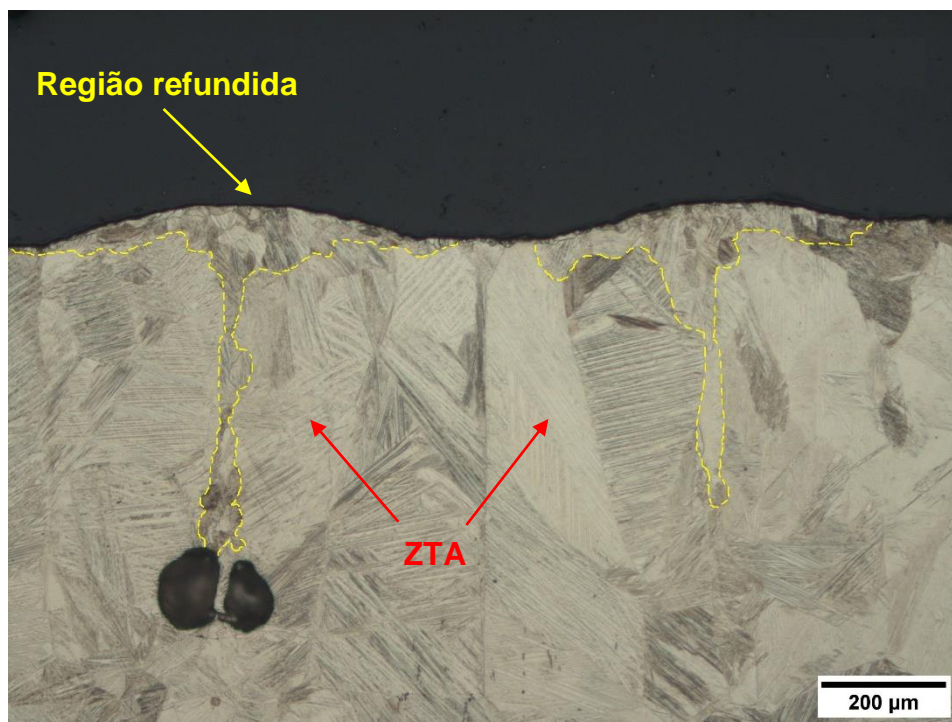


Figura 5.7 - Imagem de MO da seção transversal das pistas individuais da amostra PLT_100. A região refundida pode ser observada, a qual possui uma morfologia em T com grãos refinados adjacentes a grãos grosseiros na ZTA. Além disso, pode ser observado a presença de poros ao final do *keyhole*.

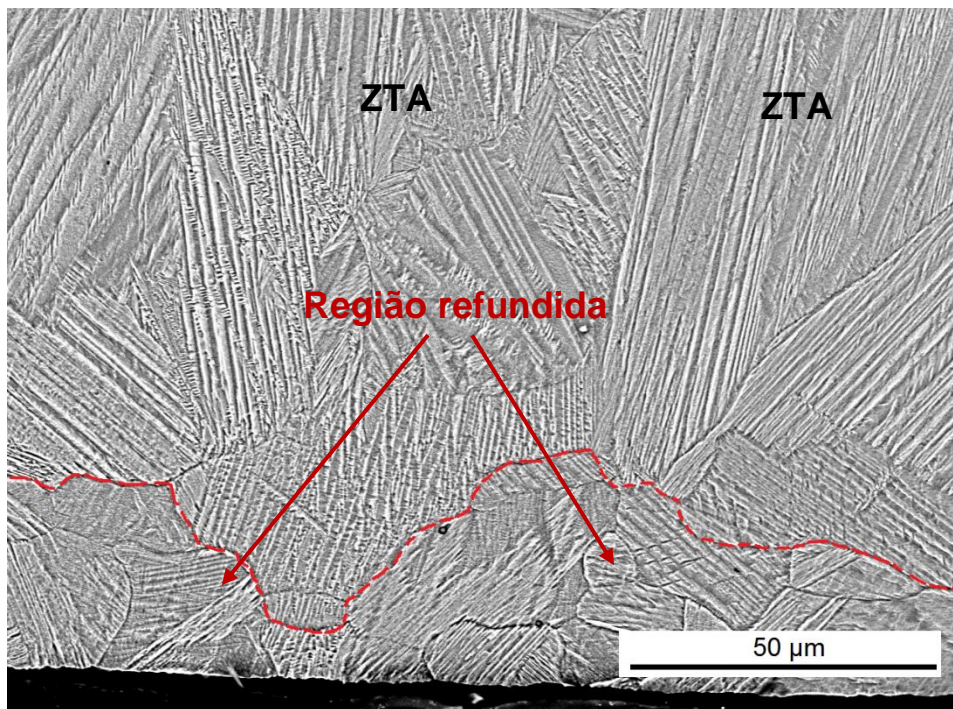


Figura 5.8 - Imagem de MEV em sinal SE da seção transversal da camada refundida da amostra PLT_100. Pode se observar a presença de grãos refinados na região refundida pelo LASER.

A Figura 5.7 revela a presença de grandes poros ao final da região do *keyhole*, com diâmetro variando de 50 a 200 µm. Esses poros são formados devidos a instabilidade do *keyhole*, o qual consiste de uma cavidade delgada de vapor presente na região de interação entre o feixe de LASER e o substrato [64, 65]. O *keyhole* é formado devido a vaporização da liga, a qual pode ser geral ou seletiva [66]. Análises química por linhas de EDS foram conduzidas nas regiões refundidas das pistas individuais, de forma a compreender se ocorre a formação de porosidade no *keyhole* devido a vaporização seletiva ou geral, sendo esse resultado apresentada posteriormente. A instabilidade do *keyhole* leva a uma quebra da capilaridade, a qual culmina com formação de bolhas na raiz do mesmo [65]. Devido a presença de um fluxo de “redemoinho”, para cima e para baixo, ao redor da interface do *keyhole*, as bolhas formadas não conseguem escapar da poça de fusão, permanecendo aprisionadas, e gerando assim uma porosidade ao final do processo de solidificação. Nos processamentos a LASER,

a formação de poros é mais frequentemente encontrada para baixas velocidades de varredura [65, 67].

Na região da zona termicamente afetada (ZTA) (Figura 5.7) pode se observar a presença de grãos grosseiros com tamanho de grão similar ao observado para a amostra PLT_untreated. A presença de grãos grosseiros na ZTA e de poros formados na região central do final das pistas pode ter uma influência negativa nas propriedades mecânicas nas amostras.

A Figura 5.9 apresenta a microestrutura obtida em MO da camada refundida da amostra refundida a LASER com velocidade de varredura de 300 mm/s. O mesmo formato em T encontrado para a amostra PLT_100 é observado para a região refundida, porém com menor comprimento médio do *keyhole* de $241 \pm 103 \mu\text{m}$ e menor espessura média de $29 \pm 5 \mu\text{m}$. Essa diferença observada nas espessuras é devido ao tempo mais curto de interação do feixe do LASER com a amostra PLT_300. O tamanho de grão médio da zona refundida de $29 \pm 5 \mu\text{m}$ foi ligeiramente menor que o da PLT_100, devido também ao menor tempo de interação do LASER e conseqüentemente maior taxa de resfriamento.

Foi também observado a presença de alguns poros ao fim da zona refundida máxima, porém em quantidades muito menores quando comparado com a PLT_100. Esses poros formados apresentaram um diâmetro variando entre 60 e 80 μm . Acredita-se que a razão para formação desses poros é a mesma da discutida para amostra PLT_100, e a menor quantidade de poros pode estar conectada com a menor fração de material refundido e com a maior taxa de resfriamento envolvida no processo. Na ZTA a presença de grãos grosseiros é também observada, como já discutido anteriormente.

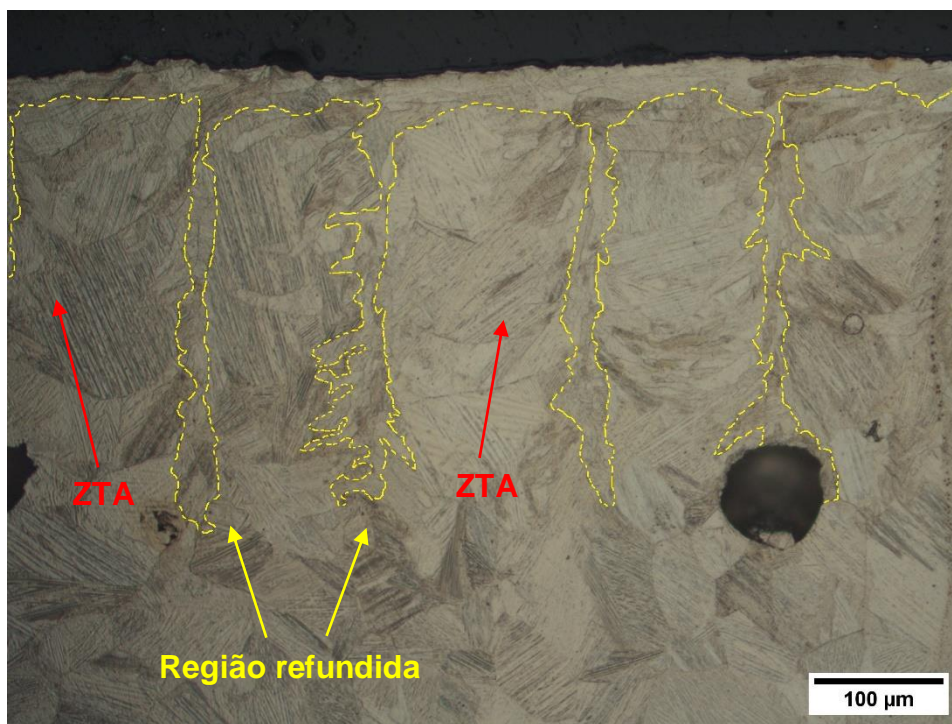


Figura 5.9 - Imagem de MO da seção transversal da camada refundida da amostra PLT_300. A região refundida pode ser observada, a qual possui uma morfologia em T com grãos refinados adjacentes a grãos grosseiros na ZTA. Além disso, pode ser observado a presença de alguns poros ao final do *keyhole*.

A Figura 5.10 se refere as amostras preparadas com velocidade de varredura do LASER de 500 mm/s. A seção transversal da camada refundida possui a mesma morfologia em T, assim como já descrito para as outras amostras (Figuras 5.7 e 5.9). Devido ao menor tempo de interação, o comprimento médio do *keyhole*, assim como a espessura média da amostra PLT_500 apresentaram valores menores que aqueles para as amostras PLT_100 e PLT_300: $159 \pm 16 \mu\text{m}$ e $22 \pm 3 \mu\text{m}$, respectivamente. O tamanho de grão médio obtido na zona refundida foi de $23 \pm 5 \mu\text{m}$, o qual é ligeiramente menor que os valores observados para as amostras PLT_100 e PLT_300. Isso também é atribuído a maior taxa de resfriamento aplicada na amostra PLT_500, a qual é diretamente proporcional a velocidade de varredura utilizada no LASER.

A maior velocidade de varredura leva a um menor tempo de interação, o que resulta em uma diminuição da espessura da região refundida. A penetração

mais profunda do feixe não ocorre nesse caso, e apenas a superfície é refundida. Dessa forma, a quantidade de material refundido não foi suficiente para resultar na formação de poros ao final das pistas da região refundida, como observado nas amostras PLT_100 e PLT_300. Um outro resultado do menor tempo de interação do feixe do LASER é o número reduzido de grãos grosseiros na ZTA, ou seja, o calor de entrada do feixe do LASER parece não ser suficientemente grande para causar o crescimento de grão na amostra PLT_500.

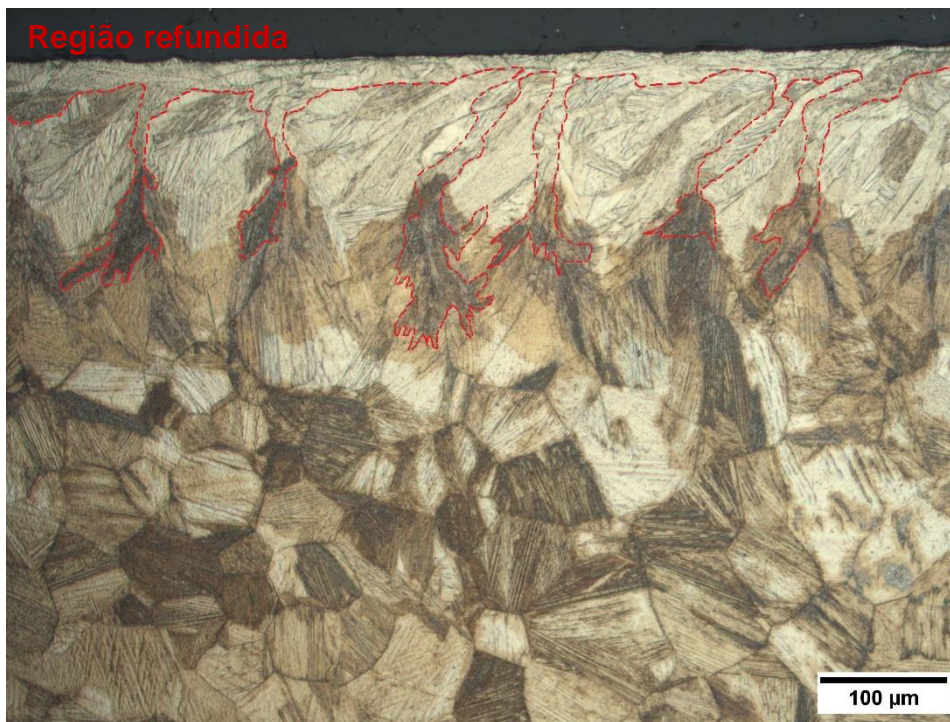


Figura 5.10 - Imagem de MO da seção transversal da camada refundida da amostra PLT_500. A região refundida pode ser observada, a qual possui uma morfologia em T com grãos refinados.

Em concordância com os resultados de DRX, foi observado por MO e MEV apenas a fase martensítica β'_1 com morfologia característica zig zag nas amostras tratadas a LASER (Figuras 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10). Uma análise mais sofisticada foi conduzida utilizando EBSD em ordem de garantir que a fase martensítica β'_1 é a única fase presente nas amostras tratadas a LASER.

Os dados obtidos pela análise metalográfica estão resumidos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Dados microestruturais de diferentes amostras.

Amostras	Tamanho de grão médio superficial (μm)	Espessura média (μm)	Comprimento médio do <i>keyhole</i> (μm)	Presença de poros	Presença de grãos grosseiros na ZTA
PLT_untreated	123 \pm 13	-	-	-	-
PLT_100	30 \pm 8	52 \pm 14	506 \pm 117	Sim	Sim
PLT_300	29 \pm 5	29 \pm 5	241 \pm 103	Sim	Sim
PLT_500	23 \pm 5	22 \pm 3	159 \pm 16	Não	Não

As taxas de resfriamento para as amostras tratadas a LASER foram calculadas utilizando as Equações 4.2 e 4.3, e os resultados estão resumidos na Figura 5.11. Para o cálculo, a velocidade de varredura do LASER de cada amostra e suas respectivas espessuras médias, assim como $K = 75 \text{ W/m K}$ [1, 6, 10], $A = 0,2$ [13], $q = 300 \text{ W}$, $r_B = 40 \mu\text{m}$, $T_S = 1324,5 \text{ K}$, $T_0 = 300 \text{ K}$ e $L = 9,57 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ (determinado por análise de DSC – Apêndice I) foram utilizados como parâmetros de entrada. A taxa de resfriamento calculada para a amostra PLT_untreated é também mostrada na Figura 5.11 para efeito de comparação com as amostras tratadas a LASER.

Os valores obtidos estão de acordo com as expectativas e com os valores encontrados na literatura [68]. As amostras tratadas a LASER apresentaram grãos menores do que as amostras que não sofreram o tratamento de fusão, uma vez que apresentam maiores taxas de resfriamento. A taxa de resfriamento aumenta com o aumento da velocidade de varredura. O aumento no tamanho de grão médio na região refundida com o decréscimo da velocidade de varredura é também explicado pela diferença de taxas de resfriamento, no qual a amostra PLT_100 apresentou o menor valor de taxa e o maior valor de tamanho de grão médio.

As taxas de resfriamento para o tratamento de fusão a LASER são muito maiores que aquelas observadas para o processamento de fundição por sucção, o qual apresentou valor estimado de $8,5 \times 10^3 \text{ K/s}$. O alto valor obtido durante o tratamento de fusão superficial a LASER é responsável pelo refinamento

microestrutural mais pronunciado na superfície das amostras, levando assim a uma melhoria nas propriedades mecânicas, como será discutido posteriormente.

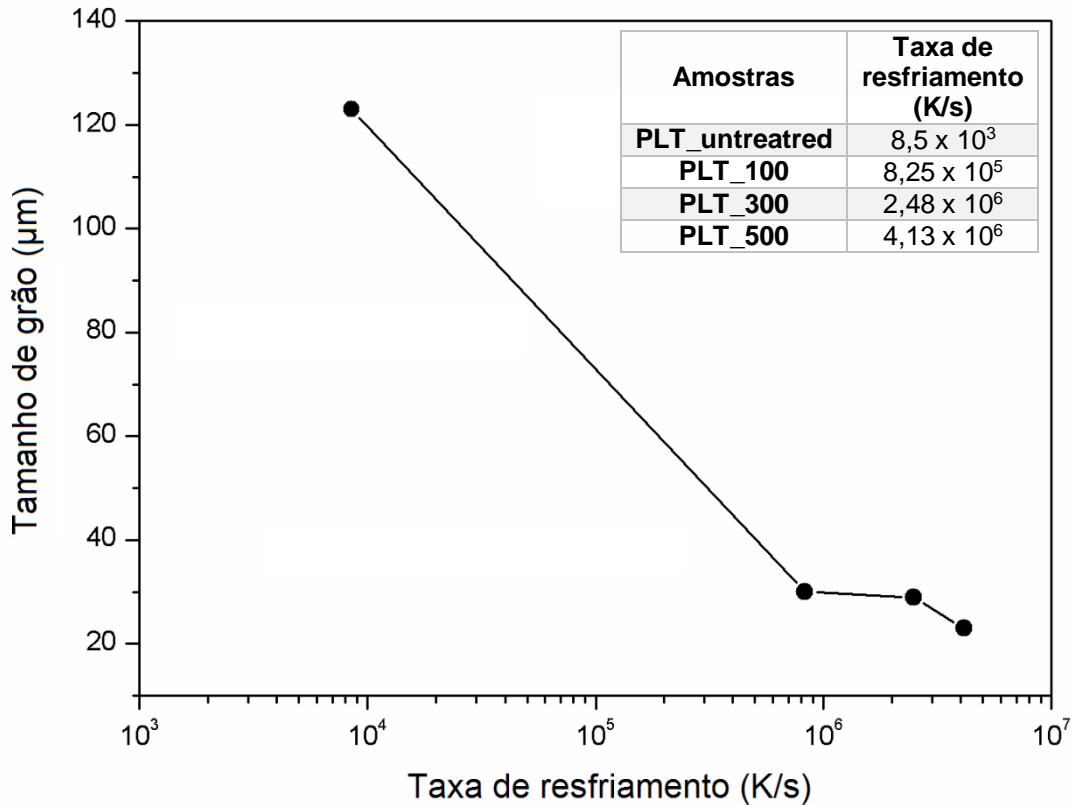


Figura 5.11 - Variação do tamanho de grão pela taxa de resfriamento para as amostras processadas por fundição por sucção e para as amostras tratadas a LASER. Maiores taxas de resfriamento levam a menores tamanhos de grão.

Foi realizada análise por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) visando a obtenção da composição química das amostras analisadas. Para a amostra PLT_untreated foram realizados oito análises pontuais, e os valores médios obtidos para a composição química da liga são mostrados na Tabela 5.2.

Comparando os valores do EDS pontual com os teóricos (referência) podemos observar que existe uma boa concordância para o Ni e Mn. Entretanto, os valores para o Cu e Al apresentam diferenças de 1,1 e 1,2% peso, respectivamente. Essa diferença apresentada é baixa e pode ser atribuída aos processamentos, os quais podem gerar pequenas modificações composicionais

por meio de reações físico-químicas, ou devido a baixa precisão do equipamento empregado na análise. Apesar da diferença de composição apresentada, a composição da liga produzida se encontra dentro de um intervalo razoável para o projeto, ou seja, dentro da faixa composicional que permite a formação da microestrutura desejada responsável pelo EMF, a qual foi obtida conforme observado nas análises de DRX, MO e MEV.

Tabela 5.2 - Análise química por EDS pontual na amostra PLT_untreated.

	Cu (% peso)	Al (% peso)	Ni (% peso)	Mn (% peso)	TOTAL (% peso)
EDS pontual	80,9 ± 0,2	13,0 ± 0,2	3,1 ± 0,1	3,1 ± 0,1	100
Referência	82	11,8	3,2	3	100

Nas amostras tratadas a LASER foram realizadas análises química por linhas de EDS, visando investigar a natureza da vaporização observada no processamento a LASER, a qual pode ser geral ou seletiva. As linhas de EDS foram alocadas na região refundida com formato em T, com uma linha horizontal e uma linha vertical para cada pista refundida observada. Um mapeamento de elementos de liga também foi realizado nas pistas analisadas, visando complementar a análise proposta. Os resultados podem ser observados nas Figuras 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17.

Os resultados das análises das linhas de EDS, tanto verticais como horizontais, foram similares para as três amostras analisadas. Não ocorreu variações nas composições no decorrer da linha, sendo observado a manutenção de valores próximos das composições nominais (Figuras 5.12, 5.14 e 5.16). A ausência de uma variação de composição nas linhas de EDS mostra que no processo de refusão superficial a LASER a vaporização é geral, não havendo assim uma seletividade no processo, como poderia ser esperado para o Al que possui menor ponto de vaporização quando comparado com o Cu, Ni e Mn. A energia de entrada do LASER é suficientemente grande, proporcionando assim a vaporização generalizada, a qual culmina com a instabilização do *keyhole* e a formação de porosidade na base do mesmo.

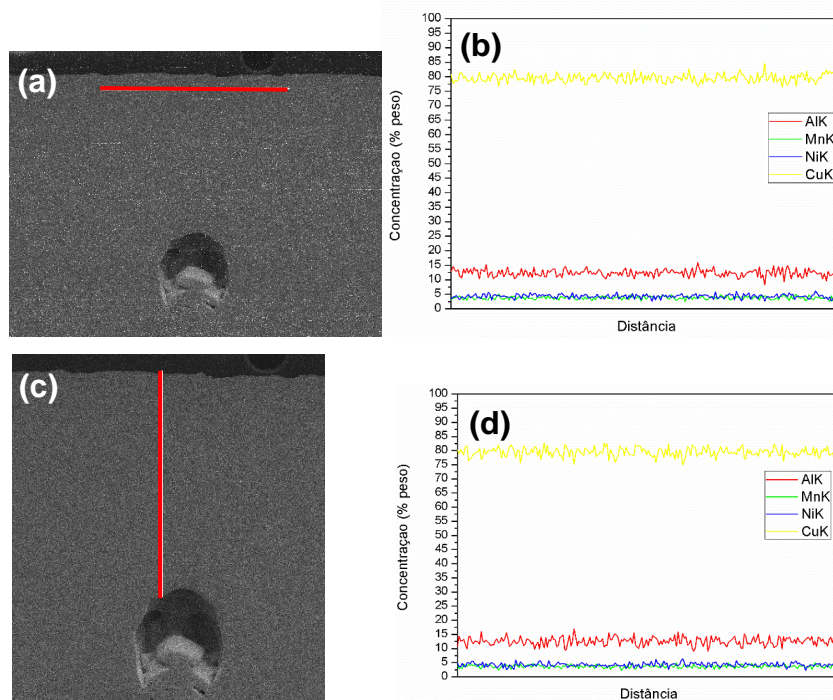


Figura 5.12 – Linha de EDS da camada refundida da amostra PLT_100. (a) Micrografia com a linha horizontal e o (b) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). (c) Micrografia com a linha vertical e o (d) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). Para a linha horizontal a distância aumenta da esquerda para a direita, e para a linha vertical de cima para baixo.

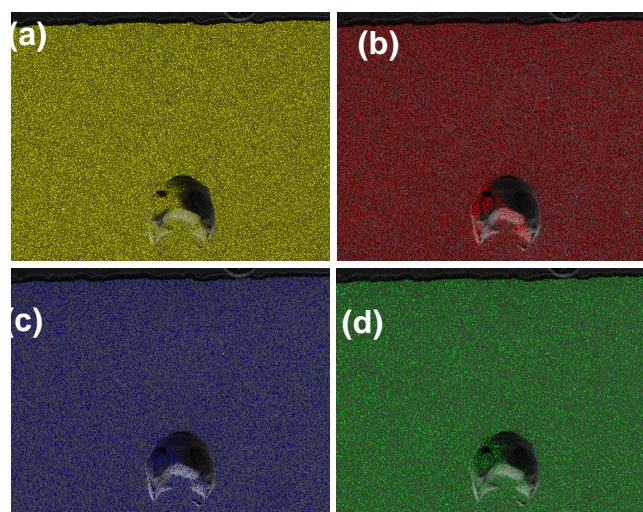


Figura 5.13 - Mapeamento de EDX para a camada refundida da amostra PLT_100 para os elementos: (a) Cu, (b) Al, (c) Ni e (d) Mn.

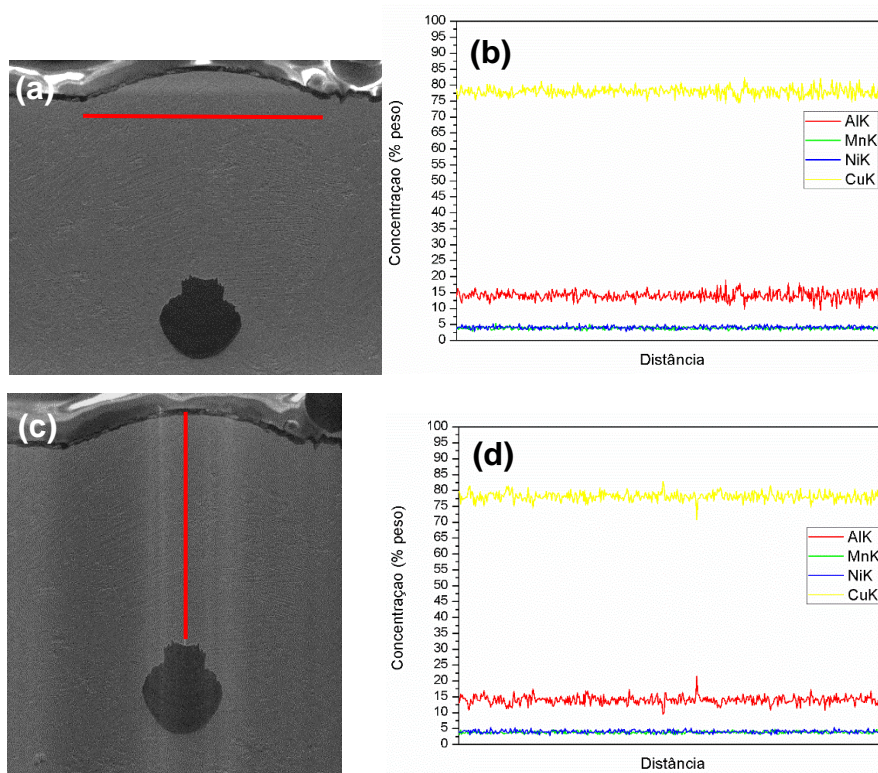


Figura 5.14 – Linha de EDS da pista individual da amostra PLT_300. (a) Micrografia com a linha horizontal e o (b) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). (c) Micrografia com a linha vertical e o (d) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). Para a linha horizontal a distância aumenta da esquerda para a direita, e para a linha vertical de cima para baixo.

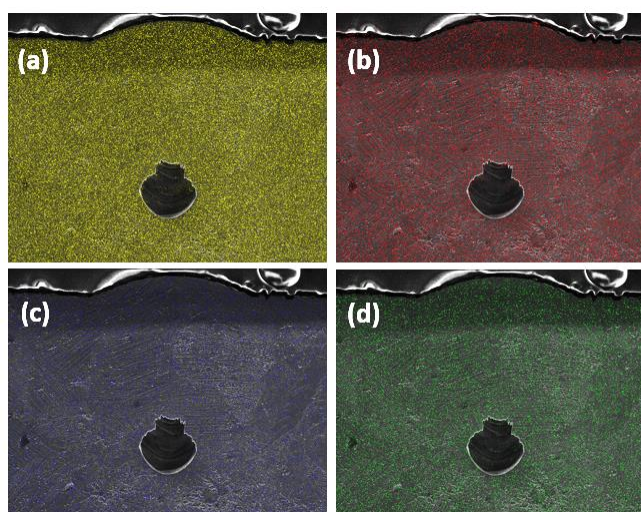


Figura 5.15 - Mapeamento de EDX para a pista individual da amostra PLT_300 para os elementos: (a) Cu, (b) Al, (c) Ni e (d) Mn.

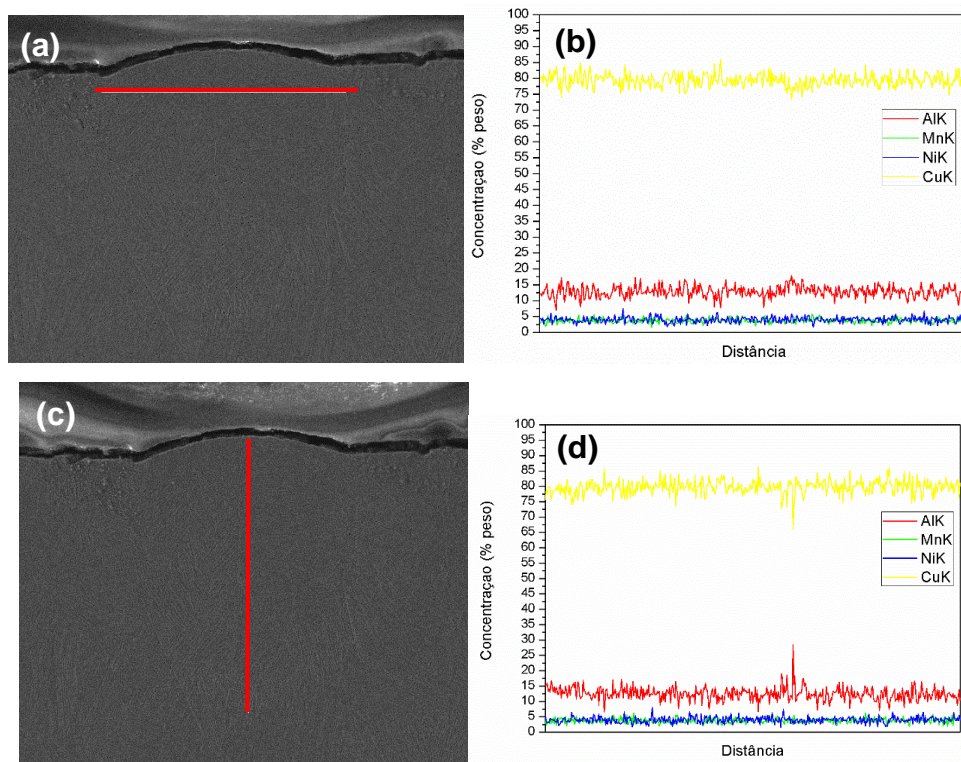


Figura 5.16 - Linha de EDS da pista individual da amostra PLT_500. (a) Micrografia com a linha horizontal e o (b) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). (c) Micrografia com a linha vertical e o (d) respectivo gráfico distância da linha por concentração do elemento (% peso). Para a linha horizontal a distância aumenta da esquerda para a direita, e para a linha vertical de cima para baixo.

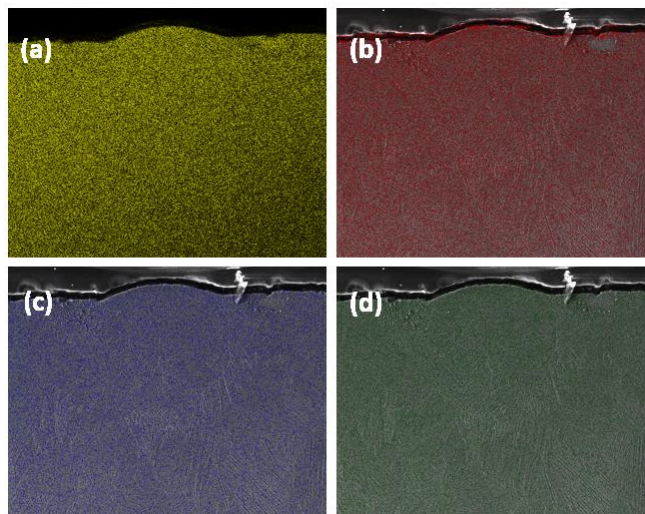


Figura 5.17 - Mapeamento EDX para a pista individual da amostra PLT_500 para os elementos: (a) Cu, (b) Al, (c) Ni e (d) Mn.

Os mapeamentos de elementos por EDX foram também similares para as três amostras analisadas, mostrando que existe uma distribuição homogênea para todos os elementos de liga nas amostras tratadas a LASER (Figuras 5.13, 5.15 e 5.17). Esse resultado reitera a ausência de vaporização seletiva durante o processamento a LASER, mostrando que a vaporização possui um caráter geral.

Uma análise mais minuciosa das fases formadas e da orientação dos grãos após o processamento de refusão superficial a LASER foi realizada utilizando da técnica de EBSD, e os resultados podem ser visualizados nas Figuras 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21.

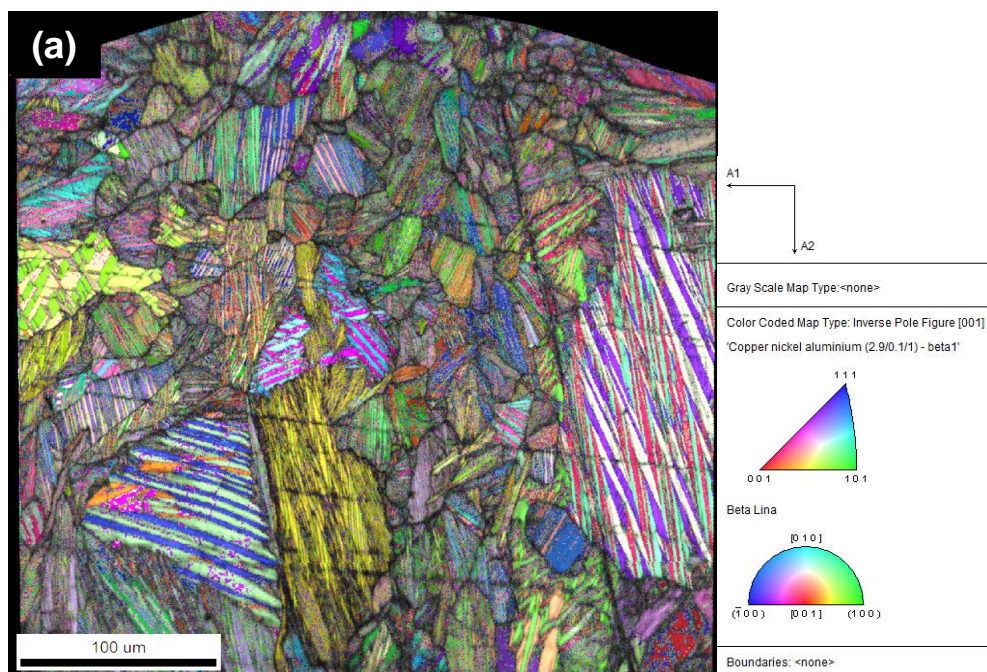
Pode se observar pela Figura 5.18 (a) que os grãos da amostra PLT_100 não apresentam uma orientação preferencial após o tratamento de refusão superficial a LASER, sendo observado orientações de grãos e planos de macla aleatórios. Na Figura 5.19 (a) podemos observar um mapeamento IPF na mesma pista da amostra observada na Figura 5.18 (a), porém com um aumento maior, permitindo assim uma melhor análise dos grãos refinados após o tratamento a LASER. Observa-se que assim como na Figura 5.18 (a) existe uma orientação aleatória dos grãos, tanto na pista refundida como na ZTA. Entretanto, observa-se uma orientação preferencial dos planos de maclas, os quais apresentam um ângulo de aproximadamente $\pm 30^\circ$ em relação a linha vertical do *keyhole* da pista refundida (Figura 5.19 (a)). A direção de extração de calor no resfriamento do processo de refusão superficial a LASER pode ter servido como direção preferencial das maclas formadas adjacentes a pista de fusão, ou seja, da ZTA afetada. Em um terceiro mapeamento EBSD/OIM realizado na camada refundida da amostra PLT_100 (Figura 5.20) foi observado a ausência de orientação preferencial dos grãos e planos de maclas. A orientação e os planos de maclas estão distribuídos de forma randômica (Figura 5.20 (a)). O mesmo comportamento foi observado quando analisado pistas individuais refundidas da amostra PLT_300 (Figura 5.21 (a)). Baseado nisso, supõe-se que o tratamento de refusão superficial a LASER não produz nenhuma orientação preferencial na região refundida, assim como na ZTA. Apenas em uma análise conduzida foi

observado uma orientação preferencial dos planos de macla, indicando ser esse um comportamento atípico.

Com relação ao mapeamento de fases, observa-se na Figura 5.18 (c) que o mapeamento realizado com os arquivos CIF das fases β'_1 e de uma fase cúbica CFC mostrou que majoritariamente a amostra é composta da fase martensítica monoclinica β'_1 com 89,2%, sendo 10,8% relativo a fase CFC. Entretanto, deve-se ressaltar que provavelmente o programa de indexação dos padrões de difração de elétrons retroespalhados indexou os contornos de grão como se fossem uma fase cúbica, visto que na Figura 5.18 (c) a fase cúbica é indexada nos contornos dos grãos, os quais podem ser melhores visualizados por meio das Figuras 5.18 (b). A presença da fase cúbica CFC poderia ser representada por uma possível fase de equilíbrio α formada durante o resfriamento no tratamento a LASER. Entretanto por análise de DRX, MO e MEV essa fase não foi observada, indicando que sua indexação representa uma falsa interpretação dos padrões de difração de elétrons retroespalhados nos contornos de grão. No entanto, deve-se também considerar que a observação de fases por DRX, MO e MEV pode ser dificultada quando a mesma apresenta uma baixa fração volumétrica na amostra, assim como foi observado para fase α no mapeamento acima.

O mapeamento de fases na Figura 5.19 (b) foi realizado com os arquivos CIF das fases β'_1 e da γ'_1 e foi observado uma fração de fases de 50,3 e 49,7% respectivamente. Novamente, pode-se afirmar que ocorreu uma falsa interpretação dos padrões de difração de elétrons retroespalhados, visto que em análise de MO e MEV não se observou a presença da fase γ'_1 . A semelhança das células unitárias das duas fases, associado com a presença de tensão residual oriunda dos processamentos, produz uma interpretação errônea dos padrões de difração de elétrons retroespalhados. Essa falsa interpretação é facilmente observada quando se observa o mapa de qualidade de imagem (IQ) onde é possível observar os grãos, os quais apresentam uma homogeneidade microestrutural com uma fase por grão (fase martensítica β'_1), ao contrário do que é observado no mapeamento de fases onde duas fases estão alocadas dentro do mesmo grão.

Um mapa de dados de EBSD/OIM foi realizado colocando-se apenas o arquivo CIF da fase β'_1 para a camada refundida da amostra PLT_100 (Figura 5.20). Na Figura 5.20 (b) observa-se o mapa de qualidade de imagem (IQ) com a sobreposição do mapeamento de fases, onde os pontos pretos gerados correspondem a pontos em que o padrão de raios X na amostra apresentou valores baixos de índice de confiabilidade, ou seja, os pontos pretos não correspondem a nenhuma fase inserida no mapa de dados. Essas regiões com pontos pretos correspondem a contornos de grãos, contornos de maclas ou defeitos em geral. Os pontos em verde na Figura 5.20 (b) correspondem a fase β'_1 , a qual é a única presente na amostra, uma vez que ela apresenta bons índices de confiabilidade por toda a extensão varrida da mesma. O mesmo resultado observado na Figura 5.20 foi obtido para pistas individuais da amostra PLT_300 (Figura 5.21(b)), onde apenas a fase β'_1 foi observada por toda a extensão da amostra, com os pontos pretos (baixo valores de IC) localizados nos contornos de grão. Esses resultados corroboram aqueles já observado anteriormente para o DRX, MO e MEV que o tratamento de refusão superficial a LASER não gera a formação de novas fases nas amostras, sendo a fase monoclinica martensítica β'_1 a única presente nas amostras investigadas.



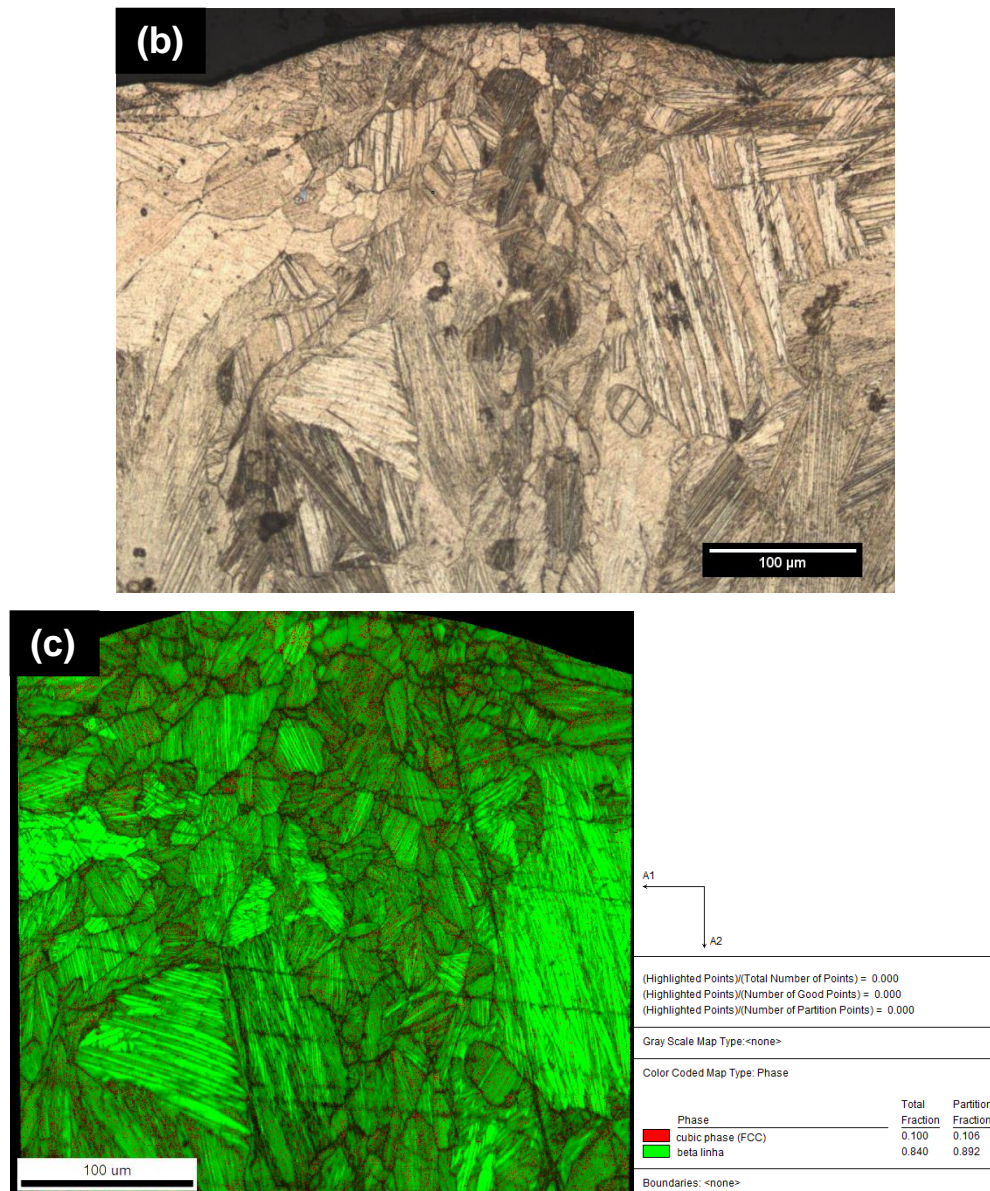


Figura 5.18 – Mapas e dados de EBSD/OIM para a pista individual da amostra PLT_100. (a) Mapa do inverso da figura de polo (IPF) sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ), (b) microestrutura ótica e (c) mapeamento de fases com a fase β'_1 e cúbica FCC sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ) mostrando que os pontos vermelhos estão alocados nos contornos de grão da amostra.

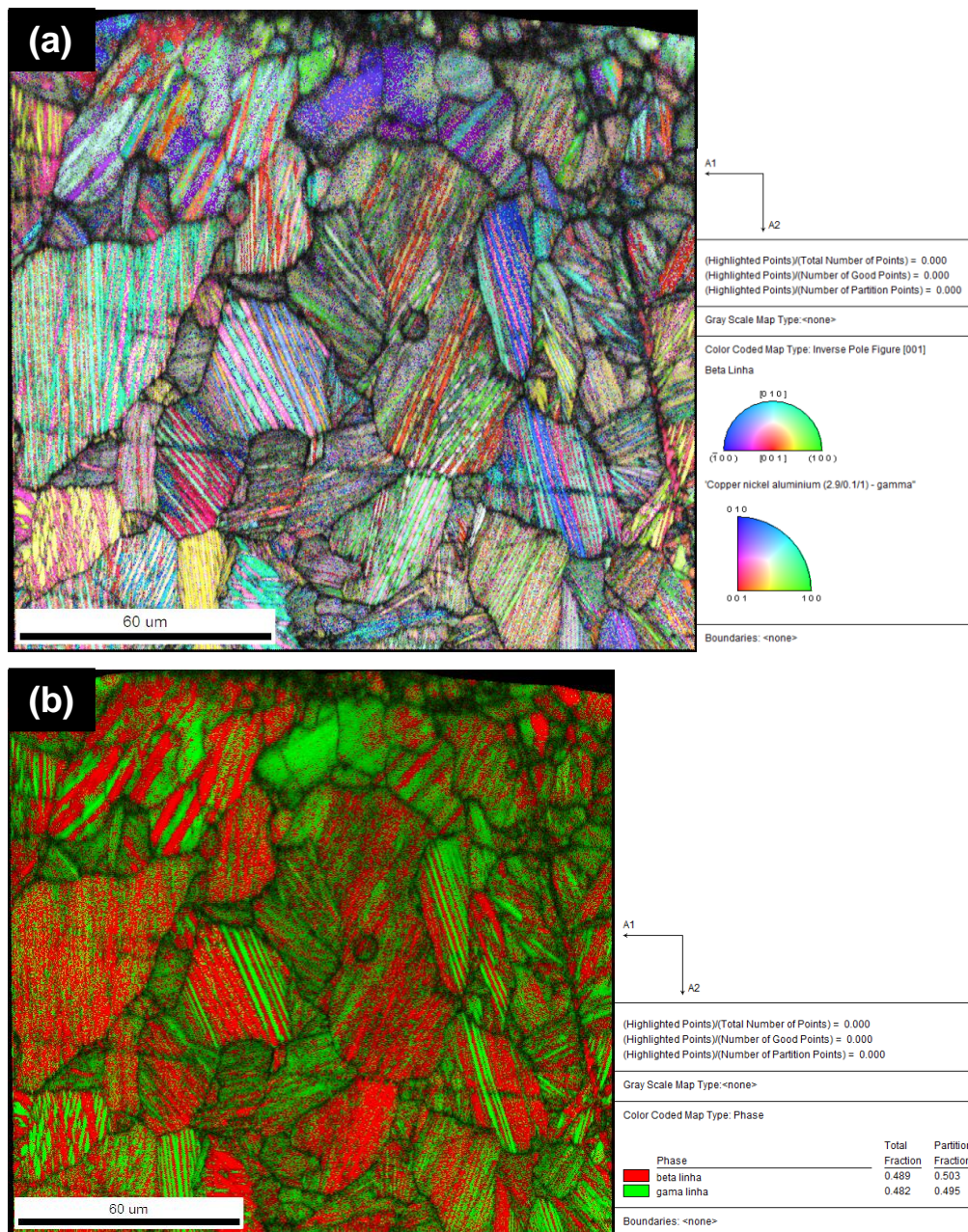


Figura 5.19 - Mapas e dados de EBSD/OIM para a pista individual da amostra PLT_100. (a) Mapa do inverso da figura de polo (IPF) sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ) mostrando a orientação preferencial dos planos de macla e (b) mapeamento de fases com a fase β'_1 e γ'_1 sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ).

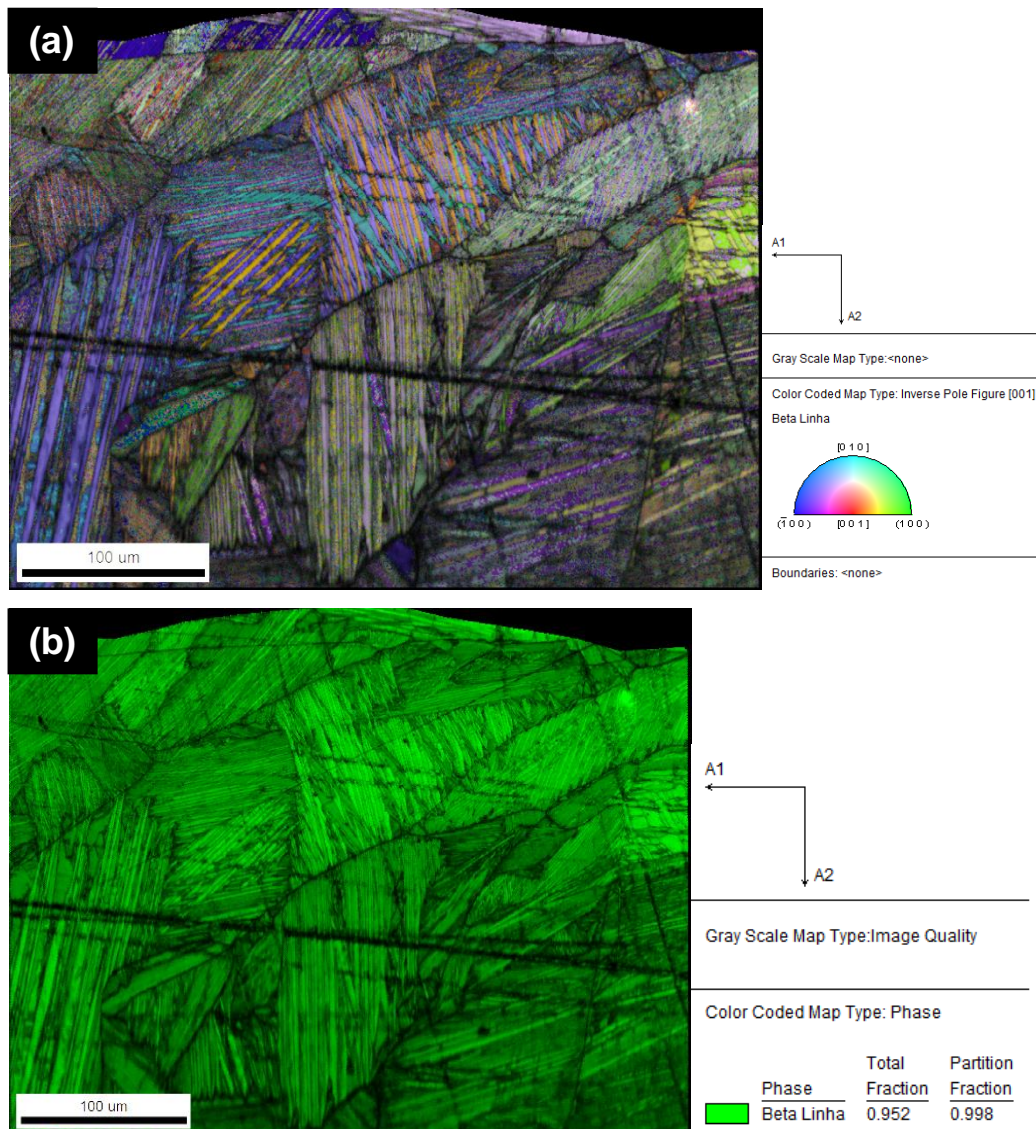


Figura 5.20 - Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra PLT_100. (a) Mapa do inverso da figura de polo (IPF) sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ) e (b) sobreposição do mapa de fases com o mapa de qualidade de imagem (IQ) mostrando a ausência de pontos pretos dentro dos grãos, indicando que a fase monoclinica β'_1 é a única presente na amostra.

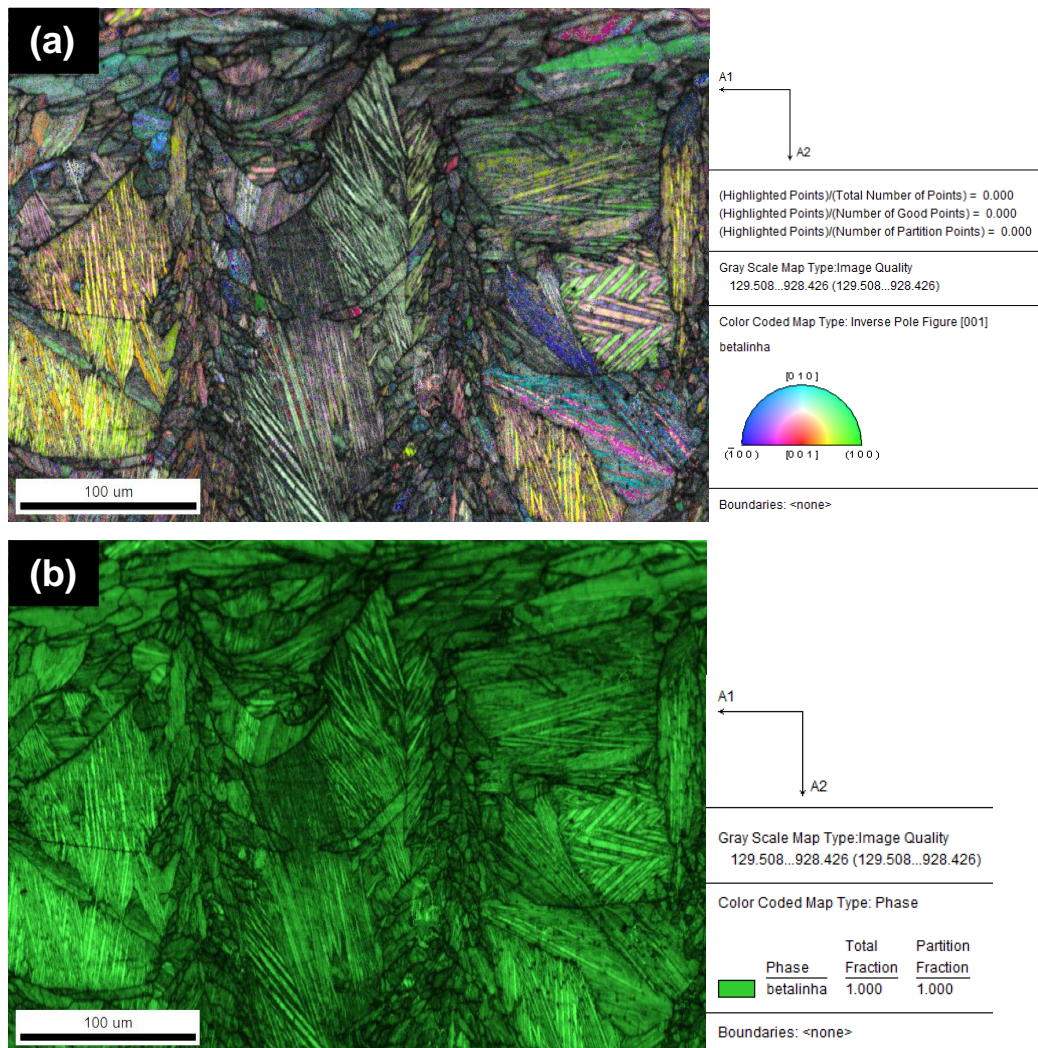


Figura 5.211 - Mapas e dados de EBSD/OIM para a amostra PLT_300.

(a) Mapa do inverso da figura de polo (IPF) sobreposta com o mapa de qualidade de imagem (IQ) mostrando a orientação randômica dos planos de macla e dos grãos e (b) sobreposição do mapa de fases com o mapa de qualidade de imagem (IQ) mostrando a ausência de pontos pretos dentro dos grãos, indicando que a fase monoclínica β'_1 é a única presente na amostra.

5.2 Análise térmica

A estabilidade térmica das diferentes amostras foi investigada por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e os resultados podem ser observados na Figura 5.22. O comportamento do *bulk* para as placas refundidas

não foi verificado, uma vez que foram recolhidas amostras da superfície, sendo analisado o comportamento isolado da camada refundida.

Nas análises realizadas, um único pico endotérmico foi observado no aquecimento e um único pico exotérmico foi observado durante o resfriamento. Eles estão associados com a transformação martensítica reversa e direta, respectivamente, a partir da fase cubica β (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) para a fase martensítica monoclinica β'_1 (grupo espacial $I2/m$) [18].

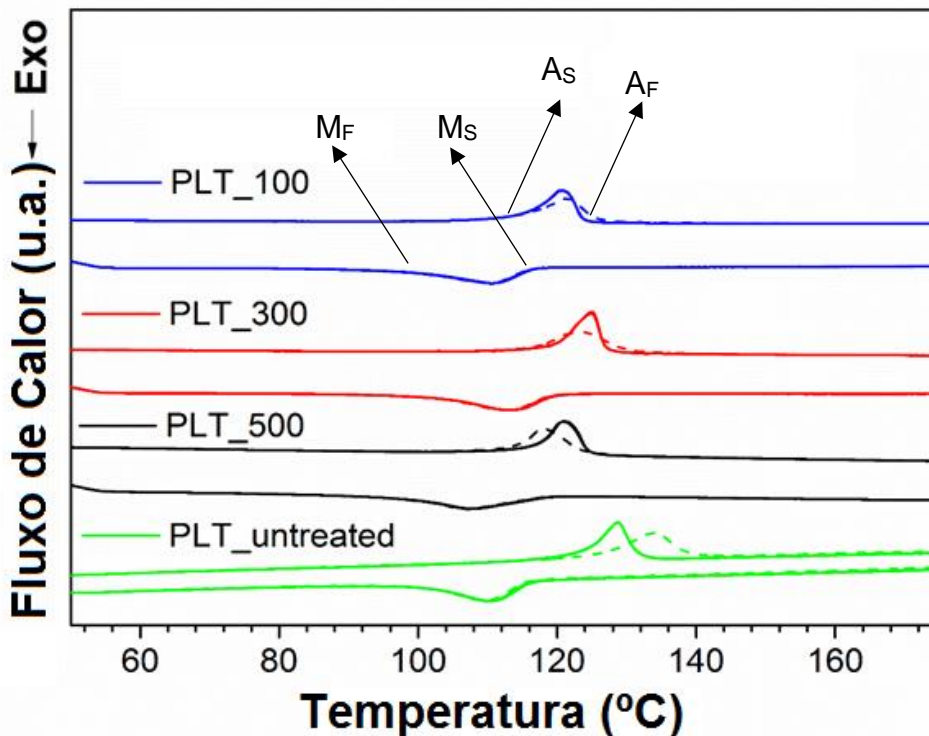


Figura 5.22 - Curvas de DSC (taxa de aquecimento/resfriamento 10 K/min) para as quatro diferente amostras investigadas, onde as curvas tracejadas correspondem ao primeiro ciclo e as curvas sólidas correspondem aos ciclos subsequentes. Pode ser observado que as temperaturas de transformação reversa das amostras que sofreram tratamento de refusão superficial a LASER são menores que aquelas observadas para a amostra PLT_untreated. As setas indicam os pontos nas curvas de DSC dos quais se obteve as temperaturas de transformação para a amostra PLT_100. As temperaturas de transformação para as outras amostras foram obtidas de maneira análoga, baseada no método das tangentes.

O pico endotérmico da primeira ciclagem (curva tracejada) apresenta-se deslocado dos picos endotérmicos dos ciclos subsequentes (Figura 5.22). Essa diferença entre os picos é atribuída a defeitos em geral produzidos durante o processamento por fundição por sucção. Entre os defeitos observados que podem influenciar na estabilidade térmica temos a presença da tensão residual, a qual tende a desviar os picos de transformação, geralmente para temperaturas maiores, tendendo a estabilizar a fase martensítica [69]. As temperaturas de transformação tornam-se estáveis após o primeiro aquecimento pois as tensões residuais são reduzidas durante a primeira transformação martensítica. Considerando isso, é comumente recomendado na literatura a realização de um tratamento térmico de recozimento após a fundição por sucção a fim de se remover as tensões residuais presentes na liga [69].

As temperaturas de transformação M_s , M_F , A_s e A_F são importantes características das LMF, uma vez que elas são determinantes para a aplicabilidade das mesmas. As três amostras tratadas a LASER apresentam os picos da transformação martensítica reversos deslocados para a esquerda quando comparado com a amostra que não sofreu tratamento a LASER. O refino de grão proporcionado pelo tratamento de refusão superficial a LASER gera um aumento na fração volumétrica de contornos de grão os quais possuem um efeito dominante na transformação martensítica estabilizando a fase mãe ou impedindo a formação de martensita, restringindo dessa forma o crescimento de cristais de martensita ao invés de promover a transformação. Dessa forma, a presença de uma maior fração volumétrica de contornos de grão gera uma diminuição das temperaturas de transformação pois aumentam a resistência da matriz, resultando em uma maior energia requerida para o progresso da transformação martensítica [7]. Da mesma forma, o aumento no tamanho de grão observado na ZTA, gera uma diminuição da fração volumétrica de contornos de grão, gerando assim um aumento nas temperaturas de transformação.

As temperaturas de transformação podem ser visualizadas na Tabela 5.3. Os valores obtidos estão em concordância com a faixa de temperaturas de transformação encontradas na literatura para a mesma liga [6, 9, 20].

Tabela 5.3 - Temperaturas de transformação martensítica.

Amostras	Temperaturas (°C)					
	M _F	M _S	A _S	A _F	M → A (pico)	A → M (pico)
PLT_untreated	101 ± 2	116 ± 2	123 ± 2	132 ± 2	129 ± 2	111 ± 2
PLT_100	97 ± 2	120 ± 2	117 ± 2	125 ± 2	121 ± 2	108 ± 2
PLT_300	101 ± 2	120 ± 2	120 ± 2	127 ± 2	125 ± 2	113 ± 2
PLT_500	97 ± 2	117 ± 2	115 ± 2	124 ± 2	121 ± 2	111 ± 2

É importante ressaltar, que a análise por DSC das amostras tratadas a LASER obteve as temperaturas de transformação para a camada refundida isolada, não sendo mensurado o comportamento da placa como um todo. É de se esperar uma redução na variação das temperaturas de transformação quando se considera o conjunto bulk e camada refundida, uma vez que o *bulk*, o qual corresponde a grande fração de volume da placa, não sofre mudança microestrutural significativa com o tratamento a LASER.

5.3 Análise mecânica

As curvas obtidas no ensaio de tração são apresentadas na Figura 5.23, a qual contém os melhores resultados para cada tipo de amostra. Os valores médios obtidos a partir do ensaio de tração são mostrados na Tabela 5.4. A Tabela 5.4 e a Figura 5.23 revelam que as amostras tratadas por LASER exibiram uma melhora em seus valores de tensão de fratura e de ductilidade. Um aumento de até 162 MPa na tensão de fratura e de até 2,2% na deformação de fratura foi observado. O aumento da ductilidade pode ser devido ao melhor acabamento superficial fornecido pelo tratamento a LASER, o qual dificulta/impede a nucleação de trincas na superfície. O refino de grão superficial fornecido pelo tratamento a LASER também exerce influência no aumento da ductilidade.

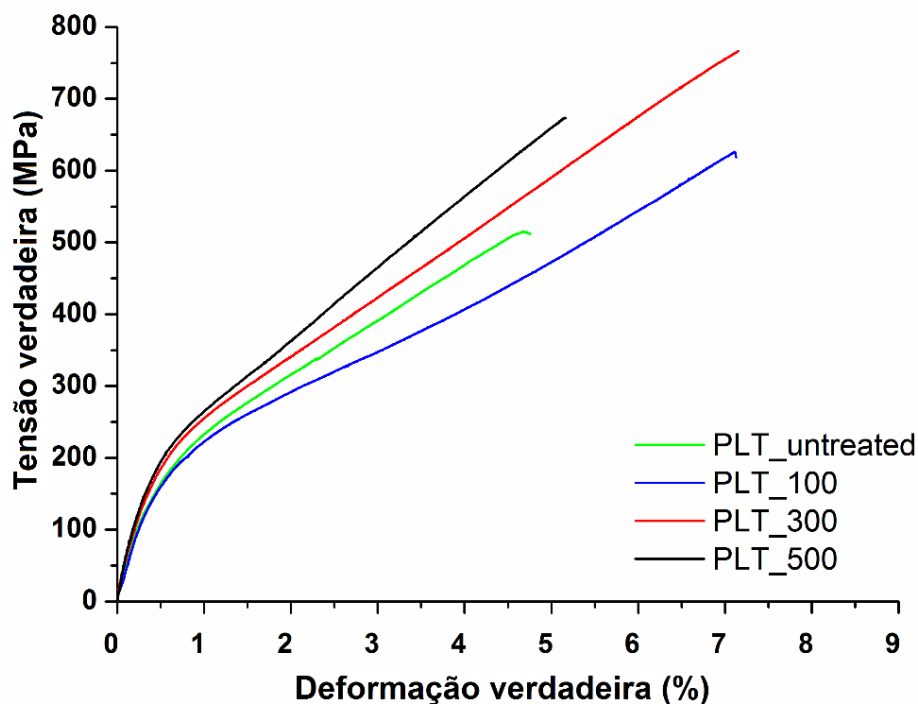


Figura 5.23 - Curvas tensão verdadeira – deformação verdadeira obtidas por ensaio de tração mostrando os melhores resultados obtidos para cada tipo de amostra. As amostras tratadas a LASER apresentaram um aumento na ductilidade e na resistência a tração quando comparadas com a amostra PLT_untreated.

Tabela 5.4 - Valor médio das propriedades mecânicas obtidas em ensaio de tração, no qual três amostras foram tensionadas para cada parâmetro utilizado.

Amostras	E (GPa)	$\sigma_{e0,2\%}$ (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ (%)
PLT_untreated	42 ± 10	209 ± 50	471 ± 50	4,3 ± 0,5
PLT_100	43 ± 10	178 ± 50	535 ± 50	5,8 ± 0,5
PLT_300	47 ± 10	198 ± 50	633 ± 50	6,7 ± 0,5
PLT_500	52 ± 10	192 ± 50	621 ± 50	5,7 ± 0,5

Os valores obtidos para a amostra PLT_untreated são consistentes com os valores encontrados na literatura [1, 34].

A amostra PLT_100 apresentou propriedades mecânicas inferiores, quando comparada com as outras duas amostras tratadas a LASER, apesar de apresentar maior fração volumétrica de material refundido. Assume-se que essas propriedades inferiores para a amostra PLT_100 são devido à alta concentração de poros, os quais foram formados durante o tratamento de refusão superficial a LASER e influenciam negativamente nas propriedades mecânicas da liga. Os poros formados na amostra PLT_100 apresentam-se visíveis a olho nu na secção transversal dos corpos de prova para ensaio de tração, como pode ser observado na Figura 5.24. A alta concentração de poros gera a formação de uma elevada concentração de tensão, a qual pode levar a uma fratura prematura do material.

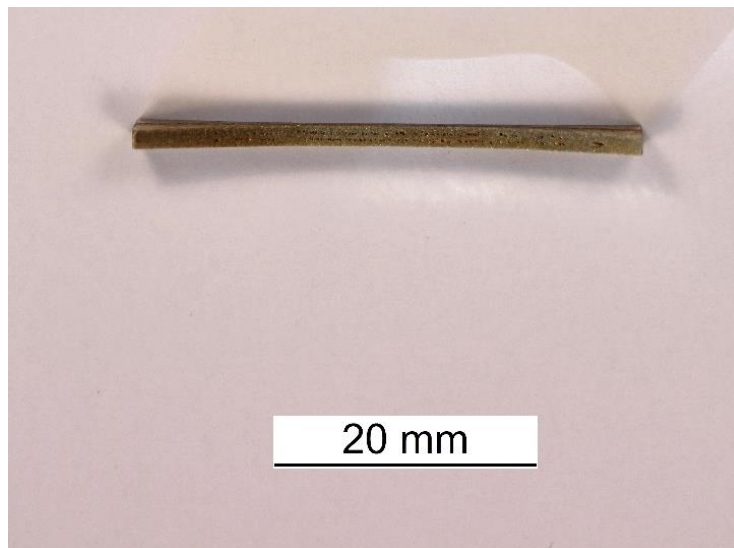


Figura 5.24 - Vista da secção transversal do corpo de prova da amostra PLT_100. Observa-se a olho nu uma porosidade elevada no material.

As amostras PLT_300 e PLT_500 apresentaram resultados similares no ensaio de tração. A amostra PLT_300 exibiu propriedades mecânicas ligeiramente melhores do que a amostra PLT_500, sugerindo que a diferença ocorre principalmente devido a diferença na espessura da camada refundida, visto que a amostra PLT_500 possui uma camada menor que a da amostra PLT_300. É sugerido também que os grãos grosseiros formados na ZTA da

amostra PLT_300 não possuem muita influência nas propriedades mecânicas, uma vez que essa é a principal diferença microestrutural entre as duas amostras.

Assim, embora uma quantidade razoável de material refundido seja requerida para aumentar as propriedades mecânicas da liga, é também necessário evitar a formação de porosidade, a qual é originada a partir da instabilidade do *keyhole*. Isso pode ser obtido por meio de um decréscimo no tempo de interação durante o processamento a LASER, o que tende a atenuar a morfologia em T das pistas, diminuindo assim a quantidade de porosidade formada.

A análise de fractografia foi realizada visando compreender os possíveis mecanismos de fratura. Os resultados são mostrados na Figura 5.25, a qual mostra imagens da superfície de fratura após ensaio de tração de diferentes amostras. As imagens obtidas mostraram que as amostras apresentam fratura frágil com presença de clivagem na maioria dos casos. Para a amostra PLT_500 a clivagem pode ser claramente visualizada (Figura 5.25(d)), e para a amostra PLT_100 (Figura 5.25(b)) a fratura por clivagem aparece concomitantemente com características de fratura intergranular. A geometria em T acoplada com o crescimento dos grãos colunares na ZTA favorecem a formação de trincas intergranulares para as amostras PLT_100 e PLT_300. Essa característica intergranular é mais acentuada para a amostra PLT_100 devido a maior energia fornecida durante o processo de refusão e devido a presença de uma morfologia em T mais acentuada da região refundida.

Alguns poros foram observados nas superfícies de fratura das amostras. Esses poros podem ter sido formados durante os processos de fundição por sucção ou de refusão superficial a LASER. Foi observado uma maior concentração de poros para a amostra PLT_100, como já discutido anteriormente.

A Figura 5.25 (a) e (c) mostram uma porosidade contínua no centro da superfície de fratura, a qual foi provavelmente a responsável pela iniciação da fratura. Esse fenômeno não é devido ao tratamento de refusão a LASER, uma vez que o mesmo comportamento foi observado para a amostra PLT_untreated. Os poros na região central, gerados a partir dos processamentos de fundição por

sucção e refusão superficial a LASER, atuam como concentradores de tensão e podem acionar a nucleação de trincas.

A Figura 5.25 (b) mostra uma trinca que se inicia a partir da zona refundida e cresce em direção ao centro da amostra. Essa trinca foi a única observada entre todas as amostras analisadas que sofreram refusão superficial a LASER. Dessa forma, a região refundida não parece influenciar favoravelmente na nucleação de trincas, apesar de sua geometria em T. Pelo contrário, o comportamento oposto é esperado, uma vez que o refinamento dos grãos fornece obstáculos para o crescimento de trincas.

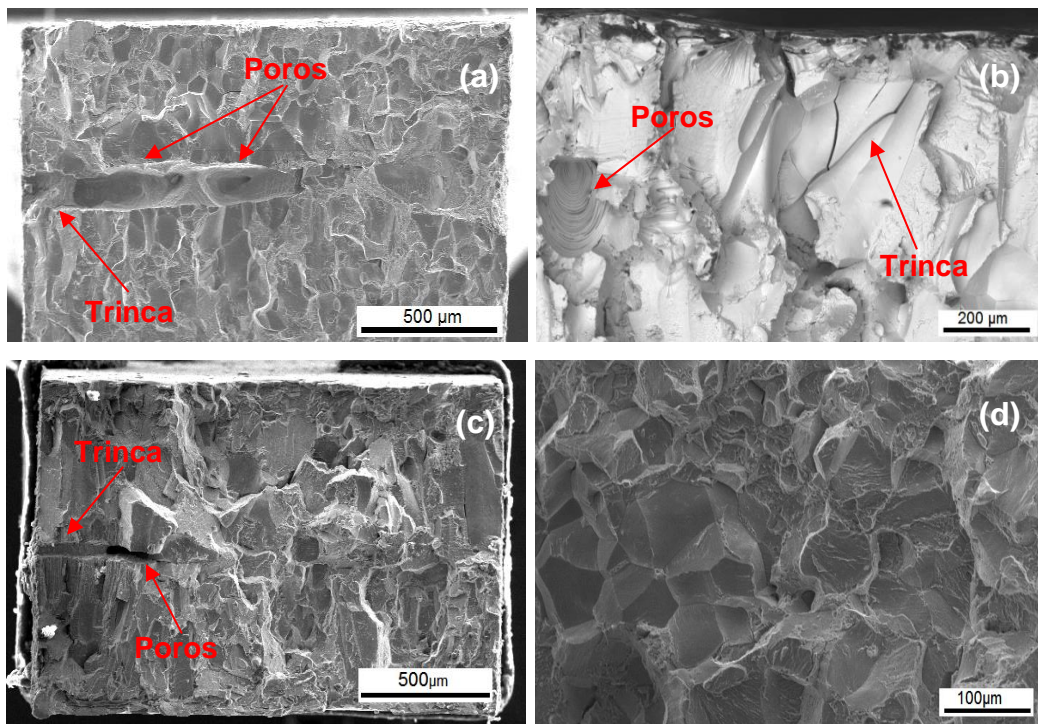


Figura 5.25 - (a) Superfície de fratura da amostra PLT_untreated, (b) PLT_100, (c) (d) e PLT_500. Todas as amostras apresentaram características de fratura frágil com presença de porosidade e clivagem.

A análise de microdureza Vickers foi realizada e os resultados podem ser visualizados na Figura 5.26. As amostras tratadas a LASER exibiram uma dureza maior que aquelas apenas processadas por fundição por sucção, a qual apresentou microdureza de 228 ± 8 HV. As amostras tratadas a LASER apresentaram valores de microdureza próximo, sendo 248 ± 8 , 249 ± 12 e $249 \pm$

14 HV para as amostras PLT_100, PLT_300 e PLT_500, respectivamente. Os resultados estão de acordo com as expectativas, uma vez que o tratamento a LASER fornece um refino dos grãos superficiais das placas, sendo esse refinamento responsável pela maior microdureza observada.

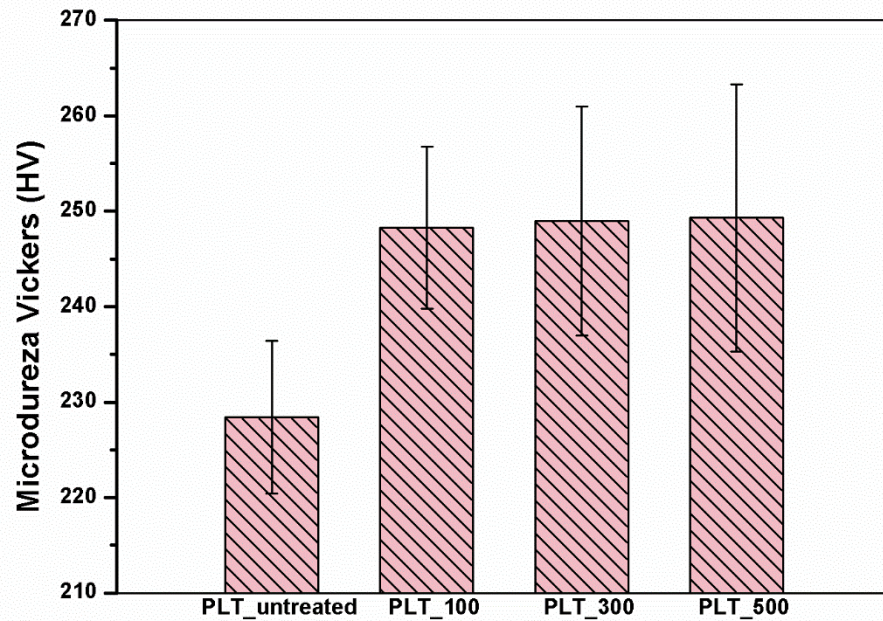


Figura 5.26 - Valores de microdureza Vickers mensuradas na superfície para as quatro amostras investigadas. As amostras tratadas a LASER apresentaram maior microdureza do que a amostra PLT_untreated

6 CONCLUSÕES

A influência do tratamento de refusão superficial a LASER nas propriedades das placas da LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) produzidas por fundição por sucção foi investigada. As conclusões mais importantes do presente trabalho são:

- As placas produzidas por meio do processamento de fundição por sucção apresentaram uma microestrutura refinada com porosidade baixa, dentro do padrão esperado para processos de fundição. Essa porosidade se encontra distribuída de forma irregular nas placas produzidas.
- O processamento por fundição por sucção, devido à alta taxa de resfriamento empregada, produziu tensões residuais nas amostras. A presença dessas tensões desloca ligeiramente as temperaturas de transformação para temperaturas mais elevadas. Com um aquecimento na primeira ciclagem das placas as tensões residuais são aliviadas.
- O tratamento de refusão superficial a LASER promove um refino microestrutural na superfície maior que aquele obtido pelo processamento de fundição por sucção. Isso se deve a presença das maiores taxas de resfriamento obtidas no tratamento de refusão a LASER.
- Análises microestruturais via DRX e microscopia mostraram que o tratamento de refusão superficial a LASER não gerou a formação de nenhuma nova fase nas placas analisadas, sendo a fase martensítica monoclinica β'_1 (grupo espacial I2/m) a única observada para todas as amostras.
- As temperaturas de transformação martensítica reversa diminuíram com o tratamento de refusão superficial a LASER, uma vez que o tratamento leva a um refinamento dos grãos na superfície, aumentando assim a fração volumétrica de contornos de grão. A utilização de baixas velocidades de varredura resulta na formação de uma ZTA com a presença de grãos grosseiros. Dessa forma, as temperaturas de transformação da liga dependem da fração de material refundido na superfície e da fração de ZTA formada, ou seja, depende da quantidade

de contornos de grão presentes no material, o qual apresenta um papel de inibidor da transformação martensítica.

- As propriedades mecânicas da liga investigada foram melhoradas pelo tratamento de refusão superficial a LASER para todas as amostras analisadas. Um aumento de até 162 MPa na tensão de fratura, de até 2,2% na deformação de fratura e de até 20,9 HV na microdureza foi observado. Os aumentos obtidos no presente trabalho tornam o tratamento de refusão superficial a LASER um método promissor para se melhorar as propriedades mecânicas das LMF à base de Cu.
- As propriedades mecânicas são influenciadas pelo balanço entre a espessura da camada refundida e da porosidade produzida durante o processamento a LASER. Os melhores resultados foram obtidos para a amostra PLT_300, a qual foi refundida com velocidade de varredura de 300 mm/s. A amostra PLT_100 apresentou uma quantidade elevada de porosidade, a qual contribuiu para a deterioração das propriedades mecânicas aumentadas pelo tratamento de refusão superficial a LASER.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificação dos parâmetros do feixe LASER como o foco, potência e velocidade de varredura, visando produzir um feixe menos pontual, com energia mais homogênea distribuída;
- Estudo do comportamento em fadiga da LMF produzida, visando compreender a influência do tratamento a LASER nas propriedades mecânicas de fadiga.
- Estudo do EMF e da pseudoelasticidade para a LMF produzida, observando a influência do tratamento de refusão superficial a LASER.
- Fabricação da LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) por outros processamentos ainda não estudados, como por exemplo deformação plástica severa: ECAP (*Equal Channel Angular Pressing*) e HPT (*High Pressure Torsion*).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Otsuka, K.; Wayman, C.M.E.; Shape Memory Materials. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [2] Sutou, Y.; *Characteristics of Cu–Al–Mn-based shape memory alloys and their applications*. **Materials Science and Engineering: A**, 2004. **378**(1–2): p. 278-282.
- [3] da Silva M.R.; Gargarella P.; Leiva, D.R.; Bolfarini C.; Kiminami C.S.; Análise de perspectivas de aplicações das ligas com memória de forma por meio de levantamento de patentes. In: 71^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 2016, Rio de Janeiro.
- [4] Mohd, J.; Leary, M.; *A review of shape memory alloy research, applications and opportunities*. **Materials & Design**, 2014. **56**: p. 1078–1113.
- [5] Melton, K.N.; *Ni-Ti Based Shape Memory Alloys*, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. **Butterworth-Heinemann**, 1990. London, p. 21-35.
- [6] Van Humbeeck, J.M.; Chandrasekaran, M.; Delaey, L.; *Shape memory alloys: materials in action*. **Endeavour**, 1991. **15**(4): p. 148–154.
- [7] Zhu, J.H.; *The effect of rapid solidification on martensitic transformation in a copper-based shape memory alloy*, in *Department of Materials Engineering*. PhD dissertation, University of Wollongong, 1994. p. 404.
- [8] Huang, W.; *On the selection of shape memory alloys for actuators*. **Materials & Design**, 2002. **23**: p. 11–19.
- [9] Cava, R.D.; Bolfarini, C.; Kiminami, C.S.; Mazzer, E.M.; Botta Filho, W.J.; Gargarella, P.; Eckert, J.; *Spray forming of Cu-11.8Al-3.2Ni-3Mn (wt%) shape memory alloy*. **Journal of Alloys and Compounds**, 2013. **615**: p. S602–S606.
- [10] Lojen, G.; Gojić, M.; Anže I.; *Continuously cast Cu–Al–Ni shape memory alloy – Properties in as-cast condition*. **Journal of Alloys and Compounds**, 2013. **580**(0): p. 497-505.
- [11] Li, Z.; Pan, Z.Y.; Tang, N.; Jiang, Y.B.; Liu, N.; Fang, M.; Zheng F.; *Cu–Al–Ni–Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy*. **Materials Science Engineering A**, 2006. **417**: p. 225–229.
- [12] Sari, U.; Kirindi, T.; *Effects of deformation on microstructure and mechanical properties of a Cu-Al-Ni shape memory alloy*. **Materials Characterization**, 2008. **59**: p. 920–929.

- [13] Ready, J.F.; *Handbook of Laser Materials Processing* Vol. 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001. p. 223-280.
- [14] Massalski, T.B.; Woychik, C.G.; *Modelling of the nucleation temperature of the f.c.c. phase competing with glass formation in Cu-Ti alloys*. **Acta Metallurgica**, 1985. **33** (10): p. 1873-1886.
- [15] Tsoi, K.A.; Schrooten, J.; Stalmans, R.; *Part I. Thermomechanical characteristics of shape memory alloys*. **Materials Science and Engineering: A**, 2004. **368**(1–2): p. 286-298.
- [16] Otsuka, K.; Saxena, A.; Deng, J.; Ren, X.; *Mechanism of the shape memory effect in martensitic alloys: an assessment*. **Philosophical Magazine**, 2011. **91**: p. 4514–4535.
- [17] Pérez-Landazábal, J.I.; Recarta, V.; Pérez-Sáez, R.B.; Nó, M.L.; Campo, J.; San Juan, J.; *Determination of the next-nearest neighbor order in β phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys*. **Applied Physics Letters**, 2002. **81**: p. 1794-1796.
- [18] Otsuka, K.; Sakamoto, H.; Shimizu, K.; *Successive stress-induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys*. **Acta Metallurgica**, 1979. **27**: p. 585-601.
- [19] Mazzer, E.M.; *Transformações de fase termoelásticas em ligas com memória de forma a base de Cu-Al-Ni*, Departamento de Engenharia de Materiais. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- [20] Mazzer, E.M.; Kiminami, C.S.; Bolfarini, C.; Cava, R.D.; Botta W.J.; Gargarella P.; *Thermodynamic analysis of the effect of annealing on the thermal stability of a Cu–Al–Ni–Mn shape memory alloy*. **Thermochemica Acta**, 2015. **608**: p. 1–6.
- [21] Gargarella, P.; Kiminami, C.S.; Mazzer, E.M.; Cava, R.D.; Basilio, L.A.; Bolfarini, C.; Botta, W.J.; Eckert, J.; Gustmann, T.; Pauly, S.; *Phase Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of a Cu-Al-Ni-Mn Shape Memory Alloy Prepared by Selective Laser Melting*. **Materials Research**, 2015. **2**: p. 3–6.
- [22] Otsuka, K.; Sakamoto, H.; Shimizu, K.; *Successive stress-induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys*. **Acta Metallurgica**, 1979. **27**: p. 585-601.
- [23] Quandl, Copper Prices and Charts. Visualizado em abril de 2016. Disponível em: <https://www.quandl.com/collections/markets/copper>.
- [24] London Metal Exchange, Official Prices. Visualizado em abril de 2016. Disponível em: <https://www.lme.com/#>.

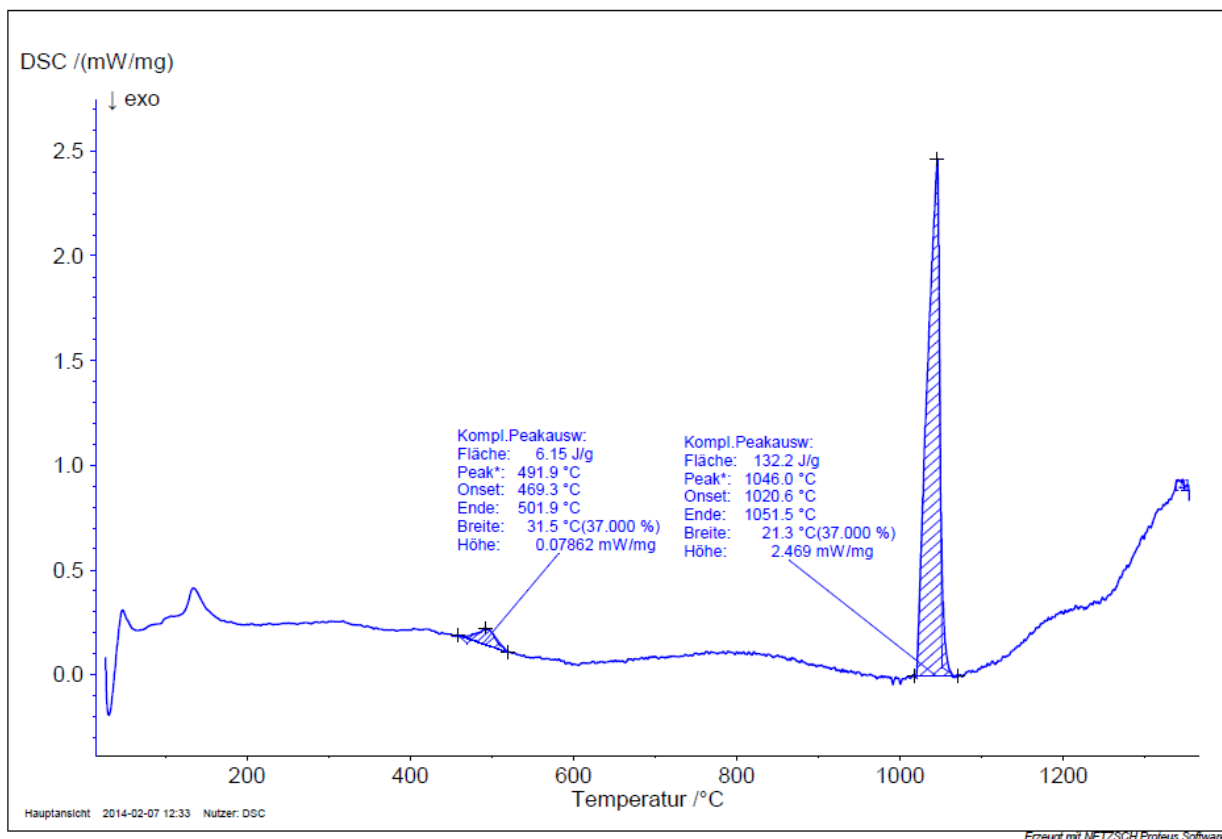
- [25] Quandl, Metals. Visualizado em abril de 2016. Disponível em: <https://www.quandl.com/collections/markets/metals>.
- [26] Prince, A.; *Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Al-Cu-Ni (Aluminium - Copper - Nickel)*. Springer Berlin Heidelberg, 2005. **11**.
- [27] Otsuka, K; Ren, X.; *Recent developments in the research of shape memory alloys*. **Intermetallics**, 1999. **7**(5): p. 511-528.
- [28] Colić, M.; Rudolf, R.; Stamenković, D.; Anzel, I.; Vucević, D.; Jenko, M.; Lazić, V.; Lojen G.; *Relationship between microstructure, cytotoxicity and corrosion properties of a Cu–Al–Ni shape memory alloy*. **Acta Biomaterialia**, 2010. **6**(1): p. 308-317.
- [29] Gojić, M.; Vrsalović, L.; Kožuh, S.; Kneissl, A.; Anžel, I.; Gudić, S.; Kosec, B.; Kliškić, M.; *Electrochemical and microstructural study of Cu–Al–Ni shape memory alloy*. **Journal of Alloys and Compounds**, 2011. **509**(41): p. 9782-9790.
- [30] Recarte, V.; Pérez-Sáez, R.B.; San Juan, J.; Bocanegra E.H; Nó, M.L.; *Influence of Al and Ni Concentration on the Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni Shape-Memory Alloys*. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 2002. **33A**: p. 2581-2591.
- [31] Sakamoto, H.; Shimizu, K.; *Effect of Heat Monocrystalline Treatments on Thermally Formed Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy*. ISIJ International, 1989. **29**: p. 395-404.
- [32] Sutou, Y.; Omori, T.; Kainuma, R.; Ishida, K.; *Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu–Al–Mn-based shape memory sheets*. **Acta Materialia**, 2013. **61**(10): p.3842-3850.
- [33] Jean, R.D.; Wu, T.Y.; Leu, S.S.; *The effect of powder metalurgy in Cu-Al-Ni SMA*. **Scripta Metallurgica Materialia**, 1991. **25**: p.883-888.
- [34] Roh, D.W.; Kim, J.W.; Cho, T.J.; Kim, Y.G.; *Tensile properties and microstructure of microalloyed Cu-Al-Ni-X shape memory alloys*. **Materials Science and Engineering: A**, 1991. **136**: p.17-23.
- [35] Dutkiewicz, J.; Czeppe, T.; Morgiel, J.; *Effect of titanium on structure and martensic transformation in rapidly solidified Cu–Al–Ni–Mn–Ti alloys*. **Materials Science and Engineering: A**, 1999. **273–275**(0): p. 703-707.
- [36] Porter, D.A.; *Phases Transformations in Metals and Alloys*. Chapman & Hall, London. 1991. **2**: p. 249-251.

- [37] de Damborenea, J.; *Surface modification of metals by high power lasers*. **Surface and Coatings Technology**, 1998. **100–101**(0): p. 377-382.
- [38] Mukunthan, K.; Brown, L.C.; *Preparation and properties of fine grain β -CuAlNi Strain-Memory Alloys*. **Metallurgical Transactions A**, 1988. **19A**: p.2921-2929.
- [39] Sure, G.N.; Brown, L.C.; *The mechanical properties of grain refined β -CuAlNi Strain-Memory Alloys*. **Metallurgical Transactions A**, 1984. **15A**: p.1613-1621.
- [40] Sharma, M.; Vajpai, S.K.; Dube, R.K.; *Synthesis and properties of Cu–Al–Ni shape memory alloy strips prepared via hot densification rolling of powder preforms*. **Powder Metallurgy**, 2013. **54**: p.620-627.
- [41] Cook Medical Products, Wittich Nitinol Stone Baskets. Visualizado em setembro de 2014. Disponível em: https://www.cookmedical.com/product/catalog/display?ds=ir_wnsb_webds#tab=resources.
- [42] General, G.; *Chevrolet Debuts Lightweight “Smart Material” on corvette*. **Motors News**, 2013.
- [43] Wu, M.H.; Schetky, L. M.; *Industrial Applications for Shape Memory Alloys*. Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, 2000: p. 171-182.
- [44] Castilho, W.S.; Silva, E.P.; *Algumas Aplicações das Ligas com Memória de Forma - Shape Memory Alloys*. **Sinergia**. São Paulo, 2001. **12**: p. 99-108.
- [45] Marques, P.V.; Modenesi, P.J.; Bracarense, A.Q.; *Soldagem Fundamentos e Tecnologia*. Editora UFMG, Belo Horizonte, 2005.
- [46] Steen, W.M.; *Laser Material Processing*. Vol. 1. Engineering Department, University of Liverpool, Springer, London, 1991.
- [47] Li, M.; Wang, Y.; Han, B.; Zhao, W.; Han, T.; *Microstructure and properties of high chrome steel roller after laser surface melting*. **Applied Surface Science**, 2009. **255**(17): p. 7574-7579.
- [48] Jang, J.H.; Mun, S.M.; Kim, T.H.; Moon, Y.H.; *Process analysis of direct laser melting to fabricate layered hybrid beads*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 2012. **22**: p. s813-s819.
- [49] Xianqing, Y.; Chengjun, Z.; Xuefeng, S.; Manping, H.; Jianguo M.; *Microstructure evolution of WC/steel composite by laser surface re-melting*. **Applied Surface Science**, 2007. **253**(9): p. 4409-4414.

- [50] Li, C.; Wang, Y.; Han, B.; *Microstructure, hardness and stress in melted zone of 42CrMo steel by wide-band laser surface melting*. **Optics and Lasers in Engineering**, 2011. **49**(4): p. 530-535.
- [51] Cabeza, M; Castro, G.; Merino P.; Pena, G.; Román, M.; *Laser surface melting: A suitable technique to repair damaged surfaces made in 14 Ni (200 grade) maraging steel*. **Surface and Coatings Technology**, 2012. **212**(0): p. 159-168.
- [52] Tang, C.H.; Cheng, F.T.; Man, H.C.; *Improvement in cavitation erosion resistance of a copper-based propeller alloy by laser surface melting*. **Surface and Coatings Technology**, 2004. **182**(2–3): p. 300-307.
- [53] Abbas, G.; Li, L.; Ghazanfar, U.; Liu, Z.; *Effect of high power diode laser surface melting on wear resistance of magnesium alloys*. **Wear**, 2006. **260**(1–2): p. 175-180.
- [54] Majumdar, J.D.; Galun, R.; Mordike, B.L.; Manna, I.; *Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy*, **Materials Science & Engineering A**, 2013. **61**: p. 119–129, 2003.
- [55] Pinto, M.A.; Cheung, N.; Ierardi, M.C.F.; Garcia, A.; *Microstructural and hardness investigation of an aluminium–copper alloy processed by laser surface melting*. **Materials Characterization**, 2003. **50**(2–3): p. 249-253.
- [56] Yao, Y.; Li, X.; Wang, Y.Y.; Zhao, W.; Li, G.; Liu, R.P.; *Microstructural evolution and mechanical properties of Ti-Zr beta titanium alloy after laser surface remelting*. **Journal of Alloys Compounds**, 2014. **583**: p. 43–47.
- [57] Lin, X.H.; Johnson, W.L.; *Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses*. **Journal of Applied Physics**, 1995. **78**: p. 6514–6519.
- [58] Ashby, M.F.; Easterling, K.E.; *The transformation hardening of steel surfaces by laser beams-I. Hypo-eutectoid steels*. **Acta Metallurgica**, 1984. **32**(11): p. 1935-1948.
- [59] American society for testing and materials. E92. **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**, 2003.
- [60] American society for testing and materials. E8/E8M-11. **Standard Test Method for Tension Testing of Metallic Materials**.
- [61] Gustmann, T.; Neves, A.; Kühn, U.; Gargarella, P.; Kiminami, C.S.; Bolfarini, C.; Eckert, J.; Pauly, S.; *Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy by selective laser melting*. **Additive Manufacturing**, 2016. **11**: p. 23–31.

- [62] Liu, S.G.; Cao, F.Y.; Yi, J.Y.; Zhao, X.Y.; Zeng, J.; Ning, Z.L.; Sun, J.F.; *Effect of depressurizing speed on mold filling behavior and entrainment of oxide film in vacuum suction casting of A356 alloy*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 2016. **26**: p. 3292-3298.
- [63] Yanqing, S.; Xicong, Y.; Jingjie G.; Hengzhi, F.; *Study on Vacuum Suction Casting for TiAl-Based Alloys*. **Rare Metal Materials and Engineering**, 2009. **9**: p. 1505-1508.
- [64] Pang, S.; Chen, X.; Zhou, J.; Shao, X.; Wang, C.; *3D transient multiphase model for keyhole, vapour plume, and weld pool dynamics in laser welding including the ambient pressure effect*. **Optics and Lasers in Engineering**, 2015. **74**: p. 47-58.
- [65] Berger, P.; Hügel, H.; Graf, T.; *Understanding Pore Formation in Laser Beam Welding*. **Physics Procedia**, 2011. **12**: p. 241-247.
- [66] Harooni, M.; Carlson, B.; Strohmeier, B.R.; Kovacevic, R.; *Pore formation mechanism and its mitigation in laser welding of AZ31B magnesium alloy in lap joint configuration*. **Materials & Design**, 2014. **58**: p. 265-276.
- [67] Meng, W.; Li, Z.; Lu, F.; Wu, Y.; Chen, J.; Katayama, S.; *Porosity formation mechanism and its prevention in laser lap welding for T-joints*. **Journal of Materials Processing Technology**, 2014. **214**: p. 1658-1664.
- [68] Gargarella, P.; Vilar, R.; Almeida, A.; Kiminami, C.S.; Rios, C.T.; Bolfarini, C.; Botta, W.J.; *Laser remelting of Al₉₁Fe₄Cr₃Ti₂ quasicrystalline phase former alloy*. **Journal of Alloys and Compounds**, 2010. **495**: p. 646-649.
- [69] Tarhan, E.; *Ageing characteristics of Cu based shape memory alloys, in Department of Metallurgical and Materials Engineering*. PhD dissertation, Middle East Technical University, 2004.

APÊNDICE A



Curva de DSC para a amostra PLT_100 aquecida até 1300 °C com taxa de 40 K/s.