

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

TRANSFORMAÇÕES DE FASE TERMOELÁSTICAS EM LIGAS COM MEMÓRIA
DE FORMA A BASE DE Cu-Al-Ni

Eric Marchezini Mazzer

São Carlos
2016

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

TRANSFORMAÇÕES DE FASE TERMOELÁSTICAS EM LIGAS COM MEMÓRIA
DE FORMA A BASE DE Cu-Al-Ni

Eric Marchezini Mazzer

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

Orientador: Dr. Claudio Shyinti Kiminami

Co-orientador: Dr. Marina L. Galano

Agência Financiadora: Fapesp e CNPq

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M477t Mazzer, Eric Marchezini
Transformações de fase termoelásticas em ligas com
memória de forma a base de Cu-Al-Ni / Eric
Marchezini Mazzer. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
131 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

1. Ligas de Cu. 2. Ligas com memória de forma. 3.
Transformação martensítica. 4. Transformação
termoelástica. I. Título.

DEDICATÓRIA

Aos familiares e amigos

VITAE DA CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2013)

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2011)



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 Tese de Doutorado do candidato Eric Marchezini Mazzer, realizada em 26/02/2016:



Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami
UFSCar



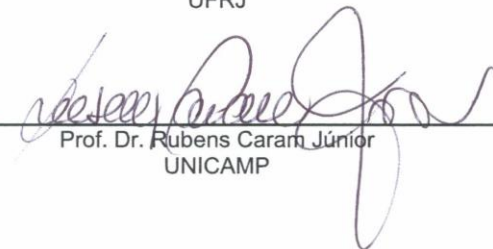
Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar



Prof. Dr. Piter Gargarella
UFSCar



Prof. Dr. Dilson Silva dos Santos
UFRJ



Prof. Dr. Rubens Carari Júnior
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Claudio Shyinti Kiminami por todos os anos de orientação

À Prof. Marina Galano pelo acolhimento em seu grupo de pesquisa na Universidade de Oxford.

Ao Prof. Fernando Audebert pela ajuda nos experimentos e interpretação de resultados.

Ao Prof. Bolfarini pela ajuda no desenvolvimento do projeto.

Ao Prof. Piter pelas discussões relacionadas ao trabalho.

Ao Prof. Rubens Caram por abrir as portas de seu laboratório permitindo a utilização do equipamento de difração de raios-X

Aos técnicos Beto e Mike Hartman pelo auxílio no desenvolvimento da parte experimental do trabalho.

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

A todos os alunos de iniciação científica, pós-graduação e professores dos laboratórios de fundição, materiais amorfos e nanocristalinos e de solidificação do DEMa pela amizade, ajuda e sugestões no desenvolvimento do projeto.

Ao CNPq e à Fapesp pelo auxílio financeiro.

RESUMO

As ligas com memória de forma (LMF) possuem propriedades interessantes, como o efeito de memória de forma e o efeito da pseudoelasticidade, que são advindas de uma transformação de fase do tipo austenita/martensita. Dentre as ligas que apresentam estas propriedades, encontram-se as dos sistemas Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al e NiTi. O interesse em estudar as ligas a base de Cu vem do fato de que estas podem apresentar certas vantagens em relação às ligas a base de NiTi, tanto pelo custo reduzido dos elementos da liga e de processamento, como pela alto potencial de atingir melhores propriedades funcionais em aplicações específicas. Considerando essas questões, o objetivo da presente tese é o entendimento das transformações de fase martensíticas termoelásticas e suas características como estabilização e histerese, através de teorias de concentração de elétrons de valência, termodinâmica de transformação termoelástica e teorias de compatibilidade das fases austeníticas e martensíticas para as ligas do sistema Cu-Al-Ni com adições de outros elementos. Este sistema é de interesse da comunidade científica pelo fato de ser um bom candidato na utilização de ligas com memória de forma a altas temperaturas (acima de 100 °C). Um segundo objetivo desta tese é a avaliação das propriedades mecânicas e funcionais de uma liga processada por conformação por spray e que foi selecionada baseando-se nos critérios estudados anteriormente. Foram observadas importantes correlações entre os fatores termodinâmicos e de compatibilidade cristalográfica aqui estudados e as características de transformação de fase em ligas do sistema Cu-Al-Ni, o que permitiu também a produção de uma liga com boas propriedades funcionais no que tange o efeito com memória de forma.

THERMOELASTIC PHASE TRANSFORMATION IN Cu-Al-Ni SHAPE MEMORY

ABSTRACT

Shape memory alloys (SMA) have some exceptional properties such as the shape memory effect and the superelasticity. Both are associated with a martensitic/austenitic phase transformation. Alloys of the system Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al and NiTi belong to this class of material. The interest in the study of Cu-based SMA arises from the fact that they are cheaper than NiTi and might achieve better properties in specific applications. Considering the presented facts, the aim of the thesis is to understand the phase transformation and its features such as the stabilization and hysteresis using thermoelastic thermodynamics and a theory of the compatibility between the austenite and martensite for the system Cu-Al-Ni. This system attracts attention of the scientific community because it is a good candidate in the application of high temperature shape memory alloys (HTSMA), working above 100 °C. Another aim of the thesis is to evaluate the mechanical and functional properties of one alloy processed by spray forming, which was selected based in on the previous study. Important correlations were observed on the thermodynamics and crystallographic compatibility with the phase transformation characteristics of the system Cu-Al-Ni, which also enabled the production of an alloy with good functional properties regarding the shape memory effect.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos publicados em periódicos indexados :

- **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. **Thermochimica Acta (Print)**, v. 608, p. 1-6, 2015.

- **MAZZER, E.M.** ;KIMINAMI, C. S.; GARGARELLA, P. ; CAVA, R.D. ; BASILIO, L.A. ; BOLFARINI, C. ; CAVA, R.D; BOTTA, W.J. ; ECKERT, J. ; GUSTMANN, T. ; PAULY, S. . Atomization and Selective Laser Melting of a Cu-Al-Ni-Mn Shape Memory Alloy. **Materials Science Forum (Online)**, v. 802, p. 343-348, 2014.

- CAVA, R. D. ; BOLFARINI, C. ; KIMINAMI, C. S. ; **MAZZER, E. M.** ; BOTTA , W. J. ; GARGARELLA, P. ; ECKERT, J. . Spray Forming of Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (wt%) shape memory alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. s602, 2013

- 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**, v. 18, p. 35-38, 2015.

Trabalho aceitos para publicação:

- **MAZZER, E.M.** ; KIMINAMI, C. S.; BOLFARINI, C. ; CAVA, R.D. ; BOTTA, W.J. ; GARGARELLA, P; AUDEBERT, F.; GALANO, M. Phase transformation and shape memory effect of a Cu-Al-Ni-Mn-Nb high

x

temperature shape memory alloy. **Materials Science and engineering**
A.

Sumário

FOLHA DE APROVAÇÃO..	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 OBJETIVOS	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Transformação de fases em ligas com memória de forma	5
3.1.1 Efeito de memória de forma (EMF)	7
3.1.2 Pseudoelasticidade	9
3.1.3 Estabilização das fases	12
3.2 Dependência da temperatura de transformação martensítica com a concentração de elétrons de valência	14
3.3 Compatibilidade cristalográfica entre a martensita e a austenita	18
3.4 Princípios termodinâmicos das transformações termoelásticas	23
3.5 Ligas com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni	26
3.5.1 Tipos de fases formadas	28
3.5.2 Propriedades mecânicas e funcionais	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Processamento das ligas	37
4.2 Caracterização microestrutural e térmica	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 Efeito da composição na transformação de fase para o sistema Cu-Al-Ni	41
5.1.1 Dependência da temperatura de transformação martensítica com a concentração de elétrons de valência em ligas com memória de forma a base de Cu-Al-Ni	41
5.1.2 Análise da histerese usando termodinâmica de transformação termoelástica e compatibilidade cristalográfica	57

5.2	Efeito da granulometria na transformação de fase em pós de mesma composição	62
5.3	Efeito de tratamento térmico nas temperaturas de transformação de fase em pó de mesma composição e mesma granulometria	74
-	Mudança na morfologia dos picos com tratamento térmico	88
5.4	Propriedades mecânicas e funcionais	104
6	CONCLUSÕES	119
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
	ANEXO.....	129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades mecânicas de ligas policristalinas do sistema Cu-Al-Ni processadas por diferentes rotas.....	35
Tabela 5.1 - Elétrons de valência (e_v), concentração de elétrons de valência(c_v) e temperatura de início da transformação martensítica (M_s) para ligas de Cu-Al-Ni.....	48
Tabela 5.2 - Elétrons de valência (e_v), concentração de elétrons de valência (c_v) e temperatura de início da transformação martensítica (M_s) para outras ligas a base de Cu-Al.....	49
Tabela 5.3 - Relação entre M_s e c_v obtidas a partir dos gráficos da Figura 5.5.....	56
Tabela 5.4 - Parâmetros de rede para as várias faixas granulométricas estudadas obtidas por refinamento de Reitveld.....	63
Tabela 5.5 - Temperaturas de transformação e energia de transformação.....	78
Tabela 5.6 - Temperaturas de transformação A_s , A_f , M_s , A_f-A_s , A_f-M_s ($^{\circ}C$) e ponto de fusão T_m para a liga Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (wt%).....	111
Tabela 5.7 - Parâmetros de rede e deformação da transformação para a liga do presente estudo e para outras ligas do sistema Cu-A-Ni-Mn da literatura.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

<p>Figura 3.1 - Esquema representativo do efeito de memória de forma. O material inicial (a) irá sofrer transformação martensítica durante resfriamento (b). O material resfriado é então deformado para obter diferentes formas (c) e (d). Quando aquecido, a transformação martensítica irá novamente acontecer com a fase martensítica transformando-se em austenita e assim a forma original é recuperada (e).....</p>	6
<p>Figura 3.2 - Ilustração da reação direta e reversa com as respectivas temperaturas de início e fim das.....</p>	7
<p>Figura 3.3 - Diagrama esquemático mostrando a transformação de fase austenítica/martensítica na presença/ausência de tensão.....</p>	9
<p>Figura 3.4 - (a) Típico ciclo de carregamento pseudoelástico e (b) dependência da orientação nos ciclos de carregamento pseudoelásticos em monocristais de Cu-Al-Ni</p>	11
<p>Figura 3.5 - Esquema mostrando os efeitos de memória de forma e a pseudoelasticidade, assim como as fases e tipo de estrutura envolvida em cada estágio.....</p>	11
<p>Figura 3.6 - a) Variação de M_s com a temperatura de <i>quench</i> T_q advinda de amostras homogeneizadas a 850°C em uma liga de composição Cu-13,4Al-4Ni (wt%); b) variação de M_s e A_s com tratamento térmico.....</p>	14
<p>Figura 3.7 - Representação da diminuição da constante elástica c' para duas ligas com diferentes módulos e a relação com M_s.....</p>	16
<p>Figura 3.8 - Dependência de M_s com c_v para ligas a base de NiTi.....</p>	17
<p>Figura 3.9 - Correlação da histerese com a) λ_2 e com b) $\det(U)$ para ligas do sistema Ni-Ti-Pd e Ni-Ti-Cu.....</p>	21
<p>Figura 3.10 - Ciclagem térmica em DSC para as composições (a) $Ti_{50}Ni_{50}$, (b) $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$, (c) $Ti_{50}Ni_{39}Pd_{11}$, e (d) $Ti_{50,2}Ni_{34,4}Cu_{12,3}Pd_{3,1}$ mostrando a mudança de temperaturas para amostras com diferentes valores de λ_2. De (a) para (d) o valor de λ_2 se aproxima mais de 1.....</p>	22

Figura 3.11 - Ciclo de histerese de uma transformação martensítica mostrando um ciclo comum de histerese (1), um ciclo sem a presença d componente friccional irreversível (2) e um ciclo (3) em que apenas forças químicas estariam presentes.....	25
Figura 3.12 - (a) Diagrama de fase para o sistema Cu-Al-Ni na região rica em Cu para uma quantidade fixa de 3% em peso de Ni. O gráfico (b) mostra uma relação entre a quantidade de Ni e Al (ambos com % em peso) e as possíveis martensitas a serem formadas. A linha pontilhada refere-se à composição eutetóide.....	31
Figura 3.13 - Representação do ordenamento L2 ₁ para ligas do sistema Cu-Al-Ni.....	32
Figura 3.14 - Representação das temperaturas críticas de ordenamento B2 e L21 para ligas do sistema Cu-Al-Ni: (a) variando Al, com 4 %wt de Ni, (b) variando Ni com 13,7 %wt de Al e (c) variando Ni com 13,2 %wt fixo.....	32
Figura 3.15 - Modos de deformação de LMF em função da temperatura.....	34
Figura 4.1 - Curvas de aquecimento e resfriamento de DSC típicas de liga com efeito de memória de forma e as temperaturas de transformação características.....	39
Figura 4.2 - Ilustração de um carregamento e um descarregamento na amostra. Após tratamento térmico resta apenas a deformação residual, tratada na figura como ϵ_{irr}	39
Figura 5.1 - Temperatura de início da transformação martensítica, M_s em função da quantidade de elétrons de valência por átomo (e_v) e da concentração de elétrons de valência (c_v) para ligas do sistema Cu-Al-Ni a) e b), respectivamente; e outras ligas a base de Cu-Al, c) e d), respectivamente.....	40
Figura 5.2 - (a) Dependência de M_s para ligas de Cu-Al-Ni-Mn com adições de Nb e Zr com a) c_v e com b) VED.....	47
Figura 5.3 - (a) Dependência de M_s com a concentração de elétrons de valência (c_v) para as ligas do system Cu-Al-Ni; (b) para as ligas Cu-Al-Ni-Mn com e sem a adição de Zr e Nb . A liga #0 é de composição nominal Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (wt%), enquanto #Nb and #Zr são referente às composições Cu-11.35Al-3.2-Ni-3Mn-0.5Nb (wt%) e Cu-11.35Al-3.2-Ni-	51

3Mn-0.5Zr (wt%), respectivamente; (c) dependência de M_s com c_v para diferentes sistemas com base em Cu-Al.....

Figura 5.4 - Correlação entre M_s e c_v para quantidades fixas de Al em peso a)13%, b)13,2% e c)13,7%. E para quantidades fixas de Ni d) 3,5% e e) 4%..... 54

Figura 5.5 - Relação da histerese térmica com (a) e_v e (b) c_v para ligas de Cu-Al-Ni, (c) c_v para as ligas de Cu-I-Ni-Mn e (d) VED para as ligas de Cu-I-Ni-Mn..... 58

Figura 5.6 - Relação das energias com (a) VED e com (b) λ_2 61

Figura 5.7 - (a) DRX das diferentes faixas granulométricas dos pós; (b) curvas de DSC dos pós durante aquecimento..... 64

Figura 5.8 - (a) Temperaturas de transformação para as diferentes faixas granulométricas; (b) histereses relacionadas à transformação de fase..... 65

Figura 5.9 - Relação energias para cada faixa granulométrica: (a) energia química, (b) variação de entropia, (c) energia elástica, (d) energia dissipada..... 67

Figura 5.10 - Comportamento da histerese com a (a) E_{ch} , (b) E_{el} e (c) E_d 70

Figura 5.11 - Relação entre (a) E_{ch} , (b) E_{el} , (c) E_d e (d) histereses com λ_2 ... 71

Figura 5.12 - Diferença da energia de superficiais das fases martensíticas e austeníticas e a fração dessa energia se comparada com as energias químicas e não químicas da transformação..... 71

Figura 5.13 - Diferença na energia livre de Gibbs ΔG_{ch} para as fases austeníticas e martensíticas nas diferentes granulometrias dos pós..... 72

Figura 5.14 - Diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura ambiente..... 73

Figura 5.15 - Difratoograma da amostra bruta de atomização e da amostra tratada a 300°C por 60 min. 73

Figura 5.16 - Micrografia de MEV da (a) amostra bruta de atomização e da (b) amostra tratada termicamente a 300 °C por 1 h.....	74
Figura 5.17 - Curvas de DSC obtidas durante o aquecimento dos pós tratados por 15 minutos em várias temperaturas, como indicado. A curva cheia mostra o resultado da amostra bruta de atomização.....	76
Figura 5.18 - Influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico em (a) A_s , (b) A_f e (c) $A_f - A_s$. As temperaturas de transformação foram obtidas durante o aquecimento (transformação reversa). O símbolo quadrado representa a amostra bruta de atomização em todos os gráficos. O erro experimental é de $\pm 1^\circ\text{C}$	77
Figura 5.19 - Variação de (a) calor latente E_{ch} , (b) entropia ΔS , (c) energia elástica armazenada E_{el} (d) energia dissipada E_d versus tempo de tratamento térmico. O símbolo quadrado representa a amostra bruta de atomização em todos os gráficos.....	84
Figura 5.20 - (a) curvas de DSC mostrando a transformação de fase martensita-austenita no aquecimento para amostras brutas de atomização a tratadas termicamente. (b) Transformação no sentido austenita-martensita no resfriamento.	86
Figura 5.21 - Difração de raios-X com aquecimento <i>in situ</i> e curva de DSC correspondente para as amostras nas condições: (a) e (b) brutos de atomização, (c) e (d) tratados termicamente a 250 °C por 1h, (e) e (f) tratados termicamente a 300 °C por 1 h.	89
Figura 5.22 - Perfis de difração das fases (a) austenítica β , (b) martensita γ' e (c) martensita β'	92
Figura 5.23 - Micrografia em MEV no pó bruto de atomização com sinal SE e mapeamento de EDS para os elementos Cu, Al, Ni e Mn.....	95
Figura 5.24 - Micrografia em MEV no pó bruto de atomização com sinal SE e varredura em linha de EDS para os elementos Cu, Al, Ni e Mn, com % em peso.	97
Figura 5.25 - (a-d) Micrografias em campo claro para o pó bruto de atomização. (e) Difração de elétrons por área selecionada no eixo de zona	98

[100] tirado da região marcada com um círculo na imagem (c). A simulação represe representativa de uma difração de elétrons no eixo de zona [100] da fase monoclinica β'	
Figura 5.26 - Micrografia em campo claro do pó tratado termicamente a BF 250 °C, 1 h.	101
Figura 5.27 - Deconvolução dos picos para o pó bruto de atomização.....	102
Figura 5.28 - (a) ΔG_{ch} para o pó bruto de atomização e tratado termicamente, (b) ΔG_{ch} para o primeiro e o segundo ciclo térmico e (c) curvas de DSC para o primeiro e segundo ciclo térmico e para amostras tratadas termicamente.....	102
Figura 5.29 - a) Micrografia geral por MO; (b) micrografia em por MEV e os respectivos mapas de EDS	103
Figura 5.30 - Difração de raios-X para a composição Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (wt%).....	103
Figura 5.31 - Micrografia de MET para a amostra bruta de fusão: (a) Imagem de campo claro mostrando a microestrutura de martensita maclada, (b) SAED próximo ao eixo de zona [100] em mais de uma variante e c) difração com feixe convergente em uma lamela de martensita na direção [100] da fase β'	106
Figura 5.32 - Curva de DSC para a composição Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (wt%) bruta de fusão.....	108
Figura 5.33 - (a) Curva de compressão-deformação; a figura anexa é a amostra fraturada. A micrografia da figura (b) mostra a superfície da amostra fraturada. O gráfico da figura (c) faz uma comparação com a tensão de fratura e deformação de fratura para a liga do presente estudo e para outras ligas da literatura, nas quais A = Cu11.92Al3.78Ni (homogeneizada a 950°C por 120min), B = Cu11.92Al3.78Ni (homogeneizada a 950°C por 40 min), C = = Cu11.92Al3.78Ni (homogeneizada a 650°C por 40 min), D = CuAl11.6Ni3.9Mn2.5, E = Cu11.85Al3.2Ni3.0Mn [não publicada], todas em wt%.....	112
Figura 5.34 - a) Curva de compressão-deformação para a imposição de tensões em vários valores. A figura (b) mostra a razão de recuperação pra liga aqui estudada e para outras encontradas na literatura: 1, 2, 3, 4, 5,	113

6 and 7. A deformação residual e recuperação da deformação são vistas na figura (d) depois de TT acima de A_f .

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_s	Temperatura de início da austenitização
A_f	Temperatura de fim da austenitização
A_{sf}	Área específica – razão da área superficial pelo volume
BF	<i>Bright Field</i> (Campo claro)
c_v	Concentração de elétrons de valência
DRX	Difração de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectrometria por Dispersão de Energia)
e_v	Número de elétrons de valência por átomo
FEG	<i>Field Emission Gun</i> (Canhão de Emissão de Campo)
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente)
LMF	Ligas com memória de forma
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia óptica
M_f	Temperatura de fim da transformação martensítica
M_s	Temperatura de início da transformação martensítica
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> (Difração de elétrons de Área Seleccionada)
VED	<i>Valence electron density</i> (densidade de elétrons de valência)

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de sistemas inteligentes vem sendo impulsionado com o avanço da tecnologia em diversas áreas de conhecimento. Dentre estas áreas, uma de grande importância é a de novos materiais que possibilitam a concretização das novas tecnologias. As ligas com efeito de memória de forma (LMF) podem ser enquadradas entre esses novos materiais, as quais podem ser utilizadas principalmente em atuadores de movimento, microcontroladores e sensores. Entretanto, os fatores que devem ser superados para o uso de uma nova liga desenvolvida estão além das exigências com relação às propriedades intrínsecas do material, mas também com restrições comerciais, ambiente operacional e o custo do componente [1]. As LMF a base de Cu são consideradas uma alternativa para a substituição das já consolidadas comercialmente ligas de NiTi no que tange ao seu custo final, abrangendo tanto um custo menor dos elementos utilizados, quanto um menor custo de produção [1, 2]. Todavia, um problema das LMF policristalinas a base de Cu que limita sua aplicação comercial é que estas são susceptíveis à fratura frágil intergranular, principalmente pela alta anisotropia elástica, que gera concentração de tensão nos contornos de grão e junções triplas devido à incompatibilidade de deformações plásticas e elásticas entre os grãos [2-4]. A fim de melhorar as propriedades mecânicas das ligas de Cu-Al-Ni policristalinas, inúmeros esforços envolvendo diferentes tipos de processamento [5-9] e modificação nas composições com adição de elementos de liga para refinamento de grão ou formação de precipitados vem sendo realizados ao longo dos últimos anos [10-13]. Contudo, uma pequena ou nenhuma melhoria significativa foi observada nas propriedades dessas ligas policristalinas até os dias atuais. As ótimas propriedades de memória de forma dos monocristais das ligas de Cu-Al-Ni só foram atingidas pelas chamadas ligas oligocristalinas, nas quais a área de superfície livre é maior que as áreas de contorno de grão, o que deixa a transformação ocorrer com menos grãos confinados entre outros [3, 4, 14-16]. Entretanto, o formato das ligas oligocristalinas é limitado a pequenos fios ou fitas, cujos grãos devem estar no

formato de bambu, a fim de preencher toda a secção transversal do material, o que limita o processamento e as possíveis aplicações. Outro problema que envolve as LMF é a estabilização das fases martensíticas/austeníticas. Este fenômeno é termicamente ativado e pode ocorrer tanto a temperatura ambiente, quanto em temperaturas mais altas. Ele afeta propriedades de memória de forma como as temperaturas de transformação, histerese, recuperação da deformação, tensões durante a recuperação de forma, entre outras [2]. Ambos os problemas relatados dependem muito do histórico de processamento do material e da composição específica da liga e estão relacionados com a microestrutura da liga (principalmente tamanho de grão, fases presentes, defeitos, tipos e variantes martensíticas).

Em vista destes fatos e da complexidade da transformação de fase austenita/martensita, constata-se pela análise da literatura que o aprimoramento das ligas e dos processos estabelecidos são majoritariamente baseados em “tentativa e erro”. Apesar de haver teorias que abordam profundamente aspectos fenomenológicos da cristalografia, estudos baseados em modelos de discordâncias na movimentação de interfaces, modelos termodinâmicos na nucleação martensítica e modelos micromecânicos da transformação [17], ainda há a necessidade de estudar e entender mecanismos específicos para cada sistema. Considerando esses fatores combinados com o fato de que as ligas de Cu-Al-Ni são consideradas interessantes candidatas na utilização de ligas com memória de forma a altas temperaturas (acima de 100°C) [18, 19], reconhece-se a importância do estudo dos aspectos de transformação de fase nessas ligas.

2 OBJETIVOS

Como objetivo da tese tem-se contribuir para o entendimento das transformações de fase termoelásticas em ligas policristalinas com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Mn-X (X=Nb, Zr) utilizando a combinação das teorias de concentração de elétrons de valência, termodinâmica de transformações termoelásticas e teoria de compatibilidade cristalográfica da austenita-martensita. Também, a tese tem como objetivo a análise das características microestruturais e propriedades mecânicas e funcionais em uma amostra conformada por spray, a qual foi embasada no estudo de transformação de fase realizado na primeira etapa do trabalho.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Transformação de fases em ligas com memória de forma

As ligas com memória de forma (LMF) são materiais capazes de recuperar as suas formas originais depois de deformadas, ou seja, elas “lembram” de seu formato inicial quando estimuladas por variações de campos termomecânicos ou eletromagnéticos. Por terem a capacidade de mudar de forma, rigidez, posição, frequência natural, e outras características mecânicas, estas ligas são vastamente aplicadas em sensores e atuadores [1, 20, 21].

O comportamento de memória de forma ocorre devido à transformação de uma fase de alta temperatura, chamada de austenita (A - geralmente cúbica) em uma fase de menor simetria, chamada de martensita (M – com estrutura tetragonal, ortorrômbica ou monoclinica). De um modo geral, a transformação de fase austenita/martensita ocorre sem difusão de átomos, mas sim por um cisalhamento da rede cristalina. Esse tipo de transformação chama-se de “transformação martensítica” e pode ser tanto irreversível, como observada em aços temperáveis, ou reversível, como nas LMF [22, 23]. Nas transformações consideradas irreversíveis, como em aços e em ligas como CoNi, a transformação ocorre durante o resfriamento de uma maneira repentina, formando martensitas em forma de ripas, as quais são imóveis com a aplicação de temperatura ou carregamento mecânico [23]. Já nas LMF, a transformação é quase em sua totalidade reversível, sendo geralmente denominada de transformação termoelástica. No resfriamento de uma LMF a partir da austenita (também chamada de “fase mãe” – *parent phase* em inglês) a microestrutura martensítica se forma com uma morfologia de placas macladas. Essa microestrutura é facilmente modificada com a aplicação e carregamento. Assim, ela é completamente reversível com seu aquecimento até o campo austenítico, gerando uma microestrutura com pouca ou nenhuma discordância ou macla [23]. Essa transformação, que está ilustrada na Figura 3.1, será referida daqui para frente como apenas transformação martensítica (TM), pois esta é o principal objeto de estudo da presente tese.

Cada cristal de martensita formada na TM tem uma orientação diferente e são chamadas de variantes martensíticas. Uma condição necessária e suficiente para a TM é que as variantes se formem sem que haja deformação plástica da estrutura, ou seja, que estas se “autoacomodem” [24, 25]. Estas quando solicitadas mecanicamente se “demaclam” e se orientam em direções preferenciais, formando variantes específicas [22]. Assim, essa transformação de fase reversível entre a austenita/martensita forma a base para o efeito de memória de forma (EMF).

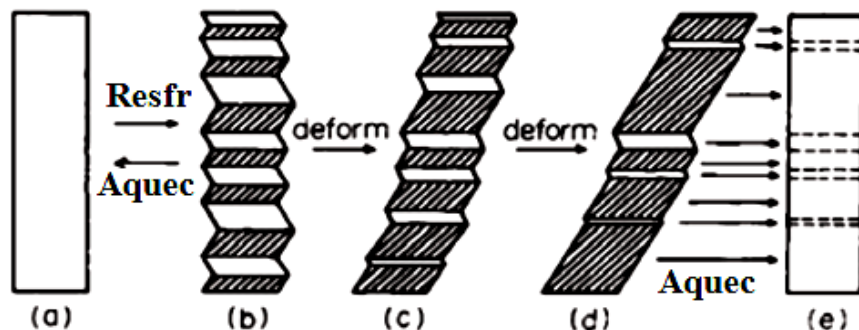


Figura 3.1- Esquema representativo do efeito de memória de forma. O material inicial (a) irá sofrer transformação martensítica durante resfriamento (b). O material resfriado é então deformado para obter diferentes formas (c) e (d). Quando aquecido, a transformação martensítica irá novamente acontecer com a fase martensítica transformando-se em austenita e assim a forma original é recuperada (e) [26].

Uma característica importante nas TM são as quatro temperaturas em que as transformações de fase ocorrem. No resfriamento, sucede-se a transformação direta, que consiste na mudança de austenita para martensita. O início da transformação ocorre na temperatura M_s e o final da reação, em que 100% da austenita terá sido transformada, chama-se de M_f . Na transformação reversa, de martensita para austenita, as temperaturas de início e fim da reação são denominadas A_s e A_f , respectivamente. Entre o intervalo de temperaturas de início e fim ambas as fases estão presentes na microestrutura. A Figura 3.2 ilustra as transformações e suas respectivas temperaturas. Geralmente há uma histerese observada entre o início da transformação

reversa e da direta ($|M_s - A_f|$ ou $|A_s - M_f|$) e entre o intervalo de início e fim de cada transformação ($A_f - A_s$ ou $M_s - M_f$) [27]. As razões para tal comportamento serão discutidas em seção posterior, todavia vale adiantar que se relacionam com as energias envolvidas na reação termoelástica.

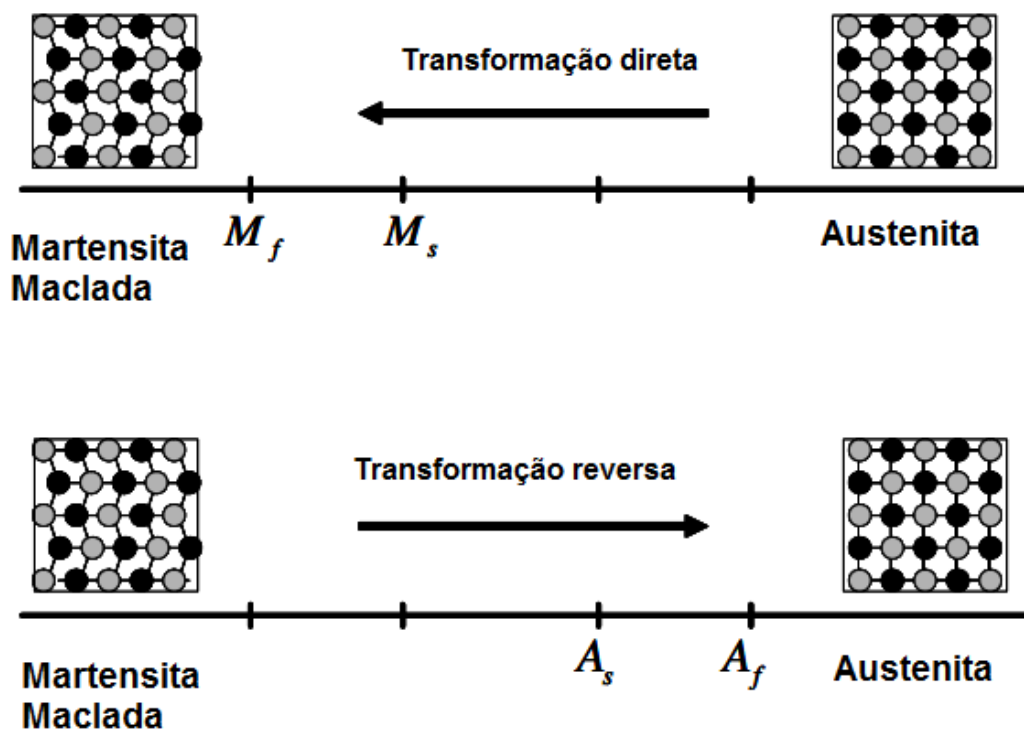


Figura 3.2 - Ilustração da reação direta e reversa com as respectivas temperaturas de início e fim das transformações. Adaptada de [22]

3.1.1 Efeito de memória de forma (EMF).

Quando uma tensão é aplicada em uma microestrutura de LMF com martensita maclada, as variantes se reorientam e a microestrutura se torna demaclada. Este processo resulta em uma mudança de formato macroscópica do material, a qual é retida quando o carregamento é liberado. Quando o metal é aquecido acima de sua temperatura A_f ocorre à transformação reversa e a martensita demaclada se transforma em austenita, ocorrendo a recuperação da forma original. Resfriando-se a partir desta fase, forma-se novamente a martensita maclada, sem uma mudança de forma associada, fechando o ciclo

do efeito de memória de forma (EMF). No processo de demacção existe uma tensão mínima para que ela comece a ocorrer (σ_s) e uma tensão na qual ocorre ela ocorre completamente (σ_f). Se o material for resfriado a partir da região austenítica em uma tensão acima de σ_s , a martensita formada já será demacada e haverá então uma mudança de forma com a transformação de fase. Com o aquecimento acima de A_f a forma será recuperada. Sabe-se também que as temperaturas de transformação são fortemente dependentes da tensão aplicada ao material e que, quanto maior sua magnitude, maior serão as temperaturas de transformação [1, 2, 22, 28]. Este fato está relacionado com a estabilização da fase martensítica, que acontece com a aplicação de tensões (a estabilização das fases será mais profundamente discutida em tópico posterior). A Figura 3.3 ilustra as relações citadas. Nesta pode-se observar que as retas correspondentes às temperaturas de transformação têm uma inclinação positiva com o aumento da tensão e que quando a tensão ultrapassa σ_f a microestrutura martensítica estará demacada, como citado anteriormente.

Algumas ligas apresentam efeito de memória de forma bidirecional (*two-way memory effect* – TWME), ou seja, o formato do material é “lembrado” tanto na fase austenítica, quanto na martensítica. Este efeito, porém, não é uma propriedade intrínseca do material, mas advém de um “treinamento” da liga em questão. Este consiste na formação de uma microestrutura assimétrica, na qual algumas variantes de martensita vão ficar orientadas preferencialmente, fazendo com que a transformação termoelástica não seja autoacomodada, gerando deformação macroscópica. Os métodos de treinamento para esse efeito envolvem a imposição de uma ciclagem de tratamentos termomecânicos, que forcem o crescimento preferencial de certas variantes de martensita [1].

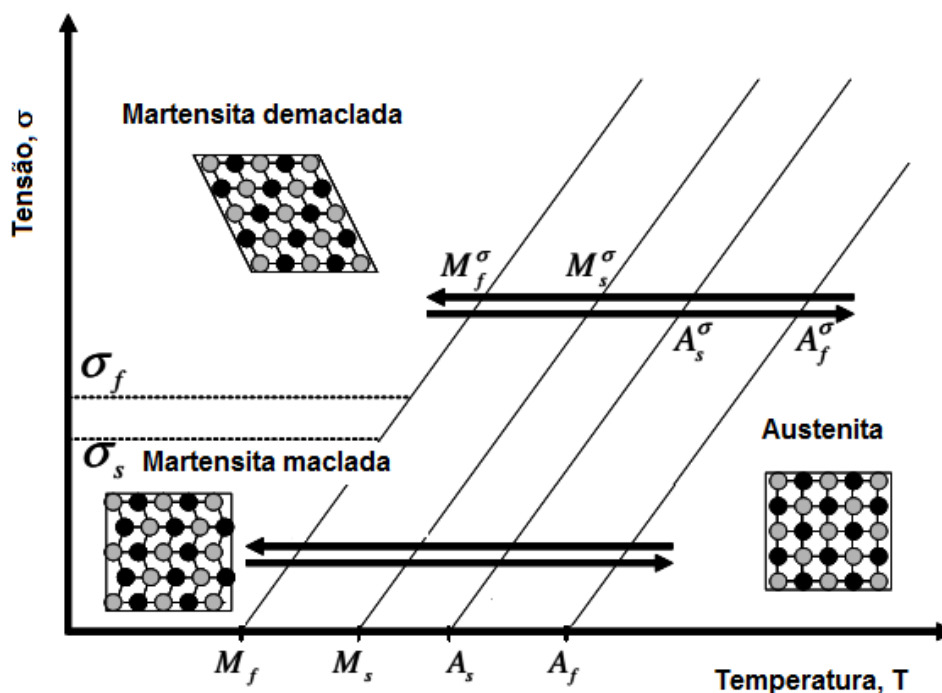


Figura 3.3 - Diagrama esquemático mostrando a transformação de fase austenítica/martensítica na presença/ausência de tensão. Adaptado de [22]

3.1.2 Pseudoelasticidade

A pseudoelasticidade (também chamada de superelasticidade) é um fenômeno decorrente da transformação martensítica induzida por tensão, a uma temperatura constante acima de A_f , ou seja, no campo austenítico do material. Quando o carregamento externo é liberado, a martensita se transforma em austenita novamente e a deformação é recuperada. Normalmente, um caminho termomecânico pseudoelástico começa em uma temperatura suficientemente alta na qual a fase austenítica é estável. Com a imposição de tensão chega-se em um estado em que a martensita demaçada se forma e, quando retirada a tensão, a martensita transforma-se novamente na fase austenítica [1, 2, 15, 22]. Vale ressaltar que se a tensão crítica para induzir a formação de a martensita exceder a tensão necessária para causar escorregamento de discordâncias, a deformação plástica tradicional irá ocorrer [15]. Assim, um dos pré-requisitos para que ocorra a pseudoelasticidade é que

a tensão crítica para escorregamento seja maior que a tensão crítica para a indução de martensita. A Figura 3.4 (a) mostra um ciclo típico de carregamento pseudoelástico.

Similarmente à martensita formada apenas com a imposição de temperatura, a transformação martensítica induzida pela tensão acontece gradualmente. A transformação direta se dá com a imposição de tensão a uma temperatura acima de A_f . Acompanhando o ciclo de carregamento da Figura 3.4 (a) pode-se observar que no ponto B tem-se o início da formação de martensita (σM_s). A transformação acontece no intervalo B-C e termina no nível de tensão σM_f na qual a deformação elástica da martensita demaçada se inicia até o ponto D. No momento do descarregamento, no intervalo D-E se sucede a recuperação da deformação elástica da martensita. Quando o nível de tensão atinge σA_s inicia-se a transformação reversa de martensita em austenita, que se completa no ponto F quando a tensão é σA_f . O material, então, se descarrega elasticamente até A, fechando o ciclo. Observa-se que há uma histerese relativa às tensões de transformação, cuja natureza é a mesma que para a transformação das amostras não tensionadas (relativas aos valores de A_s , A_f , M_s , M_f) que estão relacionados com as energias envolvidas nas reações termoelásticas [4, 22]. A pseudoelasticidade, entretanto, é um fenômeno dependente da orientação dos cristais; a Figura 3.4 (b) mostra uma série de ensaios de tração uniaxial para monocristais em diferentes orientações. Percebe-se então que a histerese, as tensões envolvidas e a deformação na transformação de fase, ou seja, no fenômeno da pseudoelasticidade varia consideravelmente com a orientação, caracterizando uma anisotropia nesse tipo de liga.

De modo a sumarizar o EMF e a pseudoelasticidade, a Figura 3.5 mostra as transformações possíveis relacionando-as nos eixos de tensão, deformação e temperatura. Vemos que estas variáveis dão origem a duas diferentes fases com três diferentes estruturas (martensita maçada, martensita demaçada e austenita) [1]

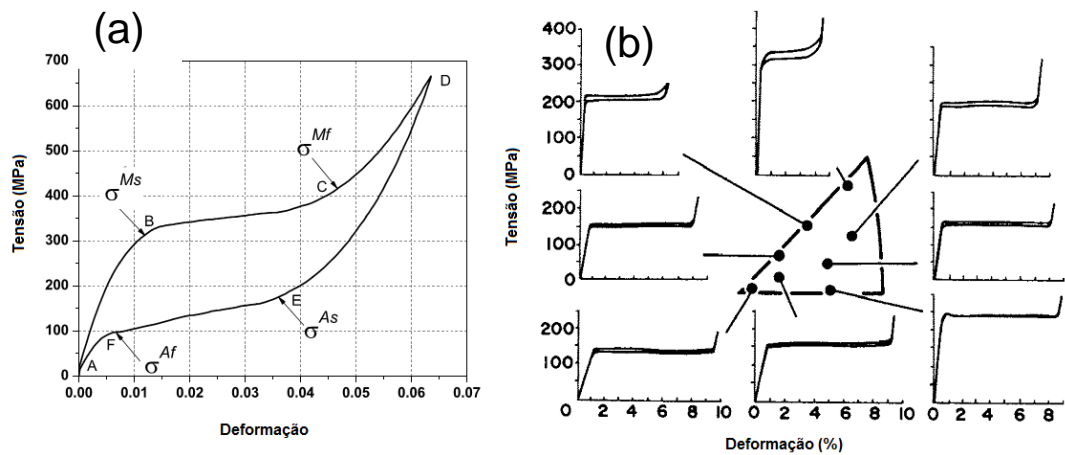


Figura 3.4 - (a) Típico ciclo de carregamento pseudoelástico [22] e (b) dependência da orientação nos ciclos de carregamento pseudoelásticos em monocristais de Cu-Al-Ni [2]

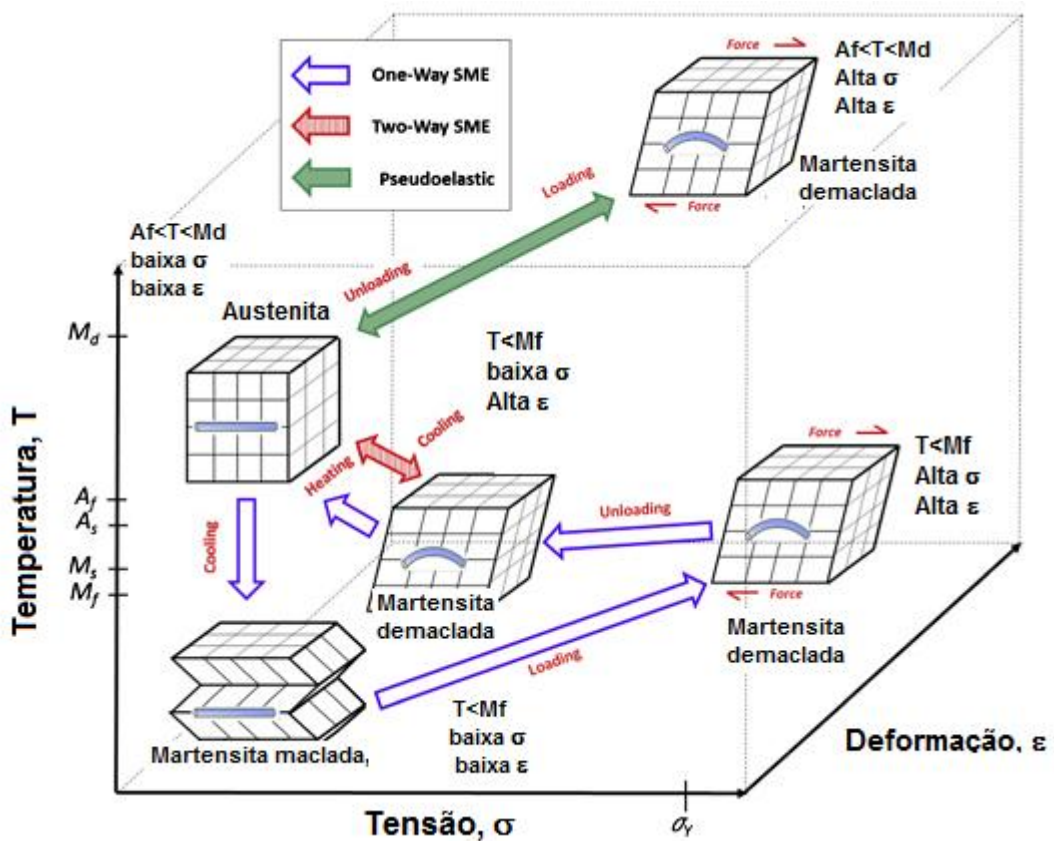


Figura 3.5 - Esquema mostrando os efeitos de memória de forma e a pseudoelasticidade, assim como as fases e tipo de estrutura envolvida em cada estágio. Esquema retirado de [1].

3.1.3 Estabilização das fases

A estabilização das fases é um importante fenômeno que ocorre nas LMF e seu entendimento nos permite a previsão da mudança das temperaturas de transformação. Seus mecanismos são processos termoativados e estão ligados à precipitação de fases secundárias, vacâncias e ordenamento estrutural [29, 30]. Com isso, a interpretação geralmente dada a esse fenômeno pode ser divididas em duas categorias: a primeira relaciona-se às mudanças configuracionais ocorridas na estrutura das fases e a outra se relaciona às mudanças na energia de deformação perto das interfaces martensíticas/austeníticas e martensíticas/martensíticas e aos defeitos que atuam na ancoragem das interfaces na mudança de fases [29, 31, 32]. Como já destacado, uma das principais consequências da estabilização das fases é a mudança nas temperaturas de transformação A_s , A_f , M_s e M_f . Se o aumento das temperaturas é verificado, tem-se a estabilização da fase martensítica; se há diminuição das mesmas tem-se a estabilização da fase austenítica.

Quando a estabilização relaciona-se com precipitados e vacâncias, observa-se que estes atuam de modo a ancorar a interface martensita/austenita, dificultando a transformação de fase. As vacâncias migram para os contornos de grão/variantes e fazem com que mais energia seja necessária para que a reação aconteça, além de que quando presentes na matriz facilitam a difusão dos elementos. Outro fator a ser considerado é que na precipitação pode ocorrer a exaustão ou o enriquecimento de elementos de liga na matriz. Estes podem dificultar ou facilitar a difusão ou mesmo a formação de outras fases e mudança no ordenamento da estrutura, que influenciarão na estabilização.

Com relação aos fatores de ordenamento, temos que ligas do sistema Cu-Al-Ni passam por dois tipos de ordenamento durante o resfriamento no campo da fase austenítica β (mais detalhes sobre a formação de fases será assunto de tópico posterior) : ordenamento B2 e L2₁. Como consequência do caráter não difusional da martensita esta fase herda o ordenamento atômico da austenita [33]. Todavia, devido aos parâmetros de processamento da liga, o

nível de ordenamento quase sempre é incompleto. Assim, quando há a imposição de temperatura suficiente de pós-processamento para que ocorra difusão dos elementos, a estrutura tende a se ordenar, gerando um estado termodinâmico mais estável e mudando a diferença de energia livre necessária para que a reação ocorra, fazendo com que mude as temperaturas de transformação.

Com os fatores citados, características indiretas como tamanho de grão, taxa de resfriamento durante o processamento, deformação, composição da liga e tratamentos térmicos afetarão fortemente na estabilização das fases presentes. Defeitos cristalinos como contornos de grão e linhas de discordâncias podem agir como pontos de eliminação das vacâncias formadas na têmpera e então estes podem contribuir para redução do fenômeno da estabilização. Dessa forma, alguns modos de diminuir o efeito da estabilização se fundamentam em diminuir a presença das vacâncias. A Figura 3.6 mostra dois exemplos de estabilização para uma liga de Cu-Al-Ni. A dependência do ordenamento com a temperatura de *quench* T_q é vista na Figura 3.6 (a). Percebe-se que quando a T_q é menor, o ordenamento é maior, pois os elementos tiveram mais tempo para se difundir em temperaturas próximas às de ordenamento. Já quando a T_q é mais alta, o grau de ordenamento é menor, pois ainda não se atingiu a temperatura necessária para que o ordenamento ocorra. Assim, a temperatura M_s reflete a influência deste fenômeno na estabilização da martensita. A Figura 3.6 (b) mostra a influência tanto do ordenamento, como de precipitação de segundas fases na estabilização, sendo esta refletida nas mudanças em A_s e M_s para diferentes tempos de tratamento térmico.

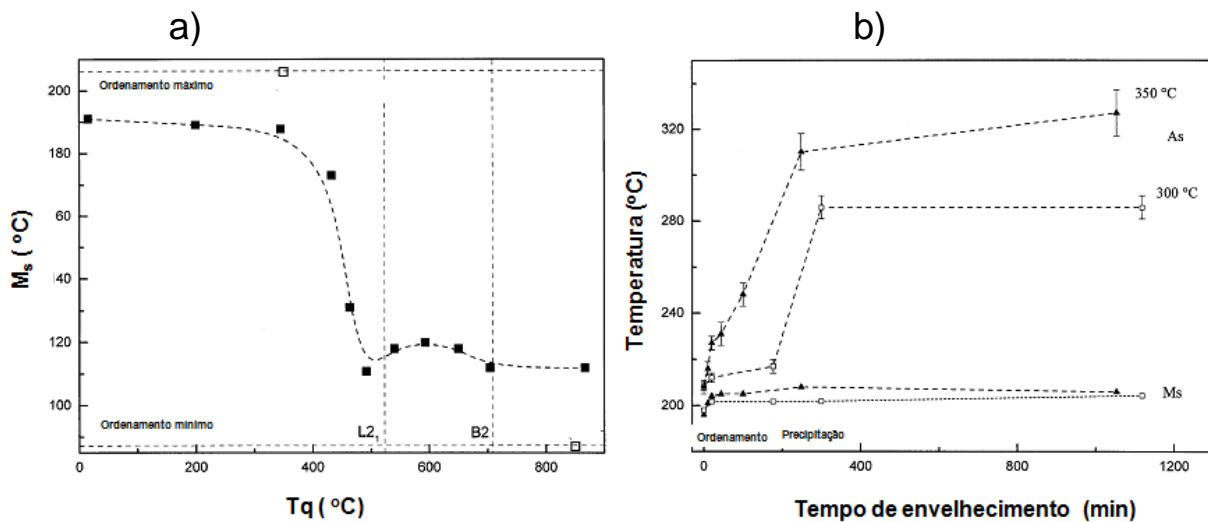


Figura 3.6 - (a) Variação de M_s com a temperatura de *quench* T_q advinda de amostras homogeneizadas a 850°C em uma liga de composição Cu-13,4Al-4Ni (wt%); (b) variação de M_s e A_s com tratamento térmico. Adaptado de [34]

3.2 Dependência da temperatura de transformação martensítica com a concentração de elétrons de valência.

Sabe-se que a composição de ligas com memória de forma também influencia fortemente as temperaturas de transformação martensíticas (A_s , A_f , M_s , M_f), assim como as histereses relacionadas a estas [2, 35]. Assim, a adição de elementos de liga pode ser utilizada com o intuito de modificar essas temperaturas de transformação. Em ligas de NiTi, por exemplo, que normalmente possuem temperaturas de transformação 40-70 °C, podem ter temperatura M_s rebaixada para -100 °C, para a composição $Ni_{43}Ti_{50}Co_7$ (at%) [36] e aumentadas para 290 °C para a composição $Ni_{50}Ti_{30}Hf_{20}$ (at%) [37]. O mecanismo que atua na mudança de temperatura ainda não é totalmente claro devido à sua complexidade e aos diversos fatores envolvidos, como tamanho de grão, precipitação, presença de outras fases, textura, entre outros. Assim, Zarinjad e Liu [37, 38] propuseram que este mecanismo, embora não esclarecido, estaria fortemente relacionado com a concentração dos elétrons de valência de uma liga. Estes elétrons são responsáveis por manterem os

outros elétrons e o núcleo coesos, formando as ligações metálicas [39]. Com isso, a configuração eletrônica de uma liga metálica influenciará em suas propriedades físicas.

A concentração de elétrons de valência com relação ao número total de elétrons, chamada aqui de c_v é o parâmetro utilizado para medir a influência dos elétrons da valência nas transformações de fase martensíticas. Este valor é obtido dividindo o número de elétrons de valência por átomo, e_v , pelo número total de elétrons por átomo. Para uma liga metálica, as expressões para a obtenção desses valores são mostradas nas equações 3.1 e 3.2, que representa uma média ponderada dos elétrons de valência com relação à fração atômica de cada elemento presente.

$$\frac{e_v}{atom} = f_{m1} e_v^{m1} + f_{m2} e_v^{m2} + f_{m3} e_v^{m3} + f_{m4} e_v^{m4} + \dots + f_n e_v^n, \quad (3.1)$$

$$c_v = \frac{e_v}{e_t} = \frac{e_v}{f_{m1} Z^{m1} + f_{m2} Z^{m2} + f_{m3} Z^{m3} + f_{m4} Z^{m4} + \dots + f_n Z^n}, \quad (3.2)$$

em que f é a fração atômica do elemento, e_v^m é a respectiva quantidade de elétrons de valência para o metal m , Z é o número atômico e e_t é a quantidade de elétrons total da liga.

Uma explicação plausível para essa influência se encontra no fato de que uma camada maior de elétrons de valência faz com que as ligações entre os átomos sejam mais fortes. Com isso, há uma relação conhecida entre c_v e a resistência do material em mudar de volume e de forma, ou seja, entre c_v e o módulo de volume e de cisalhamento, ambos ligados ao módulo elástico do material. Quanto maior c_v , maior serão esses módulos [37, 38, 40]. O mecanismo que descreve como c_v e os módulos influenciam nas temperaturas de transformação martensíticas para ligas com memória de forma a base de Cu e em ligas de NiTi foi detalhadamente descrito por Ren e Otsuka [36, 41]. Os autores relacionaram a forte dependência da temperatura de transformação martensítica inicial, M_s , com o cisalhamento necessário para que haja a

transformação de fase. A explicação reside no fato de que quando no campo austenítico, resfriando-se o material, há uma diminuição das constantes elásticas c' nos planos basais, que é onde o cisalhamento da rede atua na transição. Com isso, a transformação de austenita para martensita ocorrerá quando c' atingir um valor crítico, c'_{crit} . Esse valor crítico não é dependente da composição, todavia c' é sensível a esta. Como consequência, em ligas com maior módulo elástico, M_s será mais baixo, pois a temperatura terá que diminuir mais para atingir o valor crítico [40-42]. A Figura 3.7 representa a transformação para duas ligas com valores de constante elásticas diferentes, em que $c'_1 > c'_2$, gerando $M_{s1} < M_{s2}$ no resfriamento a partir da fase austenítica.

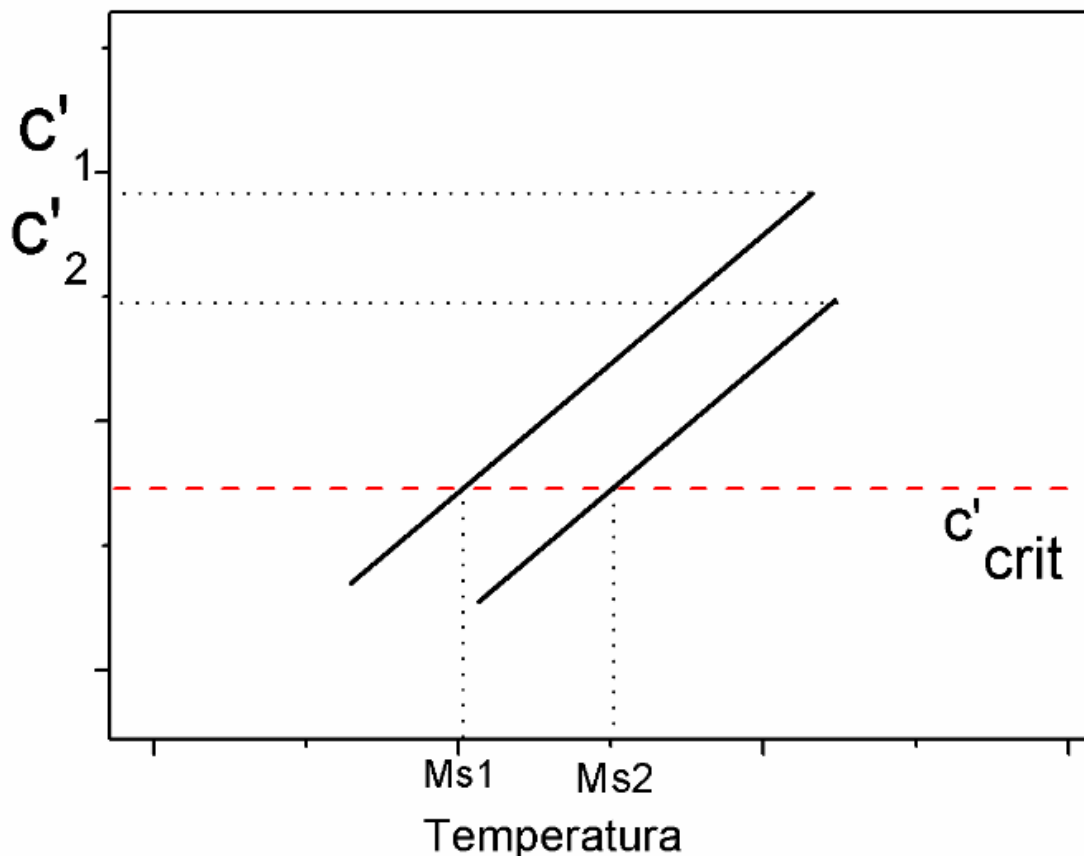


Figura 3.7 - Representação da diminuição da constante elástica c' para duas ligas com diferentes módulos e a relação com M_s

Com isso, elementos que diminuem ou aumentam o c_v , irão aumentar ou diminuir M_s , respectivamente. Zarinejad e Liu [37, 38] mostraram essa relação

entre M_s e c_v para ligas a base de Ni-Ti, ilustrada na Figura 3.8. Vê-se claramente a diminuição da temperatura de início da formação da martensita, M_s , com o aumento de c_v .

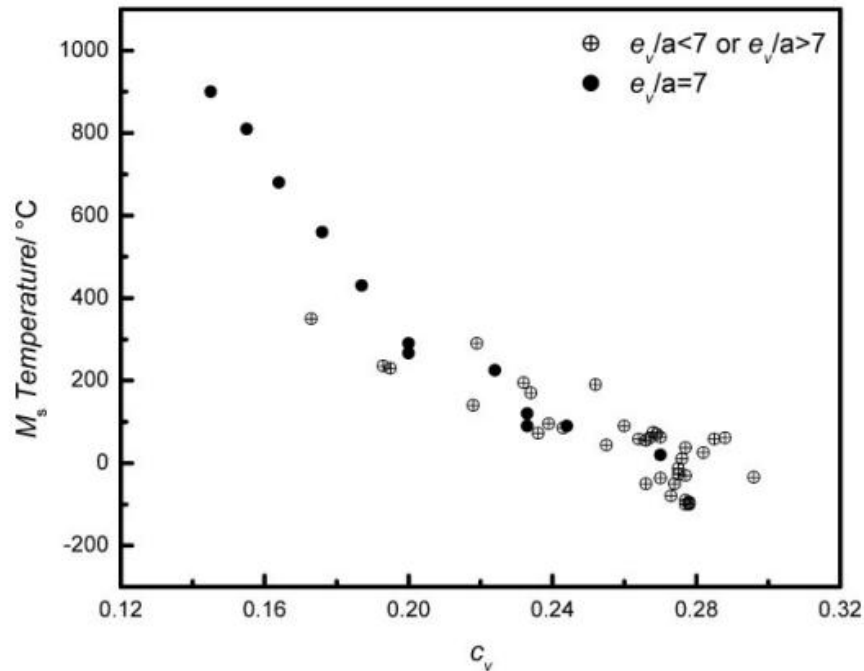


Figura 3.8 - Dependência de M_s com c_v para ligas a base de NiTi [37].

Além de c_v , outro parâmetro que considera a força das ligações metálicas pode ser a densidade de elétrons de valência por volume da célula unitária (VED, sigla em inglês para *Valency electron density*). O valor de VED é diretamente relacionado ao valor de c_v . Sabe-se da literatura que quanto maior VED, maior o módulo de volume e de cisalhamento [43]. Considerando os fatos anteriores apresentados, pode-se dizer que durante o resfriamento a partir da fase austenítica, o módulo elástico diminui até atingir um valor crítico e começar a transformação martensítica. Se esse módulo é maior, o resfriamento deve continuar para menores temperaturas para que esse valor seja atingido, diminuindo M_s , como destacado anteriormente. A relação entre as temperaturas de transformação e c_v e mesmo e_v mostraram ser úteis no *design* da temperatura de transformação de fase para ligas com memória de forma do sistema Ni-Ti-X, em que X seja outro elemento metálico.

Os resultados obtidos por Zarinejad e Liu [37, 38], entretanto, mostram uma tendência geral das temperaturas de transformação martensítica para composições a base de NiTi e desconsideram fatores microestruturais como tamanho de grão, precipitados, presença de outras fases, ordenamento, concentração de defeitos, entre outros, o que gera um certo espalhamento dos dados, mesmo no estudo de sistemas específicos. Com isso, ligas do sistema Cu-Al-Ni são consideradas como exceção pelos autores e necessitam de uma análise mais minuciosa com respeito à composição para que se destaque uma tendência das temperaturas de transformação com os valores de c_v . Pela razão de que os fatores microestruturais não serem considerados na análise, um menor espalhamento dos dados seria obtido com a análise de composições mais próximas. O objetivo do seguinte estudo é mostrar a relação entre c_v e composições de ligas a base de Cu-Al-Ni, devido à sua importância tecnológica na área de memória de forma. Essa análise será explorada na seção de resultados 5.1.

3.3 Compatibilidade cristalográfica entre a martensita e a austenita

Um das principais teorias usadas na previsão de microestruturas de ligas com memória de forma é a chamada teoria geométrica não linear da martensita (GNLTM, sigla em inglês - *geometric non-linear theory of martensite*) [44, 45] e ela equivale em importância à chamada teoria cristalográfica da martensita, que foi resumida por Wayman em [46]. A GNLTM usa basicamente os parâmetros de rede das fases envolvidas e, com isso, calcula-se a distorção das redes cristalinas através de matrizes de deformação. Na essência, esta teoria vê a microestrutura martensítica como um resultado da minimização da energia e da compatibilidade de deformação. Essa energia dependente das posições atômicas e da temperatura e é postulada de tal maneira que cada fase tem múltiplos poços de energia. Assim, ela permite que haja uma mudança na estabilidade das fases tanto para uma variação na temperatura, quanto nas tensões aplicadas [44].

Através desta teoria, é possível aferir sobre a reversibilidade das transformações de fase em ligas com memória de forma relacionando a microestrutura das fases austeníticas e martensíticas e o efeito de memória de forma com a simetria cristalográfica e a compatibilidade geométrica das fases [47]. Com isso, o estudo das características de transformação de fase, como as temperaturas de transformação e a histerese térmica pode ser embasado por este viés. Como os dados utilizados são apenas os parâmetros de rede de ambas as fases, esta teoria se torna uma ferramenta complementar de grande importância nos estudos de ligas com memória de forma.

O desenvolvimento das relações geométricas na transformação de fase austenita-martensita por James e Zhang [48] permitiu a obtenção da matriz de transformação de fase, a partir da qual se calcula os componentes que nos darão informações sobre a reversibilidade das fases envolvidas. Um exemplo específico para o trabalho em questão seria uma transformação de uma fase cúbica para uma fase monoclinica. Esta matriz de deformação para uma das variantes martensíticas seria dada pela seguinte matriz base:

$$U = \begin{pmatrix} \varepsilon & \rho & \rho \\ \rho & \sigma & \tau \\ \rho & \tau & \sigma \end{pmatrix},$$

na qual os elementos de \mathbf{U} (ε , ρ , σ e τ) são diretamente calculados utilizando os parâmetros de rede da austenita e da martensita, através das deformações descritas pelas expressões $\alpha=a/a_0$, $\beta=b/(a_0\sqrt{2})$, $\gamma=c/(a_0\sqrt{2})$, em que a_0 é o parâmetro de rede da célula unitária cúbica da austenita e “a”, “b” e “c” são os parâmetros de rede da célula unitária monoclinica da martensita. As expressões para o cálculo de ε , ρ , σ e τ são descritas em detalhe nas referências [44, 45, 48] para diferentes estruturas de martensita advindas de uma fase cúbica. Através da matriz de deformação, foram postulados duas condições para a reversibilidade da martensita, através dos dois parâmetros seguintes, que são o determinante da matriz e seu autovalor médio, cuja metodologia de cálculo está mostrada no Anexo:

- $\det(\mathbf{U}) = 1$, o que implica nenhuma mudança de volume na mudança de fase austenita e martensita. Quanto mais longe de 1, maior a diferença de volume e maior a criação de tensões na microestrutura, o que prejudicaria a reversibilidade da transformação. Isso ocorreria devido ao fato de que durante a transformação da austenita em martensita, o núcleo da martensita iria crescer em uma matriz da fase mãe, gerando tensões elásticas ao redor e vice-versa para a transformação reversa. Além de tudo, como essa transformação é um processo de minimização da energia livre, o super-resfriamento teria que ser maior para compensar o excesso de energia criado. As transformações que acontecem em superfícies livres de tensões pode diminuir a energia armazenada, porém não pode eliminá-las [47].
- $\lambda_2 = 1$, sendo λ_2 o autovalor médio da matriz. Segundo a literatura [45, 47, 48], este valor representa a compatibilidade cristalográfica entre as fases austeníticas e martensíticas, ou seja, apresenta uma interface perfeitamente coerente entre as fases quando seu valor é igual a 1. Quando $\lambda_2 = 1$, as fases são completamente compatíveis e tanto a deformação elástica advindas da acomodação das variantes quanto as energias de interface entre elas são desprezíveis. É importante observar que a única diferença entre as variantes martensíticas presentes em uma microestrutura é a sua orientação. Assim, os valores de λ_2 e $\det(\mathbf{U})$ serão os mesmos para todas as variantes.

Com isso, valores de λ_2 e $\det(\mathbf{U})$ diferentes de 1, tendem a mostrar uma histerese dissipativa (A_f-M_s) maior, devido à maior dificuldade para que a transformação de fase aconteça. Cui et al. [47] demonstraram uma boa correlação da histerese com os valores de $\lambda_2 = 1$ e valores com pontos espalhados para o valor de $\det(\mathbf{U})$ com a histerese para ligas de NiTi, como visto na Figura 3.9.

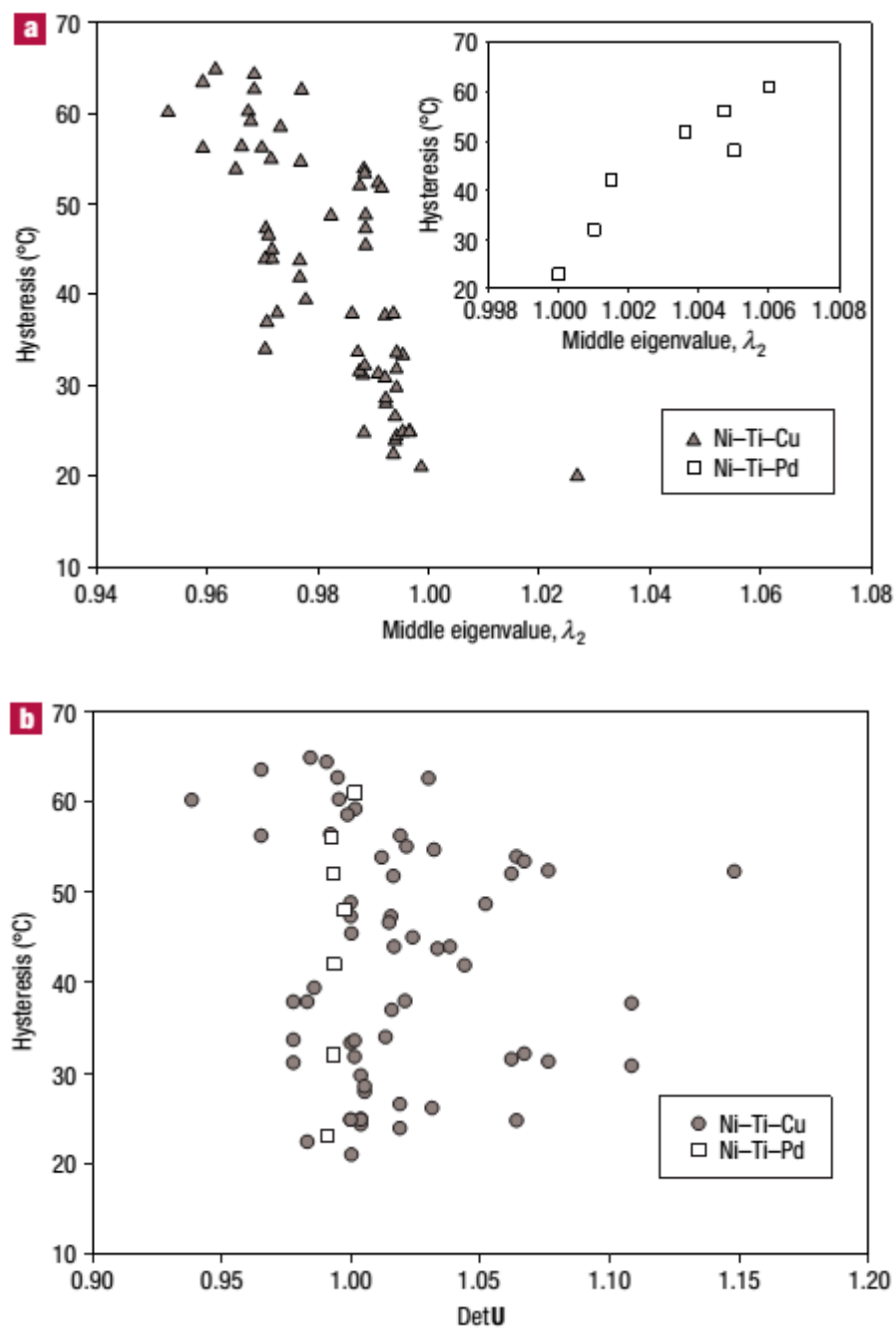


Figura 3.9 - Correlação da histerese com a) λ_2 e com b) $\det(U)$ para ligas do sistema Ni-Ti-Pd e Ni-Ti-Cu [47].

Segundo Zarnetta *et al.* [49] a diferença entre a compatibilidade da fase de alta temperatura (austenita) e da fase de baixa temperatura (martensita) pode gerar discordâncias quando as transformações de uma fase pra outra acontecem. Assim, devido a essa incompatibilidade, uma camada de energia

elástica transicional é gerada durante a transformação e tanto a energia elástica como de interface serão armazenadas. Em vista disso, o ajuste das ligas para se ter λ_2 com valor próximo de 1 e uma menor histerese pode ser usado para a obtenção de ligas que não mudariam a temperatura durante a ciclagem térmica, evitando a chamada fadiga térmica pela geração de discordâncias [49] em uma liga que não apresenta influencia de precipitados [50], como visto na Figura 3.10, em que a mudança da temperatura chega a apenas 0,1 °C para 80 ciclos térmicos.

Assim, estes parâmetros podem ser utilizados no desenvolvimento de novas ligas com memória de forma quanto à sua histerese e faixa de temperatura funcional. Um exemplo de quando se deseja uma baixa e uma alta histerese seria para aplicação em atuadores e para aplicação em amortecimento (*damping*), respectivamente.

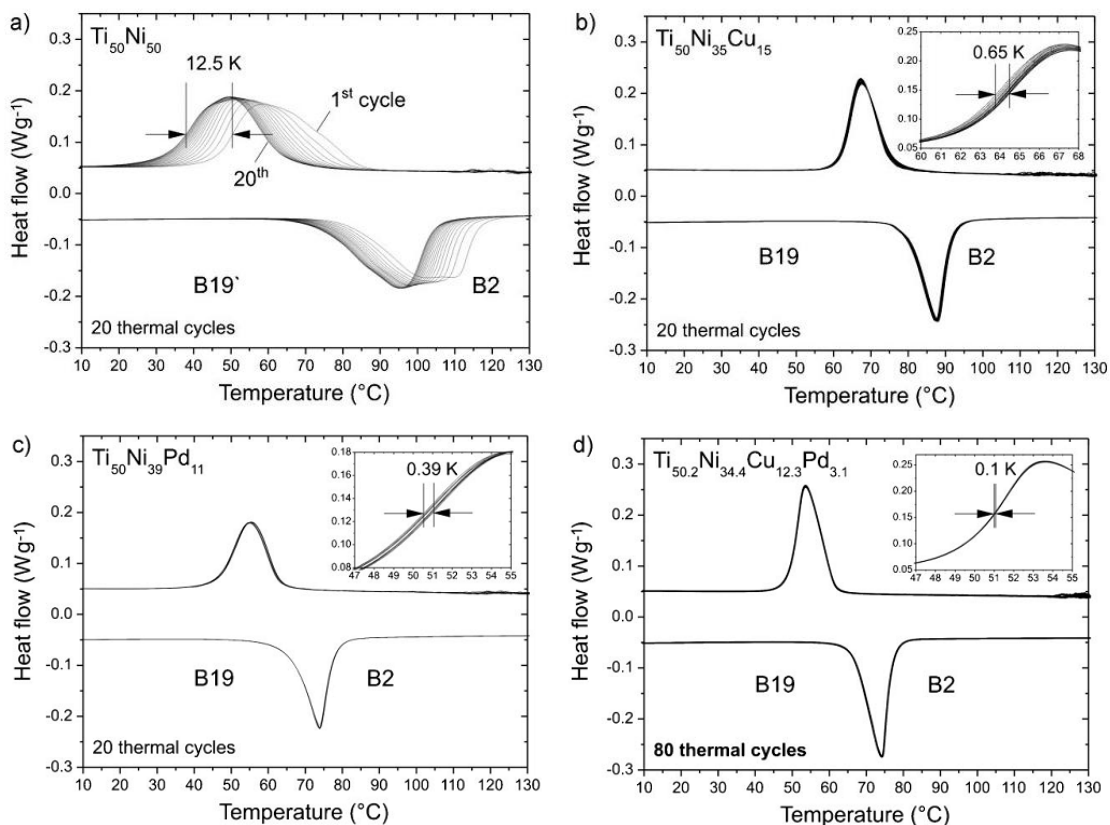


Figura 3.10 - Ciclagem térmica em DSC para as composições (a) $Ti_{50}Ni_{50}$, (b) $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$, (c) $Ti_{50}Ni_{39}Pd_{11}$, e (d) $Ti_{50.2}Ni_{34.4}Cu_{12.3}Pd_{3.1}$ mostrando a

mudança de temperaturas para amostras com diferentes valores de λ_2 . De (a) para (d) o valor de λ_2 se aproxima mais de 1 [49].

3.4 Princípios termodinâmicos das transformações termoelásticas

Todas as características de uma LMF advêm do fato de ela apresentar uma transformação de caráter termoelástico. Uma transformação martensítica é dita termoelástica quando a energia de deformação elástica acumulada de uma partícula de martensita aumenta durante seu crescimento, com este dependendo do balanço entre forças químicas e não químicas [24, 51]. Com isso, a termodinâmica envolvida nesse tipo de transformação baseia-se neste balanço de forças, tanto para a reação direta quanto para a reversa [25]. Um ponto crucial para este caso é que a mudança de forma devido à transformação de fase é acomodada elasticamente e esta energia acumulada se opõe à continuação do crescimento da fase martensítica. Assim, a transformação continua quando é impulsionada pela mudança da energia química livre, ou seja, se no balanço entre as energias a formação da martensita for termodinamicamente conveniente. Assim, qualquer medida termodinâmica envolvendo as reações termoelásticas deve levar em conta esse acúmulo de energia elástica [25].

Uma condição necessária e suficiente para o efeito de memória de forma é a ausência relativa de acomodação plástica da deformação causada pela movimentação das interfaces na transformação austenita-martensita [24]. Esse fato conduz ao princípio do comportamento termoelástico, que se relaciona com um balanço local de forças químicas e não químicas. As forças químicas são dadas pela diferença da energia livre de Gibbs entre as fases austeníticas e martensíticas (ΔG_{M-A}) e as contribuições não químicas incluem tanto a energia elástica armazenada pela acomodação elástica quanto energias de cunho dissipativo e irreversível de fricção para mover as interfaces [51, 52].

Na ausência das contribuições não químicas a transformação ocorreria a uma T_0 , na qual $\Delta G_{M-A} = 0$, ou seja, onde a diferença de energia livre de Gibbs para a austenita e martensita fosse nula. Todavia, como consequência das

forças não químicas observa-se uma histerese tanto na transformação direta como na reação reversa. Esse fato implica que a mudança de fase acontece em uma faixa de temperaturas, sendo A_s e A_f para a transformação reversa e M_s e M_f para a transformação direta [27], como já mencionado anteriormente. Com isso, observam-se dois tipos de histerese em ligas policristalinas com efeito de memória de forma:

- (1) Devido à energia elástica, sendo relacionada com os intervalos ($A_f - A_s$) e ($M_s - M_f$)
- (2) Devido à energia dissipativa, sendo relacionada com os intervalos $|M_s - A_f|$ e $|A_s - M_f|$

Pelo efeito das forças não químicas, tem-se que o calor medido por técnicas de calorimetria não equivale à energia real da reação. Assim, se chamarmos de Q_M e Q_A os valores absolutos do calor medido para a transformação direta e reversa, respectivamente, e sabendo que se trata de uma reação química exotérmica no sentido direto e endotérmica no sentido reverso e ainda que parte do calor latente (E_{ch}) é absorvido/liberado como energia elástica (E_{el}) no sentido direto/reverso, temos que [51]:

$$(1) - Q_{A-M} = -E_{ch} + E_{el} + E_d \text{ para o sentido direto e}$$

$$(2) Q_{M-A} = E_{ch} - E_{el} + E_d \text{ para o sentido reverso}$$

Considera-se que ao E_d seja a componente dissipativa relacionada à energia de fricção e que esta não é dissipada em forma de calor. Um exemplo de como as forças não químicas influenciam nas transformações em ligas como memória de forma pode ser visto na Figura 3.11, na qual o eixo y corresponde à fração de martensita e o eixo x à temperatura. O caminho 1 é a reação real que acontece com ligas policristalinas e em monocristais com muitas interfaces de transformação, ou seja, em que o efeito de forças não químicas estão atuando. O caminho 2 é o qual a componente irreversível não está atuando, isto é, a componente friccional está ausente, porém ainda resta a componente de acúmulo de energia elástica, que é também é uma contribuição não química. Pode-se observar que há um intervalo em que a transformação ocorre, porém nas mesmas temperaturas tanto no sentido direto quanto no

reverso. Já o caminho 3, que ocorre a uma temperatura de equilíbrio T_0 , nenhuma força não química está presente. Neste caso hipotético levar-se-ia em conta apenas a diferença na energia livre de Gibbs de cada fase. [24, 25, 27, 51-53]

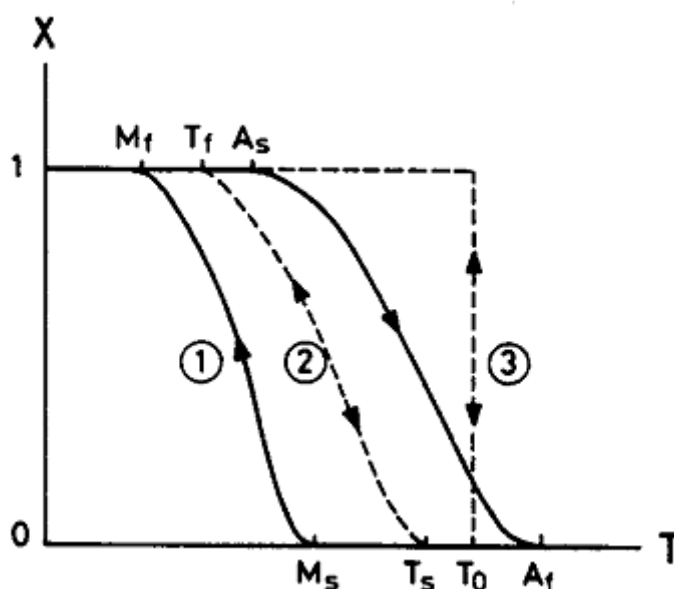


Figura 3.11 - Ciclo de histerese de uma transformação martensítica mostrando um ciclo comum de histerese (1), um ciclo sem a presença de componente friccional irreversível (2) e um ciclo (3) em que apenas forças químicas estariam presentes. Figura retirada de [51].

A partir das considerações termodinâmicas citadas, pode-se concluir que uma boa técnica para entender as características de transformação de fase em LMF é a calorimetria diferencial de varredura (DSC – *Differential scanning calorimetry*). Nesta análise podemos descobrir a quantidade de calor total trocado entre a amostra e o ambiente, isto é, o valor de Q_{A-M} para o sentido direto e Q_{M-A} para o sentido reverso [25, 52]. Como os calores trocados contém informações tanto de componentes químicas como não químicas, pode-se estimar os valores das energias E_{ch} , E_{el} e E_d envolvidas na transformação. Uma vez estimados, esses valores podem ser utilizados para entender a estabilização das fases e a mudança nas temperaturas de transformação.

O calor total Q envolvido na reação pode ser calculado segundo a equação (3) [52, 54]

$$Q = \int_{A_i}^{A_f} \frac{dq}{dt} \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (3.3)$$

Em que q , T e t são correspondentes ao calor absorvido/liberado pelo DSC, temperatura e tempo, respectivamente. A equação (3.3) mostra que o valor de Q é calculado pela integral do pico de transformação na curva de DSC. Como constatado por Ortin and Planes [51], se lidamos com uma transformação que envolve múltiplas interfaces e com diferença insignificante no valor do calor específico das fases ($\Delta C_p = 0$), o calor latente da transformação E_{ch} pode ser obtido pela equação (3.4) [51], na qual T_0 é a temperatura de equilíbrio quando $\Delta G_{M-A} = 0$.

$$\frac{E_{ch}}{T_0} = \int_{A_s}^{A_f} \frac{dQ_{M-A}}{T} \quad (3.4)$$

Se a análise de DSC for conduzida em pós finos, cuja superfície livre é muito maior que a área de contornos de grãos compartilhados, a contribuição elástica nas temperaturas M_s e A_f é muito pequena. Assim, podemos aproximar T_0 como proposto por Tong e Wayman na equação (3.5) [25, 51, 55]:

$$T_0 = (M_s + A_f)/2 \quad (3.5)$$

Com o conhecimento de E_{ch} , pode-se extrair o valor da entropia pela expressão $E_{ch} = T_c \Delta S$, onde $T_c = (A_f + A_s)/2$ [27]. Para estimarmos as componentes elásticas e dissipativas, leva-se em conta a condição de equilíbrio $\Delta G_{ch} + E_{el} = -E_d$ [24]. Com isso temos que $E_{el} = \Delta S (A_f - A_s)$ e $E_d = \Delta S (A_f - M_s)/2$ [27].

3.5 Ligas com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni

Existem três grandes grupos nos quais se enquadram a maioria das ligas com memória de forma: as ligas a base de Cu (Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, etc.), as que contêm o intermetálico NiTi e as ligas a base de Fe (Fe-Mn-Si, Fe-Ni-Co-

Ti, etc.). Os dois primeiros grupos são mais utilizados em aplicações de engenharia do que o último devido às suas melhores propriedades funcionais [28].

Ligas de NiTi tem sido utilizadas para aplicações militares, médicas, segurança e robótica. Na área militar são aplicadas em componentes de aeronaves. No campo da medicina são aplicadas em pinças para remover objetos estranhos através de pequenas incisões; âncoras em forma de ganchos para prender os tendões ao osso foram utilizadas para a cirurgia do ombro; fios ortodônticos, armações de óculos; guia para cateteres [28, 56, 57]. Em segurança, são aplicadas como dispositivos antiescaldantes e aspersores contra fogo e outros tipos de sensores. Futuras aplicações preveem o uso dessas ligas em motores de carros e aviões e geradores elétricos que utilizam a energia mecânica resultante das transformações de forma; molas para sistemas de arrefecimento do motor, carburador e controles de lubrificação do motor [1, 28]. Estas ligas possuem um excelente efeito de memória de forma, o que permite uma vasta gama de aplicações desde a indústria aeroespacial à aplicações médicas. No entanto, elas são mais caras que as ligas a base de Cu, tanto pelo alto preço dos elementos de liga quanto pelo processamento, pois possuem alta reatividade com o oxigênio. Em contraste, as ligas a base de Cu, além de mais baratas, têm a vantagem de serem boas condutoras térmicas e elétricas, sendo que as ligas Cu-Al-Ni são as mais atrativas, devido à maior estabilidade térmica contra fenômenos de envelhecimento e estabilização [2, 58].

Uma questão relacionada com a aplicabilidade das ligas Cu-Al-Ni é a reduzida recuperação da deformação e o comportamento frágil a temperatura ambiente devido à fratura intergranular [2]. A principal razão para isso é uma anisotropia elástica anormal e alta, que leva a concentração de tensão no contorno de grão devido a incompatibilidades elásticas e plásticas entre grãos vizinhos, particularmente quando grandes grãos estão presentes [2, 3, 14, 59]. Por outro lado, ligas Cu-Al-Ni com memória de forma obtidas por tratamento termomecânico apresentaram uma significativa redução do tamanho de grão para 5 μm , o que promoveu uma alta tensão de fratura e uma considerável

ductilidade em tensão de 1200 MPa e 10%, respectivamente [60]. Adições de Mn e Ti também são conhecidas por melhorar a ductilidade e controlar o tamanho de grão [61] e a substituição de Al por Mn melhora a ductilidade sem mudanças significantes na temperatura de transformação. A adição de pequenas quantidades de Ti, no entanto, reduz o tamanho de grão como resultado de uma diminuição da taxa de difusão dos átomos constituintes [2] e devido ao efeito de ancoramento de precipitados nanométricos ricos em Ti formados durante a solidificação, suprime o crescimento de grão [61]. Elementos como Zr e Si também tem o efeito de reduzir o tamanho de grão [62]. As propriedades mecânicas dessas ligas multicomponentes a base de cobre tem se mostrado promissoras para futuras aplicações: a liga Cu-13.4Al-3.1Ni-0.06Si-0.58Zr (% peso), por exemplo, apresenta no estado bruto de fusão tensão e deformação de fratura por volta de 830MPa e 8%, respectivamente [62]. Ligas Cu-13.4Al-3.05Ni-0.24Ti-0.63Zr (% peso) também mostraram uma alta tensão de fratura de 903MPa e uma considerável deformação de fratura de 8.6% em tensão e o mecanismo de fratura muda de intergranular para transgranular [10].

3.5.1 Tipos de fases formadas

Nas ligas a base de Cu, a fase de alta temperatura, que é denominada austenita, é chamada de β (cúbica de corpo centrado a altas temperaturas com grupo espacial $Im3m$), às vezes referida como fase mãe nas transformações martensíticas [54]. A fase β pode transformar-se em quatro tipos diferentes de martensita denominadas γ' , β' , β'' e α' , o que irá depender da composição e também do nível de tensão do material [2]. Para as ligas Cu-Al-Ni, a fase β transforma-se em β' (monoclínica – grupo espacial $P21/m$), γ' (ortorrômbica – grupo espacial $P2mm$) ou uma mistura $\beta' + \gamma'$ dependendo da quantidade de Ni e Al [54] o que irá afetar também as temperaturas de transformação. O diagrama de fase de equilíbrio da Figura 3.12 (a) para uma fração fixa de 3% (% peso) de Ni mostra as possíveis fases presentes para as

ligas deste sistema, cuja composição normalmente se encontra na região hachurada da região β as LMF [54, 59, 63]. As fases de equilíbrio que podem ser formadas são denominadas α e γ_2 , cujos grupos espaciais são Fm3m e P43m, respectivamente. Estas geralmente precipitam na matriz depois de tratamentos térmicos, ou mesmo ciclos térmicos de transformação austenita-martensita. Assim, o conhecimento da temperatura de precipitação destas fases é importante, pois sua presença pode modificar as propriedades funcionais da liga. O diagrama da Figura 3.12 (b) foi elaborado por Recarte et. al [54] baseado nas frações em massa de Al e Ni a fim de prever a região do diagrama de equilíbrio na qual a liga se enquadra (se hipo ou hipereutetóide), assim como o tipo de martensita que irá se formar.

Contudo, antes da transformação martensítica a fase austenítica β passa por dois tipos de ordenamento durante o resfriamento: o primeiro ordenamento, B2, é entre os vizinhos mais próximos e é considerado inevitável mesmo a altíssimas taxas de resfriamento [64]. O outro ordenamento é o L2₁, que se refere aos átomos vizinhos dos vizinhos mais próximos. Este pode ser evitado dependendo da taxa de resfriamento adotada durante o processamento. Com isso, o ordenamento L2₁ passa a ser um mecanismo de estabilização das fases quando submetidas a tratamentos térmicos, como já citado em tópico anterior. A Figura 3.13 representa uma estrutura com o ordenamento L2₁ para as ligas do sistema Cu-Al-Ni [33]. O ordenamento B2 encontra-se nos primeiros vizinhos do átomo central, marcado com as esferas cinzas. Quando atinge-se a temperatura para o ordenamento L2₁, os átomos externos, marcados em esferas pretas e brancas, também se ordenam. Normalmente existe uma faixa de temperatura na qual ocorrem os ordenamentos B2 e L2₁, como mostrado na Figura 3.14. Abaixo das temperaturas indicadas o ordenamento ocorre, todavia desde que haja força motriz para a difusão dos átomos, já que se constitui de um fenômeno termicamente ativado. O ordenamento das ligas se torna nesse quesito de grande importância nas transformações martensíticas, já que a mudança da composição local e da estrutura do material influencia na faixa de temperatura na qual a transformação de fase ocorre, sendo assim importante o conhecimento das temperaturas nas quais existem força motriz para a

estabilização das fases. Com relação às ligas do sistema Cu-Al-Mn, fenômenos semelhantes de ordenamento acontecem, já que ambos elementos formam soluções sólidas com o Cu nas frações utilizadas, não havendo influência de outras fases [65-68].

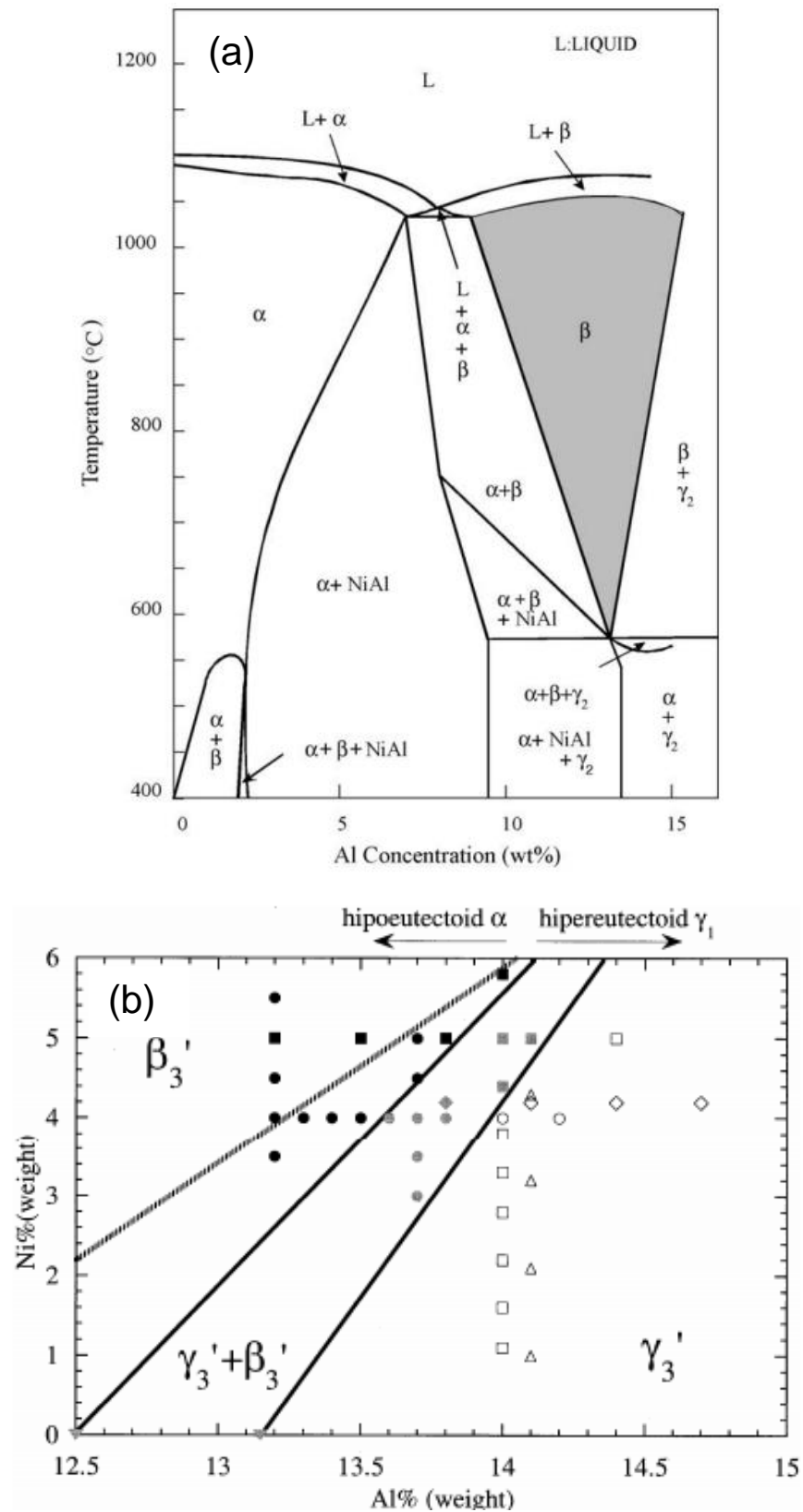


Figura 3.12 - (a) Diagrama de fase para o sistema Cu-Al-Ni na região rica em Cu para uma quantidade fixa de 3% em peso de Ni [8]. O gráfico (b) mostra uma relação entre a quantidade de Ni e Al (ambos com % em peso) e as

possíveis martensitas a serem formadas. A linha pontilhada refere-se à composição eutetóide [54].

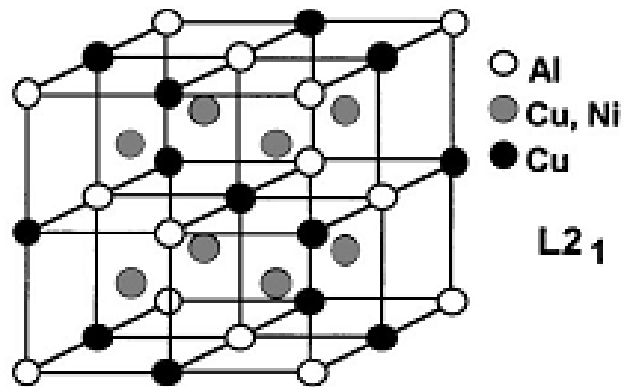


Figura 3.13 - Representação do ordenamento L2₁ para ligas do sistema Cu-Al-Ni [33].

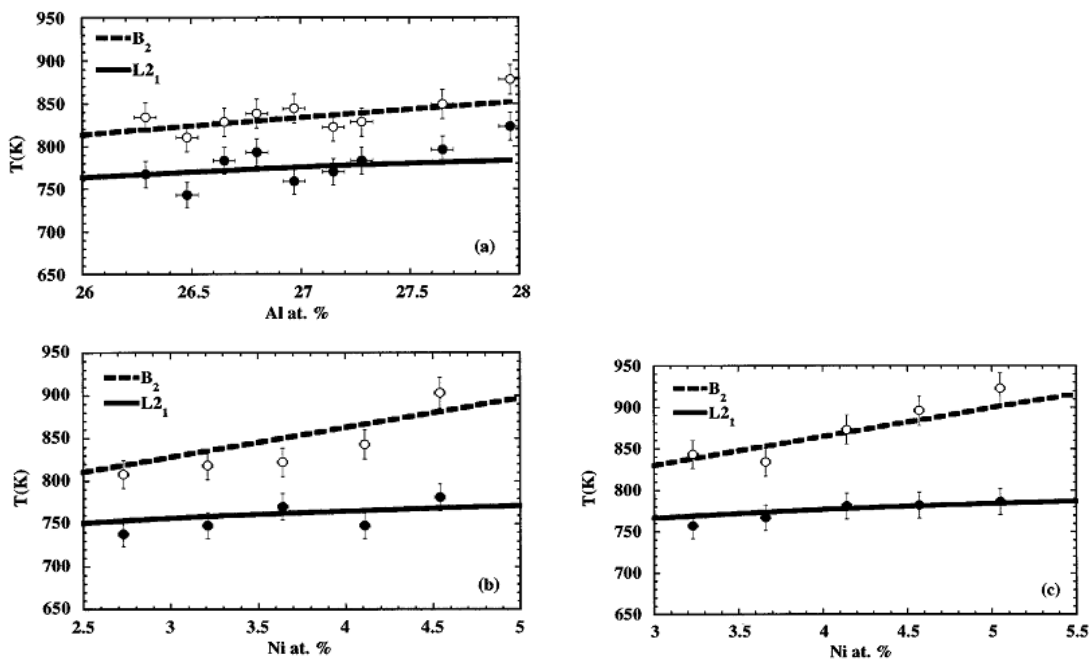


Figura 3.14 - Representação das temperaturas críticas de ordenamento B2 e L21 para ligas do sistema Cu-Al-Ni: (a) variando Al, com 4 %wt de Ni, (b) variando Ni com 13,7 %wt de Al e (c) variando Ni com 13,2 %wt fixo obtidos por DSC [69].

3.5.2 Propriedades mecânicas e funcionais

O desempenho das LMF depende fortemente da microestrutura da liga empregada, como as fases presentes, distribuição e tamanho dos grãos e da estabilidade das fases austenita e martensita [29, 66, 70, 71]. Essas características são advindas do histórico de processamento termomecânico impostos sobre o material. Com isso, tanto fatores ligados com as propriedades funcionais de memória de forma como propriedades mecânicas serão influenciados pelas características do material, que dependerão dos diferentes parâmetros de processamento e tratamentos empregados. A Tabela 3.1 mostra as propriedades mecânicas de ligas do sistema Cu-Al-Ni (com ou sem adição de um quarto elemento de liga) obtidas por diferentes processos e em diversas situações termomecânicas. Pode-se observar uma grande variação nos valores das tensões e deformações de fratura, bem como no tamanho de grão. Os mecanismos de deformação para as LMF, que influenciam fortemente nas propriedades mecânicas, dependerão muito da temperatura em que se encontra o material e, conseqüentemente, das fases predominantes. Assim, as propriedades mecânicas estão totalmente atreladas às propriedades funcionais. Como um dos requisitos para a reversibilidade de uma transformação martensítica termoelástica é a ausência de deformação plástica, quanto mais a tensão de demaclagem ou reorientação σ_{dt} está abaixo da tensão de escoamento, melhor será o efeito de memória de forma, pelo fato de menor possibilidade de haver tensões residuais no material. A Figura 3.15 ilustra as relações de temperatura, efeitos de memória de forma e pseudoelasticidade com a temperatura e nível de tensão impostos. Em vista disso, junto com as propriedades mecânicas os fatores ligados às propriedades funcionais como a histerese, temperaturas de transformação, capacidade de amortecimento (*damping*), tensão de recuperação estarão totalmente atrelados ao estado termomecânico do material e à sua microestrutura/composição, ou seja, há uma grande variação no valor dessas propriedades devido à combinação de todos esses fatores. Assim, as temperaturas de transformação em ligas de Cu-Al-Ni podem variar de -200°C até 200°C e sua histerese térmica

de 20 °C a 40 °C. A capacidade de amortecimento específica, que leva em conta a energia dissipada pela energia fornecida, encontra-se entre 10% e 20% [57].

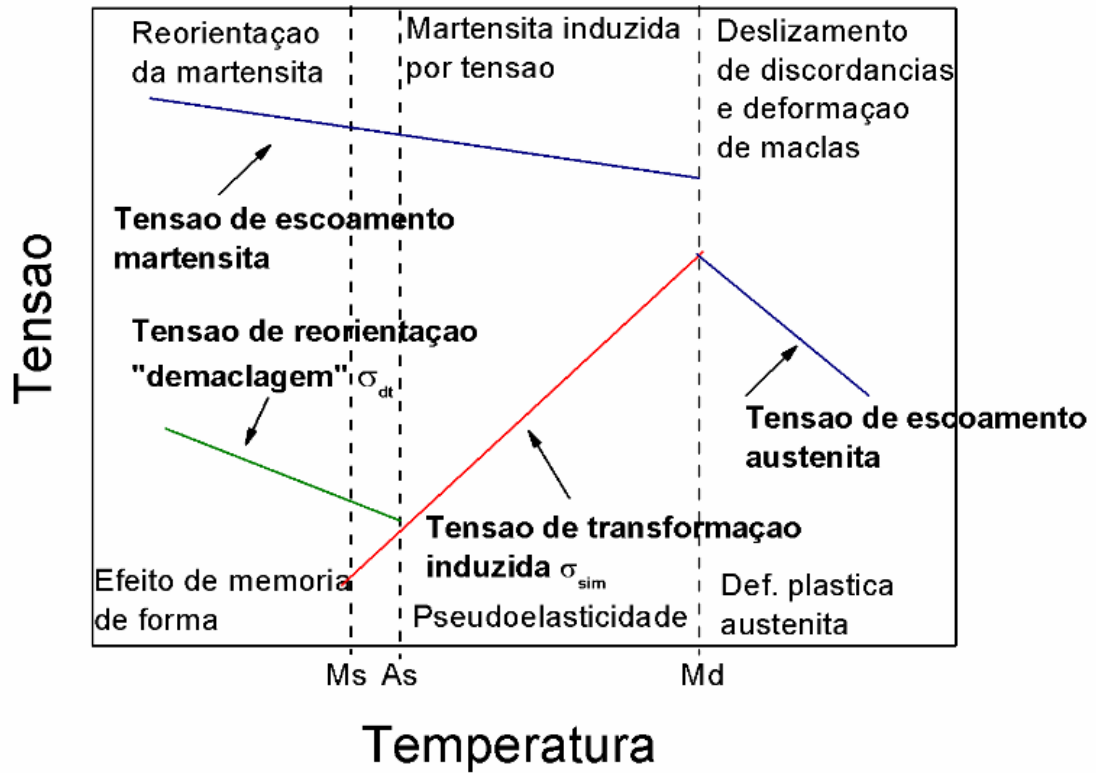


Figura 3.15 - Modos de deformação de LMF em função da temperatura. Figura adaptada de [18]

Tabela 3.1 - Propriedades mecânicas de ligas policristalinas do sistema Cu-Al-Ni processadas por diferentes rotas.

Rota de processamento	Tamanho médio de grão (μm)	Tensão de fratura (MPa)	Deformação de fratura (%)	Ref.
Fundição convencional	20	550	5	[72]
(Sem adição de quarto elemento de liga)	750	150	2	
	260	380	4	[73]
	1500	440	0,6	[74]
	250	650	5	[75]
	460	260	0,8	[76]
Fundição convencional	15	930	7	[72]
(Com adição de quarto elemento de liga)	50	425	4	
	80	532	2,2	[76]
	90	830	7,5	[73]
	116	903	8,6	[77]
Metalurgia do Pó	20	800	6	[74]
	30	576	5,25	[78]
	30	749	6,7	[76]
	100	470	12,6	[79]
	90	530	12,3	[80]
	27	626	13,5	[6]
	6	677	13,1	[81]
	16	810	12	[5]

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Processamento das ligas

As ligas (Cu-11,85Al-3,2Ni-3Mn, Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Zr e Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb; % em peso) foram elaborada a partir de elementos de elevada pureza (>99.9%). As amostras foram refundidas várias vezes para garantir homogeneidade. Estas foram processadas no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMa, em forno tipo Bühler GmbH, modelo AM, com câmara de alto vácuo.

As amostras em forma de pó foram realizadas através de atomização a gás no equipamento de conformação por spray do laboratório de fundição do DEMa/UFSCar. Os elementos foram previamente fundidos em cadinho revestido com refratário sílico-aluminoso por indução com lança de argônio sobre o metal fundido. O gás atomizador utilizado foi o nitrogênio (N₂) com pressão de 0,5 MPa e bocal de atomização de 6 mm. A carga inicial de material foi de 4 kg. O pó formado pela atomização do metal líquido foi coletado na câmara do equipamento e peneirado em faixas granulométricas, para posterior caracterização.

No processamento do depósito, liga de composição Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (% peso) foi selecionada e fabricada por conformação por spray, em processo com parâmetros iguais ao da fabricação dos pós, porém as gotas líquidas foram depositadas um substrato cilíndrico de aço carbono instalado na câmara de atomização do equipamento.

4.2 Caracterização microestrutural e térmica

A microestrutura das amostras foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Dois MEVs foram utilizados na análise das amostras, sendo um deles o modelo Philips XL 30 FEG-SEM e o outro um JEOL JSM-5510, ambos acoplados com detectores de EDS. O MET utilizado foi o modelo JEOL JEM-2000 FX; a preparação das amostras foi realizada através de lixamento até a espessura de

100 μm , com eletropolimento sendo realizado posteriormente em equipamento TENUPOL 5, e polimento iônico em equipamento Gatan (Precision Ion Polishing System – PIPS). As amostras em forma de pó foram preparadas através da técnica de corte por feixes de íons convergentes (FIB – *Focused Ion Beam*) em equipamento FEI FIB 200. Com exceção do Philips XL 30 FEG-SEM, os outros equipamentos pertencem ao Departamento de Materiais da Universidade de Oxford.

A caracterização das fases foi também realizada por difração de raio-X (DRX). As análises à temperatura ambiente foram feitas em equipamento Siemens D5005 com radiação $\text{Cu K}\alpha$, com intervalo 2θ de 20° - 80° , $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, t / step : 2s. As análises com aquecimento in-situ foram realizadas em equipamento X'Pert Pro acoplado com detector de alta velocidade de contagem de dados X'Celerator Pixel e câmara de alta temperatura do Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação da Unicamp. O refinamento de Rietveld foi feito com o auxílio do *software X'pert highscore plus*.

A caracterização térmica envolve a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em equipamento DSC - NETZSCH modelo 200 F3, que foi utilizada no estudo detalhado da estabilidade térmica e no efeito de memória de forma da liga. Os parâmetros retirados do DSC para estudo das LMF são as temperaturas e as energias de transformação. As temperaturas são adquiridas das curvas de DSC como mostrado na Figura 4.1 através do método das tangentes, e que se torna de grande utilidade no estudo termodinâmico das transformações termoelásticas. A taxa utilizada foi de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

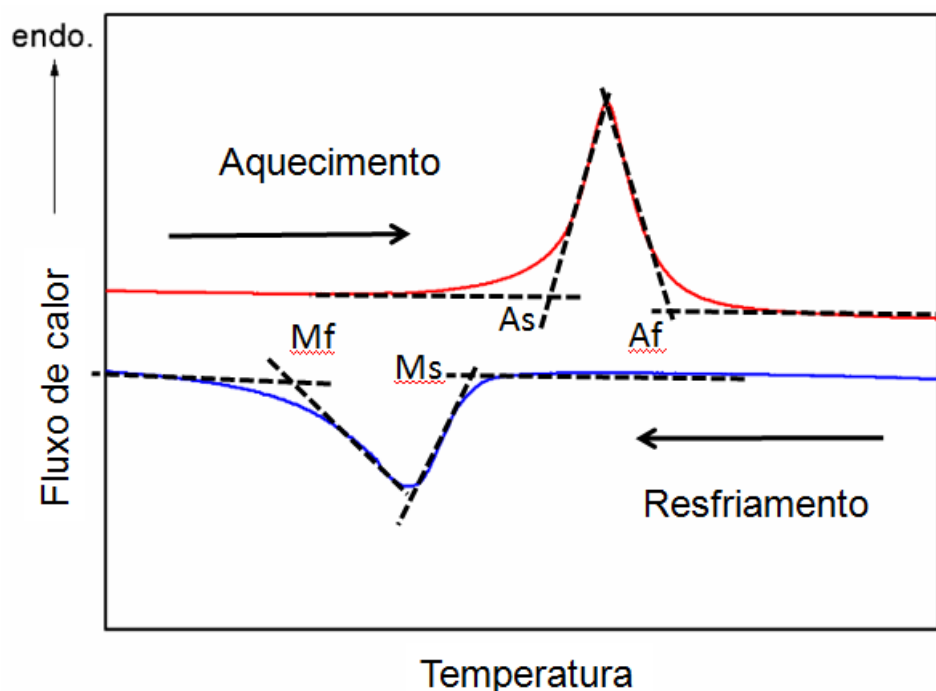


Figura 4.1 - Curvas de aquecimento e resfriamento de DSC típicas de liga com efeito de memória de forma e as temperaturas de transformação características.

4.3 Caracterização mecânica e do efeito de memória de forma

A caracterização mecânica foi realizada através de ensaios de compressão uniaxial a frio (fase martensítica – abaixo de M_f) em equipamento Testometric Micro 500 – 50kN, com velocidade do travessão de 0,5 mm/min. As amostras foram usinadas partir do depósito obtido por conformação por spray em corpos de prova cilíndricos com 4 mm de diâmetro e 8 mm de altura. As informações importantes no caso de LMF a base de Cu-Al-Ni são a tensão e fratura e a deformação na fratura.

O efeito de memória de forma foi analisado através da imposição de tensões compressivas, descarregamento e posterior tratamento térmico acima da temperatura de austenitização total A_f . Para a liga em questão realizou-se tratamento térmico a 280 °C durante 10 min a fim de observar o efeito. A análise é feita através das relações de deformação residual $\varepsilon_r = (l_0 - l_1)/l_0 \times 100\%$, recuperação da deformação $\varepsilon_{SME} = (l_2 - l_1)/l_0 \times 100\%$ e razão de

recuperação $R = (\epsilon_{SME}/\epsilon_r)$, nas quais l_0 é o comprimento original da amostra, l_1 é seu comprimento depois do descarregamento e l_2 é o comprimento depois da imposição do tratamento térmico. Este tipo de ensaio é conhecido como “livre de tensão”, já que não há nenhum carregamento externo na hora do tratamento térmico. A Figura 4.2 ilustra o ensaio para um carregamento e descarregamento.

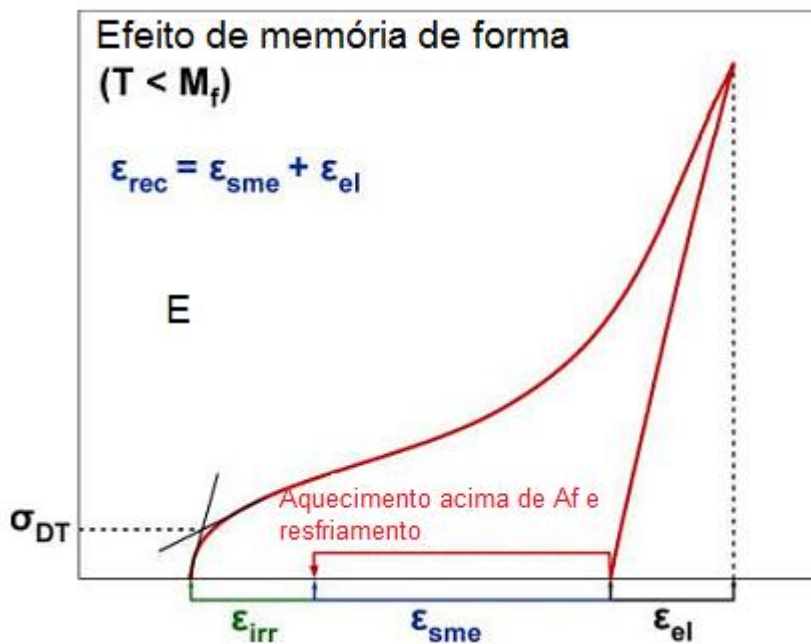


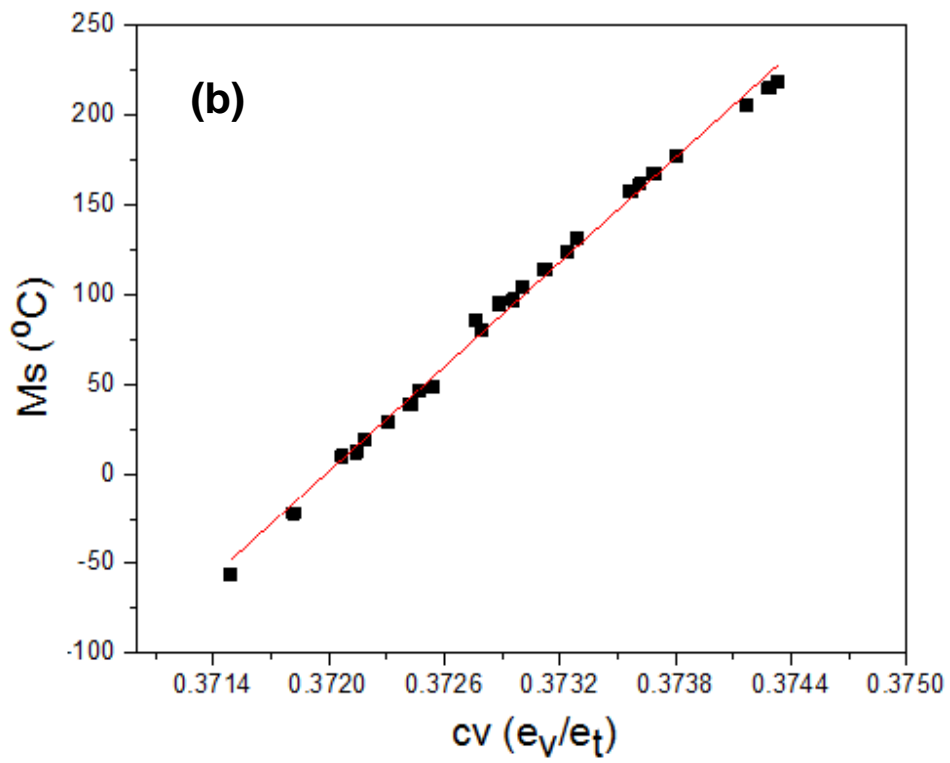
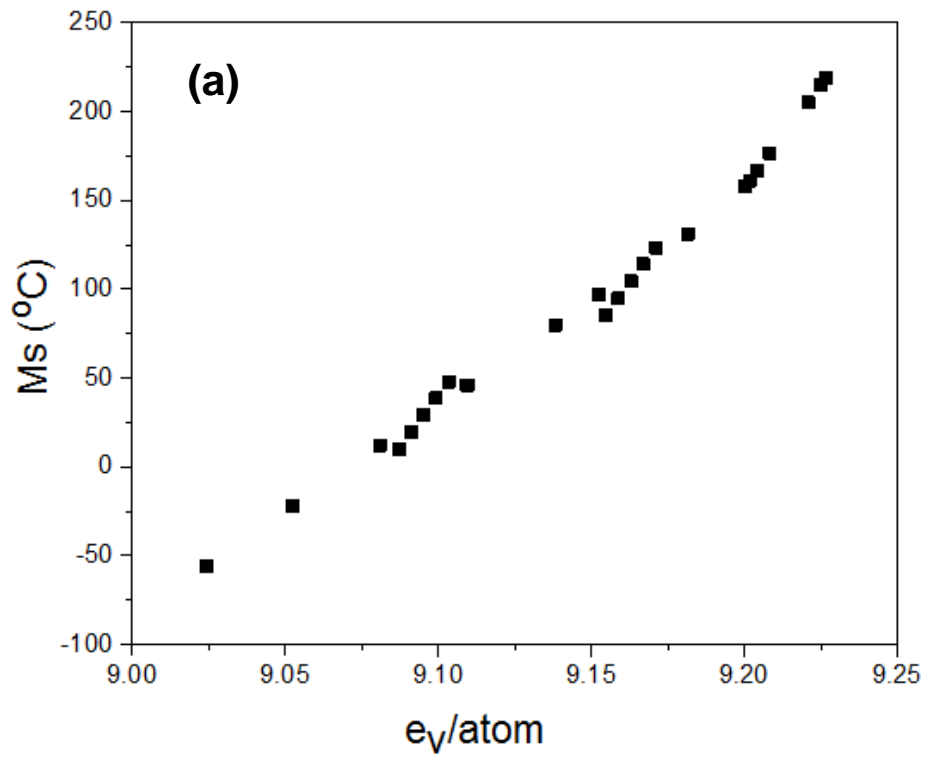
Figura 4.2- Ilustração de um carregamento e um descarregamento na amostra. Após tratamento térmico resta apenas a deformação residual, tratada na figura como ϵ_{irr} . Gráfico retirado de [18].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Efeito da composição na transformação de fase para o sistema Cu-Al-Ni

5.1.1 Dependência da temperatura de transformação martensítica com a concentração de elétrons de valência em ligas com memória de forma a base de Cu-Al-Ni

Para as análises desta seção foram coletados dados da literatura em periódicos especializados na área através de base de dados na internet e com lingotes processados em laboratório. Os valores de e_v , c_v e M_s para ligas do sistema Cu-Al-Ni e outras ligas baseadas em Cu-Al são mostrados na Tabela 5.1 e 5.2, respectivamente. A Figura 5.1 mostra a relação entre estes valores e a temperatura de início de transformação martensítica, M_s , que será a temperatura de transformação utilizada na análise dos dados nesta seção. É possível observar uma tendência geral de diminuição de M_s com a diminuição de e_v e c_v . Para as ligas de Cu-Al-Ni vê-se uma correlação praticamente linear nas Figuras 5.1 (a) e (b). Quando comparadas com as outras composições a base de Cu-Al, nas Figuras 5.1 (c) e (d), os dados mostram certo espalhamento. Dependendo do elemento adicionado, seu número atômico e o número de elétrons de valência, diferentes valores de c_v serão obtidos, inclinações das curvas de M_s com c_v . Assim, observa-se a forte dependência destes parâmetros para as ligas estudadas. Mesmo para as ligas do mesmo sistema, como o Cu-Al-Ni, as transformações são fortemente alteradas com a pequena variação de um dos elementos, devido às mudanças nos elétrons de valência e, por consequência, no módulo elástico do material, enfraquecendo ou fortalecendo as ligações entre os átomos. Portanto, pelo fato de cada elemento ter combinações diferentes de números atômicos e elétrons de valência, cada um afetará as temperaturas de uma maneira particular. Assim, uma análise mais específica em cada composição em um mesmo sistema deve ser feita de modo a se entender como os diferentes átomos influenciam na transição de fase.



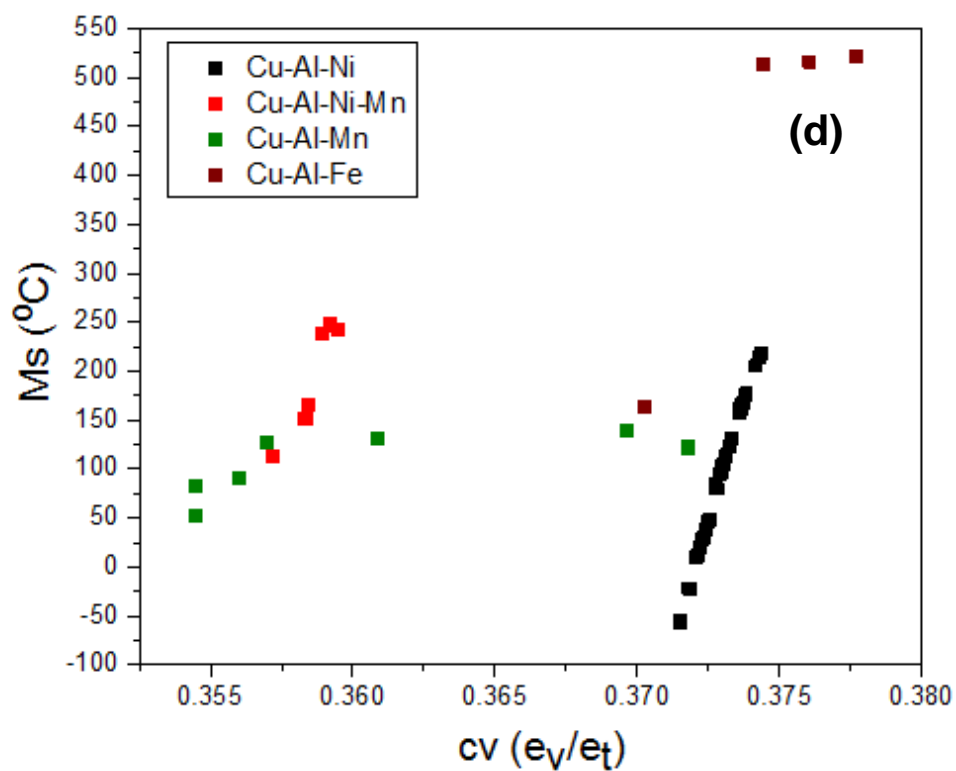
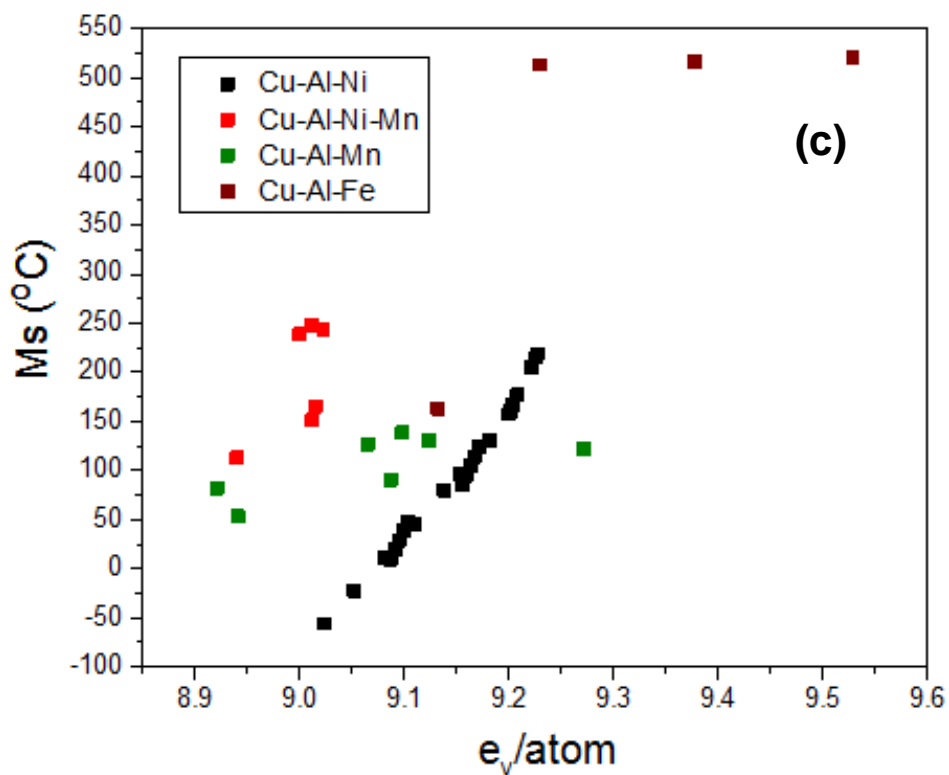


Figura 5.1 - Temperatura de início da transformação martensítica, M_s em função da quantidade de elétrons de valência por átomo (e_v) e da concentração

de elétrons de valência (c_v) para ligas do sistema Cu-Al-Ni a) e b), respectivamente; e outras ligas a base de Cu-Al, c) e d), respectivamente.

Para ilustrar a forte dependência das temperaturas de transformação com a adição de elementos de liga, 3 ligas do sistema Cu-Al-Ni-Mn com pequenas adições de Zr e Nb foram processadas. Elas são denominadas como #0 para a liga original, #Nb e #Zr para as ligas com adições de 0,5 (%massa) de Nb e Zr, respectivamente, como mostrado na Tabela 5.2. Estas ligas foram processadas com o intuito de manter uma quantidade aproximada de Cu, sendo adicionados dois elementos similares no quesito de número atômico e elétrons de valência. Desse modo, o efeito dos diferentes valores de valência pode ser vistos em c_v e nas temperaturas de transformação, como mostrado na Figura 5.2 (a). Outros três pontos correspondentes à ligas do mesmo sistema, com incremento na fração Mn e decrescendo a fração de Cu, são destacados no gráfico. Nesses pontos não se vê uma relação clara entre a M_s e a c_v , devido ao espalhamento intrínseco dos dados, que ignora fatores microestruturais, porém com o intuito de comparação com as outras ligas, estes se tornam pontos válidos.

Como uma tendência geral, é possível observar uma dependência sensível da transição de fase em cada elemento adicionado às ligas com memória de forma com base em Cu-Al. Os elementos de liga são adicionados normalmente no sistema Cu-Al-Ni com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, por refinamento de grão ou por solução sólida, e melhorar as propriedades funcionais, como o efeito de memória de forma e a pseudoelasticidade. Contudo, sempre há uma mudança de temperatura de fase, esta sendo indesejada ou não. Como ressaltado anteriormente na seção de revisão bibliográfica, a mudança de temperatura é relacionada com a mudança nas constantes elásticas e no módulo elástico da austenita durante o resfriamento a partir desta fase [37, 38]. Quando o módulo é aumentado pela adição do elemento, um resfriamento maior será necessário pra atingir o valor crítico, fazendo decair as temperaturas de transformação. Quando o módulo é diminuído, o oposto ocorre. Assim, c_v é diretamente relacionado com o módulo de volume e com o módulo elástico. Esse efeito, torna-se óbvio para ligas de

NiTi, que se comportam exatamente como previsto pela teoria. Todavia, as ligas de memória de forma a base de Cu-Al aqui estudadas se enquadram em um grupo de c_v muito alta ($c_v > 0,34-0,35$) e observa-se que quanto menor o valor de c_v , menor o valor de M_s , como visto na Figura 5.1. Zarinejad e Liu [38] sugeriram que para altos valores de c_v , a camada de elétrons de valência, que mantém os outros elétrons e o núcleo coesos, se torna muito espessa, gerando uma espécie de antiligação, fazendo com que a temperatura de transformação sofra um efeito contrário do esperado, e por isso, mude para mais altos valores. Contudo, essa não é uma explicação clara, nem satisfatória no que tange as ligas a base de Cu, que são tratadas como exceção no estudo de Zarinejad e Liu [38].

Analisando a Figura 5.2 (b), que mostra a concentração de elétrons de valência por volume da célula unitária, VED, vemos que esta tem uma forte influência na temperatura de transformação. Como já observado, sabe-se que quanto maior VED, maior é o módulo elástico de uma liga, fazendo decrescer M_s [38, 40, 43]. Este fato pode explicar o porquê de M_s decair quando a c_v é menor em ligas a base de Cu. A explicação se reside no fato de que quanto maior for VED, maior será o número de ligações que contribuirão para o módulo elástico, fazendo com que este seja maior e M_s decaia, como discutido anteriormente. Com isso, mesmo com o efeito contrário do esperado com relação à c_v para as ligas a base de Cu, vê-se que os módulos aumentam sim com o aumento da c_v , como visto pela relação entre VED e M_s . Essa fato, contraria a explicação dada por Zarinejad e Liu [38] com relação à ligas com altas c_v . Estes relatam a criação de uma antiligação quando c_v é muito alta, enfraquecendo as ligações metálicas e aumentando M_s . Esta suposição pode ser válida e mais aceitável para ligas de NiTi, nas quais as composições são quase sempre próximas da equiatômica. Para as ligas de Cu-Al-Ni, percebe-se que a influência de pequenas variações nos elementos de liga, há uma forte influência nas temperaturas de transformação [2, 35], todavia este fato não é tão sensível quanto deveria ser nos valores de c_v . Isso se deve ao fato dos altos valores de elétron de valência considerados para o Cu e da alta fração deste elemento nas ligas dos sistemas Cu-Al. Com isso, há uma possibilidade

de que esses dois fatores mascaram o efeito da variação de soluto nos valores de c_v . Pensando nesse fato, foram traçados gráficos similares aos da Figura 5.1, porém considerando valor de elétrons de valência igual a 1 para o Cu, como mostrado na Figura 5.3. Para o sistema Cu-Al-Ni, mostrado na Figura 5.3 (a), vê-se que pequenas variações de Al e de Ni influenciam mais fortemente em c_v e em M_s , podendo-se isolar o efeito de cada elemento nas temperaturas de transformação da liga pelas diferentes tendências da curva quando variam-se Ni ou Al, como indicado no gráfico. Em vista disso, a influência dos elementos de liga torna-se muito mais perceptível se compararmos com os mesmos dados na Figura 5.1 (b), que considera os elétrons de valência do Cu. Outra observação é que, nos gráficos da Figura 5.2, o aumento em c_v gera uma diminuição em M_s , como previsto pelas relações de Zarinejad e Liu para as ligas de NiTi [37, 38]. As Figuras 5.3 (b) e 4 (c) mostram o mesmo efeito para ligas com adição de Mn e para outros sistemas baseados em Cu-Al, respectivamente. Esta observação leva a questionamentos com as seguintes hipóteses: A variação do elemento Cu, por ser a matriz da liga como elemento majoritário, não influencia nos valores dos módulos, o que validaria os resultados da Figura 5.2. A outra possibilidade é a de que realmente o aumento da c_v para ligas com altos valores deste parâmetro tem o efeito contrário em M_s , o que validaria os gráficos da Figura 5.1.

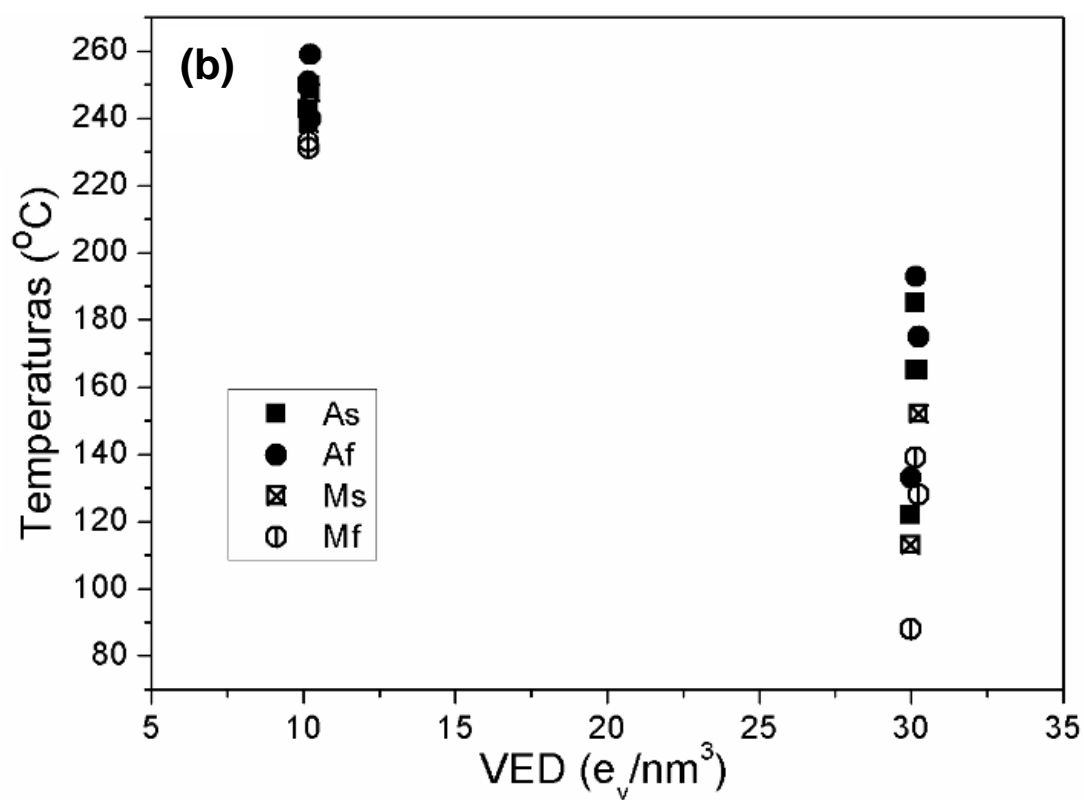
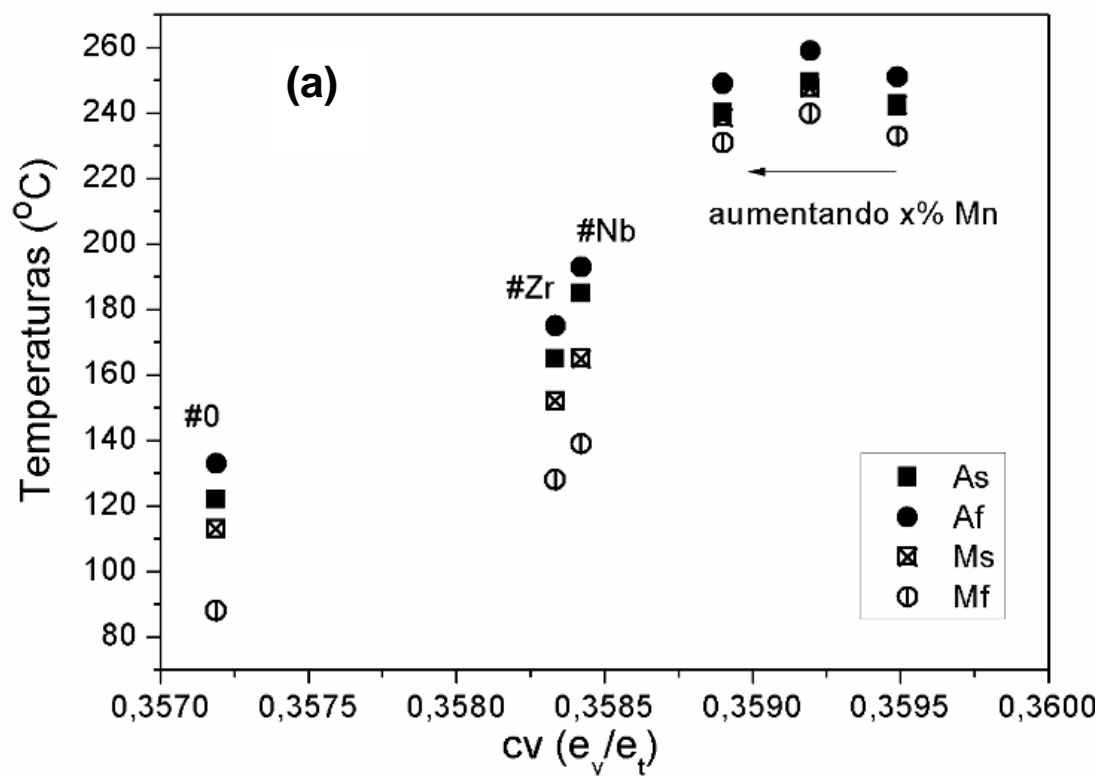


Figura 5.2 - Dependência de M_s para ligas de Cu-Al-Ni-Mn com adições de Nb e Zr com (a) c_v e com (b) VED.

Tabela 5.1 - Elétrons de valência (e_v), concentração de elétrons de valência (c_v) e temperatura de início da transformação martensítica (M_s) para ligas de Cu-Al-Ni

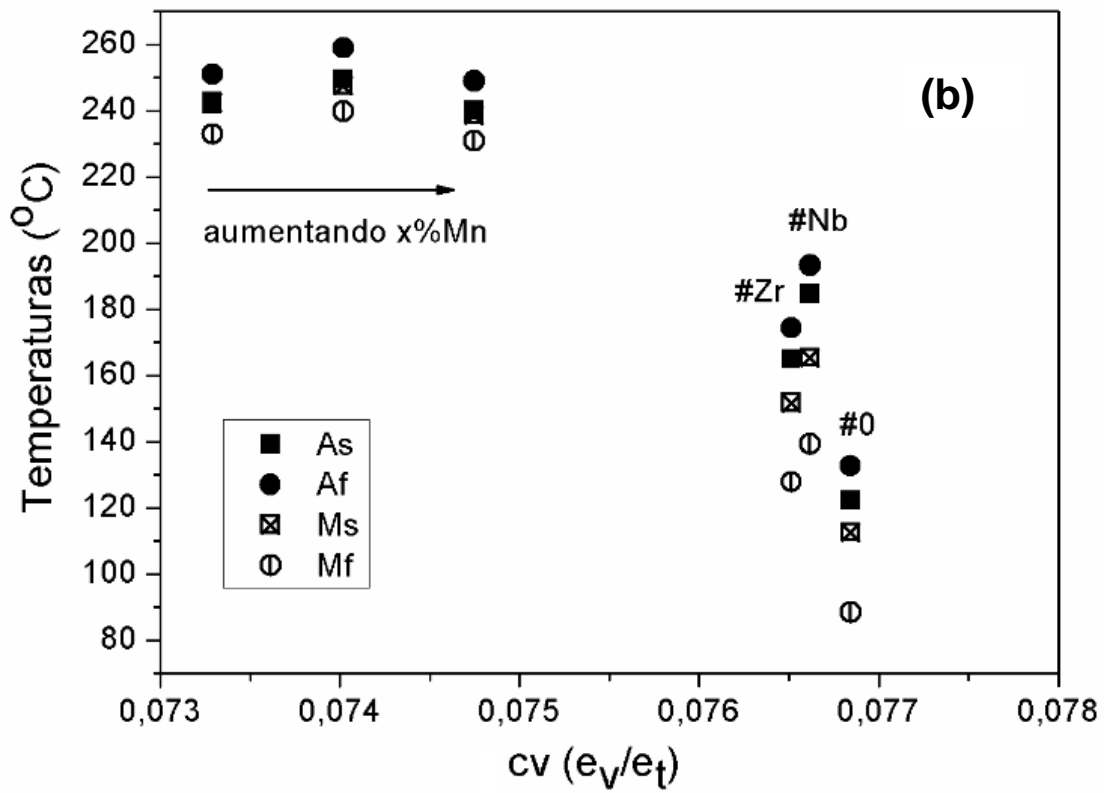
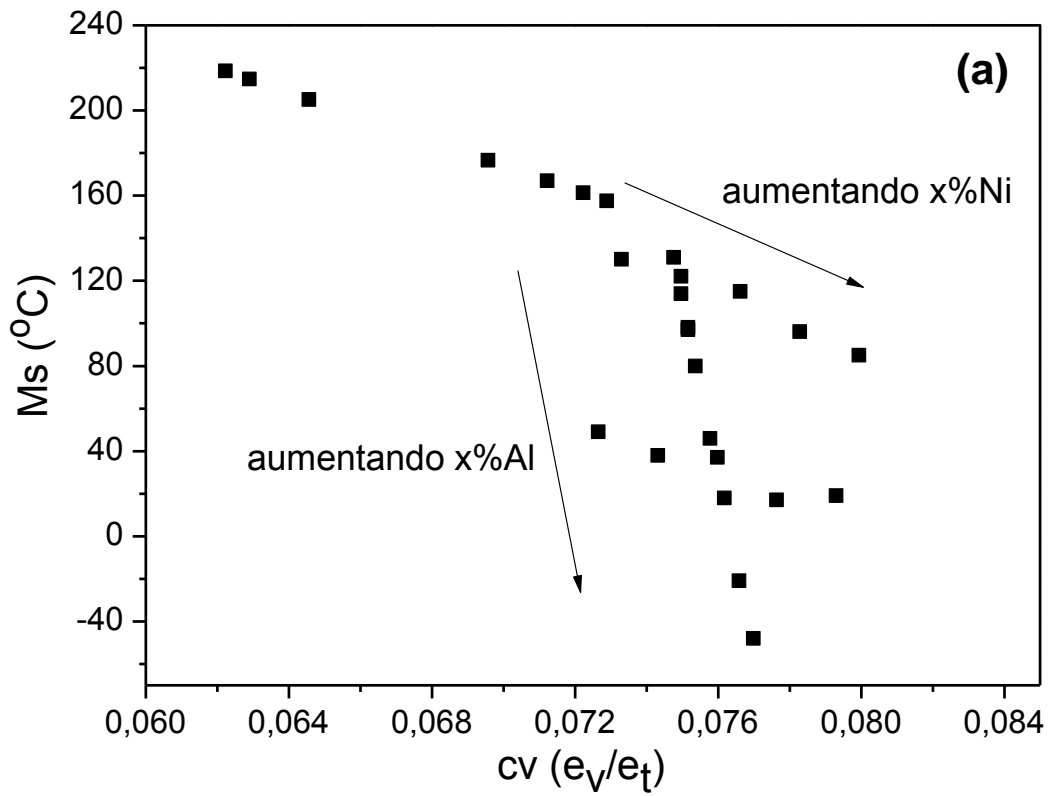
Cu	Al	Ni	$e_v/atom$	c_v	M_s	Ref.
82,9	13,1	4	9,1813	0,3733	131	[59]
82,8	13,2	4	9,1669	0,3731	114	[59]
82,7	13,3	4	9,1524	0,3730	97	[54]
82,4	13,6	4	9,1094	0,3725	46	[54]
83,5	13	3,5	9,2000	0,3736	157	[59]
83,7	13	3,3	9,2016	0,3736	161	[59]
84	13	3	9,2041	0,3737	167	[59]
84,5	13	2,5	9,2083	0,3738	177	[59]
86	13	1	9,2207	0,3742	205	[54]
86,5	13	0,5	9,2248	0,3743	215	[54]
86,7	13	0,3	9,2265	0,3743	219	[54]
81,8	14,2	4	9,0241	0,3715	-56	[52]
82	14	4	9,0524	0,3718	-22	[52]
82,2	13,8	4	9,0808	0,3721	12	[52]
82,3	13,7	4	9,0951	0,3723	29	[52]
82,6	13,4	4	9,1381	0,3728	80	[52]
82,7	13,3	4	9,1524	0,3730	97	[52]
81,3	13,7	5	9,0870	0,3721	10	[52]

81,8	13,7	4,5	9,0910	0,3722	19	[52]
82,8	13,7	3,5	9,0991	0,3724	39	[52]
83,3	13,7	3	9,1032	0,3725	48	[52]
81,3	13,2	5,5	9,1546	0,3728	85	[52]
81,8	13,2	5	9,1587	0,3729	95	[52]
82,3	13,2	4,5	9,1628	0,3730	104	[52]
82,8	13,2	4	9,1669	0,3731	114	[52]
83,3	13,2	3,5	9,1710	0,3732	123	[52]

Tabela 5.2 - Elétons de valência (e_v), concentração de elétrons de valência (c_v) e temperatura de início da transformação martensítica (M_s) para ligas de outros sistemas a base de Cu-Al.

Composições (wt%)	e_v/atom	c_v	A_s	A_f	M_s	M_f	V (nm^3)	VED (ev/nm^3)	A_f-M_s	A_f-A_s	Ref
Cu11.85Al3.2Ni3Mn	8.940	0.3572	122	133	113	88	0.298	29.994	20	11	#0
Cu11.35Al3.2Ni3Mn0.5Nb	9.015	0.3584	185	193	165	139	0.299	30.149	28	9	#Nb
Cu11.35Al3.2Ni3Mn0.5Zr	9.012	0.3583	165	175	152	128	0.298	30.244	23	10	#Zr
Cu11.9Al4Ni	9.037	0.3599	232	242	231	224	0.884	10.223	11	10	[82]
Cu11.9Al4Ni0.4Ti	9.049	0.3605	234	246	234	226	0.784	11.545	12	12	[83]
Cu11.9Al4Ni0.7Ti	9.058	0.3610	236	247	236	229	0.884	10.242	11	11	[83]
Cu11.9Al4Ni1.0Ti	9.066	0.3615	232	243	232	225	0.885	10.249	11	11	[83]
Cu11.9Al4Ni0.4Co	9.064	0.3611	240	249	237	232	0.863	10.499	12	8	[84]
Cu11.9Al4Ni0.7Co	9.084	0.3621	243	252	241	235	0.883	10.289	11	10	[84]
Cu11.9Al4Ni1.0Co	9.104	0.3630	250	259	248	242	0.885	10.283	11	9	[84]
Cu11.9Al4Ni0.4Mn	9.023	0.3595	242	251	243	233	0.888	10.159	8	9	[82]

Cu11.9Al4Ni0.7Mn	9.011	0.3592	250	259	248	240	0.881	10.226	11	9	[82]
Cu11.9Al4Ni1.0Mn	9.000	0.3589	240	249	239	231	0.885	10.173	10	9	[82]
Cu9.47Al8.64Mn	9.087	0.3560	100	123	91	69	-	-	32	23	[19]
Cu10.19Al6.53Mn	9.065	0.3570	135	152	127	106	-	-	25	17	[19]
Cu10.54Al8.52Mn	8.941	0.3545	54	69	53	37	-	-	16	15	[19]
Cu10.8Al8.1Mn	8.921	0.3545	69	94	82	59	-	-	12	25	[19]
Cu11.27Al0.91Mn	9.124	0.3608	140	155	131	108	-	-	24	15	[19]
Cu11.36Al5.12Mn	9.271	0.3718	120	146	122	100	-	-	24	26	[19]
Cu12.45Al5.47Mn	9.098	0.3696	144	162	139	118	-	-	23	18	[19]
Cu14Al4Ni	8.753	0.3566	557	610	528	426	-	-	82	53	[19]
Cu13Al4Ni4Fe	9.132	0.3703	209	250	163	133	-	-	87	41	[85]
Cu13Al4Ni	8.886	0.3582	246	280	225	165	-	-	55	34	[86]
Cu11Al5Fe	9.528	0.3777	558	578	521	491	-	-	57	20	[87]
Cu12Al5Fe	9.377	0.3760	511	580	516	475	-	-	64	69	[87]
Cu13Al5Fe	9.229	0.3744	511	577	513	473	-	-	64	66	[87]



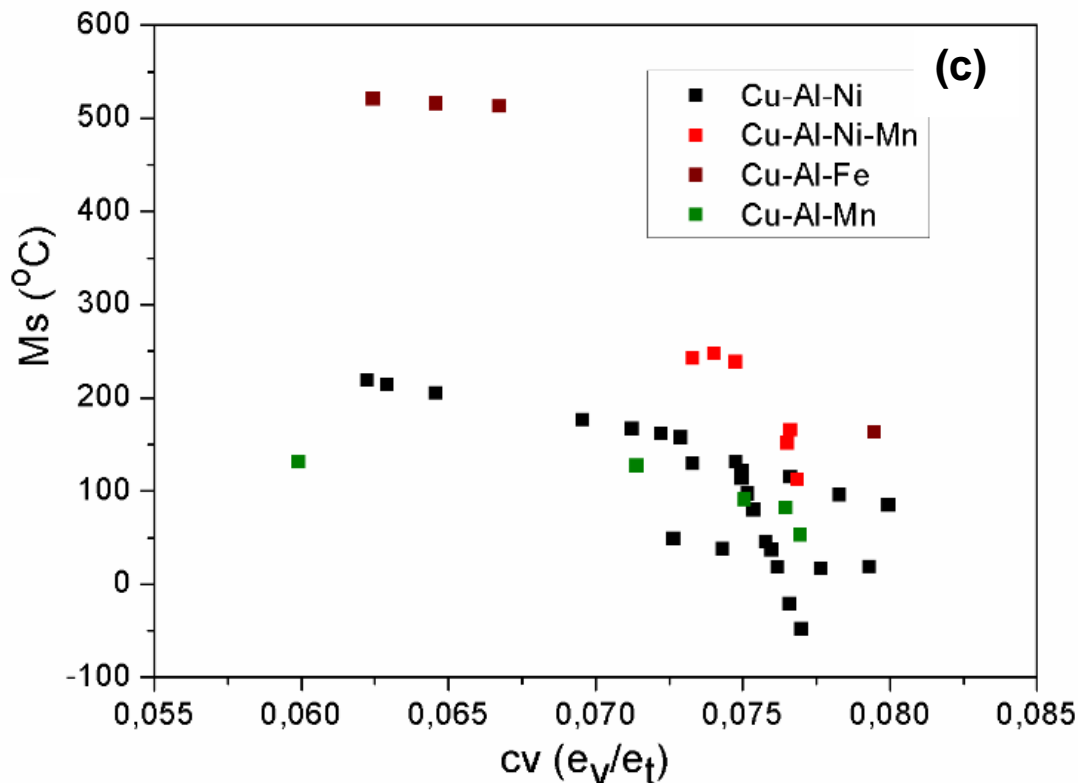


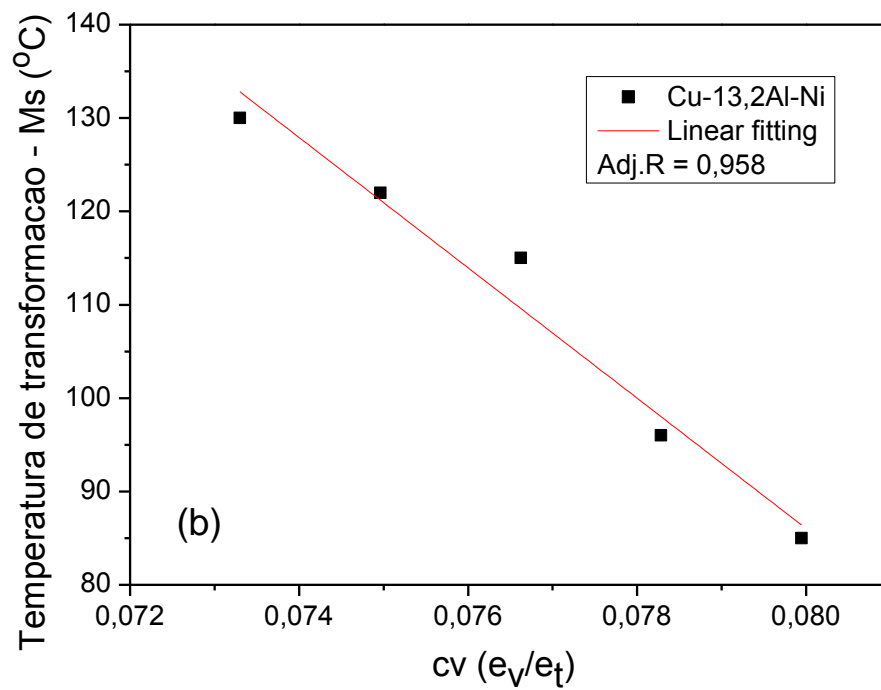
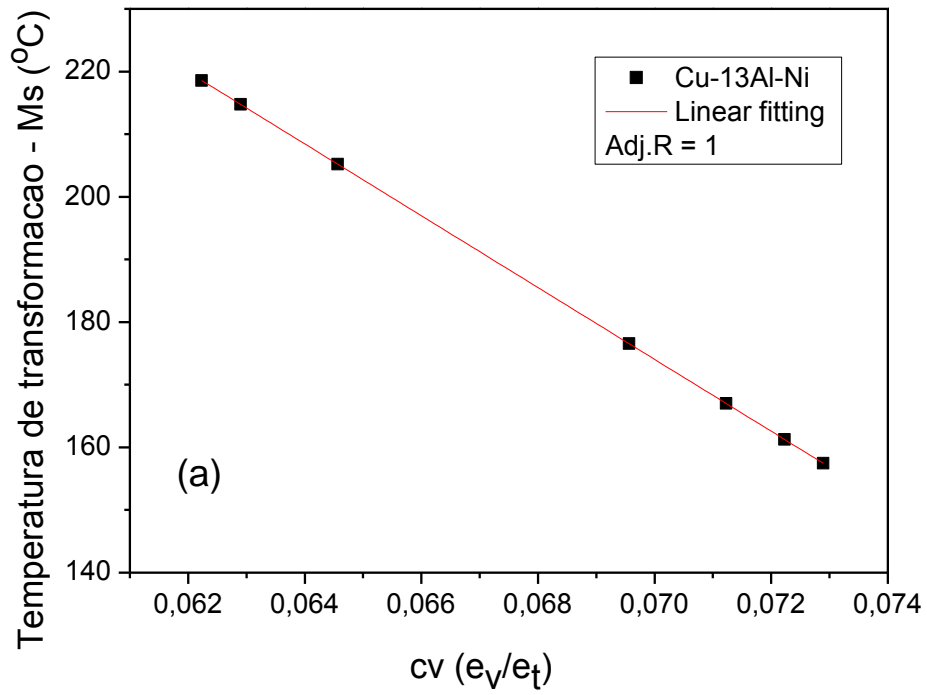
Figura 5.3 - (a) Dependência de M_s com a concentração de electrons de valência (c_v) para as ligas do system Cu-Al-Ni; (b) para as ligas Cu-Al-Ni-Mn com e sem a adição de Zr e Nb . A liga #0 é de composição nominal Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (wt%), enquanto #Nb and #Zr são referentes às composições Cu-11.35Al-3.2-Ni-3Mn-0.5Nb (wt%) e Cu-11.35Al-3.2-Ni-3Mn-0.5Zr (wt%), respectivamente; (c) dependência de M_s com c_v para diferentes sistemas com base em Cu-Al.

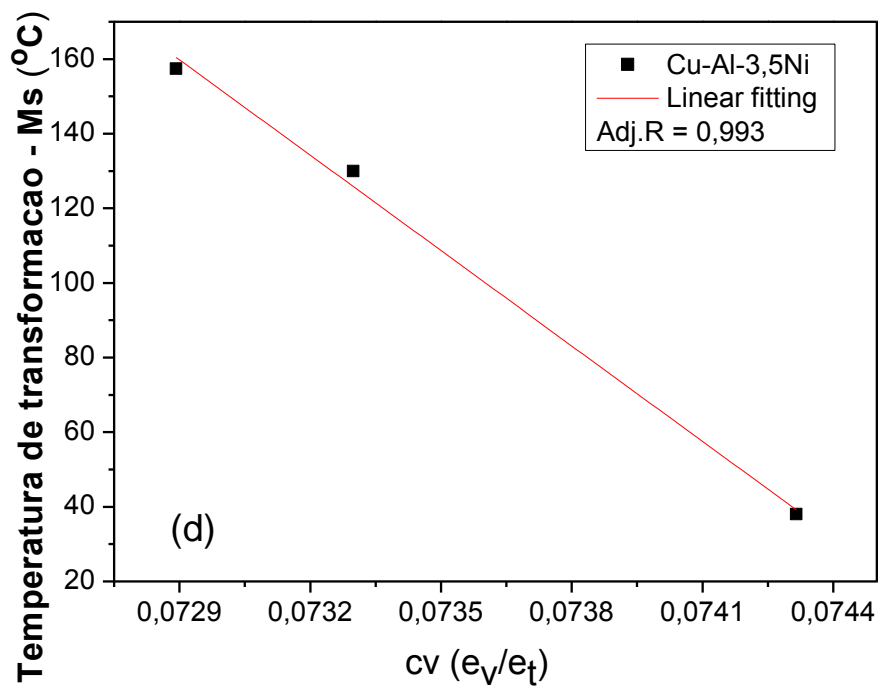
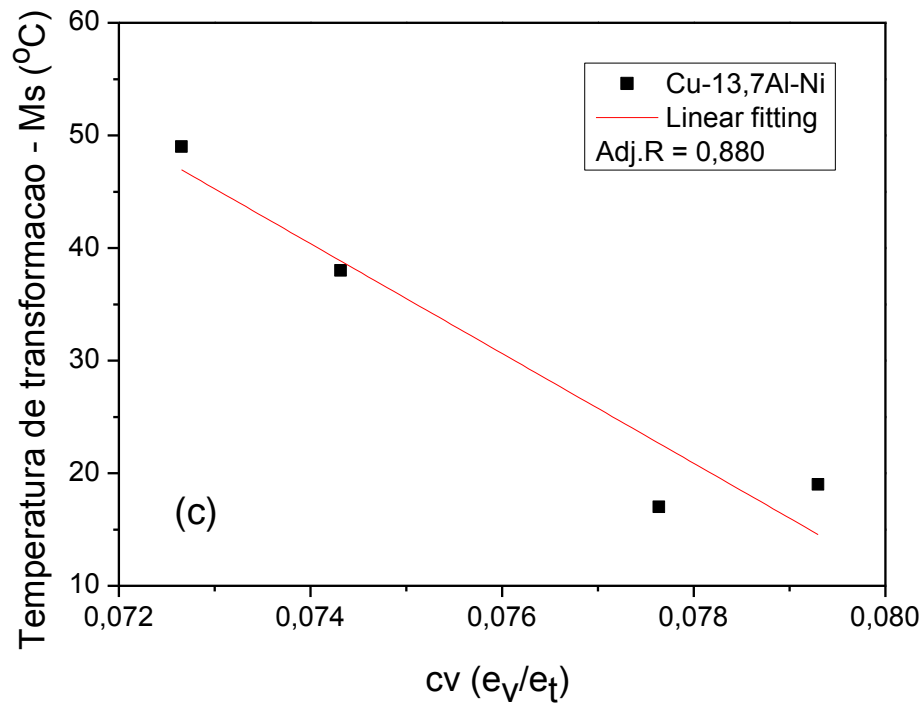
Uma explicação plausível, que sustenta com maior rigor a primeira afirmativa e a relação de VED e M_s , é que a variação do teor de Cu não contribui fortemente com a variação de volume da célula unitária, porém contribui fortemente com o valor de c_v da liga, aumentando os valores de VED. Assim, para as ligas de memória de forma a base de Cu-Al, têm-se duas ferramentas para se determinar as tendências das temperaturas de transformação:

- (1) A primeira se baseia nos valores de VED.
- (2) A segunda é desconsiderar o efeito dos elétrons de valência do Cu.

A ferramenta (2) tem um caráter mais empírico, pois o comportamento de M_s com a c_v exatamente como previsto desconsiderando os valores para o Cu não é bem entendida. A Figura 5.4 reúne a relação entre M_s e c_v para várias ligas do sistema Cu-Al-Ni, fixando uma quantidade de soluto, seja Ni ou Al, e variando a quantidade do outro, como indicado na legenda do gráfico. O que se encontra são relações perfeitamente lineares para cada situação. Assim, para ligas de Cu-Al-Ni, as relações entre M_s e c_v são encontradas na Tabela 5.3.

Uma possível explicação para esse efeito e que ligaria com a ferramenta número (1) reside no fato de que como a transformação martensítica termoelástica é controlada por um cisalhamento da rede e envolve uma acomodação elástica de volume e forma das variantes e uma força dissipativa na movimentação das interfaces, quanto maior VED, maior será a força elástica e a força dissipativa necessárias para que a transformação aconteça. Em vista disso, um estudo das histereses envolvidas deve ser feito para que esta correlação seja validada.





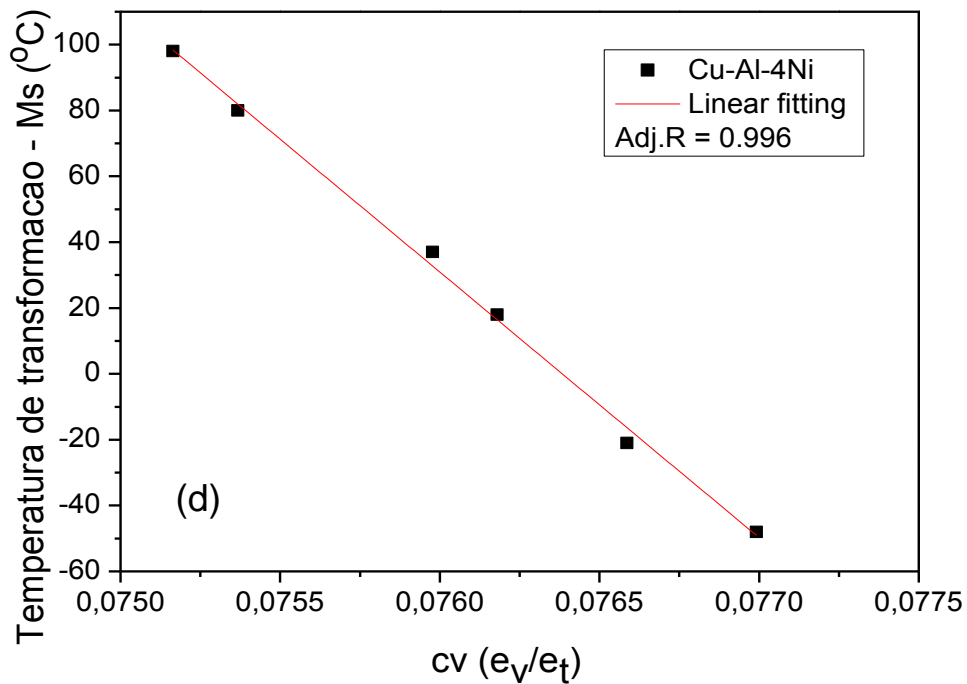


Figura 5.4 - Correlação entre M_s e c_v para quantidades fixas de Al em peso a)13%, b)13,2% e c)13,7%. E para quantidades fixas de Ni d)3,5% e e) 4%.

Tabela 5.3 - Relação entre M_s e c_v obtidas a partir dos gráficos da Figura 5.5

Elementos fixos (%peso)	Relação M_s e c_v
13% Al	$M_s = 575,4 - 5733,6c_v$
13,2% Al	$M_s = 644,6 - 6981,7c_v$
13,7% Al	$M_s = 401,2 - 4875,4c_v$
3,5% Ni	$M_s = 6373,1 - 85230,4c_v$
4% Ni	$M_s = 6161,8 - 80669,3c_v$

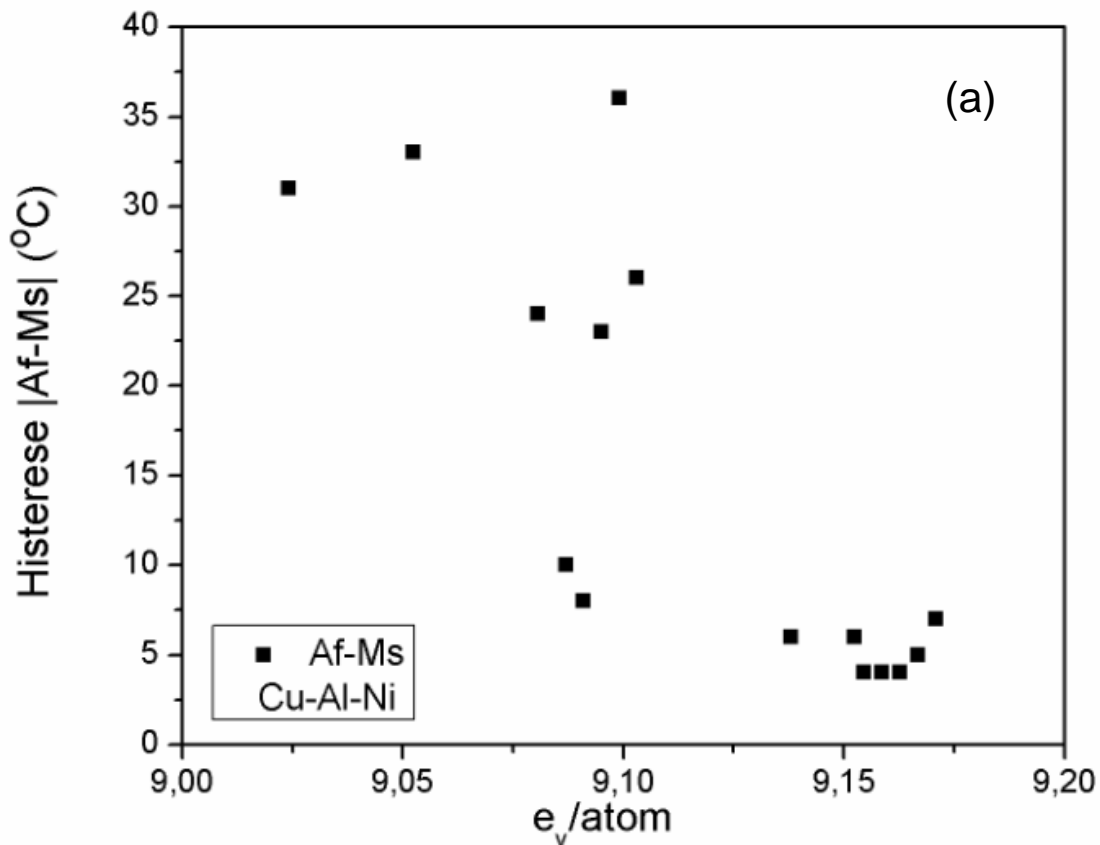
5.1.2 Análise da histerese usando termodinâmica de transformação termoelástica e compatibilidade cristalográfica

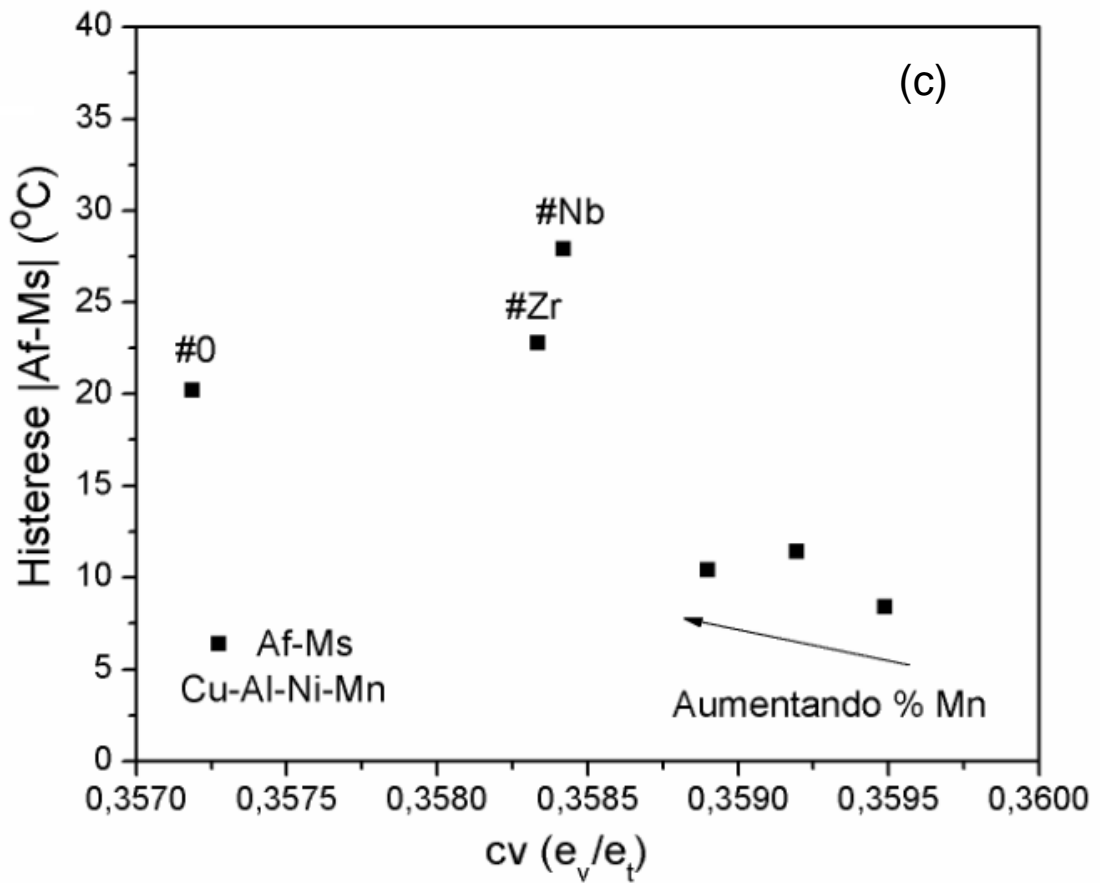
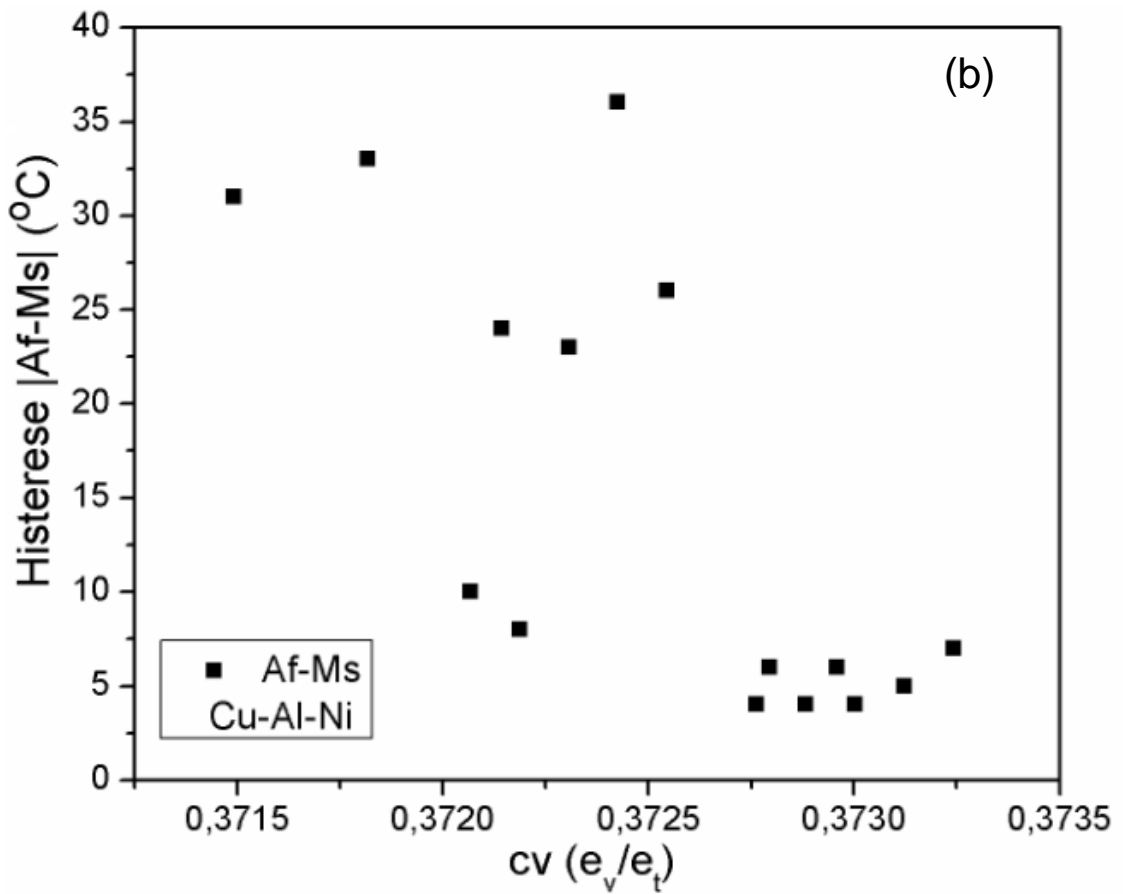
Com o intuito de analisar a influência dos elétrons de valência nas energias envolvidas na transformação martensítica e, conseqüentemente, na facilidade com que a transformação ocorre, foram feitas as comparações mostradas na Figura 5.5. Observa-se que a histerese aparentemente diminui com o aumento de $e_v/\text{átomo}$ e c_v , como mostrado na Figura 5.5 (a), (b) e (c). Esse fato acontece considerando ou não os elétrons de valência do Cu. Já para os valores de VED analisados, que compreendem ligas do sistema Cu-Al-Ni-Mn com e sem adições de Zr e Nb, na Figura 5.6 (d), vê-se que a histerese relacionada às movimentações de interface, dada por $|A_f-M_s|$, aumenta mais acentuadamente com o aumento de VED do que a histerese ligada à acomodação elástica, dada por $|A_f-A_s|$. Uma vez que a força das ligações atômicas é proporcional à VED, podemos dizer que estas estão mais fortes em altas VED, dificultando a movimentação das interfaces. Para elucidar o fato, a Figura 5.6 mostra a relação da energias envolvidas na transformação com VED em a) e com λ_2 em b), que representa a compatibilidade cristalográfica entre a austenita e a martensita. Observa-se que tanto a energia química, E_{ch} , como as energias elásticas e de fricção (E_{el} e E_d , respectivamente) aumentam com o aumento de VED, corroborando com o fato de que a transformação fica mais difícil quando as ligações químicas ficam mais coesas, fazendo com que a temperatura de equilíbrio T_0 , seja mais baixa, e por conseqüência, o mesmo acontece com as temperaturas de transformação.

É possível observar também que quanto menor é a compatibilidade entre os cristais de austenita e martensita (λ_2 mais longe de 1) maiores serão as energias envolvidas. Isso significa que quando as estruturas da martensita e da austenita são similares, a formação da martensita é associada com uma menor barreira energética. Assim, há uma relação para as ligas estudadas em que quanto maior o valor de VED menor será a compatibilidade das fases, fazendo aumentar as histereses, devido ao maior dependido de energia na transformação, sendo esta relacionada tanto com a componente química,

considerando uma barreira energética para início da transformação, como com as componentes elásticas e dissipativas.

Com isso, os valores de VED, assim como da compatibilidade cristalográfica e das energias da reação são ferramentas úteis na previsão dos valores da transformação de fases para as ligas com memória de forma a base de Cu em diferentes composições. As relações obtidas até este ponto mostram que os valores de temperaturas para as transições são sensíveis à composição e que esta, por sua vez, influencia os parâmetros de rede da liga. Com isso uma relação entre VED, λ_2 , E_{ch} , E_{el} e E_d pode ser observada.





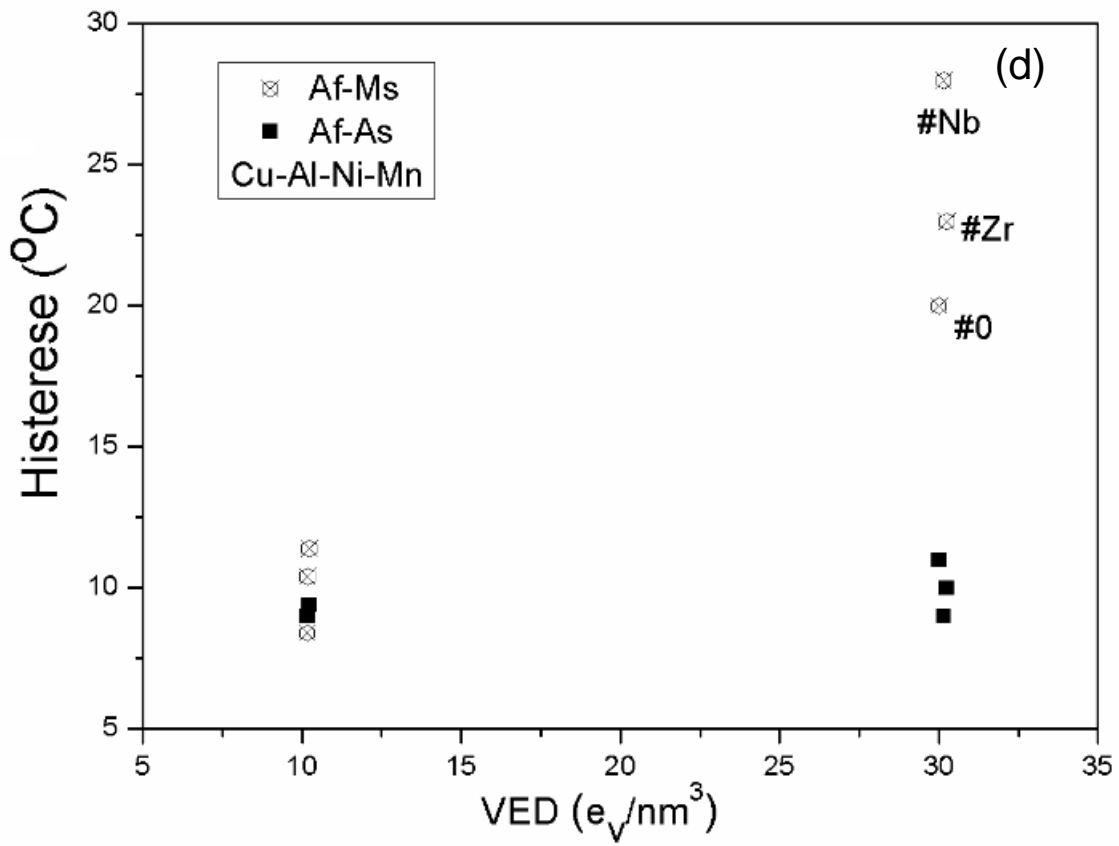


Figura 5.5 - Relação da histerese térmica com (a) e_v e (b) c_v para ligas de Cu-Al-Ni, (c) c_v para as ligas de Cu-Al-Ni-Mn e (d) VED para as ligas de Cu-Al-Ni-Mn.

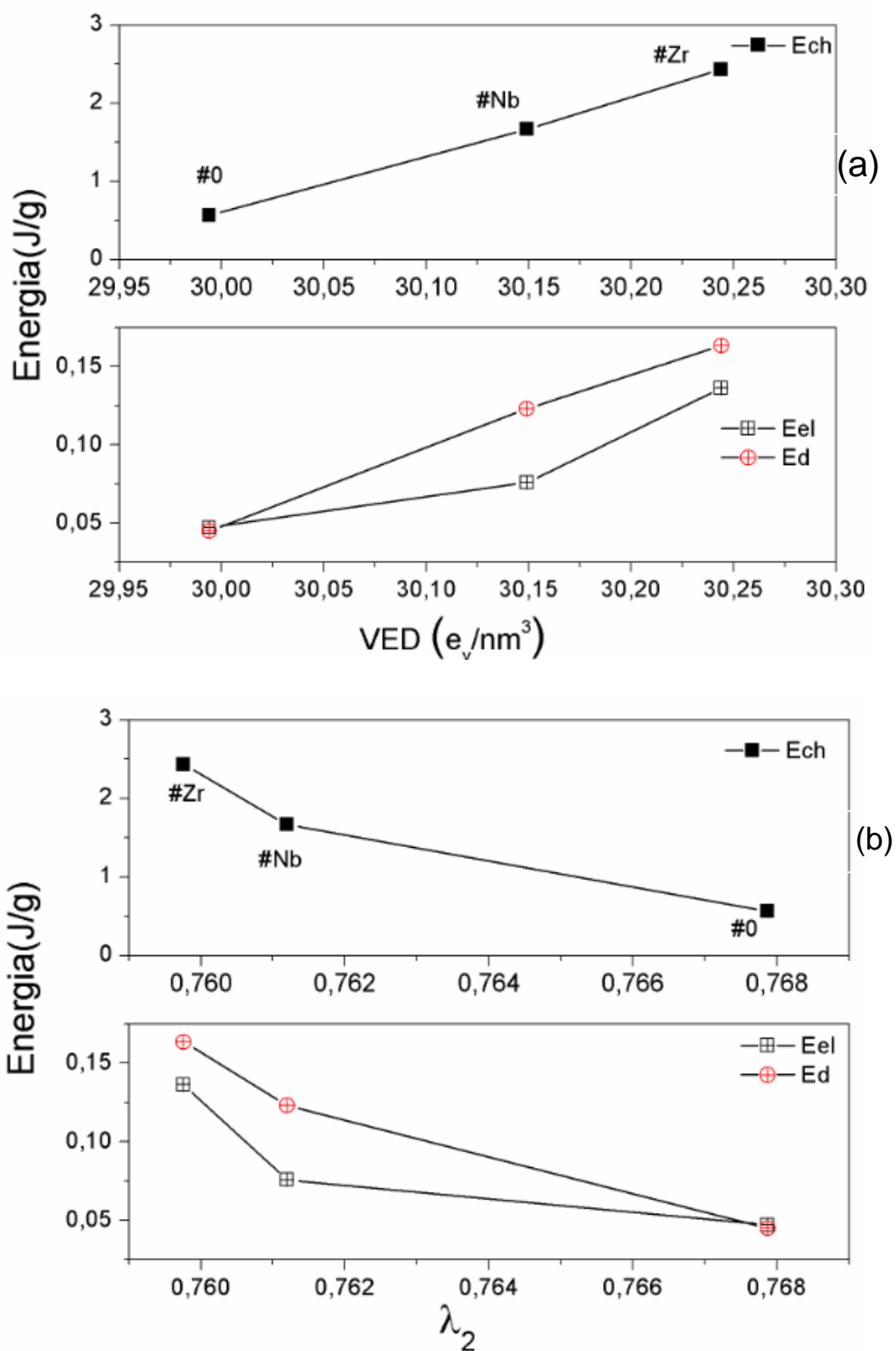


Figura 5.6 - Relação das energias com (a) VED e com (b) λ_2 .

5.2 Efeito da granulometria na transformação de fase em pós de mesma composição

A Figura 5.7 (a) mostra o DRX dos pós obtidos por atomização em várias granulometrias separadas por peneiramento, mostrando que a fase monoclinica β' é a fase predominante na liga. Através de análises dos difratogramas por Rietveld foram obtidos os parâmetros de rede da Tabela 5.4. As curvas de DSC mostrando a transformação reversa com os picos endotérmicos referentes à transformação martensita-austenita são mostradas na Figura 5.7 (b) para todas as faixas granulométricas dos pós estudados. Estas curvas foram obtidas a partir do segundo ciclo de DSC a fim de eliminar alguns defeitos advindos do processamento, como vacâncias e possíveis heterogeneidades. Para faixas granulométricas menores que de 75-180 μm há uma separação nos picos, fato que será estudado e interpretado mais adiante.

A relação entre as temperaturas de transformação (A_f , A_s e M_s) e as faixas granulométricas é vista na Figura 5.8 (a) depois de um ciclo térmico entre 25 e 180 °C. Observa-se que todas as variações de temperatura de transformação mudam com base no tamanho do pó. Como tendência geral, A_f e M_s tendem a diminuir quanto maior é a granulometria, ao passo que o valor de A_s aumenta. Como A_s aumenta a uma taxa maior que o decréscimo de M_s para os pós de granulometria maiores, podemos dizer que quanto maior o pó, mais estável é a martensita. Na Figura 5.8 (b) pode-se ver que o intervalo (A_f-A_s), que está relacionado com o armazenamento de energia elástica (transformação direta) ou liberação (transformação reversa), torna-se mais estreito quanto maior é a granulometria. O componente $|A_f-M_s|$, que está relacionado com a movimentação das interfaces, diminui para os pós inferiores a 32 μm , mas em seguida mantém-se estável perto de 20 ° C para as partículas maiores. Isto indica que a energia de atrito para mover as interfaces não tem um efeito pronunciado sobre o tamanho das partículas maiores do que 32 μm .

As seguintes hipóteses representam possibilidades para a diminuição da histerese elástica $|A_f-A_s|$:

- (1) A energia elástica necessária para superar a barreira química e acomodar as variantes martensíticas é menor nos pós maiores.
- (2) O armazenamento/liberação da energia elástica é mais rápida em pós de granulometria maior, assim o fluxo de calor no DSC é maior, acontecendo uma troca energética maior em uma menor faixa de temperatura.
- (3) A superfície dos pós pode agir como uma barreira para a acomodação das variantes. Assim, os pós de granulometria menor, que possuem uma superfície específica maior que os pós maiores precisariam de maior energia pra acomodar as variantes, fazendo com que o intervalo de transformação seja maior.

Tabela 5.4 - Parâmetros de rede para as várias faixas granulométricas estudadas obtidas por refinamento de Rietveld.

Faixa granulométrica (μm)	<32	32-45	45-75	75-180	180-250	250-500
a	0,4432	0,4432	0,4432	0,4444	0,4435	0,4438
b	0,5321	0,5303	0,5307	0,5311	0,5308	0,5314
c	1,2771	1,275	1,2757	1,2784	1,2764	1,2765
β	94,2	94,24	94,42	94,05	94,4	94,44
GOD (<i>Goodness of fit</i>)	2,90	2,44	2,78	2,74	2,09	2,16

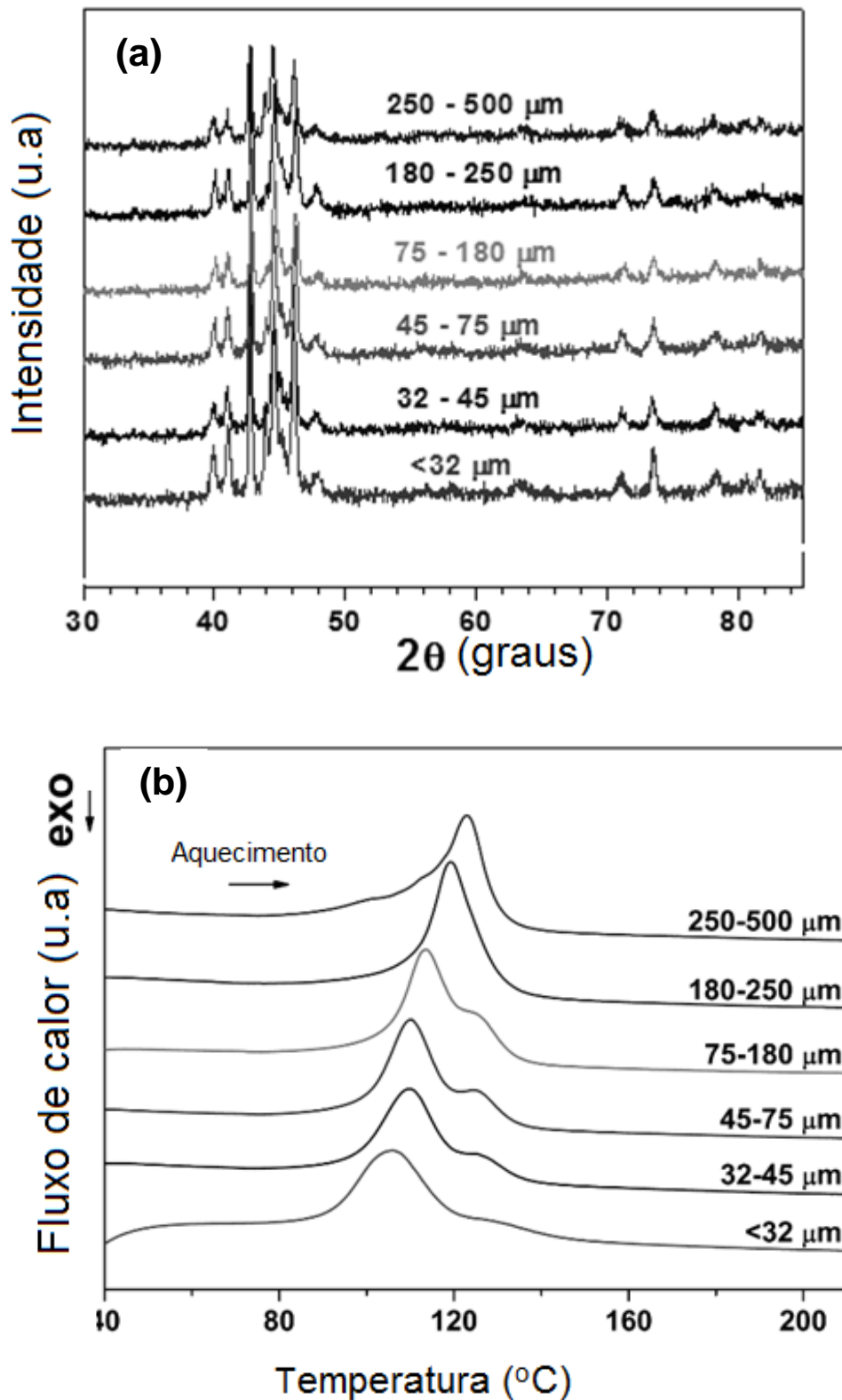


Figura 5.7 - (a) DRX das diferentes faixas granulométricas dos pós; (b) curvas de DSC dos pós durante aquecimento.

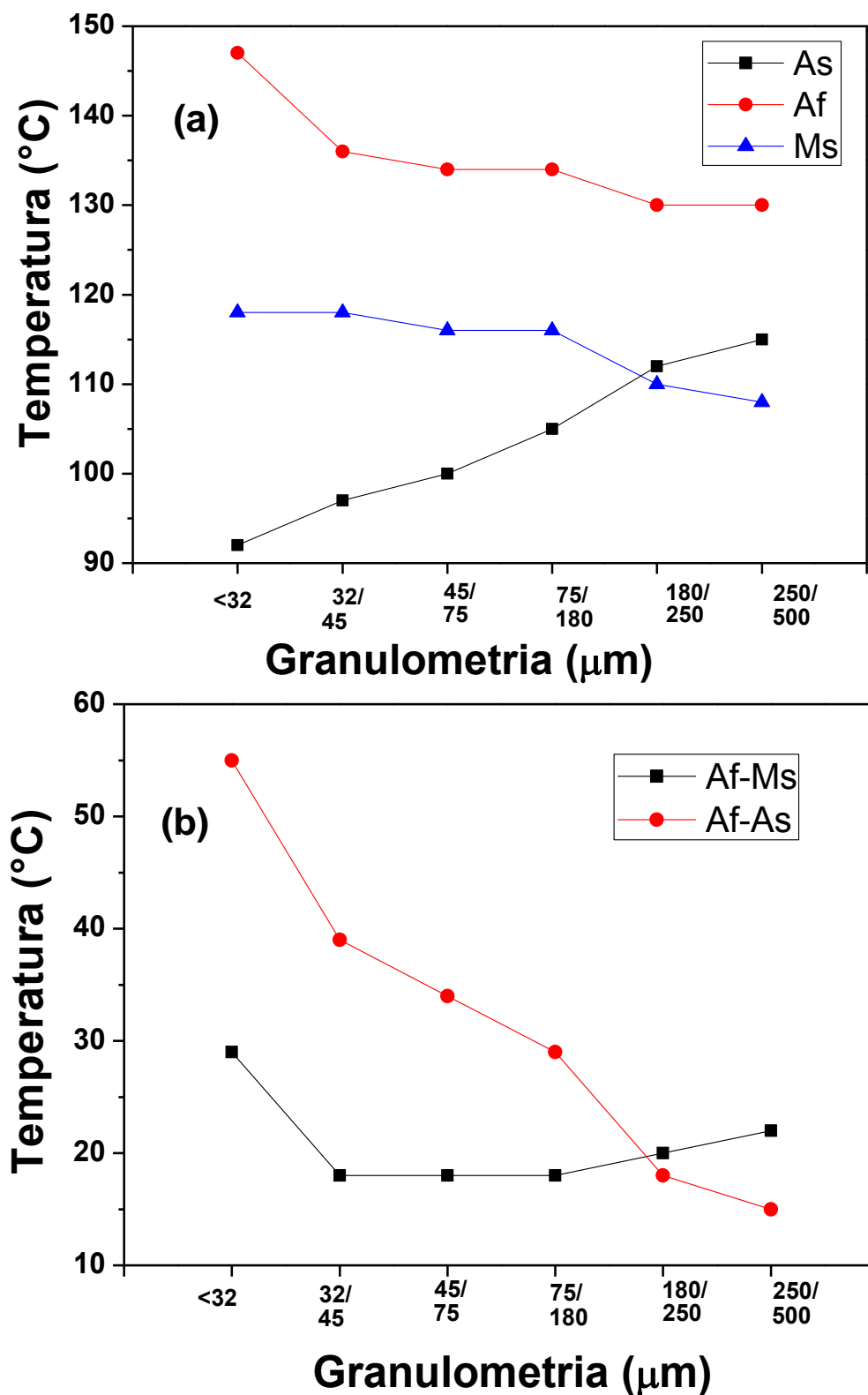


Figura 5.8 - (a) Temperaturas de transformação para as diferentes faixas granulométricas; (b) histereses relacionadas à transformação de fase.

A fim de esclarecer as relações observadas, é necessário calcular as componentes reversíveis e não reversível das energias, isto é, as componentes correspondentes à parte elástica e à parte dissipativa, E_{el} e E_d . A Figura 5.9 mostra os valores que foram calculados segundo as expressões $E_{el} = \Delta S (A_f - A_s)$ e $E_d = \Delta S(A_f - M_s)/2$ [27]. Estas levam em conta o “argumento entrópico”, que considera que energia E_d não é dissipada em forma de calor, não havendo assim nenhuma mudança na entropia durante o ciclo completo. Embora seja bem conhecido que parte do termo E_d seja dissipado na forma de calor e haja uma pequena mudança na entropia, as expressões continuam a ser utilizadas devido a fato da simplicidade do método e de que a diferença na entropia calculada é insignificante, como mostrado na referência [88]. A entalpia da transformação diminui de 6,8 J / g para os pós de granulometria menor do que 32 μm para 1,7 J/g para a faixa granulométrica de 250-500 μm , como pode ser visto na Figura 5.9 (a). O componente elástico da energia se comporta da mesma maneira, variando de 3,1 J/g a 0,2 J/g.

O termo dissipativo E_d tem uma grande redução para os pós de granulometria menor que 32 μm para a faixa seguinte, de 32-45 μm . Em seguida, diminui a uma taxa menor para as granulometrias maiores, assim como já foi indicado acima na Figura 5.9 (b), a energia de fricção sobre os pós de maiores dimensões permanece estável.

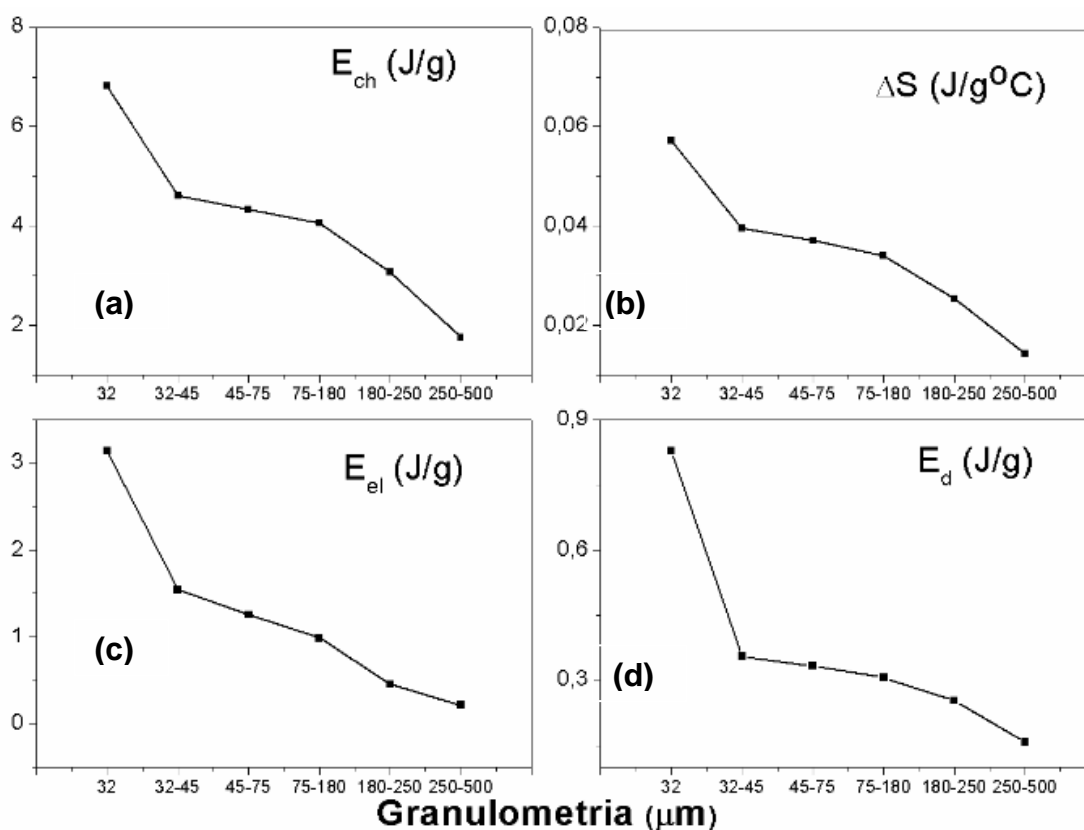


Figura 5.9 - Relação das energias para cada faixa granulométrica: (a) energia química, (b) variação de entropia, (c) energia elástica, (d) energia dissipada.

A relação entre as histereses $|A_f-A_s|$ e $|A_f-M_s|$ e as energias da transformação são vistas na Figura 5.10. Vê-se claramente uma relação do aumento das energias com o aumento da histerese, principalmente da histerese elástica. Como esta relacionada com a acomodação das variantes martensíticas durante a transformação, pode-se afirmar que a acomodação em pós menores é mais difícil. Neste caso, ao contrário das ligas com composições diferentes, a concentração dos elétrons de valência não pode ser levada em conta na influência das temperaturas de transformação pelo fato de todos os pós terem a mesma composição. Assim, um modo de avaliar as diferentes temperaturas de transformação para as diferentes granulometrias dos pós é utilizando a chamada teoria geométrica não-linear da martensita [47]. Como já mencionado na seção de revisão bibliográfica, esta teoria relata que uma pequena mudança de volume e uma compatibilidade cristalina entre a

austenita e a martensita são dois fatores importantes para a termoelasticidade da transformação [44, 45, 47, 89]. Usando os parâmetros de rede das fases, pode-se calcular as tensões de transformação α , β e γ e obter a matriz de deformação para uma transformação de fase cúbica para monoclinica, à qual se refere o presente caso. Para isso as relações $\alpha=a/a_0$, $\beta=b/(a_0\sqrt{2})$, $\gamma=c/(a_0\sqrt{2})$, em que a_0 é o parâmetro de rede da célula unitária cúbica da austenita e “a”, “b” e “c” são os parâmetros de rede da célula unitária monoclinica da martensita [44, 45]. As equações de (1) a (6) mostram a matriz de deformação de uma das variantes das 6 granulometrias diferentes. Através destas, podemos calcular os valores de λ_2 , que representam a compatibilidade das fases (quanto mais próximo de 1, mais compatível) e a mudança de volume $\det(U)$ (quanto mais próximo de 1, menor a mudança de volume). A Figura 5.11 mostra a correlação entre as energias da transformação e valor de λ_2 . Pode-se observar que quanto maior as energias, mais longe de 1 é o valor de λ_2 , isto é, menos compatíveis são as fases austeníticas e martensítica. Com esses valores, podemos afirmar que a transformação para os pós mais finos é mais difícil tanto por uma análise termodinâmica quanto por uma análise da geometria cristalográfica. Pelas Figuras 5.10 (c) e 5.11 (d), tem-se que a histerese elástica é mais afetada que a histerese relacionada às forças de fricção. Ou seja, a energia para iniciar a transformação martensítica, que está ligada também às energias de movimentos de interface, é menos afetada que a energia elástica que deve ser acumulada durante a transformação para vencer barreira energética química.

Um ponto importante que pode vir à tona é se estas diferenças na transformação são advindas de um caráter superficial das amostras, já que quanto menor os pós, maior será a área específica superficial com relação ao volume, A_{sf} . Considerando que a energia de superfície é a barreira necessária para que ocorra a quebra das ligações e a formação de novas superfícies [90], temos que a diferença de energia superficial normalizada por A_{sf} é maior em pós menores, ou seja $\Delta\gamma_{sf}A_{sf}$ aumenta com a diminuição do tamanho dos pós. Considerando que a energia superficial $\Delta\gamma_{sf}$ em metais seja por volta de 1 J/m^2

[3], o gráfico da Figura 5.12 mostra o valor de $\Delta\gamma_{sf}A_{sf}$ para os pós, assim como a porcentagem da energia química a) E_{ch} , E_{el} e b) E_d que essa energia representa. Tem-se que a maior porcentagem que a energia de superfície representa é perto de 6% da energia dissipada, o que é um valor pífio se compararmos aos valores das outras energias. Assim, pode-se concluir que não há uma influência direta da geometria e tamanho dos pós na transformação em si.

$$U_{32} = \begin{pmatrix} 0,7603 & -0,0265 & -0,0256 \\ -0,0265 & 1,0985 & 0,4522 \\ -0,0265 & 0,4522 & 1,0985 \end{pmatrix} (1); U_{32-45} = \begin{pmatrix} 0,7604 & -0,0267 & -0,0257 \\ -0,0267 & 1,0961 & 0,4520 \\ -0,0267 & 0,4520 & 1,0961 \end{pmatrix} (2)$$

$$U_{45-75} = \begin{pmatrix} 0,7603 & -0,0278 & -0,0278 \\ -0,0278 & 1,0968 & 0,4522 \\ -0,0278 & 0,4522 & 1,0968 \end{pmatrix} (3); U_{75-180} = \begin{pmatrix} 0,7623 & -0,0268 & -0,0268 \\ -0,0268 & 1,0993 & 0,4537 \\ -0,0268 & 0,4537 & 1,0993 \end{pmatrix} (4)$$

$$U_{180-250} = \begin{pmatrix} 0,7608 & -0,0277 & -0,0277 \\ -0,0277 & 1,0973 & 0,4526 \\ -0,0277 & 0,4526 & 1,0973 \end{pmatrix} (5); U_{250-500} = \begin{pmatrix} 0,7613 & -0,0280 & -0,0280 \\ -0,0280 & 1,0977 & 0,4523 \\ -0,0280 & 0,4523 & 1,0977 \end{pmatrix} (6)$$

Todavia, pode-se observar pela Figura 5.13, que mostra a diferença de energia livre ΔG_{ch} entre as fases martensíticas e austeníticas atinge seu valor nulo à temperaturas maiores para pós mais refinados, ou seja, a temperatura de transformação de equilíbrio T_0 aumenta para os pós mais finos. Isso entra em contradição com o valor de λ_2 , pois este indica que para os pós mais finos a transformação de fase ocorre de maneira mais difícil, isto é, M_s acontece a mais baixas temperaturas. Contudo, o que se observa nas relações anteriores é que o que é mais afetado pelas diferentes granulometrias é a histerese elástica. Baseado em todas as evidências anteriores, pode-se se dizer então que a maior superfície livre dos pós esféricos menores atrapalha na acomodação elástica das variantes. Assim, não há uma influência direta da energia superficial, como já citado anteriormente, porém uma influência da superfície na transformação de fase com relação ao acúmulo de energia elástica.

Para garantir que não há uma influência do tamanho da amostra na transferência de calor no DSC que possa prejudicar a análise, foi calculada a

diferença de temperatura entre a amostra e o meio durante o tempo de transformação, como mostrado na Figura 5.14 para as várias granulometrias. Observa-se que a maior diferença, para os pós maiores em torno de $1,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, não é significativa para influenciar na análise, o que pode corroborar com o proposto anteriormente.

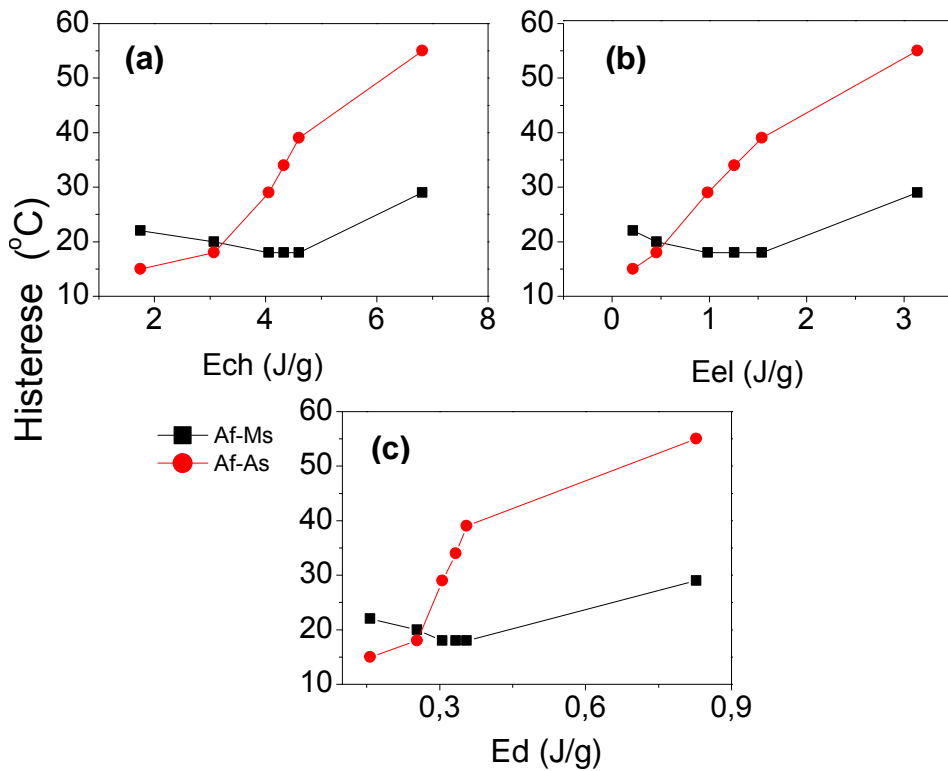


Figura 5.10 - Comportamento da histerese com a (a) E_{ch} , (b) E_{el} e (c) E_d

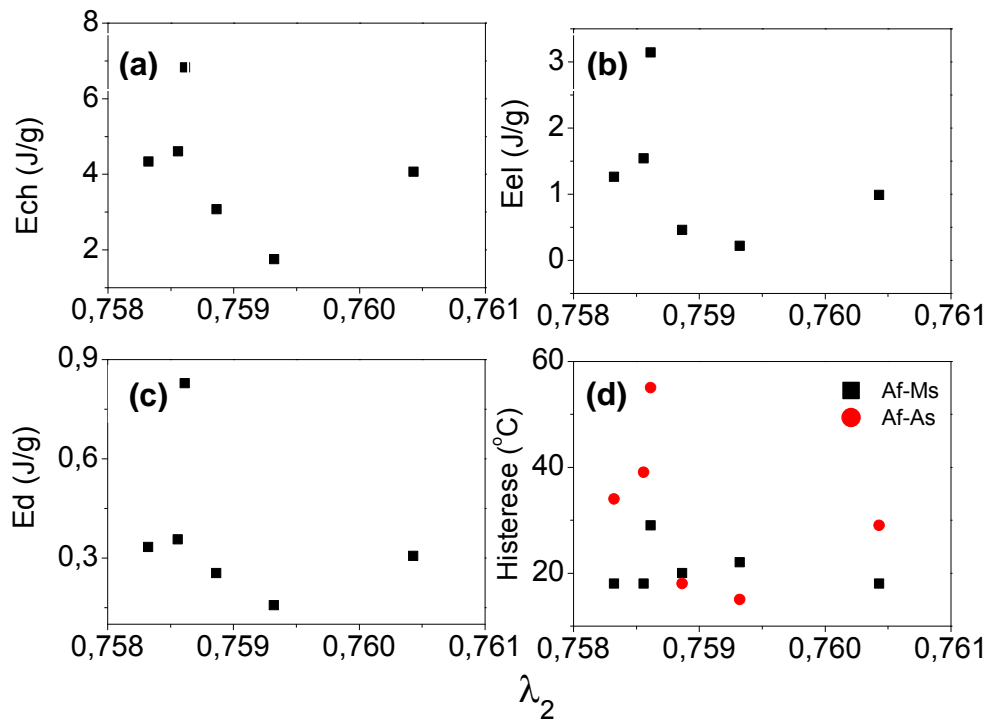


Figura 5.11 - Relação entre (a) E_{ch} , (b) E_{el} , (c) E_d e (d) histereses com λ_2 .

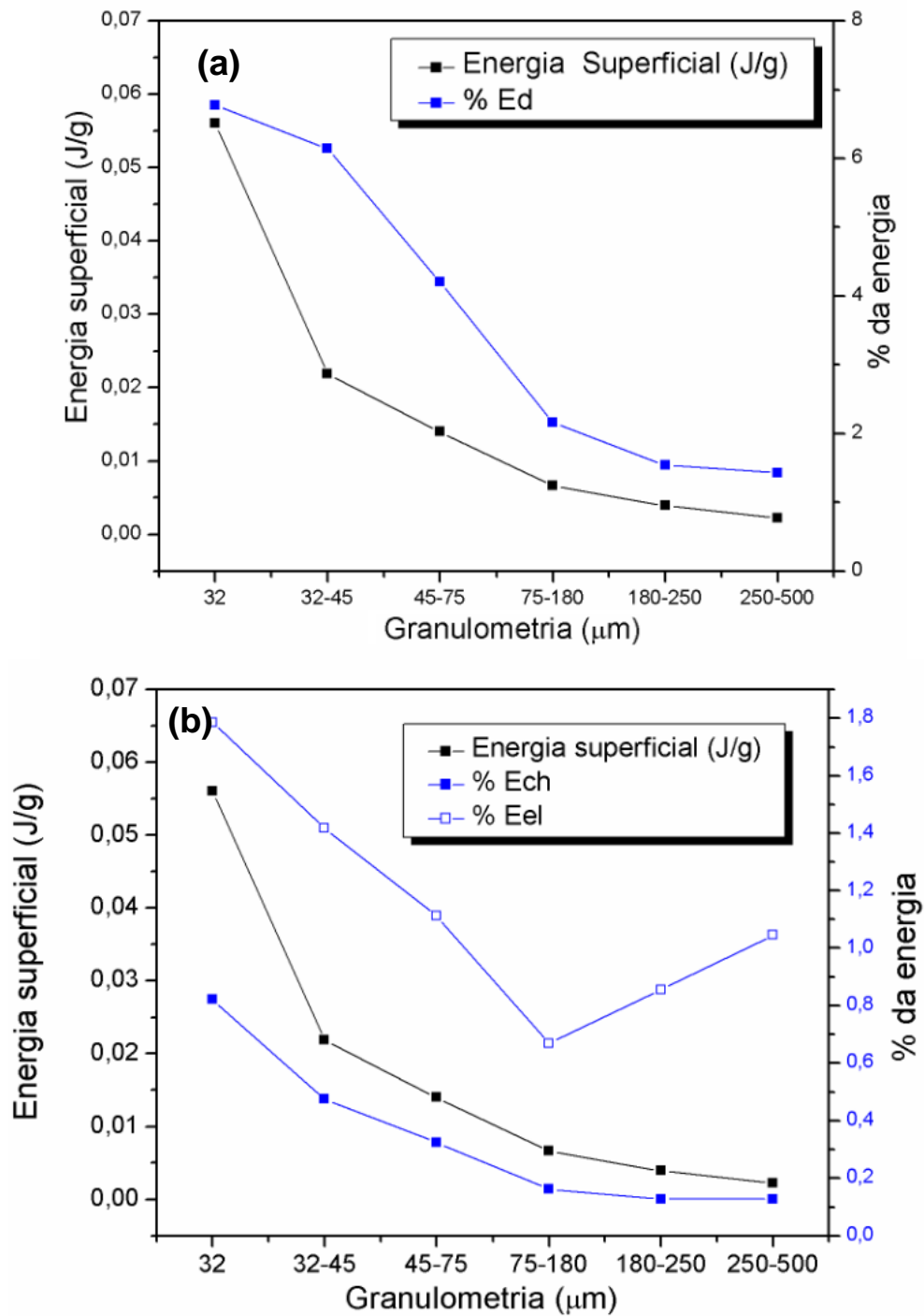


Figura 5.12 - Diferença da energia de superficiais das fases martensíticas e austeníticas e a fração dessa energia se comparada com as energias químicas e não químicas da transformação.

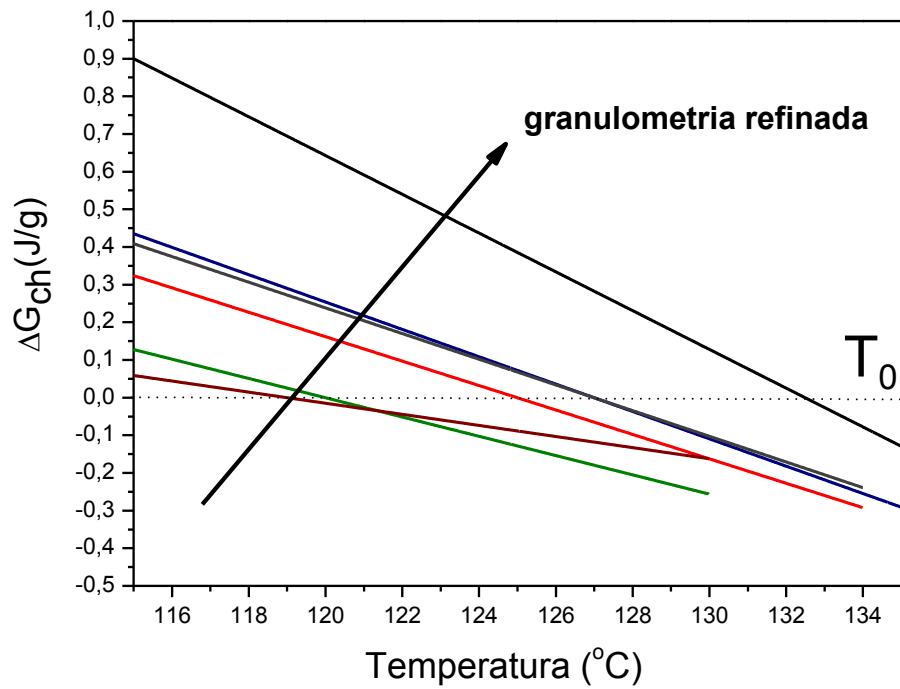


Figura 5.13 - Diferença na energia livre de Gibbs ΔG_{ch} para as fases austeníticas e martensíticas nas diferentes granulometrias dos pós.

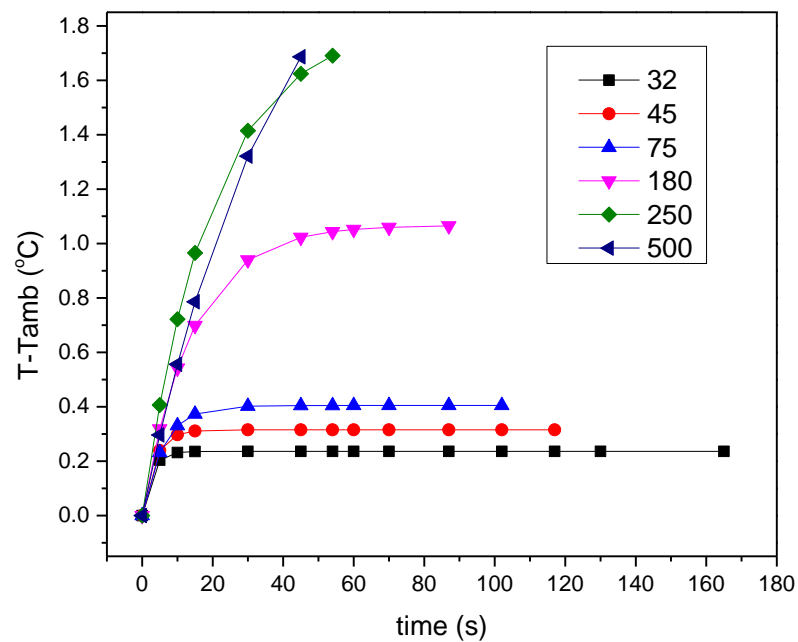


Figura 5.14 - Diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura ambiente

5.3 Efeito de tratamento térmico nas temperaturas de transformação de fase em pó de mesma composição e mesma granulometria

A Figura 5.15 apresenta a difração de raios-X para a amostra bruta de atomização, assim como para a amostra tratada termicamente por 300°C por 60 minutos, a qual representa o tratamento térmico mais severo dentre os utilizados (temperatura mais alta e tempo maior). Ao nível de resolução do DRX, não é possível observar grandes diferenças nas fases presentes na microestrutura. Os picos foram identificados como sendo da fase monoclinica β' ($a = 0.443$ nm, $b = 0.530$ nm, $c = 1.278$ nm e $\beta = 95.8^\circ$, sendo $P2_1/m$ o grupo espacial). Os parâmetros refinados através do método de Rietveld foram semelhantes aos presentes na referência [61].

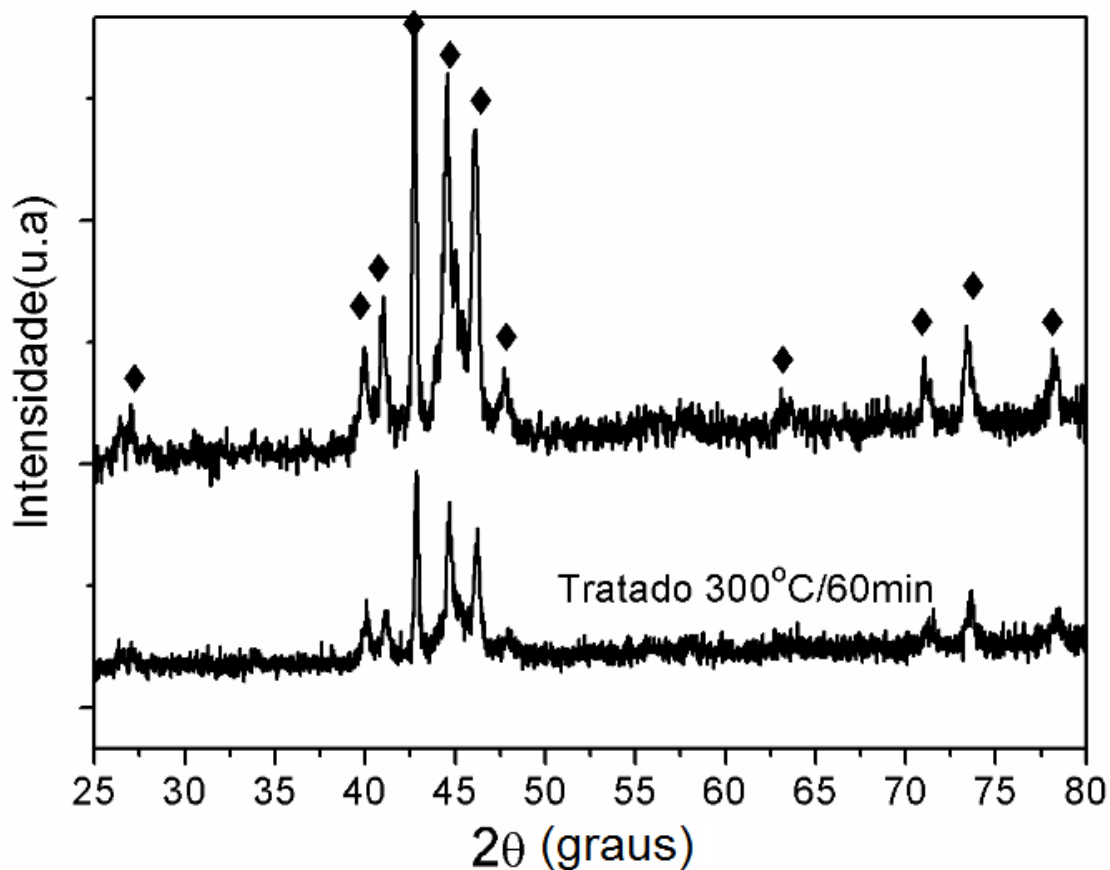


Figura 5.15 - Difratograma da amostra bruta de atomização e da amostra tratada a 300°C por 60 min.

As micrografias obtidas por MEV dos pós de ambas as condições são vistas na Figura 5.16. A morfologia da microestrutura de ambas na temperatura ambiente consiste em lamelas de martensita autoacomodadas em forma de zig-zag, formatos típicos da martensita monoclinica β' . Essas lamelas são encontradas dentro de grãos originados no campo austenítico, que tem um tamanho médio de $10 \pm 2 \mu\text{m}$. Apenas uma pequena quantidade de variantes martensíticas são encontradas em um único grão. A única diferença entre elas é a sua orientação cristalográfica. A micrografia da amostra tratada na Figura 5.16 (b) não apresenta nenhuma diferença microestrutural em nível de tamanho de grão e precipitações, o que corrobora com os resultados de DRX. Esse fato se torna importante, pois essas diferenças microestruturais, como crescimento de grão ou presença de uma outra fase influenciaria nas temperaturas e transformação, mascarando o efeito dos tratamento térmicos impostos.

Análises de DSC foram feitas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica das ligas brutas de atomização e em várias condições de tratamento térmico. A Figura 5.17 apresenta os resultados para as amostras tratadas por 15 minutos em diferentes temperaturas. Os picos endotérmicos relacionados à transformação reversível martensita-austenita são vistos nos termogramas. Um ponto a ser destacado é que os picos se tornam mais estreitos em temperaturas de tratamento maiores. A razão para isso será discutido mais a frente nessa secção. A Tabela 5.5 resume os resultados das temperaturas de transformação e da energia trocada no DSC durante a transformação. O erro associado ao experimento é de $\pm 1^\circ\text{C}$.

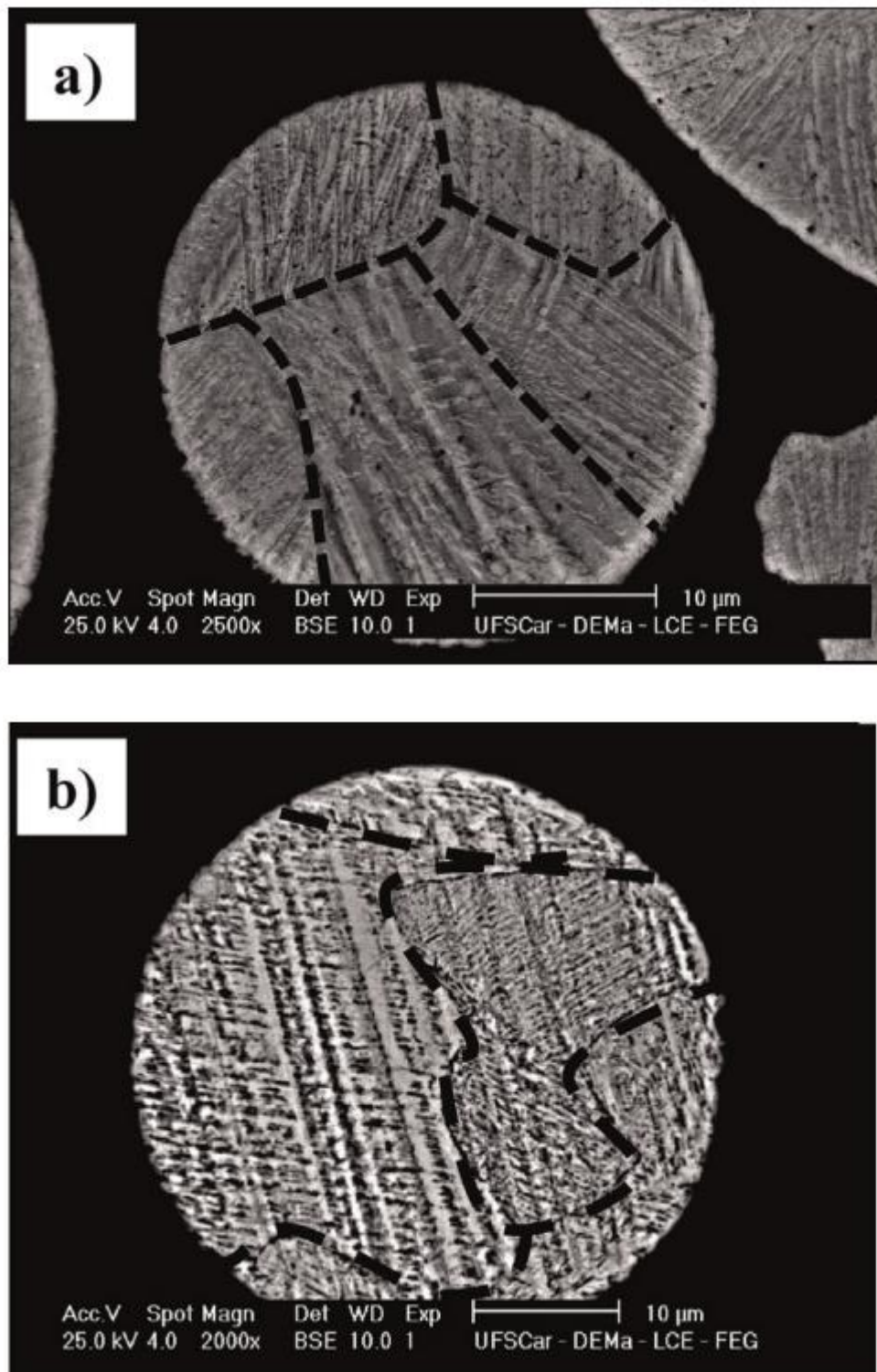


Figura 5.16 - Micrografia de MEV da (a) amostra bruta de atomização e da (b) amostra tratada termicamente a 300 °C por 1 h.

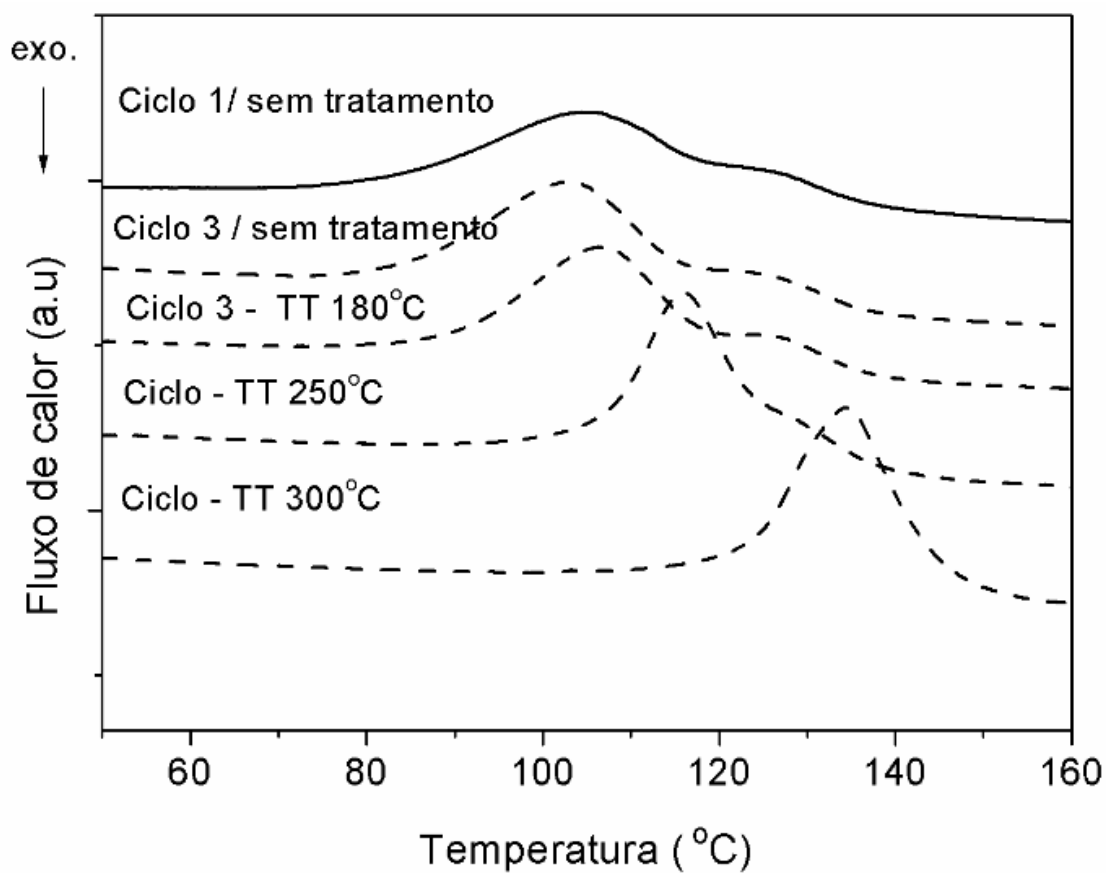


Figura 5.17 - Curvas de DSC obtidas durante o aquecimento dos pós tratados por 15 minutos em várias temperaturas, como indicado. A curva cheia mostra o resultado da amostra bruta de atomização. As utilizadas são referentes ao terceiro ciclo térmico, a fim de evitar influência de defeitos advindos do processamento, como vacâncias.

Tabela 5.5 - Temperaturas de transformação e energia de transformação

Tempo (min)/ Temperatura (°C)	A_s (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	T₀ (°C)	Q_{M-A} (J/g)
15/180	87	138	120	59	129	4,4
30/180	92	138	118	62	128	4,6
60/180	94	138	121	65	130	4,5
300/180	101	141	125	70	133	4,3
600/180	103	143	122	71	133	4,5
15/250	105	139	117	73	128	4,2
30/250	110	145	117	74	131	4,9
60/250	114	146	122	80	134	4,8
120/250	121	150	124	86	137	4,4
15/300	123	147	123	91	135	4,0
60/300	132	154	131	95	143	3,4

As Figuras 5.18 (a) e (b) mostram a influência dos tratamentos térmicos nas temperaturas A_s e A_f , respectivamente. Sabe-se que os fenômenos envolvidos na estabilização da transformação martensítica em LMF são termicamente ativados [29], o que explica a maior mudança no intervalo de transformação de fase quando a temperatura é maior, pois a difusão é um fator chave para a estabilização das fases. Comparando a amostra bruta de atomização com as tratadas por 15 min, é possível observar que A_s aumenta 4 ± 1 °C, 22 ± 1 °C e 40 ± 1 °C para as temperaturas de tratamento de 180 °C, 250 °C e 300 °C, respectivamente, enquanto A_f não aumenta para o tratamento a

180 °C e 250 °C e aumenta em torno de 9 ± 1 °C enquanto tratado a 300 °C . As mudanças em A_s são consideravelmente maiores que em A_f . A Figura 5.18 sugere, também, que as temperaturas de transformação aumentam de uma maneira logarítmica com o tempo do processo. Exemplificando a situação, tem-se que a 180 °C, A_s aumenta de 87 ± 1 para 92 ± 1 °C para 15 e 30 minutos de tratamento, respectivamente, enquanto aumenta de 101 ± 1 para 103 ± 1 °C para 300 e 600 minutos, respectivamente. Em outras palavras, isso significa que existe um tempo de tratamento térmico que atinge um equilíbrio da estabilização para cada temperatura. Este fato corrobora com o papel da temperatura e do tempo na estabilização da martensita.

Como já mencionado, nenhuma mudança significativa na microestrutura foi observada depois dos tratamentos térmicos no que tange os grãos/variantes e presença de outras fases. Contudo, a estabilização da martensita é evidente pelo aumento das temperaturas de transformação (Figura 18 (a) e (b)) , sugerindo que alguma mudança estrutural das fases esteja ocorrendo. Como o ordenamento da estrutura depende da difusão e sabe-se que a difusão dos elementos de liga em Cu-Al-Ni é difícil à temperatura ambiente [91], o ordenamento completo do material não ocorre quando resfriado a taxas moderadas de resfriamento. Entretanto, quando imposta temperatura suficiente através do tratamento térmico, o ordenamento acontece [33]. Uma explicação para o fato de que A_s e A_f atingem um máximo grau de ordenamento para cada temperatura de tratamento, visto na Figura 5.18, é que quando o ordenamento aumenta, a difusão fica dificultada. Isso pode ser explicado pelo fato de que os átomos ocuparão posições específicas e mais estáveis na rede cristalina [91], dificultando seus movimentos. Assim, existem domínios ordenados que são formados durante o tratamento térmico e o tamanho e quantidade destes são definidos pela temperatura. Com isso, altas temperaturas precisam ser impostas para continuar a difusão, mantendo o processo de difusão.

O intervalo $|A_f - A_s|$, mostrado na Figura 5.18 (c) diminui com a imposição de temperatura, já que A_s aumenta a uma taxa maior que A_f . Considerando que $|A_f - A_s|$ está relacionado com a contribuição energética elástica [27], este fato

indica que há mudanças nas energias químicas e não-químicas que envolvem a transformação de fase, como um efeito da estabilização. Utilizando os valores da Tabela 5.5, pode-se usar o calor trocado (Q) entre a amostra e o DSC é possível ver a contribuição de cada energia no ordenamento da estrutura das fases. O calor líquido envolvido no experimento Q, é calculado segunda a equação (5.1) [52]:

$$Q = \int_{A_i}^{A_f} \frac{dq}{dt} \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (5.1)$$

Em que q, T e t são o calor instantâneo absorvido/liberado pelo DSC, temperatura instantânea e tempo. A equação (6) mostra que o valor de Q é calculado com a integração da área do pico de transformação na curva de DSC. Como relatado por Ortin e Planes [51], se estamos lidando com uma transformação que envolve múltiplas interfaces (no caso, interfaces entre as variantes martensíticas) com uma diferença insignificante no calor específico entre a martensita e a austenita ($\Delta C_p = 0$), o calor latente de transformação E_{ch} pode ser obtido pela equação (5.2) [51], em que T_0 é a temperatura de equilíbrio quando $\Delta G_{M-A} = 0$, como já explicitado na revisão bibliográfica.

$$\frac{E_{ch}}{T_0} = \int_{A_s}^{A_f} \frac{dQ_{M-A}}{T} \quad (5.2)$$

Assumindo que no pó utilizado, cuja faixa granulométrica é de 32-45 μm , haja poucos grãos confinados, ou seja, há mais superfície livre que contornos de grãos compartilhados, a contribuição elástica em M_s e em A_f é negligenciável. Desse modo, podemos utilizar a equação (5.3) como uma aproximação para T_0 , que é a temperatura de equilíbrio químico proposta por Tong e Wayman [25, 51, 55]:

$$T_0 = (M_s + A_f)/2 \quad (5.3)$$

Como os valores das temperaturas de transformação para cada estado de estabilização são obtidos pelas curvas de DSC e T_0 é obtida através da equação (5.3), utiliza-se a equação (5.2) para separar o calor latente da reação E_{ch} . A Figura 5.19 (a) mostra os valores calculados para os diferentes tratamentos térmicos. Observa-se que estes diminuem com o aumento do tempo de tratamento para as temperaturas analisadas. Este fato significa que a transformação tem uma menor barreira química para ocorrer, e está relacionado com mudanças estruturais nas fases. Um dos fenômenos de estabilização que se relaciona com mudanças estruturais em LMF é o ordenamento/reordenamento das fases, como já mencionado anteriormente. É de consenso na literatura que as ligas a base de Cu-Al-Ni sofrem dois tipos de fenômenos de ordenamento durante o resfriamento a partir da austenita β em altas temperaturas: B2 e $L2_1$. O ordenamento $L2_1$ acontece a temperaturas abaixo de 380 °C, fato constatado por medidas de DSC em capítulos anteriores. O ordenamento B2 acontece abaixo de aproximadamente 480 °C para composições similares, e foi identificado através de um estudo combinado de difração de nêutrons e DSC [63, 64, 92]. Ele corresponde a um ordenamento dos átomos vizinhos mais próximos e, por isso, é impossível de se evitar mesmo em caso de resfriamento rápido. No presente estudo, como os pós foram produzidos por atomização, eles foram submetidos a uma taxa de resfriamento suficiente para que certo nível de desordem se mantivesse nos vizinhos mais próximos, que corresponderia o ordenamento $L2_1$. Como abaixo de 380 °C o ordenamento $L2_1$ acontece e ele é um processo dependente da difusão, pode-se afirmar que os tratamentos térmicos impostos induzem este ordenamento a acontecer até uma certa saturação. Por isso, como consequência do caráter não difusional da transformação martensítica, em que há um movimento cooperativo dos átomos em pequenas distâncias, a fase martensítica herda o ordenamento atômico obtido no campo austenítico [33]. Este fato explica o que acontece durante o tratamento térmico. Se o ordenamento acontece as fases sofrem estabilização, é razoável afirmar que menos força motriz é necessária no momento da transformação martensítica. Como as temperaturas de transformação são movidas para altas temperaturas

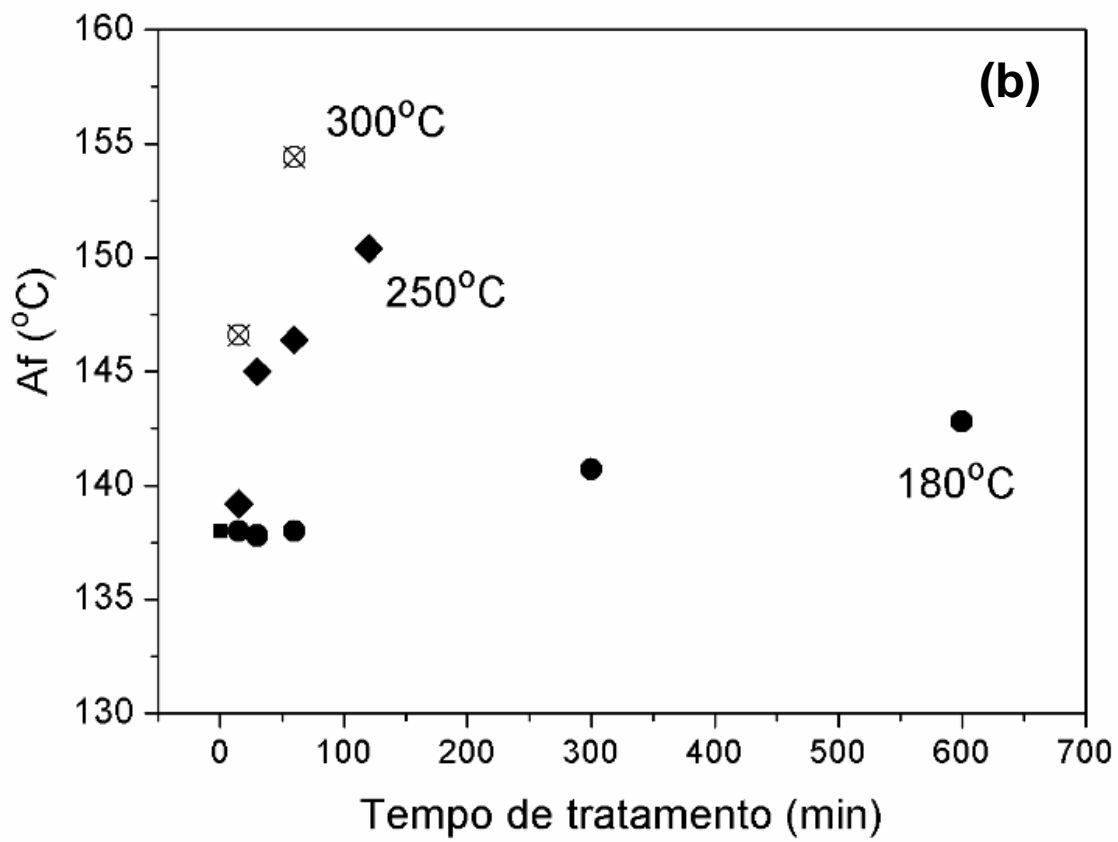
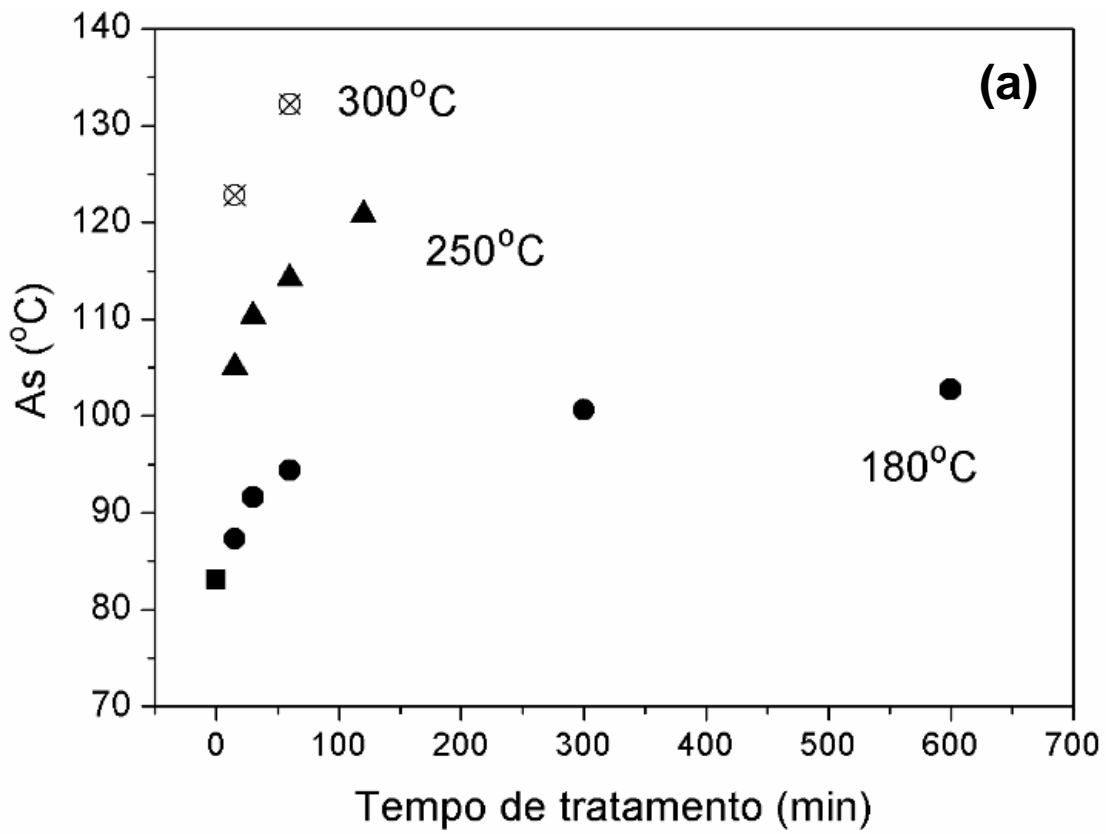
pelo ordenamento, pode-se afirmar que este fenômeno facilita a transformação martensítica, pelo fato de diminuir a barreira química necessária. Portanto, quanto menor é E_{ch} , é de se esperar que uma energia elástica armazenada para manter o equilíbrio termoelástico também seja menor. Este fato é evidente pelo decréscimo no intervalo $|A_f - A_s|$, como mostrado na Figura 5.18 (c).

Para confirmar o que foi dito, o termo elástico da transformação E_{el} e a diferença de entropia da reação precisam ser analisados. Como já se conhece o termo E_{ch} , a entropia pode ser obtida por $E_{ch} = T_c \Delta S$, em que T_c é $(A_f + A_s)/2$ [27]. A Figura 5.19 (b) mostra a influencia dos tratamentos térmicos na entropia. É observado que a variação de entropia também diminui com o aumento tanto da temperatura, quanto do tempo de tratamento, sendo uma boa evidência de um ordenamento atômico na rede cristalina da martensita.

A fim de se determinar E_{el} e o termo dissipativo E_d , a condição de equilíbrio $\Delta G_{ch} + E_{el} = -E_d$ [24] é considerada para a transformação reversa (Martensita para austenita). Assim, são obtidas as expressões $E_{el} = \Delta S (A_f - A_s)$ e $E_d = \Delta S (A_f - M_s)/2$ [27]. A influencia dos tratamentos térmicos nessas componentes é mostrada nas Figuras 5.19 (c) e (d), respectivamente. Neste trabalho, considera-se que toda energia elástica armazenada na transformação direta, seja liberada no sentido reverso. Em vista disso, ambos termos não químicos, E_{el} e E_d , caem como efeito da estabilização, como esperado. O componente elástico decai de 2,8 J/g para a amostra bruta de atomização pra 0,5 J/g quando tratado por 300 °C por 60 minutos, sendo este o menor valor obtido. Para as amostras tratadas a 180 °C, o termo E_{el} decai em taxas maiores para tempos curtos, e se estabiliza para tempos mais longos. Quanto maior é a temperatura de tratamento, mais baixo são os valores de E_{el} para o mesmo tempo de tratamento. Estes fatos estão em completo acordo com o mecanismo de estabilização discutido anteriormente. O componente dissipativo E_d se comporta de maneira similar aos outro, como visto na Figura 5.19 (d).

Portanto, é perceptível que quanto maior o grau de ordenamento, menor a quantidade de energia elástica que precisa ser armazenada para superar a entalpia envolvida. Além do mais, os resultados sugerem que, quando o ordenamento para de aumentar, as energias param de mudar. Com isso, vê-se

uma forte correlação entre o processo de estabilização, as mudanças nas temperaturas de transformação e as energias envolvidas. O decréscimo em E_d relaciona-se com o intervalo $|A_f-M_s|$ e com quão difícil é a movimentação das interfaces. Foi observado que, depois do tratamento térmico a altas temperaturas, o componente E_{ch} se torna mais importante que os outros, por ser uma fração maior na transformação.



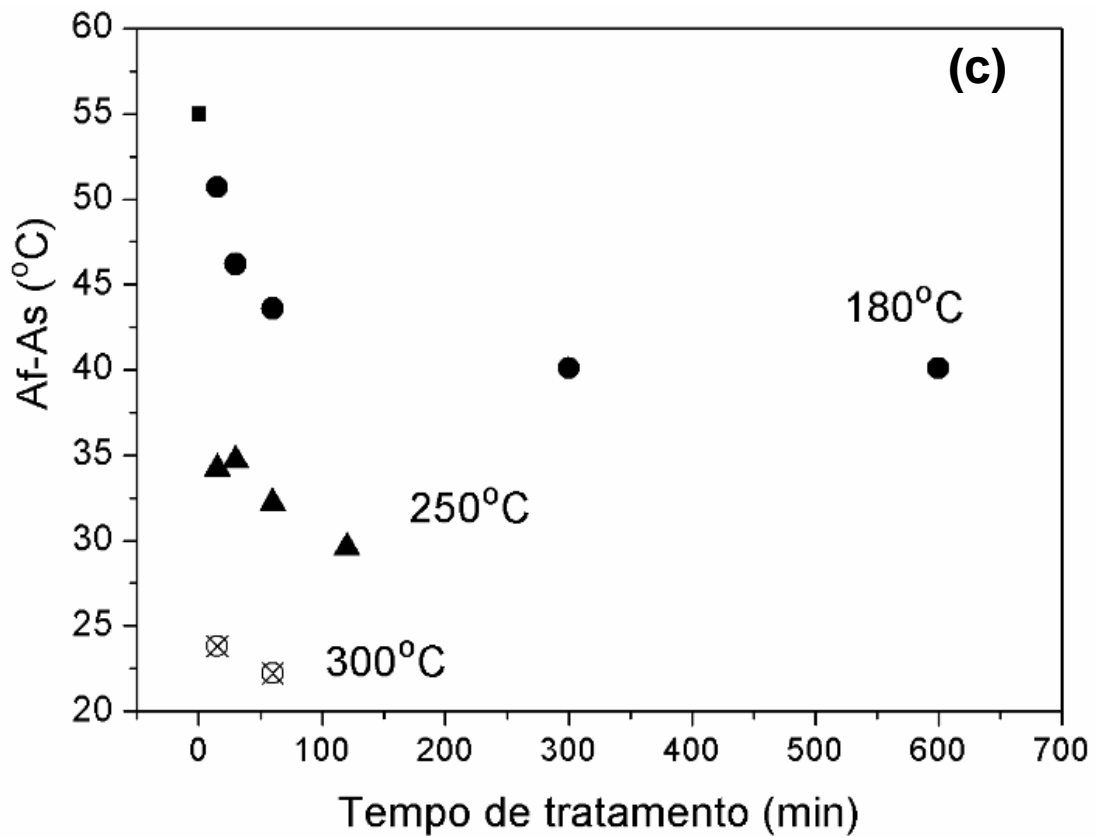
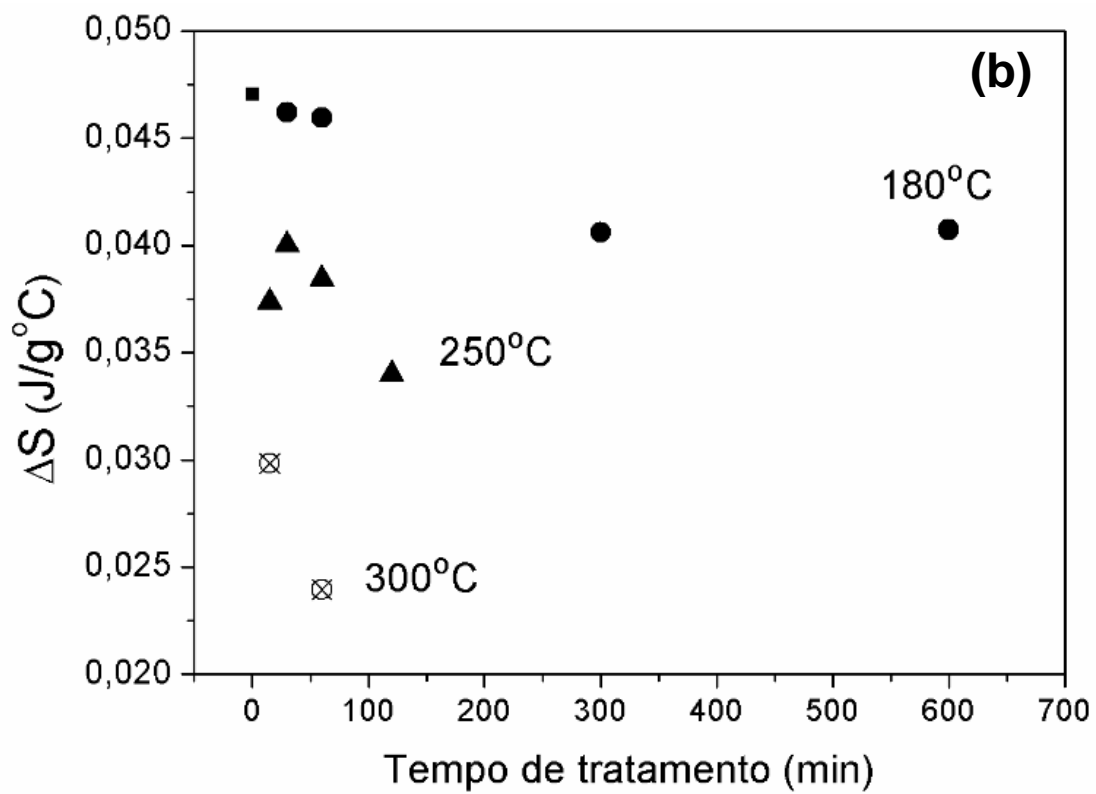
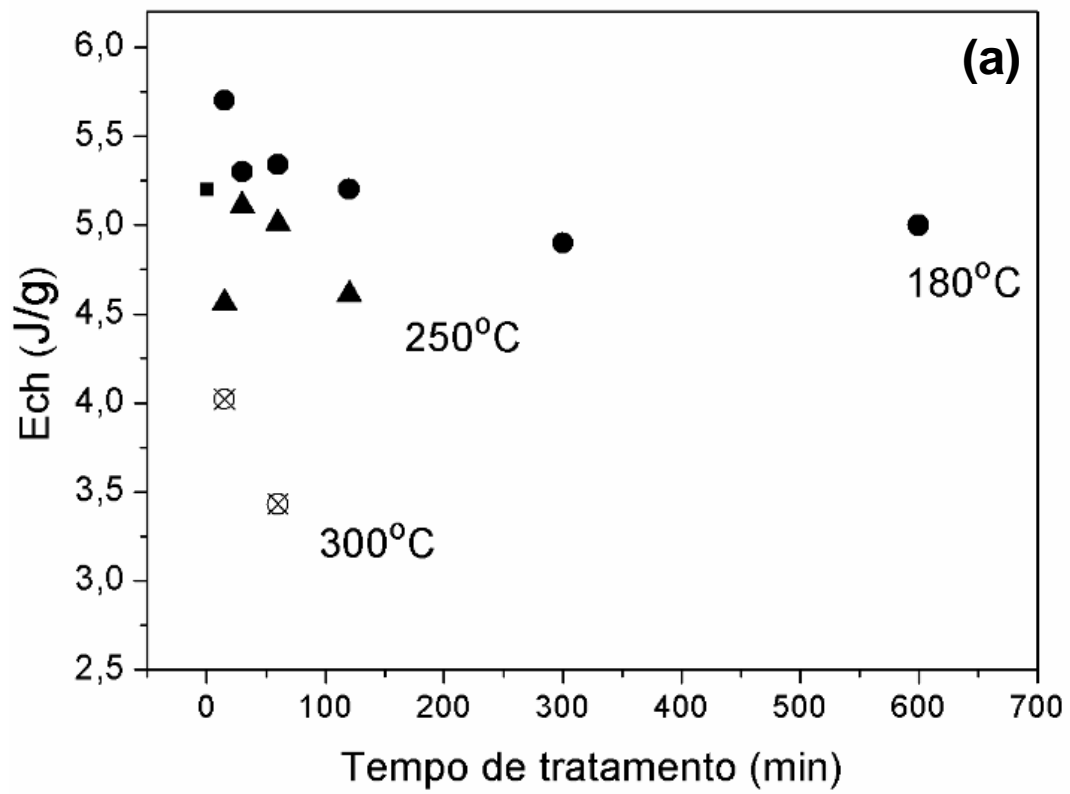


Figura 5.18 - Influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico em (a) A_s , (b) A_f e (c) $A_f - A_s$. As temperaturas de transformação foram obtidas durante o aquecimento (transformação reversa). O símbolo quadrado representa a amostra bruta de atomização em todos os gráficos. O erro experimental é de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.



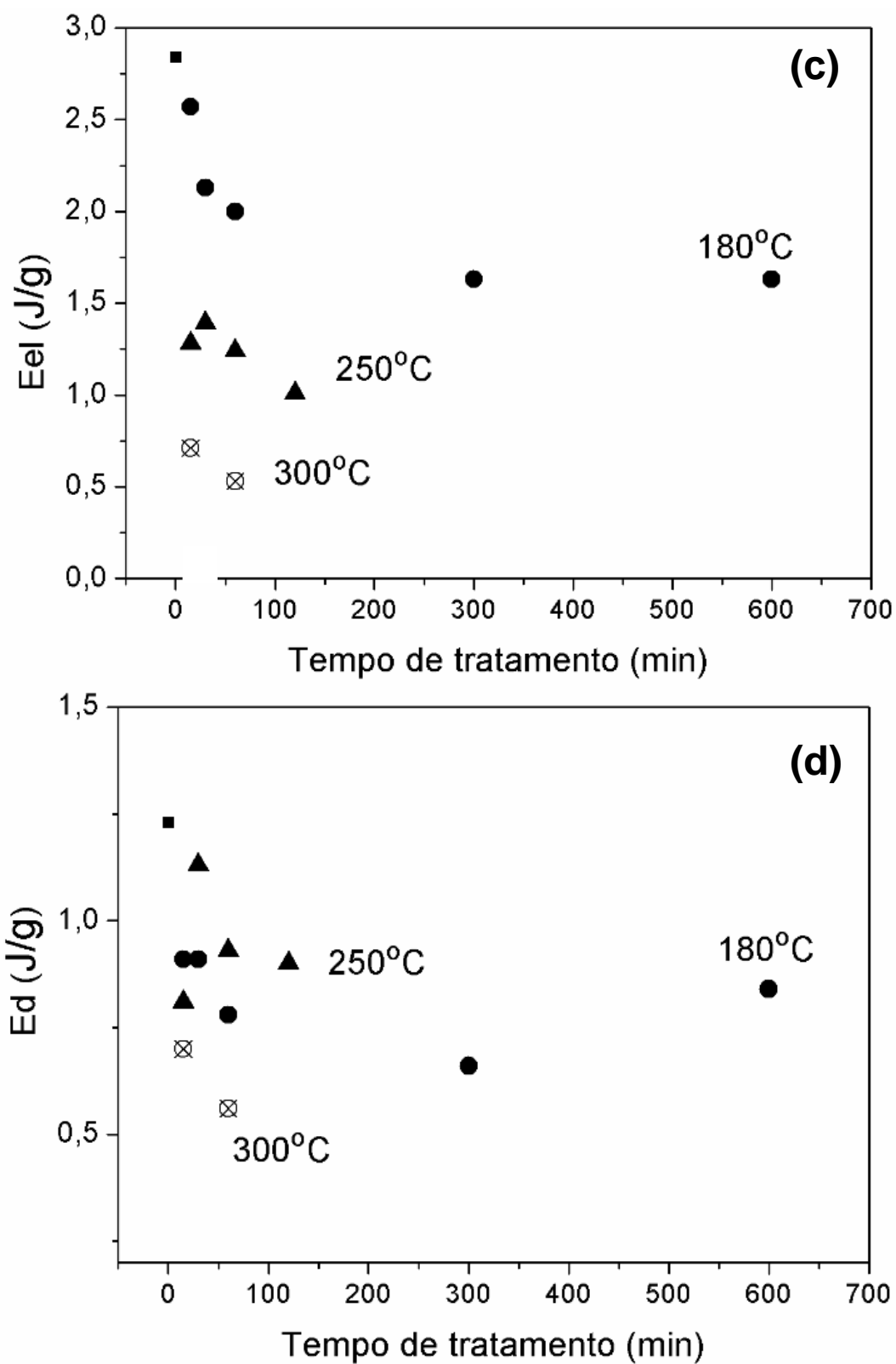


Figura 5.19 - Variação de (a) calor latente E_{ch} , (b) entropia ΔS , (c) energia elástica armazenada E_{el} (d) energia dissipada E_d versus tempo de tratamento

térmico. O símbolo quadrado representa a amostra bruta de atomização em todos os gráficos

- **Mudança na morfologia dos picos com tratamento térmico**

Na Figura 5.20 (a) destaca-se a análise de DSC dos pós na faixa granulométrica de 32-45 μm de brutos de atomização e para pós tratados termicamente, como já mostrados na seção anterior. Para o tratamento a temperaturas mais baixas, como a 180 °C, há uma superposição ou separação da curva de DSC. Autores atribuem essa característica à presença de duas fases martensíticas na estrutura [52, 54, 93-95] e relatam que a transformação a mais baixas temperaturas se atribue à fase monoclinica β' e à temperaturas mais altas à fase ortorrômbica γ' , sendo que a presença destas duas fases depende principalmente da composição da liga. Normalmente, nas análises de DSC esses picos duplos são mais evidentes na transformação reversa e não na transformação direta, como mostrado na Figura 5.20 (b). Uma outra atribuição à essa transformação é que tratamentos térmicos a baixas temperaturas estabilizam a martensita β' em detrimento da γ' [52, 95] e que geralmente as transformações da fase β' para a austenita β são caracterizadas por curvas suaves e contínuas, enquanto que da fase γ' para a β aparecem múltiplos picos descontínuos [54, 59]. Contudo, a razão para esse comportamento que gera dois picos nas curvas de DSC ainda é mal entendida e controversa em alguns aspectos, apesar de deixar claro que dois fenômenos diferentes estão acontecendo durante a transformação.

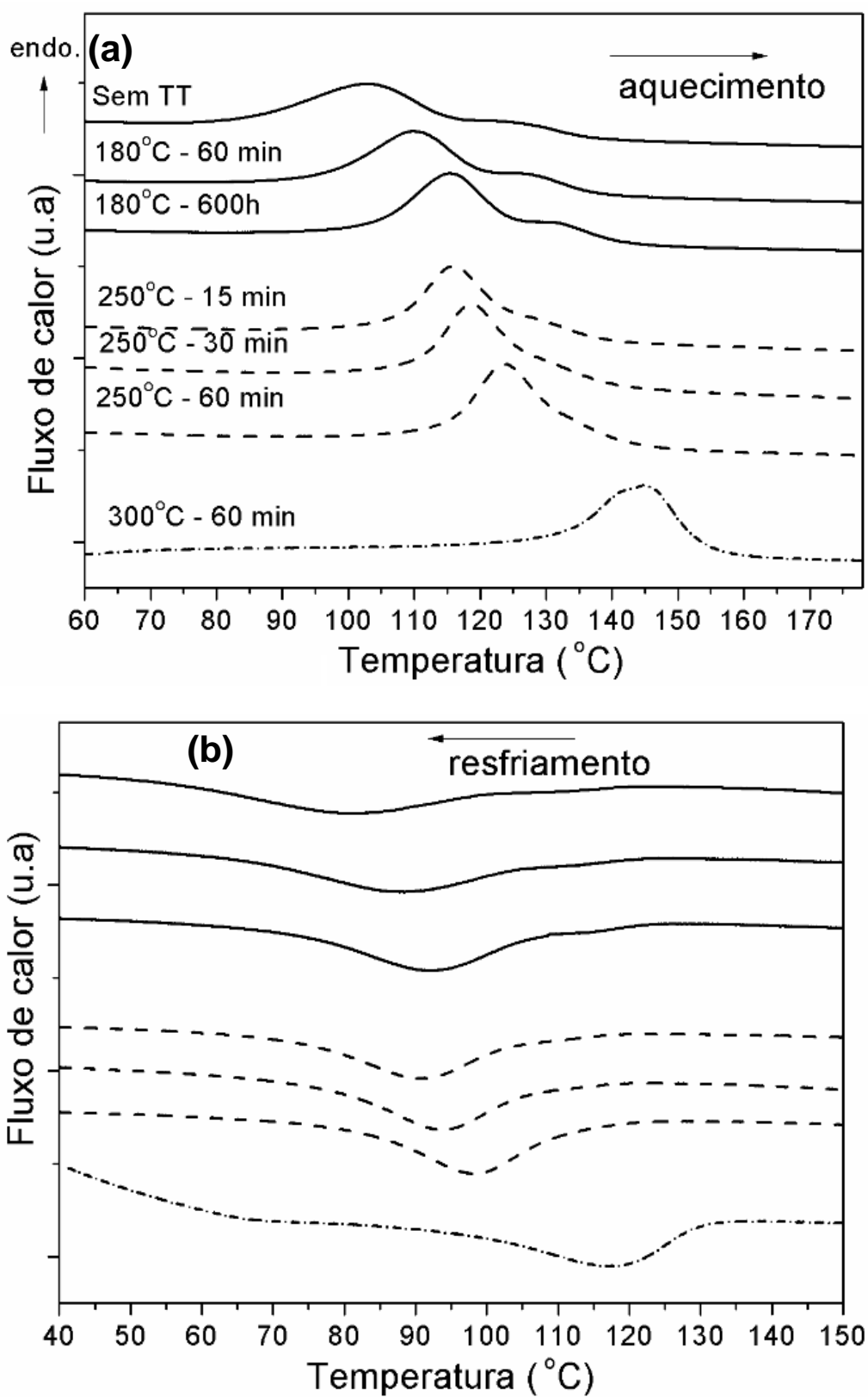
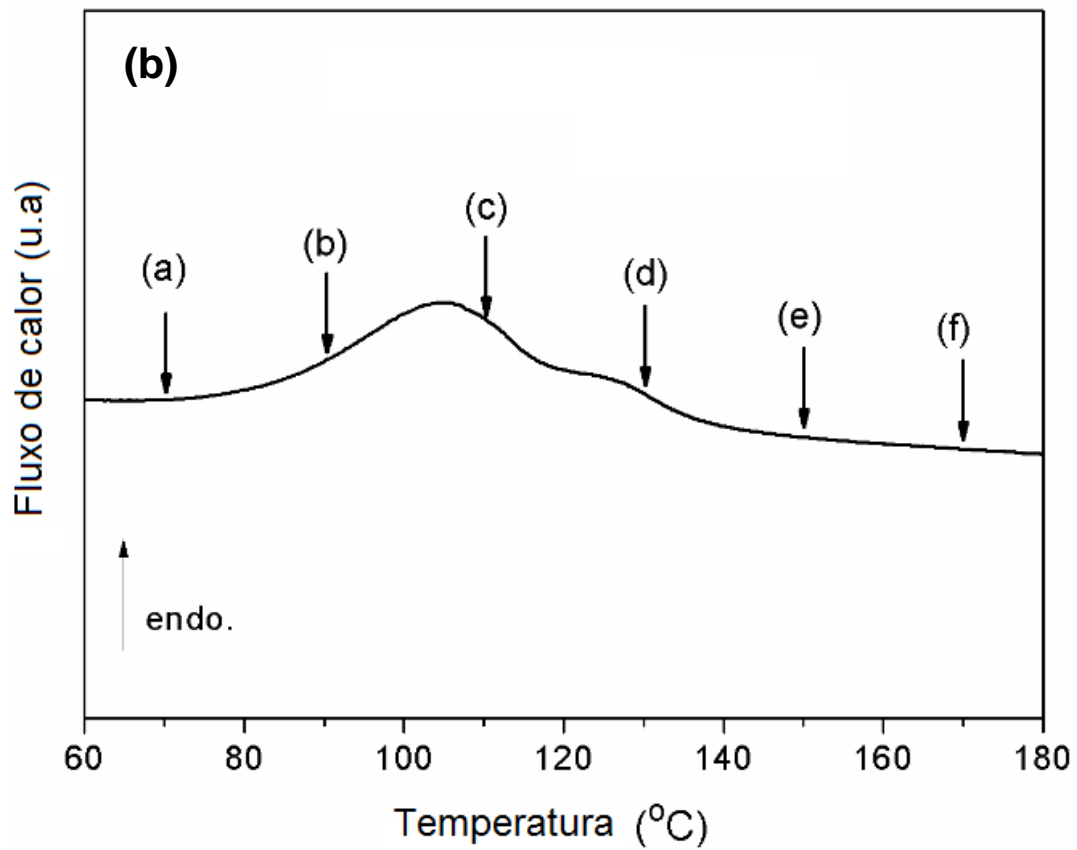
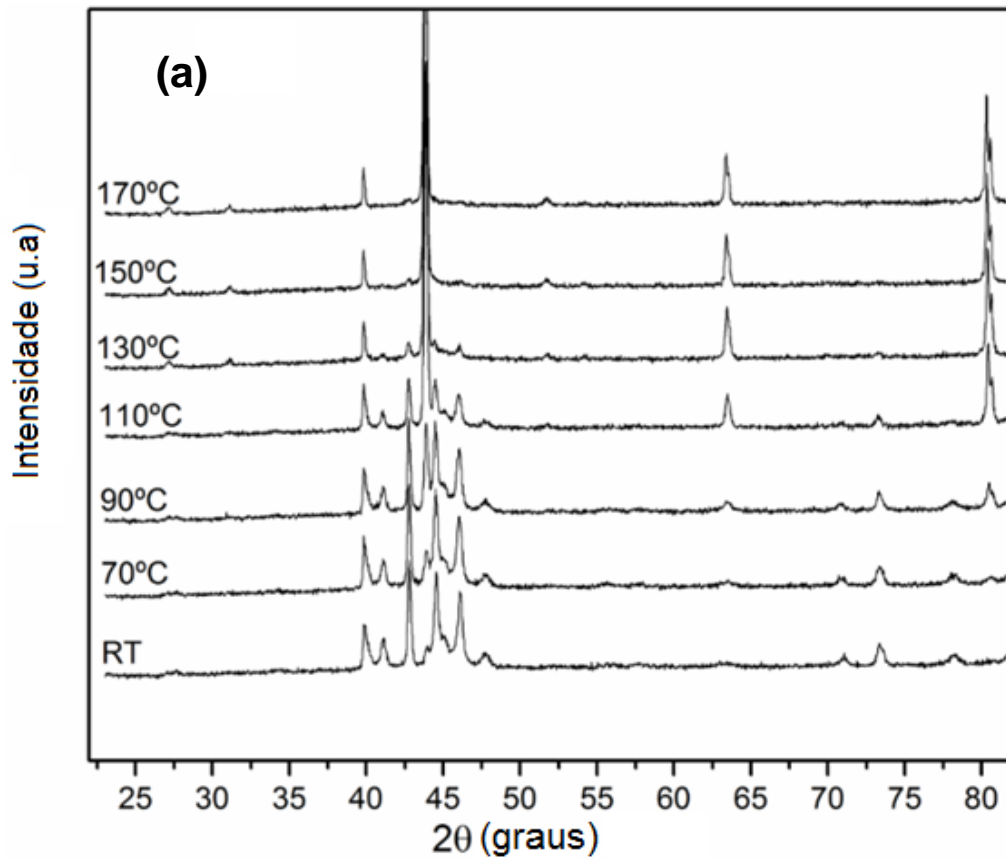


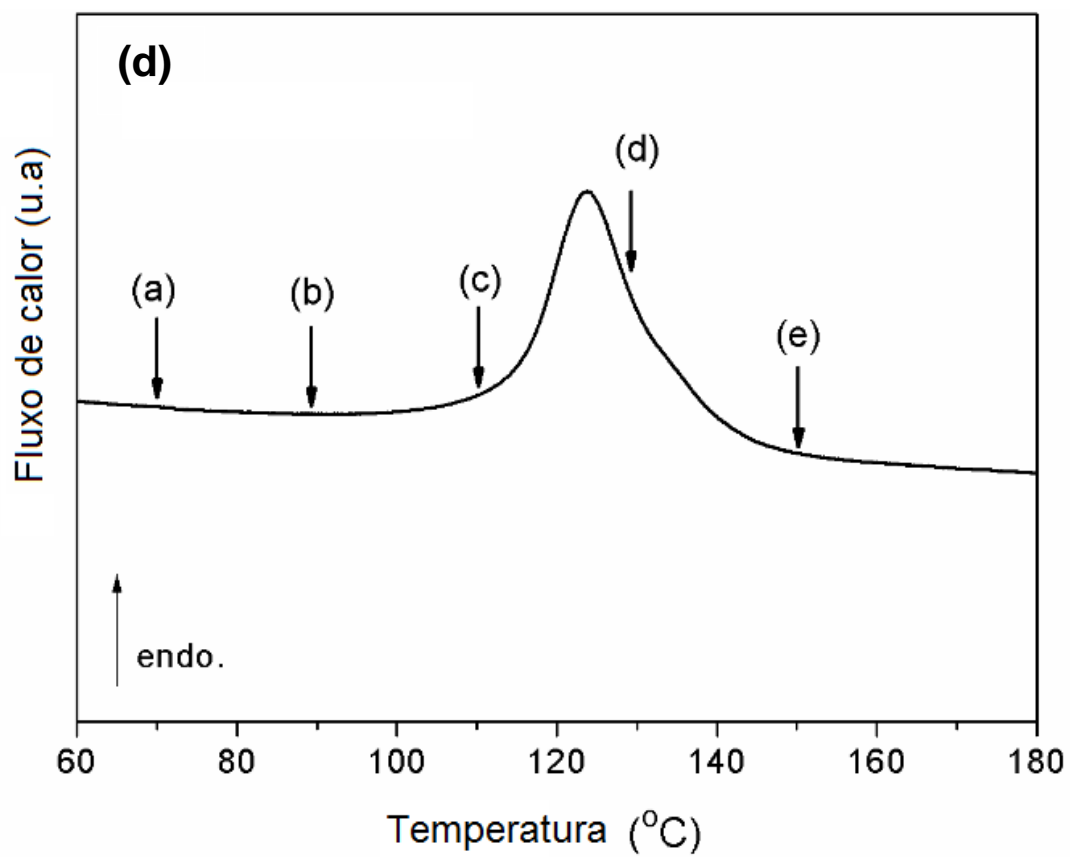
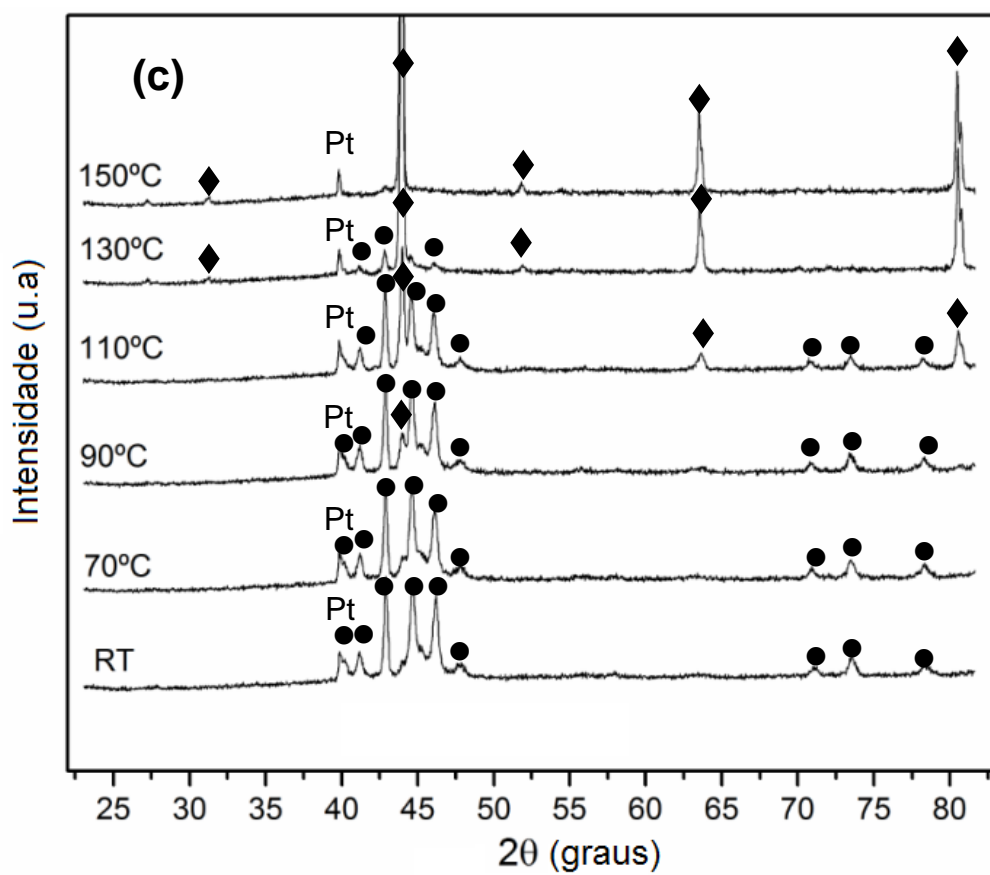
Figura 5.20 - (a) curvas de DSC mostrando a transformação de fase martensita-austenita no aquecimento para amostras brutas de atomização

tratadas termicamente. (b) Transformação no sentido austenita-martensita no resfriamento.

Quando o material é tratado termicamente no campo austenítico como a 180 °C , 250 °C e 300 °C, nota-se que há uma modificação na morfologia e nas posições das transformações de fase, como mostrado na Figura 5.20. Com o intuito de analisar a presença de outras fases presentes na microestrutura foi realizado ensaio de difração de raios-X com aquecimento *in-situ*, visto na Figura 5.21. Nela, as curvas de DSC se situam ao lado da difração correspondente. As flechas nos termogramas indicam a temperatura nas quais foram feitas a análise de raio-X. Para a amostra bruta de atomização, na Figura 5.21 (a) e (b), está presente apenas a fase monoclinica β' à temperatura ambiente, como pode ser comparado com o perfil de difração da Figura 5.22. Como ambas possíveis martensitas de serem formadas possuem estruturas similares, ortorrômbica para a γ' e monoclinica para a β' , muitos picos da análise se superpõem, o que torna a interpretação da difração de raios-X um pouco confusa. Todavia, a ausência de picos intensos próximo de 45,1°; de 59,5° e 79,8° cujos valores para as fases não se superpõem, pode corroborar com o fato de que a fase γ' está ausente ou em fração irrelevante na microestrutura. Com o aquecimento da amostra, os picos da fase β' diminuem gradativamente devido à transformação de fase e dão lugar aos picos referentes à austenita β , nos valores próximos a 43,9°; 63,4°; e 80,2°; cujos valores podem ser aferidos pelo perfil de difração mostrado na Figura 5.22. Vale ressaltar que nenhum fenômeno diferente ocorreu entre 110 °C e 130 °C, que é faixa de temperatura na qual ocorre a superposição dos picos. O pico remanescente próximo à 39,5° que parece não se transformar advém, na verdade, do substrato de Pt utilizado para a análise, que se superpõe a um dos picos da martensita e deve ser desconsiderado na identificação das fases. A difração para a amostra tratada por 1 h a 250°C mostrada na Figura 5.21 (c), cuja curva de DSC correspondente é a curva da Figura 5.21 (d), mostra um comportamento similar na transformação de fase, não havendo nenhum pico adicional referente à outras fases. O mesmo ocorre para a amostra tratada a 300 °C por 1 h, visto na difração da Figura 5.21 (e) referentes às temperaturas

da curva de DSC da Figura 5.21 (f). A diferença entre as curvas de DSC para as diferentes condições, tanto na faixa de temperatura de transformação quanto na morfologia da curva, se deve claramente aos efeitos de estabilização que ocorrem com o tratamento térmico. A estabilização da fase martensítica se deve à mecânicos termicamente ativados, como por exemplo, a ordenação das fases, que depende de difusão dos átomos. Contudo a separação dos picos nos pós brutos de atomização e tratados a 180 °C ainda não é explicado de maneira clara. Esta separação exatamente como ocorre para a presente amostra já foi reportada na literatura apenas para pós [95], nas quais as curvas são suaves e contínuas e foram atribuídas à formação de duas fases, fato grosseiramente baseado em estudos de amostras volumosas [52, 96]. Como pela análise de difração de raios-X não foi detectada nenhuma fase extra em frações significantes além da martensita β' , descarta-se esta possibilidade na superposição dos picos. Alguma possível influência geométrica neste fenômeno também pode ser descartada, já que pela análise dos pós tratados a temperaturas maiores a curva de DSC apresenta apenas um pico, ou, ao menos uma grande diminuição do segundo pico; como o formato dos pós não muda depois de tratamentos térmicos, conclui-se que a contribuição geométrica não gera esta dupla transformação.





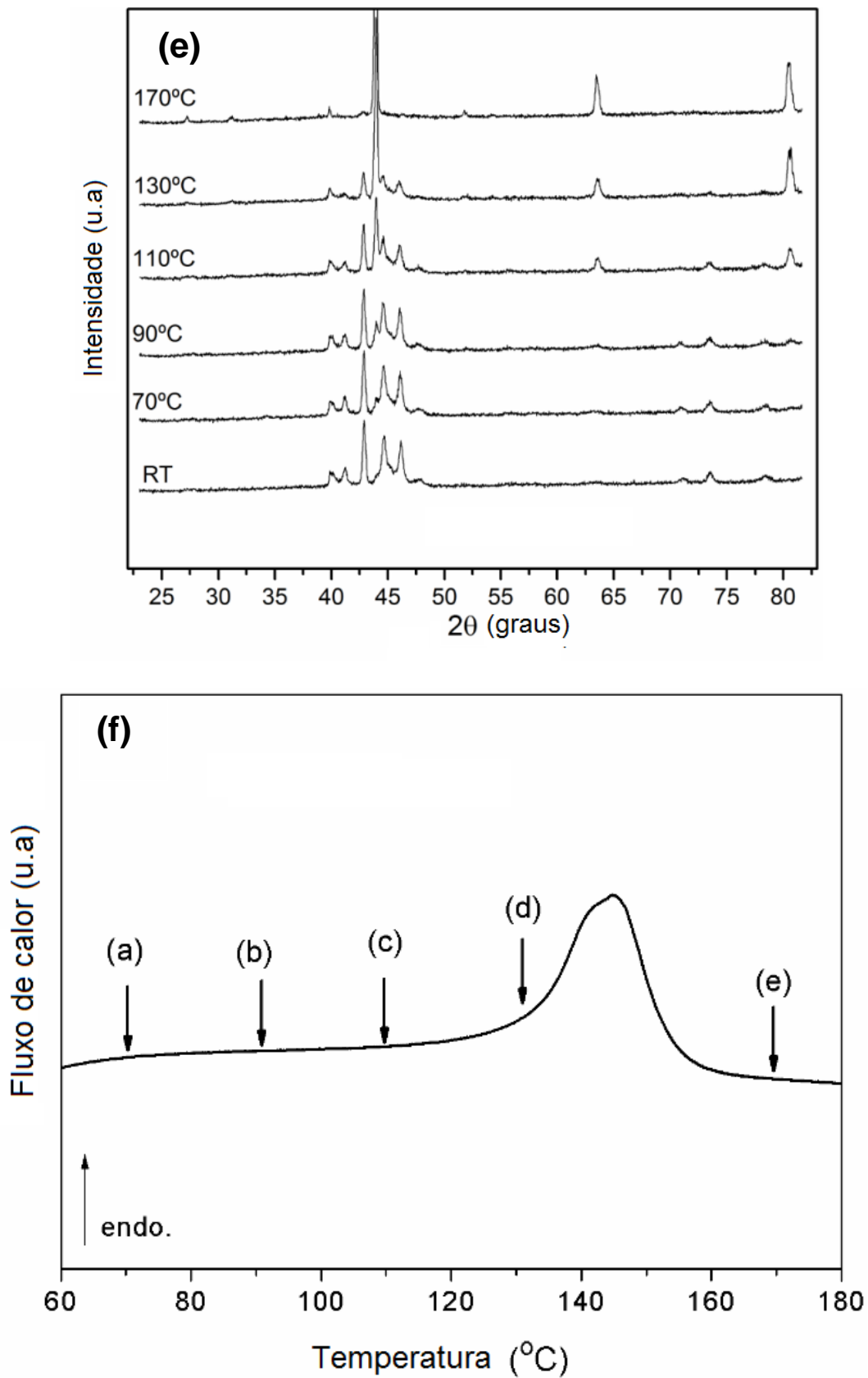


Figura 5.21 - Difração de raios-X com aquecimento *in situ* e curva de DSC correspondente para as amostras nas condições: (a) e (b) brutos de

atomização, (c) e (d) tratados termicamente a 250 °C por 1h, (e) e (f) tratados termicamente a 300 °C por 1 h. Os picos marcados com losangos em (c) se referem à austenita os picos marcados com esferas pertencem à martensita β' .

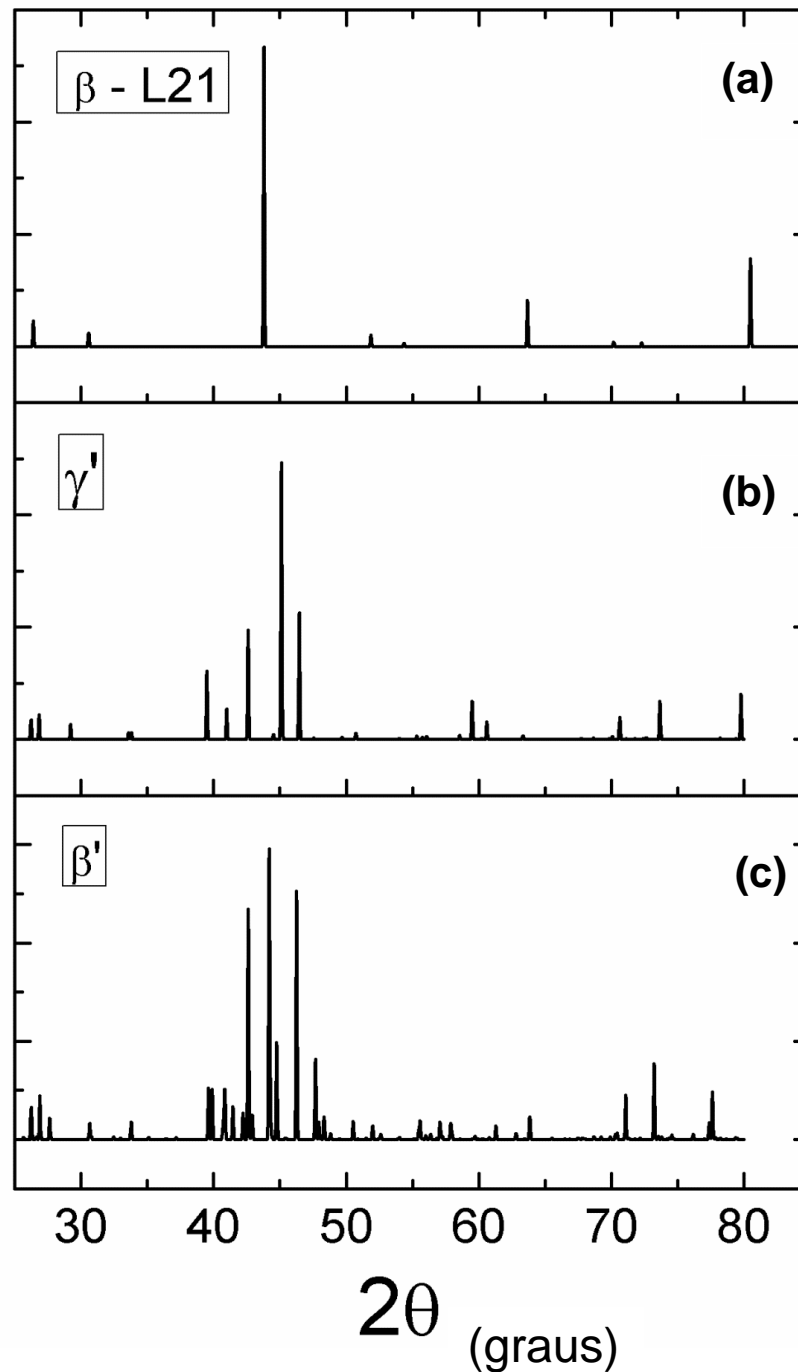


Figura 5.22 - Perfis de difração das fases (a) austenítica β , (b) martensita γ' e (c) martensita β' .

Com o intuito de aferir possíveis diferenças composicionais no pó, que poderiam gerar diferentes faixa de temperatura de transformação de fase, foi feito um mapeamento composicional de EDS em uma partícula de pó, como mostrado na Figura 5.23. Observa-se que não há heterogeneidade composicional significativa nas regiões da partícula analisada. O único elemento que se concentra em menor fração no contorno de grão é o Al, todavia esse fato não seria suficiente para acarretar os dois momentos de transformação. A tabela anexa à figura mostra a soma composicional de todas as varreduras do mapeamento. Para analisar se há alguma mudança composicional de forma radial na partícula foi feito um EDS em linha em 6 pontos de fora para dentro do pó (Figura 5.24). Os gráficos representam a porcentagem em massa de cada elemento em cada ponto e a linha pontilhada é a média composicional dos pontos analisados. Percebe-se que quanto mais perto da superfície da partícula maior é a concentração de Al, enquanto menor é a porcentagem de Cu. O contrário ocorre afastando-se da superfície do pó. Esse fato pode indicar que, mesmo não havendo grandes diferenças composicionais no pó, há um certo gradiente de concentração de Cu e Al, com diferença de 1% em peso para ambos elementos.

Com isso, até o presente momento não houve esclarecimento do motivo da separação dos picos na curva de DSC. Por isso, uma análise microestrutural mais profunda foi necessária a fim de verificar a presença de outras fases em nível nanométrico e outras características microestruturais da martensita. Assim, foram feitas análises em MET nos pós brutos de atomização e nos pós tratados por 1 h a 250 °C. As micrografias para as condições previamente são vistas nas Figuras 5.25 e 5.26, respectivamente.

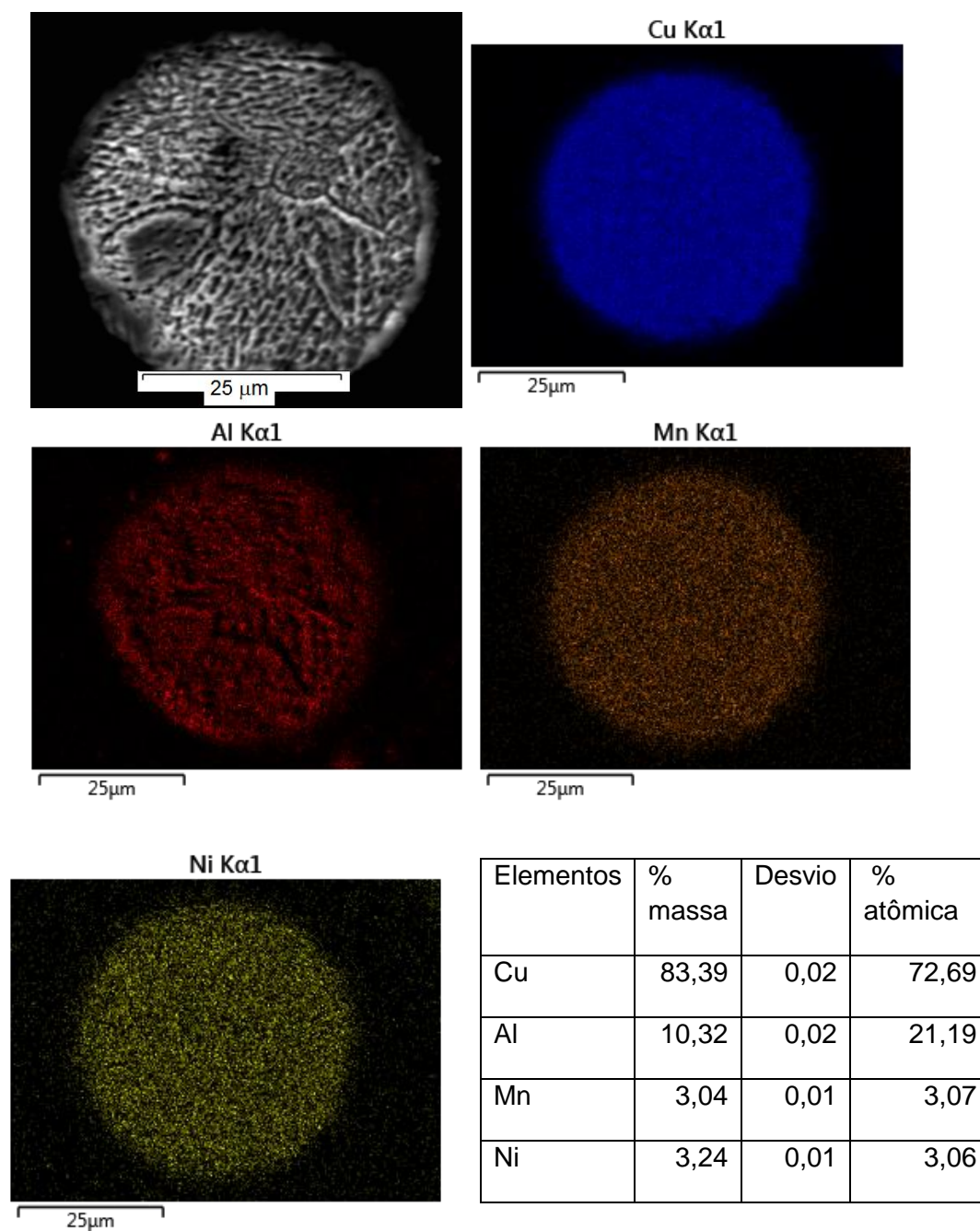


Figura 5.23 - Micrografia em MEV no pó bruto de atomização com sinal SE e mapeamento de EDS para os elementos Cu, Al, Ni e Mn.

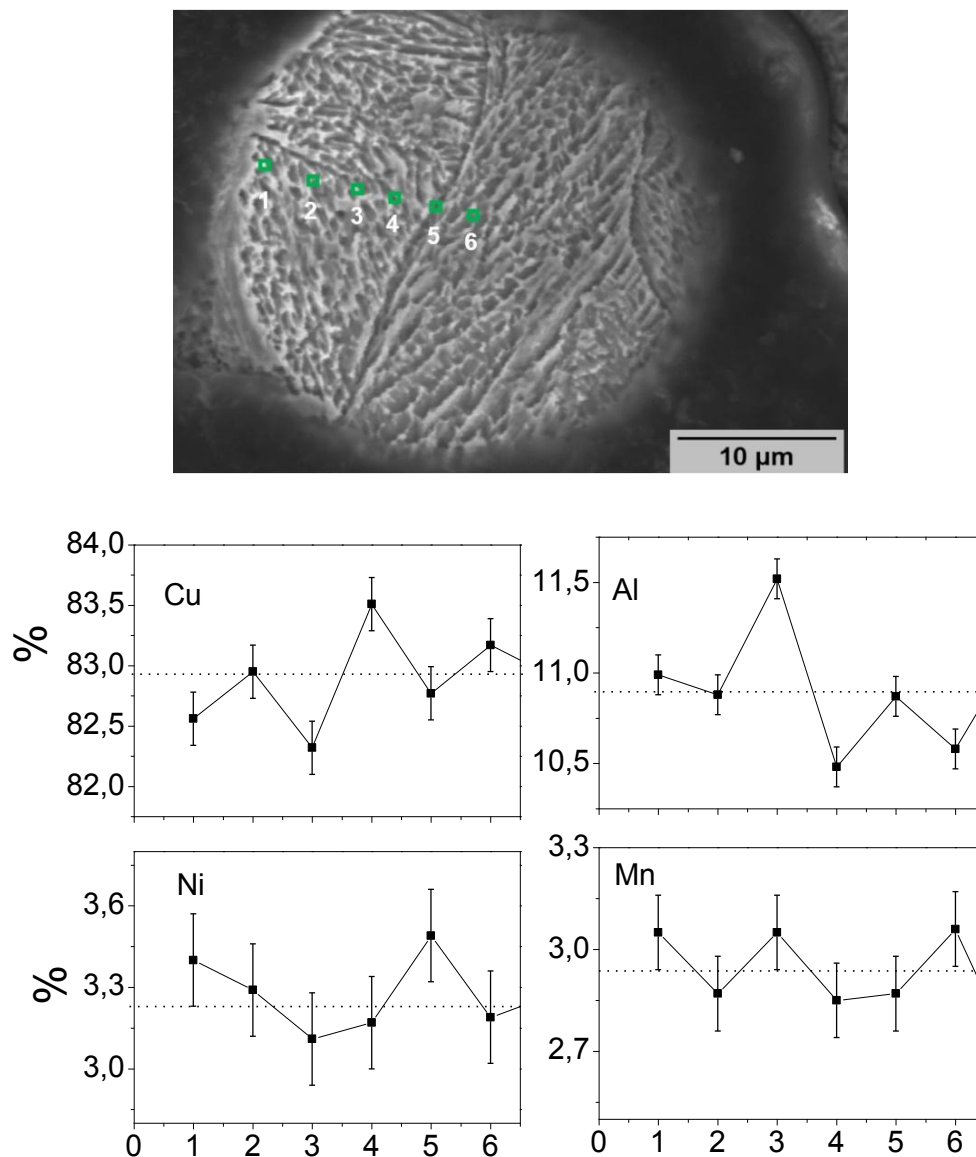


Figura 5.24 - Micrografia em MEV no pó bruto de atomização com sinal SE e varredura em linha de EDS para os elementos Cu, Al, Ni e Mn, com % em peso.

Uma característica marcante nos pós brutos de atomização é a alta concentração de discordâncias na interface entre as diferentes variantes de martensita. As lamelas presentes na microestrutura possuem heterogeneidade de tamanho, porém estas estão na ordem de 0,5 μm. Tanto a presença de discordâncias quanto o tamanho das lamelas influenciam nas características de transformação de fase. O que se pode aferir baseado na presença de

discordâncias nas amostras é que existem tensões residuais advindas do processo. O fato de que em ligas com memória de forma o deslizamento das discordâncias não seja o mecanismo de deformação predominante, pode-se supor que estas não possuem mobilidade na rede cristalina, fato que pode ser deletério para a transformação martensítica no que tange às energias usadas para movimentação das interfaces. Além disso, pelo fato de as lamelas martensíticas presentes estarem razoavelmente grosseiras, pode-se dizer que a autoacomodação das variantes na hora do processamento dos pós foi prejudicada, necessitando assim de um maior acúmulo de energia na microestrutura, o que pode ter causado o aparecimento de um grande número de discordâncias a partir das interfaces das variantes. Além destas, são criados outros tipos de defeitos no processamento, como vacâncias, e o impedimento do ordenamento em um certo nível, já que a martensita herda o ordenamento da austenita previamente formada [64, 69]. As tensões residuais nos pós brutos de atomização, assim como as discordâncias, não foram eliminados a tratamentos a 180 °C, por questões termodinâmicas ou mesmo cinéticas para os tempos de tratamento utilizados. Assim a microestrutura possui tensões em certas regiões que estabilizariam a formação da martensita e promovem sua formação a uma temperatura mais alta, gerando o pico duplo. Pelo fato de a energia elástica agir como uma barreira na transformação direta (austenita para martensita) e ser uma força motriz na transformação reversa (martensita para austenita), o pico que ocorre a mais altas temperaturas é referente às martensitas estabilizadas pela tensão residual, já que precisam acumular uma menor quantidade de energia elástica para acomodar as variantes de martensita, pois contam com a tensão residual como parte da força motriz. A Figura 5.27 representa a deconvolução da curva de DSC para a amostra bruta de atomização. Nela, pode-se observar que o intervalo de histerese elástica referente ao pico 1 é $|A_{f1}-A_{s1}| = 38$ °C, enquanto para o pico 2 é $|A_{f2}-A_{s2}| = 20$ °C, o que provaria um menor acúmulo de energia elástica para o pico 2. Com a imposição de tratamentos térmicos a maiores temperaturas, os defeitos são eliminados, assim como as tensões residuais. Com a eliminação das tensões na microestrutura, as lamelas das variantes se autoacomodam de

uma maneira homogênea através do acúmulo de energia elástica, diminuindo o tamanho das lamelas e obtendo-se uma distribuição de tamanho mais homogênea, como visto na micrografia da Figura 5.26, resultando em uma transformação de fase em 1 só etapa.

Nas amostras tratadas termicamente observa-se também, além da mudança na morfologia das curvas, um aumento nas temperaturas de transformação, o que é gerado por um aumento na temperatura de equilíbrio T_0 . A Figura 5.28 mostra o cálculo da diferença da energia livre de Gibbs ΔG_{ch} entre as fases martensíticas e austeníticas. Para amostras livres de tensão externa, ΔG_{ch} a uma temperatura T pode ser representado pela expressão [17]:

$$\Delta G_{ch} = (-\Delta S_0)(T - T_0) + \rho \Delta C_p [T - T_0 - T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)],$$

em que ΔS_0 é a diferença de entropia da austenita e da martensita, ρ é a densidade e C_p o calor específico do material. Como assumimos que a diferença ΔC_p entre as fases é nula, temos que a expressão é reduzida para $\Delta G_{ch} = (-\Delta S_0)(T - T_0)$, na qual quando $T > T_0$, $\Delta G_{ch} > 0$, a austenita é a fase favorecida, enquanto $T < T_0$, $\Delta G_{ch} < 0$, a martensita é a fase favorecida. Assim, a Figura 5.28 (a) mostra que o valor de T_0 (no qual $\Delta G_{ch} = 0$) aumenta com a temperatura e o tratamento. Com isso, pode-se dizer que durante o tratamento térmico dos pós no campo austenítico, acontecem dois fenômenos paralelos:

1. O primeiro relaciona-se ao ordenamento das fases, que move a faixa de transformação de fase para maiores temperaturas, como discutido na seção anterior.
2. A eliminação de defeitos e da tensão residual, que influencia no acúmulo de energia elástica, mudando a morfologia das curvas na análise térmica.

Vale ressaltar que para a amostra bruta de atomização há uma diferença nas curvas do primeiro ciclo de DSC e outros ciclos térmicos. Como mostrado em nas Figuras 5.28 (b) e (c), há uma leve diminuição em T_0 do primeiro para o segundo ciclo, que pode ser atribuído por defeitos como vacâncias advindas do processo de atomização, que obtêm energia necessária para serem aniquiladas na temperatura da ciclagem.

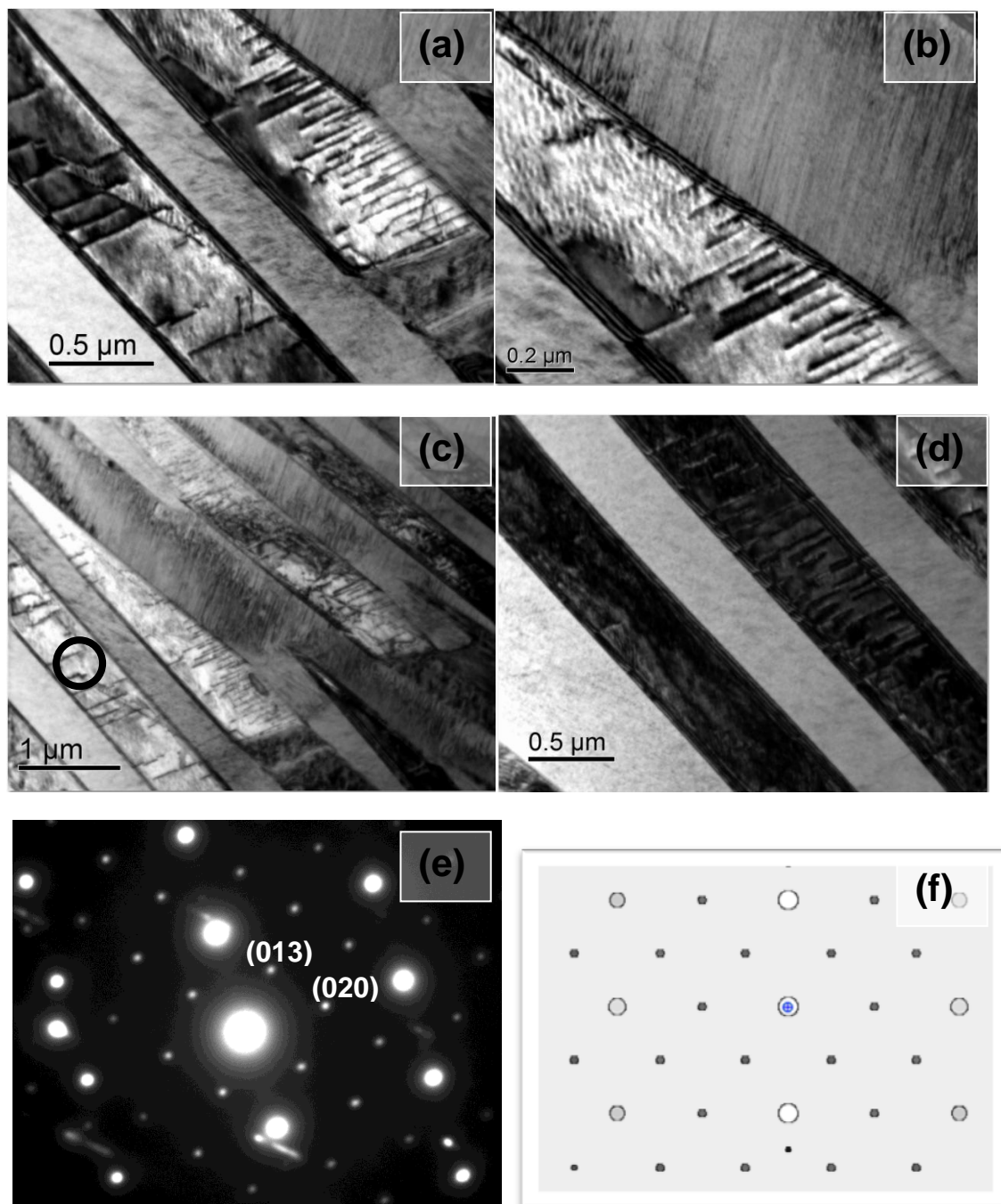


Figura 5.25 - (a-d) Micrografias em campo claro para o pó bruto de atomização. (e) Difração de elétrons por área selecionada no eixo de zona [100] tirado da região maracada com um círculo na imagem (f). A simulação representativa de uma difração de elétrons no eixo de zona [100] da fase monoclinica β' feita no *software* Jems.

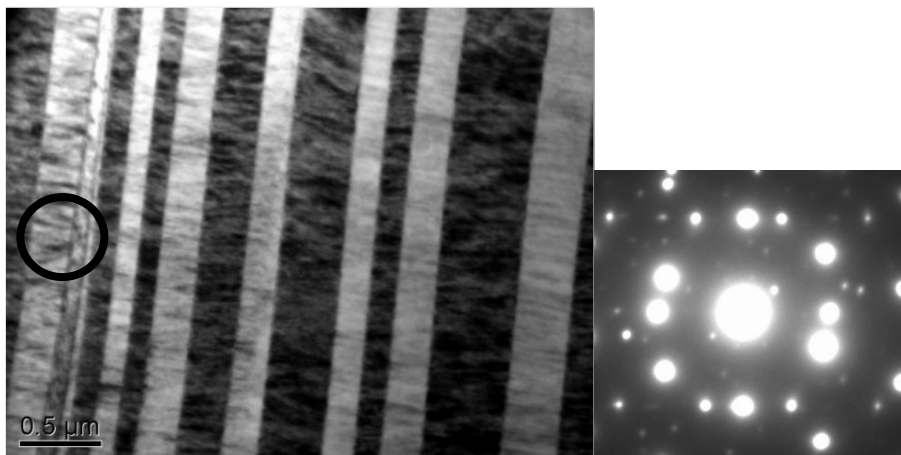


Figura 5.26 - Micrografia em campo claro do pó tratado termicamente a 250 °C por 1 h.

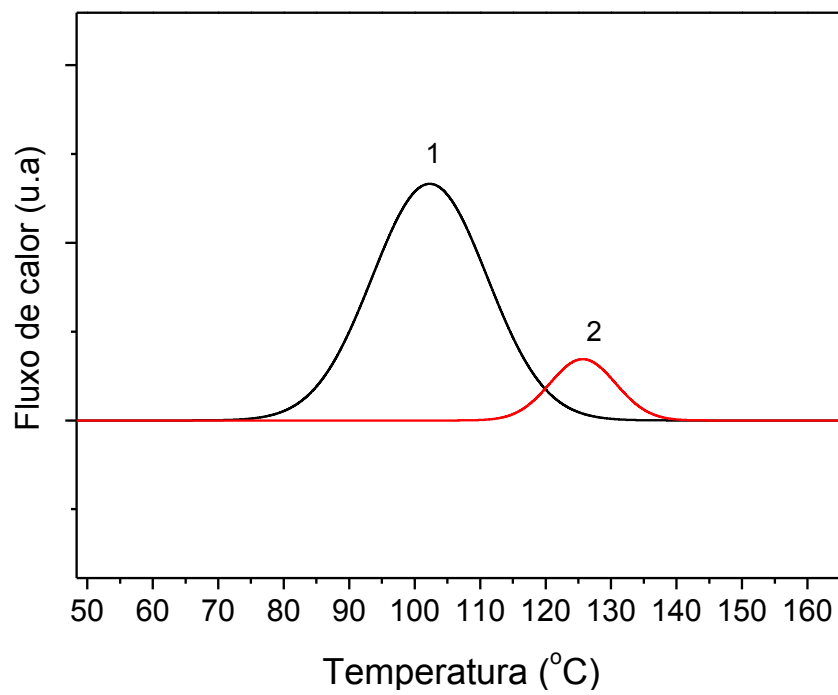
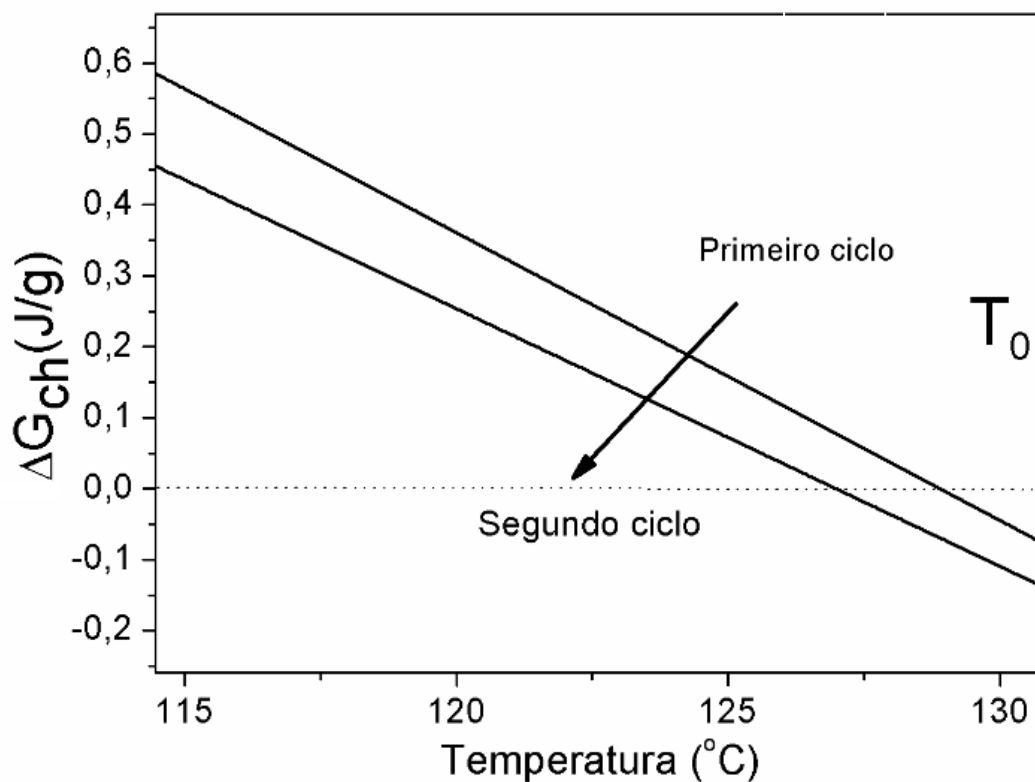
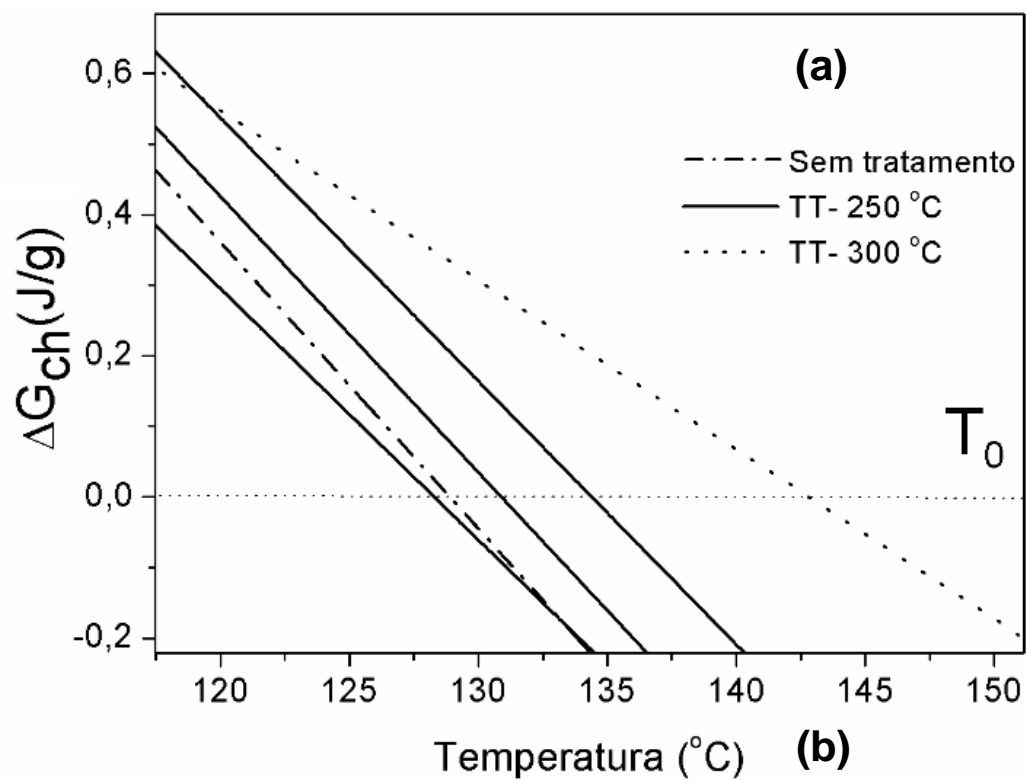


Figura 5.27 - Deconvolução dos picos para o pó bruto de atomização.



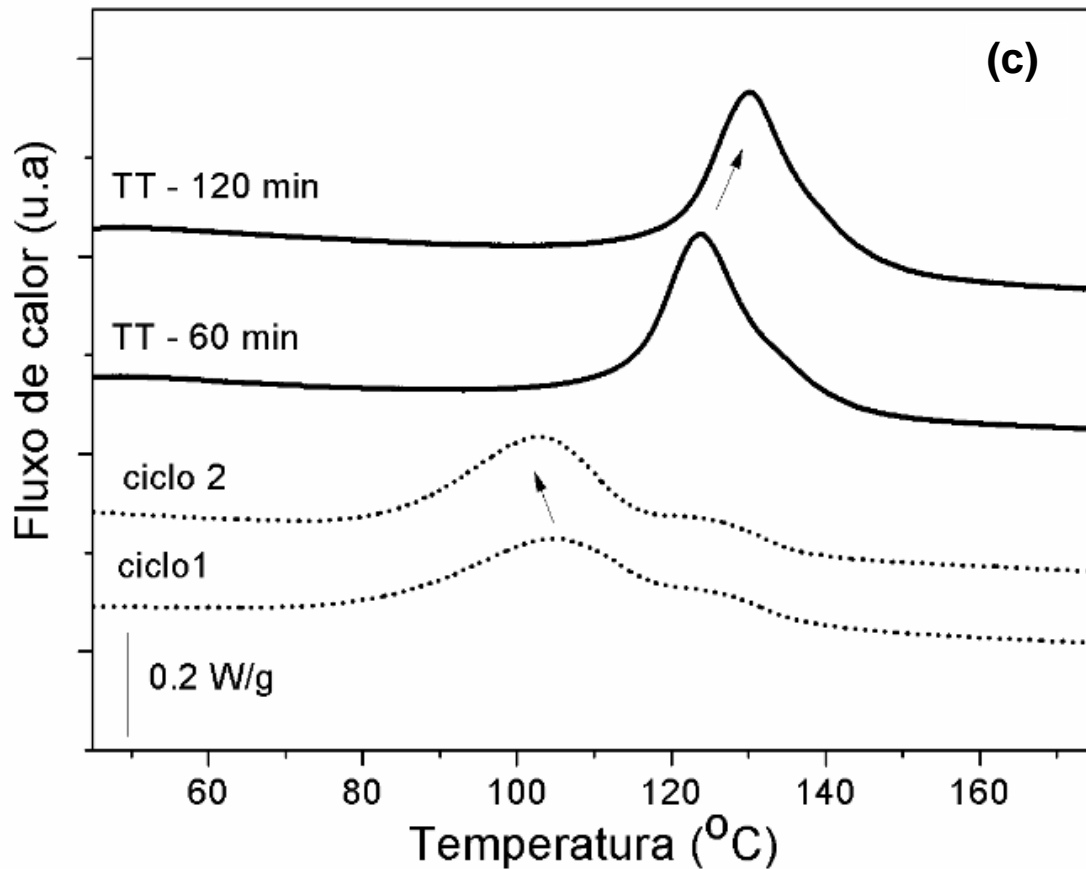


Figura 5.28 - (a) ΔG_{ch} para o pó bruto de atomização e tratado termicamente, (b) ΔG_{ch} para o primeiro e o segundo ciclo térmico e (c) curvas de DSC para o primeiro e segundo ciclo térmico e para amostras tratadas termicamente.

5.4 Propriedades mecânicas e funcionais

Com o intuito de analisar as propriedades funcionais de memória de forma de uma nova liga, a Figura 5.29 (a) mostra a microestrutura geral do material de composição nominal Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (% peso) processado por conformação por spray, bruto de fusão. Vê-se que o material obtido tem tamanho de grão e morfologia homogêneos, sendo o primeiro com valor de $24.1 \pm 1.4 \mu\text{m}$ e formato equiaxial. As ripas das diferentes variantes de martensita encontram-se no interior dos grãos originados no campo austenítico e são vistas com mais detalhe na Figura 5.29 (b). Sabe-se que pela relação cristalográfica entre a fase austenítica e martensítica podem ser formadas 24

diferentes variantes em um único grão. Através dos mapas de EDS retirados da região enquadrada na Figura 5.29 (b) vê-se que há uma segregação do elemento Nb em certas regiões, principalmente nos arredores dos contornos de grão. Porém nenhuma fase adicional à martensita monoclínica β' foi detectada por difração de raios-X, como mostrado na Figura 5.30.

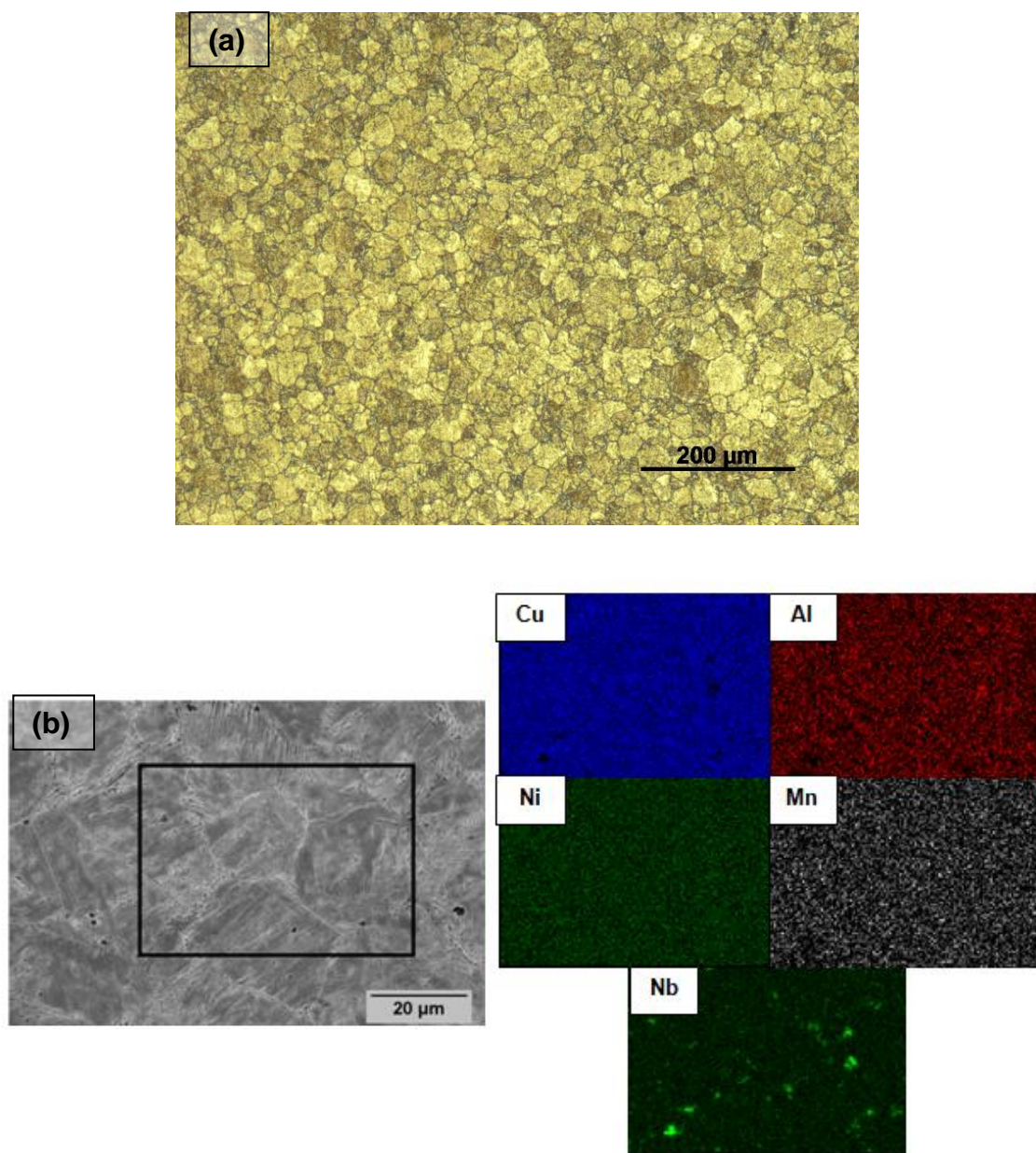


Figura 5.29 - (a) Micrografia geral por MO; (b) micrografia em por MEV e os respectivos mapas de EDS

Uma análise mais detalhada da microestrutura por MET na Figura 5.31(a) revela martensitas com as variantes macladas com lamelas da ordem de 100 nm, característica típica de martensitas que apresentam o efeito de termoelasticidade. Através das difrações elétrons nas figuras anexas (b) e (c) identificou-se a fase β' em seu eixo de zona [100].

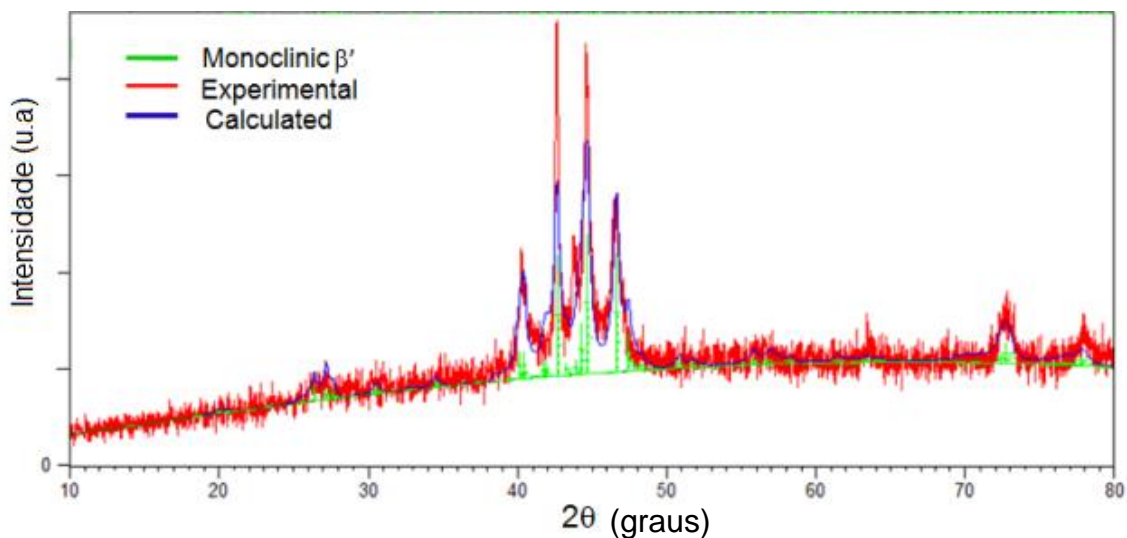


Figura 5.30 - Difração de raios-X para a composição Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (% peso)

Com o intuito de identificar as temperaturas de transformação forma realizados ensaios de DSC na liga bruta de fusão. A curva mostrada na Figura 5.32 apresenta um pico endotérmico na etapa de aquecimento, caracterizando a transformação reversa, e um pico endotérmico, caracterizando a transformação no sentido direto. A Tabela 5.6 mostra os valores das temperaturas A_s , A_f , M_s , A_f-A_s , A_f-M_s ($^{\circ}\text{C}$) do segundo ciclo térmico da análise, que foram pegos devido à eliminação de defeitos como vacâncias e discordâncias advindas do processo. Os valores observados para A_s e A_f foram $94\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $195\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Vale a pena ressaltar que as temperaturas de transformação são afetadas pelo tamanho de grão, da maneira que quanto maior o tamanho de grão, maiores serão as temperaturas de transformação [2]. Contudo, os valores obtidos para esta liga se mantém altos, mesmo com os

grãos refinados, fato que pode contribuir para melhores propriedades mecânicas. O valor do intervalo ($A_f - A_s$), que é relacionado com a energia elástica de acomodação das variantes martensíticas [27, 97], e por consequência com a facilidade com que a transformação ocorre, foi aproximadamente 101 °C e pode ser considerado um valor alto de histerese elástica. A energia elástica calculada pela expressão $E_{el} = \Delta S (A_f - A_s)$ [27, 97] é de 3,8 J/g. A componente não reversível E_d , que pode ser relacionada com a capacidade de amortecimento (*damping*) da liga, e calculada pela expressão $\Delta S(A_f - M_s)/2$ [27, 97] é de 1,3 J/g. Os valores de E_{el} and E_d para composições similares porém sem a adição de Nb é de 0,6 J/g and 0,3 J/g [7], respectivamente. Assim, vê-se que a adição de quantidades pequenas de Nb faz com que a transformação seja dificultada, fazendo com que energia elástica e a de fricção aumentem. Um fator que pode explicar o aumento em E_d é a presença de martensitas macladas refinadas (em torno de 100 nm) na microestrutura, fazendo com que a quantidade de interface entre estas seja maior. Isso dificulta a movimentação das interfaces, fazendo com que a energia de fricção seja maior [95]. As ripas refinadas também influenciam nas propriedades mecânicas, como será discutido posteriormente.

Outro parâmetro importante no desenvolvimento de ligas com memória de forma é a razão M_s/T_m , introduzida por Otsuka and Ren [98]. Esta é utilizada para avaliar a susceptibilidade de envelhecimento da martensita, considerando as mudanças de temperatura de transformação de fase na temperatura de uso do material. Assim, ele é um fenômeno deletério para as LMF. Como ele depende da difusão, quanto menor a razão M_s/T_m , maior é a possibilidade de envelhecimento que a liga apresenta, já que M_s está mais próxima de T_m , indicando uma maior facilidade de difusão. Como mostrado na Tabela 5.6, $T_m = 1002$ °C e $M_s = 124.8$ °C. Com isso, $M_s/T_m = 0,124$; valor que é comparável aos obtidos para as ligas a base de NiTi, que estão em torno de 0,19. Segundo Niendorf *et al* [99], quando $M_s/T_m < 0.2$ a estabilização da martensita não é um problema relevante, sendo essa hábil para ser utilizada nos intervalos de temperatura nos quais a transformação de fase acontece e, por consequência, o efeito de memória de forma.

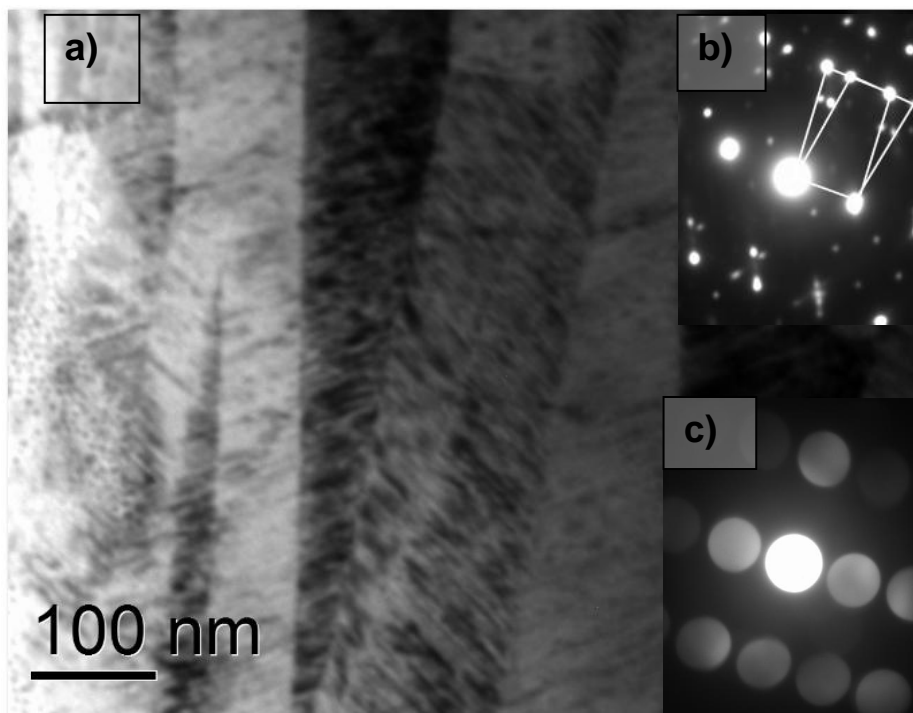


Figura 5.31 - Micrografia de MET para a amostra bruta de fusão: (a) Imagem de campo claro mostrando a microestrutura de martensita maclada, (b) SAED próximo ao eixo de zona $[100]$ em mais de uma variante e c) difração com feixe convergente em uma lamela de martensita na direção $[100]$ da fase β'

As propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios de compressão e estão mostradas na Figura 5.33. A tensão compressiva de fratura e a deformação obtidas foram respectivamente 1560 MPa e 27% como visto na Figura 5.33 (a). A micrografia da fratura é mostrada na Figura 5.33 (b) e mostra uma fratura predominantemente intragranular. O principal mecanismo de deformação dessa liga é a reorientação e demaclagem das variantes martensíticas, como já observados em outras ligas com efeito de memória de forma no campo martensítico à temperatura do ensaio, como visto em NiTi e Cu-Al-Ni [5, 100]. Como já evidenciado pela difração de raios-X e pelas análises de MET, a fase monoclinica β' é predominante na microestrutura e, por isso, outras possíveis fases presentes em menor fração não influenciam de maneira significativa nas propriedades mecânicas. A granulometria e as ripas refinadas de martensita são os fatores responsáveis pela alta tensão de fratura

da liga aqui estudada. Como o mecanismo de deformação envolve a movimentação das interfaces entre as variantes de martensita, a deformação será mais difícil quando o tamanho destas é menor devido ao maior número de interface presente. Assim, um maior aporte de energia será necessário para movê-las, exigindo a imposição de mais altas tensões. Para a presente liga, o valor da histerese $|A_f-M_s|$ reflete que há uma alta dissipação de energia friccional pelas variantes. Como mostrado anteriormente $|A_f-M_s| = 71 \text{ }^\circ\text{C}$, o que é considerado um alto valor de histerese se comparado com outras ligas do sistema Cu-Al-Ni. A Figura 5.33 (c) compara os valores da tensão de fratura compressiva e da deformação de fratura pra outras ligas do sistema Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Mn reportados na literatura. É possível observar que a liga Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (wt%) aqui estudada apresenta valores de tensão de fratura consideravelmente mais alto que as outras ligas, como por exemplo, 65% mais alto que o valor da liga D.

A imposição das tensões compressivas para a avaliação do efeito de memória de forma é mostrado na Figura 5.34 (a). No gráfico estão sendo representados os diferentes valores aplicados e seu descarregamento em diferentes amostras. O efeito de memória de forma é avaliado depois do tratamento térmico acima de A_f , a 280°C por 10 min. Assim, obtêm-se as relações de deformação residual $\varepsilon_r = (l_0 - l_1)/l_0 \times 100\%$, recuperação da deformação $\varepsilon_{SME} = (l_2 - l_1)/l_0 \times 100\%$ e razão de recuperação $R = (\varepsilon_{SME}/\varepsilon_r)$, nas quais l_0 é o comprimento original da amostra, l_1 é seu comprimento depois do descarregamento e l_2 é o comprimento depois da imposição do tratamento térmico. A razão de recuperação R , que mede a quantidade de recuperação da deformação pela quantidade de deformação plástica do material, é mais efetivo na análise do efeito quando comparados com outros materiais. Assim, o gráfico da Figura 5.34 (b) reúne valores para ligas a base de Cu da literatura com os da liga deste estudo. Pode-se ver que a liga em questão mantém um valor de recuperação maior que 40% quando o material é colocado sob uma tensão de 900 MPa e uma recuperação excelente de 73% quando imposto 690 MPa, o que representa um avanço para as ligas com memória de forma a altas temperaturas baseadas em Cu-Al-Ni, atingindo valores ainda não reportados

na literatura. Para um nível de tensão maior, como em 950 MPa, a razão de recuperação diminui para menos de 10%. Quando comparado com outras ligas com efeito de memória de forma a alta temperatura, observa-se que o mesmo valor de recuperação acontece para valores de tensão menores. Nesse caso, pode-se afirmar que a razão de recuperação da liga estudada é melhor pela falta ou por um menor nível de mecanismos de deformação plástica atuantes nos valores de tensão impostos. Uma possível explicação para o melhor desempenho do efeito de memória de forma desta composição pode ser dado pela teoria geométrica não-linear da martensita já citada em seções anteriores (GNLTM, sigla em inglês - *geometric non-linear theory of martensite*) [49], que diz que uma mudança pequena do volume entre a austenita e a martensita e uma maior compatibilidade cristalográfica são importantes fatores na termoelasticidade da transformação [44, 45, 47, 89]. As relações $\alpha=a/a_0$, $\beta=b/(a_0\sqrt{2})$, $\gamma=c/(a_0\sqrt{2})$, em que a_0 é o parâmetro de rede da célula unitária cúbica da austenita e “a”, “b” e “c” são os parâmetros de rede da célula unitária monoclinica da martensita [44, 45] foram utilizados no calculo, como já citados anteriormente. A matriz de deformação para uma das variantes é mostrada na equação 5.4. A Tabela 5.7 mostra os parâmetros λ_2 e $\det(U)$ para a composição Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (wt%) e para outras do sistema Cu-Al-Ni-Mn da literatura. Pode-se observar que dentre os materiais observados, a liga em questão apresenta λ_2 e $\det(U)$ mais próximos da unidade que as outras ligas, o que representa uma melhor compatibilidade das fases martensíticas e uma menor variação de volume na transformação, respectivamente.

$$U = \begin{pmatrix} 0,7713 & -0,0357 & -0,0357 \\ -0,0357 & 1,0957 & 0,4612 \\ -0,0357 & 0,4612 & 1,0957 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

A recuperação da deformação, na Figura 5.34 (c), continua em torno de 1% para valores de tensão de até 900 MPa, decaindo em seguida no mesmo intervalo que a razão de recuperação, o que significa que algum mecanismo de

deformação plástica está atuante nesses valores de tensão, fato que é deletério para a reversibilidade da transformação pois dificulta a volta das orientações originais das maclas de martensita [101]. Essa fato é confirmado também quando observamos o valor de deformação residual crescendo quando imposto uma tensão acima de 900 MPa.

Assim, temos que a transformação de fase e o efeito de memória de forma para a liga aqui estudada, processada por conformação por spray, foi investigada pela primeira vez. Sua razão de recuperação foi próxima de 73% quando imposto uma tensão compressiva de 690 MPa. A tensão de fratura para esta liga foi de 1560 MPa, um valor considerado alto para os sistema com base em Cu-Al-Ni. Com isso, a liga de composição Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (wt%) prova ser uma boa candidata para aplicações em altas temperaturas (>200°C) em que o efeito de memória de forma possa ser utilizado, como em atuadores de movimento e componentes de amortecimento.

Tabela 5.6 - Temperaturas de transformação A_s , A_f , M_s , A_f-A_s , A_f-M_s (°C) e ponto de fusão T_m para a liga Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (wt%). The deviation is $\pm 1^\circ\text{C}$.

A_s	A_f	M_s	A_f-A_s	A_f-M_s	T_m
94	195	125	101	71	1003

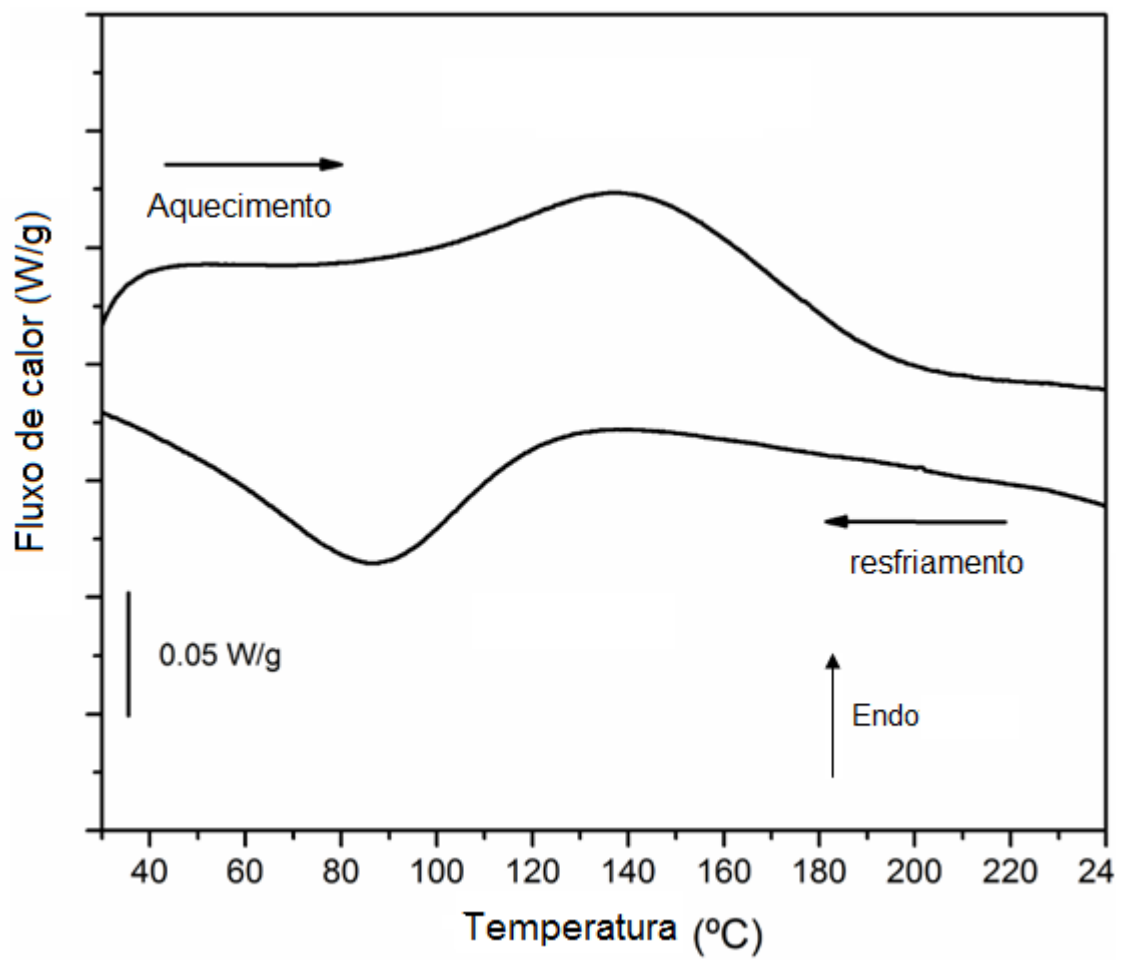
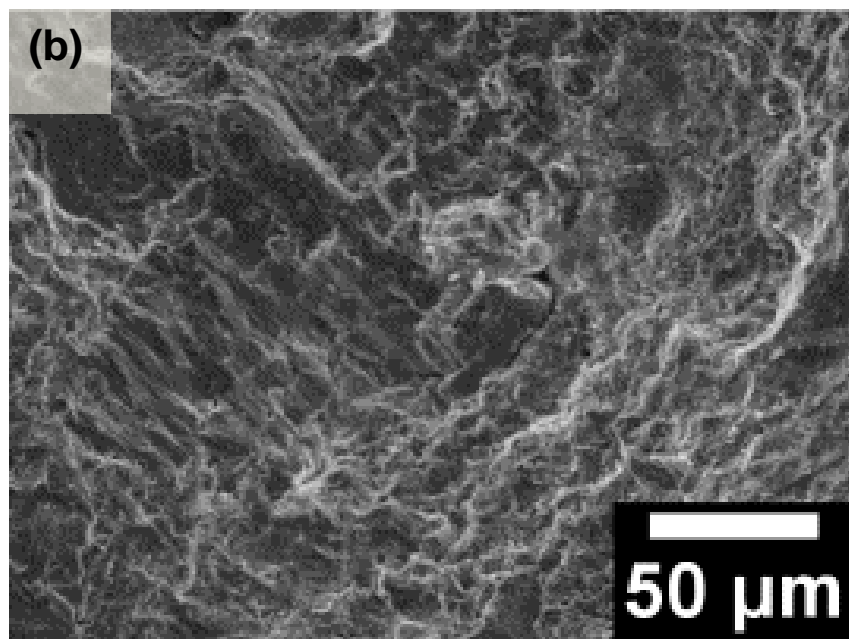
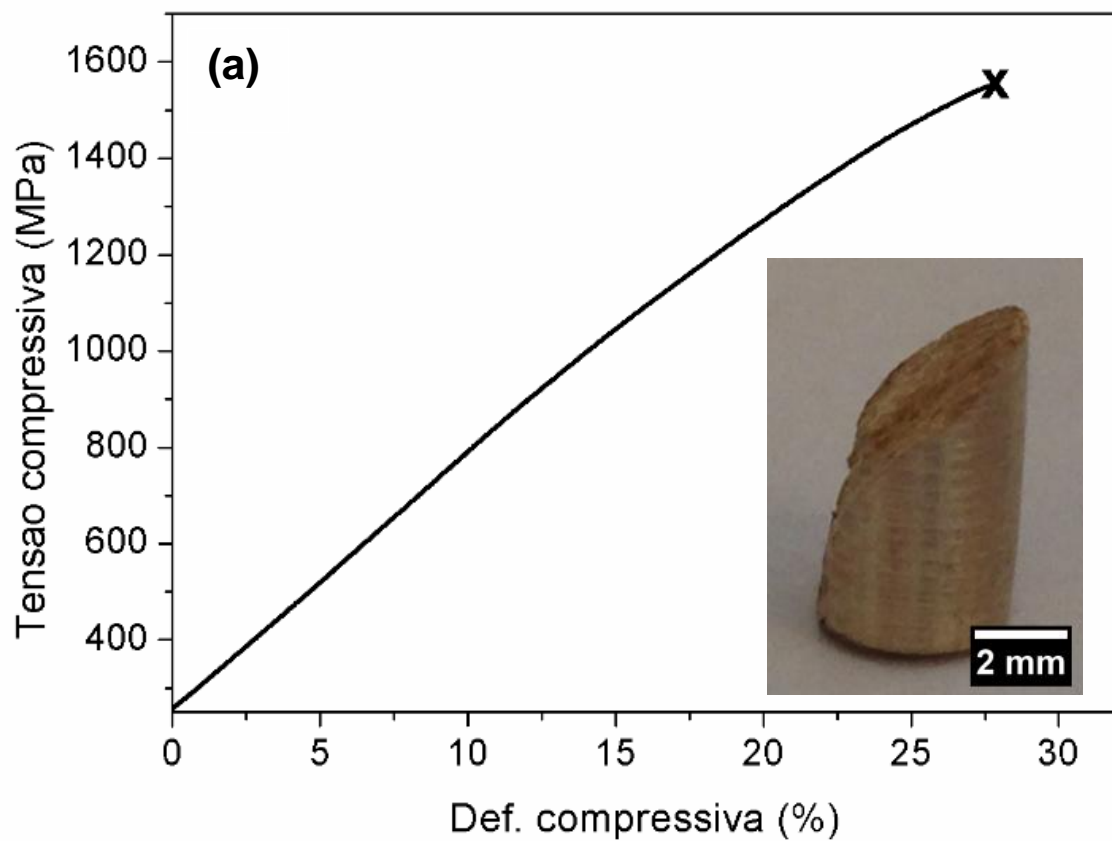


Figura 5.34 - Curva de DSC para a composição Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (wt%) bruta de fusão



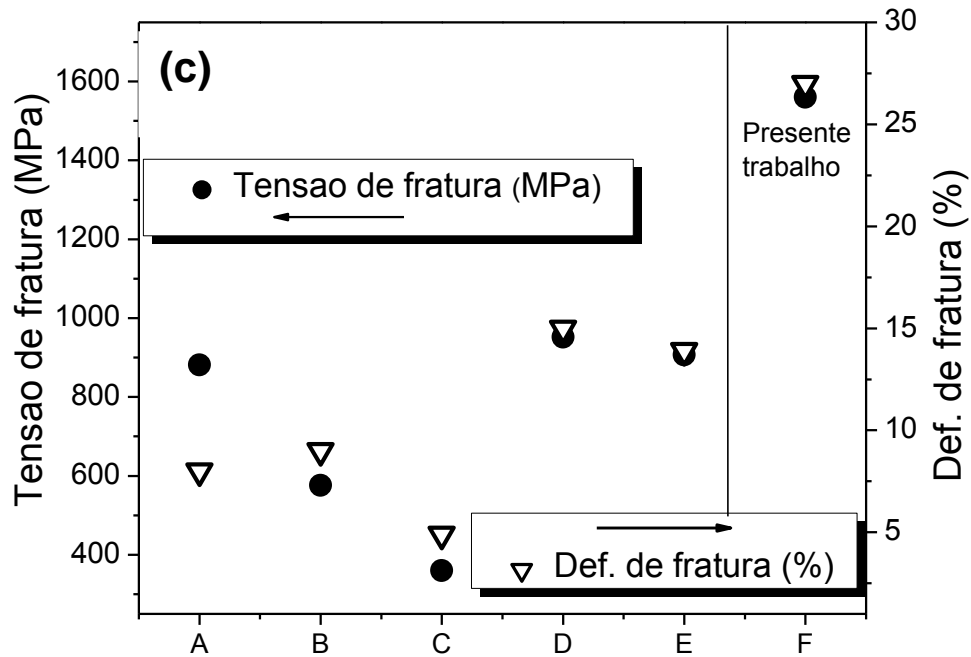
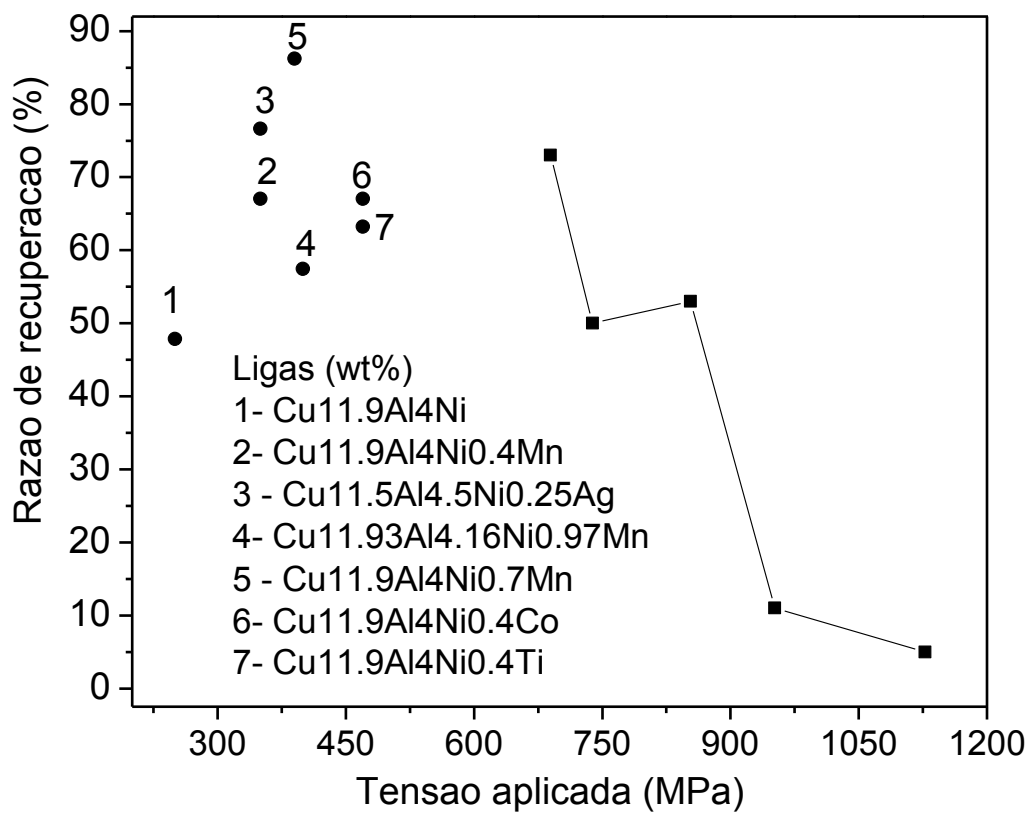
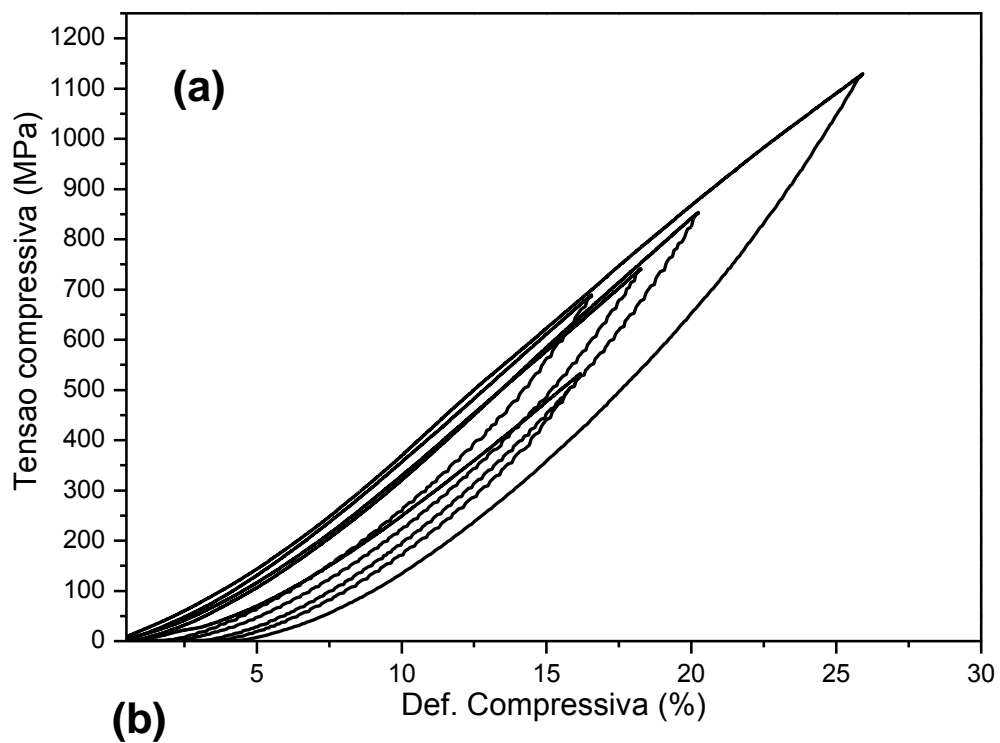


Figura 5.33 - (a) Curva de compressão-deformação; a figura anexa é a amostra fraturada. A micrografia da figura (b) mostra a superfície da amostra fraturada. O gráfico da figura (c) faz uma comparação com a tensão de fratura e deformação de fratura para a liga do presente estudo e para outras ligas da literatura, nas quais A = Cu11,92Al3,78Ni (homogeneizada a 950°C por 120min), B = Cu11,92Al3,78Ni (homogeneizada a 950°C por 40 min), C = Cu11,92Al3,78Ni (homogeneizada a 650°C por 40 min) [101], D = CuAl11,6Ni3,9Mn2,5 [102], E = Cu11,85Al3,2Ni3,0Mn [não publicada], todas em % em peso.



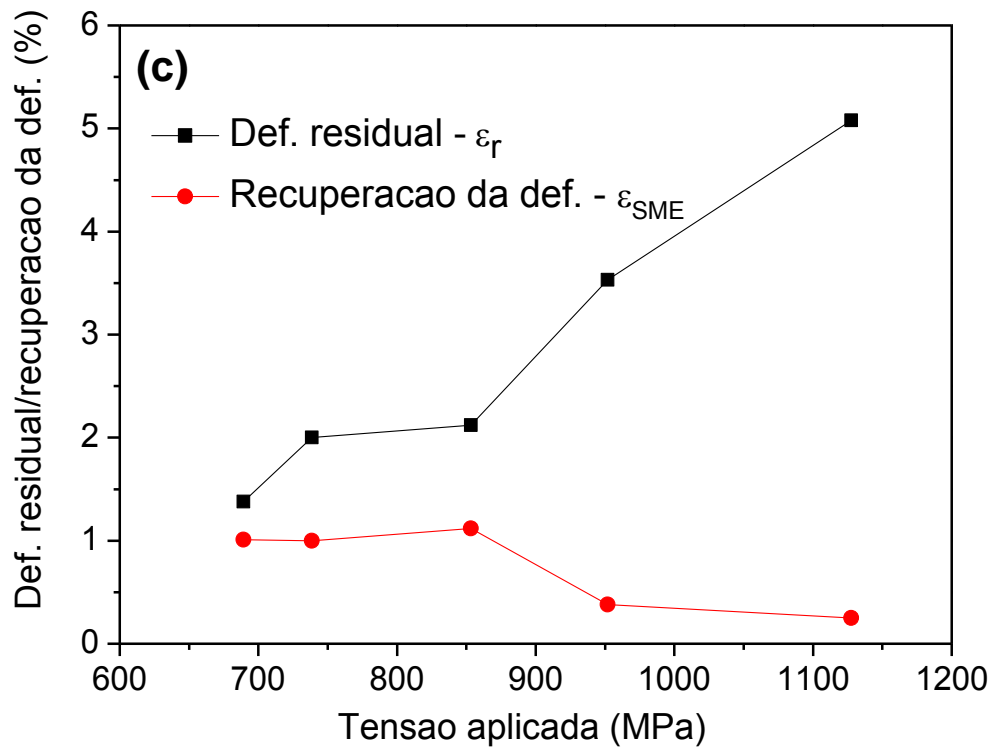


Figura. 5.34 - (a) Curva de tensão compressiva para a imposição de tensões em vários valores. A figura (b) mostra a razão de recuperação pra liga aqui estudada e para outras encontradas na literatura: 1 [101], 2 [82], 3 [103], 4 [82], 5 [82], 6 [84] and 7 [83]. A deformação residual e recuperação da deformação são vistas na figura (d) depois de TT acima de A_f .

Tabela 5.7 - Parâmetros de rede e deformação da transformação para a liga do presente estudo e para outras ligas do sistema Cu-Al-Ni-Mn da literatura.

Composição (wt%)		Cu_{11.35}Al_{3.2}Ni₃Mn 0.5Nb	Cu_{11.9}Al₄ Ni	Cu_{11.9}Al₄Ni 0.4Mn	Cu_{11.9}Al₄Ni 0.7Mn	Cu_{11.9}Al₄Ni 1.0Mn
<u>Parâmetros de rede (nm)</u>	a	0.4500	0.4425	0.4428	0.4421	0.4428
	b	0.5224	0.525	0.5272	0.5256	0.5252
	c	1.2825	3.8055	3.8046	3.7925	3.8043
	θ	95.6°	89.9°	90.4°	90.3°	90.1°
<u>Deformações da transformação</u>	α	0.7730	0.7601	0.7606	0.7594	0.7606
	β	0.6345	0.6377	0.6404	0.6384	0.6379
	γ	1.5578	4.6223	4.6212	4.6065	4.6208
λ_2		0.76811	0.76010	0.76060	0.75940	0.76061
det(U)		0.7640	2.2404	2.2508	2.2333	2.2421
Referência		Estudo presente	[83]	[82]	[82]	[82]

6 CONCLUSÕES

- A previsão do comportamento da transformação de fase quando se muda a composição de uma LMF à base de Cu-Al-Ni, seja adicionando elementos novos ou permutando-se as frações de cada elemento, pode ser estimada através da teoria de elétrons de valência, já que foi obtida uma clara relação entre os parâmetros VED, λ_2 , E_{ch} , E_{el} e E_d .
- Para as amostras em pó de mesma composição observou-se uma diferença tanto nos valores da temperatura quanto no comportamento da transformação de fase quando varia sua granulometria. Foi constatado que nos pós menores a autoacomodação das variantes através do acúmulo de energia elástica é atrapalhado, o que explicaria um grande intervalo de transformações. Para tal afirmação, chegou-se a uma relação entre os parâmetros λ_2 , E_{ch} , E_{el} e E_d e as faixas granulométricas.
- A exposição a temperaturas no campo austenítico dos pós oferece força motriz para o ordenamento da estrutura, fazendo com que haja a estabilização da fase martensítica. Foi observado que os valores de E_{ch} , E_{el} e E_d decrescem com o efeito da estabilização depois de tratamentos térmicos, mostrando que a transformação martensítica é facilitada depois de certo grau de ordenamento.
- Defeitos como discordâncias e tensão residual advindos do processamento influenciam no acúmulo de energia elástica na transformação, fazendo com que partes do material se transformem em momentos (temperaturas) diferentes, gerando uma separação de picos nas curvas de DSC.
- A liga de composição Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (% peso) processada por conformação por spray mostrou ser uma boa candidata para aplicações em altas temperaturas (>200°C). Suas propriedades funcionais foram comparadas com as propriedades de ligas na literatura, obtendo-se boas relações entre o efeito de memória de forma e o parâmetro λ_2 . Sua alta tensão e deformação de fratura (1500 MPa e 26%, respectivamente) se deram pela microestrutura refinada provida pelo processamento, cuja análise não encontra-se como escopo principal desta tese.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Extender o uso dos parâmetros combinados VED, λ_2 , E_{ch} , E_{el} e E_d para o desenvolvimento de novas ligas com efeito de memória de forma a base de Cu.
- Estudo e relação da pseudoelasticidade com as energias de transformação e com a compatibilidade martensita/austenita.
- Estudo do efeito da ciclagem térmica e do aparecimento/eliminação de defeitos na microestrutura e seu efeito na transformação de fase em ligas Cu-Al-Ni-Mn
- Verificar a influência da oxidação superficial na transformação de fase
- Estudo mais detalhado do efeito de memória de forma na liga Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (wt%), com ensaios sob tensão e ciclagem da temperatura.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, *Materials & Design*, 56 (2014) 1078-1113.
- [2] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom 1998.
- [3] Y. Chen, C.A. Schuh, *Acta Materialia*, 59 (2011) 537-553.
- [4] S.M. Ueland, C.A. Schuh, *Acta Materialia*, 60 (2012) 282-292.
- [5] S.K. Vajpai, R.K. Dube, S. Sangal, *Materials Science and Engineering: A*, 570 (2013) 32-42.
- [6] S.K. Vajpai, R.K. Dube, S. Sangal, *Materials Science and Engineering: A*, 529 (2011) 378-387.
- [7] R.D. Cava, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, E.M. Mazzer, W.J. Botta Filho, P. Gargarella, J. Eckert, *Journal of Alloys and Compounds*, (2013).
- [8] G. Lojen, I. Anžel, A. Kneissl, A. Križman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak, *Journal of Materials Processing Technology*, 162-163 (2005) 220-229.
- [9] V. Sampath, *Smart Materials and Structures*, 14 (2005) S253-S260.
- [10] J. Dutkiewicz, T. Czeppe, J. Morgiel, *Materials Science and Engineering: A*, A273 (1999) 703-707.
- [11] J. Lelatko, H. Morawiec, *Materials Science and Engineering: A*, 481-482 (2008) 684-687.
- [12] J. Lelatko, H. Morawiec, *Materials Chemistry and Physics*, 81 (2003) 472-475.
- [13] M.A. Morris, *Acta Metallurgica* 40 (1992) 1573-1586.
- [14] S.M. Ueland, Y. Chen, C.A. Schuh, *Advanced Functional Materials*, 22 (2012) 2094-2099.
- [15] S.M. Ueland, *Departement of materials science and engineering, Massachusetts institute of technology* 2013.
- [16] S.M. Ueland, C.A. Schuh, *Acta Materialia*, 61 (2013) 5618-5625.
- [17] Y. Chen, C.A. Schuh, *Acta Materialia*, 83 (2015) 431-447.
- [18] J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe, *International Materials Reviews*, 55 (2010) 257-315.

- [19] R. Dasgupta, *Journal of Materials Research*, 29 (2014) 1681-1698.
- [20] A. Nespoli, D. Rigamonti, E. Villa, F. Passaretti, *Sensors and Actuators A: Physical*, 218 (2014) 142-153.
- [21] C. Rogers, *Scientific American*, (1995) 154-157.
- [22] D.C. Lagoudas, *Shape Memory Alloys - Modeling and Engineering Applications*, Springer, 2008.
- [23] K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto, J. Zimmer, *Nature*, 428 (2004) 55-59.
- [24] G.B. Olson, M. Cohen, *Scripta Metallurgica*, 9 (1975) 1247-1254.
- [25] R. J. Salzbrenner, M. Cohen, *Acta Metallurgica*, 27 (1979) 739 - 748.
- [26] K. Otsuka, K. Shimizu, *International Metals Reviews*, 31 (1986) 93-114.
- [27] H. Kato, Y. Yasuda, K. Sasaki, *Acta Materialia*, 59 (2011) 3955-3964.
- [28] L. Sun, W.M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C.C. Wang, H. Purnawali, C. Tang, *Materials & Design*, 33 (2012) 577-640.
- [29] C. Segui, E. Cesari, *Journal of Materials Science*, 30 (1995) 5770-5776.
- [30] J. Van Humbeeck, D. Segers, L. Delaey, *Scripta Metallurgica*, 19 (1985) 477-480.
- [31] C. Segui, E. Cesari, J.V. Humbeeck, *Materials Transactions* 32 (1991) 898-904
- [32] J. Dutkiewicz, J. Pons, E. Cesari, *Materials Science and Engineering: A*, A158 (1992) 119-128.
- [33] J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. Campo, J. San Juan, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 1794.
- [34] E. Cingolani, J. Van Humbeeck, M. Ahlers, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A (1999) 493-499.
- [35] K. Otsuka, X. Ren, *Intermetallics*, 7 (1999) 511-528.
- [36] K. Otsuka, X. Ren, *Progress in Materials Science*, 50 (2005) 511-678.
- [37] M. Zarinejad, Y. Liu, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 2789-2794.
- [38] M. Zarinejad, Y. Liu, Dependence of transformation temperatures of shape memory alloys on the number and concentration of valence electrons, in: H.R. Chen (Ed.) *Shape Memory Alloys: Manufacture, Properties and Applications*, Nova Science Publishers, Inc., 2010, pp. 339-360.

- [39] W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed.
- [40] J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy, C. Somsen, M.F.X. Wagner, G. Eggeler, *Acta Materialia*, 58 (2010) 3444-3458.
- [41] X. Ren, K. Otsuka, *Materials Science Forum*, (2000) 429-432.
- [42] X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, T. Suzuki, Yu.I. Chumlyakov, M. Asai, *Materials Science and Engineering: A*, A306 (2001) 196-206.
- [43] J.J. Gilman, *Electronic Basis of the Strength of Materials*, Cambridge University Press, 2008.
- [44] K.F. Hane, T.W. Shield, *Acta Materialia*, 47 (1999) 2603-2617.
- [45] R.D. James, K.F. Hane, *Acta Materialia*, 48 (2000) 197-222.
- [46] C.M. Wayman, *Introduction to the crystallography of martensitic transformation* Macmillan, 1964.
- [47] J. Cui, Y.S. Chu, O.O. Famodu, Y. Furuya, J. Hattrick-Simpers, R.D. James, A. Ludwig, S. Thienhaus, M. Wuttig, Z. Zhang, I. Takeuchi, *Nature materials*, 5 (2006) 286-290.
- [48] R.D. James, Z. Zhang, *A Way to Search for Multiferroic Materials with "Unlikely" Combinations of Physical Properties*, *Magnetism and Structure in Functional Materials*, New York, 2005, pp. 179.
- [49] R. Zarnetta, R. Takahashi, M.L. Young, A. Savan, Y. Furuya, S. Thienhaus, B. Maaß, M. Rahim, J. Frenzel, H. Brunken, Y.S. Chu, V. Srivastava, R.D. James, I. Takeuchi, G. Eggeler, A. Ludwig, *Advanced Functional Materials*, 20 (2010) 1917-1923.
- [50] X. Meng, M. Sato, A. Ishida, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 451-454.
- [51] J. Ortín, A. Planes, *Acta Metallurgica*, 36 (1988) 1873-1889.
- [52] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, P.P. Rodríguez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J. San Juan, *Acta Materialia*, 52 (2004) 3941-3948.
- [53] A. Planes, L. Mañosa, D. Ríos-Jara, J. Ortín, *Physical Review B*, 45 (1992) 7633-7639.
- [54] V. Recarte, R. B. Pérez-Sáez, E. H. Bocanegra, M. L. Nó, J. San-Juan, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A (2002) 2581-2591.
- [55] H. C. Tong, C.M. Wayman, *Acta Metallurgica*, 23 (1975) 209-215.

- [56] A. Biesiekierski, J. Wang, M.A. Gepreel, C. Wen, *Acta biomaterialia*, 8 (2012) 1661-1669.
- [57] W. Huang, *Materials & Design*, 23 (2002) 11-19.
- [58] A. Aydogdu, Y. Aydogdu, O. Adiguzel, *Journal of Materials Processing Technology*, 153-154 (2004) 164-169.
- [59] V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J. San-Juan, *Materials Science and Engineering: A*, A273 (1999) 380-284.
- [60] V. Novák, P. Šittner, N. Zárubová, *Materials Science and Engineering: A*, (1997) 414-417.
- [61] K. Otsuka, H. Sakamoto, K. Shimizu, *Acta Metallurgica*, 27 (1979) 585-601.
- [62] T. Waitz, T. Antretter, F.D. Fischer, H.P. Karnthaler, *Materials Science and Technology*, 24 (2008) 934-940.
- [63] J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17 (2005) 4223-4236.
- [64] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, A. Ibarra, M.L. Nó, J. San Juan, *Materials Science and Engineering: A*, 378 (2004) 238-242.
- [65] S. Hussain, P. Kumar, A.K. Jain, A. Pandey, R. Dasgupta, *Materials Performance and Characterization*, 4 (2015) MPC20150017.
- [66] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, *Materials Science and Technology*, 24 (2008) 896-901.
- [67] T. Omori, N. Koeda, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, *Materials Transactions*, 48 (2007) 2914-2918.
- [68] E. Obrado, L. Manosa, A. Planes, *Physical Review B*, 56 (1997) 20-26.
- [69] V. Recarte, O.A. Lambri, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. San Juan, *Applied Physics Letters*, 70 (1997) 3513.
- [70] Y. Sutou, T. Omori, N. Koeda, R. Kainuma, K. Ishida, *Materials Science and Engineering: A*, 438-440 (2006) 743-746.
- [71] Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma, K. Ishida, *Acta Materialia*, 53 (2005) 4121-4133.
- [72] G.N. Sure, L.C. Brown, *Metallurgical Transactions A*, 15 (1984) 1613-1621.
- [73] K. Adachi, K. Shoji, Y. Hamada, *ISIJ International* 29 (1989) 378-387.

- [74] T.W. Duerig, J. Albert, G.H. Gessinger, *Journal of Metals*, (1982) 14-20.
- [75] K. Mukunthan, L.C. Brown, *Metallurgical Transactions A*, 19A (1988) 2921-2929.
- [76] S.S. Leu, Y. Chen, R.D. Jean, *Journal of Materials Science*, 27 (1992) 2792-2798.
- [77] D.W. Roh, J.W. Kim, T.J. Cho, Y.G. Kim, *Materials Science and Engineering: A*, 136 (1991) 17-23.
- [78] R.D. Jean, T.Y. Wu, S.S. Leu, *Scripta Metallurgica*, (1991) 883-888.
- [79] R.B. Perez-Saez, V. Recarte, M.L. No, M.L. Ruano, J. San Juan, *Advanced Engineering Materials*, (2000) 49-53.
- [80] S.K. Vajpai, R.K. Dube, S. Sangal, , *Metallurgical and Materials Transactions A*, (2011) 3178-3189.
- [81] S.K. Vajpai, R.K. Dube, P. Chatterjee, S. Sangal, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43 (2012) 2484-2499.
- [82] S.N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H.R. Bakhsheshi-Rad, M. Zamri, M. Tanemura, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23 (2014) 3620-3629.
- [83] S.N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, M. Zamri, M. Tanemura, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118 (2014) 111-122.
- [84] S.N. Saud, T.A. Abu Bakar, E. Hamzah, M.K. Ibrahim, A. Bahador, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46 (2015) 3528-3542.
- [85] K. Yildiz, M. Kok, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115 (2013) 1509-1514.
- [86] G. Lojen, M. Gojić, I. Anžel, *Journal of Alloys and Compounds*, 580 (2013) 497-505.
- [87] S. Yang, Y. Su, C. Wang, X. Liu, *Materials Science and Engineering: B*, 185 (2014) 67-73.
- [88] R. Natalia, B. Sergey, *Thermochimica Acta*, 602 (2015) 30-35.
- [89] C.E. Sobrero, P. La Roca, A. Roatta, R.E. Bolmaro, J. Malarría, *Materials Science and Engineering: A*, 536 (2012) 207-215.
- [90] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, 2nd ed., John Willey, 1972.

- [91] E. Cingolani, J. Van Humbeeck, M. Ahlers, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A (1999) 493-499.
- [92] J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J. Campo, M.L. Nó, J. San Juan, *Physica B: Condensed Matter*, 350 (2004) E1007-E1009.
- [93] C. Segui, E. Cesari, J. Van Humbeeck, *Materials Transactions* (1990) 375-380.
- [94] J. Rodríguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, A. López-Echarri, J.S. Juan, *Acta Materialia*, 58 (2010) 692-701.
- [95] J. Rodríguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, A. López-Echarri, E.H. Bocanegra, J. San Juan, *Intermetallics*, 18 (2010) 2183-2190.
- [96] A. Ibarra, J. San Juan, E.H. Bocanegra, D. Caillard, M.L. Nó, *Materials Science and Engineering: A*, 438-440 (2006) 787-790.
- [97] E.M. Mazzer, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, R.D. Cava, W.J. Botta, P. Gargarella, *Thermochimica Acta*, 608 (2015) 1-6.
- [98] K. Otsuka, X. Ren, *Materials Science and Engineering: A*, 312 (2001) 207-218.
- [99] T. Niendorf, P. Krooß, C. Somsen, G. Eggeler, Y.I. Chumlyakov, H.J. Maier, *Acta Materialia*, 89 (2015) 298-304.
- [100] Y. Liu, Y. Li, K.T. Ramesh, J.V. Humbeeck, *Scripta Materialia*, 41 (1999) 89-95.
- [101] U. Sari, T. Kırındı, *Materials Characterization*, 59 (2008) 920-929.
- [102] U. Sari, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 17 (2010) 192-198.
- [103] S.N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H.R. Bakhsheshi-Rad, S. Farahany, A. Abdolahi, M.M. Taheri, *Journal of Alloys and Compounds*, 612 (2014) 471-478.

ANEXO

- **Valores de número atômico e elétrons de valência utilizados para o cálculo de $e_{v/\text{átomo}}$ e C_v .**

Elementos	Número atômico - Z	Elétrons de valência (e_v)
Cu	29	11
Al	13	3
Ni	28	10
Mn	25	7
Nb	41	5
Zr	40	4
Ti	22	4
Co	27	9
Ag	47	11
Zn	30	12
Fe	26	8

- Matrizes de transformação de uma estrutura cúbica para uma estrutura monoclinica em ligas de Cu-Al-Ni

$$U_1 = \begin{pmatrix} \theta & \rho & \rho \\ \rho & \sigma & \tau \\ \rho & \tau & \sigma \end{pmatrix}, U_2 = \begin{pmatrix} \theta & -\rho & -\rho \\ -\rho & \sigma & \tau \\ -\rho & \tau & \sigma \end{pmatrix},$$

$$U_3 = \begin{pmatrix} \theta & -\rho & \rho \\ -\rho & \sigma & -\tau \\ \rho & -\tau & \sigma \end{pmatrix}, U_4 = \begin{pmatrix} \theta & \rho & -\rho \\ \rho & \sigma & -\tau \\ -\rho & -\tau & \sigma \end{pmatrix},$$

$$U_5 = \begin{pmatrix} \sigma & \rho & \tau \\ \rho & \theta & \rho \\ \tau & \rho & \sigma \end{pmatrix}, U_6 = \begin{pmatrix} \sigma & -\rho & \tau \\ -\rho & \theta & -\rho \\ \tau & -\rho & \sigma \end{pmatrix},$$

$$U_7 = \begin{pmatrix} \sigma & -\rho & -\tau \\ -\rho & \theta & \rho \\ -\tau & \rho & \sigma \end{pmatrix}, U_8 = \begin{pmatrix} \sigma & \rho & -\tau \\ \rho & \theta & -\rho \\ -\tau & -\rho & \sigma \end{pmatrix},$$

$$U_9 = \begin{pmatrix} \sigma & \tau & \rho \\ \tau & \sigma & \rho \\ \rho & \rho & \theta \end{pmatrix}, U_{10} = \begin{pmatrix} \sigma & \tau & -\rho \\ \tau & \sigma & -\rho \\ -\rho & -\rho & \theta \end{pmatrix},$$

$$U_{11} = \begin{pmatrix} \sigma & -\tau & \rho \\ -\tau & \sigma & -\rho \\ \rho & -\rho & \theta \end{pmatrix}, U_{12} = \begin{pmatrix} \sigma & -\tau & -\rho \\ -\tau & \sigma & \rho \\ -\rho & \rho & \theta \end{pmatrix}$$

Sendo que:

$$\theta = \frac{\alpha(\alpha + \gamma \sin(\vartheta))}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma \sin(\vartheta)}},$$

$$\rho = \frac{\alpha\gamma \cos(\vartheta)}{\sqrt{2}\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma \sin(\vartheta)}},$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma(\gamma + \alpha \sin(\vartheta))}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma \sin(\vartheta)}} + \beta \right),$$

$$\tau = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma(\gamma + \alpha \sin(\vartheta))}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma \sin(\vartheta)}} - \beta \right),$$

$$\lambda^{(2)} = \frac{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma \sin(\vartheta)} - \sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 - 2\alpha\gamma \sin(\vartheta)}}{2}$$

$$\lambda^{(3)} = \frac{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 + 2\alpha\gamma \sin(\vartheta)} + \sqrt{\alpha^2 + \gamma^2 - 2\alpha\gamma \sin(\vartheta)}}{2}$$

As relações $\alpha=a/a_0$, $\beta=b/(a_0\sqrt{2})$, $\gamma=c/(a_0\sqrt{2})$, em que a_0 é o parâmetro de rede da célula unitária cúbica da austenita e “a”, “b” e “c” são os parâmetros de rede da célula unitária monoclinica da martensita,