



INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO
NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE E NA
ESTABILIZAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DE
FORMA DA LIGA CU-14AL-4NI COM EFEITO MEMÓRIA DE
FORMA.

MARCELO NAVA

TESE DE DOUTORADO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Brasília, Outubro de 2018.

FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO
NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE E
NA ESTABILIZAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO
DE FORMA DA LIGA CU-14AL-4NI COM EFEITO MEMÓRIA
DE FORMA.**

MARCELO NAVA

ORIENTADOR: Emmanuel Pacheco Rocha Lima

TESE DE DOUTORADO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS

PUBLICAÇÃO: ENM – DM-00 X/00

BRASÍLIA/DF: Outubro - 2018

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO NAS
TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE E NA
ESTABILIZAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DE
FORMA DA LIGA CU-14AL-4NI COM EFEITO MEMÓRIA DE
FORMA.**

MARCELO NAVA

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS DO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE DOUTOR EM SISTEMAS MECATRÔNICOS.**

APROVADA POR:

**Prof. Emmanuel Pacheco Rocha Lima, Dr., FGA – UnB
(Orientador)**

**Prof. Edson Paulo da Silva, Dr., ENM - UnB
(Examinador Interno)**

**Prof. Daniel Moteiro Rosa, Dr., ENM-UnB
(Examinador Externo)**

**Prof. Poty Rodrigues de Lucena, Dr., - UFOB
(Examinador Externo)**

BRASÍLIA/DF, OUTUBRO DE 2018.

FICHA CATALOGRÁFICA

NAVA, MARCELO

Influência do tratamento criogênico profundo nas temperaturas de transformação de fase e na estabilização da capacidade de recuperação de forma da liga Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma. [Distrito Federal] 2018.

xvii, 95 pág., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Sistemas Mecatrônicos, 2018).

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Ligas com Memória de Forma 2. Tratamento criogênico 3. Cu-Al-Ni 4. Materiais Funcionais

I. ENM/FT/UnB II. Título ENM.DM DM–00 X/00

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

NAVA, MARCELO. (2018). Influência do tratamento criogênico profundo nas temperaturas de transformação de fase e na estabilização da capacidade de recuperação de forma da liga Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma. Tese de Doutorado em Sistemas Mecatrônicos, Publicação ENM – DM–00 X/00. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 95 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Marcelo Nava.

TÍTULO: Influência do tratamento criogênico nas temperaturas de transformação de fase e na estabilização da capacidade de recuperação de forma da liga Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma.

GRAU: Doutor

ANO: 2018

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Marcelo Nava

marcelonava182@hotmail.com

Universidade de Brasília – UNB – Departamento de Engenharia Mecânica

Campus Universitário Darcy Ribeiro – Asa Norte, Brasília – DF – Brasil, CEP: 70190-900

“Eu não falhei. Apenas descobri 10 mil maneiras que não funcionam.”

-Thomas Edison-

“Se você está atravessando um inferno, continue atravessando!”

-Winston Churchill-

AGRADECIMENTOS

À Deus, acima de tudo e de todos.

Obrigado por sempre me acompanhar e me iluminar.

A meus pais, meus principais educadores, a base de minha construção humana.

À minha família, pelos conselhos e retidão.

Ao meu orientador e amigo, professor Dr. Eng. Emmanuel Pacheco Rocha Lima, agradeço pela amizade, apoio, paciência e incentivo.

Aos todos os meus mestres e professores, pela minha construção técnica e incentivo pelo desejo ao saber.

Ao professor Dr. Edson Paulo da Silva pela ajuda e orientações durante todas as etapas do trabalho e curso.

Ao amigo e técnico em fundição Edson Roberto d'Almeida, pela ajuda, junto ao laboratório de Materiais do DEMMA - UFSCar, pela ajuda na fundição da liga, tratamentos e laminação da mesma.

Aos meus colegas de doutorado, amigos do SG9 e do Instituto de Química da UNB, funcionários, laboratoristas e todos que me auxiliaram e ajudaram de certa forma em algum passo dessa jornada.

Ao amigo e proprietário da Usimaco- Sorocaba, Cláudio de Oliveira, pelo auxílio na preparação dos fios (amostras).

Aos meus amigos, pela amizade sincera, paciência e conselhos.

Aos que me desmotivaram. Vocês foram os que mais me deram forças para lutar.

À todos que, por ventura, tenha esquecido de citar.

Muito obrigado a todos, todos vocês são muito importantes!

RESUMO

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE E NA ESTABILIZAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DE FORMA DA LIGA CU-14AL-4NI COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA.

Autor: Marcelo Nava

Orientador: Emmanuel Pacheco Rocha Lima

Programa de Pós-Graduação em Sistemas Mecatrônicos

Brasília, Outubro de 2018

As ligas com memória de forma possuem a característica de retornarem, após uma deformação pseudoplástica, a um formato previamente definido, quando submetidas a um ciclo termomecânico adequado. Como consequência, essas ligas podem ser aplicadas na concepção de atuadores compactos e estruturas adaptativas, podendo substituir sistemas atuadores convencionais, pneumáticos ou hidráulicos. No entanto, as ligas a base de cobre que exibem efeito memória de forma (*EMF*) tendem a perder esta capacidade precocemente, quando submetidas a vários ciclos termomecânicos, quando comparadas às ligas do sistema Ni-Ti. O objetivo desta pesquisa foi investigar como o tratamento criogênico profundo afeta as propriedades térmicas e a capacidade de recuperação de forma da liga Cu-14Al-4Ni martensítica (com efeito *two way*) em amostras (fios) tratadas criogenicamente em diferentes tempos de encharque e cicladas termomecanicamente. A metodologia empregada consistiu de uma análise experimental comparativa entre as temperaturas de transformação, microdureza e a capacidade de recuperação de forma de amostras obtidas por fundição tratadas e não tratadas por TCP com e sem a aplicação de ciclos termomecânicos. A composição química foi avaliada por *EDS* e a caracterização das fases por difração de raios-x (*DRX*). As propriedades térmicas (temperaturas de transformação de fase e calor latente de transformação) foram avaliadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (*DSC*). Medidas de microdureza Vickers também foram realizadas. A análise microestrutural foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*) e Microscopia Confocal a laser. Comparando-se à deflexão final das amostras após as ciclagens (capacidade de recuperação de forma), e, assim, o seu efeito de memória de forma, verificou-se que a deflexão das amostras com maior número de ciclos e maior tempo de *TCP* foram semelhantes às amostras com menor número de ciclos e sem

TCP, o que sugere que o tratamento criogênico profundo auxilia no prolongamento da capacidade de recuperação de forma produzida pelo efeito memória de forma do material, aumentando sua estabilidade e, por conseguinte, sua vida útil.

Palavras-chave: Tratamento criogênico profundo, ligas com memória de forma, SMA, ligas Cu-Al-Ni.

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE DEEP CRYOGENIC TREATMENT AT THE PHASE TRANSFORMATION TEMPERATURES AND AT THE STABILIZATION OF THE CAPACITY OF SHAPE RECOVERY IN THE SMART MATERIAL ALLOY CU-14AL-4NI.

Shape memory alloys have the characteristic of returning, after a pseudoplastic deformation, to a previously defined format, when subjected to a suitable thermomechanical cycle. These alloys can be applied in the design of compact actuators and adaptive structures, and can replace conventional, pneumatic or hydraulic actuator systems. However, copper-based alloys that exhibit shape memory effect (SME) have the propensity to lose this ability early when subjected to several thermomechanical cycles, when compared to the Ni-Ti system alloys. The objective of this research was to investigate how the deep cryogenic treatment (DCT) affects the thermal properties and shape recovery capacity of the Cu-14Al-4Ni martensitic alloy (with two way effect) in samples (wires) cryogenically treated in different soaking times and cyclized thermomechanically. The deep cryogenic treatment (TCP) is widely used in industry today to improve the mechanical properties of steels, enhancing their properties. The methodology used consisted of a comparative experimental analysis between the transformation temperatures, microhardness and the shape recovery capacity of samples obtained by casting treated and not treated cryogenically with and without the application of thermomechanical cycles. The chemical composition was evaluated by EDS and X-ray diffraction (XRD) characterization of the phases. The thermal properties (phase transformation temperatures and latent heat of transformation) were evaluated by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Vickers microhardness measurements were also performed. Microstructural analysis were performed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Laser Confocal Microscopy. Comparing the final deflection of the samples after the cycling (shape recovery capacity), and, thus, their shape memory effect, it was checked that the deflection of the samples with the highest number of cycles and the highest DCT time were similar to the samples with less number of cycles and without DCT, which suggests that the deep cryogenic treatment assists the extend of the shape recovery capacity produced by the shape memory effect of the material, increasing its stability and, therefore, the lifespan of the alloy.

Keywords: Deep cryogenic treatment, DCT, shape memory alloys, SMA, Cu-Al-Ni alloy .

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	ESTADO DA ARTE	1
1.2	OBJETIVO DO TRABALHO	4
1.3	METODOLOGIA	5
1.4	JUSTIFICATIVAS	5
1.4.1	Importância Científica	5
1.4.2	Importância Econômica	6
1.4.3	Ineditismo	6
1.5	ESTRUTURA DO TRABALHO	6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1	LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA	7
2.2	APLICAÇÕES DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA	7
2.3	TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS	11
2.4	ORIGEM E MECANISMO DO EFEITO DE FORMA	15
2.5	EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA	16
2.5.1	Temperatura de Transformação das <i>LMF</i>	17
2.5.2	Efeito de Memória de Forma (<i>one way</i>).....	18
2.5.3	Efeito Memória de Forma Reversível (<i>two way</i>).....	20
2.5.4	Quasiplasticidade	21
2.5.5	Superelasticidade.....	22
2.5.6	Estabilização da fase martensítica.....	22
2.6	LIGAS COM O EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA À BASE DE COBRE	24
2.7	CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS <i>TMR</i> NO SISTEMA CU-AL	24
2.7.1	Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al	27
2.7.2	Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Ni	28
2.7.3	Diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ni.....	29
2.7.4	Diagrama metaestável do sistema Cu-Al.....	29
2.7.5	Diagrama de Equilíbrio Cu-Al-Ni.....	30
2.7.6	Fases das Ligas de Cu-Al-Ni Temperadas.....	31
2.8	CICLAGEM TERMOMECÂNICA E A ESTABILIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO	34
2.9	TRATAMENTO TÉRMICO DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA	34
2.10	DEGRADAÇÃO DO <i>EMF</i>	35
2.11	TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO	36

2.12	HISTÓRICO DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO	37
2.12.1	Tipos de tratamentos criogênicos profundos	38
2.12.2	Vantagens e aplicações dos TCP's nas LMF's	38
2.12.3	Tratamentos criogênicos profundos para as LMF	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
3.2	OBTENÇÃO DA LIGA À BASE DE COBRE	40
3.2.1	Tratamentos Térmicos	44
3.2.2	Laminação à Quente	45
3.3	TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO	46
3.4	CICLAGEM TERMOMECAÂNICA MANUAL	48
3.5	PREPARAÇÃO E ANÁLISES DAS AMOSTRAS	49
3.5.1	Embutimento e Lixamento.....	49
3.5.2	Polimento	49
3.5.3	Ataque Químico	50
3.5.4	Fluorescência de Raios-x.....	50
3.5.5	Difração de Raios-x.....	51
3.5.6	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	52
3.5.7	Microscopia a Laser Confocal	53
3.5.8	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
3.5.9	Microdureza Vickers	55
3.5.10	Tamanho de grão	56
3.5.11	Verificação do efeito memória de forma.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E MICROANÁLISE QUÍMICA POR EDS	58
4.2	ANÁLISE DIFRATOMÉTRICA	62
4.3	ANÁLISE TÉRMICA	65
4.4	MICROSCOPIA LASER CONFOCAL E ELETRÔNICA DE VARREDURA	69
4.5	TAMANHO DE GRÃO	71
4.6	MICRODUREZA VICKERS	73
4.7	VERIFICAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DE FORMA	75
5	CONCLUSÕES	78
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	80
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - CARACTERÍSTICAS DAS MARTENSITAS À BASE DE COBRE.	26
TABELA 4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (EM PESO %) DO LINGOTE LAMINADO, HOMOGENEIZADO E BETATIZADO.	58
TABELA 4.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AMOSTRA BETATIZADA, SEM TRATAMENTO DE <i>TCP</i> E SEM CICLAGEM, REVELADA PELO EDS.	60
TABELA 4.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AMOSTRA BETATIZADA APÓS <i>TCP</i> POR 24 H E 500 CICLOS, REVELADA PELO EDS.	62
TABELA 4.4 - TEMPERATURAS DOS EVENTOS TERMOMECÂNICOS OBTIDOS POR <i>DSC</i>	68
TABELA 4.6 - MEDIÇÕES DE TAMANHOS DE GRÃOS.	72
TABELA 4.5 - VALORES DE MICRODUREZA VICKERS.	73

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – FILTRO DE SIMON (PAIVA, 2003; SILVA, 2008).	8
FIGURA 2.2 – ATUADOR PARA ALTERAR A GEOMETRIA DO DIFUSOR DE SAÍDA DE TURBINA (HARTL, 2012).	9
FIGURA 2.3 – ACOPLAMENTO PARA FLUÍDO HIDRÁULICO DO TIPO <i>CryOFit</i> , UTILIZADO NO AVIÃO F-14 (PAIVA, 2003; SCHETKY, 1979).	10
FIGURA 2.4 – <i>LMF</i> COMO TENDÕES HUMANOS EM MÃOS ROBÓTICAS (PINA, 2006).	10
FIGURA 2.5 - TRANSFORMAÇÃO DE FASE INDUZIDA PELA TEMPERATURA DE UMA <i>LMF</i> SEM CARREGAMENTO MECÂNICO, POR <i>DSC</i> (ADAPTADO DE LAGOUDAS, 2008).	12
FIGURA 2.6 - PLANO DE HÁBITO EM UMA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA (NISHIYAMA, 1978).	13
FIGURA 2.7 - EFEITO MACROSCÓPICO DO ESQUEMA DA MUDANÇA DE FORMA PRODUZIDA PELA <i>TM</i> . OS VETORES <i>n</i> E <i>d</i> REPRESENTAM A NORMAL AO PLANO HÁBITO E A DIREÇÃO DA DEFORMAÇÃO, RESPECTIVAMENTE (GONZALEZ, 2002).	14
FIGURA 2.8 - MODELO SIMPLIFICADO DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	15
FIGURA 2.9 – MECANISMO DAS <i>LMF</i> (ADAPTADO DE ZANABONI, 2008).	16
FIGURA 2.10 - ESQUEMA DA DEFORMAÇÃO NA FASE MARTENSÍTICA APÓS APLICAÇÃO DE CARGA (ADAPTADO DE LAGOUDAS, 2008).	16
FIGURA 2.11 - ESQUEMA DO EFEITO DE MEMÓRIA MOSTRANDO DESCARREGAMENTO E AQUECIMENTO POSTERIOR (ADAPTADO DE LAGOUDAS, 2008).	17
FIGURA 2.12 - TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE DE LIGA <i>LMF</i> (ADAPTADO DE KRISHNAM, 2004).	18
FIGURA 2.13 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA. (SILVA, 2008).	19
FIGURA 2.14 – DIAGRAMA DA RELAÇÃO ENTRE A TENSÃO, DEFORMAÇÃO E TEMPERATURA PARA <i>LMF</i> (PATOOR ET AL., 2006).	20
FIGURA 2.15 - ILUSTRAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DE <i>EMFR</i> EM UMA MOLA HELICOIDAL (ADAPTADO DE ZHAO, 2006).	20
FIGURA 2.16 - CURVA TENSÃO-DEFORMAÇÃO QUASIPLÁSTICA TÍPICA (PAIVA, 2004).	21
FIGURA 2.17 - CURVA TENSÃO-DEFORMAÇÃO PSEUDOELÁSTICA ESQUEMÁTICA (CASTILHO, 2011).	22

FIGURA 2.18 - DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA CU-AL MOSTRANDO AS REGIÕES DE ESTABILIDADE BIFÁSICAS E AS REGIÕES DE ORDENAMENTO (KAINUMA, 1998).	25
FIGURA 2.19 - REPRESENTAÇÃO ATÔMICA DAS ESTRUTURAS (KAINUMA, 1998).	25
FIGURA 2.20 - AUSTENITA DE SUPER-RETICULADO DO_3 E SUA CORRESPONDENTE MARTENSITA TERMOELÁSTICA, DE EMPILHAMENTO 18R. A, B, C: DIMENSÕES DO SUPER-RETICULADO.	27
FIGURA 2.21 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA CU-AL (WILLEY, 1992).	28
FIGURA 2.22 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA CU-NI (WILLEY, 1992).	28
FIGURA 2.23 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA AL-NI (WILLEY, 1992)	29
FIGURA 2.24 - DIAGRAMAS METAESTÁVEIS DO SISTEMA CU-AL. (A) LIGAS TEMPERADAS EM ÁGUA E (B) LIGAS RESFRIADAS AO AR (KURDIUMOV, 1948).	30
FIGURA 2.25 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA TERNÁRIO CU-AL-NI,	31
FIGURA 2.26 - RELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA M_s E O TEOR DE ALUMÍNIO	33
FIGURA 2.27 - - DIAGRAMAS DE FASES TERNÁRIO (A) E BINÁRIO (B) PARA AS LIGAS DO SISTEMA CU-AL-NI (LOJEN <i>ET AL.</i> , 2005).	34
FIGURA 3.1- FLUXOGRAMA DA SEQUÊNCIA DE FUSÃO, TRATAMENTOS E CARACTERIZAÇÃO.	40
FIGURA 3.2- FORNO DE INDUÇÃO ELETROMAGNÉTICA DE ALTA FREQUÊNCIA INDUCTOTHERM COM CADINHO DE CARBETO DE SILÍCIO.	42
FIGURA 3.3- MATÉRIA-PRIMA PARA A FUSÃO - COBRE GRANULADO, ALUMÍNIO E NÍQUEL EM BARRAS.	43
FIGURA 3.4- LINGOTE OBTIDO POR FUNDIÇÃO EM FORNO DE INDUÇÃO.	43
FIGURA 3.5- DIAGRAMAS DE FASES BINÁRIO (NI-AL) E TERNÁRIO (CU-AL-NI) UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE HOMOGENEIZAÇÃO DA LIGA CU-14AL-4NI (CRUZ, 2011).	44
FIGURA 3.6- PROCESSO DE HOMOGENEIZAÇÃO, EM FORNO MUFLA.	44
FIGURA 3.7- LAMINADOR FENN PARA LAMINAÇÃO À QUENTE DO LINGOTE.	45
FIGURA 3.8- PLACA OBTIDA APÓS LAMINAÇÃO.	45
FIGURA 3.9- PARTE DAS AMOSTRAS DE FIOS DE 0,8 X 1 MM X 60 MM, SECCIONADOS POR ELETROEROSÃO A FIO.	46
FIGURA 3.11- DEWAR COM NITROGÊNIO LÍQUIDO, PARA TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO.	47
FIGURA 3.12- REPRESENTAÇÃO DA TEMPERATURA X TEMPO PARA O TCP.	47

FIGURA 3.10– DISPOSITIVO DE CICLAGEM TERMOMECÂNICA.	48
FIGURA 3.13– POLITRIZES SEMI-AUTOMÁTICA PANTEC POLIPAN-U.	49
FIGURA 3.14– ARRANJO INSTRUMENTAL DE UM ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X. (BECKHOFF ET AL, 2006).	50
FIGURA 3.15– DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA DIFRAÇÃO DE UM CRISTAL. (ADAPTADO DE WAYMAN, 1989).	51
FIGURA 3.16– DIFRATÔMETRO DE RAIO-X SIEMENS D5000.	52
FIGURA 3.17– ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DE VARREDURA PERKIN ELMER <i>DSC</i> 8000.	53
FIGURA 3.18– MICROSCÓPIO LASER OLYMPUS LEXT OLS400.	54
FIGURA 3.19– MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA JEOL JSM-7001F.	54
FIGURA 3.20– MICRODURÔMETRO EMCOTEST DURASCAM.	55
FIGURA 3.21– RECURSOS E MEDIÇÃO COM O SOFTWARE “IMAGEJ 1.47.	56
FIGURA 3.22– SISTEMA DE VERIFICAÇÃO DO E.M.F CONSIDERAM-SE A) ESTADO INICIAL A 0° OU COM MÁXIMA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DO <i>EMF</i> E B) ESTADO COM MÁXIMA PERDA DE MEMÓRIA, A 90°	57
FIGURA 4.1– PONTOS DAS MICROANÁLISES EXECUTADAS ATRAVÉS DE <i>EDS</i> NO LINGOTE LAMINADO, HOMOGENEIZADO E BETATIZADO. AUMENTO 2.500 X.	59
FIGURA 4.2– ESPECTROS DE EMISSÃO DE RAIOS-X CARACTERÍSTICOS DA REGIÃO 1 DO LINGOTE LAMINADO, HOMOGENEIZADO.	59
FIGURA 4.3– PONTOS DAS MICROANÁLISES EXECUTADAS ATRAVÉS DE <i>EDS</i> NO LINGOTE LAMINADO, HOMOGENEIZADO E BETATIZADO. AUMENTO 2.500 X.	60
FIGURA 4.4– ESPECTROS DE EMISSÃO DE RAIOS-X CARACTERÍSTICOS DA REGIÃO 2 DO LINGOTE LAMINADO, HOMOGENEIZADO E BETATIZADO.	61
FIGURA 4.5– DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS BRUTA DE FUSÃO E BETATIZADA.	63
FIGURA 4.6– DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS SEM <i>TCP</i> , COM 100 E 500 CICLOS.	63
FIGURA 4.7– DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS COM 2 H E 24 H DE <i>TCP</i> , COM 500 CICLOS.	64
FIGURA 4.8– CURVA DE <i>DSC</i> PARA A AMOSTRA COM 12 H DE <i>TCP</i> E 100 CICLAGENS.	65
FIGURA 4.9– CURVA DE <i>DSC</i> PARA A AMOSTRA COM 24 H DE <i>TCP</i> E COM 100 CICLAGENS.	66
FIGURA 4.10– GRÁFICO COMPARATIVO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO AUSTENÍTICAS DE PICO, PROVENIENTES DO AQUECIMENTO NO ENSAIO DE <i>DSC</i>	67
FIGURA 4.11– GRÁFICO COMPARATIVO DAS TEMPERATURAS DE PICO DE TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICAS DURANTE O RESFRIAMENTO, A PARTIR DO ENSAIO DE <i>DSC</i>	67
FIGURA 4.12 - MICROGRAFIA CONFOCAL DA LIGA CU-14AL-4Ni BETATIZADA, SEM <i>TCP</i> , ..	69

FIGURA 4.13 - MICROGRAFIA CONFOCAL DA LIGA CU-14AL-4NI BETATIZADA,	70
FIGURA 4.14 - MICROGRAFIA CONFOCAL DA LIGA CU-14AL-4NI BETATIZADA,	70
FIGURA 4.15 - MICROGRAFIA CONFOCAL DA LIGA CU-14AL-4NI BETATIZADA,	70
FIGURA 4.16 - MICROGRAFIA DE <i>MEV</i> DA LIGA CU-14AL-4NI BETATIZADA E CICLADA 500 VEZES, COM <i>TCP</i> DE A) 2H E B) 24H. AMPLIAÇÃO: 2.500 X.	71
FIGURA 4.17 - COMPARATIVO ENTRE OS TAMANHOS DE GRÃOS DEVIDO ÀS DIFERENTES <i>TCP</i>	72
FIGURA 4.18 – EVOLUÇÃO DE MICRODUREZA VICKERS DA LIGA POLICRISTALINA CU- 14%AL-4%NI EM FUNÇÃO DOS CICLOS TERMOMECÂNICOS APLICADOS.	74
FIGURA 4.19 - DESENHO ESQUEMÁTICO REPRESENTANDO A SEQUÊNCIA DE CICLAGEM TERMOMECÂNICA.....	75
FIGURA 4.20 - CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DE FORMA APÓS CICLAGEM TERMOMECÂNICA PARA OS FIOS COM E SEM <i>TCP</i>	76

ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

Abreviações

<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<i>CED</i>	Calorimetria Exploratória Diferencial
<i>CP</i>	Corpo de Prova
<i>DRX</i>	Difração de Raios-x
<i>DSC</i>	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
<i>EDS</i>	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> - Espectroscopia por Dispersão de Energia
<i>EMF</i>	Efeito de Memória de Forma Simples (<i>one way</i>)
<i>EMFR</i>	Efeito Memória de Forma Reversível (<i>two way</i>)
<i>EMF</i>	Efeito memória de forma
<i>FRX</i>	Fluorescência de Raios X
<i>LMF</i>	Ligas Memória de Forma
<i>ME</i>	Microscopia eletrônica
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>TM</i>	Transformação Martensítica
<i>TCP</i>	Tratamento Criogênico Profundo

Símbolos

%	Porcentagem
°C	Grau Celsius
A_f	Temperatura final de transformação da austenita
A_i	Temperatura inicial de transformação da austenita
<i>Al</i>	Alumínio
A_p	Temperatura de pico da transformação da austenita
Cu	Cobre
<i>DO3</i>	Tipo de martensita
<i>HV</i>	Microdureza Vickers
<i>K</i>	Graus Kelvin
<i>L21</i>	Tipo de Austenita
M_f	Temperatura final de transformação da martensita
M_p	Temperatura de pico de transformação da martensita

M_i	Temperatura de início de transformação da martensita
Ni	níquel
t	Tempo
T	Temperatura
Ti	Titânio
α	Fase alfa – Cobre puro
$\beta_1, \beta'_1, \gamma'_1$	Tipos de Martensita
σ	Tensão
σ_{CRIT}	Tensão crítica
$\sigma_{máx}$	Tensão máxima
$\sigma_{mín}$	Tensão mínima
ω_n	Frequência natural
$2H$	Tipo de martensita

1 INTRODUÇÃO

1.1 ESTADO DA ARTE

O estudo das *shape memory alloys* (*SMA*) ou ligas com memória de forma (*LMF*) tem sido largamente explorado nas últimas décadas, em função de suas propriedades, tais como o trabalho mecânico devido à mudança de forma do material quando exposto a diferentes temperaturas, propriedade essa que permite montagens e atuadores sem os clássicos elementos de máquinas, utilizando-se menores quantidades de peças em sistemas mecânicos, diminuindo o custo de manutenção com encaixes e manutenção devido ao desgaste destes. Isso faz com que haja o crescimento de pesquisas relacionadas aos seus campos de aplicação. Estes materiais podem ser utilizados como sensores e atuadores fazendo uso de estruturas inteligentes, onde possuem a capacidade de alterar e/ou recuperar sua forma, rigidez, frequências naturais, dentre outras propriedades mecânicas, mediante a imposição de gradientes de temperatura (e/ou de tensão) bem como efeitos eletromagnéticos (Balo, 2002).

As ligas com memória de forma constituem um grupo de materiais metálicos capazes de recuperar a forma original (efeito memória de forma) quando exposto a diferentes temperaturas, devido às transformações de fase induzidas no material e propriedades termoelásticas de pseudoelasticidade (Otsuka e Wayman, 1998). Uma *LMF* pode também ser definida como um material onde há formação de martensita termoelástica. Neste caso, quando deformada na fase martensítica, a liga sofre deformações pelo mecanismo de maclação (Isalgue, 2006).

Quando o efeito de memória de forma ocorre somente durante o aquecimento diz-se que se trata de memória de forma simples ("*one-way shape memory effect*"). Caso este efeito seja verificado também durante o resfriamento, ocorre um efeito de memória duplo ("*two-way shape memory effect*").

Embora uma grande variedade de materiais possa manifestar este efeito, há um crescente interesse comercial nas ligas que permitem a recuperação de deformação e trabalho, ocorridas durante a mudança de forma, em condições de construção (Cuniberti, 2006).

Dentre as ligas mais utilizadas, as quais apresentam estas características, destacam-se as ligas dos sistemas Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be e Cu-Al-Mn. Destas, as ligas Ni-Ti

apresentam melhores propriedades termoelásticas, como a recuperação de forma e superelasticidade (Caluête, 2012). No entanto, as ligas do sistema Cu-Al-Ni apresentam propriedades termomecânicas e capacidade de recuperação de forma aplicáveis, além de maior histerese (Liu, 2005; Juan, 2009; Amini, 2011). Além disso, as mesmas possuem suas aplicações a temperaturas entre 75°C e 200°C, o que não pode ser atingido pela liga clássica de Ni-Ti. Outro fator que justifica o uso deste tipo de sistema é o seu baixo custo de aquisição da matéria-prima e certas facilidades empregadas na elaboração da liga, diminuído o custo de produção com relação aos sistemas com base Ni-Ti (Filho, 2002 e Gomes *et al*, 2008).

Para adequar estas ligas para trabalhos a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), é interessante que o M_s seja inferior a 0°C. Estas características podem ser conseguidas com teores próximos a Al = 13,8% e Ni = 4% (em peso). Ligas com teores acima destas faixas apresentam maior fragilização (Funakubo, 1977), a qual pode existir devido à formação da fase γ , de Al_2Cu_3 , com caráter frágil e com elevada anisotropia elástica (Caluête, 2012).

Rodriguez (1990) cita que um dos agravantes que diminuem a aplicação das ligas do sistema Cu-Al-Ni é a diminuição da capacidade de estabilização das fases martensíticas/austeníticas. Esta diminuição da capacidade é influenciada por uma combinação de parâmetros internos e externos. Os parâmetros internos são: o sistema de liga (ligas à base de Cu são mais propensas à degradação do que as ligas Ni-Ti); a composição da liga, o tipo de transformação e a estrutura da rede, incluindo os defeitos. Os parâmetros externos são: o tratamento termomecânico, o procedimento de treinamento da liga, a tensão aplicada, a tensão de memória de forma imposta, a amplitude de ciclos de temperatura e a temperatura média absoluta. Para identificar os diferentes mecanismos de degradação, análises mais minuciosas sobre as alterações dimensionais a frio e a quente são necessárias (Lima, 2017).

Cuniberti (2006) descreve os principais mecanismos para estabilização da memória de forma:

- Fixação dos contornos das variantes da fase martensita pela introdução de discordâncias;
- Redução da energia livre de Gibbs na transformação da martensita devido a mudanças da ordem configuracional (transformação ordem-desordem);
- Presença de falhas de empilhamento.

Entretanto, dentre as várias pesquisas existentes, não se sabe ao certo qual mecanismo é predominantemente responsável pela estabilização da fase martensítica.

Além disso, diferentes processos de elaboração das *LMF* estão sendo estudados juntamente com as técnicas de tratamento termomecânico e adição de elementos refinadores, a fim de reduzir o nível de complexidade da transformação austenita/martensita, sem difusão no estado sólido.

A solidificação rápida de metais e ligas metálicas pode ser alcançada através da imposição de altos níveis de super-resfriamento através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes (Herlach, 1994). O processo de solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico, tais como: grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas (Jones, 2001). Essas estruturas podem atenuar os efeitos causadores de degradação. Albano (2013) e Ghorbani (2016) citam que o processo de tratamento térmico profundo (TCP) tende a estabilizar o efeito memória de forma (EMF), o qual tende a diminuir com o decorrer da vida útil destas ligas.

O TCP é um processo de tratamento térmico de materiais metálicos feito a temperaturas negativas o qual vem possuindo cada vez maior empregabilidade. Este tratamento consiste na utilização de temperaturas próximas à do nitrogênio líquido e posterior estabilização em temperatura ambiente, com o propósito de que sejam obtidas determinadas propriedades, tais como elevada resistência ao desgaste, tenacidade, dureza e dureza a quente, tensões residuais compressivas, dentre outras (Bensely et al, 2006). Porém, são necessárias pesquisas aprofundadas relacionadas aos diferentes tempos de encharque e as alterações provocadas nas ligas EMF e as do sistema Cu-Al-Ni, assim como qual deve ser o método de elaboração mais adequado. Desta forma, não só o baixo custo seria um critério de seleção, mas também as propriedades melhoradas poderiam ser exploradas de maneira mais eficaz, com destaque a inibir a perda da capacidade de recuperação de forma, a qual está ligada diretamente a estabilização da martensita.

Em suas pesquisas, Kim et al (2005) e Vinothkumar et all (2007) citam que tratamentos criogênicos profundos aumentam a microdureza e a eficiência de corte em ligas de Ni-Ti utilizadas em instrumentos endodônticos. Para Albano (2013), o *TCP* aumentou o fator de amortecimento em ligas Ni-Ti.

Frick (2007) e Norfleet (2009) verificaram que as *LMF*'s do sistema Ni-Ti tendem à diminuição da capacidade do efeito de memória, afetando as propriedades termomecânicas, em poucas dezenas de ciclos. Por outro lado, as *LMF*'s à base de cobre podem exibir excelente comportamento superelástico, sob forma de micro e nano-pilares de Cu-Al-Ni, com resposta superelástica acima de mil ciclos oferecendo melhores características para sua aplicação em sistemas micro e nanoeletromecânicos com efeito memória, além de dispositivos médicos (Juan et al, 2014).

Reações de ordem-desordem são consideradas como mecanismos de estabilização da martensita, desconsiderando a imobilização de contornos devido à interação destes com outros defeitos cristalinos. Entretanto, é verificado que a deformação da martensita provoca o aumento das temperaturas de transformação de reversão. Assim, o efeito da pré-deformação mostra que o componente “mecânico” da estabilização, devido ao bloqueio das interfaces através de defeitos criados durante a pré-deformação, bastante diferente do reordenamento atômico, é frequentemente considerado como sendo o mecanismo principal responsável pela estabilização induzida, durante o tratamento térmico (Kustov *et al*, 2004).

Tendo em vista que as pesquisas que envolvem a estabilização do efeito memória forma nas ligas do sistema Ni-Ti e, principalmente, nas ligas à base de cobre normalmente atuam no sentido do controle microestrutural através da adição de elementos refinadores e de utilização de novos processos de fabricação. A realização deste trabalho desempenha papel fundamental e inédito para fins práticos uma vez que utiliza o tratamento criogênico profundo na tentativa de estabilizar não apenas as temperaturas de transformação, mas também a capacidade de recuperação de forma.

1.2 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência de diferentes tempos de encharque de *TCP* nas temperaturas de transformação e na estabilização da recuperação de forma da liga Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma submetidas a diferentes ciclagens termomecânicas.

Os objetivos específicos são:

- i) Avaliar a influência de *TCP*'s a 2 h, 12 h e 24 h e de ciclagens termomecânicas em 100, 250 e 500 vezes, nas temperaturas de transformação de fase e na estabilidade do efeito memória de forma;

- ii) Avaliar a influência das ciclagens e dos diferentes tempos de *TCP* na microdureza;
- iii) Avaliar a influência das ciclagens e dos diferentes tempos de *TCP* na capacidade de manter a memória de forma das amostras, quando submetidas a ciclos de carregamento e descarregamento.

1.3 METODOLOGIA

A liga Cu-14Al-4Ni foi fundida em laboratório, laminada e seccionada em fios por eletroerosão. As amostras passaram por diferentes tratamentos de *TCP*, diferentes quantidades de ciclagem termomecânica e analisada a capacidade de recuperação da memória de forma.

Os resultados foram obtidos através de análise de amostras, nos diferentes tempos de encharque de *TCP* e ciclagens.

Foram realizadas análises de microscopia laser tipo Confocal, microscopia eletrônica de varredura (*MEV*), calorimetria diferencial de varredura (*DSC*), difração de raios-x (*DRX*), composição química por meio de fluorescência de raios-x (*FRX*), levantamento da microdureza Vickers (*HV*) e medição do tamanho de grão.

1.4 JUSTIFICATIVAS

1.4.1 Importância Científica

Dentre as ligas com *EMF*, as ligas do sistema Cu-14Al-4Ni têm sido desenvolvidas e mostram-se promissoras na substituição das ligas Ni-Ti, por apresentarem vantagens tecnológicas e econômicas inerentes, principalmente relacionadas ao custo de matéria prima e de sua produção. Visando o uso prático da liga Cu-14Al-4Ni, a importância científica do presente trabalho consiste em propor uma alternativa de tratamento de *TCP* que atue no sentido de estabilizar a perda do efeito memória de forma, ajudando a compreender os fenômenos ocorridos durante as ciclagens e também devido ao *TCP*.

1.4.2 Importância Econômica

Atualmente, as ligas policristalinas de Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma (*EMF*) vem substituindo as ligas do sistema Ni-Ti pois, além de apresentarem parâmetros semelhantes de *EMF* sem sofrer fragilização devido ao tratamento térmico aplicado, possuem conformabilidade, plasticidade e baixo custo na sua produção (Pereira, 2006), podendo substituir estes em aplicações tais com em atuadores, em sistemas microeletromecânicos e em dispositivos médicos (Duerig, 2002).

1.4.3 Ineditismo

O ineditismo deste trabalho consiste em realizar a fundição à vácuo da liga Cu-14Al-4Ni, com resfriamento à temperatura ambiente, avaliar a manutenção de sua capacidade de recuperação de memória de forma, avaliar a alteração das temperaturas de transformação de fase e a alteração das fases após o material ser submetido a diferentes tempos de encharque de *TCP* em diferentes quantidades de ciclagens termomecânicas.

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos. No primeiro capítulo são mostrados os objetivos, a metodologia e a estrutura do trabalho. O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica sobre conceitos fundamentais das *LMF*, suas propriedades e aplicações, ligas Cu-14Al-4Ni, o tratamento criogênico profundo e a ciclagem termomecânica. No terceiro capítulo estão descritos como a liga foi obtida, o tratamento de *TCP*, as metodologias utilizadas para realização dos *TCP*, o tratamento termomecânico, e os procedimentos experimentais utilizados, tais como microscopia Confocal a laser, microscopia eletrônica de varredura (*MEV*), calorimetria diferencial de varredura (*DSC*), a cristalografia por difração de raios-x (*DRX*), composição química por fluorescência de raios-x (*FRX*) e o levantamento da microdureza Vickers (*HV*). O quarto capítulo mostra os resultados obtidos e as discussões referentes aos tratamentos termomecânicos e de *TCP* realizados, tais como microscopia Confocal a laser, *MEV*, *DSC* e *DRX*, *FRX* e microdureza Vickers. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

As ligas com memória de forma (*LMF*) são ligas metálicas que possuem a capacidade de recuperar uma forma anterior quando impostas a gradientes de temperaturas ou tensão, desenvolvendo trabalho. As propriedades únicas dessas ligas têm encorajado muitos investigadores a procurar aplicações de *LMF* em diferentes campos do conhecimento (Savi, 2003). As *LMF* são utilizadas, dentre outras aplicações, como atuadores em vários dispositivos aplicados nas indústrias, tais como na indústria eletro-eletrônica, automotiva, aeroespacial e médica, dentre outras (Perkins, 1975; Priadko e Vahhi, 1997; Otsuka e Wayman, 1999; Recarte et al., 1999; Santos et al., 2003; Recarte et al., 2004; Dynnikov et al., 2005). O *EMF* pertence à classe dos efeitos não-elásticos e está correlacionado com as transformações martensíticas reversíveis (*TMR*). Assim, é importante a avaliação do desenvolvimento das referidas transformações e sua capacidade de perda de capacidade de recuperação de forma (Perkins, 1975; Kurdjumov, 1949).

Uma grande variedade de ligas apresentam o efeito de memória de forma e são de interesse comercial aqueles que podem recuperar-se de aplicações de carga ou gerar restituição de força. As ligas mais utilizadas em aplicações comerciais são baseadas em ligas dos sistemas Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be e Cu-Al-Mn (Caluête, 2012).

2.2 APLICAÇÕES DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

As propriedades das ligas *LMF* têm sido utilizadas desde a década de 1930. Em 1932, Chang e Read observaram a reversibilidade da liga Au-Cd não só por observações metalográficas, mas também pela observação de alterações na resistividade. Em 1938, Greninger e Mooradian observaram o efeito de memória de forma das ligas Cu-Zn e Cu-Sn. No entanto, foi somente na década de 1960 que as ligas *LMF* atraíram maiores interesses tecnológicos. Em 1962, Buehler e colegas de trabalho da *U.S. Naval Ordnance Laboratory* descobriram o efeito de memória de forma de uma liga de Ni-Ti que começou a ser conhecida como Nitinol (Savi, 2003).

Durante a década de 1970 foram descobertas várias aplicações de *LMF* no campo biomédico. Savi (2003) cita aplicações na medicina em sistemas cardiovasculares para evitar interrupções de veias e artérias, dispositivos para oclusão do átrio, *stents* auto-

expansores, expansores e grampos para vértebras, placas para substituição de ossos, próteses e ferramentas para laparoscopia, como pinças, tesouras, garras e cabos guias para tratamentos médicos. Na ortodontia existem aplicações em arames para arcos ortodônticos.

Fernandes (2003) e Machado (2003) citam o Filtro de Simon (Figura 2.1), que consiste em um dispositivo refrigerado em formato de bastonete para ser inserido nas veias ou artérias do corpo. O calor gerado pelo corpo é transmitido ao bastonete via corrente sanguínea, provocando a mudança de sua microestrutura, alterando a forma do bastonete para que o mesmo impeça a obstrução dos vasos e veias.

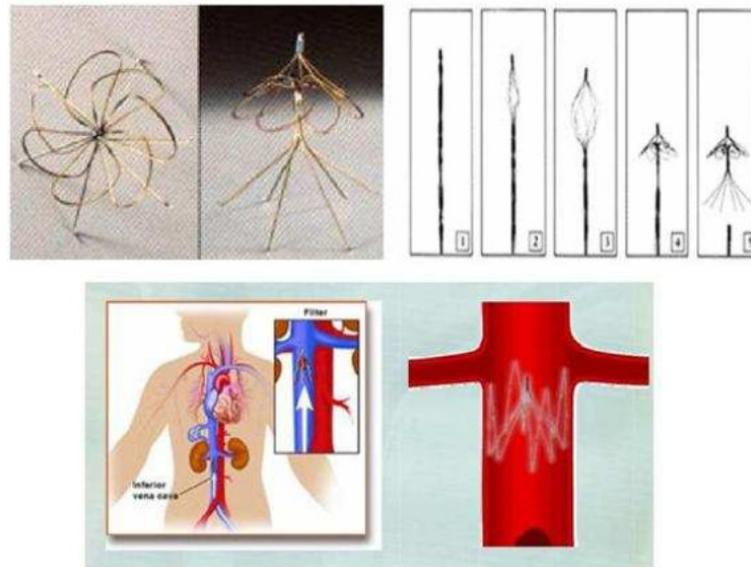


Figura 2.1 – Filtro de Simon (Paiva, 2003; Silva, 2008).

Asai (2000) cita que aplicações em aletas de ar condicionados, cafeteiras, cozinhadores de arroz elétricos, válvulas misturadoras térmicas e quebradores de rochas começaram a ser utilizadas há 30 anos no Japão. Hartl (2012), cita que coletores solares, onde elementos de torção são necessários, podem utilizar ligas com *EMF* para otimizar o desempenho. Na década de 1990 estas ligas tiveram grande avanço comercial, havendo aplicações em sistemas de ar condicionado, conectores de cabos eletrônicos, válvulas e uma variedade de outros produtos. Segundo Hartl (2012), as *LMF* se aplicam no campo aeroespacial, em sistemas de propulsão e estruturais, acoplamentos hidráulicos de tubulações, otimização do desempenho de asas, assim como adaptação da geometria de entrada e orientação de sistemas de propulsão (Figura 2.2). São citadas utilizações de *LMF*'s em motores a jato para controlar o resfriamento dos *fans* em diferentes etapas do

vôo, assim como reduzir o ruído na decolagem e pouso, além de sistemas para aumentar o desempenho em altitude.

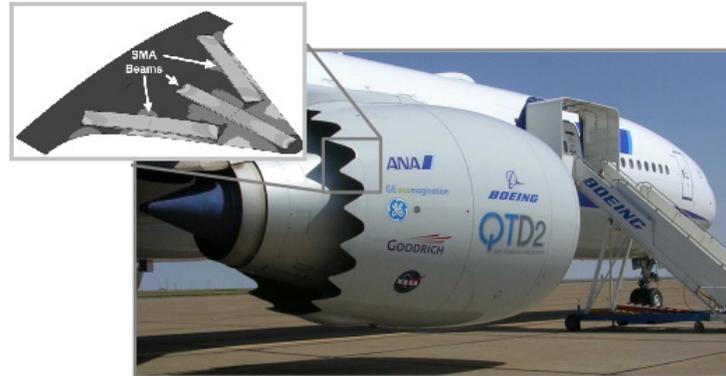


Figura 2.2 – Atuador para alterar a geometria do difusor de saída de turbina (Hartl, 2012).

Stoeckel (1990) cita o uso de *LMF's* na indústria automotiva nas partes mecânicas, elétricas e de segurança, com aplicações em válvulas térmicas, controle de combustível e temperaturas, ventilação de freios, redução de ruído e vibração em transmissões, ajustes de suspensão, lâmpadas de neblina, faróis retráteis, controle de velocidades do motor, controle de transmissão, controles de pressão, ajuste de retrovisores com autoescurecimento, ajustes de pressão de cintos de segurança, centrais de alarme, controles de absorção de choques e travamentos de portas e tampas.

Wu (2000) faz menção sobre algumas aplicações industriais, tais como em armações de óculos, acoplamentos de fluídos hidráulicos (Figura 2.3), blindagem de conectores elétricos, injetores de combustível, plugues para vedação de alta pressão de combustível na passagem de diesel em injetores, válvulas de temperatura em chuveiros automáticos, válvulas de segurança industrial, interruptores de corrente, mini-válvulas atuadoras pneumáticas, além do controle de hélices de helicópteros (Schetky, 2000). Ainda, Yong *et al* (2007) pesquisa sobre utilizações em suportes de acoplamentos anti-vibração para sistemas constituídos por rotor-rolamento.

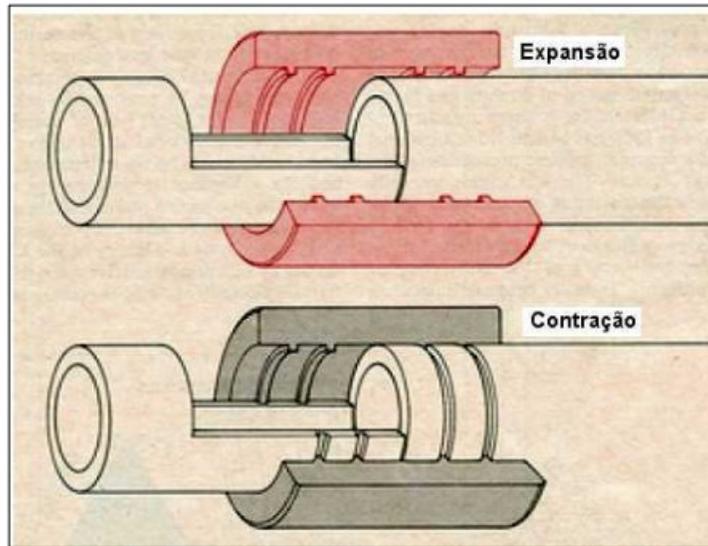


Figura 2.3 – Acoplamento para fluido hidráulico do tipo *CryOFit*, utilizado no avião F-14 (Paiva, 2003; Schetky, 1979).

Na robótica, as *LMF* possuem potencial para atuarem simulando o movimento de tendões do corpo humano. A Figura 2.4 mostra uma mão robótica a qual realiza os movimentos da mão humana. A passagem de corrente elétrica provoca o aquecimento dos fios de *LMF*, provocando transformações martensíticas, as quais fazem com que os dedos se movimentem.



Figura 2.4 – *LMF* como tendões humanos em mãos robóticas (Pina, 2006).

2.3 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

O termo “martensita” foi, originalmente, utilizado para classificar a microestrutura resultante da têmpera dos aços. Ela é o resultado de uma transformação de fase a qual se origina por nucleação e crescimento a partir da fase austenítica (matriz) durante o resfriamento do material ou sob uma aplicação de tensões externas (Filho, 2002), e ocorre sem difusão. Nos aços, a austenita, com rede cúbica de face centrada (CFC), transforma-se em martensita com estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC), sob a forma lenticular ou de plaquetas alongadas (Fernandes, 2003). Geroldo (2009) cita que a transformação de fase no estado sólido ocorre não só nos aços resfriados rapidamente, mas também em ligas não ferrosas, metais puros, compostos inorgânicos, cerâmicos, minerais, gases solidificados e polímeros.

Nas *LMF*'s também ocorrem duas fases. A fase de alta temperatura é chamada austenita (*A*) e a fase de baixa temperatura é chamada martensita (*M*), e elas possuem estruturas cristalinas diferentes (Lagoudas, 2008).

A fase martensítica (Zanaboni, 2008) é metaestável e não é encontrada nos diagramas de equilíbrio. As transformações cristalográficas não ocorrem por difusão atômica, mas sim pela distorção da rede cristalina de cisalhamento, a qual dá origem às Transformações Martensíticas (*TM*), (Novikov, 1994; Callister, 2017).

Cada cristal martensítico formado pode ter uma direção de orientação diferente, chamado variante (Lagoudas, 2008). O conjunto de variantes martensíticas pode existir em duas formas: martensita maclada (M_t), a qual é formada por uma combinação de variantes nomeadas martensitas "auto-acomodadas" e martensita reorientada (M_d), onde uma variante específica é dominante. A transformação de fase reversível da austenita (inicial fase) para martensita (fase de produto) e vice-versa é a base para o comportamento das *LMF*'s (Lagoudas, 2008).

Conforme Lagoudas (2008), o esquema das estruturas cristalinas da martensita maclada e da austenita, e a transformação entre elas, pode ser representado pela Fig. 2.5, onde existem quatro temperaturas características associados com as transformações de fase.

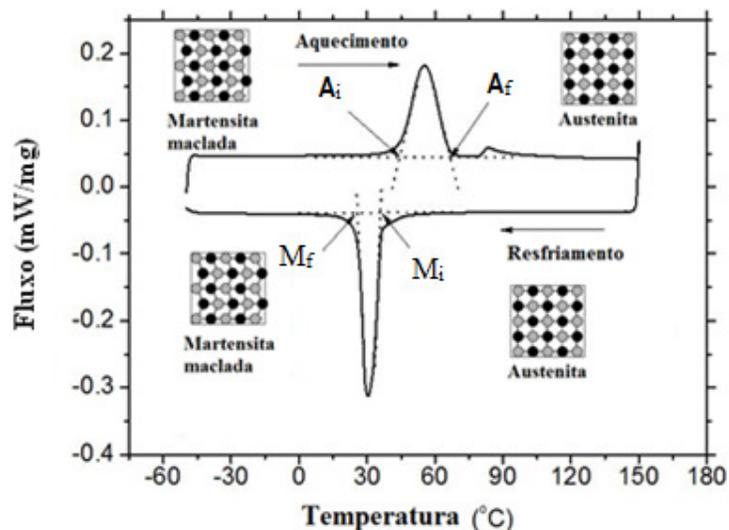


Figura 2.5 - Transformação de fase induzida pela temperatura de uma *LMF* sem carregamento mecânico, por *DSC* (adaptado de Lagoudas, 2008).

No primeiro instante, a austenita, sob uma carga nula, começa a se transformar em martensita maclada à temperatura de início da martensita (M_i) e completa a sua transformação em martensita a uma temperatura final de martensita (M_f). Nesta fase, a transformação está completa e o material está na fase martensítica maclada. Da mesma forma, durante o aquecimento, ocorre o inverso da transformação: inicia-se com martensita maclada, entra na temperatura de início da austenita (A_i) e a transformação é completada à temperatura final de austenita (A_f).

A mudança de fase em uma *TM* ocorre pela movimentação das fases matriz e da fase produto. Quando ocorre esta movimentação, os átomos da fase matriz se realinham no reticulado da fase produto, sendo que os átomos adjacentes na fase matriz permanecem adjacentes na fase produto. Isto permite entender a coerência no contorno do cristal da martensita em crescimento (Novikov, 1994).

Novák *et al.* (2008) e Callister (2017) citam que, durante a *TM*, não ocorrem movimentos atômicos em distâncias consideráveis e não existe variação na composição química. O movimento cooperativo de átomos conduz à formação de uma nova fase, mais estável, através de uma reordenação atômica a curtas distâncias.

Conforme a Figura 2.6, a *TM* é caracterizada pela existência de um plano invariável, semelhante ao de maclação. Este consiste no plano em que as plaquetas de martensita se formam, denominado de plano de hábito, o qual separa as fases de martensita

e austenita. Este plano não rotaciona e seus traços permanecem inalterados com relação ao comprimento e à direção (Reed Hill, 1982).

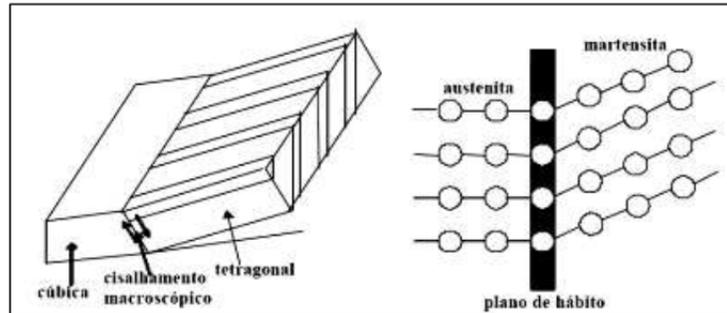


Figura 2.6 - Plano de hábito em uma transformação martensítica (Nishiyama,1978).

Esta invariância no plano de hábito garante o mínimo de deformação elástica durante a *TM* (Novikov,1994). Para manter esta invariância, a rede cristalina se deforma e se acomoda pelo mecanismo de cisalhamento ou por maclagem. O mecanismo de acomodação pode ocorrer devido à composição química, ao sistema e a temperatura de *TM*, as quais determinam qual processo de acomodação pode ocorrer com maior facilidade.

Cristalograficamente, a mudança estrutural ocorre devido aos cristais de martensita, ao crescerem provocarem um cisalhamento na matriz austenítica, e, assim, uma deformação invariante do reticulado e uma rotação do cristal martensítico (Gonzalez, 2002).

Como não ocorre a difusão gerada pela transformação, ocorre uma correspondência cristalográfica entre as fases austenítica e martensítica. Delaey et al. (1974) cita que as *TM* são caracterizadas por um crescimento contínuo com o aumento da temperatura e uma diminuição contínua com o decréscimo de temperatura. A Figura 2.7 representa como ocorre a mudança de forma, produto da deformação, e o rearranjo atômico da fase matriz, o qual provoca a formação do plano de hábito (Gonzalez, 2002).

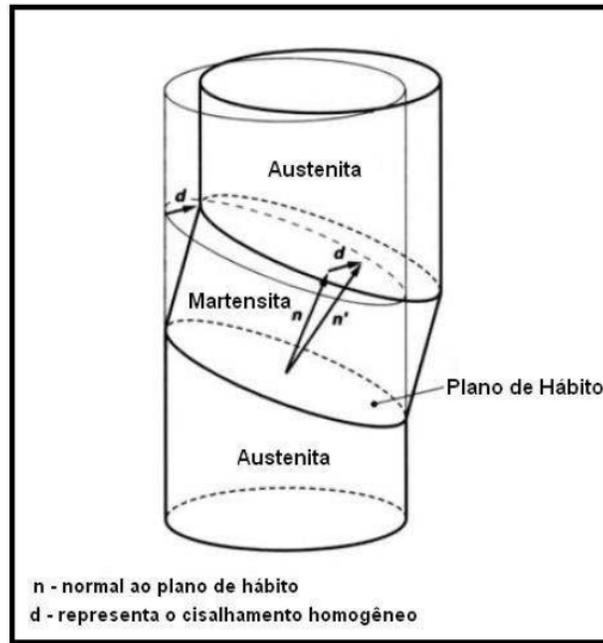


Figura 2.7 - Efeito macroscópico do esquema da mudança de forma produzida pela *TM*. Os vetores *n* e *d* representam a normal ao plano hábito e a direção da deformação, respectivamente (Gonzalez, 2002).

Nas ligas do sistema Cu-Al-Ni o mecanismo ocorre por maclação e o plano de hábito que separa a fase martensítica γ'_1 e a matriz β_1 possui os índices $\{331\}$ (Otsuka e Shimizu, 1969). Muitas variantes podem ser formadas em uma mesma matriz quando há presença de martensita com baixa simetria. A martensita na região A e na região B possuem orientações diferentes, porém, mesma estrutura. Estas orientações são conhecidas como variantes da martensita. Acima de uma temperatura crítica, a martensita torna-se instável e pode ocorrer à transformação reversa, e se é cristalograficamente reversível, a martensita retorna para a matriz na orientação inicial, ocorrendo a transformação martensítica reversível (*TMR*) (ReedHill, 1982; Otsuka e Wayman, 1999; Callister, 2017). A Figura 2.8 representa o início da *TM*, quando a temperatura é reduzida abaixo de um valor crítico.

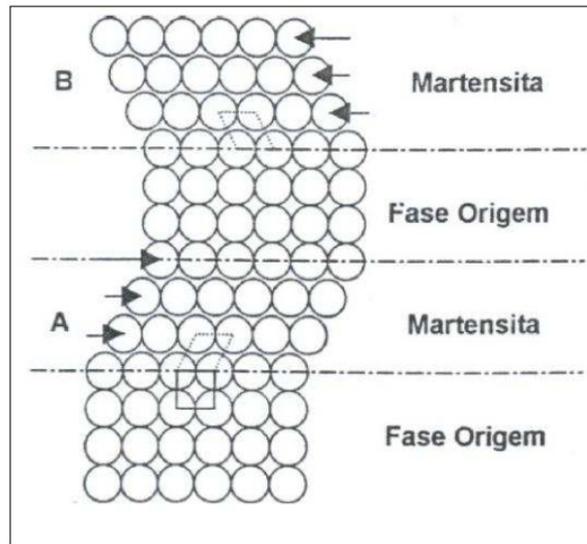


Figura 2.8 - Modelo simplificado da transformação martensítica
(Otsuka e Wayman, 1999).

2.4 ORIGEM E MECANISMO DO EFEITO DE FORMA

O efeito de memória de forma é um fenômeno em que um material é deformado abaixo de uma temperatura A_f , e este material recupera sua forma original, em virtude de uma transformação inversa, quando aquecido a uma temperatura acima de A_f . A deformação pode ser de qualquer tipo, tal como tensão, compressão, flexão, etc, desde que esta tensão seja inferior à tensão crítica (Otsuka e Wayman, 1998)

Segundo Zanaboni (2008), o mecanismo dos SME pode ser escrito pela seguinte lógica, conforme a Figura 2.9:

- (a) cristal único original (austenita);
- (b) martensita maclada;
- (c) deformação na martensita provocada pelo crescimento de uma variante em detrimento da outra;
- (d) no aquecimento a uma temperatura acima de A_f cada variante volta para a fase de orientação original pela transformação inversa

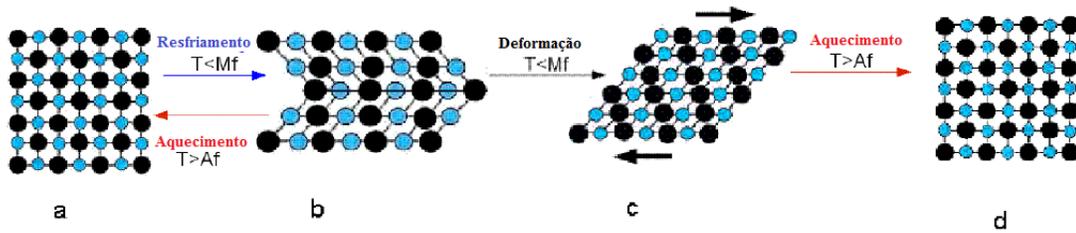


Figura 2.9 – Mecanismo das *LMF* (adaptado de Zanaboni, 2008).

2.5 EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

Se uma carga é aplicada abaixo do limite de escoamento ao material na fase martensítica (à baixa temperatura), é possível reorientar um certo número de variantes da martensita. Esta reorientação resulta em uma mudança de forma macroscópica, onde a configuração deformada é mantida quando a carga é libertada.

Um aquecimento subsequente da *LMF* a uma temperatura superior a A_f resultará em uma transformação de fase reversa (a partir da martensita para austenita) e levará o material a sua forma inicial (Lagoudas, 2008).

Um resfriamento à temperatura abaixo de M_f transformará em martensita maclada, sem mudança de forma, conforme pode ser observado nas Figuras 2.10 e 2.11. Esse é o efeito memória de forma.

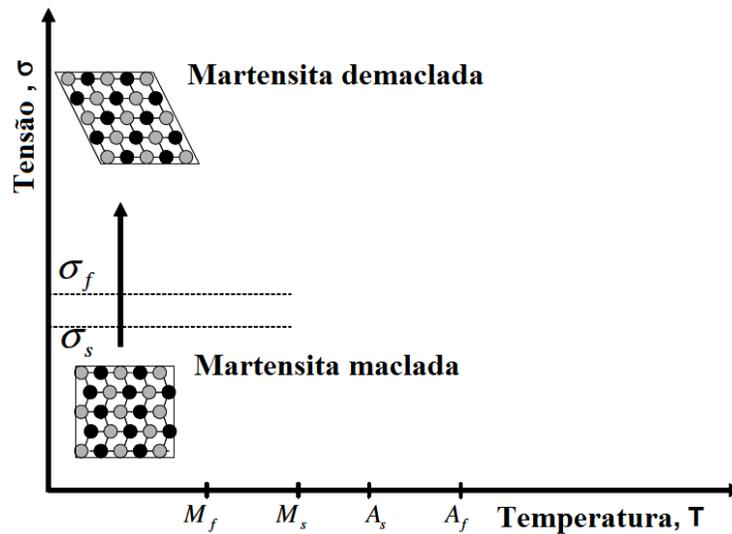


Figura 2.10 - Esquema da deformação na fase martensítica após aplicação de carga (adaptado de Lagoudas, 2008).

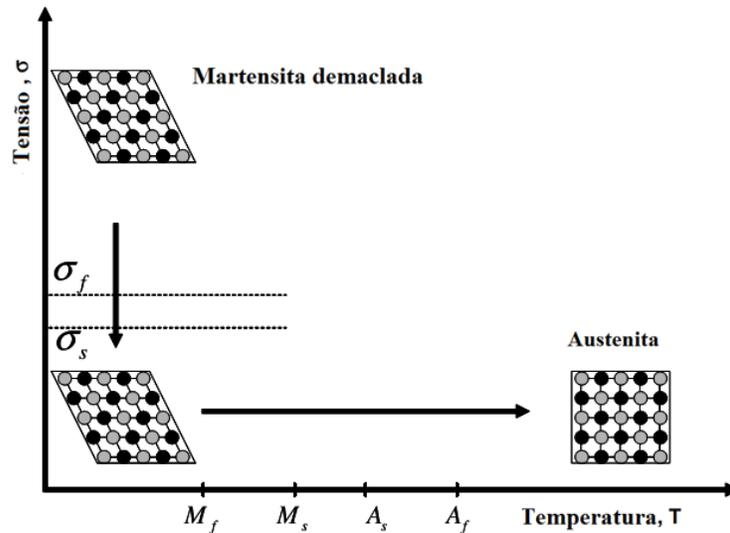


Figura 2.11 - Esquema do efeito de memória mostrando descarregamento e aquecimento posterior (adaptado de Lagoudas, 2008).

2.5.1 Temperatura de Transformação das *LMF*

Para quase qualquer uso de uma *LMF*, é necessário ter o conhecimento das temperaturas de transformação de fase do material. Estas são as temperaturas onde o material se transforma e executa trabalho, partindo de temperaturas mais elevadas, onde ocorre a austenita, até temperaturas mais baixas, onde há formação de martensita, e vice-versa (Zanaboni, 2008). Não existe temperatura específica para estas transformações, a qual depende diretamente da composição química da liga

Segundo Zanaboni (2008), em ordem de menor para maior temperatura, são definidos:

- Começo da Austenita (A_i): temperatura abaixo da qual a martensita começa a se transformar em austenita;
- Final da Austenita (A_f): temperatura acima da qual a mudança para austenita está completa;
- Começo da Martensita (M_i): temperatura acima da qual, quando a austenita é resfriada, começa a se transformar em martensita;
- Final da Matensita (M_f): temperatura abaixo da qual o material é totalmente martensítico e não sofre uma mudança de forma se descarregado.

Assumindo-se que uma de liga *LMF* possui uma temperatura inicial e estrutura completamente martensítica. O aumento da temperatura irá fazer com que o material comece a se transformar em austenita. Quando a temperatura atingir A_f , o material estará completamente austenítico (Zanaboni, 2008).

Assumindo-se que um pedaço de liga *LMF* possui uma temperatura inicial completamente austenítica. Diminuindo a temperatura até M_i , o material iniciará uma transformação em martensita. Uma vez que a temperatura é diminuída até M_f , o material será totalmente martensítico (Zanaboni, 2008).

A Figura 2.12 mostra, de maneira esquemática, como ocorrem estas transformações e a designação atribuída a cada ponto do ciclo, onde: M_i e M_f representam as temperaturas inicial e final da transformação martensítica na *LMF* durante o resfriamento; A_i e A_f representam as temperaturas inicial e final da transformação reversa.⁴

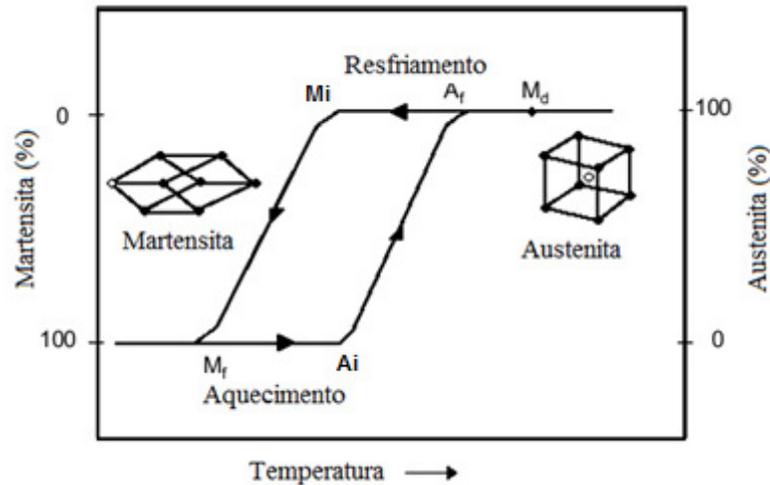


Figura 2.12 - Temperaturas de transformação de fase de liga *LMF* (adaptado de Krishnam, 2004).

2.5.2 Efeito de Memória de Forma (*one way*)

Segundo Zhao (2006), o *EMF* é uma propriedade das *LMF* em possuírem transformações martensíticas. A “memorização” do formato macroscópico (forma) em ligas deste tipo ocorre quando um material é deformado no estado martensítico (por exemplo, por dobramento) a uma temperatura inferior a M_f . Segundo Filho (2002), a deformação aplicada faz com que aconteça uma movimentação dos contornos das variantes

martensíticas que vão auto-acomodar as tensões de deformação e gerar uma tensão elástica, que fica armazenada no material.

Quando aquecido acima de uma temperatura acima de A_f , essa liga recupera a sua forma original pela transformação inversa, devido às liberações das tensões elásticas. Sob um novo resfriamento, nenhuma mudança espontânea de forma acontece e, para que o efeito seja repetitivo, uma nova deformação deve ser aplicada no material (Kayah et al., 1995; Shimizu et al., 1987). Assim, apenas a forma aquecida do material é memorizada, conforme demonstra a Figura 2.13.

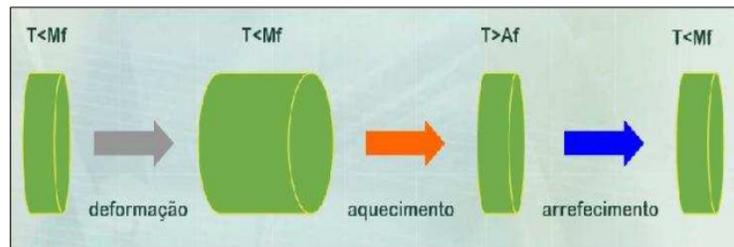


Figura 2.13 – Representação esquemática do efeito memória de forma. (Silva, 2008).

A Figura 2.14 representa a variação da tensão em função da deformação e temperatura, inicialmente a uma temperatura inferior a M_f . Com o aumento da carga, inicialmente, ocorre um comportamento elástico. Ao atingir um nível de tensão crítico σ_{CRIT} inicia-se uma deformação que prossegue sem variação significativa de tensão. Após a deformação, o material volta a se comportar elasticamente. Após o descarregamento, e com a temperatura abaixo de M_f , o material se mantém sob a forma deformada. Caso o material seja aquecido acima de A_f , ele muda de fase assumindo a configuração inicial (Krishnan et al., 1974).

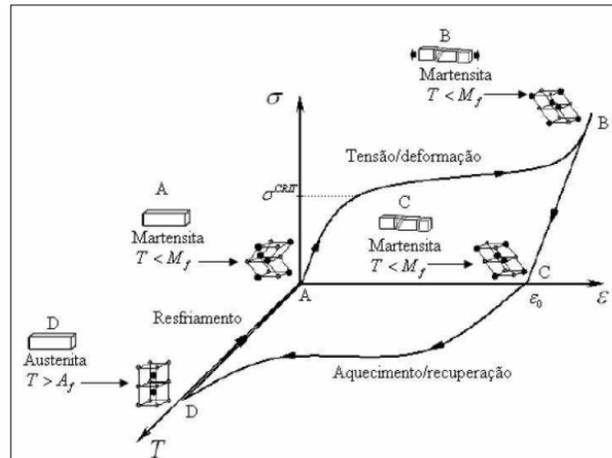


Figura 2.14 –Diagrama da relação entre a tensão, deformação e temperatura para *LMF* (Patoor et al., 2006).

2.5.3 Efeito Memória de Forma Reversível (two way)

A propriedade das ligas com memória de forma reversível (*EMFR*) de se modificarem em formas de alta e baixa temperatura através de treinamento é conhecida como efeito de memória de forma duplo (*EMFR*). O treinamento é realizado através de um tratamento termomecânico cíclico, o qual induz uma microestrutura e campos de tensão que fazem com que a austenita transforme-se em variantes martensíticas (e, portanto, nas mesmas formas externas) que foram introduzidas na prévia deformação pseudo-plástica no estado martensítico (Lojen et al., 2005). A Figura 2.15 representa o funcionamento do *EMFR*.

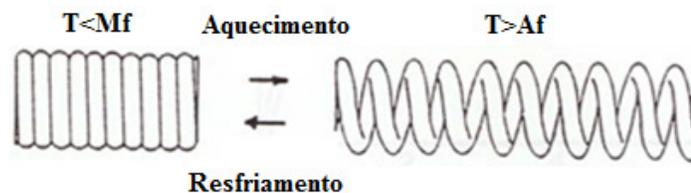


Figura 2.15 - Ilustração do funcionamento de *EMFR* em uma mola helicoidal (adaptado de Zhao, 2006).

2.5.4 Quasiplasticidade

Para entendimento da quasiplasticidade, considera-se uma liga com EMF a uma temperatura inferior a M_f que possui várias variantes relacionadas às orientações martensíticas, e que estas se movimentam com uma relativa facilidade. Nesta temperatura e livre de tensões ocorre a fase martensítica denominada auto-acomodada ou maclada (Paiva, 2004). Segundo Batra (1999), essa martensita maclada é caracterizada por uma estrutura formada por diferentes variantes de martensita com diferentes orientações, que ocorrem devido ao resfriamento da austenita, livre de tensões.

Na Figura 2.16, com a aplicação de uma tensão, a martensita maclada tende a se reorientar, levando o material uma mudança de forma, observando-se uma resposta elástica até a imposição de uma determinada tensão crítica (σ_{CRIT}) (ponto A).

Quando a martensita maclada é submetida a uma tensão superior a σ_{CRIT} , observa-se a formação da martensita re-orientada (trecho AB). Ao cessar o esforço de tração do material, a mesma mantém a forma adquirida (BC), através de uma deformação quasiplástica (Paiva, 2004).

A alteração da forma pode ser recuperada desde que o material deformado seja aquecido acima de uma temperatura característica. Este comportamento distinto destas ligas é explicado pela transformação das estruturas martensíticas em austeníticas, induzida pela temperatura.

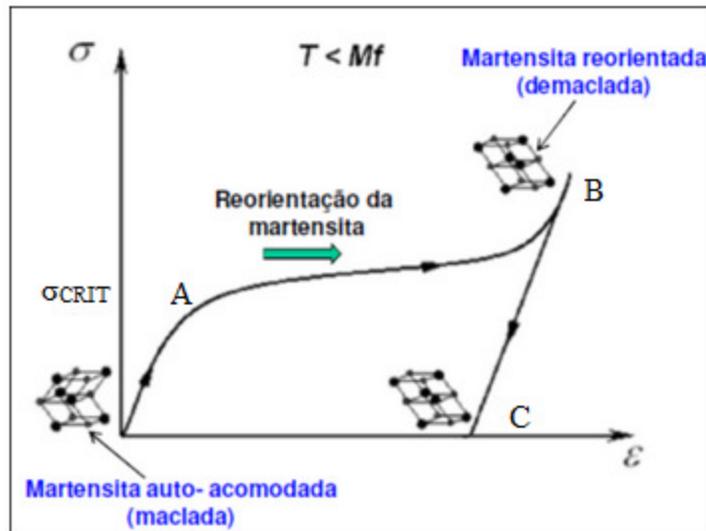


Figura 2.16 - Curva Tensão-Deformação quasiplástica típica (Paiva, 2004).

2.5.5 Superelasticidade

A superelasticidade é um fenômeno no qual o material pode suportar uma deformação reversível acima do limite convencional de elasticidade (0,2%).

Na Figura 2.17, a uma temperatura constante $T > A_f$ e devido à aplicação de um carregamento mecânico, o material comporta-se elasticamente até a tensão crítica (σ_{M_i}). Neste ponto inicia-se uma transformação austenita→martensita (σ_{M_i} a σ_{M_f}). A martensita, induzida por tensão, apresenta no ponto σ_{M_f} uma variante associada à tração. Ao cessar a tensão imposta ao material, este apresenta uma transformação inversa martensita→austenita (σ_{A_i} a σ_{A_f}), já que em $T > A_f$ a martensita é uma fase instável fora da presença de um campo de tensões. Paiva et al. (2003) cita as ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni possuem recuperação 10%, assim como as ligas policristalinas recuperam 18%. Acima desses limites o material possui comportamento plástico, e ocorre deformação sem recuperação (Lojen et al., 2005; Paiva et al., 2003).

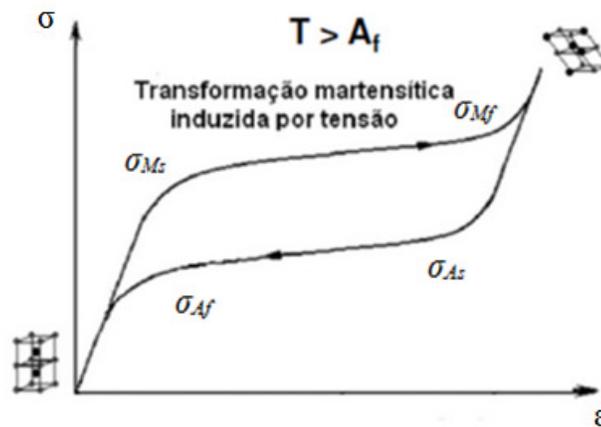


Figura 2.17 - Curva Tensão-Deformação pseudoelástica esquemática (Castilho, 2011).

2.5.6 Estabilização da fase martensítica

Nos últimos vinte anos, Sugimoto (1990) cita que estudos têm sido dedicados à capacidade de estabilizar a perda da capacidade de recuperação da memória de forma nas ligas à base de cobre, a qual é diretamente afetada pela estabilização de fases martensíticas.

As ligas com memória de forma a base de cobre são suscetíveis a efeitos dessa perda de capacidade. Variações de temperaturas de transformação (M_i), e baixa

reversibilidade martensíticas são mudanças comuns resultantes de alterações dependentes do tempo durante esta perda. Assim, quando ocorre perda da capacidade de recuperação de forma, a confiabilidade das ligas diminui, impossibilitando as suas aplicações práticas.

A estabilidade térmica é esperada em ligas com memória de forma confiáveis, em aplicações de componentes sensíveis à temperatura. Assim, as temperaturas de transformação de fase não devem variar de acordo com os ciclos de memória de forma ou com a duração de retenção no estado martensítico. Então, a compreensão do mecanismo de perda de recuperação do *EMF* é primordial para proporcionar um melhor controle e o desenvolvimento dessas ligas para aplicações na engenharia (Lima, 2018).

Algumas das características comuns dos fenômenos de perda de recuperação do *EMF*, em ligas de memória de forma à base de cobre, são de tal ordem que resultam num processo de difusão dependente do tempo e propenso a gerar defeitos (Lima, 2018).

Sugimoto (1990) afirma que ligas com M_i abaixo da temperatura de 0°C estão na “fase-mãe” após betatização e resfriamento à temperatura ambiente. Nestas ligas, o envelhecimento resulta numa diminuição da temperatura M_i . Devido a este fato, a fase principal não pode se transformar em martensita após arrefecimento, o que indica a estabilização da mesma. Esse fenômeno, conhecido como fase de estabilização, pode ocorrer em decorrência de dois mecanismos: a ordenação incompleta da fase mãe devido à têmpera e a formação de precipitados devido à perda de recuperação do *EMF*.

O aumento significativo das temperaturas A_i e A_f , durante a perda de recuperação do *EMF*, impede a reversão da martensita. A estabilização de martensita é um processo de difusão dependente do tempo e da temperatura, acelerada por uma elevada concentração de lacunas. A granulometria, a composição química da liga, os defeitos de rede e os tratamentos termomecânicos também são alguns fatores que afetam a estabilização. Materiais com grãos finos são conhecidos por serem menos suscetíveis à estabilização de fase, devido a maior proporção de limites de grão agindo como redutores de vacâncias (Sugimoto, 1990).

São conhecidos alguns mecanismos de estabilização da martensita, tais como o reagrupamento atômico da martensita, resultante da estabilidade relativa entre a fase mãe e a fase martensita e o mecanismo relacionando à fixação das interfases entre a fase mãe e a martensita e as suas variantes, provocadas pela presença de vazios ou finos precipitados. (Otsuka, 1999).

Em casos de aplicações com deformações pseudo-plásticas parciais, a martensita é normalmente totalmente reversível. No entanto, não se possui o conhecimento sobre qual parcela de recuperação está relacionada à parte deformada por maclação e quando esta ocorre devido à transformação da martensita não deformada (Guedes, 2015).

Assim, o tratamento térmico de têmpera objetiva à redução da quantidade do excesso de vacâncias. A base de controle de estabilização é a simples eliminação dos efeitos de rede. Tratamentos termomecânicos de betatização podem melhorar a homogeneidade estrutural e reduzir a densidade de precipitados acarretando uma melhor estabilização das temperaturas de transformação de fase.

2.6 LIGAS COM O EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA À BASE DE COBRE

As ligas do sistema Ni-Ti apresentam excelentes propriedades de alongamento, ductilidade, resistência à corrosão e ótimas características relacionadas ao *EMF*, propriedades relevantes para suas aplicações. Entretanto, as ligas do sistema Ni-Ti possuem um custo bastante elevado em relação às ligas com *EMF* à base de cobre. As ligas à base de cobre, por outro lado, apresentam vantagens na condutividade elétrica e térmica, na usinabilidade e na formabilidade, com menores custos. As ligas com *EMF* dos sistemas Cu-Zn e Cu-Al-Ni também mostram-se promissoras e estão em desenvolvimento (Otsuka e Wayman, 1999; Priadko et al., 2000; Zengin et al., 2003).

2.7 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS *TMR* NO SISTEMA CU-AL

Segundo Kurdjumov (1949) e Kainuma (1998), a fase matriz estável em alta temperatura é a fase β , em ligas Cu-Al, com a estrutura A_2 (desordenada CCC). A sequência da transição ordem-desordem das ligas do sistema Cu-Al é a fase β com estrutura A_2 (desordenada a alta temperatura CCC) $\rightarrow B_2$ (CuAl) $\rightarrow DO3$ (Cu₃Al) ou *L21* (representada pelo composto Cu₂AlMn) como mostrado nas Figuras 2.18 e 2.19.

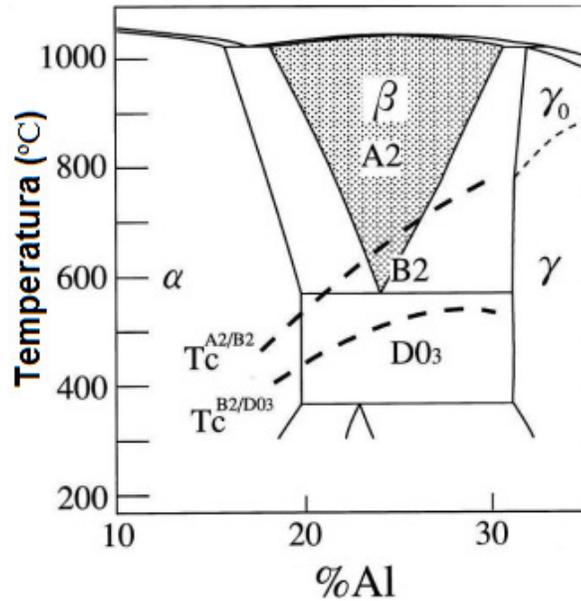


Figura 2.18 - Diagrama de fase do sistema Cu-Al mostrando as regiões de estabilidade bifásicas e as regiões de ordenamento (Kainuma, 1998).

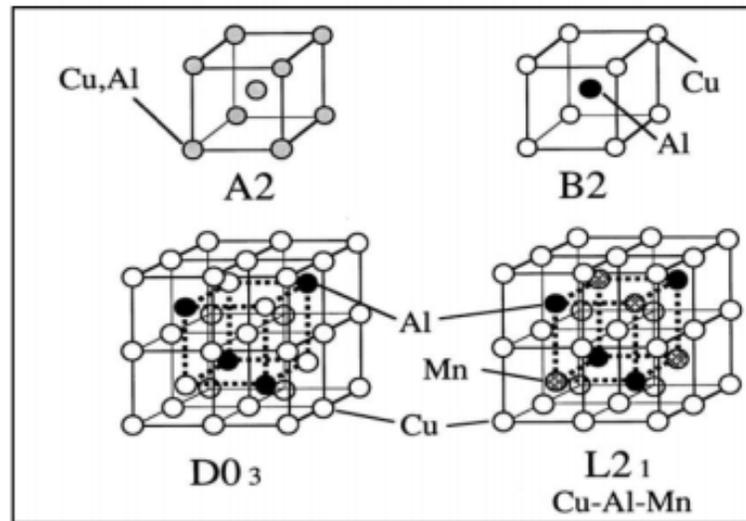


Figura 2.19 - Representação atômica das estruturas (Kainuma, 1998).

Segundo Cruz (2012), a diferença entre as estruturas DO_3 e $L2_1$ é que, na segunda estrutura, o posicionamento do alumínio pode ser determinado, pois é regular. A composição química e as condições do tratamento térmico promovem a transformação de DO_3 e $L2_1$ para B_2 . A natureza da ordenação é importante porque tem influência sobre a estrutura da martensita. A fase β , no sistema Cu-Al-Ni, quando super-resfriada e a depender da composição química (concentração eletrônica por átomo - e/a), estado herdado

e do tratamento termomecânico, transforma-se em uma fase martensítica que pode apresentar estruturas do tipo α' , β' e γ' , conforme mostrado na Tabela 2.1 (Gonzalez, 2002).

Tabela 2.1 - Características das martensitas à base de cobre.

Tipo de martensita	Composição (e/a)	Estrutura	Fase matriz	Nomenclatura	
		Empilhamento		Conv.	Ramsdel
α'	<1,42	CFC	B2	α'_2	3R
		ABC	DO ₃	α'_1	6R
			L2 ₁	α'_3	6R
β'	1,42<e/a<1,5	Ortorrômbica	B2	β'_2	9R
		ABCBCACAB	DO ₃	β'_1	18R
			L2 ₁	β'_3	18R
γ'	>1,50	Hexagonal	B2	γ'_2	2H
		AB	DO ₃	γ'_1	4H
			L2 ₁	γ'_3	4H

O reticulado ortorrômbico é o reticulado mais encontrado na estrutura martensítica das ligas Cu-Al-Ni comerciais. A Figura 2.20 mostra a comparação entre a estrutura com ordem de empilhamento martensítico e a estrutura original, austenítica. A transformação austenítica ocorre devido à contração ao longo do eixo i'_2 e expansão ao longo de i'_1 e i'_3 . A fase martensítica possui uma estrutura cristalina monoclínica, com ângulo monoclínico, representado por θ_0 (Zhu, 2003), na Figura 2.20.

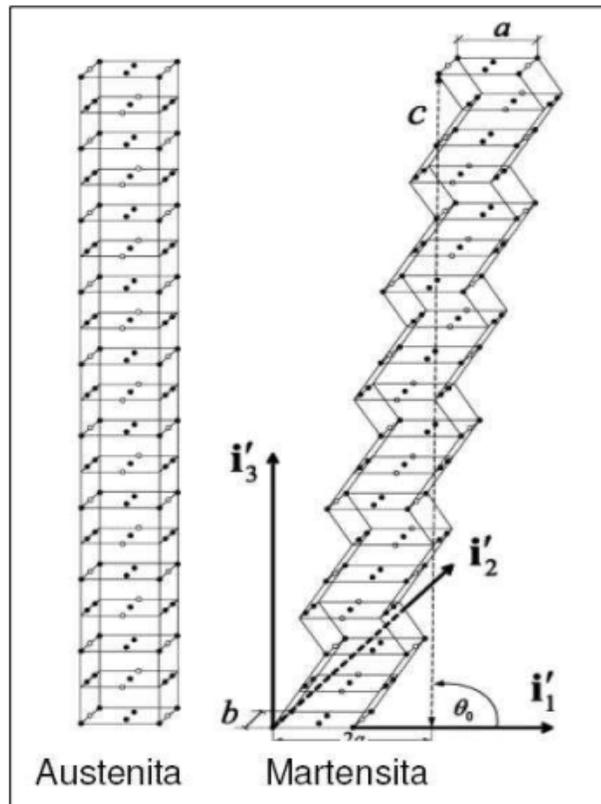


Figura 2.20 - Austenita de super-reticulado $DO3$ e sua correspondente martensita termoelástica, de empilhamento 18R. a, b, c: dimensões do super-reticulado. $i'1$, $i'2$, $i'3$: eixos ortogonais do sistema cristalino (Zhu, 2003).

2.7.1 Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al

Segundo Vol (1966), a região rica em cobre é bastante complexa. Abaixo da curva solidus existem muitas transformações, as quais formam as fases: α , β , χ , γ_1 , ε_1 , η_1 , θ e x . As fases χ , γ_1 , ε_1 , η_1 e θ são provenientes de reações peritéticas às temperaturas 1036, 1021, 967, 626 e 591°C, respectivamente e ocorrem devido às transformações no estado sólido.

Em temperaturas elevadas observa-se a fase intermetálica β nas ligas de cobre com teores entre 10 a 15% de alumínio, a qual, abaixo de 565°C sofre a decomposição eutetóide formando as fases α e γ_2 .

A fase β constitui-se de um composto intermetálico $AlCu_3$, com rede cúbica CCC. A fase γ_2 é uma solução sólida à base de cobre, $AlCu_2$, a qual possui uma região de homogeneidade estrutural de 15,8 a 20% de Al a 400°C e estrutura cúbica. A fase α é a solução sólida a base de cobre que possui a rede cúbica CFC (Vol, 1966).

O diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al está representado na Figura 2.21.

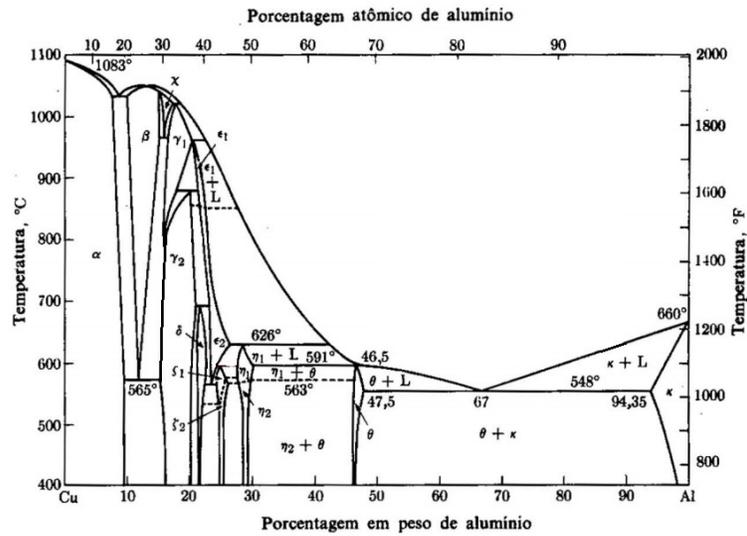


Figura 2.21 - Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Al (Willey, 1992).

2.7.2 Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Ni

Segundo Pereira (2006), os elementos cobre e níquel formam uma série contínua de soluções sólidas substitucionais, que num determinado intervalo de concentrações dos componentes passam do estado desordenado para o estado ordenado, abaixo da temperatura crítica. O diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Ni está representado na Figura 2.22.

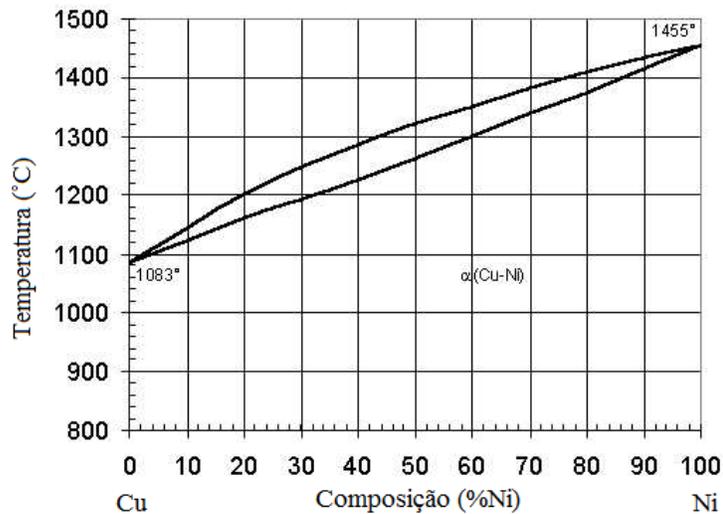


Figura 2.22 - Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Ni (Willey, 1992).

2.7.3 Diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ni

Segundo Willey (1992) e de acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ni, apresentado na Figura 2.23, o níquel pode formar com o alumínio uma série de fases intermetálicas: Al_3Ni (fase β), Al_3Ni_2 (fase γ), AlNi (fase δ) e AlNi_3 (fase ϵ).

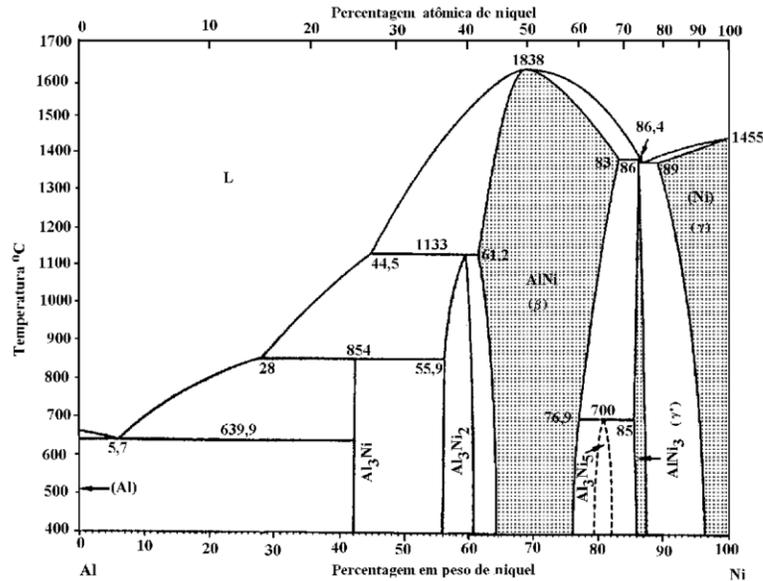


Figura 2.23 - Diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ni (Willey, 1992)

A fase β , solução sólida à base do composto Al_3Ni , possui a estrutura ortorrômbica, com parâmetros de rede: $a = 0,659 \text{ nm}$, $b = 0,735 \text{ nm}$ e $c = 0,480 \text{ nm}$. A fase γ , solução sólida a base do composto Al_3Ni_2 , possui a estrutura romboédrica, com parâmetros de rede: $a = 0,403 \text{ nm}$, $c = 0,489 \text{ nm}$ e $c/a = 1,214$. A fase δ , solução sólida a base do composto AlNi , possui a estrutura cúbica ordenada do tipo CsCl (B2), com parâmetros de rede: $a = 0,288 \text{ nm}$ (Vol, 1966).

2.7.4 Diagrama metaestável do sistema Cu-Al

As ligas binárias Cu-Al, com teores de Al de 10 a 15%, quando temperadas, sofrem duas transformações de fases. A primeira é a transformação $\beta \rightarrow \beta_1$ onde ocorre a ordenação da solução sólida β , do tipo A2, até β_1 , ordenada do tipo DO3 (como CoAs_3 ou BiF_3), por mecanismo difusivo e dependente da temperatura. A segunda transformação $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$, da fase β_1 para a fase martensítica, tem caráter adifusional, ocorrendo por mecanismo

martensítico, não dependendo da temperatura. A fase martensítica β'_1 , determinada na liga AlCu_3 após têmpera a partir de 1020°C , tem a estrutura ortorrômbica ordenada, com parâmetros de rede: $a = 0,449 \text{ nm}$, $b = 0,518 \text{ nm}$, $c = 4,661 \text{ nm}$ (Vol, 1966).

Foi determinado que com a variação da temperatura, as ligas do sistema CuAl , contendo o teor de alumínio superior a 13%, sofrem *TMR* do tipo $\beta_1 \rightarrow \gamma_1$. A fase martensítica γ_1 tem a rede HC do tipo Mg e é uma fase ordenada do tipo $\text{Cu}_3\text{Ti}(2H)$. Os parâmetros da rede cristalina desta fase, determinados na composição Cu-13,5Al são: $a = 0,260 \text{ nm}$, $c = 0,422 \text{ nm}$, $c/a = 0,162 \text{ nm}$ (Kurdiumov, 1948 e Vol, 1966).

A Figura 2.24(a) apresenta o diagrama metaestável obtido por têmpera em água e a Figura 2.24(b) por resfriamento ao ar do sistema Cu-Al , desenvolvidos por Kurdiumov (1948), com teores de alumínio entre 10 e 15%.

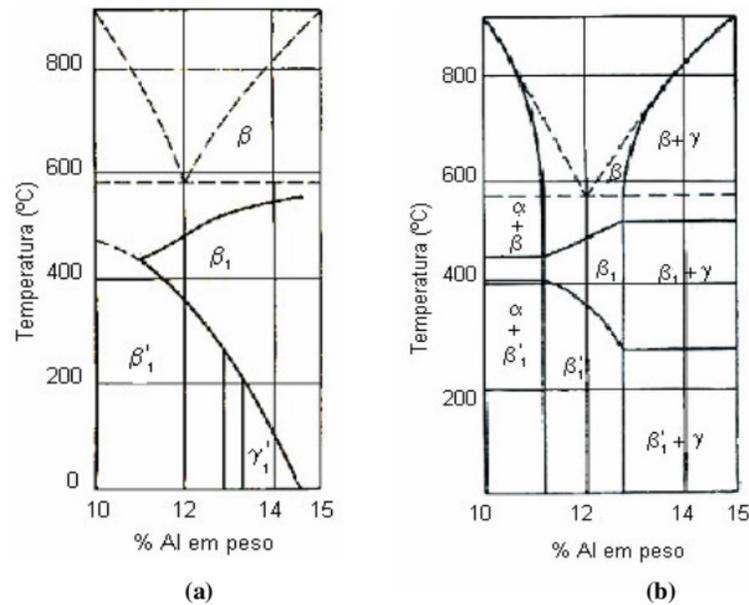


Figura 2.24 - Diagramas metaestáveis do sistema Cu-Al . (a) ligas temperadas em água e (b) ligas resfriadas ao ar (Kurdiumov, 1948).

2.7.5 Diagrama de Equilíbrio Cu-Al-Ni

Otsuka e Wayman (1999) pesquisaram a seção vertical do diagrama de equilíbrio da liga ternária Cu-Al-Ni , com 3% Ni em massa, onde, além das fases estáveis α , β e γ_2 , típicas para o sistema binário Cu-Al , aparece um composto intermetálico NiAl , com a rede ordenada do tipo B_2 .

As melhores propriedades de *EMF* são observadas em ligas com teores de Al próximos a 14% em massa e com pequena variação no teor de níquel, até 4%, que retarda os processos de difusão de alumínio em cobre nas ligas temperadas, eliminando a fase γ_2 estável, a qual não sofre nenhuma transformação martensítica. A composição ideal para as ligas de Cu-Al-Ni com varia em torno de Cu-14~14,5%, Al-4,5%Ni (% em massa), pois, com porcentagens maiores de níquel tendem a causar fragilidade na liga (Kurdiumov, 1949; Otsuka e Wayman, 1999). A Figura 2.25 mostra a seção de corte vertical do diagrama de equilíbrio da liga ternária Cu-Al-Ni.

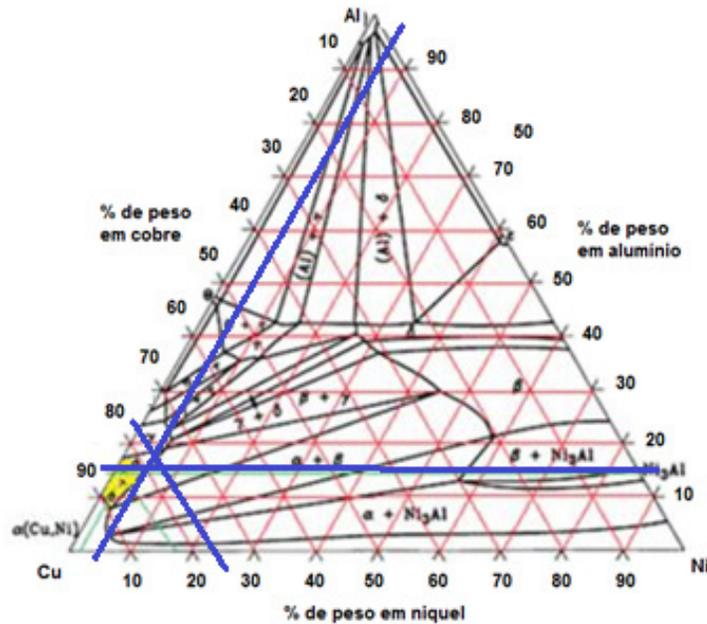


Figura 2.25 - Diagrama de Equilíbrio do sistema ternário Cu-Al-Ni, Seção de corte vertical Cu-Al com 3% de Ni em massa (Otsuka e Wayman, 1999).

2.7.6 Fases das Ligas de Cu-Al-Ni Temperadas

Assim como no sistema Cu-Al metaestável, as ligas Cu-Al-Ni temperadas podem apresentar a fase de alta temperatura β_1 , ordenada, e dois tipos de martensitas γ'_1 e β'_1 , dependendo do teor de alumínio (Kurdiumov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999).

A fase de alta temperatura β_1 possui a rede cúbica CCC, ordenada DO_3 , do tipo BiF_3 (Friske e Anorg, 1949), com parâmetro de rede $a=0,5836\text{nm}$, determinado por Otsuka e Shimizu (1969).

Na descrição dos planos e direções cristalográficas da fase martensítica γ'_1 ($2H$), os parâmetros de rede hexagonal e romboédrico são utilizados. Na notação de Miller-Bravais (4 eixos) são referidos os eixos hexagonais, do tipo Cu_3Ti , enquanto que, na notação de Miller (3 eixos) se referem aos parâmetros da rede romboédrica. Os parâmetros da rede romboédrica da fase γ'_1 são: $a_1=0,4382\text{nm}$, $b_1=0,5356\text{nm}$ e $c_1=0,4222\text{nm}$. Durante a transformação termoelástica $\beta_1 \rightarrow \gamma_1$, a deformação da rede, com o plano habitus $(331)_{\beta_1}$, ocorre com a maclação (Karsson, 1951; Otsuka e Shimizu, 1969).

A fase β'_1 , com a estrutura ortorrômbica ordenada do tipo $18R$, pode ser encontrada nas ligas Cu-Al-Ni após a têmpera e sob tensão. Sob tensão, esta fase martensítica se transforma a partir da fase de alta temperatura β_1 , e pode suportar aquecimento acima da temperatura crítica M_s , enquanto que a fase martensítica γ'_1 é estável somente abaixo da M_s (Kurdiumov e Handros, 1949; Otsuka e Wayman, 1999). Provavelmente, as temperaturas críticas desta fase são mais elevadas do que as da fase γ'_1 , quando considerada uma mesma liga.

Nas ligas ternárias Cu-Al-Ni, além das fases β_1 e martensíticas β'_1 e γ'_1 , ainda pode ser encontrada uma fase metaestável conhecida como $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$. A fase $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$, de acordo com Bown (1956) e Jouneau e Stadelmann (1998), pertence ao grupo espacial R-3m do sistema cristalino romboédrico, com parâmetros da rede: $a=0,4105\text{nm}$, $b=0,4105\text{nm}$, $c=3,9970\text{nm}$. A célula unitária da fase $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ R-3m é ordenada, possuindo 3 átomos de alumínio, 3 átomos de cobre e 3 átomos de níquel. Na literatura existem poucas informações a respeito desta fase. Na presente dissertação, a fase $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ é denominada como a fase romboédrica R.

As temperaturas críticas de transformação martensítica, em função do teor de alumínio (x) das ligas Cu-x%Al-4,0%Ni (% em massa) com EMF estão apresentadas na Figura 2.26. Nele, observa-se que as temperaturas de transformação decrescem rapidamente com um pequeno aumento do teor de alumínio. Embora estas temperaturas também se apresentem menores com o aumento do teor de Ni, quando o teor de Al é fixado, a dependência de M_s em relação ao Ni é menor do que em relação ao Al, e sua redução com o aumento do teor de Ni é devido ao aumento do teor de Al (Otsuka e Wayman, 1999; Zengin, et al. 2004).

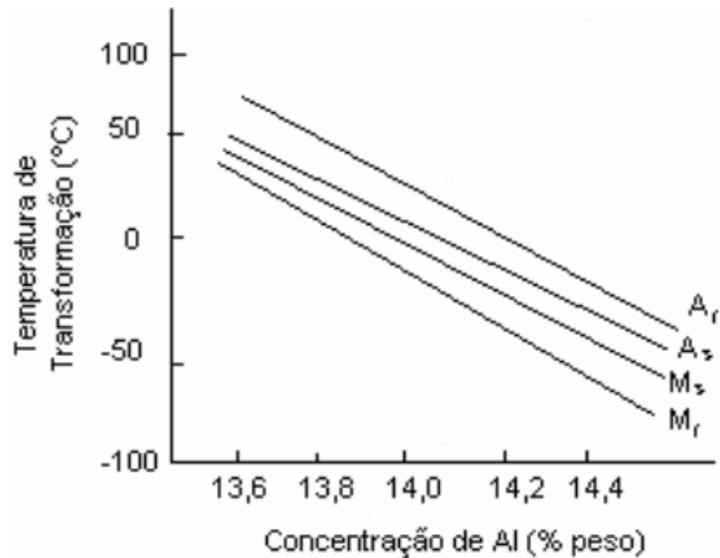


Figura 2.26 - Relação entre a temperatura M_s e o teor de alumínio na Liga de Cu-Al-Ni com *EMF* (Otsuka e Wayman, 1999)

O diagrama de fase para uma liga metálica é uma representação esquemática das condições de equilíbrio entre fases distintas. Os diagramas de fase consistem em linhas de equilíbrio ou limites que separam as diferentes fases. Para uma liga constituída por, pelo menos, dois elementos, a concentração torna-se uma variável importante e geralmente é representada ao longo do eixo de abcissas. A outra variável é a temperatura, representada ao longo do eixo das ordenadas. (Lagoudas, 2008).

Segundo Otsuka e Wayman (1998), na figura 2.27, a liga Ni-Al possui fase tipo B_2 , produto da decomposição de β . As martensitas formadas no *LMF* ternário são, basicamente, as mesmas que as do sistema binário, dependendo da quantidade de alumínio.

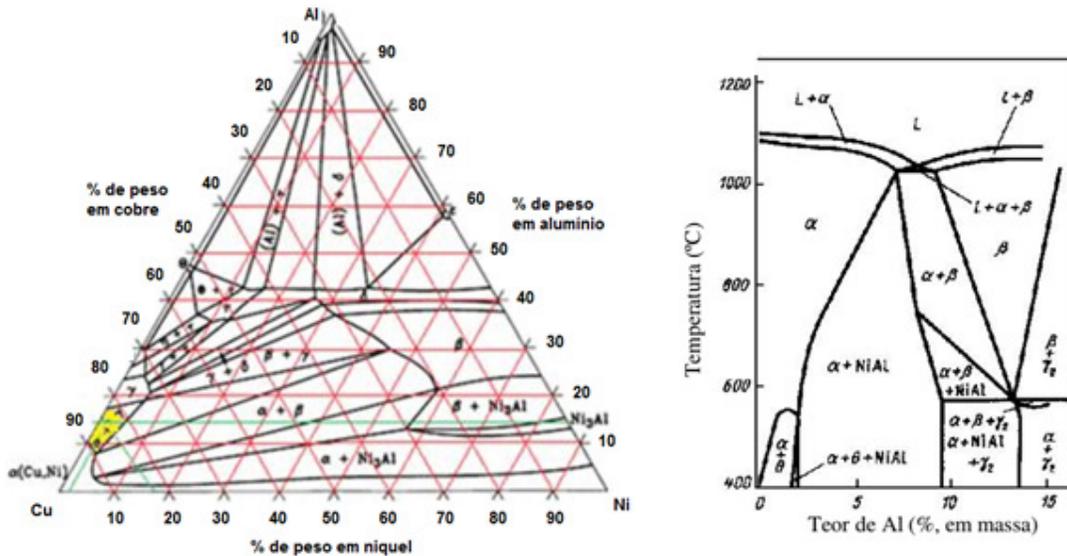


Figura 2.27 -- Diagramas de fases ternário (a) e binário (b) para as ligas do sistema Cu-Al-Ni (Lojen *et al.*, 2005).

2.8 CICLAGEM TERMOMECÂNICA E A ESTABILIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO

A ciclagem termomecânica de um material consiste em se aplicar, por um certo número de ciclos, uma seqüência de tratamentos termomecânicos de aquecimento, resfriamento e aquecimento em um intervalo de temperatura compreendido entre M_f e A_f .

Segundo Chandrasckaran (1993) e Garcia (1997), os materiais que possuem o *EMF*, sob ciclagem térmica ou termomecânica, apresentam o fenômeno conhecido como relaxação atômica do material. Este ocorre devido às mudanças nos campos de tensões internas (comprovado pela redução nos distanciamentos dos planos atômicos e nos arranjos de discordâncias induzidos pela ciclagem) e também devido a alteração no grau de ordenamento, o que foi confirmado para o sistema Cu-Al-Ni por Bhadctacharya et all (1997). Ambos atribuem este comportamento às tensões internas provocadas pelas mudanças estruturais.

2.9 TRATAMENTO TÉRMICO DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

Tratamento térmico é a operação ou conjunto de operações realizadas no estado sólido que compreendem aquecimento, permanência em determinadas temperaturas e resfriamento, realizados com a finalidade de conferir ao material determinadas características, ou alterações em suas propriedades (ASM Handbook, 1992).

Fernandes (2003) cita que o tratamento térmico necessário à obtenção da *LMF* estudada é normalmente efetuado a temperaturas compreendidas entre 500°C e 800°C, mas também pode ser conseguido, embora com tempos mais longos, a temperaturas entre 300°C e 350°C. A forma pretendida deve ser mecanicamente induzida no material durante o tratamento, para que o mesmo possua efeito de memória de forma.

Devido a esforços mecânicos que podem provocar tensões residuais localizadas e deformações permanentes nas *LMF*, as mesmas necessitam apresentar resistência mecânica suficiente às tensões envolvidas.

Segundo Gurgel (2001), dependendo do processo de fabricação das *LMF*, se desenvolverá um ou outro tipo de estrutura, pois as mesmas se comportam como ligas martensíticas estáveis (termoativo) se forem deformadas a frio. Caso apresentem uma fase austenítica inicial, com capacidade de transformação martensítica, as ligas são fabricadas a altas temperaturas (superelástico e termoativo).

Miura (1996) cita que a tensão também induz esta mudança de fase, e essa forma de atingir a fase martensítica denomina-se transformação martensítica induzida por tensão. A estrutura CCC (fase austenítica), ao invés de atingir o regime plástico, inicia o processo de transformação martensítica, prolongando a capacidade elástica do material. Ao final da transformação, a liga estará completamente na forma martensítica, que constitui seu estado menos rígido. Há reversão do processo da transformação martensítica com a redução da carga aplicada, partindo da estrutura monoclinica para CCC, acarretando maior rigidez à liga, característica mecânica típica das *LMF* em fase austenítica. Este processo de transformação e reversão, e a tensão e/ou temperatura confere ao fio o efeito de memória de forma.

2.10 DEGRADAÇÃO DO *EMF*

Otsuka e Wayman (1999) observaram que existe degradação através das alterações das temperaturas de transformação, aumento da histerese e amplitude térmica, diminuição da deformação termoelástica do *EMF* e outros

O processo de estabilização martensítica provoca a perda do *EMF*, devido às transições ordem-desordem incompletas ocorridas durante o tratamento de betatização, às modificações da configuração da fase martensítica, entre outros.

De acordo com Otsuka e Wayman (1999) e Queiroga (2006), existe uma combinação complexa de parâmetros internos e externos os quais causam a degradação do *EMF*. Alguns dos principais parâmetros internos são:

- O tipo de sistema de ligas (por exemplo, as ligas à base de cobre apresentam menor estabilização do *EMF* do que as ligas Ni-Ti);
- Composição química;
- Tipo de transformação e as estruturas cristalinas das fases austeníticas e martensíticas;

A estabilização da martensita pode ser afetada pelos seguintes parâmetros externos:

- Tipo de tratamento termomecânico;
- Procedimento de treinamento (carga submetida ao material e deformação imposta pela própria memória de forma).

Nishiyama (1978) cita que os tratamentos térmicos podem controlar os seguintes mecanismos básicos, induzindo a estabilização das temperaturas de transformação:

- Impedir a nucleação da fase martensítica;
- Impedir o crescimento dos núcleos com a diminuição na mobilidade da interface (Austenita→Martensita) ou pelo fortalecimento da matriz austenítica residual.

Quando há estabilização das temperaturas de transformação, existe fase em processo de minimização da energia interna, buscando equilíbrio termodinâmico. Dentre os tratamentos térmicos disponíveis, os processos de envelhecimento térmico e de ciclagem mecânica ou termomecânica são indicados ou contra-indicados para certos tipos de materiais que necessitam de temperaturas e propriedades estabilizadas (Cunha Filho, 2002).

2.11 TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO

O *TCP* é campo relativamente novo na engenharia, e vem sendo utilizado industrialmente para aumentar a resistência ao desgaste e durabilidade de aços-ferramenta, por exemplo. Este tratamento vem, também, trazendo evoluções quanto à melhora da microestrutura dos materiais, aumentando a competitividade de empresas quanto a materiais com melhor desempenho.

Segundo Diekman (2013) e Huallpa (2011), o *TCP* aumenta a dureza do aço por meio da redução da austenita retida nos aços temperados, melhora a resistência ao desgaste graças à precipitação de carbonetos finos no revenido subsequente, fornece alívio de tensões internas, deixando o metal com menor tendência para desenvolver trincas e melhora a estabilidade dimensional ou microestrutural.

Esta técnica, da forma como utilizada neste trabalho, vem sendo utilizada há pouco tempo, através de experiências empíricas, baseadas na experiência, ao contrário de tratamentos termomecânicos realizados a altas temperaturas, conhecidos desde que o aço foi descoberto.

Assim, as técnicas de *TCP* vêm sendo mais investigadas nos últimos anos, principalmente, relacionadas às caracterizações microestruturais e sua amplitude de aplicações.

Ainda, Rusinol (2004), cita que o *TCP* não é um substituto a outros tratamentos termomecânicos do aço, porém, pode ser utilizado como uma extensão do ciclo térmico.

2.12 HISTÓRICO DO TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO

Gulyaev (1937) utilizou o método de tratamento a baixas temperaturas, como um dos primeiros métodos usado para eliminar a austenita retida presente nos aços temperados, em 1937, na URSS.

A célula de resfriamento usada por Gulyaev consistia de uma caixa revestida de cobre e isolada externamente com aço, sendo que o espaço entre estes dois materiais era preenchido com dióxido de carbono sólido (gelo seco) ou outras substâncias como etano, etileno e freon, obtendo temperaturas entre -80 e -100°C (Gulyaev, 1937).

Segundo Yun, Xiaoping e Hongshen (1998), as propriedades mecânicas de aços rápidos e aços para matrizes foram na sua totalidade melhoradas através dos estudos iniciados na década de 70, que estenderam a tecnologia dos *TCP* a temperaturas próximas a -196°C.

No fim do século XIX foi descoberta a forma de liquefazer gases, possibilitando o acesso a temperaturas mais baixas que as normalmente utilizadas. Com a acessibilidade ao nitrogênio líquido e o melhor controle de temperaturas, foi possível aprofundar o estudo do comportamento dos materiais a baixas temperaturas.

2.12.1 Tipos de tratamentos criogênicos profundos

Segundo Bryson (1999), os tratamentos dos materiais a frio são classificados como:

- Tratamento sub-zero – temperaturas até -80°C por exposição ao gelo seco de CO_2 , com tempos de alguns minutos a algumas horas;
- Tratamento criogênico – temperatura até -196°C , por exposição rápida ao nitrogênio líquido (N_2L), com tempo entre alguns minutos a algumas horas;
- Tratamento criogênico profundo (*TCP*) – resfriamento lento a temperaturas até -196°C por exposição lenta e controlada ao gás resfriado obtido da evaporação do N_2L por dezenas de horas, com posterior aquecimento lento e controlado.

Existem, ainda, dois tipos de tratamentos criogênicos, com relação à exposição ao fluido. No tratamento seco, o material não é imerso no nitrogênio líquido, ficando somente exposto ao nitrogênio em sua forma gasosa. Já no tratamento molhado, o material entra em contato com o nitrogênio e pode ocorrer choque térmico, provocando trincas e tensões internas (Lal, 2001).

Estes processos alteram a microestrutura do material (Lal, 2001), não alterando as dimensões e a cor, sendo indetectável na escala macroestrutural. O *TCP* não substitui os tratamentos termomecânicos comuns, sendo um aditivo dos mesmos, ou conjugando-se os dois tipos. Assim, pode ser aplicado nos aços, ligas de cobre, alumínio, metal duro, cerâmicos e alguns polímeros, objetivando melhorar as características destes materiais (Gobbi, 2009).

2.12.2 Vantagens e aplicações dos *TCP*'s nas *LMF*'s

Segundo Kim (2005) e Vinothkumar (2007), os *TCP*'s aumentam a microdureza de ferramentas endodônticas compostas de ligas do sistema Ni-Ti, através do aumento da eficiência de corte, bem como o aumento da resistência mecânica da liga (Molinari et al., 2001, Huang et al., 2003)

Krishnan (2004) cita que as *LMF* tratadas podem ser utilizadas em acoplamentos de tubos hidráulicos de aviões a jato, aplicações em robôs e brinquedos, atuando como cabos que simulam fibras musculares e conectores elétricos. Como atuadores, podem controlar o fluxo de ar de aparelhos de ar condicionado, além de poderem ser utilizados como

aerofólios e asas adaptivas em aviões, devido a possuírem maior resistência mecânica adquiridas com o tratamento criogênico profundo.

2.12.3 Tratamentos criogênicos profundos para as *LMF*

As etapas básicas de processo de *TCP*, segundo Singh (2003) e Ghorbani (2013) são:

- Resfriamento: As amostras são arrefecidas até a temperatura criogênica, próxima de -196°C , a uma taxa de $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a fim de evitar choques térmicos);
- Encharque: as amostras são mantidas a -196°C durante cerca de 24 horas;
- Aquecimento: as amostras são aquecidas à temperatura ambiente, a uma taxa de $2,5^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma apresentado na Figura 3.1 mostra os procedimentos experimentais empregados no desenvolvimento do trabalho, destacando a caracterização inicial da liga, realização dos tratamentos de *TCP*, ciclagem termomecânica e a posterior caracterização.

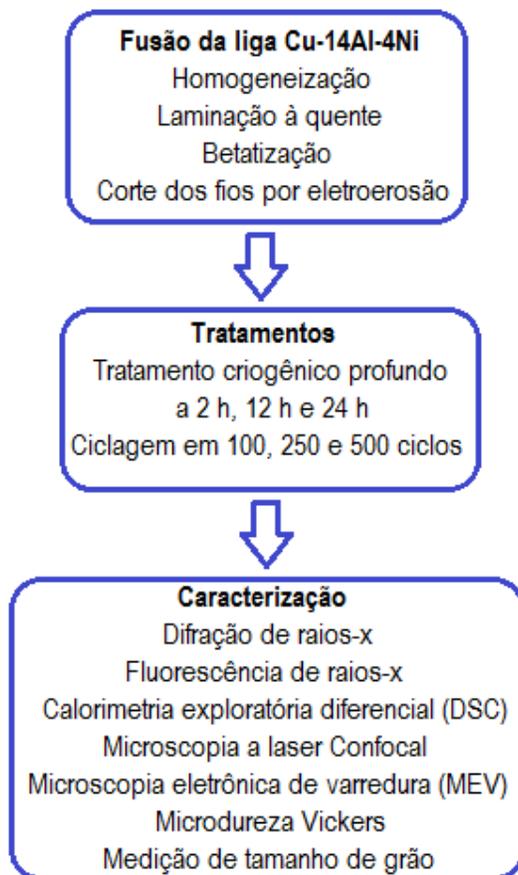


Figura 3.1– Fluxograma da sequência de fusão, tratamentos e caracterização.

3.2 OBTENÇÃO DA LIGA À BASE DE COBRE

Apesar de serem mais fáceis de serem produzidas em relação às ligas do sistema Ni-Ti, as ligas de *LMF* do sistema Cu-14Al-4Ni são conhecidas pela dificuldade em seu processo de fabricação. Segundo Otsuka e Wayman (1998), alguns dos problemas na fabricação comercial destas ligas são o controle da composição da liga, a dificuldade de realizar trabalho a frio devido à dureza e a realização do tratamento térmico correto para

obter a memória de forma. Vechiedcti (2012) cita, ainda, que a contaminação por carbono e oxigênio são considerados os piores problemas na produção destas ligas, pois tornam o material frágil e reduzem suas temperaturas martensíticas.

Segundo Iesa (2016), o processo indutivo utilizado nos fornos de indução para a fusão baseia-se no princípio de que uma corrente alternada de elevada intensidade, atravessando um condutor, gera um campo magnético alternado à sua volta, o qual induz correntes errantes ou de Foucault na carga metálica, aquecendo-a diretamente.

Os fornos de indução sem núcleo ou de cadinho são utilizados para fusão de ferro fundido, aços-carbono e especiais, alumínio e suas ligas, cobre e suas ligas, ouro, prata e suas ligas, ligas nobres, entre outras, desde que bem dimensionados para cada caso. Estes fornos são indicados quando se quer, a partir de carga sólida, fundir vários tipos de metais no mesmo forno, desde que a sequência delas seja adequada para um mínimo de contaminação (Iesa, 2016).

As cargas foram fundidas em cadinhos de carbetto de silício e em atmosfera inerte por argônio, em forno de indução de média frequência. Para a obtenção de cargas de fusão com uma qualidade homogênea, procederam-se fusões a temperaturas acima da temperatura de fusão dos materiais, com durações médias de duas horas, para possibilitar uma melhor dissolução dos elementos na formação da liga (Iesa, 2016).

O controle de temperatura foi realizado por um termopar tipo S – platina/10% ródio acoplado a um controlador digital, e a atmosfera foi controlada por gás argônio, utilizado para evitar a oxidação de metais. Assim, houve redução de custos da liga devido à qualidade do material fundido, resultando em menos retrabalho e sucata, que ocorre devido à presença de oxigênio, nitrogênio, umidade ou outras substâncias voláteis que podem permanecer no interior da atmosfera do forno. Além disso, a formação de menor quantidade de escória danifica menos a camisa do forno e o cadinho (Air products, 2014).

A liga policristalina Cu-14Al-4Ni (em % de peso) foi produzida no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), através da técnica de fusão em forno de indução de média frequência INDUCTOTHERM de 24KVA e 1000Hz com atmosfera inerte por argônio (Figura 3.2) e em cadinhos de carbetto de silício.

Para a obtenção de cargas de fusão com uma qualidade homogênea, a fusão procedeu-se à temperatura de 1.400°C por 2 horas, o que possibilitou uma melhor dissolução dos elementos na formação da liga.



Figura 3.2– Forno de indução eletromagnética de alta frequência INDUCTOTHERM com cadinho de carbetto de silício.

O controle de temperatura foi feito por um termopar do tipo S (Platina/10% Ródio) acoplado a um controlador digital da marca Ecil. Durante a fusão a temperatura foi mantida em 1.400°C resfriando-se para 1.250°C no vazamento.

Cobre (*OFHC*), alumínio (99,98%) e níquel eletrolítico (Figura 3.3) foram selecionados em cargas padrão para fusão, através de pesagem em balança Balmak, ELP 10, com resolução de 1 g, e submetidos a um processo de decapagem em solução de NaOH (soda cáustica) durante 15 minutos, seguindo-se a um processo de neutralização em água + HNO₃ (ácido nítrico) a 10% durante 300 s. Posteriormente, o material foi submetido a uma nova lavagem em água corrente.



Figura 3.3– Matéria-prima para a fusão – cobre granulado, alumínio e níquel em barras.

A matéria-prima foi fundida e vazada em um molde de grafite de alta densidade com padrão retangular de 10 x 80 x 120 mm, resultando em um lingote em formato de placa (Figura 3.4). Na pesagem das cargas fundidas, encontramos uma perda média de 5% da carga, o que pode ser atribuído à formação de escórias durante a fusão.

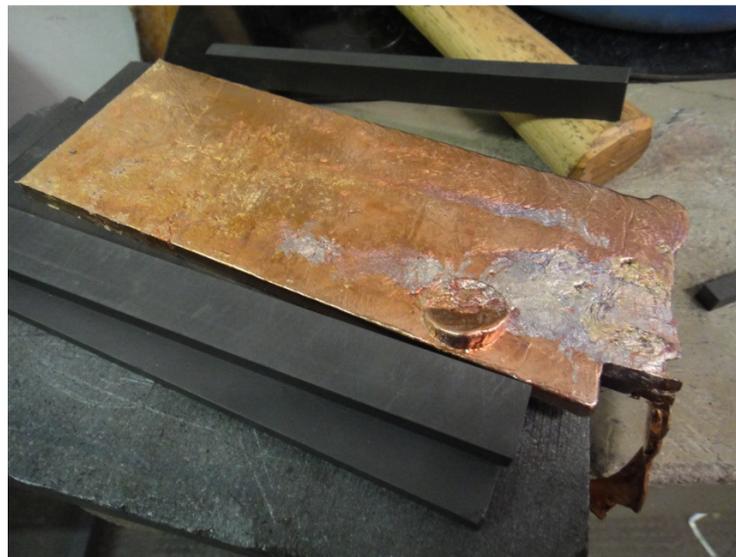


Figura 3.4– Lingote obtido por fundição em forno de indução.

3.2.1 Tratamentos Térmicos

Foram determinadas as temperaturas de tratamento (homogeneização) através da análise dos diagramas de fase ternários e binário para a liga (Figuras 3.5) e de análises térmicas dinâmicas em *DSC*, os quais indicaram a temperatura aproximada de 950°C.

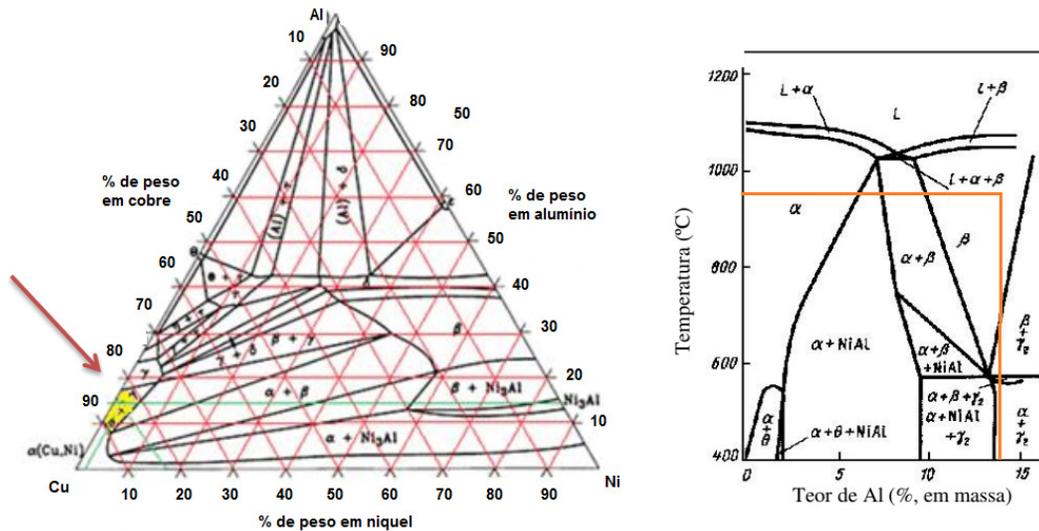


Figura 3.5– Diagramas de fases binário (Ni-Al) e ternário (Cu-Al-Ni) utilizados para determinação da temperatura de homogeneização da liga Cu-14Al-4Ni (Cruz, 2011).

Para melhor dissolução dos elementos de liga no lingote, a liga foi submetida a um processo de homogeneização a 950°C durante 15 minutos, em forno elétrico tipo mufla (Figura 3.6) monitorado por termopares tipo K.



Figura 3.6– Processo de homogeneização, em forno mufla.

3.2.2 Laminação à Quente

O lingote foi submetido a um processo de conformação plástica por laminação a quente a 950°C, em laminador FEMM-051 (Figura 3.7), com passes progressivos, no mesmo sentido de laminação, até a deformação total de 10%, para simular um processamento industrial, reduzir porosidades e uniformizar a espessura (Figura 3.8). Ainda a 950°C, o mesmo foi resfriado em água à temperatura ambiente (25°C), para induzir a betatização.



Figura 3.7– Laminador FENN para laminação à quente do lingote.



Figura 3.8– Placa obtida após laminação.

Então, o lingote foi seccionado por eletroerosão a fio em 36 fios de 1 x 0,8 x 60 mm, foi realizado o tratamento criogênico profundo e a ciclage termomecânica (Figura 3.9).

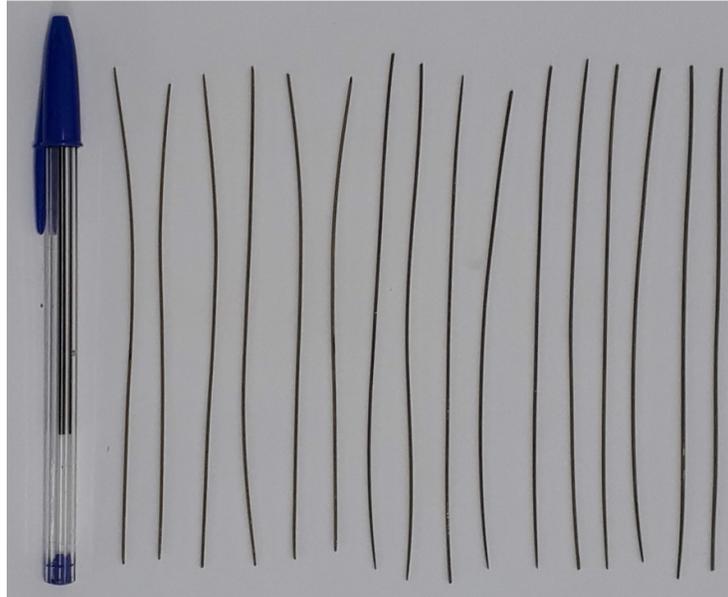


Figura 3.9– Parte das amostras de fios de 0,8 x 1 mm x 60 mm, seccionados por eletroerosão a fio.

3.3 TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO

O tratamento criogênico profundo (*TCP*) foi realizado nos laboratórios do Departamento de Física da UNB. Os controles de tempo e temperatura de imersão no *Dewar* contendo nitrogênio líquido (Figura 3.11). O controle de temperatura foi realizado através de um termopar tipo E – constantan.



Figura 3.10– Dewar com nitrogênio líquido, para tratamento criogênico profundo.

As amostras foram submetidas a tratamentos de *TCP* baseados nos ciclos indicados na Fig. 3.12. De acordo com estes ciclos, diferentes amostras foram resfriadas até a temperatura de -196°C , manualmente. Após 2 horas de encharque, 12 das 36 amostras foram retiradas da imersão. Após 12 h de encharque, outras 12 amostras foram retiradas. após 24 h, outras 12 amostras foram retiradas do encharque, à taxas de resfriamento e de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Assim, para cada condição de tratamento de *TCP* e ciclagem foram utilizadas 3 amostras. Os tratamentos de *TCP* foram realizados sem contato direto com o nitrogênio líquido.

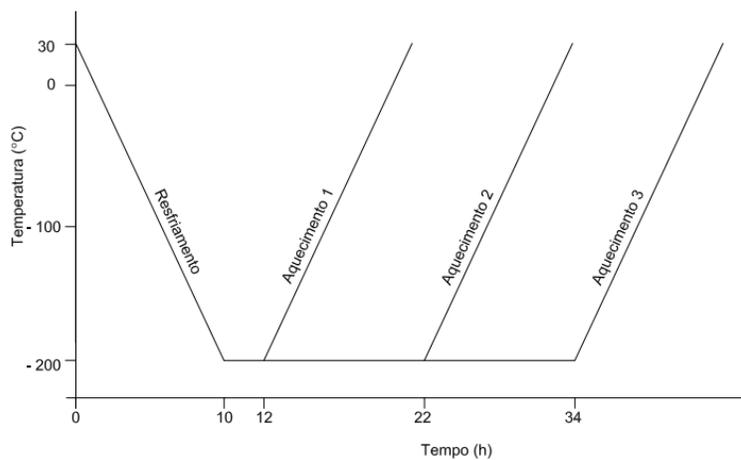


Figura 3.11– Representação da temperatura x tempo para o TCP.

3.4 CICLAGEM TERMOMECÂNICA

A verificação do efeito memória de forma foi realizada por meio de ciclagens termomecânicas, onde fios da liga Cu-14Al-4Ni, martensíticos à temperatura ambiente e nas condições de tratados e não tratados criogenicamente, foram submetidos à flexão até o ângulo de 90°, realizada com o auxílio de um alicate e de um gabarito graduado com precisão de 1°. Em seguida, os fios foram aquecidos acima de A_f (150°C) em um forno elétrico marca Nabertherm.

Os fios inteiros foram ciclados 100, 250 e 500 vezes, separadamente para cada condição. Ao final das ciclagens, as mesmas foram posicionadas sobre um gabarito com graduação angular padrão, a fim de quantificar a capacidade de recuperação de forma *EMF* através da diferença angular de retorno a posição inicial entre 0 e 90° das amostras, conforme pode ser observado na Figura 3.10.

Para interpretação dos resultados, quanto menor a diferença angular entre a posição inicial e a final após as ciclagens, melhor a estabilização do efeito memória de forma. Foram utilizados três fios para cada condição analisada e realizadas 03 (três) medidas por cada fio, onde foram consideradas as médias entre as medições.

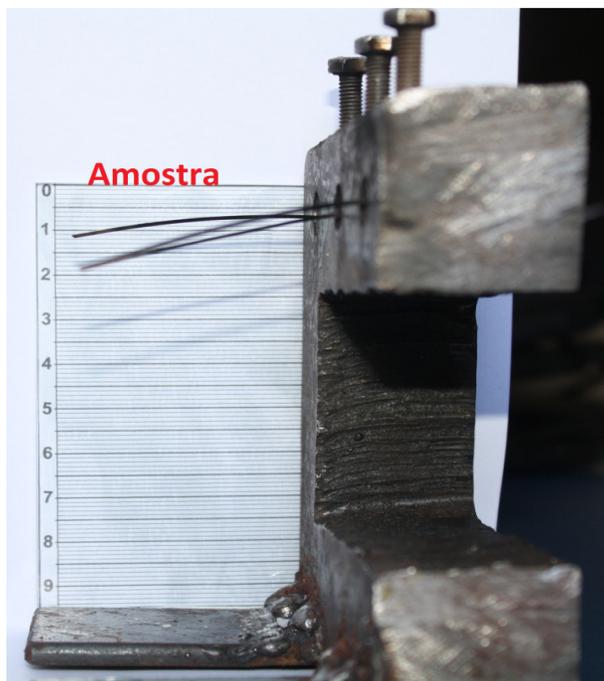


Figura 3.12– Dispositivo de ciclagem termomecânica.

3.5 PREPARAÇÃO E ANÁLISES DAS AMOSTRAS

A seguir serão apresentados os principais equipamentos e técnicas utilizados para preparar e caracterizar as amostras.

3.5.1 Embutimento e Lixamento

As amostras foram embutidas a frio, em resina acrílica, para um melhor manuseio durante o processo de metalografia. Em seguida, aplicou-se o processo de lixamento gradativo, em lixas a base d'água, com gramaturas de 180, 220, 400, 600 e 1200 granas, com a amostra girando em 90° entre lixas para remoção de todos os defeitos de superfície deixados pelo corte e pelas lixas anteriores.

3.5.2 Polimento

Foram utilizadas politrizes semi-automáticas Pantec Polipan-U a 360 rpm. As amostras lixadas foram polidas em pano de feltro impregnados com pasta de alumina com gramatura de 1 mícron, para remover os riscos e arranhões existentes na superfície das amostras, resultantes da lixa de 1200 granas (Figura 3.13).



Figura 3.13– Politrizes semi-automática Pantec Polipan-U.

3.5.3 Ataque Químico

As amostras polidas foram submetidas a um processo de ataque químico em solução de percloroeto férrico (FeClO_3) a 5% em água destilada, por 5 segundos, a fim de serem analisadas através de microscopia confocal a laser, *MEV* e microdureza.

3.5.4 Fluorescência de raios-x

Foi usado o método de fluorescência de raios-x para identificar os elementos químicos constituintes das ligas baseado no espalhamento dos fótons pelos elétrons dos átomos da amostra (Beckhoff et al, 2006). A composição química do material é obtida quando esta é atingida por raios-x oriundos de um tubo emissor. A análise é realizada num espectrômetro, que contém a fonte de excitação, em geral um tubo de raios-x, o porta-amostras com a amostra, e os sistemas de dispersão, detecção e processamento de dados, conforme ilustrado na Figura 3.14 (Beckhoff et al, 2006). O tubo emissor é operado em condições que superem a energia crítica de excitação das linhas que serão usadas na medição dos elementos de interesse.

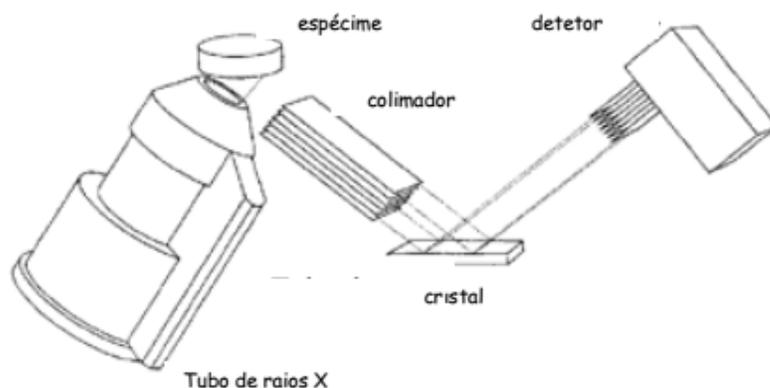


Figura 3.14– Arranjo instrumental de um espectrômetro de fluorescência de raios-x. (Beckhoff et al, 2006).

Segundo Beckhoff et al (2006), o sistema mais comumente utilizado para analisar amostras é o de dispersão de comprimentos de onda, que contém colimadores e cristais analisadores. Para um dado comprimento de onda a ser medido, há um colimador e um cristal adequados. Conforme ilustra a Figura 3.14, um colimador é constituído por uma série de placas paralelas. Os raios-x que passam pelo colimador constituem um feixe

paralelo, mas ainda de muitos comprimentos de onda. O comprimento de onda de interesse (isto é, de uma dada transição, de um elemento específico) é separado dos demais por um cristal, por difração. Esta decorre por dois fenômenos: espalhamento e interferência construtiva.

Para determinar a composição da liga foram realizados ensaios de fluorescência de raios-x com equipamento marca Shimadzu, modelo XD3A, do Instituto de Química da UnB, com velocidade de leitura de 8°/min, voltagem de 15 KV e corrente de 95 mA.

3.5.5 Difração de Raios-x

Segundo Filho (2002), nos materiais que apresentam o *EMF*, diversas fases cristalinas podem estar presentes, dependendo do tratamento termo-mecânico aplicado e da temperatura de estabilidade de cada fase. Além das fases típicas decorrentes da transformação austenítica e martensítica, outras fases referentes às soluções sólidas supersaturadas podem surgir, podendo melhorar ou prejudicar as propriedades físico-mecânicas da liga.

As fases são constituídas de estruturas cristalinas diferentes, e podem ser reveladas por difração de raios-x a partir de seus espaçamentos interplanares (Figura 3.15). Os picos das fases são indexados por comparações com resultados citados na literatura ou com resultados compilados pelo JCPDS.

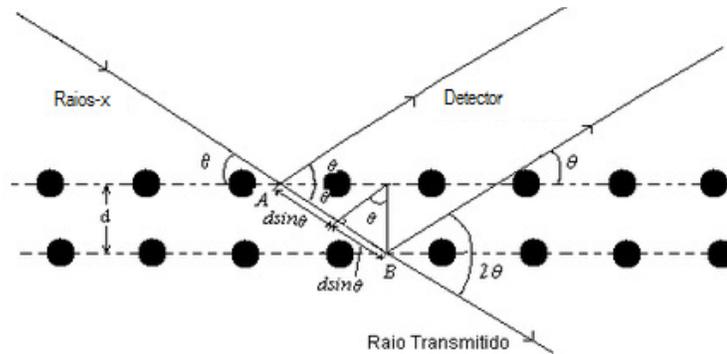


Figura 3.15– Diagrama esquemático da difração de um cristal. (adaptado de Wayman, 1989).

Para um melhor entendimento dos resultados encontrados nas difrações, Wayman, (1989) descreve as relações entre os espaçamentos interplanares d , parâmetros do reticulado (a, b, c), ângulos (α, β e γ) e os planos cristalinos.

A caracterização por *DRX* foi realizada no Difratorômetro de raios-x Siemens D5000 (Figura 3.16), pertencente ao Instituto de Química da UnB, utilizando os parâmetros: varredura do tipo $\theta-2\theta$ (Bragg – Brentano), com faixa de leitura angular de 20° a 100° em 2θ , em uma faixa angular com incremento de $0,05^\circ$ por 2 s, usando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54060$ nm), voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA.

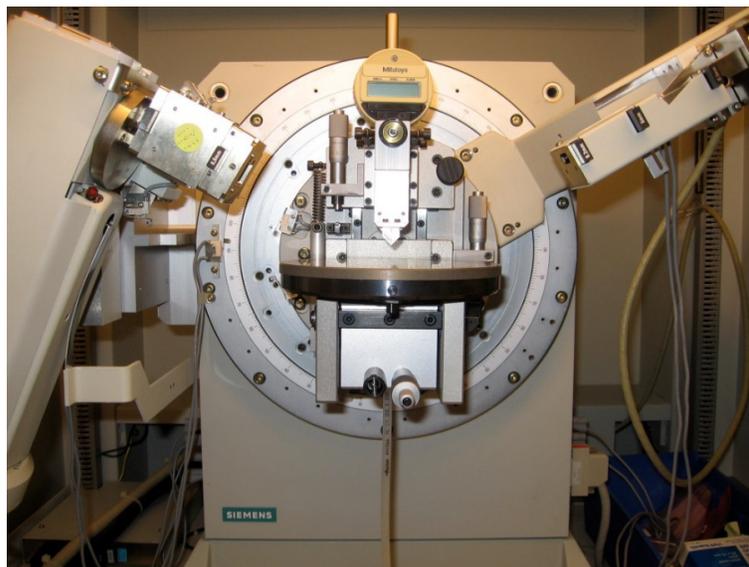


Figura 3.16– Difratorômetro de raio-X Siemens D5000.

3.5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise por calorimetria exploratória diferencial (*CED*), do inglês *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* foi empregada para determinar as temperaturas características de transformações de fase e de pico da liga Cu-14Al-4Ni. As análises foram realizadas nas ligas no seu estado inicial, após os *TCP* e as ciclagens, em um equipamento Perkin Elmer *DSC 8000*, equipado com cadinhos de alumínio e o índio utilizado como padrão de referência para calibragem, localizado no LabMatI da UNB (Figura 3.17). Os ensaios foram executados nas amostras com massas entre 16 a 20 mg, na faixa de temperatura entre 0°C e 120°C , com uma taxa de aquecimento e resfriamento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte e resfriamento utilizando nitrogênio analítico.

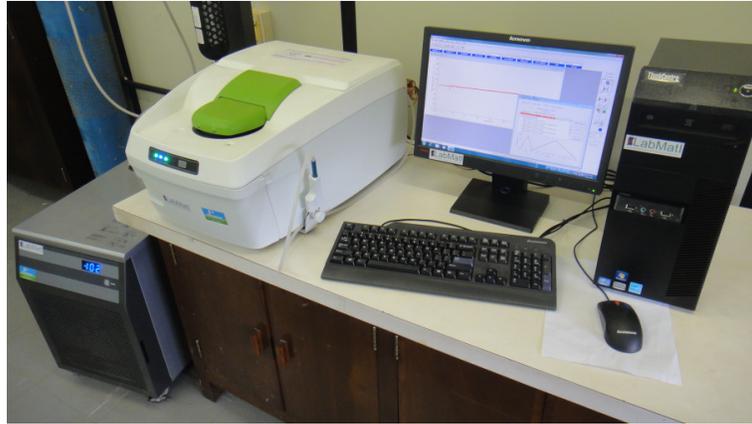


Figura 3.17– Análise térmica diferencial de varredura Perkin Elmer *DSC* 8000.

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

3.5.7 Microscopia a Laser Confocal

A microscopia a laser tipo Confocal foi empregada para caracterizar as microestruturas e suas possíveis alterações da liga Cu-14Al-4Ni, além de fazer a captura de imagens para medição dos tamanhos de grãos. O estudo microscópico foi realizado através do microscópio Olympus, modelo LEXT OLS400 (Figura 3.18), do Departamento de Mecânica da UnB.



Figura 3.18– Microscópio laser Olympus LEXT OLS400.

3.5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*) das amostras foi realizada no microscópio de varredura marca JEOL, modelo JSM-7001F, disponível no Departamento de Química da UnB (Figura 3.19).



Figura 3.19– Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-7001F.

O objetivo foi avaliar o aspecto morfológico e a homogeneidade microestrutural das amostras através da microanálise por espectroscopia diferencial de varredura - *Electron Dispersive Spectroscopy (EDS)*. A microanálise foi feita do modo integral e pontual, ao longo de uma linha e por mapeamento da liga em raios-x característicos do Cu, Al e Ni.

A análise por *MEV* também foi utilizada para caracterizar o possível aparecimento de precipitados na matriz martensítica ou alterações desta, provenientes do processo de ciclagem termomecânica ou dos tratamentos criogênicos.

3.5.9 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza foram executados com o auxílio do microdurômetro Emcotest Durascam (Figura 3.20), utilizando-se carga de 300 g e tempo de 10 s, segundo a ASM HandBook (1992), com 15 medições nos centros de vários grãos por amostra, com o objetivo de avaliar se o *TCP* e a ciclagem termomecânica provocaram alterações na microdureza dos fios.



Figura 3.20– Microdurômetro Emcotest Durascam.

3.5.10 Tamanho de grão

A caracterização microestrutural do material passou por análises dos tamanhos dos grãos das amostras obtidas, com e sem tratamento criogênico, assim como, cicladas e não cicladas termomecanicamente. Foram realizadas medições estatísticas do tamanho do grão baseadas no critério das áreas da norma ASTM E-112. Para tanto, foi utilizado o *software* analisador de imagens “ImageJ 1.47”. Para as medições foram capturadas 6 imagens por amostra para serem medidos, no mínimo, 60 grãos por amostra, e foram traçadas linhas horizontais e verticais, as quais foram comparadas com uma escala padrão, conforme Figura 3.21.

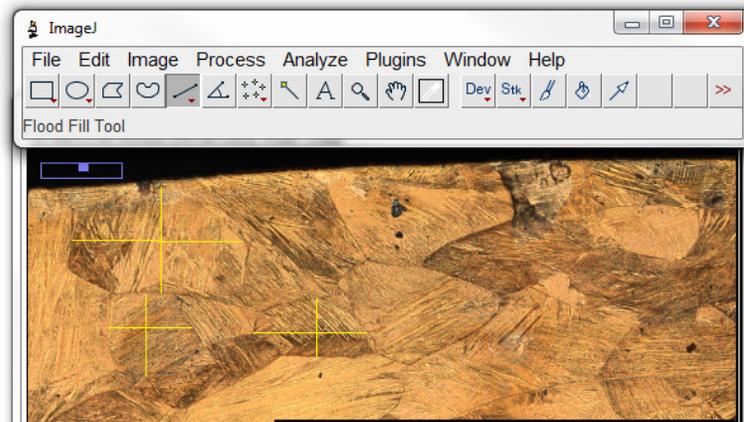


Figura 3.21– Recursos e medição com o software “ImageJ 1.47.

3.5.11 Verificação do efeito memória de forma

A verificação do efeito memória de forma foi realizada por meio de ciclagens termomecânicas, onde fios da liga Cu-14Al-4Ni, martensíticos à temperatura ambiente e nas condições de tratados e não tratados criogenicamente, foram submetidos à flexão de 90°, realizada com o auxílio de um alicate e de um gabarito graduado com precisão de 1°, para garantir a uniformidade do processo. Em seguida, os fios foram aquecidos (ciclados) por 100, 250 e 500 vezes em forno elétrico, para verificar o efeito sobre a capacidade de recuperação de forma. Ao final das ciclagens, as mesmas foram posicionadas sobre um gabarito com graduação angular padrão, a fim de quantificar a capacidade de recuperação do *EMF*, através da diferença angular de retorno a posição inicial entre 0 e 90° das amostras, conforme pode ser observado na Figura 3.22.

Para interpretação dos resultados, quanto menor a diferença angular entre a posição inicial e a final após as devidas ciclagens, melhor a estabilização do efeito de memória de forma. Para estas verificações foram utilizados três fios para cada condição analisada e realizadas 03 (três) medidas por cada fio, onde foram consideradas as médias entre as medições.

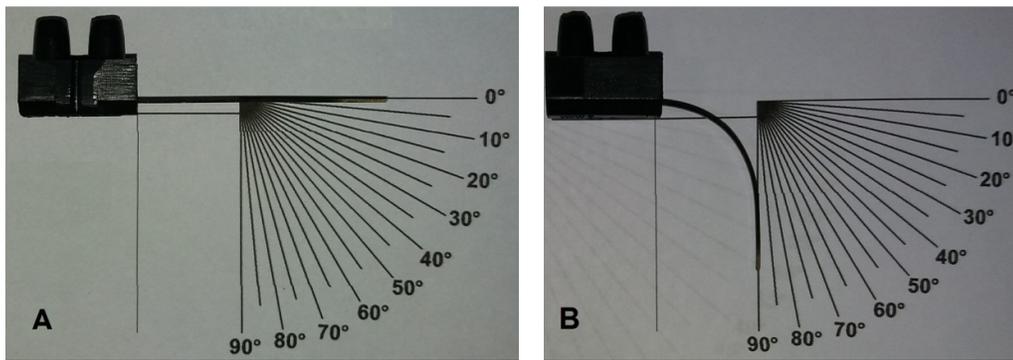


Figura 3.22– Sistema de verificação do E.M.F consideram-se a) estado inicial a 0° ou com máxima capacidade de recuperação do *EMF* e b) estado com máxima perda de memória, a 90° .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados das caracterizações químicas (fluorescência de raios-x e espectroscopia por dispersão de energia), mecânica (microdureza), microestrutural (microscopias laser tipo Confocal e eletrônica de varredura), térmica (análise térmica diferencial) e da capacidade de recuperação de forma (ciclagens termomecânicas) das amostras (fios) da liga Cu-14Al-4Ni, tratadas e não tratadas por *TCP* e cicladas e não cicladas termomecanicamente, a fim de se verificar possíveis alterações nas temperaturas de transformação e na capacidade de recuperação de forma do material.

4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E MICROANÁLISE QUÍMICA POR *EDS*

Foram realizadas análises de fluorescência de raios-x e microanálise química por espectroscopia a dispersão de energia (*EDS*) para a determinação da composição química, assim como para a verificação da uniformidade da microestrutura do lingote produzido.

O resultado da composição química indicado no ensaio de fluorescência de raios-x pode ser observado na Tabela.4.1.

Tabela 4.1 - Composição química (em peso %) do lingote laminado, homogeneizado e betatizado.

Elemento	Porcentagem (%)	Desvio Padrão (%)
Cobre	82,3	2,66
Alumínio	14	3,53
Níquel	3,7	0,45

As imagens obtidas por *MEV* de duas regiões distintas do lingote mostram o contraste de composição por captação de elétrons retroespalhados.

As microanálises por *EDS*, realizadas em diversos pontos por região, conforme indicadas nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, sugerem uniformidade de composição química da liga produzida.

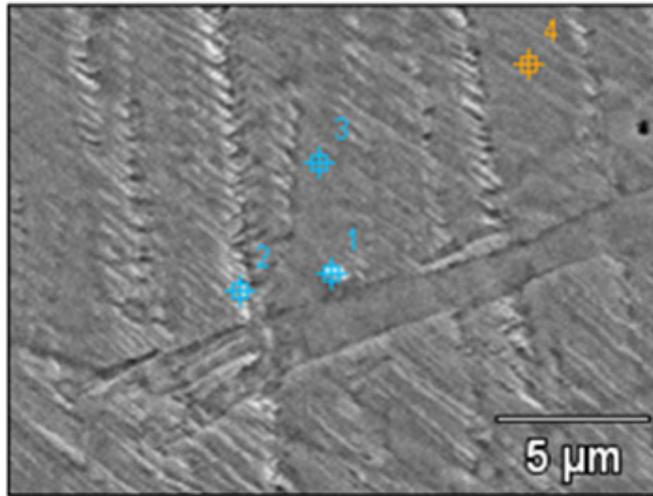


Figura 4.1– Pontos das microanálises executadas através de EDS no lingote laminado, homogeneizado e betatizado. Aumento 2.500 x.

Os espectros de emissão de raios-x característicos, obtidos nestes pontos, apresentados na Figura 4.2, são praticamente idênticos e possuem as mesmas intensidades das respectivas séries espectrais de raios-x referentes ao Cu, Al e Ni.

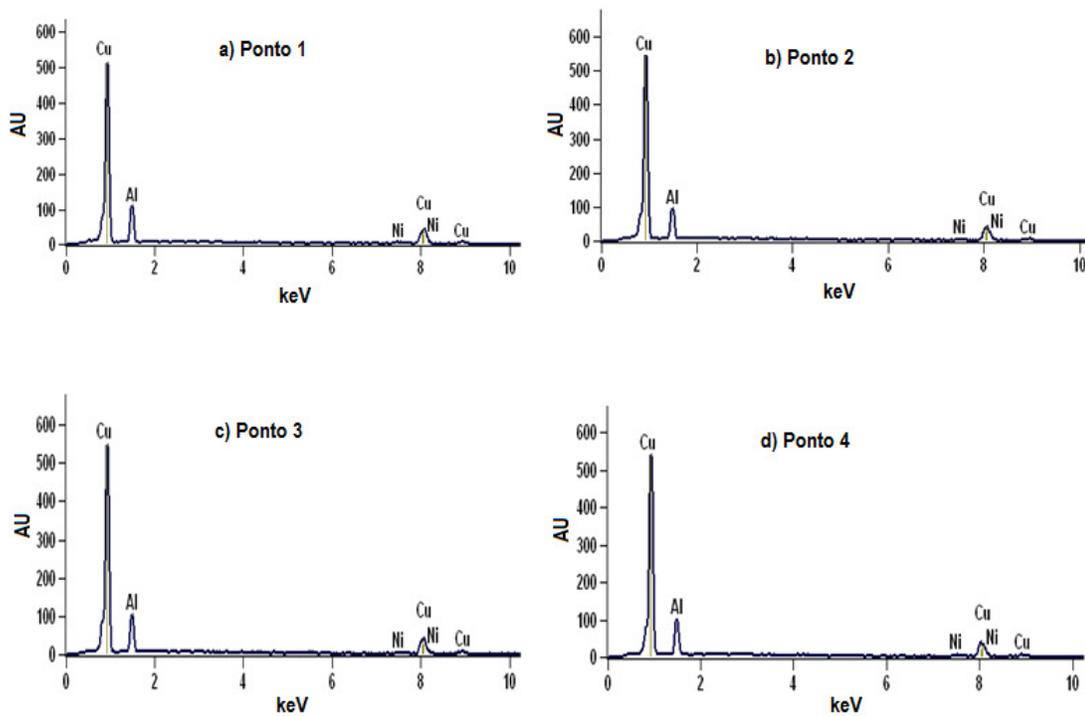


Figura 4.2– Espectros de emissão de raios-x característicos da região 1 do lingote laminado, homogeneizado.

Embora esta seja uma análise semi-quantitativa, a composição química média analisada, mostrada na Tabela 4.2, é muito próxima à composição nominal da liga e ao resultado obtido pela fluorescência de raios-x.

Tabela 4.2 - Composição química da amostra betatizada, sem tratamento de *TCP* e sem ciclagem, revelada pelo EDS.

Ponto	Al (% peso)	Ni (% peso)	Cu (% peso)
1	12,5	5,7	81,9
2	12,7	2,6	84,7
3	13,6	2,9	83,6
4	12,7	3,2	82,4
média	12,9	3,6	83,2
desv pad	0,4	1,2	1,1

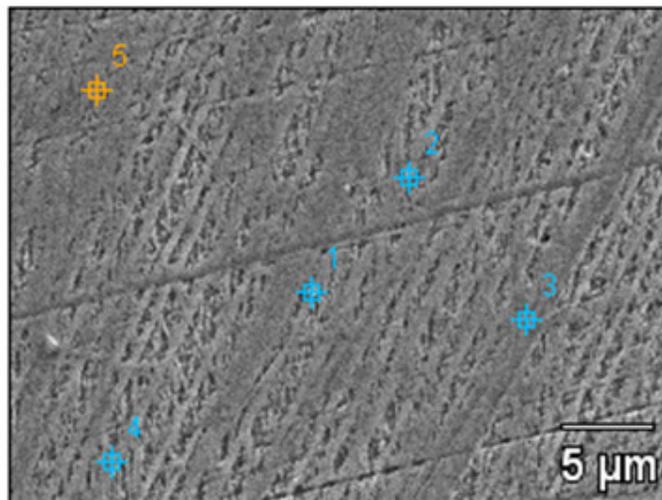


Figura 4.3– Pontos das microanálises executadas através de *EDS* no lingote laminado, homogêneo e betatizado. Aumento 2.500 x.

Os espectros de emissão de raios-x característicos, obtidos nestes pontos, são apresentados na Figura 4.4. Embora esta seja uma análise semi-quantitativa, a composição química determinada 83,4%Cu-12,9%Al-3,7%Ni (% em peso), é muito próxima à composição nominal da liga. O teor de alumínio presente na composição química da liga confirma que as fases presentes na estrutura baseiam-se no composto intermetálico Cu_3Al (Kurdiumov, 1948; Perkins, 1975; Otsuka e Wayman, 1999).

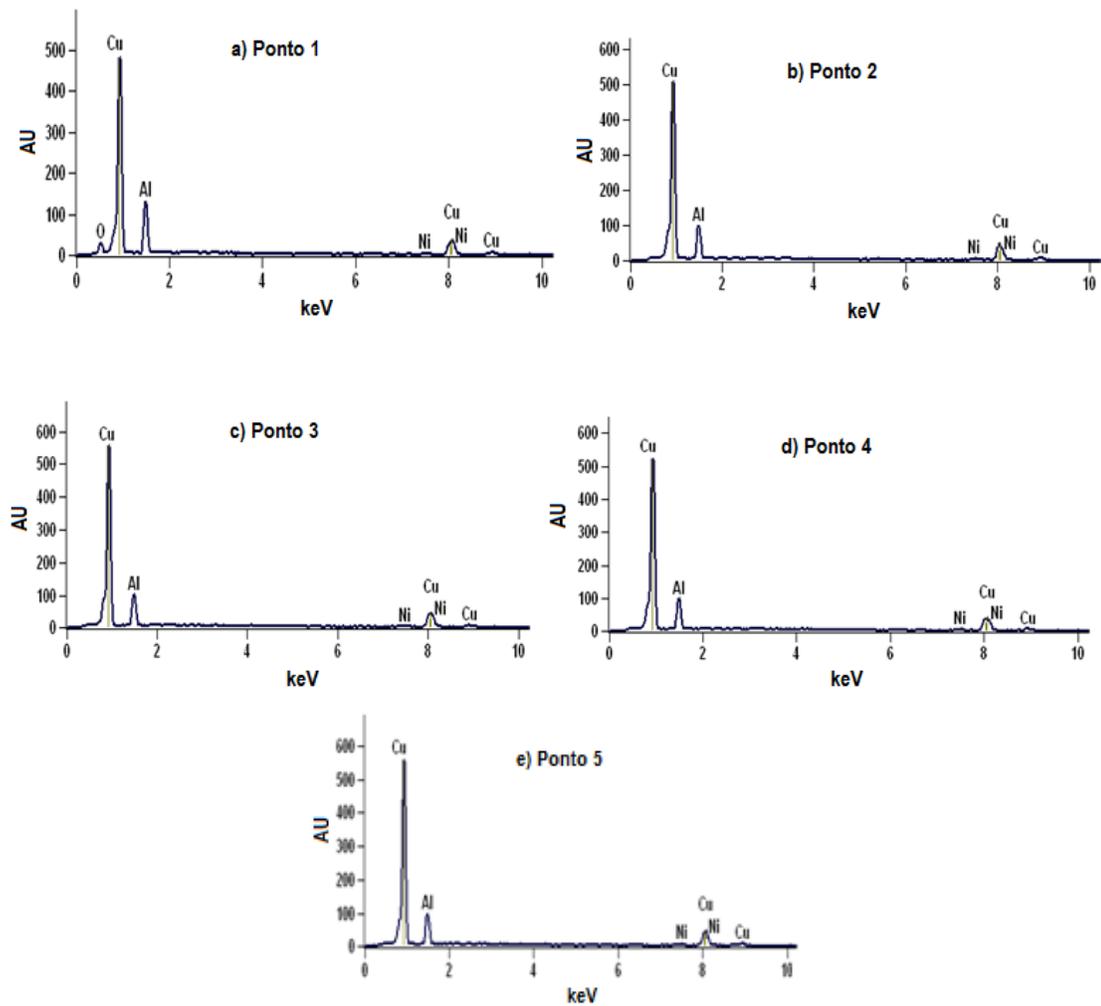


Figura 4.4– Espectros de emissão de raios-x característicos da região 2 do lingote laminado, homogeneizado e betatizado.

Nota-se na Tabela 4.3 uma distribuição homogênea dos elementos que compõem a liga, devido à mesma ser fundida à vácuo e em atmosfera inerte, fatores que contribuem para um controle aprimorado da composição química do material. (Gojic, 2011; Araki, 201).

Tabela 4.3 - Composição química da amostra betatizada após *TCP* por 24 h e 500 ciclos, revelada pelo EDS.

Ponto	Al (% peso)	Ni (% peso)	Cu (% peso)
1	13,1	4,1	82,9
2	12,6	3,9	83,5
3	12,5	3,8	83,7
4	12,3	4,3	83,4
5	12,9	3,1	83,9
média	12,7	3,9	83,5
desv pad	0,3	0,42	0,4

O controle da composição química é importante, uma vez que pequenas variações podem provocar grandes alterações nas temperaturas de transformação martensíticas.

4.2 ANÁLISE DIFRATOMÉTRICA

Com base no diagrama de fases do sistema ternário Cu-Al-Ni, a liga Cu-14Al-4Ni (peso%) aquecida acima de 700°C apresenta uma fase estável β_1 , fase de alta temperatura de estrutura cristalina ortorrômbica com seqüência de empilhamento do tipo $2H$ e com ordenamento DO_3 . Quando o material é resfriado repentinamente a partir desta temperatura, o mesmo transforma-se em uma fase martensítica β'_1 , responsável pelo efeito de memória de forma (Fernandes, 2003). Dependendo do teor de alumínio, pode-se formar a fase, também martensítica, γ'_1 . Ou seja, elevadas taxas de resfriamento podem prevenir a decomposição eutetóide e permitir a transformação martensítica (Lojen et al. 2005).

Segundo Recarte et al (2002), em intervalos de composição do alumínio entre 13,5 e 14 (peso%) ocorre uma transição martensítica $\gamma'_1 \rightarrow \beta'_1$. Com a composição do níquel entre 3 e 4% (peso%) a fase martensítica poderá apresentar um misto de $\gamma'_1 + \beta'_1$.

A elevada quantidade da fase γ'_1 (ligada ao Ni), proveniente da decomposição da fase β'_1 , de caráter policristalino, tende a aumentar a fragilidade da liga. (Lojen et al, 2005), e também indica, que a liga apresenta uma microestrutura homogênea (Alexey et al, 2016).

As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 indicam a evolução da estrutura cristalina das ligas através de análises difratométricas.

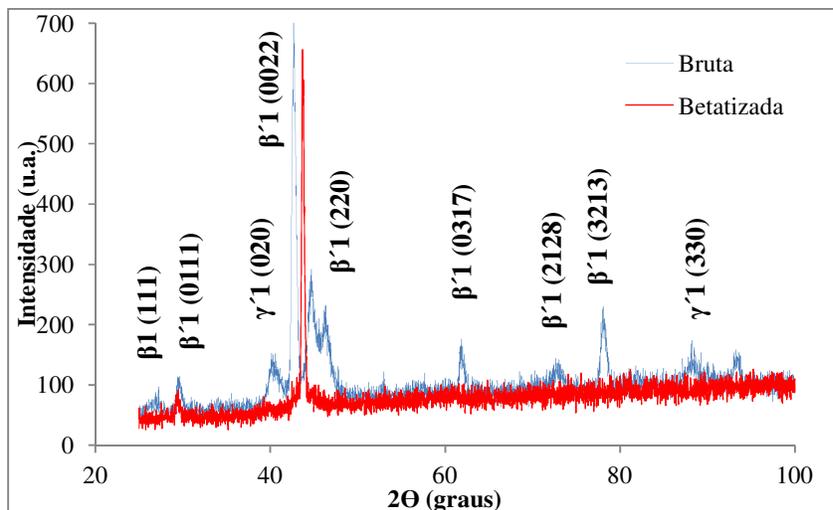


Figura 4.5– Difratomogramas das amostras bruta de fusão e betatizada.

A análise difratométrica da liga Cu-14Al-4Ni apresenta, na Figura 4.5, três fases: as martensíticas γ'_1 e β'_1 , e do tipo AlCu_3 (Warlimont e Wilkens, 1964) e a fase de alta temperatura β_1 , ordenada do tipo BiF_3 (Friske e Anorg, 1949).

As ciclagens termomecânicas levaram à diminuição da fase martensítica β'_1 , a qual aparece a 43° , e ao aparecimento (aumento de intensidade) da fase γ'_1 (também martensítica). Como a mesma é menos dúctil que a fase β'_1 , a mesma provoca a perda gradual do efeito memória, observada através do aumento das temperaturas de transformação, da microdureza e da perda da capacidade de recuperação de forma.

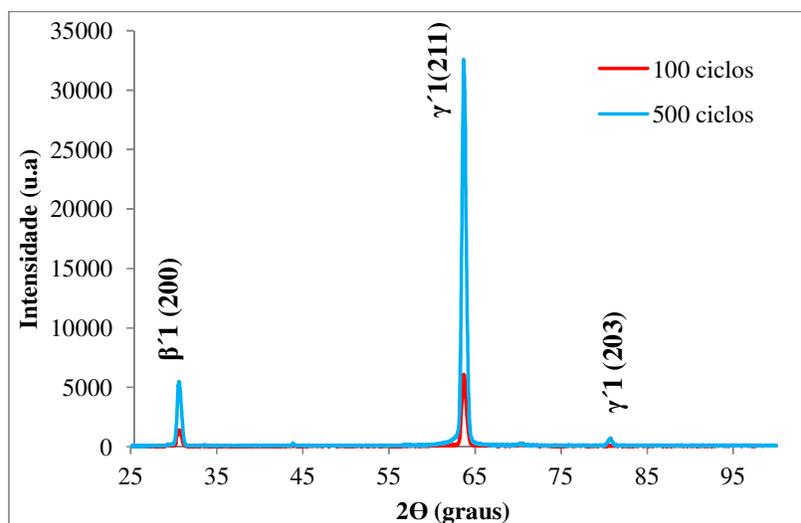


Figura 4.6– Difratomogramas das amostras sem TCP, com 100 e 500 ciclos.

Após maior quantidade de ciclagem, observou-se na Figura 4.6 que a fase $\gamma'1$ apresentou maior intensidade aos 65°, e esta é a fase que provoca a perda da capacidade de recuperação de forma.

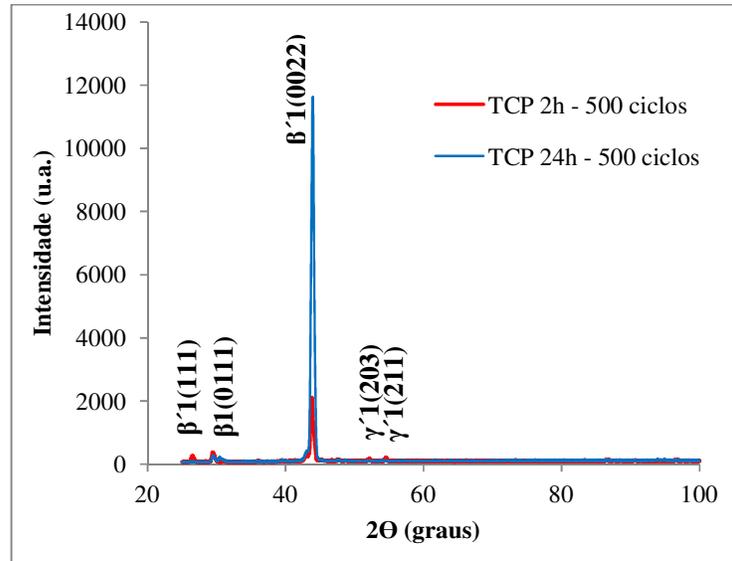


Figura 4.7– Difratosogramas das amostras com 2 h e 24 h de *TCP*, com 500 ciclos.

Na Figura 4.7, observa-se que o tratamento criogênico profundo ajudou a estabilizar a fase martensítica $\beta'1$, aos 43°, praticamente suprimindo a fase $\gamma'1$.

Os resultados das ciclagens termomecânicas anteriores mostram que o *EMF* perdeu seu poder de recuperação quando sujeito a deformações sucessivas (Filho, 2002), embora a diminuição do efeito seja declinante com relação ao aumento da ciclagem, em virtude da diminuição da fração da fase $\beta'1$. A força motriz que ativa a capacidade do *EMF* é a diferença entre a energia livre de Gibbs e uma redução dos números de cristais no material que pode explicar a diminuição do efeito.

Bhattacharya (2003) citou que esta redução é causada pelo aumento das discordâncias geradas pela ciclagem, as quais interferem nos locais onde ocorrem os nucleantes dos embriões da transformação martensítica da fase ortorrômbica. Bhattacharya (2003) mostrou que ligas com *EMF* podem perder até 32% do poder de recuperação de forma com a ciclagem, enquanto que Wayman (1982) comprovou uma diminuição de 26% da capacidade do *EMF* em ligas do sistema Cu-Al-Ni.

Entretanto, comparando-se os DRX das ligas tratadas e não tratadas por *TCP*, percebe-se que os *TCP's* conseguiram manter a capacidade de recuperação de forma.

4.3 ANÁLISE TÉRMICA

As amostras (fios) da liga Cu-14Al-4Ni produzidas nas condições estudadas neste trabalho foram submetidas a um ciclo térmico inicial de acomodação de 40°C/min numa faixa de temperatura entre 0°C e 120°C. Posteriormente, foram submetidas a análises térmicas diferenciais utilizando-se uma taxa de aquecimento/resfriamento de 15°/min na mesma faixa de temperatura. O ensaio possibilitou verificar as temperaturas de transformação de fase, as entalpias de transformação e o nível de histerese de cada amostra.

Os parâmetros dos eventos termomecânicos associados às *TMR*, durante os ciclos de resfriamento e aquecimento das ligas, estão apresentados, como exemplo, nas Figuras 4.8 e 4.9, que demonstram as curvas para as amostras com 12H de *TCP* e 100 ciclagens (tratamento intermediário) e com 24 h de *TCP* e 100 ciclagens (tratamento mais longo), obtidas a partir do ensaio de *DSC*.

Na Figura 4.8 pode-se verificar que, durante o resfriamento da amostra ocorreu um pico exotérmico aos 36,09°C, o qual está associado à transformação direta (da fase austenita para martensita) e, durante o aquecimento ocorreu um pico endotérmico aos 62,87°C, o qual está associado à transformação reversa (da fase martensítica para a fase austenítica). A histerese térmica foi de, aproximadamente 26,78°C.

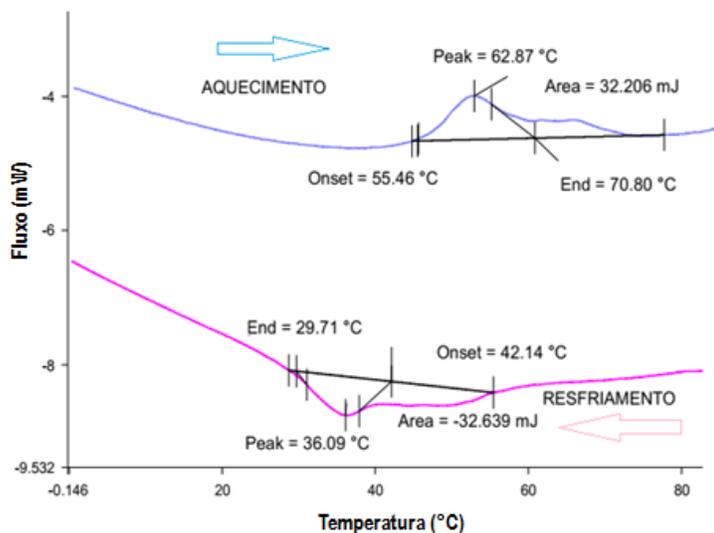


Figura 4.8– Curva de *DSC* para a amostra com 12 h de *TCP* e 100 ciclagens.

A partir da análise da curva de resfriamento da Figura 4.9, pode-se verificar que ocorreu um pico exotérmico aos 26,05°C, o qual está associado à transformação direta (da fase austenita para martensita) e, durante o aquecimento ocorreu um pico endotérmico aos 56,82°C, o qual está associado à transformação reversa (da fase martensítica para a fase austenítica).

Segundo Otsuka e Wayman (1998), a medida da amplitude da histerese térmica pode ser determinada pela diferença entre as temperaturas críticas de pico ($T = A_p - M_p$) sendo igual a 30,77°C.

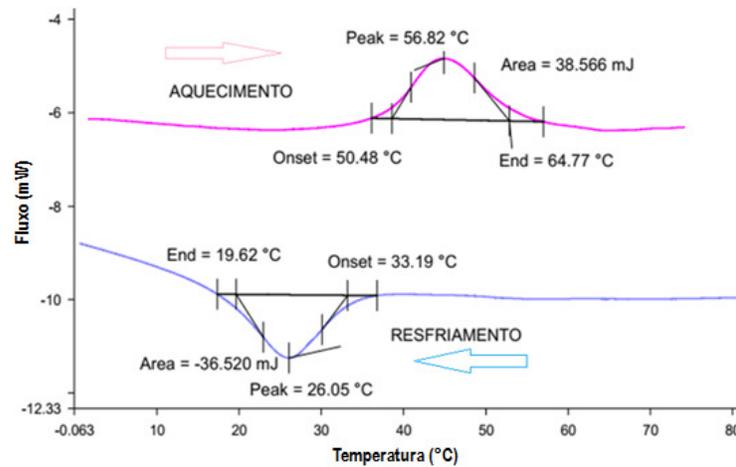


Figura 4.9– Curva de *DSC* para a amostra com 24 h de *TCP* e com 100 ciclagens.

A partir da análise da curva de resfriamento da Figura 4.9, pode-se verificar que ocorreu um pico exotérmico aos 26,05°C, o qual está associado à transformação direta (da fase austenita para martensita) e, durante o aquecimento ocorreu um pico endotérmico aos 56,82°C, o qual está associado à transformação reversa (da fase martensítica para a fase austenítica). Como a medida da amplitude da histerese térmica é determinada pela diferença entre as temperaturas críticas de pico, a mesma é igual a 30,77°C.

A existência de um único pico na análise térmica, na liga Cu-14Al-4Ni, é uma das condições que indica a convergência entre as fases presentes na microestrutura (Otsuka e Wayman, 1999; Recarte et al., 1999; Sang-ho Kang et al., 2001; Recarte et al., 2002; Ibarra et al., 2007).

Com o intuito de se analisar o comportamento das temperaturas de transformação em relação às diferentes condições utilizadas (*TCP* e ciclagens), foram plotados gráficos baseados nos resultados de *DSC* para as temperaturas de pico austenítica e martensítica. As

Figuras 4.10 e 4.11 apresentam os gráficos comparativos entre as temperaturas de picos relacionadas às transformações martensíticas reversíveis.

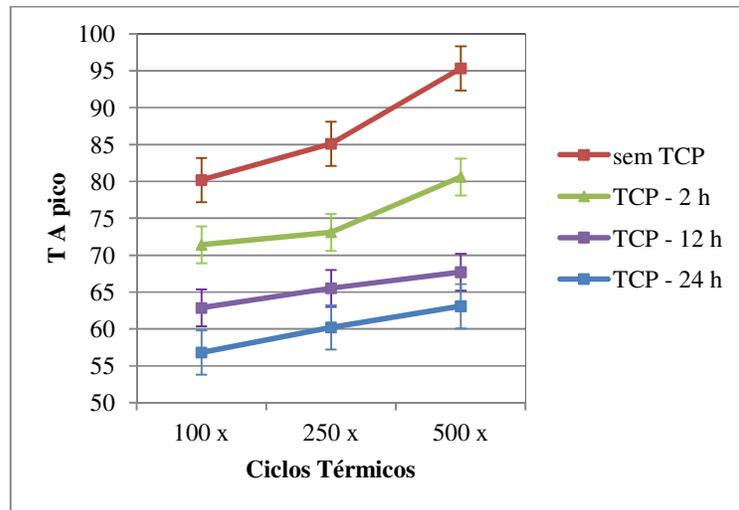


Figura 4.10– Gráfico comparativo das temperaturas de transformação austeníticas de pico, provenientes do aquecimento no ensaio de *DSC*.

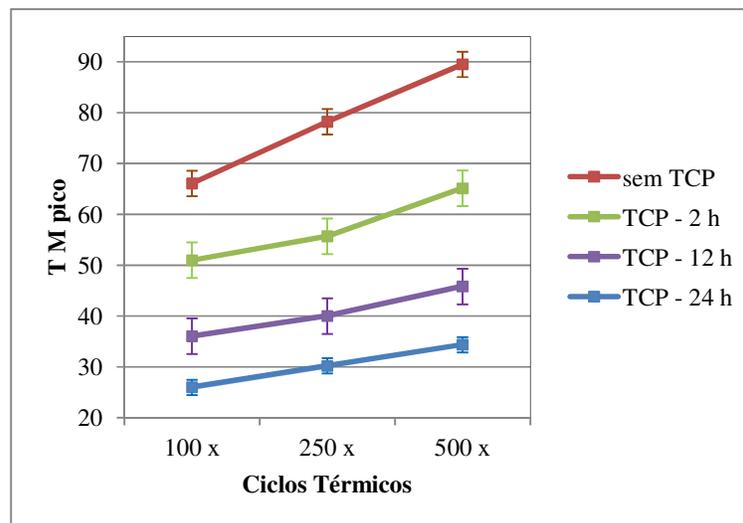


Figura 4.11– Gráfico comparativo das temperaturas de pico de transformação martensíticas durante o resfriamento, a partir do ensaio de *DSC*.

É possível observar, a partir dos gráficos das Figuras 4.10 e 4.11, que as temperaturas de transformação, tanto no sentido direto, quanto no sentido inverso, diminuem quando há o aumento dos tempos de TCP e aumentam com o número de ciclos termomecânicos, sendo, portanto, necessário um maior aporte de energia para produzir o

efeito memória de forma. Este fato, também observado em outros sistemas de ligas com memória de forma a base de cobre (Motta et al, 2009; Pina et al, 2006), está relacionado ao envelhecimento do material que pode ter sido provocado pela estabilização da martensita γ'_1 , o que pode resultar em importantes modificações no comportamento físico-mecânico do material, ou pela criação de defeitos microestruturais produzidos durante o trabalho termomecânico do fio (flexão e retorno à posição inicial pela ação da temperatura), atuando como obstáculo (atrito interno) ao movimento das placas de martensita (Bhattacharya,2003).

O *TCP*, além da redução das temperaturas de transformação do material, produziu uma maior estabilização destas quando da ciclagem termomecânica do material, ou seja, o aumento das temperaturas de transformação com o número de ciclos passou a ocorrer em uma taxa menor (Figuras 4.10 e 4.11). Além disso, é possível observar que quanto maior o tempo de encharque do *TCP* (tempo em que o material permanece na temperatura criogênica utilizada), menores são as temperaturas de transformação e é maior a estabilização produzida nestas. Esta mudança de comportamento ocasionada pelo *TCP* pode estar relacionada à maior ocorrência (maior intensidade apresentada nos *DRX* com o aumento do tempo de *TCP*) da fase ordenada β'_1 (18R), fase menos frágil responsável pelo efeito memória de forma (Matlakhova et al, 2002; Pereira, 2009), A Tabela 4.4 mostra as temperaturas dos eventos termomecânicos obtidos por *DSC*.

Tabela 4.4 - Temperaturas dos eventos termomecânicos obtidos por *DSC*.

N°	Condição	A _i	A _f	A _p	M _i	M _f	M _p	Histerese (A _p -M _p)
1	sem <i>TCP</i> 100 x	75,26	96,25	80,21	77,58	63,21	66,12	14,09
2	sem <i>TCP</i> 250 x	68,68	92,90	85,12	85,62	47,47	78,25	6,87
3	sem <i>TCP</i> 500 x	84,37	109,18	95,34	91,02	63,42	89,53	5,81
4	<i>TCP</i> 2 h 100 x	64,20	75,42	71,42	59,55	46,59	51,02	20,4
5	<i>TCP</i> 2 h 250 x	68,17	79,71	73,12	63,77	48,90	55,73	17,39
6	<i>TCP</i> 2 h 500 x	75,65	85,08	80,62	72,73	51,94	65,16	15,46
7	<i>TCP</i> 12 h 100 x	55,46	70,80	62,87	42,14	29,71	36,09	26,78
8	<i>TCP</i> 12 h 250 x	48,81	80,34	65,53	56,40	33,02	40,05	25,48
9	<i>TCP</i> 12 h 500 x	47,83	85,95	67,72	71,27	43,22	45,87	21,85
10	<i>TCP</i> 24 h 100 x	50,48	64,77	56,82	33,19	19,62	26,05	30,77
11	<i>TCP</i> 24 h 250 x	59,40	70,52	60,22	39,45	26,12	30,26	29,96
12	<i>TCP</i> 24 h 500 x	57,48	67,77	63,10	62,89	50,36	34,42	28,68

A partir da Tabela 4.4, é possível observar que existe uma maior redução da histerese (diferença entre as temperaturas de pico martensítica e austenítica) à medida que o tempo de encharque do *TCP* cresce. Pode-se observar que a histerese do material sem *TCP* e ciclado em 100 e 500 vezes é de 58,7%, e o do material com *TCP* de 24 h e ciclado em 100 e 500 vezes é de 6,7%. Como a histerese em ligas com memória de forma está diretamente relacionada com o amortecimento interno (Otsuka, 1998) e este a diversos fenômenos em defeitos microestruturais (Cossolino & Pereira, 2010), tais como contornos de grãos, impurezas e discordâncias, o *TCP* pode ter atuado de alguma forma nestes defeitos de modo a provocar esta diminuição da histerese do material.

A diminuição na histerese com o aumento do número de ciclos pode estar relacionada com a reorientação das variantes da martensita, provocada pelas sucessivas deformações e aquecimentos do material (Lagoudas, 2008).

4.4 MICROSCOPIA LASER CONFOCAL E ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise microscópica foi realizada na seção transversal à laminação, ou seja, no local onde os fios foram seccionados por eletroerosão, evidenciando, em todas as amostras, grãos apresentando contornos bem definidos com morfologia poligonal, com tendência equiaxial, com aspectos de agulhas, sem poros ou inclusões, conforme pode ser observado nas Figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15. As amostras apresentam matriz martensítica (fase β'), a qual pode ser observada, inclusive, nos difratogramas das amostras.

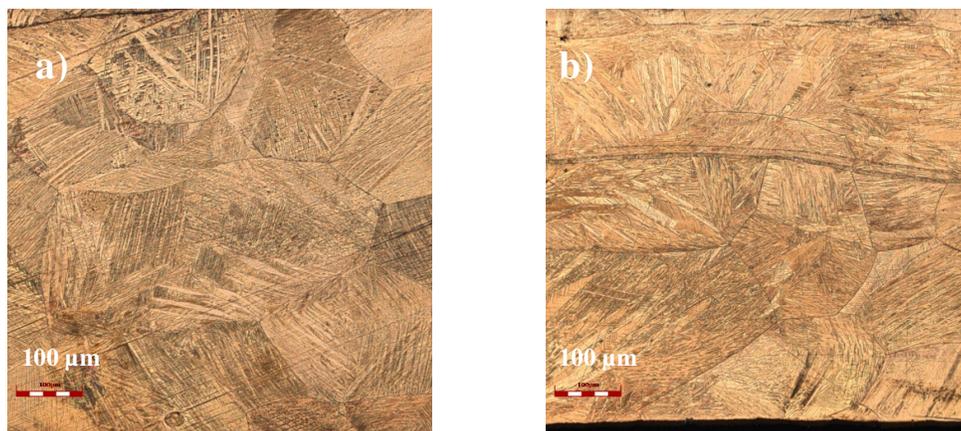


Figura 4.12 - Micrografia Confocal da liga Cu-14Al-4Ni betatizada, sem *TCP*, com a) 100 e b) 500 ciclos. Ampliação: 20 x.

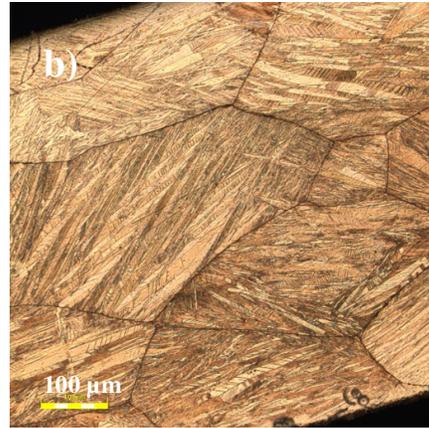
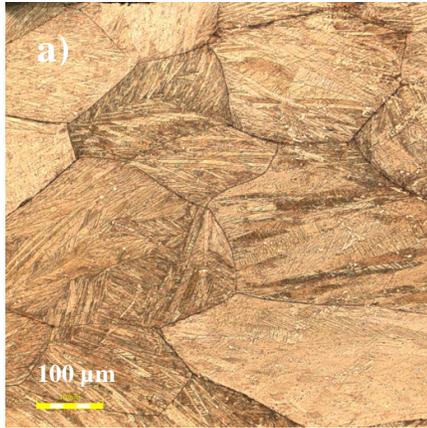


Figura 4.13 - Micrografia Confocal da liga Cu-14Al-4Ni betatizada, com *TCP* de 2 h, com a) 100 e b) 500 ciclos. Ampliação: 20 x.

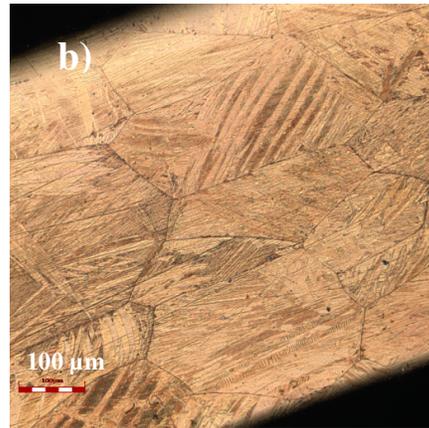
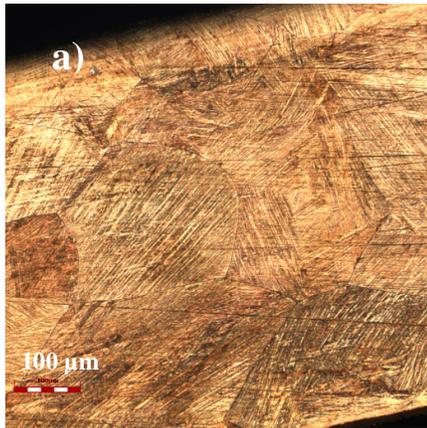


Figura 4.14 - Micrografia Confocal da liga Cu-14Al-4Ni betatizada, com *TCP* de 12 h, com a) 100 e b) 500 ciclos. Ampliação: 20 x.

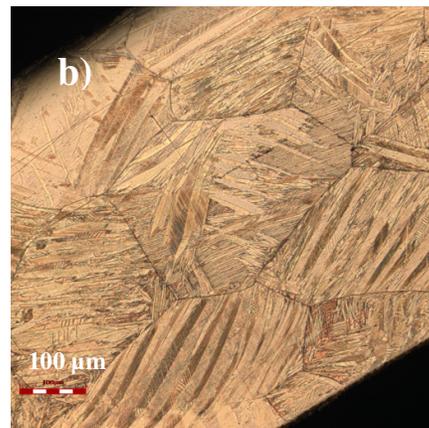
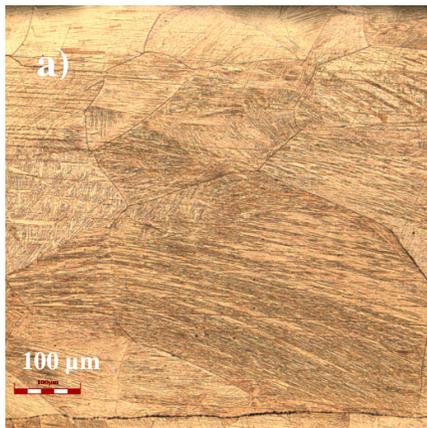


Figura 4.15 - Micrografia Confocal da liga Cu-14Al-4Ni betatizada, com *TCP* de 24 h, com a) 100 e b) 500 ciclos. Ampliação: 20 x.

Podem ser observadas variantes martensíticas em forma de agulhas finas com orientações preferenciais em todas as microscopias. De acordo com Kurdiumov e Handros (1949) e Otsuka e Wayman (1998), estas agulhas finas são características da martensita β'_1 .

A fase R, em forma de inclusões ou precipitados, não foi observada. Assim, esta tem sido interpretada como uma fase coerente às fases de alta temperatura β_1 e martensítica β'_1 , sendo intermediária e estabilizada na temperatura ambiente (Silva et al., 2006 e Pereira, 2006).

A partir dos resultados de microscopia apresentados, não é possível observar alterações morfológicas ou microestruturais nas amostras devido às ciclagens termomecânicas efetuadas. No entanto, com relação à amostra submetida ao *TCP*, é possível observar um sensível aumento na espessura das agulhas da martensita com o aumento do tempo de encharque do *TCP*. Este resultado também pode ser visto nas micrografias de *MEV* da Figura 4.16 e nas micrografias Confocal das Figuras 4.12(b), 4.13(b), 4.14(b) e 4.15 (b). Este fato pode estar relacionado ao aumento da intensidade dos picos correspondentes à fase β'_1 apresentados nos resultados de *DRX* da Figura 4.5, o qual mostra os picos a 43° .

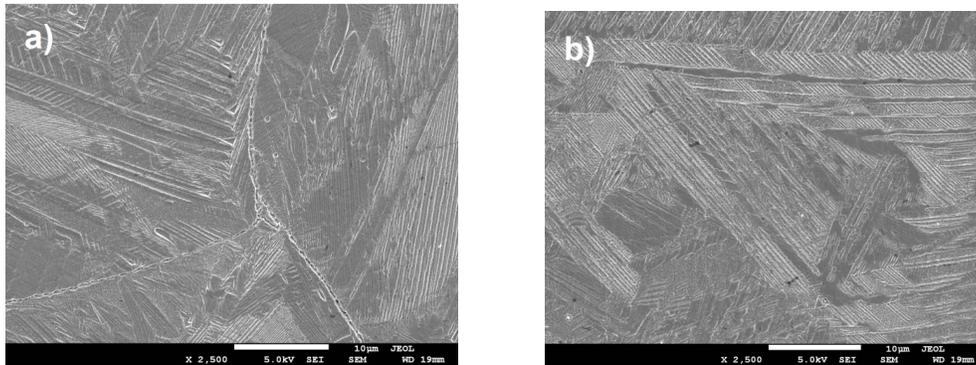


Figura 4.16 - Micrografia de *MEV* da liga Cu-14Al-4Ni betatizada e ciclada 500 vezes, com *TCP* de a) 2h e b) 24h. Ampliação: 2.500 x.

4.5 TAMANHO DE GRÃO

Foram realizadas medições estatísticas do tamanho do grão baseadas no critério das áreas da norma *ASTM E-112*. A comparação dos tamanhos de grãos é apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.5 - Medições de tamanhos de grãos.

Condição	Média	Desv. Pad.
sem TCP 100 x	0,226	0,005
sem TCP 250 x	0,230	0,006
sem TCP 500 x	0,200	0,004
TCP 2 h 100 x	0,200	0,003
TCP 2 h 250 x	0,202	0,004
TCP 2 h 500 x	0,207	0,004
TCP 12 h 100 x	0,220	0,006
TCP 12 h 250 x	0,218	0,005
TCP 12 h 500 x	0,217	0,007
TCP 24 h 100 x	0,209	0,005
TCP 24 h 250 x	0,210	0,004
TCP 24 h 500 x	0,221	0,002

Os valores das médias dos tamanhos dos grãos com seus respectivos desvios estão plotados no gráfico da Figura 4.17.

A partir dos resultados das medições dos tamanhos dos grãos, pode-se observar que o TCP, independentemente do tempo de encharque, não produziu alterações significativas no tamanho destes (entre 200 e 230 μm), mantendo, inclusive, o mesmo comportamento com relação às ciclagens quando comparado com a liga sem TCP.

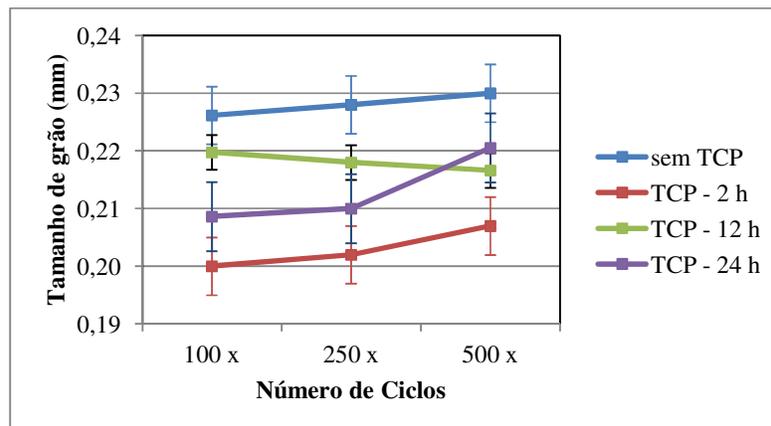


Figura 4.17 - Comparativo entre os tamanhos de grãos devido às diferentes TCP.

Através das medições dos tamanhos de grãos e seus respectivos desvios padrões, pode-se observar que o tamanho dos mesmos possuiu alterações menores que 0,01 mm. Assim, pode-se considerar que não houveram significativas alterações de tamanho de grão.

4.6 MICRODUREZA VICKERS

As medições de microdureza Vickers foram executadas em diferentes regiões da seção transversal das amostras (ASM HandBook, 1992). Conforme recomendação da Norma ASTM E384-99, foram calculadas as médias e desvios padrão de 15 indentações em 3 regiões distintas de cada amostra. A Tabela 4.5 apresenta os valores de microdureza.

Tabela 4.6 - Valores de microdureza Vickers.

Condição	HV (kgf/mm ²)	Desv. Pad.
sem TCP 100 x	252	3,5
sem TCP 250 x	265	4,3
sem TCP 500 x	282	5,6
TCP 2 h 100 x	256	2,4
TCP 2 h 250 x	263	5,9
TCP 2 h 500 x	277	4,5
TCP 12 h 100 x	255	2,9
TCP 12 h 250 x	260	6,4
TCP 12 h 500 x	269	5,5
TCP 24 h 100 x	255	3,6
TCP 24 h 250 x	261	6,2
TCP 24 h 500 x	271	1,15

A liga apresenta um valor médio compatível com o que é reportado na literatura (Silva et al., 2006a; Pereira, 2014; Matlakhov et al., 2009). A Figura 4.18 apresenta o gráfico comparativo entre as microdurezas para os diversos tempos de TCP e ciclagens termomecânicas.

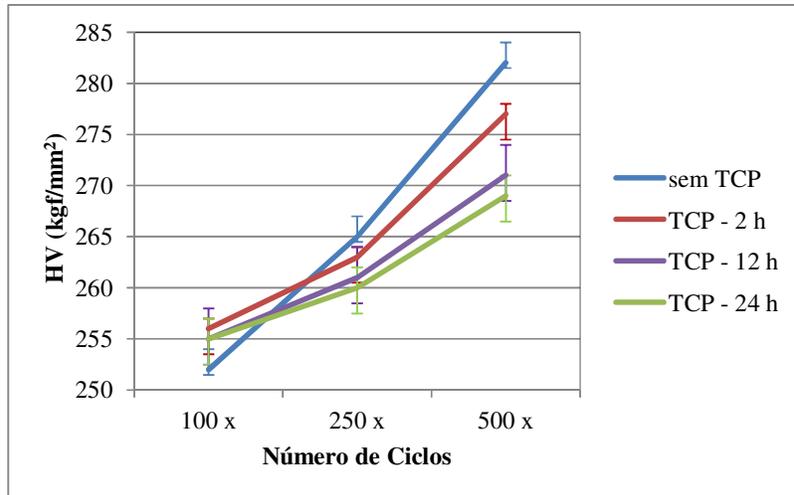


Figura 4.18 – Evolução de microdureza Vickers da liga policristalina Cu-14%Al-4%Ni em função dos ciclos termomecânicos aplicados.

A dureza de um material está diretamente ligada às características microestruturais (monofásica ou polifásica) e com a interação destas microestruturas com os defeitos (contorno de grão) (Callister, 2017). Quando comparada a outros sistemas de ligas com memória de forma (Cu-Zn-Al, Ni-Ti, Cu-Al-Mn), a liga Cu-14Al-4Ni apresenta um valor de dureza/microdureza mais elevado. Segundo Ivanić (2017), este comportamento pode estar relacionado ao caráter policristalino da fase predominante γ_2 , a qual tende a aumentar a fragilidade da liga. (Lojen, 2005).

Analizando-se os resultados de microdureza Vickers obtidos e plotados no gráfico da Figura 4.18, e considerando-se o desvio padrão, percebe-se que as durezas apresentam um pequeno incremento com o aumento do número de ciclos, o que pode estar relacionado com a criação de defeitos devido ao trabalho mecânico produzido pelas ciclagens e com o envelhecimento do material, o qual produz o aparecimento e crescimento da fase frágil γ'_1 , conforme mostrado nos difractogramas das Figuras 4.5, 4.6 e 4.7. Para as amostras submetidas ao *TCP*, esse incremento nos valores de microdureza com o aumento do número de ciclos é minimizado, ou seja, a taxa com que a microdureza aumenta com o número de ciclos é menor. Além disso, quanto maior o tempo de encharque do *TCP*, menores são os incrementos na microdureza do material com o aumento do número de ciclos. Esta mudança de comportamento devido ao *TCP* pode estar relacionada com a estabilização da fase martensítica β'_1 (conforme difractogramas das Figuras 4.5, 4.6 e 4.7,

nos quais aparecem os picos referentes a esta fase.) a qual é mais dúctil e é a responsável pelo efeito memória de forma (Lima, 2018).

4.7 VERIFICAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DE FORMA

Neste item será discutida a capacidade de recuperação de forma provocada pelo efeito memória de forma obtida através de ciclagens termomecânicas, nas amostras (fios) do material betatizado, tratadas por *TCP* nos tempos de encharque de 2, 12 e 24 horas e cicladas por 100, 250 e 500 vezes.

A Figura 4.19 ilustra o desenho esquemático representando o dispositivo para ciclagem, onde as amostras foram flexionadas entre 0° e 90° .

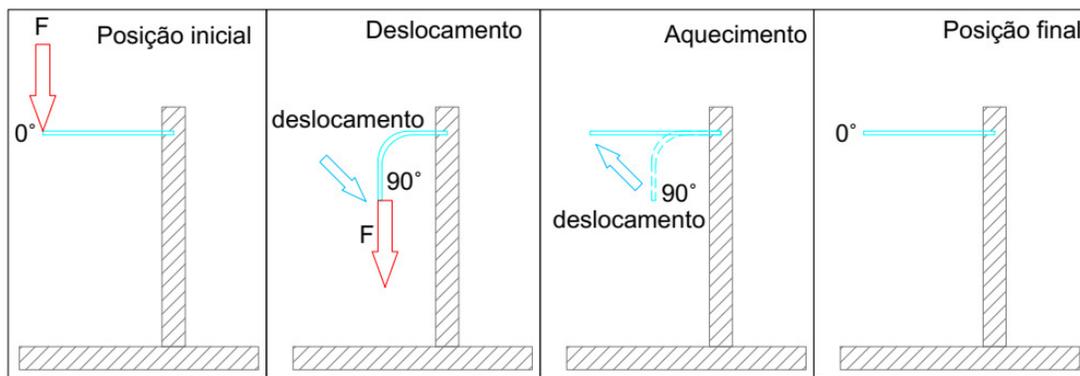


Figura 4.19 - Desenho esquemático representando a sequência de ciclagem termomecânica.

No gráfico da Figura 4.20 são apresentados os resultados das deflexões residuais (diferença entre a posição inicial e final) resultantes, em graus, observados após os ciclos termomecânicos para os fios com e sem *TCP*.

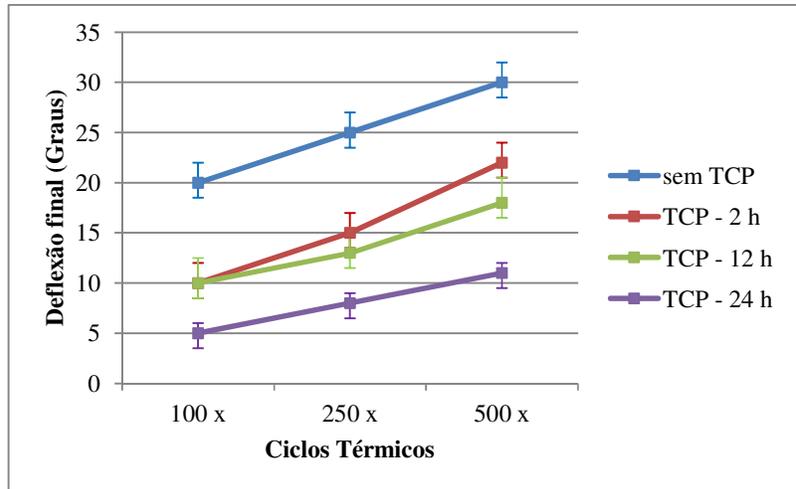


Figura 4.20 - Capacidade de recuperação de forma após ciclagem termomecânica para os fios com e sem *TCP*.

A partir da análise do gráfico da Figura 4.20, pode-se observar que para todos os fios (tratados e não tratados por *TCP*), as deflexões residuais aumentam com o número de ciclos termomecânicos efetuados. No entanto, os fios tratados por *TCP* apresentaram uma deflexão (deformação) residual menor em relação aos não tratados, apesar desta deflexão continuar aumentando com o número de ciclos. Além disso, quanto maior o tempo de encharque do *TCP*, menores as deflexões residuais. A perda da capacidade de recuperação de forma causada pelas ciclagens termomecânicas, nas amostras sem *TCP* foi de 33% e, quando submetidos a 500 ciclos. Com o *TCP* de 24h, esta perda foi reduzida para cerca de 12%. Ou seja, houve uma redução de perda de *EMF* de 64%.

A perda da capacidade de recuperação de forma (aumento da deflexão residual) observada a partir da ciclagem termomecânica, acompanhada pelo aumento das temperaturas de transformação (Figuras 4.10 e 4.11) e da microdureza (Figura 4.18) do material, conforme apresentado no item 4.2, pode estar relacionado com a diminuição da fase martensítica ortorrômbica ordenada β'_1 , representada no *DRX* pelo pico a 43° (Figura 4.7), e com o surgimento e aumento da intensidade da fase martensítica γ'_1 , menos dúctil que a fase β'_1 , representada no *DRX* pelo pico a aproximadamente 65° (Figura 4.6). Além disso, o trabalho mecânico resultante da deflexão sofrida pelo fio pode ter produzido defeitos microestruturais (discordâncias) no material, as quais reduzem os locais que servem de nucleantes dos embriões da transformação martensítica da fase ortorrômbica, atuando como obstáculo à movimentação das placas de martensita, fazendo com que o

efeito memória de forma ocorra a temperaturas mais elevadas e com uma intensidade (capacidade de recuperação de forma) menor (Filho, 2002; Bhattacharya (2003). As mudanças de comportamento do material com relação às temperaturas de transformação, microdureza e capacidade de recuperação de forma, provocadas pelo *TCP*, sugerem que o *TCP* atuou no sentido de estabilizar a fase β'_1 , diminuindo a taxa de envelhecimento do material através do retardo do crescimento da fase γ_1 (aumento da intensidade do pico referente a esta fase no *DRX*), menos dúctil e responsável pela perda da capacidade de recuperação de forma.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as alterações microestruturais, termomecânicas e a capacidade de recuperação de forma da liga Cu-14Al-4Ni submetida ao tratamento criogênico profundo (*TCP*), em diferentes tempos de encharque, e ciclada termomecanicamente em diferentes ciclos. As principais conclusões são:

- Foi possível obter a liga Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma em forno de indução a vácuo e atmosfera controlada;
- Com base nas análises difratométricas, o processo de fabricação adotado suprimiu a precipitação da fase α , intermetálico de alta dureza rico em cobre, e produziu uma microestrutura martensítica ortorrômbica ordenada do tipo AlCu_3 (β'_1), típica das ligas com memória de forma;
- As ciclagens termomecânicas propiciaram o surgimento e crescimento da fase martensítica γ'_1 , menos dúctil do que a fase martensítica β'_1 , que produziu o aumento das temperaturas de transformação martensíticas e da microdureza do material, além da redução da capacidade de recuperação de forma, dificultando o efeito memória de forma do material. Quanto maior o número de ciclos, maiores estes efeitos;
- O *TCP* propiciou o aumento na intensidade dos picos de difração (aumento da fração volumétrica) correspondentes à fase β'_1 e, por consequência, à manutenção destes durante a ciclagem termomecânica do material, o que indica que o tratamento atuou no sentido de estabilizar a fase martensítica ortorrômbica ordenada β'_1 ;
- O *TCP* produziu uma redução e estabilização das temperaturas de transformação martensíticas e da perda da capacidade de recuperação de forma. Além disso, produziu, também, uma sensível estabilização da microdureza do material submetido a ciclagens termomecânicas. Este comportamento pode estar relacionado com a estabilização da fase martensítica ortorrômbica ordenada do tipo AlCu_3 (β'_1), mais dúctil do que a fase martensítica γ'_1 e responsável pelo efeito memória de forma do material. Quanto maior o tempo de encharque do *TCP*, maiores estes efeitos;

- Com relação à histerese, quanto maior o tempo de encharque do *TCP*, para as amostras cicladas termomecanicamente, maior a diferença entre as temperaturas de pico da transformação martensítica direta e reversa, e menores reduções das histereses com o aumento do número de ciclos. Este comportamento está diretamente relacionado com o amortecimento interno do material (atrito entre as placas de martensita) e este a diversos fenômenos em defeitos microestruturais, de tal forma que o *TCP* pode ter atuado de alguma maneira nestes defeitos, de modo a provocar este aumento na histerese do material e sua estabilização, com relação ao número de ciclos.
- O *TCP* não produziu alterações nos tamanhos dos grãos do material;
- Por fim, o *TCP* se mostrou eficaz na estabilização do efeito memória de forma para a liga Cu-14Al-4Ni, retardando o envelhecimento (aumento das temperaturas de transformação martensíticas e redução da capacidade de recuperação de forma) do material. A redução da capacidade de recuperação de forma para o material ciclado 500 vezes passou de 33%, para o material sem *TCP*, para cerca de 12% quando tratado por *TCP* por 24h.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se:

- Analisar a liga Cu-14Al-4Ni, com e sem *TCP*, via microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o intuito de verificar possíveis alterações estruturais e microestruturais provocadas pelo tratamento criogênico profundo.
- Analisar a influência do tamanho de grão com a utilização de refinadores, como Ti ou Nb, no envelhecimento (alteração das temperaturas de transformação e redução da capacidade de recuperação de forma pelo efeito memória de forma) da liga Cu-14Al-4Ni submetida ao *TCP*.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIR PRODUCTS. **Molten Metal Blanketing Thecnologies**. Air Products and Chemicals, Inc., 2014.
- ALBANO, F. B. L. **Influência do Tratamento Criogênico nas Propriedades Termomecânicas de Ligas Ni-Ti**. Projeto de graduação. Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasilia. Brasília, 2013.
- ALEXEY E. Svirida. *et al.*, **The Structure– Phase Transformations and Mechanical Properties of the Shape Memory Effect Alloys Based on the System Cu–Al–Ni**. Elsevier Ltd, 1-5, 2016.
- ANSELMO, G. C. S. *et al.*, **Caracterização de uma Fita Ni-Ti com Efeito de Memória de Forma Obtida por Solidificação Rápida**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos v.6.3140–144, 2011.
- ARAKI, Y. Endo, *et al.*, **Potential of Superelastic Cu–Al–Mn Alloy Bars for Seismic Applications, Earthquake Eng. Struct. D 40 107–115**, 2011.
- ARAÚJO, C. J. de, *et al.*, **Ligas com Memória de Forma Obtidas pelo Processo Plasma Skull**. CONAMET/SAM, 2006.
- ASAI, M., **Aplications Shape Memory Alloys in Japan**. Materials Science Forum Vols. 327-328, pp. 17-22, 2000.
- ASM HANDBOOK. **Metallography and Microstructures**. ASM, Vol.9, 1992.
- ASTM E-92. **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**. 1987.
- BALO S. N., CEYLAN M.. **Effect of Be Content on Some Characteristics of Cu–Al–Be Shape Memory Alloys**. Department of Physics, Science and Arts Faculty, Firat University, 23169 Elazığ, Turkey, 2002.

- BARRON R.F., **Cryogenic Treatment of Metals to Improve Wear Resistance.** Cryogenics, 1982.
- BATRA, A., **Shape Memory Alloys an Introduction,** Department of Aerospace Engineering Indian Institute of Technology, Bombay, India, 1999.
- BVECKHOFF, B. *et al.*, **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis.** Springer-Verlag, Berlin, 2006.
- BENSELY A. *et al.*, **Enhancing the Wear Resistance of Case Carburized Steel by Cryogenic Treatment.** Cryogenics, 2006.
- BHATTACHARYA, K., JAMES, R. D., SWAT, P. J., **Relaxations in Shape Memory Alloys.** Mechanical Model. Part I. Acta Metallurgical et Mater, 1997.
- BHATTACHARYA, K.. **Microstructure of Martensite: Why it Forms and How it Gives Rise to the Shape-Memory Effect.** First ed. Oxford University Press (Oxford Series on Materials Modelling), New York, 2003.
- BOWN, M., **The Structure of Rhomboedral T(NiCuAl).** Acta Crystallografica v. 9, n. 70, 1956.
- CALLISTER, W. D., RETHWISH, D. G. **Materials Science Engineering – An Introduction.** USA. John Willey and Sons, Inc. 2017.
- CALUÊTE, R. E., **Estudo das Propriedades Termomecânicas da Liga Cu78,3%-Al9,8%-Mn11,9%.** João Pessoa, UFPB-CT, 2012.
- CASTILHO, W. S., **Algumas Aplicações das Ligas com Memória de Forma Shape Memory Alloys-SMA.** Sinergia, v. 12, n. 1, p. 99-108, jan./abr. São Paulo, 2011.

- CHANDRASCKARAN, M., CESARI, E., HUMBEECK, J. V., **On Martensitic Transformations**, ICOMAT'92, Eds. C. M. Wayman and J. Perkins MIAS, USA, p. 575, 1993.
- CONTARDO, L., GUÉNIN, G., **Training and Two Way Memory Effect in CuZnAl Alloy**. Acta Metallurgica et Mater. 37. pg1267-1272, 1990.
- COSSOLINO, L. C., PEREIRA, H. A. A. **Amortecimento: Classificação e Métodos de Determinação**. ATPCP Engenharia Física, São Carlos, 2010.
- CRUZ, T. de O., **Estrutura e Propriedades de Ligas Policristalinas Cu-Al-Ni Fundidas à Plasma e Submetidas à Têmpera e Compressão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2012.
- CUNHA FILHO, P. L., **Obtenção e Caracterização Microestrutural da Liga Cu-14Al-4Ni com Efeito Memória de Forma**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Recife – PE, Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, 75p, 2002.
- CUNIBERTI, A., ROMERO R.. **Influencia de La Deformacion Plástica Sobre La Tranformacion Matensítica en Aleaciones Cu-Zn-Al**. Instituto de física de Materiais Tandil. Buenos Aires, 2003.
- DELAEY, L., **Thermoelasticity, Pseudoelasticity and the Memory Effects Associated with Martensitic Transformations**. Journal of Material Science, 1974.
- DIEKMAN, **Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**, ASM Handbook, Volume 4A, ASM International, 2013.
- DYNNIKOV, V. I., SANTOS, C. M. L., BRAZ FERNANDES, F. M. **Cu-Al-Ni shape memory actuators for anthropomorphic upper limb prostheses**. In: Anais do Encontro Biomecânica. Martinchel Abrantes, Portugal. Universidade de Abrantes, V. 1, p. 295-299, 2005.

- DUERIG, T. W., MELTON, K. N., WAYMAN, C. M., **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1990.
- DUERIG, T., **The Use of Superelasticity in Modern Medicine**. MRS Bull. 101-114, 2002.
- DUGGIN, M. J., RACHINGER, W. A. **The Nature of the Martensite Transformation in a Cu-Al-Ni Alloy**. Acta Metall. 14 (1966) 123-129.
- FERNANDES, F. M. B. **Ligas com Memória de Forma**. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2003.
- FILHO, P. L da C., **Obtenção e Caracterização Microestrutural da Liga Cu-13Al-4Ni com Efeito Memória de Forma**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2002
- FRENZEL, J., Zhang, Z., Neuking, K., Eggeler, G. **Journal of Alloys and Compounds**, 214–223, 2004.
- FRISKE, H., Anorg. Z., **JCPDS 11-0010**. Allg. Chem. 258-198, 1949.
- FUNAKUBO, H., **Shape Memory Alloys**. 1º ed. New York, Gordon and Breach Science publishers, 1987.
- GARCIA, J., PONS, J., CESARI, E., **Effect of Thermal Cycling on the Stabilization of Martensite in Step-Quenching Cu-Zn-Al alloys**. Scripta Mater, 1997.
- GEROLDO, A. C. De B., **Estudo do Efeito de Memória de Forma de Fios Ortodônticos da Liga Ni-Ti nas Condições Comercial e Após Tratamentos Termomecânicos**. 2007. 90p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

- GOBBI, S. J., **Influência do Tratamento Criogênico na Resistência ao Desgaste do Aço para Trabalho a Frio AISI D2**. Distrito Federal, UNB, 2009.
- GOJIC, M. Vrsalovic, et al. **Electrochemical and Microstructural Study of Cu–Al–Ni Shape Memory Alloy**. *J. Alloys Comp*, 9782–9790, 2011.
- GONZALEZ, C. H. **Etude des Comportements Electro-Thermomécaniques et de la Stabilisation Martensitique d'Alliages Monocristallins à Mémoire de Forme Base Cuivre**. These de Le Grade de Docteur, Lyon – France, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 177p, 2002.
- GONZALEZ, C. H., **Obtenção e Caracterização das Ligas CuSn e CuZnSn com Efeito Memória de Forma**. Tese de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 1993.
- GHORBANI M. M., **Influência de Tratamento Criogênico no Comportamento em Fadiga Estrutural de Ligas com Memória de Forma**. Projeto de graduação – Universidade de Brasília. Brasília, 2016.
- GOUVÊA, C. A. *et al.*, **Caracterização Mecânica de Fios Ortodônticos de Ni-Tinol**. Anais de Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Foz do Iguaçu - PR: 17° CBECIMAT, p. 4355-4363, 2006.
- GUEDES, N. G. **Influência dos ciclos termomecânicos e do tratameto térmico de envelhecimento nas temperaturas de transformação de ligas Cu-Al-Be-Cr**. Tese de Doutorado, UFPB/CT, João Pessoa, 2015.
- GUILMANY, J. M., FERNANDEZ, J., **Effect of Training Time on Two Way Shape Memory for Obtained by Stabilized Stress Induced Martensite**. *Scripta Metallurgical et Mater.* 30, 56-91, 1994.
- GULYAEV, A.P., **Improved Methods of Heat Treating High Speed Steels to Improve the CuTCPing Properties**. *Metallurg*, n.º12, pp. 65, 1937.

- HARTL, D., **Aerospace Applications of Shape Memory Alloys**. Aerospace Engineering Department, Texas A&M University College Station. Texas, 2007.
- HERLACH, D. M. **Non-Equilibrium Solidification of Undercooled Metallic Melts**. Materials Science and Engineering, R12, pp.177-272, 1994.
- HÖHNE, G; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H. J. **Differential Scanning Calorimetry: an Introduction for Practitioners**. Berlin: Springer-Verlag,. 222 p. 1996.
- HUANG JY *et al.*, **Microstructure of Cryogenic Treated M2 Tool Steel**. Materials Science and Engineering. 2003.
- HUAPPLA, E. A., **Caracterização da Transformação Martensítica em Temperaturas Criogênicas**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.
- ISALGUE A., FERNANDEZ J., TORRA V., LOVEY F.C.. **Conditioning Treatments of Cu–Al–Be shape Memory Alloys for Dampers**. Dep. Física Aplicada UPC, Campus Nord, B4, C. Gran Capitá s/n., Barcelona - Spain, 2006.
- IESA., **A Influência dos Fornos de Indução na Rede Elétrica sob o Ponto de Vista da Correção do Fator de Potência e dos Harmônicos**. São Paulo, 2016.
- IVANA Ivanić A, . S. **The Influence of Heat Treatment on Fracture Surface Morphology of the Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy**. University of Zagreb, Faculty of Metallurgy. 2017.
- JONES, H. **A Perspective on the Development of Rapid Solidification and Nano-equilibrium Processing and its Future**. Materials Science and Engineering A304- 306, 11, 2001.

- JOUNEAU, P. H., STADELMANN, P., **Electron Microscopy Image Simulation.** Disponível em: [http:// cecm.insa-lyon.fr/CIOLS/crystal4.pl/](http://cecm.insa-lyon.fr/CIOLS/crystal4.pl/) [acessado em 25 de setembro de 2018]. Centre Interdépartemenal de Microscopie Electronique. EPEL, Lausanne, 1998.
- KAINUMA, R., *et al.*, **Phase Equilibria and Heusler Phase Stability in the Cu-Rich Portion of the Cu–Al–Mn System.** Journal of Alloys and Compounds 266, p. 191–200, 1998.
- KAYAH, N., ÇAKMAK, S., ADIGÜZEL, O. **Cycling Effects on Transformations Behaviors in Shape Memory CuZnAl Alloys.** Journal de Physique IV, ICOMAT95, p. 895-900, 1995.
- KIM J.W *et al.*, **Effect of Cryogenic Treatment on Nickel-titanium Endodontic Instruments.** International Endodontic Journal, 38, 364–371, 2005.
- KNEISSL A. C. *et al.*, **Microstructure and Properties of NI-TI and Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys.** Metalurgia – Journal of metallurgy, Servia, 2008.
- KNEWITZ, F. L., **Análise de Amostras de Ni-Ti Sinterizadas a Plasma.** 64º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 2009.
- KRISHNAN. V. B., **Design, Fabrication ad Testind of a Shape Memory Alloy Based Cryogenic Thermal Conduction Switch.** Dissertation of Master of Science. University of Central Florida, 2004.
- KURDJUMOV, G. V., **Transformações adifusionais em ligas.** J. Technical Physics. v. 18., n. 8., p. 999-1025, 1948.
- KURDIUMOV, G.V., HANDROS, L.G., **Equilíbrio Termoelástico em Transformações Martensíticas.** Doklady Akademii Nauk. SSSR. n. 2. p. 214-221, 1949.

- KURDJUMOV, G. V. **Transformações Adifusionais em Ligas.** J. Technical Physics. v. 18., n. 8., p. 999-1025, 1948.
- KUSTOV S., PONS J. A, CESARI E., MORIN M., VAN HUMBEECKB J., **Athermal Stabilization of Cu–Al–Be β 1' Martensite Due to Plastic Deformation and Heat Treatment.** Department de Física, Universitat de les Illes Balears, Palma de Mallorca, Spain, 2004.
- LAGOUDAS, D. C., *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications.* Ed. Springer, 2008.
- LAL, D.M., RENGANARAYANAN S, KALANIDHI A. **Cryogenic Treatment to Aument Wear Resistance of Tool and Die Steels.** Cryogenics,41:149–55, 2001.
- LEE J. S., WAYMAN C. M., **Grain Refinement of a Cu-13Al-4Ni Shape Memory Alloy by Ti and Zr Additions.** Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 27, No. 8 pp. 584 to 591, 1986.
- LESKOVSEK, V., KALIN, M., VIZINTIN, J., **Influence of Deep Cryogenic Treatment on Wear Resistance of Vacuum Heat-Treated HSS.** In: Vacuum, v.80, 2006.
- LI, Z., *et al.*, **Materials Science and Engineering A**, 417, 225–229, 2006.
- LIMA, P. C. **Estudo do Efeito da Adição de Titânio no Tamanho de Grão, nas Temperaturas de Transformação de Fase e no Módulo Elástico da liga Cu-14Al-4Ni de Efeito Memória de Forma Obtida por Fusão a Arco e Solidificação Rápida a Vácuo.** Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2018.
- LIMA, P. C. **Obtenção e Determinação da Capacidade de Amortecimento da Liga Cu-13Al-4Ni pelo Método de Excitação por Impulso.** Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais de Engenharia, Departamento de Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasília – Faculdade do Gama, Brasília, DF, 72p., 2013.

- LOJEN, G., **Microstructure of Rapidly Solidified Cu-13Al-4Ni Shape Memory Alloy Ribbons**. Poland, 2005.
- LOJEN, G. *et al.*, **Journal of Materials Processing Technology**, 2005
- LOJEN, G.; *et al.*, **Microstructure of Rapidly Solidified Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Ribbons**. *Journal of Materials Processing Technology*, p. 220-229, 2005.
- LOPEZ. L. A. A., **Influência da Taxa de Resfriamento e do Tempo de Encharque Criogênico em propriedades Térmica e Mecânicas de uma Liga Ni-Ti**. Projeto de Graduação. Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, UNB 2014.
- MACHADO, L. G., SAVI, M. A. **Medical Applications of Shape Memory Alloys**. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, p. 683-691, .2003.
- MATLAKHOVA E.C., *et al.*, **Stress Assisted Thermal Cycling Treatment of a Monocrystalline Cu-Al-Ni Alloy**. *Mater. Sci. Res. J.* 5, 31 e 50, 2015.
- MOLINARI A, *et al.*, **Effect of Deep Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of Tool Steels**. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001.
- NICOLAEV, V. I., **Pseudoelastic Deformation and Generation of Reactive Stresses in a Cu-13Al-4Ni Shape-Memory Alloy in the temperature range 4,2 -293 K**. *Physics of the solid state*, vol 49. Pleiades Publishing Ltd., 2007.
- NOVÁK, V., *et al.*, **Electric Resistance Variation of Ni-Ti Shape Memory Alloy Wires in Thermomechanical Tests: Experiments and Simulation**. *Material Science and Engineering A*, Vol. 481-482, 2008.
- OTSUKA K, REN X. 2005. **Physical Metallurgy of Ti-Ni-Based Shape Memory Alloys**. *Progress in Materials Science*, 511-678, 2005.

OTSUKA, K., SHIMIZU, K., **Morphology and Crystallography of Thermoelastic γ Cu-Al-Ni Martensite.** Japanese Journal of Applied Physics, October v. 8. n. 10., 1969.

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

OTUBO, J., **Desenvolvimento de Ligas Inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma: Elaboração e Caracterização.** Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 212p. 1996.

PAIVA, A., **Modelagem do Comportamento Termomecânico das Ligas com Memória de Forma.** 103 f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica- PUC, Rio de Janeiro, 2004.

PAIVA, A., AMORIM S. M.; PACHECO, P. E., **Modelos Constitutivos para com memória de forma.** 2º Congresso Temático de aplicação de Dinâmica e Controle da Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e computacional, São José dos Campos. São Paulo. Série Arquimedes, v.2 do DINCON Schetky, 1979), 2003.

PATOOR, E.; *et al.*, **Shape Memory Alloys, Part I: General Properties and Modeling of Single Crystals.** Mechanics of Materials, 38, p. 391-429, 2006.

PEREIRA, E.C.; *et al.*, **Tratamento Termo-Cíclico Sob Carga da Liga Monocristalina CuAl-Ni.** In: 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. CD-ROOM. p. 2987-2995, 2006.

PEREIRA, E. C., **Influência de Tratamentos Termo-Cíclicos Sem e Sob Cargas na Estrutura e Propriedades da Liga Monocristalina à Base de Cu-Al-Ni com Efeitos Não Elásticos.** Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2006.

- PERKINS, J., **Shape Memory Effects in Alloys**. In: Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Effects and Applications. Toronto Ontário, Canada. 470p, 1975.
- PINA, E. A. C., **Estudo da Estabilização na Liga Cu-Al-Mn com Memória de Forma**. Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Recife – PE, Universidade Federal de Pernambuco, 60p, 2006.
- PRIADKO, A., VAHVI, I., **Robototechnic Constructions Based on Cu-Al-Ni Single Crystal Actuators**. In: International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. California, USA. p. 1237-1243, 1997.
- RECARTE V., *et al.*, **Dependence of the Martensitic Transformation and Magnetic Transition on the Atomic Order in Ni–Mn–In Metamagnetic Shape Memory Alloys**. Departamento de Física, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, Pamplona, Spain, 2002.
- RECARTE, V., *et al.*, **Dependence of the Martensitic Transformation Characteristics on Concentration in Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys**. Materials Science and Engineering. A 273-275. p. 380- 384, 1999.
- RECARTE, V., *et al.*, **Thermodynamics of Thermally Induced Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys**. Acta Materialia 52. p. 3941-3948 , 2004.
- REED-HILL, R. E., **Princípios da Metalurgia Física**. 2ªEd. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro, RJ. 776p, 1982.
- SANTOS, C. M. L., CUNHA, F. L., DYNNIKOV, V. I., **The application of Shape Memory Actuators in Anthropomorphic Upper Limb Prostheses**. Artificial Organs. Blackwell Science. USA. v. 27. n. 5. p. 473-477, 2003.

- SAVI, M.A., **Medical Applications of Shape Memory Alloys**. Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 2003.
- SAVI, M.A., PAIVA, A., PACHECO, P.M., **Tensile-Compressive Asymmetry Influence on the Shape Memory Alloy System Dynamics, Chaos, Soliton. Fract.** 2008.
- SCHETKY, L., **The Industrial Applications of Shape Memory Alloys in North America**. Materials Science Forum Vols. 327-328 pp. 9-16, 2000.
- SHELYAKOV A.V. *et al*, **Melt-spun Thin Ribbons of Shape Memory TiNiCu Alloy for Micromechanical Applications**. International Journal of Smart and Nano Materials, 2:2, 68-77, 2011.
- SHIMIZU, K., TADAKI, T., **Shape Memory Alloys**. Ed Gordon & Breach Science Publishers. New York, 1987.
- SILVA, M.M; *et al*. **Propriedades Físicas e Mecânicas de uma Liga Cu-Al-Ni com Memória de Forma**. . In: 61º Congresso Anual da ABM, (pp. CD-ROOM. p. 2942-2950). Rio de Janeiro, 2006 (a).
- SILVA, R. F., **Metais com Memória de Forma**. Ciência E Engenharia dos Materiais, Universidade de Aveiro, Portugal, 2008.
- SILVA, R.J., *et al*. **Thermal Cycling Treatment and Structural Changes in Cu-Al-Ni Monocrystalline Alloys**. Materials Science Forum V. n. 514-516. p. 692-696, 2006.
- STALMANS, R., HUMBEECK, J. V., DELAEY, L., **Training and the Two Way Memory Effect in Copper Based Shape Memory Alloys**. Journal de Physique IV – EUROMAT'91, 1991.
- SUGIMOTO, K. K. *et al.*, **Grain Refinement and the Related Phenomena in Quaternary Cu-13Al-4Ni -Ti Shape Memory Alloys**. Journal de Physique Colloques, 1982.

- MIURA, F., Mogi, M., Ohura, Y. e Hamanaka, H., **The Super-Elastic Property of the Japanese Ni-Ti Alloy Wire for Use in Orthodontics.** Am J Orthod Dentofacial Orthop, St. Louis, v.90, n°1, p.1-10, 1986.
- MOREIRA, J.C.; ÁVILA, R.F.; GODOY, G.C.D.; ABRÃO, A.M.; **Influência do Tratamento Criogênico na Usinabilidade do Aço Rolamento ABNT 52100 temperado.** Revista Matéria, v. 14, n. 3, pp. 932 – 946, 2009.
- OLIVEIRA, C. S., **Obtenção e Caracterização de Ligas CuZn e CuZnAl com Efeito Memória de Forma.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1994.
- OTSUKA, K., WAYMAN, C. M., **Shape Memory Materials.** 1° ed. Cambridge, Cambridge University Press, 1998.
- OTUBO, J, *et al.*, **Low Carbon Content Ni-Ti Shape Memory Alloy Produced by Electron Beam Melting.** Material Research. Vol. 7. N° 2. Pp 1516-1439, 2004.
- PEREIRA,E.C.Matlakhova, *et al*, S.N. **Physical and structural characterization of a monocrystalline Cu-13.7Al-4 alloy subjected to thermal cycling treatments.** Metall. Mater. Trans. A 45, 1866 e 1875, 2014.
- RUSIÑOL D. M., **Efecto del Tratamiento Criogénico en las Propiedades Mecánicas de los Aceros de Herramienta de Trabajo en Frio.** 134 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Mecânica, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2004.
- SINGH P.J., GUHA B., ACHAR D.R.G. **Fatigue Life Improvement of AISI 304L Cruciform Welded Joints by Cryogenic Treatment.** Eng Fail Anal, 2003.
- TANG, S. M., CHUNG, C. Y., LIU, W. G. **Journal of Materials Processing Technology,** 63, 307–312, 1997.

- VEARICK, S. B.; *et al.*, **Obtenção da Liga de Ni-Tinol por Metalurgia do Pó Convencional**. In: 61º Congresso Anual da ABM. 2006. Rio de Janeiro. Anais do 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 2006.
- VECHIETCPI, F. A., **Estudo das Temperaturas de Transformação de Fases e da Caracterização da Superfície da Liga NTi Submetida a Diferentes Tratamentos Termomecânicos para Aplicação em Órtese Metálica**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- VINOTHKUMAR T. S. *et al.*, **Influence of Deep Dry Cryogenic Treatment on CuTCPing Efficiency and Wear Resistance of Nickel-Titanium Rotary Endodontic Instruments**. JOE — Volume 33, Number 11, 2007.
- VOL, L. E., **Estrutura e Propriedades dos Sistemas Metálicos Binários**. Moscou, Rússia. v. 1. 755p, 1966.
- WARLIMONT, H., Wilkens, Z., **Metallkd**. International Center for Diffraction. 1964.
- WAYMAN, C. M. **Deformation, Mechanisms and other characteristics of Shape Memory Alloys**. Department of Metallurgy and Mining Engineering and Materials Research Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, 1982.
- WAYMAN, C. M., HARRISON, J. D. **The Origin of the Shape Memory Effect**. Journal of Metals, 36,1989.
- WILLEY, L. A., KULKARNI, A. D., ASM Handbook: Vol 3: **Alloy Phase Diagrams**. Ed. ASM International. 10TH ed. 1992.
- WU, M. H., **Industrial Applications for Shape Memory Alloys**. Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Pacific Grove, California, P.171-182, 2000.

YONG, H., **Vibration Control of a Rotor–Bearing System Using Shape Memory Alloy: I. Theory.** Institute of physics publishing, 2007.

ZANABONI, E., **One Way and Two Way–Shape Memory Effect: Thermo–Mechanical Characterization of Ni–Ti wires.** Università degli Studi di Pavia, 2008.

ZHAO, P., **Magnetoelastic Coupling in NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy.** Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, 2006.

ZHU, J. J., LIEW, K. M., **Description of Deformation in Shape Memory Alloys from D0₃ Austenite to 18R.** Martensite by Group Theory, Acta Materialia, 51, p. 2443-2456, 2003.