



*Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica
- Mestrado - Doutorado -*

**INFLUÊNCIA DO CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃO
NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS
SUPERELÁSTICAS CuAlMnTiB e CuAlMn**

por

Carlos Cássio de Alcântara

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de Mestre*

João Pessoa - Paraíba

setembro - 2017

Carlos Cássio de Alcântara

**INFLUÊNCIA DO CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE LIGAS SUPERELÁSTICAS CuAlMnTiB e CuAlMn**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Rodinei Medeiros Gomes

João Pessoa

2017

Catálogo na Publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A347i Alcântara, Carlos Cássio de.
Influência do crescimento anormal de grão nas propriedades mecânicas de ligas superelásticas CuAlMnTiB e CuAlMn / Carlos Cássio de Alcântara. - João Pessoa, 2017.
67 f. : il.

Orientador: Rodinei Medeiros Gomes.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT/ PPGEM

1. Engenharia mecânica. 2. Propriedades mecânicas. 3. Tamanho do grão. 4. Crescimento anormal de grão. 5. Ligas superelásticas. I. Título.

UFPB/BC

CDU - 621(043)

**INFLUÊNCIA DO CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃO NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS SUPERELÁSTICAS
CuAlMnTiB e CuAlMn**

por

CARLOS CÁSSIO DE ALCÂNTARA

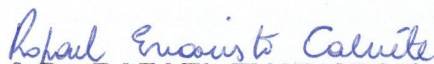
Dissertação aprovada em 21 de setembro de 2017



Prof. Dr. RODINEI MEDEIROS GOMES
Orientador – UFPB



Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA
Examinador Interno - UFPB



Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUÊTE
Examinador Externo – UFPB

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos os meus familiares pela imensa ajuda, carinho e compreensão que me prestaram durante a elaboração deste trabalho.

À minha namorada, Raquel Machado Mendes, pelo inesgotável amor e companheirismo oferecidos a mim.

Ao meu amigo, Renato de Sousa, pela solidariedade e atenção em todas as nossas etapas acadêmicas.

Aos professores e técnicos da UFPB pela colaboração e participação na realização desta dissertação, em especial ao professores Rodinei Medeiros Gomes, Rafael Evaristo Caluête e Danniell Ferreira de Oliveira.

A Capes pelo apoio financeiro prestado durante o mestrado.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a influência dos diversos tamanhos de grãos, obtidos por refinamento e tratamento de crescimento anormal de grão, nas propriedades mecânicas das ligas policristalinas superelásticas CuAlMnTiB e CuAlMn. As ligas foram elaboradas em forno sob atmosfera ambiente, tratadas termicamente para a obtenção de grãos grosseiros e então caracterizadas por ensaios de microscopia óptica, difração de raios-x, tração e microdureza. Percebeu-se que ativação do crescimento anormal de grão está relacionada com a presença de precipitados e com a taxa de aquecimento. A liga com refinadores mostrou-se mais sensível à ativação do processo. No ensaio por DRX foi possível determinar a fase austenítica β_3 , de estrutura $L2_1$, a fase γ e a martensítica fase γ' . Através do ensaio de tração foi possível perceber a relação inversamente proporcional da tensão de indução martensítica (σ_y), do limite de resistência à tração (S_t) e da deformação máxima (ε_{max}) com o aumento do tamanho relativo de grão (d/t). O ensaio de microdureza determinou a dureza das fases austenítica e martensítica.

Palavras-chave: Tamanho de grão. Propriedades Mecânicas. Crescimento Anormal de Grão. Ligas Superelásticas.

ABSTRACT

In this work the influence of the various grain sizes, obtained by refinement and treatment of abnormal grain growth, on the mechanical properties of the superelastic polycrystalline alloys CuAlMnTiB and CuAlMn were investigated. The alloys were prepared in an oven under an ambient atmosphere, thermally treated to obtain coarse grains and then characterized by optical microscopy, x-ray diffraction, traction and microhardness tests. It was noticed that activation of the abnormal grain growth is related to the presence of precipitates and the rate of heating. The alloy with refiners showed to be more sensitive to the activation of the process. In the XRD analysis it was possible to determine the austenitic phase $\beta 3$, structure L21, the γ phase and the martensitic phase γ' . Through the tensile-test it was possible to note the inversely proportional relationship between the stress-induced martensitic (σ_y), the tensile strength limit (St) and the maximum strain (ε_{max}) with the increase of the relative grain size (d/t). The microhardness test determined the hardness of the austenitic and martensitic phases.

Keywords: Grain size. Mechanical properties. Abnormal Grain Growth. Superelastic alloys.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema da Transformação Martensítica	17
Figura 2 – Grau de transformação ocorrido em função da temperatura do material.	18
Figura 3 – Efeito Memória de Forma	19
Figura 4 – Comportamento Superelástico.	20
Figura 5 – a) seção do diagrama isotérmico a 800°C b) seção vertical de um sistema ternário Cu-Al-10% at..Mn com exibindo transformações de ordem-disordem c) efeito do teor de Al sobre propriedades da liga ternária Cu-Al-Mn em várias composições.	22
Figura 6 – Variação do M_s em função dos teores de Alumínio e Manganês.	23
Figura 7 – a) efeito da adição de Ti elementos de liga na trabalhabilidade a frio de ligas Cu-Al-Mn temperadas b) variação do M_s com teores de elementos de liga.	24
Figura 8 – Variação do efeito memória de forma com teores elementos de liga.	24
Figura 9 – Micrografia da LMF CuAlMn temperada e refinada com diferentes teores de Zr (% em peso): (a) 0 (b) 0,4 (c) 0,5 (d) 0,7 (e) 0,9 (f) 1,0	25
Figura 10 – Tamanho médio de grão da LMF CuAlMn temperada e refinada com diferentes teores de Zr (% em peso).	26
Figura 11 – Ciclo de Crescimento Anormal de Grão Induzido por Tratamento Térmico.	27
Figura 12 – Micrografia da liga Fe-34Mn-15Al-7,5Ni a) recozida a 1200°C por 120min b) após um ciclo de tratamento térmico c) após dez ciclos (monocristal).	28
Figura 13 – Fluxograma da metodologia utilizada para a obtenção das amostras.	29
Figura 14 – Dimensões dos CPs	31
Figura 15 – Esquematização do Ciclo de Crescimento Anormal de Grão.	32
Figura 16 – Cps após tratamentos termomecânicos.	34
Figura 17 – Presença da Fase Austenítica na liga CuAlMnTiB temperada.	35
Figura 18 – Presença da Fase Austenítica na liga CuAlMn temperada.	36
Figura 19 – Liga CuAlMn - Temperatura: -30°C	38
Figura 20 – Liga CuAlMn - Temperatura: -40°C	39
Figura 21 – Liga CuAlMn - Temperatura: -50°C	39
Figura 22 – Liga CuAlMn - Temperatura: -60°C	40
Figura 23 – Difratoograma da liga CuAlMnTiB	41
Figura 24 – Difratoograma da liga CuAlMn	41
Figura 25 – Curva Tensão x Deformação da liga CuAlMnTiB	43
Figura 26 – Curva Tensão x Deformação da liga CuAlMn	43

Figura 27 – Gráfico σ_y x d/t da liga CuAlMnTiB	47
Figura 28 – Gráfico σ_y x d/t da liga CuAlMn	47
Figura 29 – Gráfico S_t x d/t da liga CuAlMnTiB	49
Figura 30 – Gráfico S_t x d/t da liga CuAlMn	49
Figura 31 – Gráfico ε_{max} x d/t da liga CuAlMnTiB	50
Figura 32 – Gráfico ε_{max} x d/t da liga CuAlMn	51
Figura 33 – Curva Dureza x Carga da liga CuAlMnTiB.	52
Figura 34 – Curva Dureza x Carga da liga CuAlMn.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tamanho de grão (d), espessura dos corpos de prova (t) e tamanho de grão relativo à espessura (d/t).	37
Tabela 2 – Tensão de indução martensítica (σ_y), limite de resistência à tração (S_t) e deformação máxima (ϵ_{max}) obtidos do ensaio de tração para diferentes tamanhos relativos de grão (d/t).	45
Tabela 3 – Valores de Dureza das fases Austenita/Martensita para as diferentes etapas de tratamento.	53
Tabela 4 – Dados dos picos de difração das ligas CuAlMnTiB e CuAlMn	60
Tabela 5 – Padrão de Difração da Fase β - L2 ₁ (SOLTYS, 1981).	60
Tabela 6 – Padrão de difração da Fase γ - Cu ₉ Al ₄ (ARNBERG; WESTMAN, 1978).	61
Tabela 7 – Padrão de difração da Fase γ' - AlCu ₃ (KURDJUMOV; MIRECKIJ; STELLECKAJA, 1938).	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2 θ	Ângulo de difração utilizado no ensaio de DRX
A	Ampere
A	Fase austenítica
A2	Tipo de estrutura cristalina
Af	Temperatura final da transformação austenítica
Al	Alumínio
As	Temperatura de início da transformação austenítica
atm.	Porcentagem atômica
B	Boro
B2	Tipo de estrutura cristalina
CAG	Crescimento Anormal de Grão
CCC	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
CPs	Corpos de Prova
Cu	Cobre
d	Tamanho de grão
DCMI	Determinação do Comprimento Médio de Intercepto
di	Distância interplanar
DRX	Difração de Raios-X
EFRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X
EMF	Efeito Memória de Forma
FeCl ₃	Cloreto de Ferro
g	gramas
H ₂ O	Água
HCl	Ácido Clorídrico

HNO ₃	Ácido Nítrico
Hp	Unidade de Potência
K	Kelvin
L21	Tipo de estrutura cristalina
LMF	Ligas com Memória de Forma
M	Fase martensítica
Mf	Temperatura final da transformação martensítica
min	minuto
mm	milímetros
Mn	Manganês
Ms	Temperatura de início da transformação martensítica
N	Newton
Ni	Níquel
°C	Graus Celsius
s	segundos
Si	Silício
t	Espessura
Ti	Titânio
TIM	Tensão de Indução Martensítica
V	Volt
Zr	Zircônio
α	Fase Cúbica de Fase Centrada
β	Fase com estrutura CCC
γ	Fase Gama
γ'	Tipo de Martensita
ϵ_r	Deformação residual
μm	micrometro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Ligas com memória de forma	16
2.1.1	Transformação Martensítica	16
2.1.2	Efeito Memória de Forma	18
2.1.3	Superelasticidade	20
2.2	Ligas Cu-Al-Mn	21
2.2.1	Efeitos dos elementos nas ligas Cu-Al-Mn	21
2.2.1.1	Alumínio	21
2.2.1.2	Manganês	23
2.2.1.3	Titânio	23
2.3	Refino de Grão	25
2.4	Crescimento Anormal de Grão	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	Elaboração da Liga	29
3.2	Tratamentos Termomecânicos	30
3.2.1	Homogeneização	30
3.2.2	Laminação	30
3.2.3	Confecção dos Corpos de Prova (CPs)	30
3.2.4	Têmpera	31
3.2.5	Crescimento Anormal de Grão	31
3.3	Caracterização da Liga por Microscopia Óptica e Difração de Raios-X	32
3.3.1	Microscopia Óptica	32
3.3.2	Difração de Raios-X	33
3.4	Determinação das Propriedades Mecânicas Através de Ensaio de Tração e Microdureza	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1	Elaboração das Ligas e Tratamento Termomecânico	34
4.2	Caracterização da Liga por Microscopia Óptica e Difração de Raios-X	35
4.2.1	Microscopia Óptica	35

4.2.2	Difração de Raios-X	40
4.3	Determinação das Propriedades Mecânicas Através de Ensaio de Tração e Microdureza	42
4.3.1	Ensaio de Tração	42
4.3.1.1	Tensão de Indução Martensítica	46
4.3.1.2	Limite de Resistência à Tração	48
4.3.1.3	Deformação Máxima	50
4.3.2	Ensaio de Microdureza	51
5	CONCLUSÕES	54
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS	56
	ANEXOS	59
	ANEXO A – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DAS FASES	60
A.1	Fase β - $L2_1$	60
A.2	Fase γ - Cu_9Al_4	60
A.3	Fase γ' - $AlCu_3$	64

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as ligas com efeito memória de forma (EMF) têm sido aplicadas na confecção de vários dispositivos comerciais, tais como: acoplamento de tubos, fixadores mecânicos (ZAK; KNEISSL; ZATULSKIJ, 1996, p.363), válvulas, implantes, aparelhos médicos e ainda atuadores mecânicos (CZECHOWICZ; LANGBEIN, 2015, p. v). Dentre as várias ligas com EMF já desenvolvidas, as ligas das famílias Ni-Ti e Cu-Al são as que apresentam as propriedades mais adequadas para o uso nesses dispositivos. As ligas baseadas em Ni-Ti exibem ótimas propriedades de memória de forma (ZAK; KNEISSL; ZATULSKIJ, 1996, p. 367) e são utilizadas extensivamente em aplicações médicas devido à sua excelente biocompatibilidade (JAIN et al., 2016, p. 1289). Entretanto, tais ligas possuem um alto custo e mostram dificuldade na hora de ser produzidas e processadas (MALLIK; SAMPATH, 2008, p. 680). Uma alternativa em potencial para substituí-las são as ligas do sistema Cu-Al com a adição de Mn.

As ligas Cu-Al-Mn apresentam características de memória de forma superiores às das outras ligas do sistema Cu-Al e quase iguais às das ligas do sistema Ni-Ti (SUTOU et al., 2008, p. 901). Além do mais, possuem baixo custo de produção (MIELCZAREK; KOPP; RIEHEMANN, 2009, p. 146), facilidade de processamento (DASGUPTA et al., 2015, p. 60), excelentes propriedades de amortecimento e altas condutividades elétrica e térmica (LIU; HUANG; XIE, 2015, p. 211). No entanto, em tais ligas comumente ocorre o aparecimento de trincas intergranulares severas, resultando em baixa ductilidade e pouco efeito de memória de forma, limitando a sua aplicabilidade. Para contornar tal adversidade, vários estudos foram realizados a fim de se conhecer a influência das diversas variáveis nas propriedades térmicas e mecânicas das ligas CuAlMn, dentre eles: estudos acerca da influência da composição química (MALLIK; SAMPATH, 2008; MALLIK; SAMPATH, 2009; CANBAY; GENÇ; SEKERCİ, 2014; CANBAY; KARAGOZ; YAKUPHANOGLU, 2014; DASGUPTA et al., 2015; SUTOU; KAINUMA; ISHIDA, 1999); acerca da morfologia e do tamanho de grão (LIU; HUANG; XIE, 2014; LIU; HUANG; XIE, 2015; SUTOU et al., 2006; SUTOU et al., 2013; ROCA et al., 2015); e acerca dos tratamentos térmicos (OBRADÓ et al., 1999; WANG et al., 2014).

Em trabalhos recentes Yang et al. (2016) conseguiram melhorar a ductilidade e o limite de resistência à tração de uma liga CuAlMn através do refino de grão e Liu et al. (2017) aumentaram a superelasticidade de uma liga do mesmo sistema através do crescimento anormal de grão (CAG).

Neste trabalho será investigada a influência dos diversos tamanhos de grãos, obtidos por refinamento e CAG, nas propriedades mecânicas de ligas policristalinas superelásticas CuAlMnTiB e CuAlMn.

1.1 Objetivos

- Elaborar as ligas CuAlMnTiB e CuAlMn através de processo convencional de fundição;
- Obter grãos refinados na liga CuAlMnTiB;
- Obter grãos grosseiros após tratamento de CAG nas ligas CuAlMnTiB e CuAlMn;
- Caracterizar as ligas através de microscopia óptica, difração de raios-x e ensaios de tração e microdureza;
- Relacionar a influência dos diferentes tamanhos de grãos nas propriedades mecânicas das ligas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

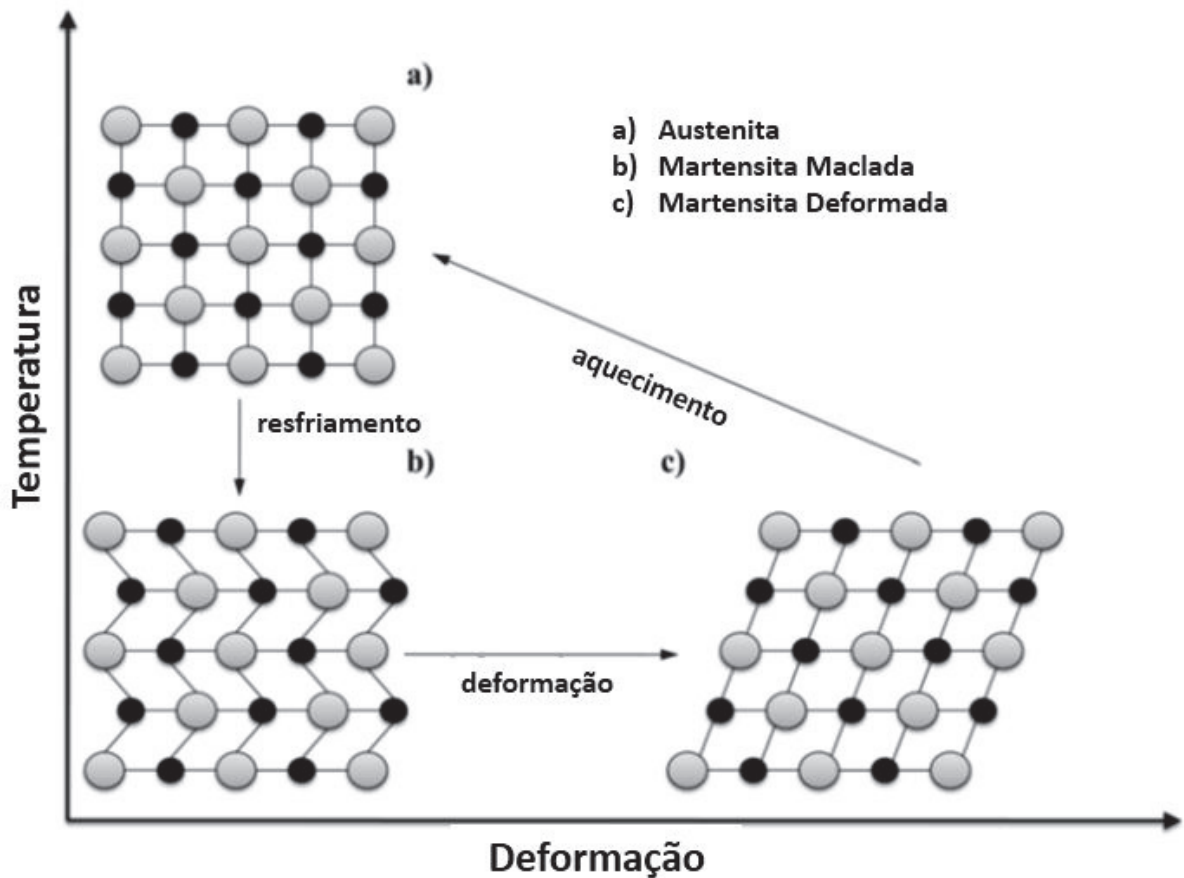
2.1 Ligas com memória de forma

As ligas com memória de forma (LMF) são metais que, após sofrerem uma deformação, têm a capacidade de retornar à sua forma original quando a temperatura é modificada (CALLISTER, 2008, p. 9). Tais ligas possuem propriedades características, tais como: transformação martensítica, efeito memória de forma e superelasticidade.

2.1.1 Transformação Martensítica

A transformação martensítica é uma transformação de fase no estado sólido que ocorre sem difusão de átomos. Essa transformação é responsável pela mudança de forma entre a fase de alta temperatura denominada austenita (A), e a fase de baixa temperatura chamada martensita (M) (CANBAY; GENC; SEKERCİ, 2014). Durante a transformação martensítica, nem a composição química da liga ou a posição dos átomos são alteradas. A conversão da fase austenítica para a fase martensítica começa abaixo da temperatura de início da martensita (M_s). A transformação de fase é reversível e não dependente do tempo, uma vez que só distorce a rede atômica sem causar migração de átomos de longo alcance. Uma outra forma de obter a transformação martensítica é através da aplicação de tensão. Essa tensão necessária para promover a transformação de fase é chamada de Tensão de Indução Martensítica. A Figura 1 ilustra esses modos de transformação de fase.

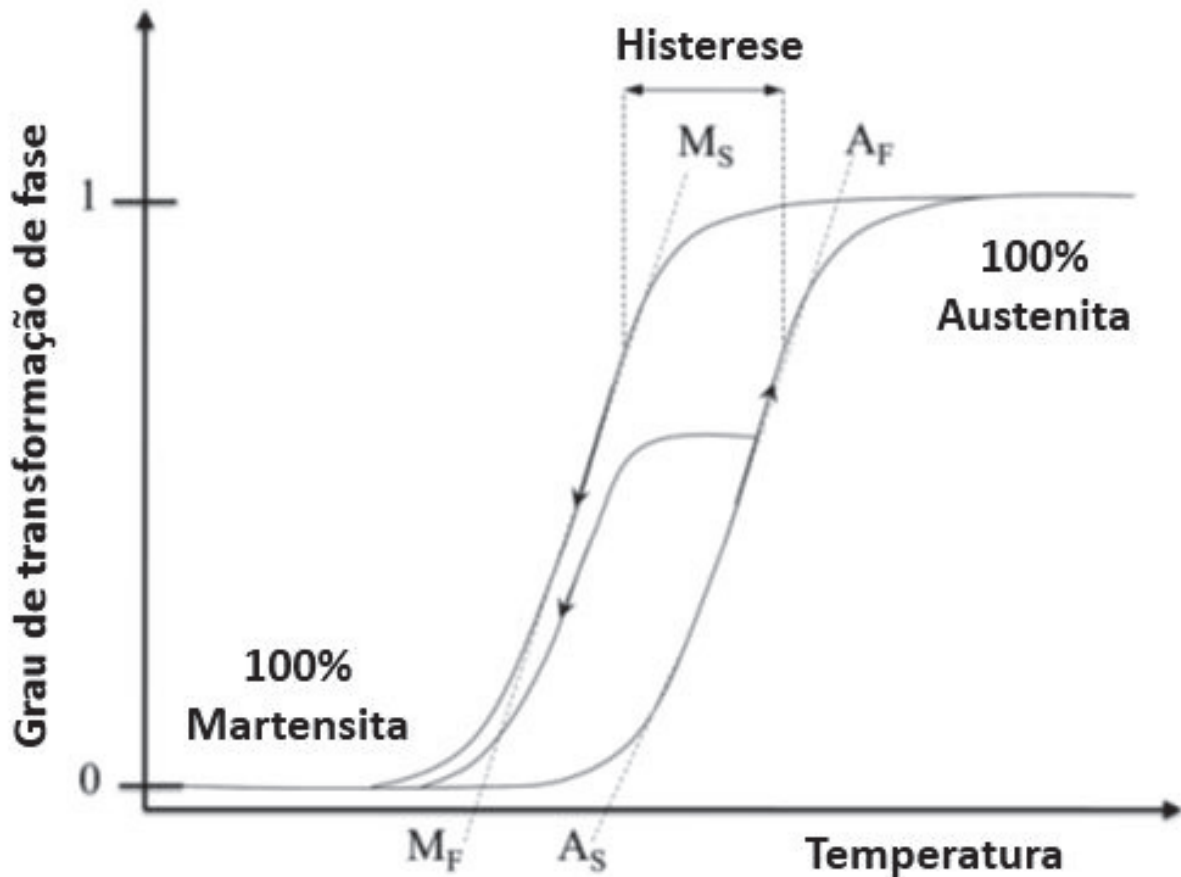
Figura 1 – Esquema da Transformação Martensítica



Alexander Czechowicz; Sven Langbein (2015). (Modificada)

Pelo resfriamento da austenita (a) há a formação da martensita maclada (b), que, através do deslizamento das interfaces, transforma-se na martensita deformada (c). A condição maclada ocorre dentro da rede martensítica, onde vários grupos de martensita (variantes martensíticas) surgem com diferentes orientações cristalográficas. Com a deformação do material, as variantes martensíticas passam por um processo de alinhamento, e daí, uma variante passa a predominar na rede. No processo de deformação, a martensita assume interfaces altamente móveis, definidas pela tensão mecânica atuante que alonga o material. Quando aquecido, o reticulado atômico retorna à estrutura austenítica. A transformação de fase não ocorre a uma temperatura específica, mas dentro de um intervalo de temperatura. A Figura 2 ilustra o grau de transformação ocorrido em função da temperatura do material.

Figura 2 – Grau de transformação ocorrido em função da temperatura do material.



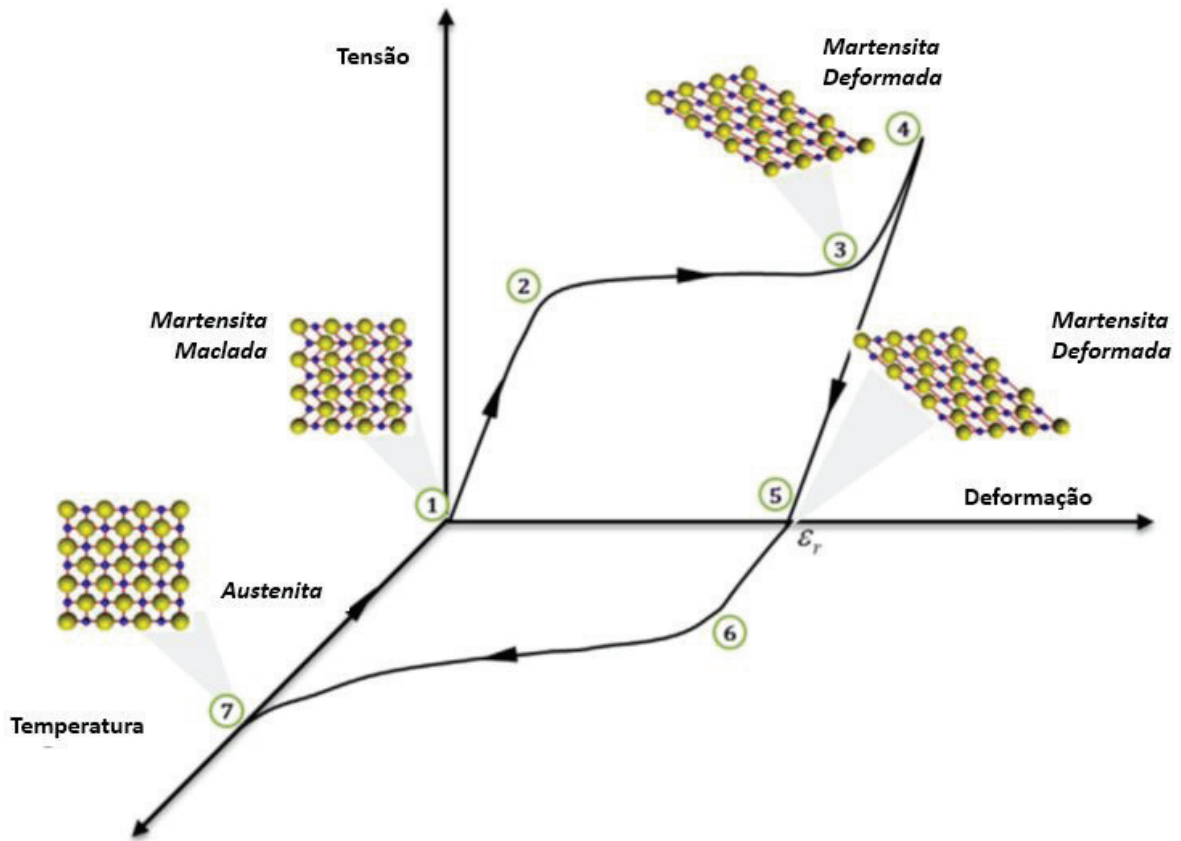
Alexander Czechowicz; Sven Langbein (2015). (Modificada)

O processo de transformação pode ser descrito pelas quatro temperaturas de transformação de fases, determinadas através de diagramas utilizando-se o método das tangentes. A transformação martensítica começa na temperatura de início da austenita (A_s). A estrutura martensítica é convertida numa estrutura austenítica cúbica de corpo centrado (CCC). Essa transformação é completada na temperatura de fim da austenita (A_f) e o material é completamente austenítico. A transformação reversa começa na temperatura de início da martensita (M_s) e termina na temperatura de de fim da martensita (M_f). A histerese é resultado de perdas internas, como atrito e alívio espontâneo de tensão em nível atômico durante a transformação estrutural (CZECHOWICZ; LANGBEIN, 2015, p. 25).

2.1.2 Efeito Memória de Forma

Numa liga com memória de forma (LMF), o efeito memória de forma (EMF) ocorre após o ciclo de carga-descarga, produzindo uma deformação plástica aparente na liga que, se for aquecida acima de A_f , recupera sua forma original transformando-se na fase austenítica. O EMF está esquematicamente descrito na Fig. 3.

Figura 3 – Efeito Memória de Forma



Leonardo Lecce; Antonio Concilio (2015). (Modificada)

No ponto 1 o material encontra-se a uma determinada temperatura e sem carregamento. Quando o carregamento é iniciado, o material exibe um comportamento linearmente elástico (etapa 1-2), e em seguida as deformações começam a se desenvolver a níveis de tensão aparentemente constantes (etapa 2-3). Mais adiante, um novo comportamento linear elástico é desenvolvido (etapa 3-4). Com o descarregamento, o material tem uma parcela de sua deformação total recuperada, devido à recuperação elástica do material, e a parte remanescente permanece na forma de deformação residual (ϵ_r) (etapa 4-5). Essa deformação residual pode ser recuperada mediante aquecimento até uma temperatura específica (etapa 6-7), e com posterior arrefecimento retorna ao seu estado inicial (7-1).

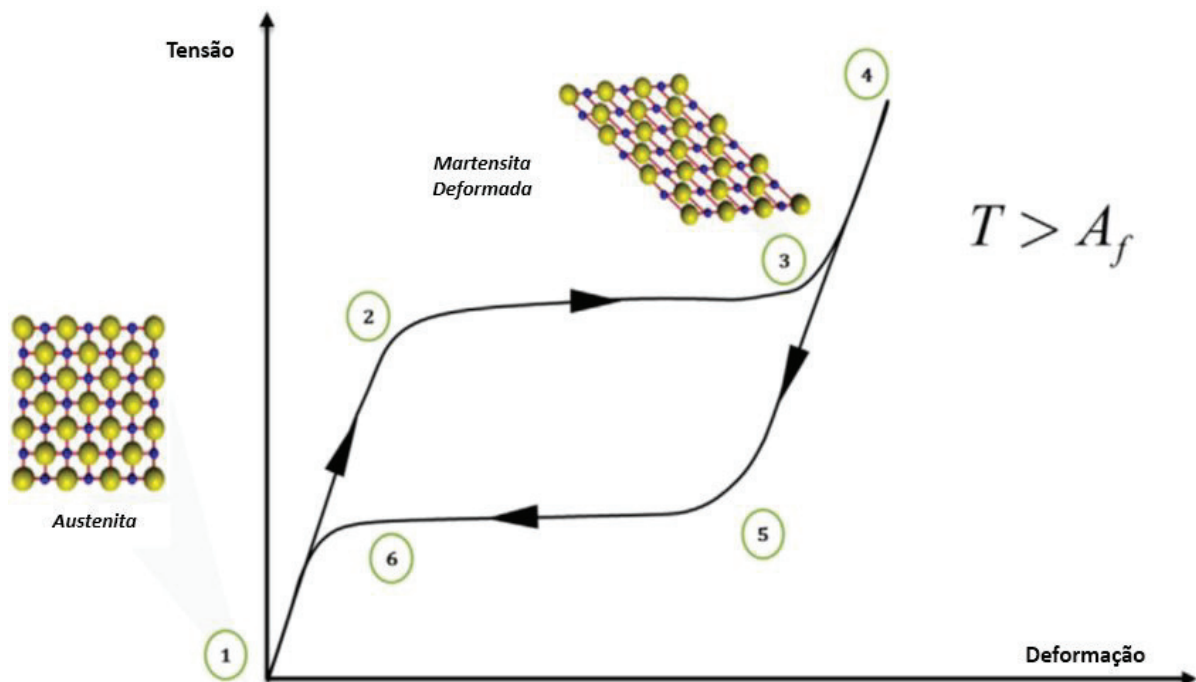
O EMF é baseado na transformação martensítica. De fato, tal comportamento pode ser interpretado sob o ponto de vista das transformações de fases ocorrentes e das reorientação das variantes martensíticas. Como o EMF ocorre a baixas temperaturas, a microestrutura do material é composta inicialmente pela martensita maclada. Após início do carregamento, quando se atinge um valor crítico (ponto 2), as variantes martensíticas começam a reorientar-se e, concomitantemente, ocorre deformação plástica no material (etapa 2-3). Ao final da etapa 2-3 a martensita encontra-se

completamente no estado deformado e adições no carregamento provocarão apenas deformação elástica na nova microestrutura (etapa 3-4). Após o descarregamento, a deformação macroscópica é mantida devido à orientação estável das variantes martensíticas (ponto 5). Quando o material é aquecido acima de uma temperatura crítica, inicia-se a transformação de fase martensita-austenita, permitindo recuperar a deformação macroscópica até 8% (etapa 6-7). Durante o resfriamento, a transição de austenita para a martensita ocorre sem carga, portanto, nenhuma alteração macroscópica pode ser observada (etapa 7-1) (LECCE; CONCILIO, 2015, p. 39-40).

2.1.3 Superelasticidade

Diferentemente do EMF, que requer mudanças de temperaturas, o efeito superelástico é de natureza isotérmica e envolve o armazenamento de energia potencial. O comportamento superelástico das LMFs está associado com a transformação martensítica induzida por tensão, que pode ocorrer em temperaturas acima de A_f . De fato, a liga pode ser deformada elasticamente em níveis superiores ao normal ao se aplicar uma carga na fase austenítica. O carregamento promove a transformação da austenita para a martensita deformada. Após a descarga, a fase martensítica torna-se instável e transforma-se novamente em austenita, resultando numa recuperação completa da deformação total após a remoção da carga. O comportamento superelástico que exibem as LMFs está ilustrado na Fig. 4.

Figura 4 – Comportamento Superelástico.



No ponto 1, a microestrutura do material é inicialmente austenítica. Com o início do carregamento, a tensão de indução martensítica é alcançada (ponto 2) e o material começa a transformar-se gradualmente em martensita deformada (etapa 2-3). Após completada a transformação, o carregamento adicional promove a deformação elástica dessa fase martensítica (etapa 3-4). Em temperaturas superiores a A_f e com ausência de carregamento, a austenita é a única fase estável. Portanto, com o descarregamento ocorre a transformação reversa martensita-austenita e a deformação macroscópica é recuperada (etapa 4-5-6-1) (LECCE; CONCILIO, 2015, p. 44-45).

2.2 Ligas Cu-Al-Mn

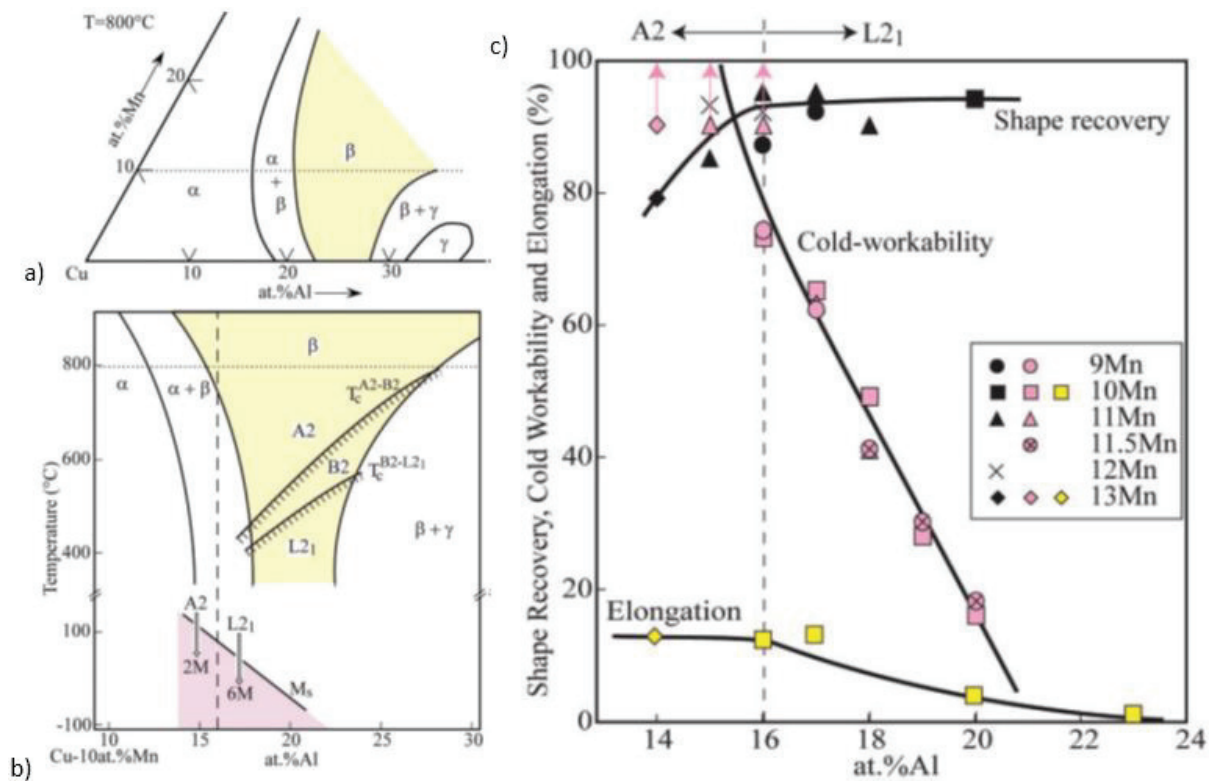
As vantagens das ligas ternárias Cu-Al-Mn, comparadas com metais comuns e outras ligas, são boa resistência mecânica, alta capacidade de amortecimento e EMF. As ligas Cu-Al-Mn são baratas de produzir em relação às ligas NiTi, devido a não necessidade de fundição a vácuo. As temperaturas de transformação podem ser ajustadas de -180°C até 230°C , seja pelo ajuste da composição química, pela adição de elementos quaternários, pelos processos de elaboração da liga ou pelos tratamentos térmicos subsequentes. Para baixos teores de Al, as ligas exibem boas ductilidade e capacidade de trabalho a frio. Adicionalmente, o Mn promove o aumento da fluidez da liga no processo de fundição (MIELCZAREK et al., 2008, p. 146).

2.2.1 Efeitos dos elementos nas ligas Cu-Al-Mn

2.2.1.1 Alumínio

Diminuições nas concentrações de Al promovem uma queda nas temperaturas de transformação associadas às reações de ordem-desordem do tipo $A2 \rightarrow B2$ e $B2 \rightarrow L2_1$ na região da fase β . Além disso, em teores menores que 17% de Al (% at.) as ligas exibem ótima ductilidade e alongamento. Esse fato decorre do baixo grau de ordenamento da fase mãe $L2_1$. Esse baixo grau de ordenamento também promove um bom nível de recuperação de forma, embora essa recuperação sofra uma ligeira diminuição em ligas com teores de Al que exibam a fase $A2$ como fase mãe (Al < 16% at.). A Figuras 5 ilustra esses fatos.

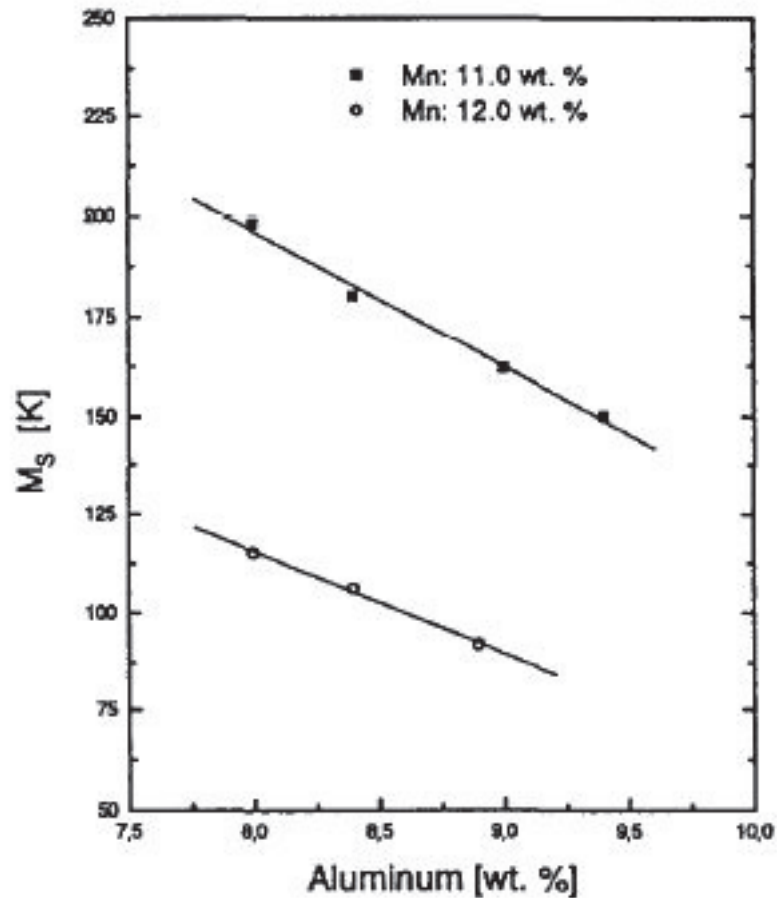
Figura 5 – a) seção do diagrama isotérmico a 800°C b) seção vertical de um sistema ternário Cu-Al-10% at..Mn com exibindo transformações de ordem-disordem c) efeito do teor de Al sobre propriedades da liga ternária Cu-Al-Mn em várias composições.



Sutou et al. (2008)

Zak, Kneissl e Zatulskij (1996, p. 364) afirmam que a adição de 1% de Al (% em peso) é responsável pela diminuição da temperatura de transformação martensítica M_s em 30K. A Figura 6 ilustra essa afirmação.

Figura 6 – Variação do M_s em função dos teores de Alumínio e Manganês.



G. Zak et al. (1996)

2.2.1.2 Manganês

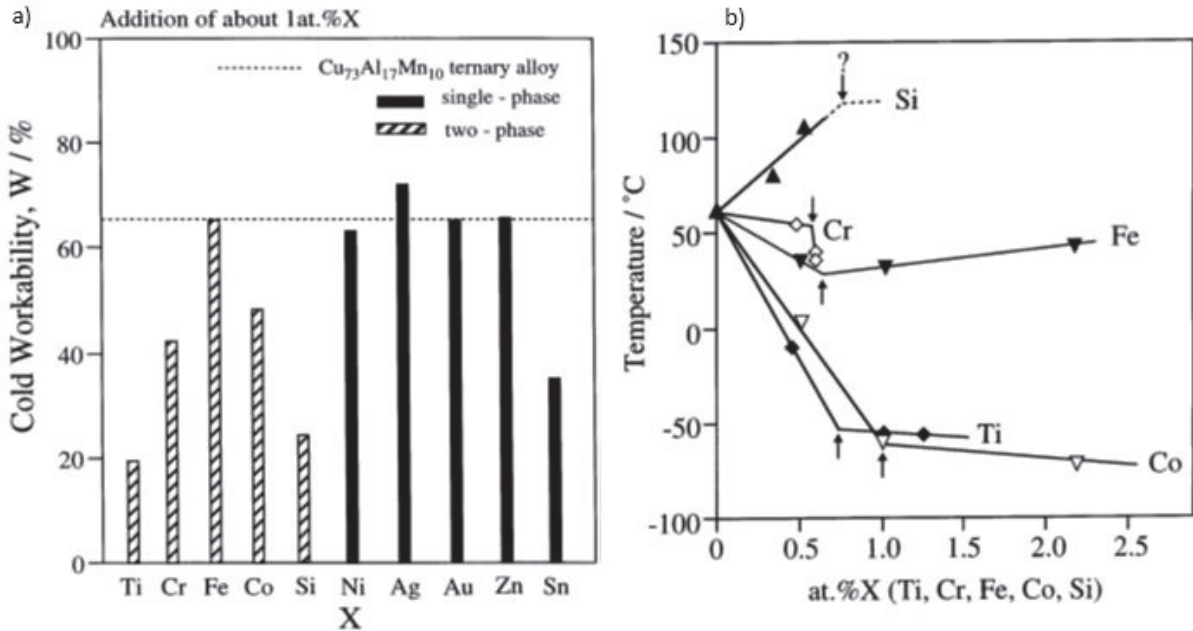
Altos conteúdos de Mn promovem um baixo de grau de ordenamento na fase de estrutura $L2_1$ resultando em ligas com excelente ductilidade. A adição de Mn ao sistema binário Cu-Al estabiliza a fase cúbica de corpo centrado (CCC), isto é, estabiliza a fase β em temperaturas mais baixas e em composições químicas diferentes. As temperaturas de transformação dessas ligas são sensíveis às variações de Mn (MALLIK; SAMPATH, 2009, p. 156).

2.2.1.3 Titânio

Mallik e Sampath (2009, p. 163) e Sutou, Kainuma e Ishida (1999, p. 378) afirmam que o titânio promove diminuição na temperatura de transformação M_s das ligas Cu-Al-Mn devido à formação de finos precipitados que modificam a composição da matriz. A trabalhabilidade a frio das ligas sofre uma diminuição com a adição do Ti que, segundo Sutou, Kainuma e Ishida (1999), é devido ou à precipitação de uma segunda fase na matriz ou ao aumento do grau de ordenamento da fase mãe. Em

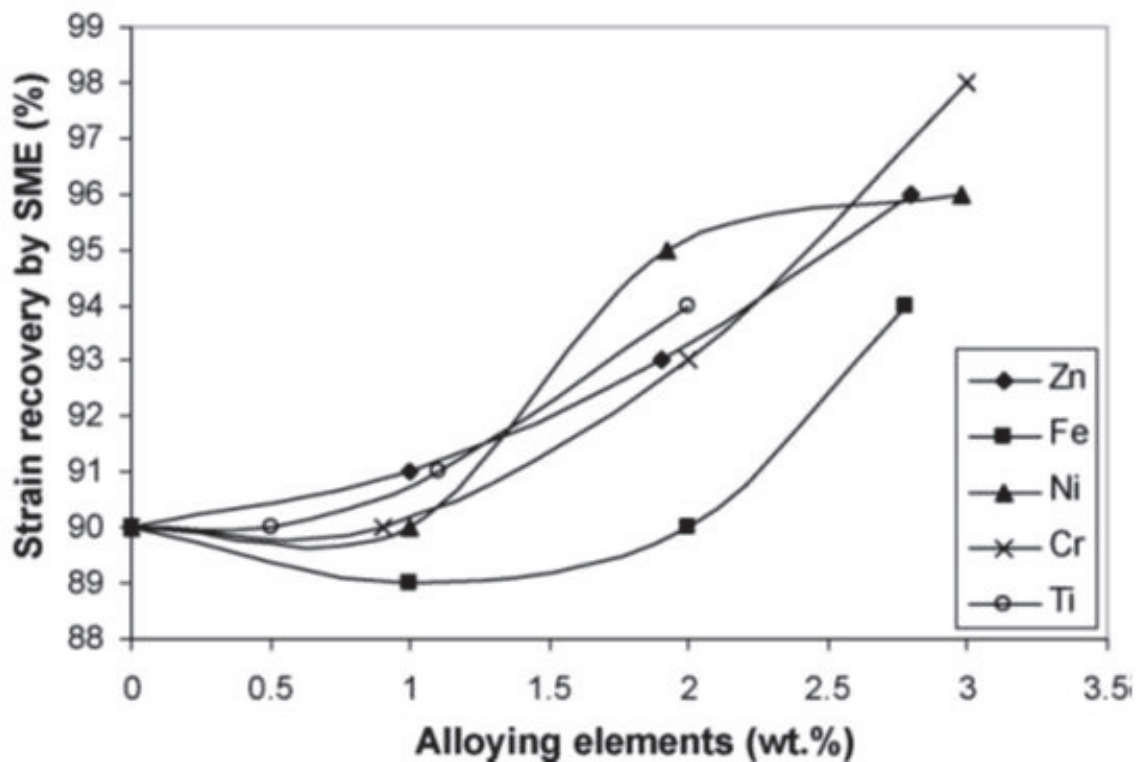
sentido contrário, as propriedades de memória de forma podem ser melhoradas com adição deste elemento. As Figuras 7 e 8 ilustram esses resultados.

Figura 7 – a) efeito da adição de Ti elementos de liga na trabalhabilidade a frio de ligas Cu-Al-Mn temperadas b) variação do M_s com teores de elementos de liga.



Sutou, Y.; Kainuma, R.; Ishida, K. (1999). (Modificada)

Figura 8 – Variação do efeito memória de forma com teores elementos de liga.

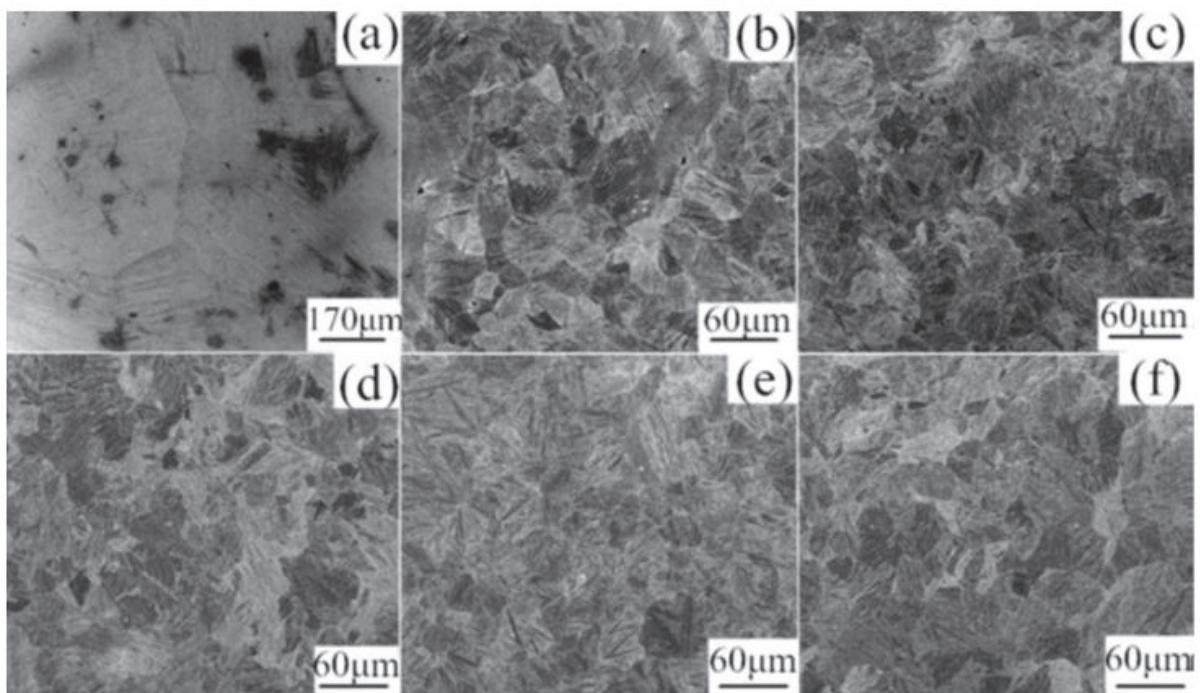


U.S. Mallik; V. Sampath (2009)

2.3 Refino de Grão

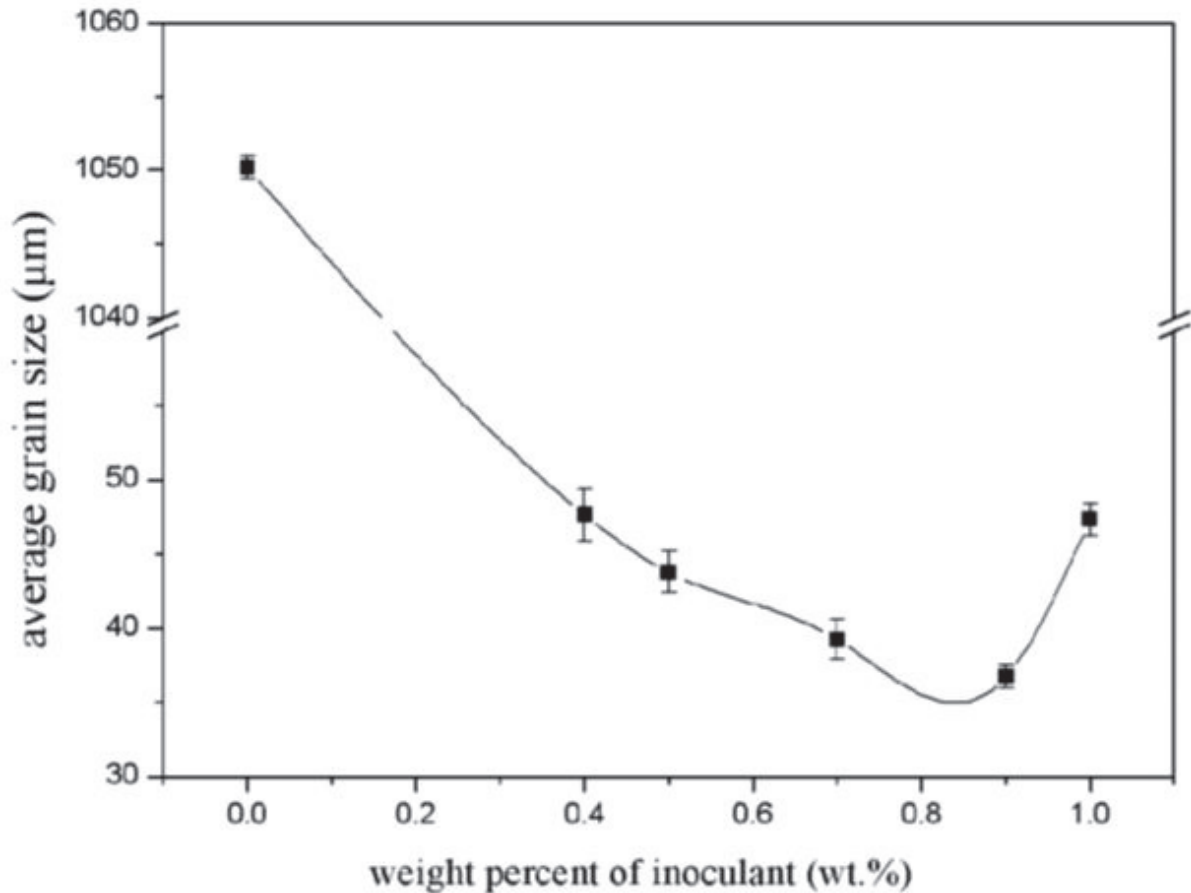
O refino de grão em ligas com EMF mostra-se um método eficaz para inibir as trincas intergranulares e a baixa ductilidade, ambas comuns às ligas policristalinas Cu-Al-Mn (YANG et al., 2016). Para essa mesma liga ternária, Sutou et al. (2006) reportaram que a adição de Si ou B promove forte redução no seu tamanho de grão. Recentemente, Yang et al. (2016) variaram o teor de Zr numa liga Cu-11,9Al-2,5Mn (% em peso) para obter o refino de grão. O resultado está mostrado nas Figs. 9 e 10.

Figura 9 – Micrografia da LMF CuAlMn temperada e refinada com diferentes teores de Zr (% em peso): (a) 0 (b) 0,4 (c) 0,5 (d) 0,7 (e) 0,9 (f) 1,0



Yang et al. (2016)

Figura 10 – Tamanho médio de grão da LMF CuAlMn temperada e refinada com diferentes teores de Zr (% em peso).

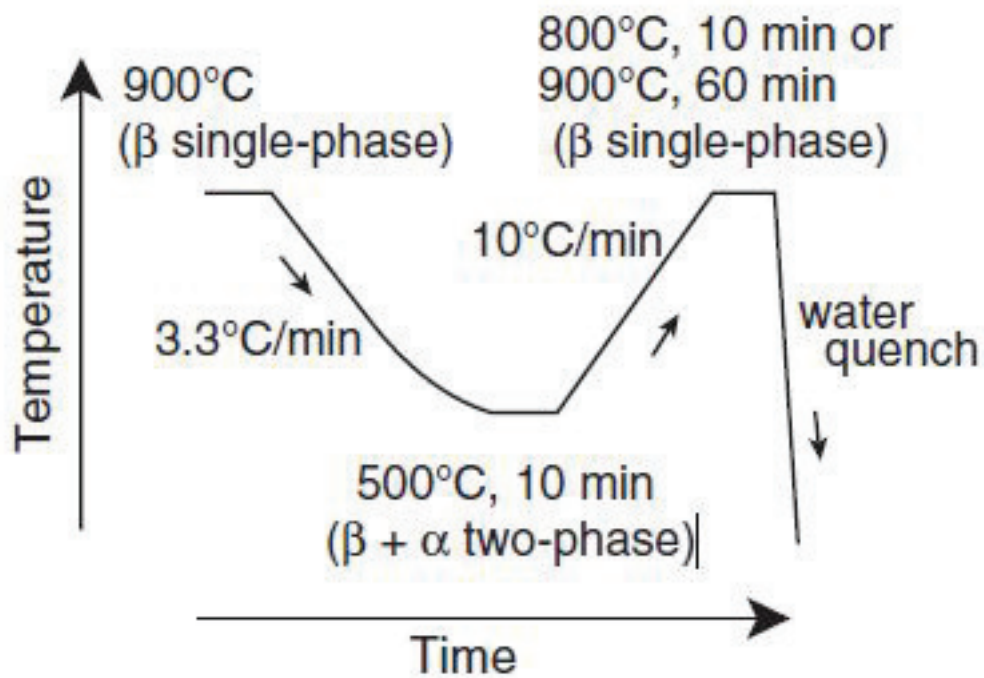


Yang et al. (2016)

2.4 Crescimento Anormal de Grão

Dentre os diversos métodos de crescimento anormal de grão (CAG) existentes na atualidade, os que são baseados em ciclos de tratamento térmico vem tomando espaço nas pesquisas para aprimoramento de propriedades superelásticas de LMF (LIU et al., 2017)(OMORI; IWAIZAKO; KAINUMA, 2016). O método consiste em aquecer a amostra até uma temperatura onde exista a fase β . Em seguida, promove-se um resfriamento lento ($3,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até uma temperatura onde coexistam as fases $\beta+\alpha$. Chegando nessa temperatura, aguarda-se um intervalo de tempo (10min) e então aquece-se novamente a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a região de fase β . Após um período de 10min na região da fase β , prossegue-se com a têmpera. Ao final dessa etapa o ciclo é fechado e então pode ser reiniciado. Esse processo é ilustrado na Fig. 11.

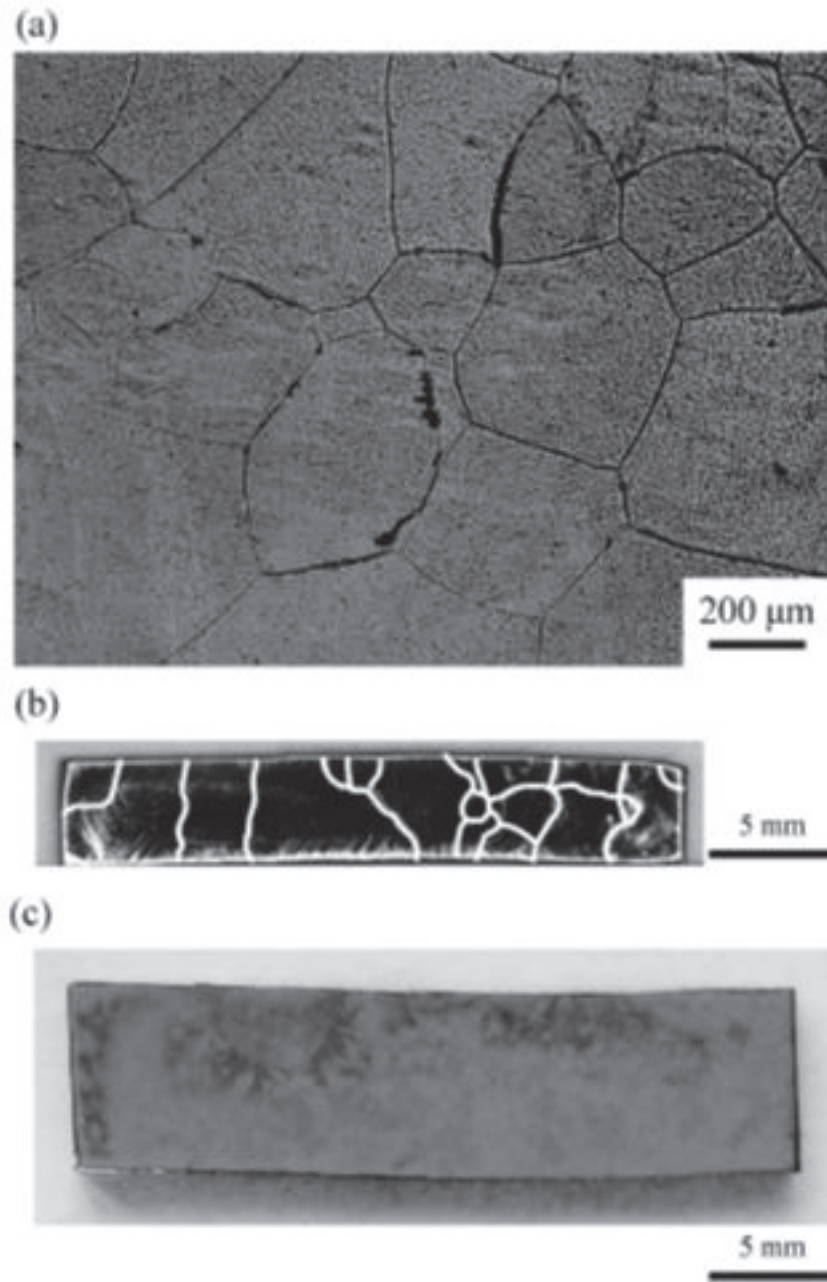
Figura 11 – Ciclo de Crescimento Anormal de Grão Induzido por Tratamento Térmico.



Omori et al. (2013)

O processo repetido várias vezes permite a obtenção de grãos com grandes diâmetros e até mesmo de estruturas monocristalinas (OMORI; IWAIZAKO; KAINUMA, 2016, 264). Na Fig. 12(c) é mostrado um monocristal obtido pela técnica de CAG induzido por tratamento térmico cíclico.

Figura 12 – Micrografia da liga Fe-34Mn-15Al-7,5Ni a) recozida a 1200°C por 120min b) após um ciclo de tratamento térmico c) após dez ciclos (monocristal).

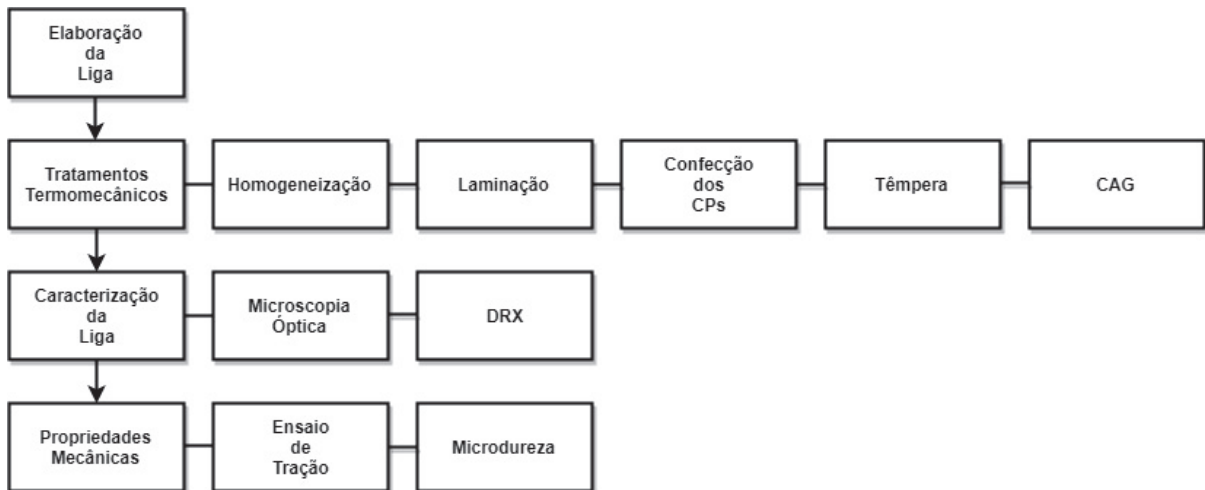


Omori T. (2016)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 13 está um fluxograma da sequência metodológica seguida para a obtenção das amostras para os ensaios.

Figura 13 – Fluxograma da metodologia utilizada para a obtenção das amostras.



3.1 Elaboração da Liga

Neste trabalho foram utilizadas ligas policristalinas Cu-Al-Mn-Ti-B e Cu-Al-Mn elaboradas a partir de elementos de alta pureza (99,99%) nas composições: $\text{Cu}_{71,87}\text{Al}_{17,00}\text{Mn}_{11,20}\text{Ti}_{0,49}\text{B}_{0,44}$ (% at.) e $\text{Cu}_{71,8}\text{Al}_{17,0}\text{Mn}_{11,2}$ (% at.). Em ambas, a relação Al/Mn (% at.) foi mantida constante em, aproximadamente, 1,52. Os elementos foram previamente pesados em uma balança analítica da Shimadzu, modelo AY220. O manganês, antes da pesagem, foi submetido ao processo de decapagem para retirada da camada superficial de óxido. Para isso, uma certa quantidade do elemento foi imersa em uma solução aquosa com ácido nítrico 10%, de composição $\text{H}_2\text{O}-5\%\text{HNO}_3$ (% em volume). A retirada do ataque ácido do material foi realizada por meio de duas lavagens, uma com água e outra com álcool isopropílico, nessa ordem, e logo após foi feita sua secagem com fluxo de ar quente. Em seguida, o manganês foi pesado e levado para o processo de fundição. As ligas foram elaboradas num forno tipo mufla da marca Jung, modelo LF4213, em um cadinho de argila-grafite, em uma quantidade de 700g, sob atmosfera ambiente e vazadas em um molde de seção retangular com dimensões 120mm de comprimento x 22mm de largura x 40mm de altura.

3.2 Tratamentos Termomecânicos

Os tratamentos térmicos e mecânicos feitos nas ligas incluem a homogeneização, laminação, têmpera e o crescimento anormal de grão (CAG).

3.2.1 Homogeneização

Os lingotes brutos de fusão foram homogeneizados a 850°C por um período de 12 horas em um forno tipo mufla da Jung, modelo LF0912, e resfriados dentro do próprio forno.

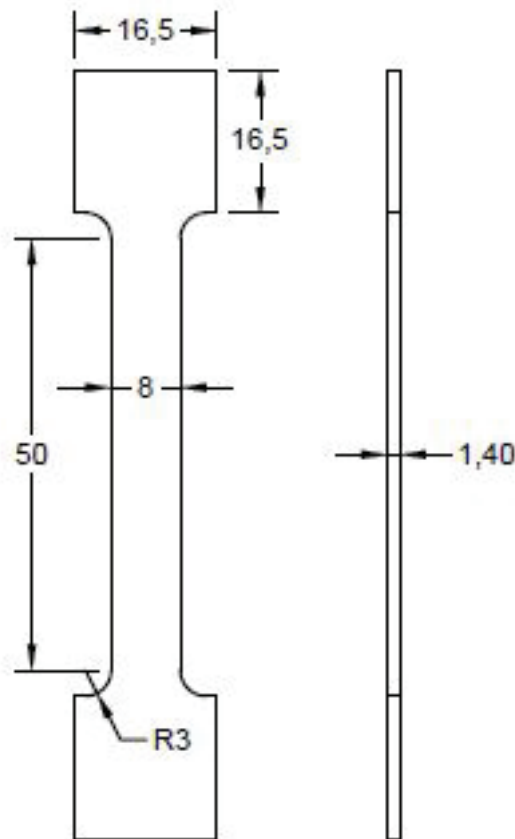
3.2.2 Laminação

Em seguida, os lingotes foram aplainados, para se conseguir um paralelismo entre suas faces, e laminados. A laminação foi realizada a quente em um laminador elétrico da marca Máquinas Coelho, modelo LE200, com potência de 5 Hp e passo de 0,54mm/volta. Durante a laminação a quente, os lingotes foram mantidos dentro de um forno, a uma temperatura de 935°C, até que fosse alcançado o equilíbrio térmico. O desgaste utilizado no processo foi de 3,78mm (7 voltas no volante do laminador), sendo reajustado no último passe para a obtenção de chapas com espessura em torno de 1,4mm.

3.2.3 Confeção dos Corpos de Prova (CPs)

A partir das chapas laminadas foram confeccionados corpos de prova (CPs) adaptados da norma ABNT-NBR-6152/92. As dimensões dos CPs estão dispostas na Fig.14. No processo de confecção foi utilizada uma máquina de eletroerosão a fio, modelo Electrocut AR 1300. Os tratamentos de têmpera e CAG foram realizados em ambos os modelos de CPs.

Figura 14 – Dimensões dos CPs



3.2.4 Têmpera

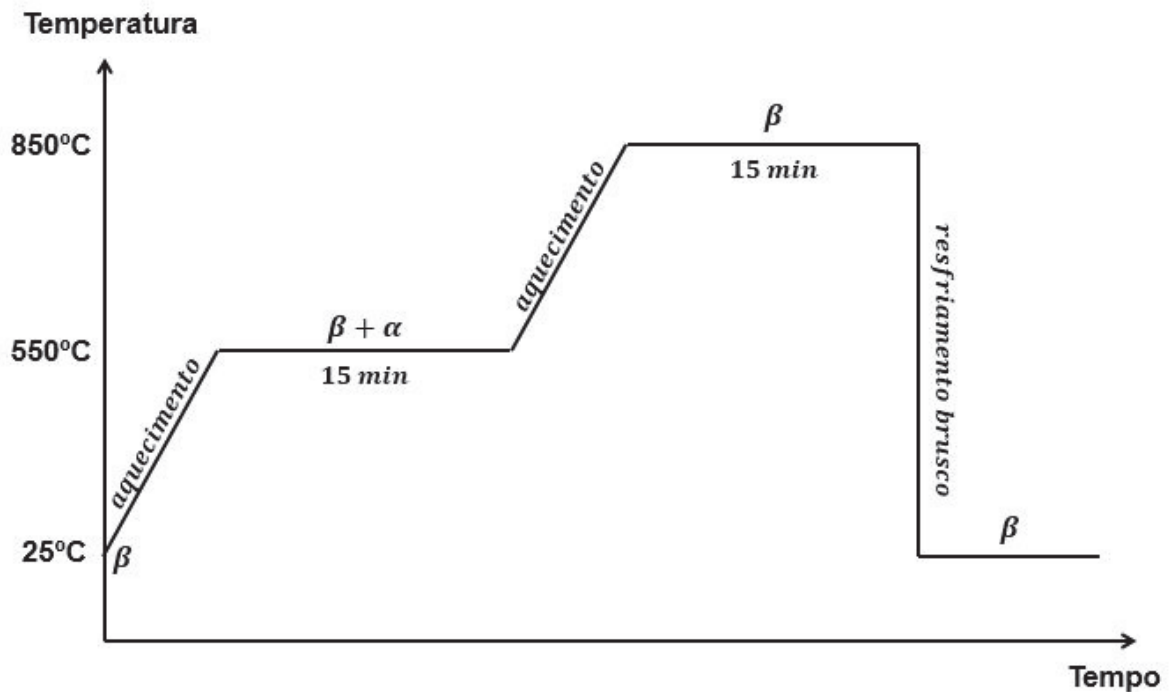
Na têmpera, os CPs foram aquecidos a uma temperatura de 850°C, onde foram mantidos por 30 min, e em seguida foram resfriados em água à temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$).

3.2.5 Crescimento Anormal de Grão

A metodologia utilizada para o crescimento anormal de grão das amostras temperadas foi classificada em três etapas: CAG1, CAG3 e CAG5. Na etapa CAG1, as amostras foram submetidas a um único ciclo de tratamento a uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Na etapa CAG3, as amostras foram submetidas à etapa de CAG1 e a mais dois ciclos com taxas de aquecimento de 10°C/min. Na etapa CAG5, as amostras foram submetidas às etapas CAG1 e CAG3, e, posteriormente, a mais dois ciclos com taxas de aquecimento de 5°C/min. Em cada ciclo as amostras foram aquecidas até uma temperatura de 550°C e mantidas por 15min nessa temperatura. Ao término desse tempo, foi realizado um segundo aquecimento até 850°C, permanecendo nessa temperatura por mais 15 min, e por fim, o resfriamento brusco em água à temperatura

de, aproximadamente, 25°C. O esquema do ciclo de CAG utilizado nas amostras está ilustrado na Fig.15.

Figura 15 – Esquemática do Ciclo de Crescimento Anormal de Grão.



3.3 Caracterização da Liga por Microscopia Óptica e Difração de Raios-X

3.3.1 Microscopia Óptica

A análise microestrutural foi realizada com o auxílio de um microscópio óptico Axiotech 30 da Carl Zeiss nos CPs adaptados. As amostras foram submetidas a lixamento manual com lixas 80, 100, 320, 600 e 1200, seguidas de polimento mecânico em alumina 1μm. Para a visualização dos contornos de grão foi utilizado o método de ataque por esfregação, onde uma porção de algodão foi imersa em um reativo de cloreto de ferro III (5g FeCl₃, 30 ml de HCl fumante 37% e 100ml de H₂O destilada) e esfregada contra a superfície das amostras. O tamanho de grão das amostras foi realizado através da determinação do comprimento médio do intercepto (DCMI) na direção longitudinal pelo processo de Heyn, descrito pela ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN (2001, p. 9-10).

Através da microscopia óptica também foi possível verificar as fases austenita e martensita. Para isso, uma amostra foi introduzida em um recipiente contendo uma mistura de álcool etílico absoluto e nitrogênio líquido como meio de resfriamento.

3.3.2 Difração de Raios-X

A identificação das fases no material foi realizada através de difração de raios-x. O ensaio foi realizado com o auxílio de um difratômetro da marca Shimadzu, modelo Lab X/XRD-6000, passo de $0,02^\circ$, varredura de 10 a 90° e tempo de passo de 1 s, utilizando a radiação K-alfa do cobre como fonte de radiação monocromática. Os dados gerados no ensaio foram interpretados através do software *X'Pert HighScore Plus*, sendo possível a coleta do 2θ e do espaçamento interplanar (d_i) referentes aos picos de difração. Essas informações coletadas foram comparadas com o banco de dados de fases e estruturas do aplicativo *Crystmet*, permitindo a identificação das fases presentes nos CPs. Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente.

3.4 Determinação das Propriedades Mecânicas Através de Ensaio de Tração e Microdureza

As propriedades mecânicas das ligas foram determinadas através de um ensaio de tração uniaxial, com auxílio de uma máquina da AUTOGRAPH modelo AG-X 10kN, nos CPs adaptados. A velocidade de aplicação da carga no ensaio foi de $0,5$ mm/min, até a ruptura. Desse ensaio foram obtidos a tensão de indução martensítica através do método das tangentes, o limite de resistência à tração e a deformação máxima.

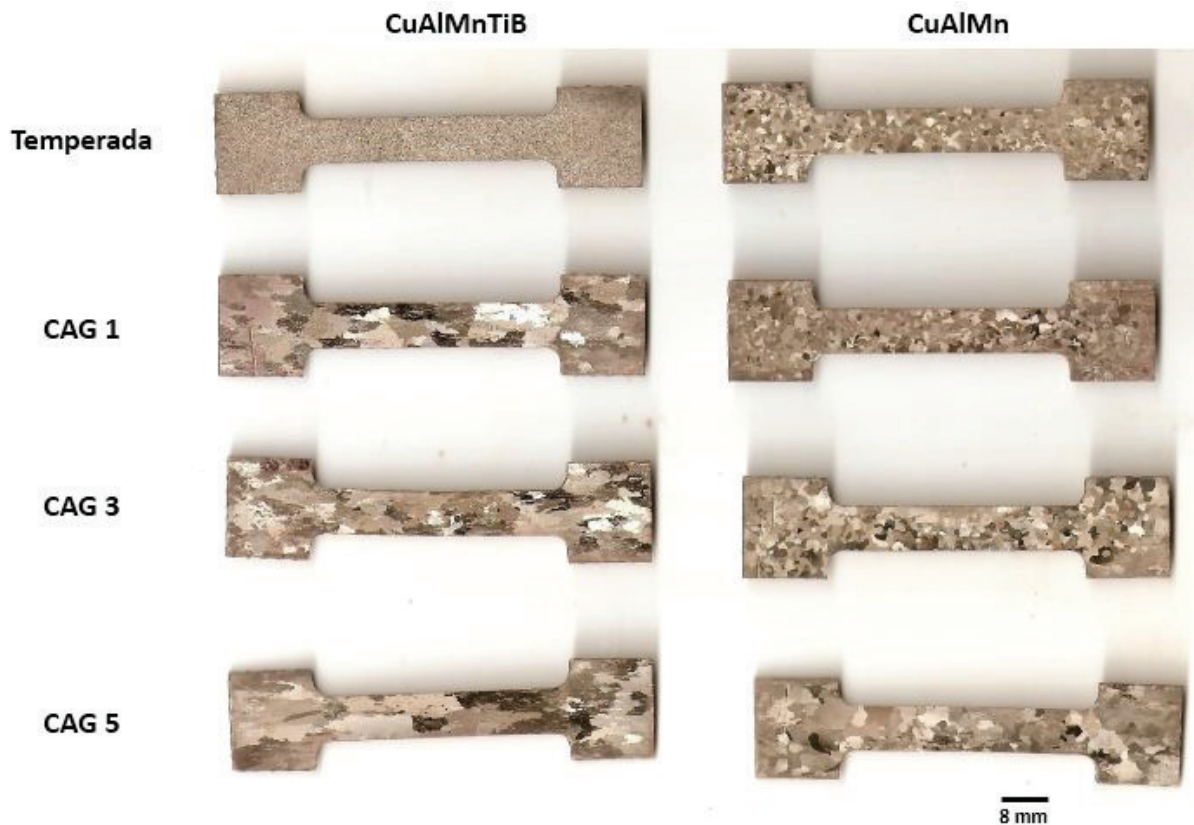
O ensaio de dureza foi realizado com auxílio de um microdurômetro da marca Shimadzu modelo HMV-2 Series, com cargas 10 , 25 , 50 , 100 , 200 , 300 e 500 g e tempo de aplicação da carga de 10 s. Os ensaios foram realizados à temperatura de 20°C .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Elaboração das Ligas e Tratamento Termomecânico

Na Figura 16 estão os CPs após os tratamentos termomecânicos:

Figura 16 – Cps após tratamentos termomecânicos.



A liga CuAlMnTiB na etapa Temperada apresenta grãos da ordem 0,1 mm, o que demonstra a capacidade de refino dos elementos Ti e B. Na etapa CAG1, nota-se o evidente crescimento anormal de grão na liga com refinador. Uma hipótese para esse fato é que os precipitados formados pelos elementos Ti, Mn e B, na forma de MnB, TiB₂ (SUTOU et al., 2013, p. 3843), aleatoriamente distribuídos nos contornos de grão, servem como pontos de nucleação para o aparecimento de subgrãos da fase α durante o tratamento de CAG. Segundo Omori, Iwaizako e Kainuma (2016), o fenômeno do CAG é causado pela presença desses subgrãos e que a energia de fronteira, produzida pela introdução deles, é a energia motriz dominante no processo. Na etapa CAG3 houve uma aparente redução no tamanho de grão das amostras com TiB. Na etapa CAG5, a liga retoma o crescimento anormal, chegando a grãos da ordem de 7,55mm na direção longitudinal.

A liga CuAlMn na etapa tempera exibe grãos com diâmetro médio ao redor de 1,22mm. Na etapa CAG1, a liga aparenta não sofrer variações em seu tamanho de grão. Na etapa CAG3, ocorre um ligeiro, e quase imperceptível, crescimento de grão. O crescimento anormal fica evidente na etapa CAG5 onde as amostras apresentaram grãos da ordem de 3,17mm. Uma hipótese para o CAG tardio nessas amostras é a ausência de pontos favoráveis à nucleação da fase alfa, como os precipitados formados na liga CuAlMnTiB. As taxas de aquecimento utilizadas também parecem exercer influência sobre a ativação do processo.

Esses resultados sugerem que a ativação do fenômeno de CAG está relacionada com a presença de precipitados nas amostras e com a taxa de aquecimento utilizada.

4.2 Caracterização da Liga por Microscopia Óptica e Difração de Raios-X

4.2.1 Microscopia Óptica

Através da análise das micrografias por microscopia óptica, nota-se que a morfologia dos grãos, disposta nas Figuras 17 e 18, sugere a presença da fase austenítica à temperatura ambiente nos CPs temperados. Outro fator que corrobora com essa ideia é a ausência de plaquetas ou agulhas características da fase martensítica.

Figura 17 – Presença da Fase Austenítica na liga CuAlMnTiB temperada.

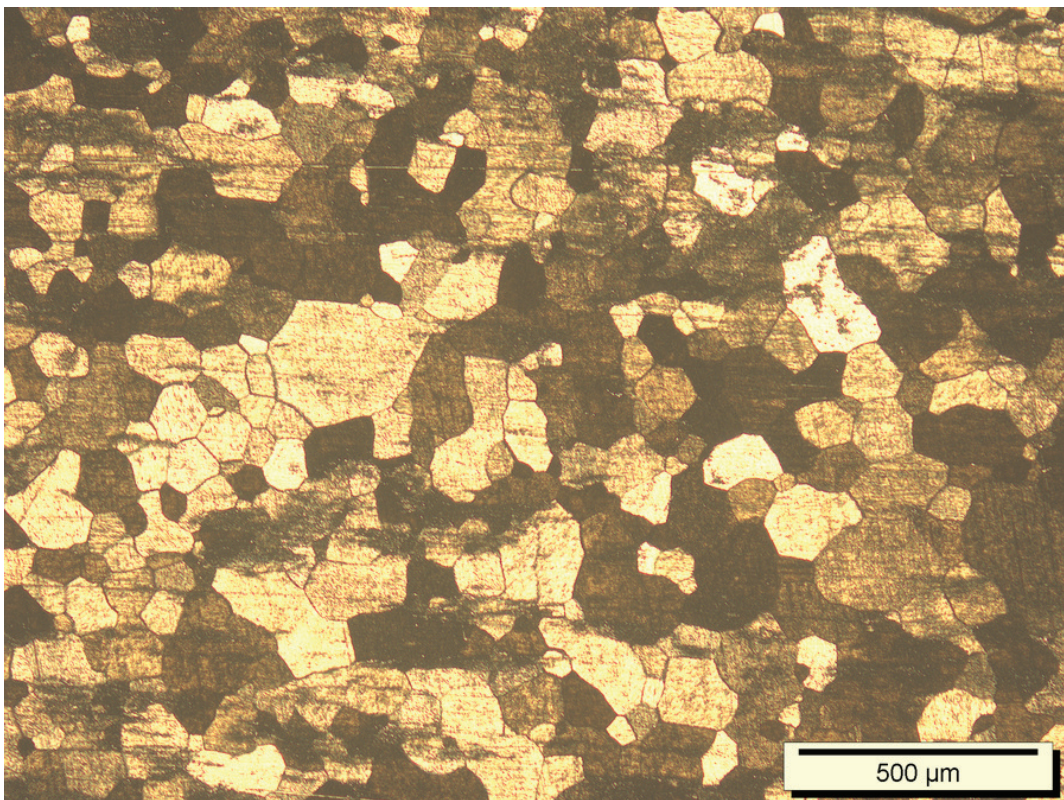
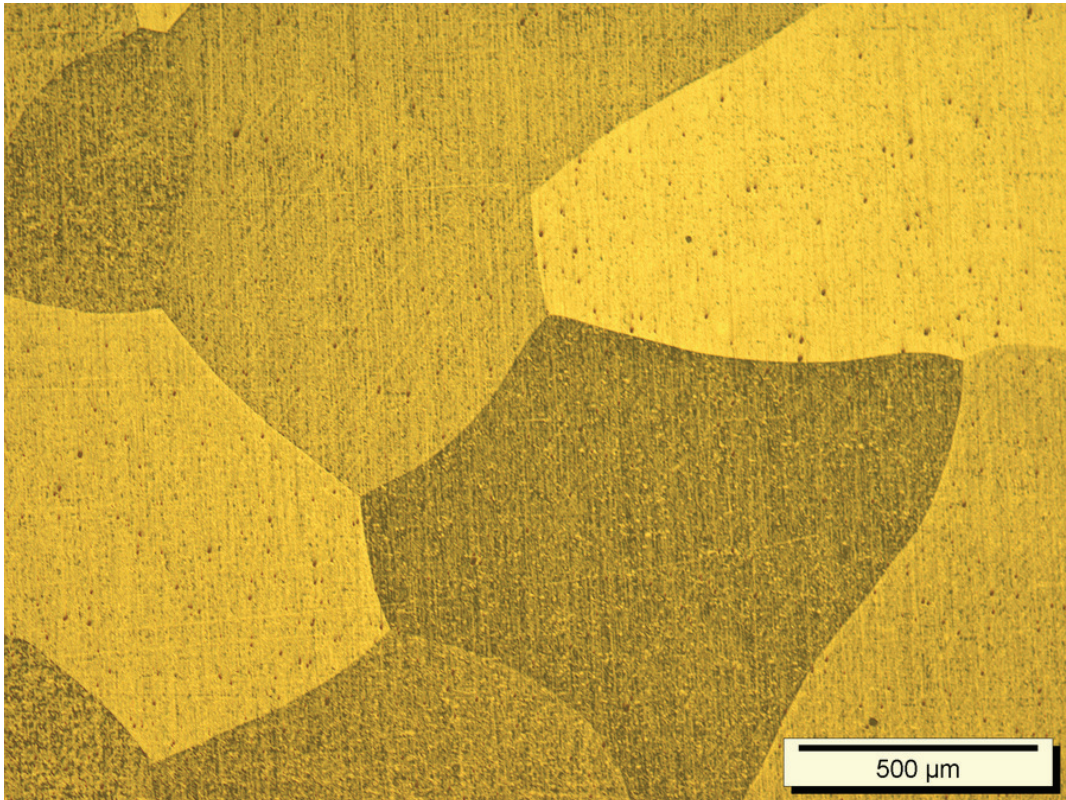


Figura 18 – Presença da Fase Austenítica na liga CuAlMn temperada.



O tamanho de grão e a espessura das amostras estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Tamanho de grão (d), espessura dos corpos de prova (t) e tamanho de grão relativo à espessura (d/t).

Amostra	Etapa	Designação	d (mm)	t (mm)	d/t
CuAlMnTiB	Temperada	A1	0,127	1,28	0,10
	Temperada	A2	0,1068	1,29	0,08
	Temperada	A3	0,1068	1,29	0,08
	CAGx1	A4	6,35	1,16	5,47
	CAGx1	A5	5,34	1,21	4,41
	CAGx1	A6	4,49	1,82	2,47
	CAGx3	A7	3,17	1,17	2,71
	CAGx3	A8	2,67	1,18	2,26
	CAGx3	A9	2,25	1,22	1,84
	CAGx5	A10	7,55	1,00	7,55
	CAGx5	A11	5,34	1,17	4,56
	CAGx5	A12	5,34	1,29	4,14
CuAlMn	Temperada	B1	1,33	1,24	1,07
	Temperada	B2	1,12	1,24	0,90
	Temperada	B3	1,12	1,40	0,80
	CAGx1	B4	1,12	1,34	0,84
	CAGx1	B5	1,12	1,30	0,86
	CAGx1	B6	0,994	1,35	0,74
	CAGx3	B7	1,33	1,32	1,01
	CAGx3	B8	1,12	1,30	0,86
	CAGx3	B9	1,12	1,35	0,83
	CAGx5	B10	3,17	1,26	2,52
	CAGx5	B11	2,67	1,31	2,04
	CAGx5	B12	2,25	1,33	1,69

As Figuras 19, 20, 21 e 22 mostram a evolução da transformação martensítica na liga CuAlMn temperada. Nota-se a formação das primeiras agulhas de martensita na

matriz austenítica a uma temperatura de -30°C . Com o posterior resfriamento, essas fases aciculares vão ficando cada vez mais evidentes. A -60°C observa-se evidentemente as maclas oriundas da transição entre fases.

A partir desse comportamento é possível concluir, de forma qualitativa, que as ligas em estudo possuem efeito memória de forma e têm a capacidade de exibir o comportamento superelástico.

Figura 19 – Liga CuAlMn - Temperatura: -30°C

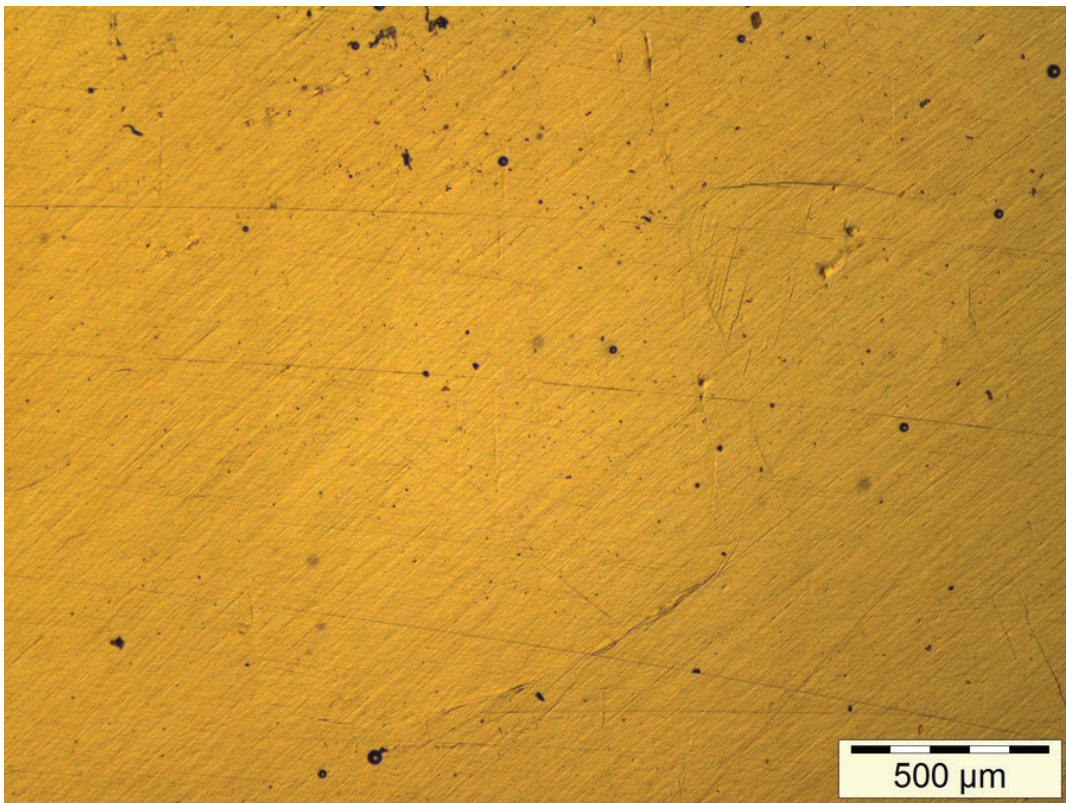


Figura 20 – Liga CuAlMn - Temperatura: -40°C

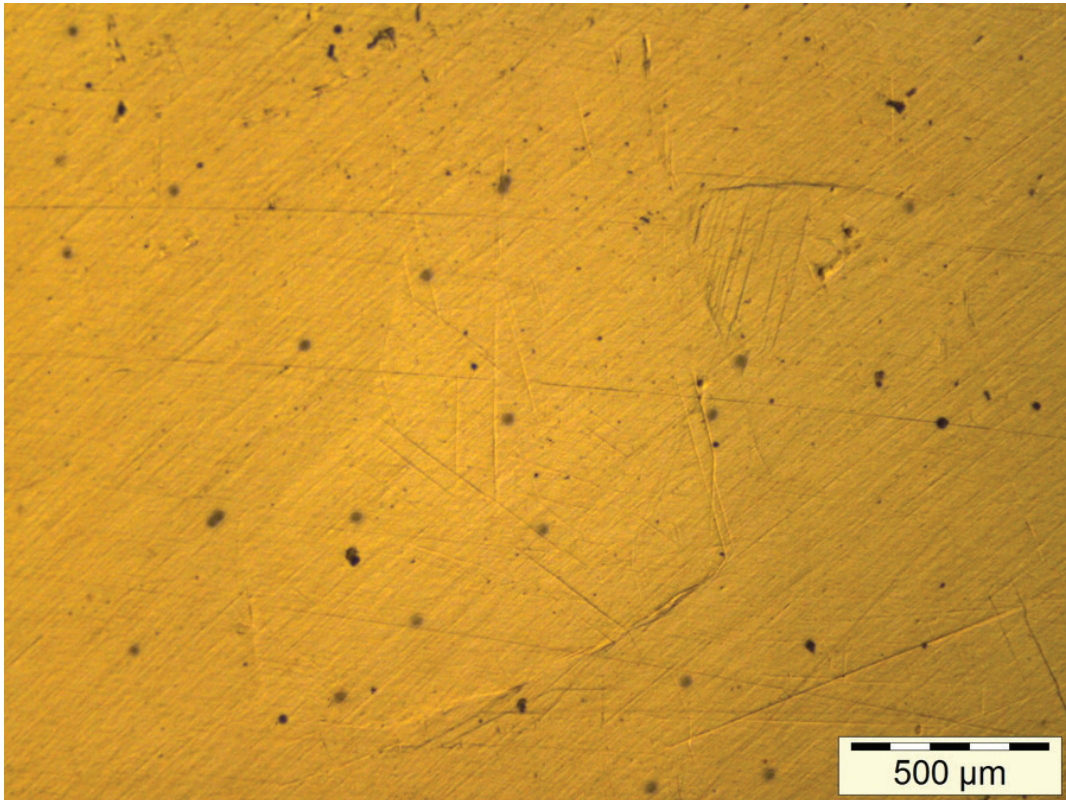


Figura 21 – Liga CuAlMn - Temperatura: -50°C

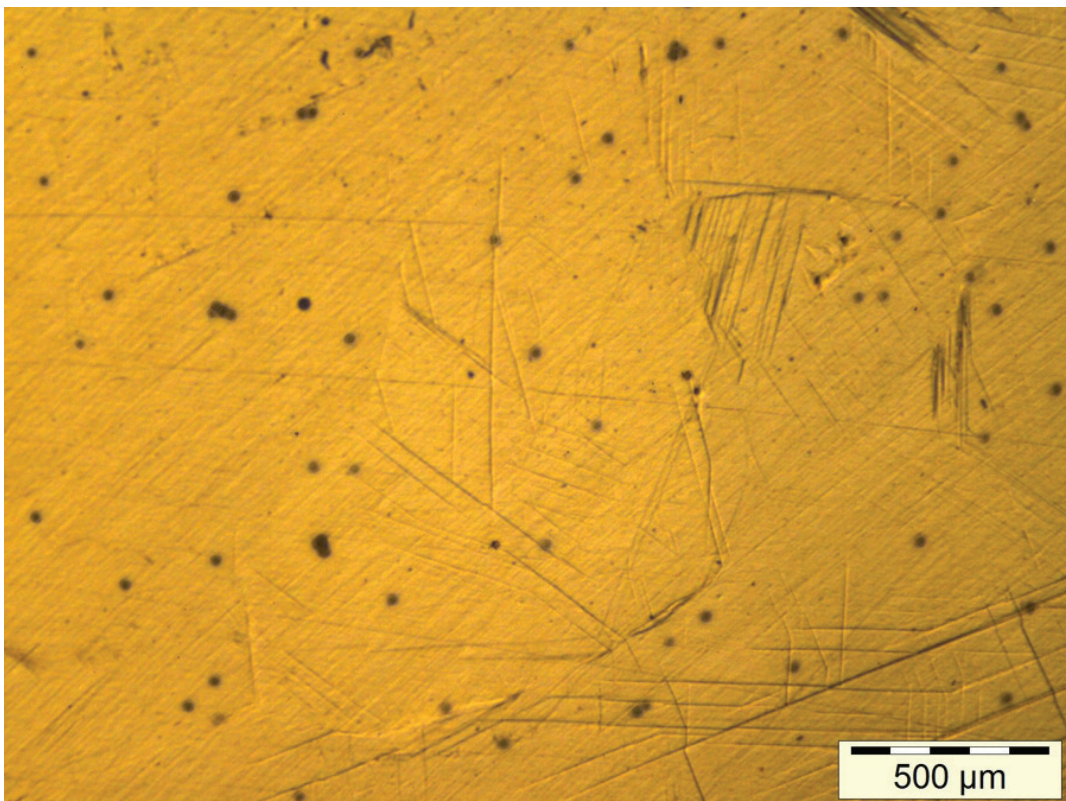
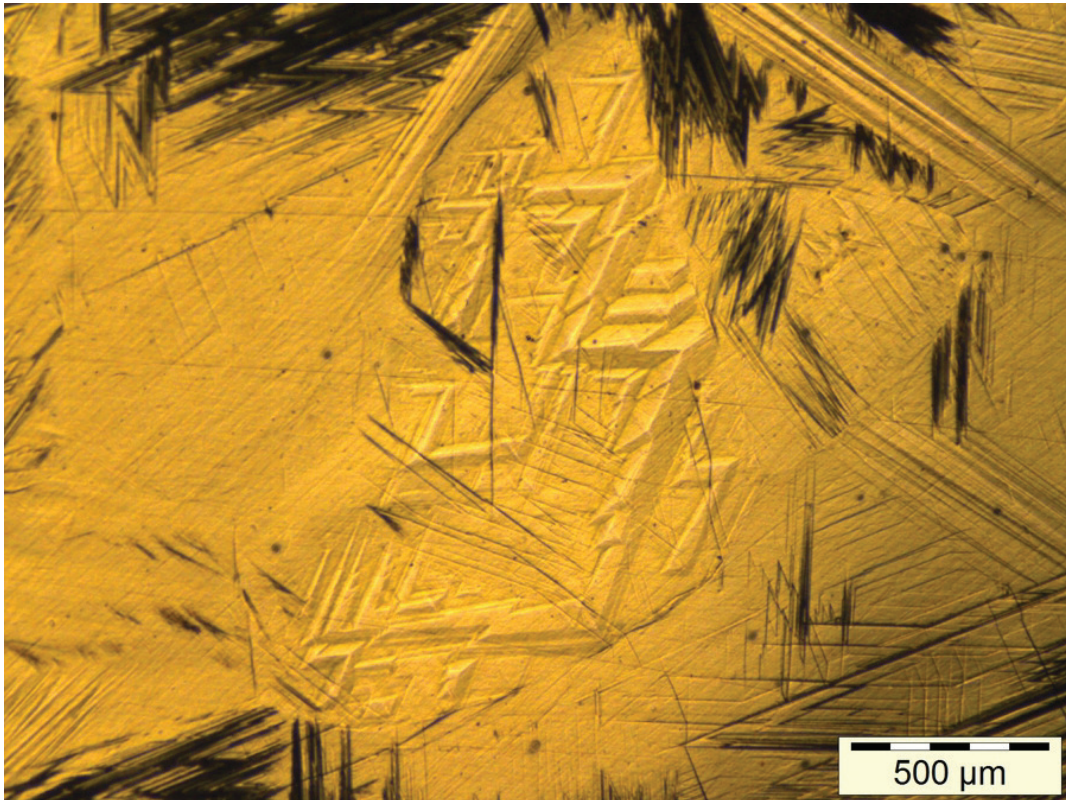


Figura 22 – Liga CuAlMn - Temperatura: -60°C



4.2.2 Difração de Raios-X

A partir da análise dos difratogramas mostrados nas Figuras 23 e 24 foi possível validar a presença da fase austenítica β , da fase γ e da fase martensítica γ' .

Figura 23 – Difratoograma da liga CuAlMnTiB

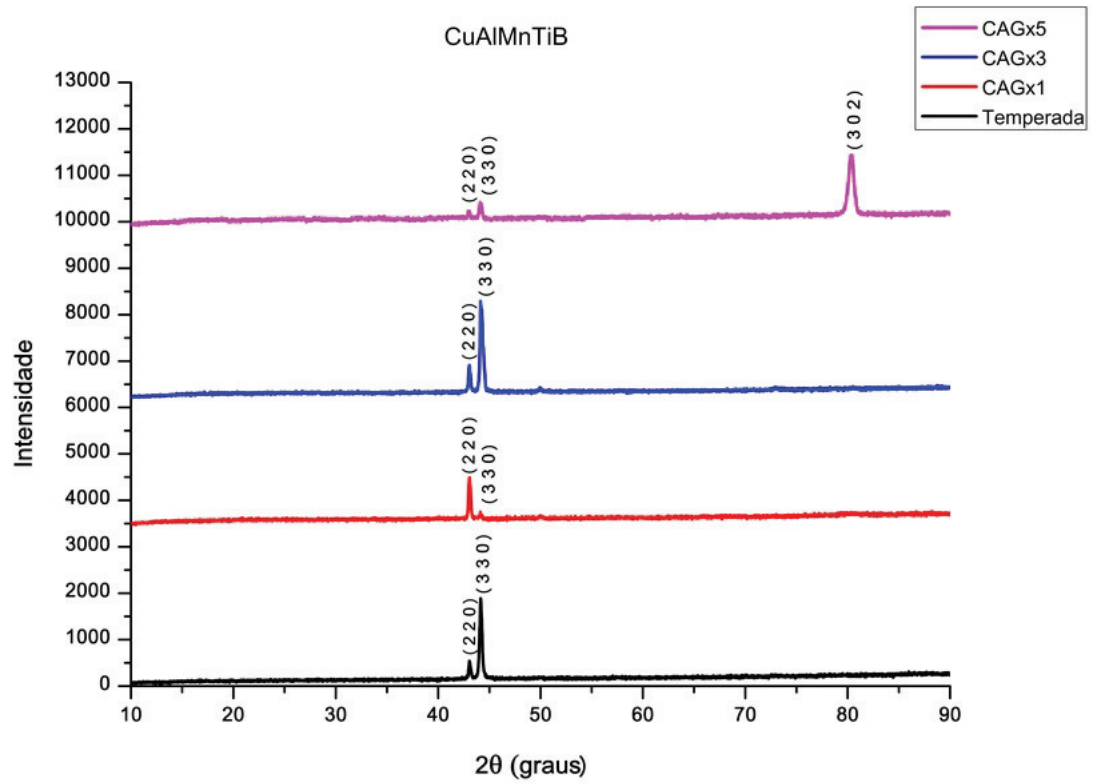
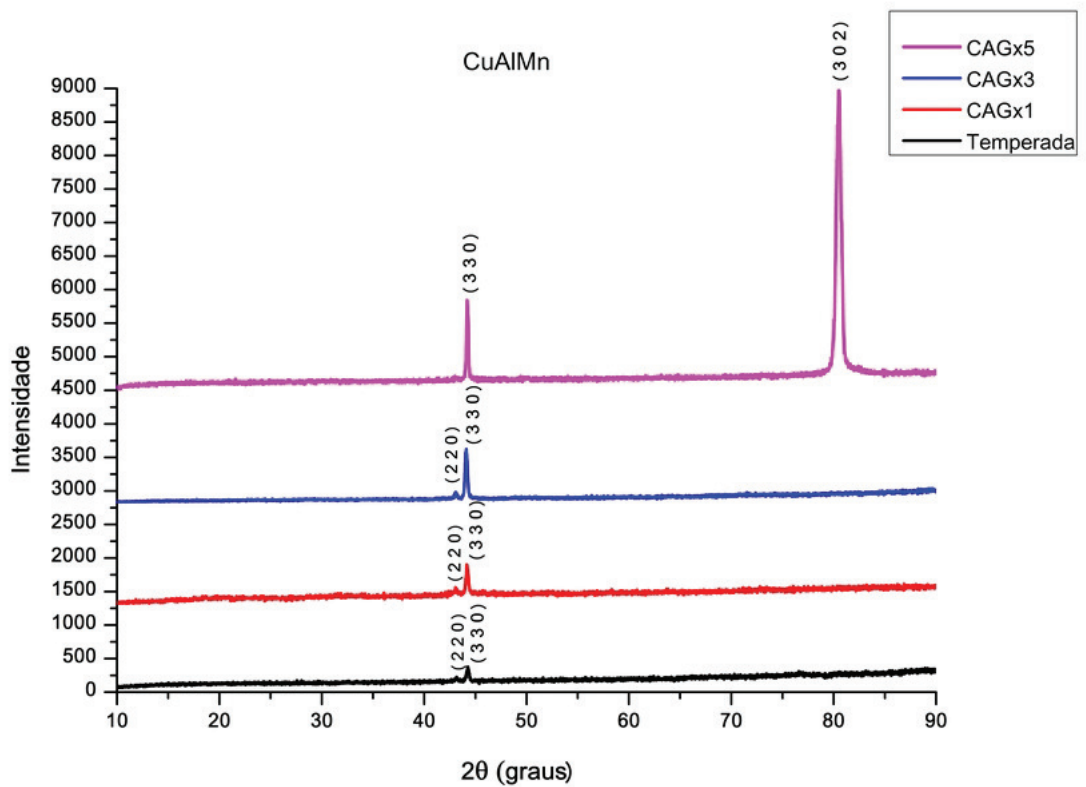


Figura 24 – Difratoograma da liga CuAlMn



O plano de difração (2 2 0) corresponde à presença da fase austenítica β_3 , de estrutura $L2_1$ e grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Essa fase é oriunda de reações de segunda ordem do tipo ordem-desordem $A2 \longleftrightarrow B2$ e $B2 \longleftrightarrow L2_1$ que ocorrem em ligas CuAlMn com concentrações de Mn acima de 5% at.. (OBRADÓ et al., 1998, p. 14250).

O plano (3 3 0) refere-se à fase γ , de estrutura Cu_9Al_4 e grupo espacial $P\bar{4}3m$. Esta é uma fase de equilíbrio a baixas temperaturas (OBRADÓ et al., 1998, p. 14245) nas ligas CuAlMn.

Por fim, o plano (3 0 2) indica a formação da fase martensítica ortorrômbica γ' , de fórmula estrutural $AlCu_3$ e grupo espacial $P2mm$, que representa uma das duas fases martensíticas que podem ser formadas em ligas CuAlMn. Sua sequência de empilhamento, segundo a notação de Ramsdell, é 2H (OBRADÓ et al., 1998, p. 14245).

Acredita-se que a martensita formada na etapa de CAGx5 ocorreu devido às perdas de elementos durante os tratamentos termomecânicos. Perdas de Al e Mn provocam um aumento nas temperaturas de transformação, promovendo a ocorrência da fase martensítica γ' à temperatura ambiente.

Os padrões de difração das fases encontradas encontram-se no Anexo A.

4.3 Determinação das Propriedades Mecânicas Através de Ensaio de Tração e Microdureza

4.3.1 Ensaio de Tração

As Figuras 25 e 26 apresentam o comportamento padrão das curvas resultantes do ensaio de tração das ligas CuAlMnTiB e CuAlMn submetidas ao CAG, respectivamente.

Figura 25 – Curva Tensão x Deformação da liga CuAlMnTiB

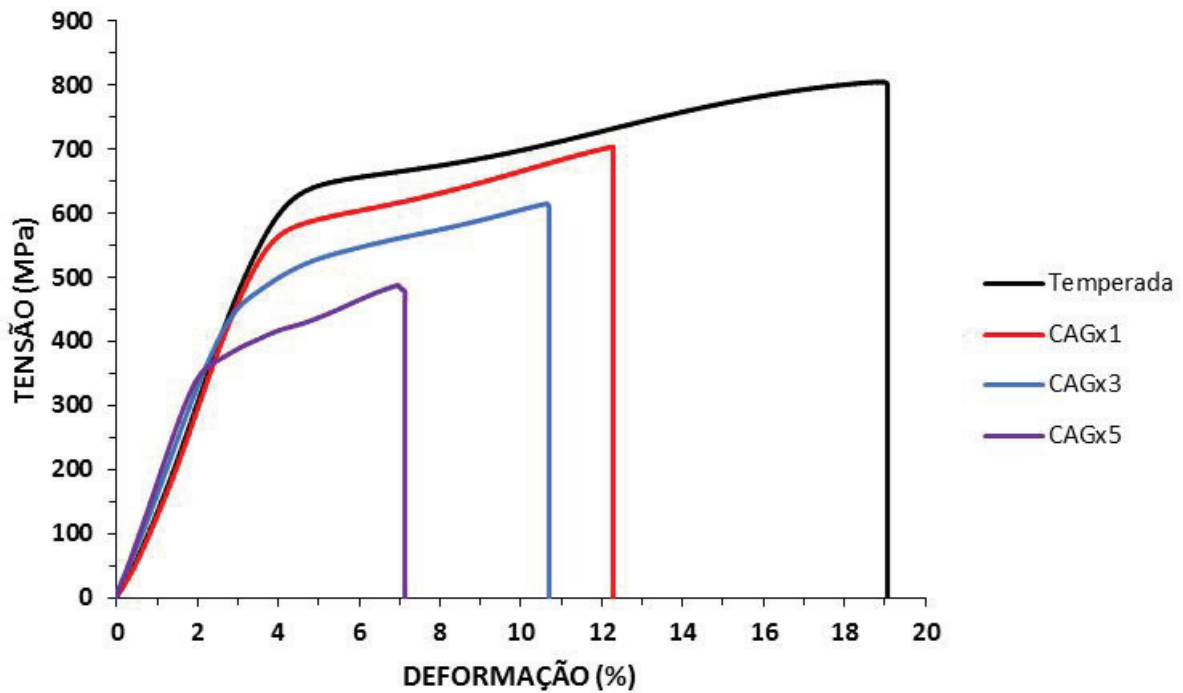
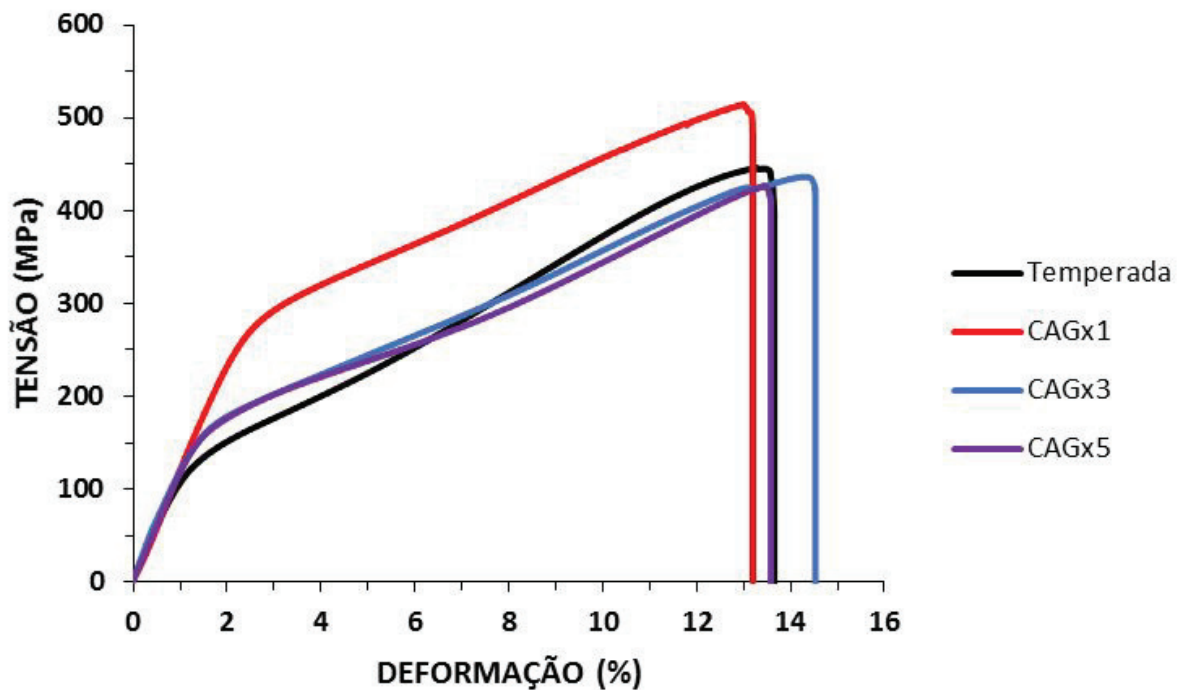


Figura 26 – Curva Tensão x Deformação da liga CuAlMn



Em todos os ensaios, verifica-se, em um primeiro estágio, um comportamento linear associado à deformação da fase austenítica presente nas ligas à temperatura ambiente. Em seguida, observa-se um decaimento na inclinação da curva. Esse decaimento está relacionado às deformações pseudoplásticas de ordenamento das diversas

variantes da martensita. Logo após, um novo comportamento linear, agora, com menor inclinação, é desenvolvido. Este, associa-se ao menor módulo de elasticidade que a variante martensítica predominante apresenta em relação à sua respectiva fase austenítica. Por fim, termina-se com a queda repentina do valor de tensão, caracterizando a ruptura do material.

Na Tabela 2 estão os valores da tensão de indução martensítica (σ_y), do limite de resistência à tração (S_t) e da deformação máxima (ε_{max}) alcançados pelos CPs no ensaio de tração.

Tabela 2 – Tensão de indução martensítica (σ_y), limite de resistência à tração (S_t) e deformação máxima (ε_{max}) obtidos do ensaio de tração para diferentes tamanhos relativos de grão (d/t).

Designação	d/t	σ_y (MPa)	S_t (MPa)	ε_{max} (%)
A1	0,10	640	766,13	14,42
A2	0,08	646	805,25	18,90
A3	0,08	650	809,85	19,53
A4	5,47	408	672,42	12,27
A5	4,41	500	680,35	13,17
A6	2,47	573	704,15	15,08
A7	2,71	475	587,61	9,80
A8	2,26	504	663,73	12,62
A9	1,84	543	676,51	13,21
A10	7,55	217	322,99	5,43
A11	4,56	359	487,91	6,46
A12	4,14	425	591,23	6,98
B1	1,07	166	445,67	12,81
B2	0,90	193	476,45	13,29
B3	0,80	288	529,88	14,07
B4	0,84	175	481,11	11,60
B5	0,86	265	514,05	12,99
B6	0,74	285	521,06	14,14
B7	1,01	167	422,06	13,04
B8	0,86	193	436,28	14,28
B9	0,83	232	557,21	14,66
B10	2,52	160	384,26	12,11
B11	2,04	166	385,21	13,44
B12	1,69	200	426,29	14,14

A análise dos dados exibidos na Tabela 2 será feita utilizando-se os métodos de

regressão linear e exponencial com ajuste por R^2 .

4.3.1.1 Tensão de Indução Martensítica

As Figuras 27 e 28 descrevem o comportamento da tensão de indução martensítica (σ_y) em função da variação do tamanho de grão relativo (d/t) das amostras CuAlMnTiB e CuAlMn, respectivamente. Em ambos os gráficos é mostrada a ocorrência da diminuição de σ_y com o aumento da relação d/t .

Nas ligas CuAlMnTiB, as amostras A1, A2 e A3 exibem altas tensões de indução, alcançando valores em torno de 645 MPa. Esse elevado valor de tensão está associado ao baixo valor da relação d/t . Nas amostras seguintes, observa-se um decaimento linear dos valores de σ_y com o respectivo aumento do tamanho relativo de grão, chegando a 217 MPa para uma relação d/t de 7,55 na amostra A10.

Nas ligas CuAlMn, os valores da tensão de indução são nitidamente menores quando comparados aos da liga CuAlMnTiB. A amostra B9 atinge uma tensão de indução de 232 MPa para uma relação d/t de 0,83. Para amostras com $d/t > 1$, os valores de σ_y assumem um valor constante em torno de 160 MPa.

Segundo Sutou et al. (2013, p. 3846), o decaimento de σ_y com o aumento de d/t pode ser explicado sob o ponto de vista das restrições existentes entre os grãos da amostra. Em amostras com estruturas finas ($d/t \ll 1$) a maioria dos grãos encontra-se restrita tridimensionalmente pelos grãos vizinhos, sendo necessários maiores valores de tensão para promover a indução da fase martensítica. Com o aumento de d/t , a fração volumétrica de grãos restritos tridimensionalmente diminui, o que favorece a indução da martensita a níveis mais baixos de tensão.

Figura 27 – Gráfico σ_y x d/t da liga CuAlMnTiB

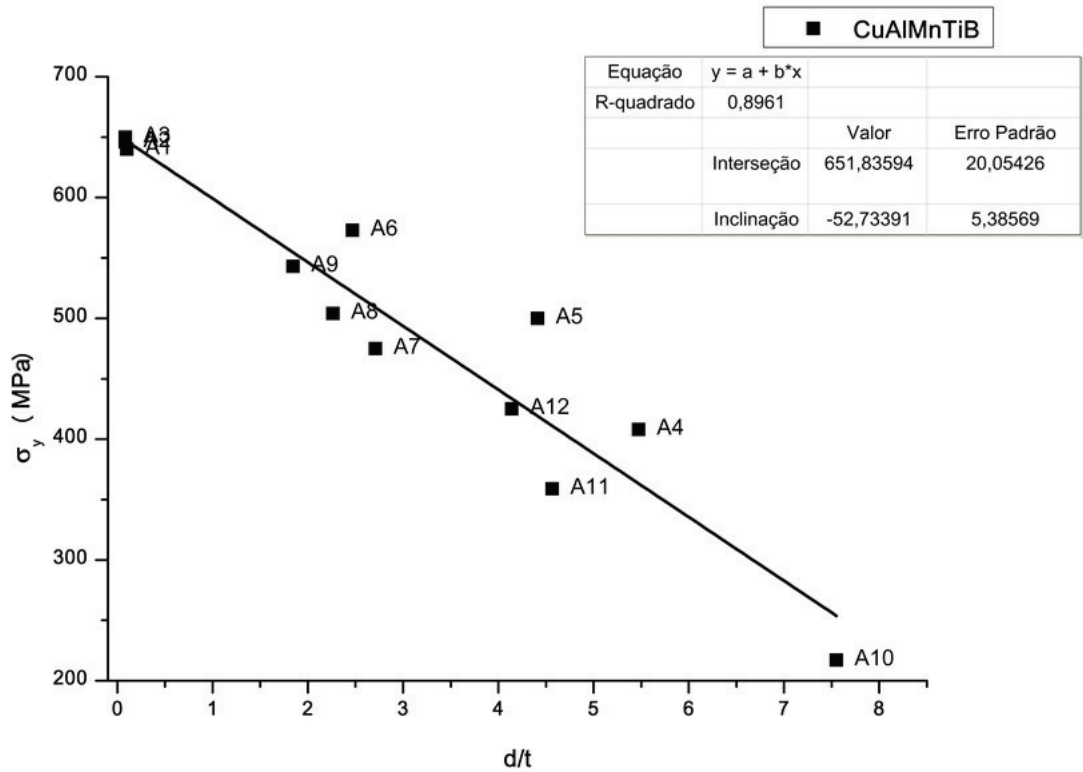
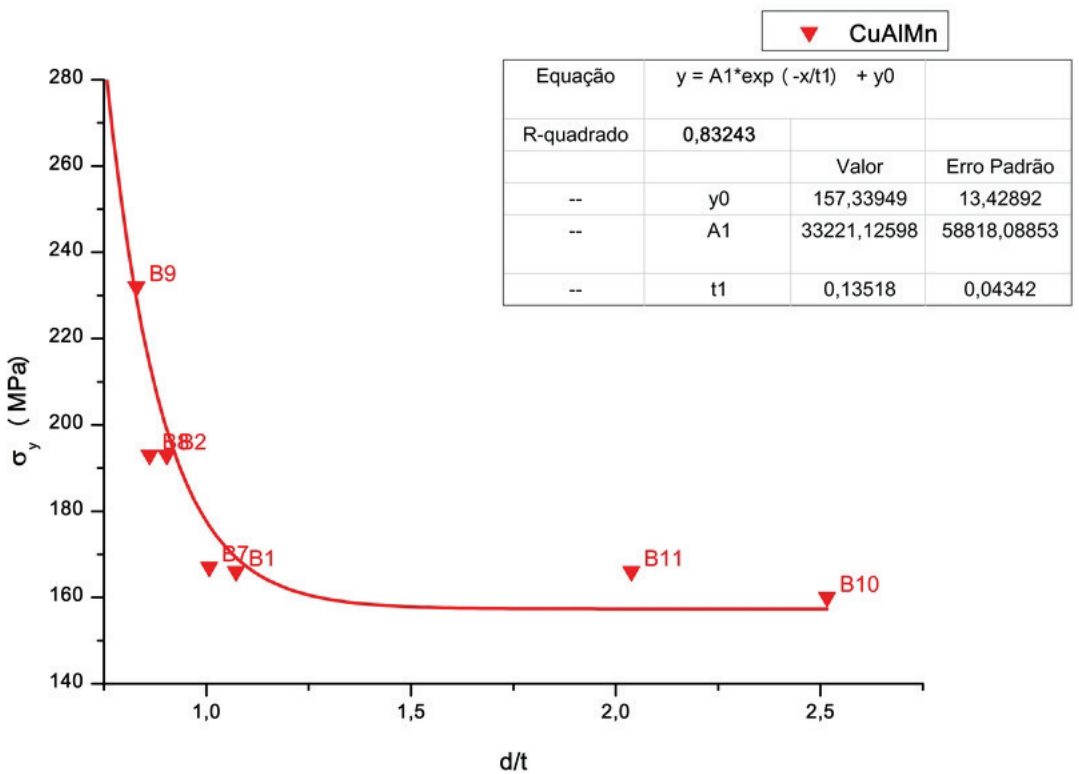


Figura 28 – Gráfico σ_y x d/t da liga CuAlMn



4.3.1.2 Limite de Resistência à Tração

As Figuras 29 e 30 demonstram o comportamento do limite de resistência à tração (S_t) em função da variação do tamanho relativo de grão (d/t) das ligas CuAlMnTiB e CuAlMn, respectivamente. De forma similar à σ_y , o limite de resistência à tração exibe um comportamento inversamente proporcional ao tamanho relativo de grão.

Nas ligas CuAlMnTiB, os maiores valores de S_t ocorrem nas amostras A2 e A3, chegando a 805,25 e 809,85 MPa. Em tais amostras, relação d/t é 0,08. Para as amostras com relação d/t maior que 4,5 (A11 e A10) nota-se que S_t alcança valores 487,91 e 322,99 MPa, respectivamente.

Nas ligas CuAlMn, a amostra B6 com tamanho relativo 0,74 alcança 521,06 MPa. O decaimento dessa tensão fica evidente com o aumento de d/t para 2,04, na amostra B11, chegando a 385,21 MPa.

Yang et al. (2016) acreditam que a dependência do limite de resistência à tração com o tamanho de grão das amostras pode ser explicada através da análise da relação de Hall-Petch, conforme abordada no trabalho de Hansen (2004). De acordo com essa relação, o limite de resistência à tração deve variar inversamente com o tamanho de grão. Isso ocorre devido ao aumento da área total de contornos que servem como uma barreira efetiva para o movimento das discordâncias, aumentando a resistência à tração do material. Sendo assim, amostras com grãos finamente dispersos, ou seja, com maior área total de contornos, apresentarão maior S_t (A2, A3, B6) e amostras com grãos mais grosseiros, isto é, com menor área de contornos, exibirão menores valores de S_t (A10, A11, B11).

Figura 29 – Gráfico S_t x d/t da liga CuAlMnTiB

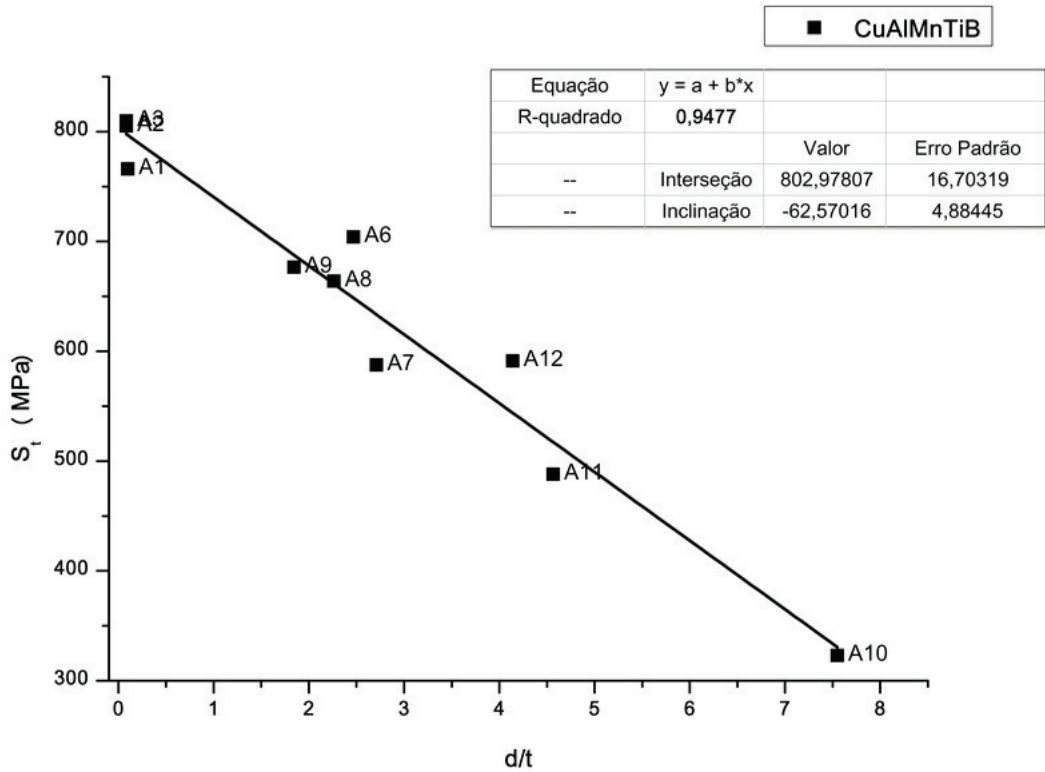
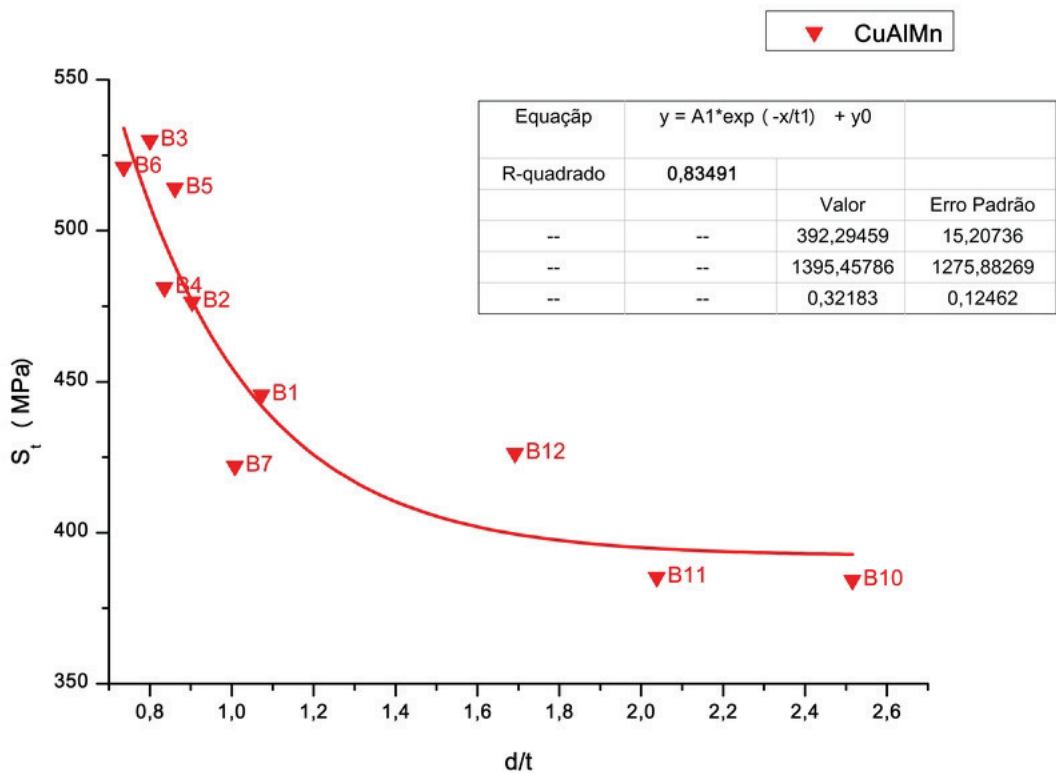


Figura 30 – Gráfico S_t x d/t da liga CuAlMn



4.3.1.3 Deformação Máxima

As Figuras 31 e 32 mostram a relação entre a deformação máxima (ε_{max}) obtida nos CPs e o tamanho relativo de grão (d/t) para as ligas CuAlMnTiB e CuAlMn, respectivamente. Em ambos os gráficos é mostrada uma tendência ao decaimento da ε_{max} com o aumento de d/t .

Nas ligas com TiB, as menores relações d/t exibem maiores deformações máximas. As amostras A2 e A3 com tamanho relativo de grão 0,08 alcançaram uma ε_{max} em torno de 17,62%. Em sentido contrário, a amostra A10, com d/t de 7,55 atingiu 5,43% de deformação máxima.

Nas ligas CuAlMn, as amostras B3 e B6 com d/t de 0,8 e 0,74 apresentam deformação de 14,07% e 14,14%, respectivamente. A amostra B10 ilustra expressivamente o decaimento de ε_{max} chegando a 12,11% para uma tamanho relativo de grão de 2,52.

Yang et al. (2016) presumem que este comportamento baseia-se na disseminação da deformação entre os grãos das amostras. Ou seja, em materiais refinados, a mesma deformação pode ser disseminada para mais grãos, inibindo assim a criação de pontos concentradores de tensão no material. Conseqüentemente, um grau maior de deformação plástica ocorrerá antes da fratura do material, isto é, aumentando a deformação máxima atingida.

Figura 31 – Gráfico ε_{max} x d/t da liga CuAlMnTiB

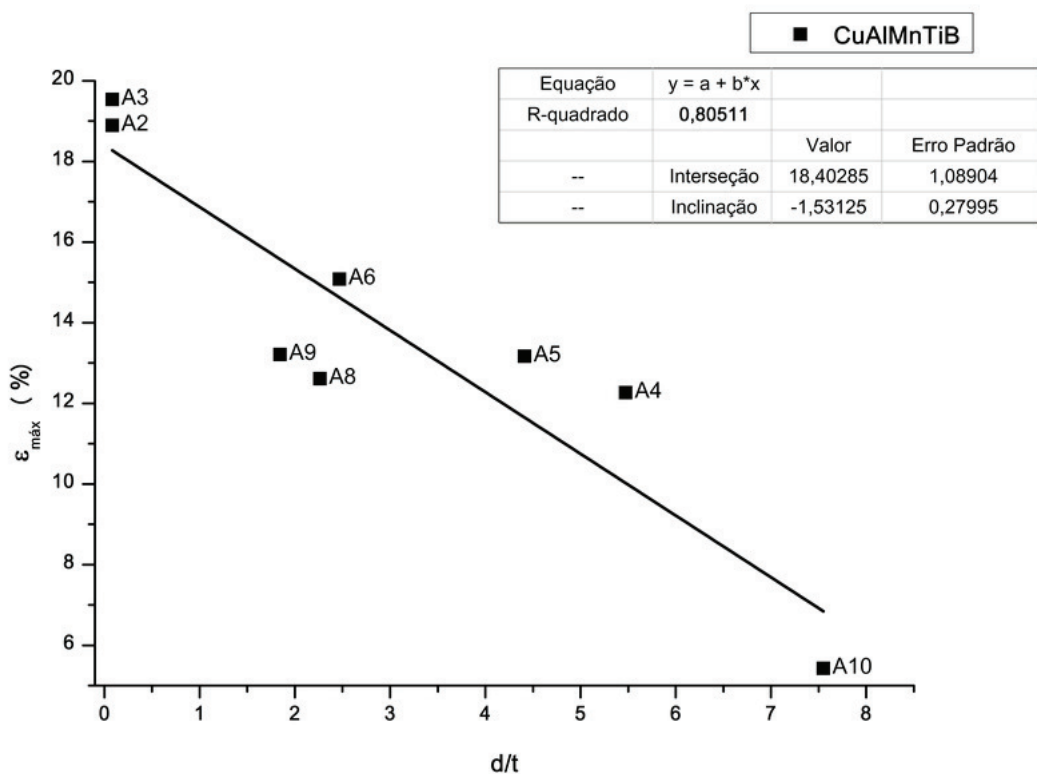
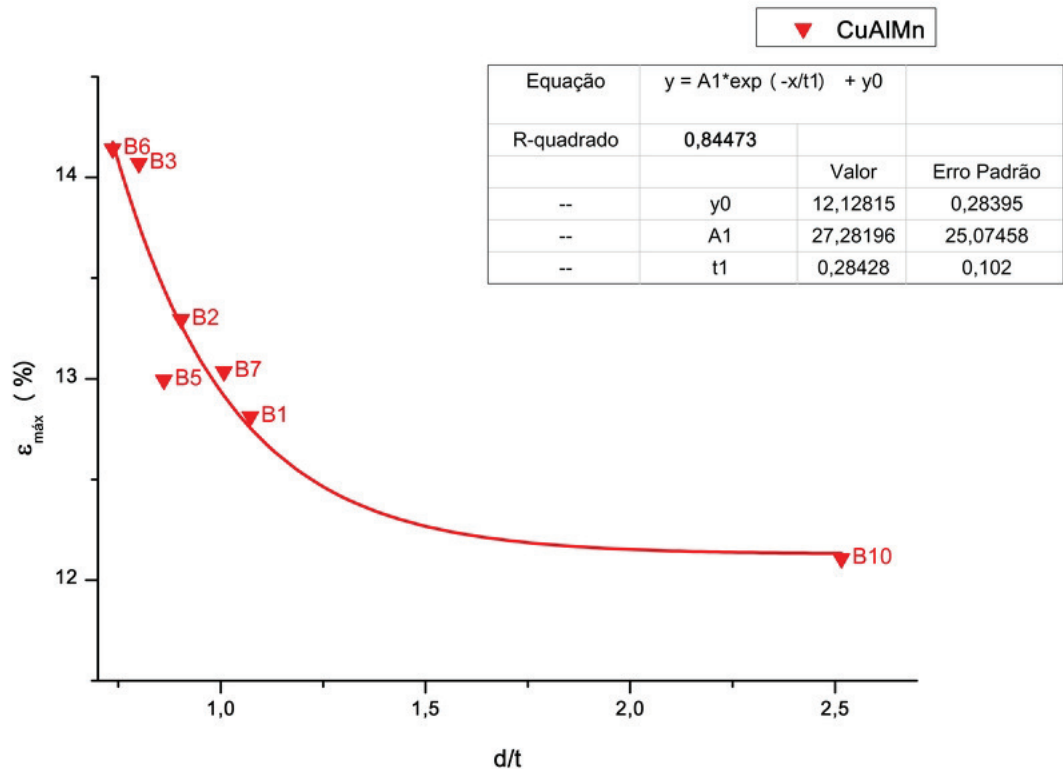


Figura 32 – Gráfico ϵ_{max} x d/t da liga CuAlMn

4.3.2 Ensaio de Microdureza

As Figuras 33 e 34 mostram os resultados obtidos no ensaio de dureza. Nas duas primeiras cargas utilizadas no ensaio da liga CuAlMnTiB ocorre um leve aumento no valor da dureza. Será considerado o valor obtido na carga de 25g a dureza da austenita. Com o aumento da carga, a dureza começa a decair exponencialmente, caracterizando, assim, uma região de transição de fases austenita-martensita. Para a liga das etapas Temperada, CAG1 e CAG3 ocorre a estabilização do decaimento da dureza a partir da carga 300g. Para a liga CAG5, a estabilização ocorre na carga de 200g. Essas estabilizações dos valores de dureza caracterizam a dureza da fase martensítica. Uma hipótese para explicar a estabilização precoce e o baixo valor de dureza do material na etapa CAGx5 seria a formação da fase martensítica γ' , conforme mostrado na Fig.23.

De maneira análoga, nas ligas CuAlMn a carga de 25g caracteriza a dureza da fase austenítica, e a estabilização ocorre em 300g, indicando a dureza da fase martensítica. A primeira carga das etapas CAG1 e CAG3 mostra valores com elevado desvio e comportamento diferente das outras etapas. Voort e Fowler (2012, p. 31) relatam que erros de medição são gerados quando utilizam-se baixas cargas no ensaio de microdureza. Tais erros são devido a problemas de percepção visual do operador,

associados com a pequena área de edentação a ser mensurada. Portanto, tais cargas serão desprezadas.

A Tabela 3 mostra os valores de dureza obtidos para as diferentes cargas e etapas de tratamentos. Os valores encontrados referentes à dureza da fase austenítica são superiores aos da fase martensítica correspondente. Tal resultado está em conformidade com os resultados obtidos por Caluête (2016, p. 72-73).

Figura 33 – Curva Dureza x Carga da liga CuAlMnTiB.

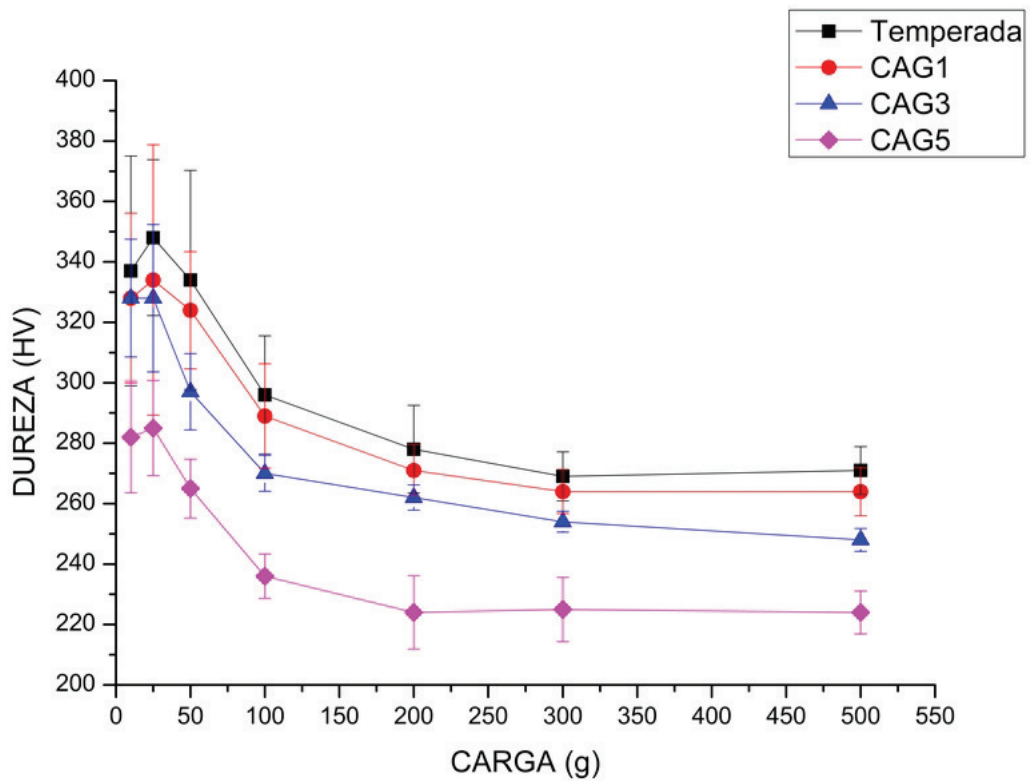


Figura 34 – Curva Dureza x Carga da liga CuAlMn.

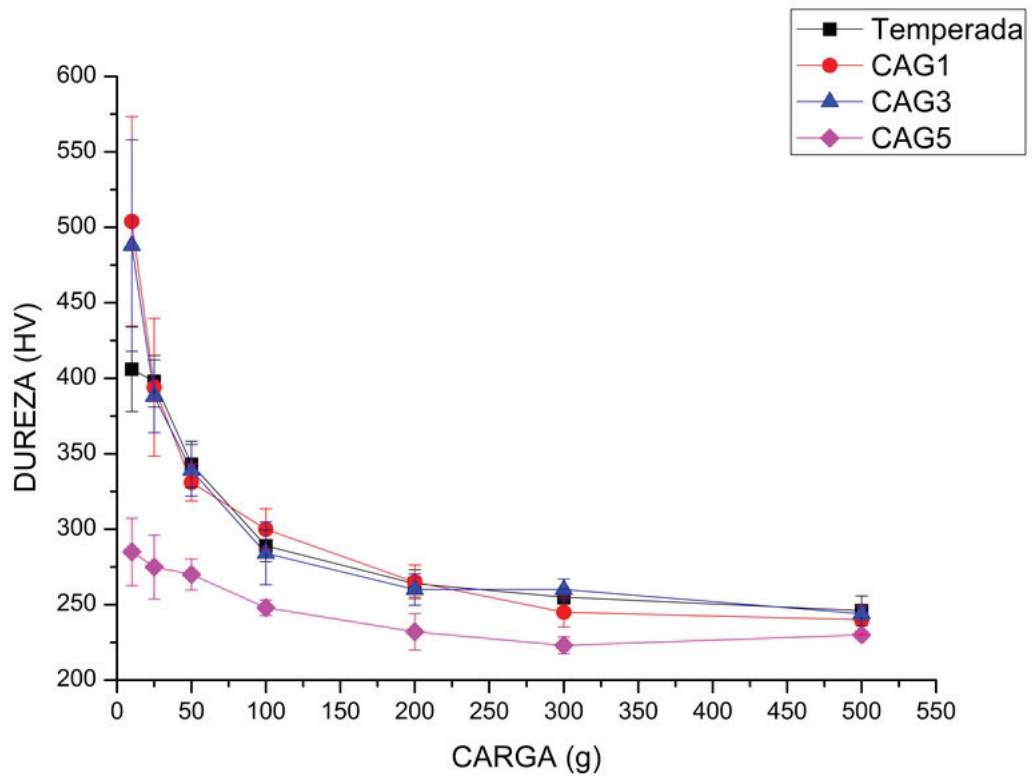


Tabela 3 – Valores de Dureza das fases Austenita/Martensita para as diferentes etapas de tratamento.

Etapa	Temperada	CAGx1	CAGx3	CAGx5
Fase	A / M	A / M	A / M	A / M
CuAlMnTiB	348 HV / 269 HV	334 HV / 264 HV	328 HV / 254 HV	285 HV / 224 HV
CuAlMn	398 HV / 255 HV	394 HV / 245 HV	388 HV / 260 HV	275 HV / 232 HV

5 CONCLUSÕES

Realizando uma análise do que foi obtido neste trabalho, pode-se concluir que:

- A adição de Ti e B promoveu o refino de grão na liga CuAlMnTiB, sendo possível a obtenção de grãos da ordem de 0,1mm de diâmetro. O tratamento de CAG mostrou-se efetivo para a obtenção de grãos grosseiros, promovendo grãos com diâmetro de 7,55mm na liga CuAlMnTiB e 3,17mm na liga CuAlMn;
- A análise através da microscopia óptica permitiu concluir, de forma qualitativa, que as ligas em estudo possuem efeito memória de forma e têm a capacidade de exibir o comportamento superelástico.
- No ensaio de DRX constatou-se a presença da fase austenítica β , da fase γ e da fase martensítica γ' em ambas as ligas;
- Através do ensaio de tração foi possível perceber a relação inversamente proporcional da tensão de indução martensítica (σ_y), do limite de resistência à tração (S_t) e da deformação máxima (ε_{max}) com o aumento do tamanho relativo de grão (d/t).
- O ensaio de microdureza determinou a dureza das fases austenítica e martensítica das ligas, mostrando a dureza da fase austenítica maior que a da fase martensítica em todas as etapas de tratamentos termomecânicos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Quantificação da superelasticidade dos corpos de prova das ligas policristalinas CuAlMnTiB e CuAlMn submetidas ao processo de CAG;
- Analisar a taxa de crescimento do grão com a variação da quantidade e tipo de inoculantes nas ligas sujeitas a CAG;
- Caracterização das propriedades termomecânicas de um monocristal da liga CuAlMnTiB obtido a partir do processo de CAG.

REFERÊNCIAS

- ARNBERG, L.; WESTMAN, S. Crystal perfection in a non-centrosymmetric alloy. Refinement and test of twinning of the gamma-Cu₉Al₄ structure. *Acta Crystallographica A*, *, n. 34, p. 399 – 404, 1978.
- ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. NM241:2001 - *Determinação do tamanho de grão em materiais metálicos*. 2001.
- CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7. ed. [S.l.]: LTC, 2008. ISBN 978-85-216-1595-8.
- CALUÊTE, R. E. *INFLUÊNCIA DE INOCULANTES E DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS Cu-Al-Mn PASSÍVEIS DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA*. 2016. 103 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- CANBAY, C. A.; GENC, Z. K.; SEKERCI, M. Thermal and structural characterization of Cu–Al–Mn–X (Ti, Ni) shape memory alloys. *Applied Physics: Materials Science & Processing*, A, n. 115, p. 371 – 377, Apr 2014.
- CANBAY, C. A.; KARAGOZ, Z.; YAKUPHANOGLU, F. Controlling of Transformation Temperatures of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys by Chemical Composition. *Acta Physica Polonica, A.*, v. 125, n. 5, p. 1163 – 1166, May 2014. ISSN 05874246.
- CZECHOWICZ, A.; LANGBEIN, S. *Shape Memory Alloy Valves: Basics, Potentials, Design*. [S.l.]: Springer, 2015. ISBN 978-3-319-19081-5.
- DASGUPTA, R. et al. Role of alloying additions on the properties of Cu-Al-Mn shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 620, p. 60 – 66, Jan 2015. ISSN 0925-8388.
- HANSEN, N. Hall-Petch relation and boundary strengthening. *Scripta Materialia*, n. 51, p. 801 – 806, 2004.
- JAIN, A. K. et al. Effect of Varying Al/Mn Ratio on Phase Transformation in Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 69, n. 6, p. 1289 – 1295, 2016. ISSN 0975-1645.
- KURDJUMOV, G.; MIRECKIJ, V.; STELLECKAJA, T. Transformations in eutectoid alloys of Cu - Al. V. Structure of the martensitic phase gamma' and the mechanism of the beta1 - gamma' transformation. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, n. 8, p. 1959 – 1972, 1938.
- LECCE, L.; CONCILIO, A. *Shape Memory Alloy ENGINEERING for Aerospace, Structural and Biomedical Applications*. [S.l.]: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-08-099920-3.
- LIU, J. et al. Microstructure and superelasticity control by rolling and heat treatment in columnar-grained Cu-Al-Mn shape memory alloy. *Materials Science & Engineering A*, 2017.

LIU, J.; HUANG, H.; XIE, J. The roles of grain orientation and grain boundary characteristics in the enhanced superelasticity of Cu_{71.8}Al_{17.8}Mn_{10.4} shape memory alloys. *Materials and Design*, v. 64, p. 427 – 433, 2014.

LIU, J.; HUANG, H.; XIE, J. Superelastic anisotropy characteristics of columnar-grained Cu-Al-Mn shape memory alloys and its potential applications. *Materials & Design*, v. 85, p. 211 – 220, Nov 2015. ISSN 0264-1275.

MALLIK, U.; SAMPATH, V. Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 469, p. 156 – 163, Feb 2009. ISSN 0925-8388.

MALLIK, U. S.; SAMPATH, V. Effect of alloying on microstructure and shape memory characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, A, n. 481 - 482, p. 680 – 683, May 2008. ISSN 0921-5093.

MIELCZAREK, A.; KOPP, N.; RIEHEMANN, W. Ageing effects after heat treatment in Cu-Al-Mn shape memory alloys. *Materials Science and Engineering, A*, n. 521 - 522, p. 182 – 185, Sep 2009. ISSN 0921-5093.

MIELCZAREK, A. et al. Mechanical and fatigue properties of Cu - Al - Mn shape memory alloys with influence of mechanical cycling on amplitude dependence of internal friction at room temperature. *Solid State Phenomena*, v. 137, p. 145 – 154, Mar 2008.

OBRADÓ, E. et al. Order-disorder transitions of Cu-Al-Mn shape-memory alloys. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 58, n. 21, p. 14 245 – 14 255, 1998.

OBRADÓ, E. et al. Quenching effects in Cu-Al-Mn shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*, A, n. 273, p. 586 – 589, Dec 1999. ISSN 0921-5093.

OMORI, T.; IWAIZAKO, H.; KAINUMA, R. Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment in Fe-Mn-Al-Ni superelastic alloy. *Materials and Design*, n. 101, p. 263 – 269, 2016.

ROCA, P. L. et al. B-grain size Effects on the 18R-martensite Microstructure in Cu-based SMA. *Procedia Materials Science*, v. 8, p. 1133 – 1139, 2015. ISSN 2211-8128.

SOLTYS, J. X-ray diffraction research of the order-disorder transitions in the ternary Heusler alloys B₂ Mn Al (B= Cu, Ni, Co, Pd, Pt). *Physica Status Solidi A - Applications and Materials*, *, n. 66, p. 485 – 491, 1981.

SUTOU, Y.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys. *Materials Science and Engineering, A*, n. 273 - 275, p. 375 – 379, Dec 1999. ISSN 0921-5093.

SUTOU, Y. et al. Ductile Cu–Al–Mn based shape memory alloys: general properties and applications. *Materials Science and Technology*, v. 24, n. 8, p. 896 – 901, 2008.

SUTOU, Y. et al. Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu-Al-Mn-based shape memory sheets. *Acta Materialia*, v. 61, n. 10, p. 3842 – 3850, Jun 2013. ISSN 1359-6454.

SUTOU, Y. et al. Effects of grain size and texture on damping properties of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys. *Materials Science and Engineering, A*, n. 438 - 440, p. 743 – 746, Nov 2006. ISSN 0921-5093.

VOORT, G. F. V.; FOWLER, R. Low-Load Vickers Microindentation. *ADVANCED MATERIALS & PROCESSES*, April 2012.

WANG, S. et al. Influence of recovery heating rate on shape memory effect in up-quenched Cu-Al-Mn alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 24, n. 10, p. 3196 – 3200, 2014. ISSN 1003-6326.

YANG, J. et al. Effects of grain refinement on the structure and properties of a CuAlMn shape memory alloy. *Materials Science & Engineering A*, 2016.

ZAK, G.; KNEISSL, A.; ZATULSKIJ, G. SHAPE MEMORY EFFECT IN CRYOGENIC Cu-Al-Mn ALLOYS. *Scripta Materialia*, v. 34, n. 3, p. 363 – 367, 1996.

Anexos

ANEXO A – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DAS FASES

Tabela 4 – Dados dos picos de difração das ligas CuAlMnTiB e CuAlMn

2θ	d_i
43	2,1035
44,1275	2,05234
80,2484	1,19529

A.1 Fase β - L2₁

Tabela 5 – Padrão de Difração da Fase β - L2₁ (SOLTYS, 1981).

h	k	l	2θ	d_i	Intensidade
1	1	1	25,91	3,4393	49,8
2	0	0	30	2,9785	89,2
2	2	0	42,94	2,1061	1000
3	1	1	50,83	1,7961	18,2
2	2	2	53,27	1,7196	20,7
4	0	0	62,35	1,4892	135,9
3	3	1	68,68	1,3666	5,5
4	2	0	70,72	1,332	21,5
4	2	2	78,69	1,216	231,5

A.2 Fase γ - Cu₉Al₄

Tabela 6 – Padrão de difração da Fase γ - Cu_9Al_4 (ARNBERG; WESTMAN, 1978).

h	k	l	2Θ	d_z	Intensidade
2	1	0	22,84	3,8938	1000
2	1	1	25,05	3,5545	636,1
2	2	0	29,01	3,0783	43,5
2	2	1	30,81	2,9023	76,2
3	1	0	32,52	2,7533	2
3	1	1	34,15	2,6252	6,4
2	2	2	35,72	2,5134	0
3	2	0	37,23	2,4148	619
3	2	1	38,69	2,327	235
4	0	0	41,48	2,1767	24,6
4	1	0	42,82	2,1117	181,1
3	2	2	42,82	2,1117	196
3	3	0	44,13	2,0522	2,6
4	1	1	44,13	2,0522	0
3	3	1	45,4	1,9975	8,1
4	2	0	46,65	1,9469	0
4	2	1	47,88	1,9	209,4
3	3	2	49,08	1,8563	0
4	2	2	51,41	1,7773	357,3

h	k	l	2Θ	d_i	Intensidade
4	3	0	52,55	1,7414	31,2
5	1	0	53,68	1,7075	34,1
4	3	1	53,68	1,7075	123,8
5	1	1	54,78	1,6756	15,1
3	3	3	54,78	1,6756	11,3
4	3	2	56,95	1,6168	79,3
5	2	0	56,95	1,6168	4,3
5	2	1	58,02	1,5896	44,1
4	4	0	60,11	1,5392	0,2
5	2	2	61,14	1,5157	13,5
4	4	1	61,14	1,5157	6,3
5	3	0	62,17	1,4932	25,2
4	3	3	62,17	1,4932	0
5	3	1	63,18	1,4717	7,5
4	4	2	64,18	1,4511	0
6	1	0	65,17	1,4314	1
5	3	2	66,16	1,4124	7,4
6	1	1	66,16	1,4124	62,4
6	2	0	68,11	1,3767	34,6
5	4	0	69,07	1,3598	8,3
6	2	1	69,07	1,3598	110,2
4	4	3	69,07	1,3598	25,9

h	k	l	2Θ	d_i	Intensidade
5	4	1	70,03	1,3435	15
5	3	3	70,98	1,3278	2
6	2	2	71,93	1,3126	0
6	3	0	72,87	1,2979	11
5	4	2	72,87	1,2979	11,1
6	3	1	73,81	1,2837	26,6
4	4	4	75,67	1,2567	217,5
6	3	2	76,6	1,2438	85,9
7	1	0	77,52	1,2313	13,1
5	4	3	77,52	1,2313	13,9
5	5	0	77,52	1,2313	0,1
5	5	1	78,44	1,2192	1,3
7	1	1	78,44	1,2192	4,2
6	4	0	79,36	1,2074	0
7	2	0	80,27	1,196	19,3
6	4	1	80,27	1,196	27,6
5	5	2	81,18	1,1848	0
7	2	1	81,18	1,1848	12,9
6	3	3	81,18	1,1848	15,8
6	4	2	82,99	1,1635	23,7
7	2	2	83,9	1,1532	18,4
5	4	4	83,9	1,1532	0,8

h	k	l	2Θ	d_i	Intensidade
7	3	0	84,8	1,1433	18,4
7	3	1	85,7	1,1335	1,2
5	5	3	85,7	1,1335	0,4
6	4	3	87,5	1,1148	17,1
6	5	0	87,5	1,1148	28,1
6	5	1	88,4	1,1058	4,1
7	3	2	88,4	1,1058	18,8

A.3 Fase γ' - AlCu₃

Tabela 7 – Padrão de difração da Fase γ' - AlCu₃ (KURDJUMOV; MIRECKIJ; STELLECKAJA, 1938).

h	k	l	2Θ	d_i	Intensidade
1	0	0	21	4,23	0
0	1	1	26,1	3,4142	80,2
1	1	0	27,15	3,2839	97
1	0	1	28,91	3,0885	61,9
1	1	1	33,74	2,6568	27,3
0	2	0	34,43	2,605	25,7
0	0	2	39,89	2,26	126,5
0	2	1	39,94	2,257	254,8
1	2	0	40,67	2,2181	0
2	0	0	42,75	2,115	410
0	1	2	43,66	2,0733	18,7

h	k	l	2Θ	d_i	Intensidade
1	0	2	45,5	1,9933	503,6
1	2	1	45,55	1,9913	1000
2	1	0	46,33	1,9597	0
2	0	1	47,46	1,9157	4,7
1	1	2	48,92	1,8617	8,4
2	1	1	50,78	1,798	22,2
0	3	0	52,71	1,7367	0
0	2	2	53,69	1,7071	3
2	2	0	56	1,642	10,3
0	3	1	56,79	1,6211	7,3
1	3	0	57,35	1,6065	9,5
1	2	2	58,28	1,583	13,4
2	0	2	59,9	1,5442	63,6
2	2	1	59,94	1,5433	128,3
1	3	1	61,23	1,5138	3,7
0	0	3	61,55	1,5067	3,6
2	1	2	62,75	1,4806	10,1
0	1	3	64,37	1,4474	0
1	0	3	65,8	1,4193	0
3	0	0	66,29	1,41	0
0	3	2	68,09	1,3771	3,7
1	1	3	68,52	1,3694	9,5

h	k	l	2Θ	d_i	Intensidade
3	1	0	69	1,361	4,6
3	0	1	69,88	1,346	3,3
2	3	0	70,11	1,3422	0
2	2	2	70,95	1,3284	2,1
1	3	2	72,13	1,3094	1,9
0	2	3	72,47	1,3042	126,6
3	1	1	72,53	1,3032	1,9
0	4	0	72,58	1,3025	62,9
2	3	1	73,62	1,2866	5,4
0	4	1	76,04	1,2516	0,8
1	2	3	76,42	1,2463	0
1	4	0	76,53	1,2448	0
3	2	0	76,88	1,24	0
2	0	3	77,84	1,2271	2,9
1	4	1	79,93	1,2001	4
3	0	2	80,24	1,1963	66,3
3	2	1	80,28	1,1958	131,9
2	1	3	80,39	1,1945	0
3	1	2	82,78	1,1659	1,2
2	3	2	83,83	1,154	3,4
0	3	3	85,28	1,1381	0
0	0	4	86,03	1,13	8,9

h	k	l	2θ	d_i	Intensidade
0	4	2	86,18	1,1285	17,4
2	2	3	87,96	1,1101	131,6
2	4	0	88,07	1,1091	65,6
0	1	4	88,55	1,1043	1,4
1	3	3	89,09	1,099	3,7
3	3	0	89,54	1,0946	1,8
1	0	4	89,84	1,0917	46,2
1	4	2	89,98	1,0904	92,7