



*Universidade Federal da Paraíba*

*Centro de Tecnologia*

*Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica*

*- Mestrado - Doutorado*

**CARACTERIZAÇÃO TERMOMECAÂNICA E  
MAGNÉTICA DE UMA LIGA Ni-Mn-In COM MEMÓRIA  
DE FORMA FERROMAGNÉTICA**

Por

Ricardo Francisco Alves

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

**João Pessoa - Paraíba**

**fevereiro, 2018**

Ricardo Francisco Alves

**CARACTERIZAÇÃO TERMOMECAÂNICA E  
MAGNÉTICA DE UMA LIGA Ni-Mn-In COM MEMÓRIA  
DE FORMA FERROMAGNÉTICA**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

**Orientador:** Prof. Dr<sup>o</sup>. Dannel Ferreira de Oliveira

**João Pessoa - Paraíba**

**fevereiro, 2018**

A474c Alves, Ricardo Francisco.

CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA E MAGNÉTICA DE UMA LIGA  
Ni-Mn-In COM MEMÓRIA DE FORMA FERROMAGNÉTICA / Ricardo  
Francisco Alves. - João Pessoa, 2018.

81 f. : il.

Orientação: Dannel Ferreira de Oliveira.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Ligas de NiMnIn. 2. Ligas de Heusler. 3.  
Ultramicrodurez. 4. Ligas de Memória de Forma  
Ferrimagnéticas. I. Dannel Ferreira de Oliveira. II.  
Título.

UFPB/BC

# CARACTERIZAÇÃO TERMOMECAÂNICA E MAGNÉTICA DE UMA LIGA Ni-Mn-In COM MEMÓRIA DE FORMA FERROMAGNÉTICA

por

**RICARDO FRANCISCO ALVES**

*Dissertação aprovada em 23 de fevereiro de 2018*



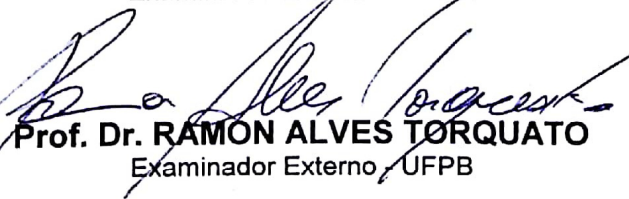
**Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA**  
Orientador – UFPB



**Prof. Dr. RODINEI MEDEIROS GOMES**  
Examinador Interno – UFPB



**Prof. Dr. TIBÉRIO ANDRADE DOS PASSOS**  
Examinador Externo – UFPB



**Prof. Dr. RAMON ALVES TORQUATO**  
Examinador Externo – UFPB

## **DEDICATÓRIA**

Este trabalho é dedicado à meus pais, João e Maria, ao meu irmão, José Luiz, a minha namorada, Marielly, e a todas aquelas pessoas que direta ou indiretamente estiveram presentes em todas as etapas deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao nosso Deus por mais esta oportunidade, aos meus pais Maria Leticia Barroso e João Francisco Alves e a meu irmão José Luiz Francisco Alves que souberam me conduzir para o bem.

A minha amada namorada Marielly Moura de Oliveira Batista, que soube transformar momentos de angustias em incentivos para um convívio melhor, pelo seu amor, companheirismos e apoio.

Ao Prof. Dr. Danniell Ferreira de Oliveira pela orientação, pelos valiosos ensinamentos técnicos, incentivo e amizade e por toda ajuda, na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Tadeu Antônio de Azevedo Melo pelas contribuições dadas ao trabalho e por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes, pela competência frente à coordenação da Oficina Mecânica do Centro de Tecnologia da UFPB.

Ao Prof. Dr. Tibério Andrade dos Passos e ao Prof. Dr. Ramon Alves Torquato pelas contribuições científicas.

Aos colegas do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), em especial a Cássio Alcântara, Rafael Caluete, Francisco Riccelly Feitosa, Prof<sup>a</sup> Dr. Danille Guedes pela colaboração, sugestões, ideias e ajuda durante todo esse tempo de trabalho.

Aos técnicos, André, Meison, Isaque, Arthu, Josivan, Airton.

À Universidade federal da Paraíba – Campus I e ao Prof. Dr. Jackson Guedes pelo apoio da infraestrutura do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) sem o qual este trabalho não seria possível. Aos que por ventura não fui capaz de lembrar, meu muito obrigado.

E ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio da bolsa durante os 24 meses de duração do Mestrado.

## RESUMO

As Ligas Com Memória de Forma Ferromagnética (LMFF) que podem ser controladas por campo magnético têm atraído consideravelmente o interesse para aplicações como atuadores magnéticos. As ligas do sistema Heusler NiMnGa apresentam uma grande deformação induzida por campo magnético, atingindo valores superiores a 10%. No entanto, existem alguns problemas na aplicação dessas LMFF, por exemplo, alto custo devido ao caro elemento constituinte Ga, bem como uma baixa temperatura de transformação martensítica ( $M_s$ ) e uma temperatura Curie ( $T_c$ ) abaixo de 100°C que são insuficientes para atuadores. Para contornar essa limitação, novos sistemas Heusler têm sido extensamente estudados nos últimos anos, dentre os quais podemos citar NiMnIn, NiMnSn e NiMnSb, entretanto, são extremamente frágeis, o que dificulta a quantificação do efeito memória de forma (EMF) e da superelasticidade (SE) para estas ligas pelos métodos ensaios mecânicos convencionais (tração e compressão). Uma alternativa para contornar essa dificuldade, seria o uso da nanoindentação instrumentada para obtenção das propriedades mecânicas (EMF, SE, módulo de elasticidade e dureza) destas ligas. Uma liga  $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$  foi produzida em um forno de indução sob atmosfera controlada. Após o processo de fundição a liga caracterizada microestruturalmente por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e magnetometria de amostra vibrante e mecanicamente através do ensaio ultramicrodureza com o penetrador Berkovich. Observou-se que a liga apresentou um desvio de composição com relação aos percentuais nominais. Através dos difratogramas de raios-X das amostras bruta de fusão e tratada termicamente, foi observado a presença das fases  $L2_1$  e  $Mn_3Ni_2In$ . Foi observado através dos resultados do DSC mostraram que o grau de homogeneidade química afeta as temperaturas de transição de fase. A partir das curvas de histerese magnética identificou-se que a amostrada bruta de fusão apresenta um comportamento ferromagnético, enquanto que a tratada termicamente apresentou tendência ao paramagnetismo (com resquícios de ferromagnetismo). Através dos ensaios de ultramicrodureza, observou-se que o tratamento térmico provocou uma diminuição no módulo de elasticidade e na dureza. Além disso, a liga tratada apresentou uma recuperação superelástica maior que a bruta de fusão.

**Palavras Chaves:** Ligas de NiMnIn, Ligas de Heusler, Ultramicrodureza, Ligas de Memória de Forma Ferrimagnéticas.

## ABSTRACT

Ferromagnetic Memory Leagues (LMFF) that can be controlled by magnetic field have attracted considerable interest for applications such as magnetic actuators. The alloys of the Heusler NiMnGa system show a high magnetic field induced deformation, reaching values higher than 10%. However, there are some problems in the application of these LMFF, for example, high cost due to the expensive constituent element Ga, as well as a low martensitic transformation temperature ( $M_s$ ) and a Curie temperature ( $T_c$ ) below 100 ° C which are insufficient for actuators. In order to circumvent this limitation, new Heusler systems have been extensively studied in recent years, among which we can mention NiMnIn, NiMnSn and NiMnSb, however, they are extremely fragile, which makes it difficult to quantify the shape memory effect (EMF) and superelasticity (SE) for these alloys by conventional mechanical testing methods (traction and compression). An alternative to overcome this difficulty would be the use of instrumented nanoindentation to obtain the mechanical properties (EMF, SE, modulus of elasticity and hardness) of these alloys. A Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>16</sub> alloy was produced in a controlled atmosphere induction furnace. After the casting process the alloy is characterized microstructurally by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and magnetometry of vibrating sample and mechanically through the ultramicrohardness test with the penetrator Berkovich. It was observed that the alloy showed a deviation of composition with respect to the nominal percentages. Through the X-ray diffractograms of the crude and heat treated samples, it was observed the presence of the phases  $L2_1$  and  $Mn_3Ni_2In$ . It was observed through the DSC results that the degree of chemical homogeneity affects the phase transition temperatures. From the magnetic hysteresis curves it was found that the gross sample of fusion presents a ferromagnetic behavior, whereas the thermally treated showed tendency to paramagnetism (with remnants of ferromagnetism). Through the ultramicrohardness tests, it was observed that the heat treatment caused a decrease in modulus of elasticity and hardness. In addition, the treated alloy presented a superelastic recovery greater than the crude melt.

Keywords: NiMnIn alloys, Heusler alloys, Ultramicro hardness, Ferrimagnetic shape memory alloys.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>17</b>
<b>1.1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>1.2 OBJETIVOS GERAIS</b> .....	<b>19</b>
<b>1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1.1 MATERIAIS INTELIGENTES</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1.2 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍCAS, ASPECTOS CRISTALOGRAFICOS E TERMODINÂMICOS</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1.3 EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1.4 EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA MAGNÉTICA</b> .....	<b>32</b>
<b>2.1.5 ENSAIO DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA</b> .....	<b>37</b>
<b>2.1.6 ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS EM LIGAS COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA, USANDO A TÉCNICA DA NANOINDENTAÇÃO</b> .....	<b>40</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>42</b>
<b>3.1 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>42</b>
<b>3.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIO - X E DIFRAÇÃO DE RAIO - X</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1.3 MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1.4 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1.5 ENSAIOS DE ULTRAMICRODUREZA DO TIPO CARGA - DESCARGA SEM CICLAGEM COM USO DO PENETRADOR BERKOVICH</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1.6 ENSAIOS DE ULTRAMICRODUREZA DO TIPO CARGA E DESCARGA COM CICLAGEM COM USO DO PENETRADOR BERKOVICH</b> .....	<b>45</b>

<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE NIMNIN.</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1.2 ENSAIO DE ULTRA MICRODUREZA</b> .....	<b>57</b>
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>72</b>
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>72</b>
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>73</b>
<b>CAPÍTULO 7</b> .....	<b>78</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>78</b>
Carta Cristalográfica Austenita L2 <sub>1</sub> .....	78
Carta Cristalográfica Mn <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Si .....	80

## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 -Modelo simplificado da transformação Martensitica. Fonte: Zapata, 2012	22
Figura 2.2 - Representação da mudança de forma associada com a transformação Martensita (plano de hábito formação); (a) monocristal da fase mãe inicial P, (b) superfície de relevo devido à transformação, (c) mudança na direção de uma linha reta sobre a transformação. Fonte: Andrade, Chandrasekaran, & Delaey, 1984.....	23
Figura 2.3 – Esta figura ilustra esquematicamente: (a) a deformação inicial da rede, (b) deformação por deslizamento, (c) e deformação por macla. Onde o S é a transformação de corte que está reduzindo Fonte: Andrade, Chandrasekaran, & Delaey, 1984. ....	24
Figura 2.4 - Representação esquemática das curvas de energia livre, tanto para a fase mãe quanto para a martensita, e sua relação com as temperaturas Ms e As. $\Delta T_s$ é a temperatura necessária para a transformação. Fonte: Otubo, 1996.....	25
Figura 2.5 – Ciclo de transformações martensiticas e suas temperaturas características de transformação. $\Psi$ representa o parâmetro genérico que varia durante a transição, Calorimetria, Deformação, Resistência eléctrica, etc,.....	26
Figura 2.6 - Diagrama de estado tensão-temperatura ( $\sigma,T$ ) para a transformação martensita-austenita. Fonte: Zapata, 2012.....	28
Figura 2.7 - Representação do sistema do processo de deformação associado com E.M.F. Fonte: Zapata, 2012.....	28
Figura 2.8 - Esquematização do efeito de memória de forma simples. Fonte: Paula, Canejo, Martins, & Braz Fernandes, 2004. ....	30
Figura 2.9 - Representação esquemática das variantes da martensita e a transformação inversa com o aquecimento. Adaptado de Otubo, 1996.....	30
Figura 2.10 - Temperaturas termoelásticas de um esquema de deformação em função da temperatura da amostra. Fonte: Gonzalez, 2002. ....	32
Figura 2.11 - Representação do efeito magnético da memória de forma. As setas dentro das variantes indicam a direção correspondente ao eixo de orientação da variante. Para uma anisotropia magneto-cristalina suficientemente grande na fase martensita, a aplicação de um campo magnético provoca rotações das variantes da martensita. Fonte: Zapata, 2012. ....	33
Figura 2.12 – a) Estruturas L2 <sub>1</sub> (full-Heusler) e C1b (semi-Heusler). No caso das Ligas semi-Heusler (XYZ), uma das sub-redes está com uma vacância. b) As três possíveis configurações de ocupação de Y e Z na sub-rede na estrutura de tipo B2 desordenada. Fonte: Zapata, 2012. ....	35

Figura 2.13 - Seção isotérmica do sistema ternário Ni-Mn-In em 773 K. FONTE: Ao, Liu, Li, Du, & Liu, 2015 .....	36
Figura 2.14 - Curva esquemática da carga aplicada (P) em função da profundidade de penetração (h). Fonte: Oliver & Pharr, 1992.....	38
Figura 2.15 -Representação esquemática da geometria da amostra, quando da aplicação da carga máxima e após a retirada da carga. Fonte: Oliver & Pharr, 1992. ....	38
Figura 2.16 - Indução de Berkovich de uma liga de SE NiTi e cobre (a) curvas de carga-deslocamento e (b) Grau de SE para NiTi (símbolos preenchidos) e Cu (símbolos sem preenchimentos). Fonte: Wangyang Ni, Cheng, & Grummon, 2003.....	41
Figura 3.1 - Metodologia para preparação e caracterização da liga de NiMnIn .....	43
Figura 4.1- Difratoograma da liga NiMnIn bruta de fusão.....	48
Figura 4.2 - Difratoograma da liga NiMnIn tratada. ....	49
Figura 4.3 - Calorimetria Diferencial de Varredura da liga de NiMnIn Bruta de fusão	50
Figura 4.4 - Calorimetria Diferencial de Varredura da liga de NiMnIn Tratada.....	51
Figura 4.5 a) – Micrografia da Liga NiMnIn.....	52
Figura 4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura da liga bruta de fusão a) e b) e da liga tratada termicamente c) e d). ....	54
Figura 4.7– Curva de Histerese magnética da liga bruta de fusão .....	55
Figura 4.8 - Curva de Histerese magnética da liga tratada.....	56
Figura 4.9 - Curva carga - descarga com ciclagem da liga bruta de fusão.....	57
Figura 4.10 - Curva carga - descarga com ciclagem da liga Tratada. ....	58
Figura 4.11 - Trecho inicial da curva de descarregamento para a curva carga-descarga da liga Bruta de Fusão. ....	59
Figura 4.12 - Trecho inicial da curva de descarregamento para a curva carga-descarga da liga Tratada. ....	59
Figura 4.13 - Variação do Módulo de elasticidade em relação a Carga com ciclagem da amostra Bruta de fusão. ....	61
Figura 4.14 - Variação do Módulo de elasticidade em relação a Carga com ciclagem da amostra Tratada. ....	62
Figura 4.15 - Variação da dureza em relação a carga com ciclagem da amostra bruta de fusão. ....	62
Figura 4.16 - Variação da dureza em relação a carga com ciclagem da amostra tratada. ....	63
Figura 4.17 - Curva carga - descarga sem ciclagem da liga bruta de fusão .....	64

Figura 4.18 - Curva carga - descarga sem ciclagem da liga Tratada à 900°C .....	64
Figura 4.19 –Relações do grau de recuperação elástica (superelasticidade) após o descarregamento em várias profundidades.....	66
Figura 4.20 - Variação do módulo de elasticidade em relação a carga sem ciclagem da liga bruta de fusão.....	67
Figura 4.21 - Variação da dureza em relação a carga sem ciclagem da liga bruta de fusão. ....	67
Figura 4.22 - Variação do módulo de elasticidade em relação a profundidade sem ciclagem da liga bruta de fusão. ....	68
Figura 4.23 - Variação da dureza em relação a profundidade sem ciclagem da liga bruta de fusão.....	68
Figura 4.24 - Variação do módulo de elasticidade em relação a carga sem ciclagem da liga tratada à 900°C.....	69
Figura 4.25 - Variação da Dureza em relação a Carga sem ciclagem da liga tratada à 900°C. ....	69
Figura 4.26 - Variação do módulo de elasticidade em relação a profundidade sem ciclagem da liga tratada à 900°C. ....	70
Figura 4.27 - Variação da Dureza em relação a profundidade sem ciclagem da liga bruta de fusão.....	70
Figura 4.28 - Curvas de carga-descarga da liga bruta de fusão sem ciclagem e com ciclagem para a carga de 1000 mN.....	71
Figura 4.29 - Curvas de carga-descarga da liga tratada sem ciclagem e com ciclagem para a carga de 1000 mN. ....	71

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Análise química da amostra bruta de fusão.....	47
Tabela 4.2 - Temperaturas de Transformações de Fases e Temperatura de Curie da liga NiMnIn .....	51
Tabela 4.3 – Propriedades Magnéticas em função da direção da aplicação do campo magnético .....	56
Tabela 4.4 - Valores médios obtidos para o módulo de elasticidade (GPa) com ciclagem da amostra bruta de fusão e tratada. ....	60
Tabela 4.5 - Valores médios obtidos para o módulo de elasticidade (GPa) sem ciclagem da amostra bruta de fusão. ....	65
Tabela 4.6 - Profundidades de indentações em função da carga para amostra bruta de fusão. ....	65
Tabela 4.7 - Profundidades de indentações em função da carga para amostra tratada...	65

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação (2.1).....	25
Equação (2.2).....	25
Equação (2.3).....	26
Equação (2.4).....	39
Equação (2.5).....	39
Equação (2.6).....	39
Equação (2.7).....	39
Equação (2.8).....	40
Equação (2.9).....	40
Equação (2.10).....	40
Equação (4.1).....	63

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_i$  – Temperatura inicial da transformação de martensita em austenita;

$A_f$  – Temperatura final da transformação de martensita em austenita;

$M_i$  – Temperatura inicial da transformação de austenita em martensita;

$M_f$  – Temperatura final da transformação de austenita em martensita;

$\beta$  – Fase InMn<sub>3</sub>;

L21 – Fase Austenita;

SMIT – Tensão de indução da martensita;

E – Módulo de elasticidade;

$h_c$  – Profundidade de contato;

$h_{m\acute{a}x}$  – Profundidade da superfície na situação de carregamento máximo;

$h_r$  – Profundidade da impressão residual;

$h_e$  – Deslocamento elástico durante processo de descarregamento;

P – carga de recuo; h – deslocamento do penetrador;

$h_f$  – deslocamento final do penetrador;

B e m – parâmetros determinados empiricamente;

A – Área projetada do indentador;

S – Rigidez no descarregamento;

$f(d)$  – Função de forma;

d – Diâmetro médio;

$E_{eff}$  – Módulo elástico efetivo;

$\nu$  – Coeficiente de Poisson da amostra;

H – Campo Magnético;

M – Magnetização;

$T_c$  – Temperatura de Curie;

EMF – Efeito de memória de forma;

LMFF – Liga com Memória de Forma Ferrimagnética;

DSC – Calorimetria diferencial de varredura;

DRX – Difração de Raio -X;

VSM – Magnetometria de amostra vibrante;

# CAPÍTULO 1

## APRESENTAÇÃO

### 1.1 INTRODUÇÃO

As ligas com memória de forma demonstram a capacidade de recuperar sua forma previamente definida, através de um tratamento termomecânico adequado. Dentro do grupo de ligas que apresentam a habilidade para recuperar a forma, estão às ligas com memória de forma magnética.

As Ligas com Memória De Forma Ferromagnética (LMFF) que podem ser controladas por campo magnético têm atraído consideravelmente o interesse para aplicações como atuadores magnéticos (Zhao et al., 2013). O efeito memória de forma nas ligas ferromagnéticas ocorre de forma reversível, quer pelo rearranjo de variantes de martensita, quer pela indução da transformação de fase austenita-martensita sob um campo magnético aplicado (Zhou, Giri, Cho, & Sohn, 2016).

Dentre as várias ligas LMFF, as do sistema Heusler NiMnGa apresentam uma grande deformação induzida por campo magnético, atingindo valores superiores a 10% (Sozinov, Likhachev, & Ullakko, 2002). No entanto, existem alguns problemas na aplicação desses FSMAs, por exemplo, alto custo devido ao caro elemento constituinte Ga, bem como uma baixa temperatura de transformação martensítica ( $M_i$ ) e uma temperatura Curie ( $T_c$ ) abaixo de 100°C que são insuficientes para atuadores com LEMF (Sutou et al., 2004). Para contornar essa limitação, novos sistemas Heusler têm sido extensamente estudados nos últimos anos, dentre os quais podemos citar NiMnIn, NiMnSn e NiMnSb (Sutou et al., 2004).

Recentemente as ligas Heusler Ni-Mn-In têm atraído interesse para aplicações como atuadores acionado magneticamente devido ao efeito memória forma magnética e como materiais funcionais na tecnologia de refrigeração magnética (Sánchez Llamazares et al., 2008)

Além das dificuldades já mencionadas para as ligas ferromagnéticas do sistema NiMnGa, todas as ligas policristalinas ferromagnéticas são extremamente frágeis. Este fato dificulta a quantificação do efeito memória de forma (EMF) e da superelasticidade (SE) para estas ligas pelos métodos ensaios mecânicos convencionais (tração e compressão). Uma alternativa para contornar essa dificuldade, seria o uso da

nanoidentação instrumentada para obtenção das propriedades mecânicas (EMF, SE, módulo de elasticidade e dureza) destas ligas.

A nanoidentação instrumentada tem sido amplamente utilizada como uma técnica quantitativa para a determinação de propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade desde o início dos anos 1990. Mais recentemente, a nanoidentação está sendo usada para investigar as propriedades das ligas com memória de forma como NiTi, CuAlNi, Cu-Zn-Al, Ni<sub>2</sub>MnGa, etc. Além disso, através dos resultados obtidos pelo ensaio de nanoidentação é possível elucidar o efeito de precipitados nas propriedades da transformação martensítica.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção das propriedades mecânicas (EMF, SE, módulo de elasticidade e dureza) via nanoidentação para uma liga NiMnIn bruta de fusão e tratada termicamente. Além disso, avaliamos a influência do tratamento térmico nas temperaturas de transformação martensítica, temperatura de Curie e nas propriedades magnéticas.

## 1.2 OBJETIVOS GERAIS

Aperfeiçoar o método de processamento das ligas ferromagnéticas com efeito de memória de forma Ni-Mn-In e apontar as propriedades mecânicas em si em pro da dificuldade de obtenção das ligas com Ga e estimar possíveis aplicações com os resultados obtidos.

### 1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a liga usando técnicas diferentes: calorimetria, estrutural e difração de raios-X.
- Determinar as mudanças microestruturais resultantes do Tratamento Térmico na liga.
- Determinar as temperaturas de transformação da liga Ni-Mn-In pós o Tratamento Térmico.
- Determinar a estrutura cristalina presente no material e o segunda fases obtidas depois da Fusão e do Tratamento Térmico.
- Determinar o efeito do Tratamento sobre as propriedades magnéticas da liga ferromagnética com efeito de memória de forma Ni-Mn-In.
- Determinar as mudanças de propriedades mecânicas através de Ultramicrodureza com endentação Berkovich resultantes do Tratamento Térmico na liga Ni-Mn-In.

## **CAPÍTULO 2**

### **2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1.1 MATERIAIS INTELIGENTES**

A procura por materiais que tenham a capacidade de reduzir custos e acelerar ou aperfeiçoar as operações tem sido cada vez maior. O avanço desses materiais é visto como a redução no espaço que ele ocupa (miniaturização), rapidez nas respostas dos comandos e bom rendimento energético. Entre os materiais capazes de causar estes tipos de melhoria, estão as ligas com memória de forma que podem funcionar com sensores e/ou atuadores (Oliveira, 2009).

Ligas com memória de forma são materiais denominados inteligentes ou entre outras palavras, materiais avançados, por ter sua obtenção de maneira não convencional, necessitando de conhecimentos prévios e técnicas específicas para a sua obtenção. Estes materiais apresentam uma series de aplicações fundamentadas em suas propriedades. Na área da Engenharia de Materiais, estas ligas despertam o interesse de diversas aplicações como atuadores mecânicos, sendo estas:

- Componentes de automontagem;
- União de materiais (Luvas para tubulações, rebites para placas metálicas);
- Sistemas de comando térmico;
- Aplicações biomédicas (Sistemas ortopédicos e odontológicos);
- Interruptores elétricos acionados termicamente (Termostato);
- Disjuntores Termomagnéticos

A habilidade deste material de recuperar deformações automaticamente quando sujeitas a variação nas temperaturas de trabalho e ou de campos magnéticos externos, é oriunda da transformação de fase martensítica na qual o material sofre, ou seja, após serem deformados no estado martensítico, voltam ao estado ou forma original quando aquecidos acima a temperatura  $A_f$  (temperatura de final da transformação da martensita em austenita) ou com aplicação de campo magnético externo.

#### **2.1.2 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍCAS, ASPECTOS CRISTALOGRAFICOS E TERMODINÂMICOS**

Este tema, trata as mudanças de fases onde os atomos não realizam movimento de longo alcance na direção do fluxo difusivo. O caso a considerar, é que alcançam menos

do que a distância interatômica e mantem sua relação com os vizinhos durante a mudança de fase. Quando isso acontece, é dito que uma transformação martensítica ocorre, o que é equivalente à deformação da rede cristalina da matriz, o produto é chamado de “martensite”.

### **2.1.2.1 Introdução E Características Gerais**

Apenas dois tipos de transformações de fase ocorrem no estado sólido: difusora e não-difusora. Difusora é uma na qual uma nova fase pode ser formada apenas pelo movimento de átomos sobre distâncias relativamente grandes. Isto é, há difusão e alteração da composição química.

O não-difusivo não executa movimentos de longo alcance, os átomos se movem de uma forma coordenada de uma matriz a uma fase resultante, alcança distâncias mais curtas do o tamanho do parâmetro de rede.

Assim, uma maior estabilidade, mas nenhuma alteração na composição química da estrutura da rede do cristal mãe para a estrutura cristalina formada.

O nome martensita é devido ao científico Alemão Adolf Martens. Foi usado originalmente para descrever microconstituintes duros, encontrado em aços endurecidos. Outros materiais (aparte os aços) são conhecidos por exibir o mesmo tipo de transformação de fazer martensítica em estado sólido. Ocorre, em ligas não ferrosas, metais puros, cerâmicos, minerais, compostos inorgânicos, gases solidificados e polímeros.

Tem sido reconhecido que as transformações martensíticas não são difusoras; isto é, porque a martensita pode crescer a temperaturas inferiores a 100 K em que a mobilidade dos átomos é desprezível. Isto não implica que todas as transformações martensíticas ocorrem a baixas temperaturas; muitas podem ocorrer em altas temperaturas e são também não difusivas. A martensita pode crescer com uma rapidez de velocidade de 1000 m/s, rapidez que é inconsistente com a difusão de átomos. Em muitos dos casos, a martensita que é obtida depende da temperatura de partida da transformação, mais que do tempo para essa temperatura, neste caso, a transformação é chama de atérmica.

Tal como referido por J. W. Christian em 1970, a cinética total de uma reação martensítica depende das etapas de nucleação e de crescimento, mas irá ser dominado, em grande parte com a lentidão dos dois. Transformações martensíticas não obedecem a teoria clássica da nucleação (et. al. Zapata, 2012)

### 2.1.2.2 Aspectos Cristalográficos

A definição de transformação martensítica mais admitida é a publicada por (Olson, G. B.; M, 1981). Que é definido como “uma transformação não difusiva, de primeira ordem, com uma deformação homogênea na rede cristalina, principalmente, por uma deformação cortante”. Eles executam um movimento átomos cooperativamente, muitas vezes por meio de um mecanismo de corte. A Figura 2.1 mostra esquematicamente esta transformação, em que a martensita na região A e B têm a mesma estrutura, mas as orientações são diferentes, esta distinção é nomeada como variantes de martensita. Normalmente, a fase de matriz (uma fase de alta temperatura, chamada de austenita) é cúbica, e a martensita (fase baixa temperatura) tem uma simetria menor.

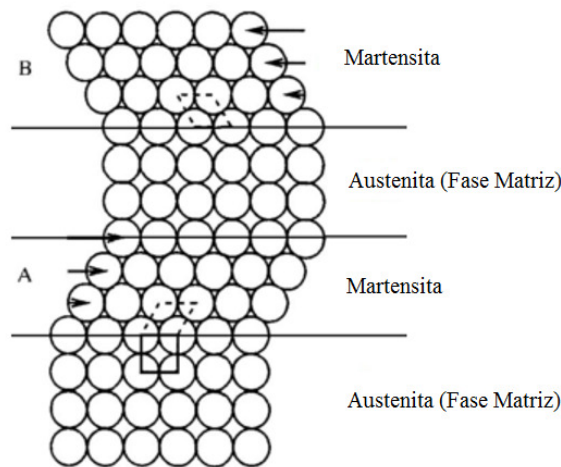


Figura 2.1 -Modelo simplificado da transformação Martensitica. Fonte: Zapata, 2012

Desta maneira, a transformação da austenita em martensita se realiza em duas partes: por deformação da rede cristalina e por cisalhamento invariante da rede.

A primeira parte, a deformação da rede cristalina é uma deformação homogênea, que consiste em movimentos atômicos necessário para produzir uma nova estrutura a partir da antiga, camadas de átomos se movem há uma distância pequena (deformando somente a rede), embora exista um outro caso em que a rede de átomos não se move, apenas átomos dentro células unitárias, devido a um movimento coordenado.

Para a segunda parte de cisalhamento (tensão cortante) da rede invariante é um passo de acomodação, onde a estrutura resultante (Martensita) que se produz, frequentemente tem diferente forma e volume que a austenita circundante. Assim, a

martensita que se forma pode implicar, em uma mudança de volume e forma (caso dos aços) ou única alteração de forma (ligas com memória de forma).

O mecanismo de transformação é diferente de uma liga para outra e é sempre possível criar uma Martensita por combinação de deformação, contração e corte em determinadas direções (Fremont & Miyazaki, 1996; Porter & Easterling, 1992).

A partir de um monocristal de austenita se podem formar 24 variantes de martensita. Estas variantes se diferenciam pela orientação de seu plano hábito e a direção de corte (Wayman, 1964), esse plano hábito origina na interface de austenita-martensita (escala microscópica), que é um plano invariante (Figura 2.2).

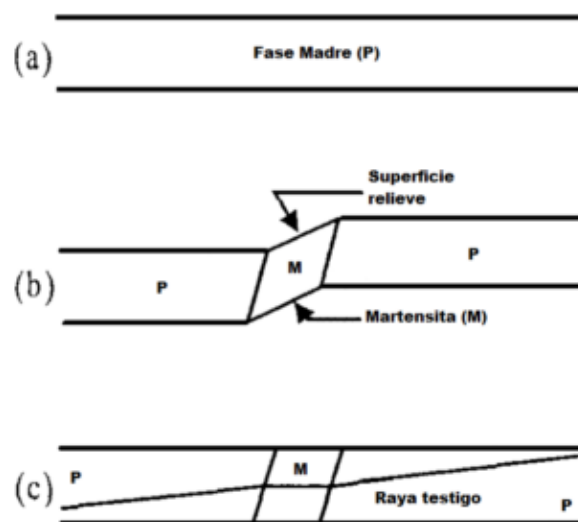


Figura 2.2 - Representação da mudança de forma associada com a transformação Martensita (plano de hábito formação); (a) monocristal da fase mãe inicial P, (b) superfície de relevo devido à transformação, (c) mudança na direção de uma linha reta sobre a transformação. Fonte: Andrade, Chandrasekaran, & Delaey, 1984.

Na primeira passagem da Figura 2.2, a transformação martensítica se assemelha a um corte paralelo ao plano do hábito, como uma única plaquinha que aparece no monocristal de austenita (Andrade et al., 1984). As variantes martensitas são equiprováveis na sua formação, de tal forma que compensam suas respectivas deformações sob o efeito de tensões internas. Este grupo de 24 variantes chamadas autoacomodantes gera uma transformação sem deformação macroscópica significativa. Essas deformações podem assumir a forma de deslizamento por macla (Figura 2.3 (c)).

Onde maclado é incapaz de acomodar mudanças de volume, mas pode acomodar mudanças de maneira reversível. E a deformação deslizando é um processo permanente e comum na maioria das martensitas.

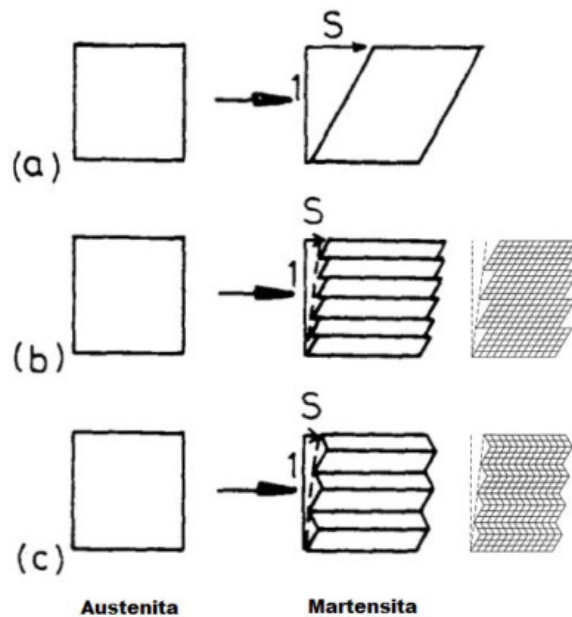


Figura 2.3 – Esta figura ilustra esquematicamente: (a) a deformação inicial da rede, (b) deformação por deslizamento, (c) e deformação por macla. Onde o S é a transformação de corte que está reduzindo Fonte: Andrade, Chandrasekaran, & Delaey, 1984.

Para que a o efeito de memória ocorra de modo significativo, necessita-se que a acomodação seja completamente reversível, em outras palavras, a macla deve ser o processo de acomodação predominante na estrutura.

### 2.1.2.3 Princípios Termodinâmicos (Nucleação e Crescimento)

A transformação martensítica é uma transição termodinâmica de primeira ordem, no sentido de que o calor é liberado na sua formação, há uma histerese térmica associada, possui temperaturas características que definem os pontos inicial e final da formação de martensita e austenita e existe uma faixa de temperatura na qual a austenita e martensita coexistem. As temperaturas de transformação são:

- Ms: Temperatura em que a transformação para martensita começa.
- Mf: Temperatura na qual a transformação para martensita termina.
- As: Temperatura em que a transformação para austenita começa.
- Af: Temperatura em que a transformação para austenita termina.

Uma vez que não há alteração na composição química durante a transformação martensítica, o material pode ser estudado como um sistema de um componente, então as curvas de energia livre de Gibbs ( $G$ ), tanto a fase mãe (austenita) como a fase de martensita em função da temperatura pode ser representada pela seguinte Figura 2.4.

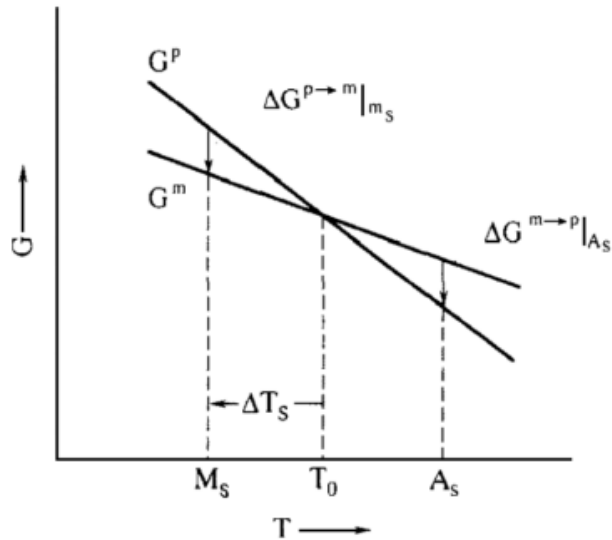


Figura 2.4 - Representação esquemática das curvas de energia livre, tanto para a fase mãe quanto para a martensita, e sua relação com as temperaturas  $M_s$  e  $A_s$ .  $\Delta T_s$  é a temperatura necessária para a transformação. Fonte: Otubo, 1996.

Onde  $T_0$  representa a temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as fases e se calcula por:

$$T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_s) \quad \text{Equação (2.1)}$$

e a força eletromotriz para a nucleação da Martensita é dada por:

$$\Delta G^{p \rightarrow m}|_{M_s} = G^m - G^p \quad \text{Equação (2.2)}$$

Onde  $G^m$  e  $G^p$  representa a energia livre de Gibbs para a Martensita e a Austenita, respectivamente. O mesmo argumento se aplica para a transformações inversa. Assim, a mudança de energia livre de Gibbs de uma transformação Martensita, se escreve da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad \text{Equação (2.3)}$$

Onde  $\Delta G_c$  é um termo de energia química que origina da mudança estrutural da fase austenita para a martensita,  $\Delta G_s$  é um termo de energia superficial entre a austenita e a martensita localizada na interface,  $\Delta G_e$  é um termo de energia elástica produzido pela Martensita, onde  $\Delta G_{nc}$  é um termo de energia não química, que na maioria das transformações martensíticas é tão grande como o  $\Delta G_c$ .

Portanto, é necessário um resfriamento  $\Delta T_s$  para a nucleação da martensita e também um  $\Delta T_s$  superaquecimento para o retorno da transformação (como se vê na figura 4). Por esta razão,  $M_s$  não é o mesmo que o  $M_f$ , uma vez que a energia elástica em torno da martensita se opõe ao próprio crescimento, a menos que seja fornecida uma força motriz (por exemplo, resfriamento).

Desta forma, a transformação martensítica é classificada como termoelástica e não-termoelástica, e é diferenciada pela histerese de transformação térmica. A largura do ciclo de histerese é o produto da barreira de energia que deve ser superada para iniciar a transformação. A transformação termoelástica é caracterizada por ter uma pequena histerese e não-termoelástica por uma grande histerese (ver figura 2.5).

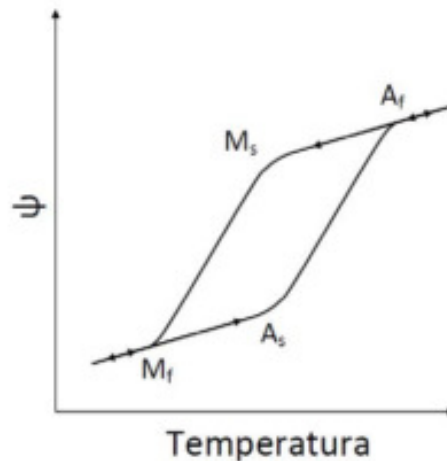


Figura 2.5 – Ciclo de transformações martensíticas e suas temperaturas características de transformação.  $\Psi$  representa o parâmetro genérico que varia durante a transição, Calorimetria, Deformação, Resistência eléctrica, etc,

No caso da transformação termoelástica, a força motriz é muito pequena e a interface entre austenita e martensita é muito móvel no resfriamento e aquecimento, esta transformação é cristalogicamente reversível no sentido de que a martensita é revertida para a fase mãe (austenita) na orientação original.

Para a transformação não-termoelástica, a força motriz é muito grande em comparação a termoelástica e a interface entre austenita e martensita é imutável uma vez que a martensita cresce para um tamanho crítico, de modo que a transformação inversa ocorre pela re-nucleação da fase mãe (austenita), então a transformação inversa não é reversível. O fenômeno da memória da forma e da superelástica são geralmente caracterizados por transformações termoelásticas.

### **2.1.3 EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA**

O termo efeito de memória de forma refere-se ao comportamento de determinados materiais de “gravar” um determinado formato, mesmo sendo submetidos a deformações severas. Uma liga com memória de forma pode também ser definida como um material que há formação de martensita termoelástica. Neste caso a liga sofre uma transformação martensítica que viabiliza a de formação por um mecanismo de maclação, abaixo da temperatura de transformação martensítica.

Um material com memória de forma caracteriza-se essencialmente por um diagrama tensão-temperatura ( $\sigma$ - $T$ ) do tipo do que está representado na Figura 2.6. Abaixo da linha  $M_f$ - $M_f'$ , o material está no estado austenítico quaisquer que sejam os valores de  $\sigma$  e de  $T$ . Acima da linha  $M_f$ - $M_f'$ , o material encontra-se no estado martensítico. Entre as duas condições, o material encontra-se num estado bifásico (austenita + martensita) (Otubo, 1996).

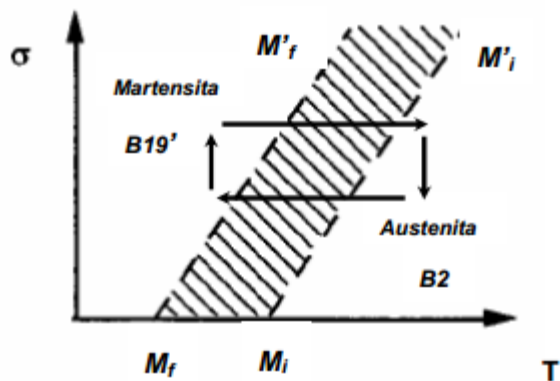


Figura 2.6 - Diagrama de estado tensão-temperatura ( $\sigma, T$ ) para a transformação martensita-austenita. Fonte: Zapata, 2012.

Para melhor compreensão do processo, considere um monocristal de martensita obtido a partir da deformação abaixo da temperatura  $M_f$ . No aquecimento, o monocristal de martensita transforma-se em monocristal de austenidade orientação única, restaurando a forma ou tamanho original. A Figura 2.7 mostra o sistema de todo o processo do efeito de memória de forma.

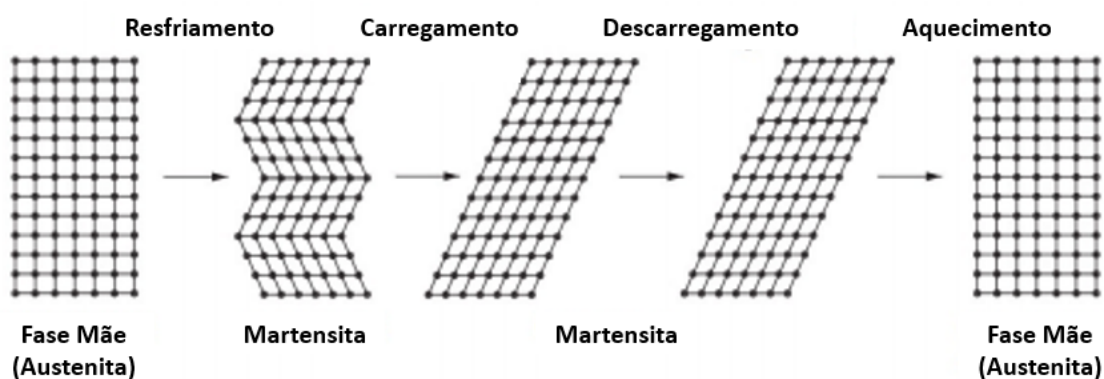


Figura 2.7 - Representação do sistema do processo de deformação associado com E.M.F. Fonte: Zapata, 2012.

A seguir será descrito o efeito de memória simples: quando o efeito de memória de forma se manifesta somente durante o aquecimento e o efeito de memória de forma duplo: quando o efeito se manifesta também durante o resfriamento.

### 2.1.3.1 Comportamento termomecânico

As ligas com memória de forma apresentam um comportamento completamente diferente dos materiais habituais. As propriedades termodinâmicas, no entanto, dependem

de certas condições como a fase inicial (temperatura inicial), tensões aplicadas, deformações e mecanismos de estabilização. O efeito de memória de forma pode ser dividido em efeito de memória de forma Simples e efeito de memória de forma reversível.

### **2.1.3.2 O efeito de memória de forma simples**

O efeito de memória de forma pode ser representado de acordo com a Figura 2.8.

a) A amostra é inicialmente resfriada a uma temperatura inferior à  $M_f$  (fim da transformação martensítica). A transformação da martensita é realizada por autoacomodação das variantes, macladas entre si de modo a minimizarem a mudança de forma.

b) A amostra é então deformada a baixas temperaturas. O efeito das tensões sobre a amostra martensítica dá origem a um processo de reorientação das variantes martensíticas. Dentro desse mecanismo, a deformação observada é resultante do deslocamento das interfaces martensita/martensita. No caso das martensitas induzidas por deformação, ou quando uma estrutura autoacomodante é sujeita a uma deformação, a variante que mais favoravelmente possa ser induzida a formar-se originando a deformação mais significativa segundo a direção da solicitação aplicada, será aquela que vai ser estabilizada e que se tornará, por isso, dominante na configuração final. A amostra martensítica permanece deformada após o descarregamento.

c) Quando a amostra é aquecida a uma temperatura  $T > A_f$  ( $A_f$ : fim da transformação austenítica), a martensita orientada é totalmente transformada em austenita (transformação inversa), e a amostra retoma a sua forma inicial (Paula, Canejo, Martins, & Braz Fernandes, 2004)

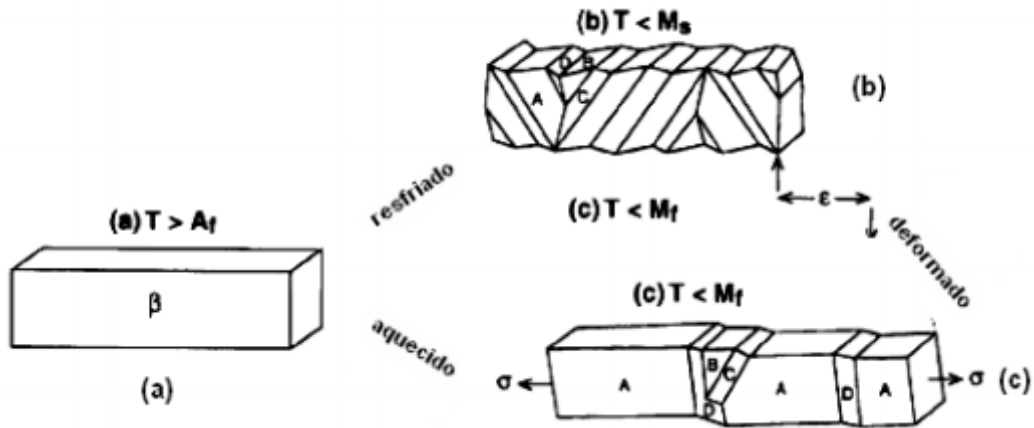


Figura 2.8 - Esquemática do efeito de memória de forma simples. Fonte: Paula, Canejo, Martins, & Braz Fernandes, 2004.

A Figura 2.9, mostra esquematicamente o ciclo completo de transformação baseado num hipotético cristal bidimensional. Na parte superior no centro, tem-se o monocristal no estado austenítico de alta temperatura. Ao ser resfriado, cria-se um monocristal de martensita com duas variantes, como mostrado no canto inferior direito. Nesta etapa não ocorre mudança de forma macroscópica, com a aplicação da tensão há a movimentação da interface entre as duas variantes. O resultado é uma deformação  $\epsilon$ , como mostrado na parte inferior no centro, o alívio da tensão praticamente não provoca mudança de forma mantendo as variantes da martensita inalteradas no canto inferior esquerdo. Com o aquecimento acima da temperatura  $A_i$ , tem-se início a reversão da martensita para austenita e, na temperatura  $A_f$ , a recuperação de forma é completa e a estrutura é totalmente austenítica. (Otubo, 1996).

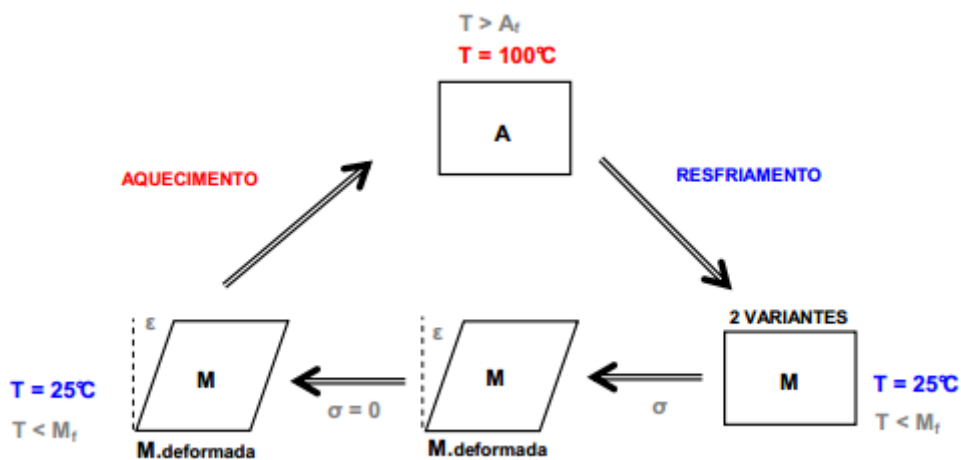


Figura 2.9 - Representação esquemática das variantes da martensita e a transformação inversa com o aquecimento. Adaptado de Otubo, 1996.

### 2.1.3.3 Efeito de memória de forma reversível

A transformação martensítica é caracterizada pela histerese de transformação onde existe uma diferença entre o início da temperatura de transformação direta ou martensita ( $M_s$ ) e o início de transformação reversa ou austenita ( $A_s$ ). A histerese é quantificada pela diferença entre as temperaturas na qual 50% do material é transformado em austenita no aquecimento e 50% transformado em martensita no resfriamento.

Em algumas ligas é possível induzir o efeito de memória de forma duplo. Esse efeito corresponde a uma mudança de forma espontânea e reversível durante o curso da transformação martensítica induzida termicamente, sem a aplicação de solicitações externas como mostrado na Figura 2.10. Este comportamento pode ser obtido após um tratamento termomecânico, que podemos chamar de tratamento termomecânico de educação. Normalmente consiste na repetição de ciclos térmicos sob carregamento estático entre as temperaturas de transformação críticas. Um material dotado do efeito memória de forma e treinado para apresentar o efeito memória de forma reversível apresentará em uma temperatura  $T > A_f$  uma deformação  $\epsilon_T$ , enquanto que em uma temperatura  $T < M_f$  uma deformação nula.

Durante o aquecimento:  $A_s$  representa o início da transformação austenítica e  $A_f$  o fim da transformação austenítica.

Durante o resfriamento:  $M_s$  representa o início da transformação martensítica e  $M_f$  o fim da transformação martensítica. Dentre alguns tipos de tratamentos termomecânicos de educação estão os ciclos térmicos sobre carregamento, estabilização da martensita induzida por carregamento e ciclos de deformação em fase austenítica. Tendo em vista a obtenção do efeito de memória de forma duplo, estes tratamentos baseiam-se na introdução de defeitos microestruturais, que induzem concentrações de tensões. Estas tensões são responsáveis pelo crescimento das plaquetas de martensita segundo certas direções preferenciais, durante o arrefecimento, resultando numa mudança de forma global mais acentuada segundo essa mesma direção (Mañosa et al., 2010).

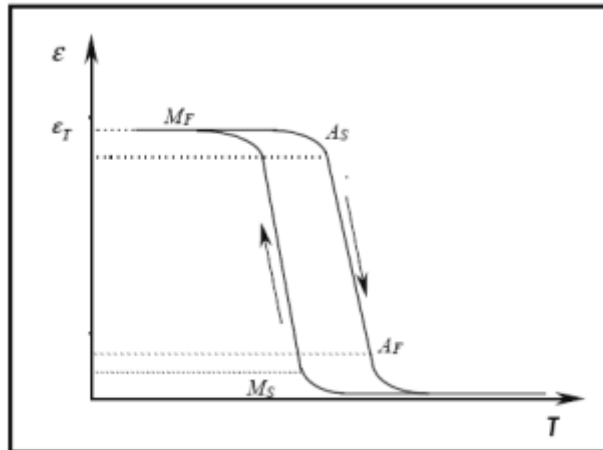


Figura 2.10 - Temperaturas termoelásticas de um esquema de deformação em função da temperatura da amostra. Fonte: Gonzalez, 2002.

#### 2.1.4 EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA MAGNÉTICA

O efeito de um campo magnético nas dimensões de um material magnético é uma consequência da interação entre estrutura e graus de liberdade magnéticos.

Essa interação, que está presente em todos os materiais magnéticos, resulta em pequenas mudanças nas dimensões da célula unitária (magneto estricção).

Os efeitos associados à memória da forma magnética são originários de um mecanismo diferente. Neste caso, ocorre um acoplamento magneto de escala mesoscópica que causa a mudança de comprimento devido à reorientação das variantes martensíticas sob um campo externo aplicado.

Essa deformação alcançada (cerca de 10%) por este mecanismo é uma ordem de grandeza maior do que aquela que corresponde à magnetostricção "tradicional". As ligas com memória de forma magnética são ligas com memória de forma no sentido convencional. A característica extra é que existe um grau de liberdade a mais (o campo magnético), além de temperatura e esforço, que podem ser ajustados para alcançar o efeito funcional desejado. A Figura 2.11 mostra esse mecanismo.

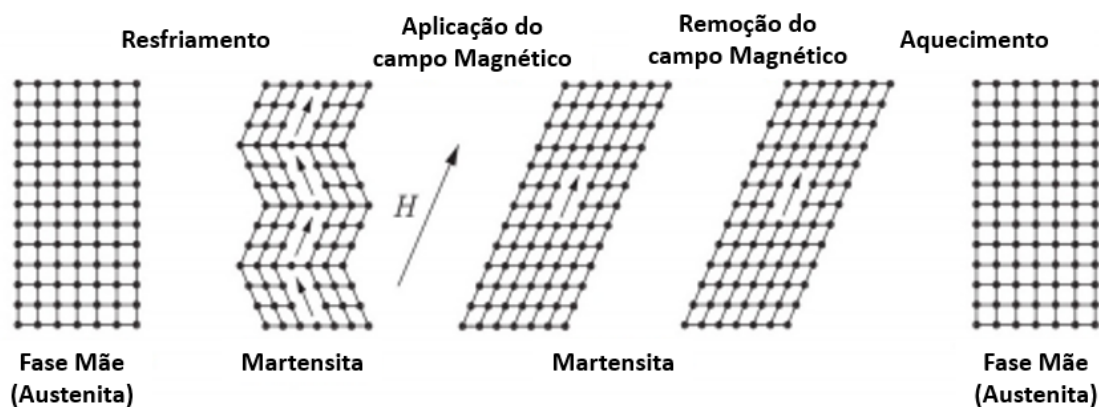


Figura 2.11 - Representação do efeito magnético da memória de forma. As setas dentro das variantes indicam a direção correspondente ao eixo de orientação da variante. Para uma anisotropia magneto-cristalina suficientemente grande na fase martensita, a aplicação de um campo magnético provoca rotações das variantes da martensita. Fonte: Zapata, 2012.

Conforme explicado na seção de memória de forma, no estado martensítico, a amostra é heterofásica composta por diferentes variantes de martensita relacionadas entre si (domínios estruturais). Por simplicidade nas ilustrações, apenas duas dessas variantes são mostradas na figura 2.11. Abaixo da temperatura Curie existem domínios magnéticos em cada variante de Martensita com a magnetização apontando ao longo do eixo preferencial, que são organizadas de tal forma que minimizam a energia magnetostática.

Ao aplicar um campo magnético, os momentos magnéticos tendem a alinhar ao longo do campo aplicado e se a anisotropia magnética é fraca, os momentos magnéticos girarão em cada variante de martensita para alinhar com o campo. Isso resultará em uma mudança imperceptível nas dimensões da amostra, diferente das correspondentes da magnetostricção tradicional.

No entanto, se a anisotropia magnética é grande, a rotação de domínios campos magnéticos exigirão um aumento significativo na energia magnética.

Se fosse dada energia suficiente para mover variantes vizinhas, essa energia causaria uma rotação dos domínios estruturais de tal maneira que os eixos preferenciais estariam alinhados com o campo magnético aplicado.

Que neste caso, a rotação das variantes de martensita é realizada pela diferença na energia de Zeeman entre as variantes, e o resultado é uma mudança significativo nas dimensões da amostra (Zapata, 2012).

Neste processo, o campo magnético desempenha o papel como o estresse mecânico em ligas com memória de forma tradicional, no sentido de que a aplicação de uma força externa causa uma grande deformação. A remoção do campo magnético e o aquecimento da liga acima da temperatura reversa de transformação martensítica fazem desaparecer todas as variantes de martensita, recuperando assim a forma original.

Quando o campo magnético é aquele que deforma a liga (que é magnética) e consegue a transformação martensítica, é classificada como memória magnética ("Magnetic Shape Memory", sigla em inglês).

#### **2.1.4.1 Ligas Tipo Heusler**

Os compostos "Heusler" têm uma longa história em materiais magnéticos, começando há mais de 100 anos com a detecção do composto metálico  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  por F. Heusler, é relatado que a adição de elementos Al, In, Sn, Sb ou Bi converte as ligas de Cu-Mn em material ferromagnético, embora a liga não contém nenhum elemento ferromagnético (Zapata, 2012). Naquele momento, a coisa mais interessante desta liga é que representou o primeiro composto metálico de transição com rotações de Mn ordenadas de forma ferromagnética. Mais tarde, tornou-se uma nova classe de liga ternária metálica isoestrutural (que deu origem ao nome dos compostos do tipo Heusler) com a composição geral  $\text{X}_2\text{YZ}$ , onde X denota um elemento de metal de transição (como Ni, Co, Fe ou Pt) E é um segundo elemento metálico de transição (como Mn, Cr ou Ti) e Z é um átomo do 3º, 4º ou 5º grupo da tabela periódica (como In, Al, Ge, Sn ou Sb). Que ao longo dos anos, foi possível estabelecer uma relação entre composição, ordem química e propriedades magnéticas. A estrutura de cristal de  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  é cúbica com três diferentes modificações estruturais:

- Em alta temperatura, a estrutura cristalina é CCC com ocupação aleatória dos átomos de Cu, Mn e Al nos sítios da rede de uma rede CCC simples, com parâmetro de rede  $a = 0,297 \text{ nm}$ .
- A baixa temperatura, a estrutura de cristal de equilíbrio é a CFC, com o grupo espacial L21, com um parâmetro de rede  $a = 0,595 \text{ nm}$ , que é o dobro comparado ao da fase CCC de alta temperatura.
- Para valores intermediários, uma estrutura cristalina é formada com simetria B2, possui o mesmo parâmetro de rede que a fase L21, mas na sua célula unitária os átomos de Mn e Al são distribuídos aleatoriamente e o Cu é ordenado.

Também foram descobertos compostos com uma composição geral de XYZ, que foram nomeados como ligas semi-Heusler. Estudos experimentais mostraram que a maioria dos compostos Heusler são ordenados ferromagneticamente para uma determinada composição estequiométrica e verificou-se que tanto a estrutura cristalina, composição e tratamento térmico são importantes na determinação de propriedades magnéticas.

A estrutura de Heusler consiste essencialmente na combinação ordenada de dois compostos binários B2, XY e XZ. Ambos os compostos podem ter a estrutura de cristal de tipo CsCl, por exemplo CoMn e CoAl formam Co<sub>2</sub>MnAl. Assim, a capacidade dos compostos para formar estruturas tipo B2 indica a possibilidade de formar novos compostos Heusler. Na sua composição estequiométrica, as ligas de full-Heusler com X<sub>2</sub>YZ e o semi-Heusler com XYZ cristalizam nas estruturas L2<sub>1</sub> e C1<sub>b</sub>, respectivamente, ver figura 2.12.

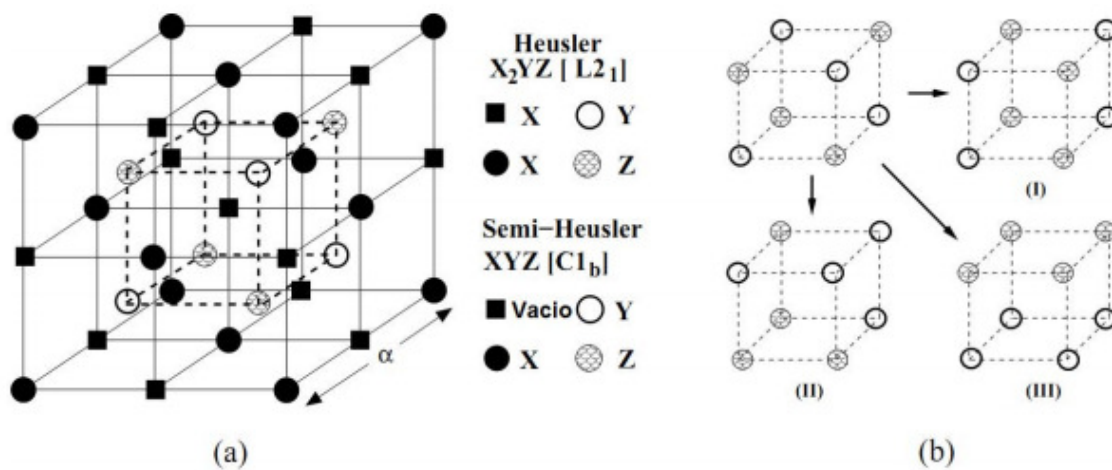


Figura 2.12 – a) Estruturas L<sub>21</sub> (full-Heusler) e C<sub>1b</sub> (semi-Heusler). No caso das Ligas semi-Heusler (XYZ), uma das sub-redes está com uma vacância. b) As três possíveis configurações de ocupação de Y e Z na sub-rede na estrutura de tipo B2 desordenada. Fonte: Zapata, 2012.

#### 2.1.4.2 Ligas De Memória De Forma Ferrimagnéticas Do Sistema Ni-Mn-In

Desde 2004, as ligas ternárias no sistema Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>In<sub>x</sub> com 15 ≤ x ≤ 16, atraíram atenção considerável porque apresentam transformação martensítica e efeito de memória magnética de forma. Dando lugar a funcionalidades interessantes, tais como superelasticidade magnética, alta magnetorresistência, efeito magnetocalórico direto e inverso e viés de troca. Tornando-os materiais de grande interesse tecnológico para o desenvolvimento de atuadores, sensores e substâncias de trabalho para tecnologia de

refrigeração magnética (Planes, Mãosa, & Acet, 2009; Wang et al., 2008). As ligas  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  são classificadas nas chamadas ligas Heusler.

Embora tenham sido relatadas muitas propriedades interessantes que acompanham esta transformação única listada acima, foram estabelecidas poucas pesquisas de diagrama de fases que abrangem toda a gama no sistema ternário de Ni-Mn-In. Embora Miyamoto, Nagasako, & Kainuma, 2013. investigaram a seção isotérmica em 850 C e 700 C recentemente, as informações sobre o diagrama de fase em 773 K são desconhecidas. A Figura 2.13 mostra o digrama ternário do sistema NiMnIn.

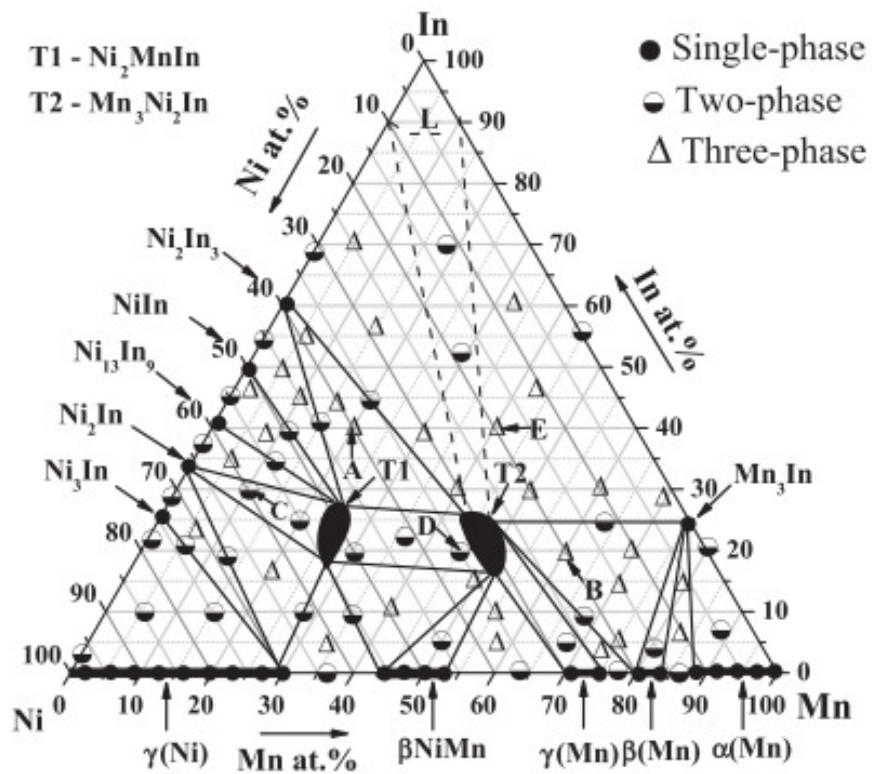


Figura 2.13 - Seção isotérmica do sistema ternário Ni-Mn-In em 773 K. FONTE: Ao, Liu, Li, Du, & Liu, 2015

### 2.1.5 ENSAIO DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Desde a década de 90 a nanoindentação tem sido amplamente usada em ensaios de dureza para avaliação do comportamento mecânicos de diversos materiais, tais como os metais (Strange & Varshneya, 2001).

A nanoindentação é uma técnica desenvolvida para avaliar as propriedades elásticas e plásticas mecânicas de diversos materiais em escala muito pequenas (Bončina, Čekada, Markoli, & Zupanič, 2010).

Esta técnica pode ser usada para medir propriedades mecânicas de filmes finos e camadas superficiais de diversos materiais (MICHÉL, 2005; Oliver & Pharr, 1992).

Podem-se avaliar através destes ensaios, medidas de dureza e do módulo de elasticidade de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Tanto a dureza quanto o módulo de elasticidade, podem ser obtidos através da curva de carregamento e descarregamento (SILVA, 2005).

Dessa forma, a técnica da nanoindentação pode avaliar propriedades mecânicas dos materiais dúcteis e também frágeis a nível de escalas nanométricas (Gall & Maier, 2002).

Os resultados quantitativos obtidos nos testes de indentação eram de difíceis interpretação, porém com os modelos matemáticos que surgiram com o passar do tempo, facilitaram a interpretação dos resultados (Doerner & Nix, 1986) .

A ultramicrodureza consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material, de forma que a profundidade de penetração e a força aplicada sejam medidas. A escala de penetração é da ordem nanométrica e os resultados obtidos são apresentados em um gráfico de carregamento-descarregamento em função da penetração (MICHÉL, 2005).

Cai, Li, Liu, & Chen, 2011 em estudos de nanoindentação com uma liga TiAlV, observaram que os valores de dureza e módulo de elasticidade são pouco influenciados pela velocidade de carregamento do ensaio.

Para materiais com comportamento elástico-plástico, como as ligas com memória de forma, o gráfico terá um comportamento semelhante:

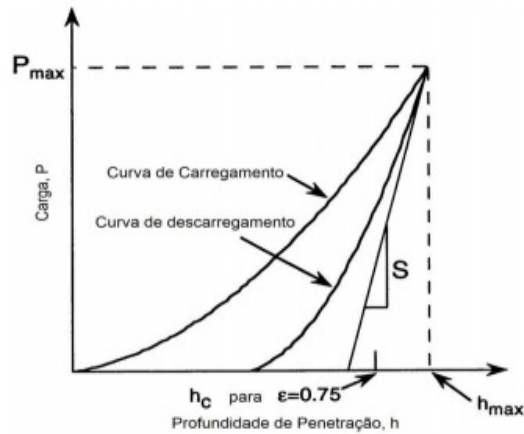


Figura 2.14 - Curva esquemática da carga aplicada (P) em função da profundidade de penetração (h). Fonte: Oliver & Pharr, 1992.

Ao aplicar a carga sobre o material, a amostra passa a mostrar uma geometria de acordo com o indentedor utilizado. A Fig. 2.14 apresenta essa geometria e os parâmetros obtidos com o ensaio.

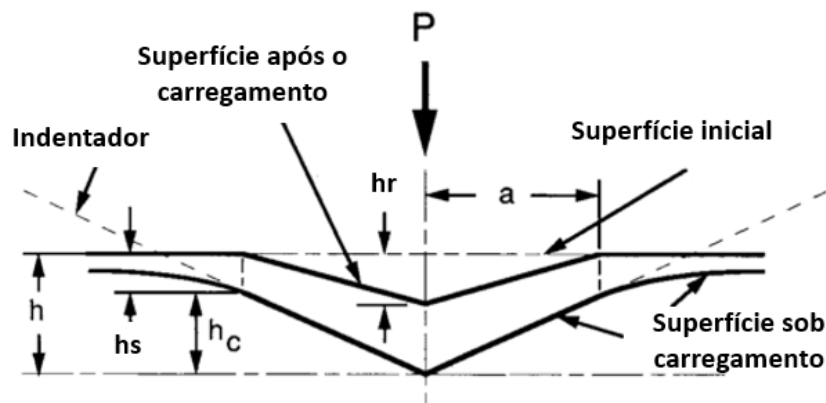


Figura 2.15 -Representação esquemática da geometria da amostra, quando da aplicação da carga máxima e após a retirada da carga. Fonte: Oliver & Pharr, 1992.

Onde:

- $h_c$ : Profundidade de contato;
- $h$ : Profundidade da superfície na situação de carregamento máximo;
- $h_r$ : Profundidade da impressão residual;
- $h_s$ : Deslocamento da superfície da área de contato;

A análise dos dados em um ensaio de ultramicrodureza foi proposta por OLIVERPHARR (1998). O primeiro passo é o ajuste da curva de descarregamento, dada pela seguinte equação:

$$P = B(h - h_f)^m \quad \text{Equação (2.4)}$$

Onde:

- P – carga de recuo;
- h – deslocamento do penetrador;
- $h_f$  – deslocamento final do penetrador;
- B e m – parâmetros determinados empiricamente.

A partir da diferenciação da equação (2.4) é possível obter a rigidez do descarregamento a uma profundidade máxima  $h_{máx} = h$ :

$$S = \frac{dP}{dh} (h = h_{máx})^m = mB(h_{máx} - h_f)^{m-1} \quad \text{Equação (2.5)}$$

A partir dos valores de carga deslocamento é possível o cálculo da profundidade de contato, a partir da relação:

$$h_c = h_{máx} - \varepsilon \frac{P_{máx}}{S} \quad \text{Equação (2.6)}$$

Onde  $P_{máx}$  é a máxima carga do ensaio e  $\varepsilon$  é uma constante que depende do tipo de penetrador (para Berkovich esse valor é 0,75). A área projetada é função da profundidade de contato  $h_c$ , isto é:

$$A = f(h_c) \quad \text{Equação (2.7)}$$

A função de forma,  $f(d)$ , relaciona a área da seção transversal do penetrador à distância, d, da sua ponta. Para um indentador geometricamente perfeito (Berkovich), a função de forma é dada por  $f(d)=24,56d^2$ , mas para indentadores Berkovich reais, a função  $f(d)$  é mais complexa, devido ao arredondamento da ponta do penetrador. A área de contato pode ser aproximada pela seguinte forma:  $A = 24,5 \square c^2$  (França, 2013).

Segundo Oliver & Pharr (1992) a dureza H e o módulo elástico efetivo  $E_{eff}$  podem ser calculados através das seguintes relações.

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o (2.8)}$$

$$E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{A} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{2}{\sqrt{A}} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o (2.9)}$$

A dureza  $H$  é a resist\~{e}ncia que o material suporta quando é submetido à carga máxíma.  $\beta$  é uma constante que depende da geometria do penetrador ( $\beta = 1,034$  para o Berkovich) (Oliver & Pharr, 1992). O m\~{o}dulo efetivo está relacionado ao fato de que a deformação elástica ocorre na amostra e no penetrador, logo (França, 2013).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o (2.10)}$$

Os termos  $\nu$  e  $\nu_i$  se referem ao coeficiente de Poisson da amostra e do indentador, respectivamente, e  $E_i$  é o m\~{o}dulo de Young do indentador.

### **2.1.6 ESTUDO DE PROPRIEDADES MEC\~{A}NICAS EM LIGAS COM EFEITO MEM\~{O}RIA DE FORMA, USANDO A T\~{E}CNICA DA NANOINDENTA\c{C}\~{A}O**

A t\~{e}cnica de nanoindentação para determina\c{c}\~{a}o de propriedades mec\~{a}nicas como dureza e m\~{o}dulo de elasticidade tem sido usada em estudos de ligas com efeito mem\~{o}ria de forma. Um estudo feito por Mei & Otubo, 1999 em ligas a base de C-Mn-Si-CrNi apresenta resultados de dureza e m\~{o}dulo de elasticidade utilizando-se a nanoindentação. Estas ligas apresentam recupera\c{c}\~{a}o de forma satisfat\~{o}ria. As amostras foram submetidas à diferentes ciclos de tratamento termomec\~{a}nico. A an\~{a}lise da dureza superficial e a rela\c{c}\~{a}o entre as fases presentes s\~{a}o comparados com os resultados de dureza obtidos por medidas de dureza convencional.

Os ciclos de tratamento termomec\~{a}nico consistiram em se deformar a liga até 4 % em ensaios de tra\c{c}\~{a}o, seguido de alívio de carga, com aquecimento posterior e resfriamento até a temperatura ambiente. As cargas utilizadas nos ensaios de nanoindentação foram de: 0,4 mN, 0,8 mN e 1,6 mN para o 10 conjunto de amostras, já para o 20 conjunto de amostras, as cargas foram 2 mN, 10 mN e 40 mN. Os autores observaram através dos resultados de dureza, que para o primeiro conjunto de cargas (as de menores valores) a dispers\~{a}o dos resultados foi maior do que a dispers\~{a}o nos ensaios

realizados para o segundo conjunto de cargas (as de maiores valores), o que segundo os autores pode estar relacionado aos efeitos de superfície (condições de polimento, ataque químico, contaminações do ambiente) e também da geometria do penetrador (Mei & Otubo, 1999).

Foi também observado que a amostra submetida apenas a deformação por ensaio de tração, apresentou um valor de dureza maior quando comparada com as demais amostras que foram submetidas a vários ciclos de tratamento termomecânico. Essa diferença pode estar associada ao estado de encruamento a que a liga tracionada foi induzida.

Os valores estimados do módulo de elasticidade foram em média de 181 a 190 GPa. Já a dureza variou de 4,6 a 5,2 GPa. Liu, Zhao, & Yu, 2005 estudando uma liga CuAlNi com EMF, verificaram que a indentação pode induzir uma transformação martensítica na liga, além de deformação plástica na mesma, esses efeitos estão associados a tensão gerada pelo penetrador, o qual durante o seu retorno (descarregamento) atua como uma "barreira" para a recuperação de forma da liga, uma vez que transformações martensíticas são geradas na área indentada. Um estudo feito por (Gogotsi, Domnich, Dub, Kailer, & Nickel, 2000) em semicondutores a base de Si, mostrou que os mesmos sofreram transformação de fase quando submetidos a ensaios de nanoindentação.

Segundo Wangyang Ni, Cheng, & Grummon, 2003 foi possível estimar a superelasticidade de ligas de memória de forma, onde ele obteve valores de grau de superelasticidade 0,45 para ligas de NiTi e 0,8 para ligas de Cu (Figura 2.15).

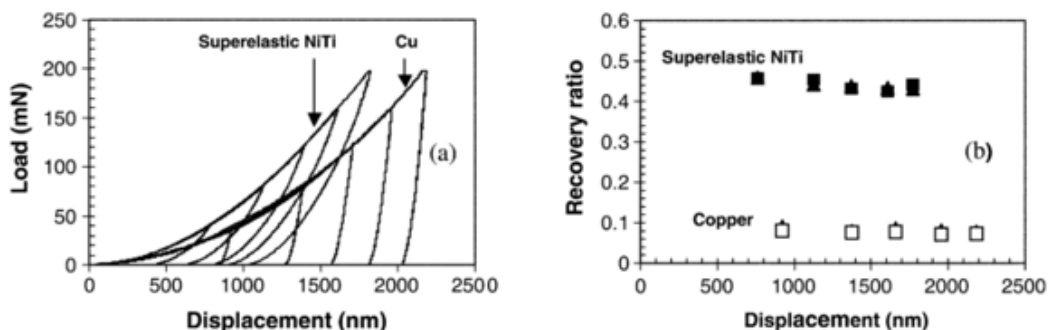


Figura 2.16 - Indução de Berkovich de uma liga de SE NiTi e cobre (a) curvas de carga-deslocamento e (b) Grau de SE para NiTi (símbolos preenchidos) e Cu (símbolos sem preenchimentos). Fonte: Wangyang Ni, Cheng, & Grummon, 2003.

## CAPÍTULO 3

### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas elaboradas para o presente estudo apresentaram as seguintes composições em atômico:  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  (%a).

A obtenção da liga seguiu-se as etapas: pesagem dos componentes nas devidas proporções, com peso definido em 15g para obtenção do lingote.

A fundição ocorreu em um forno de indução, com atmosfera controlada com fluxo de argônio.

Após a fusão a composição da liga foi verificada por espectrometria de fluorescência de raios-X, já que a composição final difere da nominal devido às perdas de material durante a fusão.

Uma parte do lingote foi encapsulada através de um tubo de quartzo com o auxílio de uma bomba de vácuo, pós isso a capsula de quartzo com a liga de NiMnIn foi submetida ao tratamento térmico, onde foi aquecido a  $900^{\circ}\text{C}$  por 2 horas no forno de resistência tipo MUFLA, da JONG e temperados a  $0^{\circ}\text{C}$  em água com gelo.

Para análise de DSC foram utilizadas partes da liga bruta de fusão e da liga tratada termicamente, pra evidenciar os eventos térmicos obtidos pelo recozimento.

Para a visualização da martensita a liga foi preparada pelo processo metalográfico até o polimento afim de evidenciar a fase Martensita em temperaturas abaixo do  $M_s$  através do Microscópio Ótico e também a temperatura ambiente.

O VSM permitiu observar o comportamento magnético da amostra e anisotropia magnética gerada pelas fases presentes e direção de maior magnetização e girar o ciclo de histerese.

O formato dos corpos de prova para estudos de ultramicrodureza sem deformação, com espessura de 5 mm, largura de 4 mm e comprimento de 6 mm foram embutidos e realizados os testes com o indentador Berkovic tanto para liga Bruta de Fusão e Tratada termicamente.

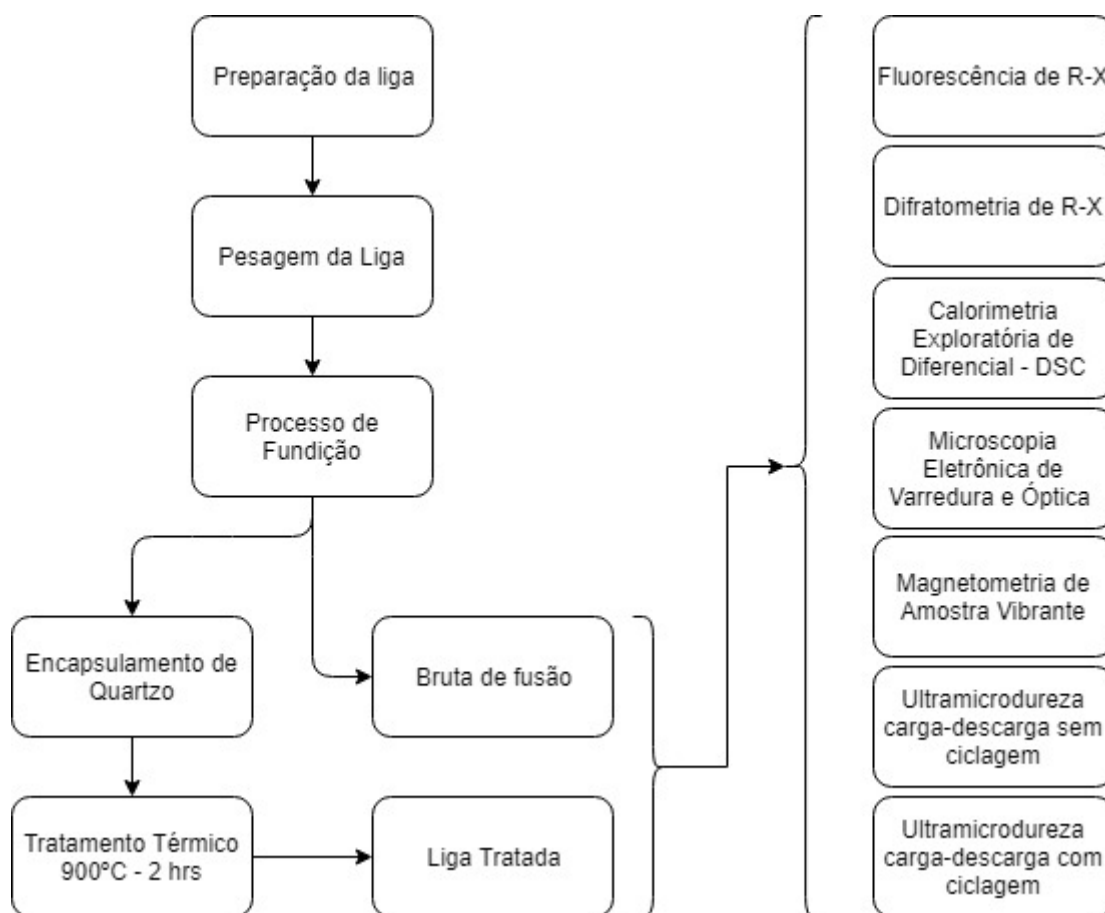


Figura 3.1 - Metodologia para preparação e caracterização da liga de NiMnIn

### 3.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS - X E DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

Para análise química da liga foi obtida por análise de Fluorescência de Raios – X através de um XRF modelo 1800 da Shimadzu, onde foi possível medir o espectro de dispersão de comprimento de onda da incidência do R-X na liga.

Tanto para a liga Bruta de Fusão e Tratada, as estruturas das fases foram identificadas por difração de raios-X, com o auxílio de um difratômetro SIEMENS D5000. A amostra analisada foi a mesma no microscópio ótico. Foi utilizada uma radiação Cu-K $\alpha$  de comprimento de onda de  $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$ . A faixa de análise foi de  $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ , com uma de aquisição de dados de 0,02/4 (graus/seg.). A Determinação das fases presentes foi feito com o auxílio de cartas cristalográficas (ver anexos I e II) e do software X'pert HighScore.

### **3.1.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC**

As análises de DSC foram realizadas no equipamento SHIMADZU da série DSC60, usando-se temperaturas na faixa de -130°C a 100°C, com fluxo de calor de 40 mW. Sendo realizadas análises de DSC na liga Bruta de Fusão e Tratada Termicamente. Cada amostra apresentou massa média de 32,60 mg, onde o formato dessas amostras foi em forma de pedras com aproximadamente espessura 2 mm e 3 mm de comprimento.

### **3.1.3 MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA**

A análise microestrutural da liga obtida foi feita em um microscópio óptico AXIOTECH 30, com lentes Carl Zeiss e através do software ANALYSYS. A liga bruta de fusão e tratada foram preparadas do qual se pode observar a morfologia da liga em estudo. A amostra foi polida mecanicamente em lixas 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200 e receberam acabamento com alumina 1 µm, até a superfície ficar isenta de riscos.

Para visualização da fase martensítica no microscópio óptico, foi feito o resfriamento da amostra, até a temperatura de aproximadamente -100°C, com uma mistura de nitrogênio líquido e álcool 99,6%. A temperatura foi medida com o auxílio de um termopar tipo K acoplado a um termômetro MODELO MT-600 da MINIPA.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se análise morfológica da superfície, precipitados e segundas fases presentes no material. A análise foi realizada em vácuo, com o uso do MEV modelo LEO 1430 fabricado pela Zeiss.

### **3.1.4 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE**

Com intuito de observar a anisotropia magnética da liga e obter um parâmetro de comparação as medidas foram realizadas em um intervalo de  $\pm 10$  KOe. Para tanto foi utilizado um VSM (magnetômetro de amostra vibrante) da LakeShore, Modelo 7407. A amostra Bruta de Fusão tinha 53,6 mg e a Tratada Termicamente 63,4 mg respectivamente.

### **3.1.5 ENSAIOS DE ULTRAMICRODUREZA DO TIPO CARGA - DESCARGA SEM CICLAGEM COM USO DO PENETRADOR BERKOVICH**

Com objetivo de estudar a nanodureza por meio de indentação instrumentada, foi usado um equipamento do fabricante SHIMADZU da série DUH-211, onde inicialmente usou-se a técnica de indentação do tipo carga descarga (Carga-Descarga). As cargas variaram de 100 a 2000 mN e foram feitas cinco leituras em diferentes regiões do corpo

de prova para cada carga. Esse tipo de ensaio carga descarga (Carga-Descarga) é muito usado na maioria dos ensaios de nanoindentação de um modo geral, visto que o mesmo permite que se avalie a dureza dinâmica com base em uma profundidade de penetração na região indentada.

Os parâmetros de ensaio utilizados foram os seguintes:

- Tipo de indentador: Berkovich
- Carga: 100 mN, 250mN, 500mN, 750mN, 1000mN e 2000mN
- Tempo de aplicação da carga: 10s
- Velocidade de aplicação da carga: 13,3240 mN/s.

As amostras embutidas tanto a Bruta de Fusão e a Tratada Termicamente foram lixadas e polidas. A região indentada foi selecionada levando-se em consideração a melhor área superficial, ou seja, livre de arranhões e defeitos de modo que a carga não fosse aplicada sobre algum possível arranhão ou defeito.

Os ensaios de carga-descarga sem ciclagem permitem obter os respectivos valores de módulo de elasticidade e dureza dinâmica do corpo de prova, com o auxílio de um computador acoplado ao equipamento de ultramicrodureza. Para o respectivo estudo, foram feitas diversas leituras de dureza, e estes podem ser expressos em função do carregamento aplicado ao corpo de prova e profundidade de contato do indentador.

### **3.1.6 ENSAIOS DE ULTRAMICRODUREZA DO TIPO CARGA E DESCARGA COM CICLAGEM COM USO DO PENETRADOR BERKOVICH**

Com o objetivo de se estudar os efeitos da aplicação de cargas crescentes e pontuais na liga foi utilizada a técnica da nanoindentação do tipo carga e descarga com ciclagem, nesse tipo de ensaio aplica-se um carregamento crescente no corpo de prova em um mesmo ponto de penetração mantendo-se a carga aplicada por certo período de tempo, para acomodação da carga. Em seguida a força aumenta gradativamente até seu valor máximo pré-estabelecido, gerando assim várias curvas de carga-descarga. Esse tipo de ensaio é muito usado também para avaliação das deformações elásticas e plásticas sob cargas de teste para cada tempo de espera do ensaio. Nos ensaios cíclicos de carga-descarga foi utilizada carga de 100 mN e a última de 1000 mN, com degrau de 100 mN. Já o tempo de espera entre cada ciclo foi de 10 segundos.

Os parâmetros de ensaio utilizados foram os seguintes:

- Tipo de indentador: Berkovich;
- Carga: Step de 100mN com cargas variando de 100 a 1000mN;
- Tempo de espera no carregamento:10s;
- Tempo de espera no descarregamento:10s;
- Velocidade de aplicação da carga: 13,3240 mN/s.

Os ensaios do tipo carga-descarga, não permitem a obtenção direta dos valores do módulo de elasticidade, sendo possível somente a obtenção dos valores da dureza dinâmica. Por outro lado, o módulo de elasticidade pode ser obtido por meio de relações matemáticas, conforme estudos realizados por OLIVER-PHARR (1992) sendo obtido através da curva de descarregamento quando  $h = h_{máx}$ . Logo para os ensaios cíclicos feitos no presente trabalho, foi selecionado cada trecho referente a 50% da curva de descarregamento e através de uma equação que melhor descreve o comportamento da curva nesse descarregamento, foi aplicada a teoria de OLIVER-PHARR (1992), para obtenção do módulo de elasticidade. Todas as estimativas foram feitas com auxílio do EXCEL 2016.

## CAPÍTULO 4

### 4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE NiMnIn.

A liga foi produzida em um forno de indução sob atmosfera controlada de argônio e cadinho de cobre refrigerado a água. Percebeu-se que a mesma, após ser fundida, apresentou um desvio da composição nominal, muito provavelmente provenientes da oxidação do manganês. Após o processo de fundição a liga caracterizada microestruturalmente por fluorescência de raio - X, difração de raio -X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura e magnetometria de amostra vibrante e mecanicamente através do ensaio ultramicrodureza com o penetrador Berkovich.

#### 4.1.1.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS - X E DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

Na tabela 4.1 apresentamos o resultado da análise química da amostra bruta de fusão via fluorescência de raio - X. Observa-se que a liga apresenta um desvio de composição com relação aos percentuais nominais. Essa diferença está associada a redução do teor de Mn, provavelmente ocasionado pela alta reatividade, ocasionando a oxidação do mesmo.

É importante frisar que mesmo estando sob atmosfera controlada as sobras de oxigênio na atmosfera local da fundição pós a lavagem de argônio ainda assim foram suficientes para ocasionar a oxidação do Manganês, modificando assim o teor dos outros elementos consequentemente.

Tabela 4.1 - Análise química da amostra bruta de fusão

	<i>Nominal (%w)</i>	<i>FRX (%w)</i>	<i>Nominal (%a)</i>	<i>FRX (%a)</i>
<b>Ni</b>	44,1992	43,3027	50	48,98584137
<b>Mn</b>	28,1324	24,3731	34	29,45661941
<b>In</b>	27,6684	32,1551	16	18,59455552

Continuando a caracterização da liga de NiMnIn , temos que a mesma foi tratada a 900°C durante 2 horas. Para enfatizar melhor o efeito do tratamento termico, os

resultados são mostrados em conjunto com as análises da liga recen fundida (Bruta de fusão).

Nas Figs. 4.1 e 4.2 estão apresentados os difratogramas à temperatura ambiente para as amostras bruta de fusão e a tratada termicamente, respectivamente. Eles foram indexados satisfatoriamente com base nas estruturas  $L2_1$  ( $a = 0,607$  nm). A presença dos picos (111), (200), (220), (311) e (222) indicam que as amostras apresentam a estrutura  $L2_1$ , pertencente ao grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , número 225. Além disso foi indentificado a presença de precipitados de uma segunda fase  $Mn_3Ni_2In$  (com estrutura tipo  $Mn_3Ni_2Si$ , Gladyshevskii, 1964) e outros não identificados, que possivelmente podem ser óxidos.

Foi possível observar que o tratamento térmico diminuiu as intensidades relativas dos picos da segunda fase, conferindo ao material um maior grau de ordenamento químico e estrutural (Schlagel, McCallum, & Lograsso, 2008; Zhang et al., 2015). De acordo com Zhang et al., 2015, o pós-tratamento térmico pode promover o relaxamento estrutural e o crescimento do grão, eliminando gradualmente o estado desordenado através da difusão atômica.

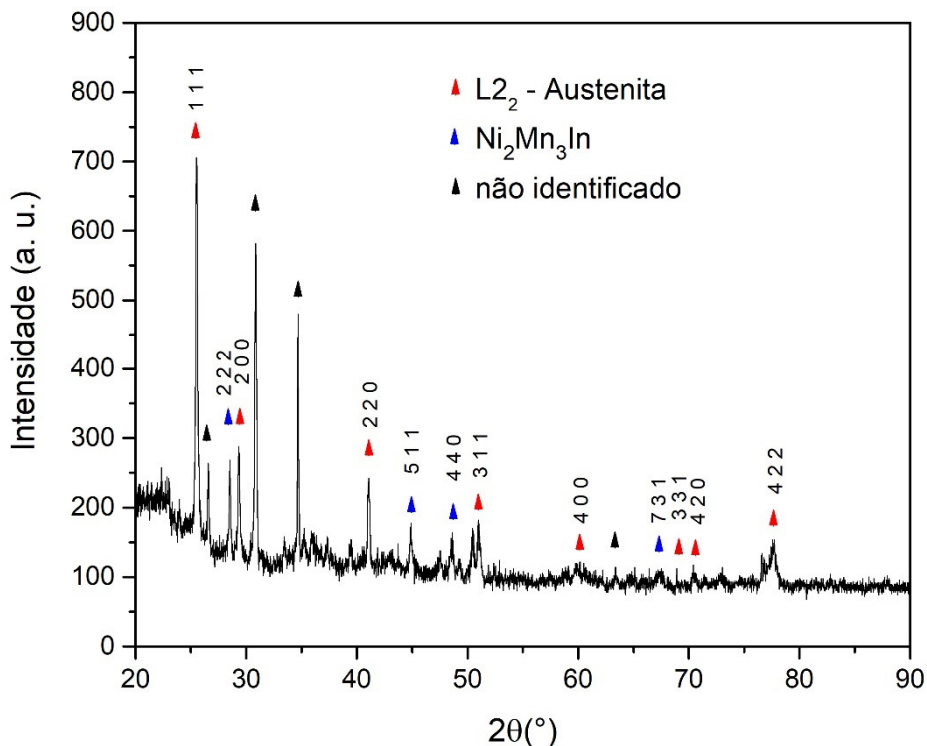


Figura 4.1- Difratograma da liga NiMnIn bruta de fusão

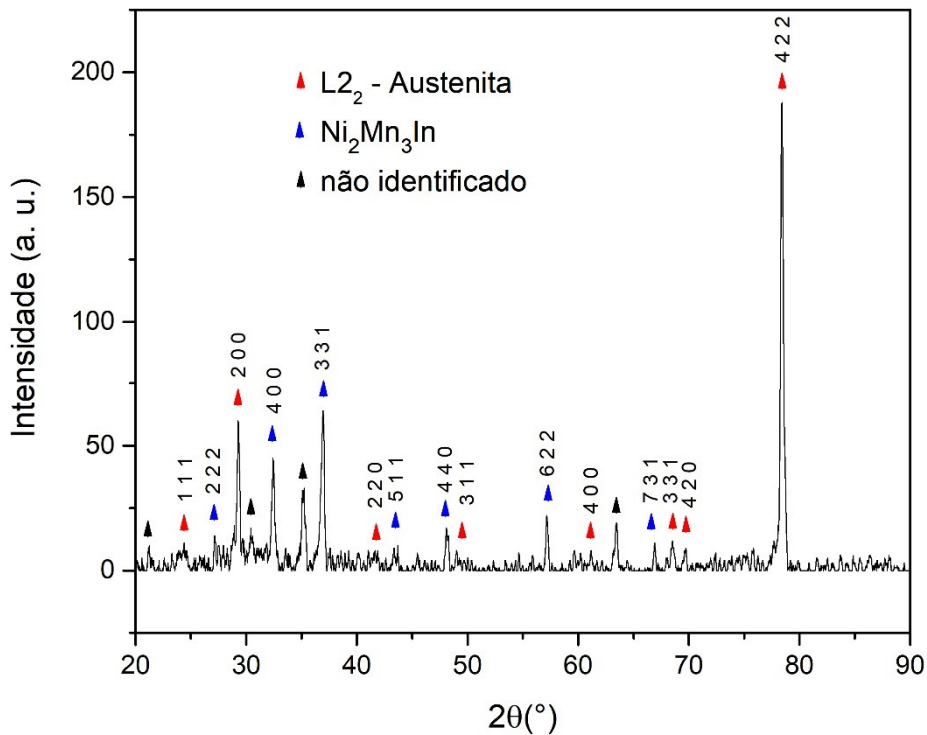


Figura 4.2 - Difratoograma da liga NiMnIn tratada.

#### 4.1.1.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Na figura 4.3 é possível observar a curva de DSC obtida para a amostra bruta de f 1 1 1 usão. Já na figura 4.4 representamos a curva obtida para amostra tratada termicamente. Verifica-se que a amostra bruta de fusão não evidenciou ocorrência de transformação martensítica durante o aquecimento (de -100°C até 40°C) e durante o resfriamento (de 40°C até -100°C). Este fato pode ser explicado pela não homegeneidade química da amostra. Conforme verificado por (Schlagel et al., 2008) após um tratamento térmico de recozimento durante 2 horas, o evento térmico associado à transformação martensítica aumenta em nitidez e intensidade, consistentes com a redução nas variações de composição observadas pelas linhas de varredura do EDS. Observou-se ainda, que embora os dados da análise química sugiram que as variações de composição forma eliminados após 72 h, os dados obtidos via DSC indicam que a homogeneização adicional ocorre por tempos muito mais longos.

A partir da curva de DSC para amostra tratada termicamente (aquecimento a 900°C durante 2 h seguido resfriamento em água à 0°C), figura 4.4, foi possível identificar

a temperatura martensítica inicial ( $M_i$ ), temperatura martensítica final ( $M_f$ ), temperatura austenítica inicial ( $A_i$ ), temperatura austenítica final ( $A_f$ ) e a temperatura de Curie ( $T_C$ ). Essas temperaturas de transformação de fase foram obtidas pelo método gráfico das tangentes através do software Ta60 da Shimadzu, e são mostradas na Tabela 4.2. Este resultado confirma que somente após o tratamento de recozimento, ou seja, com obtenção de uma maior homegeinidade química da amostra, é possível obter picos de transformação martensítica e da temperatura de Curie via DSC.

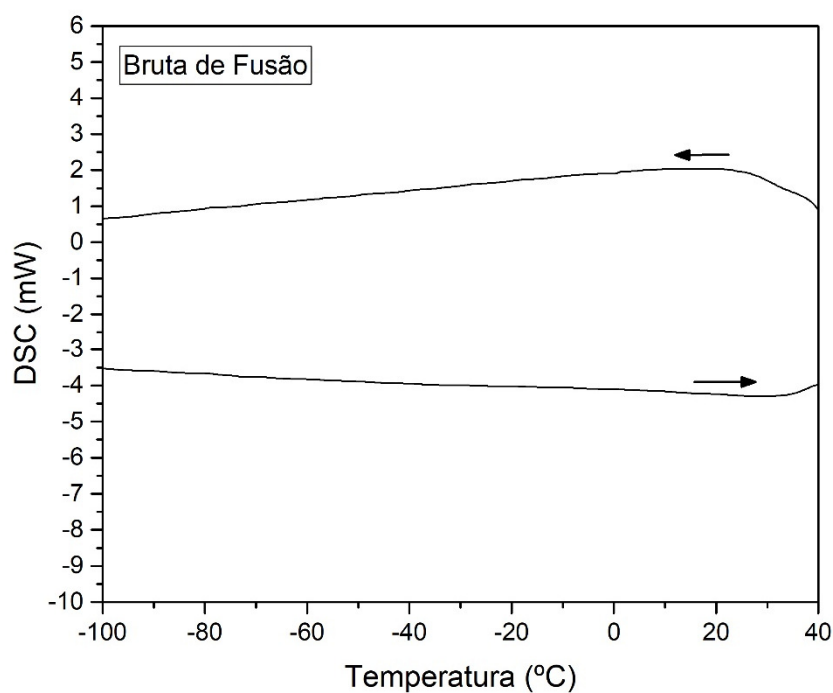


Figura 4.3 - Calorimetria Diferencial de Varredura da liga de NiMnIn Bruta de fusão

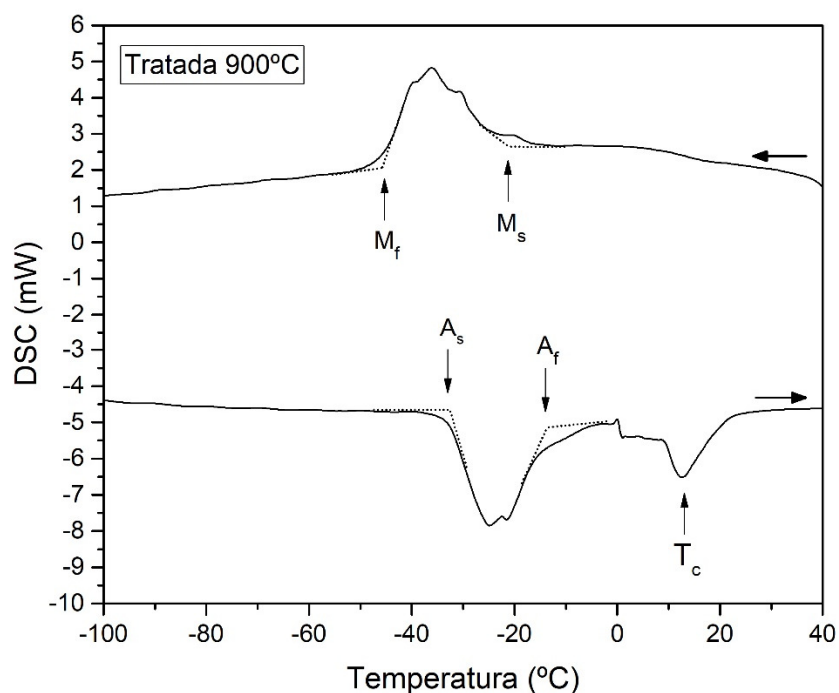


Figura 4.4 - Calorimetria Diferencial de Varredura da liga de NiMnIn Tratada

Tabela 4.2 - Temperaturas de Transformações de Fases e Temperatura de Curie da liga NiMnIn

Liga	$M_f$	$M_s$	$A_s$	$A_f$	$T_c$
Tratada 900°C	-43,92	-22,07	-32,21	-14,89	13,11

#### 4.1.1.3 MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a observação da fase martensítica, uma amostra da liga tratada em estudo foi submetida a resfriamento com nitrogênio líquido e álcool 99,6%, onde se verificou o surgimento das “agulhas” características da fase de baixa temperatura. Na Figura 4.5 é possível observar uma sequência de fotos tirada de 10°C em 10°C a partir da temperatura da -50°C até -20°C. Fica claro que para as temperaturas inferiores a -50°C a fase predominante é a fase martensita, onde ainda é possível observar vestígio de austenita retida. A partir do aquecimento é possível perceber o desaparecimento das agulhas e o surgimento da fase austenita com mais abundância. Este processo é finalizado em uma temperatura entre -20°C e -10°C. Este resultado corrobora com o observado pelo DSC. Na Fig. 1 d) a fase presente é predominantemente austenita.

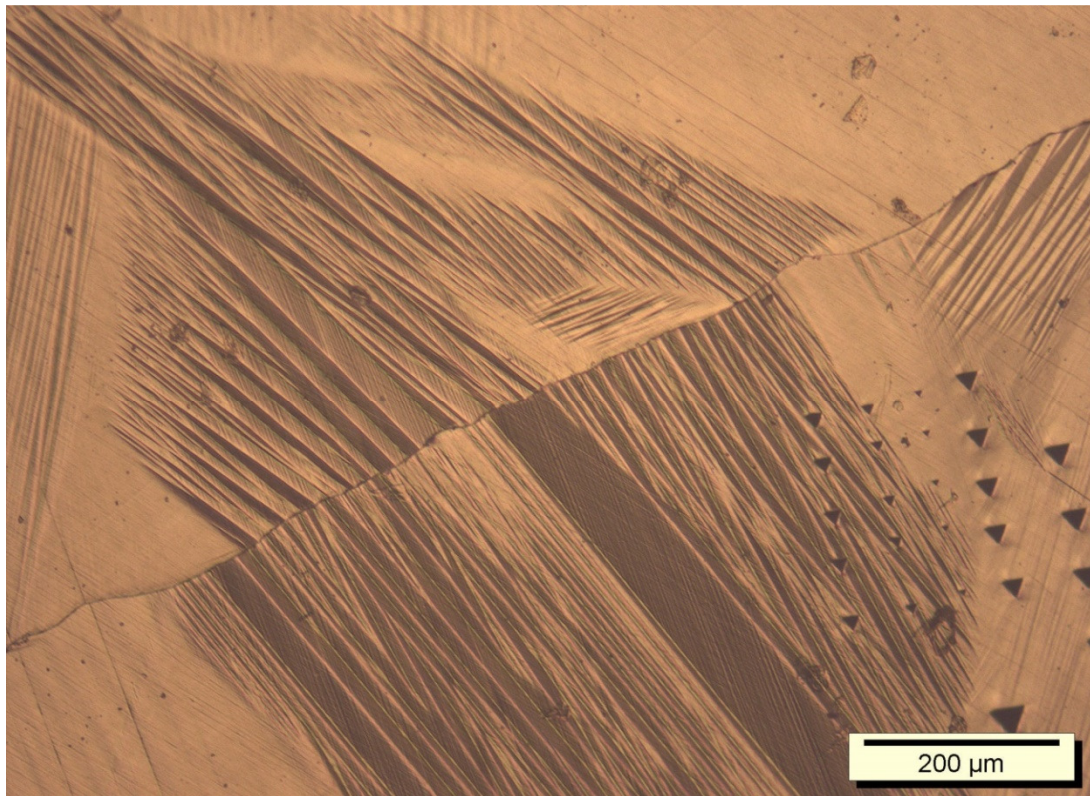
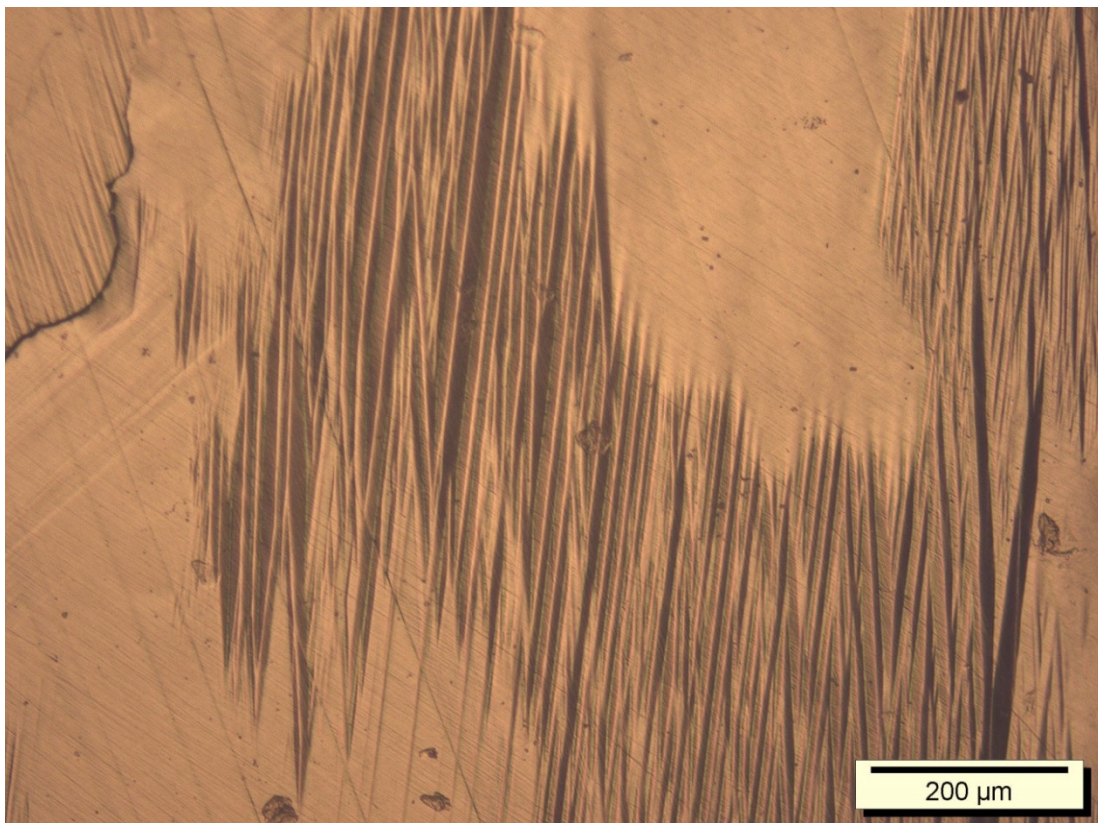
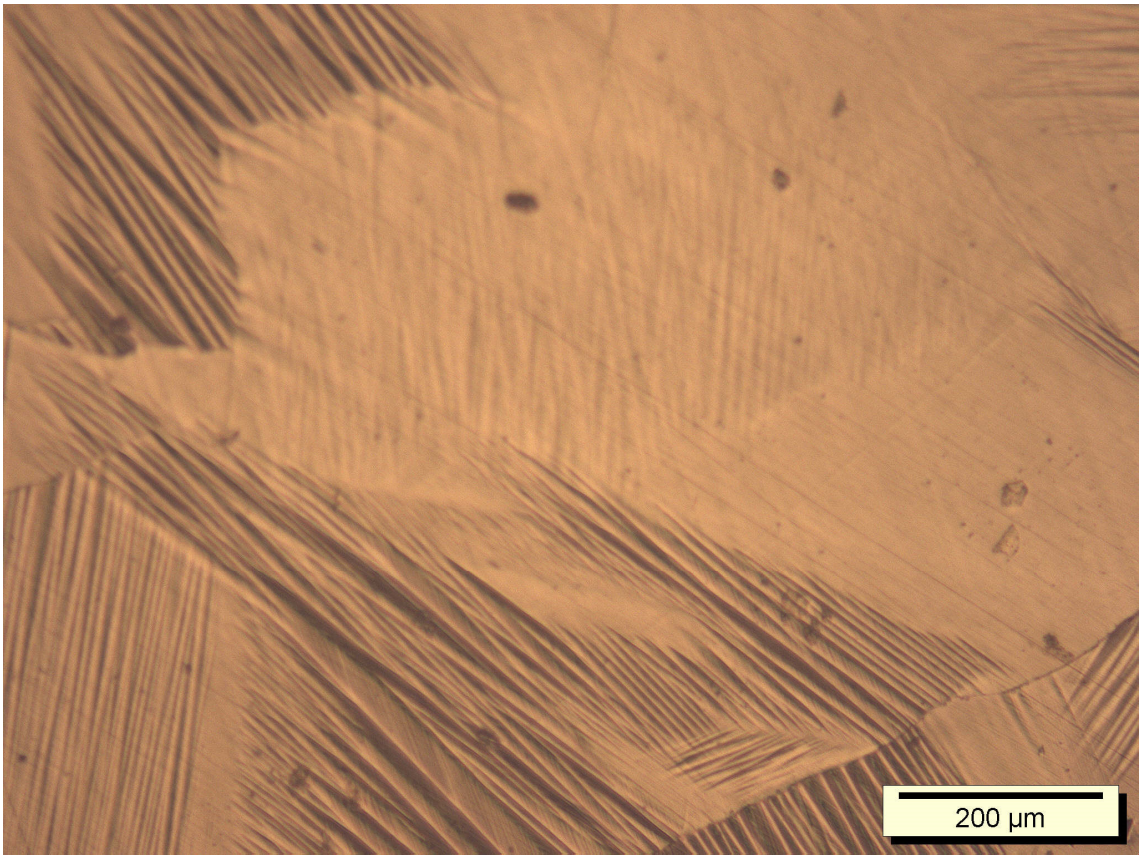


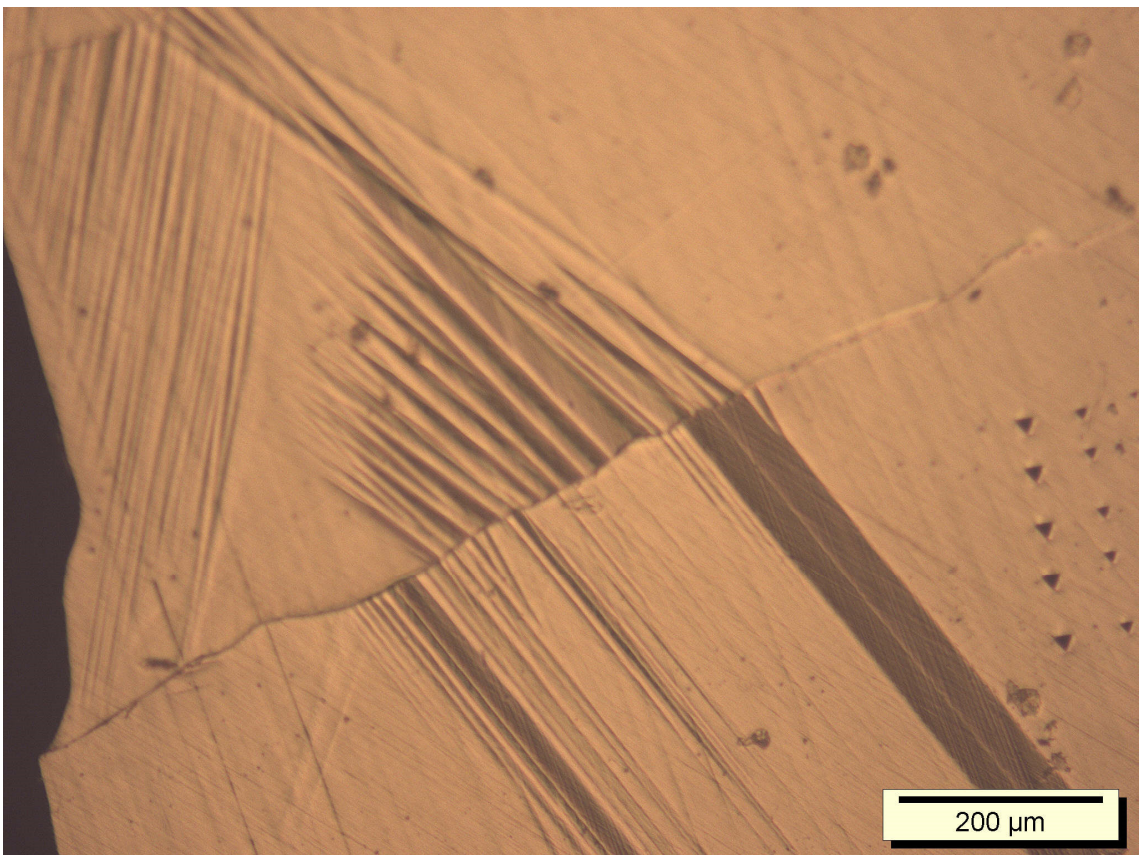
Figura 4.5 a) – Micrografia da Liga NiMnIn



b)



c)



d)

A liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  é uma liga derivada do sistema de Heusler do tipo  $\text{X}_2\text{YZ}$ . Após o tratamento térmico de têmpera das ligas que contem 15% <  $x$  < 18% em atômico de In, a fase  $\text{L2}_1$  torna-se ordenada a partir da fase B2 e a fase  $\text{L2}_1$  em seguida transforma-se em martensita 10M (Miyamoto et al., 2013; Zapata, 2012). Transformações semelhantes nas ligas de NiMnGa também foram evidenciadas por Karaca, Basaran, Karaman, & Chumlyakov, 2012.

A figura 4.6 mostra a influência do tratamento na liga, que revela que a dispersão de precipitados é menor na liga tratada, onde o recozimento aumentou a homogeneidade da liga assim como relatado por Schlagel et al., 2008 e também confirmado pelo DRX anteriormente.

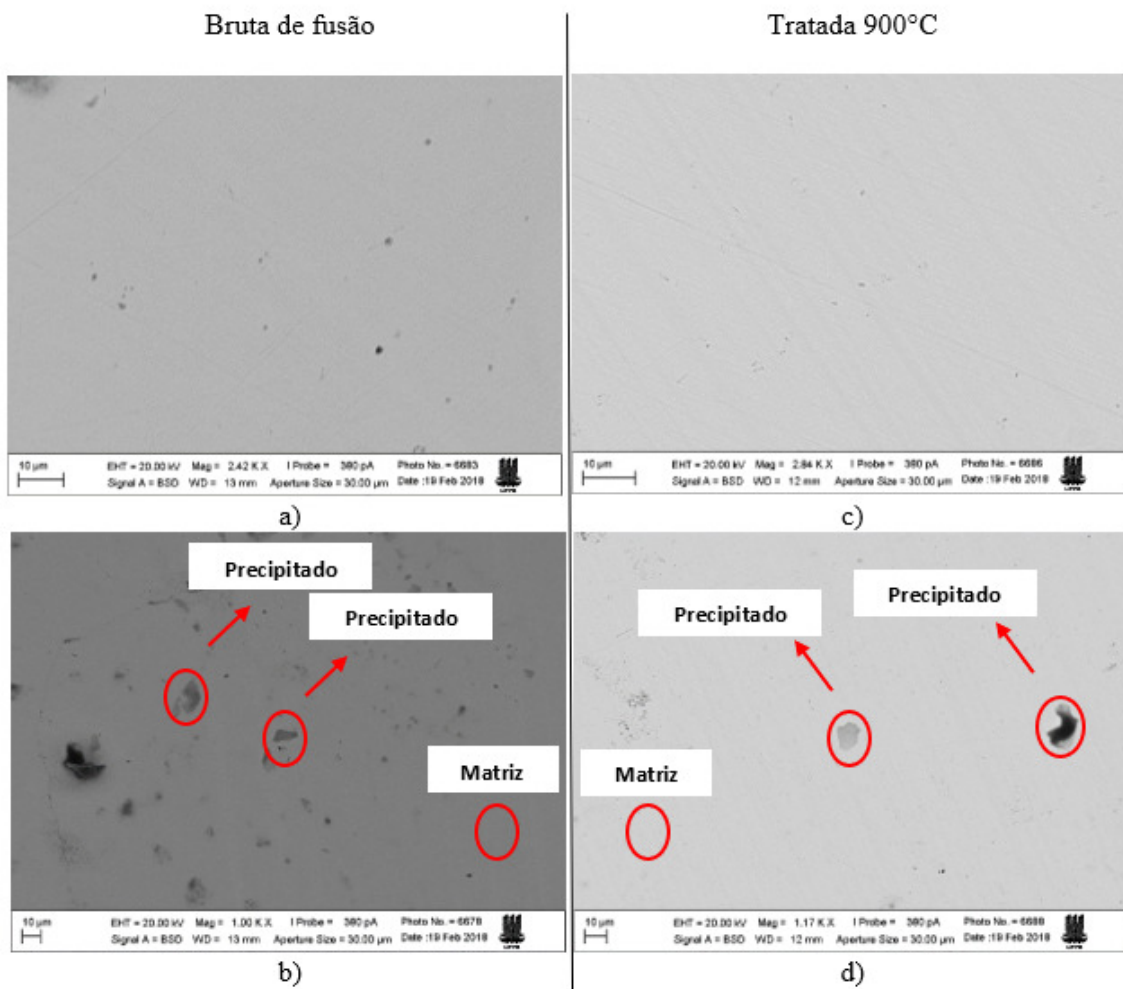


Figura 4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura da liga bruta de fusão a) e b) e da liga tratada termicamente c) e d).

#### 4.1.1.4 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (e da direção de aplicação do campo) para as amostras bruta de fusão e tratada termicamente estão apresentadas nas figuras 4.6 e 4.7, respectivamente. O campo magnético máximo aplicado foi de  $\pm 10$  kOe e todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

A amostra bruta de fusão apresentou a temperatura ambiente um comportamento ferromagnético. A magnetização de saturação foi de 46,89 emu/g. Do ponto de vista de campo coercivo e indução remanescente (valores apresentados na tabela 4.3), a amostra tratada apresentou uma tendência ao paramagnetismo. Verifica-se ainda, que a amostra tratada apresentou comportamento de um material magnético mole. As principais características dos materiais magnéticos moles são baixo campo coercivo, baixa perda por histerese e com elevada magnetização de saturação (Costa, Federal, & Grande, 2009).

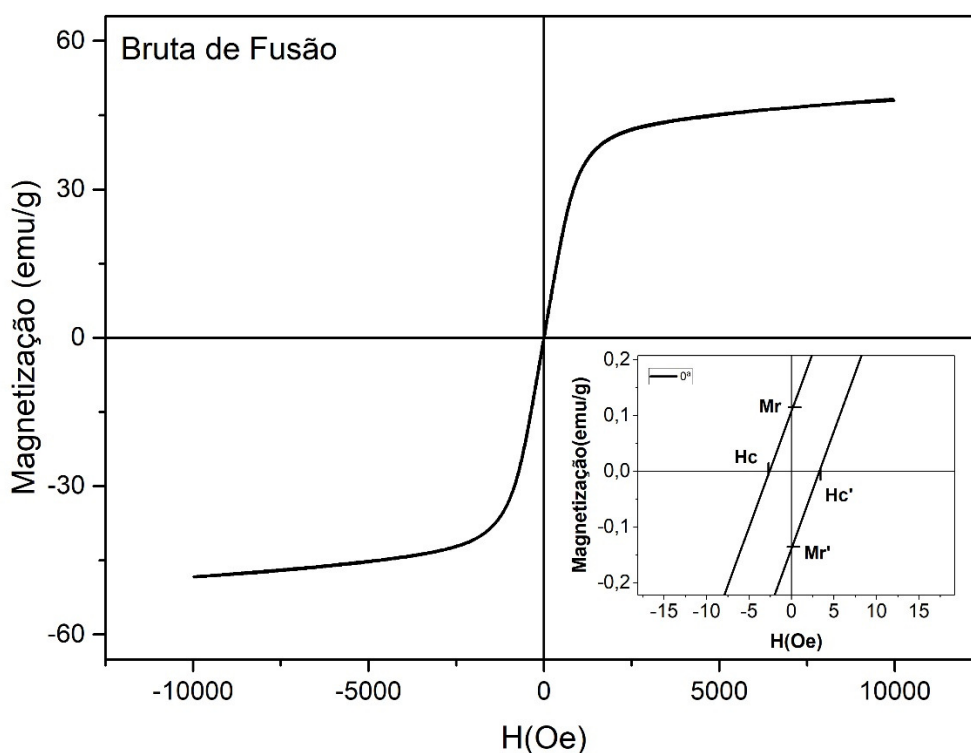


Figura 4.7– Curva de Histerese magnética da liga bruta de fusão

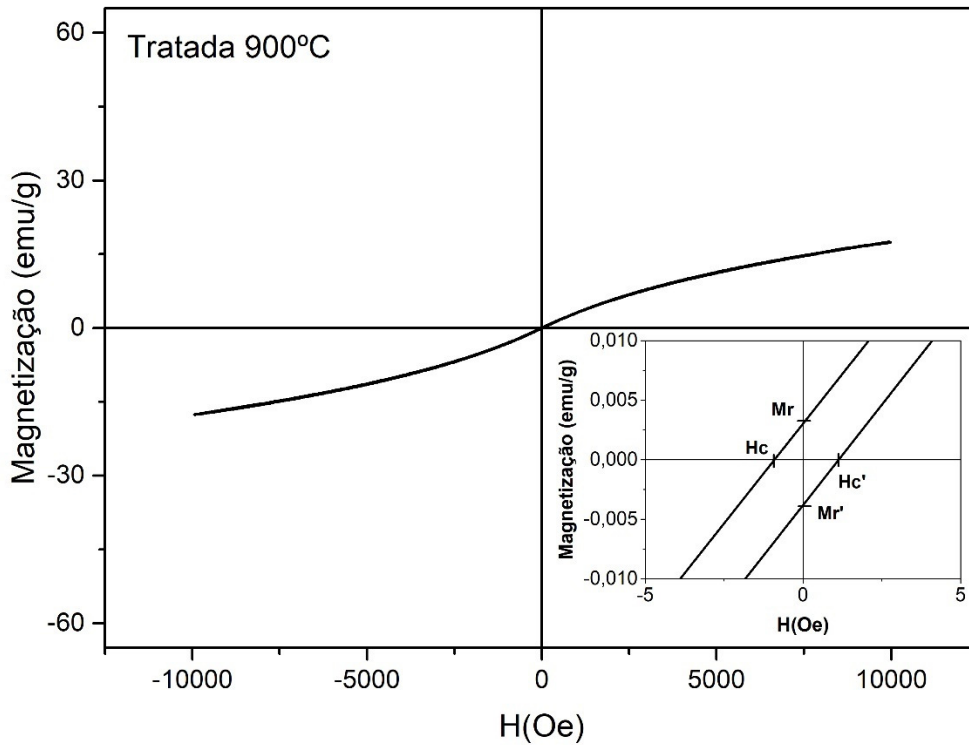


Figura 4.8 - Curva de Histerese magnética da liga tratada

Tabela 4.3 – Propriedades Magnéticas em função da direção da aplicação do campo magnético

<i>M-H</i>	<i>Bruta</i>	<i>Tratada</i>
<i>Mr(emu/g)</i>	0,1105	0,0032
<i>Hc (Oe)</i>	-2,5748	-0,9194
<i>Mr'(emu/g)</i>	-0,2156	-0,0038
<i>Hc' (Oe)</i>	3,3231	1,1481
<i>Msat.</i>	46,9845	-

Apesar da temperatura de realização das medidas de magnetização ser um pouco superior a temperatura de Curie ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ), a amostra tratada termicamente não é puramente paramagnética e ainda apresenta uma ausência de uma saturação clara, o que pode sugerir a não homogeneidade química da amostra. Além disso, foi possível observar na figura 4.7, que a amostra apresentou um campo coercivo e indução remanescente praticamente iguais a zero com a aplicação do campo magnético.

## 4.1.2 ENSAIO DE ULTRA MICRODUREZA

### 4.1.2.1 OBTENÇÕES DA DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE NOS ENSAIOS DE CARGA-DESCARGA COM CICLAGEM COM USO DE PENETRADOR BERKOVICH (ULTRAMICRODURÔMETRO).

A liga foi submetida à ciclagem carga-descarga a fim de estimar o módulo de elasticidade e a dureza da liga NiMnIn aqui estudada. A figura 4.8 mostra a curva obtida do ensaio para a liga bruta de fusão e a figura 4.9 para amostra tratada à 900°C. Cada ciclo representa a carga e descarga com step de 100 mN e com velocidade de indentação de 13,25 mN/s.

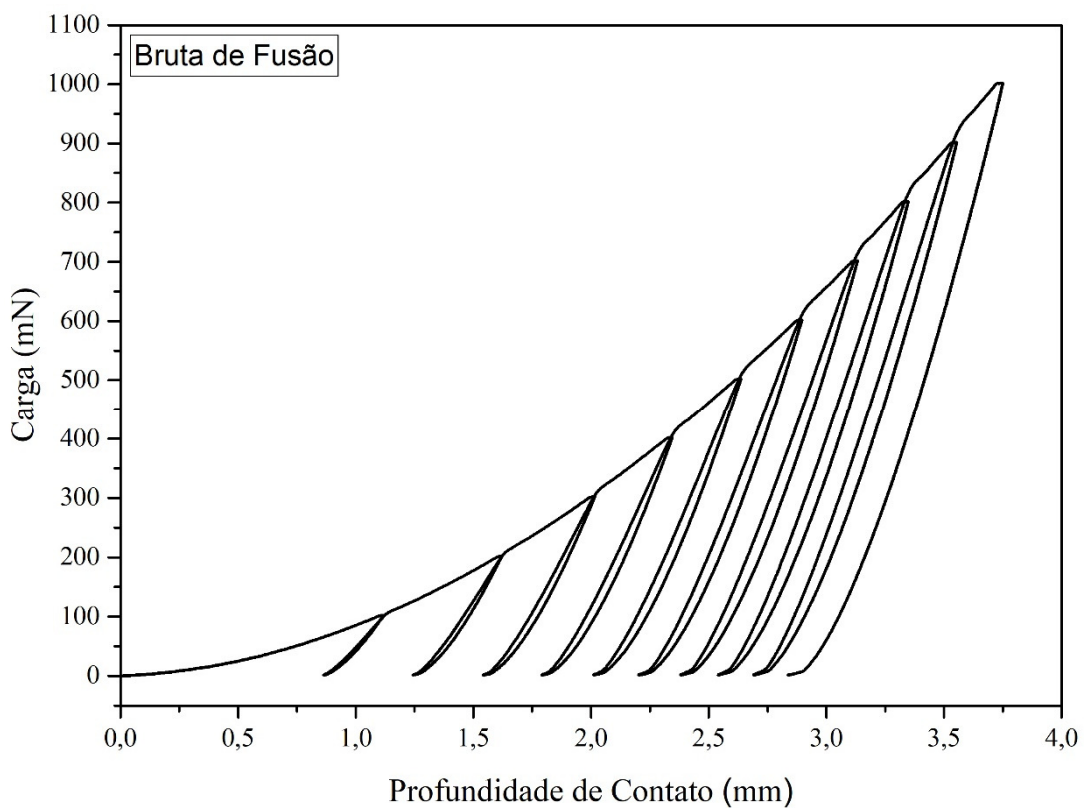


Figura 4.9 - Curva carga - descarga com ciclagem da liga bruta de fusão.

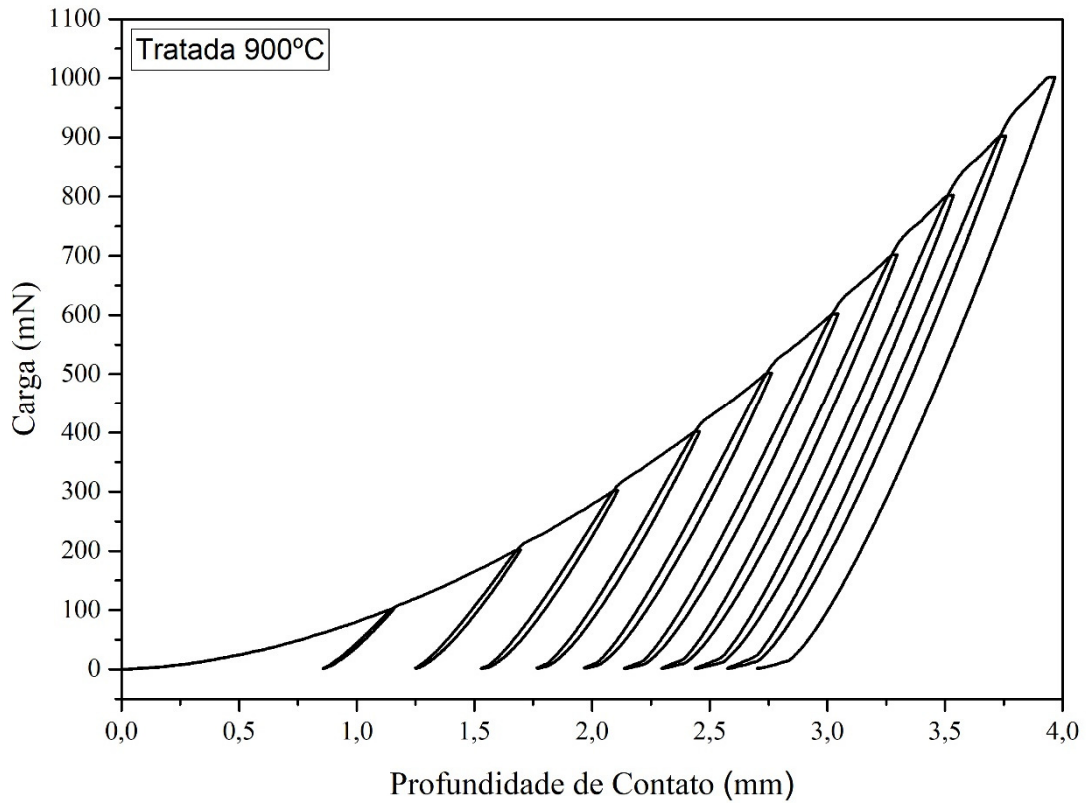


Figura 4.10 - Curva carga - descarga com ciclagem da liga Tratada.

A partir da teoria proposta por Phar (1992), foram analisados os trechos referentes à curva de descarregamento em todos os ciclos. As figuras 4.10 e 4.11 mostram o trecho inicial, referente a 50% da curva de descarregamento, a partir de onde serão aplicadas as relações matemáticas apresentadas no capítulo II a fim de obter os valores de dureza e módulo de elasticidade a partir do ensaio de carga-descarga com ciclagem com o uso do penetrador Berkovich.

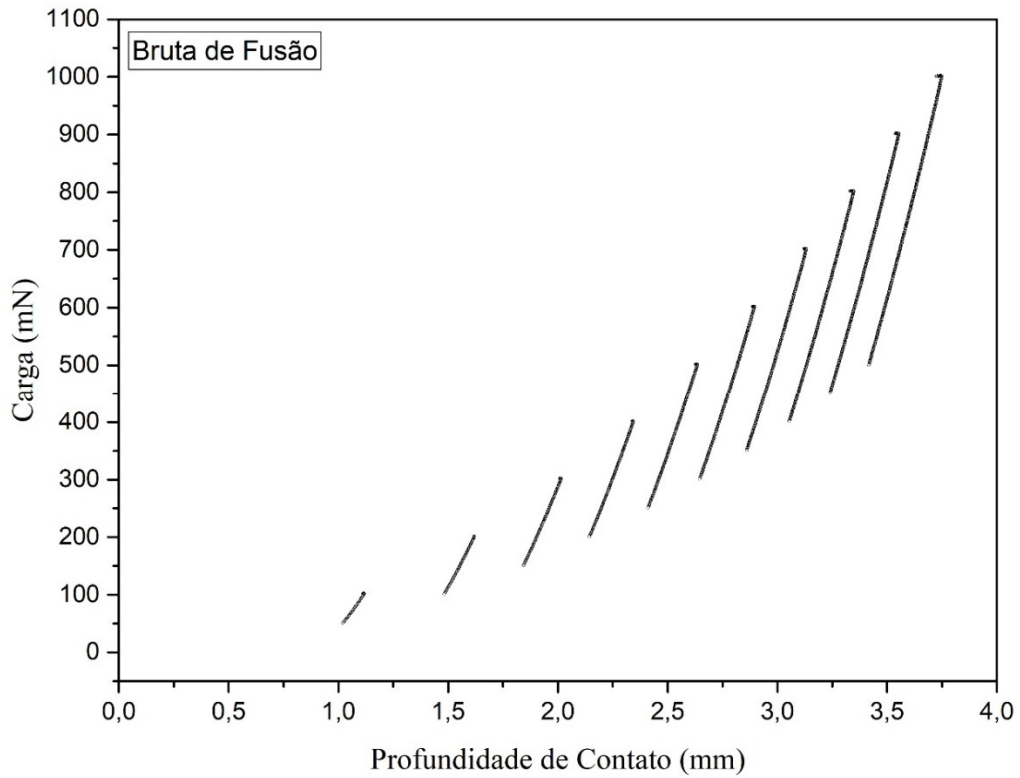


Figura 4.11 - Trecho inicial da curva de descarregamento para a curva carga-descarga da liga Bruta de Fusão.

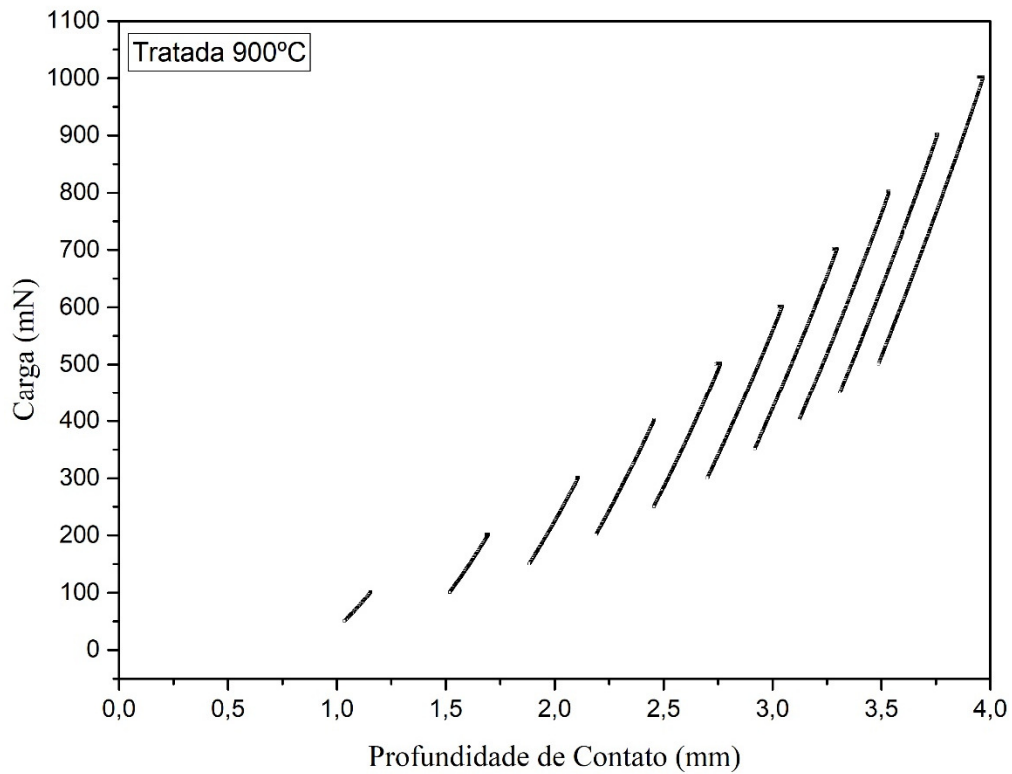


Figura 4.12 - Trecho inicial da curva de descarregamento para a curva carga-descarga da liga Tratada.

Ao analisar as curvas de descarregamento foi possível determinar o módulo de elasticidade para cada uma das amostras. Para tal foram feitas 5 indentações por amostra, de onde se obteve o valor médio para E (GPa), como mostra na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Valores médios obtidos para o módulo de elasticidade (GPa) com ciclagem da amostra bruta de fusão e tratada.

	<b>Bruta de Fusão</b>	<b>Tratada 900°C</b>
<i>Carga (mN)</i>	<i>Valor Médio da Elasticidade (GPa)</i>	<i>Valor Médio da Elasticidade (GPa)</i>
<b>100</b>	97,86	75,64
<b>200</b>	95,35	69,55
<b>300</b>	93,93	63,95
<b>400</b>	92,65	62,83
<b>500</b>	91,78	60,81
<b>600</b>	90,74	58,95
<b>700</b>	90,00	57,33
<b>800</b>	89,14	56,05
<b>900</b>	88,43	54,79
<b>1000</b>	87,84	53,92

Observa-se que os maiores valores para o módulo de elasticidade ocorreram para amostra bruta de fusão. Para um primeiro ciclo de 100 mN, a redução do módulo de elasticidade entre a liga bruta de fusão e tratada foi de até aproximadamente 23% e no ciclo de 1000 mN foi de até aproximadamente 40%. Percebe-se também que o aumento gradual das cargas a liga tratada tende para maiores valores de profundidade de contato do indentador e a diminuição dos valores do módulo de elasticidade assim visto nas figuras 4.12 e 4.13.

A redução no módulo de elasticidade com o aumento da carga está relacionada à transformação martensítica por tensão. Comportamento similar foi apresentado pela dureza (DHT 115-1), ou seja, redução com o aumento da carga para ambas as amostras, verificado nas figuras 4.14 e 4.15. Esta diminuição na dureza também está associada à transformação martensítica por tensão.

Conforme observado nos resultados apresentados na tabela 4.4, verifica-se uma que a amostra bruta de fusão apresentou valores de módulo de elasticidade superiores à amostra tratada termicamente. Este fato certamente está relacionado a não homogeneidade química e/ou à presença de precipitados (em maior quantidade) na amostra bruta de fusão.

Indicando desta forma que a amostra tratada termicamente apresentada um  $M_s$  próximo a temperatura de ensaio, o que reduz consideravelmente a tensão de indução da martensita.

De acordo com (Gall & Maier, 2002) o aumento no tamanho dos precipitados de 10 nm para 100 nm, provoca um aumento no  $M_s$  da liga e conseqüentemente uma diminuição na resistência a transformação martensítica por tensão. Já para um aumento do tamanho dos de 300 nm para 500 nm ocasionou uma redução no  $M_s$  do material dificultando desta forma a indução de martensita por tensão.

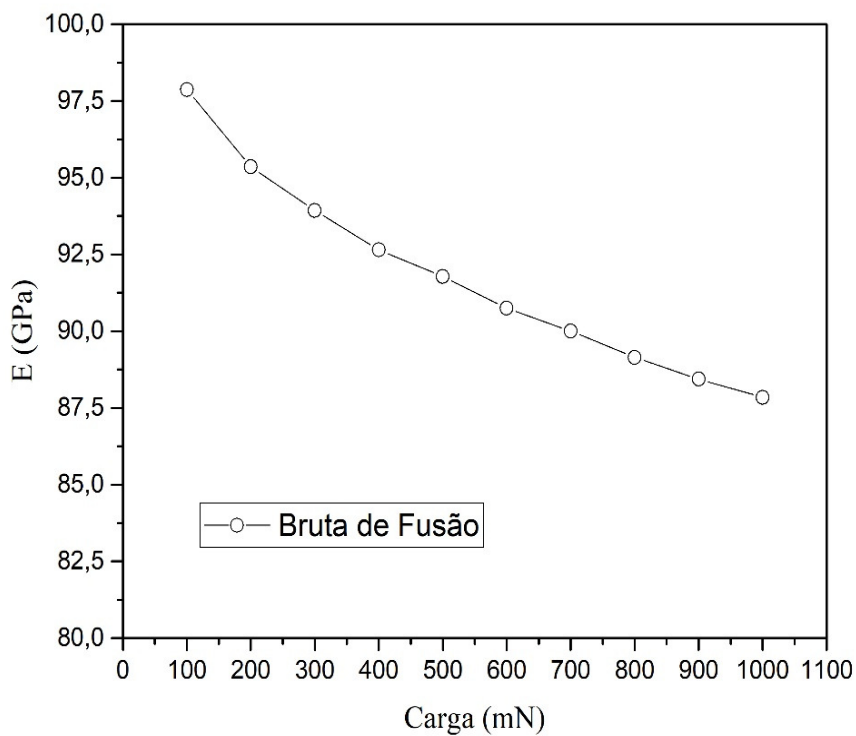


Figura 4.13 - Variação do Módulo de elasticidade em relação a Carga com ciclagem da amostra Bruta de fusão.

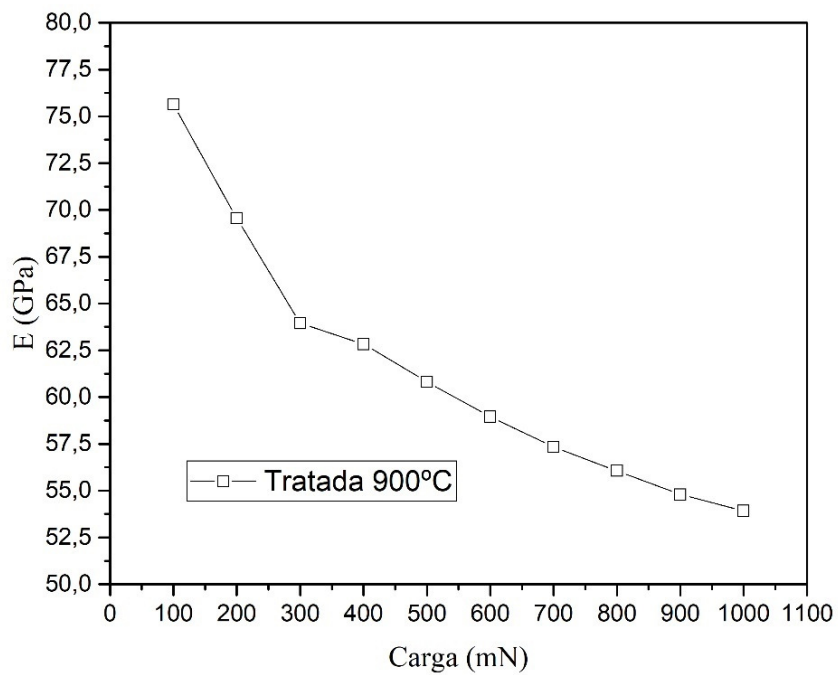


Figura 4.14 - Variação do Módulo de elasticidade em relação a Carga com ciclagem da amostra Tratada.

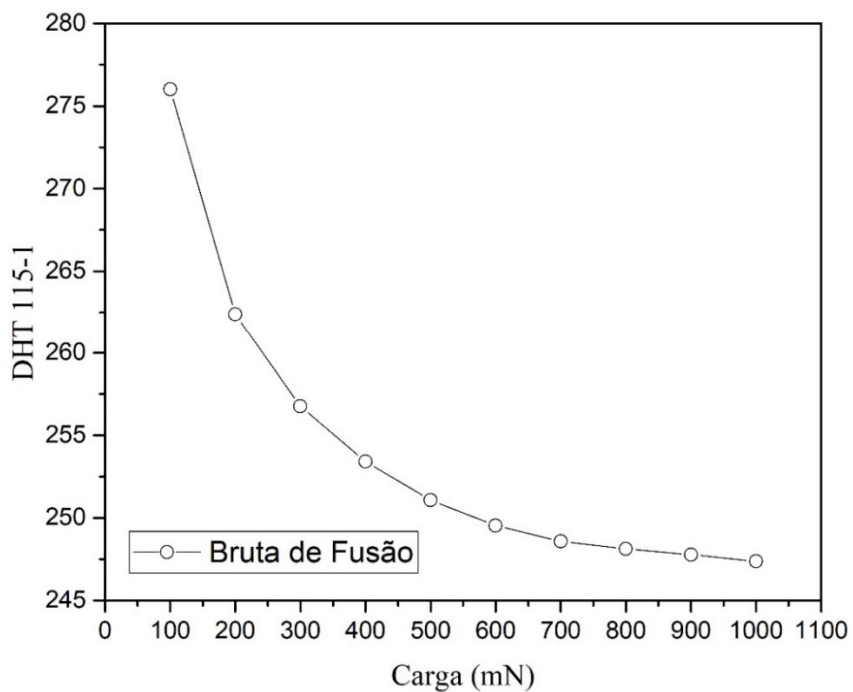


Figura 4.15 - Variação da dureza em relação a carga com ciclagem da amostra bruta de fusão.

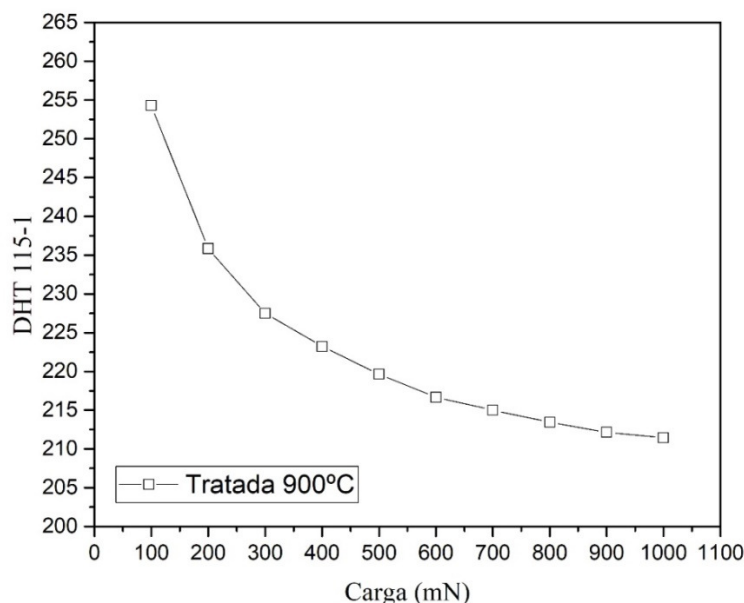


Figura 4.16 - Variação da dureza em relação a carga com ciclagem da amostra tratada.

#### 4.1.2.2 OBTENÇÕES DA DUREZA, MÓDULO DE ELASTICIDADE E SUPERELASTICIDADE NOS ENSAIOS DE CARGA-DESCARGA SEM CICLAGEM COM USO DE PENETRADOR BERKOVICH (ULTRAMICRODURÔMETRO).

Nas figuras 4.16 e 4.17 apresentamos curvas obtidas nos ensaios de carga-descarga sem ciclagem para a liga bruta de fusão e tratada termicamente, respectivamente. As amostras foram submetidas a ciclos de carga-descarga para cargas máximas aplicadas de 100 mN, 250 mN, 500 mN, 750 mN, 1000 mN e 2000 mN. A partir dos resultados obtidos foi possível estimar o módulo de elasticidade, a dureza e a superelasticidade da liga NiMnIn.

A superelasticidade da liga foi caracterizada pela razão de recuperação de profundidade (Wangyang Ni et al., 2003) definida como:

$$\eta_h = \frac{h_{m\acute{a}x} - h_r}{h_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação (4.1)}$$

Onde  $h_{m\acute{a}x}$  é a profundidade de penetração a carga máxima e  $h_p$  é a profundidade de penetração residual em carga zero.

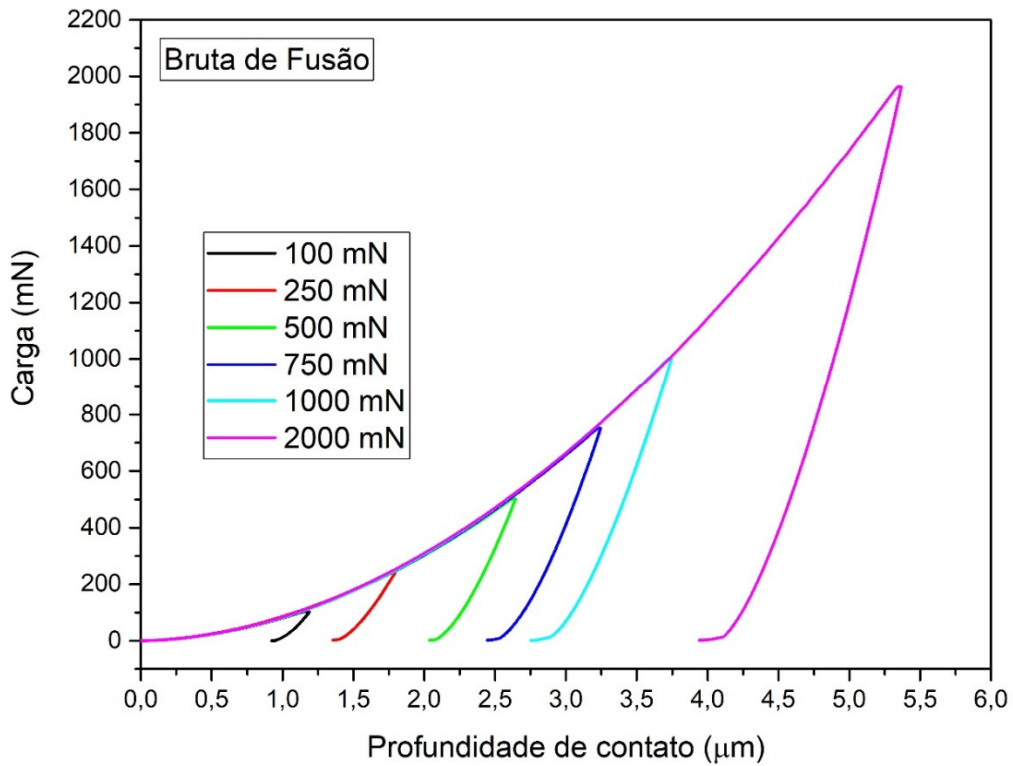


Figura 4.17 - Curva carga - descarga sem ciclagem da liga bruta de fusão

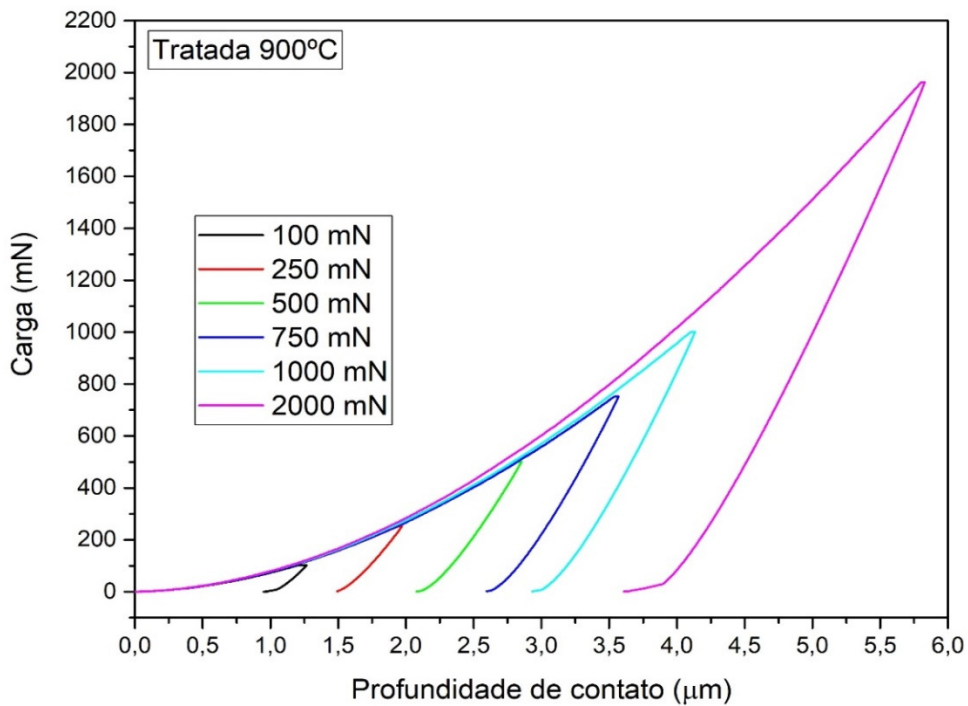


Figura 4.18 - Curva carga - descarga sem ciclagem da liga Tratada à 900°C

Como já mencionado na subseção anterior o aumento na temperatura inicial da transformação martensítica ( $M_s$ ) provoca redução no módulo de elasticidade e na dureza do material, como verificado na tabela 4.5. Pode-se perceber que a profundidade de penetração máxima para a liga tratada é maior quando comparada com a liga bruta de fusão, conforme observado nas tabelas 4.6 e 4.7, indicando que a liga tratada apresenta um  $M_s$  maior o que torna mais fácil a indução de martensita por tensão.

Tabela 4.5 - Valores médios obtidos para o módulo de elasticidade (GPa) sem ciclagem da amostra bruta de fusão.

<i>Carga (mN)</i>	<b>Bruta de Fusão</b>		<b>Tratada 900°C</b>	
	<i>Valor médio do DHT</i>	<i>Valor médio da Elasticidade (GPa)</i>	<i>Valor médio do DHT</i>	<i>Valor médio da Elasticidade (GPa)</i>
<b>100</b>	254,19	97,17	237,72	74,32
<b>250</b>	258,33	88,17	226,33	65,63
<b>500</b>	246,46	87,77	211,73	58,88
<b>750</b>	244,88	83,15	205,30	54,74
<b>1000</b>	243,81	80,47	200,04	51,96
<b>2000</b>	232,20	74,44	186,73	43,45

Tabela 4.6 - Profundidades de indentações em função da carga para amostra bruta de fusão.

<b>Carga (mN)</b>	<b>hmáx (µm)</b>	<b>hr (µm)</b>	<b>hc (µm)</b>	<b>η<sub>h</sub></b>
<b>100</b>	1,1504	0,8802	0,9772	0,2349
<b>250</b>	1,8190	1,3799	1,5191	0,2413
<b>500</b>	2,6344	2,0138	2,2220	0,2355
<b>750</b>	3,2304	2,4167	2,7004	0,2518
<b>1000</b>	3,7463	2,7853	3,1181	0,2565
<b>2000</b>	5,3592	3,9102	4,4346	0,2703

Tabela 4.7 - Profundidades de indentações em função da carga para amostra tratada.

<b>Carga (mN)</b>	<b>hmáx (µm)</b>	<b>hr (µm)</b>	<b>hc (µm)</b>	<b>η<sub>h</sub></b>
<b>100</b>	1,1873	0,8799	0,9632	0,2588
<b>250</b>	1,9448	1,4648	1,5695	0,2468
<b>500</b>	2,8337	2,0760	2,2602	0,2673
<b>750</b>	3,5352	2,5326	2,7830	0,2835
<b>1000</b>	4,1295	2,9301	3,2285	0,2904
<b>2000</b>	5,9793	3,9656	4,4844	0,3367

A razão de recuperação de profundidade média em função da carga aplicada para liga bruta de fusão foi de 0,24. Já para a liga tratada esta razão de recuperação média foi de 0,28, de acordo com as tabelas 4.6 e 4.7.

Este resultado indica que a liga tratada termicamente apresentou um maior grau de superelasticidade, melhor representada no gráfico da figura 4.18 o que pode está relacionado com a homogeneidade química e/ou redução dos precipitados. A presença de precipitados pode dificultar a transformação da martensita induzida por tensão (em austenita) durante o descarregamento, ocasionando desta forma uma estabilização da martensita e conseqüentemente uma diminuição da superelasticidade do material como visto para a liga bruta de fusão.

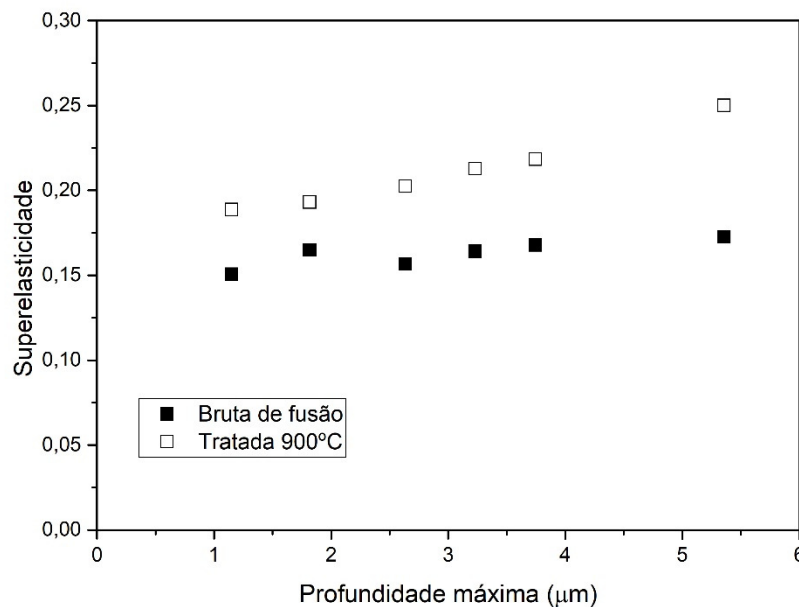


Figura 4.19 –Relações do grau de recuperação elástica (superelasticidade) após o descarregamento em várias profundidades.

O aumento na profundidade de penetração provoca uma redução no módulo de elasticidade e na dureza, comportamento verificado tanto para amostra bruta de fusão quanto para tratada termicamente, conforme observado nas figuras 4.20, 4.21, 4.24 e 4.25. Este aumento na profundidade de penetração indica uma maior facilidade para formação da martensita por tensão acarretando desta forma, uma redução no módulo de elasticidade e na dureza do material. O aumento da carga também ocasionou redução no módulo e na dureza para ambas as amostras, de acordo com o observado nas figuras 4.18, 4.19, 4.22 e 4.23.

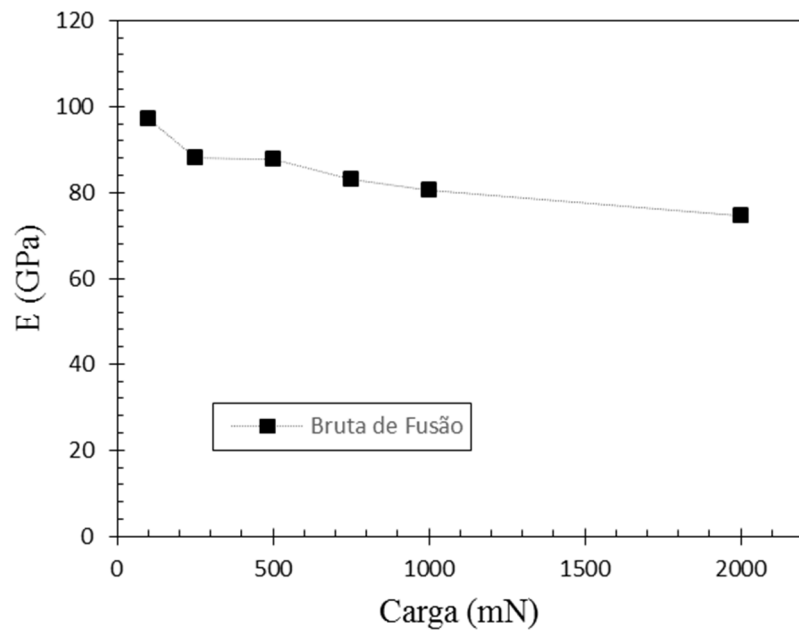


Figura 4.20 - Variação do módulo de elasticidade em relação a carga sem ciclagem da liga bruta de fusão.

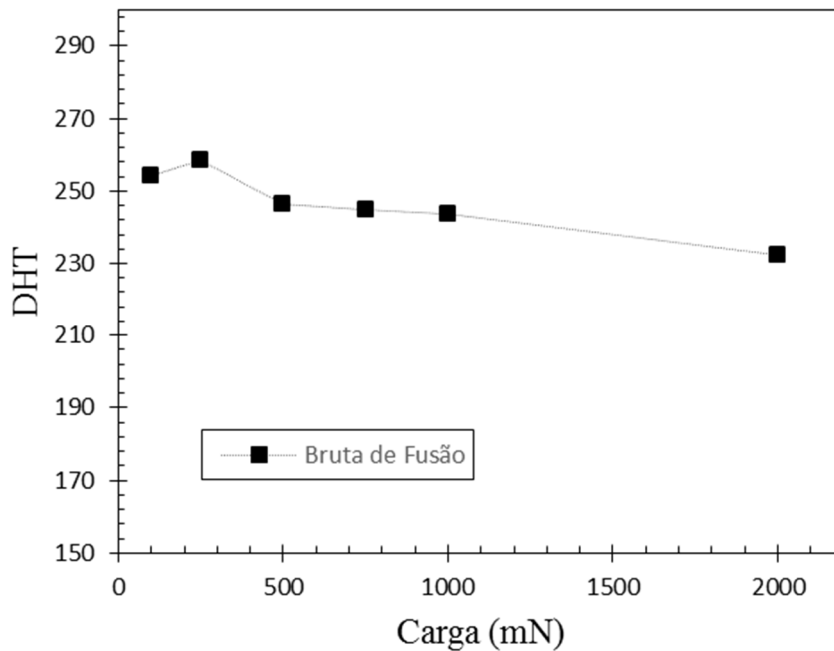


Figura 4.21 - Variação da dureza em relação a carga sem ciclagem da liga bruta de fusão.

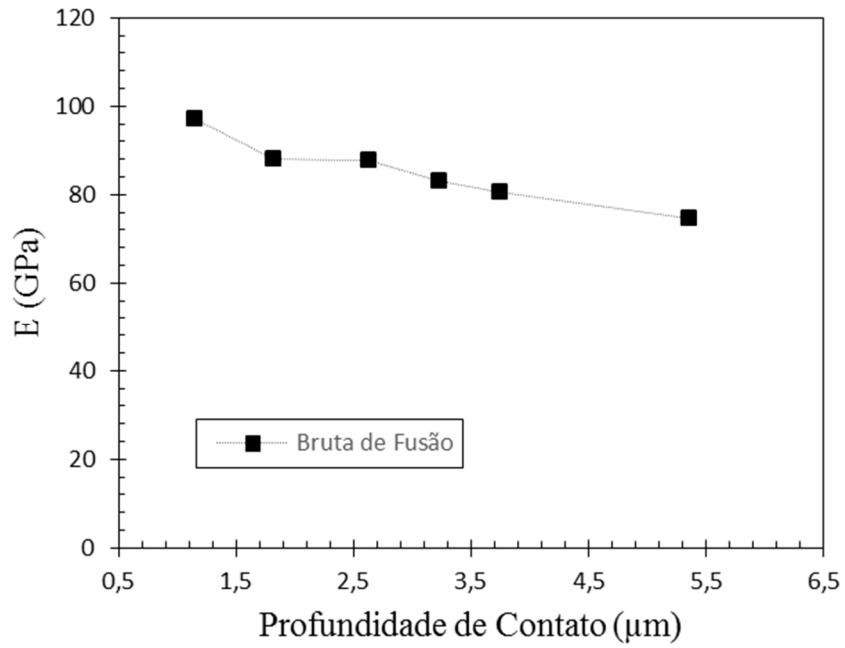


Figura 4.22 - Variação do módulo de elasticidade em relação a profundidade sem ciclagem da liga bruta de fusão.

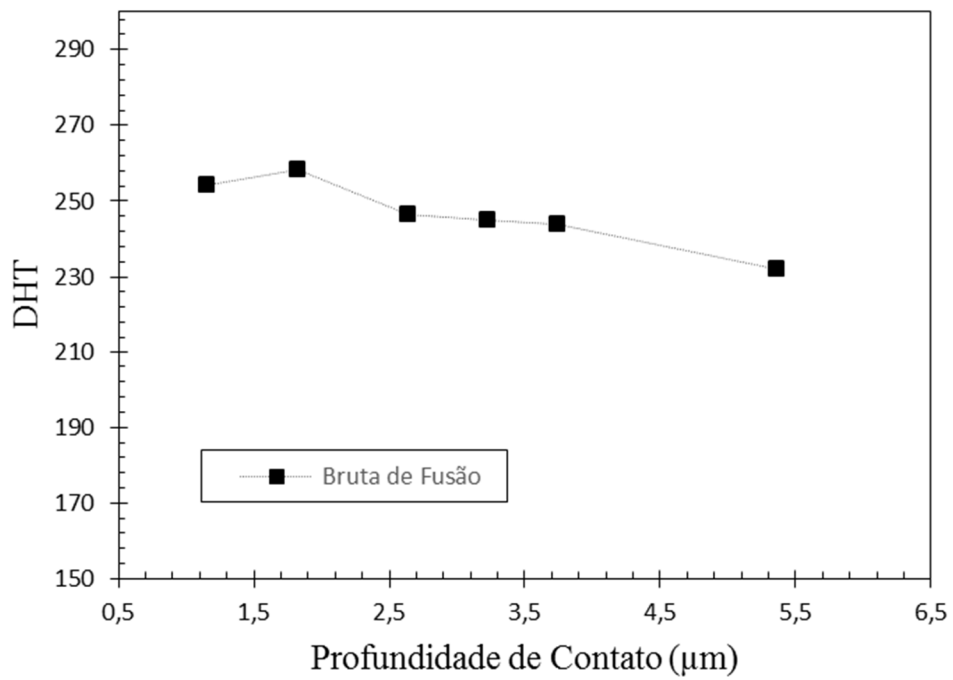


Figura 4.23 - Variação da dureza em relação a profundidade sem ciclagem da liga bruta de fusão.

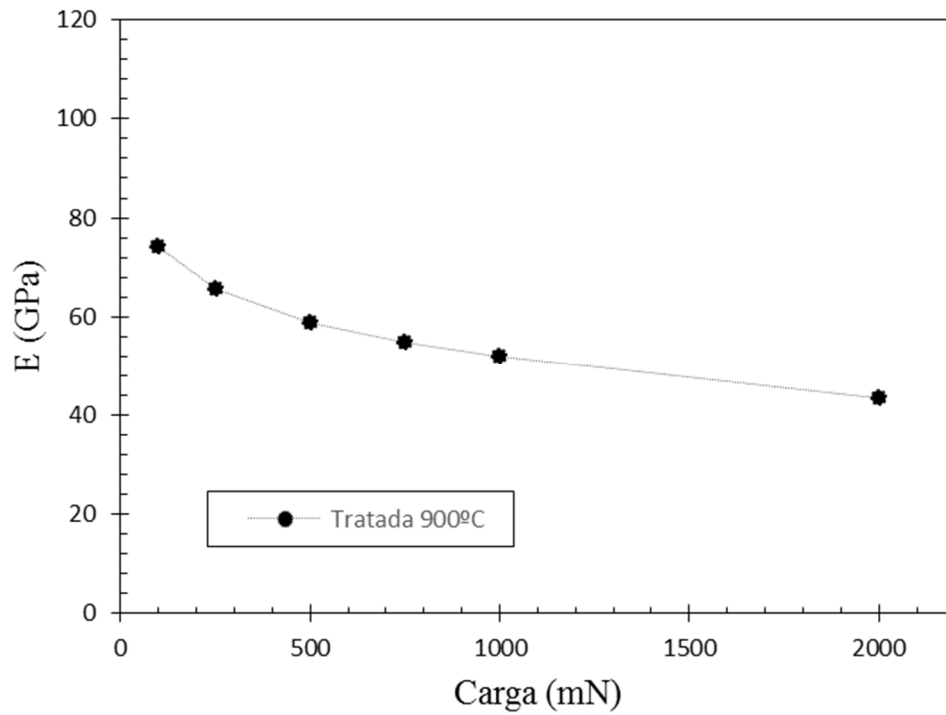


Figura 4.24 - Variação do módulo de elasticidade em relação a carga sem ciclagem da liga tratada à 900°C.

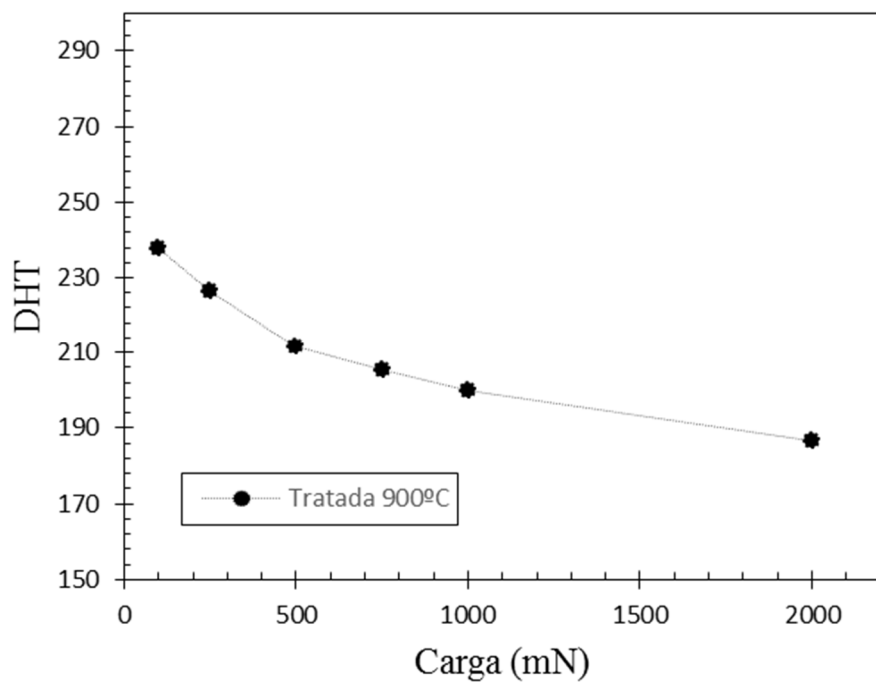


Figura 4.25 - Variação da Dureza em relação a Carga sem ciclagem da liga tratada à 900°C.

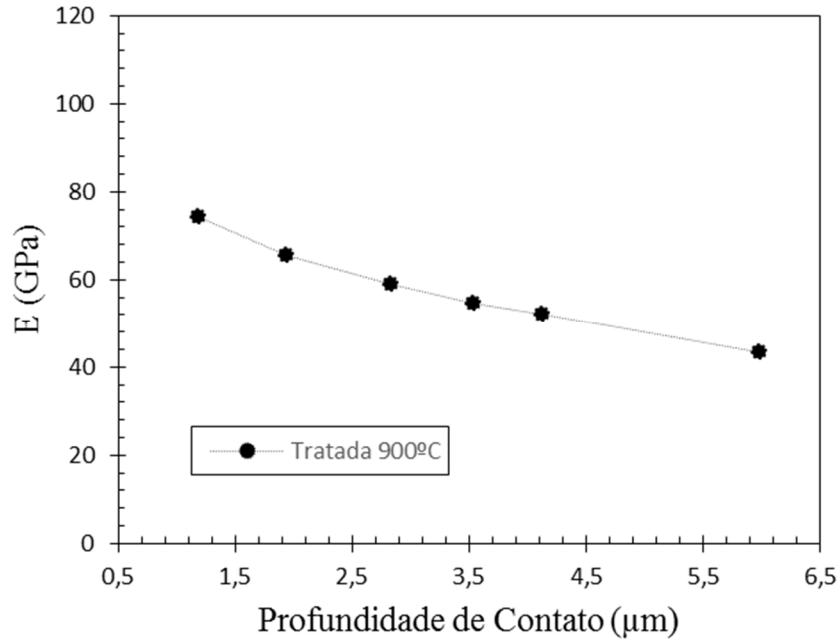


Figura 4.26 - Variação do módulo de elasticidade em relação a profundidade sem ciclagem da liga tratada à 900°C.

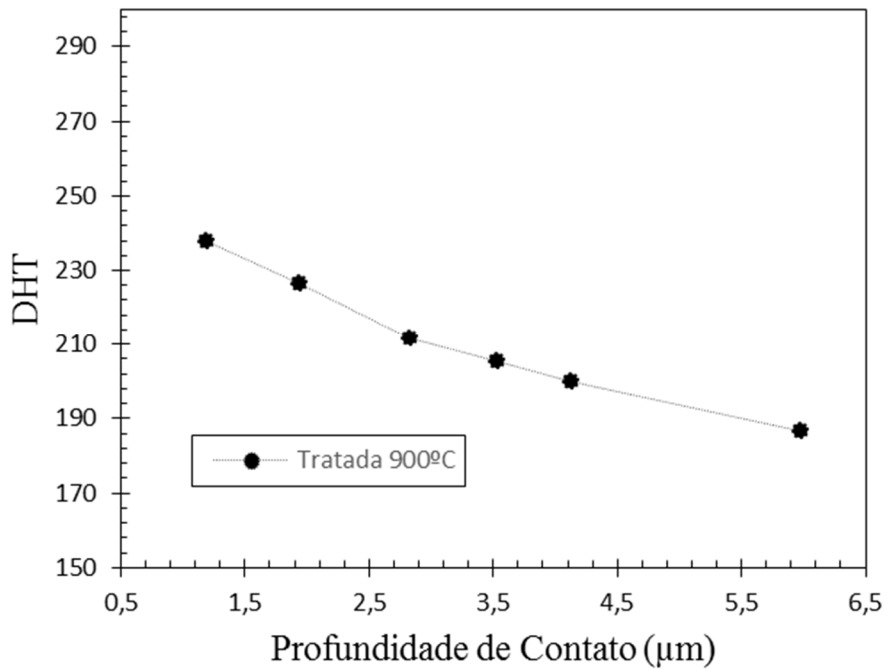


Figura 4.27 - Variação da Dureza em relação a profundidade sem ciclagem da liga bruta de fusão.

Quando comparamos os métodos de ensaios de indentação (para uma mesma carga máxima aplicada) com e sem ciclagem para as amostras bruta de fusão e tratada

termicamente, conforme figuras 4.26 e 4.27, verifica-se que o ensaio com ciclagem apresentou uma profundidade residual menor e consequentemente uma superelasticidade maior. Este fato indica que o ensaio com ciclagem (com steps para obtenção da carga máxima) apresenta uma maior recuperação da martensita induzida por tensão quando realizamos descarregamento intermediários antes da obtenção da carga máxima.

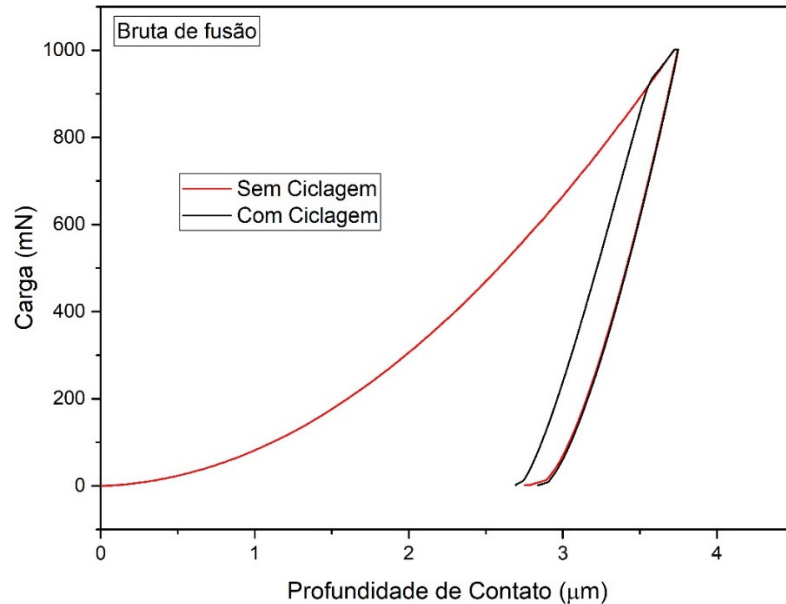


Figura 4.28 - Curvas de carga-descarga da liga bruta de fusão sem ciclagem e com ciclagem para a carga de 1000 mN.

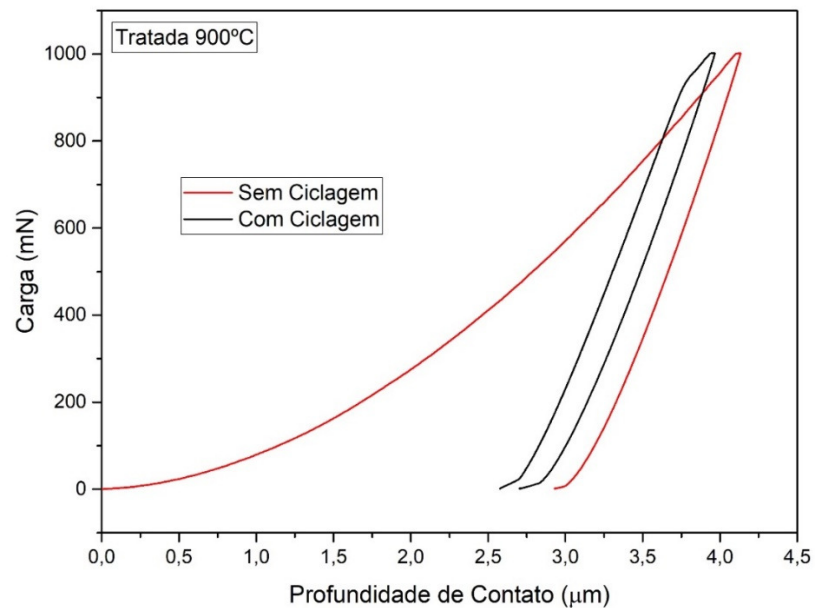


Figura 4.29 - Curvas de carga-descarga da liga tratada sem ciclagem e com ciclagem para a carga de 1000 mN.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

- A composição  $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{26}\text{In}_{18}$  apresentada no FRX difere da nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ , que se atribui a heterogeneidade química da liga.
- A história térmica da liga influencia diretamente no ordenamento cristalográfico da liga, visto então que o efeito dos parâmetros de recozimento pode favorecer o crescimento da liga de  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$ .
- A liga de  $\text{NiMnIn}$  mostra-se com a fase  $L2_1$  antes e depois do tratamento, mais não com a mesma magnetização devido a heterogeneidade micro estrutural. A liga tratada torna-se paramagnética a temperatura ambiente e com uma pequena magnetização devido os precipitados presentes que influenciam no movimento dos domínios magnéticos.
- Para ensaios de ultramicrodureza realizados em  $T > A_f$ , a possível indução de martensita provocou uma diminuição do módulo de elasticidade e da dureza do material em cerca de 25% para cargas de 100mN e 40% para cargas de 1000mN.
- O tratamento térmico provocou uma diminuição no módulo de elasticidade e na dureza.
- A liga tratada apresentou uma recuperação superelástica maior que a bruta de fusão.
- Verificou-se que o grau de homogeneidade química afeta as temperaturas de transição de fase.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Andrade, M., Chandrasekaran, M., & Delaey, L. (1984). The basal plane stacking faults in 18R martensite of copper base alloys. *Acta Metallurgica*, 32(10), 1809–1816. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90237-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90237-2)
- Ao, W. Q., Liu, F. S., Li, J. Q., Du, Y., & Liu, F. L. (2015). Isothermal section of the Ni-Mn-In ternary system at 773 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.219>
- Bončina, T., Čekada, M., Markoli, B., & Zupanič, F. (2010). Microindentation of dispersed phases in an Al94Mn 2Be2Cu2 alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 505(2), 486–491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.111>
- Cai, J., Li, F., Liu, T., & Chen, B. (2011). Investigation of mechanical behavior of quenched Ti-6Al-4V alloy by microindentation. *Materials Characterization*, 62(3), 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.01.011>
- Costa, M., Federal, U., & Grande, C. (2009). Synthesis of nickel nanoferrites doped with chromium by microwave assisted combustion reaction. *In Cerâmica*, 55(333)(June 2014), 78–83. Retrieved from [https://www.researchgate.net/publication/262740885\\_Synthesis\\_of\\_nickel\\_nanoferrites\\_doped\\_with\\_chromium\\_by\\_microwave\\_assisted\\_combustion\\_reaction](https://www.researchgate.net/publication/262740885_Synthesis_of_nickel_nanoferrites_doped_with_chromium_by_microwave_assisted_combustion_reaction)
- Doerner, M. F., & Nix, W. D. (1986). A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research*, 1(4), 601–609. <https://doi.org/10.1557/JMR.1986.0601>
- França, F. J. C. (2013). *PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DE LIGAS CuAlBe COM ADIÇÃO DE ELEMENTO REFINADOR DE GRÃO*. Universidade Federal da Paraíba.
- Fremont, M., & Miyazaki, S. (1996). *Shape Memory Alloys*. (C. U. P. (1998), Ed.). <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-4348-3>
- Gall, K., & Maier, H. J. (2002). Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*, 50(18), 4643–4657. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00315-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00315-4)
- Gladyshevskii, E. I., Kuz'ma, Y. B., & Kripyakevich, P. I. (1964). The crystal structures

- of Mn<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si, V<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si, Nb<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si and related Cr and Ta compounds. *Journal of Structural Chemistry*, 4(3), 343–355. <https://doi.org/10.1007/BF00745536>
- Gogotsi, Y. G., Domnich, V., Dub, S. N., Kailer, A., & Nickel, K. G. (2000). Cyclic nanoindentation and Raman microspectroscopy study of phase transformations in semiconductors. *Journal of Materials Research*, 15(4), 871–879. <https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0124>
- Gonzalez, C. H. (2002). *Etude des comportements électro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre*. L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON. Retrieved from <http://www.theses.fr/2002ISAL0019/document>
- Karaca, H. E., Basaran, B., Karaman, I., & Chumlyakov, Y. I. (2012). Stress-induced martensite to austenite phase transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa magnetic shape memory alloys. *Smart Materials and Structures*, 21(4). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/21/4/045011>
- Liu, C., Zhao, Y. P., & Yu, T. (2005). Measurement of microscopic deformation in a CuAlNi single crystal alloy by nanoindentation with a heating stage. *Materials and Design*, 26(5), 465–468. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.07.005>
- Mañosa, L., González-Alonso, D., Planes, A., Bonnot, E., Barrio, M., Tamarit, J.-L., ... Acet, M. (2010). Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy. *Nature Materials*, 9(6), 478–481. <https://doi.org/10.1038/nmat2731>
- Mei, P. R., & Otubo, J. (1999). Nanoindentação em amostras inoxidáveis com efeito de memória de forma. *Researchgate*, (1997), 10. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/265980692%0D>
- MICHÉL, M. D. (2005). *Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação em Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado*. Universidade Federa do Paraná.
- Miyamoto, T., Nagasako, M., & Kainuma, R. (2013). Phase equilibria in the Ni-Mn-In alloy system. *Journal of Alloys and Compounds*, 549, 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.128>
- Oliveira, D. F. (2009). *LIGAS Cu-Al-Ni E Cu-Al-Be COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA PARA UTILIZAÇÃO COMO ATUADORES MECÂNICOS* por Dannel Ferreira de Oliveira *Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade*

- Federal da Paraíba para obtenção do grau de Mestre LIGAS Cu-Al-Ni E Cu-Al-Be*. Universidade Federal da Paraíba. Retrieved from <http://bdtd.biblioteca.ufpb.br/bitstream/tede/5395/1/arquivototal.pdf>
- Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6), 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- Olson, G. B.; M, C. (1981). A Perspective on Martensitic Nucleation. *Annual Review of Materials Science*, 11, 1–32. <https://doi.org/https://doi.org/10.1146/annurev.ms.11.080181.000245>
- Otubo, J. (1996). *Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma : elaboração e caracterização*. UNICAMP. Retrieved from <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/263112>
- Paula, A. S., Canejo, J. P. H. G., Martins, R. M. S., & Braz Fernandes, F. M. (2004). Effect of thermal cycling on the transformation temperature ranges of a Ni-Ti shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A*, 378(1–2 SPEC. ISS.), 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.11.057>
- Planes, A., Mãosa, L., & Acet, M. (2009). Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(23). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/23/233201>
- Porter, D. A., & Easterling, K. E. (1992). *Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC Press. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3051-4>
- Sánchez Llamazares, J. L., Sanchez, T., Santos, J. D., Pérez, M. J., Sanchez, M. L., Hernando, B., ... Varga, R. (2008). Martensitic phase transformation in rapidly solidified Mn<sub>50</sub> Ni<sub>40</sub> In<sub>10</sub> alloy ribbons. *Applied Physics Letters*, 92(1), 12–14. <https://doi.org/10.1063/1.2827179>
- Schlagel, D. L., McCallum, R. W., & Lograsso, T. A. (2008). Influence of solidification microstructure on the magnetic properties of Ni-Mn-Sn Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 463(1–2), 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.049>
- SILVA, L. C. A. (2005). *Efeito Da Implantação Iônica Por Imersão Em Plasma No Aço Ferramenta Tipo H13*. Universidade Estadual Paulista. Retrieved from <http://hdl.handle.net/11449/105373>

- Sozinov, A., Likhachev, A. A., & Ullakko, K. (2002). Crystal structures and magnetic anisotropy properties of Ni-Mn-Ga martensitic phases with giant magnetic-field-induced strain. *IEEE Transactions on Magnetics*, *38*(5 I), 2814–2816.  
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2002.803567>
- Strange, D. J., & Varshneya, A. K. (2001). Finite element simulation of microindentation on aluminum. *Journal of Materials Science*, *36*(8), 1943–1949.  
<https://doi.org/10.1023/A:1017550008584>
- Sutou, Y., Imano, Y., Koeda, N., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K., & Oikawa, K. (2004). Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, *85*(19), 4358–4360.  
<https://doi.org/10.1063/1.1808879>
- Wang, B. M., Liu, Y., Wang, L., Huang, S. L., Zhao, Y., Yang, Y., & Zhang, H. (2008). Exchange bias and its training effect in the martensitic state of bulk polycrystalline Ni<sub>49.5</sub>Mn<sub>34.5</sub>In<sub>16</sub>. *Journal of Applied Physics*, *104*(4), 14–18.  
<https://doi.org/10.1063/1.2973187>
- Wangyang Ni, Cheng, Y.-T., & Grummon, D. S. (2003). Investigation into the properties of titanium based films deposited using pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, *174–175*, 720–724.  
<https://doi.org/10.1016/S0257-8972>
- Wayman, C. M. (1964). Introduction to the crystallography of martensitic transformations. *New York*, (1958), 1964.
- Zapata, F. M. L. (2012). *Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma Ni<sub>52.2</sub>Mn<sub>34.3</sub>In<sub>13.5</sub> obtenidas por enfriamiento ultrarrápido: transformación martensítica y caracterización magneto-estructural*. INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.
- Zhang, Y., Zhang, L., Zheng, Q., Zheng, X., Li, M., Du, J., & Yan, A. (2015). Enhanced magnetic refrigeration properties in Mn-rich Ni-Mn-Sn ribbons by optimal annealing. *Scientific Reports*, *5*, 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep11010>
- Zhao, X. G., Tong, M., Shih, C. W., Li, B., Chang, W. C., Liu, W., & Zhang, Z. D. (2013). Microstructure, martensitic transitions, magnetocaloric, and exchange bias properties in Fe-doped Ni-Mn-Sn melt-spun ribbons. *Journal of Applied Physics*, *113*(17), 2011–2014. <https://doi.org/10.1063/1.4794881>
- Zhou, L., Giri, A., Cho, K., & Sohn, Y. (2016). Mechanical anomaly observed in Ni-

Mn-Ga alloys by nanoindentation. *Acta Materialia*, 118, 54–63.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.029>

# CAPÍTULO 7

## ANEXOS

### Carta Cristalográfica Austenita L2<sub>1</sub>

Date: 02/09/2016 Time: 07:11:26

File: In conv

User: -RicardoAlves

#### Name and formula

Reference code: 00-040-1208  
PDF index name: Indium Manganese Nickel  
Empirical formula: InMnNi<sub>2</sub>  
Chemical formula: Ni<sub>2</sub>MnIn

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Fm3m  
Space group number: 225  
a (Å): 6,0240  
b (Å): 6,0240  
c (Å): 6,0240  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 218,60  
Z: 4,00  
RIR: -

#### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
Quality: Blank (B)

#### Comments

Unit cell: Reference reports: a=6.070.

#### References

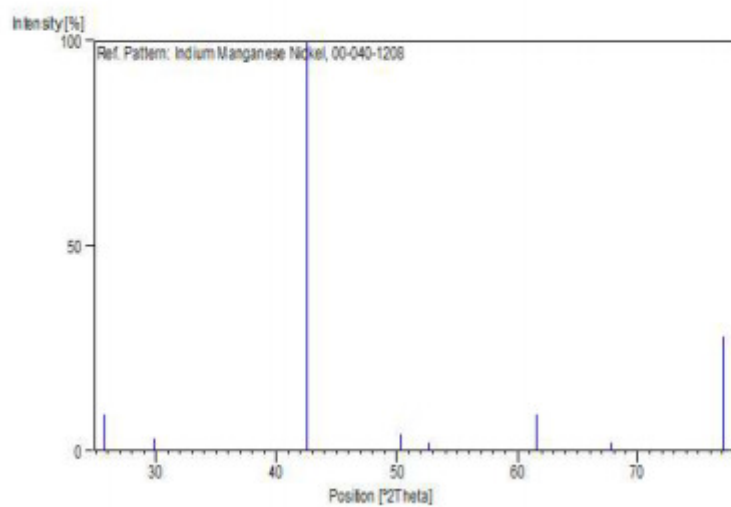
Primary reference: Kanomata, T., Tohoku Gakuin University, Tagajo, Miyagi, Japan., *Private Communication*, (1988)  
Unit cell: Kanomata, T., Shirakawa, K., Yasui, H., Kaneko, T., *J. Magn. Magn. Mater.*, **68**, 286, (1987)

#### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	3,45000	25,803	9,0
2	2	0	0	2,99600	29,797	3,0
3	2	2	0	2,12200	42,570	100,0
4	3	1	1	1,81200	50,315	4,0
5	2	2	2	1,73500	52,716	2,0
6	4	0	0	1,50400	61,617	9,0
7	3	3	1	1,38100	67,805	2,0
8	4	2	2	1,23600	77,103	28,0

7

**Stick Pattern**



## Carta Cristalográfica Mn<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si

### Name and formula

Reference code: 01-072-2169  
ICSD name: Manganese Nickel Silicon  
Empirical formula: Mn<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si  
Chemical formula: Mn<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Fd-3m  
Space group number: 227

a (Å): 10,7570  
b (Å): 10,7570  
c (Å): 10,7570  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 6,62  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 6,77  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 1244,73  
Z: 16,00

RIR: 4,00

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Alloy, metal or intermetallic  
Corrosion  
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

### Comments

ICSD collection code: 020441  
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.  
No R value given.  
At least one TF missing.

### References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Gladyshevskii, E.I., Kuz'ma, Y.B., Kripyakevich, P.I., *Zh. Strukt. Khim.*, **4**, 372, (1963)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	6,21056	14,250	3,6
2	2	2	0	3,80317	23,371	0,5
3	3	1	1	3,24336	27,478	1,4

4	2	2	2	3,10528	28,726	9,3
5	4	0	0	2,68925	33,289	0,8
6	3	3	1	2,46782	36,376	6,3
7	4	2	2	2,19576	41,074	34,8
8	5	1	1	2,07019	43,889	100,0
9	4	4	0	1,90159	47,793	14,2
10	5	3	1	1,81826	50,130	1,9
11	4	4	2	1,79283	50,891	9,2
12	6	2	0	1,70083	53,859	0,2
13	5	3	3	1,64043	56,013	0,3
14	6	2	2	1,62168	56,719	0,8
15	4	4	4	1,55264	59,488	1,1
16	7	1	1	1,50628	61,513	4,2
17	6	4	2	1,43746	64,807	1,3
18	7	3	1	1,40044	66,740	2,8
19	8	0	0	1,34462	69,902	0,2
20	7	3	3	1,31418	71,768	1,5
21	6	4	4	1,30448	72,385	0,1
22	8	2	2	1,26772	74,836	19,4
23	7	5	1	1,24211	76,655	4,0
24	6	6	2	1,23391	77,258	0,4
25	8	4	0	1,20267	79,657	0,1
26	7	5	3	1,18073	81,445	1,5
27	8	4	2	1,17368	82,038	2,8
28	6	6	4	1,14670	84,405	0,2
29	9	3	1	1,12764	86,174	0,1
30	8	4	4	1,09788	89,115	0,3

### Stick Pattern

