



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
– Mestrado – Doutorado

**INFLUÊNCIA DA LAMINAÇÃO A QUENTE NAS
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS, MICROESTRUTURAIS E
MECÂNICAS DE UMA LIGA CuAlBeNbNi**

por

Marcus Túlio Magalhães Andrade Pedrosa

*Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de Doutor.*

MARCUS TÚLIO MAGALHÃES ANDRADE PEDROSA

**INFLUÊNCIA DA LAMINAÇÃO A QUENTE NAS
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS, MICROESTRUTURAIS E
MECÂNICAS DE UMA LIGA CuAlBeNbNi**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P372i Pedrosa, Marcus Tulio Magalhaes Andrade.

Influência da laminação a quente nas propriedades termodinâmicas, microestruturais e mecânicas de uma liga CuAlBeNbNi / Marcus Tulio Magalhaes Andrade Pedrosa. - João Pessoa, 2021.
72 f. : il.

Orientação: Danniel Ferreira de Oliveira.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Engenharia de materiais. 2. Laminação a quente. 3. Ultramicrodureza. 4. Propriedades termomecânicas. 5. Liga CuAlBeNbNi. I. Oliveira, Danniel Ferreira de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 620.1(043)

**INFLUÊNCIA DA LAMINAÇÃO A QUENTE NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS, MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE UMA LIGA
DE CuAlBeNbNi**

por

Marcus Túlio Magalhães Andrade Pedrosa

Tese aprovada em Março de 2021

Daniel Ferreira de Oliveira

Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA - UFPB/PPCEM

(Presidente, Orientador)

Ieverton Caiaandre A. Brito

Prof. Dr. IEVERTON CAIANDRE ANDRADE BRITO – UFPB/PPCEM

(Examinador Interno do Programa)

Tiberio Andrade dos Passos

Prof. Dr. TIBERIO ANDRADE DOS PASSOS – UFPB/PPCEM

(Examinador Interno do Programa)

Rafael Evaristo Caluête

Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUÊTE

(Examinador Externo ao Programa)

Prof. Dr. NILMARIO GALDINO GUEDES

(Externo à Instituição)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa, companheira, amiga, confidente Telma Regina e as minhas amadas filhas Ingrid e Maria Cecília por não cobrarem a minha presença em momentos em que isto se fez necessário.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, minha mãe Cecília e meus irmãos, Ludmila, Alana, Aldenor Filho, Afrânio e Sandro por ajudarem nas horas em que não pude estar com minhas filhas.

A chegada a este momento foi difícil, muitos obstáculos tiveram que ser transpostos, mas resiliência me fez não desistir.

Ao Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira por se dispor a orientar o trabalho com seu conhecimento, disponibilidade e amizade.

Aos Professores Severino Jackson (In memoriam), Tadeu Melo e Rodinei Gomes pelo exemplo de dedicação ao desenvolvimento da Ciência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba pela infraestrutura disponibilizada para a execução deste trabalho.

As amigas conquistadas ao longo destes anos no LSR, são tantas que não vou nomeá-las para não esquecer de nenhuma.

A Paraíba, Estado que passei a amar como se minha terra natal fosse e que estará para sempre no meu coração.

Ao Instituto Federal do Ceará pela liberação para cursar o doutorado.

A Coordenação de Desenvolvimento de Pessoal (Capes) pelo apoio financeiro.

INFLUÊNCIA DA LAMINAÇÃO A QUENTE NAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS, MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE UMA LIGA CuAlBeNbNi

RESUMO

Os produtos semiacabados, em escala industrial, das ligas com memória de forma podem ser obtidos através do processo de laminação a quente. O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência da laminação a quente nas propriedades termodinâmicas, microestruturais e mecânicas de uma liga de CuAlBeNbNi. Foi avaliado a influência do percentual de redução de espessura e da região de retirada das amostras nestas propriedades. Observou-se uma redução no percentual da fase austenita em função da redução de espessura para amostras da região central e, um aumento no percentual desta fase para as amostras da região superficial. Verificou-se um crescimento anormal dos grãos para as amostras da região central e superficial para os percentuais de redução de espessura de 50% e 75%. As temperaturas de transformação foram mais sensíveis a região de retirada das amostras do que ao percentual de redução de espessura. O módulo de elasticidade, estimado a partir dos ensaios de ultramicrodureza, para as amostras da região superficial foram inferiores aos da região central. Este comportamento está associado a maior presença da fase martensita na região superficial, que é explicado pela oxidação da superfície e consequentemente uma modificação composicional dos teores de alumínio e/ou berílio. Além disso, avaliou-se a influência da carga de indentação nas propriedades mecânicas das amostras das regiões superficiais e centrais. Observou-se uma redução no módulo e na dureza com o aumento da carga de indentação. As profundidades residual e máxima aumentaram com o aumento da carga de indentação. Esta evolução das propriedades mecânicas com a carga de indentação está relacionada aos mecanismos de demacção ocorridos na fase de carregamento para amostras com predominância da fase

martensita e, a estabilização da martensita induzida em consequência de defeitos gerados durante a deformação que inibem o movimento das interfaces martensita-austenita.

Palavras-chave: Laminação a Quente; Ultramicrodureza; Propriedades Termomecânicas

INFLUENCE OF HOT ROLLING ON THE THERMODYNAMICS, MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A CuAlBeNbNi ALLOY

ABSTRACT

Semi-finished products, on an industrial scale, of shape memory alloys can be obtained through the hot rolling process. This work aimed to study the influence of hot rolling on the thermodynamics, microstructural and mechanical properties of a CuAlBeNbNi alloy. The influence of the percentage of thickness reduction and the sample removal region on these properties was evaluated. A reduction in the percentage of the austenite phase was observed due to the reduction in thickness for samples from the central region and an increase in the percentage of this phase for samples from the superficial region. An abnormal growth of the grains was verified for the samples of the central and superficial region for the percentages of thickness reduction of 50% and 75%. The transformation temperatures were more sensitive to the region of sample removal than to the percentage of thickness reduction. The modulus of elasticity, estimated from the ultra-microhardness tests, for samples from the superficial region were lower than those from the central region. This behavior is associated with a greater presence of the martensite phase in the superficial region, which is explained by the oxidation of the surface and consequently a compositional modification of the aluminum and / or beryllium contents. In addition, the influence of the indentation load on the mechanical properties of the samples of the superficial and central regions was evaluated. A reduction in the module and hardness was verified with the increase of the indentation load. The residual and maximum depths increased with increasing indentation load. This evolution of the mechanical properties with the indentation load is related to the demarcation mechanisms that occurred in the loading phase for samples with a predominance of the martensite phase and the

stabilization of the martensite induced as a result of defects generated during the deformation that inhibit the movement of the martensite interfaces -austenite.

Keywords: Hot rolling; Ultramic hardness; Thermomechanical properties.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	ix
CAPÍTULO I.....	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVO GERAL.....	2
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.2 PROPRIEDADES DAS LIGAS COM MEMORIA DE FORMA	3
2.3 LAMINAÇÃO À QUENTE DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA	6
2.4 DUREZA	9
2.5 ENSAIOS DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA EM LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA.....	10
2.5.1 PRINCÍPIO GERAL.....	10
2.5.2 DETERMINAÇÃO DA REGIDEZ E DA ÁREA DE CONTATO	13
2.6 MÓDULO DE ELASTICIDADE	14
CAPÍTULO III	16
3. MATERIAS E MÉTODOS.....	16
3.1. ELABORAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICOS DA LIGA Cu-Al-Be-Nb-Ni	16
3.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ÓPTICA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	20
3.3. DETERMINAÇÕES DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE DA LIGA POR DSC.....	20
3.3.1 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	21
3.4. OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS VIA ULTRAMICRODUREZA.....	22
CAPÍTULO IV	23
4. RESULTADOS E DISCURSÕES	23
CAPÍTULO V	42

5. CONCLUSÕES.....	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
ANEXOS.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Macrografia das amostras com (a) 0% HR (b) 100% HR e (c) 30% HR. Fonte: (Candido, 2020)	6
Figura 2.2 Representação esquemática da geometria da amostra, quando da aplicação da carga máxima e após a retirada da carga. Fonte: (VENANCIO, 2005)	9
Figura 2. 3 - Curva esquemática da carga aplicada (P) em função da profundidade de penetração (h). Fonte: PHAR (1998)	10
Figura 3.1 – Molde para obtenção do lingote.....	15
Figura 3.2 - Lingotes da liga Cu-11,8Al-0,6Be-0,5Nb-0,27	16
Figura 3.3 - Amostras cortadas após a homogeneização	18
Fig. 3.4 - Representação esquemática dos pontos de retirada dos corpos-de prova.....	19
Figura 3.5 Resultado da laminação da amostra com redução de 50%	19
Figura 3.6 Detalhe do corpo de prova usado para os ensaios de DSC.....	21
Figura 4.1 – Microestrutura em função da porcentagem de redução da espessura para amostras da região superficial	24
Figura 4.2 – Microestrutura em função da porcentagem de redução da espessura para amostras da região central	24
Figura 4.3 – Resultados do DRX em função da porcentagem de redução da espessura para amostras a) da região superficial e b) região central	25
Figura 4.4 – Composição de fases das amostras a) da região superficial e b) região central. Esses valores foram obtidos a partir do refinamento de Rietveld das medições de XRD.....	26
Figura 4.5 – DSC da liga Cu-Al-Be-Nb-Ni das amostras a) da região superficial b) região central e c) amostra não laminada	26
Figura 4.6 – Temperatura de transformação das amostras a) da região central e b) da região superficial	30

Figura 4.7 – Mudança de entalpia das transformações de fases das amostras a) da região central e b) da região superficial	31
Figura 4.8 – Mudança de entropia das transformações de fase das amostras a) da região central e b) da região superficial	32
Figura 4.9 – Alterações da energia livre de Gibbs e da energia elástica das amostras a) da região central e b) região superficial	33
Figura 4.10 – Gráficos de deslocamento de carga obtidos durante a indentação para uma carga máxima de 80 mN	34
Figura 4.11 – Módulo de elasticidade em função da região de retirada da amostra e percentual de redução da espessura	35
Figura 4.12 – Curva típica, do ensaio de indentação instrumentada, Carga – profundidade de indentação.....	36
Figura 4.13 – Evolução do módulo de elasticidade com a carga de indentação para: a) 0%HR, b) 21%HR, c) 50%HR e d) 88%HR.....	37
Figura 4.14 – Evolução da dureza (DUH115-1) com a carga de indentação para: a) 0% HR, b) 21% HR, c) 50% HR e d) 88% HR.....	38
Figura 4.15 – Evolução da profundidade máxima (h_{max}) com a carga de indentação para: a) 0%HR, b) 21%HR, c) 50%HR e d) 88%HR.....	39
Figura 4.16 - Evolução da profundidade residual (h_r) com a carga de indentação para: a) 0%HR, b) 21%HR, c) 50%HR e d)88%HR.....	40
Figura 4.17 - Evolução da taxa de recuperação (h_{rec}/ h_{max}) com a carga de indentação para: a) 0%HR, b) 21%HR, c) 50%HR e d) 88%HR.....	41
Figura A1 - Resultados do DRX em função da porcentagem de redução da espessura para amostras da região central: a) 21% HR, b) 50% HR, c) 75% HR e d) 88% HR.....	53
Figura A2 - Resultados do DRX em função da porcentagem de redução da espessura para amostras da região superficial: a) 21% HR, b) 50% HR, c) 75% HR e d) 88% HR.....	55
Figura A3 - Evolução da profundidade máxima (h_{max}), profundidade residual (h_r) e taxa de recuperação (h_{rec}/ h_{max}) com a carga de indentação para amostra 75% HR da região superficial.....	56
Figura A4 - Evolução da profundidade máxima (h_{max}), profundidade residual (h_r) e taxa de recuperação (h_{rec}/ h_{max}) com a carga de indentação para amostra 75% HR da região central.....	56

Figura A6 - Evolução da dureza DHT115-1 e do módulo de elasticidade com a carga de indentação para amostra 75% HR da região superficial.....	57
Figura A7 - Evolução da dureza DHT115-1 e do módulo de elasticidade com a carga de indentação para amostra 75% HR da região central.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Parâmetros do processo de laminação a quente (850 °C)	18
Tabela 02 – Temperaturas de transformações da liga CuAlBeNiNb.....	29

LISTAS DE SÍMBOLOS

A_F – Fim da Transformação da Austenita;
 A_S – Início da Transformação da Austenita
DSC – Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial de Varredura);
 E_0 – Espessura inicial
 E_f – Espessura final
EMF – Efeito Memória de Forma;
HR – Taxa de Redução Linear;
HV – Dureza Vickers;
LMF – Ligas com Memória de Forma;
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura;
 M_F – Fim da Transformação da Martensita;
 M_S – Início da Transformação da Martensita;
SE – Superelasticidade;
TEM – Microscópio Eletrônico de Transmissão
TM – Transformações Martensíticas;

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

Ligas passíveis de efeito memória de forma (EMF) do sistema Cu-Al-Ni e Cu-Al-Be têm sido objeto de grande interesse de diversos grupos de pesquisa devido ao baixo custo de processamento e às suas propriedades singulares de efeito memória de forma, superelasticidade (Oliveira et. al., 2018; Narashima et. al, 2018). As propriedades das ligas do sistema CuAlBe são atrativas para diversas aplicações práticas, tais como dispositivos de união (Oliveira et. al., 2017). Esta última aplicação tem sido alvo de extensos trabalhos científicos e tecnológicos para acoplamento e desacoplamento de tubulações através do efeito memória de forma. É importante mencionar que a indústria petrolífera dos países baixos e nórdicos já faz uso destes dispositivos em plataformas de extração de petróleo.

Geralmente, as LMF são produzidas por processos de fundição e em seguida submetidas a tratamento térmicos de homogeneização. No entanto, para a obtenção de produtos semiacabados em escala industrial os lingotes oriundos do processo de fundição devem ser trabalhados a quente (Lekston et al 2014). Em particular, produtos com forma final de barras e chapas podem ser obtidos por processo de laminação a quente. No entanto, durante o intenso trabalho a quente, ocorre oxidação da superfície do material, podendo ocasionar mudanças na composição final da liga e, conseqüentemente modificações nas suas propriedades termomecânicas originais (Khelfaoui et al 2004).

Ji-Li *et al.*, (2017) avaliaram os efeitos da laminação e do tratamento térmico sobre a microestrutura e superelasticidade da liga com memória de forma CuAlMn obtidas por solidificação unidirecional, e submetida posteriormente ao processo de laminação e tratamento térmico. Os autores reportaram que o tratamento térmico de crescimento de grãos foi usado para melhorar ainda mais a superelasticidade da liga laminada a frio e que durante o tratamento térmico, os grãos da liga podem crescer de várias centenas de micrômetros para

mais de um centímetro de diâmetro e que eles apresentaram uma textura forte ao longo da direção de laminação, permitindo a deformação superelástica de até 7%.

O comportamento mecânico das ligas policristalinas Cu-Al-Be tem sido investigado via indentação instrumentada (Figuerola et. al., 2020; Montencinos et. al., 2012; Tiburtino et. al., 2019) para estimar propriedades mecânicas como por exemplo o módulo de elasticidade e a dureza a partir das curvas carga-profundidade usando o método Oliver-Pharr. A técnica da indentação instrumentada pode ser usada para investigar pequenos volumes de material e, portanto, pode ser usada para estudar variações locais na resposta mecânica (Wood et. al., 2016).

1.2 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da laminação à quente nas propriedades termodinâmicas, microestruturais e mecânicas de uma liga de CuAlBeNiNb submetidas a diferentes percentuais de redução de espessura.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Quantificar as fases presentes por difração de raio X;
- Determinar as temperaturas de transformação de fase das ligas por calorimetria diferencial de varredura;
- Determinar as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, dureza e superelasticidade) via ensaios de ultramicrodureza;
- Avaliar a influência da laminação à quente e da região do lingote nas propriedades termomecânicas.

CAPÍTULO II

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os primeiros estudos sobre o fenômeno do efeito de memória de forma (EMF) surgiram na década de 50 com ligas Au-Cd e In-Tl; já na década de 60 aconteceu um grande avanço com o surgimento da liga Ni-Ti e ligas a base de Cu. Estas ligas apresentam a capacidade de voltarem à forma original, após deformação plástica, através de aquecimento acima de A_F (temperatura de fim da transformação da martensita em austenita) (Funakubo, 1987). Apresentam aplicações em muitos campos, tais como: indústria aeroespacial e petrolífera, e aplicações biomédicas (Zhao, 2001). Alguns exemplos de materiais que podem apresentar o efeito de memória de forma são: ligas a base de Cu; ligas de NiTi, ligas ferrosas, cerâmicas e polímeros (Saadat, 2002).

No EMF a recuperação de forma consiste na reversão da martensita induzida termicamente ou mecanicamente. Esta reversão que ocorre com o aquecimento, resulta na recuperação de forma após o material ter sido deformado plasticamente (Jost, 1999), (Liu, 2000). Os principais fatores que influenciam na recuperação de forma são: composição química, estrutura inicial, treinamento, tamanho de grão e energia de defeito de empilhamento (Meng, 2001).

2.2 PROPRIEDADES DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

As ligas com o efeito memória de forma (EMF), são comumente utilizadas, por exemplo, para a produção de sensores (Romano e Tannuri 2009) e atuadores (Liu et al.

2010). A liga CuAlBe, apresenta como características a superelasticidade, grande amortecimento, excelentes propriedades acústicas, alta resistência mecânica, baixo custo de produção e, principalmente sua usabilidade em baixas temperaturas, em que o elemento berílio (Be), em particular, é o principal responsável (Albuquerque, 2010).

Brito et al. (2010) realizou um estudo para verificar a influência do Be sobre as temperaturas de transformação de fases numa liga CuAlBe que foi submetida à vinte e dois ciclos de temperas em água a temperatura ambiente. Neste estudo foi observado que as temperaturas de transformação são elevadas com o número de tratamento térmico, em virtude provavelmente, da oxidação do elemento berílio.

Vários estudos estão sendo feitos com o objetivo de caracterizar as propriedades mecânicas da liga CuAlBe, sendo que os ensaio de tração e análise térmica, são os mais aplicados. Araya et al. (2008) objetivando compreender o comportamento do material em relação a resistência sísmica estudaram, utilizando a análise da temperatura e da tensão de ruptura, a influência do tamanho de grão e a resistência mecânica. Através de ensaios quasi-estáticos e dinâmicos foram feitas as análises mecânicas utilizando ensaio mecânico de tração, tendo como resultado da deformação axial um valor de até 3%. Os autores observaram também que o aumento da temperatura é responsável por uma redução nas propriedades de amortecimento da liga e um aumento na sua tensão de ruptura. Os autores concluíram ainda que quanto maior o tamanho de grão maior será o amortecimento da liga, em contrapartida, ocorrerá a diminuição da tensão de ruptura e deformação. A influência do tamanho do grão também foi estudada por (Salonitis et al. 2009), que chegou as mesmas conclusões encontradas por Araya et al (2008).

A influência do tamanho do grão no comportamento pseudoelástico de uma CuAlBe foi estudado por Montecinos et al. (2008). No estudo por eles realizado, observaram que um recozimento em uma temperatura de 800°C gera um crescimento de grãos com um expoente cinético próximo de 0,5. Também observaram que a tensão inicial de formação martensítica, pseudoelasticidade e tensão de histerese diminuem com o aumento do tamanho do grão. Os autores observaram que a influência do tamanho de grão na liga CuAlBe é mais preponderante sobre a tensão inicial de formação da martensita, e praticamente insignificante sobre o comportamento pseudoelástico com respeito a outras ligas que possuem o efeito memória de forma. Montecinos et al. (2008) empregaram análise química, calorimetria

diferencial de varredura, microscopia óptica e eletrônica de varredura, e difração de raios-X para o estudo das 19 propriedades mecânicas de amortecimento e histerese, obtidas a partir do ensaio cíclico por tração e compressão.

Montecinos et.al. (2011) estudaram o efeito do tamanho do grão no M_s e σ_s induzida por deformação de compressão, em temperatura entre 270 -340 K analisando detalhadamente a transformação $DO_3 / 18R$ de uma liga Cu-Al-Be. Relatam os autores que a diminuição do tamanho do grão modifica a transformação martensítica produzindo aumento da tensão inicial, diminuição da temperatura inicial, aumento da inclinação $\sigma_s - T$, e aumento na diferença entre o M_s e a temperatura com tensão extrapolada zero. Os autores propõem uma modificação na relação tensão-temperatura que contenha os efeitos do tamanho de grão. Indicam os autores que a tensão extrapolada necessária e o trabalho de transformação adicional em $T = M_s$ podem ser considerados como uma medida da restrição imposta pelos contornos de grão à transformação induzida por tensão em comparação com a transformação espontânea.

De acordo com resultados do estudo de Montecinos et.al., a inclinação $\sigma_s - T$ para amostras com média de 5 ou menor, de grãos por área transversal é semelhante à de monocristais de Cu-Al-Be bem orientados.

Kaouache et al. (2004) analisaram a transformação martensítica de uma liga CuAlBe, durante o carregamento superelástico, considerando, principalmente as tensões internas, percentual de fases e a deformação. Através da difração raios X, durante o ensaio de tração à temperatura ambiente, o comportamento da fase austenítica foi caracterizado.

Kaouache et al. (2004) afirmam que a transformação martensítica gera um importante campo de tensão local. A transformação da tensão no limite do grão depende fortemente da orientação cristalográfica e, portanto, do valor do fator de Schmid. O estudo demonstrou, também, a validade da análise de tensões internas pelo método de difração de raios-X em monocristais e sua aplicabilidade a materiais policristalinos em LMF CuAlBe com granulação grosseira.

Gédouin et al (2010) utilizando medições da variação da resistência elétrica em liga CuAlBe determinou a fração volumétrica das fases austenítica, martensítica induzida por deformação e martensítica induzida termicamente, analisando o comportamento

superelástico, pseudoplasticidade e a capacidade de recuperação da forma original. A base para o método de Gédouin et al. é a lei que integra resistividade do material com uma única fase e resistividade do material composto pelas fases austeníticas e martensíticas, a liga CuAlBe foi a primeira a aplicar este método.

Os autores concluíram que o método proposto para determinação de proporção das fases presentes na liga CuAlBe baseado em medidas de variação da resistência elétrica, torna possível distinguir a fração de volume da austenita, martensita induzida termicamente e martensita induzida por tensão.

França et. al. (2010) confirmou em seu estudo um aumento da tensão residual à medida que os ciclos de carregamento aumentam, através da aplicação de deformação cíclica por meio de ensaio de tração, considerando o carregamento e o descarregamento com tensão constante de 4% a temperatura ambiente e com temperatura de 57 °C sobre a estabilidade da superelasticidade de uma liga CuAlBe.

2.3 LAMINAÇÃO À QUENTE DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

Candido et.al. (2020) estudaram a influência da laminação a quente (HR) nas propriedades mecânicas, nas temperaturas de transformação e na superelasticidade de uma liga Cu-Al-Be-Cr usando análise microestrutural, medidas de DSC e testes de tração.

Os autores afirmam que o tamanho do grão em ligas com memória de forma à base de Cu influencia significativamente suas propriedades mecânicas. Ligas com maior tamanho de grão pode atingir maior tensão superelástica. Na Figura 2.1 são apresentadas às macroestruturas das amostras não laminadas (a) e as que foram submetidas ao processo de laminação a quente (b) e (c), de uma liga Cu-11.8Al-0.6Be-0.3Cr. Os autores verificaram que as amostras não laminadas a quente, Figura 2.1 (a) apresentam grãos muito semelhantes em relação às amostras que passaram pelo processo de laminação a quente Figura 2.1 (b). A amostra da Figura 2.1 (c) que apresenta crescimento anormal de grãos. Este crescimento anormal de grãos foi observado em LMF submetidos a tratamentos térmicos cíclicos Omori et.al (2013) Omori et.al (2016).

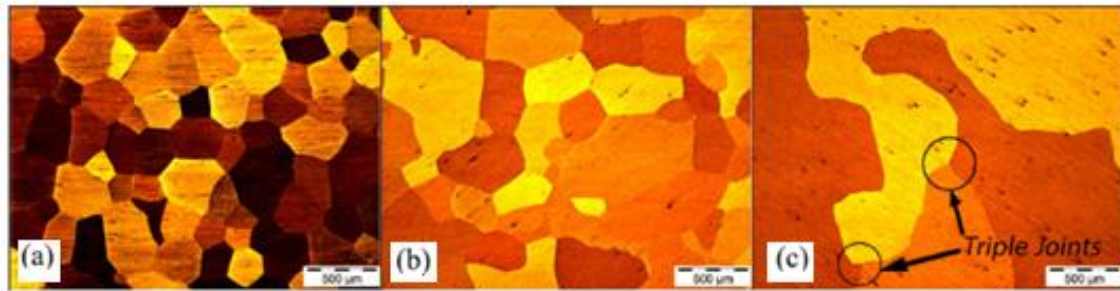


Figura 2.1 Macrografia das amostras com (a) 0% HR (b) 100% HR e (c) 30% HR adaptado de Candido (2020)

Observaram que a fase predominante em todas as amostras, em temperatura ambiente, é a fase austenita. Dizem também que o material laminado com redução de 30% na sua espessura proporcionou uma granulação grosseira com um tamanho médio de grão em torno de 158% maior do que as amostras que não passaram pelo processo de laminação a quente.

O processo de laminação a quente causou elevação das temperaturas de transformação de fase que está associada ao aumento do tamanho do grão. As amostras com 30% HR apresentaram, para a mesma temperatura de ensaio, uma deformação residual menor que a apresentada pela amostra 100% HR, indicando possuir uma superelasticidade maior. Candido et. al. (2020) atribuem este resultado possivelmente ao crescimento anormal do grão.

C. Segui. et al (1999) estudaram as transformações martensítica em uma liga CuAlNiTi laminada a quente e os efeitos da temperatura de trabalho, 600 °C e 850 °C, nas fases austenita e martensita através de análises de DSC, DMA e TEM. Informam que a temperatura de laminação influencia as propriedades de transformação da liga laminada à 600 °C sendo predominantemente devido a precipitação da fase γ_2 .

H. C. Lin (1991) and S. K. Wu (2013) estudaram os efeitos da laminação a quente na transformação martensítica por análise de DSC e ensaios de dureza. Os autores concluíram que as duas, temperatura de laminação e redução de espessura influenciam no encruamento e dureza de chapas laminadas a quente. Verificaram ainda que uma redução maior de espessura, aumenta o número de discordâncias retidas e, portanto, o encruamento terá uma maior taxa.

Mirko Gojić et. al (2017) estudaram a microestrutura de uma liga Cu_{82.3}Al_{18.3}Mn_{9.4} (% peso) passível do efeito memória de forma após lingotamento contínuo e posterior laminação a quente e a frio, bem como após tratamento térmico (têmpera e envelhecimento). O estudo utilizou técnicas de caracterização como Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Calorimetria de Diferencial de Varredura. A liga estudada apresentava estrutura martensítica após a fundição e estrutura bifásica quando laminadas a quente e a frio com grão alongados na direção de laminação para esta última condição.

Ji-li Liu et. al, (2017) avaliaram a evolução da microestrutura e superelasticidade de uma SMA com composição de Cu₇₁Al₁₈Mn₁₁ (% at) de granulação colunar durante os processos de laminação e tratamento térmico. Os autores utilizaram duas estratégias diferentes de laminação. A laminação de alta temperatura (HR) multipasses e HR de passe único seguida por laminação a frio de múltiplos passes (HR + nCR). Com o objetivo de otimizar a microestrutura, o tamanho do grão foi ajustado por tratamento térmico de crescimento anormal do grão. Concluíram que a liga apresenta boa trabalhabilidade e boa superelasticidade através do controle da laminação. Mesmo com uma redução de laminação severa, superior a 80% durante a primeira passagem HR a 800 ° C, a estrutura granular colunar permaneceu.

Os autores concluíram também que após duas passagens HR e recozimento a 800 °C, a deformação superelástica da liga pode chegar a 5,9%, embora ocorra a recristalização. Após a primeira passagem HR com uma redução de 80% e recozimento a 550 °C, a liga pode ser laminada a frio em temperatura ambiente com redução de 50 ~ 70%. Laminação a frio repetida de 2-3 passagens, a redução total pode chegar a mais de 95%. A microestrutura de granulação colunar ainda existia na liga laminada a frio que consistia em duas fases (isto é, $\beta_1 + \alpha$). Após o recozimento de recristalização, a textura $\langle 011 \rangle$ com alta deformação de transformação de fase ao longo da direção de laminação é formada.

Ji-li Liu et. al, (2017) relatam ainda que a superelasticidade da liga Cu – Al – Mn com granulação colunar laminada pode ser melhora por tratamento térmico de crescimento de grãos.

Suresh et. al, (2013) examinaram a evolução da microestrutura e textura das fases austenita e martensita da liga com a composição nominal Ni_{49.4}Ti_{38.6}Hf₁₂ (% at). Os autores

ênfatizam o papel da fase R (Grupo Espacial: P3) na evolução da textura durante a laminação a quente. Observaram ainda, que a microestrutura da fase martensita laminada com baixo grau de redução revela menos atividade de discordâncias que acontecem preferencialmente entre diferentes variantes gêmeas. Também que as morfologias dos grãos alongados da microestrutura do fundido se transformam em uma microestrutura homogênea e equiaxial após 90% de redução de laminação e que grandes deformações heterogêneas se desenvolvem em torno dos precipitados (Ti, Hf) 2Ni , que relaxam por meio da recuperação dinâmica durante a deformação posterior. A evolução da microestrutura e textura indicou a ocorrência de recristalização parcial dinâmica. Concluíram ainda que a laminação a quente da liga estudada resultou em uma textura com componentes fortes $\{111\} \langle 112 \rangle$, $\{123\} \langle 634 \rangle$ e $\{110\} \langle 001 \rangle$.

2.4 DUREZA

Não existe uma definição absoluta para esta importante propriedade, muito usada para caracterização e especificação de materiais, entretanto, é dita como sendo uma medida da resistência do material à deformação plástica (Brotzen et al.1994). O ensaio de dureza, por ser um ensaio não destrutivo e de fácil execução vem se tornando atrativo na avaliação das propriedades mecânicas dos materiais.

A dureza do material é medida fazendo-se um penetrador com uma determinada geometria penetrar no material com uma determinada carga. Após a aplicação desta carga, por um período predeterminado, sendo a amostra analisada após a remoção da carga através de microscópio ótico para determinar a área da impressão. Então a dureza é definida como sendo a razão entre a carga máxima de penetração e a área da impressão medida.

A geometria dos penetradores são muito variadas, sendo uma das mais usadas a do penetrador Vickers. Este penetrador tem a ponta de diamante com geometria piramidal de base quadrada com quatro faces, sendo que um ângulo de 136° é formado entre as faces opostas do penetrador. A impressão deixada na amostra tem forma de um losango regular e

fazendo-se a média do comprimento das duas diagonais obtém-se o valor da Dureza Vickers, HV (McColm).

Na ultra nano dureza, também chamada de nanoindentação, o penetrador mais utilizado para a determinação das propriedades elásticas e plásticas é o Berkovich que tem geometria piramidal de três lados com um ângulo entre as faces de 65,3°. A pressão média que o material suporta sob carregamento, é definida como a dureza do material sendo calculada pela fórmula:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad \text{Equação (2.1)}$$

sendo A à área projetada do contato.

2.5 ENSAIOS DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA EM LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

A nanoindentação foi desenvolvida para avaliar as propriedades mecânicas de materiais elásticos e plásticos em pequenas escalas (Boncina, *et al.*, 2010) (Phar, 1998; Michel, 2005). De acordo com França (2013) o ensaio de ultramicrodureza consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material de que a profundidade de penetração e a força aplicada sejam medidas.

2.5.1 PRINCÍPIO GERAL

A ilustração da fig.2.2, mostra a superfície de um material sendo penetrada por uma ponta carregada com uma determinada força P, o indentador é então dirigido para dentro do material resultando assim numa profundidade de penetração h. Deformações elásticas e plásticas ocorrem nessa profundidade. A deformação elástica é recuperada com a retirada total da carga aplicada, permanecendo a deformação residual no material devido ao penetrador utilizado durante o ensaio de ultranano dureza.

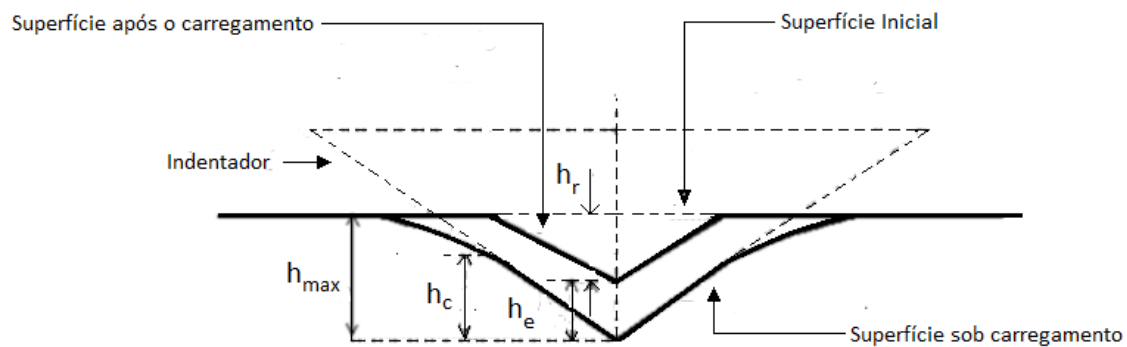


Figura 2. 2 - Representação esquemática da geometria da amostra, quando da aplicação da carga máxima e após a retirada da carga. Fonte: (VENANCIO, 2005).

A Figura 2.2 apresenta os parâmetros obtidos com o ensaio de nanoindentação.

Onde:

- h_c : Profundidade de contato;
- $h_{máx}$: Profundidade da superfície na situação de carregamento máximo;
- h_r : Profundidade da impressão residual;
- h_e : Deslocamento elástico durante processo de descarregamento.

A profundidade máxima alcançada durante a penetração, aqui chamada de h_{max} é mostrada na fig.2.3. h_{max} é igual à soma de h_r e de h_e . Sendo h_c a profundidade deixada pela deformação plástica do penetrador. O módulo de elasticidade e a dureza são obtidos a partir de um ciclo completo de carga e descarga [Oliver et. al. 1992. e Doerner et al.1986). Ao longo do ensaio de indentação, a carga P e a profundidade de penetração h são registradas em função do tempo, de modo a fornecer a relação carga-profundidade. Um gráfico de um ensaio é mostrado na fig.2.3. Geralmente um ensaio completo de indentação consiste em um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando a amostra é carregada a uma carga máxima P_{max} , a profundidade da indentação cresce até um máximo h_{max} (curva de carregamento).

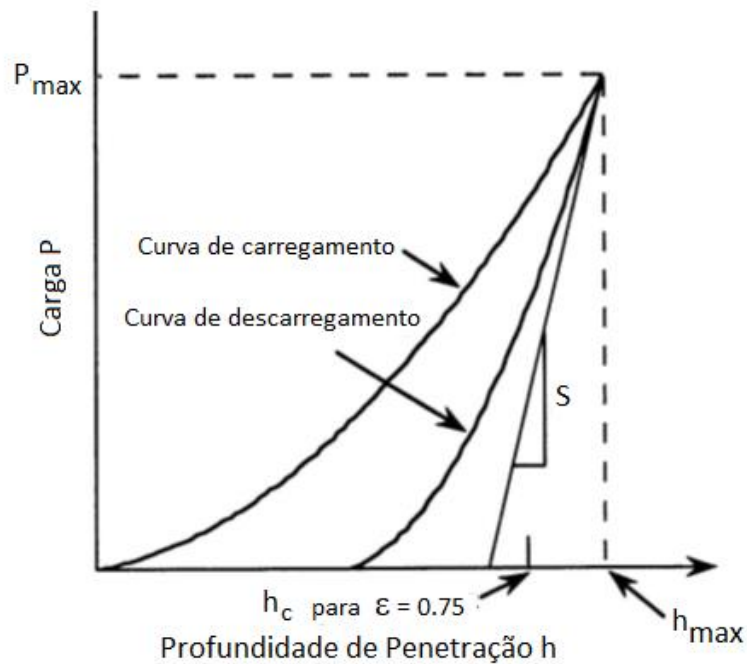


Figura 2. 3 - Curva esquemática da carga aplicada (P) em função da profundidade de penetração (h). Fonte: Phar (1998).

Com o alívio do carregamento, isto é, a retirada da carga, uma curva é registrada até o final do descarregamento. Devido à deformação plástica do material durante a indentação a profundidade final não será zero, mas algum valor finito h_f .

Podem ser utilizados muitos tipos de penetradores. Os piramidais são os mais usados, também são usados penetradores com geometria esféricas e cônicas. Os penetradores pontiagudos são preferidos nos ensaios de indentações de revestimentos, pois os mesmos permitem que sejam medidas as propriedades de revestimentos muito finos. Por isso, é a Berkovich um tipo de ponta muito utilizada, a qual apresenta base triangular e três lados, sendo que cada lado forma um ângulo de $65,3^\circ$ com o plano normal à base da pirâmide.

De acordo com Phar (1998), a dureza H e o módulo elástico efetivo E_{eff} podem ser calculados através das seguintes relações:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A} \quad \text{Equação (2.2)}$$

$$E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{2}{\sqrt{A}} \quad \text{Equação (2.3)}$$

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Equação (2.4)}$$

2.5.2 DETERMINAÇÃO DA RIGIDEZ E DA ÁREA DE CONTATO

As equações do trabalho de Olivier et. al. (1992 e 2003) para determinação do módulo de elasticidade e da dureza através dos dados de um ciclo completo de carga e descarga, são apresentadas a seguir. Sendo necessária a medição da rigidez do contato S , com objetivo também de determinar a área de contato projetada A . A relação, usada para descrever os dados de descarregamento para a medida de rigidez é do tipo:

$$P = B(h - h_f)^m \quad \text{Equação (2.5)}$$

onde P é a carga aplicada, h é a profundidade do carregamento, B e m são parâmetros determinados empiricamente pelo ajuste da curva e h_f é o deslocamento final após o descarregamento completo (também determinado pelo ajuste da curva). Derivando a curva de descarregamento com relação a profundidade no ponto onde a carga é máxima, o seja $h = h_{max}$, obtém-se a rigidez S .

$$S = \frac{dP}{dh} \text{ para } h_{max} = Bm(h - h_f)^{m-1} \quad \text{Equação (2.6)}$$

O valor de h_c , que é diferente da profundidade de penetração total, é determinada usando a seguinte equação:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P}{S} \quad \text{Equação (2.7)}$$

Na equação acima, ε é uma constante que é função da geometria do penetrador. Variando de 1 para penetrador de ponta plana, 0,75 para um parabolóide e 0,72 para um penetrador cônico. Comumente para o penetrador Berkovich é usado o valor de 0,75 (Oliver e Pharr 1992). A área de contato projetada “A” é determinada avaliando a função de área determinada a profundidade de contato h_c , isto é:

$$A = f(h_c) \quad \text{Equação (2.8)}$$

sendo, $f(h_c)$ obtida durante a calibragem da ponta. Para um penetrador Berkovich ideal, tem-se que:

$$A = 24,5(h_c)^2 \quad \text{Equação (2.9)}$$

onde h_c , na equação acima, é a profundidade de contato.

2.6 MÓDULO DE ELASTICIDADE

Os valores dos módulos de elasticidade obtidos das curvas, geradas em ensaios de indentação usando um nanoindentador baseia-se que, mesmo em materiais que exibem deformação plástica durante o carregamento, o início do descarregamento é elástico. O módulo de elasticidade reduzido da amostra pode ser determinado a partir da inclinação da curva de descarregamento. Da equação de Sneddon, (1965) Oliver et. al. (1992) derivaram uma equação para o módulo elástico reduzido, E_r :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S_{max}}{\sqrt{A}} \quad \text{Equação (2.10)}$$

Sendo E e ν o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do material penetrado e E_i e ν_i são o módulo elasticidade e o coeficiente de Poisson do material do indentador.

Libor et al. (2010) descrevem em seu trabalho a adequação e aplicabilidade do método de nanoindentação para a determinação das propriedades micromecânica de casca

de ovo de galinha. Os valores do módulo de elasticidade E , também foram monitoradas em cinco pontos ao longo da linha meridiana a casca do ovo. Encontraram valores médios do módulo de elasticidade E em diferentes posições, não apresentando variação significativa com valores entre 47,4 até 53 GPa. Sorelli et al. (2008) estudaram através de uma nova técnica estatística de nanoindentação as propriedades nano-mecânica das fases da microestrutura do concreto ultra alta performance (UHPC).

Portinha et al. (2006) apresentam e discutem as propriedades mecânicas (tais como dureza, módulo de elasticidade, tensões residuais e adesão) de revestimentos nanolaminados e nanoestruturados de ZrO_2/Al_2O_3 produzidos por Deposição Física de Vapores (PVD). A dureza e módulo de elasticidade foram determinados utilizando testes de nanoindentação com indentador Berkovich utilizando cargas desde 5 mN até 120 mN. Para revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2Al_2O_3$ a dureza dos mesmos atinge cerca de 15 GPa para os revestimentos depositados a 350°C e -70 V de polarização. Já para revestimentos nanolaminados $ZrO_2Al_2O_3$ atinge valores da ordem dos 24 GPa para os revestimentos com espessura de 12/14 nm de cada camada de $ZrO_2Al_2O_3$ respectivamente. Observaram ainda que módulo de elasticidade é quase constante (170 GPa) para todas as amostras após a deposição. Com um tratamento térmico o valor de módulo de elasticidade aumentou para 200 GPa em função ao processo de sinterização e também que, as medidas de nanoindentação com cargas máximas baixas são as mais variáveis devido a não contribuição do efeito do substrato nas propriedades.

Nascimento et al. (1999) utilizando a técnica de nanoindentação mediu a dureza de ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma (Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co)) em amostras que foram submetidas à diferentes ciclos de tratamento termomecânico, na amostra que foi apenas deformada por ensaio de tração, a mesma apresenta uma maior dureza (5,2 GPa estado mais encruado). Conclui também que a amostra submetida a seis ciclos de tratamento termomecânico a 600°C (reversão completa da martensita), apresenta uma dureza aproximadamente 5% menor em comparação com a amostra tratada com cinco ciclos completos a 450°C (apresenta martensita retida). Estimaram também o módulo de elasticidade com valor médio entre 181 e 190 GPa.

CAPÍTULO III

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1. ELABORAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICOS DA LIGA Cu-Al-Be-Nb-Ni

A liga Cu-11,8Al-0,55Be-0,5Nb-0,27 (%peso), foi fundida em forno de resistência elétrica do tipo mufla da JUNG sem controle de atmosfera, em um cadinho de grafite numa quantidade aproximada de 700g. A carga da liga era composta por Al e Cu comercialmente puros e da liga mãe que possui Cu-10Be e Nb-35,4Ni % em peso. Após o processo de fusão, a liga foi vazada em um molde de secção retangular 120 mm de comprimento, 25 mm de largura e 40 mm de altura, conforme mostrado na Figura 3.1.

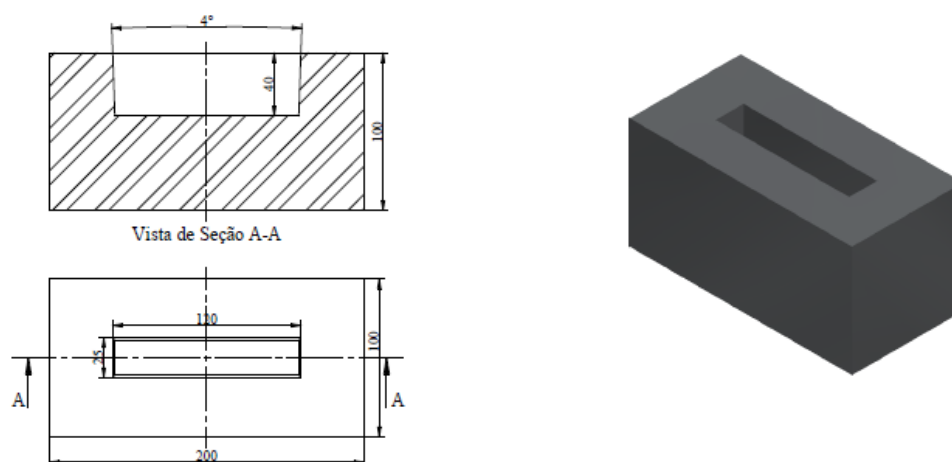


Figura 3.1 – Molde para obtenção do lingote.

O lingote (figura 3.2) bruto de fusão foi submetido ao tratamento térmico de homogeneização à 850°C durante 12 horas em um forno de resistência elétrica do tipo mufla da JUNG sem controle de atmosfera.



Figura 3.2 Lingote da liga Cu-11,8Al-0,55Be-0,5Nb-0,27 (% peso)

Após o processo de homogeneização, cortou-se o lingote em quatro tarugos retangulares (figura 3.3) com dimensões aproximadas de 25 mm de comprimento, 15 mm de largura e 10 mm de espessura utilizando uma máquina de eletroerosão e em seguida submetidos ao processo de laminação a quente na temperatura de 850 °C, que corresponde a aproximadamente a 80% da temperatura de fusão da liga, com as seguintes taxas de redução linear: 21%, 50%, 75% e 88% na espessura dos tarugos. Para efetuar o processo de laminação utilizou-se um laminador elétrico da marca Máquinas Coelho, modelo LE200, com potência de 5 Hp e passo de 0,6mm/volta. A tabela 01 mostra os dados usados para executar a laminação. Primeiro o tarugo de espessura inicial de 9,85 mm (Ver tabela 01) foi mantido no forno durante 30 minutos, para que o equilíbrio térmico fosse alcançado, antes da execução do primeiro passe de deformação (ou laminação). Para os passes subsequentes esse tempo foi reduzido. Na primeira passagem da amostra entre os cilindros laminadores, foi colocado uma distância um pouco menor que a espessura inicial do prisma. Na segunda

passagem os cilindros se aproximavam de um valor de 0,45mm (3/4 de volta). Esse roteiro foi seguido para os outros percentuais de redução.



Figura 3.3 Amostras cortadas após a homogeneização

Tabela 01 – Parâmetros do processo de laminação a quente (850 °C)

Tarugo	E _o (mm)	E _f (mm)	Número de passes	HR (%)
1	9,85	7,78	6	21
2	9,81	4,90	10	50
3	9,25	2,32	12	75
4	9,20	1,15	15	88

Após cada etapa de laminação foram retiradas amostras, da região superficial e da região central do tarugo laminado utilizando o equipamento de eletroerosão a fio. A figura 3.4 indica os pontos de retirada das amostras após o processo de laminação a quente, esse procedimento se repetiu para os outros corpos-de-prova em todas as reduções utilizadas no presente trabalho.

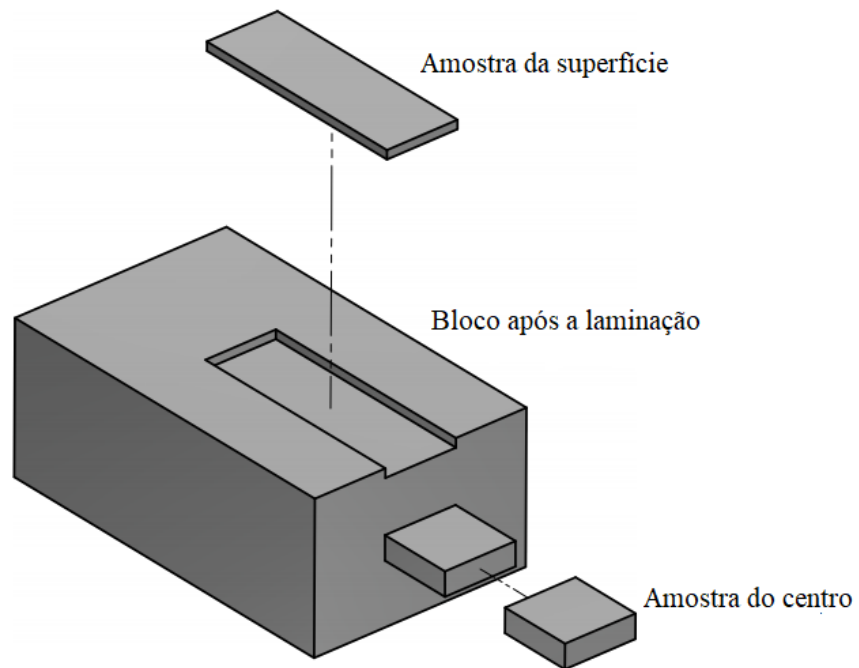


Figura 3.4 Representação esquemática dos pontos de retirada dos corpos-de prova

A figura 3.5 mostra o resultado do processo de laminação a quente com redução de 50% e a região de retira da amostra para os ensaios de DRX, DSC, Microestrutural e de Ultramicrodureza.



Figura 3.5 Resultado da laminação da amostra com redução de 50%

3.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ÓPTICA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A observação da morfologia das fases foi realizada em temperatura ambiente de aproximadamente de 25°C com auxílio de um microscópio ótico Axiotech 30 da Carl Zeiss (Fig.3.6). As ligas foram previamente lixadas com lixas de granulometrias variando de 380 até 1200 granos, em seguida foram polidas utilizando alumina com 1 e 0,3 μm e atacadas quimicamente com uma solução aquosa de cloreto de ferro durante um intervalo 10 s.

Para a identificação das fases presentes em cada liga as amostras foram submetidas a análises em um difratômetro de raios-X, fabricado pela Bruker, modelo D2 Phaser, com uma taxa de aquisição de dados de 0,02/4 (graus/s) e uma faixa de análise de $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$. As fases foram determinadas através do software High Score Plus.

3.3. DETERMINAÇÕES DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE DA LIGA POR DSC

As temperaturas de transformação de fase austenina-martensita e da transformação reversa martensita-austenita foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura utilizando-se um equipamento DSC-60 da Shimadzu em taxas de aquecimento e refrigeração de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 ml/min. As amostras usadas no ensaio de DSC possuíam geometria mostrada na figura 3.6 com dimensões aproximadas de 5 x 5 x 1,6 mm e massa de aproximadamente 208 mg. Essas amostras foram extraídas a partir dos tarugos laminados por processo de usinagem por eletroerosão a fio sendo em seguida tratados termicamente através de têmpera.

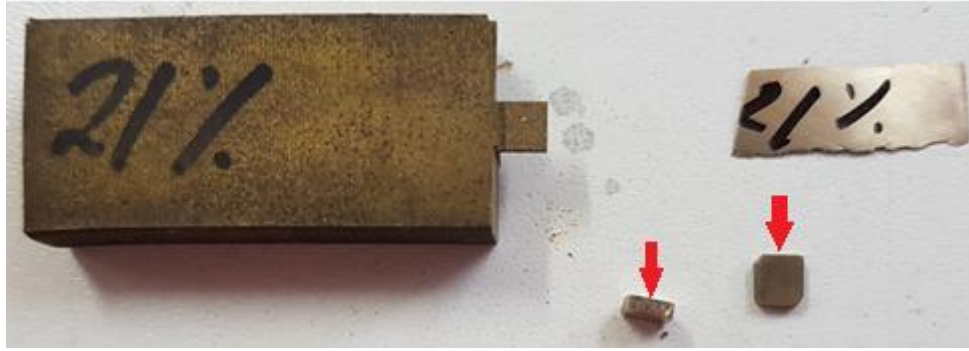


Figura 3.6 Detalhe do corpo de prova usado para os ensaios de DSC.

3.3.1 OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os valores das entalpias (ΔH) das transformações endotérmicas e exotérmicas, ou seja, da transformação martensítica direta e reversa, respectivamente, foram determinados a partir da área dos picos endotérmicos e exotérmicos. As entropias das transformações de fases reversa e direta podem ser calculadas a partir da equação 4.1 (Dagdelen, et. al., 2019).

$$\Delta S_{A(M) \rightarrow M(A)} = \frac{\Delta H_{A(M) \rightarrow M(A)}}{T_0} \quad (3.1)$$

Onde $T_0 = (M_s + A_f)/2$ é a temperatura de equilíbrio representada pela temperatura onde a energia livre de Gibbs das transformações da austenita (A) $\leftrightarrow$ martensita (M) e da martensita (M) $\leftrightarrow$ austenita (A) são iguais a zero.

Outro parâmetro termodinâmico avaliado, no presente estudo, foi a força estimulante para a nucleação da fase martensita e histerese da transformação martensítica que pode ser encontrada calculando $\Delta G_{A \rightarrow M}$, na temperatura de início da martensita (M_s), de acordo com a equação 3.2 (Qader et. al., 2019):

$$\Delta G_{A \rightarrow M}(M_s) = -(T_0 - M_s)\Delta S_{M \rightarrow A} \quad (3.2)$$

Além disso, calculou-se a energia elástica, ΔG_e , que está relacionada as temperaturas M_s e M_f de acordo com a equação 3.3 (Qader et. al., 2019):

$$\Delta G_e = (M_s - M_f)\Delta S_{M \rightarrow A} \quad (3.3)$$

3.4. OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS VIA ULTRAMICRODUREZA

Foram realizados ensaios de ultramicrodureza do tipo carga-descarga com ciclagem em uma máquina de ultramicrodureza DUH – 211S da SHIMADZU, a fim de obter os valores de dureza em função da carga aplicada, através de um computador acoplado a máquina e do software DUH. As indentações foram realizadas aleatoriamente ao longo da superfície das amostras aproveitando-se as áreas que estavam isentas de riscos de modo a não influenciar nos resultados obtidos. Foram realizados 5 indentações para cada carga aplicada. Os parâmetros de ensaio utilizados serão os seguintes:

- ✓ Tipo de indentador: Berkovich.
- ✓ Cargas: 10 mN, 20 mN, 30 mN, 40 mN, 50mN e 100 mN.
- ✓ Tempo de aplicação da carga:10s
- ✓ Quantidade de ciclos: 1 ciclo.
- ✓ Velocidade de aplicação da carga: 13,47 mN/s.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS & DISCURSÕES

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam a evolução da microestrutura em função da redução de espessura, durante o processo de laminação à quente, para as regiões da superfície e do centro, respectivamente. É possível observar a ocorrência de crescimento anormal dos grãos para as amostras 50% HR e 75% HR, bem como, observa-se uma recristalização dinâmica para as amostras 88% HR. Este comportamento da evolução dos tamanhos de grãos, em função do percentual de redução de espessura, é consistente com o apresentado por Candido et. al. [Candido et. al., 2020], para uma liga CuAlBeCr laminada a quente.

A intensa deformação plástica imposta ao material, no caso do nosso estudo para as amostras 88% HR, representa a força motriz para o processo de recristalização dinâmica (Moghaddam et. al., 2017). De acordo com Moghaddam et. al. (2017) durante o processo recristalização, um conjunto inteiramente novo de grãos é formado e, aparecem em pontos de alta energia de deformação da rede, como interseções de linhas de discordâncias, interseções gêmeas de deformação e em áreas próximas aos limites de grãos.

O processo de crescimento anormal dos grãos, durante o processo de laminação a quente, possivelmente está associado ao mecanismo de migração dos contornos dos grãos que consomem os subgrãos formados durante os tratamentos térmicos cíclicos, e que a taxa de crescimento aumenta com o aumento da desorientação entre os subgrãos (Kusama et. al., 2017).

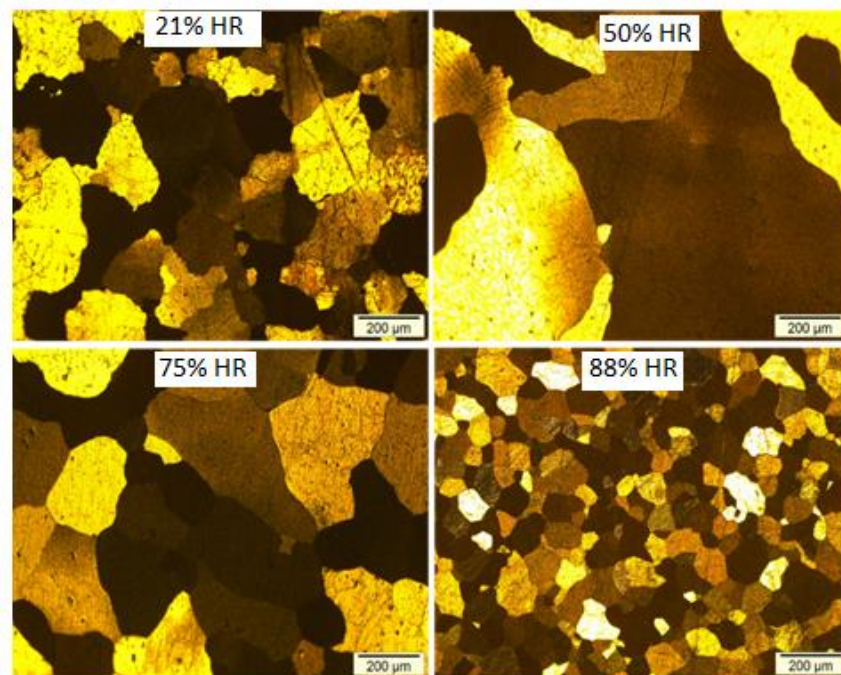


Figura 4.1 - Microestrutura em função da porcentagem de redução da espessura para amostras da região superficial.

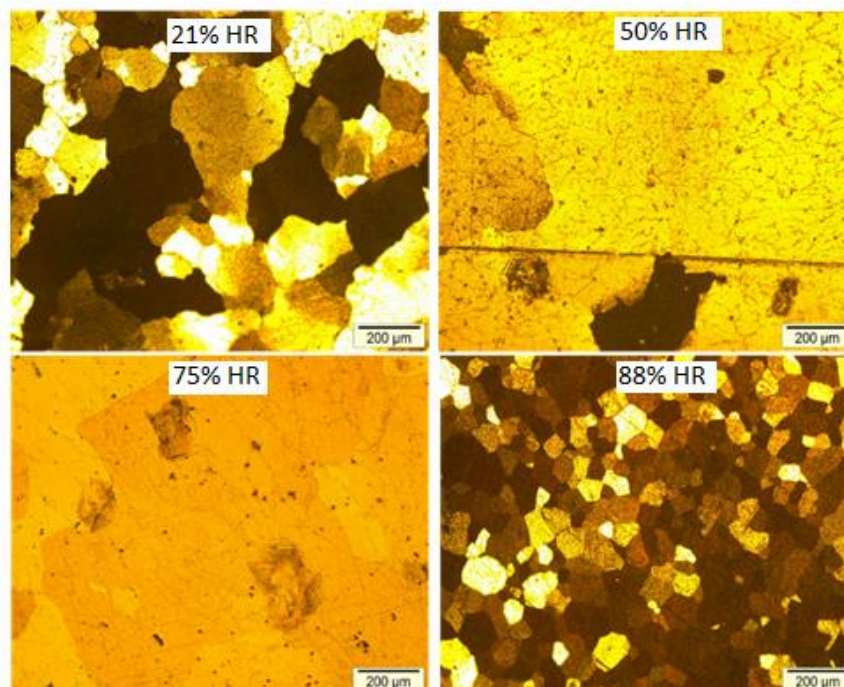


Figura 4.2 - Microestrutura em função da porcentagem de redução da espessura para amostras da região central.

As Figuras 4.3a e 4.3b mostram os resultados do DRX em função da redução de espessura, durante o processo de laminação à quente, para as regiões da superfície e do centro, respectivamente. Os difratogramas foram indexados considerando os padrões para três fases distintas, conforme verificado no Anexo I. A primeira fase corresponde a uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial Pmm2 (ICSD - 150574), associado à fase martensita 18R. A segunda é uma estrutura cúbica, com grupo espacial Fm3-m (ICSD - 150573), relacionada à fase de austenita. Finalmente, a última é uma estrutura monoclinica de grupo espacial P112/m1 (ICSD - 57699) associada à fase martensita 2H. A partir do refinamento de Rietveld, foi estimado o percentual de cada fase para cada amostra.

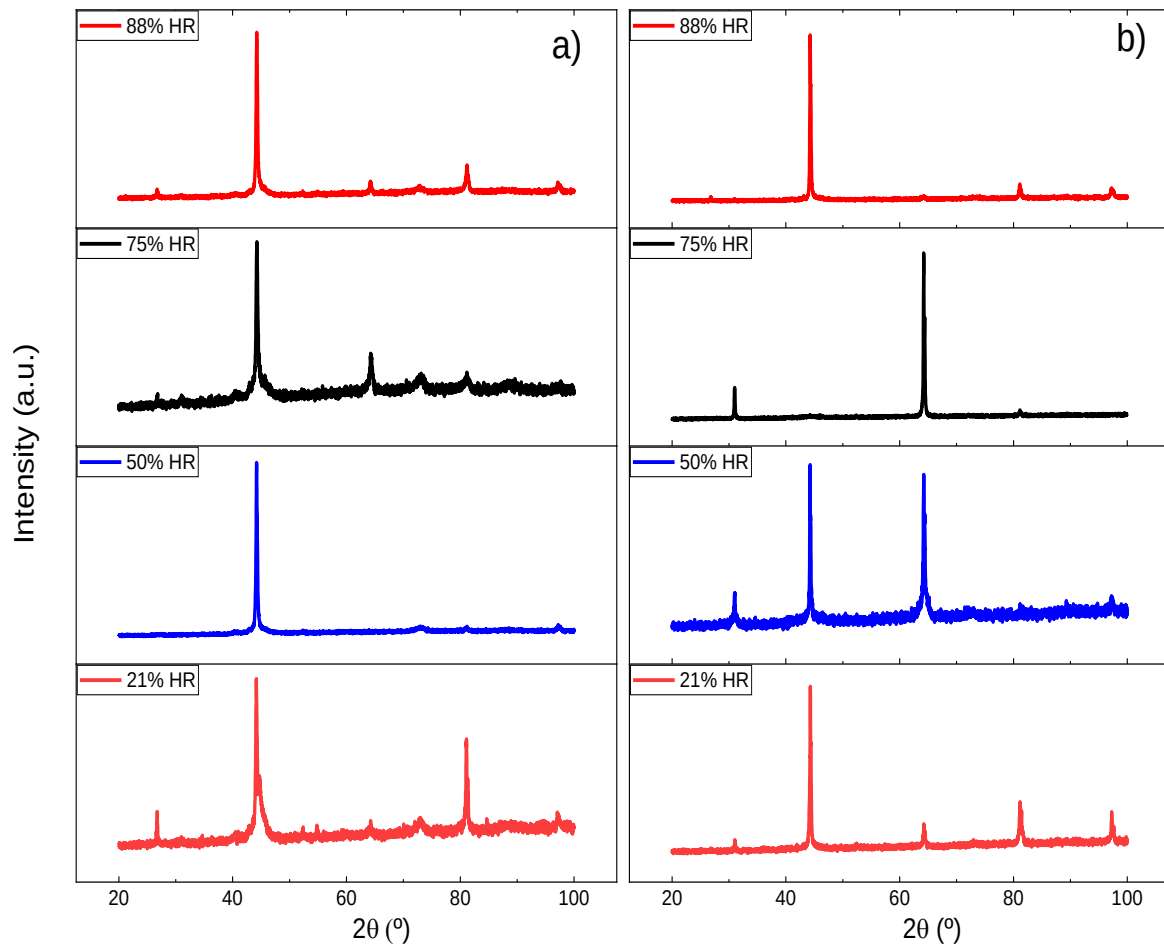


Figura 4.3 - Resultados do DRX em função da porcentagem de redução da espessura para amostras a) da região superficial e b) região central.

A Figura 4.4 mostra os resultados estruturais encontrados nas amostras em função da redução da espessura e da posição de retirada da amostra. Foi observado que as amostras da região central apresentaram um predomínio maior da fase de austenita, enquanto as amostras da região superficial a fase martensita foi predominante. A fase martensita 18R foi encontrada para todos os percentuais de redução de espessura das amostras das regiões central e superficial. Já a fase martensita 2H foi encontrada somente para amostra 50% HR da região superficial e para amostra 75% HR da região central. O tipo de fase martensita nas ligas com memória de forma a base de Cu é dependente do valor da concentração de elétrons de valência por átomo (e/a) (Canbay et. al., 2021). De acordo com Canbay et. al. (2021) para valores de e/a inferior a 1,45 a fase martensita 18R ganha dominância sobre a martensita 2H e, quando os valores de e/a são superiores predomina a fase martensita 2H, enquanto no intervalo entre 1,45 e 1,49 ambas as fases se tornam quase iguais em volume.

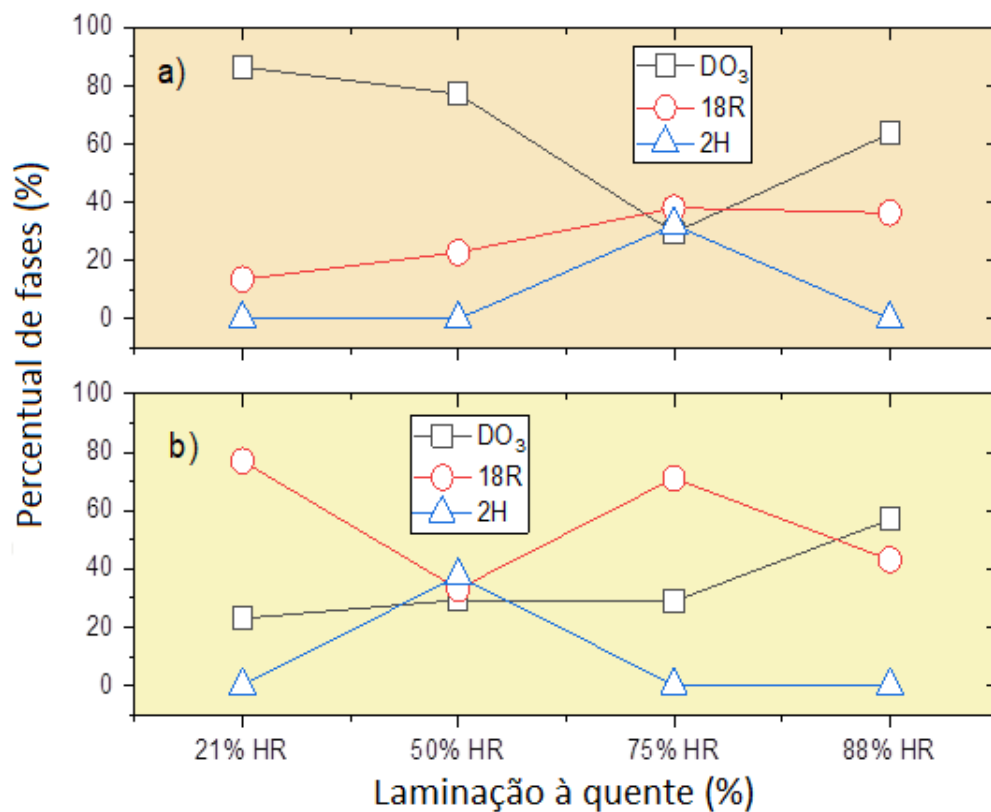
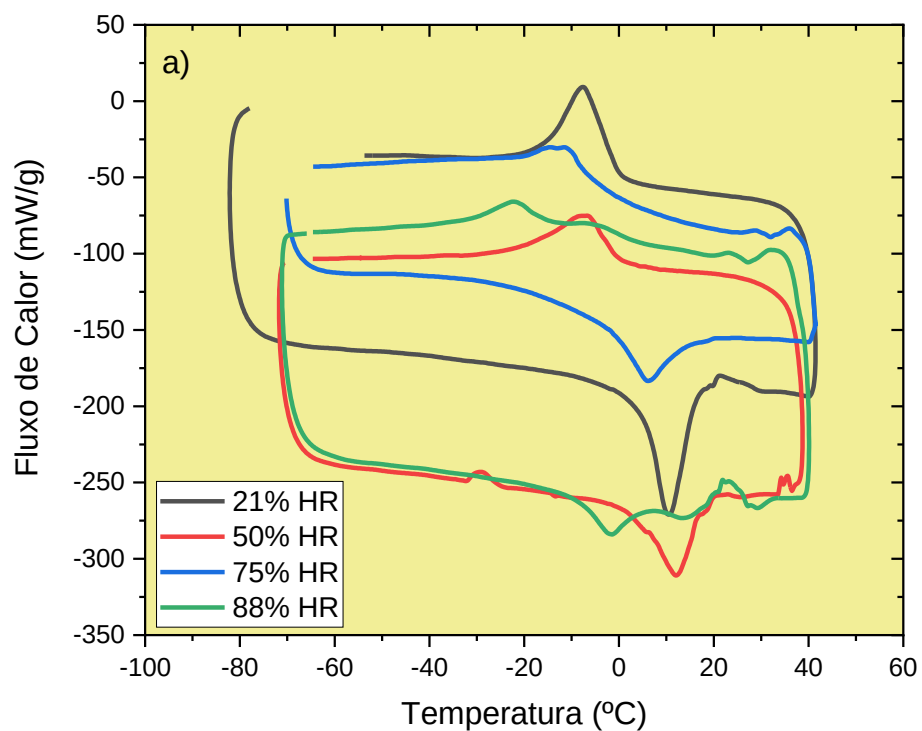


Figura 4.4 - Composição de fases das amostras a) da região central e b) região superficial. Esses valores foram obtidos a partir do refinamento de Rietveld das medições de XRD

A Figura 4.5 mostra os termogramas da liga Cu-11,8Al-0,55Be-0,5Nb-0,27Ni laminada (centro e superfície) e não laminada. Após análise da curva foi possível obter os respectivos pontos de início e fim das transformações de fases: A_s e A_f que ocorrem durante o aquecimento, M_s e M_f durante a etapa de resfriamento das amostras que são apresentados na tabela 02. Foi observado um deslocamento do pico da transformação da martensita em austenita, para as amostras da superfície, para valores de temperatura superiores aos apresentados pelas amostras do centro e pela amostra não laminada.



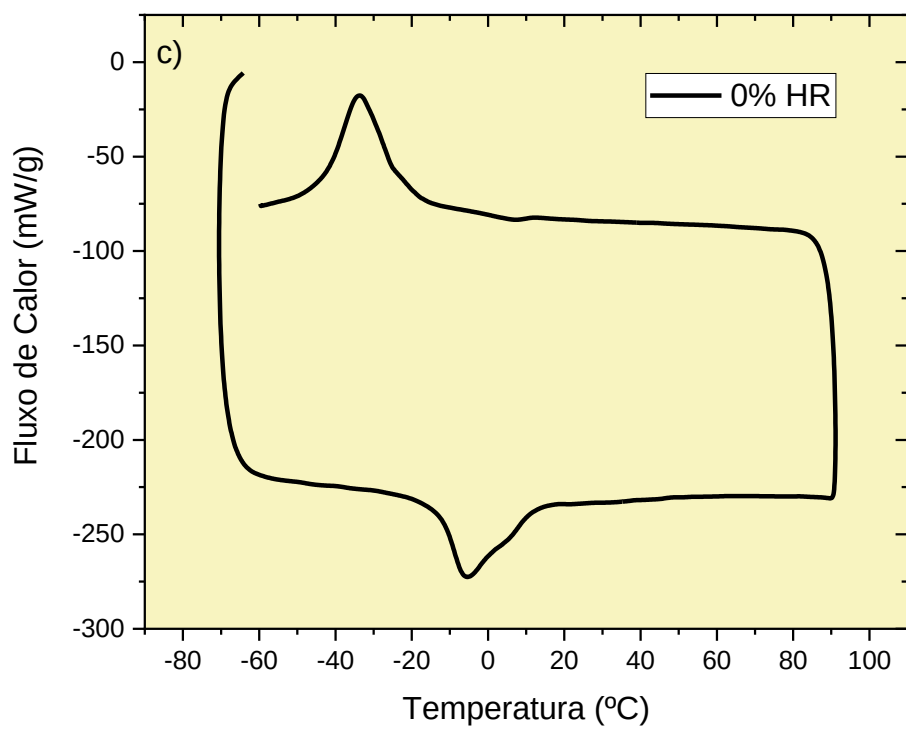
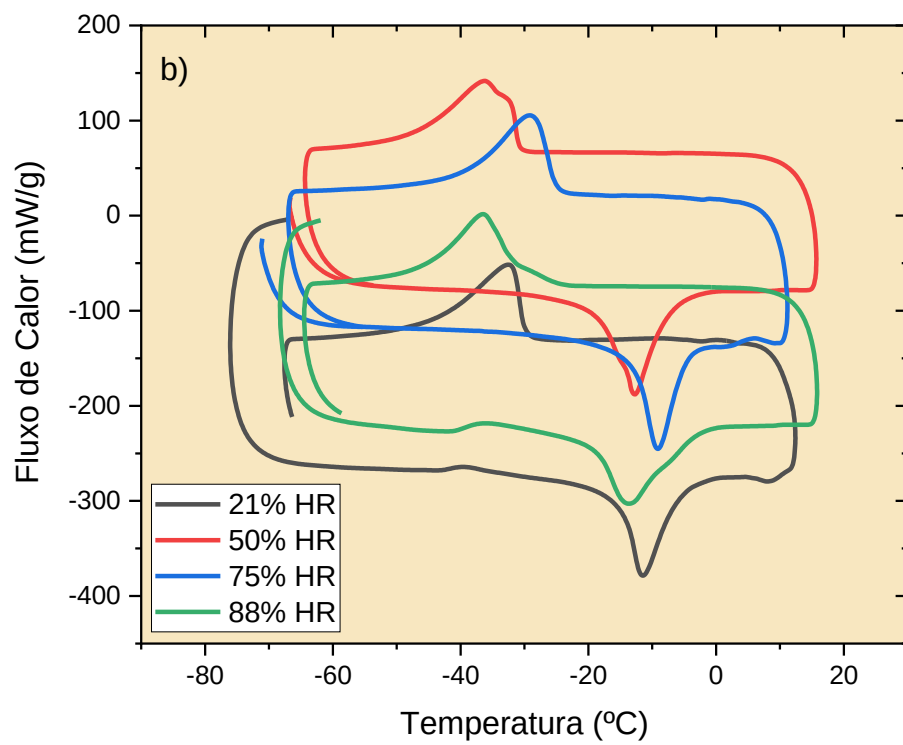


Figura 4.5 - DSC da liga Cu-Al-Be-Nb-Ni das amostras a) da região superficial b) região central e c) amostra não laminada.

Tabela 02 – Temperaturas de transformação da liga CuAlBeNiNb

Resultados do DSC das amostras CuAlBeNiNb				
Amostra	M _f ° C	M _i ° C	A _i ° C	A _f ° C
Não Laminada	-42.78	-19.12;	-13.12	8.65
Redução 21% Superfície	-15.7	0.46	1.56	16.74
Redução 21% Centro	-44.61	-29.27	-17.77	-4.4
Redução 50% Superfície	-21.04	-0.16	3.69	18
Redução 50% Centro	-35.0	-18.4	-12.9	1,0
Redução 75% Superfície	-21.04	-10.82	-1.43	14.69
Redução 75% Centro	-38.95	-24.81	-14.32	-3.79
Redução 88% Superfície	-32.78	-10.89	-9.45	5.11
Redução 88% Centro	-45.43	-29.64	-18.7	-2.42

A evolução das temperaturas de transformação martensíticas, em função da redução de espessura, durante o processo de laminação à quente, para as regiões da superfície e do centro, são apresentados nas Figuras 4.6a e 4.6b, respectivamente. Para as amostras da região superficial foi observado uma elevação nas temperaturas de transformação de fases, em relação a amostra não laminada (0%HR), para os percentuais de redução de espessura de 21%, 50 e 75%. Este aumento nas temperaturas está associado ao aumento no tamanho de grão (Tiburtino et. al., 2019; Candido et. al., 2020) e/ou redução do teor de Be, em função da oxidação deste elemento. As amostras da região central apresentaram temperaturas de transformação de fases inferiores as apresentadas pelas amostras da região superficial. Isto indica que a região central apresenta um nível de oxidação inferior ao da região superficial e, conseqüentemente uma menor redução do teor de Be.

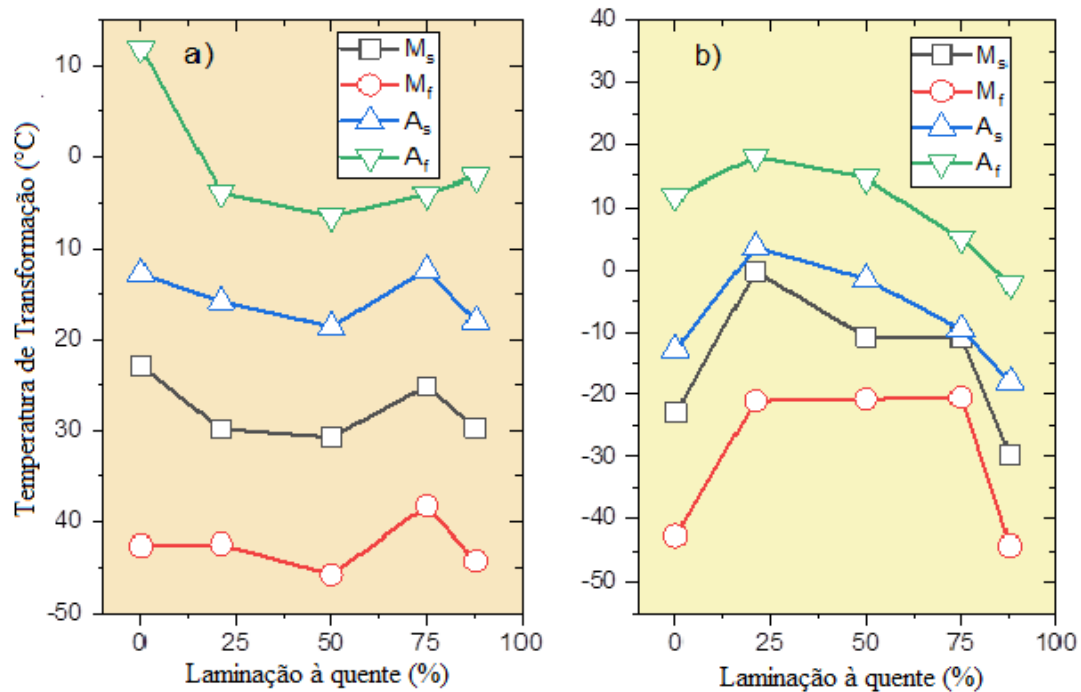


Figura 4.6 - Temperatura de transformação das amostras a) da região central e b) da região superficial.

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram a evolução das entalpias e entropias das transformações $A(M) \rightarrow M(A)$ em função da redução de espessura e das regiões analisadas, respectivamente. Os maiores valores de entalpia e entropia para a transformação da martensita em austenita ($M \rightarrow A$) para região central foi observada para a amostra 88%HR, enquanto para região superficial foi a amostra 21% HR.

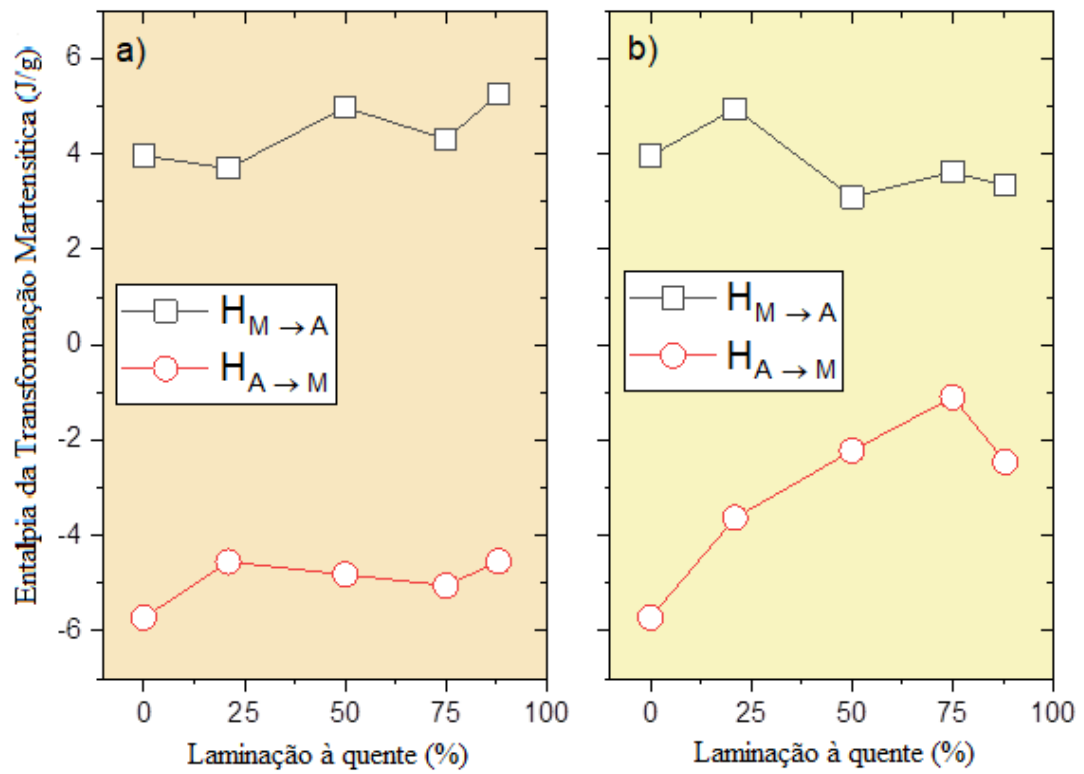


Figura 4.7 - Mudança de entalpia das transformações de fases das amostras a) da região central e b) da região superficial.

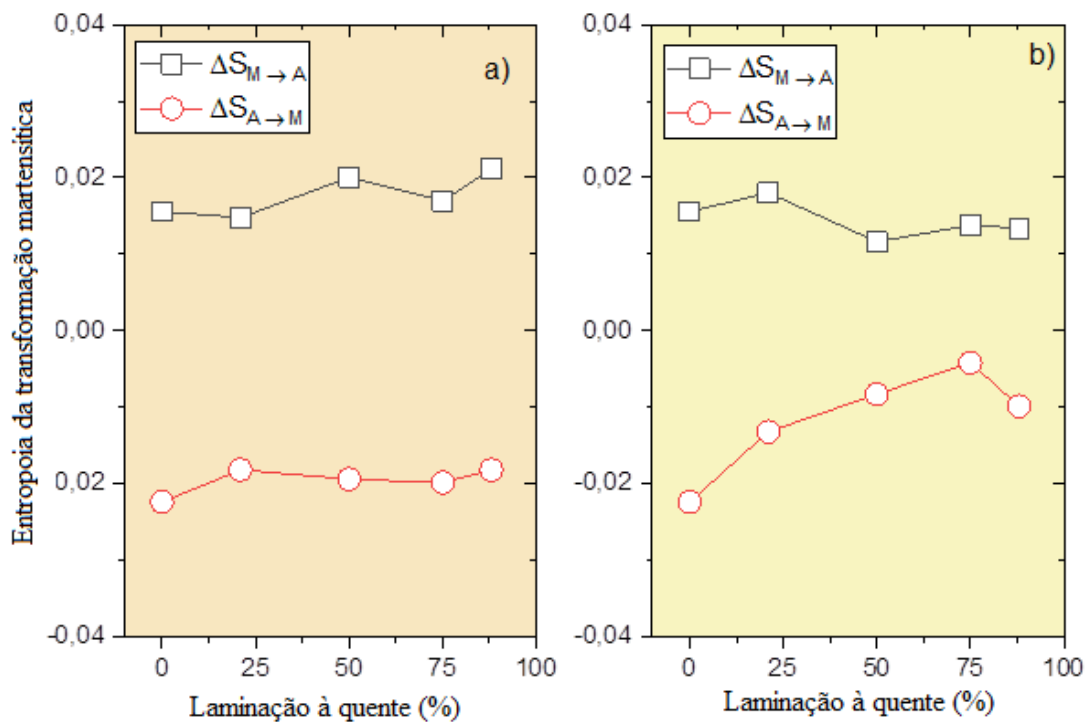


Figura 4.8 - Mudança de entropia das transformações de fase das amostras a) da região central e b) da região superficial.

Na Figura 4.9 apresentamos as variações da energia livre e da energia elástica e entropias durante a transformação da $A \rightarrow M$ em função da redução de espessura das regiões analisadas. Os maiores valores de energia livre, $\Delta G_{A \rightarrow M}$, da transformação da austenita em martensita ($A \rightarrow M$), para região central, foi verificada para a amostra 21%HR, enquanto para região superficial foi a amostra 50% HR. Foi verificado para região central que valores de redução de espessura superiores a 21% HR promovem um aumento na magnitude da energia livre, $\Delta G_{A \rightarrow M}$. Este aumento indica uma barreira energética para nucleação da fase martensita, provavelmente associada a interação com discordâncias originadas durante o processo de laminação a quente, significando que o estado inicial tem mais energia livre que o estado final. A introdução de discordâncias costuma diminuir a temperatura M_s , uma vez que elas resistem a transformação da austenita em martensita ($A \rightarrow M$) (Otsuka and Ken, 2012). Além disso, foi observado, para as regiões central e superficial, que não ocorreu variações na energia elástica com o percentual de redução de espessura.

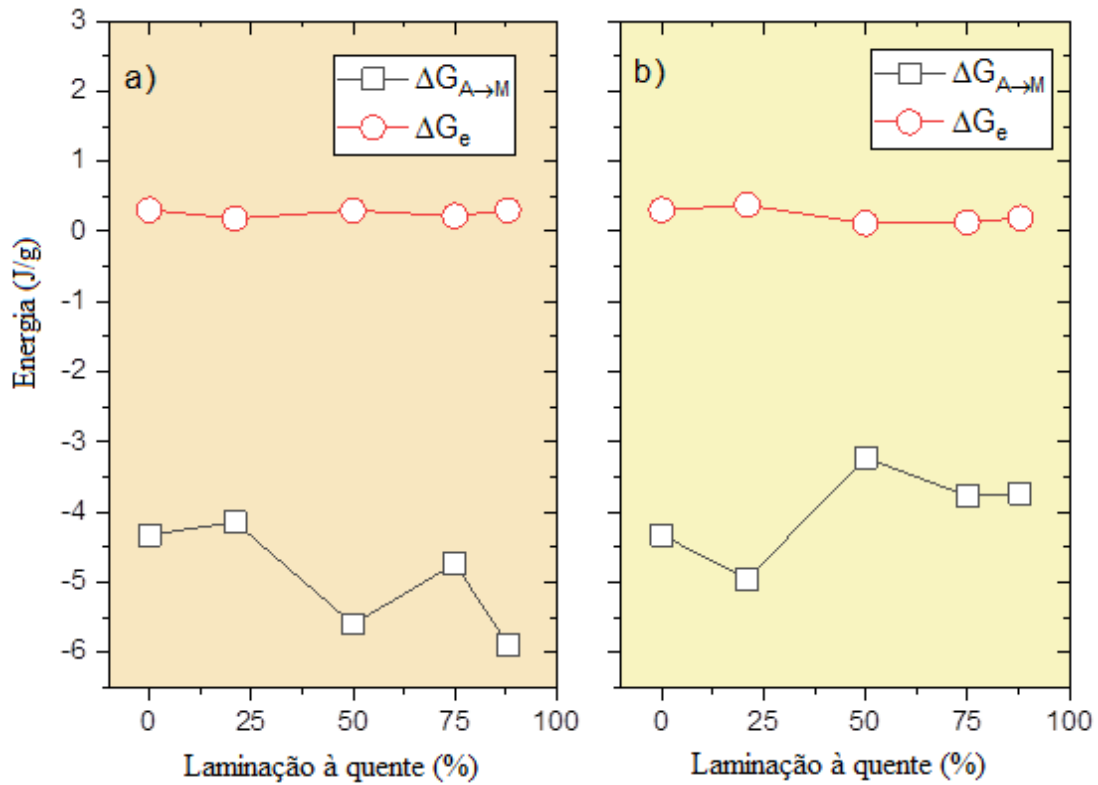


Figura 4.9 - Alterações da energia livre de Gibbs e da energia elástica das amostras a) da região central e b) região superficial.

A Figura 4.10 mostra uma curva típica carga–profundidade de indentação para as amostras das regiões central e superficial. Foi possível observar que, para o mesmo percentual de redução de espessura a amostra da região superficial apresentou uma maior profundidade máxima de penetração para mesma carga de indentação aplicada. Este comportamento está associado a uma presença maior da fase martensita na região superficial, corroborando com os resultados apresentados no XRD. Sgambitterra et. al. (2015) reportaram que ligas martensíticas (tipo M) apresentam uma profundidade máxima de penetração maiores que as apresentadas por ligas austeníticas (tipo A). Além disso, foi verificado que as amostras superficial e central apresentaram praticamente os mesmos valores de profundidade remanescente.

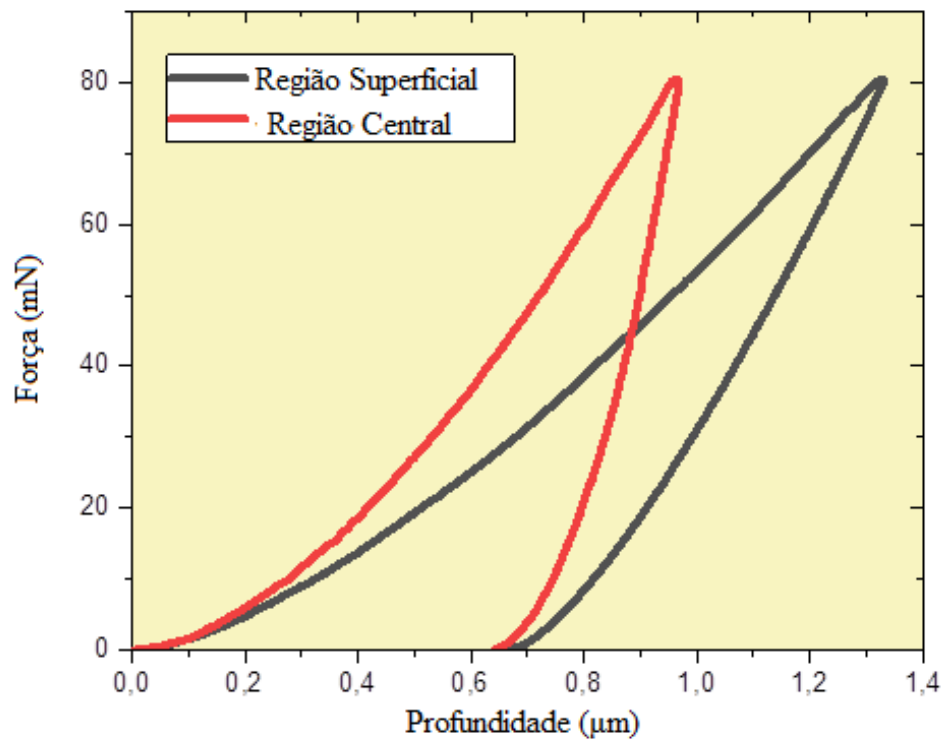


Figura 4.10 - Gráficos de deslocamento de carga obtidos durante a indentação para uma carga máxima de 80 mN.

O módulo de elasticidade (E) foi estimado a partir de curvas carregadas de deslocamento (Fig. 11) usando o método Oliver e Pharr e, foi então calculado através da equação 4 (Oliver-Paah, 1992):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (4.4)$$

Onde E_r é o módulo reduzido, ν é o coeficiente de Poisson do material testado e E_i e ν_i são o módulo e coeficiente de Poisson do indentador.

A Figura 4.11 apresenta a influência da redução de espessura no módulo de elasticidade para as amostras das regiões central e superficial. Foi possível verificar que, para o mesmo percentual de redução de espessura a amostra da região superficial apresentou um menor módulo de elasticidade quando comparado as amostras da região central. Este

resultado indica que as amostras da região central apresentam um percentual predominante da austenita. Estes valores de módulo de elasticidade, encontradas para região central, são semelhantes aos relatados em outras ligas policristalinas β (austenita) Cu-Al-Be, obtidos através de indentação instrumentada, e que estão na faixa de 67,5-87 GPa (Montencinos et. al., 2012; Tiburtino et. al., 2019). Foi observado ainda, que as amostras de uma mesma região não apresentavam uma variação significativa nos valores do módulo de elasticidade em relação a redução de espessura.

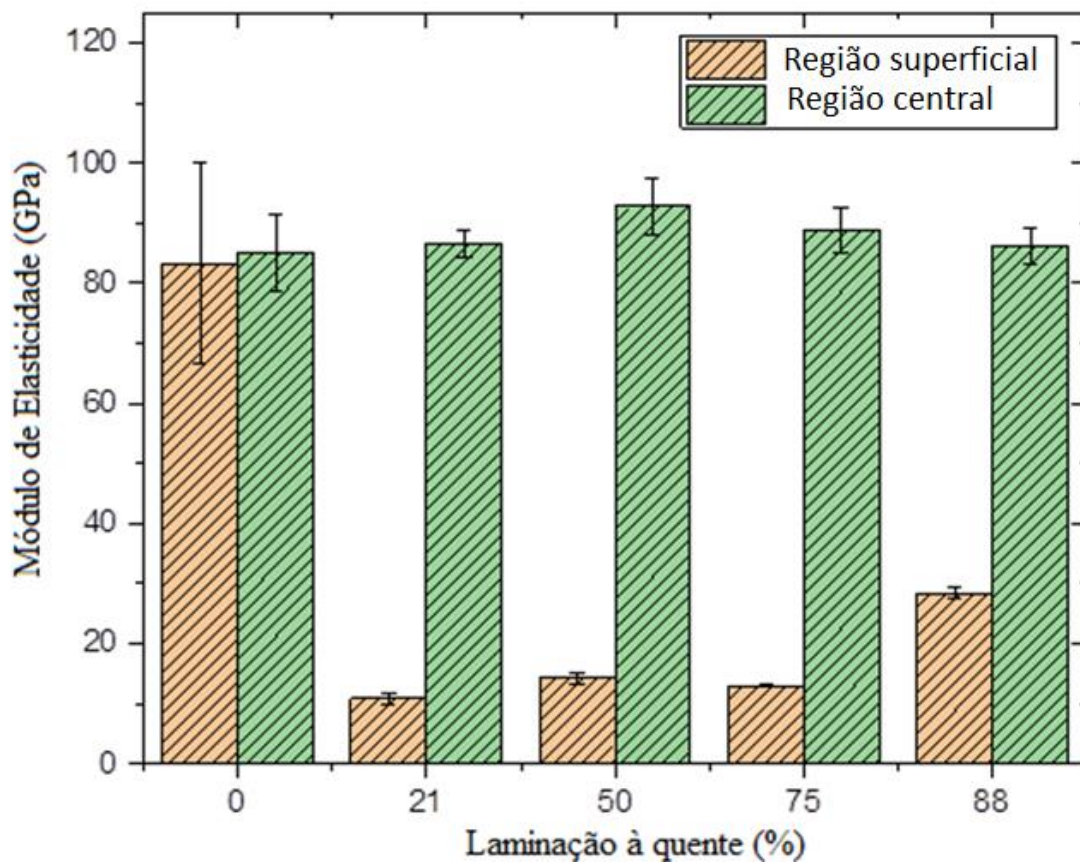


Figura 4.11 - Módulo de elasticidade em função da região de retirada da amostra e percentual de redução da espessura.

Com o objetivo de capturar as principais diferenças, no comportamento mecânico apresentado pelas amostras laminadas da região central e superficial, foi avaliado a influência da carga de indentação aplicada. O comportamento mecânico das amostras de 75% HR das regiões central e superficial encontra-se no Anexo I.

A Figura 4.12 apresenta uma curva típica carga-penetração, obtida no ensaio de indentação instrumentada, para a amostra sem laminação. Dentre os principais parâmetros obtidos desta curva destacamos: a profundidade máxima de penetração ($h_{\max}$), a profundidade residual após o descarregamento (h_r) e a profundidade de recuperação (h_{rec}).

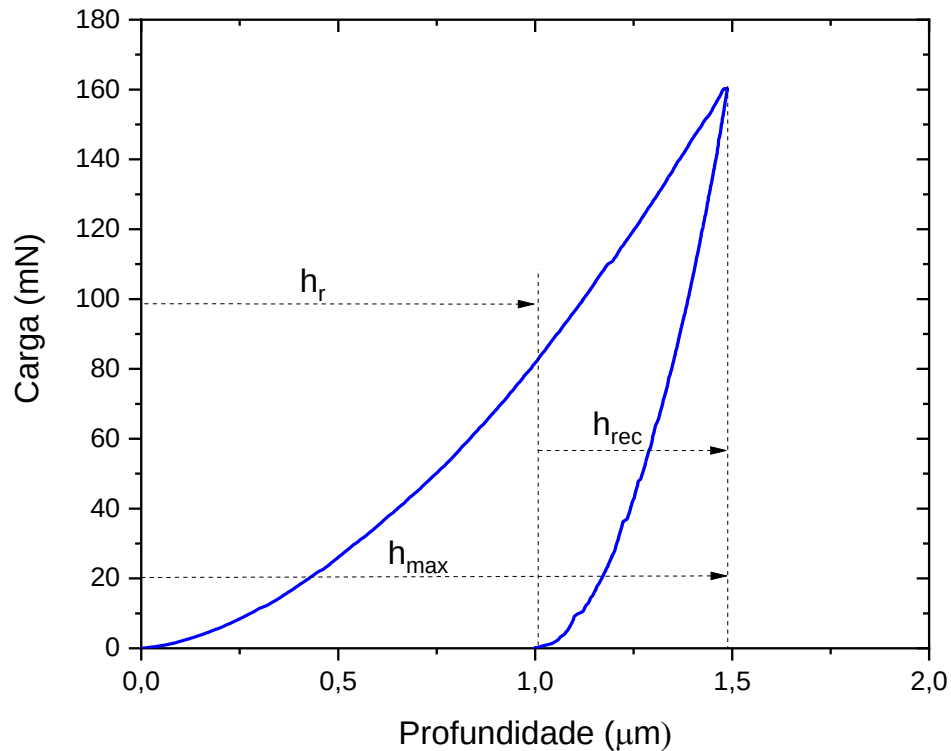


Figura 4.12 – Curva típica, do ensaio de indentação instrumentada, Carga – profundidade de indentação.

A sensibilidade do módulo de elasticidade, obtido a partir do ensaio de indentação instrumentada, com a carga de indentação aplicada é apresentado na Figura 4.13. Foi observado uma redução nos valores obtidos para o módulo de elasticidade para todas as amostras analisadas. Foi verificado ainda, que essa redução persistiu até um valor de carga máxima aplicada de 40 mN, permanecendo praticamente constante com o aumento da carga aplicada. A redução do módulo de elasticidade pode ser atribuído ao aumento do volume da fase martensita, que apresenta um módulo de elasticidade menor que o da fase austenita (Anuja et. al., 2019).

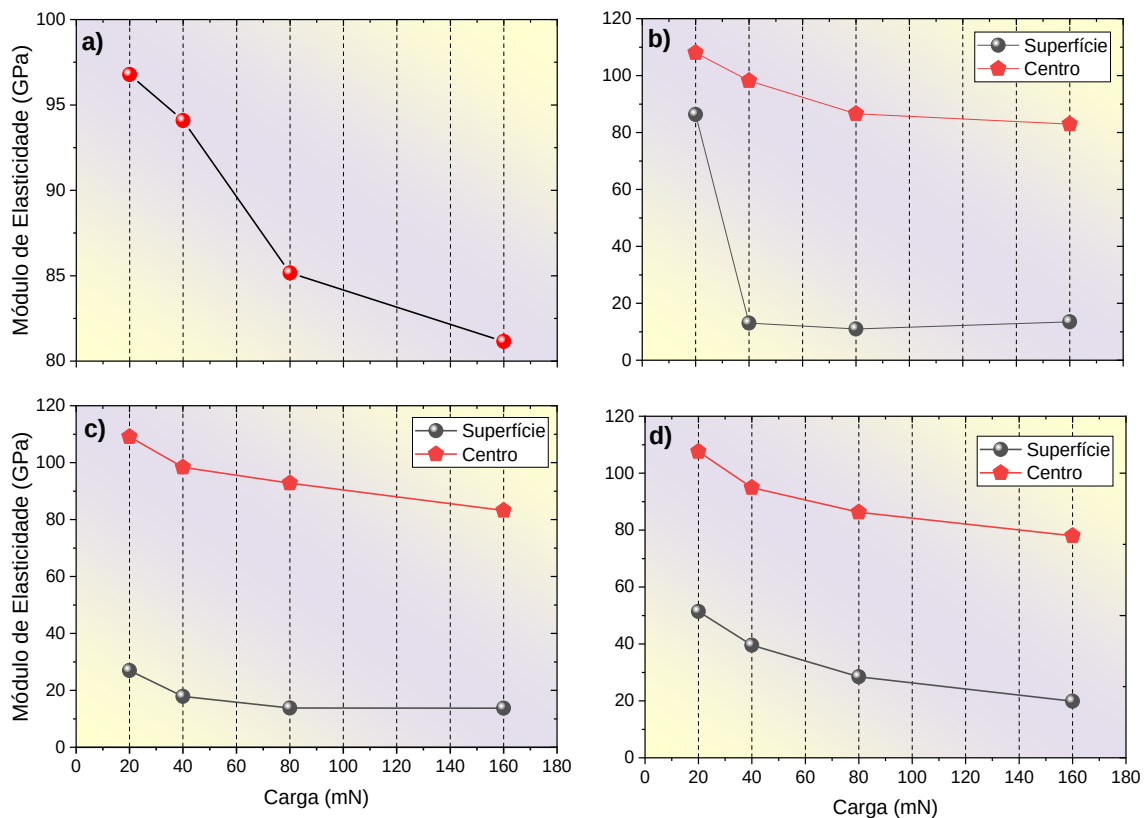


Figura 4.13 - Evolução do módulo de elasticidade com a carga de indentação para: a) 0%HR, b) 21%HR, c) 50%HR e d) 88%HR.

Figura 4.14 mostra a evolução da dureza dinâmica (DUH115-1) com a carga de indentação aplicada, para os diferentes percentuais de redução de espessura e as regiões analisadas. O comportamento apresentado pela amostra não laminada (0% HR) foi semelhante ao apresentado pela amostra 88% HR (para ambas as regiões analisadas), em ambos os casos a dureza dinâmica diminui com o aumento da carga. Para as amostras 21%HR e 50% HR foi observado um a redução dos valores de dureza dinâmica acompanhada com a carga aplicada seguido de uma tendencia de estabilização, a partir da carga 40 mN, nos valores obtidos. Essa redução nos valores de DUH151-1 com o aumento da carga está associada a evolução da transformação da fase austenita em martensita, com os valores de dureza se aproximando as da fase martensita para cargas maiores (Moyne et. al., 1999).

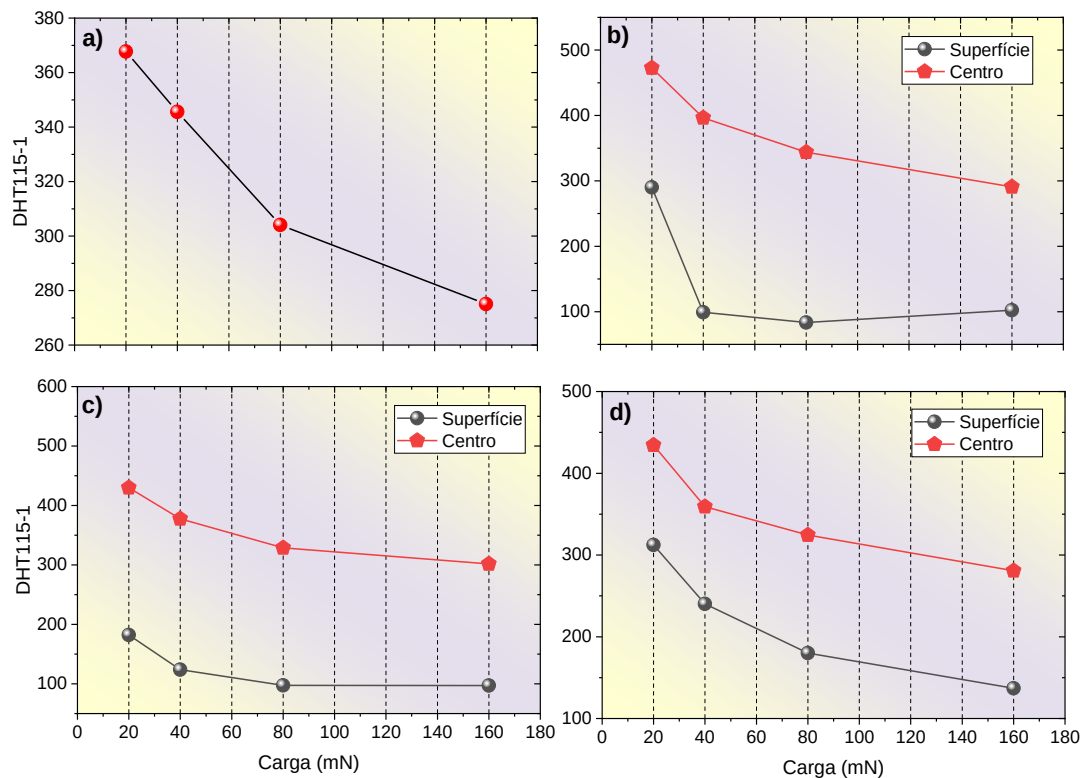


Figura 4.14 - Evolução da dureza (DUH115-1) com a carga de indentação para: a) 0% HR, b) 21% HR, c) 50% HR e d) 88% HR.

A Figura 4.15 mostra os valores de profundidade máxima de penetração ($h_{\max}$) para amostras da região central e superficial, em função da carga de indentação, para diferentes percentuais de redução de espessura. Foi observado que, para todas as cargas máximas aplicadas, a profundidade de penetração máxima foi maior para região superficial. Este aumento $h_{\max}$, para amostras da região superficial, está relacionado a presença, em maior magnitude, da fase martensita para estas amostras. Os mecanismos de deformação associados a fase martensita é a reorientação das placas de martensita (Arciniegas et. al. 2009) e o movimento de discordâncias (Gall et. al., 2001). Foi verificado ainda que ambas as regiões $h_{\max}$ aumentou com o aumento da carga máxima aplicada. Além disso, para uma mesma região (superficial ou central), não foi observado uma diferença significativa entre os valores obtidos para $h_{\max}$, como função da carga máxima, para os diferentes percentuais de redução de espessura.

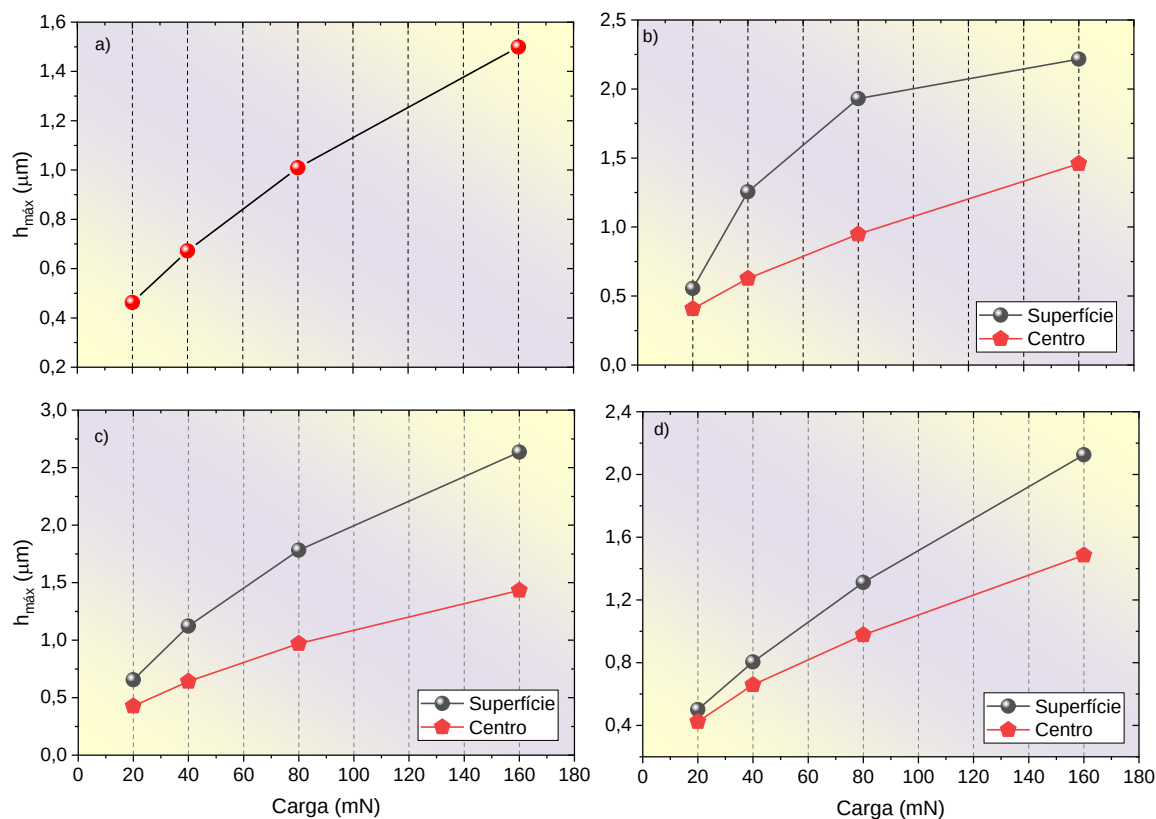


Figura 4.15 – Evolução da profundidade máxima ($h_{\max}$) com a carga de indentação para: a) 0%HR, b) 21%HR, c) 50%HR e d) 88%HR.

A Figura 4.16 mostra os valores de profundidade residual (h_r) para amostras da região central e superficial, em função da carga de indentação, para diferentes percentuais de redução de espessura. Foi observado que, para a carga de 160 mN, a profundidade residual foi maior para região central. Para ambas as regiões h_r aumentou com o aumento da carga máxima aplicada. Além disso, para uma região central, não foi observado uma diferença entre os valores obtidos para h_r , como função da carga máxima, para os diferentes percentuais de redução de espessura. A profundidade residual após o descarregamento é uma medida útil do comportamento funcional das ligas com memória de forma em termos de sua capacidade de recuperação pseudoelástica (Maletta et al., 2012). O aumento da profundidade residual, em função da carga máxima, pode ser atribuído a fatores como: à pseudoplasticidade associada aos mecanismos de desclacção ocorridos na fase de carregamento para amostras com predominância da fase martensita (Sgambitterra et. al., 2015) e, para amostras com predominância da fase austenita, a estabilização da martensita

induzida em consequência de defeitos gerados durante a deformação que inibem o movimento das interfaces martensita-austenita (Arciniegas et. al., 2009).

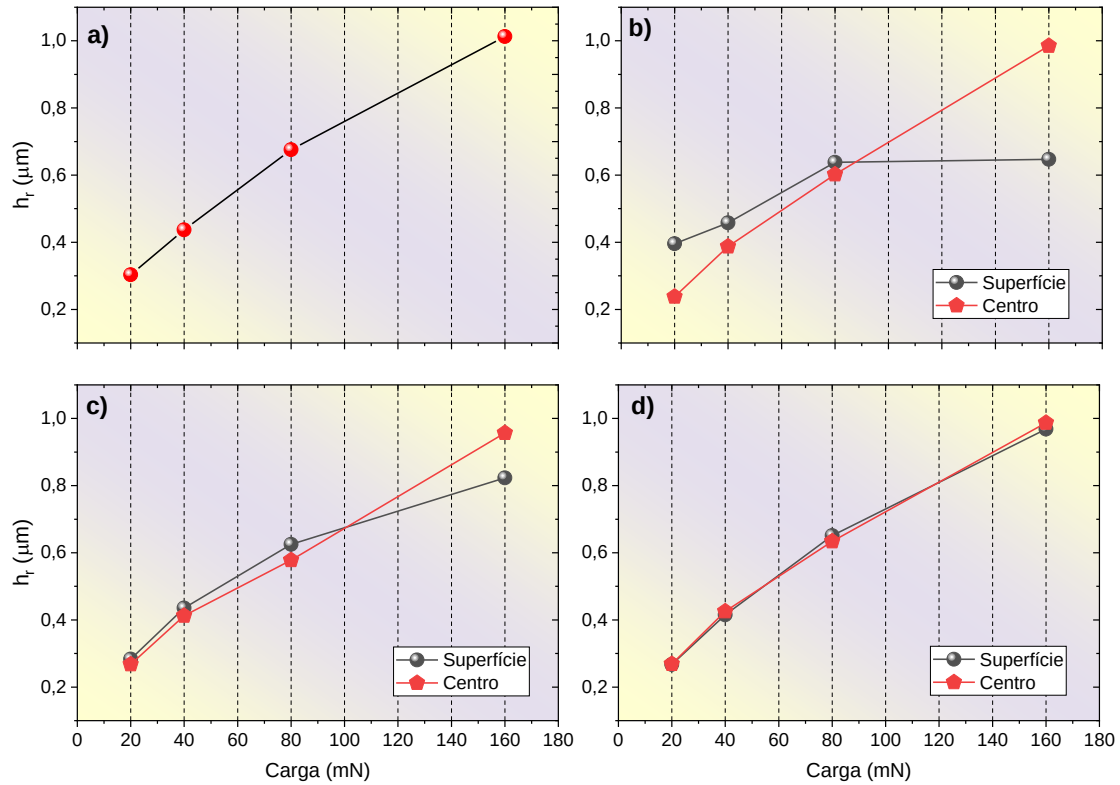


Figura 4.16 - Evolução da profundidade residual (h_r) com a carga de indentação para: a) 0%HR, b) 21%HR, c) 50%HR e d) 88%HR.

A evolução da razão entre profundidade de recuperação ($h_{rec} = h_{max} - h_r$) e a profundidade máxima (h_{max}) em função da carga aplicada é apresentada na Figura 4.17. Foi verificado que as amostras da região central apresentaram uma taxa de recuperação (h_{rec}/h_{max}) menor com aumento da carga de indentação. De acordo com Arciniegas et. al. (2009) esse comportamento pode ser explicado como um processo de estabilização contínuo e crescente, tanto das placas de martensita existentes quanto das recém-geradas, quando a tensão atinge valores elevados, ou seja, deformação permanente. Comportamento semelhante, para taxa de recuperação em função da carga de indentação aplicada, foi observado por Maleta et. al. (2012) que atribuíram a redução na resposta pseudoelástica a um aumento na fração de volume de discordâncias e estabilização da martensita.

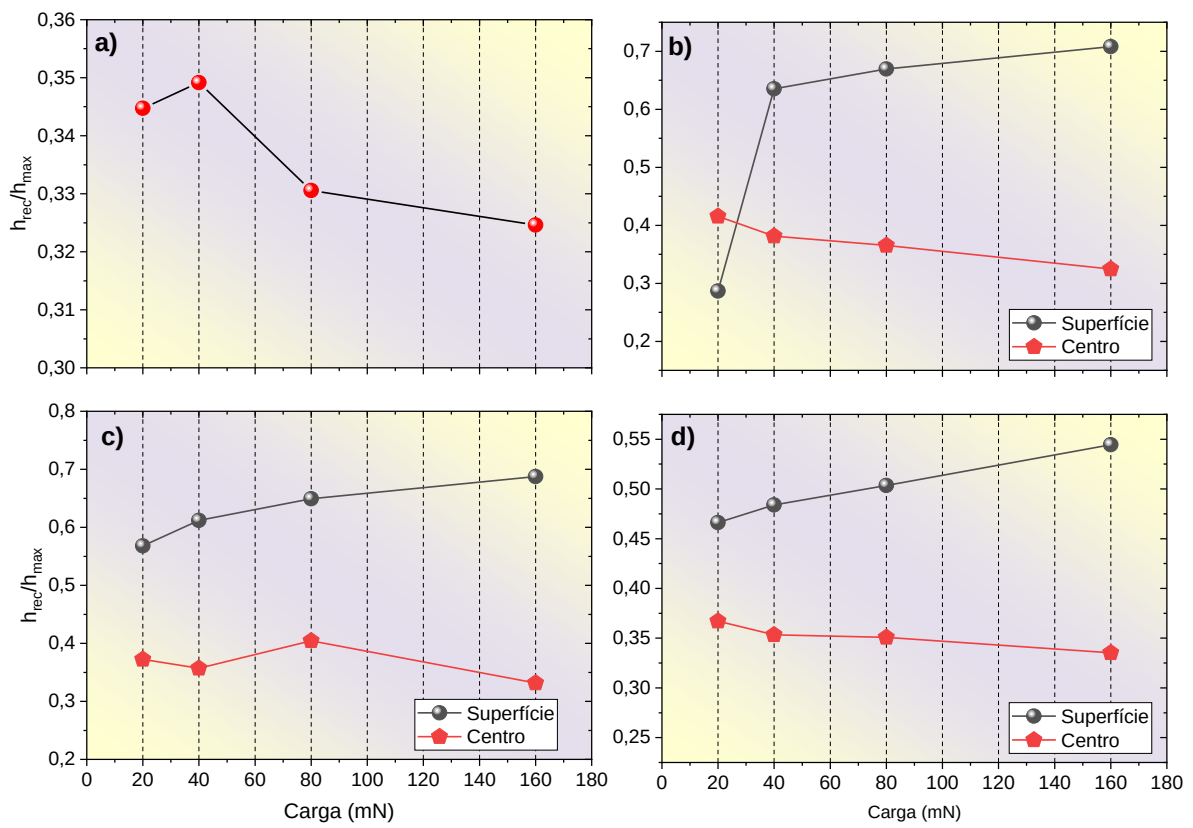


Figura 4.17 - Evolução da taxa de recuperação (h_{rec}/h_{max}) com a carga de indentação para: a) 0%HR, b) 21%HR, c) 50%HR e d) 88%HR.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência da laminação a quente nas propriedades térmicas, microestruturais e mecânicas de uma liga de CuAlBeNbNi. Foi avaliado a influência do percentual de redução de espessura e da região de retira das amostras nestas propriedades. As conclusões foram as seguintes:

- As amostras das regiões centrais apresentaram predominância da fase austenita para os percentuais de redução de espessura de 21%, 50% e 88%.
- As amostras das regiões centrais e superficiais apresentam temperaturas de transformação martensítica direta e reversa diferentes. Este fato está associado ao processo de oxidação do Be na região superficial.
- Para um mesmo percentual de redução observou-se uma diferença nas temperaturas de transformação martensítica direta e reversa para ambas as regiões.
- A entalpia e a entropia da transformação da martensita em austenita mostraram um leve aumento, em função do percentual de redução de espessura, para região central. Já para região superficial esses parâmetros termodinâmicos tiveram uma leve redução em função da redução de espessura.
- A energia livre da transformação da austenita em martensita para região central apresentou um aumento na magnitude da energia livre, $\Delta G_{A \rightarrow M}$, para valores de redução de espessura

superiores a 21%. Este aumento indica uma barreira energética para nucleação da fase martensita, provavelmente associada a interação com discordâncias originadas durante o processo de laminação a quente.

- Verificou-se que, para o mesmo percentual de redução de espessura a amostra da região superficial apresentou um menor módulo de elasticidade quando comparado as amostras da região central. Esta diferença nos valores do módulo de elasticidade está associada a diferença de percentuais de fase martensita em cada amostra.

- Observou-se uma redução nos valores de módulo de elasticidade e na dureza com o aumento da carga máxima de indentação. Esta redução pode ser atribuída ao aumento da fase martensita induzida pelo carregamento mecânico.

- As profundidades máxima e residual aumentaram com o aumento da carga de indentação. O aumento da profundidade residual está relacionado à pseudoplasticidade associada aos mecanismos de desclivagem ocorridos na fase de carregamento para amostras com predominância da fase martensita e, a estabilização da martensita induzida em consequência de defeitos gerados durante a deformação que inibem o movimento das interfaces martensita-austenita.

- A taxa de recuperação diminuiu com o aumento da carga para as amostras da região central. Esta redução está relacionada com a redução na resposta pseudoelástica a um aumento na fração de volume de discordâncias e estabilização da martensita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. PORTINHA, V. TEIXEIRA, J. O. CARNEIRO, S. N. DUB, R. SHMEGERA, H. Fonseca, Propriedades Mecânicas de Revestimentos laminares e Nanoestruturados de ZrO_2/Al_2O_3 para Aplicações de Desgaste a Alta Temperatura, *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, vol. 18, nº 1/2, 2006.

ARAYA, R., MARIVIL, M., MIR, C., MORONI, O., SEPÚLVEDA, A. "Temperature and grain size effects on the behavior of CuAlBe SMA wires under cyclic loading." *Materials Science and Engineering: A*, v. 496, n. 1-2, p. 209-213, 2008.

F. R. BROTZEN (1994) Mechanical testing of thin films, *International Materials Reviews*, 39:1, 24-45, DOI: 10.1179/imr.1994.39.1.24.

CANDIDO, GEMIERSON VALOIS DA MOTA, OLIVEIRA, DANNIEL FERREIRA DE, BRITO, IEVERTON CAIANDRE ANDRADE, CALUÊTE, RAFAEL EVARISTO, ANDRADE, BRENO HENRIQUE DA SILVA, & CAVALCANTE, DANIELLE GUEDES DE LIMA. (2020). Effect of Hot Rolling on the Thermomechanical properties of a Superelastic Cu-Al-Be-Cr Alloy. *Materials Research*, 23(1), e20190542. Epub March 02, 2020.

DOERNER, M.F., NIX, W.D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research* 1, 601–609 (1986). <https://doi.org/10.1557/JMR.1986.0601>.

FRANÇA, F. J. C., GUEDES, N. G., LIMA, S. J. G., MELO, T. A. A., GOMES, R. M. "Cyclic stress-strain response of superelastic polycrystalline Cu-12wt%Al-0.5wt%Be alloy." Materials Science Forum, v. 643, p. 91-97, 2010.

FUNAKUBO, H., 1987, Shape Memory Alloys, Ed. Hiroyasu Funakubo, University of Tokyo, Capítulo 1.

GÉDOUIN, P. A., CHIRANI, S. A., CALLOCH, S. "Phase proportioning in CuAlBe shapememory alloys during thermomechanical loadings using electric resistance variation." International Journal of Plasticity, v. 26, n. 2, p. 258-272, 2010.

JOST, N.; 1999, Thermal fatigue of Fe-Ni-Co-Ti shape memory alloys, Materials Science and Engineering A273-275, 649-653.

JI-LI LIU, ZHI HONG CHEN, HAI-YOU HUANG, JIAN-XIN XIE. Microstructure and superelasticity control by rolling and heat treatment in columnar-grained Cu-Al-Mn shape memory alloy. Materials Science & Engineering: A. Vol. 696, pp. 315-322, 2017.

H.C. LIN, S.K. WU, T.S. CHOU, H.P. KAO, The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy, Acta Metallurgica et Materialia, Volume 39, Issue 9, 1991, Pages 2069-2080, ISSN 0956-7151, [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90177-3](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90177-3).

KAOUACHE, B., BERVEILLER, S., INAL, K., EBERHARDT, A., PATOOR, E. "Stress analysis of martensitic transformation in CuAlBe polycrystalline and single-crystalline shape memory alloy." Materials Science and Engineering: A, v. 378, n. 1-2, p. 232-237, 2004.

K.S. SURESH, DONG -IK KIM, S.K. BHAUMIK, SATYAM SUWAS, Evolution of microstructure and texture in Ni_{49.4}Ti_{38.6}Hf₁₂ shape memory alloy during hot rolling, Intermetallics, Volume 42, 2013, Pages 1-8, ISSN 0966-9795, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.04.009>.

LIU, D. Z.; KAJIWARA, S.; KIKUCHI, T.; SHINYA, N.; 2000, Semiquantitative analysis of surface relief due to martensite formation in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys by atomic force microscopy, *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 80, N° 12, 745-753.

LIBOR SEVERA, JIRI NEMECEK, ŠARKA NEDOMOVA, JAROSLAV BUCHAR, Determination of micromechanical properties of a hen's eggshell by means of nanoindentation, *Journal of Food Engineering* 101 (2010) 146–151.

LEKSTON, Z., ZUBKO, M., PRUSIK, K. et al. Microstructure, Phase Transformations, and Properties of Hot-Extruded Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloy. *J. de Materi Eng and Perform* (2014) 23: 2362.

KHELFAOUI, F., BELLOUARD, Y., GESSMANN, T., WANG, X., VLASSAK, J. & HAFEZ, M. "An Investigation of the Oxidation of Laser and Furnace-Annealed Sputter-Deposited NiTi Thin Films Using Reflectivity Measurements", SMST 2004, Baden-Baden, Germany.

MENG, Q., RONG, Y., CHEN, S., HSU, T.Y., ZUYAO, X., 2001, The relationship of the volume fraction of martensite vs. plastic strain in an Fe-Mn-Si-Cr-N shape memory alloy, *Materials Letters* 50, p. 328-332.

MIRKO GOJIĆ, STJEPAN KOŽUH, IVANA IVANIĆ, MAGDALENA SELANEC, TAMARA HOLJEVAC GRGURIĆ, BORUT KOSEC, DIANA ĆUBELA, OMER BEGANOVIĆ. Microstructural Characterization of Cu_{82.3}Al_{8.3}Mn_{9.4} Shape Memory Alloy After Rolling. *Metall. Mater. Eng.* vol 23 (3) 2017 p. 281-289.

MONTECINOS, S., CUNIBERTI, A., SEPÚLVEDA, A. "Grain size and pseudoelastic behaviour of a CuAlBe alloy." *Materials Characterization*, v. 59, n. 2, p. 117-123, 2008.

S. MONTECINOS, A. CUNIBERTI, R. ROMERO.” Effect of grain size on the stress-temperature relationship in a b CuAlBe shape memory alloy.” *Intermetallics* v.19, p. 35-38, (2011).

MONTECINOS, S., CUNIBERTIA, A. "Thermomechanical behavior of a CuAlBe term shape memory alloy." *Journal of Alloys and Compounds*, v. 457, n. 1-2, p. 332-336, 2008.

NASCIMENTO, F. C; Mei, P. R; Otubo, J; Neto, C. M; Lepienski, C. M, Nanoindentação em amostras inoxidáveis com efeito de memória de forma, XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal Materials Research*, v. 7, 1992, pp. 1564-1583.

OTSUKA, KAZUHIRO, AND XIAO BING REN. “Factors Affecting the Ms Temperature and Its Control in Shape-Memory Alloys.” *Materials Science Forum*, vol. 394–395, Trans Tech Publications, Ltd., May 2002, pp. 177–184.

ROMANO, R., TANNURI, E. A. "Modeling, control and experimental validation of a novel actuator based on shape memory alloys." *Mechatronics*, v. 19, n. 7, p. 1169-1177, 2009.

RUPPI, S.; Larsson, A. e Flink A. Falta título do trabalho *Thin Solid Films* 516 (2008) 5959–5966.

SAADAT, S.; Salichs, J.; Noori, M.; Hou, Z.; Davoodi, H.; Bar-on, I., Suzuki, Y.; Masuda, A.; 2002, An overview of vibration and seismic applications of NiTi shape memory alloy, *Smart Mater. Struct.* 11, 218-229.

SALONITIS, K., PANDREMENOS, J., PARALIKAS, J., CHRYSSOLOURIS, G. "Multifunctional materials: engineering applications and processing challenges." *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2009.

C SEGUÍ, J PONS, E CESARI, J MUNTASELL, J FONT, Characterization of a hot-rolled Cu-Al-NiTi shape memory alloy, *Materials Science and Engineering: A*, Volumes 273–275, 1999, Pages 625-629, ISSN 0921-5093, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00336-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00336-6).

SNEDDON I.N, *Int. J. Eng. Sci.* 3, 47 (1965).

SORELLI L, GEORGIOS CONSTANTINIDES, FRANZ-JOSEF ULM, FRANÇOIS TOUTLEMONDE, The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 1447–1456.

ZHAO, L. C.; 2001, Research and applications of shape memory and superelastic alloys, *Rare Metal Materials and Engineering*, 30: Suppl. S. Bulletin, 38, 319 (2002).

KUSAMA T, OMORI T, SAITO T, KISE S, TANAKA T, ARAKI Y, et al. Ultra-large single crystals by abnormal grain growth. *Nat Commun.* 2017; 8 (1): 354.

OSTOVARI MOGHADDAM, A., MAZINANI, A. & KETABCHI, M. Effect of Accumulative Roll Bonding and Equal Channel Angular Rolling on Microstructural and Mechanical Properties of Cu–Al–Mn Shape Memory Alloys. *Trans Indian Inst Met* 70, 1901–1909 (2017).

MONTECINOS S, CUNIBERTI A, SIMISON S. Instrumented indentation of transforming and no-transforming phases in Cu-Al-Be shape-memory alloys. *Intermetallics*. 2012; 28:58–64.

TIBURTINO GL, VIEIRA RT, BRITO ICA, CALUÊTE RE, GOMES RM, OLIVEIRA DF (2019) Influence of directional solidification on the mechanical properties of Cu–Al–Be–Nb–Ni alloy. *Mater Res* 22(4):1–6.

W.C. OLIVER, G.M. PHARR. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments *J Mater Res*, 7 (6) (1992), pp. 1564-1583.

E. SGAMBITTERRA, C. MALETTA, F. FURGIUELE. Temperature dependent local phase transformation in shape memory alloys by nanoindentation *Scripta Mater.*, 101 (2015), pp. 64-67.

I.N. QADER, M. KÖK, F. DAĞDELEN, Effect of heat treatment on thermodynamics parameters, crystal and microstructure of (Cu-Al-Ni-Hf) shape memory alloy. *Phys. B* 553, 1–5 (2019).

F. DAGDELEN, M. KOK, I.N. QADER, Effects of Ta content on thermodynamic properties and transformation temperatures of shape memory NiTi alloy. *Met. Mater. Int.* 25(6), 1420–1427 (2019).

CANBAY, C.A., KARADUMAN, O., ÜNLÜ, N. et al. Study on Basic Characteristics of CuAlBe Shape Memory Alloy. *Braz J Phys* 51, 13–18 (2021).

FIGUEROA, C.G.; JACOBO, V.H.; CORTÉS-PÉREZ, J.; SCHOUWENAARS, R. Surface Nanostructuring of a CuAlBe Shape Memory Alloy Produces a 10.3 ± 0.6 GPa Nanohardness Martensite Microstructure. *Materials* 2020, 13, 5702.

OLIVEIRA JP, ZENG Z, BERVEILLER S, BOUSCAUD D, FERNANDES FMB, MIRANDA RM, et al. Laser welding of Cu-Al-Be shape memory alloys: microstructure and mechanical properties. *Mater Des.* 2018; 148:145-52.

NARASIMHA GB, MURIGENDRAPPA SM. Influence of Gd on the microstructure, mechanical and shape memory properties of Cu-Al-Be polycrystalline shape memory alloy. *Mater Sci Eng A.* 2018;737:245-52.

OLIVEIRA DF, BRITO ICA, FRANÇA FJC, LIMA SJG, MELO TAA, GOMES RM. Assessment of pipe coupling by using the recovery of stress-induced martensites in superelastic Cu-11.8Al-0.6Be-0.5Nb alloy. *J Mater Eng Perform*. 2017;26(5):2264-70.

MUIR WOOD AJ, CLYNE TW. Measurement and modelling of the nanoindentation response of shape memory alloys. *Acta Materialia*. 2006;54(20):5607-5615.

M. ARCINIEGAS, Y. GAILLARD, J. PENA, J.M. MANERO, F.J. GIL Thermoelastic phase transformation in TiNi alloys under cyclic instrumented indentation *Intermetallics*, 17 (10) (2009), pp. 784-791.

K GALL, K JUNTUNEN, H.J MAIER, H SEHITOGLU, Y.I CHUMLYAKOV, Instrumented micro-indentation of NiTi shape-memory alloys, *Acta Materialia*, Volume 49, Issue 16, 2001, Pages 3205-3217.

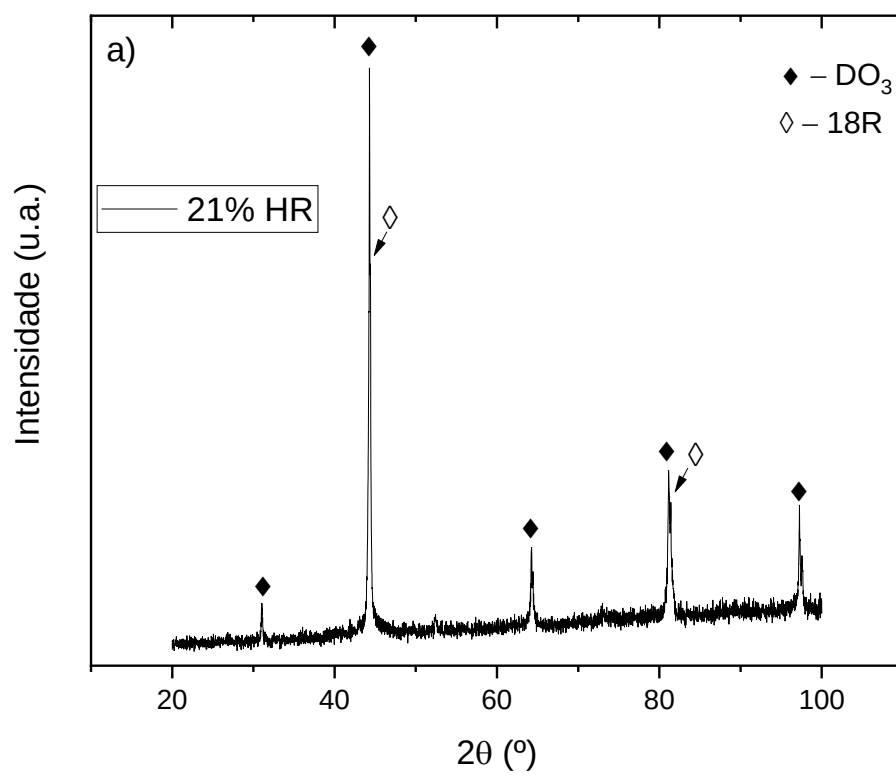
C. MALETTA, F. FURGIUELE, E. SGAMBITTERRA, M. CALLISTI, B.G. MELLOR, R.J.K. WOOD. Indentation response of a NiTi shape memory alloy: modeling and experiments. *Frattura Integrità Strutturale*, 21 (2012), pp. 5-12.

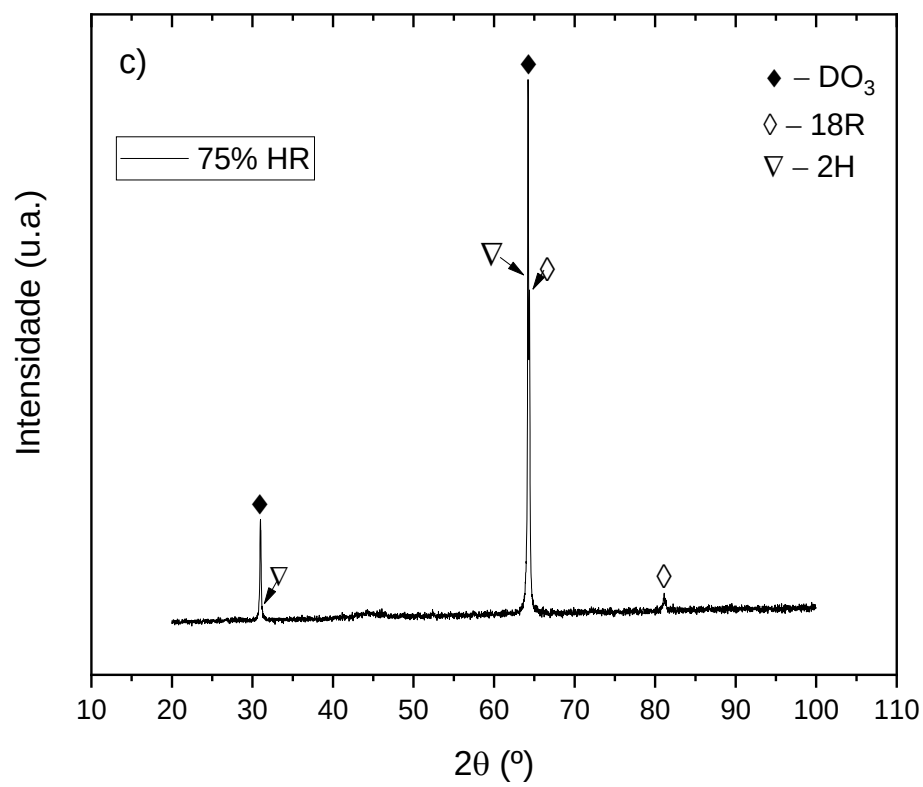
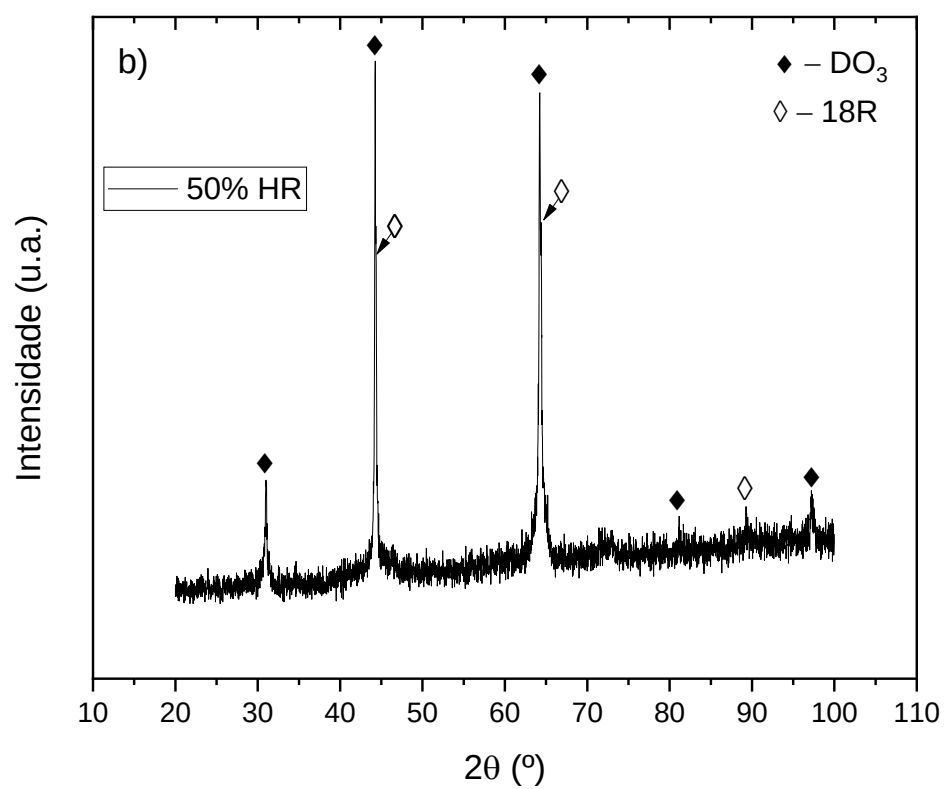
E. SGAMBITTERRA, C. MALETTA, F. FURGIUELE Temperature dependent local phase transformation in shape memory alloys by nanoindentation *Scr. Mater.*, 101 (2015), pp. 64-67.

J. ANUJA, R. NARASIMHAN, U. RAMAMURTY, A numerical study of the indentation mechanics of shape memory alloys in different temperature regimes, *Mechanics of Materials*, Volume 139, 2019, 103212.

S. MOYNE, C. POILANE, K. KITAMURA, S. MIYAZAKI, P. DELOBELLE, C. LEXCELLENT, Analysis of the thermomechanical behavior of Ti–Ni shape memory alloy thin films by bulging and nanoindentation procedures, *Materials Science and Engineering: A*, Volumes 273–275, 1999, Pages 727-732.

ANEXO I





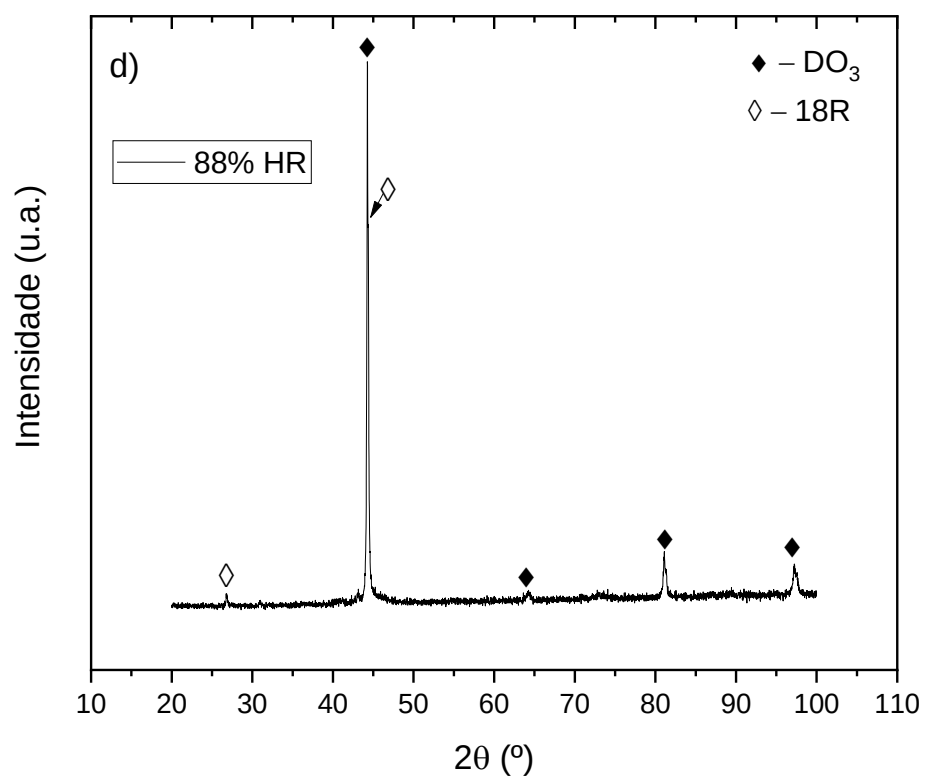
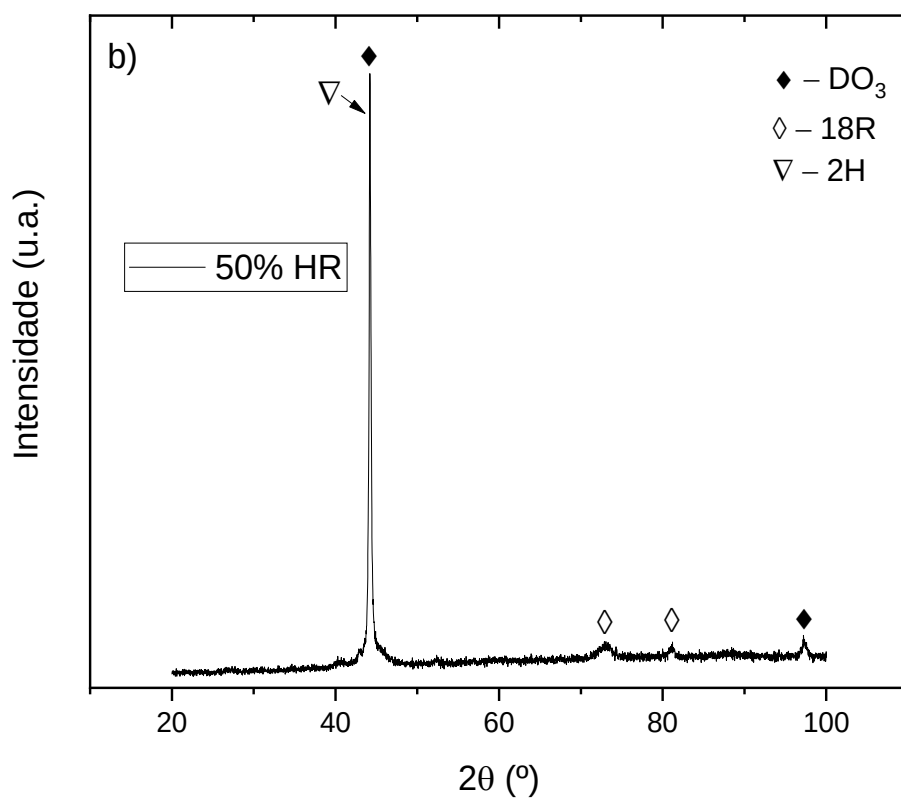
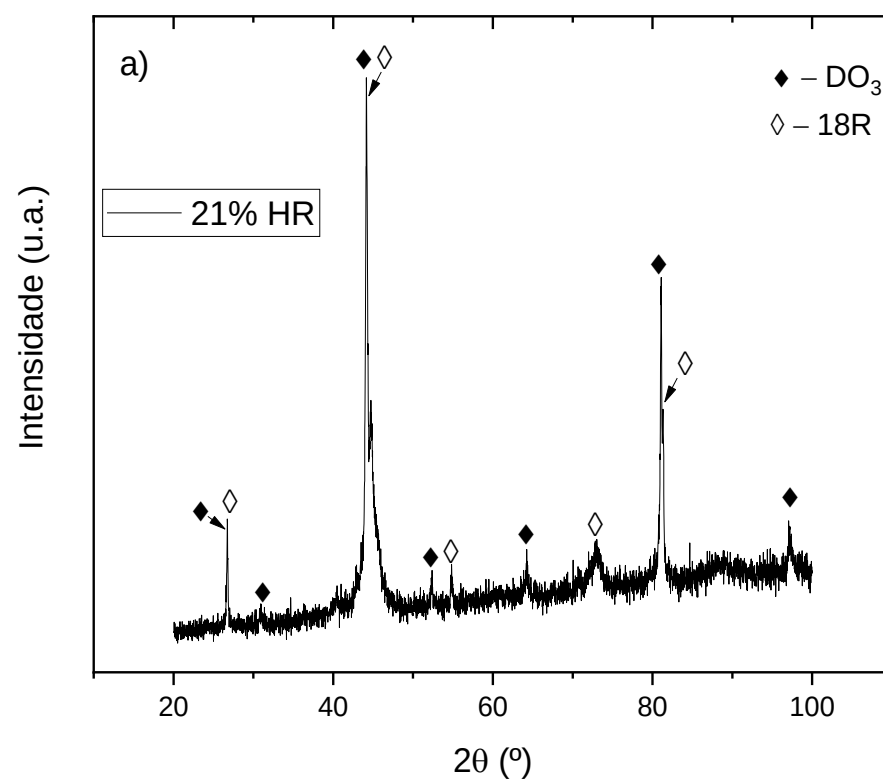


Figura A1 - Resultados do DRX em função da porcentagem de redução da espessura para amostras da região central: a) 21% HR, b) 50% HR, c) 75% HR e d) 88% HR.



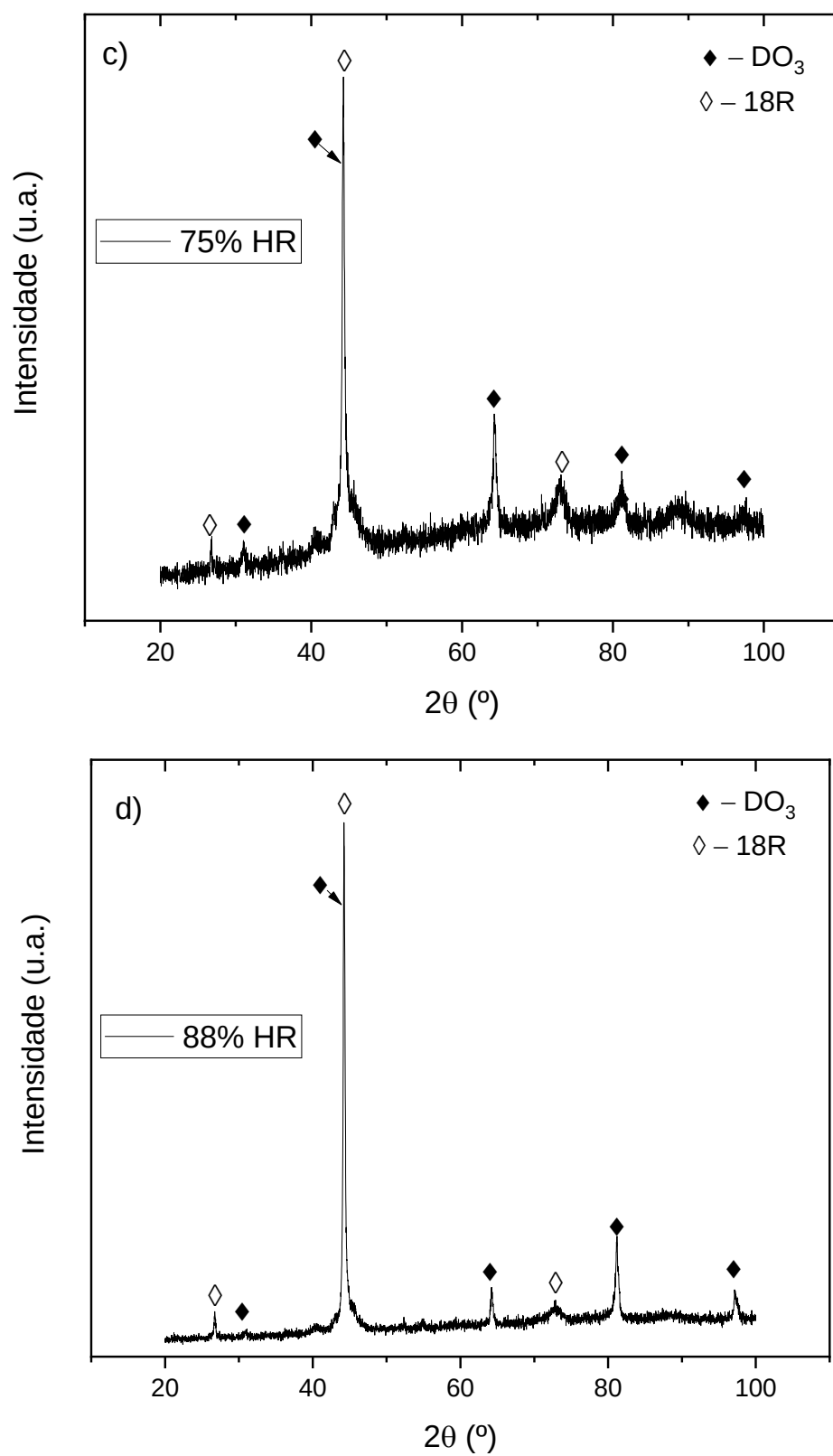


Figura A2 - Resultados do DRX em função da porcentagem de redução da espessura para amostras da região superficial: a) 21% HR, b) 50% HR, c) 75% HR e d) 88% HR.

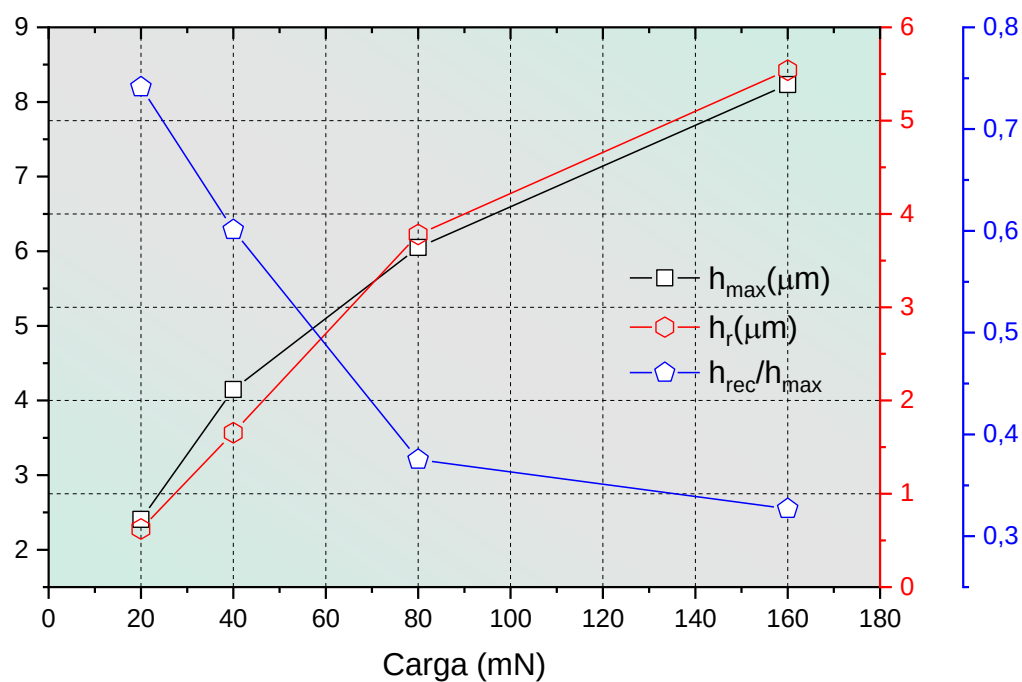


Figura A3 - Evolução da profundidade máxima ($h_{\max}$), profundidade residual (h_r) e taxa de recuperação ($h_{\text{rec}}/h_{\max}$) com a carga de indentação para amostra 75% HR da região superficial.

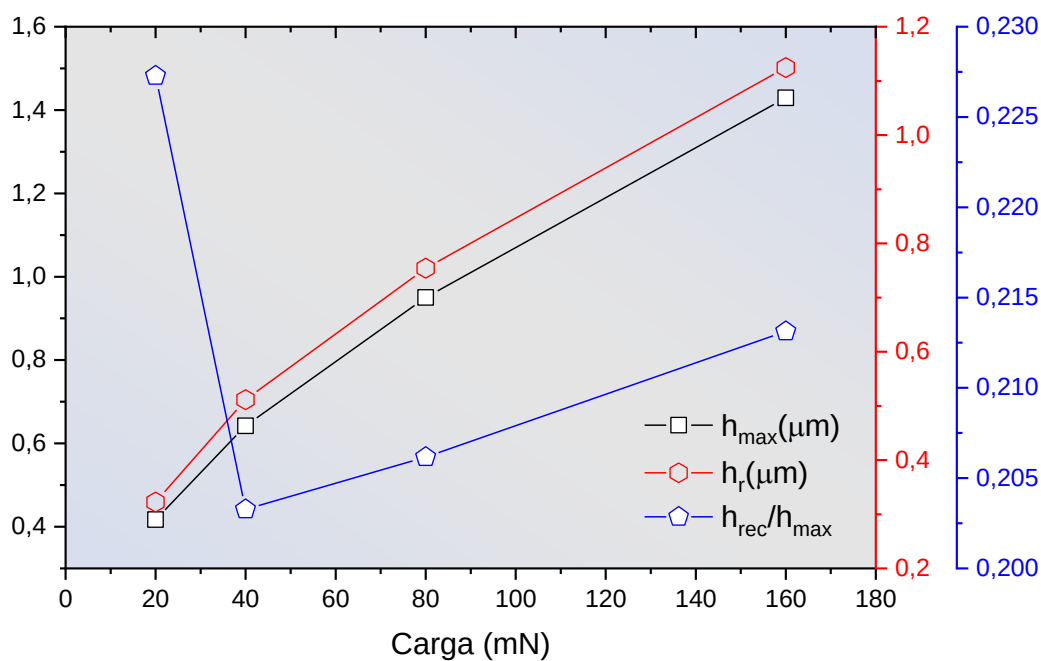


Figura A4 - Evolução da profundidade máxima ($h_{\max}$), profundidade residual (h_r) e taxa de recuperação ($h_{\text{rec}}/h_{\max}$) com a carga de indentação para amostra 75% HR da região central.

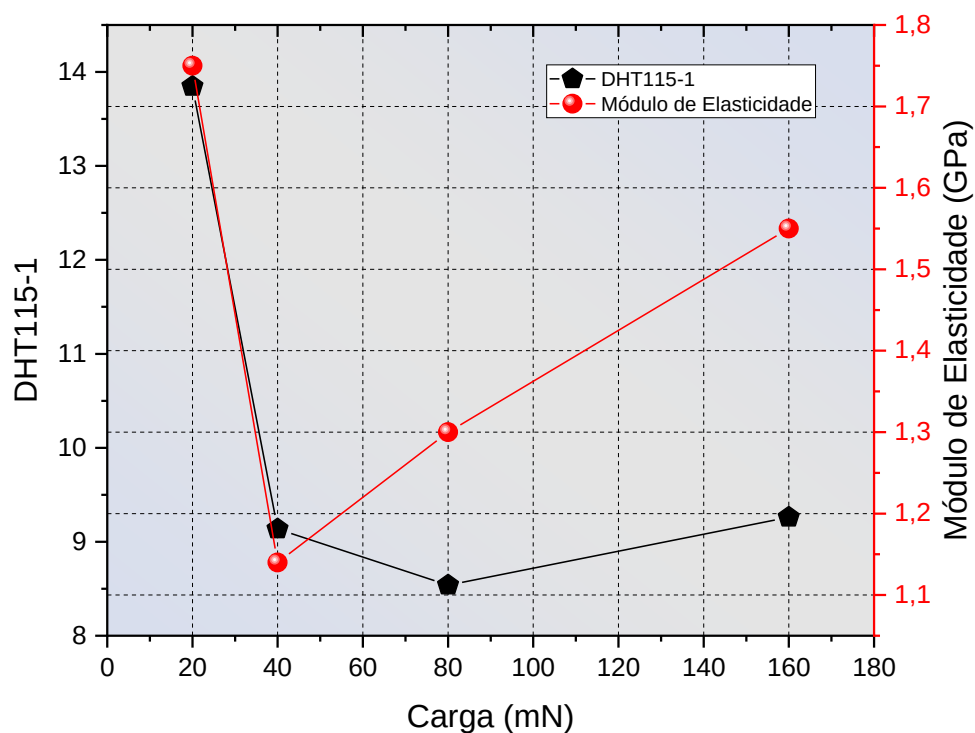


Figura A6 - Evolução da dureza DHT115-1 e do módulo de elasticidade com a carga de indentação para amostra 75% HR da região superficial.

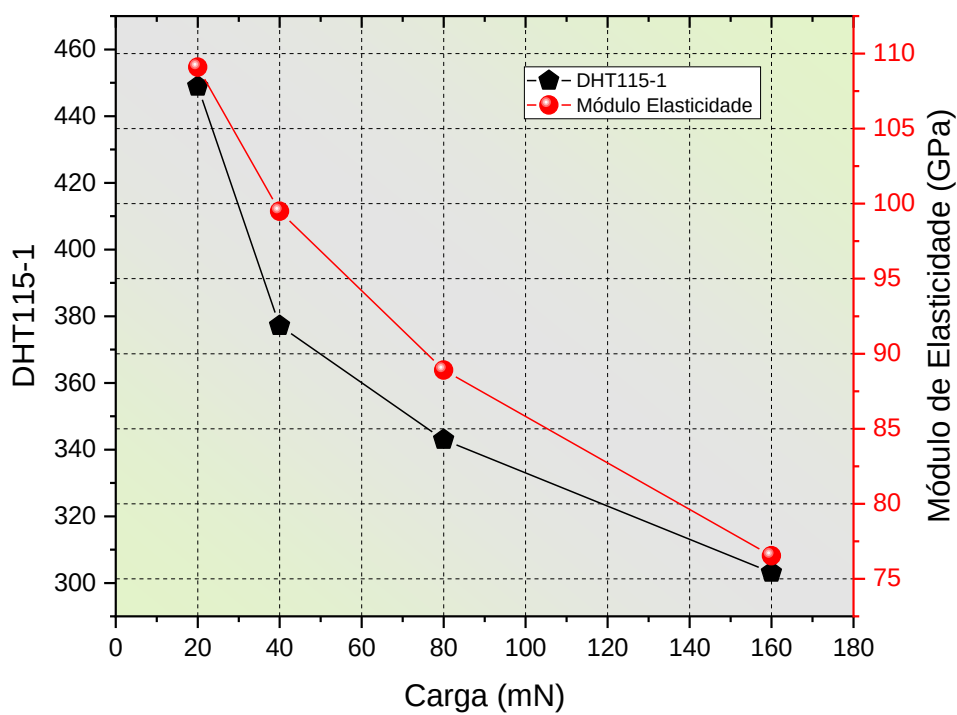


Figura A7 - Evolução da dureza DHT115-1 e do módulo de elasticidade com a carga de indentação para amostra 75% HR da região central.