



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO, TÉRMICO, MAGNÉTICO, E
MICROESTRUTURAL, DE UMA LIGA HEUSLER CuAlMnTiB SUBMETIDA A
DIFERENTES TEMPERATURAS DE TÊMPERAS

GABRIELY MEDEIROS DE SOUZA FALCÃO DE ALMEIDA

Orientador: Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

JOÃO PESSOA, PB

06 de Março de 2023

GABRIELY MEDEIROS DE SOUZA FALCÃO DE ALMEIDA

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO, TÉRMICO, MAGNÉTICO, E
MICROESTRUTURAL, DE UMA LIGA HEUSLER CuAlMnTiB SUBMETIDA A
DIFERENTES TEMPERATURAS DE TÊMPERAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, do Centro de Tecnologia - CT da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

JOÃO PESSOA, PB

06 de Março de 2023

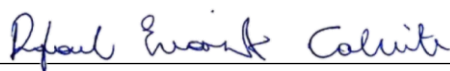
**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO, TÉRMICO, MAGNÉTICO,
E MICROESTRUTURAL, DE UMA LIGA HEUSLER CuAlMnTiB SUBMETIDA A
DIFERENTES TEMPERATURAS DE TÊMPERAS**

Por

Gabriely Medeiros de Souza Falcão de Almeida

Dissertação aprovada em 06 de março de 2023

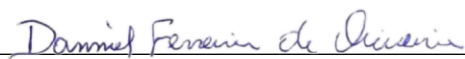
Período letivo 2023.1



Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUETE - UFPB (Examinador
Externo)



Prof. Dr. RAMON ALVES TORQUATO - UFPB
(Examinador Interno)



Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA - UFPB
(Orientador)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A447a Almeida, Gabriely Medeiros de Souza Falcão de.
Avaliação do comportamento mecânico, térmico,
magnético, e microestrutural, de uma liga Heusler
CuAlMnTiB submetida a diferentes temperaturas de
têmperas / Gabriely Medeiros de Souza Falcão de
Almeida. - João Pessoa, 2023.
62 f. : il.

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

1. Ligas - CuAlMnTiB. 2. Transformações de fase. 3.
Têmpera. 4. Aplicações magnéticas. 5. Ordenamento
ferromagnético. I. Oliveira, Danniel Ferreira de. II.
Título.

UFPB/BC

CDU 669.055(043)

DEDICATÓRIA

“A Deus, tudo que tenho e que sou é seu. Aos meus pais Vanderlícia e Guilherme, por todo exemplo e ensinamentos, ao meu marido Elianderson, por todo apoio e amor dedicados a mim. A vocês, dedico este trabalho”

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, minha eterna gratidão pela minha vida e salvação, pelas oportunidades que ele me proporciona, por me ajudar a concluir mais esta etapa em minha jornada, me fazendo conseguir ultrapassar todos os obstáculos, me sustentando ao longo de todo este mestrado e em tudo que me proponho a fazer, e pelas pessoas que ele colocou em meu caminho para que este trabalho fosse possível.

A minha amada família. A meu marido José Elianderson, muito obrigada por sempre me apoiar nos meus sonhos, pelo seu carinho, por me ajudar nas minhas decisões e por sempre enfrentar qualquer situação ao meu lado. Aos meus pais Vanderlícia e Guilherme por sempre investirem em minha educação, pelas orações e por me ajudarem a chegar mais longe do que eu penso que consigo, os exemplos, o amor e ensinamentos serão sempre lembrados por mim. Minha irmã Hially, minha sobrinha Hadassa e meu cunhado Ewerton, obrigada por vibrarem com minhas conquistas, participarem de cada fase da minha vida, mesmo que distantes, sempre estão presentes.

Ao meu orientador, professor Dannel Oliveira, por quem tenho admiração e carinho, primeiramente obrigada por ter me aceitado como sua orientanda não só neste trabalho, mas durante toda a minha trajetória acadêmica, até hoje. Por todo suporte dado no mestrado, pela paciência e por compartilhar seus conhecimentos comigo. Serei sempre muito grata por tudo!

Aos professores que aceitaram prontamente compor esta banca de mestrado, professor Ramon Torquato e Professor Rafael Caluête.

Aos professores do PPCEM, em especial aos professores Ramon Torquato, Tibério Passos, Ricardo Dutra, Daniel Macedo e Ieverton Caiandre, pelos ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação profissional, por todo apoio durante este mestrado, sugestões e encorajamentos.

Ao professor Bruno Guedes, a todos do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), em especial, Meyson, Breno e Isaque, e ao doutorando Francisco pela disposição e ajuda nas análises e preparação das amostras.

Aos amigos Wictor Magnus, Jefferson Maul, Manoel Jr., Ariely Vitória e Jaderson Rodrigo, muito obrigada por me ajudar a enfrentar os desafios, pelo encorajamento, por dividir os conhecimentos e os fardos comigo.

A minha professora de inglês e amiga Débora Moraes, por passar seus conhecimentos para mim de forma divertida. Muito obrigada!

Por fim, gostaria de agradecer a FAPESQ pelo incentivo financeiro e apoio a esse projeto, através do pagamento da bolsa de estudos.

“Confie no Senhor de todo o coração; não dependa do seu próprio entendimento. Busque a vontade dele em tudo o que fizer, e ele lhe mostrará o caminho que deve seguir.”
(Provérbios 3:5-6)

RESUMO

As ligas de CuAlMn apresentam excelentes características que as tornam bastante promissoras para aplicações magnéticas. As inúmeras propriedades, dependem das transformações de fase martensíticas, transformações termoelásticas e das transições magnéticas. A liga utilizada neste trabalho, dispõe de quatro lingotes com os mesmos elementos nas mesmas proporções, Cu - 23.69 at.% Al - 15.51 at.% Mn - 0,48 at.% Ti - 0,39 at.% B, variando apenas a temperatura de têmpera. A homogeneização da liga foi feita variando três amostras em 50 °C na temperatura de têmpera e uma amostra foi deixada sob condições bruta de fusão. Para avaliar a influência da temperatura de solubilização na liga estudada, foram realizadas as caracterizações de Microscopia Óptica, Difração de Raios X, Microdureza Vickers, Calorimetria Exploratória Diferencial e Magnetômetro de Amostra Vibrante. Que nos mostrou que o aumento da temperatura de solubilização provocou um aumento no tamanho de grão para as amostras temperadas e uma redução na fração relativa da fase ferromagnética $L2_1(f)$. As amostras possuem uma orientação preferencial na direção (220) e a presença dos picos (111) e (200) comprovam a presença da fase ferromagnética. O comportamento de microdureza está de acordo com a conhecida relação de Hall-Petch, reduzindo com o aumento do tamanho de grão. O ensaio de calorimetria mostrou que o tratamento térmico dificulta a transformação da fase ferromagnética para paramagnética e facilita a transformação inversa. As curvas de histerese comprovaram ordenamento ferromagnético para todas as amostras. Os valores de magnetização de saturação foram menores nas amostras de temperatura de solubilização acima de 750°C. Os valores de campo coercitivo e magnetização remanescente diminuíram com o aumento da temperatura de solubilização.

Palavras-chave: CuAlMnTiB; Transformações de fase; Têmpera; Aplicações magnéticas; Ordenamento Ferromagnético.

ABSTRACT

CuAlMn alloys exhibit excellent characteristics that make them very promising for magnetic applications. The numerous properties, depend on martensitic phase transformations, thermoelastic transformations and magnetic transitions. The alloy used in this work, has four ingots with the same elements in the same proportions, Cu - 23.69 at.% Al - 15.51 at.% Mn - 0.48 at.% Ti - 0.39 at.% B, varying only the tempering temperature. Homogenization of the alloy was done by varying three samples by 50 °C in quenching temperature and one sample was left under raw melt conditions. To evaluate the influence of the solubilization temperature on the studied alloy, the characterizations of Optical Microscopy, X-ray Diffraction, Vickers Microhardness, Differential Scanning Calorimetry and Vibrating Sample Magnetometer were performed. That showed us that increasing the solubilization temperature caused an increase in grain size for the tempered samples and a reduction in the relative fraction of the ferromagnetic L21(f) phase. The samples have a preferential orientation in the (220) direction and the presence of the peaks (111) and (200) provide evidence for the presence of the ferromagnetic phase. The microhardness behavior is in accordance with the known Hall-Petch relationship, reducing with increasing grain size. The calorimetry test showed that the heat treatment hinders the transformation from ferromagnetic to paramagnetic phase and facilitates the inverse transformation. Hysteresis curves proved ferromagnetic ordering for all samples. The saturation magnetization values were lower in the samples of solubilization temperature above 750°C. The values of coercive field and remaining magnetization decreased with increasing solubilization temperature.

Keywords: CuAlMnTiB; Phase Transformations; Quenching; Magnetic Applications; Ferromagnetic Ordering.

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Al – Alumínio

B – Boro

Be – Berílio

Cu – Cobre

Ge – Germânio

Gd – Gadolínio

Mn – Manganês

Ni – Níquel

Nb – Nióbio

Si - Silício

Ti – Titânio

A – Área de Impressão de um Losango Retangular

Af – Fase Final da Transformação Austenítica

As – Fase Inicial da Transformação Austenítica

C – Celsius

CCC ou B2 – Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Cúbica de Face Centrada

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DO₃ – Fase

DRX – Difractometria de Raios X

EMC – Efeito Magnetocalórico

EMCG – Efeito Magnetocalórico Gigante

EMF – Efeito de Memória de Forma

EMFD – Efeito de Memória de Forma Duplo

EMFS – Efeito de Memória de Forma Simples

EFB – Efeito Tipo Borracha

F – Carga Aplicada

FRT – Fenômeno de Recuperação de Tensão

FSMA – Ferromagnetic Shape Memory Alloy

H – Campo Magnético

Hc – Campo Coercitivo

HV – Dureza Vickers

K – Kelvin

L2₁ – Estrutura

L2₁(f) – Estrutura Ferromagnética

L2₁(p) – Estrutura Paramagnética

LMF – Liga de Memória de Forma

LMFF – Liga de Memória de Forma Ferromagnética

LSR – Laboratório de Solidificação Rápida

M – Momento Magnético

Mf – Fase Final da Transformação Martensítica

Ms – Fase Inicial da Transformação Martensítica

MIT – Martensita Induzida por Tensão

MO – Microscopia Óptica

Mr – Magnetização Remanescente

Ms – Magnetização de Saturação

PE – Pseudoelasticidade

Qext – Calor Externo

Qabs – Calor Absorvido

R – Fase Romboédrica

SE – Superelasticidade

SMA – Shape Memory Alloy

T – Temperatura

T₀ – Temperatura Inicial

ΔT – Variação de Temperatura

TC – Temperatura de Curie

TBF – Temperatura Bruta de Fusão

TM – Transformação de Fase Magnética

TFM – Transformação de Fase Martensítica

TMT – Transformação Martensítica Termoelástica

TS – Temperatura de Solubilização

TWSME – Two-Way Shape Memory Effect

VSM – Vibrating Sample Magnetometer / Magnetômetro de Amostra Vibrante

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema ilustrativo da deformação e da recuperação pelo EMF.....	21
Figura 2: Representação de Estrutura Cristalina e Microestrutura em LMF.	22
Figura 3: Estrutura Atômica das Diferentes Fases das LMF.	24
Figura 4: Efeito de Memória de Forma Simples.	25
Figura 5: Efeito de Memória de Forma Duplo.	26
Figura 6: Curva Tensão-deformação típica do efeito de SE.	28
Figura 7: Efeito tipo borracha, representação esquemática.....	29
Figura 8: Princípio de operação do atuador LMFM no modo de retorno por mola.....	30
Figura 9: Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética.	31
Figura 10: Quatro processos esquemáticos de um ciclo AMR: sólido e linhas tracejadas se referem ao perfil de temperatura final e inicial respectivamente.	32
Figura 11: As orientações dos spins de um sistema FM-AFM durante o processo de resfriamento na presença de um campo magnético externo HFC.	34
Figura 12: Ilustração de uma válvula de spin em uma cabeça de gravação magnética.	35
Figura 13: Amostras após ataque químico.	37
Figura 14: Esquematização da análise de Difração de Raios-X em uma amostra.	40
Figura 10: Quatro processos esquemáticos de um ciclo AMR: sólido e linhas tracejadas se referem ao perfil de temperatura final e inicial respectivamente.	43
Figura 16: Influência da temperatura de solubilização o tamanho médio dos grãos da liga CuAlMnTiB.....	44
Figura 17: Influência da temperatura de solubilização o tamanho médio dos grãos da liga CuAlMnTiB.....	46

Figura 18: Microdureza em função da temperatura solubilização da fase austenita.....	47
Figura 19: Gráfico DSC em função da temperatura solubilização da fase austenita.	48
Figura 20: Temperaturas de transição em função da temperatura solubilização da fase austenita.	49
Figura 21: Entalpia de transição em função da temperatura solubilização da fase austenita..	50
Figura 22: Curvas de magnetização, em função da temperatura de solubilização, medidas à temperatura ambiente. A inserção inferior direita mostra um zoom detalhado da magnetização perto do campo coercitivo, destacando a contribuição ferromagnética das amostras.	51
Figura 23: Parâmetros magnéticos obtidos das curvas de magnetização mostradas na Fig. 27.	52

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	17
1 INTRODUÇÃO	17
2 Objetivos	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
CAPÍTULO II.....	20
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 Ligas de Memória de Forma (LMF).....	20
3.2 Efeito de Memória de Forma (EMF) – Simples e Duplo	25
3.3 Pseudoelasticidade	26
3.4 Efeito Magnetocalórico (EMC) e Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG).....	30
3.5 Efeito Exchange Bias (EB)	33
CAPÍTULO III	36
4 MATERIAIS.....	36
4.1 Composição Da Liga	36
5 Métodos	36
5.1 Elaboração Da Liga	36
5.2 Tratamento Térmico Da Liga	37
6 CARACTERIZAÇÕES	38
6.1 Microscopia Óptica (MO).....	38
6.2 Difractometria De Raios X (DRX)	39
6.3 Ensaio de Microdureza Vickers	41
6.4 Ensaio De Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	41
6.5 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM).....	42
CAPÍTULO IV.....	43

7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
7.1	Microscopia Óptica	43
7.2	Difratometria de Raios X (DRX)	44
7.3	Microdureza Vickers (HV)	46
7.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	47
7.5	Magnetômetro De Amostra Vibrante (VSM)	50
	CAPÍTULO V	53
8	CONCLUSÃO	53
	CAPÍTULO VI.....	54
	REFERÊNCIAS	54

ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este presente trabalho está dividido em seis capítulos, dispostos da seguinte forma:

Capítulo I:

Neste capítulo, consta uma breve introdução sobre a importância histórica do tratamento térmico como meio de aprimorar as propriedades dos metais e a sua implicação nas ligas de memória de forma. Também estão presentes os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

Capítulo II:

Nesta seção, está presente uma fundamentação teórica sobre as ligas de memória de forma e as ligas Heusler, a descrição e explicação dos efeitos que ocorrem nessas ligas, como o Efeito de Memória de Forma, a Pseudoelasticidade, o Efeito Magnetocalórico e o Efeito Magnetocalórico Gigante e o efeito Exchange Bias.

Capítulo III:

Aqui são relatados os materiais e métodos utilizados e realizados na elaboração e caracterização das ligas, bem como uma breve descrição das técnicas de caracterizações empregadas nas avaliações das propriedades da liga estudada neste trabalho.

Capítulo IV:

Os resultados e discussões referentes a liga estudada se encontram nesse capítulo.

Capítulo V:

Consta aqui a conclusão deste trabalho.

Capítulo VI:

Estão localizadas neste capítulo as referências utilizadas como meio de fundamentar este trabalho.

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Data-se que aproximadamente 1000 a.C. os nossos ancestrais utilizavam o tratamento térmico como meio de tornar os metais mais resistentes.

Observaram que ao aquecer um metal em altas temperaturas e posteriormente submetê-lo a um resfriamento brusco, alterava diversas de suas propriedades. Com o passar do tempo, notou-se que não só o resfriamento ao ar, ou água, mas cada meio em que o resfriamento ocorresse, implicaria em propriedades diferentes, por exemplo, um metal que é resfriado em um meio como o ar, pode apresentar uma estrutura mais dútil do que um metal que é resfriado em água gelada.

Dentre tantas descobertas dos usos do tratamento térmico na metalurgia, nas ligas de memória de forma, ele atua na promoção do efeito de memória de forma nessas ligas. Antes do tratamento térmico, as ligas metálicas podem não apresentar o efeito de memória de forma, contudo, quando submetemos essas ligas a um tratamento térmico, elas podem passar a apresentar efeito de memória de forma em temperatura ambiente e algumas chegam a manter o comportamento em temperaturas abaixo de 0 °C. (W. TREHERN, 2022).

As ligas de memória de forma (LMF) ou Shape Memory Alloys (SMA), são ligas metálicas que apresentam inúmeras propriedades. O efeito característico dessas ligas corresponde à quando um material é deformado plasticamente e se aquecido em uma temperatura adequada para a transformação ocorrer, recupera total ou parcialmente sua forma, então, diz-se que este material possui memória de forma. (JÚNIOR, et al., 2019).

Ainda existe outra classe de ligas de memória de forma que derivam dessas, mas que necessitam de outro tipo de estímulo para apresentar esse comportamento, que são as ligas de memória de forma ferromagnéticas (LMFF) ou Ferromagnetic Shape Memory Alloys (FSMA). Essas ligas apresentam-se com caráter antiferromagnético ou paramagnético antes do tratamento térmico e após submetê-las ao processo de têmpera, elas apresentam caráter ferromagnético. Essas propriedades, dão a ela a capacidade de recuperar sua forma, mesmo após sofrer uma deformação plástica, em resposta a um estímulo de um campo magnético externo. (ULLAKKO, 1996). Desde sua descoberta por Friedrichn Heusler, as ligas Heusler apresentaram grande interesse científico por caracterizarem-se como ligas ferromagnéticas, constituídas por elementos não magnéticos. (CUNHA e KRAUSE, 2013).

Além do Efeito de Memória de Forma (EMF), essas ligas apresentam outros fenômenos bastante significativos para suas propriedades, alguns destes são pseudoelasticidade e transformação de fase martensítica devido a variação de temperatura e o efeito de memória de forma reversível, cujo termo em inglês é Two-Way Shape Memory Effect (TWSME). (ARAÚJO, 2009). As propriedades estruturais e magnéticas das ligas Heusler dependem fortemente da estrutura atômica e da transformação de fase martensítica (TFM) apresentada por essas ligas. A transformação de fase martensítica muda a estrutura e o magnetismo dessas ligas, gerando o efeito de memória de forma (EMF), o efeito magnetocalórico (EMC) e ainda o efeito magnetocalórico gigante (EMCG). (ANDREZ, 2013).

As propriedades dessas ligas dependem diretamente dos elementos constituintes, da composição e dos tratamentos térmicos a que são submetidas. Por isso, a combinação de elementos químicos diferentes permite a obtenção de uma grande variedade de ligas que, ao possuírem a mesma estrutura cristalina, possibilitam a comparação dos resultados experimentais, observando os efeitos da alteração da composição em suas propriedades. (CUNHA e KRAUSE, 2013).

Há diversos estudos sobre os usos dessas ligas, já que elas fazem parte de uma nova e importante classe de materiais inteligentes, além das muitas combinações que podem ser feitas para gerar novas ligas. Essa diversidade em ligas de memória de forma, abrange mais aplicações, já que cada tipo de liga vai apresentar uma propriedade específica, levantando um importante interesse nas ligas a base de cobre (Cu) que apresentam facilidade em sua produção e custo relativamente mais baixo em relação as demais ligas.

As ligas ternárias Cu-Al-Ni têm sido estudadas para aplicações como atuadores de alta temperatura, com $M_s > 0^\circ\text{C}$. Para aplicações em baixas temperaturas ($M_s < 0^\circ\text{C}$), as ligas Cu-Al-Be e Cu-Al-Mn apresentam melhores propriedades termomecânicas, sendo mais adequadas que as ligas do sistema Cu-Al-Ni. (ANDRADE, 2018).

Segundo Andrade (2018) estudos realizados por Oliveira (2009) mostraram que a liga Cu-Al-Be-Nb apresentou excelentes características termomecânicas e baixas temperaturas de transformação de fase, podendo ser utilizada com eficiência em atuadores mecânicos, como por exemplo, dispositivos de união.

Tendo em vista a importância do aprimoramento de ligas metálicas inteligentes e funcionais, este trabalho tem como objetivo, descrever o comportamento de uma liga de

CuAlMnTiB sob a influência de três temperaturas diferentes de têmpera, em comparação com uma liga de mesma composição, mas que não passou pelo processo de têmpera, a partir de caracterizações térmicas, mecânicas, elétricas, magnéticas e microestrutural.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este presente trabalho tem por objetivo geral, avaliar a influência de diferentes temperaturas de têmpera nas propriedades de uma liga Heusler CuAlMnTiB obtida por meio da fundição, através das técnicas de caracterização térmica, mecânica, magnética, elétrica e microestrutural.

2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Avaliar a influência do tratamento térmico nas propriedades mecânicas;
- ❖ Mensurar como o tratamento térmico gera influência nas propriedades elétricas;
- ❖ Verificar como a têmpera afeta as propriedades magnéticas;
- ❖ Observar as variações nas propriedades térmicas, decorrentes do tratamento térmico;
- ❖ Comparar a influência das diferentes temperaturas de têmpera na microestrutura;
- ❖ Descrever a significância dos resultados obtidos;
- ❖ Apresentar algumas das principais aplicações práticas das ligas Heusler Ferromagnéticas.

CAPÍTULO II

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A significativa e harmoniosa relação entre o ser humano e os materiais se configurou tão importante, como ainda se configura. A história nos mostra que cada era da humanidade foi nomeada pelo material mais significativo em cada uma delas, iniciando na Idade da Pedra à Era dos Metais, passando pelas eras batizadas com o nome da civilização dominante num dado período (períodos helênicos, romanos, bizantinos e islâmicos), pela Era Moderna e chegando-se hoje ao que se tem convencionado chamar de Era do Silício. (NAVARRO, 2006 apud OLSON, 2001).

Assim como o homem, os materiais avançam cada vez mais rápido com a história. A crescente necessidade de se desenvolver melhores materiais, mais leves, mais resistentes, com menor custo e processamento mais facilitado, faz com que inúmeros processos sejam adotados para que possam ser aplicados em estruturas de engenharia contemporânea que determinam o progresso da tecnologia moderna. (S., NARENDRANATH et al., 2010).

Uma recente e crescente era tecnológica tem sido formada e com ela a necessidade de aprimoramento dos materiais e dos processos para atender as aplicações exigidas. Dentre esses materiais, as Ligas de Memória de Forma têm sido usadas principalmente como materiais funcionais, como grande exemplo das aplicações médicas/biomédicas. Quando adicionamos a habilidades deles de “aprenderem”, bem como combinar a função de um sensor ou atuador ou de um material de construção (estático), diante disso, podemos afirmar que estas ligas estão ocupando uma categoria superior, a categoria de materiais “inteligentes”, termo em inglês “Smart Materials”. (CISMASIU, 2010).

3.1 Ligas de Memória de Forma (LMF)

As Ligas de Memória de Forma Ferromagnéticas, foram descobertas no ano de 1903 pelo engenheiro e químico alemão de nome Fredrick Heusler. Na ocasião ele notou que o comportamento da liga Cu_2MnAl era ferromagnético, mesmo os seus constituintes (na forma metálica) não sendo ferromagnéticos. (GRAF, et al., 2011).

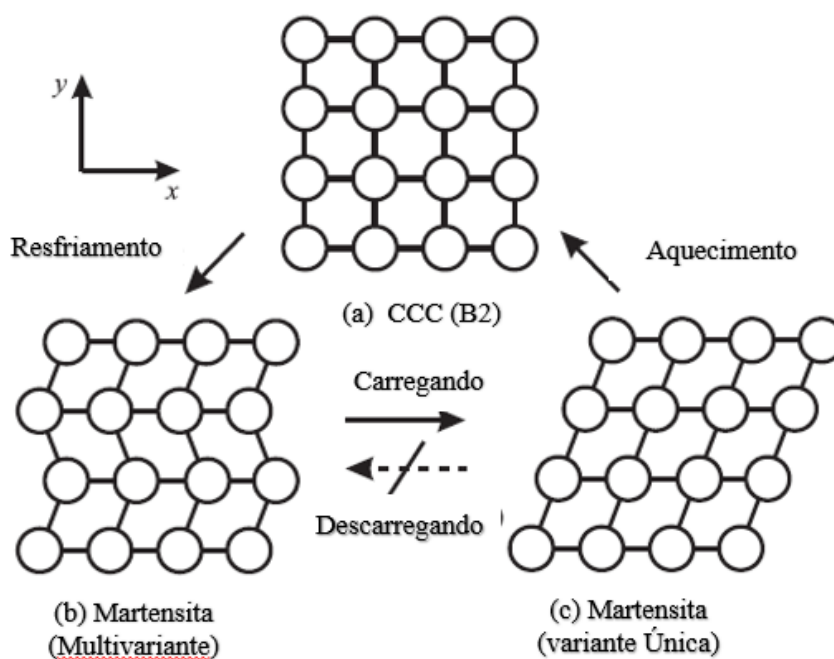
As propriedades que essas ligas apresentam são inúmeras e a maioria delas se devem aos efeitos apresentados por essas ligas, destacados pelo Efeito de Memória de Forma, Efeito tipo Borracha ou comportamento borracha, Efeito Magnetocalórico e Efeito Magnetocalórico

Gigante. Essas propriedades de interesse estão vinculadas ao fato dessas ligas apresentarem Transformação de fase Martensítica (TFM) que na termodinâmica se descreve como uma transição de 1º ordem (calor latente), mas sem difusão atômica de longo alcance. (ANDREZ, 2013).

Em geral, a liga se ordena ferromagneticamente, embora seus elementos constituintes, quando na forma metálica, são paramagnéticos ou diamagnéticos, temos também na ligas Heusler elementos de transição, Mn, Ni, Co. Os mesmos possuem momentos magnéticos diferentes de zero, subnível 3d incompleto, portanto, com grande potencial para gerar ferromagnetismo quando da formação de um sólido cristalino. Todo esse ordenamento ferromagnético é intensificado após de submeter a liga a um tratamento térmico adequado. Podemos assim dizer que além da Transformação de fase Martensítica, a liga também apresenta Transformação de fase Magnética (TM). (ANDREZ, 2013).

Um mecanismo atômístico bem conhecido que ocorre nas Ligas de Memória de Forma é ilustrado na Figura 1. A fase estável depende da temperatura, e as fases em alta e baixa temperatura são de estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC ou B2) e martensita, respectivamente. A fase martensita consiste em muitas variantes, e cada variante possui uma célula unitária direcional. (CISMASIU, 2010).

Figura 1: Esquema ilustrativo da deformação e da recuperação pelo EMF.

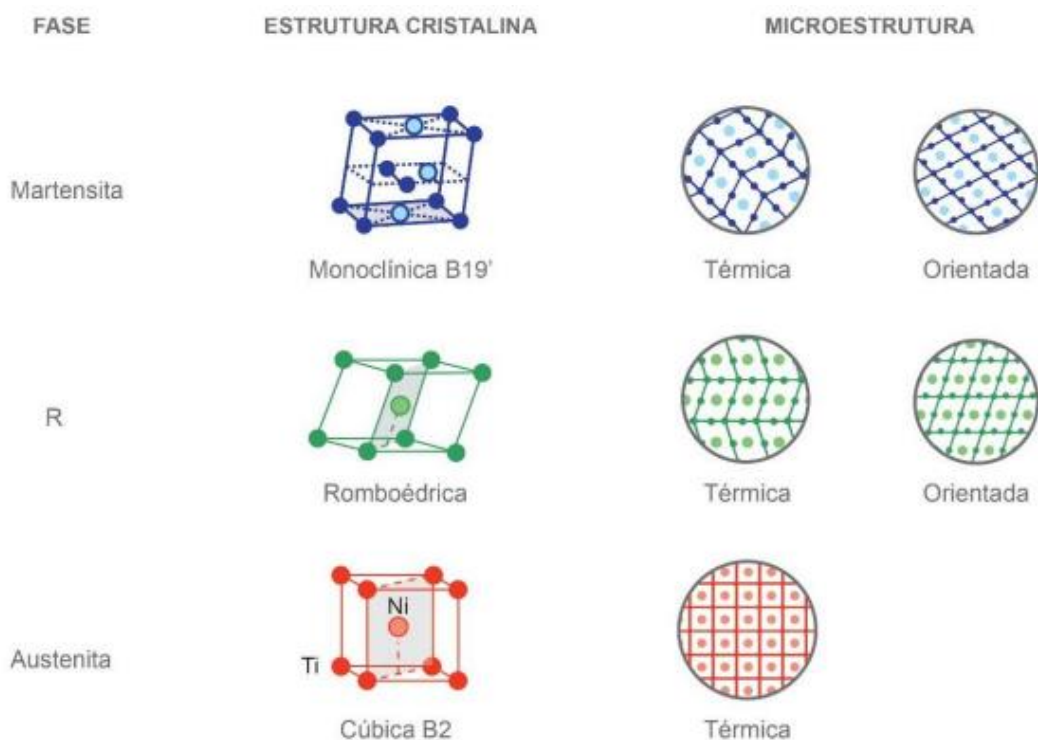


Fonte: Adaptada de CISMASIU, 2010.

A fase martensita, caracterizada por apresentar elevada resistência mecânica é gerada pelo resfriamento da estrutura B2 mostrada na Figura 1 (a). Variantes orientadas aleatoriamente são então geradas, conforme mostrado na Figura 1 (b), nos casos da martensita, a estrutura se comporta em formatos de agulhas. Ainda na Figura 1 (b), por exemplo, notamos uma célula unitária da martensita sendo ilustrada como uma caixa inclinada na direção positiva ou negativa ao longo do eixo x. É importante notar que, células inclinadas na mesma direção constituem uma camada, e a direção da inclinação, alterna entre as camadas. Neste caso, a camada é chamada de variante. Quando uma carga de cisalhamento é imposta a este estado, algumas das camadas mudam de orientação, conforme mostrado na Figura 1 (c). Esta mudança estrutural induz a deformação macroscópica. Quando a carga de cisalhamento externa é liberada, a deformação não retorna ao estado original, exceto por uma leve recuperação elástica. Quando a amostra é aquecida até a temperatura de transformação, a martensita se transforma na estrutura B2 e a martensita aparece novamente com o resfriamento da amostra. Como a estrutura B2 é cúbica, a forma da célula unitária é independente da orientação das camadas de martensita. Portanto, a amostra macroscopicamente recupera sua forma original. (CISMASIU, 2010).

A representação da estrutura cristalina e da microestrutura de cada fase é apresentada na Figura 2.

Figura 2: Representação de Estrutura Cristalina e Microestrutura em LMF.



A fase de alta temperatura, mais quente, foi denominada de austenita (A) que em LMF tem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Já a fase de baixa temperatura, mais fria, foi denominada de martensita (M), e que por não possuir uma estrutura cúbica, pode apresentar diferentes orientações originando uma estrutura tetragonal, ortorrômbica ou monoclinica. Ainda, algumas LMF podem apresentar uma fase pré-martensítica ou romboédrica, também conhecida como fase R. (SIMÕES, 2006).

O comportamento de materiais avançados como as ligas de memória de forma (LMFs) é significativo sob várias condições térmicas e mecânicas devido à transformação martensítica termoelástica, que ocorre na maioria desses materiais. (CAMBAY, et al., 2014).

A Transformação Martensítica Termoelástica é uma transformação de fase de primeira ordem sólido-sólido e é explicada pelo movimento coletivo dos átomos. Durante a transformação, a histerese de temperatura, que é a diferença entre a fase final da austenita e a fase inicial da martensita ($A_f - M_s$), procede da absorção da energia interna descrita por três mecanismos: (i) dissipação de energia devido ao atrito interno, (ii) armazenamento de energia, (iii) transferências de calor devido ao calor latente da mudança de fase. (CAMBAY, et al., 2014).

O que diferencia a Liga de Memória de Forma (LMF) da Liga de Memória de Forma Ferromagnética (LMFF), é que as LMF, recuperam sua forma devido ao aquecimento gerado pela indução de temperatura (T), já as LMFF retornam para a sua forma original pelo aquecimento que ocorre ao induzir um campo magnético externo sob a amostra, o efeito responsável por esse mecanismo será explicado mais à frente.

A importância técnica das LMFs se baseia nas propriedades como alta capacidade de amortecimento, pseudoelasticidade (PE) e Efeito de Memória de Forma (EMF). Em LMFs a base de cobre (Cu), propriedades termomecânicas exclusivas derivam da transformação martensítica termoelástica e dependem das estruturas cristalinas das fases envolvidas no processo de transformação. As LMFs a base de Cu exibem uma transformação martensítica no resfriamento e uma transformação austenítica no aquecimento. (CAMBAY, et al., 2014).

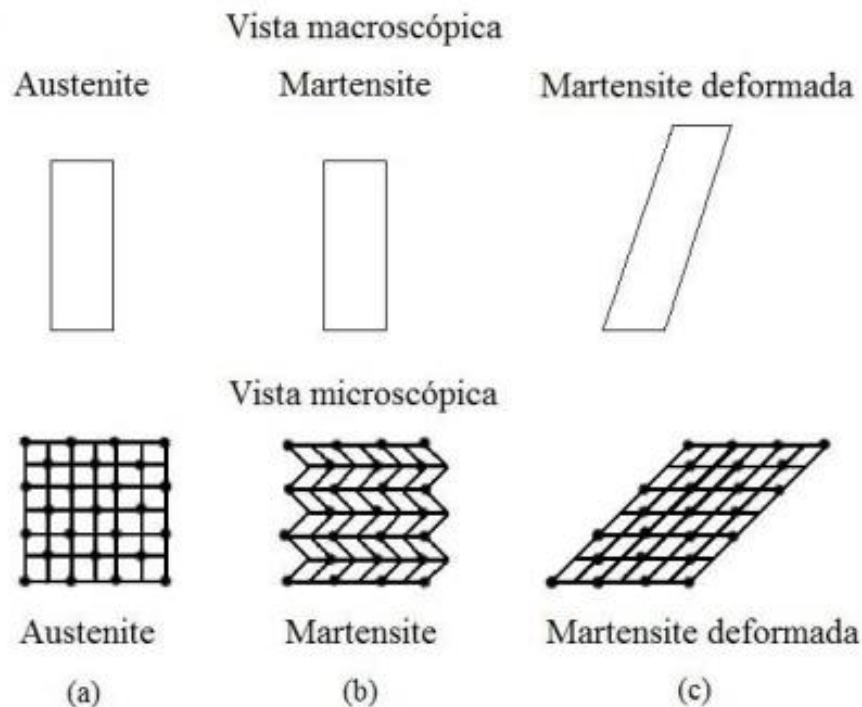
Sabe-se que as LMF exibem uma grande deformação além da faixa elástica linear quando uma tensão externa é aplicada no estado austenítico. Na temperatura acima de A_f (austenita final), a deformação extra é quase totalmente recuperável no descarregamento e, como resultado, a martensita irá transformar-se espontaneamente em austenita não deformada após a liberação do estresse. Por outro lado, EMF é aquele em que a liga, uma vez deformada

a baixa temperatura, permanecerá deformada até aquecida. (S., NARENDRANATH et al., 2010).

As LMFs são aquecidas acima da temperatura de transformação de martensita para austenita A_s (austenita inicial) e a transformação de martensita em austenita terminará em A_f (austenita final). Este fenômeno de recuperação de tensão é chamado de FRT. Esses dois efeitos em LMFs, mostram a transformação termoelástica da martensita, ambos foram compreendidos usando o mecanismo de auto-acomodação provocando o coalescimento das variantes com o aquecimento. Se as LMFs encontrarem qualquer restrição durante a transformação reversa, elas podem gerar tensões de recuperação extremamente grandes. Este fenômeno fornece um mecanismo único para aplicações em atuadores. (S., NARENDRANATH et al., 2010).

As diferentes fases das LMF encontram-se representadas esquematicamente na Figura 3. A fase austenítica é caracterizada por uma estrutura atômica ordenada do tipo cúbica, como podemos ver na Figura 3 (a) e é estável para temperaturas mais altas e pequenas tensões, enquanto a fase martensítica é do tipo monoclinica Figura 3 (b), resultante da distorção de uma estrutura do tipo ortorrômbica Figura 3 (c) e é mais estável a baixas temperaturas e elevadas tensões. (PEREIRA, 2010).

Figura 3: Estrutura Atômica das Diferentes Fases das LMF.



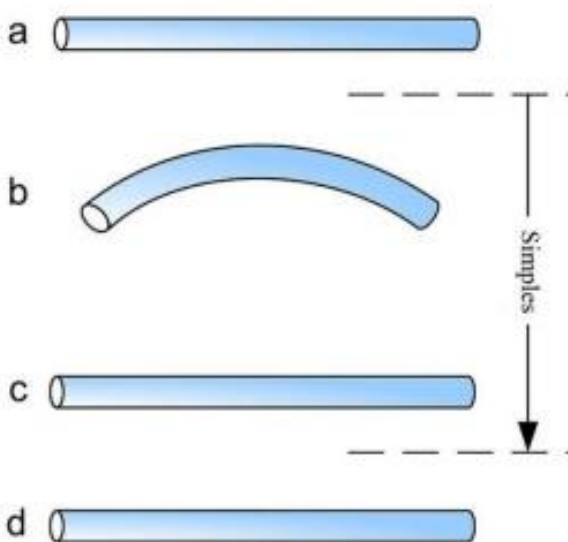
Fonte: PEREIRA, 2011.

As ligas com memória de forma são materiais metálicos com uma estrutura cristalina e que, como já referido, destacam-se dos demais materiais existentes por possuírem duas características singulares conhecidas como o Efeito de Memória de Forma e a Pseudoelasticidade. Em termos de propriedades vejamos como cada uma exerce sua influência. (PEREIRA, 2011).

3.2 Efeito de Memória de Forma (EMF) – Simples e Duplo

Sob condições de baixas temperaturas, o material encontra-se na sua fase martensítica e apresenta o Efeito de Memória de Forma (EMF). Na Figura 4, podemos observar que para uma dada solicitação, a partir da sua condição inicial demonstrada na Figura 4 (a), existe o comportamento que será descrito abaixo e é denominado de Efeito de Memória de Forma Simples (EMFS). Na Figura 4 (b) o material pode apresentar deformações recuperáveis elevadas, devido ao mecanismo de maclagem, onde a estrutura atômica se vai desdobrando de acordo com o grau de solicitação mecânica imposto. Isso produz um aumento de deformação a tensão constante, até que a estrutura atômica realize sua última distribuição. Na Figura 3 (c), encerra-se a solicitação e essa distribuição atômica deixa de ser estável e no retorno para uma distribuição mais compacta e estável, o material recupera parte de sua configuração inicial. Na Figura 3 (d), podemos notar que ao final do processo, ainda existe alguma deformação residual, aquecendo a liga numa temperatura que corresponda a passagem da fase martensita para austenita, resultará na minimização desta deformação. (PEREIRA, 2011).

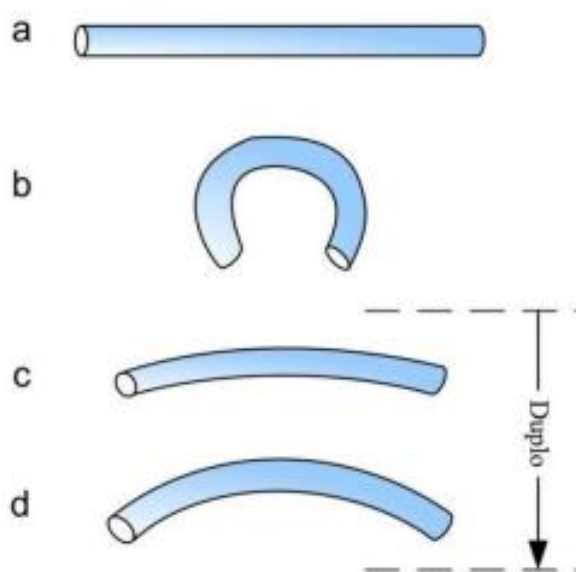
Figura 4: Efeito de Memória de Forma Simples.



Fonte: PEREIRA, 2011.

Existe ainda o chamado Efeito de Memória de Forma Duplo (EMFD), representado esquematicamente na Figura 5. Na Figura 5 (a) podemos ver a configuração inicial da liga na sua fase martensítica. Na Figura 5 (b) vemos o comportamento da liga após aplicar uma deformação irreversível. Na Figura 5 (c) é observado que mesmo depois de aquecer a liga na temperatura que propícia a origem das transformações de fase, a liga não retorna completamente à sua forma inicial. E na Figura 5 (d) vemos uma segunda forma final apresentada pela liga, após o aquecimento, onde a liga não consegue se livrar das tensões residuais restantes e ainda permanece deformada. (PEREIRA, 2011).

Figura 5: Efeito de Memória de Forma Duplo.



Fonte: PEREIRA, 2011.

É preciso notar que a liga é capaz de memorizar duas configurações diferentes, em altas e baixas temperaturas, que dependerá do tipo de conformação ou “memorização” fornecida a essa liga. Da mesma forma que pode acontecer um fenômeno conhecido como “amnésia” que ocorre se a liga conformada for aquecida além de uma dada temperatura, fazendo com que o efeito de memória de forma duplo (EMFD) seja perdido. (PEREIRA, 2011).

3.3 Pseudoelasticidade

As ligas com Efeito de Memória de Forma, como vimos, apresentam uma transformação martensítica termoelástica, e por isso, podem apresentar também um comportamento chamado pseudoelasticidade. Essa pseudoelasticidade, como o próprio nome sugere, é uma “falsa” elasticidade, porque o material deforma-se plasticamente, mas só é capaz de recuperar-se elasticamente quando submetidos a um ciclo térmico apropriado.

De acordo com Monteiro (2012, p. 23):

Pseudoplasticidade: é o termo empregado para descrever as aparentes deformações elásticas da austenita. As não usuais e amplas deformações reversíveis são possibilitadas através de transformação martensítica, a qual, neste caso, não é causada por resfriamento, mas por um aumento no nível de tensionamento do material. Um carregamento suficientemente elevado na fase austenita induz a transformação desta na martensita, onde apenas crescerão as variantes da martensita de orientação favorável à direção do carregamento. Mediante a retirada da carga, a transformação reversa ocorre e a deformação desaparece. (MONTEIRO, 2012 apud SOUZA, 2005).

Segundo Andrade, 2018, “O termo pseudoelasticidade descreve dois fenômenos distintos: a superelasticidade (SE), que ocorre durante a fase austenítica e o chamado efeito borracha (EFB), que ocorre durante a fase martensítica”.

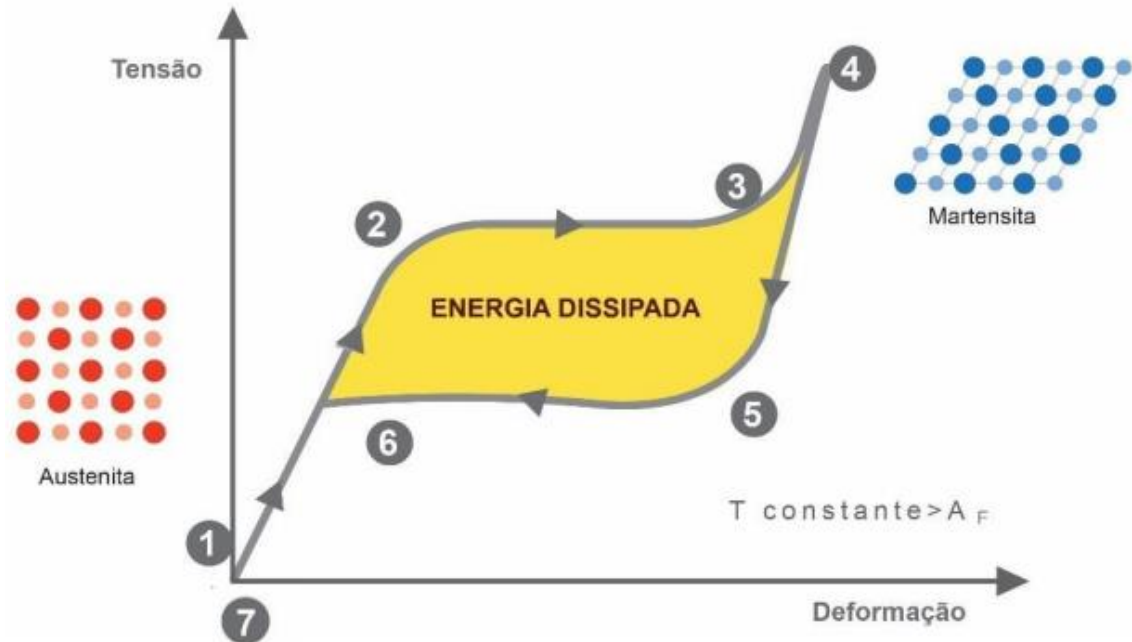
A superelasticidade ocorre sempre que as transformações de fase forem suscitadas somente por um carregamento mecânico. Ela é uma propriedade que permite ao material recuperar sua forma após sofrer grandes deformações, apenas com a retirada da tensão, sem necessidade de variação térmica. Esse ciclo de carregamento e descarregamento, dissipa ao mesmo tempo uma quantidade considerável de energia de histerese. (ANDRADE, 2018, apud CISMASIU, 2010).

A superelasticidade ainda pode ocorrer de três formas distintas: Superelasticidade encruada por conformação mecânica, superelasticidade linear que apresenta uma estreita histerese com uma pequena deformação residual e superelasticidade não-linear caracterizando-se pela formação de um platô de deformação a tensão constante. (SIMÕES, 2006).

Na Figura 6, podemos ver apenas a representação de uma curva típica do efeito de superelasticidade. Nesta Figura, consideremos a LMF numa temperatura acima de A_f , nesse ponto, ela tem uma estrutura completamente austenítica, e quando submetido a um carregamento mecânico deforma elasticamente apresentando um comportamento semelhante a um metal, até um limite crítico (caminho 1-2). Após o carregamento contínuo, a partir da tensão crítica (ponto 2), as LMF apresentam um comportamento único e a austenita que não é termodinamicamente estável, a esse nível de tensão, experimenta uma transformação martensítica em uma única variante para uma nova fase. Essa nova fase foi denominada de martensita induzida por tensão (MIT) ou martensita orientada para diferenciar-se da martensita que foi formada durante seu processamento de formação (solidificação da LMF). Essa transformação ocorre a uma tensão quase constante que a partir de uma estrutura cristalina

cúbica monoclínica proporciona uma grande deformação macroscópica (caminho 2-3). (SIMÕES, 2016).

Figura 6: Curva Tensão-deformação típica do efeito de SE.



Fonte: SIMÕES, 2016.

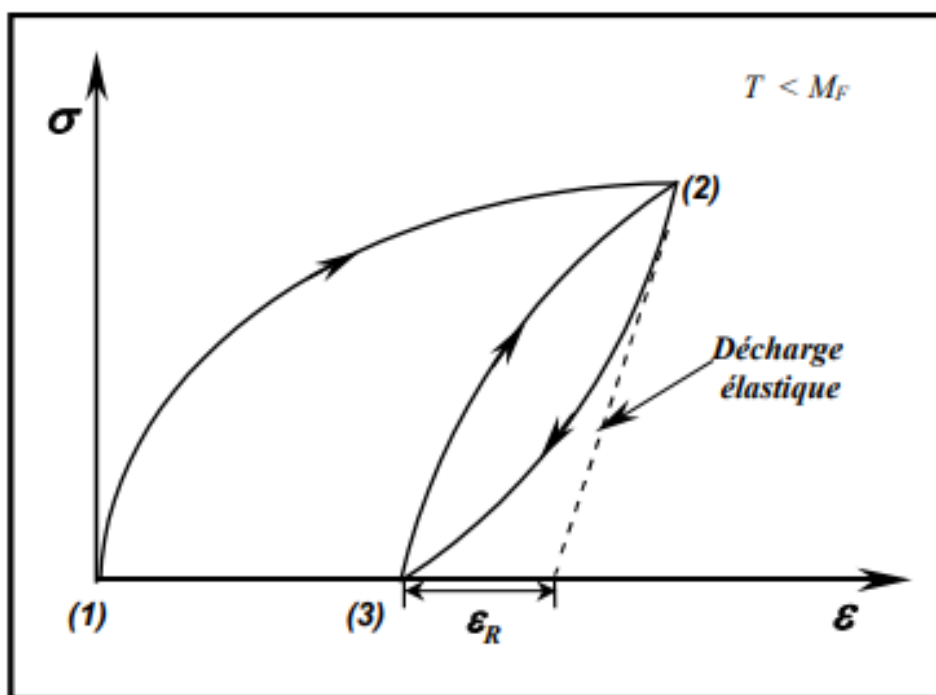
Após a transformação completa (ponto 3), caso o carregamento seja mantido, a deformação elástica da fase MIT é observada (caminho 3-4). Porém, se as cargas forem ainda mais elevadas (acima do ponto 4) deformações plásticas da fase MIT podem ocorrer, e isso impediria a recuperação da deformação de forma completa durante o descarregamento resultando em deformações residuais. No descarregamento (caminho 4-5), se o carregamento não induziu qualquer deformação plástica permanente, a fase MIT é descarregada até o ponto 5, que é termodinamicamente estável, e a partir daí a transformação para a estrutura austenita é iniciada (caminho 5-6). Esse trecho representa a transformação inversa da fase MIT em fase austenita de forma semelhante ao caminho (2-3) até que a recuperação completa seja atingida (ponto 7). (SIMÕES, 2016).

Já o Efeito Tipo Borracha (ETB) é um fenômeno no qual a fase martensita exibe um comportamento de deformação reversível ou pseudoelástico após um tratamento de envelhecimento junto com um aumento na tensão limite acima da qual tem início a deformação plástica irreversível (MONTEIRO, 2012, apud SOUZA, 2005).

Na figura 7, o que vemos é a martensita nomeada auto-adaptável sendo deformada pelo deslocamento das interfaces entre as variantes, presentes nas etapas 1 – 2. Quando ocorre o

alívio da tensão, a deformação apresenta um aspecto reversível ocorrido pelo retrocesso parcial das interfaces, e uma parte residual devido a estabilização martensita orientada, esquematizado nas etapas 2 – 3. Observa-se que a parte reversível da deformação é maior do que se ocorresse em um retorno puramente elástico. Em seguida, aplicando-se um ciclo de estresse, observe nas etapas 2 – 3 – 2, resultará em um comportamento reversível, chamado comportamento tipo borracha ou emborrachado (GONZALEZ, 2002).

Figura 7: Efeito tipo borracha, representação esquemática.

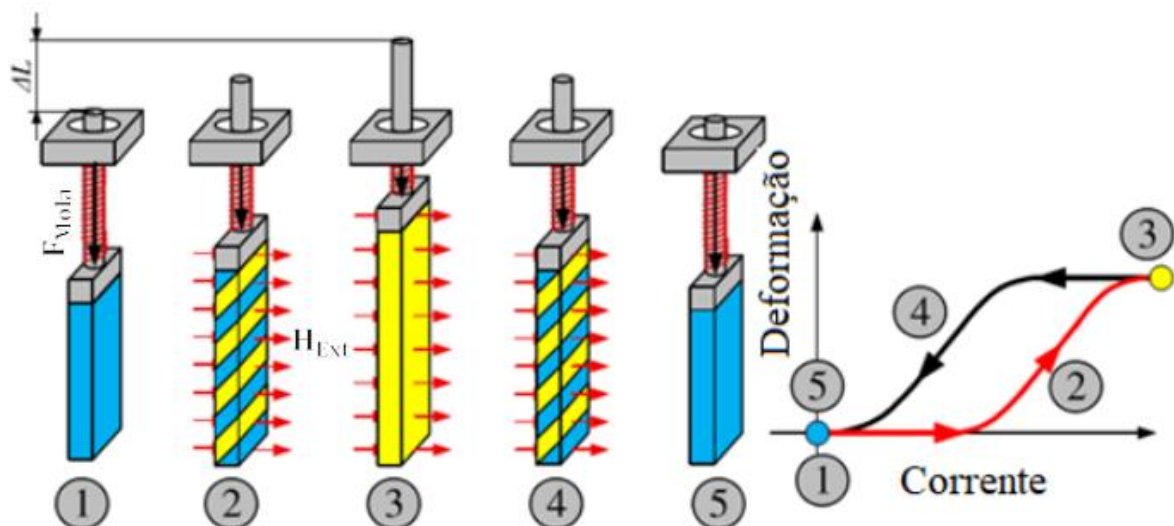


Fonte: GONZALEZ, 2002.

A Figura 8, ilustra o princípio de funcionamento de um atuador feito com Liga de Memória de Forma Magnética no modo de retorno por mola. No ponto 1 da Figura, o campo apresenta o valor nulo e a corrente também, ao comprimir a mola sobre o elemento e dado o início da indução de uma corrente elétrica, do ponto 1 para o ponto 2, a corrente elétrica passa pelas bobinas e gera um campo magnético externo sobre o elemento, fazendo com que ocorra a reorientação das variantes martensíticas, demonstrados na figura nas cores azul e amarelo, pela transição de fases. No ponto 3, a corrente elétrica alcança seu estágio de maior valor, e o elemento, agora destacado em amarelo, completa a sua transformação, provocando uma deformação que é representada pelo aumento do seu comprimento. Do ponto 3 ao ponto 4, a corrente elétrica é reduzida, consequentemente, o campo magnético externo também será reduzido, e vemos a representação da reorientação do cristal na direção oposta ao campo magnético aplicado. No ponto 5, os valores de corrente elétrica e campo magnético, tornam-se

novamente nulos e o elemento retorna ao seu comprimento e configurações iniciais. (BATISTA, 2021 apud MINOROWICZ, 2016).

Figura 8: Princípio de operação do atuador LMFM no modo de retorno por mola.



Fonte: Adaptada de Minorowicz, et al., 2016.

3.4 Efeito Magnetocalórico (EMC) e Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG)

O Efeito Magnetocalórico (EMC) apresenta-se nos materiais magnéticos como uma resposta térmica causada pela variação de um campo magnético aplicado, sendo percebido através de uma variação de sua temperatura, e maximizado quando o material está perto da sua temperatura de ordenamento magnético, i.e., Temperatura de Curie (TC). Em outras palavras, ele é descrito como sendo a propriedade que materiais magnéticos têm de se aquecer quando submetidos a um campo magnético externo e se resfriar quando este campo magnético é afastado. (CADENA, 2009).

Este efeito foi descoberto por Warburg em 1881, na ocasião, ele notou que quando aplicava um campo magnético em um ferro, ele absorvia esse campo e expelia calor. Em 1905, Langevin demonstrou que variando a magnetização de um material paramagnético se produz uma variação reversível de temperatura. Tempos depois, Edison e Tesla tentaram usar esse efeito numa máquina de calor para produzir energia, mas em 1926, Debye e em 1927 Giauque, em ocasiões independentes, propuseram o uso desse efeito para obter temperaturas perto do 0 K. A demonstração experimental desta descoberta foi realizada por Giauque e MacDougall em 1933, quando atingiram com sucesso temperaturas abaixo de 1 K pela desmagnetização adiabática de sais paramagnéticos, e isso tem sido utilizado até hoje. (CADENA, 2009).

De acordo com Cadena (2009 apud Brück, 2007, p. 26):

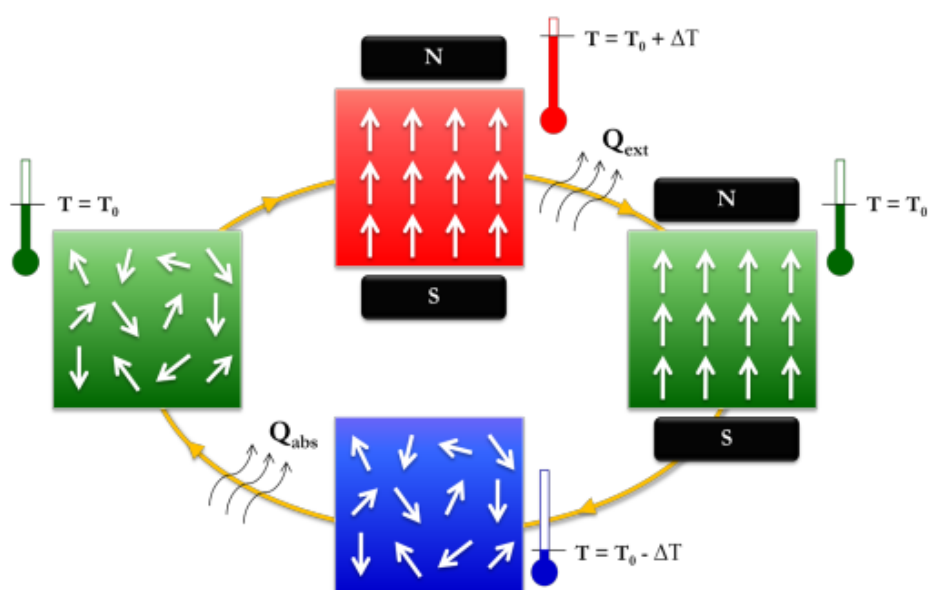
A natureza do EMC é o resultado da transferência de entropia interna de um material magnético entre seus dois reservatórios de energia; as excitações de fônons ligadas aos graus de liberdade da rede e as excitações magnéticas ligadas aos graus de liberdade dos spins. Estes dois reservatórios estão bem conectados pelo acoplamento spins-rede que facilita a transferência de calor sem perdas em tempos de milissegundos (CADENA, 2009 apud BRŮCK, 2007).

Ainda de acordo com Cadena (2009, p.26):

Dessa maneira, a aplicação de um campo magnético resulta num alinhamento dos momentos magnéticos de um material, que inicialmente encontravam-se orientadores aleatoriamente, conduzindo a uma redução da entropia magnética. Considerando um caso adiabático, onde a entropia total do sistema permanece constante, a entropia é transferida para a rede por meio do acoplamento entre o subsistema de spins e o da rede. Isto gera um aumento na entropia da rede, fazendo com que os átomos vibrem mais rápido, promovendo um aumento na temperatura do material. (CADENA, 2009).

Um exemplo desse processo é o ciclo de refrigeração magnética, ilustrado na Figura 9, o processo ocorre a temperatura ambiente T , através do EMC o material sofre um aumento de temperatura quando aplicado sob ele um campo magnético B . Este calor gerado, chamado de calor externo (Q_{ext}), é removido do material para o ambiente através da transferência térmica realizada por um fluido refrigerante, mantendo o campo magnético aplicado no material. Quando o campo magnético é retirado, os momentos magnéticos se desorganizam, de forma a aumentar a entropia magnética do material, provocando a diminuição da entropia da rede e o resfriamento do material. E deste modo, o sistema pode absorver calor, calor absorvido (Q_{abs}), do corpo que se deseja refrigerar por meio da transferência de calor. (CADENA, 2009).

Figura 9: Representação esquemática de um ciclo de refrigeração magnética.

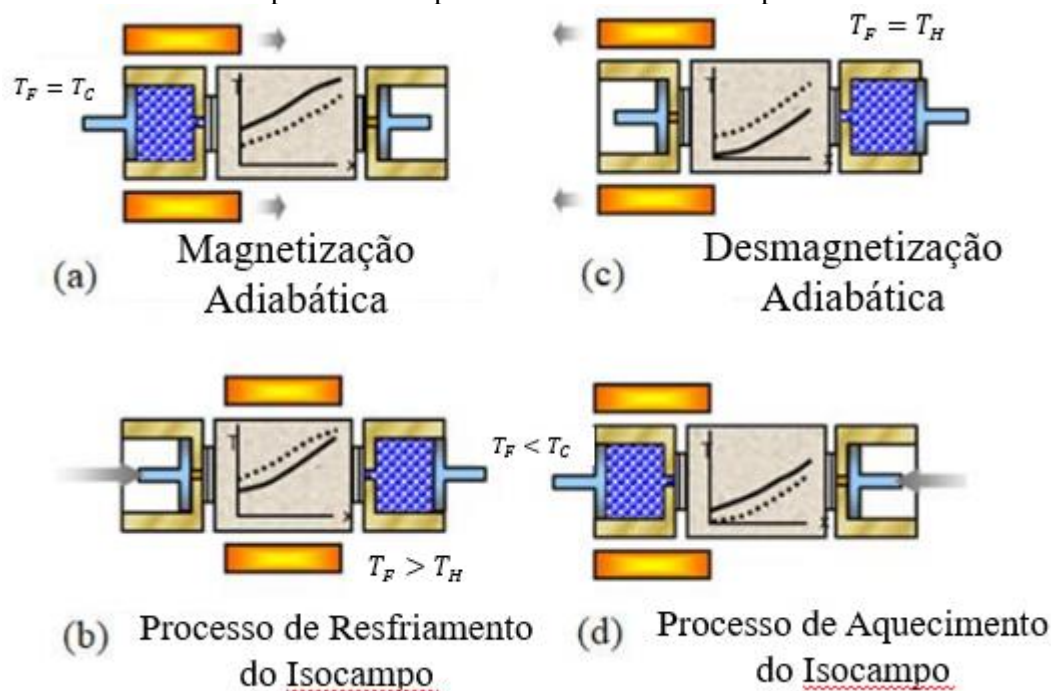


Fonte: CADENA, 2009.

No ano de 1997 foi descoberto o Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG) por Pecharsky e Gschneider Jr., com um composto ternário a base de Gd, Ge e Si e posteriormente por outros pesquisadores, a sua presença em metais de transição. Esse EMCG corresponde a um efeito magnetocalórico maior do que o efeito que apresenta o Gd. Isto é representado por uma maior variação da entropia magnética e da temperatura adiabática do material quando aplicado um campo magnético nele. (CADENA, 2009).

A Figura 10 ilustra o princípio de funcionamento do refrigerador magnético baseado no ciclo termodinâmico Active Magnetic Regenerative (AMR). Quatro processos estão presentes neste ciclo e são estes: (a) Magnetização Adiabática; (b) Resfriamento do Isocampo; (c) Desmagnetização Adiabática e (d) Aquecimento do Isocampo. Durante a magnetização cada partícula do leito se aquece adiabaticamente, o campo alto está presente e promove o resfriamento do isocampo, quando o fluido é soprado pelo êmbolo da extremidade fria para a extremidade quente, ele absorve calor do leito e expelir calor a uma $T > T_H$ no trocador de calor quente. Inicia-se a desmagnetização cada partícula do leito passa a esfriar novamente, de forma adiabática, e então, o campo é zerado e o fluido é soprado pelo êmbolo, da extremidade quente para a fria, expelindo calor para as partículas do leito e absorvendo calor a uma $T < T_C$ no trocador de calor frio. (BATISTA, 2011 apud APREA, 2015).

Figura 10: Quatro processos esquemáticos de um ciclo AMR: sólido e linhas tracejadas se referem ao perfil de temperatura final e inicial respectivamente.



Fonte: BATISTA, 2021.

3.5 Efeito Exchange Bias (EB)

Este efeito chamado de Exchanges Bias, foi descoberto, quando na ocasião, pretendia-se entender o que estava causando o comportamento de anisotropia magnética em materiais na presença de um campo magnético externo, H_{FC} . Quando posto em contato, um material antiferromagnético (AF) e um material ferromagnético (FM), sob resfriamento $T < T_N$, promovia o deslocamento da curva de histerese. Denominado como um efeito de interface, é necessário que se exista contato microscópico entre as camadas FM e AF do material para que se verifique a manifestação do Exchange Bias. A curva de histerese é a representação dessa observação a nível macroscópico. (GUIMARÃES, 2016), (SANTOS, 2011).

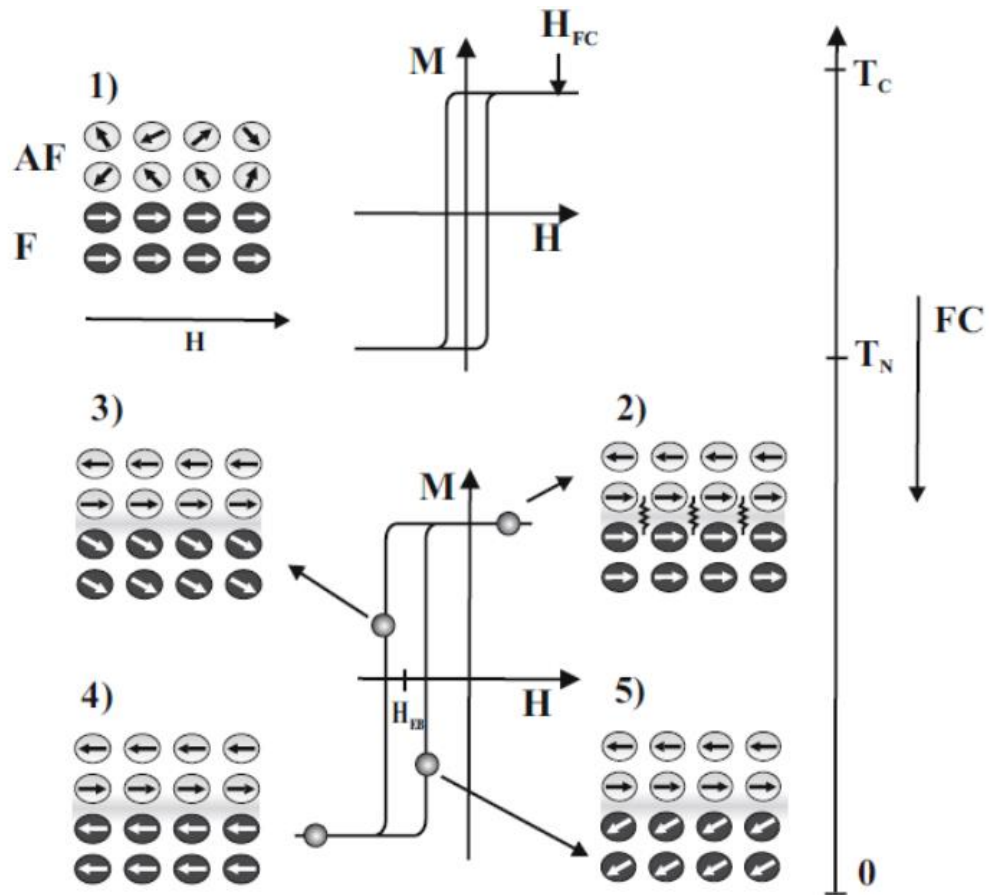
Na Figura 11, podemos ver como ocorre este fenômeno. Na Figura 11.1 podemos analisar que nas condições de $T > T_N$, os spins da camada FM se alinham na direção do campo aplicado, enquanto os da camada AF encontram-se aleatoriamente orientados em seu estado paramagnético. Nesta situação, a curva de histerese é equivalente a de um sistema FM, não sendo afetada pela camada AF. (GUIMARÃES, 2016).

Na Figura 11.2, ocorre o resfriamento do sistema aplicando um campo alto o suficiente para saturar o material FM (H_{FC}), a $T < T_N$, os momentos magnéticos no interior da camada AF se organizam antiparalelamente, enquanto os spins interfaciais em seu interior (dispostos de maneira não compensada) se alinham paralelamente com os spins da camada FM, que estão alinhados na direção do alto campo aplicada. Isto se dá devido a interação de troca na interface do material FM com o AF. (GUIMARÃES, 2016).

Figura 11.3, Promovendo a reversão do campo aplicado, os spins das camadas FM tentam rotacionar no plano, na tentativa de se realinhar com o campo externo na direção oposta, porém o acoplamento com a camada AF dificulta essa reorientação. Na Figura 11.4, Para que eles consigam vencer essa interação será necessária a aplicação de campos magnéticos mais intensos. Na Figura 11.5, é alcançada a magnetização de saturação e os spins do material FM rotacionam sem dificuldade para valores positivos de campo magnético e campos pouco intensos são suficientes para fazê-los retornar à direção original. Durante esse processo final, há um torque atuando nos spins ferromagnéticos em todos os outros ângulos, exceto para a direção estável ao longo da qual foi aplicado o campo H_{FC} , o que configura uma anisotropia unidirecional. Enquanto isso, os spins AF são considerados rígidos e fixados na direção de H_{FC} durante todo o processo de reversão. Como resultado, teremos um deslocamento da curva de

histerese para valores negativos de campo aplicado. Esse deslocamento é conhecido como campo de Exchange Bias (H_{EB}). (GUIMARÃES, 2016), (SANTOS, 2011).

Figura 11: As orientações dos spins de um sistema FM-AFM durante o processo de resfriamento na presença de um campo magnético externo HFC.

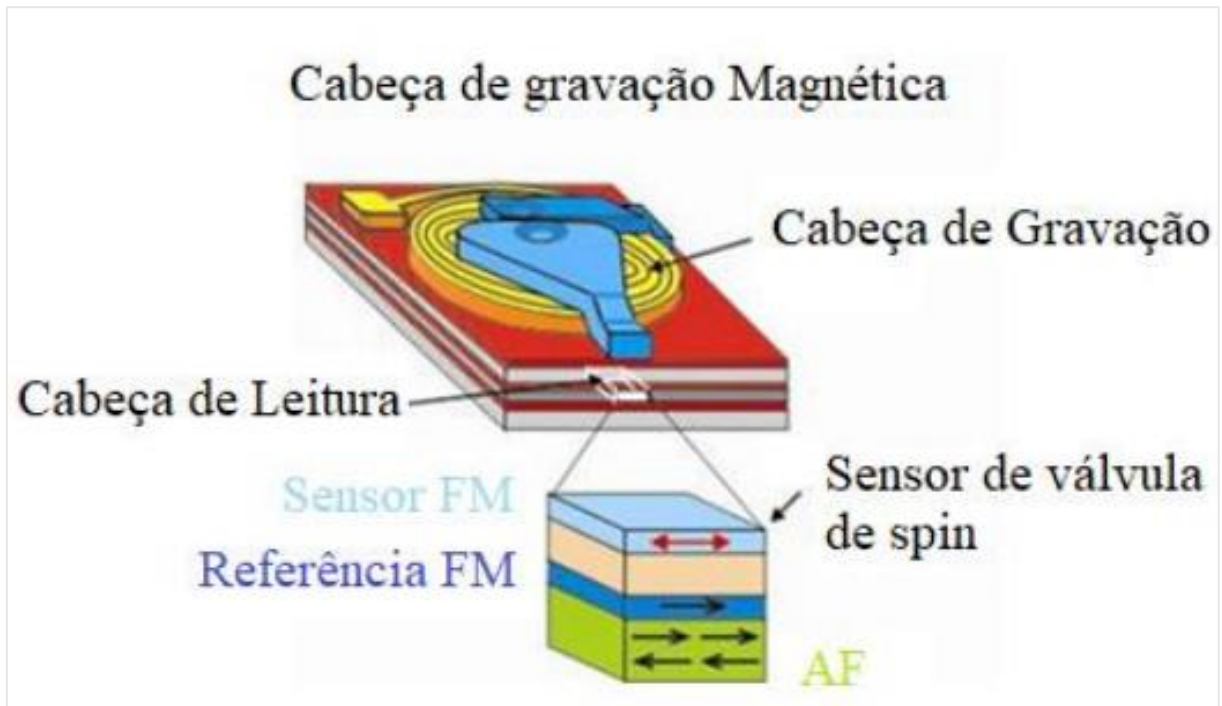


Fonte: GUIMARÃES (2016)

A gravação magnética, é um método de se preservar informações (sons, imagens e dados) através da magnetização seletiva de regiões de um meio magnético. Ela está baseada no princípio de que a variação de fluxo magnético pode induzir uma corrente elétrica num circuito. A Figura 12, corresponde a aplicação deste efeito EB em cabeça de gravação magnética. Nós temos presentes nessa imagem, a cabeça de gravação, a cabeça de leitura e o sensor de válvula de spin, sendo ele composto por uma camada de referência FM, cuja direção de magnetização é fixada por polarização de troca a uma camada AF e uma camada de sensor cuja direção pode ser alterada por um campo relativamente pequeno. Essa camada AF fornece polarização de troca e fixa a magnetização da camada de referência FM, enquanto a camada do sensor fM pode ter sua magnetização comutada eletricamente por corrente de carga com spins polarizados da

camada de referência via transferência de rotação, pelo mecanismo de torque. (VAIDYA, 2019).

Figura 12: Ilustração de uma válvula de spin em uma cabeça de gravação magnética.



Fonte: VAIDYA, 2019.

CAPÍTULO III

4 MATERIAIS

A liga Heusler utilizada para desenvolver esta pesquisa foi elaborada utilizando os seguintes elementos: Cobre (Cu), Alumínio (Al), Manganês (Mn), Titânio (Ti) e Boro (B).

Para realização do resfriamento após o tratamento térmico, utilizou-se água à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$).

Para a etapa de metalografia, utilizou-se para o lixamento das amostras, lixas d'água de granulometria 120, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 e 2000 mesh.

Para promover o embutimento das amostras, foi empregada uma resina fenólica condutora para embutimento carregada com grafite.

Para polimento das amostras, aplicou-se uma pasta diamantada de $6\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{ }\mu\text{m}$ e $1\text{ }\mu\text{m}$, em torno de 30 min em cada pasta.

Outro polimento foi realizado, utilizando o equipamento vibrometer, com um abrasivo de eposil de $0,06\text{ }\mu\text{m}$, deixando no equipamento por 2h.

Para realizar o ataque químico das amostras, utilizou-se como ácido, o cloreto de ferro.

4.1 Composição Da Liga

A liga compreende a uma matriz de Cobre (Cu) com a adição dos elementos Alumínio (Al), Manganês (Mn), Titânio (Ti) e Boro (B) nas seguintes proporções, Cu - 23.69 at.% Al - 15.51 at.% Mn - 0,48 at.% Ti - 0,39 at.% B.

5 MÉTODOS

5.1 Elaboração Da Liga

A liga foi fundida em quantidade aproximadamente de 600 g em atmosfera ambiente e aquecimento em forno em um forno de indução, do tipo INDUTHERM MU 400, sem atmosfera controlada, em um cadinho de grafite. Após fusão a liga foi vazadas em molde metálico com a seguinte forma: molde de aço quadrado com capacidade para cinco lingotes de forma cilíndrica

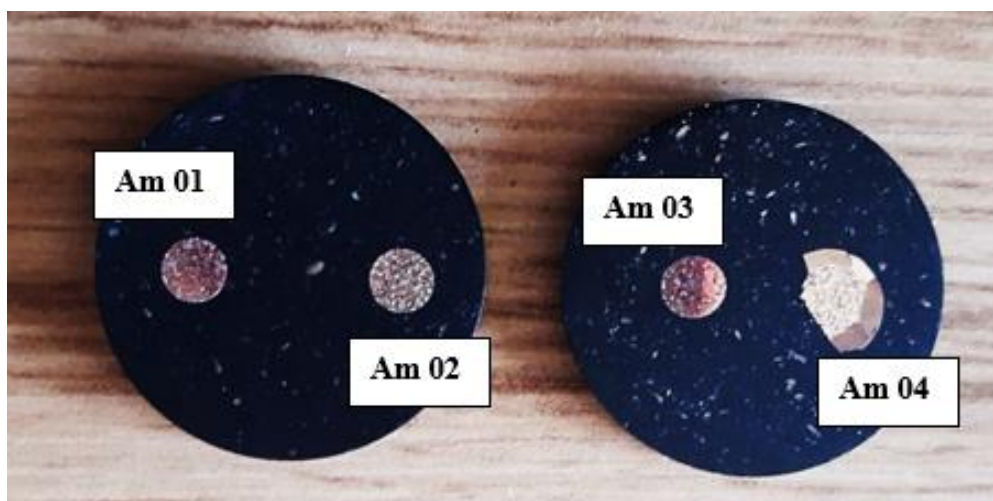
com 12 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento, sendo o preenchimento do molde pela parte superior. Após a fundição, três dessas ligas foram submetidas a diferentes rotas de tratamento térmico para avaliar a influência do mesmo nas suas propriedades, variando 50 °C na temperatura em cada amostra, seguido de têmpera em água.

5.2 Tratamento Térmico Da Liga

A homogeneização da liga foi feita através do tratamento térmico e processo de têmpera sob quatro condições diferentes. Na Amostra 01, a liga foi mantida sob as mesmas condições deixadas após a fundição, ou seja, não foi tratada termicamente. Nas demais amostras, as ligas foram submetidas a um tratamento térmico em três temperaturas diferentes, na Amostra 02, a temperatura de tratamento térmico foi 750 °C, na Amostra 03, a temperatura de tratamento térmico foi de 800 °C, e na amostra 04, a temperatura de tratamento térmico foi de 850 °C.

Na Figura 13, podemos ver as 4 amostras após ataque químico com cloreto de ferro. Após serem tratadas termicamente, seguidas do processo de metalografia, as amostras sofreram ataque químico.

Figura 13: Amostras após ataque químico.



Fonte: Autor.

6 CARACTERIZAÇÕES

Para realização das caracterizações, as amostras passaram pelo processo de metalografia, foram lixadas em lixas d'água de granulometria 120, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 e 2000 mesh.

As amostras foram embutidas no equipamento de modelo OPAL 410 – QATM localizado no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR – UFPB, utilizando resina fenólica condutora para embutimento carregada com grafite e foram submetidas novamente a metalografia, utilizando lixas d'água de granulometria 120, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 e 2000.

Foram polidas no equipamento de modelo SAPHIR 250 M2 – QATM localizado no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR – UFPB, utilizando uma lixa com pasta diamantada de 6 μm , 3 μm e 1 μm .

Após, a amostra foi colocada no equipamento vibrometer, modelo SAPHIR VIBRO - QATM, utilizando abrasivo de eposil de 0,06 μm por 2h.

Em seguida, foram iniciadas as caracterizações.

Vejamos abaixo algumas breves descrições de como cada caracterização é feita e o tipo de equipamento utilizado.

6.1 Microscopia Óptica (MO)

O objetivo da microscopia é a obtenção de imagens ampliadas de um objeto, que nos permitam distinguir detalhes não revelados a olho nu. Cada microscópio possui um poder de resolução que é a capacidade de um instrumento resolver detalhes. (MANNHEIMER, 2002).

A imagem microscópica é caracterizada por três parâmetros: aumento, resolução e contraste. O aumento ocorre de forma linear para uma lente ou um sistema óptico, com relação entre o tamanho da imagem e a do objeto, e pode ocorrer aumento de forma angular. A resolução de um sistema óptico quantifica sua capacidade de separar individualmente detalhes adjacentes de uma imagem. E o contraste, é a capacidade de distinguir traços característicos da estrutura sobre o plano de fundo. (MANNHEIMER, 2002).

Para obter imagens microscópicas, utilizamos um microscópio, que é um instrumento utilizado para ampliar e observar estruturas pequenas. O microscópio óptico utiliza luz visível

e um sistema de lentes de vidro que ampliam a imagem das amostras. Os microscópios ópticos são constituídos por uma componente mecânica de suporte e de controle da componente óptica que amplia as imagens. Acoplando-se o microscópio a um computador, através de um software específico, podemos capturar as imagens. (MOREIRA, 2013).

O contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas regiões da microestrutura, seu sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, somente a superfície pode ser observada, precisando ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura. (MALISKA, 2018).

Para aquisição das imagens por microscopia óptica, foi utilizado o equipamento de modelo Zeiss AXIOMET.

6.2 Difratometria De Raios X (DRX)

Raios-X são radiações eletromagnéticas que apresentam comprimento de onda na ordem de 1 Å, que devido ao seu campo elétrico associado, interagem com partículas carregadas, como elétrons em um sólido. (NEWELL, 2009). Essa interação faz com que os elétrons emitam radiação e quando estas radiações interagem umas com as outras de forma construtiva, ocorre difração.

Para que ocorra interferência construtiva, deve ser satisfeita a lei de Bragg e o posicionamento dos átomos na célula unitária do sólido a ser examinado deve permitir que ocorra interferência construtiva para determinados espaçamentos interplanares. (CALLISTER, 2016).

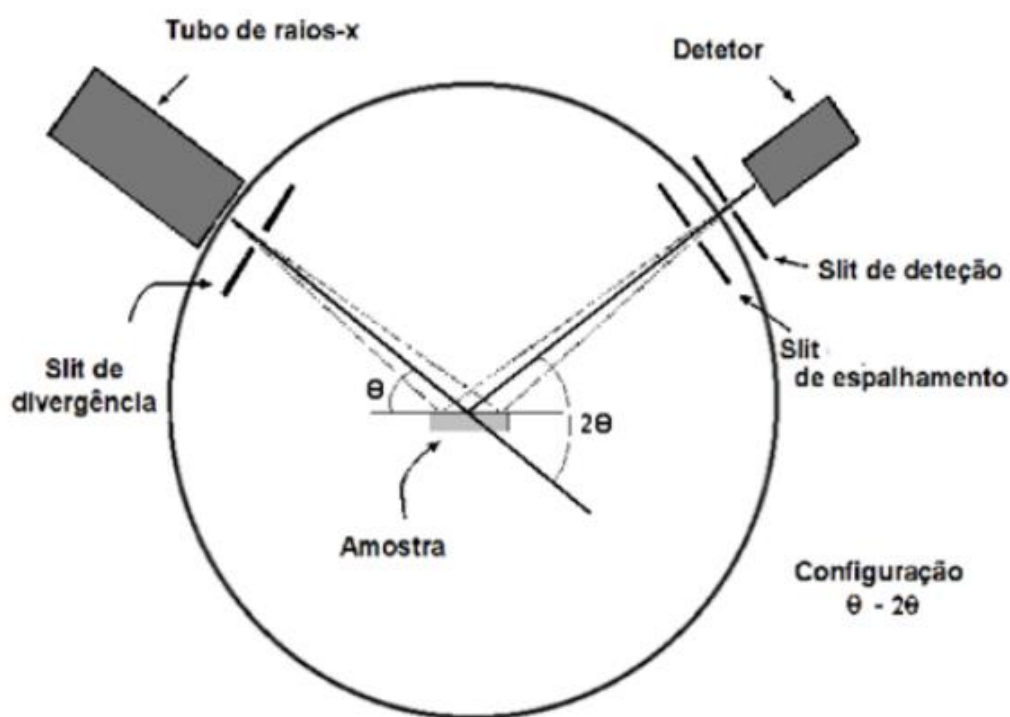
A difração de raios-X pode ser classificada como uma técnica quantitativa e qualitativa que nos fornece a identificação e caracterização de compostos cristalinos, independente da forma alotrópica na qual ele se encontra, por meio de picos de cristalização que variam de acordo com a mudança na rede cristalina do material, mesmo que o material seja equivalente, ele possuirá difração diferente se houver mudanças no comportamento tridimensional, sendo esta difração única para cada tipo de material existente. (CALLISTER, 2016).

Em geral, ocorre uma linha difratada para cada conjunto de planos cristalinos. A figura de difração é tipicamente apresentada na forma de um gráfico que relaciona a intensidade das linhas difratadas em função do ângulo de difração ou espaçamento interplanar. Uma vez que

cada material ordenado é formado por um único arranjo e número de átomos (célula unitária), estes apresentarão difratogramas únicos. Assim, a figura de difração será formada por uma série de difratogramas superpostos, um para cada fase da amostra. As fases podem ser identificadas comparando os difratogramas a padrões catalogados. (LENG, 2008).

Na Figura 14, está esquematizado o funcionamento geral de um difratômetro de raios-X. Os raios-X são gerados no tubo de raios-X e em seguida, são direcionados para a amostra que se quer estudar e, após sofrerem a difração no material, são medidos no detector. Quando os feixes difratados encontram-se em fase, essa interferência gera picos de intensidades que são captados pelo detector, gerando gráficos característicos de acordo com a composição da amostra. Esses gráficos, são chamados de difratogramas e podem oferecer informações muito relevantes sobre o material analisado, a exemplo disso, a rugosidade, densidade, tipo de estrutura cristalina e composição. (BRUM, et al., 2018).

Figura 14: Esquematização da análise de Difração de Raios-X em uma amostra.



Fonte: BRUM, et al., 2018.

Para a identificação das fases presentes as amostras foram submetidas a análises em um difratômetro de raios-X, utilizando um difratômetro modelo SIEMENS D5000 operando com radiação Cu-K α , na faixa de 20°-90°, com passo de 0,02°.

6.3 Ensaio de Microdureza Vickers

O ensaio de dureza Vickers, ocorre através da penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , com a aplicação de uma determinada carga sob a superfície de um material. O valor de dureza Vickers (HV) é obtido pelo quociente da carga aplicada (F) dividido pela área de impressão de um losango retangular (A) deixada no corpo ensaiado, cujas diagonais devem ser medidas por meio de um microscópio acoplado a máquina de ensaios e a média dessas duas medidas pode-se ser usada para determinação da dureza Vickers. (GARCIA, 2012).

Como a superfície de ensaio é uma superfície tratada pelo processo de têmpera, a determinação da dureza é feita através do ensaio de microdureza Vickers, que envolve o mesmo procedimento prático que o ensaio Vickers, só que utiliza cargas bem menores que 1 kgf. Como a carga aplicada é pequena, a impressão produzida é microscópica. (GARCIA, 2012).

Foi realizado o ensaio de microdureza Vickers, quantificando assim a dureza das amostras analisadas, esse ensaio foi realizado através de um equipamento Shimadzu HMV MicroHardness Tester. Foi utilizada uma carga de 0,05 kgf (50 g), o tempo de carga foi 15s. Para cada amostra, foram realizadas 6 indentações para cada amostra.

6.4 Ensaio De Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), pode ser definida como uma técnica termo analítica na qual as variações da entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência tecnicamente inerte, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. (DENARI, 2012).

As amostras são submetidas ao ensaio de DSC cujo funcionamento depende do ajuste de parâmetros como taxa de resfriamento e aquecimento, atmosfera, faixa de temperatura e faixa de fluxo de calor. Esse tipo de ensaio é empregado visando estabelecer uma relação entre a quantidade de ciclos térmicos com as alterações provocadas nas temperaturas de transformação de fase do material estudado. (BRITO, et al., 2011).

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. As amostras usadas no ensaio de DSC possuíam geometria cilíndrica com dimensões aproximadas de Ø5 x 1,5 mm e massa de aproximadamente 208 mg.

6.5 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

Do inglês, Vibrating Sample Magnetometer (VSM), O magnetômetro de amostra vibrante é um sistema utilizado para obter curvas de magnetização de materiais submetidos a campos magnéticos. (ARAÚJO, 2009). Essa técnica é útil para realizar a caracterização magnética do material (momento magnético) em função do campo magnético aplicado, também para determinação da temperatura de transição supercondutora e na determinação de frações de fases supercondutoras. (SANTOS, 2014).

No ensaio de VSM se emprega um eletroímã que fornece o campo de magnetização, a amostra é colocada na ponta de uma haste não magnética junta a um mecanismo vibrador para vibrar a amostra que está localizado na ponta da haste, mantêm-se a amostra imersa num campo magnético com bobinas de detecção próximas que geram a tensão do sinal devido à mudança no fluxo que emana da vibração amostra. (SANTOS, 2014). A medição de saída exibe o momento magnético M em função do campo H . A medida da magnetização em função do campo magnético aplicado, nos permite determinar a magnetização de saturação da amostra, e com a utilização de uma amostra padrão podemos ainda dar este valor em unidades absolutas como, por exemplo, emu/g. (FORNER, 1996).

A caracterização magnética foi obtida usando um Vibrating Sample Magnetometer (VSM), (Lakeshore model 7407) com um campo magnético máximo de $\pm 1.5T$, aplicado no plano da amostra.

CAPÍTULO IV

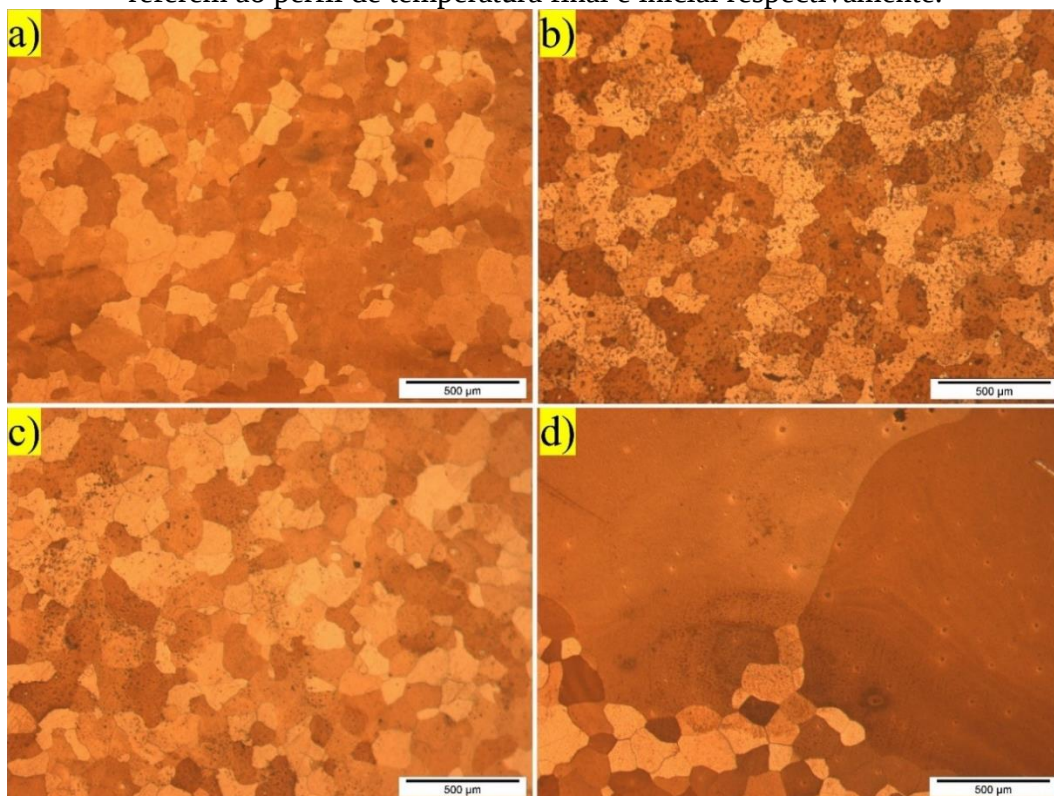
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Microscopia Óptica

As imagens de microestrutura óptica da liga CuAlMnTiB, submetida a diferentes temperaturas de solubilização da austenita, é apresentada na Figura 15, onde a Figura 15 (a), corresponde a microestrutura da amostra bruta de fusão, que não foi tratada termicamente. A Figura 15 (b) corresponde a microestrutura da amostra que foi tratada termicamente a 750 °C, a Figura 15 (c) se refere a que foi tratada a 800 °C e a Figura 15 (d), a amostra tratada a 850 °C.

Da observação destas imagens, podemos verificar que a amostra solubilizada a 850 °C apresentou o maior tamanho médio dos grãos em comparação com as demais amostras, incluindo a amostra bruta de fusão que obteve o menor tamanho de grão. De acordo com a literatura, podemos atrelar este acontecimento ao fato de que o aumento da temperatura de recozimento, em ligas com memória de forma, provoca um aumento do tamanho médio dos grãos. (MONTECINOS, et al., 2015), (YAO, et al., 2017), (TONG, et al., 2005). Também podemos observar que a amostra a 750 °C apresentou uma grande quantidade de precipitados.

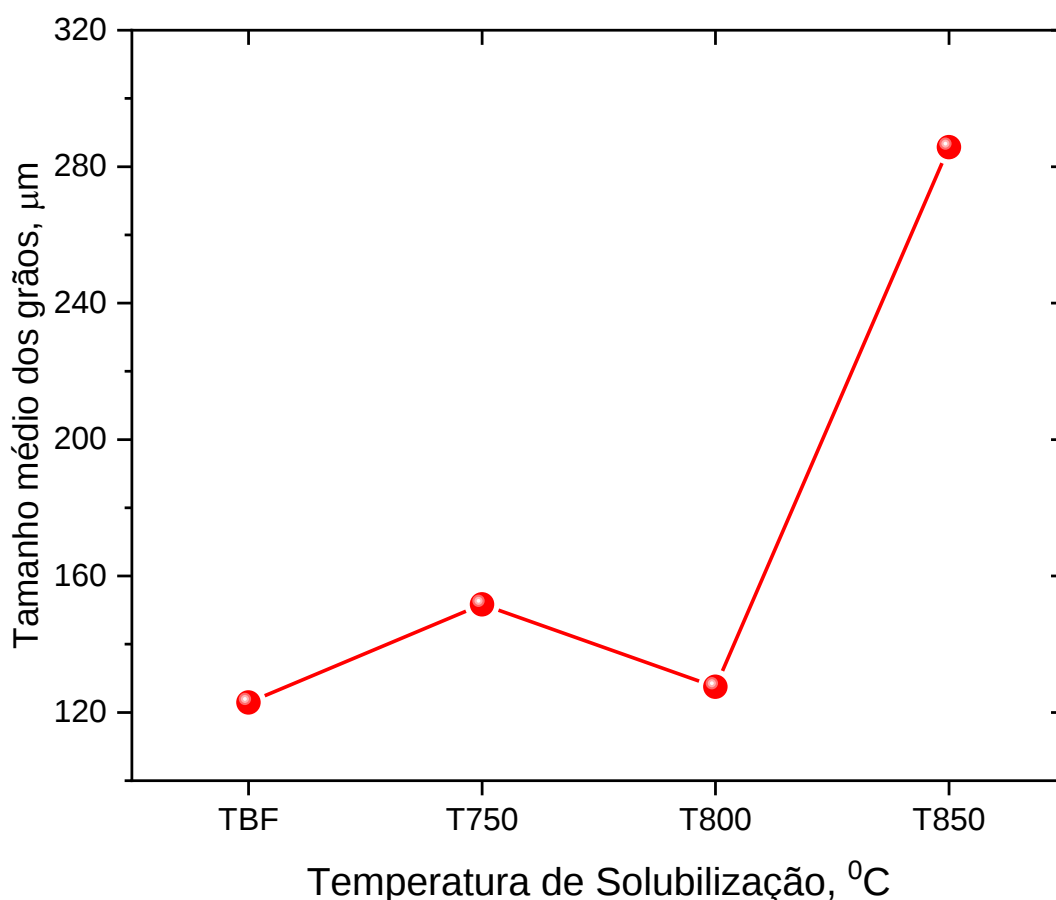
Figura 15: Quatro processos esquemáticos de um ciclo AMR: sólido e linhas tracejadas se referem ao perfil de temperatura final e inicial respectivamente.



Fonte: Autor do Trabalho.

A partir da análise das micrografias presentes na Figura 15, utilizando o método de Heyn, onde ao se investigar o número de grãos por unidade de área, são contados os grãos interceptados por várias linhas teóricas traçadas na superfície da amostra. Logo, foi possível estimar o tamanho médios dos grãos em função da temperatura de solubilização, em conformidade aos resultados apresentados na Figura 16, onde foi comprovado que a amostra a 850 °C apresentou o maior tamanho de grão.

Figura 15: Influência da temperatura de solubilização o tamanho médio dos grãos da liga CuAlMnTiB.



Fonte: Autor do Trabalho.

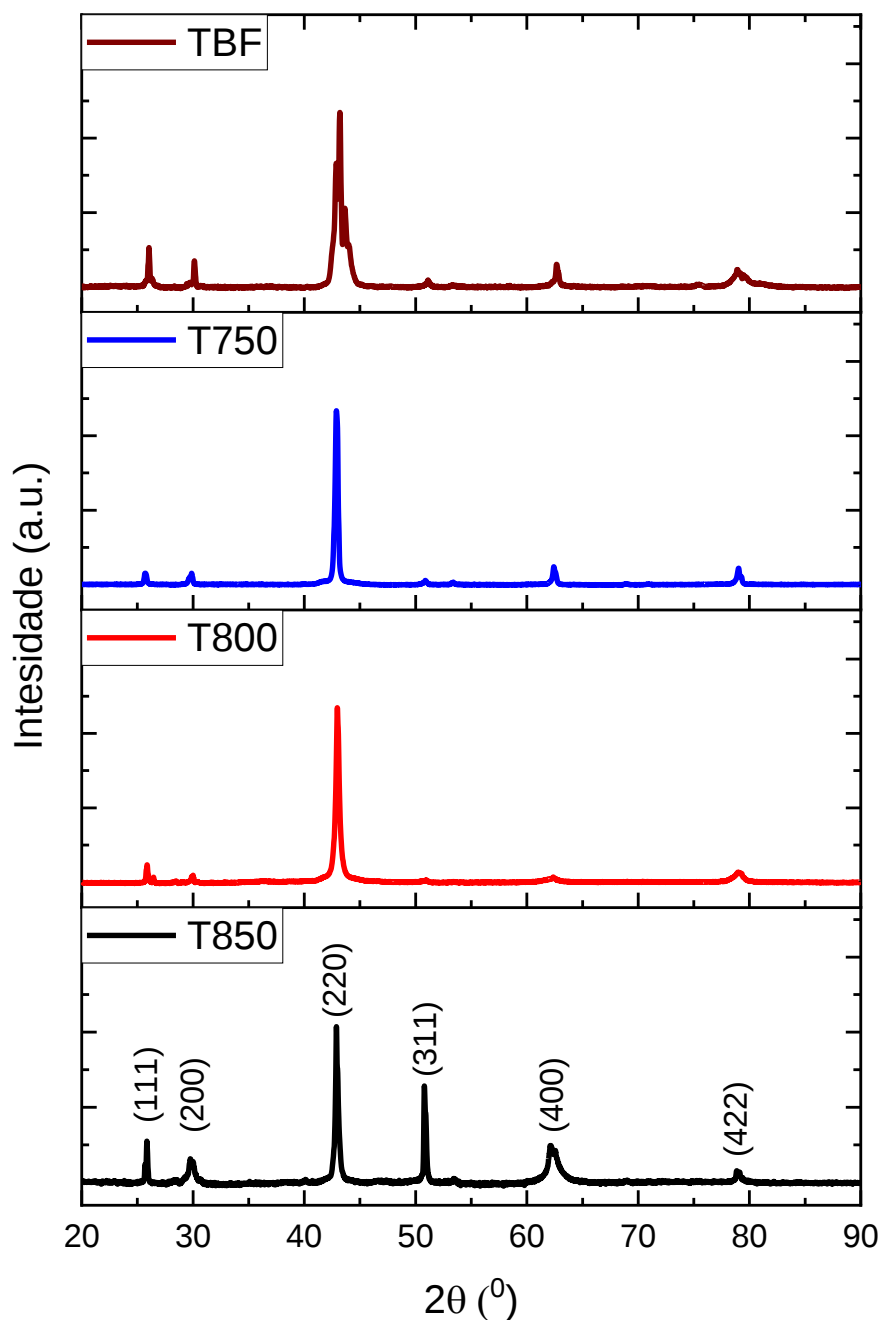
7.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Na Figura 17 é mostrado o difratograma à temperatura ambiente para a liga Cu-Al-Mn-Ti-B em diferentes temperaturas de solubilização da fase austenita, para as quatro amostras. O ensaio indica que os picos foram indexados satisfatoriamente com base na estrutura $L2_1$ (Estequiometria Cu_2MnAl) e fases DO_3 (Tipo Cu_3Al). De acordo com a literatura, sabe-se que as ligas CuAlMn que apresentam composição $Cu_{3-x}Mn_xAl$, com x variando em $0 \leq x \leq 1$, apresentam uma mistura de fases $L2_1 + DO_3$. Para ligas que apresentam esta composição relatada acima, essas duas fases $L2_1$ e DO_3 sempre irão coexistir, devido a decomposição

espinoidal. (YANG e LIU, 2006), (VELÁZQUEZ, et al., 2020), (MEDEIROS, et al., 2021). Como a nossa composição, se enquadra neste tipo de composição, então ela também irá apresentar a coexistência dessas duas fases. Vale ressaltar que as duas fases apresentam super rede e são ordenadas, sendo a fase $L2_1$ ferromagnética e a fase DO_3 paramagnética, como elas apresentam comportamento estrutural semelhante, não seria possível quantificar a presença de cada fase utilizando o método de refinamento.

Para a amostra que não foi temperada, ABF foram identificados os picos (111), (200), (220), (311), (400) e (422). De acordo com o difratograma, a presença dos picos (111) e (200) na estrutura da amostra bruta de fusão, estão começando a ser suprimidos pelo tratamento térmico, como podemos observar nas amostras a 750 °C, 800 °C e 850 °C, o que indica uma redução no ordenamento ferromagnético da fase $L2_1$ com a têmpera. Também é possível notar que o pico de maior intensidade é o pico (220), logo indica que temos uma orientação preferencial nesta direção. Isto pode ser confirmado pela estrutura Cu_2AlMn utilizada como carta cristalográfica para este DRX. É caracterizada pela ocorrência de reflexões típicas de CFC (111) e (200) e sua relação de reflexão com (220). (GRAF et al., 2009). Desta forma, pode-se verificar um aumento na intensidade dos picos (111) e (200) para a amostra TBF, representa um indicativo de uma presença em maior quantidade da estrutura $L2_1$.

Figura 16: Influência da temperatura de solubilização o tamanho médio dos grãos da liga CuAlMnTiB.



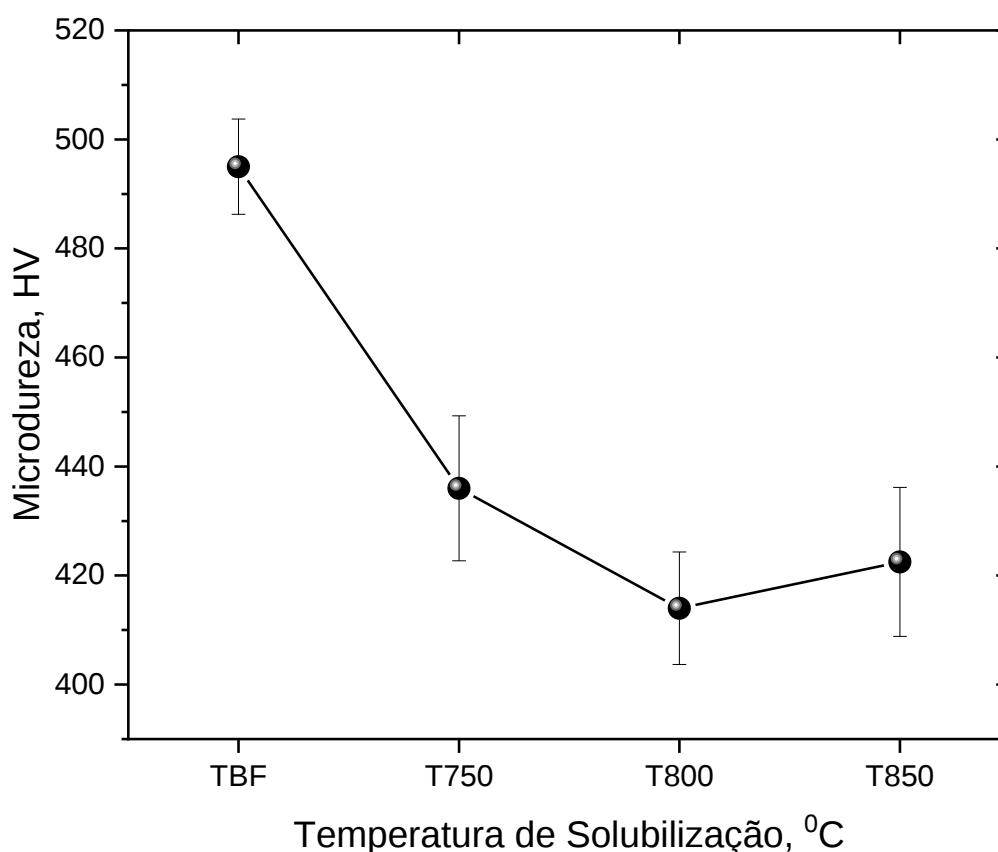
Fonte: Autor.

7.3 Microdureza Vickers (HV)

A Figura 18 apresenta o comportamento da microdureza Vickers (HV) em função da temperatura de solubilização ($^{\circ}\text{C}$) da fase austenita. Com base na observação do gráfico, podemos verificar uma redução dos valores médios de microdureza com o aumento da temperatura de solubilização para todas as amostras, sendo a amostra com maior valor de dureza, a amostra bruta de fusão e a de menor dureza, a amostra a 800°C . Esta redução pode

ser atribuída ao crescimento do tamanho médio dos grãos, com o aumento de temperatura de solubilização, e está de acordo com a conhecida relação de Hall-Petch o que também foi confirmado pelo ensaio de microscopia óptica, onde as amostras temperadas aumentaram seu tamanho de grão, devido ao recozimento. (TASHA e HAMMAD, 1990).

Figura 17: Microdureza em função da temperatura solubilização da fase austenita.



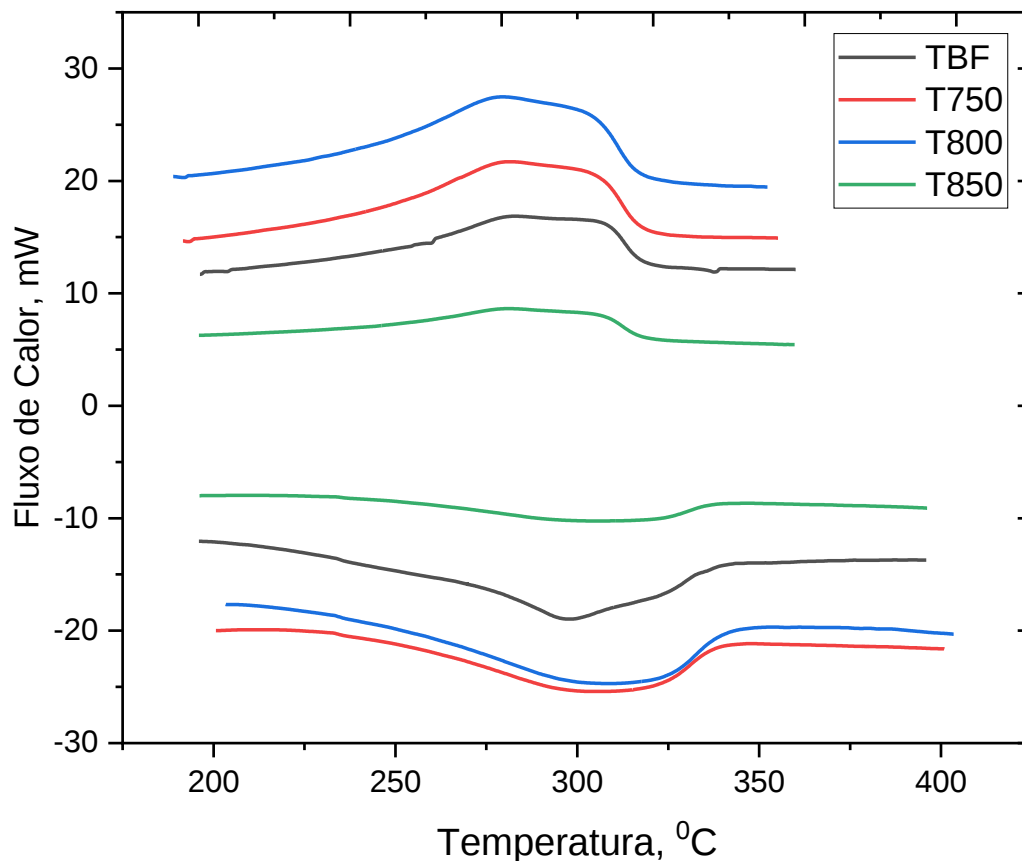
Fonte: Autor.

7.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas obtidas pelo ensaio de DSC durante as etapas de aquecimento e resfriamento para a liga CuAlMnTiB, em função da temperatura de solubilização (°C), são mostradas na Figura 19. Foi possível observar, para ambas as condições de solubilização da fase austenita, um evento endotérmico, caracterizados por pico descendente em relação à linha de base, e um evento exotérmico, caracterizado por pico ascendente em relação à linha de base. Durante o aquecimento, o evento endotérmico corresponde à transição de $L2_1(f) + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$, na qual a fase DO_3 é dissolvida na matriz e a estrutura ferromagnética $L2_1(f)$ produz a fase paramagnética $L2_1(p)$ (SILVA, et al., 2013), já o evento exotérmico, observado durante o

resfriamento, corresponde à transição de $L2_1(p) \rightarrow L2_1(f) + DO_3$, onde a fase paramagnética gera uma fase ferromagnética $L2_1$ e uma fase paramagnética DO_3 .

Figura 18: Gráfico DSC em função da temperatura solubilização da fase austenita.



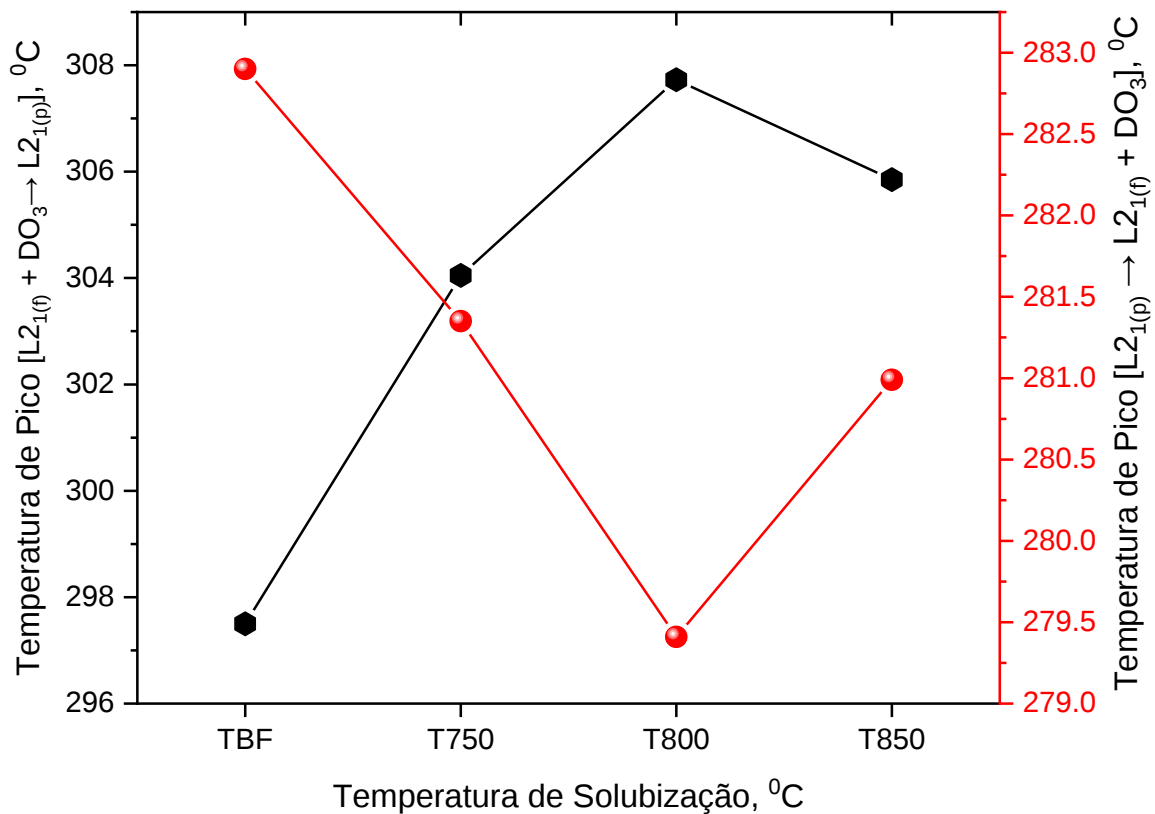
Fonte: Autor.

A Figura 20 apresenta a influência da temperatura de solubilização (°C) na temperatura de pico (°C) e a Figura 21 a influência da temperatura de solubilização (°C) na entalpia das transformações, das transições $L2_1(f) + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$ e $L2_1(p) \rightarrow L2_1(f) + DO_3$. A curva na cor vermelha, representa a etapa de resfriamento que corresponde a transição $L2_1(p) \rightarrow L2_1(f) + DO_3$, a curva na cor preta, representa a etapa de aquecimento e corresponde a transição $L2_1(f) + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$.

Na Figura 20, o comportamento da curva de aquecimento nos mostra um leve aumento na temperatura de pico para as amostras temperadas, quando comparadas com a amostra bruta de fusão. Este resultado indica que o tratamento de têmpera teve pouca influência na temperatura de Curie da liga. E durante o resfriamento o comportamento é inverso e a temperatura de pico é maior para a amostra bruta de fusão. Isso nos mostra que o tratamento térmico aumentou a temperatura de transição ferromagnética para paramagnética, este comportamento, pode estar atrelado aos defeitos oriundos do processo de têmpera, pois este induz defeitos na estrutura e dificulta a transformação. Enquanto no resfriamento, o tratamento

térmico, facilita a transformação de fase paramagnética para ferromagnética e serve como uma nucleação de fases.

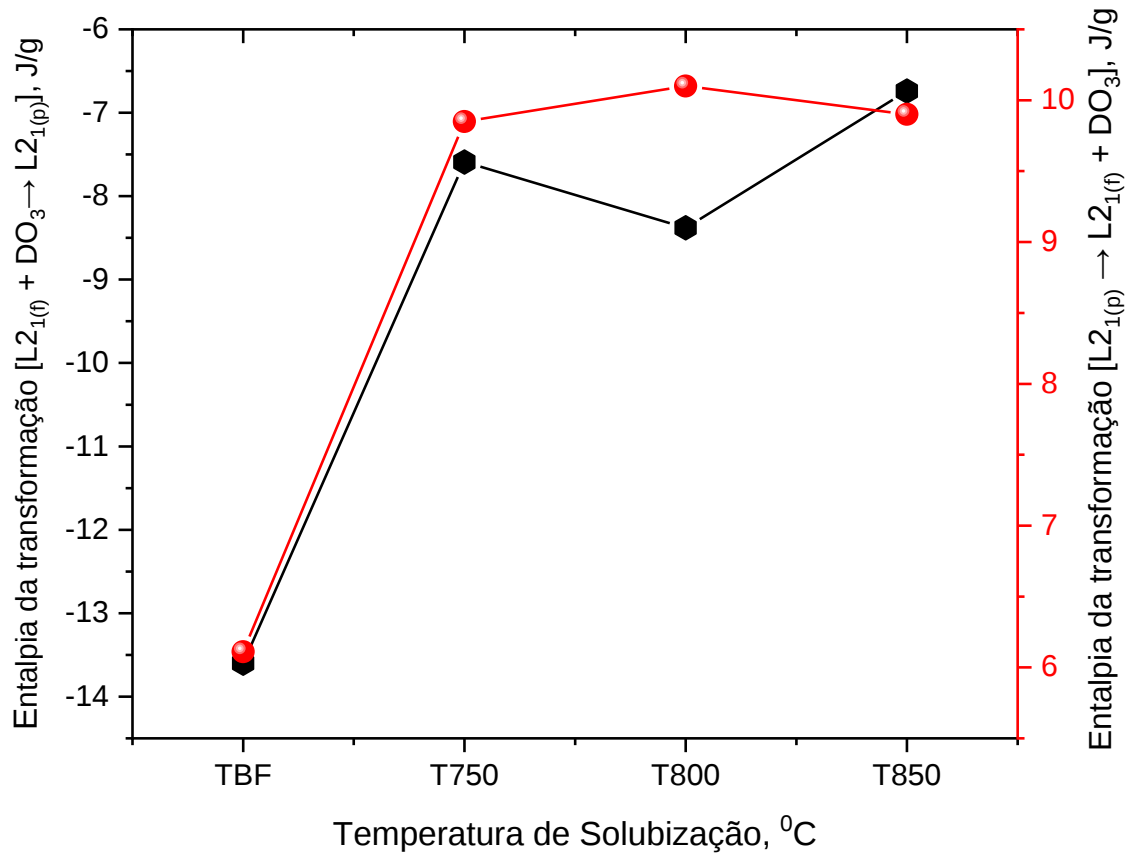
Figura 19: Temperaturas de transição em função da temperatura solubilização da fase austenita.



Fonte: Autor.

Na Figura 21, foi observado na curva de entalpia comportamento semelhante ao ocorrido com a curva da temperatura de pico, sendo maior para as amostras tratadas termicamente, devido aos defeitos do processo de têmperas e da presença de tensões residuais. Também houve uma redução na magnitude da variação de entalpia da transição de $L2_1(f) + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$ com o aumento de temperatura de solubilização. Este resultado indica que a amostra bruta de fusão apresenta uma fração relativa da fase $L2_1(f)$ maior que as demais amostras, corroborando com o resultado obtido no DRX. Este aumento da fração relativa desta fase, na amostra bruta de fusão, pode ser atribuído ao efeito taxa de resfriamento a qual a amostra foi submetida. A taxa de resfriamento lento pode favorecer a decomposição das fases podendo produzir uma maior quantidade da fase $L2_1(f)$. (SANTOS, et al., 2019).

Figura 20: Entalpia de transição em função da temperatura solubilização da fase austenita.

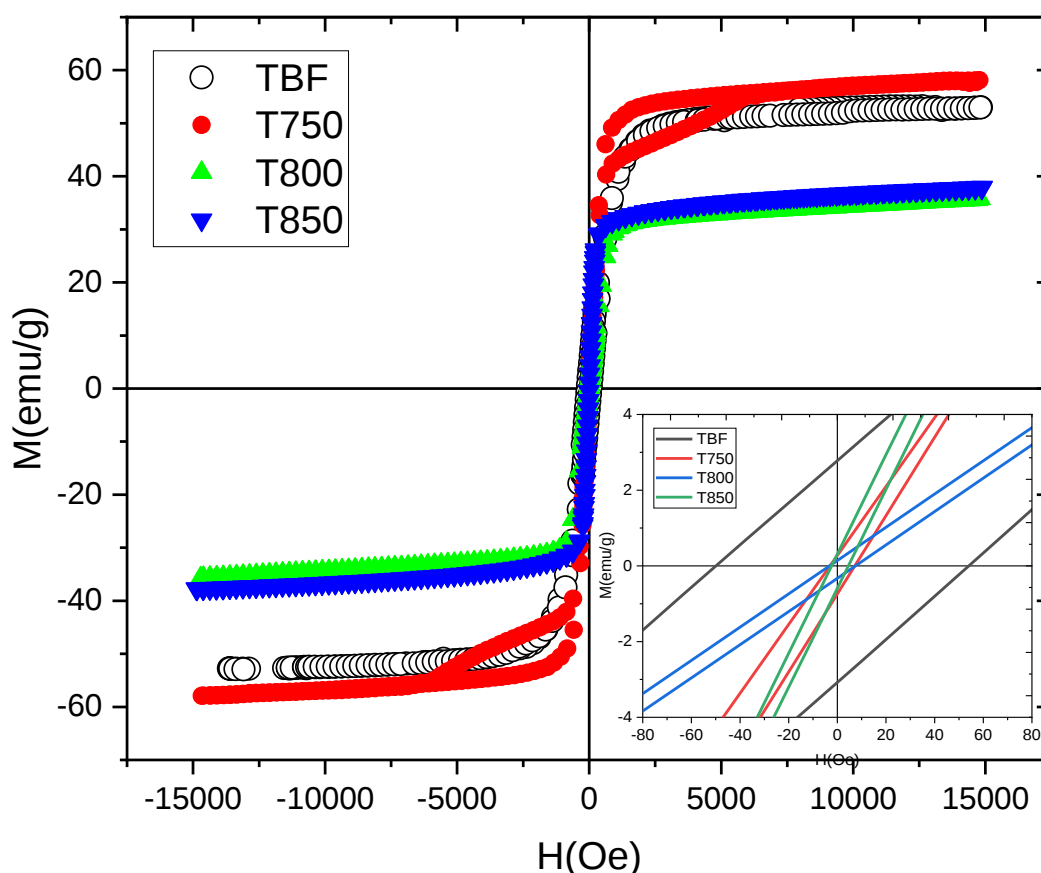


Fonte: Autor.

7.5 Magnetômetro De Amostra Vibrante (VSM)

A Figura 22 nos mostra o comportamento das curvas de magnetização, medidas a temperatura ambiente, para as diferentes temperaturas de solubilização da fase austenita. De um ponto de vista geral, a forma das curvas de histerese, comprova a existência de uma ordem ferromagnética para todas as amostras. Na inserção inferior direita da imagem, vemos um zoom detalhado da magnetização perto do campo coercitivo, destacando a contribuição ferromagnética das amostras.

Figura 21: Curvas de magnetização, em função da temperatura de solubilização, medidas à temperatura ambiente. A inserção inferior direita mostra um zoom detalhado da magnetização perto do campo coercitivo, destacando a contribuição ferromagnética das amostras.



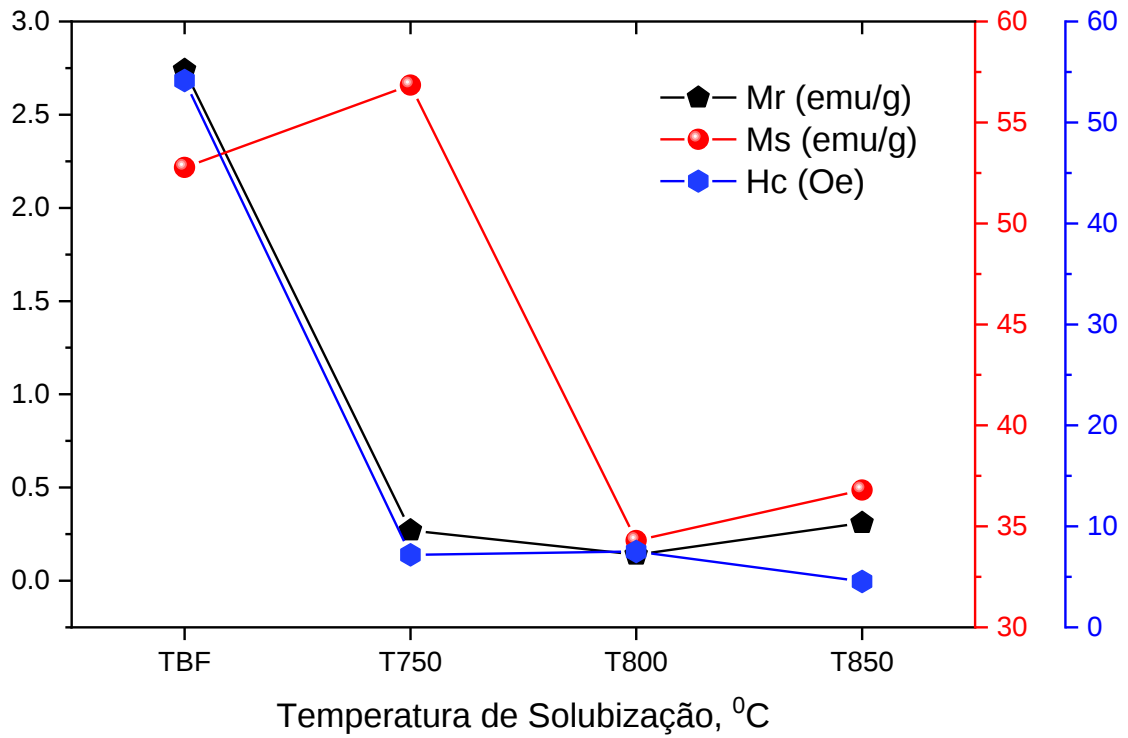
Fonte: Autor.

A Figura 23 descreve os principais parâmetros magnéticos (Campo coercitivo H_c , magnetização remanescente M_r e magnetização de saturação M_s) das curvas de magnetização mostradas na Figura 22. Foi observado que a amostra bruta de fusão e a amostra tratada a 750 °C, apresentaram os maiores valores de magnetização de saturação. Para a amostra bruta de fusão, este comportamento pode ser atribuído ao seu maior valor de fração relativa da fase $L2_1(f)$. Já para amostra tratada a 750 °C o resultado sugere uma mudança no grau de ordem da fase ferromagnética $L2_1(f)$, promovendo uma maior magnetização de saturação, e provavelmente devido à presença de precipitados e sua interação com a fase ferromagnética. (SILVA, et al., 2013).

Foi verificado ainda nas curvas de M_r e H_c , uma redução nos valores de campo coercitivo e magnetização remanescente para as amostras submetidas ao tratamento de têmpera. Esta redução nos valores M_r e H_c pode ser atribuído ao aumento do tamanho médio dos grãos, onde a literatura sugere que o valor de campo coercitivo tem crescimento linear com o inverso

do tamanho de grão e é conhecido que os valores de magnetização remanescente dependem de inúmeras variáveis, incluindo o tamanho de grão. (BANCE, et al., 2014), (SRIVASTAVA, et al., 2017).

Figura 22: Parâmetros magnéticos obtidos das curvas de magnetização mostradas na Fig. 27.



Fonte: Autor.

CAPÍTULO V

8 CONCLUSÃO

Neste presente trabalho foi avaliada a influência da temperatura de solubilização nas propriedades térmicas, elétricas, mecânicas, magnéticas e microestrutural da liga durante o tratamento térmico de têmpera, nos parâmetros termodinâmicos e nas propriedades de uma liga Heusler CuAlMnTiB.

Diante de todos os resultados, podemos concluir que o aumento da temperatura de solubilização provocou um aumento no tamanho de grão para as amostras temperadas e uma redução na fração relativa da fase ferromagnética $L2_1(f)$ com o aumento da temperatura. Os resultados de DRX também comprovam a existência de uma orientação preferencial na direção (220) em todas as amostras e a presença dos picos (111) e (200) na amostra bruta de fusão, indicam presença da fase $L2_1$.

O comportamento da microdureza Vickers está de acordo com a conhecida relação de Hall-Petch, ou seja, reduzindo com aumento do tamanho de grão. Este aumento do tamanho de grão foi provocado pelo aumento da temperatura de solubilização. Foi possível concluir que o tratamento térmico dificulta a transformação da fase ferromagnética para paramagnética devido ao aumento na temperatura de pico em função da temperatura de solubilização, em contrapartida, facilita a transformação inversa durante o resfriamento. Na entalpia de transição $L2_1(f) + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$, foi observado comportamento semelhante ao obtido na curva de temperatura de pico, onde obteve aumento com o aumento da temperatura de solubilização, indicando que a amostra bruta de fusão apresenta um maior percentual de fase ferromagnética $L2_1(f)$.

As curvas de histerese comprovaram ordenamento ferromagnético para todas as amostras. Os valores de magnetização de saturação foram menores nas amostras nas temperaturas de solubilização acima de 750 °C, indicando que acima dessa temperatura a fração de fase ferromagnética $L2_1(f)$ é suprimida. Além disso, a magnetização remanescente e o campo coercitivo diminuíram com o aumento da temperatura de solubilização. Este fato pode ser atribuído ao crescimento dos grãos com o aumento da temperatura de solubilização.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

ANDRADE, B. H. S. **Estudo da histerese térmica de ligas Cu-Al-Mn-Ti-B com efeito memória de forma**. Orientador: Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira. 2018. 91 Páginas. Tese de Doutorado – Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFPB, João Pessoa, 2018.

ANDREZ, J. RM. **Propriedades Estruturais e Magnéticas das Ligas Heusler $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$** . Orientador: Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi. 2013. 112 Páginas. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciências Físicas, UFES, Vitória – ES, 2013.

ARAÚJO, J. F. D. F. **Construção De Um Magnetômetro Hall Para Caracterização De Partículas Magnéticas Utilizadas Em Ensaio Imunológicos**. Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Oliveira Bruno e Prof. Dra. Sonia Renaux Wanderley Louro. 2009. 108 Páginas. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Física, PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2009.

BANCE, S.; SEEBACHER, B.; SCHREFFL, T.; EXL, L. WINKLHOFER, M.; HRKAC, G.; ZIMANYI, G.; SHOJI, T.; YANO, M.; SAKUMA, N.; ITO, M.; KATO, A.; MANABE, A. **Grain-size Dependent Demagnetizing Factors in Permanent Magnets**. Journal of Applied Physics, Vol. 116, 2014.

BATISTA, V. G. **Ligas com Memória de Forma Magnética: Revisão das Propriedades, Obtenção e Aplicações**. Orientador: Prof. Dr. Dannel Ferreira de oliveira. 40 Páginas. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia de Materiais, UFPB, João Pessoa, 2021.

BRITO, I. C. A.; ALBUQUERQUE, V. H. C.; GOMES, R. M.; MELO, T. A. A.; TAVARES, J. M. R. S. **Influência de Ciclagens Térmicas na Transformação de Fase da Liga CuAlBe**. CIBIM, Oporto, Portugal, 2011.

BRUM, M. A.; BECK, F.; SILVA, O. E.; CALLEGARI, G. L.; CARARA, M. A.; MARQUES, S.; RIGUE, J. N. **Utilização da Técnica de Difração de Raios-X para o Estudo de Amostras de Ti-6Al-4V Forjadas e Fabricadas por Fusão Seletiva a Laser.** Ciência e Natura, Santa Maria, v. 40, Edição Especial: II mostra de Projetos da UFSM – Campus Cachoeira do Sul, 2018, p. 249-254.

CADENA, J. A. L. **Síntese e Caracterização de Materiais com Efeito Magnetocalórico à Base de Manganês para Aplicações em Refrigeração Magnética.** Orientador: Prof. Dr. Paulo Antônio Pereira Wendhausen. 2009. 128 Páginas. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, Florianópolis, 2009.

CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais, uma Introdução.** Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares, 9ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CANBAY, C. A.; KARAGOZ, Z.; YAKUPHANOGLU, F. **Controlling of Transformation Temperatures of Cu-Al- Mn Shape Memory Alloys by Chemical Composition.** Acta Physica Polonica A, Vol. 125, No. 5, 2014.

CISMASIU, C. **Shape Memory Alloys.** Janeza Trdine 9, Rijeka, Croatia, Published by Sciyo, Edited by Corneliu Cismasiu, Copyright, 2010.

COSTA, G. K. A. **Comportamento do Amortecimento e do Módulo de Elasticidade de uma Liga NiTi em Função da Temperatura.** Projeto de Graduação, 2015. 56 Páginas. UNB, Brasília, 2015.

CUNHA, C. B.; KRAUSE, J. C. **Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas em Ligas Half-Heusler CoMnSb e CuMnSb.** Revista CIATEC – UPF, Volume 5, 2013.
Kainuma, R.; Ito, W.; Umetsu, R. Y.; Oikawa, K.; Ishida, K. (2008). Magnetic field-induced

reverse transformation in B2-type NiCoMnAl shape memory alloys. *Applied Physics Letters* 93, 091906.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. Recurso Eletrônico: EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. USP, Instituto de Química, São Carlos, 2012, 40 p.

FERREIRA, F. O. **Desenvolvimento microestrutural e de orientações cristalográficas preferenciais em agregados de hematita: Resultados obtidos a partir de formações ferríferas do Quadrilátero Ferrífero-MG e modelagem viscoplástica**. Orientador: Prof. Dr. Claudinei Gouveia de Oliveira. 2016. 75 Páginas. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Geologia, UnB, Brasília, 2016.

FONER, S. **The Vibrating Sample Magnetometer: Experiences of a Volunteer**. *Journal of Applied Physics*, volume 79, 1996.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GONZALEZ, C. H. **Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre**. Tese D. Sc., INSA de Lyon, France. 2002.

GRAF, T.; CASPER, F.; WINTERLIK, J.; BALKE, B.; FECHER, G. H.; FELSER, C. **Crystal Structure of New Heusler Compounds**. *Zeitschrift Für Anorganische Und*

Allgemeine Chemie, Vol. 635, Págs. 976-981, 2009.

GRAF, T.; PARKIN, S. S. P.; FELSER, C. **Heuler Compounds – A Material Class With Exceptional Properties**. IEEE Transactions on Magnetism, vol. 47, No. 2, 2011.

GUIMARÃES, J. **Evolução Temporal do Exchange Bias em Filmes Finos de IrMn/CoFe**. Orientadora: Prof. Dra. Sabrina Nicolodi Viegas. 32 Páginas. Trabalho de Conclusão de Curso – Física, UFRS, Porto Alegre, 2016.

JÚNIOR, E. M. S.; SANTOS, B. H.; SANTOS, D. F.; FILHO, A. C. **Ligas com memória de forma (Shape Memory Alloy – SMA)**. Caderno de Graduação – Ciências Exatas e Tecnológicas – UNIT – Alagoas, [S.I.], volume 5, n. 2, p. 263-272, 2019.

LENG, Y. **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. 1st ed. Singapore: John Wiley & Sons, Ltd, 2008, 384 p.

MACHADO, L. G.; SAVI, M. A. **Aplicações odontológicas das Ligas com Memória de Forma**. Revista Odontological Applications of Shape Memory Alloys, RBO, v. 59, n. 5, 2002.

MAIA, V. M. **Caracterização Estrutural Por Difração De Elétrons Retroespalhado (Ebsd) De Uma Liga Cr_{29,5}Co_{29,5}Ni₃₅Al₄Ti₂ Com Efeito Twip**. Orientador: Prof. Dr. Márcio Andreato Batista Mendes e Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Gil Coury. 2021. 52 Páginas. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia de Materiais, UTFPR, Londrina, 2021.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Apostila, UFSC, 2018. Disponível em: usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 11/02/2023.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. Edição da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais Ltda, 2002, 221 p.

MEDEIROS, F. K.; OLIVEIRA, D. F.; CORREA, M. A.; BOHN, F.; SANTOS, J. G. S.; LIMA, B. A. S. G.; PASSOS, T. A.; TORQUATO, R. A.; GOMES, R. M. **Improving the Thermomechanical and Magnetic Properties of CuMnAl Heusler Alloy by TiB Doping**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 32, Pág. 1369-1378, 2021.

MOLLON, B. M. **Análise do Uso de Liga com Efeito Memória de Forma na Atuação do Flape de uma Aeronave Radiocontrolada**. Orientador: Pro. Me. Sergio da Silva Kucera. 2017. 72 Páginas. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Mecânica, UCS, Caixias do Sul, 2017.

MONTEIRO, L. L. **Desenvolvimento de um Modelo Térmico Mecânico de uma Mola Helicoidal de Ni-Ti com Efeito Memória de Forma para Aplicação numa Máquina de Calor**. Orientador: Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira. 2012. 106 Páginas. Tese de Doutorado – Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFPE, Recife, 2012.

MONTECINOS, S.; CUNIBERTI, A.; ROMERO, R.; STIPCICH, M. **Grain Size Evolution in Cu-based Shape Memory Alloys**. Journal of Materials Science 50, Pág. 3994-4002, 2015.

MORALES, L. F. G.; HINRICHS, R.; FERNANDES, L. A. D. **A Técnica de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e sua Aplicação no Estudo de Rochas Deformadas**. Revista Pesquisas em Geociências, volume 34, 2007.

MOREIRA, C. **Microscópio Ótico**. Revista de Ciência Elementar, Lisboa, v.1, n. 1, dez. 2013.

MTB – Precision Technology. **Magnetómetro de Amostra Vibrante (VSM)**. Disponível em: < <https://www.mtbrandao.com/pt/produto/magnetometro-de-amostra-vibrante-vsm/>>. Acesso em: 19/02/2023.

NAVARRO, R. F. **A Evolução dos Materiais. Parte 1: da Pré-história ao Início da Era Moderna**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 1, ed. 1, 2006.

PEREIRA, L. M. O. **Ligas com Memória de Forma Características e Aplicações em Engenharia Civil**. Orientador: Prof. Dr. Corneliu Cismasiu. 2011. 163 Páginas. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Engenharia Civil: Perfil de Estruturas, FCT, Lisboa, 2011.

ROCHA, D. A. M. M.; BRITO, G. A. G.; OSÓRIO, J. N. A. M. P.; CASTANHEIRA, M. L. A. C. S.; FERREIRA, P. F. P. **Ligas com Memória de Forma: Como se educa uma liga com memória de forma?**. Relatório da Unidade Curricular Projeto FEUP, Universidade do Porto e FEUP, 2012.

RODRIGUES, A. C.; FURTADO, A. C. S.; MAGALHÃES, M. M.; BORGES, F. I. **Análise Química por Espectroscopia de Raio-X Por Dispersão Energia (EDS): Adaptação Aplicada à Raízes de Dendezeiro (eleais guineenses JACQ.)**. 21º Seminário de Iniciação Científica da Embrapa Amazônia Oriental, Belém – Pará, 20147.

S., NARENDRANATH; VIJAY DESAI; S. BASAVARAJAPPA; K. V. ARUN; M. YADAV S. **Hot Rolling and Ageing Effect on the Pseudoelasticity Behaviour of Ti-Rich TiNi Shape Memory Alloy**. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, vol. 9, no. 4, pp. 343-351, 2010.

SANTOS, C. M. A.; ADORNO, A. T.; STIPCICH, M.; CUNIBERTI, A.; SOUZA, J. S.; BESSA, C. V. C.; SILVA, R. A. G. **Effects of Ag Presence on Phases Separation and Order-**

disorder Transitions in Cu-xAl-Mn Alloys. Materials Chemistry and Physics, Vol. 227, Págs. 184-190, 2019.

SANTOS, E. B. **Exchange-Bias em Nanoestruturas Magnéticas Usando o Modelo de Heisenberg Anisotrópico.** Orientador: Prof. Dr. Pablo Zimmerman Coura. 88 Páginas. Dissertação de Mestrado – Pós-graduação em Física, UFJF, Juíz de Fora, 2011.

SANTOS, P. R. C. **Síntese, Sinterização e Caracterização da Ferrita de Níquel.** Orientador: Prof. Dr. Ademir Oliveira da Silva. 2014. 101 Páginas. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Química, UFRN, Natal, 2014.

SILVA, R. A. G.; GAMA, S.; PAGANOTTI, A.; ADORNO, A. T.; CARVALHO, T. M.; SANTOS, C. M. A. **Effect of Ag Addition on Phase Transitions of the Cu-22.26at.%Al-9.93at.%Mn Alloy.** Thermochemica Acta, Vol. 554, Págs. 71-75, 2013.

SIMÕES, J. B. **Fabricação de Componentes Miniaturizados de Ligas com Memória de Forma Ni-Ti Usando Fundição de Precisão.** Orientador: Prof. Dr. Carlos José de Araújo. 2016. 270 Páginas. Tese de Doutorado – Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, 2016.

SRIVASTAVA, Y.; VAJPAI, S. K.; SRIVASTAVA, S. **Structure and Magnetic Properties of $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$, ($0 \leq x \leq 1$) Heusler Alloys Prepared by Mechanical Alloying.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 433, Págs. 141-147, 2017.

TAHA, A. S.; HAMMAD, F. H. **Application of the Hall-Petch Relation on Microhardness, Measurements on Al, Cu, Al-MD 105, and Al-Cu Alloys.** Physica Status Solidi (a), Vol. 119, Págs. 455-462, 1990.

TONG, Y.; LIU, Y.; MIAO, J.; ZHAO, L. **Characterization of a Nanocrystalline NiTiHf High Temperature Shape Memory Alloy Thin Film**. Scripta Materialia, Vol. 52, Pág. 983-987, 2005.

ULLAKO, K. **Magnetically Controlled Shape Memory Alloys: A New Class of Actuator Materials**. Journal of Materials Engineering and Performance 5, p. 405-409, 1996.

VAIDYA, P. **Sub-Terahertz Spin Pumping from an Insulating Antiferromagnet**. Doctorate Thesis – Physics Department, University of Central Florida, 2019.

VELÁZQUEZ, D.; CHAPARRO, M.A.E.; BÖHNEL, H.N.; ROMERO, R.; LANZINI, F. **Spinodal Decomposition, Chemical And Magnetic Ordering In Cu–Al–Mn Shape Memory Alloys**. Materials Chemistry and Physics, Vol. 246, 2020.

VIEIRA, M. E. M.; SILVA, M. L. S.; OLIVEIRA, L. F. C.; PERRONE, I. T.; STEPHANI, R. **Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) Acoplada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV): Fundamentos e Aplicações em Produtos Lácteos**. Research, Society and Development, v.10, n. 10, 2021.

W. TREHERN, H. OZCAN, B. FRANCO, N. HITE, N. MALONE, B. LOVEALL, T.D. MORRISON, O. BENAFAN, I. KARAMAN. **Exploring thermomechanical functionality of CuAlMn as an extreme low temperature shape memory alloy**. Materials Letters, Volume 308, Part B, 2022.

WOLF, Luíza. A Curiosa História dos Aparelhos Ortodônticos. **Super Interessante**. Atualizado em 04/07/2018 – Publicado em 14/09/2016. Disponível em: <
<https://super.abril.com.br/mundo-estranho/a-curiosa-historia-dos-aparelhos-ortodonticos/>>. Acesso em: 19/02/2023.

YANG, S. Y.; LIU, T. F. **As-Quenched Microstructures of $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ Alloys.** Materials Chemistry and Physics, Vol. 98, Pág. 389-394, 2006.

YAO, J.; ZHENG, X. H.; CAI, W.; SUI, J. **Effect of Annealing Temperature on the Microstructure and Mechanical.** Journal of Alloys and Compounds, Vol. 695, Pág. 1243-1247, 2017.