



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

**MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA A CORROSÃO
DE LIGAS Cu-Al-Ni COM ADIÇÃO DE SILÍCIO
PASSÍVEIS DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA**

por

Robson Cesar Alves de Aquino

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

ROBSON CESAR ALVES DE AQUINO

**MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA A CORROSÃO
DE LIGAS Cu-Al-Ni COM ADIÇÃO DE SILÍCIO
PASSÍVEIS DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação
em engenharia mecânica da Universidade
Federal da Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do Grau de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A657m Aquino, Robson Cesar Alves de.

Microestrutura e resistência a corrosão de ligas
Cu-Al-Ni com adição de silício passíveis do efeito
memória de forma / Robson Cesar Alves de Aquino. - João
Pessoa, 2020.

65 f. : il.

Orientação: Rodinei Medeiros Gomes.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Ligas. 2. Liga com memória de forma -
Cu-Al-Ni-Si. 3. Resistência - Corrosão. 4. Tratamento
de homogeneização. 5. Transformações martensita. 6.
Transformações austenita. I. Gomes, Rodinei Medeiros.
II. Título.

UFPB/BC

CDU 669.055(043)

MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE LIGAS Cu-Al-Ni COM ADIÇÃO DE SILÍCIO PASSÍVEIS DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

por

Robson Cesar Alves de Aquino

Tese aprovada em 17 de dezembro de 2020

Período letivo 2020.2



Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes

UFPB – PPGEM – Orientador



Prof. Dr. Francisco Riccelly A. Feitosa

UFPI – DEM - Examinador Externo



Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima

UFPB – DEM Examinador Externo

Sandro Marden Torres

UFPB – PPGEM Examinador Interno

Kelly Cristiane Gomes

UFPB – PPGEM Examinador Interno



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

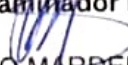
ATA DA DEFESA PÚBLICA DE TESE DE DOUTORADO DO ALUNO **ROBSON CESAR ALVES DE AQUINO**, DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DO CENTRO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA.

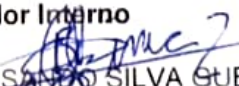
Aos dezessete dias do mês de dezembro de dois mil e vinte, às 9:00h, teve lugar por videoconferência, a apresentação e defesa da tese intitulada "**MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE LIGAS CU-AL-NI COM ADIÇÃO DE SILÍCIO PASSÍVEIS DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA**", pelo aluno **ROBSON CESAR ALVES DE AQUINO**, com vistas à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na área de **Processos de Fabricação**. A Comissão Examinadora foi composta pelos professores: Dr. Rodinei Medeiros Gomes - UFPB (Orientador), Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva – UFPB (Examinadora Interna), Dr. Sandro Marden Torres – UFPB (Examinador Interno), Dr. Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima – UFPB (Examinador Externo) e Dr. Francisco Riccelly Pereira Feitosa – UFPI (Examinador Externo) tendo sido presidida, por indicação dos seus membros, pelo Dr. Rodinei Medeiros Gomes. Instalada a Banca Examinadora, o Senhor Presidente passou a palavra ao aluno para apresentar a defesa do seu trabalho de tese e este iniciou a apresentação declarando perante a Banca Examinadora e o público presente que o trabalho que irá apresentar é original e de sua autoria. A exposição oral iniciou às 9h e 15min, sendo concluída às 11h e 05 min, tendo sido iniciada, logo a seguir, a arguição pelos examinadores, finalizando às 11h e 30min. Em seguida, o Senhor Presidente convidou a Banca Examinadora a reunir-se reservadamente para deliberação. Concluída a reunião, o Senhor Presidente convocou o aluno e os demais presentes para proclamar o resultado, tendo sido atribuído, por unanimidade, ao doutorando o conceito "**Aprovado**", nos termos do Regulamento Geral dos Cursos e Programas de Pós-Graduação *Stricto Sensu* da Universidade Federal da Paraíba (Resolução nº 12/2000-CONSEPE) e do Regulamento do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (Resolução nº 66/2015-CONSEPE). Ao final da sessão, após os agradecimentos por parte do aluno, o Senhor Presidente, por recomendação dos membros da Banca, estabeleceu um prazo máximo de 90 dias para o doutorando providenciar as correções sugeridas, ficando a emissão do diploma do título de Doutor condicionada a essas retificações que serão verificadas pelo orientador. Às 12:00h, o Senhor Presidente encerrou os trabalhos, determinando a leitura para fins de aprovação e a lavratura da presente ata que vai assinada por todos os membros da comissão examinadora.

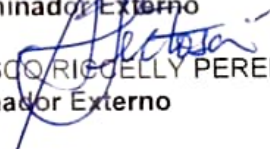
João Pessoa, em 17 de dezembro de 2020.


Prof. Dr. RODINEI MEDEIROS GOMES
Orientador


Prof. Dr. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA
Examinador Interno


Prof. Dr. SANDRO MARDEN TORRES
Examinador Interno


Prof. Dr. BRUNO ALESSANDRO SILVA GUEDES DE LIMA
Examinador Externo


Prof. Dr. FRANCISCO RICCELLY PEREIRA FEITOSA
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Celso Nunes e Maria Alves, por sempre me incentivar nos estudos.

A minha esposa Silvia Aquino, por compreender as ausências por estar ocupado em muitas ocasiões.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades.

Aos meus pais, pois sem eles não teria chegado até aqui.

A minha esposa pelo companheirismo e compreensão.

Ao professor orientador Dr. Rodinei Medeiros Gomes, pela paciência, empenho e organização para o andamento do trabalho.

A Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Aos amigos e técnicos da UFPB do departamento de Engenharia Mecânica, que me ajudaram com os trabalhos teóricos e práticos.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À todos os demais que de algum modo contribuíram para este trabalho.

MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE LIGAS Cu-Al-Ni COM ADIÇÃO DE SILÍCIO PASSÍVEIS DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o efeito da adição de 1% de silício na microestrutura e na resistência a corrosão de ligas CuAlNi passíveis do efeito memória de forma. Também foram analisados a influência do tempo de tratamento de homogeneização na microestrutura final após têmpera em água gelada. As análises microestruturais foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica e difratometria de raios-x. A resistência à corrosão foi estudada no meio de solução NaCl em uma célula contendo 100 mL (pH = 7.0), ambos em temperatura de 20 °C, através de medidas eletroquímicas e medidas de perfilometria. Os resultados mostram que adição de silício não obteve um efeito considerável nas temperaturas de transformações das fases martensita e austenita. Por outro lado, a adição de silício tende a reduzir o tamanho de grão da liga CuAlNi. A resistência a corrosão é substancialmente melhorada com a adição de silício.

Palavras Chaves: Liga com memória de forma Cu-Al-Ni-Si, Tratamento de homogeneização, transformações martensita e austenita.

MICROSTRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF Cu-Al-Ni ALLOYS WITH ADDITION OF SILICON PASSIVE TO THE SHAPE MEMORY EFFECT

ABSTRACT

In this work, the effects of silicon content on the microstructure and corrosion resistance of CuAlNi shape memory alloys were investigated. Additionally, the influence of the holding time of the solution treatment on the final as-quenched microstructure was also studied. Microstructural analyzes were performed using scanning electron microscopy, optical microscopy and x-ray diffraction techniques. Corrosion resistance evaluated in a NaCl solution medium using a cell containing 100 mL (pH = 7.0), both at a room temperature, through electrochemical and profilometry measurements. The results show that the addition of silicon did not promote considerable changes on the transformation temperatures of the CuAlNi alloys. On the other hand, the addition of silicon tends to reduce the grain size of the CuAlNi alloy and the corrosion resistance is substantially improved.

Keywords: Alloy with Cu-Al-Ni-Si shape memory, Homogenization treatment, martensitic and austenite transformations.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	13
1.1 Impacto científico	14
1.2 Objetivo geral	14
1.3 Objetivos específicos.....	15
2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Ligas Memória de Forma (LMF).....	16
2.1.1 Breve história.....	16
2.1.2 Definição	17
2.1.3 Principais Ligas Memória de Forma (LMF).....	20
2.1.4 Ligas memória de forma (LMF) base de Cobre (Cu).....	21
2.1.5 Liga memória de forma Cu – Zn – Al	23
2.1.6 Liga memória de forma Cu – Al - Ni	24
2.1.7 Liga memória de forma Cu – Al - Be.....	25
2.1.8 Efeitos de Elementos Quaternários na Liga (Cu – Al – Ni).....	26
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Preparação das Ligas	30
3.2 Caracterização Microestrutural.....	32
3.3 Ensaio de Corrosão	32
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Caracterização Microestrutural.....	33
4.1.1 Microestrutura da liga Cu-13.8Al-3.8Ni	34

4.1.2 Microestrutura da liga Cu-13.6Al-3.7Ni-1.0Si.....	39
4.2 Análise Térmica.....	44
4.3 Análise Corrosão	45
4.4 Perfilometria	48
5 - CONCLUSÕES.....	53
5.1 SUGESTÕES FUTURAS	53
6 - REFERÊNCIAS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Evolução da fração de martensita com a tempera Mf e Af (CASTILHO, 2011).	18
Figura 02	a) Estrutura CCC para uma liga Ni-Ti. b) Martensita não-maclada (Detwinned). c) Martensita maclada (Twinned) (MAESTÁ, 2016).	19
Figura 03	Esquema do efeito memória de forma e transformação de fases.	20
Figura 3.1	Fluxograma de desenvolvimento do trabalho.	29
Figura 3.2	(a-b) Forno de indução e vazamento das ligas CuAlNi em molde permanente	31
Figura 3.3	Forno de indução a vácuo equipado com cadinho de cobre refrigerado onde foi processado a CuAlNiSi.	31
Figura 3.4	Célula eletroquímica do ensaio de corrosão.	33
Figura 4.1	(a-c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida com detector BSE da liga Cu-13.4Al-3.8 Ni no seu estado bruto de fusão.	34
Figura 4.2	Imagem obtida por microscopia ótica da liga CuAlNi no seu estado bruto de fusão.	35
Figura 4.3	(a-b) Imagens obtida por microscopia ótica da liga CuAlNi homogeneizada durante 3h e solubilizada durante 40 min temperada posteriormente.	36
Figura 4.4	Imagem obtida por microscopia eletrônica da liga CuAlNi solubilizada durante 40 min e temperada. Observa-se agulhas da fase martensita.	36
Figura 4.5	Diagrama binário da liga Cu-Al.	37
Figura 4.6	Diagrama de fase pseudobinário da liga Cu-Al com 4% de níquel. ...	38
Figura 4.7	Imagem obtida por microscopia ótica da liga CuAlNi-Si no seu estado bruto de fusão (a) e (b) solubilizada durante 40 min e temperada.	39
Figura 4.8	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga CuAlNi-Si no seu estado bruto de fusão.	39
Figura 4.9	Mapeamento dos elementos Cu, Al, Ni e Si da amostra CuAlNiSi no seu estado bruto de fusão.	40

Figura 4.10	Mapeamento do Cu, Al, Ni e Si da amostra CuAlNiSi depois de homogeneizada durante três horas, seguido de têmpera.	41
Figura 4.11	Imagens da liga CuAlNiSi (a) bruta de fusão e (b) após tratamento de homogeneização seguido de têmpera.	41
Figura 4.12	Difratograma da liga CuAlNi no estado bruto de fusão.	42
Figura 4.13	Difratograma da liga CuAlNi no estado temperado, após 3h de homogeneização picos predominantes da fase martensítica 18R.	43
Figura 4.14	Difratograma de raios-x da liga CuAlNiSi no estado bruto de fusão e também no estado temperado.	43
Figura 4.15	Análise térmica por DSC da liga CuAlNi temperadas com água gelada.	44
Figura 4.16	Análise térmica por DSC da liga CuAlNiSi temperadas com água gelada.	45
Figura 4.17	Curvas de polarização potenciodinâmicas para LMF CuAlNi, CuAlNi-Temperado, CuAlNiSi, CuAlNiSi-Temperado. Exposto em solução NaCl a 3,5%.	46
Figura 4.18	Perfil de rugosidade da liga CuAlNi antes da corrosão.	49
Figura 4.19	Perfil de rugosidade da liga CuAlNi-Temperado antes da corrosão.	49
Figura 4.20	Perfil de rugosidade da liga CuAlNiSi antes da corrosão.	50
Figura 4.21	Perfil de rugosidade da liga CuAlNiSi - Temperado antes da corrosão.	50
Figura 4.22	Perfil de rugosidade da liga CuAlNi após corrosão.	51
Figura 4.23	Perfil de rugosidade da liga CuAlNi-Temperado após corrosão.	51
Figura 4.24	Perfil de rugosidade da liga CuAlNiSi após corrosão.	52
Figura 4.25	Perfil de rugosidade da liga CuAlNiSi - Temperado após corrosão.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição nominal das ligas CuAlNi e CuAlNiSi.	30
Tabela 2	Composição química das ligas CuAlNi e CuAlNi-Si em diferentes condições de tratamento térmico obtidas por EDS.	33
Tabela 3	Composição elementar dos constituintes das fases claras e escura da liga CuAlNiSi no estado bruto de fusão.	40
Tabela 4	Temperatura de transformação de Cu-Al-Ni SMA com e sem adição de Si.	45
Tabela 5	Parâmetros eletroquímicos das ligas CuAlNi, CuAlNi-Temperado, CuAlNiSi e CuAlNiSi-Temperado em solução de NaCl a 3,5% no teste de polarização.	47

LISTA DE SÍMBOLOS

A/cm²: Ampere por centímetro quadrado

Af: Austenita final

Ai: Austenita inicial

at%: Porcentagem atômica

DRX: Difração de raios X

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS: Espectroscopia por Energia Dispersiva

EMF: Efeito Memória de Forma

FRX: Espectroscopia por fluorescência de raios X

g: Gramas

h: Horas

Kv: Quilovolts

KvA: Quilovolt ampere

LMF: Liga Memória de Firma

mA: Miliampere

Mf: Martensita final

mg: Miligrama

Mi: Martensita inicial

min: Minutos

ml: Mililitro

mm/ano: Milímetros por ano

MO: Microscópio Optica

%: Porcentagem

° / min: Graus por minutos

μA: Microampere

°C: Graus Celcius

wt%: Porcentagem em peso

μm: Micrômetro

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

As ligas com efeito de memória de forma (EMF) são uma classe única de materiais metálicos que, mesmo após serem deformados, demonstram a habilidade de retornar a sua forma original. Isso devido ao aumento de temperatura ou condições de tensão. Ou seja, recupera sua forma original quando a carga é removida ou o material é aquecido. (WEN, 2011).

As propriedades funcionais das ligas com EMF estão em grande parte relacionadas com a transformação martensita termoelástica, essas ligas apresentam duas propriedades únicas: o efeito de memória de forma e a superelasticidade. Ambos são possíveis devido à mudança de fase no estado sólido, ou seja, transformação da estrutura cristalina (SURESH, 2007).

Em muitas das aplicações de ligas com memória forma é imprescindível, que devem apresentar uma boa recuperação de forma, não inferior a 4%, boa ductilidade (superior a 10%) e boa resistência mecânica.

As aplicações industriais das ligas com EMF necessitam um conhecimento profundo das características da transformação martensita termoelástica. Muitas dessas aplicações precisam de um grande número de ciclos térmicos e mecânicos, e também um efeito memória de forma estável e confiável (ELRASASI, 2012).

As ligas com efeito de memória de forma (EMF) são comercialmente atraentes, devido à sua transformação de fase martensita termoelástica especial que absorve energia. Nos campos de engenharia de máquinas, construção de pontes, dispositivos de união (rebites e luvas para união de tubulação), instrumentos de precisão, etc. O nitinol como é conhecido a liga Ni-Ti é o mais importante na prática para aplicações médicas devido ao efeito de memória de forma, pseudoelasticidade, resistência à corrosão e biocompatibilidade (GOJIC, 2012). As ligas Ni-Ti apresentam excelentes propriedade funcionais, o que as credenciam

para a maioria das aplicações comerciais das ligas com EMF. No entanto, elas são muito caras em comparação com as ligas a base de Cobre com EMF (SATHISH, 2014).

Entre as várias ligas com EMF, as ligas à base de cobre têm a perspectiva de aplicação mais ampla comparadas as ligas Ni-Ti devido ao seu baixo custo, boas propriedades de memória de forma, excelentes propriedades de absorção de energia e altas condutividades elétricas e térmicas.

As ligas de cobre produzidas por fundição convencional são bastante frágeis, que está relacionada com sua grande anisotropia elástica e aumento do tamanho de grão. Pesquisas tem demonstrado que as propriedades mecânicas das ligas Cu – Al– Ni podem ser melhoradas adicionando elementos de liga junto ao tratamento térmico (ZARE, 2016).

Nesse sentido, o desenvolvimento de um trabalho com adição do Silício (Si) na liga (Cu-Al-Ni) junto ao tratamento térmico poderá contornar limitações dessa liga à base de cobre. Como a melhora da resistência à corrosão e propriedades termomecânicas.

1.1 IMPACTO CIENTÍFICO

As ligas com memória de forma constitui uma classe de material com propriedades bastante peculiares e únicas tais como, superelasticidade e recuperação de forma entre outras. Estes materiais são de extrema importância tecnológica para diversos setores da indústria, tais como: setor petróleo e gás, indústria aeronáutica, automotiva, aeroespacial, medicina, etc.

O estudo da influência do silício (Si) nas propriedades termomecânicas e resistência a corrosão da liga Cu-Al-Ni é de fundamental importância para obtermos um mecanismo que aumente consideravelmente essas propriedades, aumentando desta forma o seu campo de aplicação.

1.2 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo do projeto é estudar a influência do silício (Si) na resistência a corrosão e nas propriedades termomecânicas de ligas Cu-Al-Ni com efeito memória de forma.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente plano de trabalho terá os seguintes objetivos específicos:

- Determinação das temperaturas de transformação de fase via DSC;
- Avaliação da macro e micro estrutura das ligas Cu-Al-Ni e com adição de Si;
- Análise da influência do tempo de tratamento de homogeneização na microestrutura final após temperara em água 23 °C;
- Avaliação da corrosão meios salinos.

CAPÍTULO II

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 LIGAS MEMÓRIA DE FORMA (LMF)

2.1.1 BREVE HISTÓRIA

A Liga de memória de forma (LMF) foi descoberta pela primeira vez por Arne Ölander em 1932. Nesse ano foi verificado o comportamento pseudoelástico em uma liga de Au-Cd (Ouro e Cádmiio) constituída por 47,5% Cd apresentava uma elasticidade semelhante à de uma borracha considerada anormal para um material metálico. Em 1938, Grenning da Universidade de Havard, e Mooradian, do Massachussetts Institute of Technology, numa experiência com uma liga de Cu-Zn (Cobre e zinco), descobriram que, a martensita pode ser induzido por tensão mecânica e diminuição da temperatura, e o seu desaparecimento com aquecimento. O termo "memória de forma" foi descrita pela primeira vez por Vernon em 1941 em seu material de polimerização dentária (JANI, 2014; CASTILHO, 2011; MIGUEL & NORA, 2016).

No início dos anos sessenta, em 1962 nos Estados Unidos, Willimas J. Buehler, Mayo e Frederick Wang, colegas de trabalho do Naval Ordenance Laboratory (futura NASA), descobriram o efeito memória de forma em uma liga Níquel Titânio (NiTi), que ficou conhecida como Nitinol, o que foi considerado como um ponto de partida nas pesquisas de dentro do campo dos materiais com memória de forma. Desde então potenciais aplicações práticas na metalurgia começaram a despertar um enorme interesse. Os primeiros a explorar comercialmente a (LMF) foi a indústria militar norte americana, na década de 60 nos seus submarinos Nautilus e caças F14. No campo da medicina Johson e Alicandri em 1968 foram os primeiros a utilizar as ligas de NiTi como material para implantes biológicos. Na década de 80 a ideia ganhou mais apoio e foram lançadas algumas aplicações experimentais ortodônticas e ortopédicas (PEDRO, 2002).

Em 1985, uma nova liga superelástica de níquel-titânio, chamada "Chinese NiTi", desenvolvida para aplicações em Ortodontia surgiu. Na década de 90, surgiram os fios de níquel-titânio com adição de cobre (CuNiTi). Somente nessa década é que as primeiras aplicações comerciais dos materiais em ortodontia foram difundidas e ocorreram as inovações destas ligas dentro da bioengenharia (IARA, 2017).

2.1.2 DEFINIÇÃO

As Ligas Memória de Forma (LMF), possuem a capacidade de retornar à sua forma inicial por meio de um aumento de temperatura após sofrer uma deformação e depois da retirada do carregamento mecânico. A recuperação de forma é decorrente de uma transformação de fase reversível, no estado sólido, caracterizada pela transformação de uma fase, devido a mudança de temperatura e tensão na estrutura cristalina entre as fases martensita (baixa temperatura) e austenita (alta temperatura). Esse fenômeno de transformação é conhecido como efeito memória de forma (EMF) (AGUIAR, 2011; MELO, 2017; JULIANO, 2016).

Existem quatro temperaturas características de transformação: M_i (martensita início) e M_f (martensita final), respectivamente temperaturas de início e fim da formação da martensita. A_i (austenita início) e A_f (austenita final) correspondem às temperaturas de início e fim de formação da fase austenita. A figura 01 mostra a relação da fração martensita versus a temperatura no estado livre de tensões.

A austenita (A) é estável somente em temperaturas acima dessa fase. O material na fase austenita é duro e tem baixa resistência a fratura quando ensaiado sob tração. A martensita (M), que é estável à temperatura abaixo dessa fase, é induzida pela tensão ou pela temperatura, nela a liga é facilmente deformada. Logo, as ligas com memória de forma possuem um comportamento termomecânico não dependente do tempo mais fortemente dependente da sua atual temperatura (HODGSON, 1990; PEDRO, 2002).

De acordo com a figura 01 verifica-se que durante o aquecimento, o material percorre a curva superior até o ponto B. Nesse ponto a temperatura A_i é atingida, tem-se o início da formação da austenita. A transformação permanece até atingir o ponto C, que é 100% de austenita em A_f . No resfriamento o material percorre a parte inferior da curva do ponto C até D. Para temperaturas abaixo de M_i começa a formação de martensita até atingir a temperatura M_f , quando a transformação de fase do material é 100% martensita no ponto

D até A (SHAW & KYRIAKIDES, 1995). Como resultado tem-se um ciclo de histerese na temperatura, como observado na curva da Figura 01.

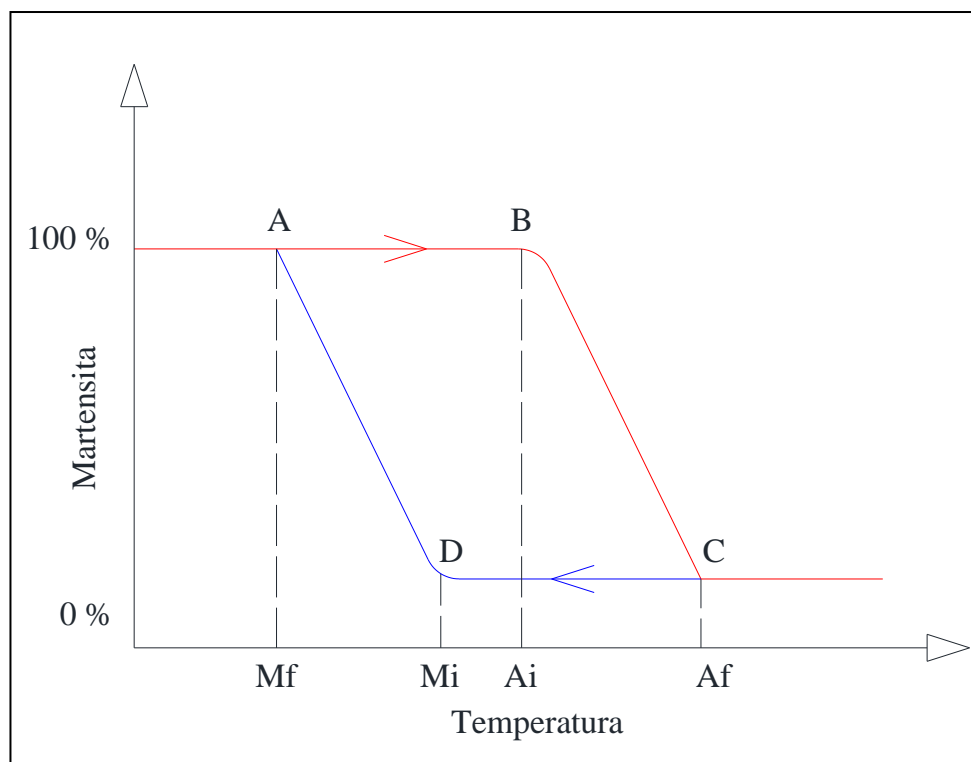


Figura 01- Evolução da fração de martensita com a temperatura M_f e A_f (CASTILHO, 2011).

As temperaturas de transformação de fase são características de cada liga, e sua variação é em função da composição química e de tratamentos térmicos (OTSUKA & REN, 1999; WU & LIN, 2000). A transformação martensita também é afetada pelo estado microestrutural, particularmente pela presença de defeitos, e o tamanho do grão, papel importante nos policristalinos.

As temperaturas de transformação podem ser obtidas através de análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Nesta técnica mede-se a quantidade de calor absorvida ou liberada por uma amostra que atravessa um ciclo térmico de aquecimento e de resfriamento passando por um intervalo de temperaturas de transformação (OLSON & COHEN 1982).

A superelasticidade (ou pseudoelasticidade) é um comportamento caracterizado por uma recuperação da sua forma original após a retirada da carga, a temperaturas acima de A_f ($T > A_f$). Essas deformações são oriundas de transformações martensíticas induzidas por tensão e por reorientação da estrutura cristalina. Em um processo livre de tensões, apenas a

austenita é termodinamicamente estável acima de A_f , logo a martensita formada, na ausência de tensões, é instável (DELAEY, 1974).

Quando as ligas com EMF sofrem uma transformação martensita termoelástica a deformação é viabilizada por um mecanismo de maclagem, abaixo da temperatura de transformação. Esta deformação sofre, então, um processo de reversão, quando a estrutura maclada (martensita) se transforma na fase de alta temperatura (Austenita), por aquecimento (FERNANDES, 2003).

Na ausência de tensão mecânica, a austenita apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) bem definida e uma única variante, conforme ilustra a figura 02a, o qual se trata de uma liga de NiTi. Já, a martensita pode apresentar até 24 variantes e sua estrutura depende do tipo de transformação sofrida. A martensita pode ser classificada em martensita maclada (twinned) e não-maclada (detwinned). A martensita maclada surge da transformação de austenita para martensita induzida por temperatura e livre de tensões mecânicas, conforme ilustrado na figura 02c. A martensita não-maclada surge quando a martensita maclada é submetida a uma tensão mecânica crítica, iniciando a conversão ou desmaclamento (detwinning), conforme ilustrado a figura 02b. Outra maneira de se obter fração martensita não-maclada, é através da transformação da austenita em martensita por tensão mecânica (MAESTÁ, 2016). A figura 03 ilustra um esquema do efeito memória de forma e suas transformações já explicadas anteriormente.

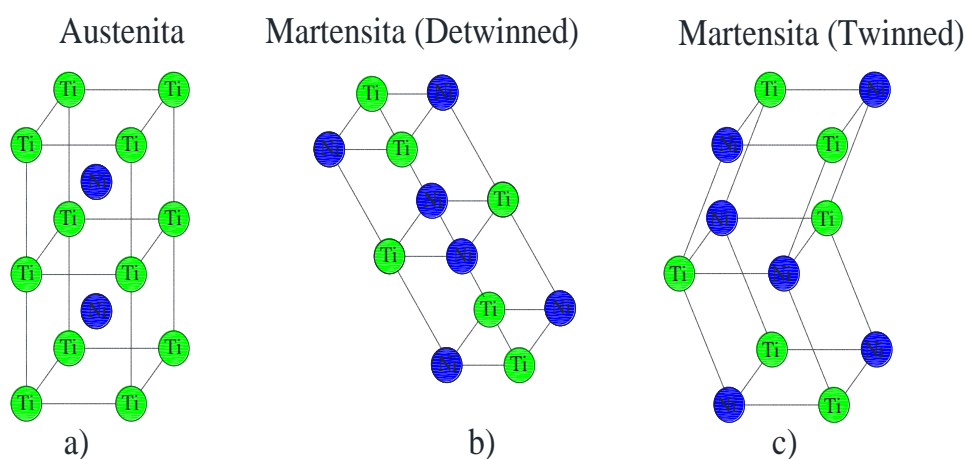


Figura 02 - a) Estrutura CCC para uma liga Ni-Ti. b) Martensita não-maclada (Detwinned). c) Martensita maclada (Twinned) (MAESTÁ, 2016).

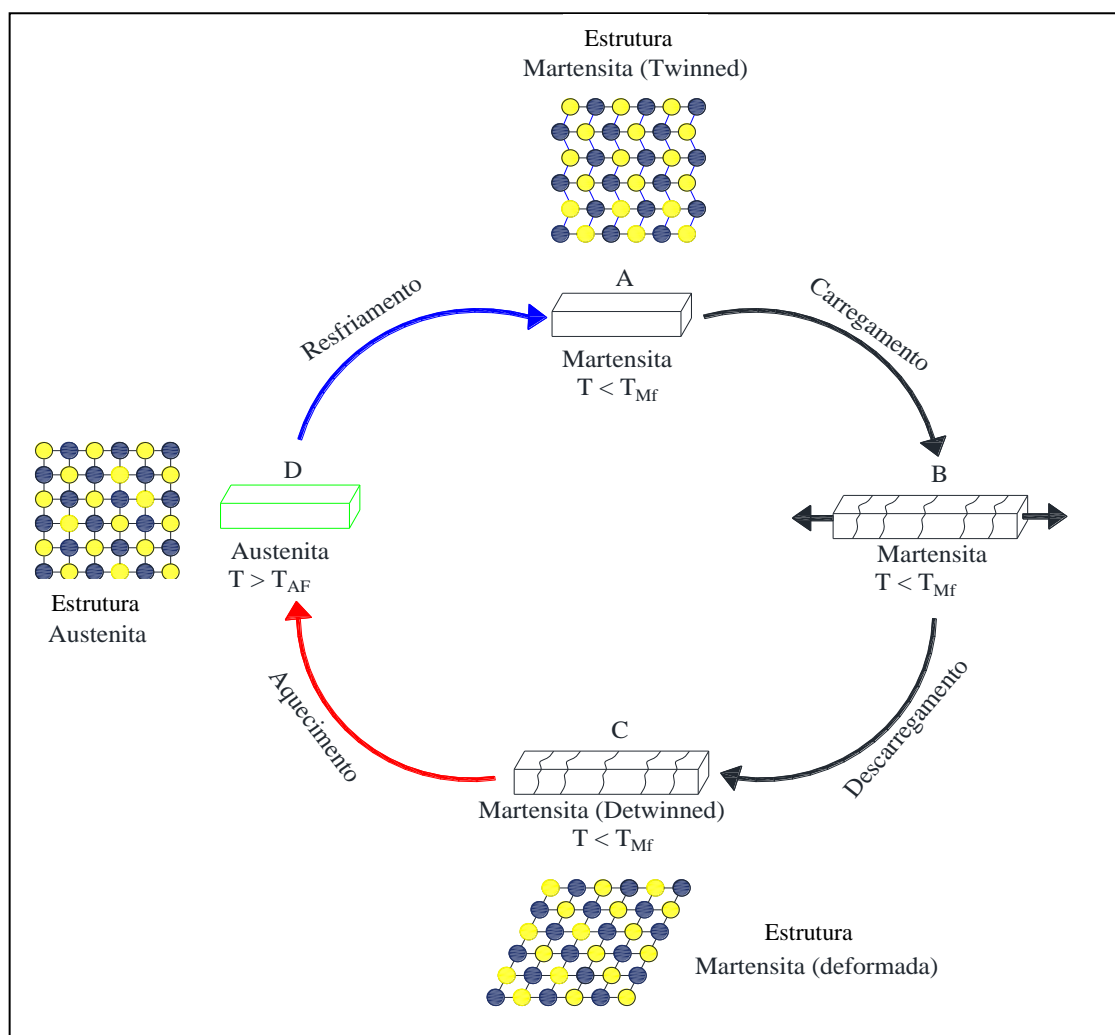


Figura 03 - Esquema do efeito memória de forma e transformação de fases.

2.1.3 PRINCIPAIS LIGAS MEMÓRIA DE FORMA (LMF)

As principais famílias de ligas com memória de forma são: base cobre **Cu-Zn-X** (onde X pode ser Al, Si, Sn, Ga, Mn), **Cu-Al-X** (onde X pode ser Ni, Be, Zn, Mn), **Cu-Au-X** (onde X pode ser Zn e Sn), Cu-Zn e Cu-Sn, base **Ni-Ti-X** (onde X pode ser Cu, Nb, Au, Pd, Pt, Hf, Zr), base ferro **Fe-X** (onde X pode ser Pt, Mn, Pd e Mn-Si), base ouro (Au-Cd), base prata (Ag-Cd) e base índio (In-Ti) (DASGUPTA, 2014; EVIRGEN, 2015).

No entanto, principalmente três sistemas de liga geralmente conhecido por exibir os fenômenos (LMF) têm sido o foco de pesquisa e desenvolvimento. Eles são de níquel-titânio (Ni-Ti), ligas a base cobre (Cu) e Ferro (Fe).

Ligas com memória de forma (LMF) NiTi, são de longe, as ligas com efeito memória de forma, mais disponíveis, comercialmente falando, devido à sua elevada capacidade física, mecânica e propriedades funcionais, bem como a sua excelente biocompatibilidade, o qual resultou em número de aplicações médicas interessantes e muitas vezes exclusivas (LUCIAN; 2017).

Ligas com memória de forma (LMF) a base de Cu são comercialmente atraentes devido ao baixo custo dos metais envolvidos no processo de produção e maior temperaturas de transformação. Possuem propriedades interessantes como isolamento de vibração, necessária em algumas aplicações de engenharia. São utilizadas principalmente como: válvulas termostáticas, conectores mecânicos, servomecanismo de embreagem de automóveis, máquinas de calor (turbinas), conectores elétricos, miniaturização e simplificação de circuitos eletro-eletrônicos na robótica, trens de pouso e controladores de flaps de aeronaves e outros. A fratura intergranular, que limita muitas aplicações potenciais, é observado especialmente no Cu-Al-Ni e ligas Cu-Zn-Al. A medida que o tamanho do grão aumenta, a tensão crítica aplicado para iniciar a transformação martensita diminui, nas ligas Cu-Al-Be, Cu-Al-Mn, Cu-Al-Ni e Cu-Zn-Al. Nas ligas Cu-Al-Be e Cu-Zn-Al, a maior tensão de transformação é obtida nos monocristais com cristais bem orientados, e valores menores são obtidos em policristais devido aos diferentes graus de transformação entre grãos diferentes (MONTECINOS, 2015; SILVA, 2013).

Muitas ligas com memória de forma (LMF), como Ni-Ti e Cu-Al-Ni, possuem uma grande variedade de deformações reversíveis devido sua pseudoelásticidade, sendo 8% um valor típico para as ligas NiTi se processado corretamente (MORGAN, 2004; TANAKA, 2010).

2.1.4 LIGAS MEMÓRIA DE FORMA (LMF) BASE DE COBRE (Cu)

As propriedades atrativas das ligas com memória de forma (LMF) tem sido explorado para uma ampla gama de aplicações, como em aplicações sensoriais, médicas, comerciais e outras aplicações industriais. Embora as caras ligas à base de NiTi sejam as mais usadas até agora, ligas de memória de baixo custo baseadas em cobre (Cu) e ligas de memória à base de ferro (Fe) podem ser alternativas (SHAHVERDI, 2016).

Ligas com memória de forma (LMF) com base Cu e entre estas cobre-zinco (Cu-Zn), cobre-alumínio (Cu-Al) e ligas de cobre-estanho (Cu-Sn), com e sem adição ternária,

mostraram potencial devido à sua fabricação relativamente a baixos custos, boa processabilidade, boa memória de forma, excelente condutividade de calor e eletricidade.

Deformações reversíveis devido sua pseudoelásticidade, para (LMF) base Cu ($\pm 5\%$) e Fe ($<5\%$) aproximadamente comparadas com as da liga NiTi (8%), são compensadas pelo menor custo de processamento e facilidade de fabricação e instalações utilizadas para processamento convencional de metais (EVIRGEN, 2012).

No entanto, suas aplicações ainda são limitadas devido às deficiências da estabilidade, fragilidade e resistência mecânica, que estão intimamente relacionadas com a característica da (LMF) à base de Cu, como granulometria grande, anisotropias altamente elásticas, e congregação de fases secundárias ou impurezas ao longo dos limites dos grãos. Foram feitos alguns estudos para superar essas desvantagens, como adições ternárias adequadas, adotando processos alternativos e também otimizar os ciclos de tratamento térmico (DASGUPTA, 2014).

O refinamento de grãos tem sido utilizado como uma técnica para o aprimoramento das propriedades mecânicas e modelares de LMF a base de Cu. A este respeito, o uso de elementos de liga, processamento mecânico e termomecânico, foram explorados para alcançar o refinamento em (LMF) baseados em Cu. O uso de elementos de liga tais como B, Ti, V, Ce, Fe, Co, Be e Zr tem sido o mais representado dessas abordagens, e muitas das investigações mostram que sua presença tem influência sobre as propriedades de microestrutura, transformação e memória de forma das LMF baseados em Cu (ALANEME, 2017).

Atualmente as ligas de memória Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni são as mais disponíveis e usadas em diferentes aplicações práticas úteis. Infelizmente essas ligas à base de Cu são inerentemente frágeis no estado policristalino devido a fratura intergranular, que é principalmente causada por uma alta anisotropia elástica. A anisotropia é mais pronunciada em LMF base de Cu de granulação grande, que geralmente são produzidos em condições de baixa taxa de resfriamento. Isso impõe uma restrição adicional à deformabilidade e aplicabilidade destas ligas. A probabilidade ao fracasso prematuro em LMF base Cu de grão grande, pode ser evitada selecionando condições do processamento adequado ou composição da liga. Para obter requisitos específicos, as ligas também podem ser adequadamente modificadas por elementos de liga selecionados, como adições de quaternários e refino de grão. Foi mostrado que a baixa trabalhabilidade das LMF Cu-Al-Ni causada por fratura intergranular quebradiça pode ser reduzida pelo refinamento

microestrutura através da adição de Co, Mn, Ti ou Zr. Quando Ti ou Zr é dissolvido no fundido, reduz a taxa de crescimento de grãos e refina assim a microestrutura. Com isso tornando os tamanhos de grãos pequenos exibirá uma deformabilidade melhorada. Uma estratégia alternativa para o refinamento de grãos em LMF à base de Cu constitui solidificação rápida. Com a diminuição do tamanho dos grãos, temperaturas de transformação se tornam mais baixos para LMF baseados em Cu. Assim, especialmente as LMF Cu-Al-Ni e Cu-Zn-Al, por exemplo, com tamanhos pequenos de grãos e deformabilidade aprimorada tem sido objeto de pesquisa nas últimas décadas (GUSTMANN, 2016).

2.1.5 LIGA MEMÓRIA DE FORMA Cu – Zn – Al

Ligas à base de Cu-Zn-Al são classificadas em segundo lugar após o Ni-Ti (LOHAN, 2016).

As ligas Cu-Zn-Al (cobre-zinco-alumínio) são as ligas a base de Cu mais estudadas e têm sido exploradas para uso em aplicações como fixadores, molas, acoplamentos e atuadores térmicos onde a utilização de outras ligas seria tecnicamente e economicamente ineficaz. As ligas de Cu-Zn-Al têm uma recuperação de deformação relativamente maior do que as outras ligas de cobre. No entanto, semelhante a outros tipos de ligas à base de Cu, as ligas de Cu-Zn-Al no estado policristalino são fracas, devido à alta anisotropia elástica da fase (austenítica), e apresentam baixa resistência à fratura, fadiga e baixa trabalhabilidade (ALANEME, 2017).

As ligas de Cu-Zn-Al possuem uma memória de forma aproximada até (4-5%) e estabilidade térmica e temperaturas operacionais mais altas. A disponibilidade comercial para a temperatura de transformação varia entre (-180 e +200 °C). O trabalho a quente no ar é bem adequado, enquanto o trabalho a frio é adequado apenas para ligas com baixo teor de alumínio (<6% em peso). A resistência à corrosão das ligas com memória de forma é maior do que outras ligas tradicionais (AL-HASSANI, 2017; BARNWAL, 2018).

A liga de Cu-Zn-Al apresenta uma ótima aplicação na engenharia do ponto de vista do desempenho funcional, exhibe tensões de transformação que excedem o bem conhecido NiTi. Por exemplo, a baixa tensão de transformação para superelasticidade em relação a tensão de cisalhamento. Além disso, ela pode ter alta faixa de temperatura de transformação martensita-austenita reversível (200 °C) em comparação com NiTi, que exhibe seu efeito de

memória de forma abaixo de 100 °C, por causa de sua transformação martensita-austenita reversível nessa faixa de temperatura (ALKAN, 2018; BARNWAL, 2018).

De acordo com Gall (1998) a liga Cu-Zn-Al sob carregamento tensão de compressão, o nível necessário para rapidamente começar macroscopicamente a transformação é 34% maior do que o exigido na tensão de tração.

As ligas de Cu-Zn-Al apresenta alta capacidade de amortecimento, possui o melhor desempenho em relação as outras (LMF) à base de Cu (ALANEME, 2017). Elas são caracterizadas por boas propriedades de memória de forma devido a uma estrutura desordenada CCC estável em alta temperatura chamada fase austenita β . No entanto, as ligas Cu-Zn-Al, são caracterizadas por um teor de alumínio inferior a 5%, cobrem uma boa usinagem a frio e o custo é menor que as tradicionais ligas (LMF) NiTi (DICOCO, 2014)

As ligas Cu-Zn-Al como a maioria das ligas à base de Cu são bastante notáveis pela excelente condutividade térmica e elétrica (AMINI, 2013; SALAZAR, 2005). As ligas à base de cobre são mais resistentes a corrosão do que o cobre não ligado, e possuem melhores usos em ambientes industriais (BABOURI, 2015). Segundo Alanene (2017), a liga de Cu-Zn-Al não modificada, é mais resistente à corrosão que as ligas de Cu-Zn-Al modificadas com B e Fe.

Para Al-Hassani (2017) A taxa de corrosão diminui com o aumento da porcentagem de Zn na (LMF) Cu-Zn-Al devido à formação de filmes passivos estáveis em sua superfície durante a imersão em meios corrosivos.

2.1.6 LIGA MEMÓRIA DE FORMA Cu – Al - Ni

Entre as ligas com memória de forma à base de Cu, as ligas Cu-Al-Ni tem a melhor estabilidade térmica, podendo ser usado em temperaturas mais altas até 200 °C. Portanto, as ligas Cu-Al-Ni estão sendo desenvolvidas para aplicações em alta temperatura devido ao seu potencial para ser usado como sensores e atuadores de temperaturas. Melhor que as ligas Ni-Ti, em que a temperatura máxima de trabalho é até 100 °C e Cu-Zn-Al em que a temperatura máxima de trabalho é de 120 °C. Porém, a liga Cu-Zn-Al revelam melhor ductilidade para aplicações em baixa temperatura em comparação as ligas Cu-Al-Ni. As ligas policristalinas Cu-Al-Ni tem pequena deformação reversível (efeito memorização unidirecional: até 4%, efeito memorizado bidirecional: somente cerca de 1,5%), o que ocorre devido a fratura intergranular em baixos níveis de tensão. As ligas Cu-Al-Ni tem o custo mais elevado que a

liga Cu-Zn-Al, possuem algumas restrições para aplicações industriais devido ao elevado tamanho de grão, alta anisotropia elástica, segregação de contorno de grão, tendência a fratura intergranular, e resistência mecânica limitada, comparado aos outros materiais avançados. Com o uso de processos de solidificação rápida obtém-se menor taxa de crescimento de grãos (microestrutura extremamente pequena), menos segregação e mais homogeneidade, isso aumenta a estabilidade das propriedades mecânicas em temperaturas elevadas e melhora as propriedades magnéticas (AGRAWAL, 2018; ZARE, 2016; TODOROVIC, 2014).

Outra característica importante das LMF Cu-Al-Ni é a necessidade de resfriamento rápido durante o processamento da liga, para garantir a formação da fase martensita metaestável fase β' , responsável pelo Efeito Memória de Forma (EMF). Processos com alta taxa de resfriamento podem ser geralmente empregados não apenas para garantir a formação da fase β' mas também para reduzir eficientemente o tamanho do grão e, portanto, melhorar as propriedades mecânicas (ROMERO, 2018).

O efeito de memória de forma dessas ligas ocorre em uma faixa de composição específica de cerca de 11-14% em peso para alumínio e 3-5% em peso para níquel (SAUD, 2014). Segundo Zare (2016), o acréscimo do teor de alumínio para ligas à base de Cu, é eficaz na melhora da resistência à corrosão quando estas ligas são expostas a uma atmosfera contendo sulfeto ou ambientes de alta temperatura.

Nas ligas (LMF) Cu-Al-Ni a taxa de corrosão na fase austenita é maior que na fase martensita, pois na estrutura austenita a densidade de corrente é maior que na estrutura martensita (AL HASSANI, 2017).

2.1.7 LIGA MEMÓRIA DE FORMA Cu – Al - Be

As ligas memória de forma (LMF) baseado do sistema Cu-Al-Be, em aplicações sísmicas têm sido exploradas, devido à sua superelasticidade confiável a baixas temperaturas. Por exemplo, ligas policristalinas Cu-Al-Be têm uma transformação consideravelmente baixa, M_s da ordem de $-85\text{ }^\circ\text{C}$ (QUIU, 2014).

A adição de elementos tais como Zn, Ni, Be em ligas memória de forma do sistema Cu-Al, tendem a diminuir as temperaturas de transformação martensita (SHIVASIDDARAMIAH, 2017). Por exemplo, a adição de apenas 0,1% em peso de Be à liga reduz a temperatura de transformação de fase da liga em aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$. Isto,

permite a ocorrência de superelasticidade em baixas temperaturas (OLIVEIRA, 2018; PRASHANTHA, 2018).

Geralmente as ligas LMF Cu-Al-Be estão na faixa de 10-12% em peso de Al e 0,4-0,5% em peso de Be. De acordo com Prashantha (2018), A liga Cu-Al-Be com baixo teor de berílio (0,4-0,5%) apresenta um bom efeito de memória de forma, resistência ao desgaste e estabilidade térmica aceitável. O processo de refino de grãos metálicos leva a vários benefícios, como aumento fluidez do metal, uma melhoria da dispersão de partículas e aumentos das propriedades mecânicas. Elementos refinadores de grãos (inoculantes) são frequentemente adicionados com este propósito. A adição de elementos quaternários cromo e zinco (Zn) à liga Cu-Al-Be reduz o tamanho do grão (MACHADO, 2008).

2.1.8 EFEITOS DE ELEMENTOS QUATERNÁRIOS NA LIGA (Cu – Al – Ni)

A mais de 20 anos as ligas à base de cobre com adição de um quarto elemento vem sendo estudadas. Essas ligas, dependendo da composição, apresentam estruturas características de efeito memória de forma.

A adição do **cromo** influencia no crescimento da estrutura martensita e na diminuição nas temperaturas de transformação de fase na liga Cu-Al-Ni (TEXEIRA, 2015; TEXEIRA, 2016).

Segundo Zare (2016) o elemento cromo atua como um refinador de grãos na liga Cu-Al-Ni. A adição de Cr na liga Cu-Al-Ni resulta na melhoria da propriedade de corrosão devido à formação de camada de óxido de Cr_2O_3 passiva estável.

Aumentando a porcentagem de cromo na liga Cu-Al-Ni diminui a porosidade, eleva a dureza e a tensão de compressão (ABDUL, 2017).

Ligas Cu-Al-Ni contendo cromo apresenta uma resistência a corrosão superior as liga de níquel - bronze - alumínio disponíveis comercialmente para construção de hélices de navios, tubulações, etc. Além disso, sua dureza também aumenta. (PARAMESWARAN, 2018).

A adição do **manganês** promove a formação de camadas de óxido com isso que confere uma boa passivação com conseqüente aumento na resistência à corrosão da liga (SAUD, 2014).

O manganês na liga Cu-Al-Ni causa diminuição nas temperaturas de transformação martensita e austenita, também redução no tamanho de grão e dureza (SARI, 2010).

Adicionando o elemento **ferro** na liga Cu-Al-Ni não proporciona um aumento considerável nas temperaturas de transformação martensita-austenita, onde ocorre em aproximadamente 200 °C (YILDIZ, 2013; CANBAY, 2018).

Com adição do ferro na liga Cu-Al- Ni a taxa de corrosão na fase austenita é maior do que a taxa de corrosão na fase martensita, pois ocorre uma maior densidade de corrente na estrutura austenita. E quanto maior teor de ferro na base Liga Cu –Al- Ni de (0,4 a 1,2% em peso de Fe) aumenta taxa de corrosão (ABDUL, 2010).

A adição da **prata** faz o potencial de corrosão (Ecorr) da liga Cu-Al-Ni com memória de forma deslocar para a direção mais nobre de -307,4 para - 277,1 mVSCE com adição de 0,25% em peso de Ag. Sua adição reduz a densidade de corrente, o que confirma a melhoria na proteção contra corrosão. Não existe mudança significativa nas temperaturas de transformação martensita - austenita onde ocorre acima de 200 °C, (SAUD, 2014).

O tamanho do grão da liga Cu-Al-Ni é refinado com adição de elemento **boro**, e as propriedades mecânica são muito melhoradas, como a tração e compressão. A adição do boro não influencia consideravelmente nas temperaturas de transformação (ZHANG, 2018).

De acordo com Abdul (2020), o aumento de boro na liga Cu-Al-Ni leva a uma melhora na resistência a corrosão.

Com adição do **vanádio** as propriedades mecânicas das ligas Cu-Al-Ni-xV também são melhoradas devido ao refinamento do grão (ZHANG, 2018).

Propriedades mecânicas das ligas Cu –Al – Ni – xGa são melhoradas pela adição do elemento **gálio** devido ao refinamento do grão (ZHANG, 2018).

A adição do **nióbio** aumenta a dureza da liga Cu-Al-Ni e ocorre um pequeno aumento nas temperaturas de transformação martensita - austenita onde se inicia acima de 200 °C (CIRAK, 2018).

Até 0,7% de **Titânio (Ti)** na liga Cu-Al-Ni temos um bom refinador de grão, acima de 1% o efeito se reverte. A resistência à corrosão também é melhora com adição de Ti (SAUD, 2014).

A adição de diferentes teores de titânio até Até 0,7% na liga Cu-Al-Ni implica na redução do tamanho de grão (LIMA, 2018).

As temperaturas de transformação de fase são deslocadas para valores mais altos após adição do **Tântalo (Ta)** adicionado na liga Cu-Al-Ni e ocorrem acima de 200 °C. A resistência à corrosão de Cu-Al-Ni-Ta melhora com o aumento da concentração de Ta (SAUD, 2017).

De acordo com KÖk (2019) a densidade de porosidade e o tamanho do grão foram diminuídos pela adição de 2% em peso de Ta ao Cu-Al-Ni, enquanto a temperatura de transformação e a resistência à corrosão foram aumentadas.

A adição de **cobalto (Co)** como o quarto elemento da liga Cu- Al- Ni mostra ser um refinador de grão e melhora a resistência a corrosão (NAJIB, 2019). As temperaturas de transformação martensita-austenita ocorrem acima de 200 °C e tendem a aumentar após a adição de Co (WEE, 2015; SAUD, 2014).

3.1 PREPARAÇÃO DAS LIGAS

Foram produzidas duas ligas, CuAlNi e CuAlNiSi, conforme composição nominal mostrada tabela 1.

Tabela 1 - Composição nominal das ligas CuAlNi e CuAlNiSi

Ligas	Composição em peso (%)				Composição em mol (%)			
	Cu	Al	Ni	Si	Cu	Al	Ni	Si
CuAlNi	82,4	13,8	3,8	---	69,24	27,31	3,46	---
CuAlNiSi	81,58	13,66	3,76	1,0	67,94	21,68	3,38	1,88

Inicialmente foi preparado a liga CuAlNi. Foram previamente pesados 412 g de Cobre (Cu), 69 g de Alumínio (Al) e 19 g de Níquel (Ni) gerando um total de 500 g. Com objetivo de obter 13,8% em peso de alumínio e 3,8% em peso de níquel, conforme tabela acima. A liga CuAlNi-1%Si foi obtida de adicionando 1% silício na liga CuAlNi. Ou seja, foram separados 12,01 g da liga CuAlNi e adicionado 0,1201 g de silício, gerando a liga (Cu-13.8%Al-3.8%Ni)0.99-0.01%Si. Com pretensão de ter 1% de silício em peso na liga CuAlNi, como está listado na tabela acima. As ligas foram fundidas em um forno de indução sob atmosfera ambiente (ao ar) e posteriormente vazadas por gravidade em um molde permanente de aço (figura 3.2 a e b). Foi obtido um lingote nas dimensões de 110x40x20mm. Entretanto, a liga CuAlNiSi foi preparada em forno de indução a vácuo/atmosfera argônio equipado com cadinho de cobre refrigerado a água (figura 3.3). Após a fundição e solidificação da liga CuAlNi ficou com 469,14 g, ou seja, ocorreu uma perda de massa de 6,2% devido a formação de escórias durante a fusão.

Após solidificação as duas ligas foram tratadas termicamente. Este tratamento foi feito em um forno tipo mufla de resistência sob atmosfera ambiente. Todas ligas foram inicialmente submetidas a um tratamento térmico de homogeneização à 850 °C por 3h, com resfriamento lento dentro do forno. Após a homogeneização, as ligas foram solubilizadas a 850 °C durante 40min, seguido de resfriamento em água gelada. As designações das ligas estão mostradas abaixo, conforme composição e tratamento.

- Liga CuAlNi homogeneizada por 3h: CAN-H.
- Liga CuAlNi solubilizada 40 min a 850 °C e temperada em água gelada: CAN-T.

- Liga CuAlNiSi homogeneizada por 3h: CANSi-H.
- Liga CuAlNiSi solubilizada 40 min a 850 °C e temperada em água gelada CANSi-T.



Figura 3.2 (a-b) - Forno de indução e vazamento das ligas CuAlNi em molde permanente.



Figura 3.3 - Forno de indução a vácuo equipado com cadinho de cobre refrigerado onde foi processado a CuAlNiSi.

3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As caracterizações da microestrutura das quatro amostras, designadas acima, foram realizadas empregando microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-x. Nesta etapa, procurou-se verificar a composição química das ligas bem como, apontar a influência da adição de silício nas temperaturas de transformação, no tamanho de grãos e nas relações de fases formadas. O principal alvo destas investigações foi deixar evidente qual o papel da adição do silício nas características da liga Cu-Al-Ni. Os seguintes equipamentos foram usados: Microscópio ótico Zeiss Axiomet, microscópio eletrônico de varredura QUANTA 450 equipado com sistema de análise química Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) Bruker XFlash 630M. As análises cristalográficas para determinação das mudanças na estrutura cristalina e identificação das fases presentes nas amostras foram realizadas com equipamento Difratômetro de raio- X D2 Phaser da Bruker, com os seguintes parâmetros: Potência de 20 KVA, tensão de 30 kV, corrente de 10 mA e utilizando a radiação α do cobre como fonte de radiação. Ângulo de varredura de 20° a 100°, velocidade de 2°/min e passo de 0,02°.

Os ensaios de calorimetria diferencial de varredura tiveram como finalidade determinar e obter as curvas de diferença de energia em função da temperatura, com isso fornecendo as temperaturas de transformações martensita e austenita. Para esta análise foi utilizado o equipamento DSC-60 da Shimadzu.

3.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

As ligas CAN-H, CAN-T, CANSi-H e CANSi-T, com superfície polidas, foram moldados em resina epóxi ligados a um fio de cobre para um teste eletroquímico. O teste foi realizado a 20 °C ao ar livre em um copo célula contendo 100 mL de solução de NaCl com PH 7,0, usando um Potenciostato/galvanostato (AUTOLAB). A figura 3.4 mostra a célula eletroquímica. Antes dos ensaios de corrosão, as amostras foram caracterizadas quanto a sua rugosidade superficial usando um perfilômetro de alta resolução.



Figura 3.4 - Célula eletroquímica do ensaio de corrosão.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A Tabela 2 apresenta o resultado da análise química via EDS das ligas CuAlNi e CuAlNiSi no estado bruto de fusão, homogeneizadas durante três horas e após tratamento de têmpera.

Tabela 2 - Composição química das ligas CuAlNi e CuAlNi-Si em diferentes condições de tratamento térmico obtidas por EDS.

Composição química em % em peso				
	Cu	Al	Ni	Si
CAN- H	83,55	12,66	3,80	--
CAN-T	83,63	12,89	3,48	--
CANSi-H	81,91	13,31	3,93	0,86
CANSi-T	82,57	12,72	3,84	0,87

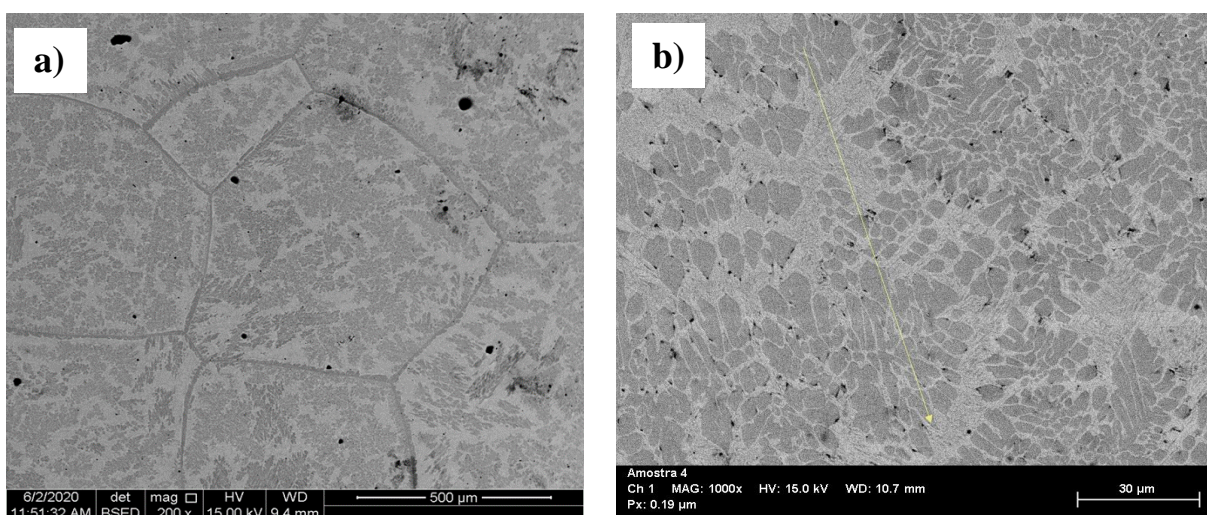
Composição química em % atômico				
CAN-H	71,12	25,38	3,5	--
CAN-T	71,02	25,78	3,2	--
CANSi-H	68,58	26,24	3,56	1,63
CANSi-T	69,59	25,25	3,50	1,66

A composição química medida é bastante próxima da composição nominal da liga. Houve apenas uma pequena perda de alumínio devido, muito provavelmente, a oxidação durante a fusão.

As figuras abaixo da seção 4.1.1, mostram as microestruturas das ligas no estado bruto de fusão e após o tratamento de homogeneização. Esta etapa é de extrema importância visto que estas ligas não tem refinadores de grão. Assim, durante a homogeneização, tem-se a microestrutura submetida a mecanismo de crescimento de grão. Inicialmente são abordadas as ligas sem adição de silício.

4.1.1 MICROESTRUTURA DA LIGA Cu-13.8Al-3.8Ni

A figura 4.1 (a-c) mostra a microestrutura da liga CuAlNi no estado bruto, após a solidificação.



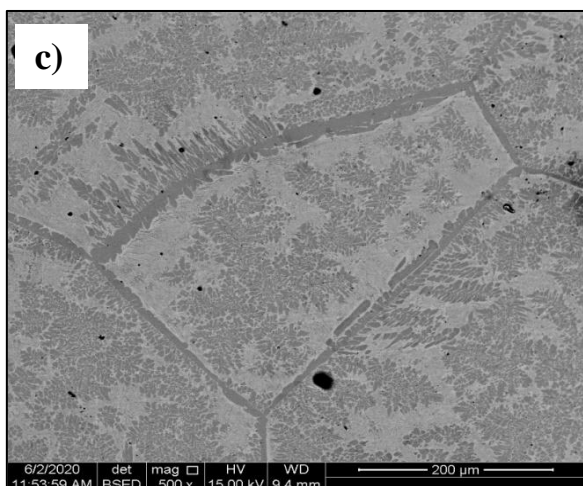


Figura 4.1 (a-c) - Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida com detector BSE da liga Cu-13.4Al-3.8 Ni no seu estado bruto de fusão.

Estas imagens foram obtidas com detector BSE. Assim, as áreas mais claras têm maiores concentrações de elementos de alto peso atômico, no presente trabalho é o cobre. Observa-se claramente a presença de duas fases, uma fase clara e outra escura. O tamanho médio de grão é da ordem de 550 μm , o que equivale aos valores reportados na literatura. A microestrutura obtida por microscopia ótica também evidencia resultados semelhantes, como mostra as figuras 4.2.

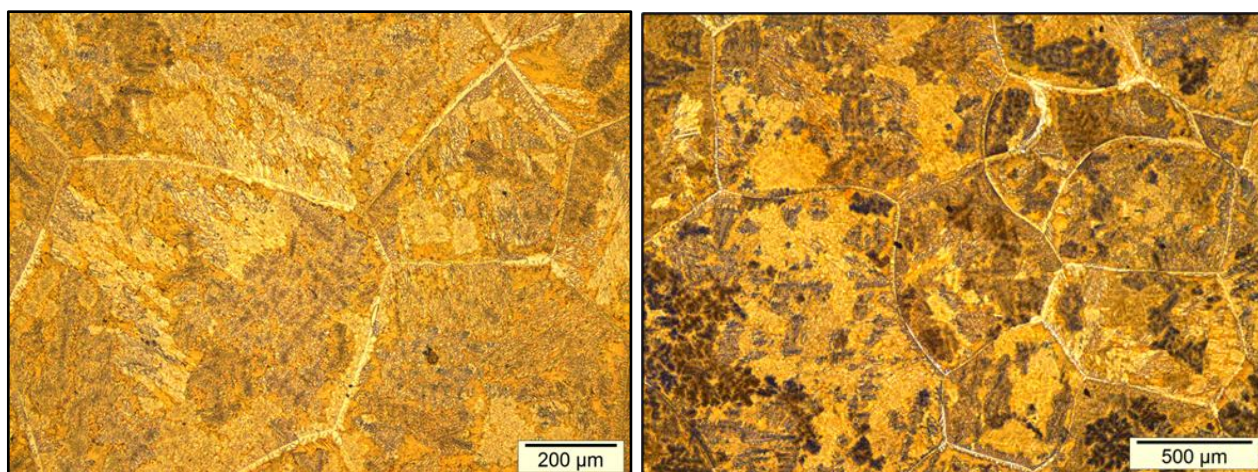


Figura 4.2 - Imagens obtida por microscopia ótica da liga CuAlNi no seu estado bruto de fusão.

Fica bastante evidente nestas imagens que o tamanho médio de grão é da ordem de 550 μm . Estas ligas foram posteriormente temperadas como mostra as imagens de

microscopia ótica nas figuras 4.3 (a) e (b) e figura 4.4. Observa-se claramente as presenças de agulhas e placas típicas da fase martensita.

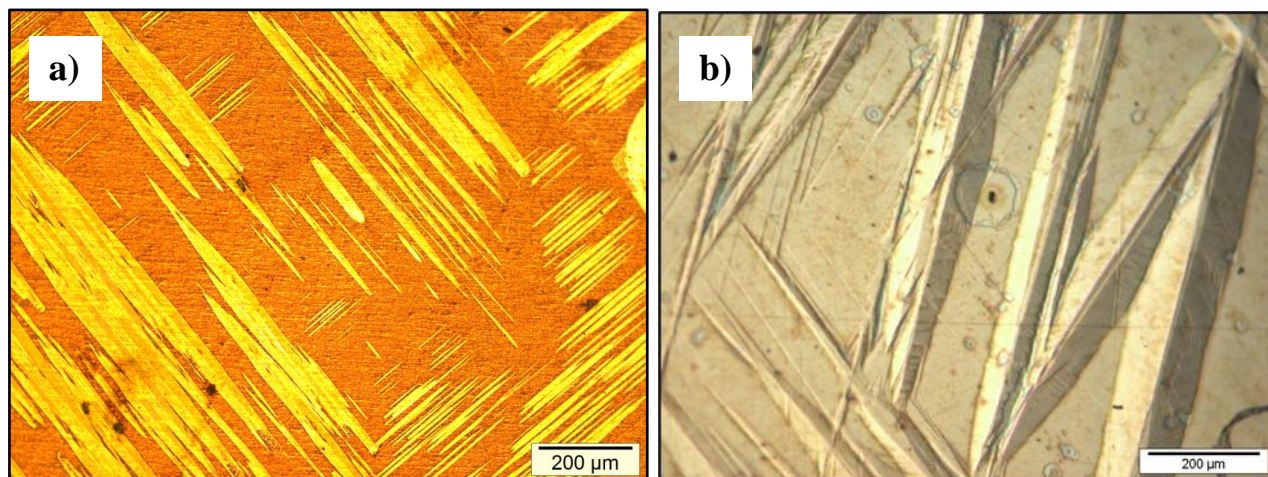


Figura 4.3 (a–b) - Imagens obtida por microscopia ótica da liga CuAlNi Homogeneizada durante 3h e solubilizada durante 40 min temperada posteriormente.

Assim sendo, na temperatura ambiente, a liga CuAlNi temperada tem uma estrutura predominantemente formada por fase martensita.

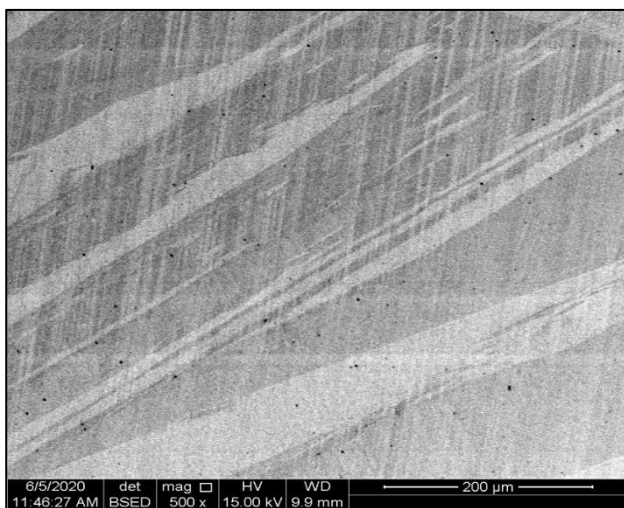
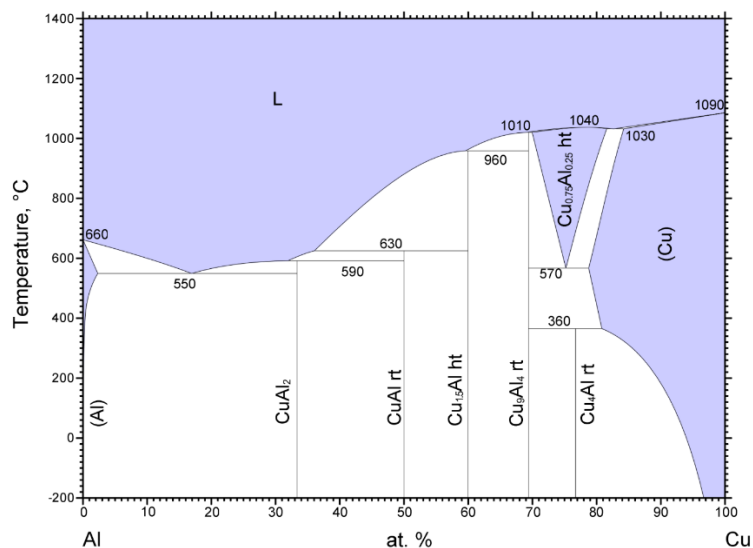


Figura 4.4 - Imagem obtida por microscopia eletrônica da liga CuAlNi solubilizada durante 40 min e temperada. Observa-se agulhas da fase martensita.

Estas análises mostram que no seu estado bruto de fusão temos a presença de duas fases. Pelo diagrama binário de Cu-Al, estas fases são a fase alfa rica em cobre (Cu) e fase γ_2 (Cu_9Al_4) Este diagrama está mostrado na figura 4.5.



© ASM International 2006. Diagram No. 904228

Figura 4.5 - Diagrama binário da liga Cu-Al (CHEMISTRY, 2015).

A composição da liga CuAlNi está próxima ao ponto eutetóide a 570 °C, a qual corresponde a uma composição de 75at%Cu e 25%atAl. A fase Cu₉Al₄, tem uma estrutura cubica ordenado tipo CsCl, a qual é bastante frágil. Sua presença é desejada em ligas de CuAlNi. O efeito da adição no níquel pode ser visualizado no diagrama pseudo-binário abaixo. Neste diagrama, tem uma seção de um diagrama ternário para 3.8% de níquel.

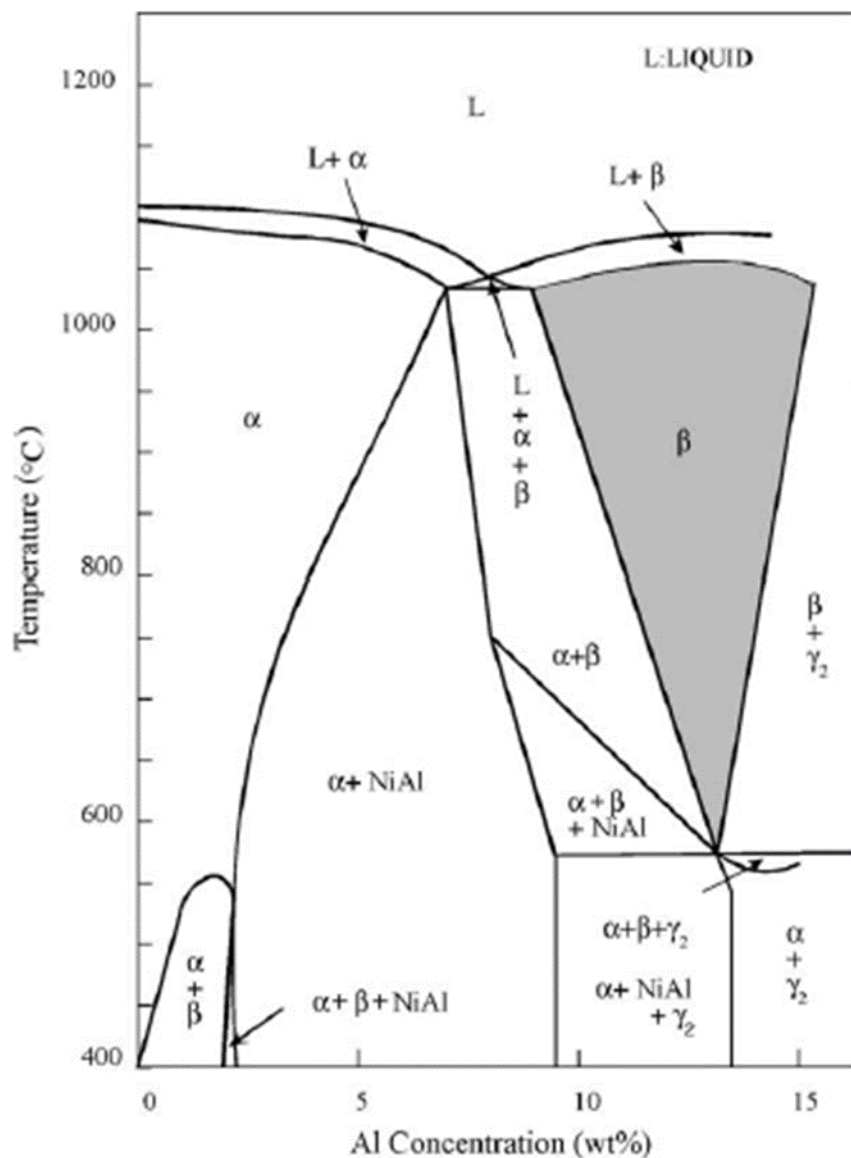


Figura 4.6 - Diagrama de fase pseudobinário da liga Cu-Al com 4% de níquel (G. LOJEN, 2005).

Neste caso, o ponto eutetóide corresponde a 13.8% de alumínio (27% atômico). Ou seja, a adição de níquel desloca o eutetóide em direção a fase Cu_9Al_4 . Portanto, níquel tende a aumentar a fração da fase Cu_9Al_4 durante a reação de decomposição eutetóide. Porém, por outro lado, durante resfriamento rápido a presença de níquel dificulta a formação da fase Cu_9Al_4 . O níquel dificulta a difusão de Cu e Al para formação desta fase.

4.1.2 MICROESTRUTURA DA LIGA Cu-13.6Al-3.7Ni-1.0Si.

Nesta etapa busca-se investigar o efeito do silício na microestrutura, nas temperaturas de transformação e na resistência a corrosão.

As figuras 4.7 (a-b) e 4.8 (a-b) mostram as microestruturas das ligas obtidas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura da liga CuAlNiSi.

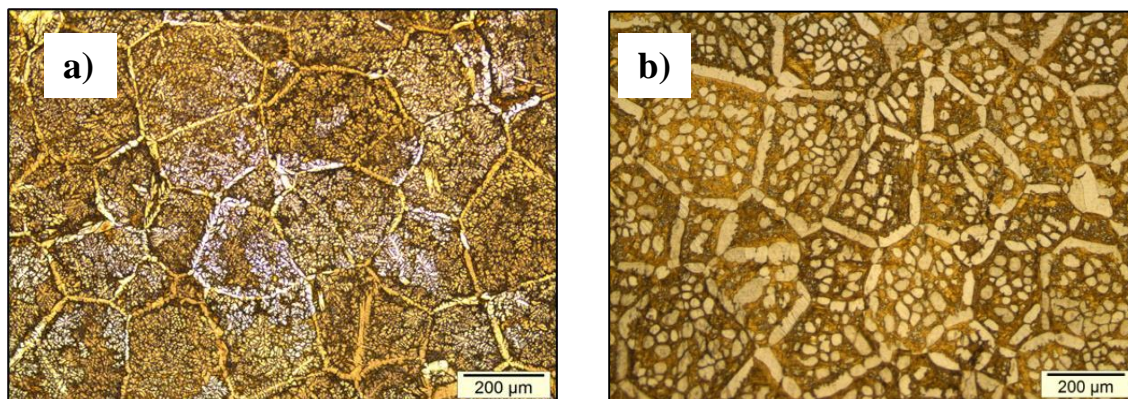


Figura 4.7 - Imagens obtida por microscopia ótica da liga CuAlNi-Si no seu estado bruto de fusão (a) e (b) solubilizada durante 40 min e temperada.

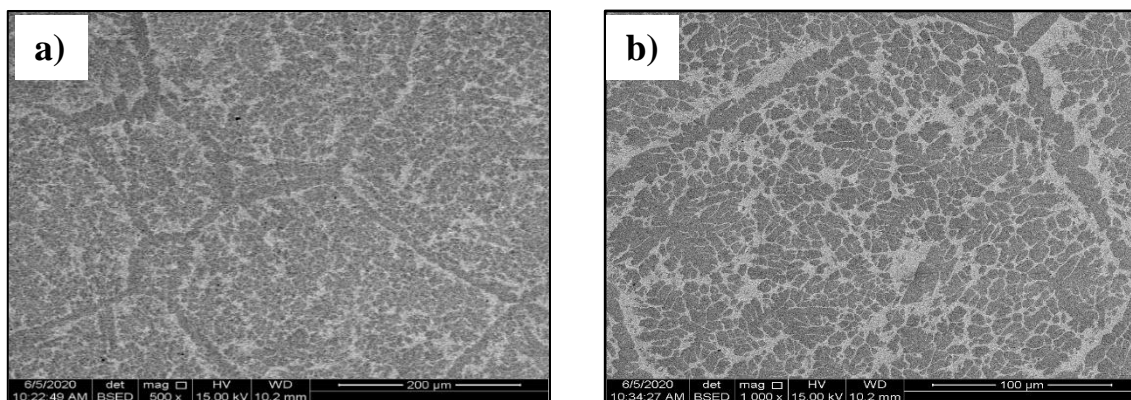


Figura 4.8 - Imagens obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga CuAlNi-Si no seu estado bruto de fusão.

As imagens mostram claramente a presença de duas fases, que são (Cu) alfa e γ_2 (Cu_9Al_4) e também que a adição de silício leva a uma substancial redução no tamanho médio de grão. As ligas CuAlNi tinham um tamanho médio de 550 μm enquanto que a liga CuAlNi-Si, tem um tamanho médio em torno de 250 μm . Isto fica mais evidente nas imagens obtidas por microscopia ótica. O silício, em baixas concentrações são forma intermetálicos com alumínio e entra em solução sólida com o Cu.

As fases presentes no estado bruto de fusão foram analisadas quanto a sua composição química através de mapeamento das concentrações dos seus elementos constituintes. Este resultado está mostrado na figura 4.9. Observa-se a formação de uma estrutura dendrítica típica de fundição, com a formação de duas fases uma escura e outra mais clara. As fases se diferem quanto a concentração de níquel e alumínio. Onde a fase escura é levemente mais rica em alumínio e níquel. A tabela abaixo mostra a composição da fase clara e escura obtida por EDS (média de 7 pontos).

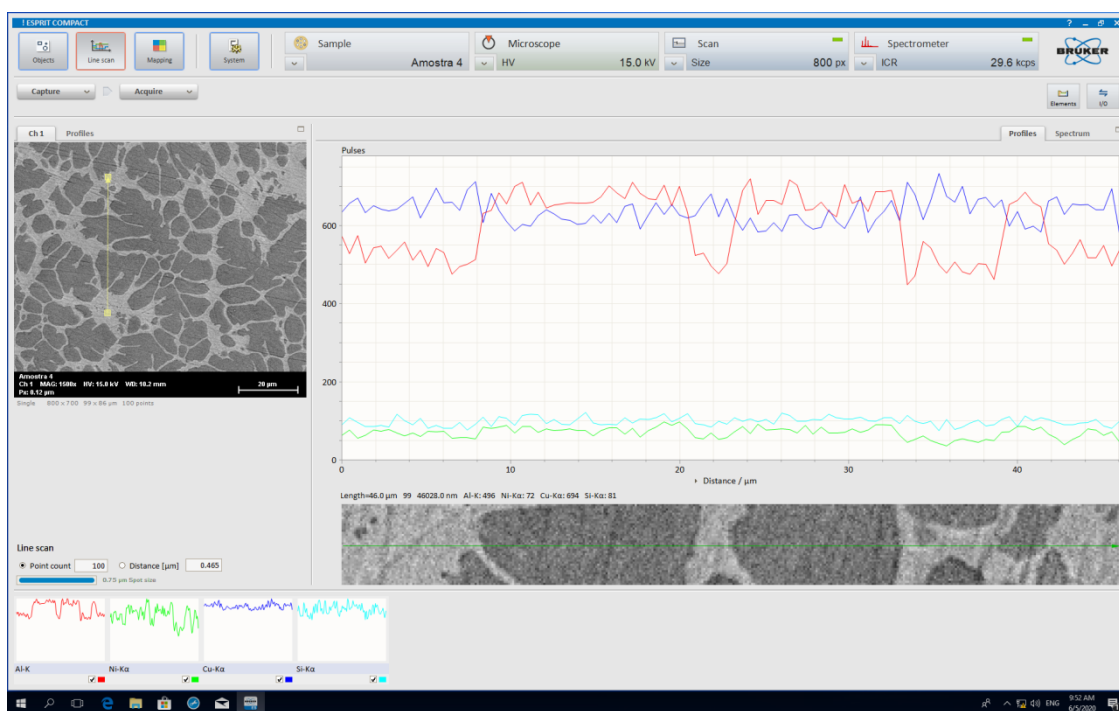


Figura 4.9 - Mapeamento dos elementos Cu, Al, Ni e Si da amostra CuAlNiSi no seu estado bruto de fusão.

Tabela 3 - Composição elemental dos constituintes das fases claras e escura da liga CuAlNiSi no estado bruto de fusão.

Ligas / Fases	Al	Ni	Cu
CANSi- fase clara- (Cu)	22,13	2,91	74,96
CANSi -fase escura (Cu ₉ Al ₄)	29,07	4,18	66,74

Deste resultado, pode-se afirmar que a fase escura é fase Cu₉Al₄ e fase clara é a fase alfa (Cu). O que está de acordo com os diagramas binário mostrado acima.

Após o tratamento de homogeneização seguido de têmpera a quantidade relativas da fase alfa e fase gama, são totalmente alteradas. Isto pode ser visto qualitativamente nas microestruturas usados para mapeamento dos elementos nas figuras 4.10 e 4.11(a-b).

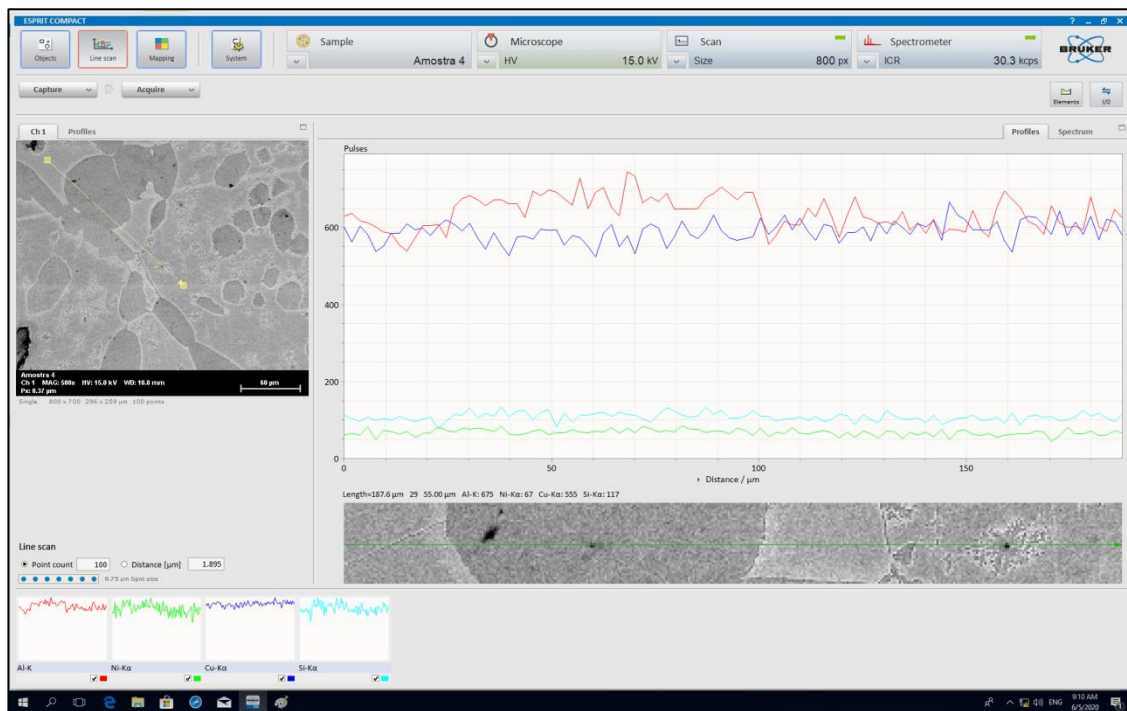


Figura 4.10 - Mapeamento do Cu, Al, Ni e Si da amostra CuAlNiSi depois de homogeneizada durante três horas, seguido de têmpera.

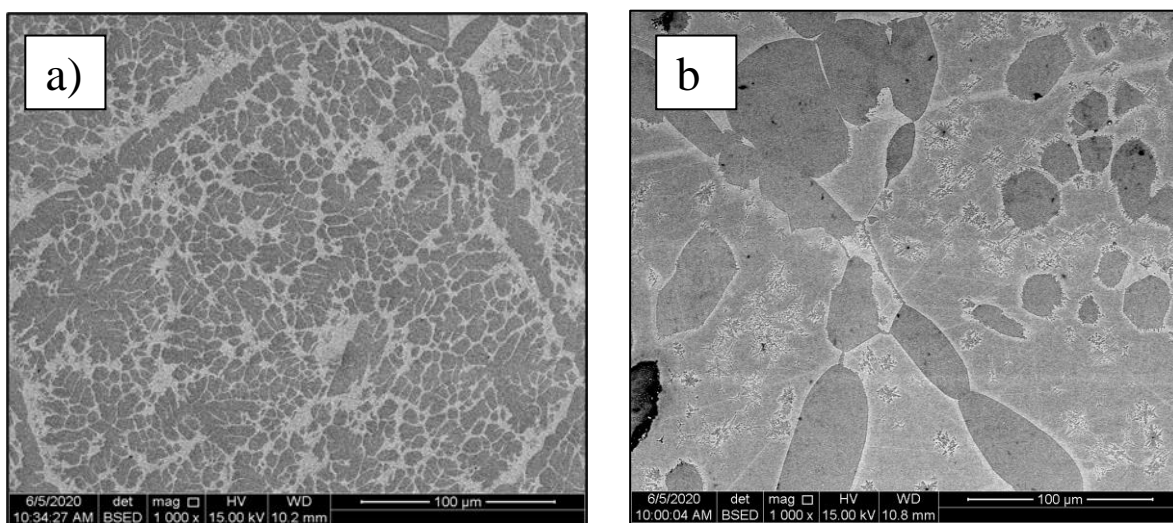


Figura 4.11 - Imagens da liga CuAlNiSi (a) bruta de fusão e (b) após tratamento de homogeneização seguido de têmpera.

O efeito do tratamento de homogeneização seguido de tempera pode ser visualizado pelo resultado de mapeamento mostrado acima. A quantidade de fase rica em cobre (regiões claras), fase beta ou austenita, aumenta consideravelmente. Esta fase que será responsável pela formação da martensita durante o resfriamento.

Os resultados de mapeamento mostram que o silício está distribuído uniformemente por ambas as fases. Ou, devido ao seu baixo percentual, este elemento não pode ser detectado pelo mapeamento de raios-x. Da mesma forma, como discutido anteriormente, a fase clara é rica em cobre como mostram os resultados. Desta forma a fase clara é a fase alfa e a fase escura a fase gama. Estas fases são formadas durante a decomposição de uma reação eutetóide do sistema Cu-Al. O que podemos afirmar até o presente resultado é que a adição do silício tende a reduzir o tamanho médio de grão.

A identificação precisa destas fases podem ser vistas pelos resultados dos difratogramas de raios-x das ligas CuAlNi bruta de fusão e CuAlNi temperada, mostradas respectivamente nas figuras 4.12, 4.13. E figura 4.14 mostra o difratograma da liga CuAlNiSi no estado bruto de fusão e temperado.

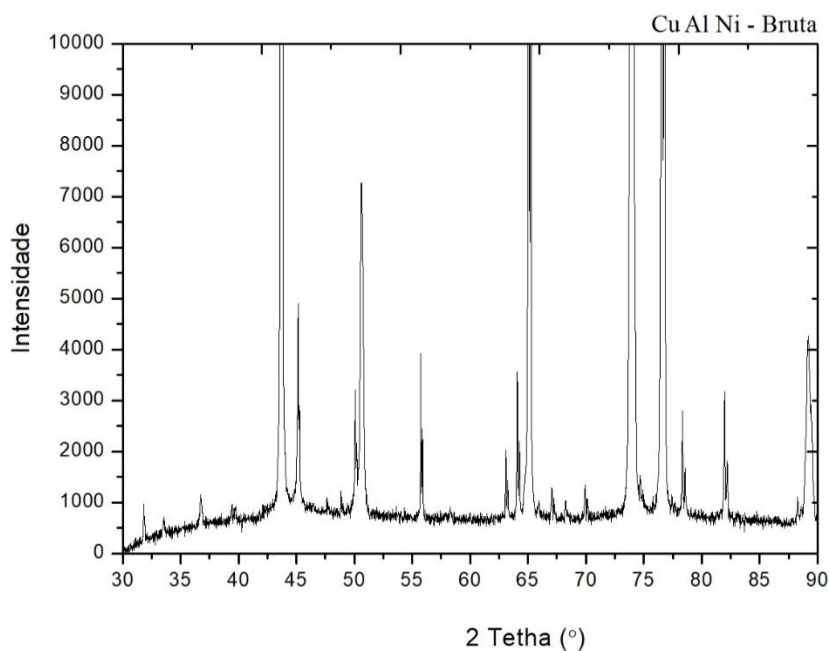


Figura 4. 12 - Difratograma da liga CuAlNi no estado bruto de fusão.

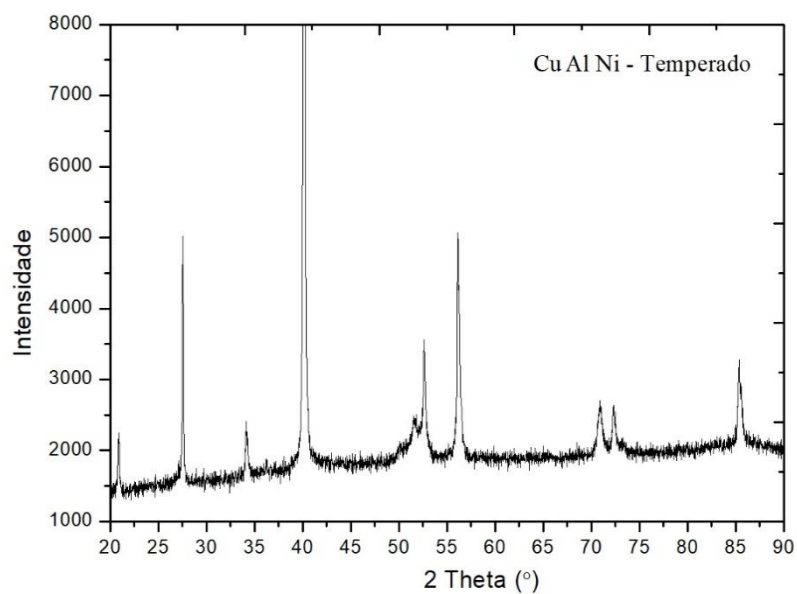


Figura 4.13 - Difratoograma da liga CuAlNi no estado temperado, após 3h de homogeneização, picos predominantes da fase martensítica 18R.

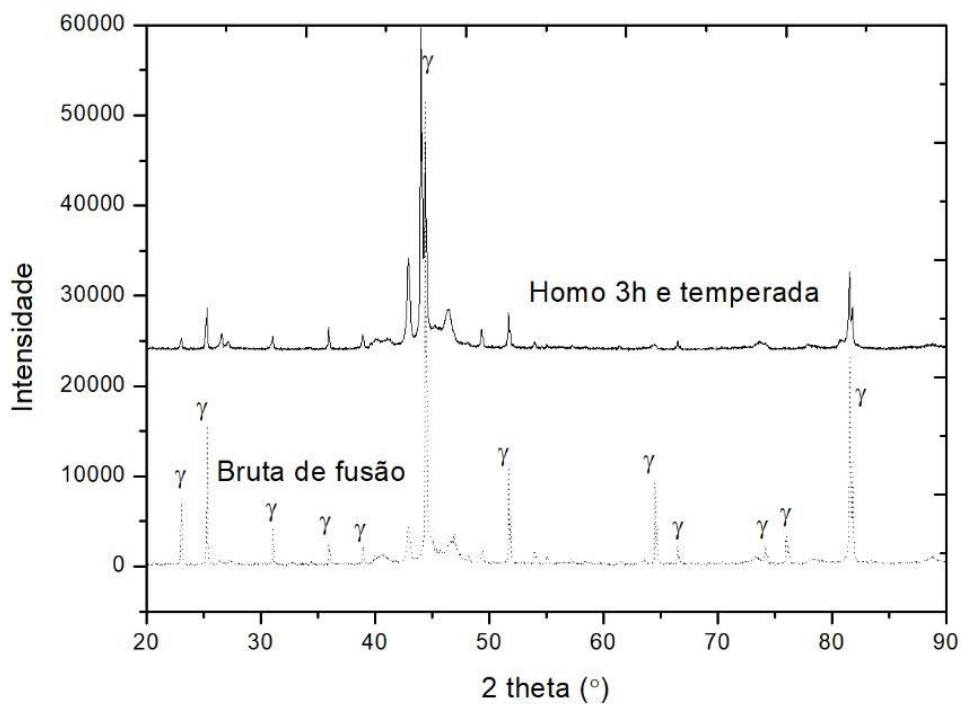


Figura 4.14 - Difratoograma de raios-x da liga CuAlNiSi no estado bruto de fusão e também no estado temperado.

Os difratogramas mostram que CuAlNi temperada apresenta os picos característicos da martensita 18R. Isto está conforme os dados da microestrutura discutida anteriormente onde a liga é predominantemente martensita a temperatura ambiente. Por outro lado, quando o silício é adicionado observa-se que a microestrutura é formada pela fase γ (CuAl₄), que é uma fase cubica ordenada. Durante o tratamento de homogeneização por três horas leva a redução das intensidades da fase gama, como por ser visto na figura 4.14. Porém, a presença desta fase ainda é acentuada. Estes resultados indicam que as três horas de tratamento são ainda insuficientes para eliminar totalmente a presença desta fase. Salientamos que ela é frágil e não desejável.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA

As temperaturas de transições de fases das composições CuAlNi e CuAlNiSi, todos temperados em água gelada foram avaliados utilizando o DSC, o resultado está mostrado nas figuras 4.15 e 4.16. Os picos exotérmicos são da transformação da martensita e o pico endotérmico durante o aquecimento são da austenita. As temperaturas características desta transformação estão mostradas na tabela 4.

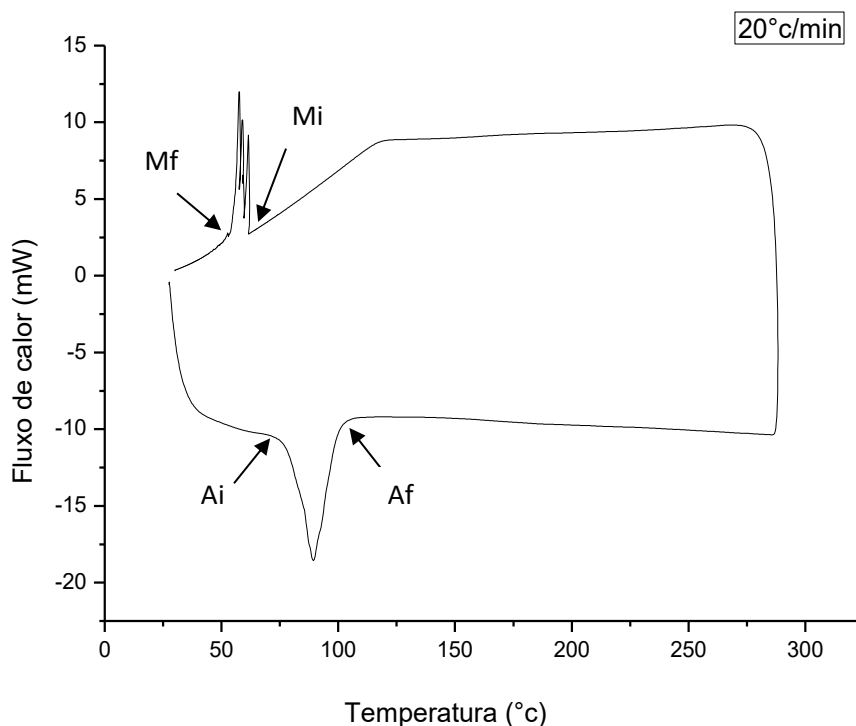


Figura 4.15 - Análise térmica por DSC da liga CuAlNi temperadas com água gelada.

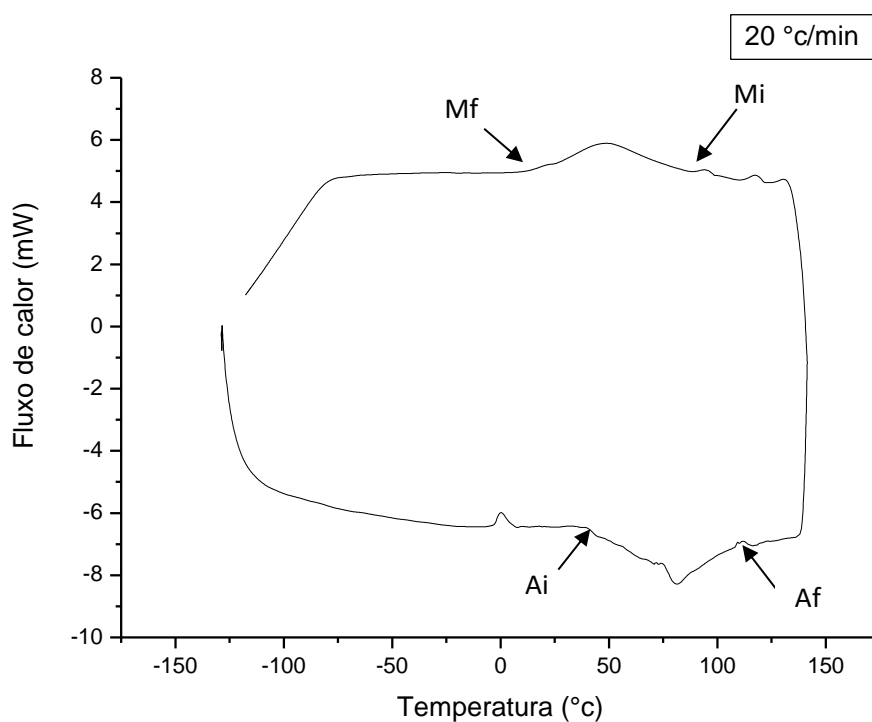


Figura 4.16 - Análise térmica por DSC da liga CuAlNiSi temperadas com água gelada.

Tabela 4 - Temperatura de transformação de Cu-Al-Ni SMA com e sem adição de Si.

Ligas	Temperaturas de transformações °C			
	Ai	Af	Mi	Mf
CuAlNi	74	105	65	55
CuAlNiSi	40	113	90	15

Pode-se observar que a formação das fases martensita e austenita se dá a temperaturas bastantes próxima com a adição de silício. Ou seja, quando o 1% de silício é adicionado não ocorre uma mudança significativa nas temperaturas de transformações da liga CuAlNi.

4.3 ANÁLISE CORROSÃO

A Figura 4.17 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas para LMF CuAlNi, CuAlNi-Temperado, CuAlNiSi, CuAlNiSi-Temperado. Exposto em solução de NaCl a 3,5% com PH 7,0. Os resultados experimentais mostra a ordem crescente de potencial

de corrosão $\text{CuAlNi} (-0,46) < \text{CuAlNi - Temperado} (-0,39) < \text{CuAlNiSi} (-0,38) < \text{CuAlNiSi - Temperado} (-0,34)$.

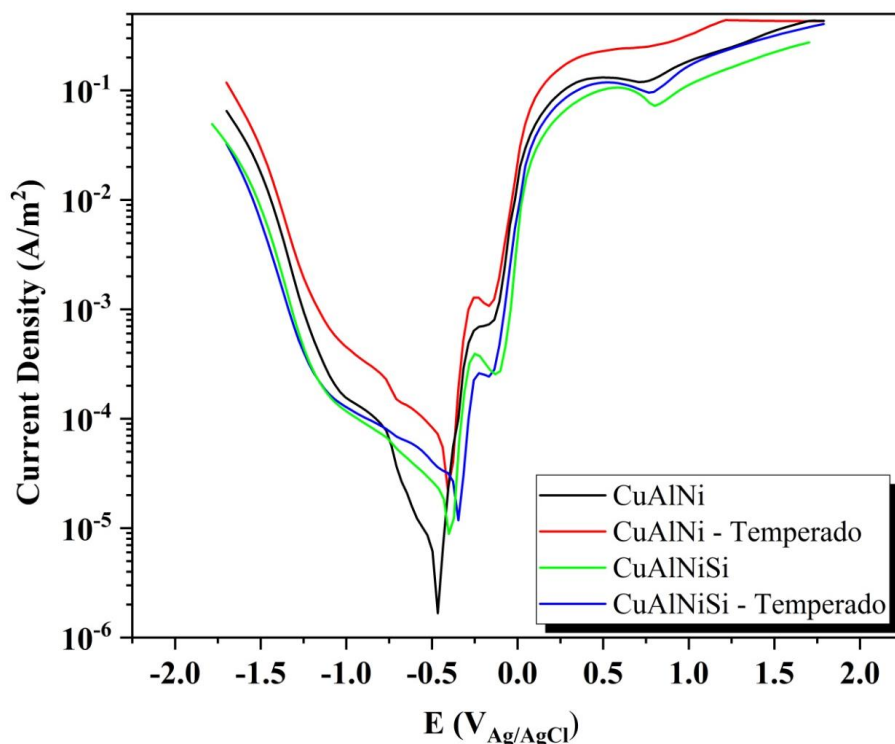


Figura 4.17 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para LMF CuAlNi, CuAlNi-Temperado, CuAlNiSi, CuAlNiSi-Temperado. Exposto em solução de NaCl a 3,5%.

Houve também uma diferença na densidade da corrente das ligas. Verifica-se que a liga mãe CuAlNi teve a curva do potencial de corrosão deslocado para valor mais positivo e aumentou a densidade de corrente de $3,4376 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ para $0,0001028 \text{ A/cm}^2$ quando o mesmo foi temperado. Depois ao adicionar silício (Si) CuAlNiSi, ocorreu também um deslocamento da curva para valores positivos mas houve uma diminuição da densidade de corrente ($4,5204 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) em comparação a liga mãe temperada. A adição de silício e têmpera também mostrou tendências semelhantes com destaque para a menor densidade de corrente encontrada $2,9631 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

A Tabela 5 mostra os parâmetros eletroquímicos das ligas CuAlNi, CuAlNi-Temperado, CuAlNiSi e CuAlNiSi-Temperado em solução de NaCl a 3,5% no teste de polarização (ensaio de corrosão).

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos das ligas CuAlNi, CuAlNi-Temperado, CuAlNiSi e CuAlNiSi-Temperado em solução de NaCl a 3,5% no teste de polarização.

<i>Test results at 25 °C</i>						
Sample	E_{corr} (V _{Ag/AgCl})	Passivation Domain E_p – OCP (V _{Ag/AgCl})	I_{corr} (A/cm ²)	Corrosion Rate (mm/year)	β_a (V/dec)	B_c (V/dec)
<i>CuAlNi</i>	-0,46022	0,3246	3,4376E-05	0,65693	0,26876	0,4813
<i>CuAlNi – Temperado</i>	-0,39628	0,2597	0,0001028	1,9645	0,27226	0,61541
<i>CuAlNiSi</i>	-0,38848	0,2881	4,5204E-05	0,76954	0,35496	1,0259
<i>CuAlNiSi – Temperado</i>	-0,33761	0,20196	2,9631E-05	0,50443	0,14491	0,80101

Os resultados da taxa de corrosão revelam que a liga mãe CuAlNi possui uma taxa de corrosão de 0,65 mm/ano sem a têmpera. Já o mesmo material com a têmpera subiu de 0,65 para 1,96 mm/ano, demonstrando que esse processo térmico fragilizou o material em termos de resistência a corrosão. Comparando a liga mãe CuAlNi com a liga CuAlNiSi ambos sem têmpera possuindo taxas de corrosão de 0,65 mm/ano e 0,76 mm/ano respectivamente, nota-se que a adição de silício não melhorou as propriedades de corrosão sem tratamento térmico, porém a liga CuAlNiSi é melhor em relação a liga mãe com têmpera, onde a taxa baixou de 1,96 para 0,76 mm/ano. Já a liga CuAlNiSi – Temperado obteve o menor valor da taxa de corrosão com 0,50 mm/ano, concluindo que a adição de silício (Si) e o tratamento térmico melhorou o desempenho do material em relação a resistência a corrosão. Logo a ordem crescente da taxa de corrosão ficou CuAlNiSi – Temperado (0,50) < CuAlNi (0,65) < CuAlNiSi (0,76) < CuAlNi – Temperado (1,96). Isso também é demonstrado no I_{corr} (A/cm²) em que a maior densidade de corrente foi a do CuAlNi – Temperado (0,0001028 A/cm²) com isso ocorrendo uma maior polarização anódica e maior degradação do material por corrosão. Já o CuAlNiSi – Temperado com a menor densidade de corrente (2,96 A/cm²) obteve uma menor polarização anódica logo menor degradação do material por corrosão.

É importante apontar que a adição de silício nas ligas diminuiu a taxa de corrosão. Segundo Saud (2014) a alta resistência à corrosão da liga Cu - Al está relacionada à formação de um filme duplex contendo ambos Cu_2O e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como camada interna e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como uma camada porosa externa.

A adição de Si na LMF temperada CuAlNi diminuiu a polarização anódica tendência ao melhorar desempenho da polarização catódica. Foi relatado também que o refinamento de grãos é um fator essencial na determinação do comportamento de corrosão da liga. Neste estudo, uma adição de Si na liga CuAlNi leva a melhoria na compacidade e estabilidade do filme passivo, resultando em melhoria significativa da resistência à corrosão. Muito provavelmente o silício deve formar outros óxidos complexos mais estáveis com Cu e Al.

4.4 PERFILOMETRIA

As imagens topográficas das texturas superficiais das ligas memória de forma CuAlNi, CuAlNi-Temperado, CuAlNiSi e CuAlNiSi-Temperado, antes e após a corrosão (perfil de rugosidade), estão ilustradas nas figuras 4.18 – 4.25.

De acordo com as imagens obtidas antes da corrosão, observa-se que as ligas temperas apresentaram menor amplitude total do perfil de rugosidade (distância entre o maior pico e o vale mais profundo) (0,18 μm e 0,44 μm) CuAlNi e CuAlNiSi respectivamente, em comparação com as ligas não temperadas (1,64 μm e 0,75 μm) CuAlNi e CuAlNiSi respectivamente. Isso indica que o tratamento térmico para obtenção da martensita influenciou na amplitude total do perfil de rugosidade.

As imagens dos perfis de rugosidade dos sistemas-aço após a corrosão evidenciam a variação da textura superficial destes sistemas devido à corrosão. A liga CuAlNi-Temperado apresentou maior variação da amplitude total do perfil (de 0,18 μm para 28,3 μm) das ligas confirmando que esse material apresentou a maior degradação por corrosão. Já as ligas CuAlNi e CuAlNiSi-Temperado com variação da amplitude total do perfil (de 1,64 μm para 16,2 μm) e (de 0,44 μm para 20,2 μm) respectivamente. Apresentaram ser mais uma vez matérias mais resistentes a corrosão.

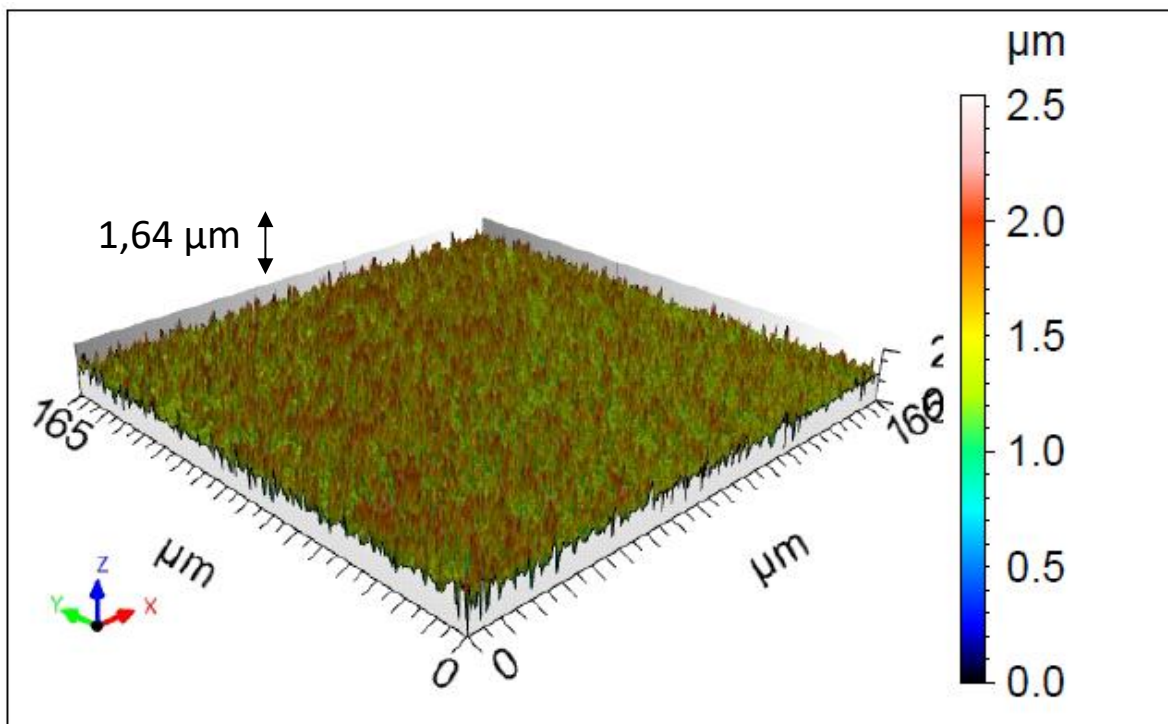


Figura 4.18 - Perfil de rugosidade da liga CuAlNi antes da corrosão.

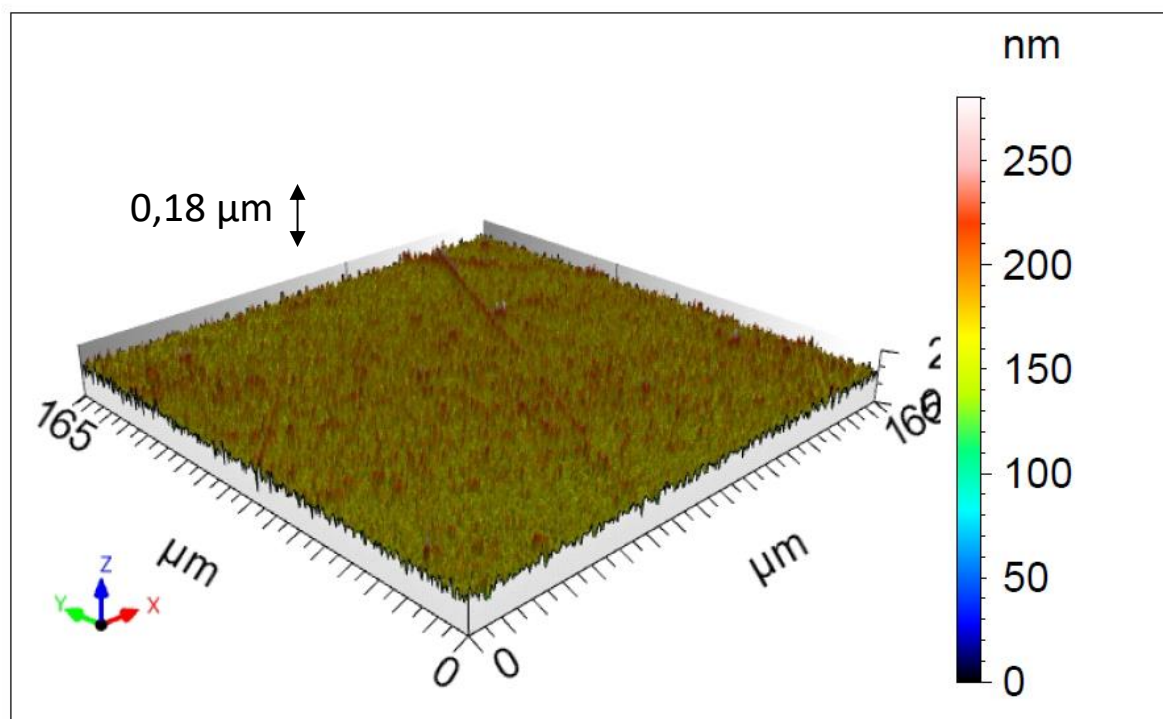


Figura 4.19 - Perfil de rugosidade da liga CuAlNi-Temperado antes da corrosão.

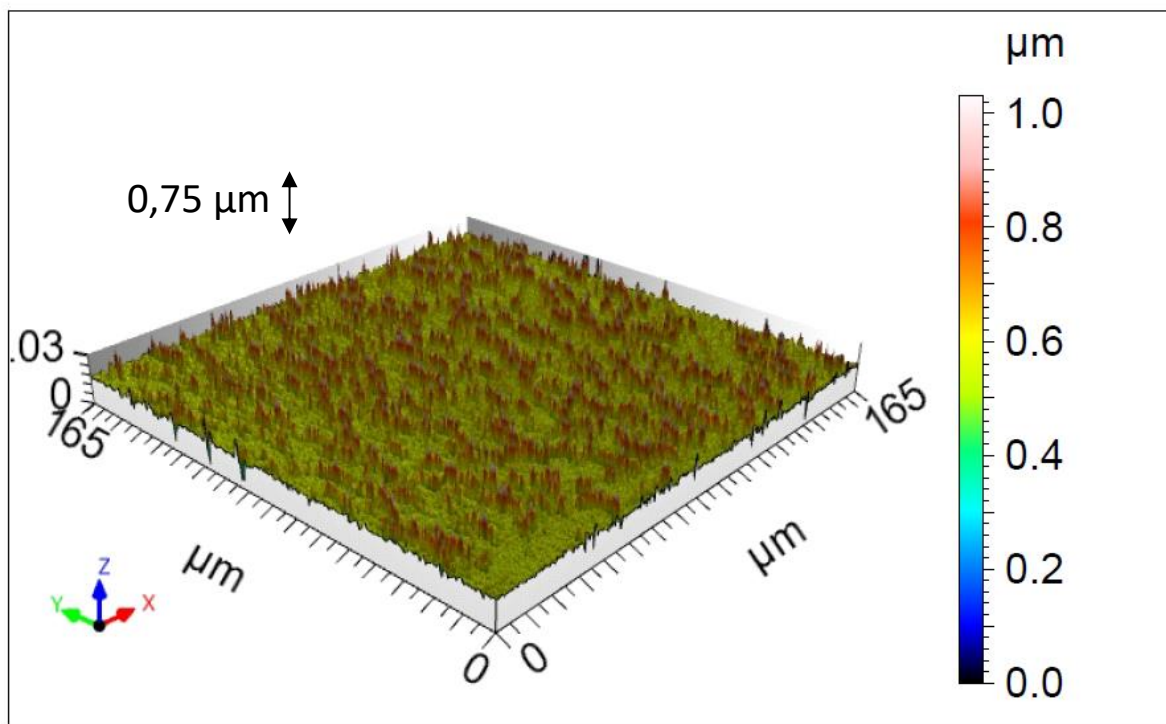


Figura 4.20 - Perfil de rugosidade da liga CuAlNiSi antes da corrosão.

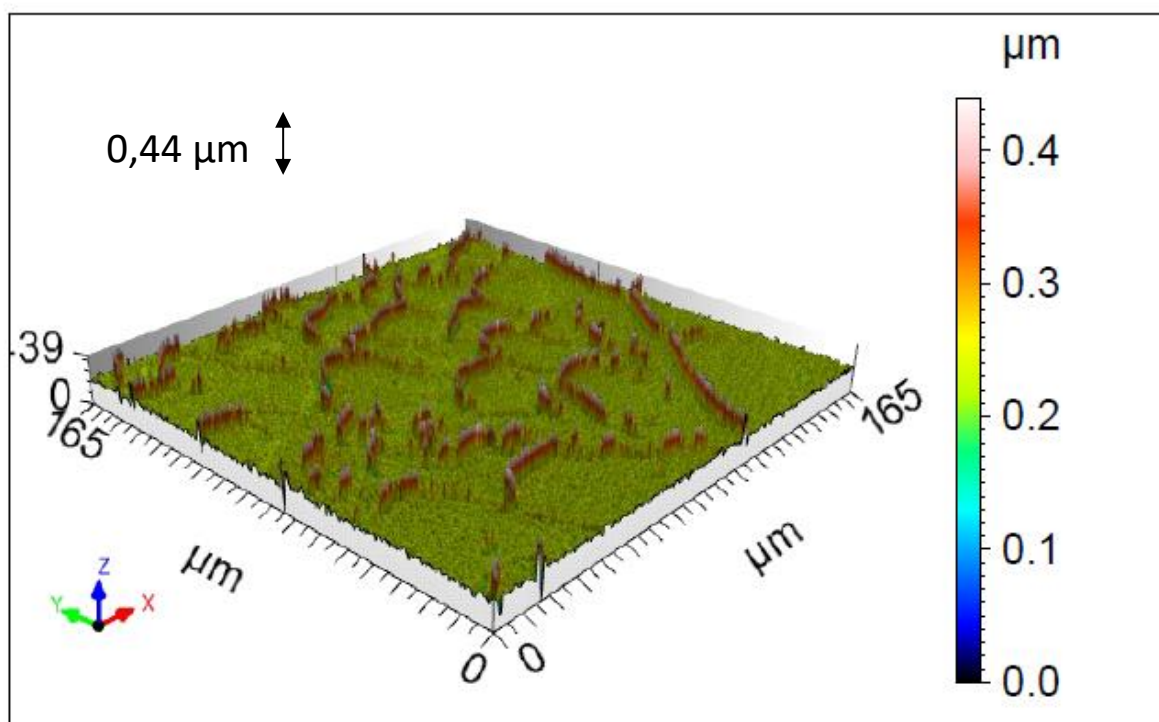


Figura 4.21 - Perfil de rugosidade da liga CuAlNiSi - Temperado antes da corrosão.

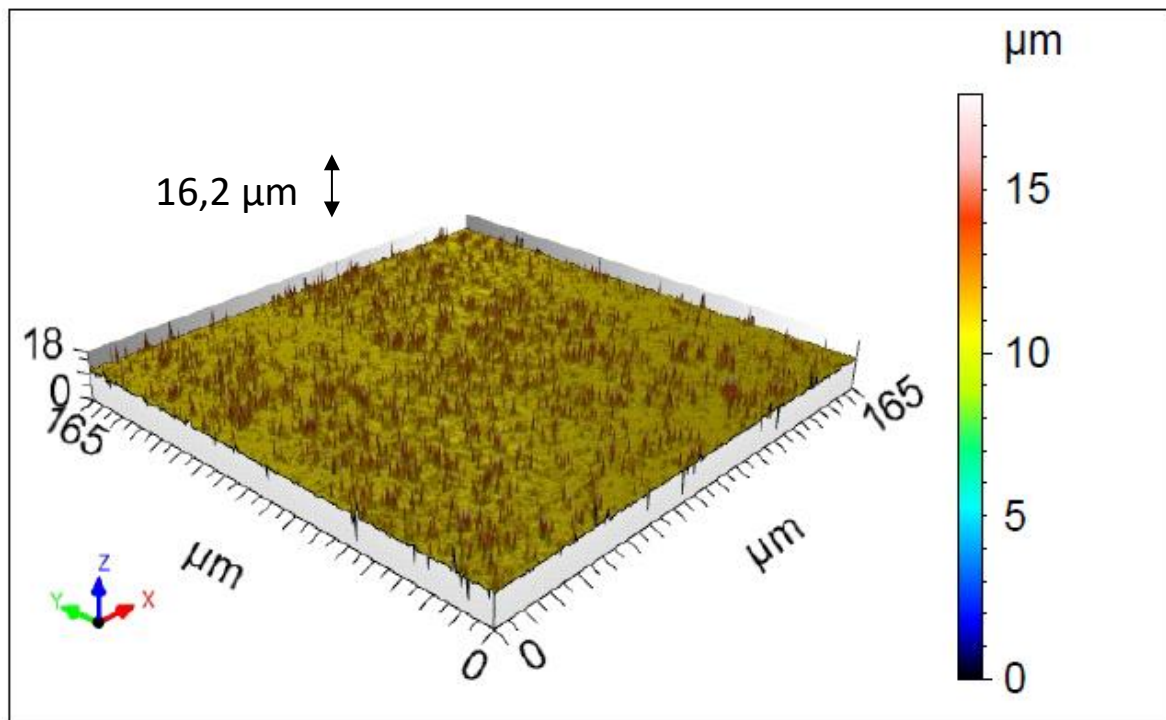


Figura 4.22 - Perfil de rugosidade da liga CuAlNi após corrosão.

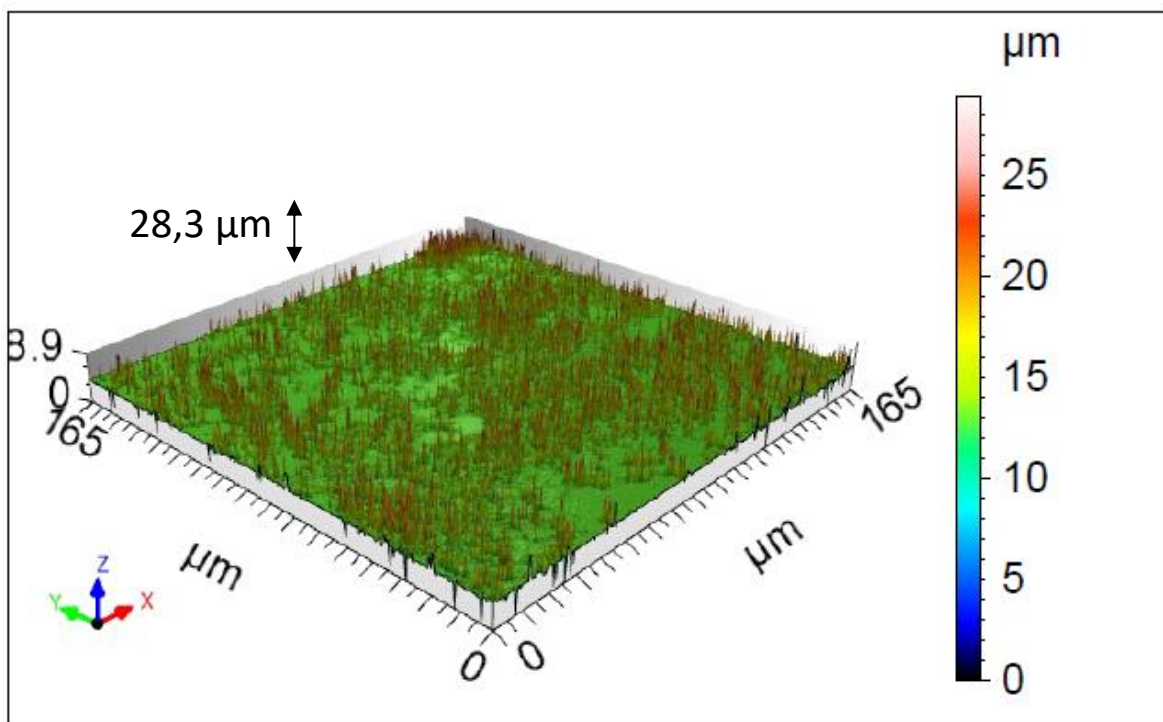


Figura 4.23 - Perfil de rugosidade da liga CuAlNi-Temperado após corrosão.

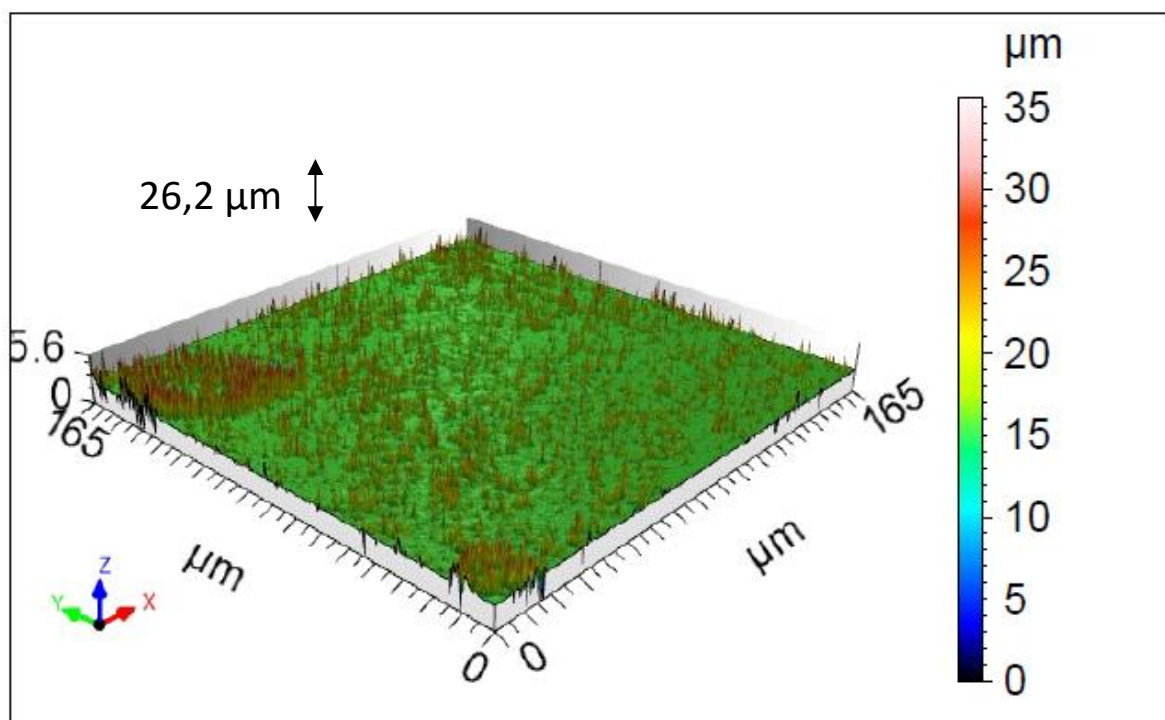


Figura 4.24 - Perfil de rugosidade da liga CuAlNiSi após corrosão.

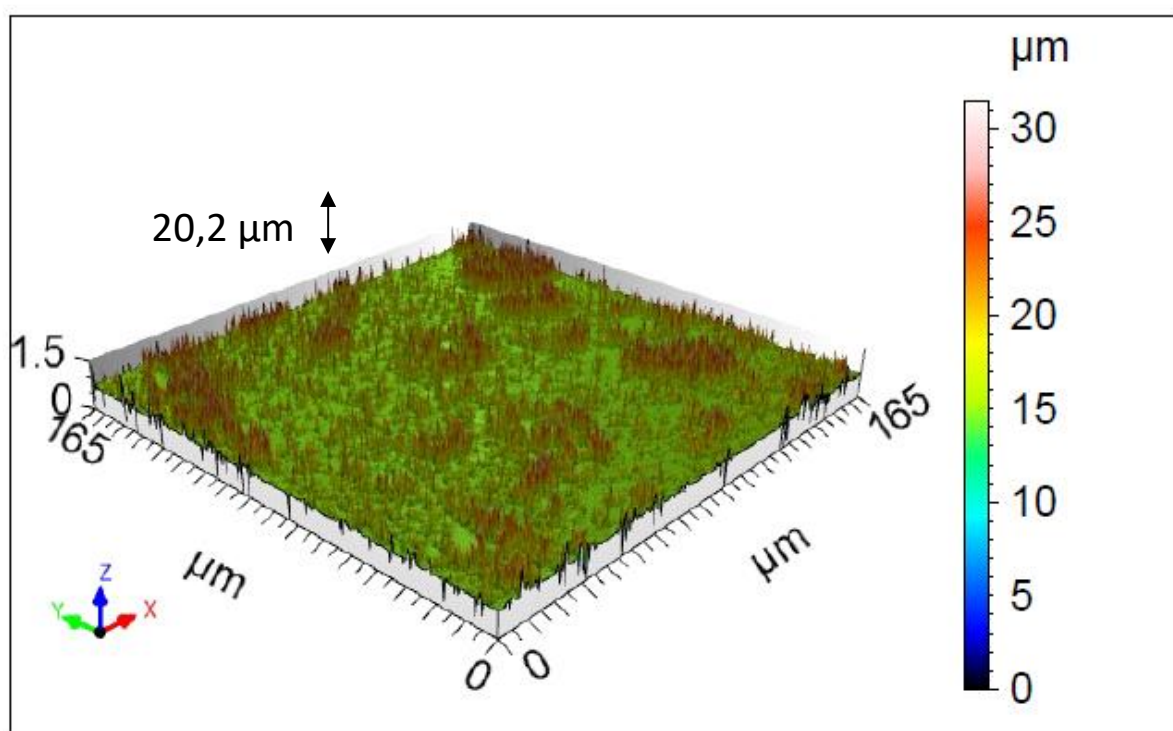


Figura 4.25 - Perfil de rugosidade da liga CuAlNiSi - Temperado após corrosão.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado os efeitos da adição de 1% (em peso) silício em uma liga Cu-13.8%Al-3,8%Ni. As microestruturas, as temperaturas de transformações e resistência a corrosão foram os alvos desta investigação. As principais conclusões são:

1. A adição de silício tende a reduzir o tamanho de grão da liga CuAlNi. O tamanho médio de grão é reduzido de 550 μm para 250 μm .
2. Não houve mudanças consideráveis nas temperaturas de transformações fases martensita e austenita com adição de 1% de Silício na liga CuAlNi.
3. A resistência a corrosão em meios salinos foi bastante melhorada com a adição de silício.
4. A microestrutura da liga CuAlNiSi consiste apresenta alta concentração de fase gama no estado bruto. Após homogeneização durante três horas seguido de tempera em água gelada, ainda se observa picos características desta fase. Isto indica que a adição de silício deve deslocar o ponto eutetóide do sistema CuAlNi em direção ao campo da fase gama.

5.1 SUGESTÕES FUTURAS

- Adicionar outras porcentagens do elemento silício na liga Cu-Al-Ni.
- Realizar ensaios de tração e compressão.
- Realizar ensaios de dureza.

CAPÍTULO VI

6 REFERÊNCIAS

- ABDUL, R. K. A. A., 2020, The Effect of Boron Addition on The Microstructure and Corrosion Resistance of Cu-Al-Ni Shape-Memory Alloys Prepared by Powder Technology. Materials Science and Engineering 987. University of Babylon /Babylon, Iraq.
- ABDUL, R. K. A. A., 2017, Study of Compression Behavior of a Cu-13Al-4Ni-xCr Shape Memory Alloys Prepared by powder metallurgy process. Journal of B Abylon University/Engineering Sciences/ No.(1)/ Vol.(25), Babylon, Iraq.
- ABDUL, R. K. A. A., 2010, The Effect of Iron Addition on the Dry Sliding Wear and Corrosion Behavior of Cu Al Ni Shape Memory Alloy. Eng. & Tech. Journal, Vol. 28, No.24. University of Babylon /Babylon, Iraq.
- AGUIAR, A., 1988, A Influência do Teor de Silício na Corrosão Localizada das Ligas Al-Si em Solução de NaCl 3,0% (Dissertação de Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- AGUIAR, R., 2011, Análise da Redução de Vibrações em Sistemas Mecânicos utilizando ligas com memória e forma. Tese Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- AGRAWAL, A., 2018, DUBE, R. K., Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys. Journal of Alloys and Compounds, 1-36.
- ALANEME, K. K., OKOTETE, E. A., MALEDI, N., 2017, Phase characterization and mechanical behaviour of Fe-B modified Cu-Zn-Al shape memory alloys. *j m a t e r r e s t e c h n o l*.

- ALANEME, K. K., OKOTETE, E. A., BODUNRIN, M. O., 2017, Microstructural analysis and corrosion behavior of Fe, B, and Fe-B-modified Cu-Zn-Al shape memory alloys. *De Gruyter*, 1-9.
- ALANEME, K. K., UMAR, S., 2018, Mechanical Behaviour and Damping Properties of Ni Modified Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*.
- AL-HASSANI, E. S., ALI, A. H., HATEM, S. T., 2017, Investigation of Corrosion Behavior for Copper-Based Shape Memory Alloys in different Media. *Engineering and Technology Journal*, Vol. 35, Part A, No. 6, pp. 578-586.
- ALKAN, S., WU, Y., OJHA, A., SEHITOGLU, H., 2018, Transformation stress of shape memory alloy CuZnAl: Non-Schmid behavior. *Acta Materialia*.
- ALKAN, S., OJHA, A., SEHITOGLU, H., 2018, The complexity of non-Schmid behavior in the CuZnAl shape memory alloy. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 114, 238–257.
- AMINI, R., MOUSAVIZAD, S.M, ABDOLLAHPOUR, H., et al., 2013, Structural and microstructural phase evolution during mechano-synthesis of nanocrystalline/amorphous CuAlMn alloy powders. *Adv Power Technol*; 24:1048-1053.
- BABOURI, L., BELMOKRE, K., KABIR, A., et al., 2015, Structural and electrochemical study of binary copper alloys corrosion in 3% NaCl solution. *J Chem Pharm Res*; 7: 1175–1186.
- BARNWAL, A. K., MONDAL, D. P., KUMAR, R., et al., 2018, Compressive Deformation Behavior of Open-Cell Cu-Zn-Al Alloy Foam Made Through P/M Route Using Mechanically Alloyed Powder. *Journal of Materials Engineering and Performance*.

- BENDIJK, A., 1980, Characterization of Al-Si-alloys rapidly quenched from the melt. *Journal of Materials Science* 15 (1980) 2803-2810, Holanda.
- CANBAY, C. A., 2018, Investigation of Fe content in Cu–Al–Ni Shape Memory Alloys. *Physics of Metals and Metallography*, Vol. 119, No. 6, pp. 536–541, Russia.
- CASTILHO, W. S., SILVA, E. P., 2011, Algumas aplicações das ligas com memória de forma shape memory alloys – SMA. *Sinergia*, v.12, n1, 99 – 108, São Paulo, SP, Brasil.
- CIRAK, Z. D., 2018, Investigation of the thermal and microstructural changes of CuAlNiNb quaternary shape memory alloys by different niobium amount. *Eur. Phys. J. Plus* (2018) 133: 288, Turquia.
- CHEMISTRY, 2015, Meaning of Cu_{1.5}Al in Cu-Al phase diagram. Disponível em: <<https://chemistry.stackexchange.com/questions/14986/meaning-of-cu1-5al-in-cu-al-phase-diagram-i-understand-all-other-indexes-incl>>. Acesso em 10 out. 2020, 17:30:15.
- COSTA, F. F., 2000, Tecnologia mecânica. Apostila 3º ciclo de técnico em mecânica. São Paulo, SP, Brasil.
- DASGUPTA, R., 2014, A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects. *Journal of Materials Research*, vol.29, n.16, p. 1681-1697, Índia.
- DELAEY, L.; KRISHNAN, R. V.; TAS, H., 1974, Thermoelasticity, pseudoelasticity, and the memory effects associated with martensitic transformations. Part 1. Structural and microstructural changes associated with the transformations. *Journal of Materials Science*, 9 ed., p. 1521-1535.
- DIETER, G. E., 1981, *Metalurgia Mecânica*. Ed. Guanabara dois, 2ª Ed.

- DI COCCO, V., IACOVIELLO, F., 2014, Fatigue crack behavior on a Cu-Zn-Al SMA. *Frattura ed Integrità Strutturale*, 30, 454 – 461.
- ELRASASI, T.Y., DOBRÓKA, M.M., DARÓCZI, L., et al., 2012, Effect of thermal and mechanical cycling on the elastic and dissipative energy in CuAl(11.5wt%)Ni(5.0wt%) shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*.
- EVIRGEN, A., KARAMAN, I., PONS, J., et al., 2015, Microstructural characterization and shape memory characteristics of the Ni_{50.3}Ti_{34.7}Hf₁₅ shape memory alloy. Elsevier, ScienceDirect, *Acta Materialia*, 83, 48-60, USA.
- EVIRGEN, A., BASNER, F., KARAMAN, I., 2012, Effect of aging on the martensitic transformation characteristics of a ni-rich nitihf high temperature shape memory alloy. *Functional Materials Letters*, Vol. 5, No. 4, 1250038 (5 pages).
- FERNANDES, F., 2003, *Ligas com Memória de Forma*. Universidade Nova Lisboa CENIMAT. Abril.
- GALL, K., SEHITOGLU, H., MAIER, H., et al., 1998, Stress-Induced Martensitic Phase Transformations in Polycrystalline CuZnAl Shape Memory Alloys under Different Stress States. *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 29A, 765-173.
- GOJIĆ, M., 2012, Microstructure and corrosion properties Ni-Ti alloy after electrochemical testing in 0.9 % NaCl solution. *Scientific paper, ZAŠTITA MATERIJALA* 53.
- G. Lojen, I. Anzel, A. Kneissl, et al., 2005, Microstructure of rapidly solidified Cu–Al–Ni shape memory alloy ribbons, *Journal of Materials Processing Technology* 162–163 (2005) 220–229. Polônia.
- GUSTMANN, T., SANTOS, J. M., GARGARELLA, P., et al., 2016, Properties of Cu-Based Shape-Memory Alloys Prepared by Selective Laser Melting. ASM International.

- HODGSON D. E; WU M. H.; BIERMANN R.J., 1990, Shape Memory Alloys, Metals Handbook. Vol. 2. p. 897-902.
- IARA, Z. M., SÉRGIO, R. S., 2017, Propriedades mecânicas e morfológicas dos diversos tipos de arcos de NiTi. Revista Rede de Cuidados em Saúde, v10, n1, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- JANI, J. M., LEARY, M., SUBIC, A., et al., 2014, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. Elsevier - Materials and Design, 56, 1078–1113, Australia,.
- JULIANO, G. I., RENATO, B. B., 2016, Controle de um Oscilador com Memória de Forma. Proceeding Series of the Brazilian Society of Applied and Computational Mathematics, Vol. 4, N. 1.
- KÖK, M., 2019, Thermal Stability and Some Thermodynamics Analysis of Heat Treated Quaternary CuAlNiTa Shape Memory Alloy. Materials Research Express, Turkey.
- LOHAN, C., PRICOP, B., BURLACU, L., et al., 2016, Using DSC for the detection of diffusion-controlled phenomena in Cu-based shape memory alloys. J Therm Anal Calorim, CrossMark, Hungary.
- LOPES, C. F. T., 2008, Estudo do tratamento de solubilização da liga de al 354.0. (Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- LIMA, P. C., 2018, Estudo do efeito da adição de titânio no tamanho de grão, nas temperaturas de transformação de fase e no módulo elástico da liga cu-14al-4ni com efeito memória de forma obtida por fusão a arco e solidificação rápida a vácuo. (Tese de Doutorado), Faculdade de tecnologia universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil.

- LIMA, R. A, 2014, Influência de parâmetros operacionais na macroestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema AL-ZN solidificadas através do processo squeeze casting. (Dissertação de Mestrado), UFPb, João Pessoa, Pb, Brasil.
- LUCIAN, B., NICANOR, C., MONICA, L. N., et al., 2017, NiTi Shape Memory Alloy Used for Multiple-Resetting Actuator for Fire Protection. Materials Science Forum, Vol. 907, pp 8-13, Switzerland.
- MAESTÁ, M. F., 2016, Controle Angular Ativo de um Aerofólio Adaptativo utilizando Fios de Liga de Memória de Forma. Tese de doutorado, Faculdade de engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, SP, Brasil.
- MACHADO, I. 2008, Processos de Fundição e Sinterização (Metalurgia do Pó). Livro, Brasil.
- MELO, O. B., ARAÚJO, C. J., ARAÚJO, M. S. O., et al., 2017, Avaliação do Comportamento Dinâmico-Mecânico de Silicone Contendo Fitas de Ligas com Memória de Forma NiTi Embebidas. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 12, n. 1, P. 30–38. Campina Grande, PB, Brasil.
- MIGUEL, J. C., NORA, L. N., 2016, Aplicação de Ligas com Memória de Forma como Dispositivos de Segurança. Dissertação de mestrado, Escola Naval – Alfeite, Portugal.
- MONTECINOS, S., STIPCICH, M., ROMERO, R., 2015, Grain size evolution in Cu-based shape memory alloys. Journal of Materials Science, 50:3994–4002.
- MORGAN, N.B., 2004, Medical shape memory alloy applications - the market and its products. Materials Science and Engineering A, 378, 16–23.
- MORO, N., 2007, Processos de fabricação: Fundição. Apostila, Florianópolis, SC, Brasil.

- NAJIB, A. S. M., 2019, Corrosion Behavior of Cu–Al–Ni–xCo Shape Memory Alloys Coupled with Low-Carbon Steel for Civil Engineering Applications. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* (2019) 5:47, Malaysia.
- OLIVEIRA, J.P., ZENG, Z., BERVEILLER, S., et al., 2018, Laser welding of Cu-Al-Be shape memory alloys: Microstructure and mechanical properties. *Materials and Design*, 148, 145 –152.
- OLIVEIRA, R.O.M., 2014, Tratamento térmico de precipitação - t6 aplicado em roda de liga leve de motocicleta. *HOLOS*, Ano 30, Vol. 5, Natal, RN, Brasil.
- OLSON, G. B., COHEN, M., 1982, Theory of martensitic nucleation: a current assessment. *Proceeding International Conference on Solid-Solid Phase Transformations*, p. 1145- 1163.
- OTSUKA, K., REN, X., 1999, Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics*, 7, pp. 511-528.
- OTSUKA K., WAYMAN CM., 1998, *Shape memory materials*. Cambridge University Press, p. 5–27, 97–114. Cambridge.
- PARAMESWARAN, P., 2018, Study of the corrosion properties in a hot forged Cu-Al-Ni alloy with added Cr. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*. India.
- PEDRO, L. C. F., 2002, Obtenção e caracterização microestrutural da liga Cu-14Al - 4 Ni com efeito memória de forma. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.
- PRASHANTHA, S., SHASHIDHARA, S. M., MALLIKARJUN, U. S., et al., 2018, Effect of quaternary additive in Variation of Shape Memory Effect and Transformation Temperature in Cu-Al-Be Shape Memory Alloys. *International Journal of Advanced Research Methodology in Engineering & Technology*, vol.2, p. 128-131.

- QIU, C. X., ZHU, S., 2014, Characterization of cyclic properties of superelastic monocrystalline Cu–Al–Be SMA wires for seismic applications. *Construction and Building Materials*, 72, 219–230.
- ROMERO, M., 2018, Microstructural Characterization of a Laser Surface Remelted Cu-Based Shape Memory Alloy. *Materials Research*. 2018; 21(3): e20171044, Universidade de São Carlos, SP, Brasil.
- SALAZAR, J.M., SORIA A., BARRENA M.I., 2005, Corrosion behaviour of Cu-based shape memory alloys diffusion bonded. *J Alloys Compd*; 387: 109–114
- SARI, U., 2010, Influences of 2.5wt% Mn addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys. Article in *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*. Volume 17, Number 2, Page 192. Turkey.
- SAUD, S.N., 2014, Microstructure and corrosion behaviour of Cu–Al–Ni shape memory alloys with Ag nanoparticles. *Materials and Corrosion*, Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi, Malaysia.
- SAUD, S.N., 2014, Influence of Ag nanoparticles addition on the phase transformation, mechanical properties and corrosion behaviour of Cu-Al-Ni shape memory alloys. Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi, Malaysia.
- SAUD, S.N., 2014, Effects of Mn Additions on the Structure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*.
- SAUD, S.N., 2015, Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu-Al-Ni-X (X=Mn or Ti). *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25(2015) 1158-1170, Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi, Malaysia.

- SAUD, S.N., 2017, Effect of Ta Additions on the Microstructure, Damping, and Shape Memory Behaviour of Prealloyed Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. Hindawi Scanning Volume 2017, Article ID 1789454, 13 pages, Malaysia.
- SATHISH, S., MALLIK, U. S., RAJU, T. N., 2014, Microstructure and Shape Memory Effect of Cu-Zn-Ni Shape Memory Alloys. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering.
- SILVA, A. M. A. Q., 1999, Produção de Silício por via Hidrometalúrgica. (Tese de Doutorado), Universidade do Porto, Porto.
- SILVA, K. C. A., 2013, Caracterização de compósitos de matriz polimérica com ligas com memória de forma para aplicação em microatuadores. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.
- SOARES, G.A., 2000, Fundição: Mercado, Processos e Metalurgia. Caderno didático. Brasil.
- SURESH, N., RAMAMURTY, U., 2007, Effect of aging on mechanical behavior of single crystal Cu–Al–Ni shape memory alloys. Materials Science and Engineering: A, v.454–455, n.0, p.492-499.
- SHAHVERDI, M., CZADERSKI, C., ANNEN, P., et al., 2016, Strengthening of RC beams by iron-based shape memory alloy bars embedded in a shotcrete layer. Engineering Structures, 117, 263–273.
- SHAW, J. A.; KYRIAKIDES, S., 1995, Thermomechanical aspects of Ni-Ti. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 43 (8): pp. 1243-1281.
- SHIVASIDDARAMIAH, A.G., MALLIK, U.S., MAHATO, R., et al., 2017, Evaluation of corrosion behaviour of cu-al-be-mn quaternary shape memory alloys. Materials Today: Proceedings, 4, 10971–10977.

- TANAKA, Y., 2010, Ferrous Polycrystalline Shape-Memory Alloy Showing Huge Superelasticity. *Science* 327, 1488-1490.
- TEXEIRA, C. A, 2015, The effect of chromium on microstructure of cu-al-ni shape memory alloy. *Metal* 2015, Brno, Czech Republic.
- TEXEIRA, C. A, 2016, Influência da adição do cromo na microestrutura e propriedade de ligas cu-al-ni com efeito memória de forma. 22º CBECiMat, Natal- RN, Brasil.
- TODOROVIĆ, A., RUDOLF, R., ROMČEVIĆ, N., et al., 2014, Biocompatibility Evaluation of cu-al-ni shape. *Contemporary Materials*, vol.2, p 228 – 238.
- TORRES, L. V., 2013, Tixotomografia de Novas Ligas Al-Si-Cu. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas-SP, Campinas, SP, Brasil.
- WEN, B. Y., PENG, H., WANG, C., et al., 2011, A Novel Training-Free Cast FeMnSiCrNi Shape Memory Alloy Based on Formation of Martensite in a Domain-Specific Manner. *Advanced Engineering Materials*, 13, 1-2, China.
- WU, S. K.; LIN, H. C., 2000, Recent development of TiNi-based shape memory alloys in Taiwan. *Materials Chemistry and Physics*, p. 81-92.
- YILDIZ, K., 2013, Study of martensite transformation and microstructural evolution of Cu–Al–Ni–Fe shape memory alloys. *J Therm Anal Calorim*, Hungria.
- ZARE, M., KETABCHI, M., 2016, Effect of chromium element on transformation, mechanical and corrosion behavior of thermomechanically induced Cu–Al–Ni shape-memory alloys. *J Therm Anal Calorim*.
- ZHANG, X., 2018, The enhancement of the mechanical properties and the shape memory effect for the Cu-13.0Al-4.0Ni alloy by boron addition. *Journal of Alloys and Compounds*, 776 (2019) 326e333, China.

ZHANG, X., 2018, Cu-Al-Ni-V high-temperature shape memory alloys. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, China.

ZHANG, X., 2018, Study of Cu–Al–Ni–Ga as high-temperature shape memory alloys. *Applied Physics A* (2018) 124:242, China.