



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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DE
LIGAS Cu-Al-Mn COM MEMÓRIA DE FORMA**

por

Jandemarques Alexandre
Soares da Silva

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

**JANDEMARQUES ALEXANDRE
SOARES DA SILVA**

***ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOMECAÂNICAS DE LIGAS
Cu-Al-Mn COM MEMÓRIA DE FORMA***

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

Orientador: Prof. Dr. Tadeu Antônio de Azevedo Melo

S586e Silva, Jandemarques Alexandre Soares da.
Estudo das propriedades termomecânicas de ligas Cu-Al-Mn com memória de forma / Jandemarques Alexandre Soares da Silva.-- João Pessoa, 2014.
59f. : il.
Orientador: Tadeu Antônio de Azevedo Melo
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT
1. Engenharia mecânica. 2. Ligas. 3. Memória de forma.
4. Transformação martensítica. 5. Propriedades termomecânicas.

UFPB/BC

CDU: 621(043)

**ESTUDO DAS
PROPRIEDADES
TERMOMEÂNICAS DE
LIGAS Cu-Al-Mn COM
MEMÓRIA DE FORMA**

por

**Jandemarques Alexandre
Soares da Silva**

Dissertação aprovada em 15 de Março de 2012

*Período letivo
2012.1*

*Danniel Ferreira de Oliveira, Prof. Dr., UFPB
(Examinador Externo)*

*Itamara Farias Leite, Prof. Dra., UFPB
(Examinador Externo)*

*Severino Jackson Guedes de Lima, Prof. Dr., UFPB
(Examinador Interno)*

*Tadeu Antônio de Azevedo Melo, Prof. Dr., UFPB
(Orientador)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Mariza Soares da Silva e João Pedro da Silva, que me trouxeram com todo o amor e carinho a este mundo, dedicaram, cuidaram e doaram incondicionalmente seu sangue e suor em forma de amor e trabalho por mim.

A meus irmãos e amigos Jean Max Soares da Silva, Jeanderson Soares da Silva, a minha cunhada Naja Queiroz e a minha pequena sobrinha Larissa.

A minha amada esposa Fabiana Bizerril Soares pela sua paciência e dedicação que são indispensáveis para alcançarmos nossos objetivos e a minha filha Mariana Bizerril Soares que me traz alegria a cada sorriso seu.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que quando algumas vezes, sentindo-me desacreditado e perdido nos meus objetivos, me fez vivenciar a alegria de concluir este trabalho.

Ao Departamento de Pós-graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM da UFPB Campus I, pelo espaço destinado a pesquisa.

Ao meu orientador e amigo Professor Tadeu Antônio de Azevedo Melo pela dedicação ao ensino, confiança e apoio.

A todos os demais professores do curso de pós-graduação.

A Rafael Caluete um agradecimento especial por toda sua ajuda.

Aos amigos que me ajudaram nos momentos mais difíceis desta jornada, em especial a Ieverton Caiandre, Danniel Ferreira, André Rosado, Breno Henrique e Bruno Guedes.

Aos demais funcionários do laboratório de solidificação rápida e da oficina mecânica.

A todos vocês meu muito obrigado.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DE LIGAS Cu-Al-Mn COM MEMÓRIA DE FORMA

RESUMO

Cinco composições diferentes da liga Cu-Al-Mn foram elaboradas em atmosfera ambiente, e caracterizadas por Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difractometria de Raios-X e Calorimetria Diferencial de varredura. Em seguida suas propriedades termomecânicas foram medidas através de ensaios de tração, superelasticidade e recuperação de forma, sempre observando a influência da concentração do manganês em suas propriedades.

Foram encontrados resultados promissores em relação à recuperação de forma de aproximadamente 5%, em contrapartida, as composições das ligas Cu-Al-Mn analisadas, possuem elevada fragilidade, algo que deve ser reduzido ao máximo. Outro aspecto favorável em relação a estas ligas é a alta sensibilidade à composição de seus componentes, onde 1% em peso de aumento no teor de manganês irá reduzir a temperatura M_i em torno de 60 K, o que facilita a manipulação de suas temperaturas de transformação de acordo com a necessidade da aplicação.

Palavra chave: *Ligas com efeito memória de forma, transformação martensítica, propriedades termomecânicas.*

STUDY OF THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF Cu-Al-Mn SHAPE MEMORY ALLOY

ABSTRACT

Five different compositions of the Cu-Al-Mn shape memory alloys were cast under ambient atmosphere, and characterized through optical microscopy, X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. Shape recovery and superelasticity was evaluated using mechanical tensile test, always comparing the results between them and observing the influence of manganese concentration on thermomechanical properties.

Results were encountered regarding the shape recovery of approximately 5%, however, the compositions of the alloys Cu-Al-Mn analyzed have high brittleness, which should be kept to a minimum. Another favorable aspect in relation to these alloys is highly sensitive to the composition of its components, where 1 % increase in manganese content will reduce the M_s temperature around 60 K, which facilitates the handling of their transformation temperatures according to application needs.

Keyword: Shape memory effects alloys, martensitic transformation, thermomechanical properties.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	15
1.1 INTRODUÇÃO.....	15
1.2. OBJETIVOS.....	16
CAPÍTULO II.....	17
2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1.1. Histórico.....	17
2.1.2. O efeito memória de forma	18
2.1.3. Transformações martensíticas induzidas por tensão e a pseudoelasticidade	20
2.1.5. Superelasticidade e comportamento tipo borracha.....	24
2.1.6. Efeito memória de forma reversível	25
2.1.3. Histerese.....	26
2.1.6. As ligas Cu-Al-Mn.....	27
2.1.7. Efeito memória de forma em ligas Cu-Al-Mn criogênicas.....	27
2.1.8. Efeito do tamanho de grão na propriedade superelástica da liga Cu-Al-Mn.....	28
2.1.9. Efeito dos elementos de liga nas propriedades de memória de forma na liga Cu-Al-Mn	29
CAPÍTULO III	33
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1.1. Processos de obtenção da liga.....	33
3.1.2. Ensaio realizados	34
3.1.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	34
3.1.2.2. Microscopia Óptica e Difractometria de Raios-X.....	35

3.1.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC.....	35
3.1.2.4. Determinação das propriedades termomecânicas através dos Ensaios de tração, Superelasticidade e Recuperação de forma.....	35
CAPÍTULO IV	38
4.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura	38
4.1.2. Caracterização das Ligas por Microscopia Ótica e Difratometria de Raio-X	39
4.1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC.....	41
4.1.4. Ensaios de Tração	47
4.1.6. Quantificação da Recuperação de Forma	53
CAPÍTULO V.....	55
5.1. CONCLUSÕES	55
CAPÍTULO VI	57
6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
CAPÍTULO VII.....	58
7.1. REFERÊNCIAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diferentes fases da liga com memória de forma, fonte: (DOLINSEK, 2007)..	18
Figura 2.2: Transformação de fase por indução de temperatura de uma liga com memória de forma sem carga mecânica, fonte: (LAGOUDAS, 2008).....	20
Figura 2.3: Esquema do efeito memória de forma em uma LMF mostrando a deformação do material com a aplicação de carga, fonte: (LAGOUDAS, 2008).....	20
Figura 2.4: Esquema do efeito memória de forma em uma LMF mostrando o descarregamento e o aquecimento, fonte: (LAGOUDAS, 2008).....	21
Figura 2.5: Transformação de fase induzida termicamente na presença de uma carga aplicada, fonte: (LAGOUDAS, 2008).....	22
Figura 2.6: Caminho de uma carga pseudoelástica, fonte: (LAGOUDAS, 2008).	23
Figura 2.7: Diagrama tensão-deformação pseudoelástico, fonte: (LAGOUDAS, 2008)...	23
Figura 2.8: Curvas tensão-deformação de uma liga convencional e outra com memória de forma, fonte: (OTSUKA, et al., 1998).....	24
Figura 2.9: Demonstração do efeito memória de forma (a – c) e efeito memória de forma reversível (d – g).....	25
Figura 2.10: Exemplo de uma histerese de transformação (T_1) e os respectivos pontos no ciclo da transformação martensítica (M_i , M_f , A_i e A_f), fonte: (FRANÇA, 2009).	26
Figura 2.11: Classificação das famílias das ligas a base de cobre, fonte: (PINA, 2006). ...	27
Figura 2.12: Variação da temperatura M_i em função da concentração de manganês e alumínio, fonte: (ZAK, et al., 1996).	28
Figura 2.13: Curvas tensão-deformação: (a) Amostra $(\text{Cu}_{72}\text{-Al}_{17}\text{-Mn}_{11})_{99,8}\text{-B}_{0,2}$ com $d/D=0,05$; (b) amostra $\text{Cu}_{73}\text{-Al}_{17}\text{-Mn}_{10}$ com $d/D=0,42$ e; (c) amostra $(\text{Cu}_{72,5}\text{-Al}_{17}\text{-Mn}_{10,5})_{99,5}\text{-Co}_{0,5}$ com $d/D=4,54$, onde d e D indicam o diâmetro do grão e o diâmetro do fio, respectivamente. O detalhe mostra ε_{SE}^{MAX} versus $(d/D)^{-1/2}$, fonte: (SUTOU, et al., 2006)	29
Figura 2.14: Efeito do elemento de liga X ($X = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Si}, \text{Ni}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Zn}, \text{Sn}$) no trabalho a frio das espécies temperadas na liga $\text{Cu}_{73}\text{-Al}_{17}\text{-Mn}_{10}$, fonte: (SUTOU, et al., 1999).....	30

Figura 2.15: Temperatura M_i x elemento de liga na liga $Cu_{73}-Al_{17}-Mn_{10}$ envelhecida (a) elementos com alta solubilidade e (b) elementos com estrutura de duas fases com composição acima de 0,5 %at, fonte: (SUTOU, et al., 1999).	31
Figura 2.16: Recuperação de forma da liga quaternária Cu-Al-Mn-X comparada com as ligas ternárias Cu-Al-Mn, fonte: (SUTOU, et al., 1999).	32
Figura 3.1: Dimensões do corpo de prova	36
Figura 3.2: Máquina de tração estática e dinâmica Servo Pulser EHF da Shimadzu.	37
Figura 4. 1 – Metalografia de alguns corpos de prova	39
Figura 4.2 - Metalografia da amostra a5. À esquerda, a figura foi capturada imediatamente após o contato com o nitrogênio e a figura a direita, capturada alguns instantes após.	40
Figura 4.3 - Difratoograma das amostras a1, a2, a3, a4 e a5.	40
Figura 4.4: Curva de DSC da amostra a1 (10,91 Mn %peso) e suas respectivas temperaturas de transformação.	41
Figura 4.5: Curva de DSC da amostra a2 (8,97 Mn %peso) e suas respectivas temperaturas de transformação.	42
Figura 4.6: Curva de DSC da amostra a3 (11,20 Mn %peso) e suas respectivas temperaturas de transformação.	43
Figura 4.7: Curva de DSC da amostra a4 (8,70 Mn %peso) e suas respectivas temperaturas de transformação.	44
Figura 4.8: Curva de DSC da amostra a5 (10,41 Mn %peso) e suas respectivas temperaturas de transformação.	45
Figura 4.9: Variação da temperatura M_i em função da composição real de Mangânes %peso.	47
Figura 4.10: Curva tensão-deformação da amostra a5 (10,41 Mn %peso), CP3 à temperatura ambiente.	48
Figura 4.11: Curvas tensão-deformação da amostra a1 (10,91 Mn %peso), CP's 1, 3, 4 e 5 à temperatura ambiente.	49
Figura 4.12: Curvas Tensão-deformação da amostra a3 (11,20 Mn %peso), CP's 1, 2, 3, 4 e 5 a à temperatura ambiente.	50
Figura 4.13: (esq.) Deformação máxima e (dir.) Limite de resistência à tração dos corpos prova estudados.	51

Figura 4.14: Ensaio tensão x deformação a temperatura ambiente da amostra a5 (10,41 Mn %peso), para os carregamentos de 4% e 5%.	52
Figura 4.15: Ensaio tensão x deformação a temperatura de -30°C da amostra a5 (10,41 Mn %peso), para os carregamentos de 4% e 5%.	53
Figura 4.16: Ensaio de recuperação de forma para amostra a5 (10,41 Mn %peso) a temperatura de -120°C, para os carregamentos de 4% e 5%.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição nominal das amostras analisadas	33
Tabela 2: Comparação entre composição real e nominal das amostras analisadas	38
Tabela 3: Temperaturas M_f , M_i , A_i e A_f de todas as amostras estudadas	46

LISTA DE SÍMBOLOS

A_f – Temperatura final da transformação reversa ou austenítica;
Al – Alumínio;
 A_i – Temperatura de início da transformação reversa ou austenítica;
CCC – Cúbico de corpo centrado;
Cu – Cobre;
 d – Tamanho de Grão;
 D – Diâmetro de arame;
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura;
EMF – Efeito Memória de Forma;
EMFR – Efeito Memória de Forma Reversível;
K – Kelvin;
 M_f – Temperatura em que se tem o final da transformação direta ou martensítica;
mg – Massa em miligrama;
Mn – Manganês;
 M_i – Temperatura de início de transformação direta ou martensítica;
PE – Pseudoelasticidade;
 T – Temperatura;
 t – Tempo;
 T_1 – Histerese da transformação;
TM – Transformação martensítica;
XRF – Difração de raios-X;
 ε – Deformação;
 ε_r – Deformação residual;
 ε_{EMF} – Deformação do efeito memória de forma
 σ_r – Tensão residual;
 μm – Unidade micrométrica;
 σ – Tensão;
 $\sigma_{m\acute{a}x}$ – Tensão máxima alcançada no ensaio;

σ_s – Tensão inicial de da fase martensítica;

σ_t – Tensão de transformação;

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

O *efeito memória de forma* (EMF) presente em algumas ligas metálicas policristalinas ou monocristalinas, consiste na recuperação de forma de um material, que foi submetido a uma deformação em uma determinada temperatura e posteriormente aquecido à outra temperatura. O subsequente resfriamento conduzirá o material a sua forma original, anterior à deformação. Este fenômeno está presente em ligas que apresentam transformações martensíticas termoelásticas. Mais predispostos a esses fenômenos são as ligas possuidoras de uma fase homogênea em altas temperaturas e capazes de originar uma transformação eutetóide durante o resfriamento. Além do exposto, convém frisar que a relação ordem-desordem presente na maioria das ligas dotadas desse fenômeno é de vital importância para a ocorrência do efeito memória de forma. Como as transformações martensíticas podem ser induzidas não só termicamente, mas também mecanicamente é possível observar outro fenômeno nessas ligas que é a pseudoelasticidade (FUNAKUBO 1987).

Embora as ligas Ni-Ti sejam as mais utilizadas industrialmente, tendo em vista as suas excelentes propriedades, as dificuldades inerentes aos processos de elaboração e conformação mecânica e o elevado preço do produto final apontam para a necessidade do desenvolvimento de outros materiais.

As ligas CuAlNi e CuZnAl de custo bem inferior apresentam resultados promissores. O grande inconveniente às aplicações destas ligas reside na elevada fragilidade para serem suficientemente trabalhadas a frio (SUTOU, OMORI e WANG, et al. 2004).

Neste trabalho estudaremos cinco composições diferentes da liga ternária Cu-Al-Mn, onde determinaremos a influência de suas composições em suas respectivas temperaturas de transformação, relacionando também a algumas propriedades termomecânicas de ligas Cu-Al-Mn com efeito memória de forma, tais como a quantificação do efeito memória de forma e a superelasticidade, além de analisar o comportamento dessas ligas em ensaio estático de tração.

1.2. OBJETIVOS

- Elaboração, tratamentos térmicos e caracterização da liga Cu-Al-Mn por microscopia ótica e difratometria de Raios-X;
- Determinação das temperaturas de transformação de fase das ligas por calorimetria diferencial de varredura;
- Determinação das propriedades termomecânicas da liga, através de ensaios de tração, quantificação do efeito memória de forma e superelasticidades;
- Avaliação das propriedades desta liga para aplicações práticas, como luvas de união, atuadores mecânicos, etc.

CAPÍTULO II

2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1. Histórico

No início dos anos 50, o fenômeno memória de forma foi inicialmente observado em ligas Au-Cd. No entanto, a descoberta do EMF em 1963 em ligas Ni-Ti nos ofereceu a primeira oportunidade de aplicações práticas do efeito uma vez que as ligas Ni-Ti tem propriedades superiores favorecendo a sua aplicação: resistência, ductilidade e resistência à corrosão. Muitas outras LMF foram descobertas mais tarde (CuAlNi, CuZnAl, Fe₃ Pt, NiAl, AgCd e CuSn), mas as únicas que puderam ser utilizadas em aplicações práticas além da Ni-Ti, eram as ligas à base de cobre. A atenção se voltou para essas ligas em meados dos anos 70 por causa de seu potencial como um novo material funcional. Atualmente, as aplicações de LMF estão sendo examinada em muitos campos e a economia tem, portanto, se tornado um fator importante. As ligas à base de cobre, por conseguinte, parecem ser um substituto atraente para ligas Ni-Ti que custam dez vezes mais.

A fabricação de monocristais de ligas à base de cobre e pesquisas usando monocristais foram realizadas sistematicamente a partir do primeiro período. Tanto o EMF e a Pseudoelasticidade destas ligas em grande parte já foi elucidado. No entanto, com a pesquisa atualmente girando lentamente longe de aspectos fundamentais e entrando na fase de implementação, a aplicação prática destas ligas tem dado motivação extra para vários novos problemas na ciência dos materiais e estes se tornaram o foco dos esforços de investigação. As propriedades que ainda devem ser elucidadas para melhorar a sua adequação para aplicações práticas é (1) a estabilidade do EMF sob a deformação repetida

e ciclagem térmica que ocorre durante o uso, (2) resistência à fadiga, (3) resistência à fractura, (4) a ductilidade, (5) a tecnologia para o refinamento do tamanho de grão, (6) os efeitos do envelhecimento, e muitos outros.

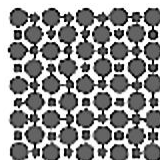
Entre o grande número de LMF que foram descobertos, a maioria é de base de cobre. Dentre estas ligas, dois grupos estão atualmente sendo desenvolvido para uso prático: ligas ternárias de base CuAl e de base CuZn (FUNAKUBO, 1987).

2.1.2. O efeito memória de forma

Ligas com memória de forma é uma classe única de ligas metálicas que pode recuperar deformações aparentemente plásticas quando elas são aquecidas acima de certas temperaturas. As ligas com memória de forma têm duas fases estáveis, a fase de alta temperatura, chamada austenita em homenagem ao metalurgista inglês William Chandler Austen e a de baixa temperatura, chamada martensita em homenagem ao metalurgista Alemão Adolf Martens.

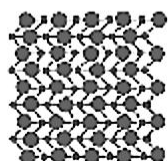
Austenita

- Fase de maior temperatura
- Estrutura cúbica

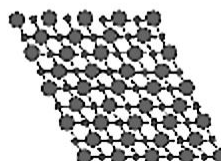


Martensita

- Fase de menor temperatura



Martensita maclada



Martensita deformada

Figura 2.1: Diferentes fases da liga com memória de forma, fonte: (DOLINSEK, 2007)

A característica chave das ligas com memória de forma é a ocorrência de uma *transformação martensítica* a qual é a mudança de fase entre duas fases sólidas e envolve um rearranjo atômico dentro da rede cristalina. A transformação martensítica é associada com uma deformação inelástica da rede cristalina sem processo de difusão envolvido. A

transformação de fase resulta de um movimento cooperativo e coletivo de átomos em distâncias menores do que um parâmetro de rede. A falta de difusão faz com que a transformação martensítica seja quase instantânea. Quando uma liga com memória de forma é submetida a uma transformação martensítica, ela passa de uma fase austenítica de alta simetria (geralmente cúbica) para uma fase martensítica de baixa simetria (estrutura monoclinica altamente maclada) (DOLINSEK, 2007).

Na Figura 2.1 na fase martensítica simétrica (martensita maclada) nós podemos ver duas variantes martensíticas cristalograficamente equivalentes formadas por diferentes forças cisalhantes a partir da fase mãe. Duas forças cisalhantes opostas mantém a forma macroscópica do bloco. Esta microestrutura, onde a força cisalhante de uma variante é acomodada ou “cancelada” pela outra, é conhecida como estrutura auto acomodada.

Após o resfriamento sem aplicação de carga, o material transforma da fase austenítica para martensítica maclada. Com o aquecimento, uma *transformação reversa* ocorre e como resultado o material retorna para fase austenítica. Este processo é mostrado na Figura 2.2. Existem quatro temperaturas críticas definidas. Temperatura de início de transformação martensítica (M_i) que é a temperatura na qual o material inicia a transformação da austenita para martensita. A segunda é a temperatura final de transformação martensítica (M_f), na qual a transformação é completa e o material se torna totalmente martensítico. Temperaturas similares são definidas para transformação reversa. Temperatura de início de transformação austenítica (A_i) é a temperatura na qual a transformação reversa inicia e a temperatura final de transformação austenítica (A_f) onde a transformação reversa é finalizada e o material se encontra na fase austenítica (LAGOUDAS, 2008).

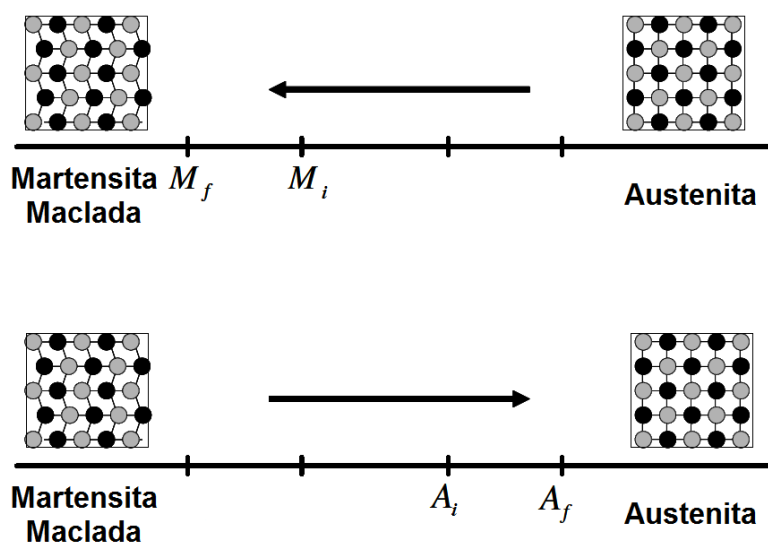


Figura 2.2: Transformação de fase por indução de temperatura de uma liga com memória de forma sem carga mecânica, fonte: (LAGOUDAS, 2008).

2.1.3. Transformações martensíticas induzidas por tensão e a pseudoelasticidade

Se uma carga mecânica é aplicada ao material na fase martensítica maclada (em baixa temperatura), é possível deformar a martensita reorientando certo número de variantes, ver Figura 2.3.

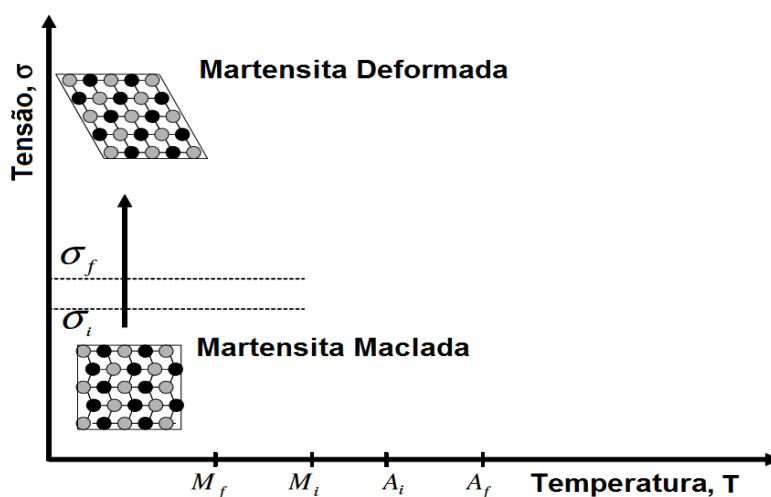


Figura 2.3: Esquema do efeito memória de forma em uma LMF mostrando a deformação do material com a aplicação de carga, fonte: (LAGOUDAS, 2008).

O processo de deformação resulta em uma mudança de forma macroscópica, onde a configuração deformada é mantida quando a carga é aliviada, o que caracteriza uma deformação pseudo plástica. Um posterior aquecimento na LMF a uma temperatura acima de A_f resultará numa transformação reversa de fase (da martensita deformada para a austenita) e macroscopicamente teremos uma completa recuperação de forma, (Figura 2.4). Resfriando novamente a uma temperatura abaixo de M_f teremos uma transformação martensítica e a formação de martensita maclada com nenhuma mudança de forma macroscópica observada. O processo descrito acima é denominado *Efeito Memória de Forma* (EMF). A tensão mínima requerida para o início do processo de deformação é chamado de *Tensão de início de deformação* (σ_s) e a tensão máxima onde teremos completa deformação da martensita é chamado de *Tensão final de deformação* (σ_f).

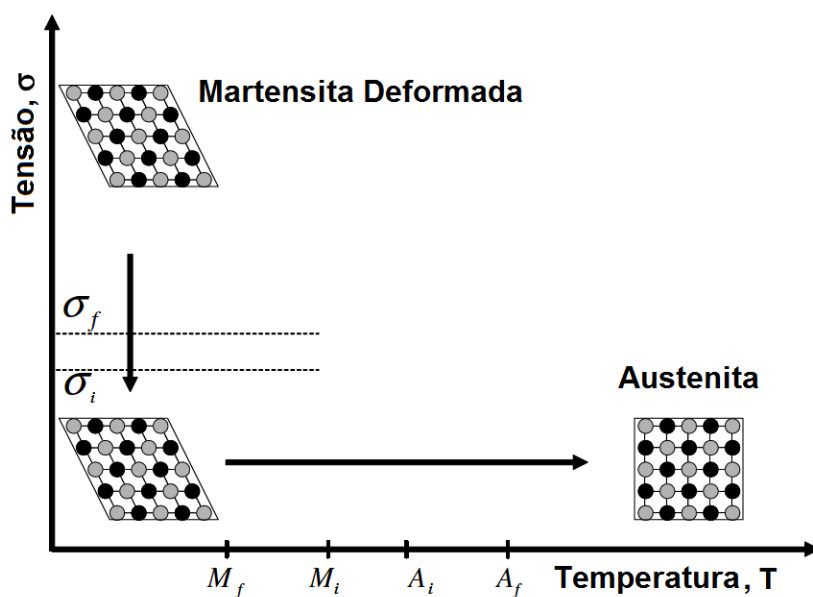


Figura 2.4: Esquema do efeito memória de forma em uma LMF mostrando o descarregamento e o aquecimento, fonte: (LAGOUDAS, 2008).

Quando o material é resfriado com uma carga acima de σ_s aplicada na fase austenítica, a transformação de fase resultará na formação direta de martensita deformada, ocorrendo mudança de forma. Reaquecendo, o material recuperará sua forma original enquanto a carga ainda permanece aplicada. Para uma dada composição de uma LMF as transformações martensítica e austenítica ocorrem em suas respectivas

temperaturas de transformação (de M_i para M_f e de A_i para A_f), assim podemos construir regiões de transformação no espaço tensão-temperatura como mostrado na Figura 2.5.

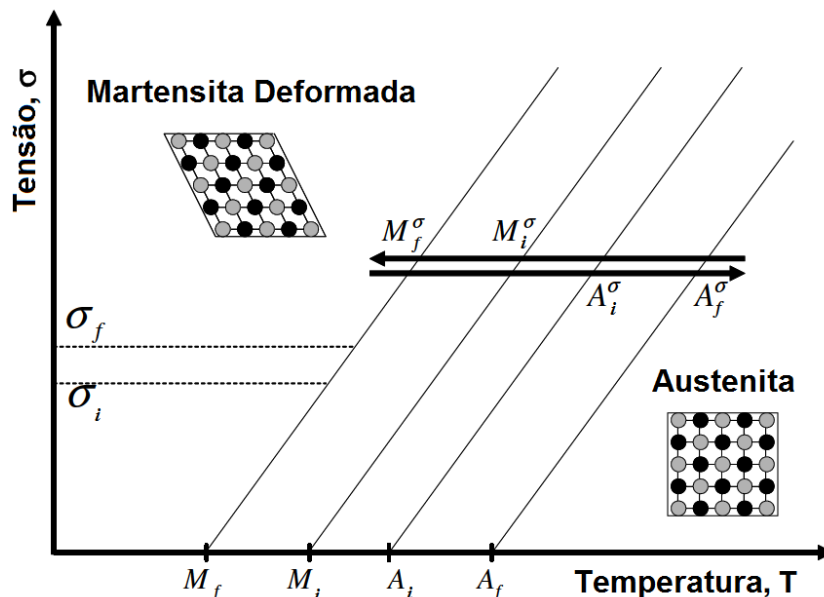


Figura 2.5: Transformação de fase induzida termicamente na presença de uma carga aplicada, fonte: (LAGOUDAS, 2008).

Observações experimentais indicam que as temperaturas características M_i , M_f , A_i e A_f dependem fortemente da aplicação de tensão externa. Maiores valores de tensão aplicada exigirão maiores temperaturas de transformação, independente da natureza da carga (tração ou compressão) as temperaturas de transformação aumentaram com o aumento da magnitude da tensão.

Sob uma carga aplicada correspondendo a uma tensão, σ , as novas temperaturas de transformação são representadas por M_f^σ , M_i^σ , A_i^σ e A_f^σ para martensita final, martensita inicial, austenita inicial e austenita final, respectivamente (LAGOUDAS, 2008).

Além da transformação de fase induzida termicamente, a transformação pode também ser induzida pela aplicação de uma carga mecânica suficientemente elevada no material na fase austenítica. O resultado desta carga é uma martensita deformada criada a partir da austenita. Se o material está acima da temperatura A_f uma completa recuperação de forma para austenita é observada após o descarregamento. O comportamento deste material é chamado de *efeito pseudoelástico*. Uma demonstração do caminho da carga é mostrada na Figura 2.6, enquanto a mudança de forma macroscópica associada à aplicação

da carga é mostrada na Figura 2.7. Os níveis de tensões nas quais as transformações ocorrem são representadas por σ^{Mi} , σ^{Mf} , σ^{Ai} e σ^{Af} para início e fim da transformação martensítica e início e fim da transformação reversa, respectivamente. Se o material na fase austenítica é testado acima da temperatura M_i , mas abaixo de A_f só teremos uma recuperação de forma parcial (LAGOUDAS, 2008).

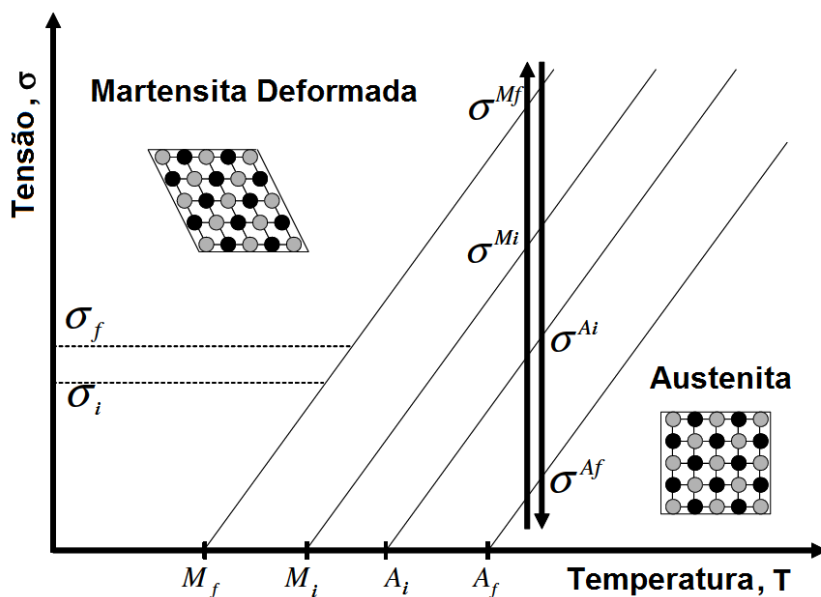


Figura 2.6: Caminho de uma carga pseudoelástica, fonte: (LAGOUDAS, 2008).

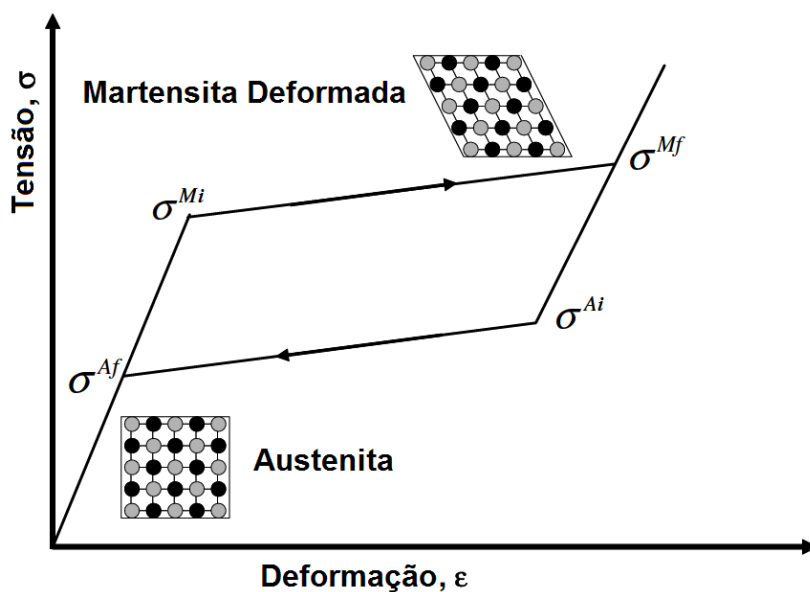


Figura 2.7: Diagrama tensão-deformação pseudoelástico, fonte: (LAGOUDAS, 2008).

2.1.5. Superelasticidade e comportamento tipo borracha

O comportamento pseudoelástico descrito anteriormente, como em geral ele promove grandes deformações sob carga e o retorno às dimensões originais com a retirada da carga e é denominado de superelasticidade. Estas grandes deformações são provenientes da deformação elástica da austenita, deformação associada à transformação sob tensão da austenita em martensita e da deformação elástica da martensita. A pseudoelasticidade pode também estar presente em ligas deformadas no estado martensítico. Nesse caso diz-se que o material tem um comportamento tipo borracha, ou seja: Quando um ciclo fechado é originado pela transformação por indução de tensão após um carregamento e ocorre uma transformação reversa após o descarregamento, esta pseudoelasticidade é chamada de superelasticidade. Se esta pseudo elasticidade ocorre pelo movimento reversível entre interfaces no estado martensítico, diz-se que o material apresenta um comportamento tipo borracha. A Figura 2.8 ilustra o comportamento mecânico de um material superelástico e o compara com uma liga metálica convencional (OTSUKA, et al., 1998).

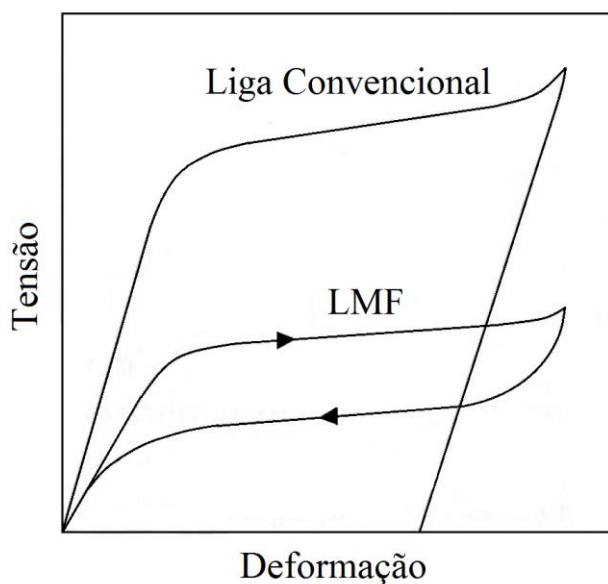


Figura 2.8: Curvas tensão-deformação de uma liga convencional e outra com memória de forma, fonte: (OTSUKA, et al., 1998).

2.1.6. Efeito memória de forma reversível

No efeito memória de forma somente a fase mãe é lembrada, através do mecanismo descrito na seção 2.1.2. Contudo, em algumas situações é possível que a liga lembre a fase martensítica. Na Figura 2.9 (a - c), quando a tensão aplicada é pequena, a amostra recupera sua forma completamente pelo efeito memória de forma. Porém, quando a carga aplicada é grande (d), escorregamentos irreversíveis ocorrem e a liga não recupera totalmente sua forma após um aquecimento acima de A_f (e). Todavia, no próximo ciclo de resfriamento, a amostra se alonga automaticamente como mostrado em (f). Assim se o aquecimento e o resfriamento são repetidos, a amostra varia entre (g) e (f), respectivamente. A amostra agora se lembra da forma de (f) no estado martensítico. Isto é chamado de *Efeito Memória de Forma Reversível* (EMFR). Um dos mecanismos pelo qual a amostra lembra a forma (f) é o de que após uma grande deformação (d), foram introduzidas discordâncias de modo a estabilizar algumas configurações de martensitas. Estas discordâncias existem até mesmo na fase austenítica após o aquecimento e o campo de tensões ao redor deles é o que induz a lembrança de forma após resfriamento. Existem vários tratamentos termomecânicos, como introdução de deformação plástica, envelhecimento, ciclagem térmica, precipitados, etc. (OTSUKA, et al., 1998)

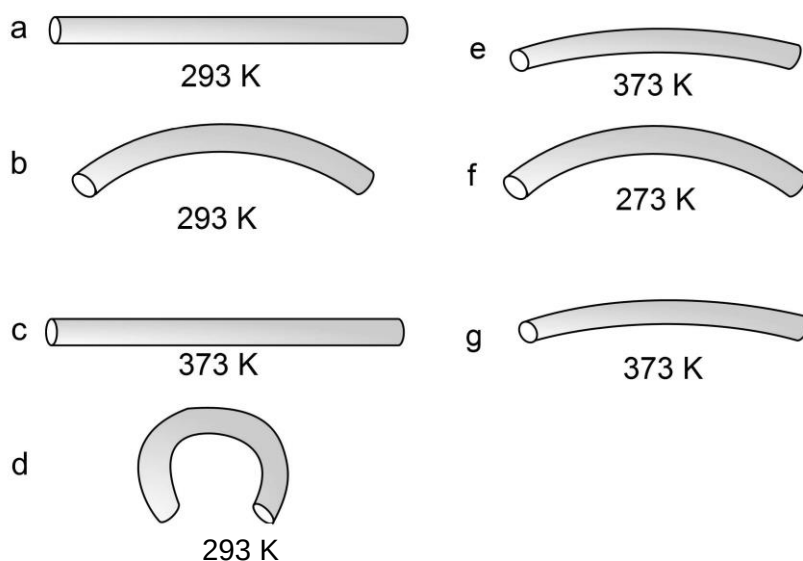


Figura 2.9: Demonstração do efeito memória de forma (a – c) e efeito memória de forma reversível (d – g).

2.1.3. Histerese

As temperaturas de transformação podem ser determinadas pela medição de algumas propriedades físicas em função da temperatura, desde que muitas propriedades como resistividade elétrica, dilatometria, ultra-som, calorimetria, mudam drasticamente após o início ou término de uma transformação martensítica. Figura 2.10 apresenta uma curva típica de resistividade elétrica versus temperatura onde são representados os parâmetros característicos de transformações martensíticas termoelásticas. O método das tangentes é utilizado para determinar as temperaturas de transformação de fase através dos pontos de inflexão da curva. A histerese é o deslocamento (diferença) da temperatura em que se tem início da transformação direta ou martensítica (M_i) e o início da transformação reversa ou austenítica (A_i). Assim, a histerese é dada aproximadamente por $A_i - M_i$. A histerese das transformações martensíticas termoelásticas variam numa certa faixa de temperaturas conforme o sistema de ligas (FRANÇA 2009).

Os pontos característicos da transformação são:

M_i : Temperatura de início de transformação direta ou martensítica;

M_f : Temperatura em que se tem o final da transformação direta ou martensítica;

A_i : Temperatura de início da transformação reversa ou austenítica;

A_f : Temperatura final da transformação reversa ou austenítica;

T_1 : Histerese da transformação.

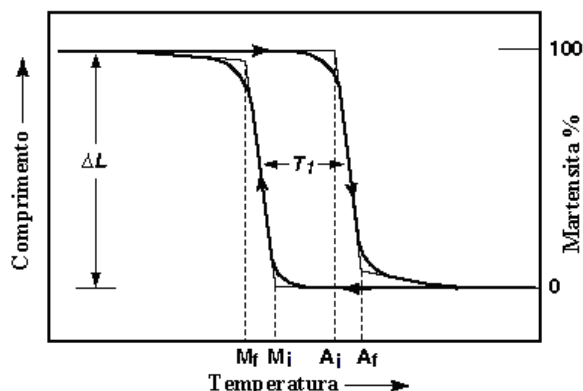


Figura 2.10: Exemplo de uma histerese de transformação (T_1) e os respectivos pontos no ciclo da transformação martensítica (M_i , M_f , A_i e A_f), fonte: (FRANÇA, 2009).

2.1.6. As ligas Cu-Al-Mn

Ligas com memória de forma com base cobre têm a vantagem de serem feitas por materiais relativamente baratos usando processos metalúrgicos convencionais como fusão sem atmosfera protetora, além de possuírem boa condutividade térmica e elétrica, e também uma boa conformação mecânica, tudo isto faz com que este tipo de liga seja uma alternativa atrativa em relação a Ni-Ti. A figura 2.11 apresenta a classificação das famílias das ligas à base de cobre em relação aos sistemas binários.

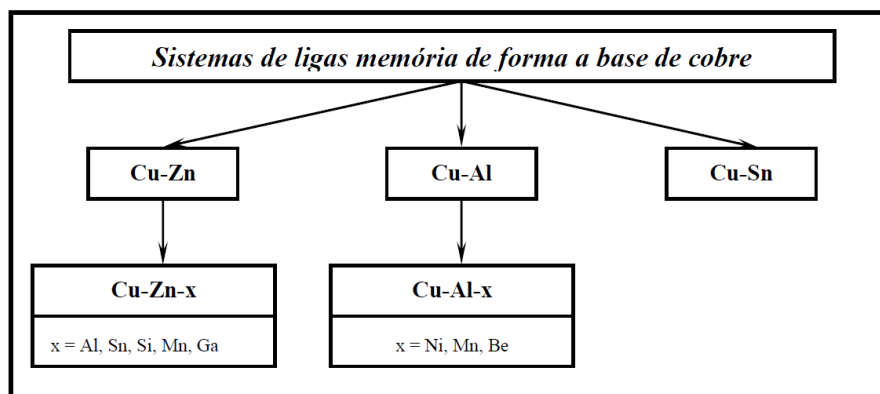


Figura 2.11: Classificação das famílias das ligas a base de cobre, fonte: (PINA, 2006).

2.1.7. Efeito memória de forma em ligas Cu-Al-Mn criogênicas

As temperaturas de transformação das ligas de base Cu são muito sensíveis as composições de seus componentes. Em ligas Cu-Al-Mn a diminuição das temperaturas de transformação pode ser controlada pela adição de manganês ou alumínio. Uma pequena quantidade de alumínio confere uma boa tenacidade, enquanto com concentrações acima de 13% deixa a liga frágil (ZAK, et al., 1996).

A Figura 2.12 dá as temperaturas M_i em função das concentrações de manganês e alumínio para várias ligas Cu-Al-Mn, medidas pelo método da resistência elétrica. Como pode ser visto, a temperatura M_i decresce linearmente com o acréscimo de manganês ou alumínio. O manganês possui um efeito maior, 1% em peso de manganês resulta em um decréscimo de 80K. O efeito da adição do alumínio é menor, 1% em peso de alumínio

decrece a temperatura M_i em 30K.

Resumindo, a influência da composição na temperatura M_i das ligas Cu-Al-Mn criogênicas pode ser descrita pela seguinte equação empírica:

$$M_i(K) = 1192 - 25,5 \text{ Al } \% \text{ peso} - 73,2 \text{ Mn } \% \text{ peso} \quad \text{Eq. 1}$$

A equação 1 determina a temperatura M_i com um erro de $\pm 8^\circ \text{C}$

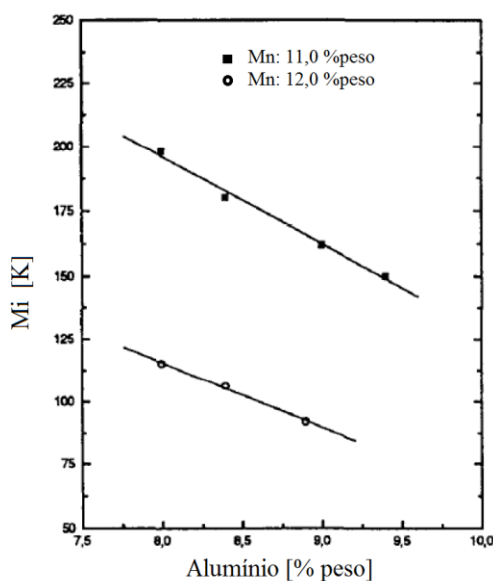


Figura 2.12: Variação da temperatura M_i em função da concentração de manganês e alumínio, fonte: (ZAK, et al., 1996).

2.1.8. Efeito do tamanho de grão na propriedade superelástica da liga Cu-Al-Mn

As características de memória de forma também dependem da relação entre o diâmetro médio do grão, d e as dimensões da amostra, como espessura, e , largura, l , diâmetro, D , etc. (SUTOU, et al., 2006). A Figura 2.13 mostra curvas tensão-deformação de amostras de fios de ligas de base Cu-Al-Mn, onde d indica o diâmetro do grão. Ensaios de tração foram realizados numa temperatura 30°C acima de A_f a uma velocidade de $0,5\text{mm/min}$. Podemos ver que as propriedades SE depende fortemente da relação d/D e que a deformação SE, ε_{SE} , aumenta com o aumento d/D . Como mostrado no detalhe da figura abaixo, podemos ver que a deformação SE máxima, ε_{SE}^{MAX} , estão divididas em três regiões

dependendo da relação d/D . Nas amostras da região III, uma deformação SE de cerca de 7%, o qual é aproximadamente igual aquelas da Ni-Ti, podem ser obtidas, enquanto as amostras da região I revelam uma deformação SE de cerca de 2%. Na região II, ε_{SE}^{MAX} cresce abruptamente com o aumento de d/D .

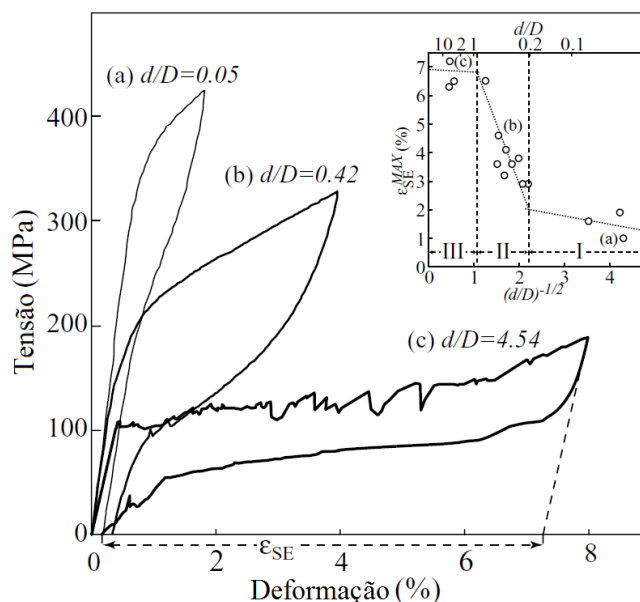


Figura 2.13: Curvas tensão-deformação: (a) Amostra $(Cu_{72}-Al_{17}-Mn_{11})_{99,8}-B_{0,2}$ com $d/D=0,05$; (b) amostra $Cu_{73}-Al_{17}-Mn_{10}$ com $d/D=0,42$ e; (c) amostra $(Cu_{72,5}-Al_{17}-Mn_{10,5})_{99,5}-Co_{0,5}$ com $d/D=4,54$, onde d e D indicam o diâmetro do grão e o diâmetro do fio, respectivamente. O detalhe mostra ε_{SE}^{MAX} versus $(d/D)^{-1/2}$, fonte: (SUTOU, et al., 2006)

2.1.9. Efeito dos elementos de liga nas propriedades de memória de forma na liga Cu-Al-Mn

(SUTOU, et al., 1999) confirmaram por microscopia ótica e microscopia eletrônica de transmissão que os elementos Ni, Zn, Ag, Sn e Au são completamente solúveis em concentrações de até 2% atômico do elemento de liga. Por outro lado, Ti, Cr, Co, Fe e Si tem uma solubilidade muito baixa e tendem a formar precipitados. A Figura 2.14 mostra o grau de trabalho a frio das ligas temperadas com cerca de 1% atômico do elemento de liga. Pode-se observar que as amostras que possuem estrutura com duas fases e a liga Cu-Al-Mn-Sn com estrutura de uma única fase tem relativamente baixa

ductilidade, enquanto todas as outras ligas com única fase com Ni, Ag, Au e Zn apresentam o mesmo nível de ductilidade da liga ternária.

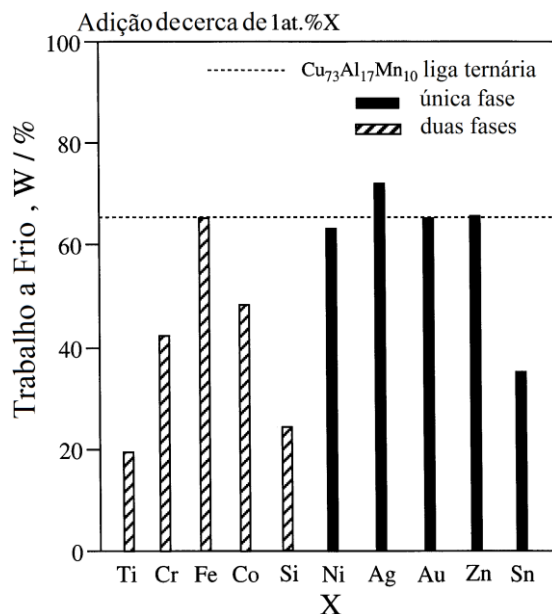


Figura 2.14: Efeito do elemento de liga X (X = Ti, Cr, Fe, Co, Si, Ni, Ag, Au, Zn, Sn) no trabalho a frio das espécies temperadas na liga $\text{Cu}_{73}\text{-Al}_{17}\text{-Mn}_{10}$, fonte: (SUTOU, et al., 1999).

A Figura 2.15 mostra a dependência de composição da temperatura M_i nas ligas quaternárias. Na Figura 2.15a, no caso das ligas com elementos de alta solubilidade, a temperatura M_i varia linearmente em função do elemento X; A temperatura M_i aumenta com a adição de Zn e Au, enquanto diminui com a adição de Ag, Ni e Sn. No caso das ligas com elementos de liga de baixa solubilidade, a mudança da temperatura M_i em função do conteúdo X exibem pontos singulares, como os indicados por setas na Figura 2.15b, entre 0,5%atX e 1,0%atX. Estes pontos correspondem às composições onde as precipitações ocorrem. Neste grupo a temperatura M_i aumenta abruptamente com adições de Si, e diminui rapidamente com adição de Ti, Co, Fe.

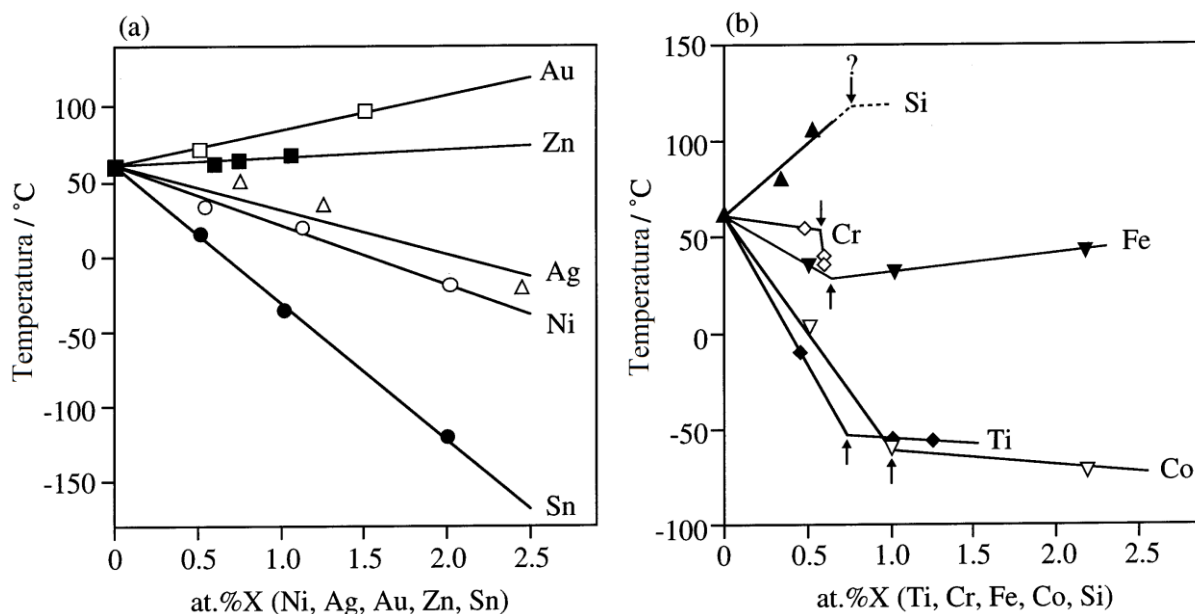


Figura 2.15: Temperatura M_i x elemento de liga na liga Cu₇₃-Al₁₇-Mn₁₀ envelhecida (a) elementos com alta solubilidade e (b) elementos com estrutura de duas fases com composição acima de 0,5 %at, fonte: (SUTOU, et al., 1999).

Uma amostra com espessura de 0,2 mm foi conformada num formato redondo na temperatura do nitrogênio líquido (abaixo do M_f) e então aquecida para uma temperatura acima da temperatura A_f . O percentual de recuperação foi medido pela mudança na deformação superficial. Resultados da recuperação de forma em amostras onde a deformação superficial inicialmente aplicada foi 2,0% são mostrados na Figura 2.16. A recuperação de forma da liga ternária Cu-Al-Mn é menos do que 95% e depende da temperatura M_i , diminuindo com a diminuição da temperatura M_i . A Figura 2.16 mostra que a maioria dos elementos de liga, exceto Ag, Si e Sn, melhoram as propriedades de memórias de forma. Especialmente as amostras com adição de Ni ou Co, quase 100% de recuperação de forma podem ser obtidas. Este melhoramento nas propriedades de memória de forma provavelmente é devido à solução sólida ou precipitação na fase mãe trazida por tais elementos.

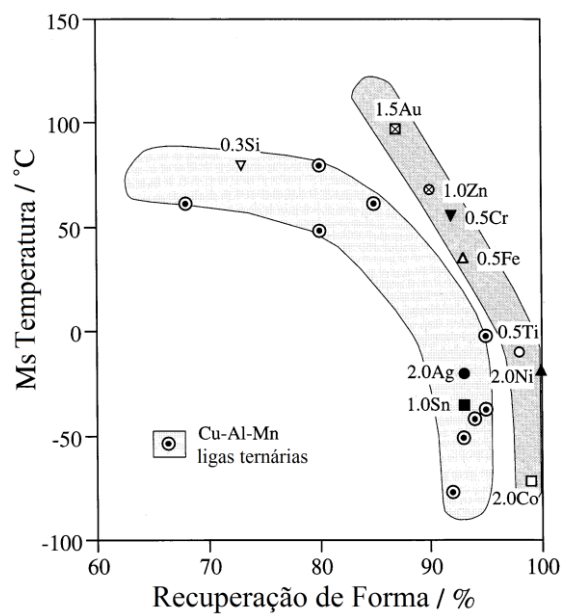


Figura 2.16: Recuperação de forma da liga quaternária Cu-Al-Mn-X comparada com as ligas ternárias Cu-Al-Mn, fonte: (SUTOU, et al., 1999).

CAPÍTULO III

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Processos de obtenção da liga

No presente trabalho manteve-se fixo o teor nominal do alumínio em 10% em peso e variou-se o teor do Manganês inicialmente em três composições diferentes para que possamos verificar os efeitos da mesma sobre a liga ternária Cu-Al-Mn. As composições nominais são dadas na tabela a seguir:

Tabela 1: Composição nominal das amostras analisadas

Composição em %peso			
Amostra	Cu	Al	Mn
a1	78,30	10,00	11,70
a2	78,30	10,00	11,70 ¹
a3	78,60	10,00	11,40
a4	78,60	10,00	11,40 ²
a5	79,50	10,00	10,50

As ligas foram obtidas num forno de indução de baixa frequência da marca Politron, utilizando cadinho de grafite, sob atmosfera ambiente. Os componentes de cada liga estudada foram pesados numa balança digital com resolução de 10^{-4} g, para as ligas a1,

¹ Apesar da liga a1 ter a mesma composição nominal da liga a2 a composição real determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura são diferentes.

² A mesma situação está presente nas ligas a3 e a4.

a2, a3 e a4 o manganês foi pesado e adicionado em forma de cavaco, enquanto que para a amostra a5 o Mn em cavaco foi previamente refundido sob atmosfera protetora em fornos de soleira fria e assim foi obtida uma peça maciça de aproximadamente 10g. A liga foi vazada num molde de aço carbono comum de seção retangular de dimensões 100 mm de comprimento por 22 mm largura e 40 mm de altura.

Após o processo de fundição cada liga fundida foi submetida ao tratamento térmico de homogeneização, com o fim de obter uma melhor dissolução dos elementos de liga. Para este tratamento utilizou-se um forno do tipo mufla da JUNG, onde a liga foi submetida a uma temperatura de 850°C durante 12h, seguida de resfriamento lento no próprio forno até a temperatura ambiente.

Logo após o tratamento térmico de homogeneização, as amostras foram cortadas através de uma máquina de eletroerosão a fio da marca ELECTROCUT, modelo AR 1300 de acordo com as dimensões mostradas na Figura 3.1. Em seguida, foram submetidas a tratamentos de têmpera, o qual consiste em aquecer as amostras no forno a uma temperatura de 850°C e mantê-las por um período de 30 min, em seguida temperadas em água a temperatura ambiente, para obter assim as propriedades de memória de forma.

3.1.2. Ensaios realizados

As dimensões finais dos corpos de prova se deram em função dos tipos de ensaios realizados.

Os ensaios foram assim divididos:

- 1) Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV;
- 2) Microscopia Óptica;
- 3) Difractometria de Raios-X;
- 4) Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC;
- 5) Ensaios de Tração.

3.1.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As amostras foram previamente lixadas com lixas de granulometrias 180, 360, 400, 600, 800, 1000 e 1200, em seguida, limpas em um aparelho de ultrassom. A determinação da composição das ligas foi realizada através do dispositivo de

espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDS) do microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1430, com microsonda OXFORD. Desta forma foi possível quantificar as perdas de composição durante o processo de fundição.

3.1.2.2. Microscopia Óptica e Difratometria de Raios-X

Foi realizado o lixamento das amostras com lixas de granulometrias 180, 360, 400, 600, 800, 1000 e 1200. Em seguida, o polimento foi realizado com pano metalográfico utilizando Alumina com $1\mu\text{m}$ e atacadas em uma solução aquosa de cloreto férrico durante 15s.

As micrografias foram feitas com auxílio de um microscópio óptico da Axiotech 30 (100 a 240 V AC – 50 a 60 HZ). As fotografias foram realizadas com aumento de 50X, o que permitiu visualizar os respectivos contornos de grãos da região estudada, assim como as fases austeníticas-martensíticas.

As amostras a2 e a4 foram caracterizadas por difratometria de raios-X num equipamento da SIEMENS, modelo D5000, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), numa faixa de 5 a 80°. Enquanto que as amostras a1, a3 e a5 foram caracterizadas através por difratometria de raios-X através do equipamento D2 PHASER da BRUKER, também utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), com a faixa analisada de 10 à 120°.

3.1.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

As temperaturas de transformação de fase foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura utilizando um equipamento DSC-60 da Shimadzu com taxas de aquecimento e refrigeração de 10°C/min. As amostras submetidas ao DSC possuem seção circular com dimensões nominais de $\varnothing 4,0 \times 1,0\text{mm}$.

3.1.2.4. Determinação das propriedades termomecânicas através dos Ensaios de tração, Superelasticidade e Recuperação de forma

Os corpos de prova para os ensaios termo mecânico de tração, superelasticidade e recuperação de forma foram conformadas por eletroerosão com as dimensões ilustradas na Figura 3.1 seguindo-se de tratamento de têmpera a 850°C durante 30 min. em água a 25°C.

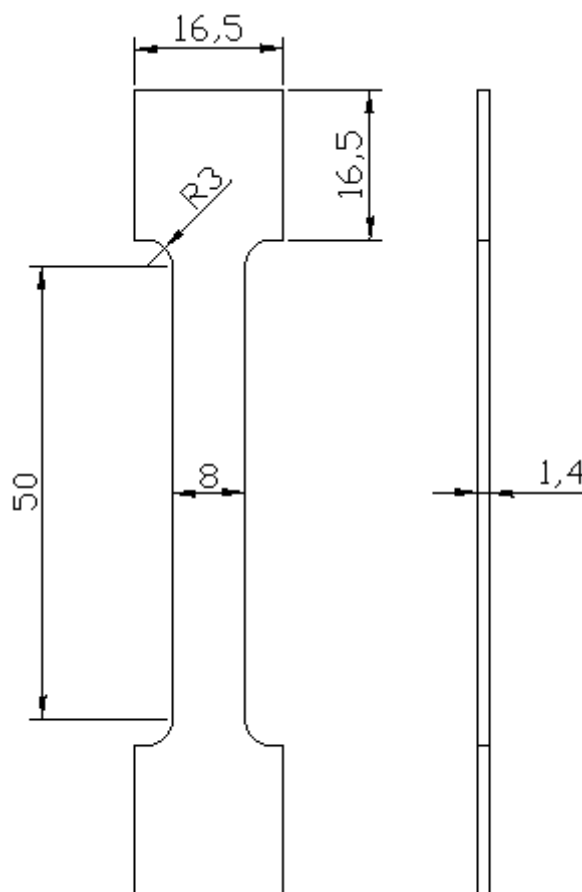


Figura 3.1: Dimensões do corpo de prova

Todos esses ensaios foram realizados, os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de tração estática e dinâmica Servo Pulser EHF da Shimadzu equipada com uma célula de carga de 50 KN, (Figura 3.2). As amostras a1, a3 e a5 foram submetidas a ensaios de tração à temperatura ambiente, numa taxa de deformação de $3.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, a parte útil dos corpos de prova entre as garras foi de 50 mm.

Para os ensaios de Superelasticidade foi aplicada uma carga aos corpos de prova em uma temperatura acima de A_f e após atingir determinado nível de deformação a carga foi retirada e foram medidas a recuperação pseudoelástica e uma eventual deformação residual. Esses ensaios foram realizados apenas nas amostras de composição a5 com deformações máximas de 4 e 5% nas temperaturas ambiente e de -30°C . O controle de temperatura desses ensaios foi realizado com o auxílio de uma câmara de aquecimento e refrigeração. Para os ensaios de recuperação de forma foi aplicada uma carga aos corpos de prova a uma temperatura abaixo de M_f e após determinado ponto, foi retirada a carga. Em

seguida os corpos de prova foram aquecidos com ajuda de um soprador térmico a uma temperatura acima de A_f . Observamos a partir do aquecimento a tendência de retorno do corpo de prova as suas dimensões originais. A medida da deformação recuperada após o aquecimento serve como indicativo da quantificação do efeito memória de forma. Esses ensaios foram realizados nas amostras de composição a5 para as deformações de 4% e 5%, a uma temperatura de -120°C . O controle de temperatura também foi realizado com o auxílio da câmara de aquecimento e refrigeração.



Figura 3.2: Máquina de tração estática e dinâmica Servo Pulser EHF da Shimadzu.

CAPÍTULO IV

4.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da tabela 2 pode-se observar que dentre os três elementos presentes na liga, o manganês se destaca por ter maior perda de composição, principalmente para as amostras a2 e a4, que apresentaram perdas de aproximadamente 23% cada, resultado que já era esperado, provavelmente devido à alta reatividade do manganês com oxigênio, resultando em formação de óxido. Porém, para a amostra a5 foi observada a menor perda no teor de manganês. Isso se deve ao fato que na amostra a5, o Mn em cavaco foi previamente refundido sob atmosfera protetora em forno de soleira fria e assim foi obtida uma peça maciça de aproximadamente 10g.

Tabela 2: Comparação entre composição real e nominal das amostras analisadas

	Composição real em at%			Composição real em %peso			Composição nom.em %peso		
Amostra	Cu	Al	Mn	Cu	Al	Mn	Cu	Al	Mn
a1	69,19	19,83	10,99	79,43	9,67	10,91	78,30	10,00	11,70
a2	70,02	20,98	9,00	80,75	10,27	8,97	78,30	10,00	11,70
a3	69,00	19,72	11,29	79,19	9,61	11,2	78,60	10,00	11,40
a4	71,04	20,19	8,78	81,47	9,83	8,70	78,60	10,00	11,40
a5	68,83	20,74	10,43	79,43	10,16	10,41	79,50	10,00	10,50

A redução da perda do Mn por oxidação durante a fundição das ligas deve-se ao

fato que a amostra refundida tem uma relação superfície volume muito menor que a relação superfície volume do Mn em forma de cavacos, reduzindo assim a área em contato com oxigênio, consequentemente reduzindo a reação entre o oxigênio e o manganês.

4.1.2. Caracterização das Ligas por Microscopia Ótica e Difratometria de Raio-X

Devido ao enorme tamanho de grão das amostras, a Figura 4.1 pode ser vista a olho nu após polimento do próprio corpo de prova. E como pode-se observar, a variação na composição do manganês não representou alteração significativa no tamanho de grão das amostras estudadas.

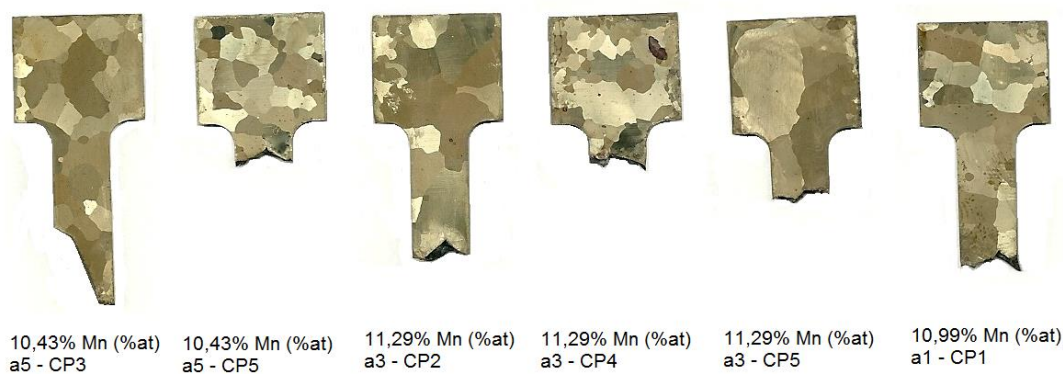


Figura 4. 1 – Metalografia de alguns corpos de prova

Na Figura 4.2, à esquerda, tem-se a amostra a5 submetida a um rígido resfriamento, em uma temperatura inferior a M_f , obtido colocando-se a amostra em contato com nitrogênio líquido, à direita temos a figura da mesma amostra capturada em uma temperatura superior a A_i , mostrando a transformação austenítica ou reversa. O aquecimento da amostra recém resfriada para temperaturas superior a A_i ocorreu graças as trocas térmicas entre a amostra e o meio ambiente.

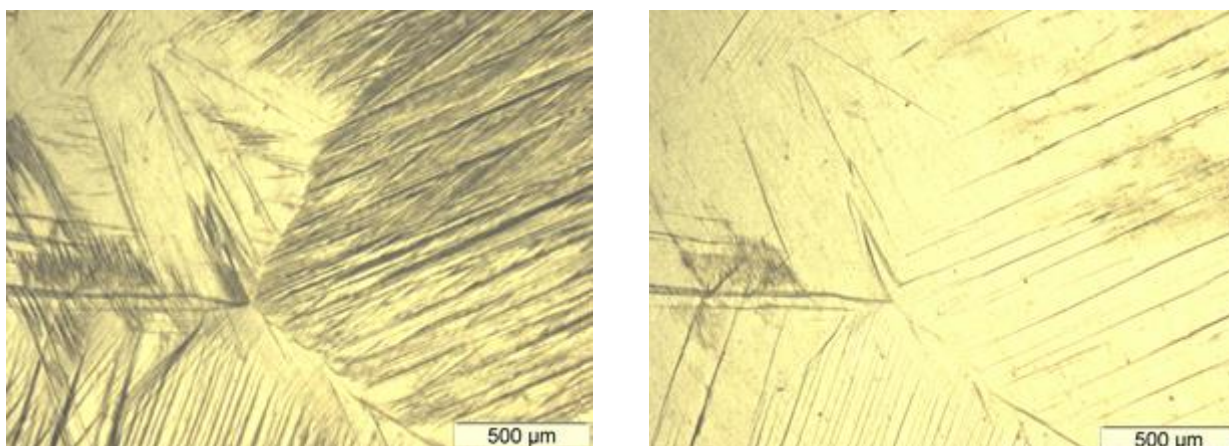


Figura 4.2 - Metalografia da amostra a5. À esquerda, a fotomicrografia foi realizada imediatamente após o contato com o nitrogênio e a fotomicrografia à direita, realizada alguns instantes após.

A Figura 4.3 mostra os difratogramas para cada uma das composições estudadas sobrepostos e dispostos em ordem crescente em relação à temperatura M_i , onde se pode constatar as amostras a4 e a2 na fase martensítica, enquanto que as amostras a5, a1 e a3 encontram-se na fase austenítica.

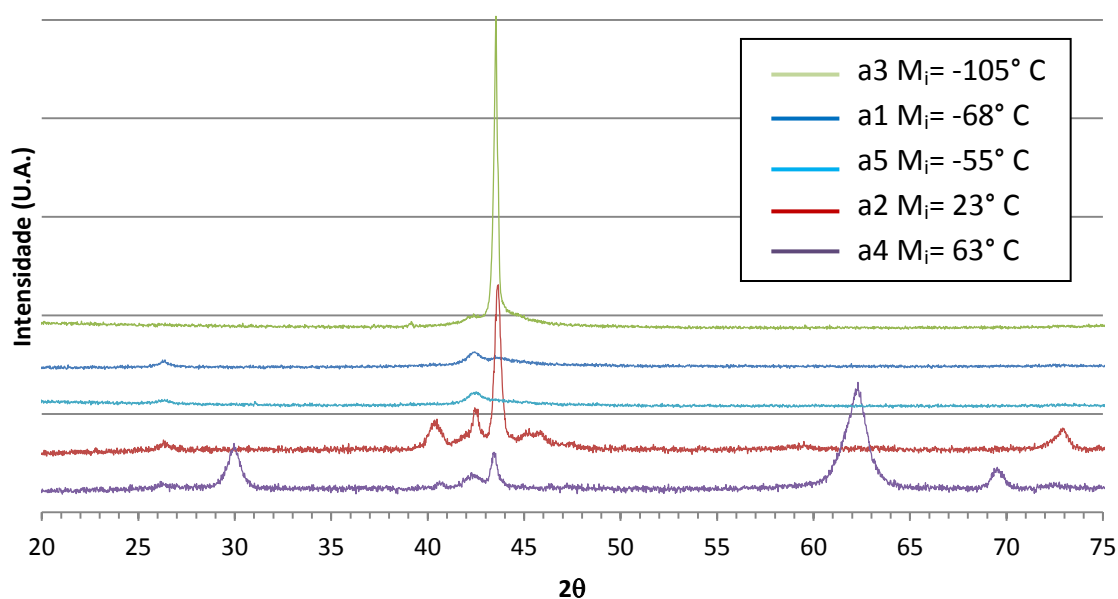


Figura 4.3 - Difratograma de raios-X das amostras a1, a2, a3, a4 e a5.

4.1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

As Figuras a seguir mostram os resultados das temperaturas de transformação de fases para as amostras a1, a2, a3, a4 e a5, respectivamente, as quais foram obtidas por DSC.

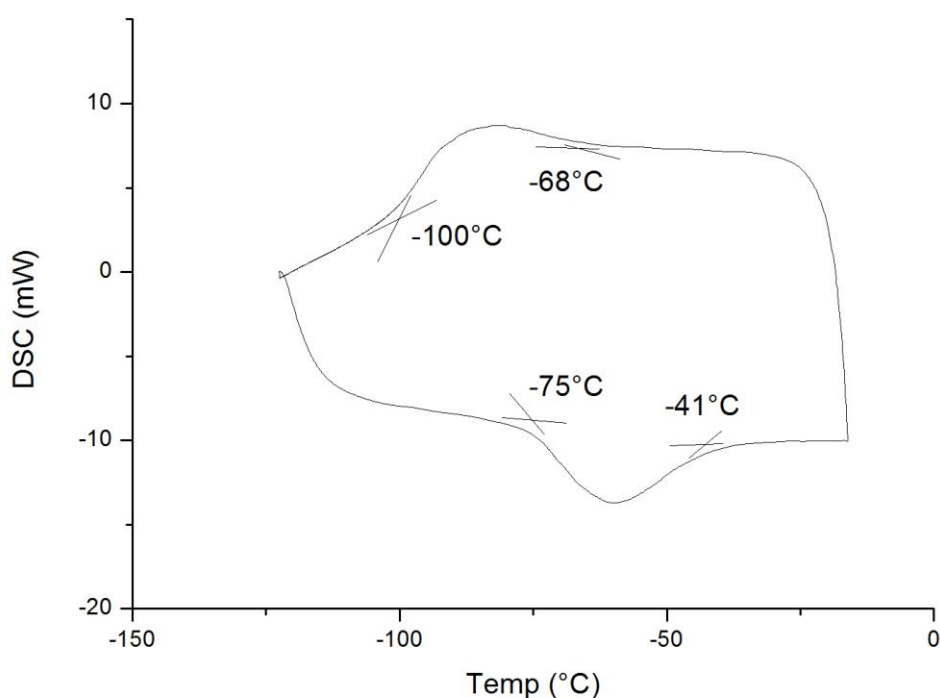


Figura 4.4: Curva de DSC da amostra a1 (10,91 Mn %peso) e suas respectivas temperaturas de transformação.

Na Figura 4.4 podem-se observar as respectivas temperaturas de transformação de fase, o método das tangentes é utilizado para determinar as temperaturas de transformação de fase através dos pontos de inflexão da curva. Durante o resfriamento temos o início da transformação Martensítica em -68°C e término em -100°C , e durante o aquecimento temos início da transformação Austenítica em -75°C e fim em -41°C . De acordo com esta figura podemos afirmar ainda que a amostra encontra-se na fase Austenítica a temperatura ambiente e apresenta histerese de apenas -7°C .

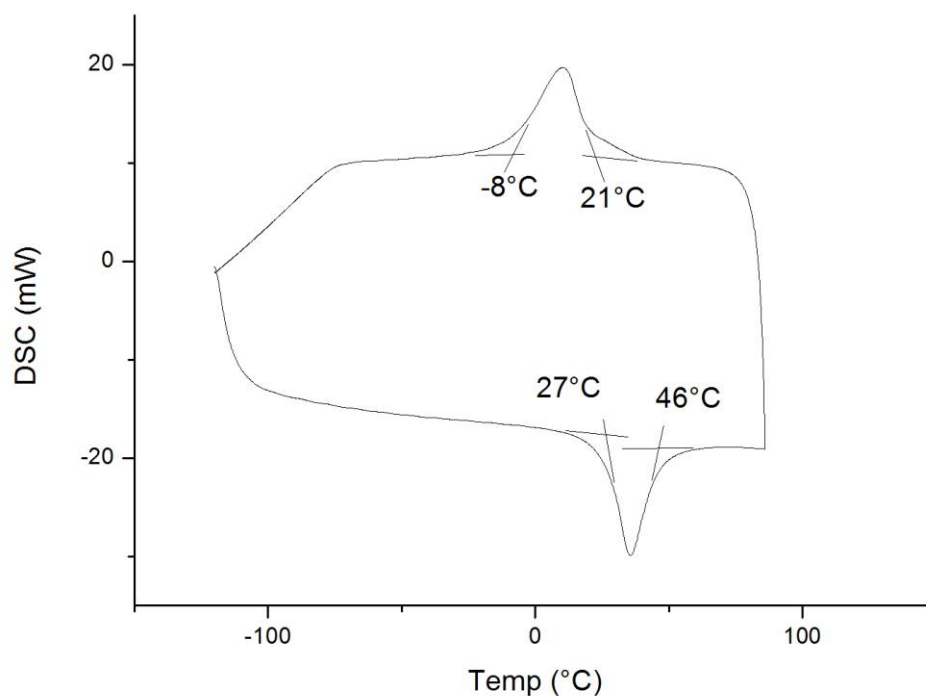


Figura 4.5: Curva de DSC da amostra a2 (8,97 Mn %peso) e suas respectivas temperaturas de transformação.

Na Figura 4.5, encontramos as temperaturas de transformação martensítica inicial e final em, 21 °C e -8 °C, respectivamente e as temperaturas de transformação reversa inicial e final em 27 °C e 46 °C, respectivamente e apresenta histerese de 6 °C. Esta amostra à temperatura ambiente encontra-se na fase austenítica, mas numa região muito próxima à temperatura M_i , onde na ocorrência de qualquer resfriamento subsequente se dará o início da transformação martensítica.

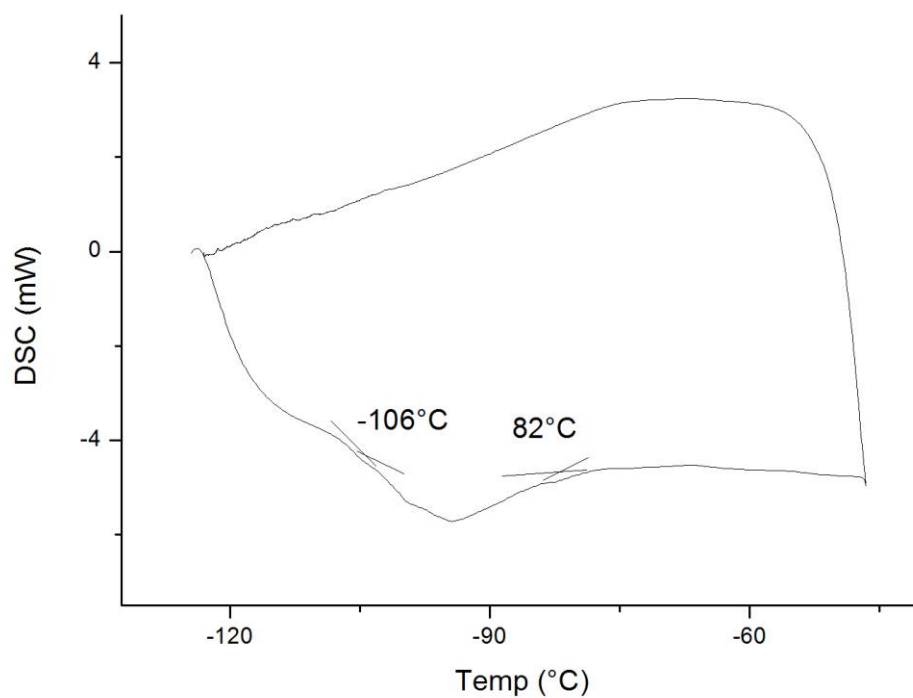


Figura 4.6: Curva de DSC da amostra a3 (11,20 Mn %peso) e suas respectivas temperaturas de transformação.

Na Figura 4.6, encontramos as temperaturas de transformação austenítica inicial e final em -106°C e -82°C , respectivamente, mas devido à limitação do equipamento, não pudemos alcançar o pico correspondente às temperaturas de transformação martensítica. A amostra acima se encontra na fase austenítica a temperatura ambiente.

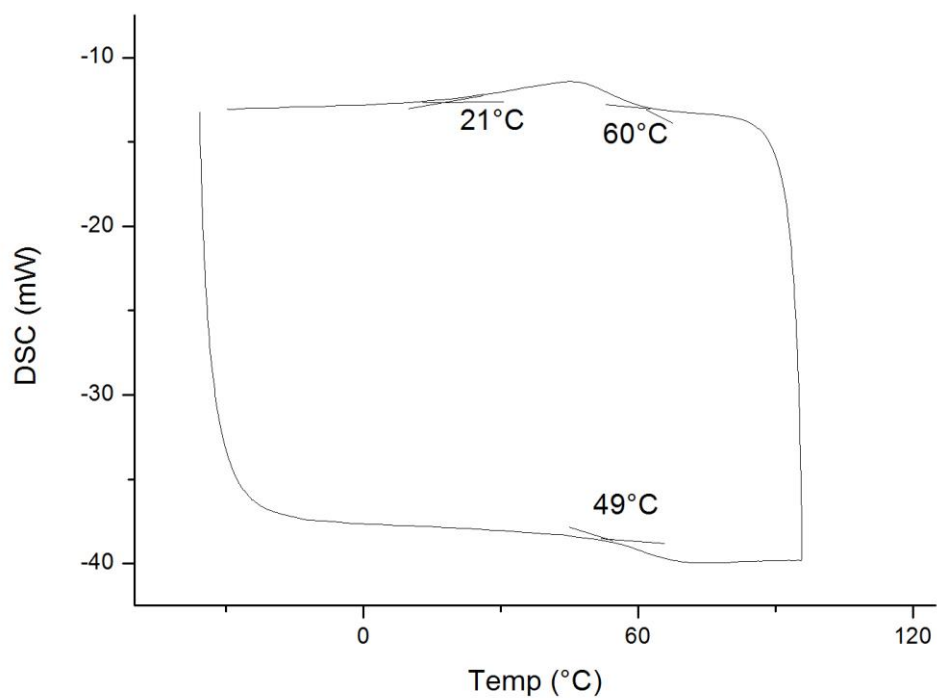


Figura 4.7: Curva de DSC da amostra a4 (8,70 Mn %peso) e suas respectivas temperaturas de transformação.

Na Figura 4.7 observa-se que a temperatura de transformação martensítica inicial e final encontra-se em, 60 °C e 21 °C respectivamente e a temperatura A_i em, 49 °C e apresenta histerese de 11 °C. Esta amostra encontra-se na fase martensítica a temperatura ambiente.

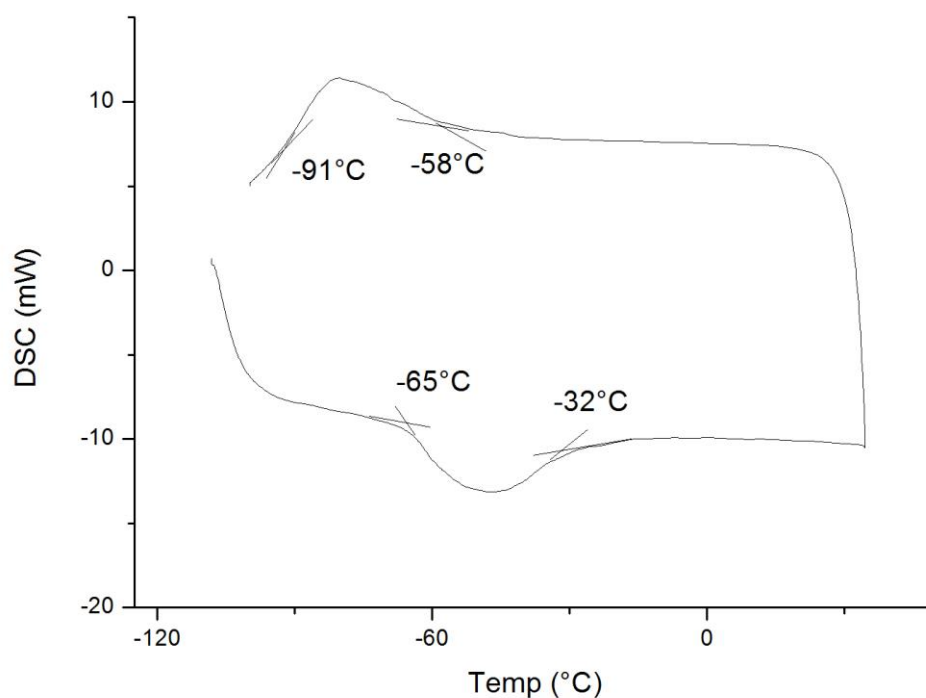


Figura 4.8: Curva de DSC da amostra a5 (10,41 Mn %peso) e suas respectivas temperaturas de transformação.

Na Figura 4.8 podem-se observar as respectivas temperaturas de transformação de fase. Durante o resfriamento temos o início da transformação Martensítica em -58 °C e termino em -90 °C, e durante o aquecimento temos início da transformação Austenítica em -65 °C e fim em -32 °C. De acordo com esta figura pode-se afirmar ainda que a amostra apresenta fase Austenítica a temperatura ambiente e histerese de apenas -7 °C.

Na Tabela 3 têm-se os resultados de todos os DSCs realizados reunidos e como era esperado, tem-se uma forte sensibilidade das temperaturas de transformação à composição de manganês, destacando-se a amostra a3 por ter maior concentração de manganês, apresentando menores temperaturas de transformação, enquanto que a amostra a4 por ter menores concentrações de manganês obteve as maiores temperaturas de transformação.

Tabela 3: Temperaturas M_f , M_i , A_i e A_f de todas as amostras estudadas

	a1	a2	a3	a4	a5
Mn %peso real	10,91	8,97	11,20	8,70	10,41
M_f	-100	-8	-	21	-91
M_i	-68	21	-	60	-58
A_i	-75	27	-106	49	-65
A_f	-41	46	-82	-	-32

A Figura 4.9, traz uma curva originada dos resultados para as temperaturas M_i de cada amostra em função da concentração real de manganês em percentual de peso, e para efeito de comparação, juntamente com esta curva foram plotados alguns pontos originados pela equação 1 descrita na seção 2.1.7, proposta por (ZAK, et al., 1996) e pontos originados da equação 2:

$$M_i^*(K) = 1192 - 25,5 Al \%peso - 73,2 Mn \%peso \quad \text{Eq. 1}$$

$$M_i^{**}(K) = 1710 - 127,4 Al \%peso - 43,6 Mn \%peso \quad \text{Eq. 2}$$

Onde a equação 2 foi proposta por (OTSUKA K., 1979), e ainda dois pontos resultados de (CALUETE, 2012), uma liga ternária Cu-Al-Mn e uma outra liga de base Cu-Al-Mn e elementos de liga Nb-Ni, representados na legenda por CuAlMn e CuAlMnNbNi, respectivamente.

Pelos nossos resultados a temperatura M_i sofre uma forte influência pela quantidade de Manganês presente na liga, decrescendo aproximadamente 60 °C cada 1% at. de Manganês adicionado à liga, onde dentro da faixa de composição analisada o comportamento da temperatura M_i pode ser aproximado pela equação:

$$M_i = -59,278 Mn at\% + 570,19 \quad \text{Eq. 3}$$

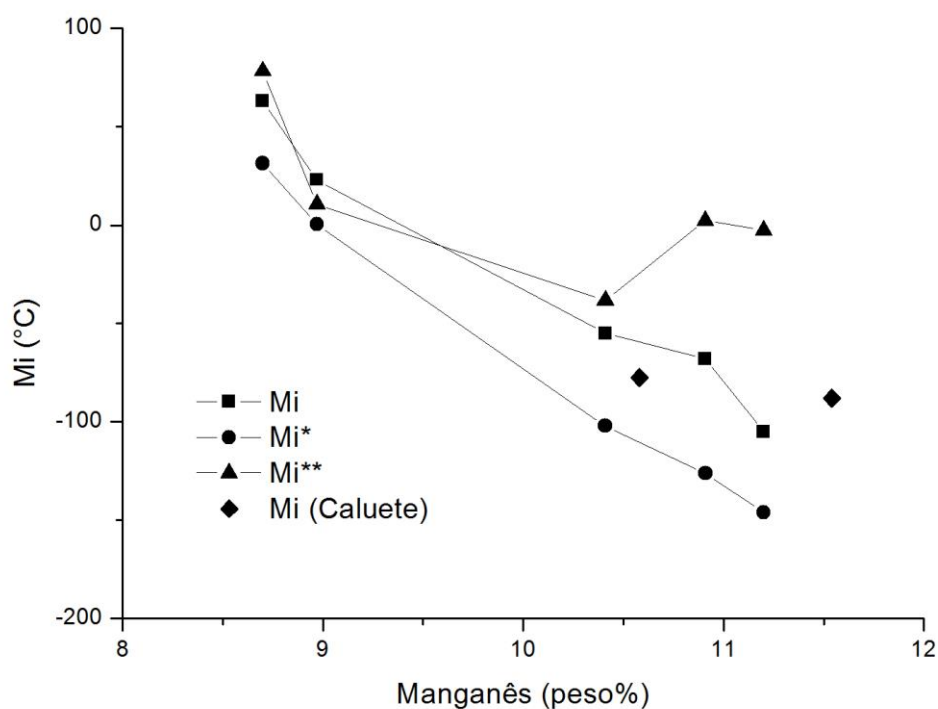


Figura 4.9: Variação da temperatura M_i em função da composição real de Mn %peso.

É natural que a Equação empírica representativa de M_i apresente divergências com os dados experimentais, pois nessa Equação não estão explicitados determinados parâmetros que podem influenciar na temperatura M_i . Entre outros parâmetros podemos citar: Tamanho do grão, condições de têmpera (tempo, temperatura e atmosfera), conformação das ligas etc. Além disso, o proponente da equação não explicita se as ligas são monocristalinas ou policristalinas.

4.1.4. Ensaio de Tração

Na Figura 4.10 está representada a curva de tração a temperatura ambiente da amostra a5, que se encontra na fase austenítica. Observa-se uma trajetória linear referente à deformação elástica da austenita até aproximadamente 260MPa com 1,50% de deformação. Neste ponto, tem-se uma curvatura que marca o início de transformação martensítica induzida por tensão, a partir daí o processo de transformação é continuado até atingir-se 327MPa com 5,37% de deformação, que é o limite de resistência a tração para o CP3 da

amostra a5. A trajetória aproximadamente linear após atingir-se a tensão de início de transformação martensítica está associada às deformações pseudoelástica das diversas variantes da martensita.

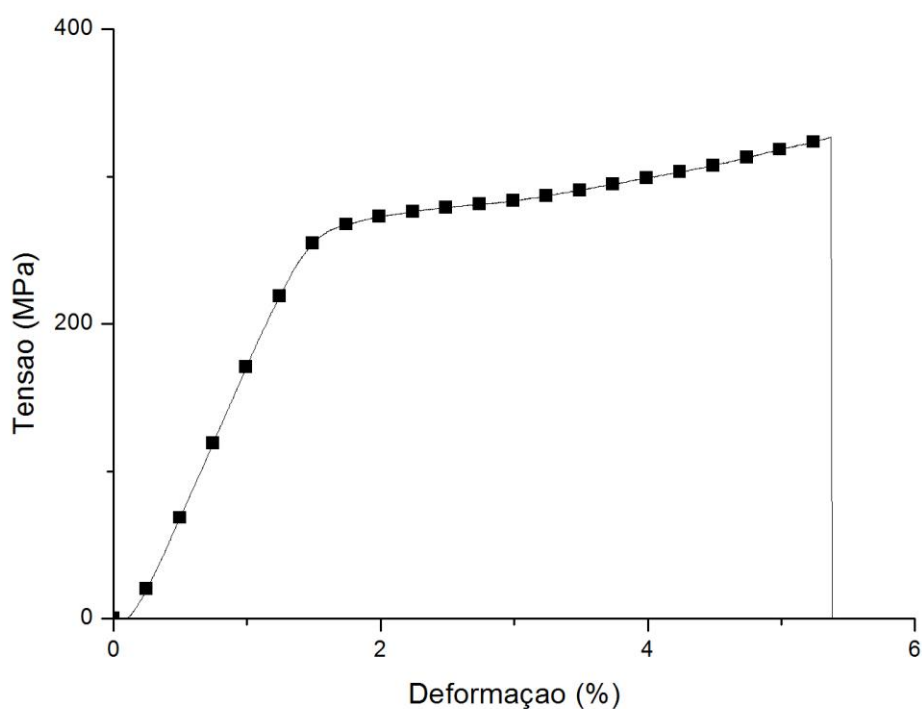


Figura 4.10: Curva tensão-deformação da amostra a5 (10,41 Mn %peso), CP3 à temperatura ambiente.

Na Figura 4.11 estão representadas as curvas de tração à temperatura ambiente de quatro corpos de prova da amostra a1, que também se encontram na fase austenítica. Em todas as curvas observa-se uma trajetória linear referente à deformação elástica da austenita até aproximadamente 350MPa com 2,0% de deformação. Neste ponto, tem-se uma curvatura que marca o início de transformação martensítica induzida por tensão, a partir daí o processo de transformação é continuado até atingirem-se diferentes limites de resistência à tração. A diferença entre os distintos resultados do limite de resistência se deve provavelmente ao elevado tamanho de grão que associado à elevada anisotropia elástica dessas ligas e diferentes orientações dos grãos pode promover diferentes tensões de ruptura entre os diferentes corpos de prova de mesma composição. A trajetória linear após atingir a

tensão de início de transformação martensítica está associada às deformações pseudoelásticas das diversas variantes da martensita.

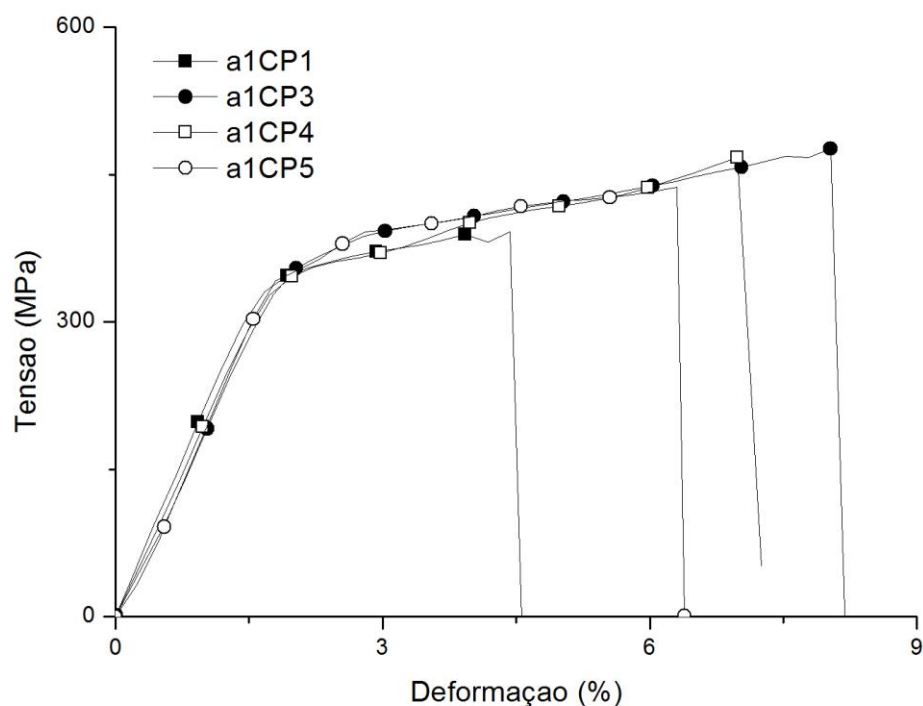


Figura 4.11: Curvas tensão-deformação da amostra a1 (10,91 Mn %peso), CP's 1, 3, 4 e 5 à temperatura ambiente.

Na Figura 4.12 está representada a curva de tração a temperatura ambiente de cinco corpos de prova da amostra a3, que se encontra na fase austenítica. Observa-se uma trajetória linear referente à deformação elástica da austenita até aproximadamente uma média de 330MPa com 1,94% de deformação. Neste ponto tem-se uma curvatura que marca o início de transformação martensítica induzida por tensão, a partir daí o processo de transformação é continuado até atingir-se diferentes limites de resistência a tração. A diferença entre os distintos resultados do limite de resistência se deve provavelmente ao elevado tamanho de grão que associado à elevada anisotropia elástica dessas ligas e diferentes orientações dos grãos pode promover diferentes tensões de ruptura entre os diferentes corpos de prova de mesma composição. A trajetória linear após atingir-se a tensão de início de transformação martensítica está associada às deformações

pseudoelásticas das diversas variantes da martensita.

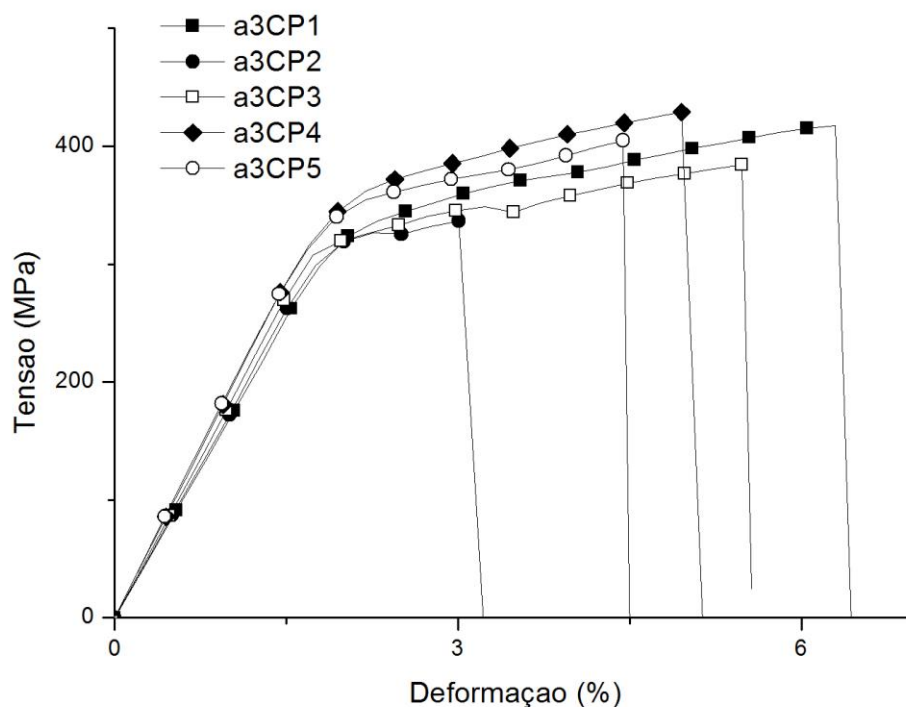


Figura 4.12: Curvas Tensão-deformação da amostra a3 (11,20 Mn %peso), CP's 1, 2, 3, 4 e 5 a à temperatura ambiente.

Podemos ver os resultados obtidos para deformação máxima, Figura 4.13a, e limites de resistência à tração, Figura 4.13b, das amostras estudadas, para a amostra a1 temos uma tensão média de 443,2Mpa com desvio padrão de 38,1Mpa e deformação média de 6,4% e 1,5% de desvio padrão, enquanto a amostra a3 tem tensão média de 394MPa e desvio padrão de 36,3Mpa e deformação média 4,8% com desvio padrão 1,2%, o CP5 da amostra a5 apresenta tensão de 330Mpa e 5,2% de deformação, comparando as amostras a1, a3 e a5 atinge-se um valor máximo deformação e resistência para a amostra a1. A dispersão entre os resultados se deve provavelmente ao elevado tamanho de grão que associado à elevada anisotropia elástica dessas ligas e diferentes orientações dos grãos pode promover diferentes tensões de ruptura entre os diferentes corpos de prova de mesma composição.

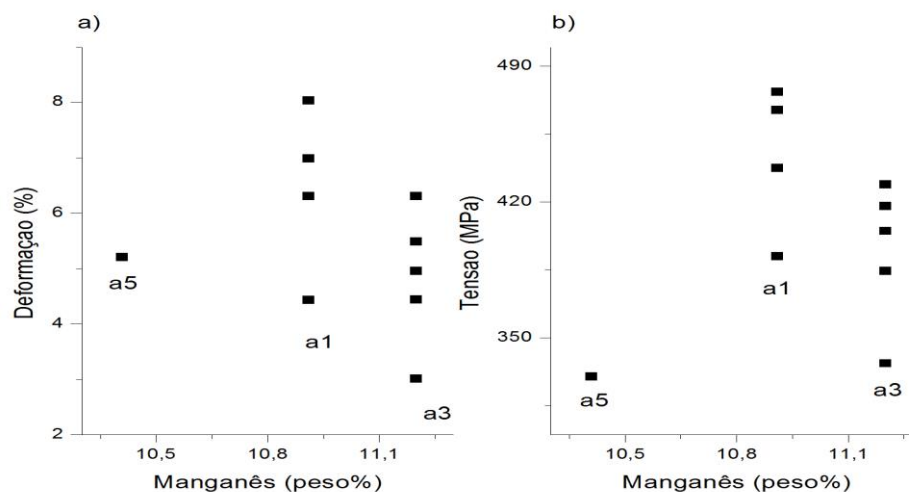


Figura 4.13: (a) Deformação máxima e (b) Limite de resistência à tração dos corpos prova estudados.

4.1.5. Ensaios de Superelasticidade

Na Figura 4.14 têm-se dois ensaios de tração para quantificar a superelasticidade da amostra a5 ambos os ensaios realizados a temperatura ambiente, para deformações de 4% e 5%. Com a aplicação da carga, temos uma deformação elástica da austenita até atingir-se a tensão de início de indução martensítica em aproximadamente 204 MPa a uma deformação de 1,3% para ambas as curvas. A partir deste ponto, inicia-se a transformação martensítica induzida por tensão até o ponto onde são retiradas as cargas em 254 MPa e 317 MPa em 4% e 5%, respectivamente. Com a retirada da carga, tem-se a transformação reversa até a amostra atingir a tensão final de transformação austenítica ou reversa em 74 MPa a uma deformação de 0,9%, a partir daí se dará uma recuperação elástica da amostra até que a carga seja totalmente aliviada. Pode-se observar uma deformação residual de 0,28% e 0,38%, e uma recuperação de forma de 2,42% e 2,92%, para as deformações de 4% e 5%, respectivamente. Estas importantes deformações residuais estão ligadas a retenção de parte da martensita induzida por tensão.

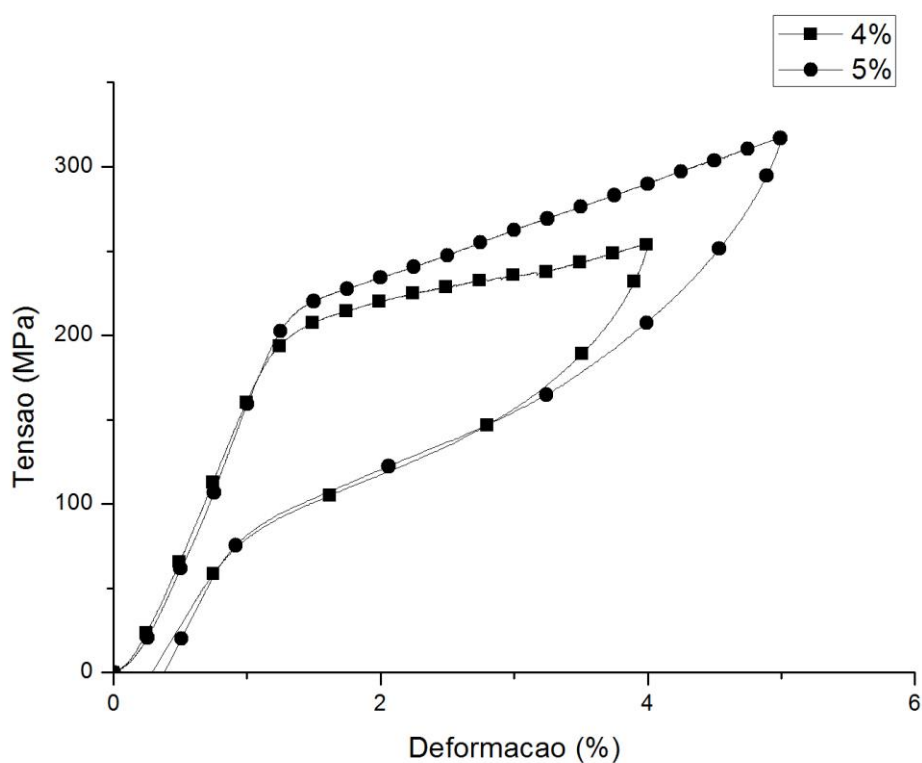


Figura 4.14: Ensaio tensão x deformação a temperatura ambiente da amostra a5 (10,41 Mn %peso), para as deformações de 4% e 5%.

Na Figura 4.15 têm-se dois ensaios de tração para quantificar a superelasticidade da amostra a5 ambos os ensaios realizados a uma temperatura de -30°C , para as deformações de 4% e 5%. Como era de se esperar, pode-se observar que a esta temperatura, mais próxima da temperatura M_i que é de -55°C , uma menor tensão de indução de martensita será necessário para se dar o início da transformação. Para a curva de 4%, a tensão de indução de martensita a esta temperatura é de aproximadamente 105 MPa a uma deformação de 0,7%. A partir deste ponto, tem-se o início de transformação martensítica induzida por tensão, com a retirada da carga encontra-se a tensão final da transformação austenítica ou reversa em 60 MPa a uma deformação de 1%.

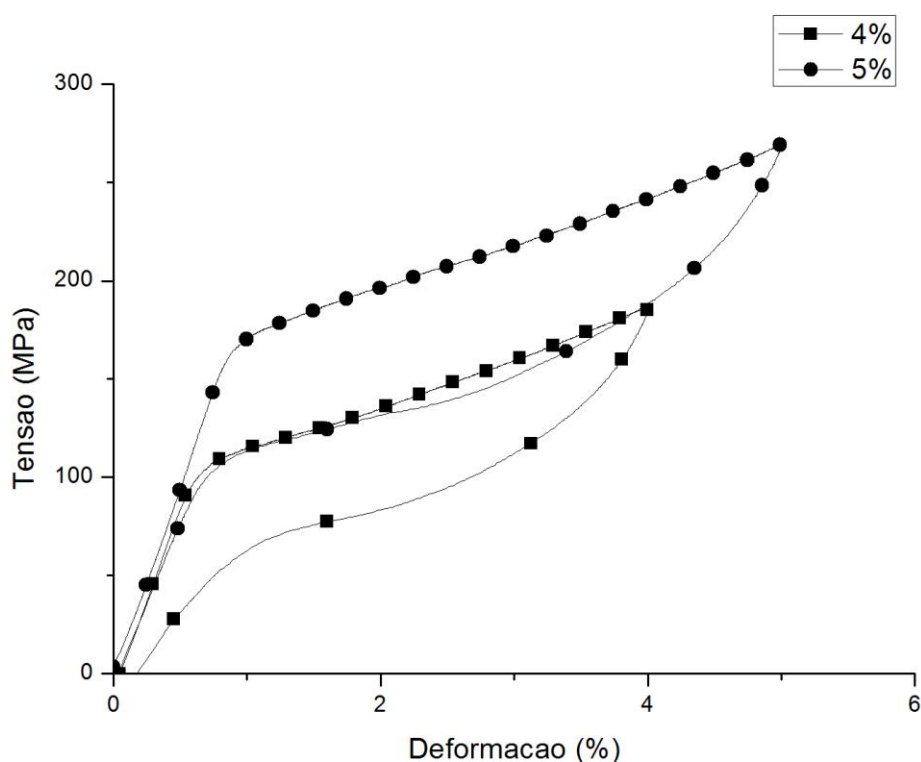


Figura 4.15: Ensaio tensão x deformação a temperatura de -30°C da amostra a5 (10,41 Mn %peso), para as deformações de 4% e 5%.

Para a curva de 5%, a tensão de início de indução martensítica a -30°C é de aproximadamente 167 MPa a uma deformação de 0,93%. A partir deste ponto, tem-se o início de transformação martensítica induzida por tensão, com a retirada da carga encontra-se a tensão final da transformação austenítica ou reversa em 106 MPa a uma deformação de 0,8%. Pode-se observar uma deformação residual de 0,20% e 0,05%, e uma recuperação de forma de 2,85% e 3,20%, para as deformações de 4% e 5% respectivamente. Estas importantes deformações residuais estão ligadas a retenção de parte da martensita induzida por tensão.

4.1.6. Quantificação da Recuperação de Forma

Na Figura 4.16 estão apresentadas as curvas de carregamento e descarregamento sob tração para a amostra a5 a uma temperatura de -120°C e deformações de 4% e 5%. Observa-se que após o descarregamento há uma recuperação elástica de 0,7% e 0,8% e

uma deformação pseudoplástica de 3,25% e 3,82% para as deformações de 4% e 5%, respectivamente. Em seguida, a amostra foi aquecida retornando a posição inicial para a deformação de 4% e para o ensaio de 5% pode-se perceber deformação residual de 0,35%.

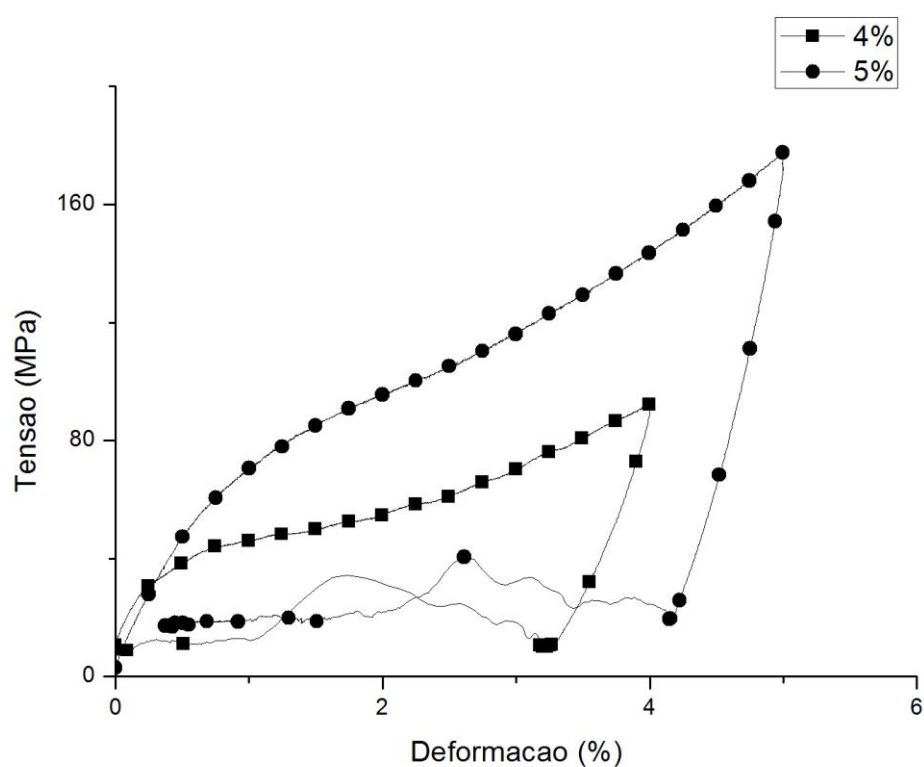


Figura 4.16: Ensaio de recuperação de forma para amostra a5 (10,41 Mn %peso) a temperatura de -120°C, para as deformações de 4% e 5%.

CAPÍTULO V

5.1. CONCLUSÕES

- A elaboração de ligas Cu-Al-Mn a atmosfera ambiente torna-se problemática devido à alta reatividade do Manganês com oxigênio, principalmente quando se trabalha com o mesmo na forma de cavaco, ocasionando perda no teor de manganês;
- Para a metodologia e condições em que foram realizados os ensaios, a temperatura *Mi* é fortemente influenciada pela concentração de manganês presente na liga, decrescendo 60 °C para cada 1 %atômico adicionado à liga, isto se torna uma característica favorável, uma vez que facilita a manipulação das temperaturas de transformação da liga de acordo com a necessidade da aplicação;
- Todas as composições apresentaram baixo limite de resistência à ruptura, fato explicado pelo elevado tamanho de grão, dentre elas a amostra a1 (10,91 Mn %peso) apresentou maiores limites de resistência à ruptura, média de 443,2 Mpa, e deformação, média de 6,8% à temperatura ambiente, de modo geral, para aplicações práticas se faz necessário um aumento nos limites de resistência da liga ternária Cu-Al-Mn;
- As baixas temperaturas de transformações dessas ligas, a superelasticidade com recuperação pseudoelástica próxima a 5% e a recuperação de forma para deformações de até 5% indicam que as ligas Cu-Al-Mn podem ser utilizadas como união de tubulações. Para isso, no entanto faz-se necessário eliminar a forte dispersão da resistência mecânica e da deformação à ruptura.
- Foi observado também se comparando as deformações superelásticas entre duas amostras de mesma composição, uma a temperatura ambiente e a outra a -30° C,

que quanto mais próxima a sua Temperatura M_i , menor a carga mecânica necessária para início de indução martensítica por tensão e também maior o efeito superelástico da liga;

- A amostra a5 (10,41 Mn %peso) a uma temperatura de -120 °C revelou uma recuperação de forma total para uma deformação de até 4%, retornando totalmente para sua posição inicial e uma deformação residual de 0,34%, para deformação de 5%.

CAPÍTULO VI

6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar uma pré-fundição do manganês em forma de cavaco, de forma a obter um lingote inteiriço de manganês;
- Elaborar ligas Cu-Al-Mn com adição de elementos refinadores de grão, a fim de se reduzir o tamanho dos grãos, melhorando suas propriedades mecânicas.
- Investigar as propriedades termomecânicas em monocristais de Cu-Al-Mn, a fim de comparar com resultados obtidos em policristais.
- Realizar estudos a respeito da martensita retida, de forma a eliminar ou reduzir parte da deformação residual que se acumula após cada ciclo do efeito memória de forma.

CAPÍTULO VII

7.1. REFERÊNCIAS

- CALLISTER JR., W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. New York: Jhon Wiley & Sons, Inc., 1996.
- CALUETE, Rafael Evaristo. *Estudo das Propriedades Termomecânicas da liga Cu78,3%-Al9,8%-Mn11,9%*. João Pessoa, 2012.
- DOLINSEK, JANEZ. *Shape Memory Alloys*. Univerza V Ljubljani, 2007.
- FRANÇA, FÁBIO JOSÉ CARVALHO. *Martensita Induzida por Deformação da Liga CuAlBe com Efeito Memória de forma*. Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- FUNAKUBO, HIROYASU. *Shape Memory Alloys*. London: Gordon and Breach Science Publishers, 1987.
- GONZALEZ, C. H. *Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre*. 2002.
- LAGOUDAS, DIMITRIS C. *Shape Memory Alloys Modeling and Engineering applications*. Springer, 2008.
- MIELCZAREK, AGNIESZKA, NILS KOPP, and WERNER RIEHEMANN. "Ageing Effects After Heat Treatment in Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys." *Materials Science and Engineering*, 2009: 182-185.
- OLIVEIRA, DANNIEL FERREIRA DE. *Determinação das Propriedades Termomecânicas de Ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Be com Efeito Memória de Forma para Utilização como Atuadores Mecânicos*. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

- OTSUKA K., SAKAMOTO H., SHIMIZU K. "Successive stress induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys." *Acta Metallurgica* Vol. 27 (1979): pp. 584-601.
- OTSUKA, K., and C. M. WAYMAN. *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, 1998.
- PINA, EUCLIDES APOLINÁRIO CABRAL DE. *Estudo da Estabilização na Liga Cu-Al-Mn com Memória de Forma*. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- PRADO, M. O., and A. TOLLEY. "Hardness of Cu-Mn-Al Alloys as a Function of the annealing temperature in the β Phase." *Materials Science and Engineering*, 1999: 590-594.
- REED-HILL, R. E. *Physical Metallurgy Principles*. 2^o. Litton Educational Publishing, Inc., 1973.
- SUTOU, Y., R. KAINUMA, and K. ISHIDA. "Effect of Alloying Elements on the Shape Memory Effect Properties of ductile Cu-Al-Mn Alloys." *Materials Science and Engineering*, 1999: 375-379.
- SUTOU, Y., T. OMORI, J. J. WANG, R. KAINUMA, and K. ISHIDA. "Characteristics of Cu-Al-Mn-based Shape Memory Alloys." *Materials Science and Engineering*, 2004: 278-282.
- SUTOU, Y., T. OMORI, K. YAMAUCHI, N. ONO, R. KAINUMA, and K. ISHIDA. "Effect of Grain Size and Texture on Pseudoelasticity in Cu-Al-Mn-based Shape Memory Wire." *Acta Materialia*, 2005: 4121-4133.
- SUTOU, Y., T. OMORI, N. KOEDA, R. KAINUMA, and K. ISHIDA. "Effects of Grain Size and Texture on Damping Properties of Cu-Al-Mn-based Shape Memory Alloys." *Materials Science and Engineering*, 2006: 743-746.
- SUTOU, Y., T. OMORI, R. KAINUMA, and K. ISHIDA. "Ductile Cu-Al-Mn Based Shape Memory Alloys: General Properties and Applications." *Materials Science and Technology*, 2008: 896-901.
- ZAK, G., A. C. KNEISSL, and G. JATULSKIJ. "Shape Memory Effect in Cryogenic Cu-Al-Mn Alloys." *Scripta Materialia*, 1996: 363-367.