



*Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Ciências
e Engenharia de Materiais
Mestrado - Doutorado*

**INFLUÊNCIA DOS CICLOS TÉRMICOS E DO
TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO NAS
TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE LIGAS
Cu-Al-Be-Cr**

Por

Nilmário Galdino Guedes

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

João Pessoa - Paraíba

Julho, 2015

NILMÁRIO GALDINO GUEDES

INFLUÊNCIA DOS CICLOS TÉRMICOS E DO
TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO
NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE
LIGAS Cu-Al-Be-Cr

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

Orientador: Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes

João Pessoa - Paraíba

Julho, 2015

G924i Guedes, Nilmário Galdino.
Influência dos ciclos térmicos e do tratamento térmico de
envelhecimento nas temperaturas de transformação de ligas
Cu-Al-Be-Cr / Nilmário Galdino Guedes.- João Pessoa, 2015.
82f.
Orientador: Rodinei Medeiros Gomes
Tese (Doutorado) - UFPB/CT
1. Engenharia de materiais. 2. Estabilização da martensita
estabilizada. 3. Ciclagem térmica. 4. Envelhecimento térmico.
5. Temperaturas de transformação. 6. Microestrutura.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)

INFLUÊNCIA DOS CICLOS TÉRMICOS E DO TRATAMENTO
TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO NAS TEMPERATURAS DE
TRANSFORMAÇÃO DE LIGAS Cu-Al-Be-Cr

Por

NILMÁRIO GALDINO GUEDES

*Tese aprovada em março de 2015
Período letivo 15.1*

*Rodinei Medeiros Gomes, Prof. Dr., UFPB
Orientador*

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

*Daniel Pereira de Oliveira, Prof. Dr., UFPB
Examinador Interno*

*Francisco Emanuel, Prof. Dr., IFPB
Examinador Externo*

*Cícero da Rocha Souto, Prof. Dr., UFPB
Examinador Externo*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Maria Galdino Guedes e Nilo de Paulo Guedes (in memoriam), aos meus irmãos Niltamir Galdino Guedes e Waldeliz Galdino Guedes; aos meus filhos Letícia Padilha Guedes e Vinícius Padilha Guedes pelo carinho, apoio, compreensão, incentivo, paz e amor sempre constante na minha vida, principalmente nos momentos difíceis dessa jornada. Bem como aos familiares que de forma direta ou indireta contribuíram para essa realização.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, razão de todas as coisas. Agradeço em especial a minha família, aos meus filhos Letícia Padilha Guedes e Vinícius Padilha Guedes, a matriarca Rosane Padilha da Cruz, ao meu sobrinho Rodrigo de Almeida Guedes. Aos meus orientadores e amigos Professores Rodinei Medeiros Gomes, Tadeu Antônio de Azevedo Melo e Severino Jackson Guedes de Lima pela confiança, paciência e dedicação. Aos amigos, Walber Medeiros Gomes, Dannel Ferreira, André, Breno, Irventon, Rafael, Artur, Josivan, Romualdo, Jackson, Daniele, Bruno, Gildo, João Lohoca, Marcos Túlio e todos aqueles que me ajudaram durante esta etapa da minha vida.

INFLUÊNCIA DOS CICLOS TÉRMICOS E DO TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO NAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE LIGAS Cu-Al-Be-Cr

RESUMO

Ligas passíveis do efeito memória de forma são muito usadas para confecção de atuadores mecânicos os quais trabalham em uma faixa de temperatura as quais são responsáveis pela recuperação de forma do elemento sensor. Este tipo de aplicação é numeroso na engenharia. Neste caso, o principal aspecto responsável para um bom desempenho do sistema reside na estabilidade das temperaturas características da liga, ou seja, nas temperaturas de início e fim das transformações austenítica e martensítica. Ligas Cu-Al-Be são bastante atrativas do ponto de vista comercial e possuem temperaturas de transformação baixas, sendo assim, atrativas para diversas aplicações. Entretanto, a estabilidade das fases é ainda tema de diversas investigações. Nesse trabalho, foi construído um dispositivo para realização de ciclagem térmica por longos períodos, até 10.000 ciclos, de modo a possibilitar a investigação da estabilidade térmica de ligas Cu-Al-Be contendo Cr como elemento refinador de grão. Os resultados experimentais demonstraram que a ciclagem durante longos períodos aumenta as temperaturas de reversão da fase martensítica - estabilização da fase martensítica. Por outro lado, os testes realizados durante os tratamentos térmicos de envelhecimento não alteram de modo significativo estas temperaturas. Foi concluído que o principal mecanismo para estabilização da fase martensítica está relacionado com a imobilização da interfase devido à introdução de defeitos durante a ciclagem térmica.

Palavras-chave: Estabilização da martensita estabilizada, ciclagem térmica, ligas Cu-Al-Be-Cr.

INFLUENCE OF THERMAL CYCLES AND AGING HEAT
TREATMENT ON THE TRANSFORMATION TEMPERATURE OF Cu-
Al-Be-Cr ALLOYS

ABSTRACT

Shape memory alloys are widely used to produce mechanical actuators which operate in a temperature range that are responsible for the shape recovery of the sensor element. Such applications are numerous engineering. In this case, the main aspect responsible for a good performance of the system is the stability of the characteristics temperature of the alloy, i.e., the start and finish temperatures of the austenitic and martensitic transformations. Cu-Al-Be alloys are very attractive from the commercial point of view and have low transformation temperatures, thus, attractive for various applications. However, the stability of the phases is still the subject of various investigations. In this work, a device for conducting thermal cycling experiments was constructed which is able to cycling the samples up to 10,000 times, enabling the investigation of the thermal stability of Cu-Al-Be alloy containing Cr, as grain refining element. Experimental results have shown that the thermal cycling over extended periods of times increases the temperatures of the martensitic phase reversion - stabilizing the martensite phase. On the other hand tests carried out during the aging heat treatments did not significantly alter these temperatures. It was concluded that the main mechanism for stabilization of the martensitic phase is related to the immobilization of the interface due to defects introduced during the thermocycling.

Keywords: Stabilization of the martensite, thermal cycling, Cu-Al-Be-Cr alloy.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO I.....	1
1.1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVO GERAL.....	3
CAPÍTULO II.....	4
2.1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.2. ESTABILIZAÇÃO DA FASE MARTENSÍTICA	7
2.3. ESTABILIDADE TÉRMICA	9
2.4. CICLAGEM TÉRMICA	11
2.4.1 EFEITOS DA CICLAGEM TÉRMICA	11
CAPÍTULO III	14
3.1. SUPERELASTICIDADE E OUTROS ASPECTOS	14
CAPÍTULO IV	16
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
4.1.1 SELEÇÃO DA LIGA.....	16
4.1.2 CONFECÇÃO DA LIGA	16
4.2. ENSAIO DE CICLAGEM TÉRMICA	19
4.3. TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO.....	21
CAPÍTULO V.....	23
5.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	23
5.2. TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DAS LIGAS NO PRIMEIRO CICLO	24
5.3. TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DURANTE CICLAGEM TÉRMICA-LONGOS CICLOS	26
5.4. TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO A 66°C	32

5.5. TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO A -22°C	37
5.6. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	44
5.7. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	51
CAPÍTULO VI	56
6.1. CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Imagem TEM de uma amostra de cristal único, durante (a), o primeiro ciclo térmico incompleto e (b) durante o terceiro ciclo térmico incompleto. A fotografia foi tomada em 258 K (-15°C). (Tianwei Liu, Yanjun Zheng, Lishan Cui 2013).....	12
Figura 4.1. Corpos de prova confeccionados para realização de DSC.....	17
Figura 4.2. Máquina de eletroerosão a fio.	17
Figura 4.3. Processo de eletroerosão fio-corte das amostras para DSC.	18
Figura 4.4. Processo de eletroerosão fio-corte das amostras para DSC.	18
Figura 4.5. Processo de eletroerosão fio- corte das amostras para DSC.	19
Figura 4.6. Mecanismo de ciclagem térmica.	20
Figura 5.1. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) da liga 87,37Cu-11,8Al-0,53Be-0.3Cr, em seu estado bruto de fusão.	23
Figura 5.2. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) da liga 87,37 Cu-11,8Al-0,53Be- 0.3Cr, em seu estado bruto de fusão.	24
Figura 5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC, liga Cu 11,8% Al, 0,53% Be, 0,3% Cr. Sem ciclagem.	25
Figura 5.4. Temperaturas de transformação da, liga 11,8% Al, 0,53% Be, 0,3% Cr. Sem ciclagem.....	25
Figura 5.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 10 Ciclos.....	26
Figura 5.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 50 Ciclos.....	27
Figura 5. 7. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 100 Ciclos.....	27
Figura 5.8. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 500 Ciclos.....	28
Figura 5.9. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 1000 Ciclos.....	28
Figura 5.10. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 5000 Ciclos.....	29
Figura 5.11. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 10000 Ciclos.....	29
Figura 5. 12. Temperaturas de transformação após ciclagem térmica. Dados até 500 ciclos.....	30
Figura 5.13. Temperaturas de transformação após ciclagem térmica. Dados até 10.000 ciclos.....	31
Figura 5.14. Curvas de DSC para liga envelhecimento a 66°C durante 1.0h.....	33

Figura 5.15. Curvas de DSC para liga envelhecimento a 66°C durante 2.0h.....	33
Figura 5.16. Curvas de DSC para liga envelhecimento a 66°C durante 4.0h.....	34
Figura 5.17. Curvas de DSC para liga envelhecimento a 66°C durante 8.0h.....	34
Figura 5.18. Curvas de DSC para liga envelhecimento a 66°C durante 16.0h.....	35
Figura 5.19. Curvas de DSC para liga envelhecida a 66°C durante 32.0h.....	35
Figura 5.20. Temperaturas de transformação durante envelhecimento realizado a 66°C em função do tempo.	36
Figura 5. 21. Termograma da liga envelhecida a -22°C durante 1.0h.....	37
Figura 5.22. Termograma da liga envelhecida a -22°C durante 2.0h.....	38
Figura 5.23. Termogramas da liga envelhecida a -22°C durante 4.0h.	38
Figura 5.24. Termogramas da liga envelhecida a -22°C durante 8.0h.	39
Figura 5.25. Termogramas da liga envelhecida a -22°C durante 16.0h.	39
Figura 5.26. Termogramas da liga envelhecida a -22°C durante 32.0h.	40
Figura 5.27. Temperaturas de transformação da liga envelhecida a -22°C.	41
Figura 5.28. Curva de DSC isenta de ciclagem térmica. Ensaios realizados em amostras temperadas. Teste com início a temperatura ambiente até 500°C.....	42
Figura 5.29. Curvas de DSC para amostras ciladas 10x. Ensaios realizados em amostras temperadas. Teste com início a temperatura ambiente até 500°C.....	42
Figura 5.30. Curvas de DSC para amostras cicladas 5000x. Ensaios realizados em amostras temperadas. Teste com início a temperatura ambiente até 500°C.....	43
Figura 5.31. Curvas de DSC para amostras cicladas 10.000x. Ensaios realizados em amostras temperadas. Teste com início a temperatura ambiente até 500°C.....	43
Figura 5.32. Imagens de MEV para amostras cicladas 1000x, obtidas em câmara criogênica, nas temperaturas de 0 °C, -5 °C, -10 °C, -20°C, 60°C e 25°C.....	45
Figura 5.33. Imagens de MEV para amostras cicladas 5000x, obtidas em câmara quente, nas temperaturas de 25 °C, 100 °C, 250 °C, 300°C, 500°C e 600°C.	47
Figura 5.34. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para amostras cicladas 10x.	48
Figura 5.35. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para amostras cicladas 10x mostrando a presença de finos precipitados dentro das agulhas de martensita.	49

Figura 5.36. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando falhas de empilhamento de uma amostra ciclada 10x.	50
Figura 5.37. Difração de raios X da amostra sem ciclagem.	51
Figura 5.38. Difração de raios X, amostra 10 ciclos.	52
Figura 5.39. Difração de raios X, amostra 50 ciclos.	52
Figura 5.40. Difração de raios X, amostra 100 ciclos.	53
Figura 5.41. Difração de raios X, amostra 250 ciclos.	54
Figura 5.42. Difração de raios X, amostra 500 ciclos.	54
Figura 5.43. Difração de raios X, amostra 1000 ciclos.	55
Figura 5.44. Difração de raios X, todas as amostras.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Ciclagem Térmica e Número de Ciclos.....	21
Tabela 4.2 – Envelhecimento Térmico, Números de Horas.....	22
Tabela 5.1. Temperaturas de transformação após a ciclagem.	31
Tabela 5.2. Temperaturas de transformação para ligas envelhecidas a 66°C.....	36
Tabela 5.3. Temperaturas de transformação para envelhecimento a - 22°C.	40
Tabela 5.4. Temperatura de reversão da martensita estabilizada durante 10, 5000 e 10.000 ciclos.....	44

LISTA DE SÍMBOLOS

As - Transformação austenítica inicial

Af - Transformação austenítica final

EMF - Efeito de memória de forma

H - Tempo em hora

Mf - Transformação martensítica inicial

Ms - Transformação martensítica inicial

TM - Transformação martensítica

Ta - Temperatura de referencia;

α - Fase Alfa – Cobre Puro

α' , β' , γ' e γ_2 - Tipos de martensita

DO3 - Tipo de Martensita

β - Fase Austenita

L21 - Tipo de Austenita

2H - Tipo de martensita

CAPÍTULO I

1.1.INTRODUÇÃO

O estudo de materiais passíveis do efeito de recuperação de forma tem sido largamente explorado nas últimas décadas, em função de suas extraordinárias propriedades e a existência de um campo de aplicação bastante promissor. Estes materiais são utilizados como sensores e atuadores fazendo uso de estruturas inteligentes, onde têm a capacidade de alterar/recuperar sua forma, rigidez, frequências naturais, dentre outras propriedades mecânicas, mediante a imposição de gradientes de temperatura (e/ou de tensão) bem como efeitos eletromagnéticos. Atualmente, os materiais mais utilizados em aplicações envolvendo estruturas inteligentes são as ligas com memória de forma, as cerâmicas piezo-elétricas, produção de energia elétrica devido à compressão sobre determinados materiais, os materiais magneto restritivos e os fluidos reológicos, materiais com características de sólido e fluido. (S. N. balo, M. Ceylan, 2002).

A designação de ligas com memória de forma é aplicada a um grupo de materiais metálicos que demonstram a capacidade de retomar uma forma ou tamanhos previamente definidos quando sujeitas a um ciclo térmico apropriado. Geralmente estes materiais podem ser facilmente deformados pseudo-plasticamente a uma temperatura relativamente baixa e, ao serem expostos a uma temperatura mais elevada, retomam a forma inicial. Uma liga com memória de forma pode também ser definida como um material em que há formação de martensita termoelástica. Neste caso a liga quando deformada no campo martensítico sofre deformações pelo mecanismo de maclagem. Esta deformação (maclas) sofre então um processo de reversão para estado austenítico por aquecimento a uma temperatura denominada temperatura de início de transformação austenítica (A. Isalgue, et al., 2006).

Quando o efeito de memória de forma se manifesta somente durante o aquecimento diz-se que se trata de memória de forma simples ("*one-way shape memory effect*"). Se este efeito se manifestar também durante o resfriamento, diz-se que se trata de um efeito de memória duplo ("*two-way shape memory effect*"). Embora uma grande variedade de materiais possa manifestar este efeito; há um grande interesse comercial particularmente naquelas ligas em que é possível obter uma quantidade significativa de

recuperação da deformação ou uma força significativamente elevada durante a mudança de forma, em condições de constrictão. Estes efeitos são encontrados em ligas Ni-Ti, bem como ligas do sistema Cu-Al, que são elementos base para ligas terciárias tais como: Cu-Al-Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn e Cu-Al-Be. Utilizadas em diversas aplicações atuando alternadamente nos dois estados microestruturais: martensíticos e austeníticos, ou seja, estão externamente submetidos a ciclos térmicos, os quais também podem ser acompanhados por cargas externas. Este processo é comumente encontrado em atuadores e para garantir um excelente desempenho durante a vida útil estas ligas não podem sofrer alterações microestruturais significativas durante a ciclagem. Estes materiais devem então apresentar certo grau de estabilidade microestrutural. Porém, sabendo-se que ambas as fases, martensita e austenita, são metaestáveis; esperar-se que, ocorra alguma alteração durante longos ciclos de trabalho. Ligas de memória de forma a base de cobre são propensas à estabilização da martensita à medida que aumenta as temperaturas de transformação austenítica (Adela cuniberti et al., 2006). Os mecanismos principais para tal estabilização são os seguintes:

- (i) Fixação dos contornos das variantes da fase martensita pela introdução de discordâncias;
- (ii) Redução da energia livre de Gibbs na transformação da martensita devido a mudanças da ordem configuracional (transformação ordem-desordem);
- (iii) Presença de falhas de empilhamento.

Apesar de esforços despendidos pelos pesquisadores, não se sabe ao certo qual mecanismo é predominantemente responsável pela estabilização da fase martensítica. Apenas as reações de ordem-desordem foram consideradas como mecanismos de estabilização da martensita, desconsiderando a imobilização de contornos devido à interação destes com outros defeitos cristalinos. Por outro lado, é demonstrado que a deformação da martensita resulta em um aumento das temperaturas de transformação de reversão. Obviamente, o efeito da pré-deformação exemplifica exclusivamente o componente “mecânico” de estabilização devido o bloqueio das interfaces através de defeitos criados durante a pré-deformação, bastante diferente do reordenamento atômico, frequentemente considerado como sendo o mecanismo principal responsável pela estabilização induzida durante o tratamento térmico. Não obstante, certas características semelhantes, de ordenamento, podem ser encontradas durante o

tratamento térmico e pré-deformação. Por exemplo, uma dada quantidade da martensita deformada da liga Cu-Zn-Al sofre uma reversão para austenita, enquanto a parte não transformada, se retransforma pelo mecanismo de renucleação ativada termicamente. Porém, observações experimentais de tal renucleação em martensita deformada não foram identificadas. Nas ligas Cu-Al-Be a martensita exibe níveis diferentes de estabilização depois de vários tratamentos térmicos. Porém, esta estabilização não demonstra dependência de tempo no envelhecimento da martensita em torno da temperatura ambiente, e pode ser considerada como instantânea. A martensita também estabiliza como resultado da deformação a partir de valores bastante baixos de pré-deformação. Conclui-se então que a liga Cu-Al-Be exibe puramente estabilização “mecânica” ambos depois dos tratamentos térmicos e na deformação plástica devido ao bloqueio do movimento das interfaces. Não há acomodação elástica da tensão de transformação e tensões térmicas residuais durante a primeira transformação martensítica. A estabilização “cinética” devida ao deslocamento dos defeitos no resfriamento durante a transformação martensítica é considerada como possíveis mecanismos da estabilização instantânea identificada depois do tratamento térmico (S. Kustov et al., 2004).

1.2.OBJETIVO GERAL

Investigar as alterações microestruturais e as temperaturas de transformação em ligas Cu-Al-Be, utilizando cromo como elemento refinador de grão. Submetendo a elevados números de ciclos térmicos. Ciclos esses, realizados entre as fases martensíticas e austeníticas. Analisar o comportamento da liga quando submetida ao tratamento térmico de envelhecimento em temperaturas abaixo da temperatura final de transformação da martensita (M_f) e acima da temperatura final de transformação da austenita (A_f).

CAPÍTULO II

2.1.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Ligas com memória de forma pertencem a uma classe exclusiva de materiais multifuncionais que exibem propriedades singulares em virtude da existência da transformação de fase reversível entre martensita e austenita. Estes comportamentos são o efeito de memória de forma e a superelasticidade. O primeiro está associado a uma transformação de fase induzida termicamente e refere-se à capacidade da liga para recuperar grandes deformações (que acontece abaixo da temperatura final da transformação martensita, M_f), e quando aquecido acima da temperatura final da transformação austenita (A_f). Já a superelasticidade, é uma transformação de fase induzida por tensão onde deformação e recuperação é obtida durante a carga e descarga, respectivamente, em temperaturas acima de A_f (Funakubo, 1987).

Entre uma longa lista de ligas que apresentam estes comportamentos, as ligas NiTi é de particular interesse devido às suas grandes deformações de transformação e disponibilidade comercial. Ligas do sistema NiTi apresentam um comportamento superelástico com recuperação completa ou parcial da tensão. As tensões reversíveis são atribuídas à deformação elástica, é a tensão induzida pela martensita, enquanto os mecanismos irreversíveis são geralmente atribuídos a maclação e deformação plástica (introdução de discordâncias). Acima da temperatura na qual não há transformação da martensita com aplicação de tensão, conhecida como a temperatura M_d , a liga NiTi ainda apresenta ductilidade elevada superior a 30% (Duerig, 2006).

Ao longo dos anos, uma série de pesquisas tem procurado identificar, quantificar ou, pelo menos, esclarecer a natureza e significância dos vários mecanismos que contribuem para a deformação total produzida nas ligas NiTi. Deformações térmicas da austenita B2 foram determinadas para grãos isolados por meio do coeficiente de expansão térmica durante o aquecimento e arrefecimento. As deformações elásticas também foram detectadas através do módulo de rigidez elástica usando medidas de ultrassom e difração de nêutrons (Qiu et al., 2011).

Investigação da martensita induzida por tensão tem sido uma área de pesquisa ativa por muitos anos. Muitas vezes, a deformação da fase martensita é totalmente reversível com a retirada da carga. No entanto, em muitos casos nem todas as

deformações são recuperadas, ou seja, ocorre à presença de uma quantidade de martensita residual mesmo após a retirada da carga externa. Assim, deram início a uma série de estudos para abordar os mecanismos de deformação inelástica em ligas NiTi. (Delville et al. 2011), relataram a existência de discordância orientadas em $\langle 100 \rangle$ $\{011\}$ durante trabalho a frio seguido de recozimento em fios de diâmetro de $100\mu\text{m}$ de NiTi. Eles também mostraram evidências de maclação da fase ordenada cúbica B2 (austenita), como também descrito por (Li et al. 2013) e (Noebe et al, 2013).

As ligas NiTi, tem propriedades superiores, favorecendo a aplicações onde se requer alta resistência mecânica, ductilidade e resistência a corrosão. As ligas a base de Cu começaram a ser estudadas em meados dos anos 70 por causa da possibilidade do uso dessas ligas em larga escala como uma alternativa para competir com ligas NiTi, as quais chegam a custar 10 vezes a mais para serem confeccionadas. A fabricação de monocristais a base de liga de Cu, tem sido explorado sistematicamente e ambos os regimes superelástico e o pseudoelástico, dessas ligas, têm sido elucidados. As propriedades que precisam melhor investigação para expandir a aplicação destas ligas são: estabilidade da memória de forma sobre deformações repetidas e durante a ocorrência do uso do ciclo térmico, resistência à fadiga, tenacidade à fratura, aumento da ductilidade, refinamento do tamanho do grão e efeito do envelhecimento. (F. Hiroyasu, 1987).

As primeiras evoluções relativas ao estudo das ligas à base de Cu caracterizam por: diagrama de fase, controle da temperatura de transformação e aplicabilidade da seleção da liga. O segundo passo são apresentados os problemas relacionados à metalurgia, como resolvê-los antes da implantação e confecção dos elementos; finalmente, são tratadas as tendências do desenvolvimento dos materiais. A maioria das ligas com SMA são composta a base de Cu exibindo um grande campo de aplicação prática; assim como as ligas ternárias a base de Cu Al e Cu-Zn. Grãos de ligas com quatro elementos adicionais têm sido testados na fabricação e suas propriedades não tem sido diferente das ligas ternárias. As ligas ternárias, Cu-Al-Ni e Cu-Zn-Al, têm sido frequentemente objetos de pesquisas. No diagrama de fase, a gama de composições da liga Cu-Al-Ni capazes de serem usadas como SMA é exatamente a região onde ocorre a existência da fase β em altas temperaturas, e está limitado a aproximadamente a Cu:12-14, Al:4-8, Ni (%wt). O diagrama de fase e a transformação martensítica (TM) das ligas Cu-Al-Ni são basicamente as mesmas do sistema binário Cu-Al. Nas proximidades de 12%wt Al, está a região da fase β com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc). No

equilíbrio térmico, a fase β é eutética a 565°C e separadas entre a fase α com estrutura cúbica de face centrada (cfc) e a γ_2 com estrutura (fase fragil). Todavia se a liga é rapidamente resfriada a partir da região β , o estado eutétoide é evitado e a martensita é formada depois de ultrapassar a temperatura M_s , nesse processo a fase martensita formada difere de acordo com a concentração de Al; iniciando com baixa concentração; estão as fases 18R e posteriormente 2H. As temperaturas M_s as quais as temperaturas começam, estão curiosamente interligadas, apesar das diferenças na estrutura cristalina nas diferentes regiões de composição. Com concentrações de Al abaixo de 11,0 (% wt) correspondente a temperatura de transformação de ordem e desordem, onde a fase β transforma-se em uma fase β_1 com estrutura tipo DO_3 (superreticulado). Isso não pode ser prevenido mesmo com rápido resfriamento. As estruturas cristalográficas da fase mãe e da fase martensítica tem sido alvo de discussão. No sistema binário com altas concentrações de Alumínio (Al), a precipitação da fase γ_2 não pode ser prevenida mesmo com resfriamento extremamente rápido e as transformações martensíticas termoelásticas não aparecem. Entretanto, se adicionarmos Ni, é possível suprimir a difusão do cobre e do Alumínio e assim efetivamente estabilizar a fase β . O fato é, se compararmos a seção transversal do diagrama de fase para o sistema ternário Cu-Al-Ni com várias quantidades de Ni, a fronteira entre a fase β e as trocas de fase ($\beta + \gamma_2$) possuem altas concentrações de Níquel (Ni).

O sistema ternário a base de Cu-Zn, são relativamente de alta ductilidade em relação a outras ligas a base de Cu. Geralmente o sistema ternário com Al, Ge, Si, Sn ou Be; são aditivados como auxiliares nas ligas com memória de forma. No sistema binário Cu-Zn, a composição para cada região de fase β , sofre transformações martensítica termoelásticas, onde encontramos temperaturas de transformações muito baixa. Esse ajuste de temperatura de transformação por adição do terceiro elemento é necessário ao sistema (F. Hiroyasu, 1987).

Nas ligas Cu-Zn-Al, e particularmente nas ligas Cu-Al-Ni, a fase β de alta temperatura com estrutura desordenada, necessita ser resfriada para prevenir a separação da fases; todavia, em uma temperatura intermediária, existe uma transição de ordem e desordem, quando isso ocorre, a estrutura β_2 é formada. Esta é a fase mãe das ligas Cu-Zn-Al e é do tipo B2 ou do tipo CsCl. Dependendo da composição, a transformação $\text{B2} \leftrightarrow \text{DO}_3$ ocorre em uma região de alta temperatura e assim algumas vezes a estrutura DO_3 aparece à temperatura ambiente. As temperaturas de transformação são sensíveis às suas composições e a taxa de têmpera. Mesmo pequenas

diferenças nas composições podem induzir alterações na temperatura de transformação de centenas de graus, de modo que as temperaturas de transformação podem ser determinadas através do controlo rigoroso do processo de fabricação. As ligas de Cu-Al-Ni, têm suas temperaturas de transformação sensivelmente modificadas alterando a concentração de Al, e decresce com o aumento das concentrações de Al. A concentração de Ni também altera a temperatura de transformação.

As transformações durante o resfriamento contínuo e os seus efeitos no comportamento termo elástico das ligas Cu-Al-Be com memória forma, são normalmente estudadas através de testes de resistividade elétrica, microscopia e calorimetria diferencial. Sobre taxas lentas de resfriamento, as ligas mostram comportamento hipereutetoide como resultado da adição do berílio (Be). A sequência de precipitação γ_2 e α e a ordenação de fase β foram identificadas claramente. Modificações pequenas no conteúdo de berílio causam mudanças notáveis na variação da estabilidade da fase. A precipitação poderia ser evitada com taxas altas de resfriamento. O processo de precipitação produz mudanças na composição da matriz que afeta as temperaturas críticas de ordenação como também da transformação da martensita. (S. Montecinos, et al., 2007).

2.2. ESTABILIZAÇÃO DA FASE MARTENSÍTICA

Primeiramente dois mecanismos foram propostos para a estabilização da martensita; um é o reordenamento na martensita, isto é, reagrupamento atômico na martensita, resultante da estabilidade relativa entre a fase mãe e a fase martensita. Outro mecanismo de estabilização é a fixação das interfases entre a fase mãe e a martensita e as suas variantes provocadas pela presença de vazios ou finos precipitados. (K. Otsuka, C. M. Wayman, 1999).

Além disso, em casos de aplicações parcial de deformações pseudo plásticas, a martensita é normalmente totalmente reversível. No entanto, não está clara qual parcela de recuperação está relacionada à parte deformada por maclação e quanto é devido simplesmente à transformação da martensita não deformada.

Durante a ciclagem termomecânica ocorre o aparecimento de bandas de deslizamento paralelas à interface martensita - austenita e um aumento na densidade de discordâncias durante a ciclagem. Além disso, estudos nas ligas com efeitos de memória de forma realizados por Gall et al. (2002) e Gall e Maier (2002), demonstraram a

existência de discordâncias e bandas de deslizamento em ligas de NiTi que contribuem para a deformação total acumulada. Assim sendo, dada a importância do efeito do surgimento de discordâncias durante a ciclagem, modelos de plasticidade foram utilizados para estudar os mecanismos de deformação da fase austenítica em ligas de NiTi, como descrito por vários autores (Gedouin et al, 2010), (Hartl et al, 2010); (Kan e Kang, 2010); (Morin et al, 2011); (Y.F. Li et al, 2013) e (Gall et al. 2002). Todavia, relataram que $\langle 100 \rangle \{001\}$ e $\langle 100 \rangle \{011\}$ são as famílias de sistemas de escorregamento e da transformação martensítica induzida por tensão que governam a resposta da deformação, dependendo das orientações do cristal. Deformações residuais durante a ciclagem superelástica de NiTi, também foram atribuídos à deformação plástica da martensita retida por uma série de outros investigadores (Kang et al, 2009) e (Sehitoglu et al, 2001). Apesar de uma série de estudos ter relatado sobre as tensões residuais e mecanismos de deformação irreversível em ligas de níquel-titânio, ainda não há uma ligação direta entre mecanismos de deformação microscópica e resposta do material macroscópico. Como resultado, o valor e a contribuição das tensões reversíveis e irreversíveis para a resposta da deformação total da austenita B2 ainda é incerto.

Quanto às reações de ordem-desordem: O sistema Cu-Al apresenta uma fase desordenada β cúbica de corpo centrado (CCC), estável a altas temperaturas. A variação da estabilidade de β é restrito em baixas temperaturas, enquanto evidenciar-se uma transformação eutetoíde em 830K (1103°C) para aproximadamente 24 at% de Al. Em temperaturas abaixo da variação de estabilidade de β , estão às fases de equilíbrio: α , com baixo teor de Al e estrutura CFC, e a fase γ_2 , com alto teor de Al (9Cu4Al). As fases de equilíbrio podem ser suprimidas por resfriamento rápido de altas temperaturas e a fase metaestável β é retida a temperatura ambiente. Durante o resfriamento, a fase desordenada β ordena para uma estrutura DO3 (β_1), e em baixas temperatura transforma martensiticamente para uma estrutura 18R. Para a composição do eutetóide, a transição de ordem ocorre em torno de 850 K (1123°C), e a transformação da martensita acontece em aproximadamente 570K (843°C). A transformação martensítica da fase β é responsável pelas propriedades de memória forma exibidas pelas ligas Cu-Al. Porém, a temperatura de início de transformação martensítica, M_s , é muito alta para aplicações práticas. A adição de um terceiro elemento, como o Be, Mn e Ni, mostrou ser eficaz na estabilização da fase β , abaixando o M_s (A. Higuchi, et al., 1982) e (V. Recarte, et al., 2002). Particularmente, a adição de pequenas quantidades de Berílio (Be) resulta em uma diminuição importante do M_s , 114K (387°C) (para cada 1 at%), sem ocorrer uma

mudança na natureza da transformação martensítica (S. Belkahla, et al., 1993). Esta diminuição no M_s aumenta a variação da temperatura na qual o efeito de memória forma é operativo, fazendo o sistema Cu-Al-Be consideravelmente interessante. (S. Montecinos, et al., 2007) e (Ping Zhang et al., 2010).

O sistema Cu-Zn possui temperatura de transformação baixa e a adição de um terceiro elemento (Al, Si e Sn) promove o aumento da temperatura de transformação. Estudo comparativo das transições ordem-desordem que ocorrem nas ligas Cu-Zn-Al e Cu-Al-Mn com memória de forma quando submetidas ao tratamento térmico de betatização, esclarecem que, as fases destas ligas ternárias possuem uma estrutura austenítica de super-rede do tipo DO_3 ou $L2_1$. A diferença entre as estruturas está essencialmente na natureza dos átomos presentes. Quando os átomos são distintos, a estrutura mais representativa é a de Heusler ($L2_1$). A sequência da transição ordem-desordem durante a têmpera das ligas de cobre é: fase β com estrutura A2 (desordenada CCC) \rightarrow B2 (CuAl) \rightarrow DO_3 (Cu₃Al) ou $L2_1$ (Cu₂AlMn). Dependendo das condições do tratamento térmico, a amostra passa por duas ou três transições ordem-desordem, podendo apresentar desordem configuracional das estruturas austenítica e/ou martensítica. Esta desordem é a principal causa do fenômeno da estabilização martensítica. Amostras das ligas estudadas foram submetidas a três condições diferentes de betatização. Uma análise comparativa e quantitativa dos resultados obtidos por calorimetria térmica diferencial de varredura foi realizada, sendo discutidas as variações das temperaturas de transformação, histereses térmicas e das entalpias de transformação que ocorreram para cada tratamento térmico em função da teoria da transformação martensítica e do fenômeno da estabilização. (E. A. Pina. et al., 2006).

2.3. ESTABILIDADE TÉRMICA

Ligas de memória de forma a base de Cobre são propensas à estabilização da martensita, que se manifesta como um aumento das temperaturas de transformação martensítica, tornando reversível depois de certos tratamentos termomecânicos. Muitas vezes concordamos que uma combinação de vários processos é levada em conta para a estabilização da martensita; Os mecanismos seguintes são tipicamente considerados: (i) fixando contornos de variante martensítica; (ii) baixando a energia livre da martensita devido a mudanças da ordem configuracional; (iii) mudanças na natureza da estrutura da

martensita, em particular, falha de empilhamento. Porém, apesar de significantes esforços, a importância relativa dos diferentes mecanismos continua incerta. Nos recentes trabalhos, apenas o reordenamento de curto alcance e de longo alcance foram considerados como mecanismos de estabilização da martensita, desconsiderando a imobilização de contornos devido à interação deles com outros defeitos do retículo. (K. Sapozhnikov, et al 2007), (M. Chandrasekaran, et al 1991) e (M. Ahlers, J.L. Pellegrina, 2003).

Por outro lado é demonstrado que a deformação da martensita resulta em um aumento das temperaturas de transformação inversa. Obviamente, o efeito da pré-deformação exemplifica exclusivamente o componente “mecânico” de estabilização devido o bloqueio das interfaces através de defeitos criados durante a pré-deformação; bastante diferente do reordenamento atômico, frequentemente reivindicado ser o mecanismo básico da estabilização induzida pelo tratamento térmico. Não obstante, certas características semelhantes podem ser localizadas nos efeitos da estabilização induzida pelo tratamento térmico e pré-deformação. Por exemplo, a martensita derivada da liga Cu-Zn-Al, sofre apenas uma transformação inversa parcial e o resto da martensita não transformada se retransforma na fase mãe pelo mecanismo de renucleação, ativada termicamente. Porém, observações experimentais do fenômeno de renucleação em martensita deformada não foram especificadas. Por outro lado, a transformação parcial da martensita foi identificada na liga Cu-Zn-Al, estabilizada por têmpera onde uma transformação martensítica inversa de duas fases foi identificada. Recentemente na liga Cu-Al-Be, temperada, primeiramente ocorre uma fase da transformação, que representa uma transformação martensítica inversa parcial em massa, exibindo mudança e alargamento típico para a estabilização. O resto da martensita retransformada por renucleação apresenta finas lamelas da fase β em temperatura aproximadamente de 300°K (27°C) acima da nominal. Este efeito foi chamado de “hiper estabilização”. Um ponto importante é que o efeito da hiper estabilização aponta para uma forte heterogeneidade da estabilização e não pode ser explicada somente pelo mecanismo de reordenamento homogêneo no volume de uma amostra livre de defeitos. Consequentemente, a hiper estabilização observada depois da têmpera poderia ser relacionada aos defeitos da fase martensítica, semelhante ao efeito da pré-deformação. Assim, ligações significativas podem existir entre os efeitos da estabilização induzida pelo tratamento térmico e a pré-deformação. Porém, estudos relatam que qualquer possível relação entre estabilização através de tratamento térmico

(resfriamento brusco) e através da pré-deformação plástica não foi estudado até agora. (S. Kustova, b, et al., 2004).

2.4.CICLAGEM TÉRMICA

2.4.1 EFEITOS DA CICLAGEM TÉRMICA

Ligas com memória de forma (SMA) têm duas propriedades únicas, ou seja, o efeito de memória de forma e o regime pseudoelástico. As SMA têm grande potencial como atuadores, em virtude de suas características mecânicas ou a reversibilidade da força em resposta à temperatura ou campos eletromagnéticos. Apesar das muitas vantagens em atuadores tradicionais, as ligas com memória de forma têm várias limitações que podem impedir aplicações práticas. Uma limitação importante são as respostas a estímulos externos, visto que, não obedecem a uma linearidade ao mesmo tempo são inconstantes. Outra limitação característica é a dificuldade de controlar o processo de produção em detrimento as propriedades termomecânicas. Os comportamentos são baseados na transformação de fase de austenita para martensita dependente da temperatura. A complexidade de comportamentos das ligas com memória de forma é atribuída à transformação de fase que também dependente do seu histórico. Se a transformação martensítica reversa após aquecimento é interrompido a uma temperatura específica (T_a), um batente cinético ocorre em torno dessa temperatura no próximo ciclo de transformação. Se a transformação parcial é repetida sucessivamente, a cinética de transformação pode ainda ser modificada. Este fenômeno é conhecido como o "processo de martelo" ou "efeito de martelo". Esta modificação cumulativa gradual, que ocorre durante o ciclo parcial, é um fator importante para controlar com precisão o comportamento térmico-mecânico de um dispositivo com memória de forma; foi realizada uma pesquisa detalhada sobre este fenômeno. O seu resultado mostra que se a transformação inversa de um único cristal com propriedade de memória de forma, baseado em cobre, é estabilizado a uma temperatura específica (T_a) e então ciclado termicamente abaixo da temperatura final de transformação martensítica (M_f), tendo como referência a temperatura específica (T_a), observar-se uma diminuição progressiva da massa de transformação abaixo da temperatura específica (T_a). Consideram que esse fenômeno é atribuído ao rearranjo de energia elástica na nova martensita formada. Observação direta em ligas de níquel-titânio mostra que a massa de transformação pode aumentar em função do número parcial de ciclos. Os resultados

podem fornecer uma nova perspectiva sobre o mecanismo do "efeito de martelo". (Rodríguez-Aseguinolaza et al 2009).

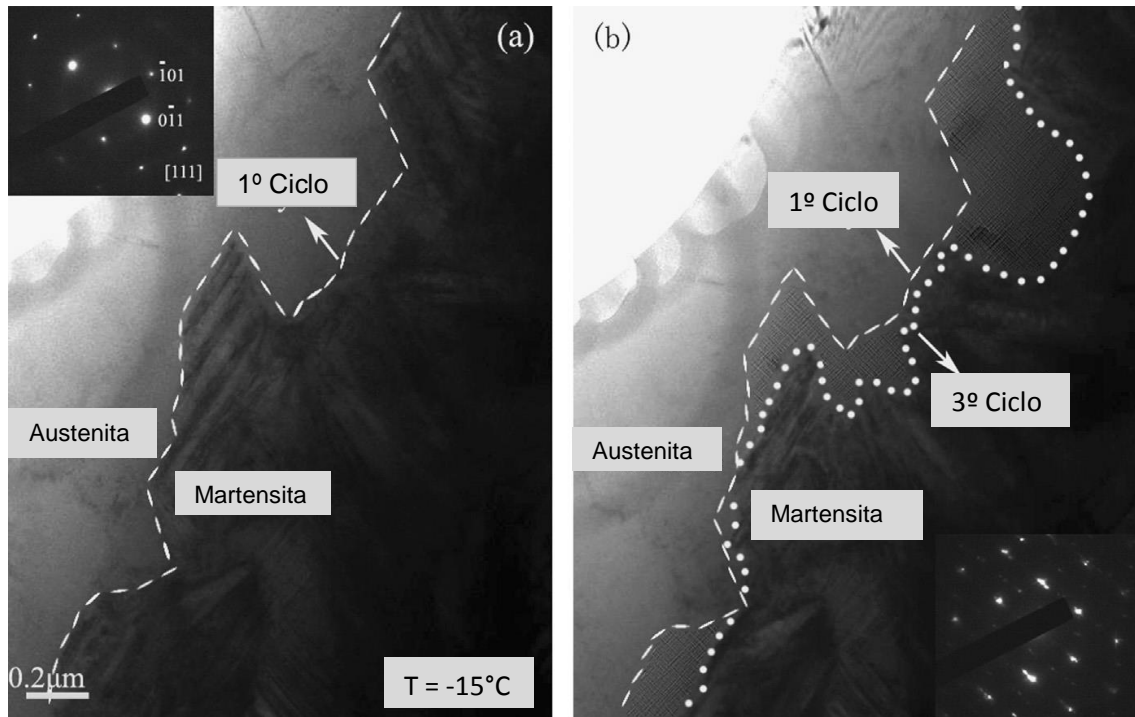


Figura 2.1. Imagem TEM de uma amostra de cristal único, durante (a), o primeiro ciclo térmico incompleto e (b) durante o terceiro ciclo térmico incompleto. A fotografia foi tomada em 258 K (-15°C). (Tianwei Liu, Yanjun Zheng, Lishan Cui 2013).

Ligas com base de NiTi (SMA) submetidas a repetidos de ciclos térmicos através da faixa de transformação, comumente referido como ciclos termomecânicos exibem resultados de deformação plástica irreversível na fase austenita e acumulação da fase martensita estabilizada no material. A estabilização da fase martensita é motivada pela geração de defeitos (K.S. Suresh a, et al., 2013). O fenômeno da estabilização martensítica nas ligas de memória de forma a base de cobre invariavelmente foi relacionado a tratamentos termomecânicos e a história pós-têmpera. Este fenômeno degrada as propriedades de memória de forma e reduz o potencial delas para aplicações industriais. (C.H. Gonzalez, et al., 2003) e (D. Dunne et al, 2006).

Diferentes microestruturas de ligas de memória de forma à base de Ni-Ti e Ni-Ti-Fe foram submetidos a ciclos térmicos: imersão em nitrogênio líquido, por aproximadamente 5 minutos, seguido de aquecimento até a temperatura ambiente onde

foi constada a microestrutura austenítica cúbica B2 com reversibilidade para martensita (monoclínico: B19'). Técnica de difração de elétrons retro espalhados (EBSD) em microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostram aspectos de irreversibilidades microestruturais provenientes de: mudanças no tamanho de grão, acúmulo de microrientação e presença de martensita retida. As variações no tamanho de grão diferem em quase 2 a 4 vezes entre diferentes microestruturas. Observações foram feitas em estruturas de grãos finos com diâmetro menor que 5 μ m. Assim como, amostra com um maior diâmetro, as quais foram submetidas a vários ciclos térmicos. Após o primeiro ciclo térmico, a dispersão tende a aumentar durante os ciclos térmicos subsequentes. Grãos ou orientações divergentes do comportamento foram claramente cristalograficamente anisotrópicos, isto é, dependem da direção em que são mensuradas, afastando-se do comportamento linear. Com ciclos térmicos repetidos, os padrões de mudanças na orientação da austenita, assim como, a martensita retida, se mantiveram semelhantes. (R. Basu et al., 2011).

Ligas com memória de forma baseada em Cu (SMA), podem apresentar temperaturas de transformação mais elevadas do que as ligas Ti-Ni, bem como uma menor histerese. Entretanto, algumas ligas a base de Cu, também pode apresentar temperaturas muito baixas de transformação sendo potencialmente útil para o desenvolvimento de aplicações criogênicas, como sensores e atuadores. Este é o caso da liga Cu-Al-Be, em que berílio diminui fortemente as temperaturas de transformação enquanto se mantém uma boa estabilidade térmica em contrapartida ao sobreaquecimento, apresentando uma baixa histerese térmica. Um dos principais inconvenientes técnicos de ligas a base de Cu, em particular de Cu-Al-Be, é a estabilização da martensita durante os tratamentos térmicos necessários ou mesmo durante processos de ciclagem. (L. F. Laki et al, 2013).

CAPÍTULO III

3.1.SUPERELASTICIDADE E OUTROS ASPECTOS

Essas ligas também possuem um comportamento superelástico quando deformadas a uma temperatura acima da temperatura de transformação; existindo assim, dois tipos de martensita: uma formada por difusão e outra deformada por tensão. Essa última é revertida imediatamente quando a força é retirada.

As transformações por tensão são aquelas que formam uma nova fase através do deslocamento arbitrário dos átomos. As transformações martensítica induzida por deformação (ou tensão), não necessitam de consideráveis deslocamentos atômicos; sendo suficiente, uma reordenação atômica para obter uma nova estrutura cristalina mais estável e sem alteração na composição química da matriz. Essas transformações, de forma geral, são independentes do tempo. Assim, as transformações martensítica ocorrem através de processos de cisalhamento, onde se formam placas de cristais coerentes com a fase original. As mudanças na ordem atômica modificam a temperatura de equilíbrio entre as fases. (F. Donati, et al. 2002), (N. Zárubová, et al., 2010).

O tamanho de grão e composições químicas são os dois principais fatores que determinam as propriedades do policristal de ligas à base de Cu; um tamanho de grão grosseiro conduzirá a um tamanho de martensita grande e assim a capacidade de memória de forma fica reduzida (S. Montecinos, A. Cunibertib, 2012) e (N. Siredey, A. Eberhardt, 2000).

Liga Cu-Al-Be tem várias propriedades interessantes, tais como superelasticidade, um forte efeito de amortecimento, alta resistência mecânica, resistência à corrosão, baixos custos de produção, assim como sua adequação para ser usada em baixas temperaturas. Esta facilidade de utilização em baixa temperatura é bastante satisfatória. Visto que, é necessária apenas a introdução de apenas 0,1% de berílio (Be) em peso, para reduzir a temperatura de transformação de fase desta liga em aproximadamente 100 °C. (Fernando Lanzini et al, 2008).

Estudos realizados em ligas de Cu-Al-Be, mostram pseudoelasticidade e o efeito de memória de forma em intervalo e composição bem definida. A transição da martensítica $\beta_3 \leftrightarrow 18R$ é a origem destes fenômenos. As temperaturas e as tensões críticas para induzir a transição martensítica são afetadas por fenômenos que ocorrem

tanto na fase matriz como na martensita. Foram realizados ciclos térmicos entre as temperaturas de 333°C a 393°C, no regime pseudoelástico, para quantificar os fenômenos de difusividade da estabilidade martensítica e ordenação da fase matriz submetida à carga. Assim como o estudo da recuperação desta fase sobre as tensões críticas de transformar. Obtiveram informações sobre a alteração na estabilidade relativa da fase, apresentando um modelo para explicar essas mudanças que ocorrem na fase matriz quando sujeito a envelhecido sob carga e na estrutura 18R martensítica. (M. Sade et al, 2014).

CAPÍTULO IV

4.1.MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 SELEÇÃO DA LIGA

Selecionar uma liga com efeito de memória de forma (SMA), composta por Cu – Al – Cr – Be, onde variamos o percentual em peso de Cr, Al e Be; de maneira que tenhamos as temperaturas de transformação adequadas ao propósito da pesquisa, as quais foram inicialmente especificadas entre, - 50°C a 50°C ou - 80°C a 80°C. Submetendo a ciclagem e envelhecimento térmico. Desta forma obtivemos a liga com as seguintes características:

- Composição química: 87,37Cu-11,8Al-0,53Be-0.3Cr;
- Temperaturas de transformação entre, - 12°C a 56°C.

4.1.2 CONFECÇÃO DA LIGA

Para a confecção da liga foi utilizado forno de indução de 30 kva utilizado no processo de fundição. Foram obtidos lingotes com aproximadamente 330 g. Após a fusão, a liga foi vazada em um molde de grafite. Os procedimentos tiveram como temperatura de fusão 1.473 K (1.200°C). Foi introduzido o cromo (Cr) como elemento formador de compostos intermetálicos para redução do crescimento de grão. Em seguida, a liga foi submetida a um tratamento de homogeneização á 1.123 K (850°C), durante 720 minutos (12 horas), seguido de um tratamento térmico de têmpera com resfriamento em água a temperatura ambiente para posterior usinagem.

O processo de usinagem dos corpos de prova, em um total de trinta, a serem utilizados no processo de ciclagem e envelhecimento térmico; consta na confecção de cilindros com diâmetros de 5,0 mm e comprimento de 100,0 mm, seguido de corte transversal com espessura de 1,5 mm, realizados pelo processo de eletroerosão a fio, dimensionados para serem utilizados posteriormente no processo de calorimetria

diferencial de varredura – DSC, ilustrados nas Figuras 4.1 à 4.5. Todos os corpos de provas foram submetidos ao tratamento térmico de têmpera.

Foi realizada uma análise microestrutural via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para esse procedimento, retiramos uma amostra do centro da liga e efetuamos um polimento em alumina com $0,03\mu$, em seguida limpamos a amostra na máquina de ultrassom marca EMITECH K 550X com tempo de lavagem de 3,0 minutos usando um reagente analítico (álcool iso – propílico).



Figura 4.1. Corpos de prova confeccionados para realização de DSC.



Figura 4.2. Máquina de eletroerosão a fio.



Figura 4.3. Processo de eletroerosão fio-corte das amostras para DSC.

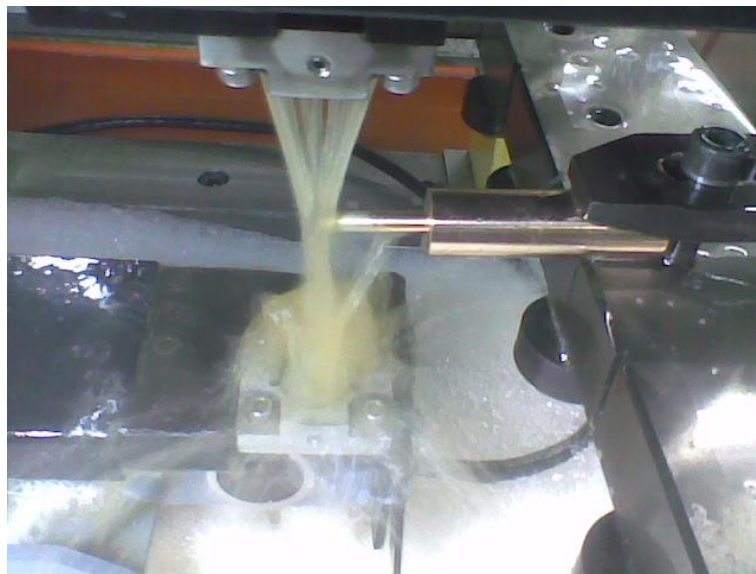


Figura 4.4. Processo de eletroerosão fio-corte das amostras para DSC.



Figura 4.5. Processo de eletroerosão fio- corte das amostras para DSC.

As temperaturas de transformação de fase foram determinadas via calorimetria diferencial de varredura usando um equipamento SHIMADZU DSC-60 usando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min entre as temperaturas de -120 a 50°C, para manter a taxa de resfriamento constante usou-se nitrogênio líquido.

4.2. ENSAIO DE CICLAGEM TÉRMICA

Objetivando a realização dos ciclos térmicos. Para tanto, foi confeccionada uma máquina com funcionalidade de programar o número de ciclos, o tempo de imersão e a velocidade de transição de um banho para outro, descrevendo um arco de aproximadamente 180° (cento e oitenta graus), figura 4.6.

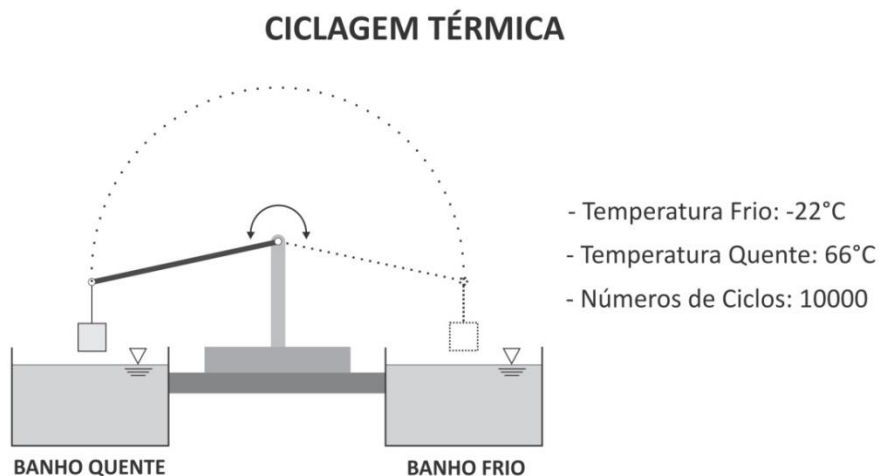


Figura 4.6. Mecanismo de ciclagem térmica.

Primeiramente foram estabelecidas as temperaturas dos banhos de imersão; para o banho frio, utilizamos como fluido anti congelante, álcool etileno glicol, a uma temperatura de -22°C ; a temperatura correspondente ao banho quente foi de 66°C ; utilizando como fluido, óleo vegetal com ponto de fulgor de 350°C . Outro parâmetro a ser controlado foi o tempo de imersão, estabelecendo em 10 segundos. As temperaturas de ciclagem foram especificadas com um acréscimo de 10°C nas temperaturas de transformação final da austenita e temperatura final de transformação da martensita A_f e M_f da liga Cu 11,8% Al, 0,53% Be, 0,3% Cr. O tempo de imersão, foi estabelecido levando em consideração as dimensões reduzidas dos corpos de prova em detrimento a troca térmica. Visto que, cada banho possui um volume de aproximadamente 10 litros.

O primeiro teste a ser realizado consta em selecionar 07 (sete) corpos de prova, totalizando sete ciclagens que variaram de 10 a 10000 ciclos em intervalos de 10, 50, 100, 500, 1000, 5000 e 10000, oscilando de -22°C a 66°C , com tempo de imersão de 10 segundos, de acordo com a Tabela 4.1. Ao término de cada ciclagem, realizamos DSC para verificar o comportamento das temperaturas de transformação. Ao término dos 10000 ciclos, tínhamos computado 70 horas.

Tabela 4.1 – Ciclagem Térmica e Número de Ciclos.

CICLAGEM TÉRMICA							
Banho Frio: -22°C / Banho Quente: 66°C							
Tempo de Imersão: 10 segundos							
CORPOS DE PROVA	NÚMEROS DE CÍCLOS						
	10	50	100	500	1.000	5.000	10.000
01							
02							
03							
04							
05							
06							
07							

4.3. TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO

Para esse experimento submetemos doze corpos de prova a temperaturas de -22°C e 66°C. Todavia, seis corpos de prova foram sujeitos a uma temperatura de -22°C, e outros seis foram submetidos a uma temperatura de 66°C, onde o primeiro corpo de prova ficou imerso por 1 hora, o segundo por 2 horas, em suas respectivas temperaturas, totalizando 32 horas, seguindo uma sequência de 1, 2, 4, 8, 16 e 32 horas, de acordo com a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Envelhecimento Térmico, Números de Horas.

ENVELHECIMENTO TÉRMICO													
Banho Frio: -22°C / Banho Quente: 66°C													
Tempo de Imersão: 10 segundos													
CORPOS DE PROVA	Banho Frio: -22°C						CORPOS DE PROVA	Banho Quente: 66°C					
	Horas							Horas					
	01	02	04	08	16	32		01	02	04	08	16	32
01	■						07	■					
02		■					08		■				
03			■				09			■			
04				■			10				■		
05					■		11					■	
06						■	12						■

CAPÍTULO V

5.1.RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As figuras 5.1 e 5.2 mostra a microestrutura da liga em seu estado bruto de fusão. Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura.

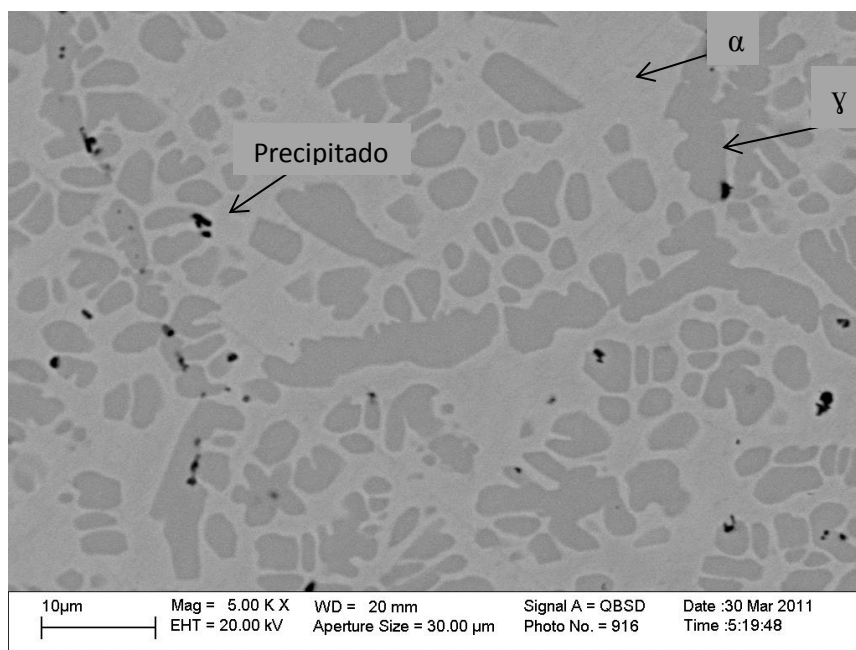


Figura 5.1. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) da liga 87,37Cu-11,8Al-0,53Be-0.3Cr, em seu estado bruto de fusão.

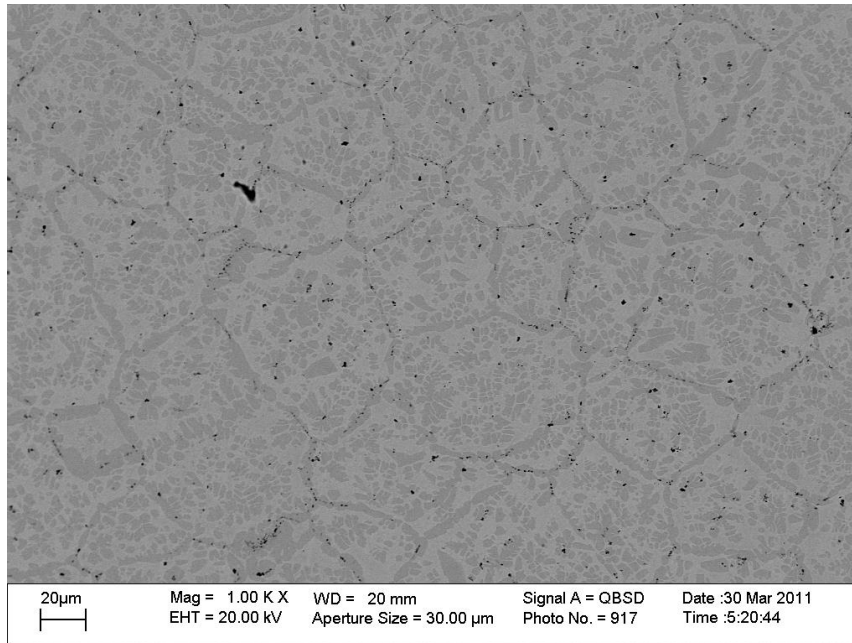


Figura 5.2. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) da liga 87,37 Cu-11,8Al-0,53Be- 0.3Cr, em seu estado bruto de fusão.

Observamos que na figura 5.1 e 5.2 apresenta uma microestrutura composta de duas fases, alfa e gama e possivelmente precipitados rico em cromo. Sendo a fase cinza clara a fase alfa (rica em cobre) e a fase mais escura a fase gama.

5.2.TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DAS LIGAS NO PRIMEIRO CICLO

Através da análise da calorimetria diferencial de varredura, obtivemos as curvas calorimétricas que identificam o fim e início da transformação martensítica e austenítica, como mostra a figura 5.3 e 5.4. Concluindo que na temperatura ambiente a microestrutura predominante é austenita, atendendo a perspectiva do estudo.

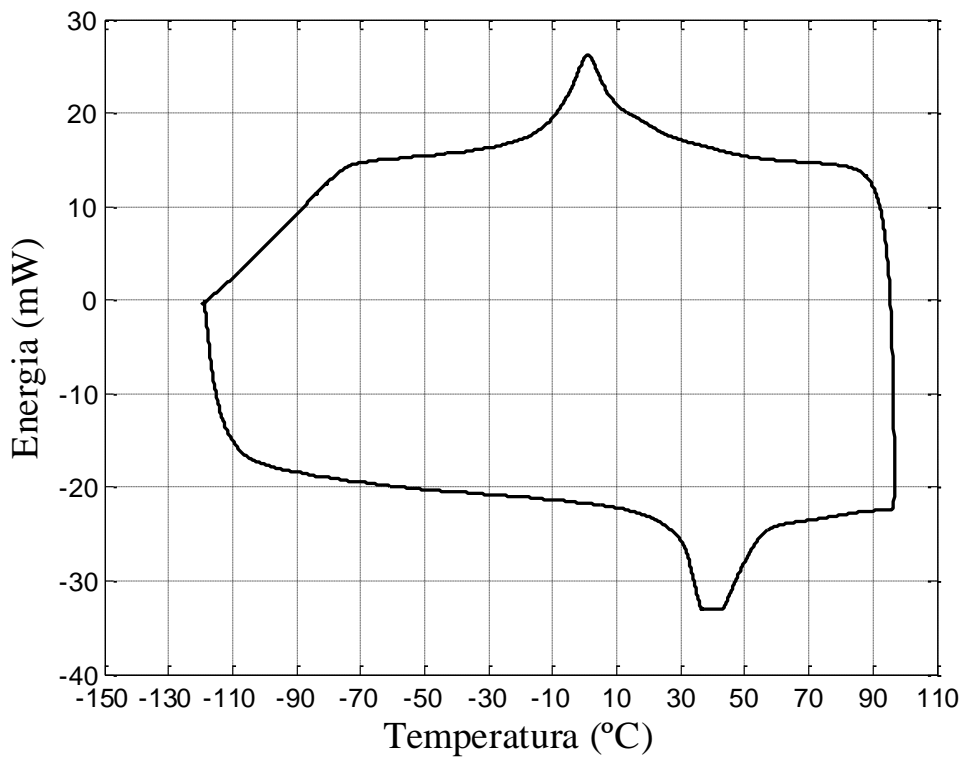


Figura 5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC, liga Cu 11,8% Al, 0,53% Be, 0,3% Cr. Sem ciclagem.

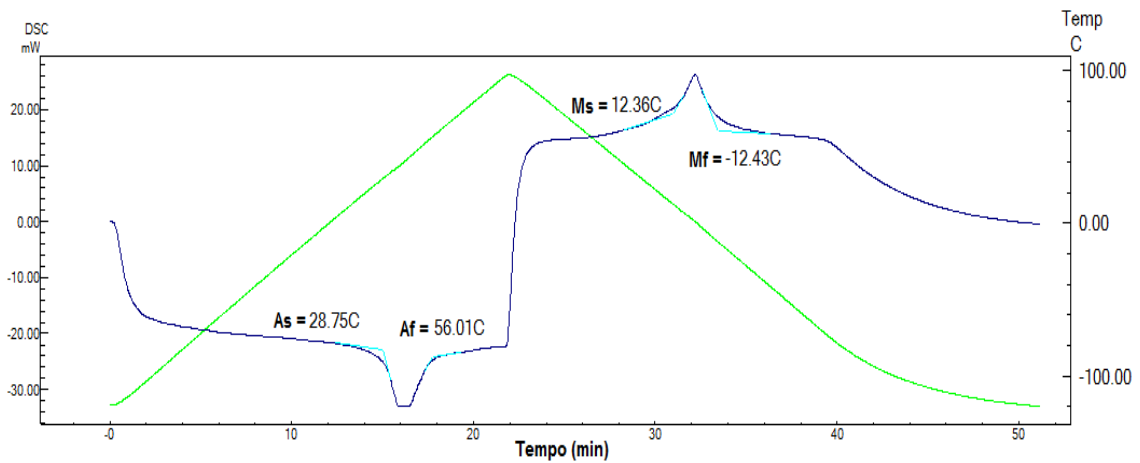


Figura 5.4. Temperaturas de transformação da, liga 11,8% Al, 0,53% Be, 0,3% Cr. Sem ciclagem.

5.3. TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DURANTE CICLAGEM TÉRMICA-LONGOS CICLOS

As curvas de DSC abaixo, figuras 5.5 a 5.11, mostra as temperaturas de transformação bem como as características das reações reversíveis após a realização de 10, 50, 100, 500, 1000, 5000, e 10.000 ciclos. Observam-se claramente os seguintes fenômenos: i) variação contínua nas temperaturas de transformação e ii) aparecimento de uma segunda reação durante o resfriamento após 500 ciclos e permanecendo até 1000 ciclos. Após 5000 ciclos temos a superposição das reações durante o resfriamento.

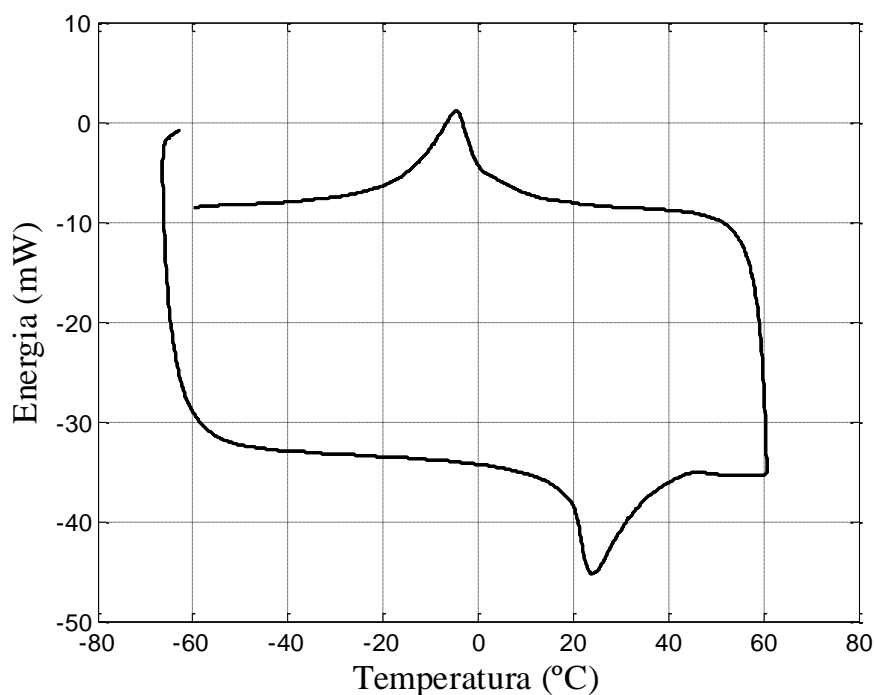


Figura 5.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 10 Ciclos.

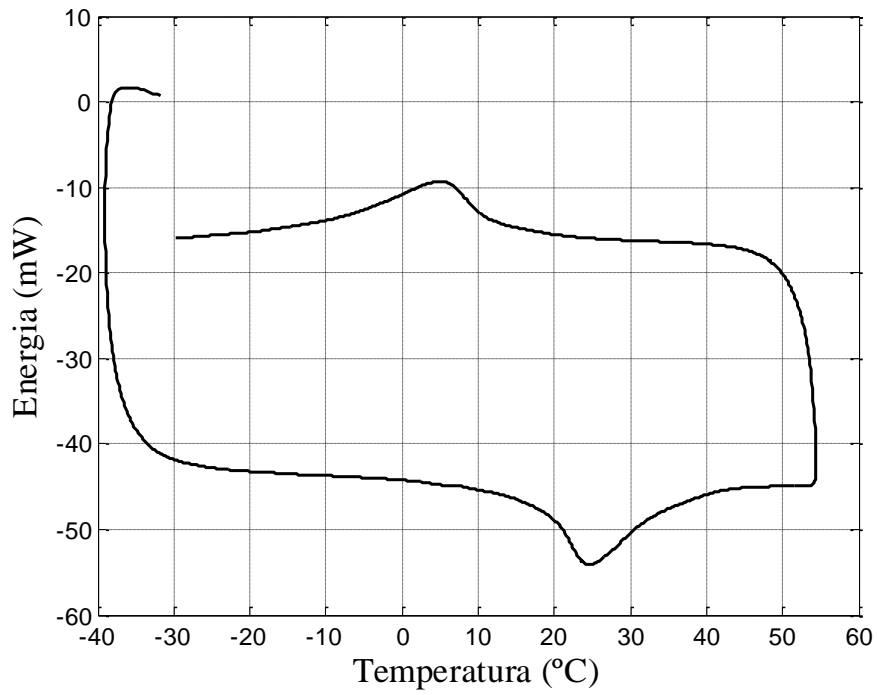


Figura 5.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 50 Ciclos.

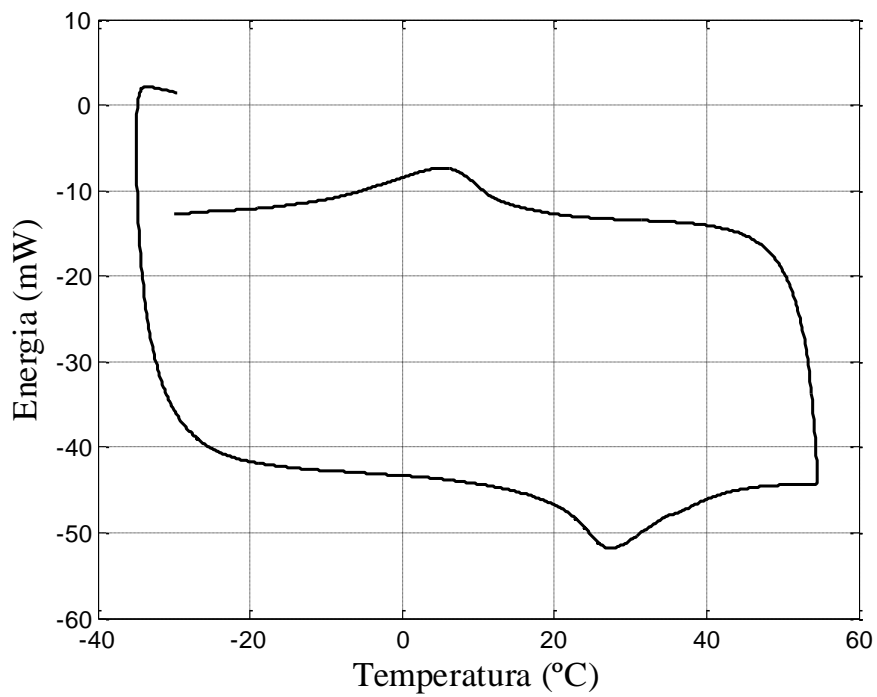


Figura 5. 7. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 100 Ciclos.

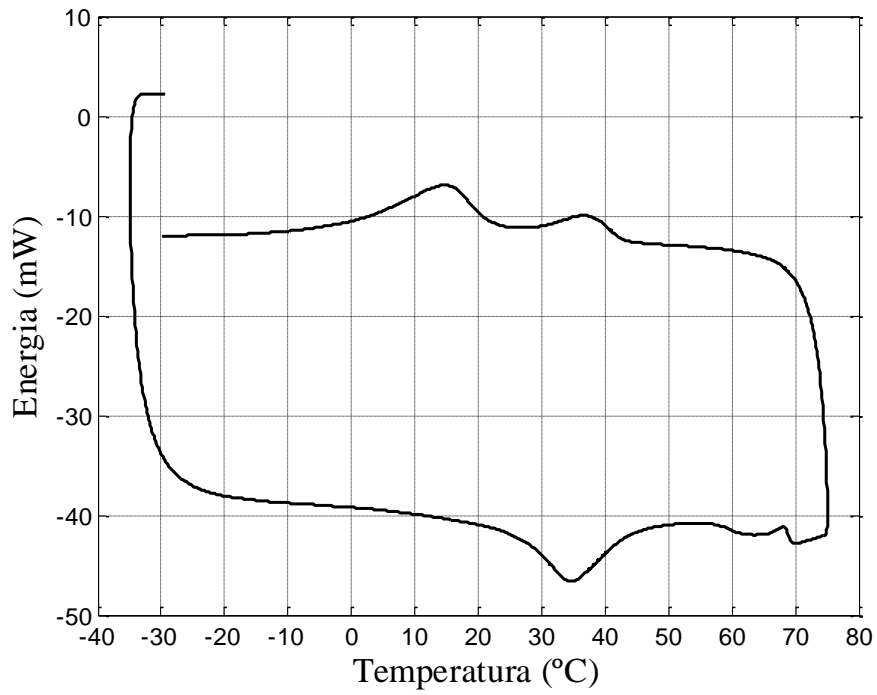


Figura 5.8. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 500 Ciclos.

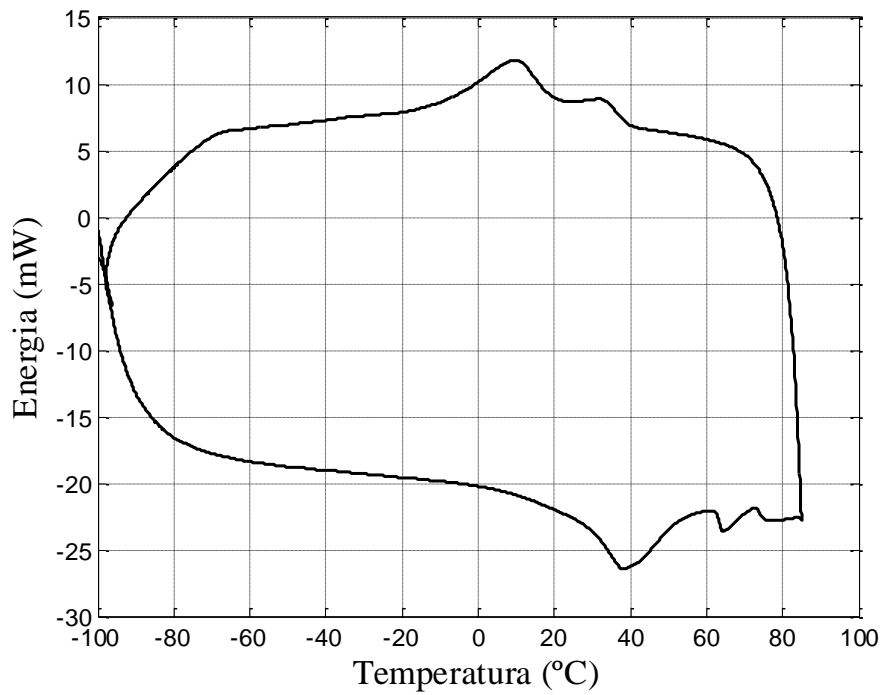


Figura 5.9. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 1000 Ciclos.

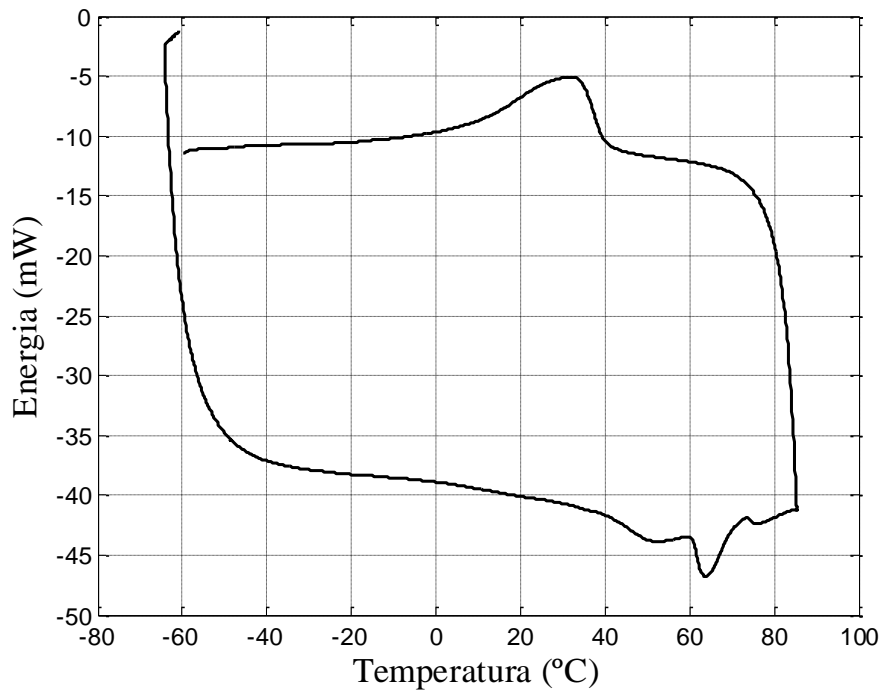


Figura 5.10. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 5000 Ciclos.

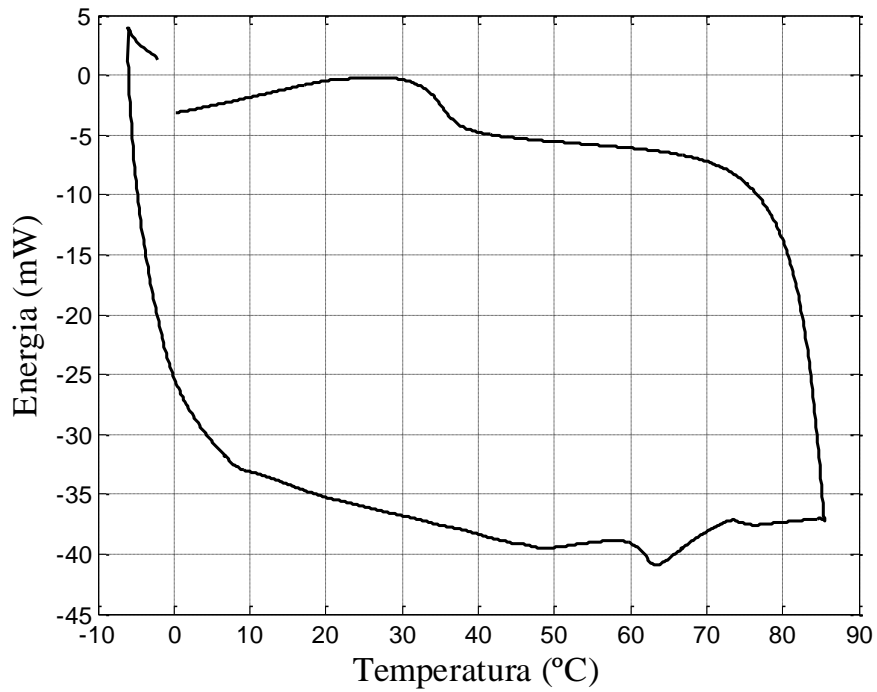


Figura 5.11. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) 10000 Ciclos.

O gráfico da figura 5.12, mostra a variação das temperaturas de transformação durante a ciclagem térmica, para até 500 ciclos. Acima disto ocorre a separação dos picos e a existência de duas reações. Observa claramente um forte aumento em todas as temperaturas com aumento do número de ciclos. O mais importante a ser observado neste gráfico é que as temperaturas da transformação austenítica, se deslocam para valores superiores, ou seja, ocorre um aumento, indicando que a reversão da martensita se torna mais difícil durante o aquecimento, sugerindo a estabilização da fase martensítica.

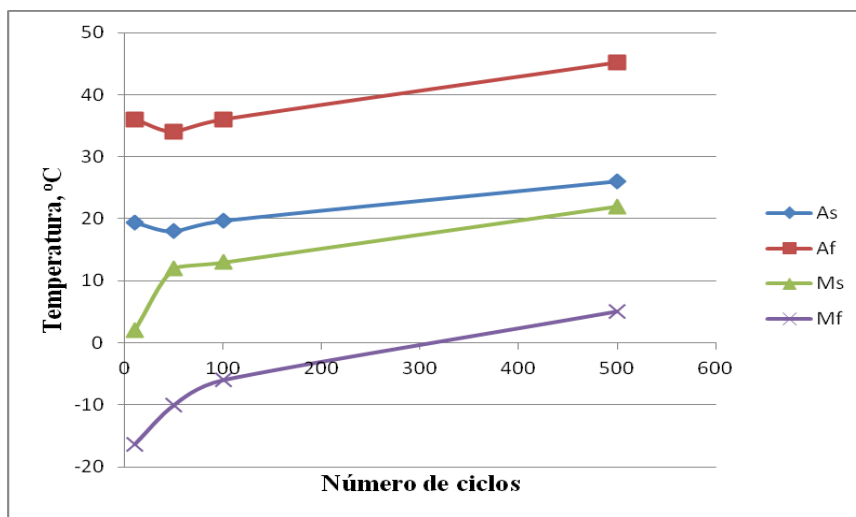


Figura 5. 12. Temperaturas de transformação após ciclagem térmica. Dados até 500 ciclos.

O gráfico da figura 5.13, mostra as temperaturas de transformação até 10.000 ciclos, porém fazendo as seguintes considerações:

- i) A continuidade das temperaturas de transformação, Ms, da fase martensítica, foi feita levando em consideração os dados da segunda reação. O M_f não foi inserido devido a incerteza da coleta do ponto. Neste caso, estamos considerando que durante a ciclagem, a primeira reação é devido à existência de uma nova reação proveniente da formação de uma nova martensita, por exemplo, a martensita 2H.
- ii) Da mesma forma a continuidade das temperaturas de transformação A_s e A_f , foi feita levando em consideração as temperaturas de transformação da primeira reação durante o aquecimento.

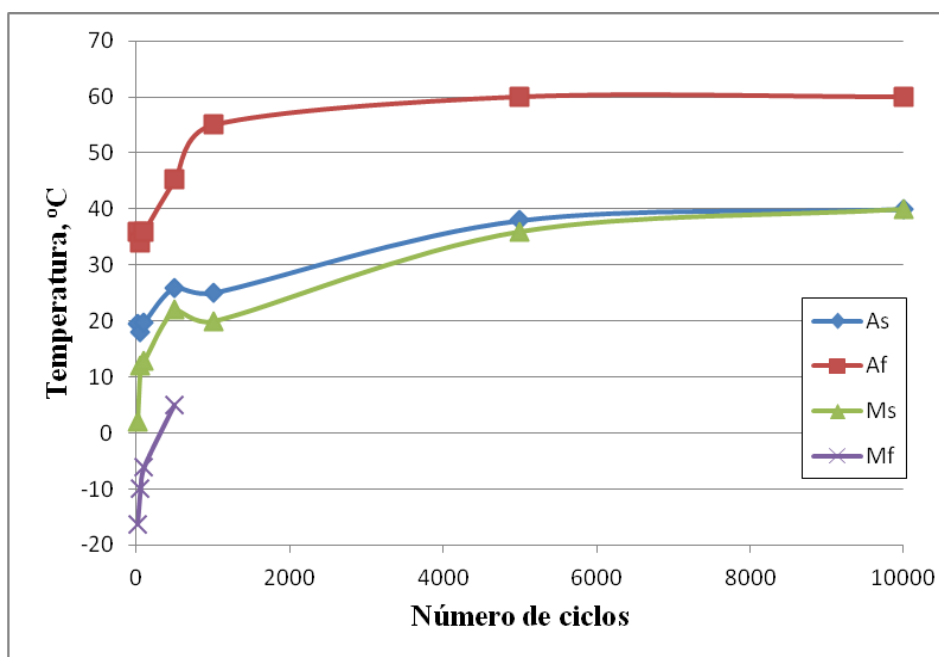


Figura 5.13. Temperaturas de transformação após ciclagem térmica. Dados até 10.000 ciclos.

A tabela a seguir lista as temperaturas de transformação identificadas através da calorimetria diferencial de varredura – DSC, correspondente aos respectivos ciclos.

Tabela 5.1. Temperaturas de transformação após a ciclagem.

CICLOS	As (°C)	A _f (°C)	Ms (°C)	M _f (°C)
10	19,4	36,5	2,1	- 16,3
50	18,0	33,9	12,4	- 8,7
100	19,7	38,8	14,3	- 6,2
500	25,6	45,2	43,2	30,4
1000	24,7	53,1	41,7	20,7
5000	51,8	60,6	40,1	3,9
10000	47,18	60,21	38,07	1,40

Nesta etapa podemos concluir a existência de uma forte estabilização da fase martensítica e a formação de uma nova reação, a qual se torna superposta com a reação inicial após 5000 ciclos, sendo esta superposição mais pronunciada durante o resfriamento. A reação mais comumente encontrada nestas ligas durante o resfriamento é do tipo: Austenita DO₃ para martensita 18R, segundo S.M. Chentouf et al, 2010. O surgimento da segunda reação durante a ciclagem térmica não foi ainda reportada na literatura.

5.4. TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO A 66°C

Sabe-se que durante a ciclagem entre as duas fases; martensita e austenita ocorrem transformações que são comandadas por reações de interface entre as fases presentes. Com o propósito de verificar apenas o efeito PA temperatura durante as reações; a mesma liga foi envelhecida nas temperaturas de -22 e 66°C, com tempos equivalentes ao de imersão durante toda ciclagem. As curvas de DSC estão mostradas nas figuras 5.14 a 5.19, abaixo. As temperaturas características em função do tempo de envelhecimento estão mostradas na figura 5.20. Os valores das temperaturas típicas de transformação estão listados na tabela 5.2.

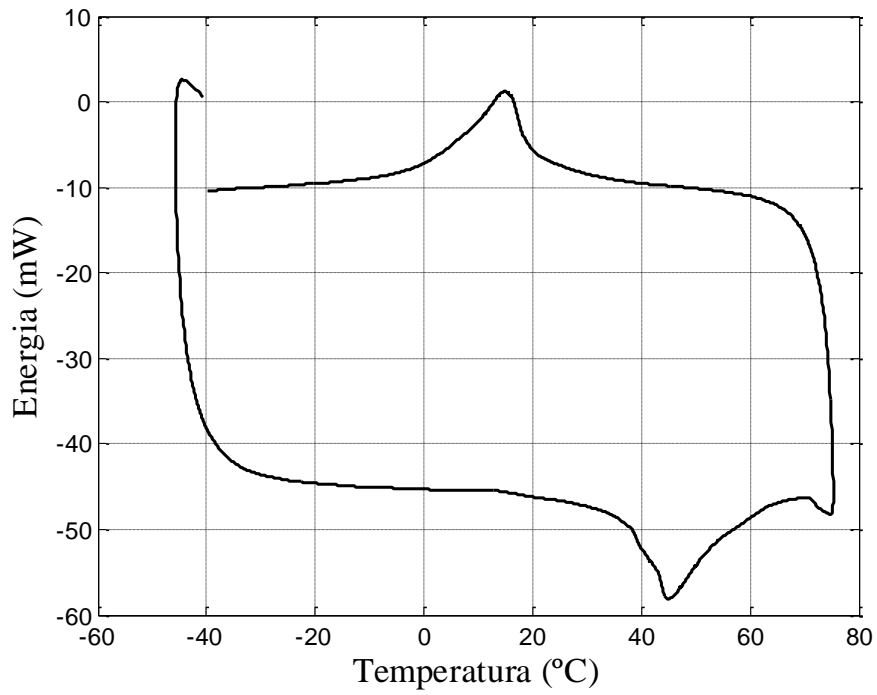


Figura 5.14. Curvas de DSC para liga envelhecimento a 66°C durante 1.0h.

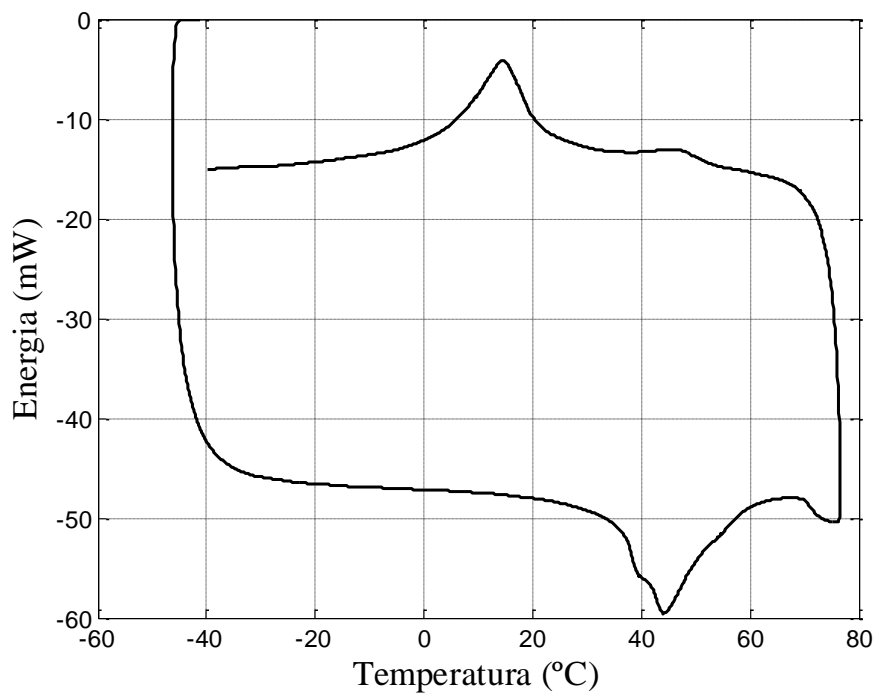


Figura 5.15. Curvas de DSC para liga envelhecimento a 66°C durante 2.0h.

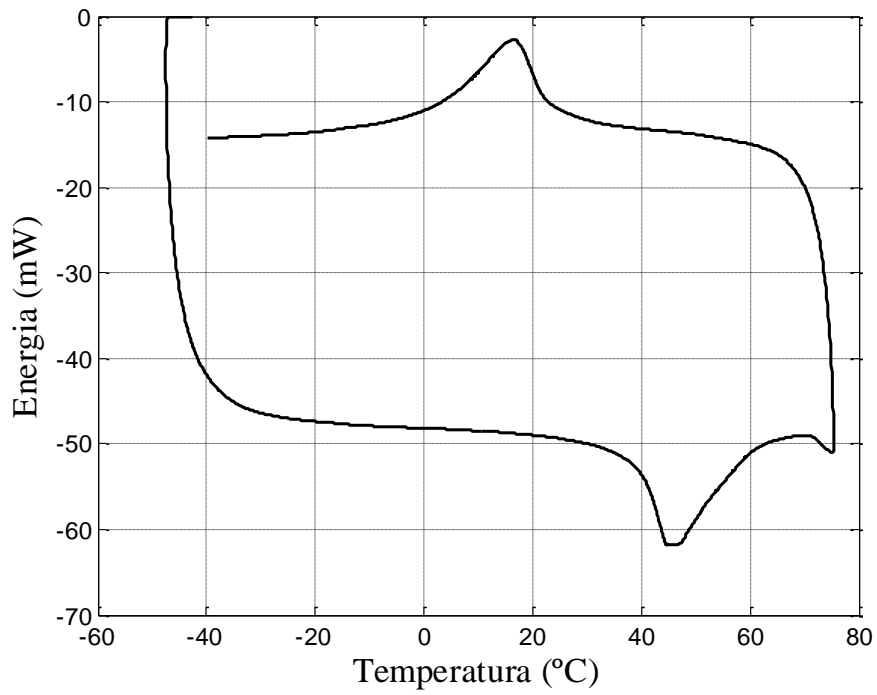


Figura 5.16. Curvas de DSC para liga envelhecimento a 66°C durante 4.0h.

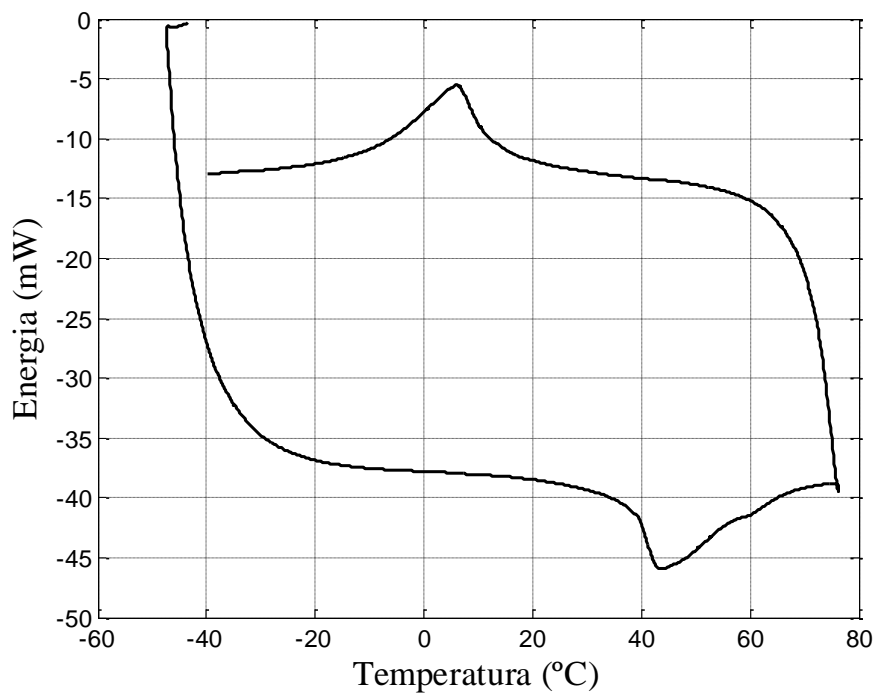


Figura 5.17. Curvas de DSC para liga envelhecimento a 66°C durante 8.0h.

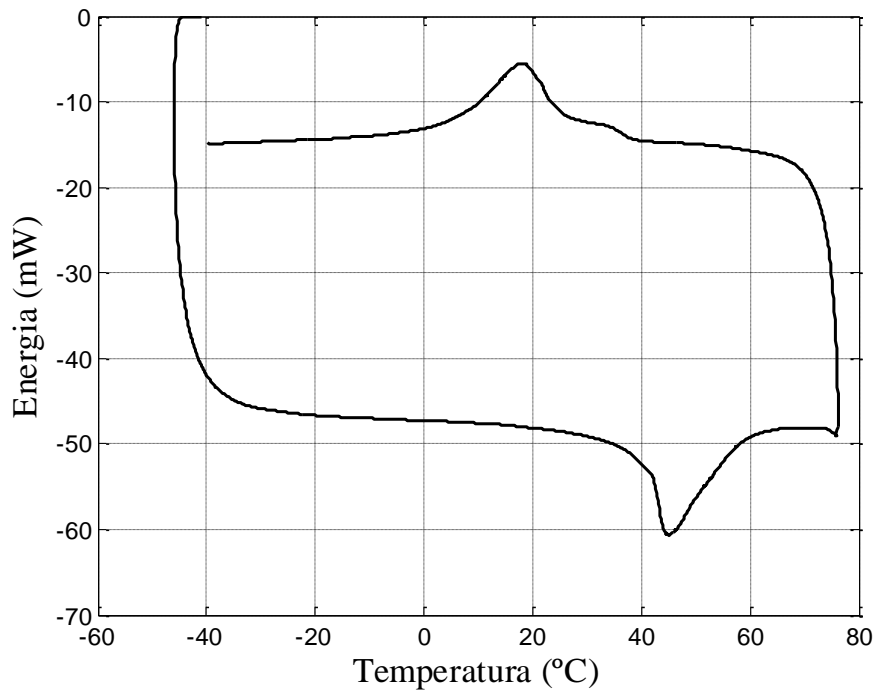


Figura 5.18. Curvas de DSC para liga envelhecimento a 66°C durante 16.0h.

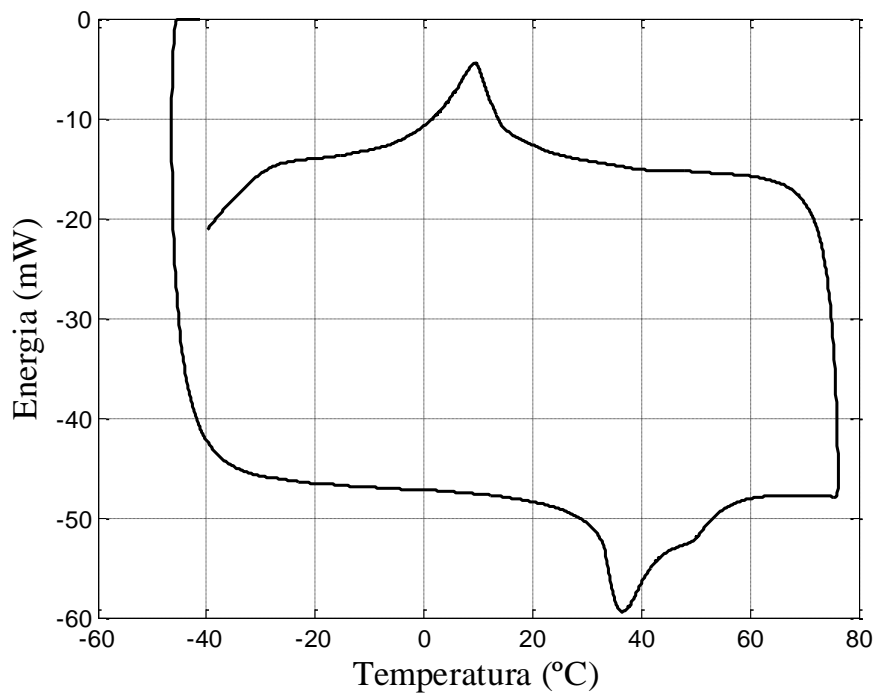


Figura 5.19. Curvas de DSC para liga envelhecida a 66°C durante 32.0h.

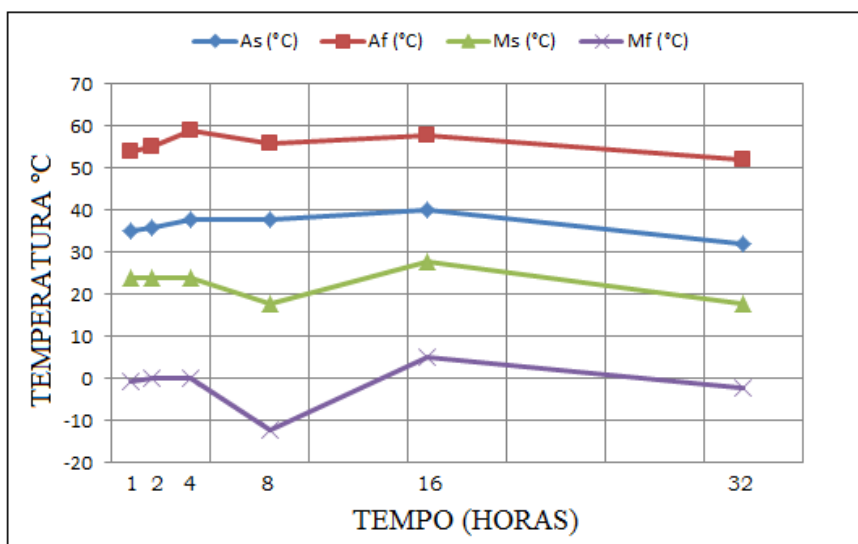


Figura 5.20. Temperaturas de transformação durante envelhecimento realizado a 66°C em função do tempo.

Tabela 5.2. Temperaturas de transformação para ligas envelhecidas a 66°C.

Tempo, h	As (°C)	Af (°C)	Ms (°C)	Mf (°C)
1	35	54	24	-0,7
2	36	55	24	0,2
4	38	59	24	0
8	38	56	18	-12
16	40	58	28	5
32	32	52	18	-2

Quando as ligas são envelhecidas a 66°C, observa-se que as temperaturas de transformação não sofrem grandes variações, isto é, permanecem quase constantes ao longo do tempo, com um pequeno sinal decrescente a medida que a liga é envelhecida. Comportamento, notadamente bem distinto das ligas cicladas termicamente. Aliado a isto, não é observado a existência do segundo pico de reação durante o resfriamento, como detectado nas ligas cicladas termicamente. Porém, cabe salientar, que após envelhecimento durante 16 horas, no processo de aquecimento, temos duas reações o qual pode indicar a reversão de uma segunda transformação. Mesmo assim, não é tão acentuado quanto na ciclagem térmica. Este tratamento de envelhecimento, realizada na mesma temperatura do banho quente da ciclagem, mostra que aquelas alterações nas

temperaturas de transformações são ocasionadas por fenômenos relacionados com a interface durante a transformação de fase e não devido a fenômenos de envelhecimento relacionados com concentração de vazios e/ou formação de precipitados.

5.5. TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO A -22°C

Da mesma forma, foi investigado o efeito do envelhecimento no lado frio, ou seja, em -22°C , por período de tempo correspondentes aos 10.000 ciclos térmicos com imersão de 10seg, o que corresponde um máximo de 30horas. Os termogramas estão mostrados nas figuras 5.21 a 5.26, abaixo.

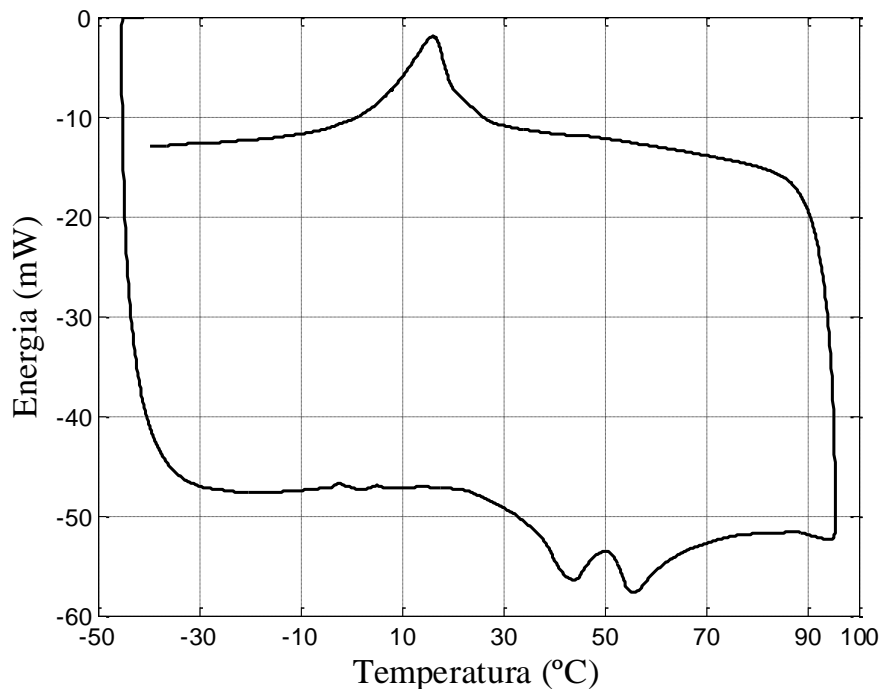


Figura 5.21. Termograma da liga envelhecida a -22°C durante 1.0h.

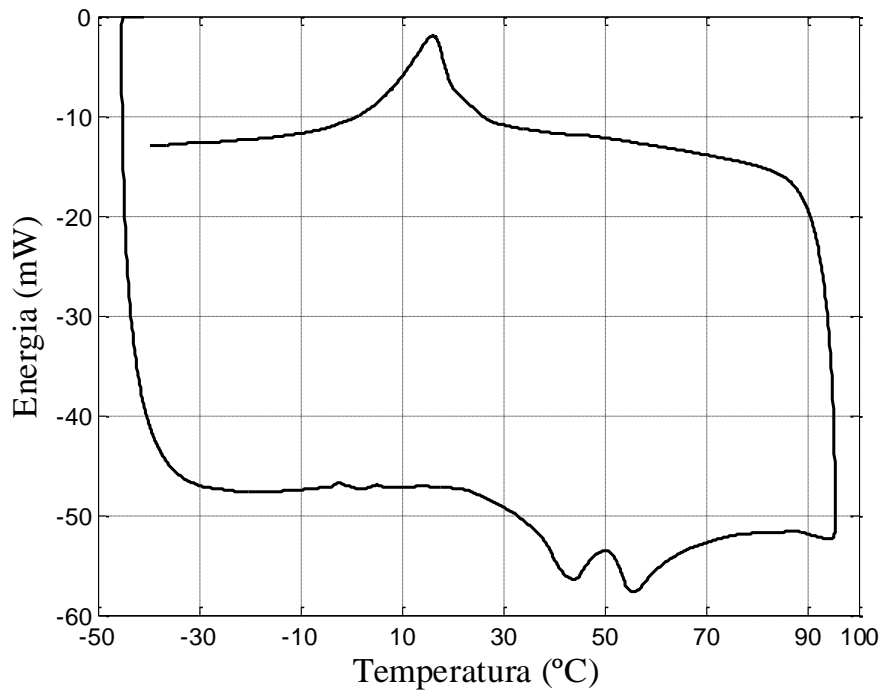


Figura 5.22. Termograma da liga envelhecida a -22°C durante 2.0h.

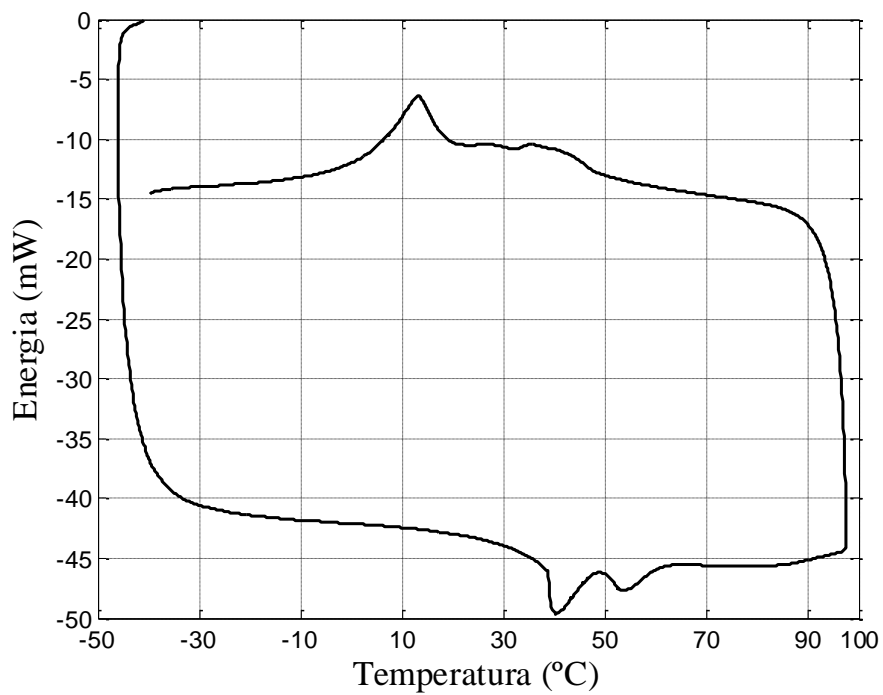


Figura 5.23. Termogramas da liga envelhecida a -22°C durante 4.0h.

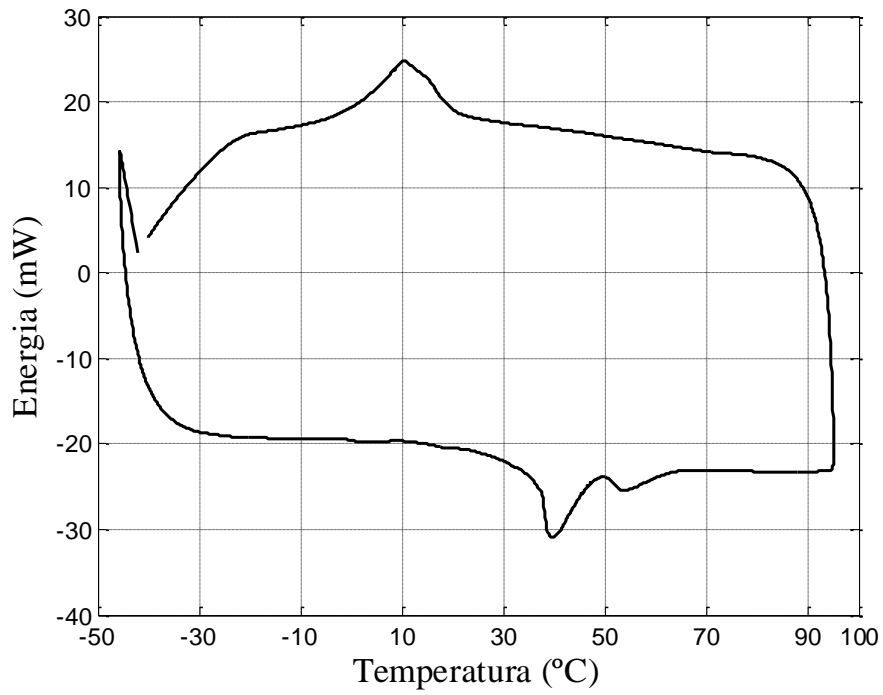


Figura 5.24. Termogramas da liga envelhecida a -22°C durante 8.0h.

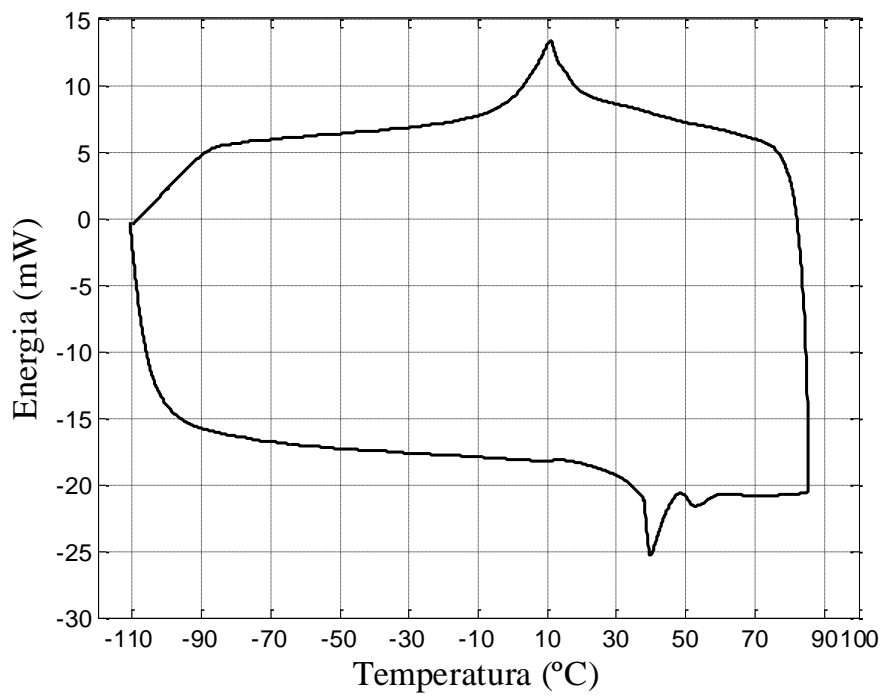


Figura 5.25. Termogramas da liga envelhecida a -22°C durante 16.0h.

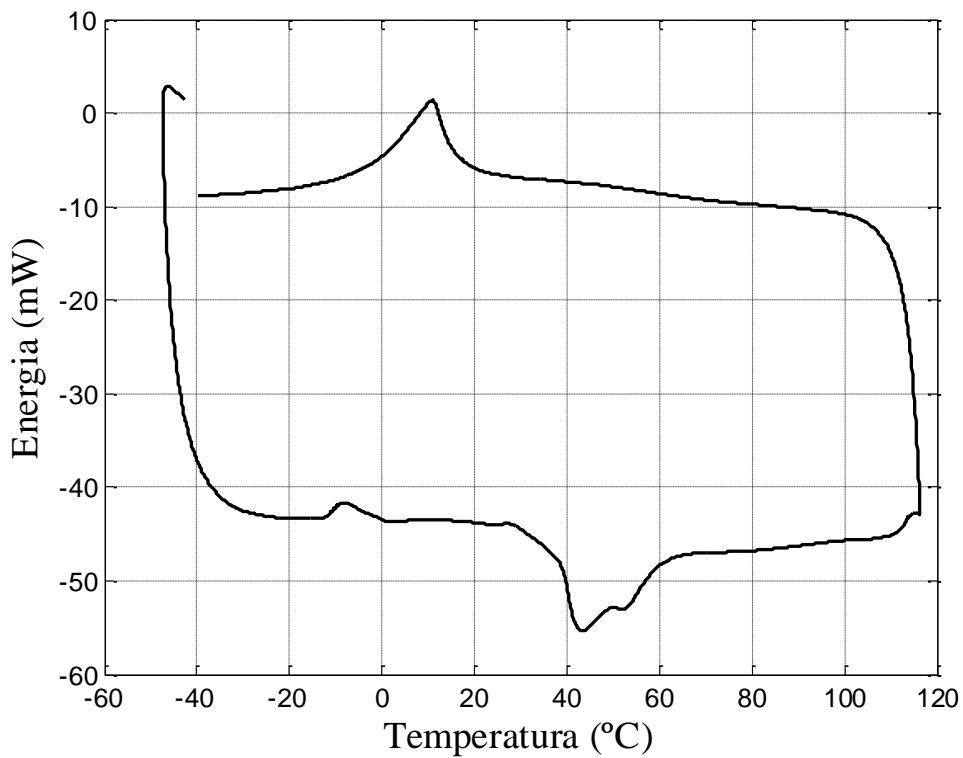


Figura 5.26. Termogramas da liga envelhecida a -22°C durante 32.0h.

Tabela 5.3. Temperaturas de transformação para envelhecimento a -22°C .

Tempo, hora	As ($^{\circ}\text{C}$)	Af ($^{\circ}\text{C}$)	Ms ($^{\circ}\text{C}$)	Mf ($^{\circ}\text{C}$)
1	37,7	47,0	27,2	0,27
2	37,0	45,7	25	0
4	38,7	46	26	0
8	37	47	22	-1
16	37	46	23	-3
32	37	47	19	-5

A evolução das temperaturas de transformação está mostrada no gráfico da figura 5.27. Neste gráfico a temperatura A_s e A_f são relativas ao primeiro pico durante o aquecimento.

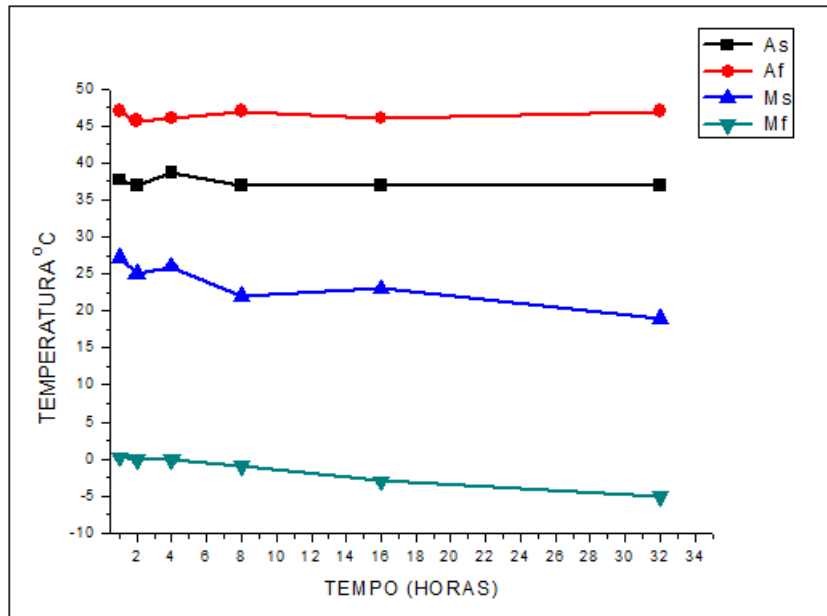


Figura 5.27. Temperaturas de transformação da liga envelhecida a -22°C .

Observa-se nos termogramas a existência de dois picos durante o aquecimento, ou seja, durante a reversão da martensita para austenita. Além disso, as temperaturas de transformação não são severamente alteradas como na ciclagem térmica. Estes resultados de envelhecimento sugerem que o mecanismo de estabilização da martensita está mais diretamente ligado à interface das transformações, muito provavelmente com surgimento de discordâncias as quais tendem a dificultar a reversão da martensita em austenita.

As ligas cicladas termicamente foram posteriormente submetidas a ensaios de DSC até temperaturas de 500°C . Estes experimentos foram realizados a fim de verificar as temperaturas onde ocorre a reversão da martensita estabilizada. Estes resultados estão mostrados nas figuras 5.28 a 5.31.

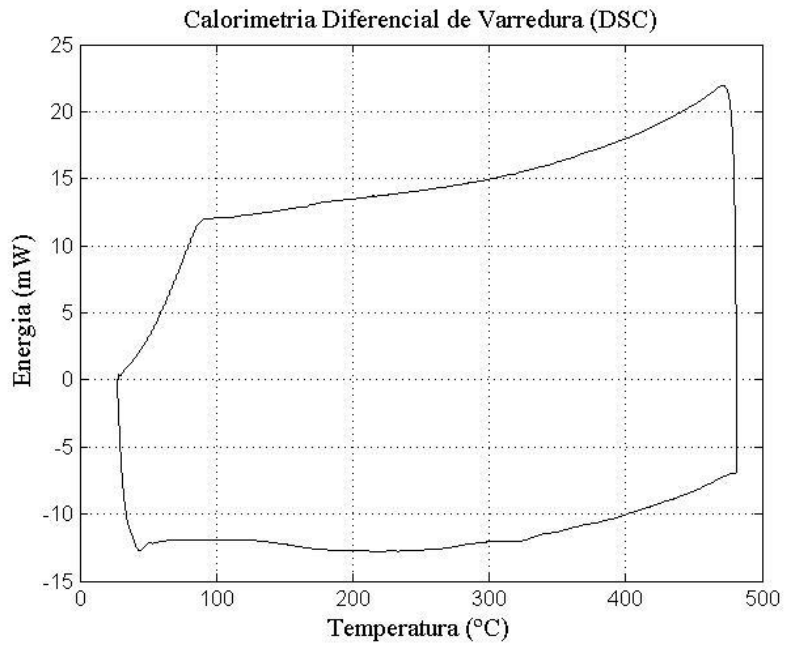


Figura 5.28. Curva de DSC isenta de ciclagem térmica. Ensaio realizado em amostras temperadas. Teste com início a temperatura ambiente até 500°C.

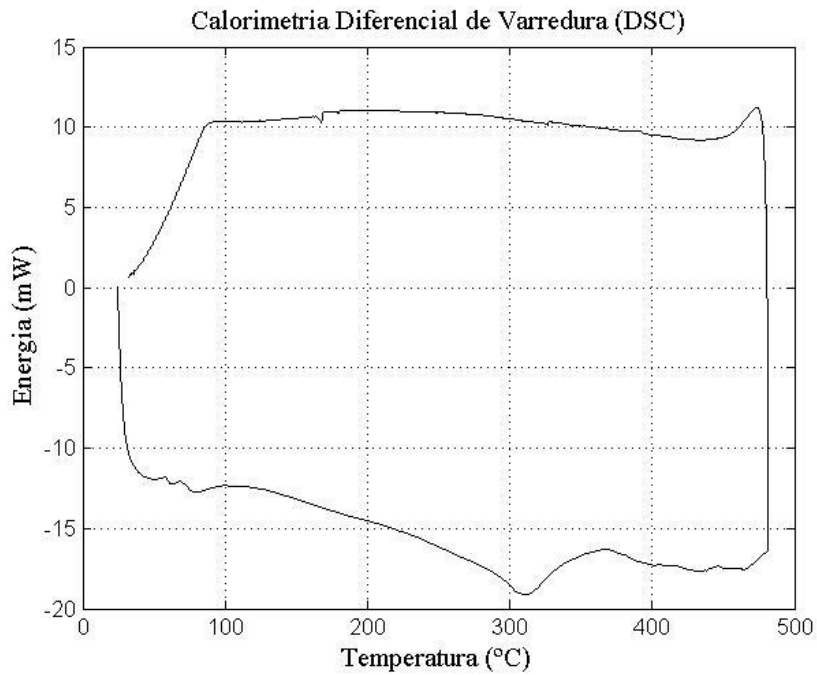


Figura 5.29. Curvas de DSC para amostras ciladas 10x. Ensaio realizado em amostras temperadas. Teste com início a temperatura ambiente até 500°C.

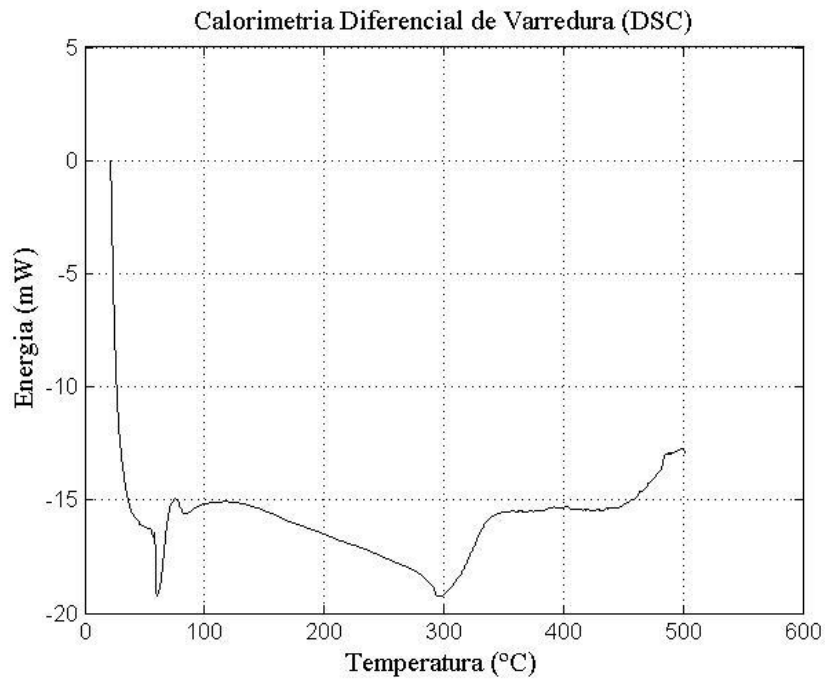


Figura 5.30. Curvas de DSC para amostras cicladas 5000x. Ensaio realizado em amostras temperadas. Teste com início a temperatura ambiente até 500°C.

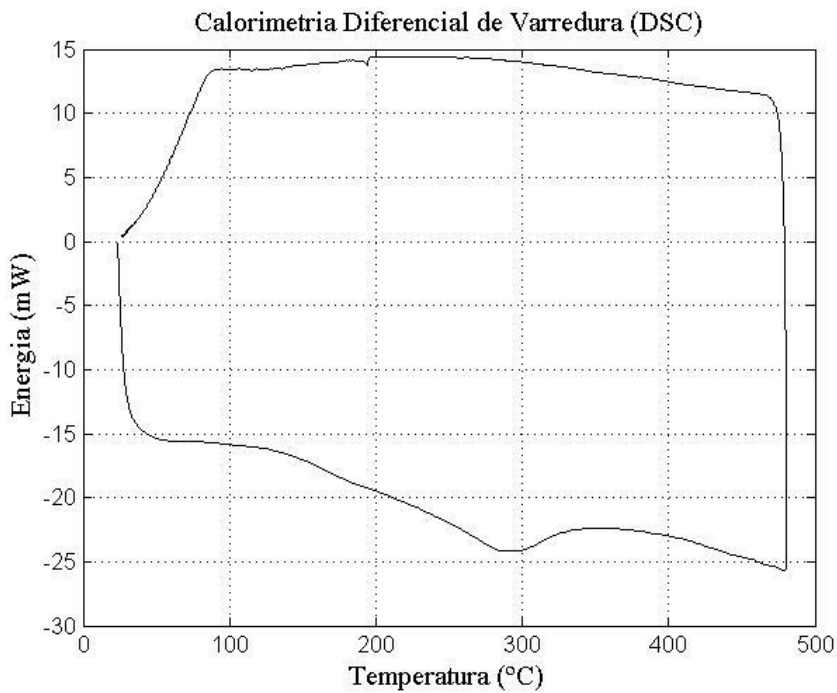


Figura 5.31. Curvas de DSC para amostras cicladas 10.000x. Ensaio realizado em amostras temperadas. Teste com início a temperatura ambiente até 500°C.

Nestes ensaios foi detectado apenas uma reação endotérmica na temperatura de aproximadamente 300°C, que provavelmente nesta liga a reversão de algum tipo de martensita estabilizada. Observa-se também que há um pequeno deslocamento da reação endotérmica para temperaturas mais baixa à medida que a amostra é cicladas mais vezes, conforme tabela abaixo.

Tabela 5.4. Temperatura de reversão da martensita estabilizada durante 10, 5000 e 10.000 ciclos.

Numero de ciclos	Temperatura, °C
10	310
5000	298
10.000	290

5.6. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As figuras abaixo mostram as imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura em uma mesma região, obtida usando câmara quente e criogênica. A figura 5.32, abaixo mostra a evolução da microestrutura com diminuição da temperatura.

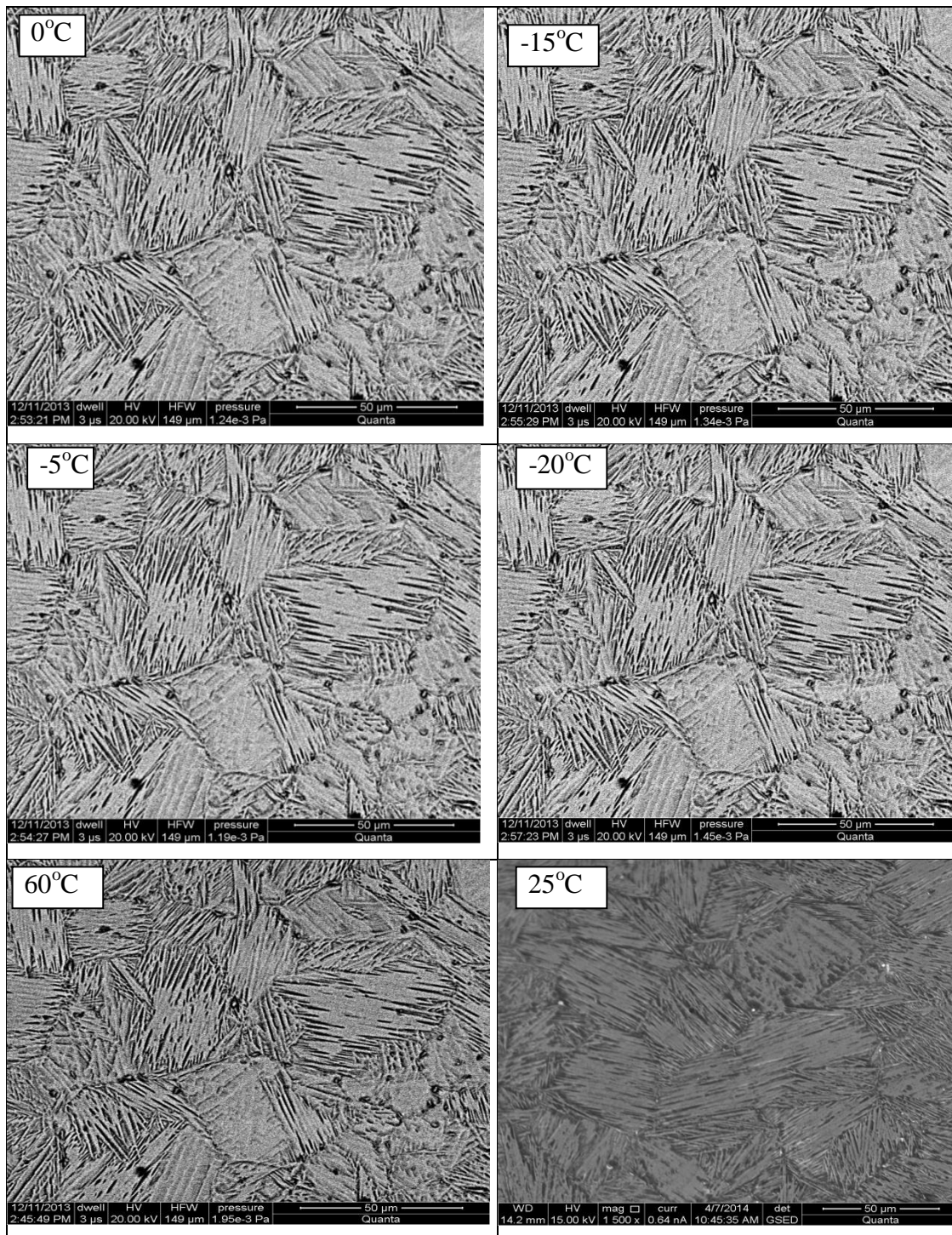


Figura 5.32. Imagens de MEV para amostras cicladas 1000x, obtidas em câmara criogênica, nas temperaturas de 0 °C, -5 °C, -10 °C, -20°C, 60°C e 25°C.

Observa-se nitidamente que na resolução obtida via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), não ocorre nenhuma alteração microestrutural. Ou seja, não há evidências de surgimento de martensita diferentes, como 2H, por exemplo. Estudos mostram que quando é realizado um ciclo pseudoelástico para uma transformação da austenita (β) para martensita 18R+2H, inibe-se a formação da martensita 2H para um determinado número de ciclo. (Adela Cuniberti, Ricardo Romero, 2001, A. M. Condó, P. Ameodo Larochette e M.Ahlers, 2003). Através do estudo calorimétrico é possível obter resultados bastante satisfatórios, em particular, mediante a determinação da mudança de entropia entre as fases β e 2H e a temperatura de equilíbrio entre ambas as estruturas quando não há carga aplicada (R. Gastren, et al, 2003).

Nas figuras abaixo temos a evolução da microestrutura durante o aquecimento até a temperatura de 600°C.

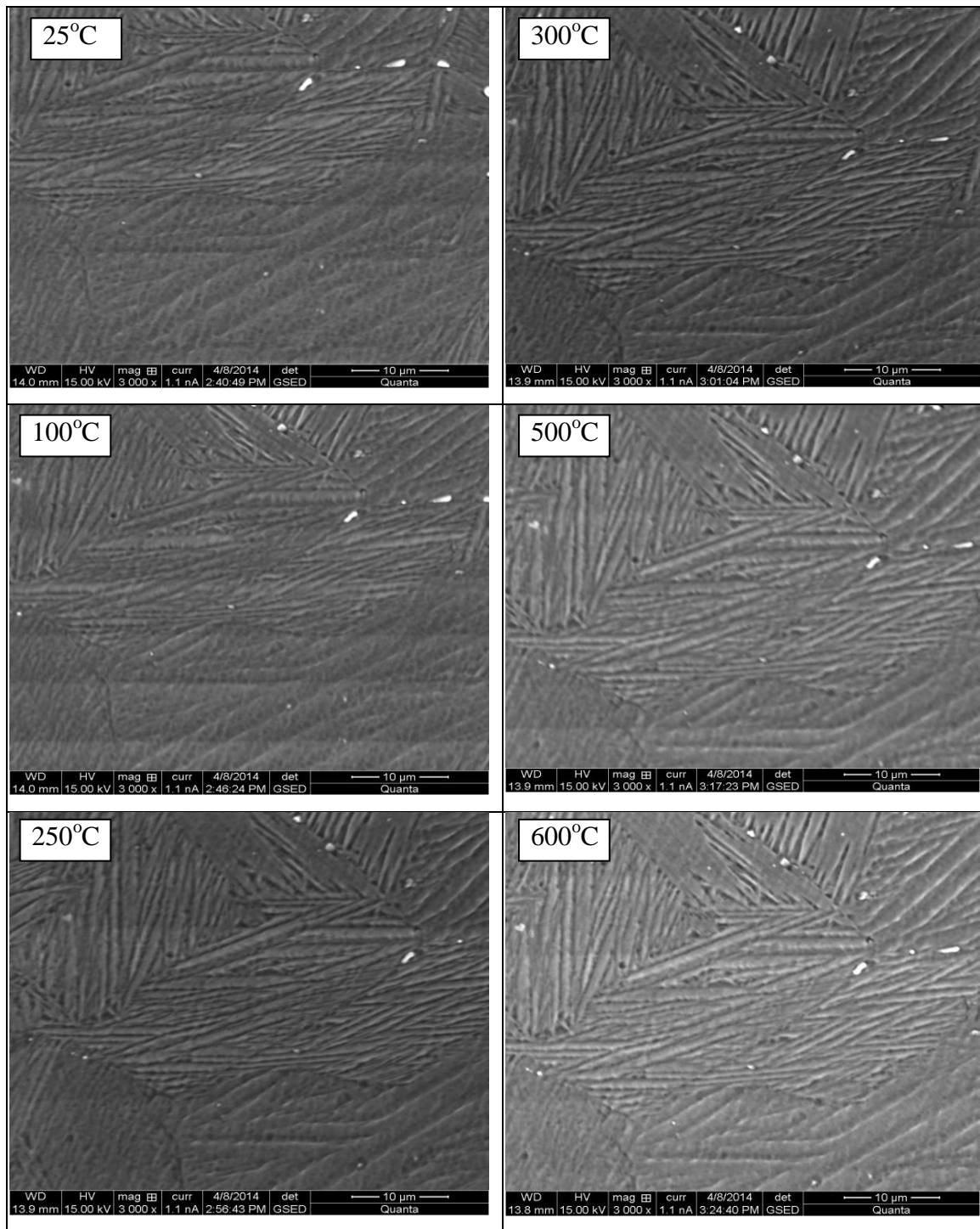


Figura 5.33. Imagens de MEV para amostras cicladas 5000x, obtidas em câmara quente, nas temperaturas de 25 °C, 100 °C, 250 °C, 300°C, 500°C e 600°C.

As análises microestruturais acima obtidas durante o aquecimento, também não revela nenhuma alteração. Observa-se que a fase martensítica é estável, e provavelmente reverte em austenita na temperatura de betatização da liga. A reação observada nos ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) em torno de

300°C, não é simplesmente a eliminação das agulhas grosseiras de martensita, e portanto, não é detectável via microscopia eletrônica de varredura. Objetivando detectar mais precisamente a microestrutura desta liga foram realizadas análises microestruturais via microscopia eletrônica de transmissão, como mostra a figura 5.34.

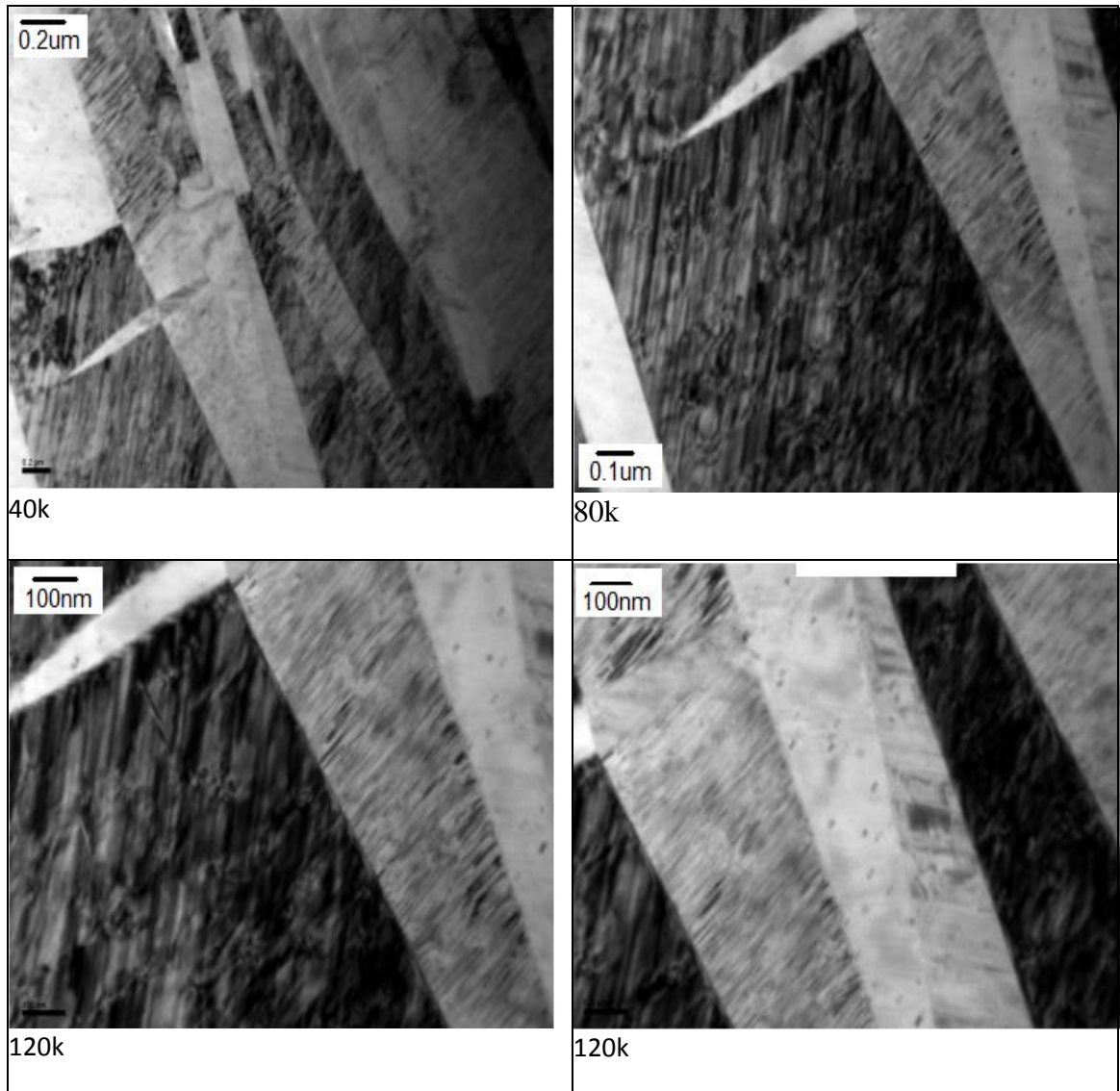


Figura 5.34. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para amostras cicladas 10x.

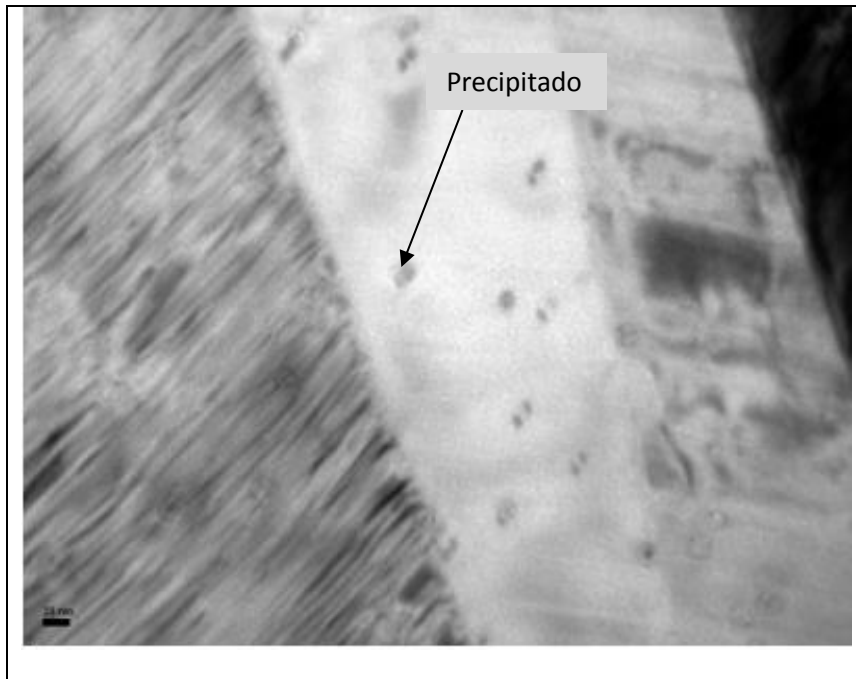


Figura 5.35. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para amostras cicladas 10x mostrando a presença de finos precipitados dentro das agulhas de martensita.

As micrografias obtidas via microscopia eletrônica de transmissão mostra que as agulhas de martensita são bastante finas, entre 0.2 a 1.0 μm . Ficou evidenciada a presença de falha de empilhamento no interior das agulhas e formação de finos precipitados. Esse fenômeno é identificado analisando através da microscopia de transmissão de alta resolução, como mostrado na figura 5.35.

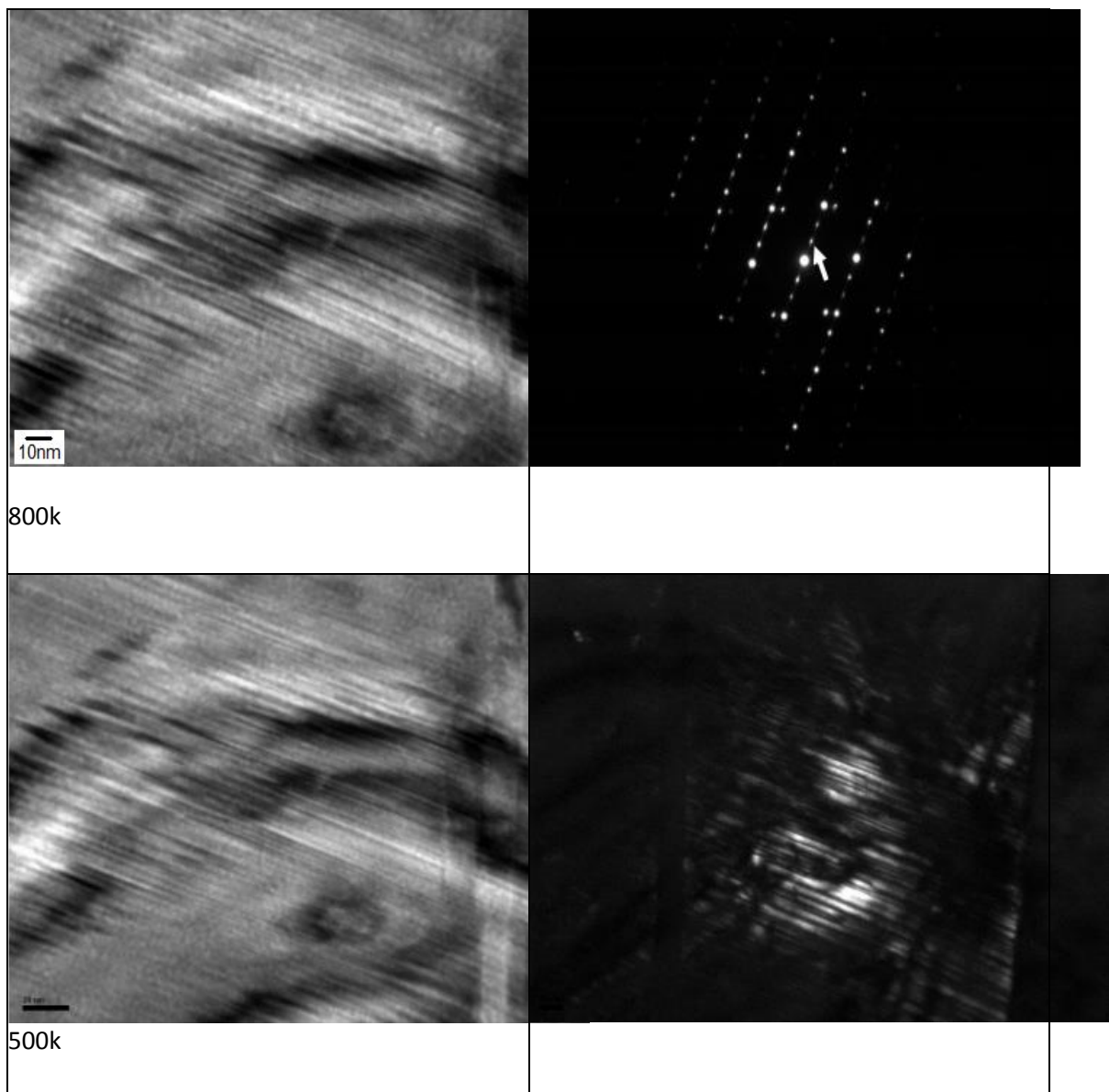


Figura 5.36. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando falhas de empilhamento de uma amostra ciclada 10x.

As mesmas características microestruturais já foram também observadas por outros pesquisadores. (S. Kustova, et al., 2004). Falhas de empilhamento também contribuem dificultando a reversão da fase martensita. No caso da estabilização da martensita a fase austenita necessita ser renucleada durante o aquecimento, acarretando num aumento da temperatura de transformação.

5.7.DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Foram realizados ensaios de difratometria de raios-x nas amostras ciladas e isentas de ciclagem, como mostra a figuras abaixo.

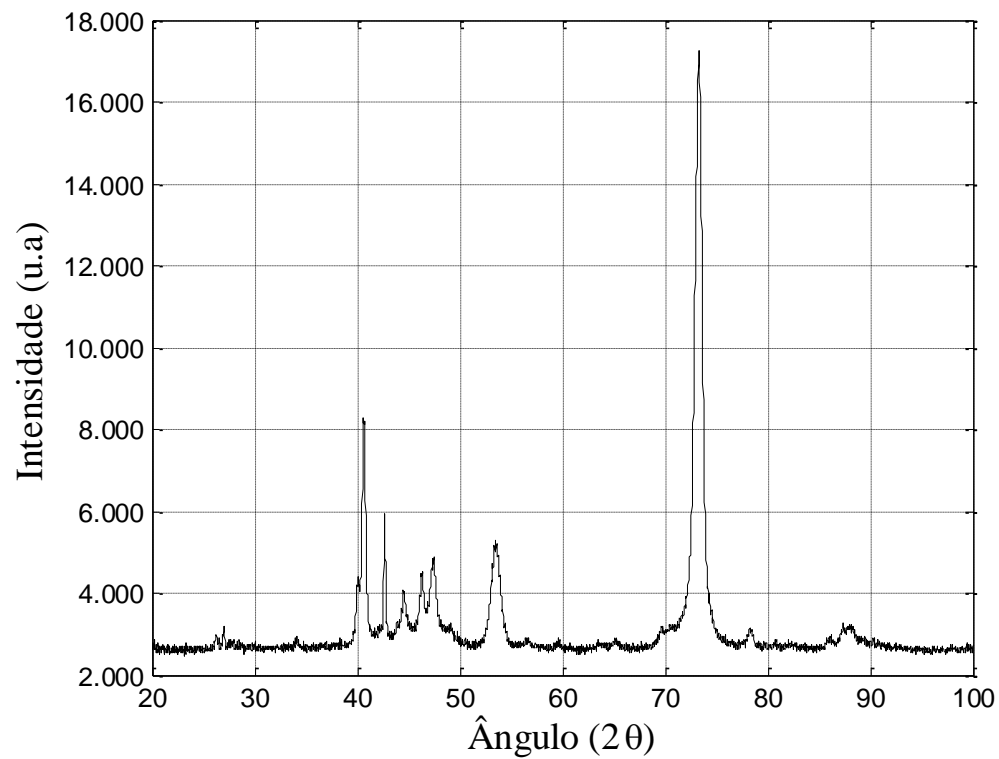


Figura 5.37. Difração de raios X da amostra sem ciclagem.

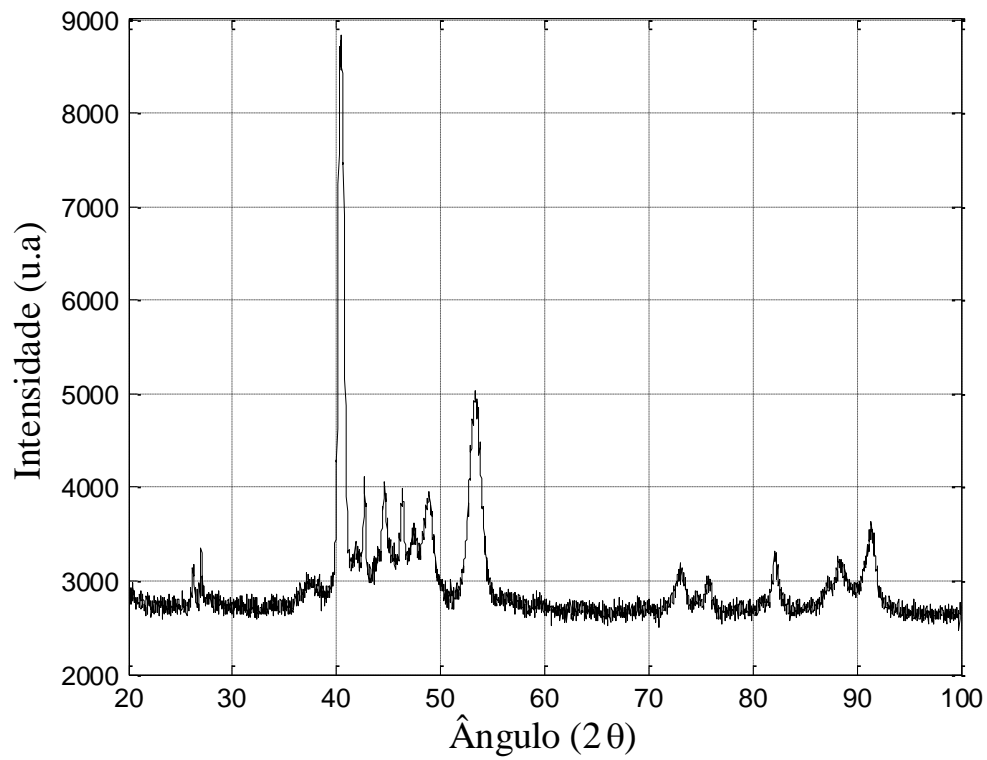


Figura 5.38. Difração de raios X, amostra 10 ciclos.

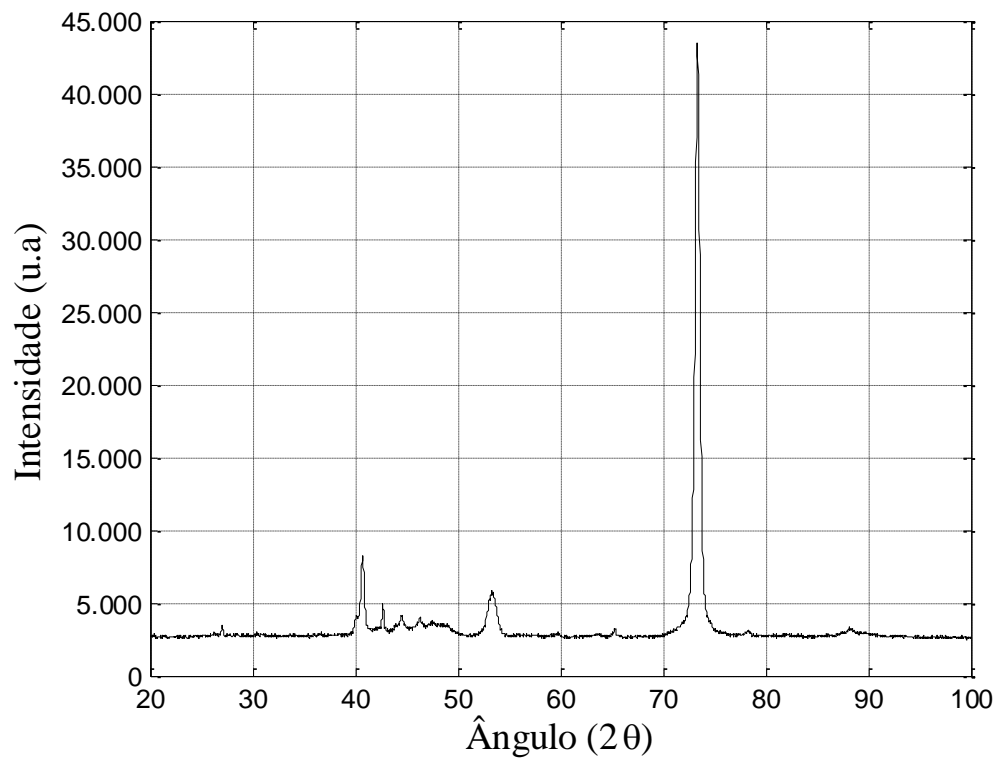


Figura 5.39. Difração de raios X, amostra 50 ciclos.

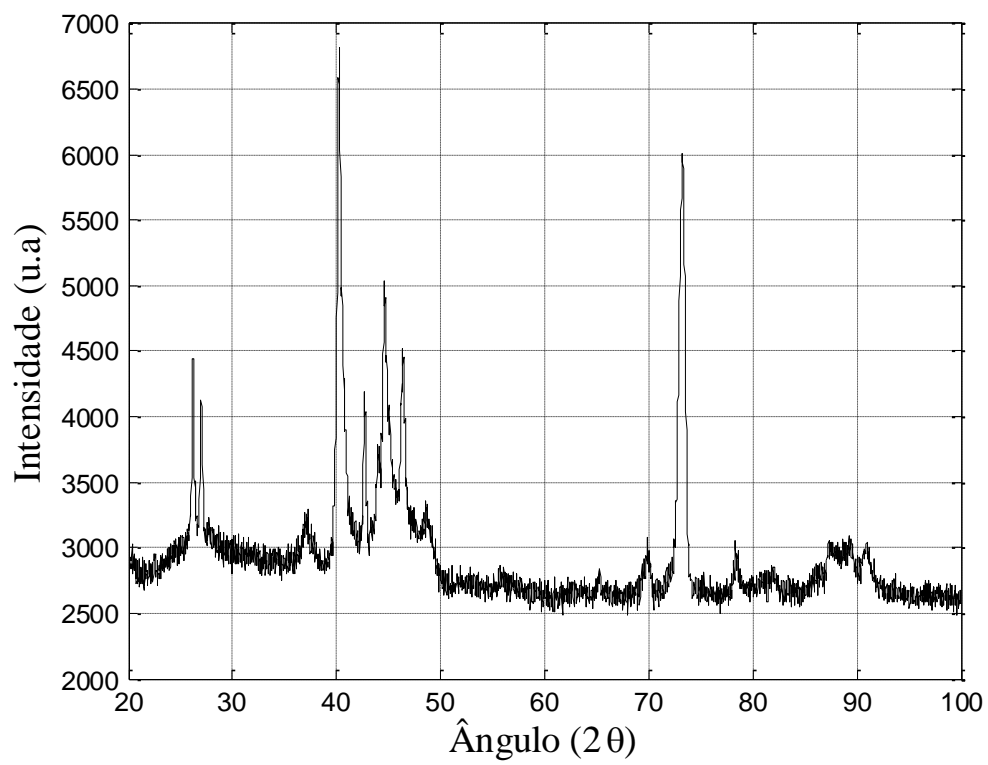


Figura 5.40. Difração de raios X, amostra 100 ciclos.

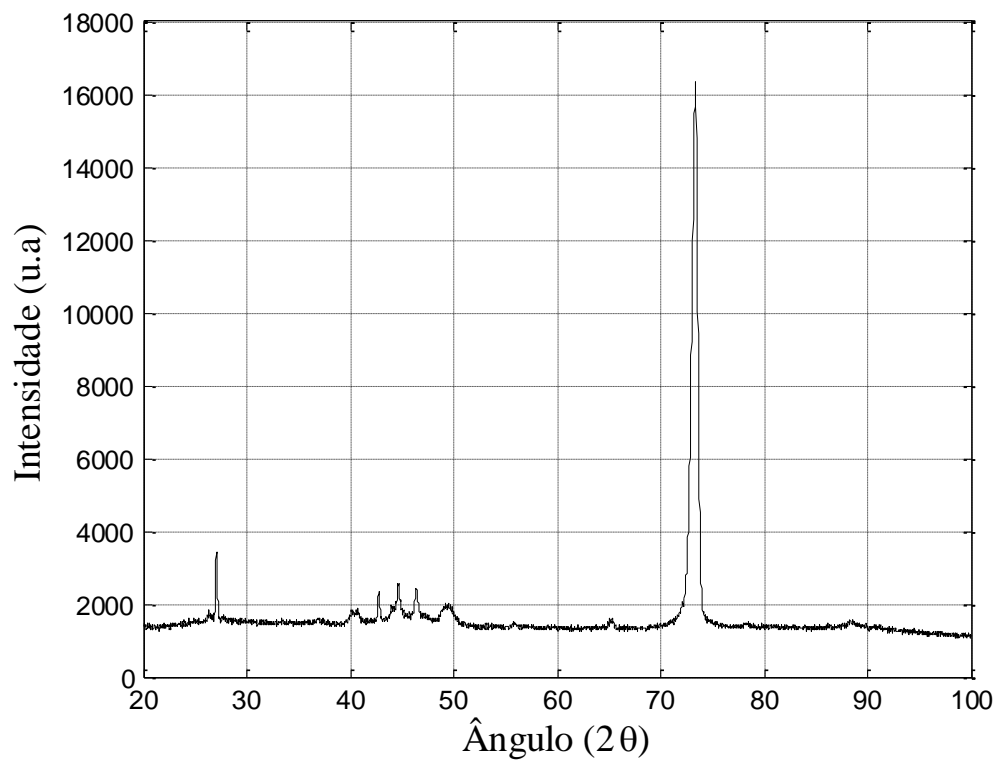


Figura 5.41. Difração de raios X, amostra 250 ciclos.

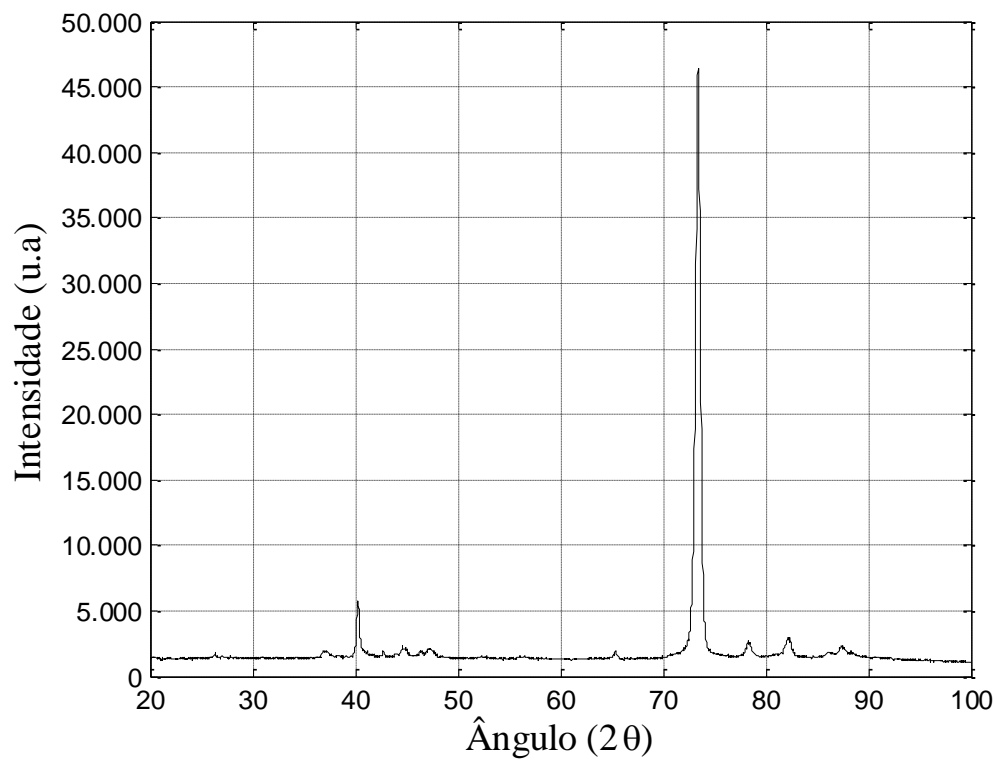


Figura 5.42. Difração de raios X, amostra 500 ciclos.

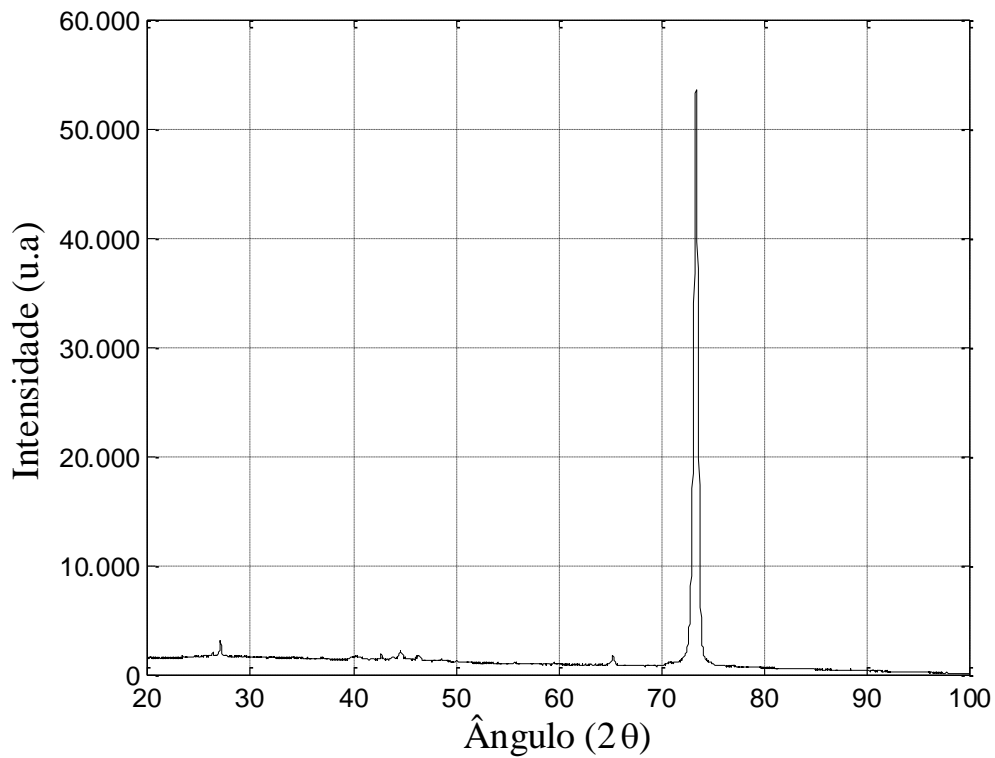


Figura 5.43. Difração de raios X, amostra 1000 ciclos.

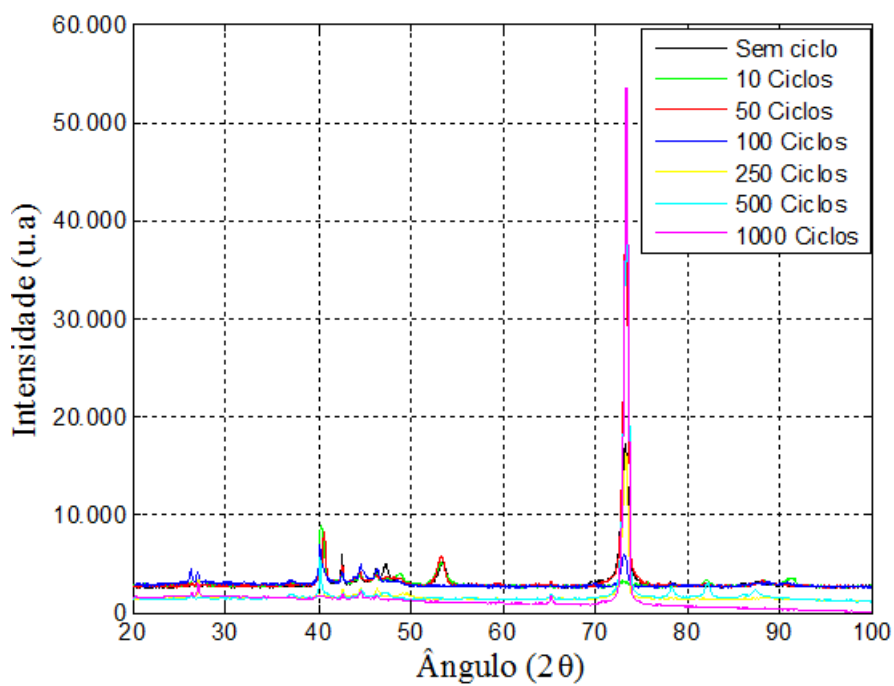


Figura 5.44. Difração de raios X, todas as amostras.

As análises de difração de raios-x mostram que a microestrutura é composta apenas pela fase martensítica 18R.

CAPÍTULO VI

6.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as alterações microestruturais e as temperaturas de transformação de transformação de uma liga Cu-Al-Be contendo cromo a qual foi ciclada termicamente e envelhecida em diferentes temperaturas. As principais conclusões são:

- As temperaturas de transformação, A_s , A_f , M_s e M_f , aumentam substancialmente com aumento do número de ciclos térmicos;
- Com aumento do número de ciclos ocorre o fenômeno de estabilização da martensita a qual é atribuída à imobilização da interface austenita-martensita, devido à presença de defeitos microestruturais tais como; discordâncias, falha de empilhamento e precipitados manométricos. A estabilização é um parâmetro eficaz na redução da vida útil da liga, devido ao fenômeno da fadiga.
- Durante a ciclagem térmica ocorre o aparecimento de um segundo pico dos termogramas de calorimetria diferencial de varredura durante o resfriamento e sua correspondência durante o aquecimento;
- A microestrutura da liga é composta apenas por martensita tipo 18R independente da ciclagem térmica e do tratamento de envelhecimento;
- O tratamento térmico de envelhecimento tem um efeito muito menos pronunciado nas temperaturas de transformação. Tais efeitos mostram que a imobilização da interface é a responsável pela estabilização da fase martensítica;
- Análises microestruturais via microscopia eletrônica de transmissão mostra que as agulhas de martensitas são bastante finas, da ordem de 0.2 a 1.0 μm ;

- Foi também detectado via microscopia de transmissão à presença de finos precipitados sendo possivelmente percussor da fase gama.
- Para elementos mecânicos submetidos a carregamento estáticos com baixa carga e grande expansão, no caso de endoprótese expansível. Assim como, carregamentos estáticos com grande carga e grande deformação, caracterizando a aplicação de elementos de conexão de tubulações, especificamente, luvas. Fica evidente; através do envelhecimento térmico; uma mudança das temperaturas de transformação menos pronunciada, identificando um sensível decréscimo à medida que a liga é envelhecida tendendo a estabilização da martensita implicando em um baixo rendimento das propriedades de recuperação de memória de forma. Todavia, para elementos mecânicos submetidos a carregamentos dinâmicos, onde envolvem baixos ciclos, como válvulas de segurança, micro espelhos, pinças para micro montagem e elevados números de ciclos, como micro atuadores, componentes aviônicos; estas ligas são completamente instáveis para uso em altos ciclos, isto é, acima de 500 ciclos em baixas temperaturas. A ciclagem térmica diminui a capacidade de memória de forma, ocorrem mudanças significativas das temperaturas de transformação, a estabilização da martensita ocorre em temperaturas mais elevadas, necessitando de um reaquecimento. Ocorre uma Reação endotérmica na temperatura de aproximadamente 300°C, que provavelmente, nesta liga, evidencia a reversão de martensita estabilizada, possivelmente revertida em austenita na temperatura de betatização da liga. Ciclagem e envelhecimento apresentam fenômenos diferentes. No envelhecimento a 66°C, ocorre a formação da segunda martensita com 16 horas; No envelhecimento a -22°C, o surgimento de duas fases martensítica é mais pronunciado, ou seja, aparece mais nos primeiros ciclos. Para elementos submetidos a elevado números de ciclos térmicos, tomar-se imprecisa a confiabilidade e segurança. Visto que, a partir de 500 ciclos, as temperaturas de transformação tendem a aumentar, estabilizando em torno dos 5000 ciclos, conseqüentemente fragilizando a liga, perdendo paulatinamente sua capacidade de recuperação de forma devido aos problemas acima elencados.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

A. HIGUCHI, *et al.* **Shape memory effect in cu-al-be ternary alloys.** Department of Metallurgy, Kansai University, Suita, Osaka, Japan, 1982.

A. ISALGUE, J. FERNANDEZ, V. TORRA, F.C. LOVEY. **Conditioning treatments of Cu–Al–Be shape memory alloys for dampers,** Dep. Física Aplicada UPC, Campus Nord, B4, C. Gran Capitá s/n., Barcelona 08034, Spain 2006.

ADELA, CUNIBERTI, RICARDO ROMERO. **Influencia de La Deformacion Plástica Sobre La Transformacion Matensítica en Aleaciones Cu-Zn-Al.** Instituto de física de Materiais Tandil. Buenos Aires, 2003.

E. A. C PINA, C. H. GONZALEZ *et al.* **Estabilização da martensita na liga ternária com memória de forma Cu-Al-Mn. 17º CBECImat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.,** 2006.

E. A. C. PINA. **Estudo da estabilização da liga Cu-Al-Mn com memória de forma.** Recife. Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

C.H. GONZALEZ, *et al.* **Study of martensitic stabilisation under stress in Cu–Al–Be shape memory alloy single crystal.** Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco Sci. Eng., 2003.

D. DUNNEA, K. IRELAND, *et al.* **Hyperstabilisation of martensite in Cu–Al–Be alloys.** Faculty of Engineering, University of Wollongong, Wollongong, NSW 2522, Australia, 2006.

R. DELVILLE *et al.* **Transmission electron microscopy investigation of dislocation slip during superelastic cycling of Ni–Ti wires.** International Journal of Plasticity, Volume 27, Issue 2, February 2011, Pages 282-297, 2011.

R. BASU *et al.* **Origin of Microstructural Irreversibility in Ni-Ti Based Shape Memory Alloys during Thermal Cycling.** The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2011.

DUERIG T.W. *et al.* **Engineering Aspect of Shape Memory Alloys**, Butterworth–Heinemann, London, 1990.

DUERIG T.W. *et al.* **Some unsolved aspects of Nitinol**. **Materials Science and Engineering**. A, Volumes 438–440, 25. Pages 69-74, 2006.

F. DONATI, *et al.* **Relación Entre La Estabilidad de La Fase Martensítica 2H y La Temperatura de Decomposición en Aleaciones de Cu-Zn-Al**. Universidad de Chile, Santiago, 2002.

FUNAKUBO, H. **Shape Memory Alloys**. London: Gordon and Breach Science Publishers. 1987. 275 p.

FERNANDO LANZINI., *et al.* **Influence of Be addition on order–disorder transformations in β Cu–Al**. Instituto de Física de Materiales Tandil, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, 7000 Tandil, Buenos Aires, Argentina, 2008.

K. SAPOZHNIKOV, J.M. *et al.* **Defect-assisted diffusion and kinetic stabilisation in Cu–Al–Be β_1' martensite**. A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, Politekhnikeskaya. Petersburg, Russia 2007.

M. CHANDRASEKARAN, *et al.* **Shape memory alloys: materials in action**. Endeavour, Volume 15, Issue 4, Pages 148-154, 1991.

M. SADE *et al.* **Diffusive phenomena and pseudoelasticity in Cu–Al–Be single crystals**. Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. E. Bustillo km. 9500, 8400 S.C. de Bariloche, Argentina, 2014.

M. AHLERS, J.L. PELLEGRINA. **Vacancies and stabilisation in martensitic Cu–Zn–Al single crystals**. **Materials Science and Engineering: A**, Volume 358, Issues 1–2, Pages 310-317, 2003.

N. ZÁRUBOVÁ, *et al.* **In situ TEM observation of stress-induced martensitic transformations and twinning processes in CuAlNi single crystals**. Institute of Physics, ASCR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic, 2010.

GALL, K., MAIER, H.J. **Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys.** Acta Materialia 50, 4643–4657, 2002.

GALL, K., MAIER, H.J. **Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys.** Acta Materialia 50, 4643–4657, 2002.

GEDOUIN, P.A., ARBAB CHIRANI, S., CALLOCH, S. **Phase proportioning in Cu-Al-Be shape memory alloys during thermomechanical loadings using electric resistance variation.** International Journal of Plasticity 26 (2), 258–272, 2010.

HARTL D. J. et al. **Three-dimensional modeling and numerical analysis of rate-dependent irrecoverable deformation in shape memory alloys.** International Journal of Plasticity, Volume 26, Issue 10, Pages 1485-1507, 2010.

J. RODRÍGUEZ-ASEGUINOLAZA, *et al.* **The influence of partial cycling on the martensitic transformation kinetics in shape memory alloys.** Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain, 2009.

LI *et al.* **An in situ TEM study of the size effect on the thermally induced martensitic transformation in nanoscale NiTi shape memory alloy.** Institute of Microstructure and Property of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing, 100124, C. China, 2013.

L. F. LAKI *et al.* **Thermo-Mechanical Behavior of Cu-Al-Be Shape Memory Alloys.** The International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies American Society for Metals, 2013.

K.S. SURESH, et al. **Effect of thermal and thermo-mechanical cycling on microstructure of Ni-rich Ni-Ti shape memory alloys.** Department of Materials Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India, 2013.

KAN, Q., KANG, G. **Constitutive model for uniaxial transformation ratchetting of super-elastic NiTi shape memory alloy at room temperature.** International Journal of Plasticity 26, 441–465, 2010.

KANG, G., KAN, Q., QIAN, L., LIU, Y. **Ratchetting deformation of super-elastic and shape-memory NiTi alloys.** *Mechanics of Materials* 41, 139–153, 2009.

MORIN *et al.*, **Comparative study of the post-quench behaviour of cu-al-be and cu-zn-al shape memory alloys.** Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria, Facultat de Física, Universitat de Barcelona, 2011.

N. SIREDEY, A. EBERHARDT. **Fatigue behavior of Cu-Al-Be shape memory single crystals.** Lpmm-enim: 7554, ile du saulcy, 57 045 metz cedex 01, France, 2000.

OTSUKA, K., WAYMAN. **Shape Memory Materials.** Cambridge C.M. (Eds.). University Press, 1999.

R.D.NOEBE *et al.* **The effects of machining on the microstructure and transformation behavior of NiTi Alloy.** Mechanics and Machine Elements Division, University of Marmara, Goztepe Campus, Kadikoy, 34722 Istanbul, Turkey, 2013.

PING ZHANG, *et al.* **Effect of grain refinement on the mechanical properties of Cu–Al–Be–B shape memory alloy.** College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, PR China, 2010.

R. ROMERO, *et al.* **Quenched-in defects and martensitic transformation in cu-al-be shape memory alloys.** Universidad Nacional de1 Centro de la Provincia de Buenos Aires, 1996.

QIU *et al.* **Microstructure evolution and deformation behavior of as-cast NiTi shape memory alloy under compression.** Industrial Training Center, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China, 2011.

S. BELKAHLA, H. FLORES ZUFIIGA AND G. GUENIN *et al.* **Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys.** Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux. A. Einstein, 69621 Villeurbanne (France), 1993.

S. KUSTOV, J. PONS A, E. CESARI, M. MORIN, J. VAN HUMBEECKB. **Athermal stabilization of Cu–Al–Be β_1' martensite due to plastic deformation and heat treatment.** Department de Física, Universitat de les Illes Balears, Ctra Valldemossa km 7.5, Palma de Mallorca E-07122, Spain, 2004.

S. MONTECINOS, A. CUNIBERTI. **Martensitic transformation and grain size in a Cu-Al-Be alloy.** Instituto de Física de Materiales Tandil Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina, 2012.

S. MONTECINOS, A. CUNIBERTI. **Thermomechanical behavior of a CuAlBe shape memory alloy.** Instituto de Física de Materiales Tandil, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, (7000) Tandil, Argentina, 2007.

S. BELKAHLA, H. FLORES-ZUNIGA, G. GUENIN. **Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys.** Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Groupe d'Etudes de Metallurgie Physique et de Physique des Matériaux, Villeurbanne France, 1993.

S. N. BALO, M. CEYLAN. **Effect of Be content on some characteristics of Cu–Al–Be shape memory alloys.** Department of Physics, Science and Arts Faculty, Firat University, 23169 Elazığ, Turkey, 2002.

S.M. CHENTOUF, M. BOUABDALLAH, *et al.* **Ageing study of Cu–Al–Be hypoeutectoid shape memory alloy,** Département de Science des Matériaux, Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne, B.P.32, 16111 El-Alia Bab-Ezzouar, Alger, Algeria 2010.

S.,N. BALO, M. CEYLAN, M. AKSOY. **Effects of deformation on the microstructure of a Cu–Al–Be shape memory alloy.** Science and Arts Faculty. Department of Physics, Firat University, 23169 Elazığ, Turkey, 2000.

SEHITOGLU H. *et al.* **On the mechanical behavior of single crystal NiTi shape memory alloys and related polycrystalline phenomenon.** Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Illinois, Urbana, IL 61801, USA, 2001.

TIANWEI LIU, YANJUN ZHENG, LISHAN CUI. **Influence of partial cycling on the transformation mass of Ni-Ti alloys.** Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China, 2013.

V. RECARTE, *et al.* **Dependence of the martensitic transformation and magnetic transition on the atomic order in Ni–Mn–In metamagnetic shape memory alloys.** Departamento de Física, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, Pamplona, Spain, 2002.

Y.F. Li *et al.* **Constrained recovery properties of NiTi shape memory alloy wire during thermal cycling.** State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Processes, General Institute For Non-ferrous Metals, Beijing, China, 2013.