



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

JOÃO LUCAS ARAUJO DA SILVA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO TERMOMECÂNICA DA LIGA Cu-13,5Al-4Ni-0,5Co  
COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA**

Recife

2024

JOÃO LUCAS ARAUJO DA SILVA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO TERMOMECÂNICA DA LIGA Cu-13,5Al-4Ni-0,5Co  
COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

**Área de Concentração:** Engenharia de Materiais e Fabricação.

**Orientador:** Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos.

**Coorientador:** Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez.

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Joao Lucas Araujo da.

Síntese e avaliação termomecânica da liga Cu-13,5Al-4Ni-0,5Co com efeito memória de forma / Joao Lucas Araujo da Silva. - Recife, 2024.

78f.: il.

Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2024.

Orientação: Tiago Felipe de Abreu Santos.

Coorientação: Cezar Henrique Gonzalez.

1. Efeito memória de forma; 2. Transformação martensítica; 3. Tratamentos térmicos; 4. Estabilização da martensita. I. Santos, Tiago Felipe de Abreu. II. Gonzalez, Cezar Henrique. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 621

JOÃO LUCAS ARAUJO DA SILVA

SÍNTESE E AVALIAÇÃO TERMOMECÂNICA DA LIGA CU13,5AL4NI0,5CO  
COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 26/07/2024

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araujo Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Edwar Andrés Torres López (Examinador Externo)  
Universidad de Antioquia

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por permitir e guiar-me em mais uma etapa da minha vida, dando-me auxílio e sabedoria.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação, em especial a meus pais e familiares.

Aos professores orientadores Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos e Dr. Cezar Henrique Gonzalez pela prestatividade e comprometimento com a presente pesquisa.

A Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Ao Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) e aos professores do referido departamento que contribuem de forma ativa para a geração do conhecimento. Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM).

Ao Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM), ao Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural (CompoLab) e ao Laboratório de Materiais Inteligentes (LMI) da UFPE por toda estrutura de equipamentos que foi disponibilizada para o desenvolvimento da presente pesquisa.

Aos técnicos e colegas dos laboratórios do INTM e CompoLab, em especial ao grupo de pesquisa SOLDAMAT, pela vivência e apoio no desenvolvimento das atividades do presente trabalho.

## RESUMO

As ligas com efeito memória de forma são amplamente conhecidas como materiais inteligentes devido à capacidade de responder a estímulos externos, como, por exemplo, a mudança de temperatura, de forma funcional, com comportamentos característicos. Além disso, essas ligas são capazes de memorizar a forma apresentada antes de uma deformação e revertê-la quando submetida a estímulos térmicos, como resultado de um inerente processo de transformação de fase adifusional, entre a martensita e uma fase estável a alta temperatura (austenita). Esses materiais, ainda, podem ser treinados de forma a assumir uma geometria quando estiver na fase austenítica e outra quando estiver na fase martensítica. Esses comportamentos resultam dos fenômenos conhecidos como efeito memória de forma simples, efeito memória de forma reversível, comportamento tipo borracha e superelasticidade, que fazem com que a utilização dessas ligas domine o campo de aplicações, desde o setor biomédico ao industrial, quando necessitam de materiais ativos e que apresentem grande comportamento termoelástico. Desse modo, o presente trabalho visou fabricar a liga quaternária à base de cobre com composição Cu-13,5%Al-4%Ni-0,5%Co (% em massa), por fusão a plasma, que possui o efeito memória de forma, para posterior caracterização microestrutural nos estados bruto de fusão, homogeneizado, betatizado e envelhecido, que são etapas de fabricação necessárias para modificar, produzir e melhorar o efeito memória de forma. Para isso, foram utilizadas técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, calorimetria diferencial exploratória, espectroscopia de energia dispersiva, fluorescência de raios X, difração de raios X, além da avaliação do comportamento mecânico com técnicas de microdureza e análise dinâmico mecânica. Com isso, observou-se que o tratamento térmico de homogeneização foi crucial na determinação da composição final do material obtido. O tratamento de betatização foi responsável por propiciar a formação das martensitas  $\beta'$  e  $\gamma'$  à temperatura ambiente e o tratamento térmico de envelhecimento promoveu a redução de lacunas provenientes da betatização, o que reduziu a amplitude térmica da transformação direta e reversa sem aumento na histerese e entalpia. Além disso, após o tratamento de envelhecimento, não foram identificados compostos intermetálicos em níveis prejudiciais ao efeito memória de forma no que se refere à estabilização da martensita, que é nocivo às aplicações desses materiais.

**Palavras-chave:** Efeito memória de forma, Transformação martensítica, Tratamentos térmicos, Estabilização da martensita.

## ABSTRACT

Shape memory effect alloys are widely known as smart materials due to their ability to respond to external stimuli, such as temperature changes, in a functional way, with characteristic behaviors. Furthermore, these alloys are capable of memorizing the shape presented before deformation and reversing it when subjected to thermal stimuli, as a result of an inherent diffusional phase transformation process, between martensite and a phase stable at high temperature (austenite). These materials can also be trained to assume one geometry when presenting the austenitic phase and another when exhibiting the martensitic phase. These behaviors result from phenomena known as simple shape memory effect, reversible shape memory effect, rubber-like behavior and superelasticity, providing a vast range of applications, from the biomedical to the industrial sector, where active and great thermoelastic behavior materials are required. Therefore, the present work aimed to manufacture a copper-based quaternary alloy with composition Cu-13.5%Al-4%Ni-0.5%Co (% mass fraction), by plasma fusion, which has the memory shape effect, for subsequent microstructural characterization of the as-cast condition, homogenized, betatized and aged states, which are necessary manufacturing steps to modify, produce and improve the shape memory effect. For this, optical and scanning electron microscopy techniques, exploratory differential calorimetry, energy dispersive spectroscopy, X-ray fluorescence, X-ray diffraction were used, in addition to evaluating the mechanical behavior with microhardness tests and dynamic mechanical analysis. With this, it was observed that the homogenization heat treatment was crucial in determining the final composition of the obtained material. The betatization treatment, which was responsible for promoting the formation of  $\beta'$  and  $\gamma'$  martensites at room temperature and the aging heat treatment promoted the reduction of vacancies arising from betatization, which reduced the thermal amplitude of the direct and reverse transformation without increasing hysteresis and enthalpy. Furthermore, after the ageing treatment, no intermetallic compounds were identified at levels detrimental to the shape memory effect regarding the martensite stabilization, which is harmful to the applications of these materials.

**Keywords:** Shape memory effect, Martensitic transformation, Heat treatments, Martensite stabilization.

## LISTA DE FIGURAS

|             |                                                                                               |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 –  | Cronologia da descoberta das ligas com efeito memória de forma .....                          | 17 |
| Figura 2 –  | Publicações de documentos referentes à memória de forma .....                                 | 18 |
| Figura 3 –  | Diagrama de fase binário Cu-Al .....                                                          | 19 |
| Figura 4 –  | Diagrama ternário Cu-Al-Ni à 700 °C .....                                                     | 20 |
| Figura 5 –  | Diagrama ternário Cu-Al-Ni à 900 °C .....                                                     | 20 |
| Figura 6 –  | Diagrama de equilíbrio Cu-Al e Cu-Al-Ni com adição de 4% de Ni (% em peso) .....              | 21 |
| Figura 7 –  | Classificação das transformações de fases .....                                               | 23 |
| Figura 8 –  | Modelo simplificado da transformação martensítica .....                                       | 24 |
| Figura 9 –  | Representação esquemática da formação da martensita .....                                     | 25 |
| Figura 10 – | Representação das estruturas martensíticas das ligas à base de cobre ...                      | 26 |
| Figura 11 – | Tipos de martensita $\gamma'$ e $\beta'$ em uma liga Cu-Al-Ni .....                           | 27 |
| Figura 12 – | Parâmetros envolvidos nas transformações martensíticas .....                                  | 27 |
| Figura 13 – | Representação do efeito memória de forma simples .....                                        | 30 |
| Figura 14 – | Representação do efeito tipo borracha .....                                                   | 32 |
| Figura 15 – | Representação do efeito superelástico .....                                                   | 32 |
| Figura 16 – | Aplicação de liga com memória de forma em chevrons .....                                      | 35 |
| Figura 17 – | Aplicações biomédicas das LMF. (a) Stents, (b) Fios odontológicos e (c) Filtro de Simon ..... | 35 |
| Figura 18 – | Desenho esquemático do ensaio de DSC .....                                                    | 37 |
| Figura 19 – | Transformação de fases visualizada por ensaio de DSC .....                                    | 38 |
| Figura 20 – | Modo Single Cantilever de ensaio .....                                                        | 39 |
| Figura 21 – | Curvas de DMA para diferentes composições do sistema Cu-XAl-4Ni                               | 40 |
| Figura 22 – | Comportamento do Ms, Af e T0 em função do % Ni em ligas Cu-Al-Ni .....                        | 43 |
| Figura 23 – | Relação entre entalpia e temperatura de transformação do sistema Cu-Al-Ni .....               | 43 |
| Figura 24 – | Programa de temperatura do tratamento de homogeneização .....                                 | 46 |
| Figura 25 – | Programa de temperatura do tratamento de betatização .....                                    | 46 |
| Figura 26 – | Programa de temperatura do tratamento de envelhecimento .....                                 | 47 |

|             |                                                                      |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 27 – | Montagem Single Cantilever Free PushRod .....                        | 50 |
| Figura 28 – | Desenho esquemático das indentações .....                            | 51 |
| Figura 29 – | Micrografia da liga bruta de fusão realizadas por MO .....           | 53 |
| Figura 30 – | Micrografia da liga bruta de fusão obtida por MEV .....              | 54 |
| Figura 31 – | EDS da liga bruta de fusão .....                                     | 54 |
| Figura 32 – | Difratograma da liga bruta de fusão .....                            | 55 |
| Figura 33 – | Frequência de dureza da liga bruta de fusão .....                    | 56 |
| Figura 34 – | Micrografia da liga homogeneizada, obtida por MEV .....              | 57 |
| Figura 35 – | EDS da liga homogeneizada .....                                      | 58 |
| Figura 36 – | Difratograma da liga homogeneizada .....                             | 59 |
| Figura 37 – | Frequência de dureza da liga bruta de fusão e homogeneizada .....    | 59 |
| Figura 38 – | Micrografia da liga betatizada obtida por MO .....                   | 60 |
| Figura 39 – | Micrografia da liga betatizada observada via MEV .....               | 60 |
| Figura 40 – | EDS da liga betatizada .....                                         | 61 |
| Figura 41 – | Difratograma da liga betatizada .....                                | 62 |
| Figura 42 – | Frequência de dureza da liga betatizada .....                        | 62 |
| Figura 43 – | Propriedades térmicas da liga betatizada .....                       | 63 |
| Figura 44 – | Diagrama da liga Cu-13,5%Al-4%Ni-0,5%Co (% em massa) .....           | 64 |
| Figura 45 – | Micrografia da liga envelhecida observada por MO .....               | 65 |
| Figura 46 – | Micrografia da liga envelhecida obtida por MEV .....                 | 65 |
| Figura 47 – | EDS da liga envelhecida .....                                        | 66 |
| Figura 48 – | Frequência de dureza da liga betatizadas e envelhecida .....         | 67 |
| Figura 49 – | Tamanho médio do grão da liga envelhecida .....                      | 67 |
| Figura 50 – | Propriedades térmicas da liga envelhecida .....                      | 68 |
| Figura 51 – | Curva de transformação direta da liga betatizada e envelhecida ..... | 70 |
| Figura 52 – | Análise dinâmico mecânica da liga betatizada e envelhecida .....     | 70 |

## LISTA DE TABELAS

|            |                                                                         |    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – | Características dos tipos de martensita das ligas à base de cobre ..... | 26 |
| Tabela 2 – | Massa dos elementos constituintes das ligas .....                       | 44 |
| Tabela 3 – | Composição química dos metais utilizados .....                          | 52 |
| Tabela 4 – | Composição química da liga bruta de fusão .....                         | 53 |
| Tabela 5 – | Composição química da liga bruta de fusão .....                         | 56 |
| Tabela 6 – | Temperaturas críticas, entalpia e histerese de transformação .....      | 63 |
| Tabela 7 – | Temperaturas críticas, entalpia e histerese de transformação .....      | 68 |

## LISTA DE ABREVIações

|          |                                                                       |
|----------|-----------------------------------------------------------------------|
| $A_{50}$ | Temperatura a 50% da fração de austenita transformada                 |
| $A_f$    | Final da austenita                                                    |
| $A_s$    | Início da austenita                                                   |
| COMPOLAB | Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural          |
| CONEM    | Congresso Nacional de Engenharia Mecânica                             |
| DARPA    | Defense Advanced Research Projects Agency                             |
| DMA      | Análise dinâmico mecânica                                             |
| DRX      | Difração de raios X                                                   |
| DSC      | calorimetria diferencial exploratória                                 |
| $e_c$    | Propagação do aquecimento                                             |
| EDS      | Espectroscopia de Energia Dispersiva                                  |
| EMF      | Efeito memória de forma                                               |
| $e_r$    | Dispersão térmica no resfriamento                                     |
| FRX      | Fluorescência de raios X                                              |
| HIDAMETS | High-damping metals                                                   |
| $H_T$    | Histerese térmica                                                     |
| HV       | Dureza Vickers                                                        |
| ICSD     | Inorganic Crystal Structure Database                                  |
| INTM     | Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais |
| LITPEG   | Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia                           |
| LMF      | Ligas com memória de forma                                            |
| LMI      | Laboratório de Materiais Inteligentes                                 |
| $M_{50}$ | Temperatura a 50% da fração de martensita transformada                |
| MEV      | Microscopia Eletrônica de Varredura                                   |
| $M_f$    | Final da martensita                                                   |
| MO       | Microscopia óptica                                                    |
| $M_s$    | Início da martensita                                                  |
| PSPP     | Plasma Skull Push-Pull                                                |
| UFPE     | Universidade Federal de Pernambuco                                    |

## SUMÁRIO

|          |                                                        |           |
|----------|--------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                | <b>13</b> |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS .....</b>                                 | <b>15</b> |
| 2.1      | OBJETIVO GERAL .....                                   | 15        |
| 2.2      | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                            | 15        |
| <b>3</b> | <b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>                       | <b>16</b> |
| 3.1      | LIGAS COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA.....                 | 16        |
| 3.1.1    | Histórico das Ligas Com Efeito Memória de Forma.....   | 16        |
| 3.1.2    | Ligas Cu-Al-Ni .....                                   | 18        |
| 3.1.3    | Transformações Martensíticas .....                     | 23        |
| 3.1.4    | Estabilização da Martensita e Limitações .....         | 28        |
| 3.1.5    | Efeito Memória de Forma Simples (EMFS).....            | 29        |
| 3.1.6    | Efeito Memória de Forma Reversível (EMFR).....         | 30        |
| 3.1.7    | Pseudoelasticidade .....                               | 31        |
| 3.1.8    | Tratamentos Térmicos .....                             | 33        |
| 3.1.9    | Aplicações das Ligas Com Efeito Memória de Forma ..... | 34        |
| 3.2      | ANÁLISES TÉRMICAS.....                                 | 36        |
| 3.2.1    | Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....       | 37        |
| 3.2.2    | Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....                   | 39        |
| <b>4</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                       | <b>42</b> |
| 4.1      | SELEÇÃO DA LIGA .....                                  | 42        |
| 4.2      | PREPARAÇÃO DOS METAIS PARA FUSÃO .....                 | 44        |
| 4.3      | PROCESSO DE FUNDIÇÃO .....                             | 44        |
| 4.4      | TRATAMENTOS TÉRMICOS .....                             | 45        |
| 4.4.1    | Homogeneização .....                                   | 45        |
| 4.4.2    | Betatização.....                                       | 46        |
| 4.4.3    | Envelhecimento .....                                   | 47        |

|       |                                                                          |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.5   | PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....                                            | 47 |
| 4.6   | CARACTERIZAÇÕES .....                                                    | 48 |
| 4.6.1 | Fluorescência de Raios X (FRX) .....                                     | 48 |
| 4.6.2 | Ensaio calorimétricos por DSC .....                                      | 48 |
| 4.6.3 | Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ..... | 49 |
| 4.6.4 | Difração de Raios X (DRX).....                                           | 49 |
| 4.6.5 | Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....                         | 49 |
| 4.6.6 | Ensaio Dinâmico Mecânico .....                                           | 50 |
| 4.6.7 | Microdureza Vickers (HV) .....                                           | 50 |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                              | 52 |
| 5.1   | METAIS DE PARTIDA.....                                                   | 52 |
| 5.2   | LIGA BRUTA DE FUSÃO.....                                                 | 52 |
| 5.3   | LIGA HOMOGENEIZADA .....                                                 | 56 |
| 5.4   | LIGA BETATIZADA .....                                                    | 60 |
| 5.5   | LIGA ENVELHECIDA.....                                                    | 64 |
| 6     | CONCLUSÕES.....                                                          | 71 |
| 7     | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                                   | 72 |
|       | REFERÊNCIAS.....                                                         | 73 |

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais inteligentes é a denominação utilizada para se referir à capacidade de resposta pré-determinada que alguns materiais possuem quando submetidos a estímulos externos (Callister; Rethwisch, 2016). As ligas com efeito memória de forma (EMF) são conhecidas como materiais inteligentes por sua alta capacidade em responder a estímulos, como a variação de temperatura, com modificações microestruturais que promovem alteração no comportamento mecânico desses materiais (Rao; Srinivasa; Reddy, 2015).

As ligas com efeito memória de forma à base de Ni-Ti são conhecidas por apresentarem excelentes características de memória de forma e boas propriedades de resistência à corrosão, o que as tornam bastante atraentes para aplicações práticas que envolvam biocompatibilidade aliada ao efeito memória de forma. No entanto, os custos envolvidos na obtenção dessas ligas se mostram como um limitante para algumas aplicações, sendo mais viável economicamente a utilização de ligas à base de cobre, que além do efeito memória de forma apresentam vantagens de condutividade térmica, elétrica e deformabilidade, quando comparadas às ligas do sistema Ni-Ti, como no caso das ligas à base de Cu-Al que têm se mostrado bastante promissoras com relação ao comportamento apresentado (Otsuka; Wayman, 1998).

Nesse sentido, atualmente são desenvolvidos diversos estudos, como os realizados por Nithyanandh; Yogeshwaran; Santosh (2023); Virgolino *et al.* (2019) e Dagdelen *et al.* (2019), com a finalidade de aprimorar os sistemas já conhecidos, que apresentam o efeito memória de forma, se controlar os aspectos relacionados à degradação dessas ligas, bem como entender as limitações pertinentes a cada sistema, como no caso das ligas à base de cobre, que podem sofrer com o fenômeno da estabilização da martensita resultante do processamento termomecânico aplicado, degradando, assim, o efeito memória de forma e reduzindo o desempenho desses materiais (Gonzalez *et al.*, 2004; Stalmans; Van Humbeeck; Delaey, 1992).

A utilização dessas ligas ganha destaque em locais que requeiram o desempenho ativo dos materiais, com resposta a estímulos externos sem a presença de carregamento mecânico, em aplicações de amortecimento ou em sistemas em que são utilizadas nas funções de controle, sensoriais e atuadores (Rao; Srinivasa; Reddy, 2015; Riccio *et al.*, 2021).

Nesse sentido, observa-se diversos projetos de engenharia que são pensados para se valer do comportamento característico das ligas com efeito memória de forma e criar sistemas de controle inteligentes. Como no caso do programa Smart Wing realizado pela Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA) / Air Force Research Lab (AFRL) / National Aeronautics and Space Administration (NASA) que buscou aprimorar o desempenho

aerodinâmico, com a utilização de mecanismos integrados de atuação, baseados no efeito memória de forma, em asas de aeronaves militares (Kudva, 2004). Além desse, outros projetos ganharam destaque nessa área, como o desenvolvido pelo grupo de pesquisa da universidade Texas A&M, com o objetivo de utilizar feixes ativos, com memória de forma, que modifiquem a posição dos *chevrons* de motores a jato, influenciando na redução dos ruídos durante o funcionamento (Hartl *et al.*, 2006).

Para tanto, diversas alternativas podem ser largamente aplicadas a esses materiais, a fim de se aprimorar o comportamento apresentado. Dentre elas destacam-se: a adição de elementos de liga ao sistema em estudo e a aplicação de tratamentos térmicos adequados, a fim de aprimorar o comportamento mecânico da liga, evitar a ocorrência de efeitos nocivos ao material, além de determinar o intervalo em que a transformação de fase ocorrerá (Dasgupta *et al.*, 2014).

O sistema Cu-Al-Ni selecionado para utilização na presente pesquisa se vale da boa resistência mecânica, mesmo quando utilizado em regimes com temperaturas acima dos 150 °C, apresentam baixo índice do fenômeno da estabilização da martensita, que é bastante nocivo à aplicações práticas que utilizam esses materiais, além de serem bastante suscetíveis a modelagem do comportamento apresentado com pequenas modificações na composição do sistema (Elahinia, 2016; Saud *et al.*, 2013). Nesse sentido, ao se adicionar um quarto elemento, como o cobalto, se espera que haja ganhos em propriedades mecânicas resultantes do processo de refino de grão proporcionado por esse constituinte (Saud *et al.*, 2015).

Com isso, a presente pesquisa se debruça no estudo do comportamento apresentado pela liga quaternária a base de Cu com composição Cu-13,5%Al-4%Ni-0,5%Co, a fim de avaliar a influência do elemento quaternário (Cobalto) ao sistema Cu-Al-Ni, analisar a importância dos tratamentos térmicos de homogeneização e betatização nas características microestruturais apresentadas, bem como na modificação das propriedades mecânicas da liga fabricada e identificar os efeitos gerados pelo tratamento térmico de envelhecimento pós betatização, no que se refere ao fenômeno da estabilização da martensita, possibilitando aplicações com maior funcionalidade e confiabilidade.

## 2 OBJETIVOS

Os objetivos serão abordados de forma geral e específicos.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a síntese e o processamento da liga quaternária à base de cobre, com composição Cu-13,5%Al-4%Ni-0,5%Co, que possui o efeito memória de forma, a fim de se avaliar as propriedades estruturais e o comportamento termomecânico apresentado.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar a influência do modo de fabricação da liga à base de cobre com composição Cu-13,5%Al-4%Ni-0,5%Co, pelo método de fusão a plasma, no comportamento do material bruto de fusão;
- Avaliar a importância dos tratamentos térmicos de homogeneização, betatização e envelhecimento na liga fabricada;
- Identificar a relação entre a microestrutura apresentada pela liga com o comportamento mecânico nos estados bruto de fusão, homogeneizado, betatizado e envelhecido;
- Determinar as propriedades térmicas do material por meio da análise de calorimetria diferencial exploratória;
- Determinar a variação das temperaturas, entalpias e histerese de transformação de fase, além de avaliar as mudanças microestruturais como efeito do tratamento térmico de envelhecimento;
- Identificar a influência do cobalto no comportamento da liga Cu-Al-Ni-Co;
- Avaliar o comportamento termomecânico com aplicação da técnica de análise dinâmico mecânica (DMA).

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo serão abordadas as fundamentações teóricas utilizadas para o desenvolvimento da presente pesquisa. Nesse sentido, serão abordados conceitos importantes sobre ligas com efeito memória de forma, bem como aspectos práticos relacionados à síntese, processamento e técnicas utilizadas na caracterização do comportamento característico desses materiais.

#### 3.1 LIGAS COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

As ligas com efeito memória de forma são materiais que conseguem apresentar uma forma pré-determinada como efeito dos estímulos utilizados, mostrando-se bastante atraentes para diversas aplicações em engenharia de materiais. Em especial, as ligas com memória de forma (LMF) Cu-Al-Ni têm se mostrado com alto potencial, pois podem ser ligadas a mais elementos ou tratadas para se moldarem a aplicações específicas com o comportamento de memória de forma (Qader *et al.*, 2020). Estudos como o de Peltier *et al.* (2021); Ainul Haidar, Saud e Hamzah (2018) e Saud *et al.* (2014), exemplificam o interesse tecnológico no aprimoramento dessas ligas com adição de elementos quaternários.

O processo de recuperação da forma, característico desse tipo de material, está associado a um evento de transformação de fase adifusional que ocorre por estímulos externos, não necessariamente mecânicos, que induzem modificações físicas comportamentais desses materiais (Qader; Kök; Dağdelen, 2019).

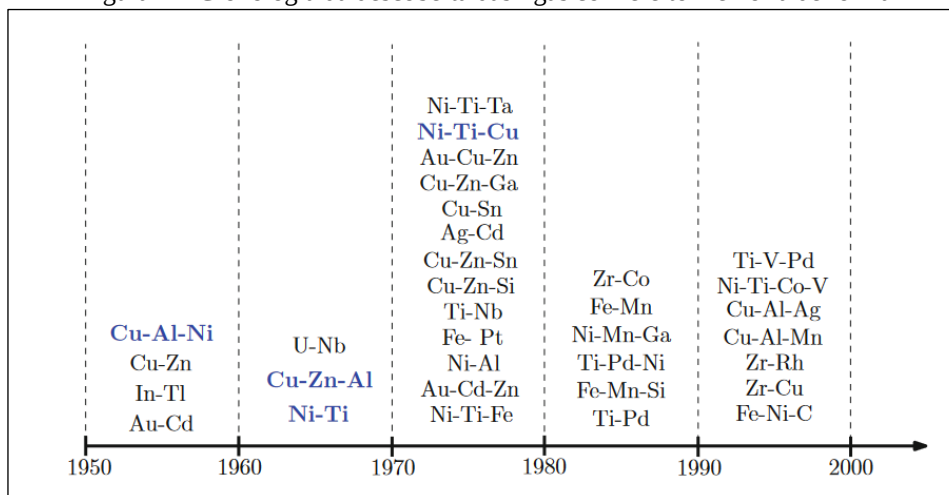
Segundo Otsuka e Wayman (1998), esse comportamento dos materiais memorizarem uma forma específica e pré-determinada está associado a três variáveis termomecânicas: temperatura, deformação e tensão externa, na qual uma pequena modificação em uma ou duas dessas variáveis promovem a alteração em outras duas dessas variáveis de forma bastante significativa.

##### 3.1.1 Histórico das Ligas Com Efeito Memória de Forma

A utilização de ligas com efeito memória de forma tem ganhado bastante destaque em projetos de engenharia atuais. Com isso, houve o avanço de pesquisas no intuito de desenvolver novas ligas desse grupo e aprimorar o comportamento apresentado pelas já conhecidas. Nesse sentido, na segunda metade do século XX foram descobertas diversas ligas com o fenômeno de

memória de forma, conforme apresentado na Figura 1, com destaque em azul para as ligas comerciais mais utilizadas (Rao; Srinivasa; Reddy, 2015).

Figura 1 – Cronologia da descoberta das ligas com efeito memória de forma



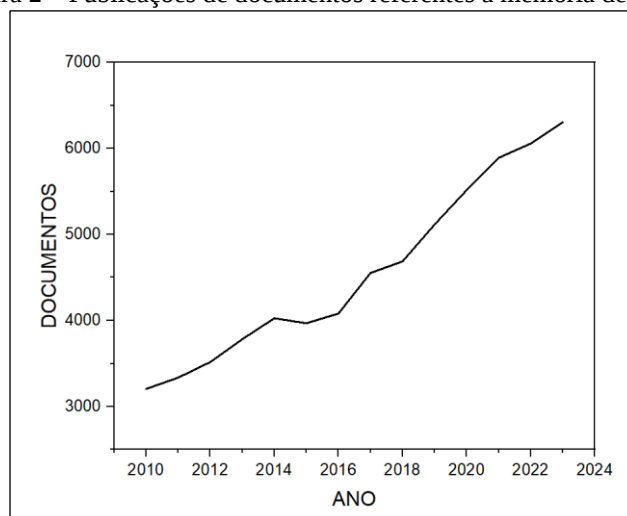
Fonte: Rao, Srinivasa e Reddy (2015)

No entanto, a primeira observação de um fenômeno relacionado ao efeito memória de forma remete à década de 1930 e foi realizada por Ölander ao identificar o efeito tipo borracha em uma liga Au-Cd, embora sua origem, a priori, fosse ainda desconhecida (Otsuka; Wayman, 1998). Pesquisas utilizando o sistema Cu-Zn, feitas por Greninger e Mooradian (1938), identificaram o aparecimento e desaparecimento da martensita quando a liga era submetida a processos de aquecimento/resfriamento. Além disso, na década de 1950, foi divulgado um estudo realizado por Chang e Read (1951), no qual relata a ocorrência da formação de martensita como resultado da mudança de temperatura. Ainda, no início dos anos 1960, ocorreu um grande marco para as pesquisas que vinham sendo desenvolvidas com o descobrimento da presença do efeito memória de forma em ligas NiTi no *Naval Ordnance Laboratory* nos Estados Unidos em estudo feito por Buehler e seus colegas de trabalho (Duerig *et al.*, 1990).

Vale ressaltar que apesar de já ter sido observado a presença do fenômeno de memória de forma em uma liga Cu-Al-Ni antes da liga NiTi, o descobrimento da segunda liga foi que gerou um grande marco na história do desenvolvimento de materiais com esse efeito.

Com base nas informações extraídas do banco de dados da plataforma Scopus, desenvolvida pela Elsevier, as publicações de trabalhos que abordam aspectos relacionados ao efeito memória de forma têm crescido nos últimos anos, conforme mostra a Figura 2. Isso revela o quão promissor é o assunto e o grande nível de interesse tecnológico-científico sobre o tema abordado na presente pesquisa.

Figura 2 – Publicações de documentos referentes à memória de forma



Fonte: O Autor (2024)

### 3.1.2 Ligas Cu-Al-Ni

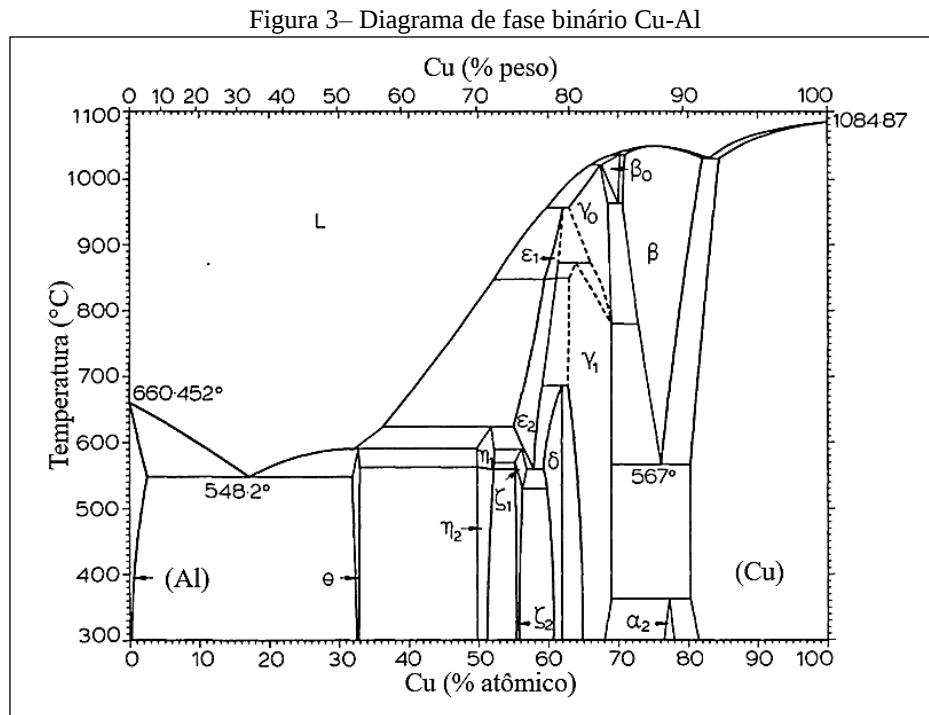
Diversos estudos têm se debruçado em técnicas de obtenção e processamento das ligas à base de cobre a fim de aprimorar o efeito memória de forma e controlar de modo eficaz o intervalo de trabalho desejado. Segundo Dasgupta *et al.* (2014), técnicas como adição de elementos de liga e aplicação de tratamentos térmicos adequados se mostram como um viés para controlar os mecanismos relacionados à formação da martensita e consequentemente controle das temperaturas de transformação. Nnamchi, Younes e Gonzalez (2019) ressaltam ainda a alta sensibilidade do comportamento dessas ligas com relação à pequenas mudanças na concentração dos elementos de liga presentes. Com isso, a utilização dessas técnicas tem colocado as ligas à base de Cu em posição bastante competitiva para diversas aplicações.

Segundo Saud *et al.* (2013), as ligas Cu-Al-Ni apresentam alta sensibilidade à modificação da estrutura apresentada como resultado da variação da composição química dos elementos Al e Ni presentes, além de outros elementos que, quando adicionados a essa liga, atuam efetivamente no controle do tamanho de grão e a reboque influenciam em diversas propriedades das LMF Cu-Al-Ni.

Além disso, as ligas Cu-Al-Ni com efeito memória de forma se destacam pela viabilidade de aplicações a altas temperaturas, próximas de 200 °C, quando comparadas às ligas Cu-Zn-Al, cuja temperatura de trabalho máxima gira em torno de 100 °C (Saud *et al.*, 2013).

É importante salientar que, para aplicações em altas temperaturas, o tipo de martensita obtido no processo de transformação deve ser observado, pois está ligado a características como estabilidade térmica e termoelasticidade (Recarte *et al.*, 2002).

Nesse sentido, o diagrama de fases binário Cu-Al, mostrado na Figura 3, é uma das ferramentas que deve ser levada em consideração ao se trabalhar com ligas com efeito memória de forma, a fim de se avaliar as regiões de domínio para cada fase possível de ser apresentada em função da concentração dos elementos de liga.

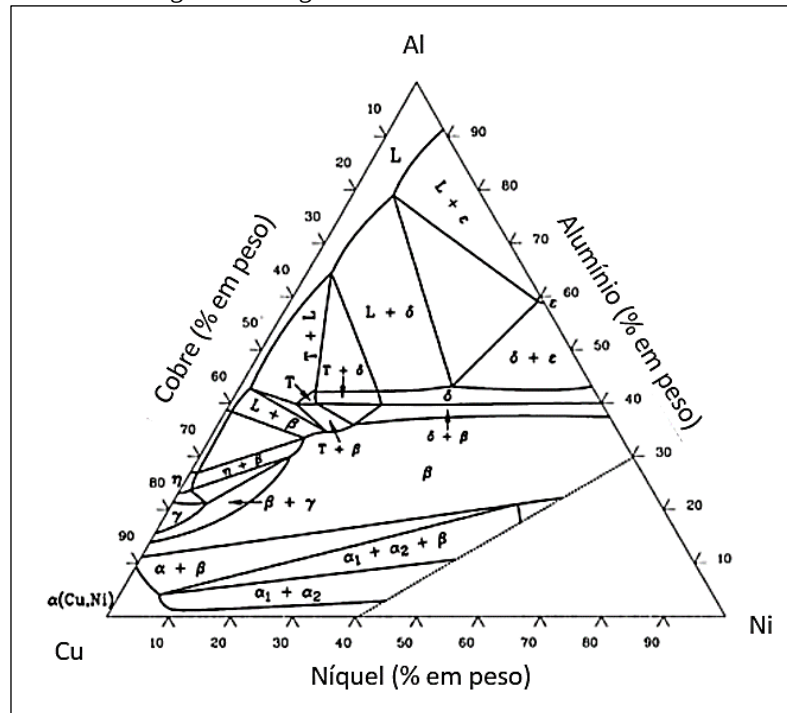


Fonte: Traduzido de Murray (1985)

Como pode ser observado no diagrama mostrado na Figura 3, só é conseguida uma fase  $\beta$  estável em temperaturas acima de aproximadamente 567 °C, a depender da composição da liga abordada. Essa região é importante de ser observada, pois, para obtenção do efeito memória de forma nesse sistema de ligas, deve ser aplicado um tratamento térmico partindo do domínio de estabilidade  $\beta$ , seguido de um resfriamento rápido, a fim de evitar fenômenos difusivos (Lexcellent, 2013). Chama-se esse tratamento de betatização, e a fase martensítica obtida é fundamental para o efeito memória de forma, por apresentar a reversibilidade de transformação de fase.

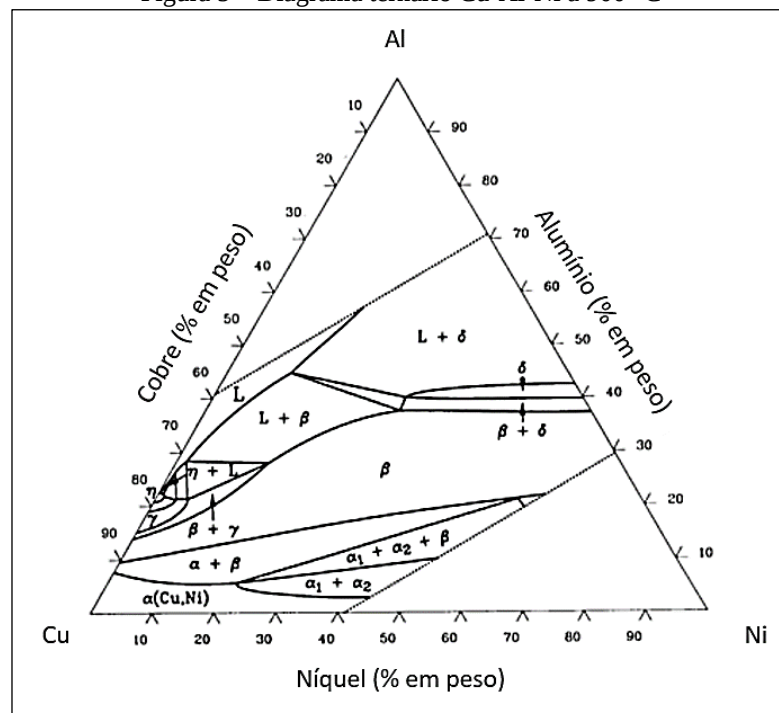
Segundo Lexcellent (2013), a vantagem de se adicionar um terceiro elemento, como o Ni, ao sistema Cu-Al, é conseguir modificar, partindo de uma ampla faixa de atuação, a temperatura de transformação martensítica, de modo que o material apresente o efeito memória de forma a uma temperatura desejada. Sendo assim, ao se trabalhar com ligas Cu-Al-Ni, deve-se levar em consideração o diagrama ternário representado na Figura 4 e Figura 5, em temperaturas de 700 °C e 900 °C, respectivamente.

Figura 4 - Diagrama ternário Cu-Al-Ni à 700 °C



Fonte: Traduzido de Köster, Zwicker e Moeller (1948)

Figura 5 – Diagrama ternário Cu-Al-Ni à 900 °C

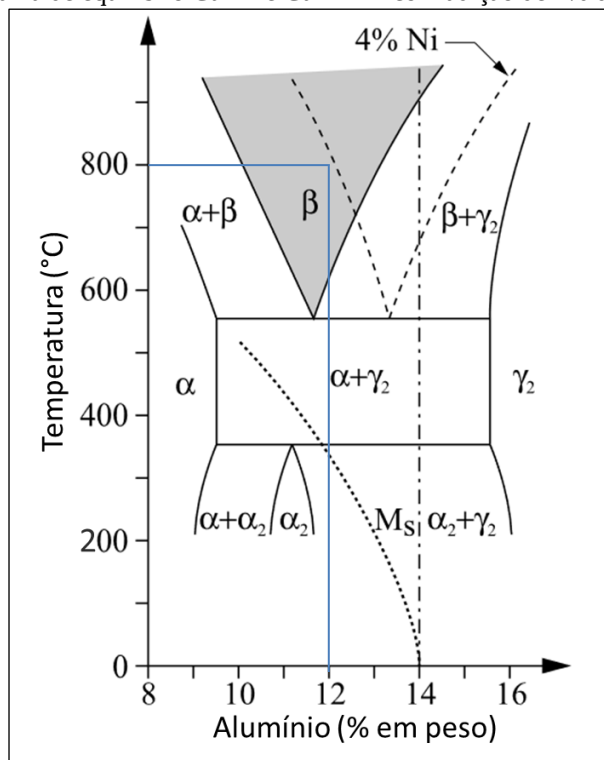


Fonte: Traduzido de Köster, Zwicker e Moeller (1948)

Na Figura 6 é apresentado o diagrama de fases com a presença de 4% Ni (% em peso) nas ligas do sistema Cu-Al e verifica-se alterações significativas nas linhas do gráfico de transformação relacionadas à fase  $\beta$ , representada pela linha pontilhada, mantendo-se os demais

domínios dos gráficos inalterados e fazendo com que o ponto eutetóide esteja a uma composição de 13,2% de Al, que para essa liga em questão apresenta temperatura de início de transformação martensítica em torno de 150 °C (Lexcellent, 2013). Desse modo, ao adicionar 4% de Ni à liga, é pertinente observar o teor de alumínio utilizado, pois, conforme as linhas azuis da Figura 6, percentuais menores que 12% a 800 °C não estarão situados no domínio  $\beta$ .

Figura 6– Diagrama de equilíbrio Cu-Al e Cu-Al-Ni com adição de 4% de Ni (% em peso)



Fonte: Adaptado de Lexcellent (2013)

Segundo Lexcellent (2013), ao se aumentar o teor de alumínio da liga, obtém-se temperaturas de transformação mais baixas. No entanto, o autor alerta para os casos com teores acima de 14% de Al, que apresenta temperatura de transformação em torno de 50 °C para a liga em questão, devido a fragilidade apresentada por elas referente ao tipo de martensita formada, sendo assim, não são recomendadas aplicações com temperatura de transformação martensítica abaixo de 50 °C para esse sistema.

Para Recarte *et al.* (2002), o aumento do percentual de Ni, estabiliza a martensita  $\beta'_3$ , o que faz com que a liga saia de uma fase mista de transformação do tipo  $\beta_3 \Rightarrow \gamma'_3 + \beta'_3$  para uma transformação do tipo  $\beta_3 \Rightarrow \beta'_3$ . No entanto, Agrawal e Dube (2018), ressaltam que o aumento do percentual de Ni de forma excessiva causa fragilidade no comportamento dessas ligas, sendo indicado se manter esse elemento em uma concentração próxima de 4% em peso, para se evitar tal fenômeno. Destaca, ainda, que maiores percentuais de Al tendem a formar uma martensita

do tipo  $\gamma'$ , em ligas Cu-Al-Ni, enquanto menores percentuais tendem a formar uma martensita do tipo  $\beta'$  se partindo de um domínio  $\beta$  a alta temperatura. Evento que pode ser visualizado no diagrama da Figura 6 a partir da observação dos domínios de cada fase.

Tratando-se das ligas Cu-Al-Ni com efeito memória de forma, ainda é possível adicionar um quarto elemento de liga, como o cobalto, por exemplo, em pequenos percentuais, a fim de se melhorar propriedades mecânicas, como a ductilidade. Segundo estudo realizado por Saud *et al.* (2015), a adição de cobalto ao sistema Cu-Al-Ni modifica a morfologia, estrutura e ordem da fase martensítica, fazendo com que haja uma elevação dos limites de escoamento, resistência à tração e na dureza da liga, além de se melhorar as propriedades de recuperação da forma.

Se tratando do comportamento mecânico relacionado ao amortecimento, Wee *et al.* (2020) identificaram que a adição de Co em pequenas quantidades promove uma melhoria no atrito interno das ligas do sistema Cu-Al-Ni, que está ligado ao aumento da capacidade de amortecimento do material. No entanto, quando adicionado em excesso, cerca de 1,3%, formam precipitados que causam a restrição ao movimento das interfaces austenita-martensita fazendo com que se reduza a capacidade de amortecimento da liga.

O principal objetivo de adicionar um quarto elemento de liga ao sistema Cu-Al-Ni é se obter melhoria nas propriedades mecânicas. Segundo Saud *et al.* (2015), diversos ganhos estão relacionados com o refino de grão, que ocorre ao se adicionar cobalto à liga com efeito memória de forma do sistema Cu-Al-Ni, o qual promove a formação de precipitados nos contornos que dificultam o crescimento dos grãos. No entanto, é inevitável que a adição de um quarto elemento não influencie no deslocamento das temperaturas de transformação, mesmo que adicionado em percentuais menores que 1% em peso. Nesse sentido, com a adição de cobalto tem-se um deslocamento das temperaturas de transformação de fases para patamares mais elevados para esse sistema, como resultado da alteração morfológica provocada na liga (Wee *et al.*, 2015).

Segundo estudo realizado por Najib, Saud e Hamzah (2019), a adição de cobalto às ligas do sistema Cu-Al-Ni, aliado ao tratamento térmico de envelhecimento, promoveu o refino de grão e o aumento da resistência a corrosão como resultado da melhoria de estabilidade trazida pelo filme passivo.

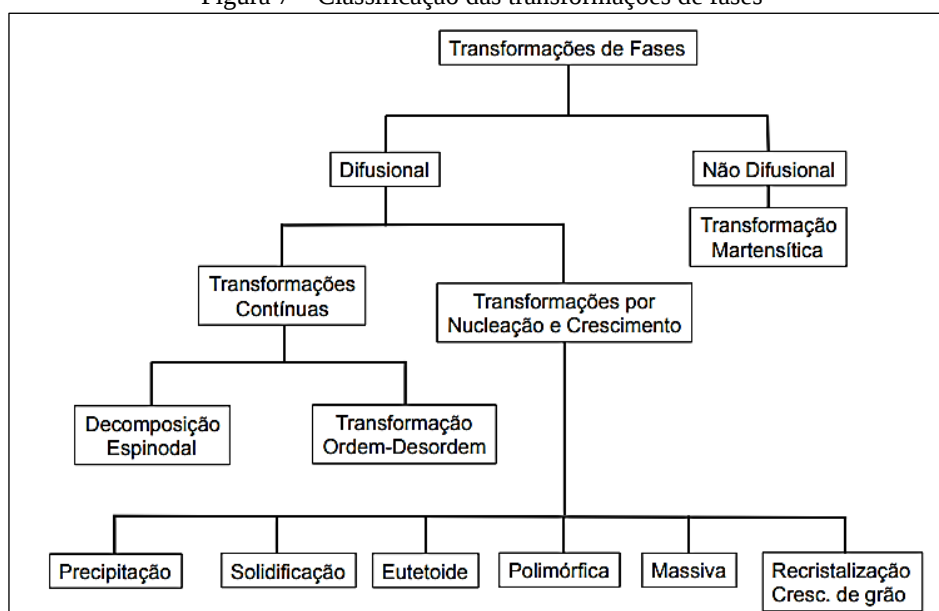
Além disso, um estudo realizado por Saud *et al.* (2014) em ligas Cu (84.1-x)–11.9 Al–4 Ni–xCo (x = 0,4, 0,7 e 1,0) (% em massa) a fim de se avaliar os efeitos da adição de Co, identificou que ao adicionar 1% Co em massa e envelhecer a liga à 249,85 °C por 48 h, obteve-se uma recuperação de 100% da forma quando submetido a temperatura acima de  $A_f$ .

Segundo Sampath, Gayathri e Srinithi (2019), existe uma relação entre o raio atômico do elemento de liga quaternário adicionado e o impacto na histerese de transformação da liga, de forma que quanto maior for esse raio maior será a largura de histerese para as ligas à base de cobre.

### 3.1.3 Transformações Martensíticas

Segundo Cota (2023), as transformações de fases podem ser classificadas conforme mostrado na Figura 7, na qual observa-se que a transformação martensítica difere, inicialmente, das demais por se tratar de um processo adifusional.

Figura 7 – Classificação das transformações de fases



Fonte: Cota (2023)

A microestrutura da martensita, resultante do resfriamento rápido de um aço, foi descrita pela primeira vez pelo metalografista Alemão Adolf Martens (Ferreira, 2002). Logo depois, a microestrutura característica desse processo recebeu o nome de martensita como forma de homenagem.

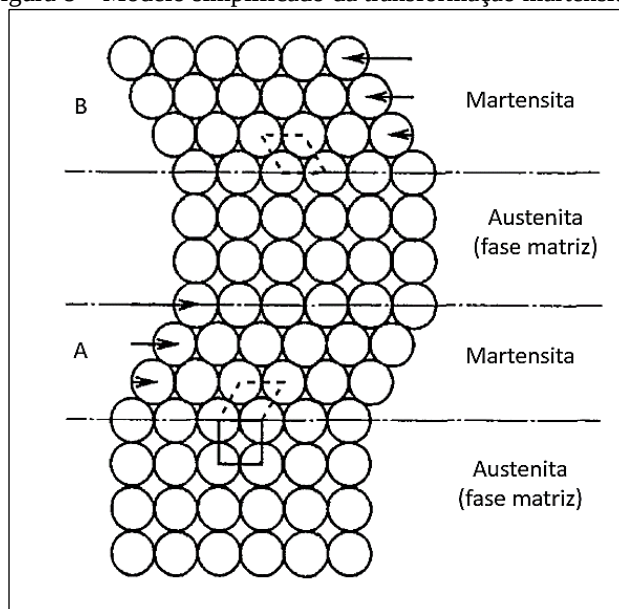
Ao se diminuir bruscamente a temperatura de um metal propício à formação da martensita, ocorre um movimento da interface entre a fase presente de alta temperatura, conhecida como austenita, e uma fase estável a baixa temperatura, a martensita. Esse tipo de transformação se processa de forma dependente apenas da temperatura e independente do tempo, sendo assim, conhecida como transformação atérmica (Wayman; Duerig, 1990).

Outro fator importante nesse tipo de transformação é que, com o movimento das interfaces durante o processo de formação da martensita, ocorre o realinhamento dos átomos da fase matriz no reticulado martensítico sem que ocorra difusão atômica, não variando, dessa forma, a composição química do material antes e após a ocorrência da transformação (Reed-Hill, 1982). Assim, esse tipo de transformação também é conhecida por se tratar de uma transformação de fase adifusional.

É importante salientar que, existe um intervalo de temperatura em que as interfaces de transformação austenita-martensita coexistem, além da histerese e entalpia que está associada a esse processo, e da ocorrência da liberação de calor ao se formar a estrutura martensítica, mostrando, assim, a natureza de primeira ordem dessa transformação (Gonzalez, 2002).

Além disso, nesse tipo de transformação, ocorre a formação da martensita a partir do mecanismo de cisalhamento, quando se está em uma temperatura abaixo da temperatura crítica, conforme pode ser observado na Figura 8, em que as regiões A e B apresentam a mesma estrutura, mas orientações cristalográficas diferentes da martensita formada, e isso pode ser atribuído à baixa simetria da martensita, de forma que muitas placas com diferentes orientações são formadas (Otsuka; Wayman, 1998; Santos, 2007).

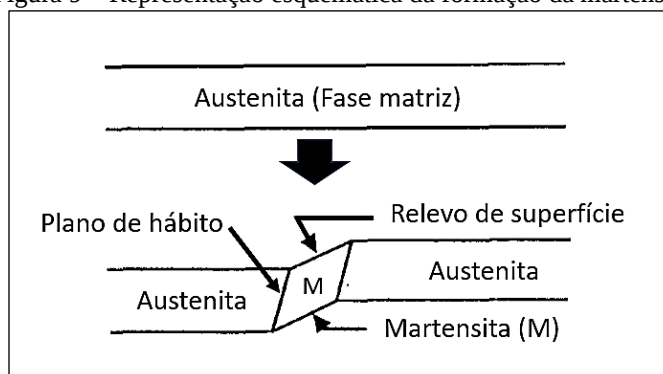
Figura 8 – Modelo simplificado da transformação martensítica



Fonte: Adaptado de Otsuka e Wayman (1998)

Observa-se, ainda, a presença de um plano de interface entre as plaquetas formadas de martensita e a fase matriz, conhecido como plano de hábito, conforme mostrado na Figura 9 (Kostorz, 2001).

Figura 9 – Representação esquemática da formação da martensita



Fonte: Adaptado de Otsuka e Wayman (1998)

Tratando-se das ligas com efeito memória de forma, uma questão importante a ser levada em consideração é o tipo de aplicação e condições que esses materiais estarão submetidos em regime de trabalho, pois seu comportamento pode variar devido a mudanças nas transformações martensíticas que podem ocorrer (Recarte *et al.*, 1996). É pertinente salientar que, embora a transformação martensítica se processe de forma adifusional, precipitados podem se formar nas matrizes austenítica ou martensítica por processos de difusão e influenciar significativamente no comportamento e desempenho mecânico desses materiais, além de restringir a movimentação das interfaces de transformação e prejudicar o comportamento ativo de memória de forma (Qader *et al.*, 2020).

A temperatura e o nível de tensão ao qual o material está submetido são fatores bastante importantes quando se trata do fenômeno da transformação martensítica. Recorrentemente se relaciona a austenita como sendo a fase parental estável a altas temperaturas, de estrutura normalmente cúbica e baixos valores de tensão, enquanto a martensita é considerada estável a baixas temperaturas, fase de simetria mais baixa e altos níveis de tensão (DesRoches; McCormick; Delemont, 2004; Otsuka; Wayman, 1998). Além disso, outro fator importante se refere à composição química do material, já que adições de elementos de liga influenciam na morfologia e formação da martensita, e que por consequência modificam as propriedades desses materiais, alterando o comportamento mecânico apresentado (Saud *et al.*, 2013). Nesse sentido, a mudança de composição também se mostra influente no deslocamento das temperaturas de transformação, permitindo que o processo de transformação martensítica seja deslocado, moldando-se em que momento se deseja ter o domínio austenítico ou martensítico para aplicações em temperaturas específicas (Dasgupta *et al.*, 2014).

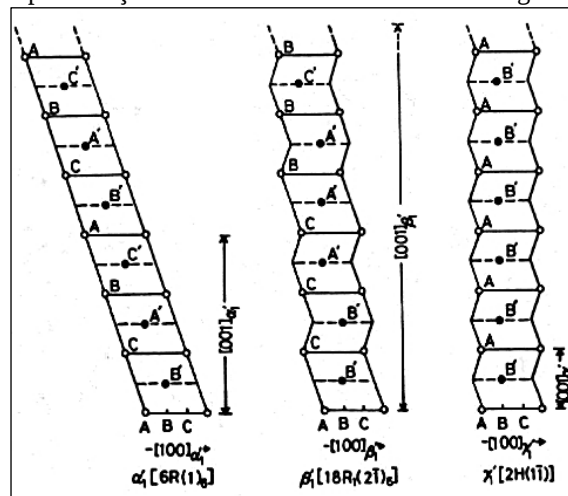
Esse processo de transformação de fase sólido-sólido e sem difusão entre a austenita e martensita é responsável pelo fenômeno do efeito memória de forma e superelasticidade presentes nessas ligas classificadas como materiais inteligentes (Rao; Srinivasa; Reddy, 2015).

A depender da composição química do sistema à base de cobre das ligas com efeito memória de forma, a martensita pode assumir diversas formas estruturais (Gonzalez, 2002). Essas diferentes formas podem ser classificadas como  $\alpha'$ ,  $\beta'$  e  $\gamma'$ , conforme mostra a Figura 10 as representações estruturais de cada uma. De forma resumida, a Tabela 1 apresenta as principais características de cada tipo de martensita que pode ser obtida como resultado do processo de transformação. Além disso, na Tabela 1 é pertinente observar que a classificação de Ramsdell leva em consideração não somente a estrutura mas também a periodicidade dos planos compactos obtidos (Funakubo, 1987).

| Tabela 1 – Características dos tipos de martensita das ligas à base de cobre |                   |              |                 |              |          |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------|-----------------|--------------|----------|
| Tipo de Martensita                                                           | Composição        | Estrutura    | Fase Mãe        | Nomenclatura |          |
|                                                                              |                   | Empilhamento |                 | Conv.        | Ramsdell |
| $\alpha'$                                                                    | < 1,42            | CFC          | B2              | $\alpha'_2$  | 3R       |
|                                                                              |                   | ABC          | DO <sub>3</sub> | $\alpha'_1$  | 6R       |
|                                                                              |                   |              | L2 <sub>1</sub> | $\alpha'_3$  | 6R       |
| $\beta'$                                                                     | 1,42 > e/a < 1,50 | Ortorrômico  | B2              | $\beta'_2$   | 9R       |
|                                                                              |                   | ABCBCACAB    | DO <sub>3</sub> | $\beta'_1$   | 18R      |
|                                                                              |                   |              | L2 <sub>1</sub> | $\beta'_3$   | 18R      |
| $\gamma'$                                                                    | > 1,50            | Hexagonal    | B2              | $\gamma'_2$  | 2H       |
|                                                                              |                   | AB           | DO <sub>3</sub> | $\gamma'_1$  | 4H       |
|                                                                              |                   |              | L2 <sub>1</sub> | $\gamma'_3$  | 4H       |

Fonte: Funakubo (1987)

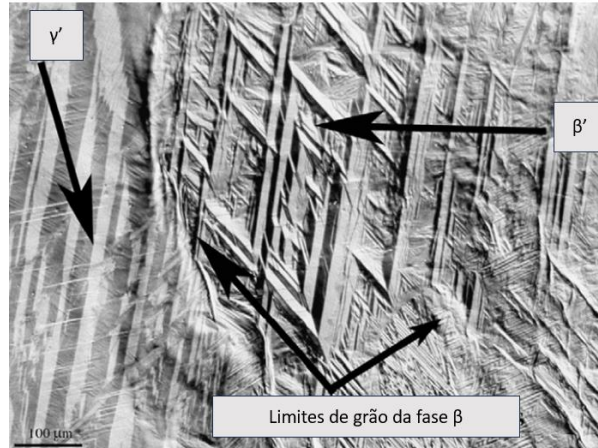
Figura 10 – Representação das estruturas martensíticas das ligas à base de cobre



Fonte: Funakubo (1987)

Segundo Qader *et al.* (2020), o aspecto visual do tipo de martensita  $\gamma'$  é de placas grossas, já a martensita do tipo  $\beta'$  se apresenta como placas estreitas em forma de agulha, conforme mostra a Figura 11.

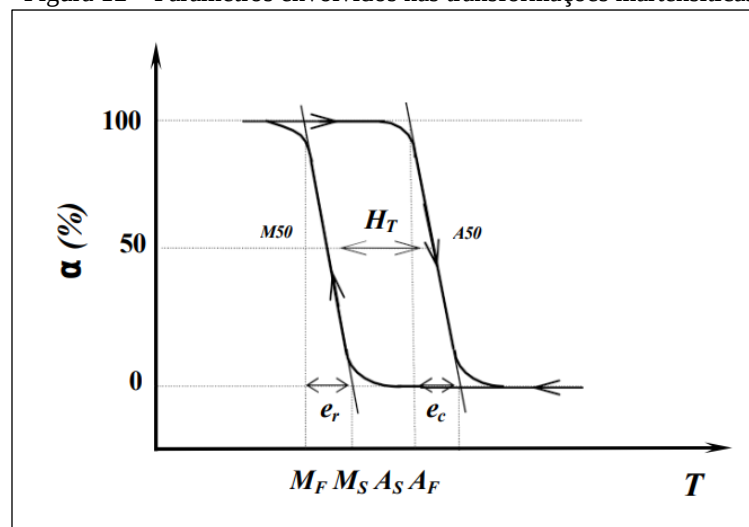
Figura 11 – Tipos de martensita  $\gamma'$  e  $\beta'$  em uma liga Cu-Al-Ni



Fonte: Traduzido de Ibarra *et al.* (2006)

O processo de transformação martensítica modifica aspectos físicos dos materiais que podem ser identificados utilizando diversas técnicas que, por exemplo, avaliem a variação da resistividade elétrica ou calorimetria. A partir daí, é possível determinar o início e final das transformações direta e reversa, além da porcentagem de martensita transformada em função da temperatura conforme mostra a Figura 12.

Figura 12 – Parâmetros envolvidos nas transformações martensíticas



Fonte: Gonzalez (2002)

Nesse sentido,  $\alpha$  representa a fração de martensita transformada;  $M_s$  e  $M_f$  representam, respectivamente, as temperaturas na qual inicia e encerra a transformação martensítica, também

chamada de transformação direta;  $M_{50}$  e  $A_{50}$  indicam as temperaturas a 50% da fração de martensita e austenita transformada, respectivamente;  $A_s$  e  $A_f$  representam, respectivamente, as temperaturas na qual inicia e encerra a transformação austenítica, também chamada de transformação reversa;  $H_T$  refere-se à histerese térmica de transformação, que é determinada pela diferença entre  $A_{50}$  e  $M_{50}$ ;  $e_r$  representa a dispersão térmica no resfriamento e equivale à diferença entre  $M_f$  e  $M_s$ ;  $e_c$  representa a propagação do aquecimento e equivale à diferença entre  $A_f$  e  $A_s$  (Elahinia, 2016; Gonzalez, 2002; LExcellent, 2013).

Se tratando dos resultados da transformação martensítica induzida por tensão ou temperatura no comportamento de ligas com memória de forma, pode-se citar os efeitos memória de forma uni e bidirecionais, além da pseudoelasticidade característica desses tipos de materiais (Dasgupta *et al.*, 2014).

### 3.1.4 Estabilização da Martensita e Limitações

As ligas com memória de forma à base de cobre são susceptíveis ao fenômeno da estabilização da martensita. Normalmente esses fenômenos estão relacionados ao tipo de tratamento termomecânico aplicado, e faz com que se reduza o desempenho desses materiais, limitando, assim algumas aplicações a nível industrial (Gonzalez *et al.*, 2004).

Assim, diversos estudos atuais têm debruçado em aprofundar-se nos mecanismos que causam a estabilização da martensita nos sistemas à base de cobre, já que esse fenômeno afeta fortemente o comportamento das ligas com memória de forma, inclusive na modificação das temperaturas de transformação (Alaneme; Okotete, 2016).

Segundo LExcellent (2013), a estabilização da martensita está relacionada com o aprisionamento de interfaces por vacâncias ou com a mudança estrutural resultante do ordenamento atômico na fase martensítica. Nesse sentido, segundo o autor, para reduzir esse fenômeno precisa-se diminuir a concentração de vacâncias, já que elas influenciam no reordenamento, que pode ser obtido com tratamentos térmicos aplicados ao material. Assim, costuma-se utilizar o tratamento térmico de envelhecimento na fase austenítica para essa finalidade. No entanto, Otsuka e Wayman (1998) mencionam que no envelhecimento pode ocorrer a formação de precipitados, que variam de acordo com o sistema trabalhado, e causarem campos de deformação em seus entornos, além de poder destruir potenciais locais de nucleação da martensita, afetando também o processo de transformação (Otsuka; Wayman, 1998).

Em consonância, Yildiz (2020) ao estudar o comportamento de uma liga à base de Cu-Al ressalta que esses precipitados e microvazios presentes, bem como mudanças na quantidade

de martensita transformada, como resultado do processo de envelhecimento, são as principais suposições para a ocorrência de grandes diferença em valores de histerese de transformação e na taxa de recuperação da forma desses materiais. Nesse sentido, além do envelhecimento que pode causar retardo na recuperação da forma do material, ainda são fatores limitantes para aplicações das ligas à base de cobre aspectos de fragilidade quando submetido a situações de carregamento, bem como a fratura dos contornos de grãos, que reduzem a capacidade de memória de forma e a vida útil desses materiais em algumas aplicações (Alaneme; Okotete, 2016; Saud *et al.*, 2013).

Nessa perspectiva, o desenvolvimento de estudos de aprimoramento do desempenho das ligas com efeito memória de forma do sistema Cu-Al-Ni tem aumentado o campo de aplicações desses materiais, como o realizado por Sure e Brown (1984), que se valendo de uma liga à base de cobre com composições variadas de Cu, Al, Ni e adições de um elemento quaternário, estudando a influência do tamanho do grão médio nas propriedades mecânicas desses materiais, identificou que o refino de grão não teve forte influência no comportamento de memória de forma, mas melhorou significativamente a resistência à tração das ligas, que passou de 150 MPa no tamanho de grão grosso para 930 MPa em um tamanho de grão 15  $\mu\text{m}$ .

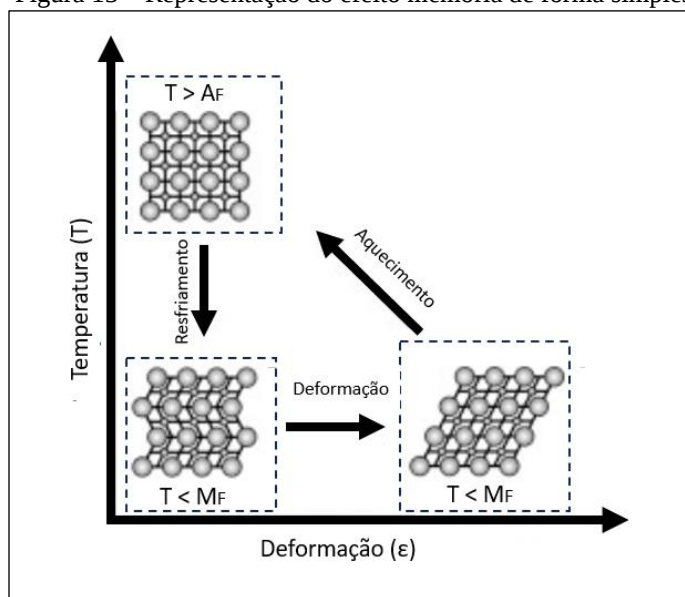
### **3.1.5 Efeito Memória de Forma Simples (EMFS)**

Quando uma liga com efeito memória de forma é deformada em temperatura abaixo da  $M_f$ , essa apresenta uma deformação permanente. No entanto, essa deformação é revertida com o aquecimento, de forma que o material consegue voltar à forma assumida a alta temperatura (Otsuka; Wayman, 1998). Porém, ao se resfriar novamente esse material ele permanece na mesma forma que quando aquecido. Assim, já que somente a forma a alta temperatura é lembrada, chama-se esse fenômeno de efeito memória de forma simples.

Desse modo, no efeito memória de forma simples apenas a transformação martensítica reversa (da martensita para a austenita) é capaz de modificar a geometria do material e fazê-lo retornar ao formato apresentado antes de ser deformado por carregamento externo (Wayman; Harrison, 1989).

A Figura 13 ilustra como se processa o efeito memória de forma simples e a influência que a transformação martensítica causa na geometria do material.

Figura 13 – Representação do efeito memória de forma simples



Fonte: Modificado de Elahinia (2016)

### 3.1.6 Efeito Memória de Forma Reversível (EMFR)

Além do efeito memória de forma simples, esses materiais podem passar por ciclos de treinamento a fim de que haja uma mudança na geometria do material nas transformações martensíticas direta e reversa (Kostorz, 2001). Esse treinamento consiste em uma ciclagem repetitiva de deformação no estado martensítico, que ocorre quando se deforma o material na fase martensítica, seguido de posterior aquecimento para que o efeito memória de forma simples atue fazendo com que o material retorne a sua forma original, logo após deve-se resfriar o material e se iniciar um novo ciclo, de forma que com sucessivas repetições o material, ao resfriar, assumirá uma forma a baixa temperatura, a qual ele foi condicionado durante o treinamento (Kneissl *et al.*, 2005; Wayman; Duerig, 1990). Com isso, o material passa a assumir uma forma quando aquecido e outra quando resfriado resultante do processo de treinamento que influencia no modo que ocorre a transformação martensítica (Otsuka; Wayman, 1998).

O processo de treinamento desses materiais para apresentar o efeito memória de forma reversível pode se dar de várias formas, mas o resultado final é a orientação de variantes martensíticas, que se formam durante o resfriamento, sem auxílio de tensão externa mas resultantes da presença de campos de tensão internos criados pela inserção de defeitos no material (Gonzalez, 2002; Oliveira *et al.*, 2010).

Vale ressaltar que devem ser distinguidos os modos de deformação ao se trabalhar com as ligas com memória de forma, já que a deformação plástica convencional de fabricação e modelagem inicial se limita apenas a resistência à deformação, de modo que o material não

falhe, diferentemente da deformação que se deseja recuperar pela transformação martensítica com o efeito memória de forma, já que essa deformação está condicionada à cristalografia das transformação martensítica, de modo que se as tensões excederem os limites recuperáveis pela transformação, ocasionará deformações permanentes (Kostorz, 2001).

Segundo Kneissl *et al.* (2005), se tratando do sistema Cu-Al-Ni, ele apresenta boa estabilidade do efeito memória de forma bidimensional quando submetidos a ciclos térmicos de operação.

### 3.1.7 Pseudoelasticidade

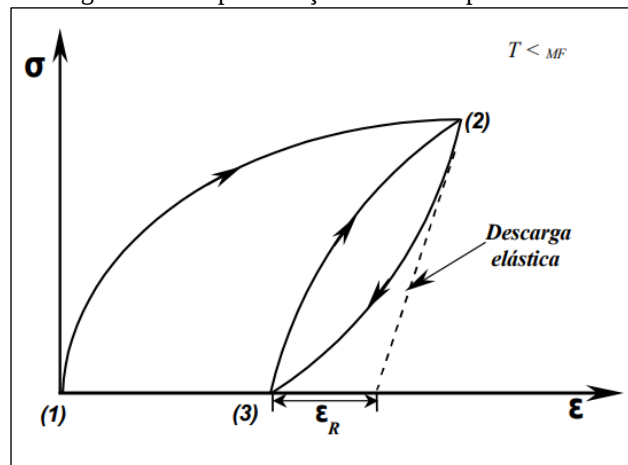
A pseudoelasticidade é um termo mais abrangente que corresponde a dois possíveis tipos de recuperação de deformações que podem ocorrer nas ligas com efeito memória de forma, que são: o efeito tipo borracha, que ocorre na fase martensítica, e a superelasticidade, que ocorre na fase austenítica (Gonzalez, 2002; Wayman; Harrison, 1989).

A pseudoelasticidade pode ser entendida como a capacidade das ligas com memória de forma de restaurar a deformação imposta, seja estando na fase austenítica ou martensítica, sem a existência de estímulo externo e de forma isotérmica (Qader *et al.*, 2020).

A formação da martensita também pode ser feita induzida por tensão, mesmo estando o material em temperaturas acima da  $M_s$ . No entanto, ao se retirar o carregamento essa martensita formada se reverte em austenita novamente, já que a martensita não é estável a essa temperatura, e assim chama-se esse fenômeno de superelasticidade (Wayman; Duerig, 1990). Em contrapartida, quando o material encontra-se em temperaturas abaixo da  $M_f$ , variantes martensíticas também podem ser induzidas por tensão às custas de outras já existentes, o que se chama de efeito tipo borracha (Suresh; Ramamurty, 2007).

A Figura 14 mostra de forma esquemática a ação do efeito tipo borracha, característico da fase martensítica, de forma que quando um carregamento é aplicado ao material (1)  $\rightarrow$  (2), observa-se uma deformação resultante do deslocamento das interfaces das variantes martensíticas. No entanto, ao se remover o carregamento (2)  $\rightarrow$  (3), observa-se que ocorre uma recuperação da deformação maior que a recuperação puramente elástica, devido à reversão de parte das variantes martensíticas, podendo também ser influenciado pelos fenômenos de estabilização da martensita. Além disso, se houver a repetição dos ciclos de carregamento (3)  $\rightarrow$  (2)  $\rightarrow$  (3), o material apresenta um comportamento semelhante a uma borracha, revertendo toda a deformação, quando o carregamento é retirado, tudo isso ocorrendo de forma isotérmica (Gonzalez, 2002).

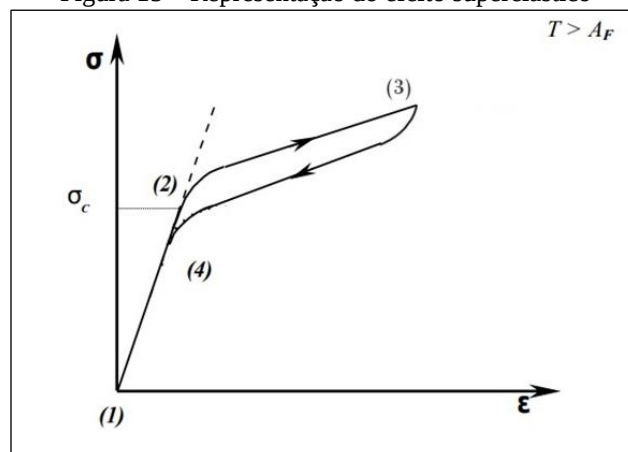
Figura 14 – Representação do efeito tipo borracha



Fonte: Gonzalez (2002)

Se tratando da superelasticidade, a Figura 15 mostra de forma esquemática como se processa esse fenômeno, de modo que quando uma tensão é aplicada ao material na fase austenítica (1) → (2), inicialmente ocorre deformação elástica. No entanto, ao se aumentar o carregamento de forma que se exceda a tensão crítica ( $\sigma_c$ ), passará a se observar uma deformação marcada pelo movimento de interfaces martensita-austenita devido a presença de variantes martensíticas induzidas por tensão, representada pelo estágio (2) → (3). Essa etapa normalmente envolve grandes deformações relacionadas à aplicação de baixos valores de tensão. Quando a tensão é removida, as variantes martensíticas se transformam novamente em austenita, já que a martensita não é estável em temperaturas acima de  $A_f$ , fazendo com que o material retorne a sua forma original, representada pelos estágios (3) → (4) → (1) (Gonzalez, 2002; Otsuka; Wayman, 1998).

Figura 15 – Representação do efeito superelástico



Fonte: Modificado de Gonzalez (2002)

Vale ressaltar que todo carregamento apresentado acima não excede os limites recuperáveis de forma pela transformação, de modo que se uma carga de alta magnitude for aplicada, pode ocorrer deformação plástica permanente e não totalmente reversível pelo processo de transformação de fase, devido a fenômenos relacionados à propagação de discordâncias no material (Elahinia, 2016).

Segundo Qader *et al.* (2020), as LMF se destacam frente a outros materiais por apresentarem algumas propriedades superiores, como o efeito memória de forma simples e a pseudoelasticidade que são características inerente somente às ligas com memória de forma.

### 3.1.8 Tratamentos Térmicos

Para que as ligas à base de cobre susceptíveis apresentem o efeito memória de forma, deve ser aplicado o tratamento térmico conhecido como betatização, que consiste em resfriar rapidamente a liga, a partir da fase  $\beta$ , a fim de que o material passe por mudanças estruturais e se obtenha a fase martensítica como produto desse tratamento térmico (Gonzalez, 2002).

Além disso, um dos meios bastante utilizados para controle das propriedades apresentadas pelas ligas com memória de forma é a aplicação de tratamentos térmicos, que visam modificar a microestrutura do material com o processo de aquecimento e resfriamento. Efeitos como o deslocamento das temperaturas de transformação austenita-martensita dessas ligas à base de cobre podem ser conseguidos com a utilização de tratamentos térmicos (Dagdelen; Kanka; Kok, 2019).

Um estudo feito por Saud *et al.* (2014) em que foram utilizados vários meios de resfriamento no tratamento térmico, a fim de avaliar o comportamento apresentado pela liga quaternária à base de cobre, em função da microestrutura obtida, revelou que o meio de têmpera modifica as temperaturas de transformação, entalpia e comportamento de dureza, como resultado do tipo, morfologia e estabilidade da fase obtida em função da taxa de resfriamento que cada meio proporcionou ao material. Além disso, segundo o autor, a taxa de resfriamento ligado ao meio de têmpera pode controlar o tamanho de grão e o nível de rugosidade obtidos no material.

Tratamentos se valendo de isothermas também podem ser utilizados, e são conhecidos como envelhecimento, para modificar o comportamento apresentado por esses materiais, não somente em função da temperatura mas com influência significativa do tempo que o material ficará submetido no tratamento (Qader *et al.*, 2020).

Segundo Gonzalez (2002), após o processo de têmpera, as ligas com efeito memória de forma podem apresentar à temperatura ambiente a fase martensita, austenita ou mista, a depender das temperaturas de transformação, que também são influenciadas pela composição química do material. Igualmente, podem apresentar lacunas provenientes do processo de resfriamento rápido que influenciam nos fenômenos relacionados à difusão, promovem o aprisionamento das interfaces de transformação e causam, assim, a estabilização da martensita. Além disso, segundo o autor, podem ser aplicados tratamentos de envelhecimento da amostra na fase austenítica, imediatamente após a têmpera a fim de se aumentar o grau de ordem da fase  $\beta$  e eliminar as vacâncias provenientes do processo de resfriamento rápido, o que contribui também para redução do fenômeno da estabilização da martensita.

A utilização de diagramas de transformação que envolvam tempo é essencial quando se trabalha com o processo de tratamento térmico aplicado às ligas com efeito memória de forma na perspectiva de identificar não somente a influência da temperatura mas também do tempo de permanência nela (Qader *et al.*, 2020).

O tratamento de envelhecimento das ligas com memória de forma a altas temperaturas, realizado na fase austenítica, podem produzir precipitação de partículas que atuam dificultando a mobilidade das interfaces de transformação austenita-martensita (Gonzalez, 2002; Lee; Ahn, 1998). Assim, identificar o tempo e a temperatura que o material será submetido no processo de envelhecimento é fator crucial para que se elimine o maior nível de lacunas sem a formação excessiva de precipitados.

### **3.1.9 Aplicações das Ligas Com Efeito Memória de Forma**

Devido ao comportamento característico das ligas com efeito memória de forma, diversas aplicações surgiram ao longo da história e são utilizadas de forma bastante ampla atualmente (Mohd Jani *et al.*, 2014). Desde a área biomédica à área industrial se observa a utilização desses materiais assumindo papel fundamental em componentes que se valem do comportamento termomecânico apresentado.

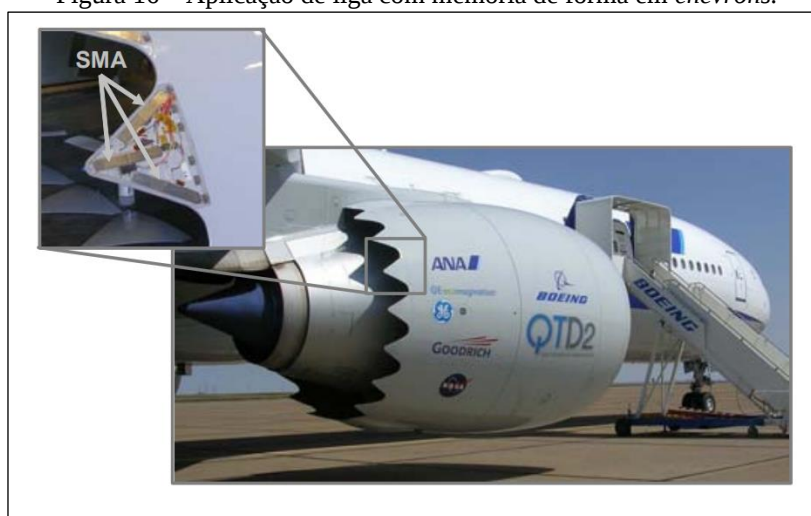
O uso de materiais inteligentes também se destaca em sistemas que requeiram múltiplas funções que seriam desempenhadas por componentes separados e agora podem estar integradas em um mesmo elemento para se realizar, por exemplo, as funções de detecção, controle e atuador (Rao; Srinivasa; Reddy, 2015).

Além disso, a utilização das ligas com efeito memória de forma tem ganhado destaque em aplicações que se desejam boa capacidade de amortecimento, já que o processo de formação

da martensita está relacionado à energia interna do material, o que influencia esse tipo de comportamento (Meyers; Chawla, 2009). Nesse sentido, estruturas inteligentes com controle ativo são possibilidades de aplicações desses materiais (Rao; Srinivasa; Reddy, 2015). Assim, as ligas com efeito memória de forma também se destacam em aplicações de componentes na área da engenharia civil em sistemas de proteção sísmicas, se valendo do comportamento de amortecimento.

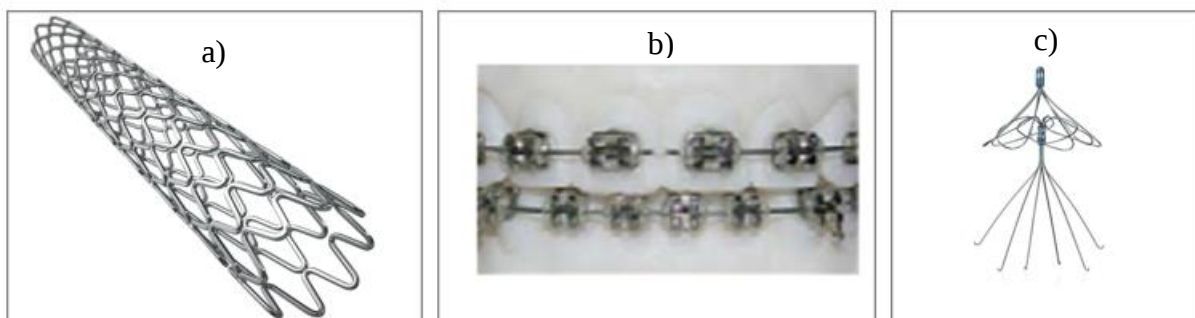
Existem vários mecanismos que podem ser utilizados em aplicações práticas, obtidos a partir das ligas com efeito memória de forma, como os apresentados na Figura 16 e Figura 17. Nesse sentido, é pertinente salientar que cada sistema de liga com memória de forma possui particularidades que devem ser levadas em consideração no desenvolvimento de projetos, como por exemplo, as ligas à base de Ni-Ti que apresentam excelente biocompatibilidade para aplicações biomédicas (Auricchio *et al.*, 2021; Rao; Srinivasa; Reddy, 2015); além do sistema à base de Cu que se destaca pela viabilidade de aplicações em temperaturas mais altas, devido à alta estabilidade térmica (Suresh; Ramamurty, 2007).

Figura 16 – Aplicação de liga com memória de forma em chevrons.



Fonte: Hartl *et al.* (2006)

Figura 17 – Aplicações biomédicas das LMF. (a) Stents, (b) Fios odontológicos e (c) Filtro de Simon



Fonte: Adaptado de Mohd Jani *et al.* (2014)

Em particular, o desenvolvimento de técnicas para melhoria das ligas à base de Cu, tem feito esses materiais se destacarem em diversas aplicações comerciais na forma de atuadores simples e compactos, exercendo uma força de deslocamento, como resultado da mudança de temperatura, além de serem capazes de armazenar energia do carregamento, valendo-se de propriedades da pseudoelasticidade (Kostorz, 2001; Riccio *et al.*, 2021). Segundo Mohd Jani *et al.* (2017), algumas técnicas como criação de geometrias específicas para aumentar a área superficial de contato do componente com memória de forma e o meio, de modo a potencializar a troca térmica e, conseqüentemente, o tempo de resposta ativa, bem como a criação de sistemas forçados para maior taxa de resfriamento do conjunto e otimização do desempenho desses materiais também podem ser empregados.

Estudos recentes, como os desenvolvidos por Dornelas *et al.* (2021) e Ameduri *et al.* (2018) mostram que as aplicações de ligas com efeito memória de forma são uma alternativa viável em substituição à sistemas convencionais, pois se valem de um comportamento ativo em um mecanismo compacto, e cada vez mais com o desenvolvimento de pesquisas consegue-se otimizar as aplicações com maior confiabilidade.

O sistema Cu-Al-Ni destaca-se pela facilidade de fabricação, aliado ao baixo custo de obtenção, frente ao sistema Ni-Ti, por exemplo, sendo considerado materiais promissores de engenharia (Saud *et al.*, 2013). Nesse sentido, pesquisas de biocompatibilidade têm sido desenvolvidas utilizando ligas do sistema Cu-Al-Ni a fim de identificar as limitações e possibilidades de aplicações biomédicas desse grupo, como a realizada por Todorović *et al.* (2014).

### 3.2 ANÁLISES TÉRMICAS

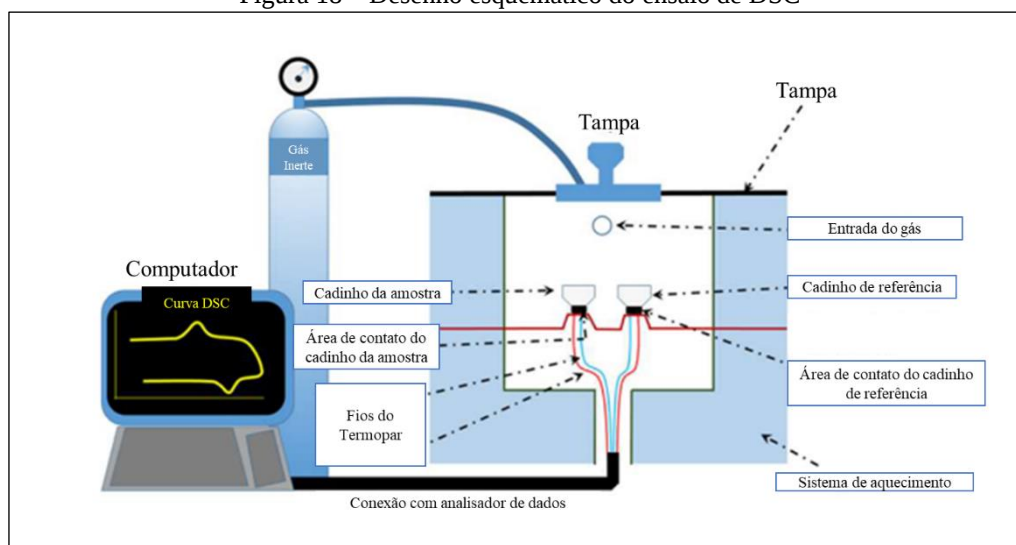
Vários tipos de medições podem ser utilizadas para determinar o comportamento das ligas com efeito memória de forma. No entanto, diversos fenômenos estão relacionados com o meio em que o material está submetido, devido a influência de umidade, temperatura, gás, campo magnético, entre outros. Dessa forma, caracterizar esses materiais mantendo controlado o maior número de variáveis é de extrema importância na avaliação do desempenho dessas ligas. Com isso, a utilização de análises térmicas apresenta-se como alternativa viável de caracterização das LMF, pois utiliza um ambiente com temperatura controlada para identificar as transformações de fase apresentada (Brown, 2004). Nessa vertente, a técnica de calorimetria diferencial exploratória é bastante utilizada para identificação da transformação de fase entre martensita-austenita característica desses materiais. Da mesma forma, a técnica de análise

dinâmico mecânica baseia-se na aplicação de cargas dinâmicas para determinação das propriedades viscoelásticas pertinentes ao efeito memória de forma, com base na resposta do material em um ambiente controlado (Menard, 1999).

### 3.2.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A utilização de calorimetria diferencial exploratória mostra-se como uma das técnicas fundamentais para avaliar o comportamento das ligas com efeito memória de forma, baseado na transformação de fase apresentada por esses materiais, além de identificar propriedades termodinâmicas características (Qader *et al.*, 2020). A identificação dessas propriedades é feita por meio de um equipamento, mostrado esquematicamente na Figura 18, que promove o aquecimento/resfriamento controlado da amostra enquanto se registra o fluxo de calor entre o cadinho que contém a amostra e um cadinho de referência, estando todo o conjunto submetido a um fluxo de gás, com a finalidade de evitar a formação de óxidos durante o ensaio.

Figura 18 – Desenho esquemático do ensaio de DSC



Fonte: Adaptado de Qader *et al.* (2020)

Ao se identificar uma variação no fluxo de calor medido, significa que um evento endo ou exotérmico aconteceu, sendo assim identificada a transformação austenita-martensita e vice-versa, bem como os aspectos de calor relacionados à transformação.

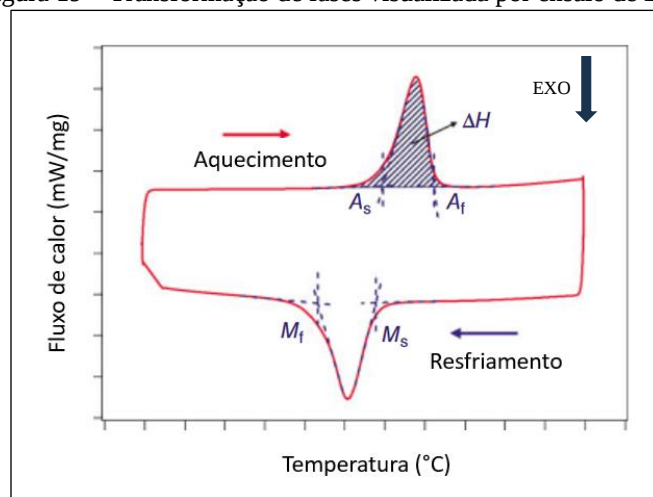
A utilização da técnica de DSC pode ser feita, também, para avaliar efeitos relacionados à alterações físico-químicas no material, como por exemplo fusão, sublimação, decomposição, dentre outros (Ionashiro, 2004). Dessa forma, esses eventos térmicos são avaliados sob a

perspectiva do nível de energia térmica associado ao processo, bem como da temperatura em que eles ocorrem.

A transformação nas ligas com efeito memória de forma pode se dar com a aplicação de carregamento externo, que promove a formação da martensita induzida por tensão. No entanto, o evento térmico da transformação em que não se deu por influência de força mecânica externa aplicada ao material é conhecido como transformação com tensão zero (Elahinia, 2016). Nesse sentido, a técnica de DSC normalmente é aplicada a esses eventos em que a transformação se dá pela influência da temperatura.

A Figura 19 apresenta os picos característicos obtidos num ensaio de DSC para uma liga com efeito memória de forma. No aquecimento, observa-se a presença de um pico que representa o evento endotérmico de transformação da martensita em austenita, conhecido como transformação reversa. No entanto, no resfriamento, observa-se a transformação direta, da austenita para a martensita, marcada por um evento exotérmico. As áreas dos eventos térmicos mostradas no gráfico representam a entalpia de transformação e é conhecida como  $\Delta H$  da transformação (Hatakeyama; Quinn, 2000).

Figura 19 – Transformação de fases visualizada por ensaio de DSC



Autor: Elahinia (2016)

É pertinente salientar que a representação gráfica pode ocorrer de duas formas: a primeira apresenta eventos endotérmicos em forma de picos, como na Figura 19, já a segunda representa os mesmos eventos em forma de vale, sendo assim de extrema importância atentar-se para o referencial adotado no gráfico.

Outro parâmetro fundamental quando se trata de análises térmicas por DSC é a influência da taxa de aquecimento/resfriamento do material durante o ensaio. Taxas de

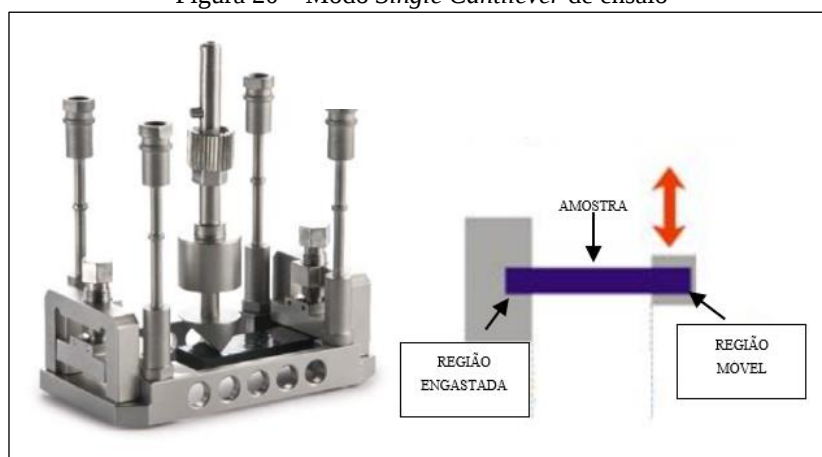
aquecimento muito altas, por exemplo, podem dificultar a identificação dos eventos térmicos devido ao curto tempo em que se passa pela região em questão (Höhne; Hemminger; Flammersheim, 1996). Taxas mantidas em torno de 10 °C/min são bastante usuais para aplicações de ciclagem térmica (Elahinia, 2016).

Além disso, a massa utilizada também mostra-se influente nos resultados obtidos nas caracterizações por DSC, no sentido de que massas muito grandes podem gerar gradiente de temperatura na amostra e acarretar a diminuição na qualidade do sinal obtido (Elahinia, 2016). Dessa forma, as massas e taxas de aquecimento/resfriamento utilizadas devem ser mantidas de forma a se preservar a uniformidade térmica do material em um tempo suficiente para se obter sinais de maior resolução.

### 3.2.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As análises dinâmico mecânicas podem ser realizadas a partir de diversos modos de aplicação de carregamento dinâmico. Essa técnica de caracterização consiste em utilizar um carregamento mecânico associado à uma frequência e amplitude de deformação que pode ser dos mais diversos possíveis (Menard, 1999). Dentre eles, destacam-se os modos de tração, compressão, cisalhamento, torção, flexão biapoada e flexão simplesmente engastada, do inglês *Single Cantilever*, conforme a Figura 20 (Brown, 2004).

Figura 20 – Modo *Single Cantilever* de ensaio

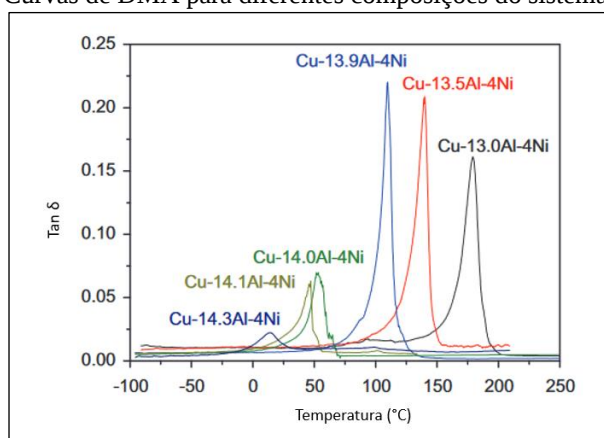


Fonte: Adaptado de Virgolino (2017)

A avaliação do comportamento do material no ensaio de DMA e a determinação das propriedades viscoelásticas se dão pelo nível de atrito interno, também chamado de pico IF, apresentado pela estrutura do material, em função da temperatura e esforços mecânicos

aplicados. Dessa forma, características importantes como a capacidade de amortecimento podem ser determinadas e relacionadas à composição da liga como resultado do tipo de microestrutura formada, conforme observado na Figura 21. A figura analisa o comportamento desses materiais em um estado não isotérmico, e identifica que com o aumento do teor de Al na liga do sistema Cu-XAl-4Ni, se obtém picos de transição, primeiro com maior intensidade e a partir de 14% com menor intensidade, todos eles deslocados para temperaturas mais baixas (Chang, 2011).

Figura 21 – Curvas de DMA para diferentes composições do sistema Cu-XAl-4Ni



Fonte: Traduzido de Chang (2011)

Os percentuais de alumínio influenciam sobretudo no comportamento de amortecimento do material, conforme apresentado pela Figura 21, devido a quantidade de martensita que se transforma e à possível formação de precipitados de caráter bifásico que pode ocorrer (Chang, 2011).

As temperaturas de transformação martensítica apresentadas pelas ligas com efeito memória de forma podem ser determinadas avaliando-se a variação da deformação, que possui alta sensibilidade a pequenas modificações na rigidez apresentada pelo material. Esse tipo de técnica pode ser utilizada em casos em que a transformação martensítica se dá em múltiplos estágios e que as temperaturas de transformação são bastante difíceis de serem identificadas pelas análises de DSC (Chang; Wu, 2013).

A capacidade de amortecimento das ligas com efeito memória de forma ganha interesse frente a outros metais aplicados com esse objetivo, destacando-se como uma das mais altas, o que faz com que esses materiais sejam classificados como alto amortecimento e chamados de *Hidamets* (*high-damping metals*) (Kostorz, 2001). Assim, essa capacidade de amortecimento pode ser medida através da análise de DMA na visualização do comportamento da tan delta

apresentada pelo material, que está associada ao movimento histórico das interfaces na fase martensítica (Nithyanandh; Yogeshwaran; Santosh, 2023).

Outro fenômeno que pode ser observado com a análise dinâmico mecânica é a histerese térmica, que relaciona-se à dissipação de energia durante o processo de transformação de fases apresentado pelas ligas com efeito memória de forma. Assim, o atrito e a dificuldade da movimentação entre as interfaces de transformação, a dissipação de energia durante esse processo, o escorregamento e a presença de diversas variantes das fases transformadoras podem ser classificados como os principais fatores de dissipação de energia e que influenciam no comportamento de histerese apresentado (Elahinia, 2016). Dessa forma, quando o material apresenta variantes favorecidas de martensita, observa-se a diminuição da histerese como resultado da diminuição da energia dissipada entre as diversas variantes, quando presentes.

A  $\tan \delta$  pode ser interpretada como uma relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento apresentado pelo material, que são respectivamente as energias perdidas e armazenadas durante o processo de aplicação de carga dinâmica em uma análise de DMA, e independem da geometria do corpo de prova (Menard, 1999). Dessa forma, o módulo de armazenamento indica o nível de rigidez apresentado pelo material viscoelástico, pois mede a energia armazenada durante o ciclo de carregamento, e o módulo de perda relaciona-se ao comportamento viscoso do material e indica a quantidade de energia perdida sob a forma de calor. Com isso, observa-se que ao se aumentar a temperatura desses materiais em carregamento dinâmico, o módulo de perda aumenta e o módulo de armazenamento diminui, promovendo como resultado, um aumento no valor da  $\tan \delta$  e observando-se a existência de um pico de amortecimento a alta temperatura, como resultado do aumento do movimento cristalográfico na transformação de fase martensítica (Nithyanandh; Yogeshwaran; Santosh, 2023). Vale salientar que nessa situação observa-se um decréscimo no fator de perda à medida que a temperatura inicial da austenita se aproxima, que segundo Nithyanandh, Yogeshwaran e Santosh (2023) se justifica pela fase austenítica apresentar posições fixas para o assentamento dos grãos, o que faz com que se reduza o movimento cristalográfico e atrito interno, tendo como consequência a redução da capacidade de amortecimento da liga.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais que foram aplicados à presente pesquisa serão abordados neste capítulo, desde os processos de preparação dos metais para a fusão à caracterização da liga fabricada. Os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento de cada etapa foram selecionados de forma sistemática e baseados em referenciais teóricos a fim de que se conseguisse avaliar o comportamento e o efeito memória de forma da liga em questão.

### 4.1 SELEÇÃO DA LIGA

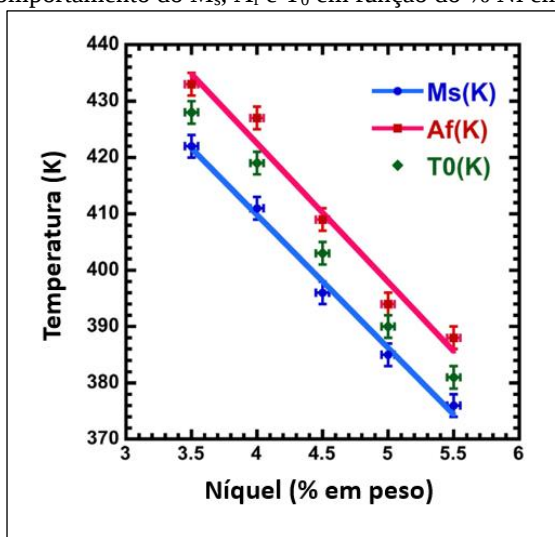
A utilização do sistema Cu-Al-Ni na presente pesquisa se deu pela boa resistência apresentada e pelo bom comportamento de memória de forma, mesmo em regimes a altas temperaturas, próximos dos 200 °C (Lexcelent, 2013). Além disso, a estabilidade térmica desse sistema frente a outros à base de Cobre foi fundamental para seleção dessa liga para ser utilizada (Otsuka; Wayman, 1998).

No entanto, se tratando do comportamento termodinâmico dessas ligas é de fundamental importância que se controle aspectos metalúrgicos a fim de se obter materiais funcionais e que apresentem o efeito memória de forma (Qader *et al.*, 2020). Nesse sentido, a composição da liga e a forma de processamento foi pensada de modo a otimizar as possibilidades de aplicações práticas desses materiais.

Além disso, a utilização de um quarto elemento ao sistema Cu-Al-Ni se justifica pelos ganhos obtidos com o processo de refino de grão, que é essencial nesse sistema para melhorar as propriedades de fadiga e fratura, que são fatores que podem comprometer a utilização desses materiais. Segundo Otsuka e Wayman (1998), isso ocorre devido a concentração de tensões que se acumula nos contornos de grãos maiores. Além disso, segundo Elahinia (2016), a modificação da composição dessas ligas com efeito memória de forma mostra-se como o caminho mais eficaz na modificação das propriedades desses materiais.

Analisar a influência que o alumínio e o níquel exercem no comportamento das ligas do sistema Cu-Al-Ni é de fundamental importância. Nesse sentido, López-Ferreño *et al.* (2020) em estudo de uma liga Cu-Al-Ni, variam a concentração de níquel para identificar os efeitos desse elemento no comportamento da liga em questão e verifica que para as ligas trabalhadas, o aumento do percentual de níquel faz com que as temperaturas de transformação  $M_s$  e  $A_s$ , juntamente com a temperatura de equilíbrio termodinâmico ( $T_0$ ) decresçam, conforme mostrado na Figura 22.

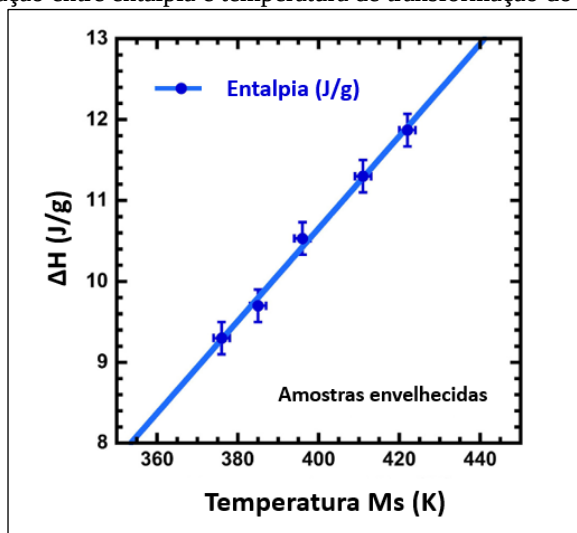
Figura 22 – Comportamento do  $M_s$ ,  $A_f$  e  $T_0$  em função do % Ni em ligas Cu-Al-Ni



Fonte: Traduzido de López-Ferreño *et al.* (2020)

O autor ainda identifica uma relação direta entre entalpias e temperaturas de transformação, mostrada na Figura 23, de forma que ao se reduzir o percentual de Ni, aumenta-se a entalpia de transformação.

Figura 23 – Relação entre entalpia e temperatura de transformação do sistema Cu-Al-Ni



Fonte: Traduzido de López-Ferreño *et al.* (2020)

Na prática, o teor de níquel mais usual devido ao comportamento apresentado é de 4% em peso, já que o excesso de níquel, acima de 5%, induz a formação do precipitado Ni-Al de comportamento frágil (Rodriguez, 1989).

A concentração de alumínio, por sua vez, influencia fortemente no comportamento de resistência mecânica das ligas do sistema Cu-Al-Ni devido ao tipo de martensita formada durante o processo de transformação de fase, apresentado por esses materiais. Dessa forma,

menor teor de Al induz a formação da martensita desordenada do tipo  $\alpha'$  e  $\beta'$ . No entanto, ao aumentar o teor de Al induz-se a formação da martensita  $\gamma'$  e precipitados do tipo  $\gamma_2$ , fazendo com que o comportamento apresentado pelo material seja de maior fragilidade (Guénin, 1996). Nesse sentido, devido às limitações das composições do níquel e do alumínio para o sistema Cu-Al-Ni, a fim de se obter um bom comportamento mecânico, as aplicações práticas desse sistema situam-se principalmente no intervalo de 50 °C a 200 °C.

Dessa forma, os percentuais de alumínio, níquel e a adição de cobalto foram selecionadas com base na literatura de modo a se trabalhar com uma liga que apresente um comportamento mais estável e satisfatório para aplicações gerais.

4.2 PREPARAÇÃO DOS METAIS PARA FUSÃO

Os metais utilizados para fabricação da liga selecionada foram cortados e submetidos ao processo de decapagem mecânica e química, a fim de eliminar contaminantes da superfície dos materiais como carepas e oxidações. Logo após, foram colocados em processo de limpeza por banho ultrassônico durante dez minutos, a fim de se eliminar graxas, oleosidades ou resquícios de sujidade que pudessem estar presentes na superfície do material, seguido de secagem por ventilação forçada.

Na sequência, os materiais foram reduzidos de volume, para facilitar o processo de fusão no cadinho, e pesados em uma balança da marca Mettler Toledo, modelo New Classic ML, com resolução de 0,0001g, para ajustar a massa conforme a Tabela 2 e se obter um total de 10 gramas dos elementos constituintes da liga. A determinação da massa total dos metais pré fusão se deu de forma que o volume final fosse suficiente para se obter corpos de prova com dimensões necessárias para a caracterização da liga quaternária em questão.

| Tabela 2 - Massa dos elementos constituintes das ligas |          |        |        |        |        |           |
|--------------------------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| Liga                                                   | Elemento | Cu (g) | Al (g) | Ni (g) | Co (g) | Total (g) |
|                                                        |          |        |        |        |        |           |
| Cu-13,5%Al-4%Ni-0,5%Co                                 |          | 8,20   | 1,35   | 0,40   | 0,05   | 10        |

Fonte: O Autor (2024)

4.3 PROCESSO DE FUNDIÇÃO

Manter a composição desejada e controlar as propriedades mecânicas por técnicas de fusões convencionais são fatores limitantes na fabricação de ligas com efeito memória de forma

(Li *et al.*, 2006). Desse modo, para a presente pesquisa foi utilizado um forno do fabricante EDG Equipamentos, modelo *Discovery All*, que utiliza o princípio do plasma *skull pull-push* (PSPP) para fabricação da liga. Esse processo de fusão ocorre pela formação de um arco elétrico através de uma diferença de potencial aplicada entre o cadinho e a ponta do eletrodo de tungstênio que percorre toda a geometria do cadinho de cobre, promovendo a fusão e homogeneização da liga. Para isso, o forno em questão utiliza um sistema de vácuo e uma câmara de fusão com atmosfera de argônio. Segundo de Araújo *et al.* (2009), a aplicação de cinco refusões são suficientes para se obter ligas homogêneas. Com isso, para a presente pesquisa foram feitas seis fusões do mesmo material com duração média de 15 segundos, a fim de se obter maior uniformidade química da liga fabricada.

Após a sexta fusão, o metal líquido foi vazado em um molde cilíndrico fabricado em material metálico, obtendo-se uma amostra final com dimensões aproximadas de 25mm de diâmetro e 7 mm de espessura.

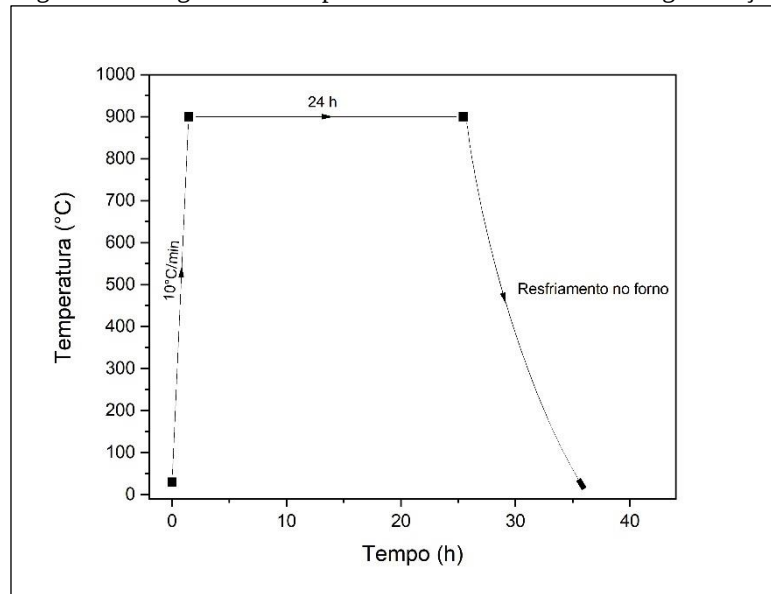
#### 4.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS

A liga fabricada foi tratada termicamente por três processos. Inicialmente, o tratamento térmico de homogeneização, em seguida o processo de betatização, e, por fim, o tratamento de envelhecimento, conforme descrito a seguir.

##### 4.4.1 Homogeneização

A liga bruta de fusão foi homogeneizada em um forno tipo mufla do fabricante EDG Equipamentos, modelo W-One, utilizando um suporte cerâmico, a uma temperatura de 900 °C por 24 h, no domínio da fase  $\beta$ , a fim de obter uma maior dissolução dos átomos de alumínio, níquel e cobalto na matriz de cobre. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min e o resfriamento se deu no próprio forno, conforme mostra a Figura 24.

Figura 24 - Programa de temperatura do tratamento de homogeneização

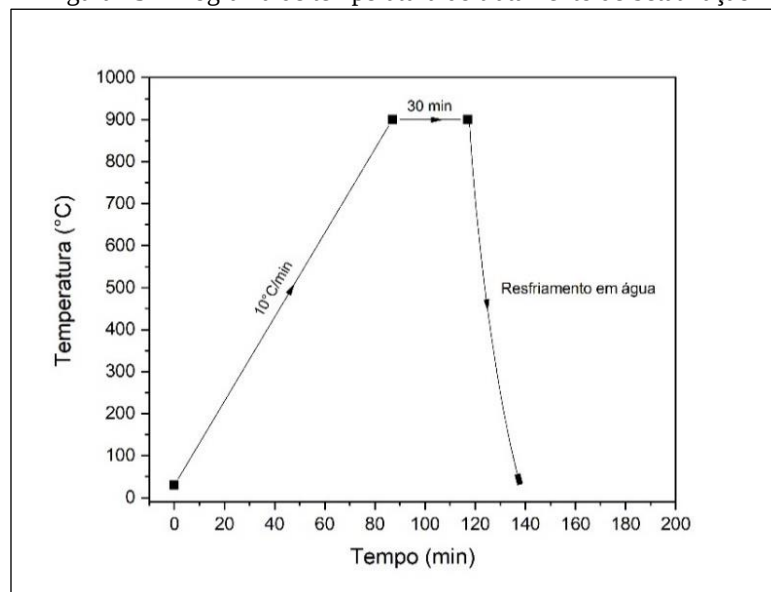


Fonte: O Autor (2024)

#### 4.4.2 Betatização

O tratamento térmico de betatização utilizado consistiu em submeter a amostra a uma temperatura de 900 °C durante 30 minutos, seguido de resfriamento em água à 27 °C para obtenção da martensita no sistema de liga trabalhado, caracterizada por apresentar a reversibilidade de transformação do efeito memória de forma, conforme mostra a Figura 25.

Figura 25 - Programa de temperatura do tratamento de betatização

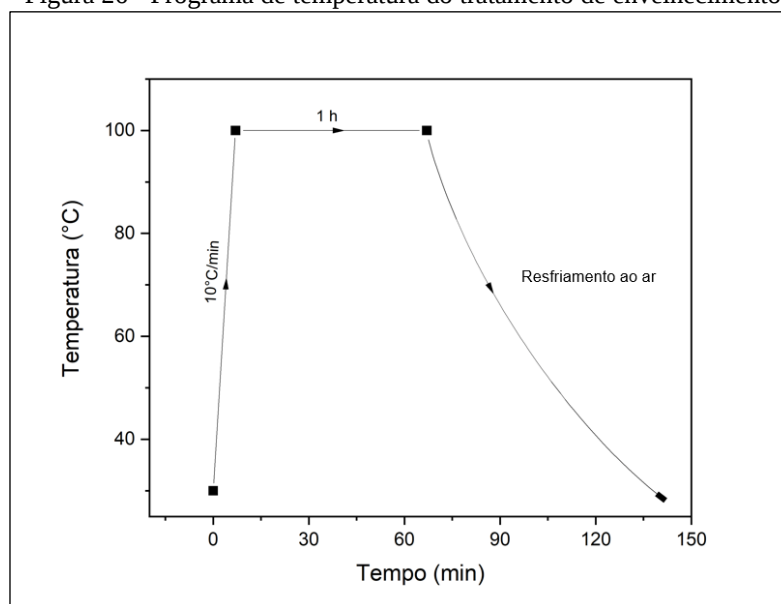


Fonte: O autor

#### 4.4.3 Envelhecimento

As amostras passaram pelo processo de envelhecimento na fase austenítica a fim de eliminar vacâncias provenientes do processo de betatização e, assim, reduzir a possibilidade de ocorrer o fenômeno da estabilização da martensita, que é um limitante à aplicação desses materiais. A temperatura e o tempo de envelhecimento foram baseados nas temperaturas de transformação obtidas para a liga fabricada e o programa de temperatura está representado na Figura 26.

Figura 26 - Programa de temperatura do tratamento de envelhecimento



Fonte: O autor

#### 4.5 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA

Antes do processo de caracterização, a liga foi submetida às etapas de corte e embutimento em resina a frio, atentando para a modificação da temperatura da amostra, como resalta (Elahinia, 2016). Em seguida, foi lixada na sequência de granulometria 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500 e 2000, seguido de polimento com pasta de diamante de 3µm e 1µm, respectivamente.

Como preparação para os ensaios de microscopia, a amostra foi atacada quimicamente com solução de Ácido Clorídrico (HCl), Cloreto Férrico e água durante 10 segundos, para que se obtivesse contraste na micrografia durante o processo de captura de imagens.

## 4.6 CARACTERIZAÇÕES

A seguir, serão abordadas as técnicas de caracterização utilizadas na presente pesquisa.

### 4.6.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A utilização da técnica de fluorescência de raios X foi fundamental para o desenvolvimento da presente pesquisa, pois possibilitou a identificação da composição química dos metais antes do processo de fusão, a fim de que fossem utilizados materiais que apresentassem baixos teores de elementos residuais na composição, além da identificação do nível de elementos residuais presentes na liga após a fabricação.

A amostra passou por ensaios, em triplicatas, que contemplaram três pontos distintos e distribuídos ao longo do material, para além de identificar composição química, validar a homogeneidade da liga analisada. Para aplicação dessa técnica foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-8000 do fabricante *Shimadzu*, presente no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural (CompoLab) do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG).

### 4.6.2 Ensaios calorimétricos por DSC

O ensaio de DSC foi realizado na liga a fim de identificar eventos térmicos de natureza endotérmica e exotérmica apresentados pelo material durante os ciclos de aquecimento/resfriamento que ocorreram entre as temperaturas de 25 °C e 160 °C com uma taxa controlada de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 ml/min. Após o segundo ciclo de aquisição de dados, a amostra foi levada a 600 °C a fim de observar os fenômenos de transição ordem-desordem característicos do sistema trabalhado. Para isso, foi utilizada uma amostra com massa de aproximadamente 40 mg em estado sólido. A fundamentação de se analisar os eventos térmicos que liberem e absorvam calor pela técnica de DSC aplicada à presente pesquisa foi importante para determinar as temperaturas de início e fim das transformações de fases apresentadas pela liga com efeito memória de forma, bem como o nível de entalpia e histerese envolvida na transformação. O ensaio de DSC foi realizado em um equipamento do fabricante *Mettler Toledo*, modelo DSC 823E presente no Laboratório de Materiais Inteligentes (LMI) da UFPE.

#### 4.6.3 Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O comportamento das ligas com efeito memória de forma é altamente dependente do tipo de microestrutura apresentada, como resultado do processo de fabricação utilizando, sendo principalmente influenciado pela composição química e tratamentos termomecânicos aplicados. Com isso, a avaliação microestrutural desses materiais visou identificar a morfologia da martensita, além da presença de possíveis inclusões, porosidades, impurezas, precipitados e segregações (Elahinia, 2016). Para tal, na presente pesquisa foi utilizado um microscópio do fabricante *Olympus*, modelo BX51M, nas ampliações de 50x, 100x e 200x e 500x, situado no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) da UFPE.

A amostra foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, a fim de se obter imagens da microestrutura do material com maior ampliação. Valendo-se da característica de profundidade de foco foi possível obter imagens do relevo de superfície, característico das transformações martensíticas, com ampliações de 1k, 2k, 5k e 10k. Para essa caracterização foi utilizado um microscópio da marca TESCAM modelo Mira 3 localizado no INTM – UFPE.

#### 4.6.4 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi aplicada à amostra em estado sólido na perspectiva da identificação de compostos intermetálicos, das fases presentes na liga fabricada, bem como no acompanhamento do tipo de martensita obtida no material, como resultado do tratamento térmico realizado. Para aplicação dessa técnica foi utilizado um difratômetro de raios X modelo Shimadzu 7000 que opera com radiação Cu-K $\alpha$ . Os parâmetros de análise foram 2 $\theta$  variando entre 20° e 90°, passo de 1°/min com 40 kV e 30 mA. A identificação das fases se deu através da indexação com as microfichas de difração do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

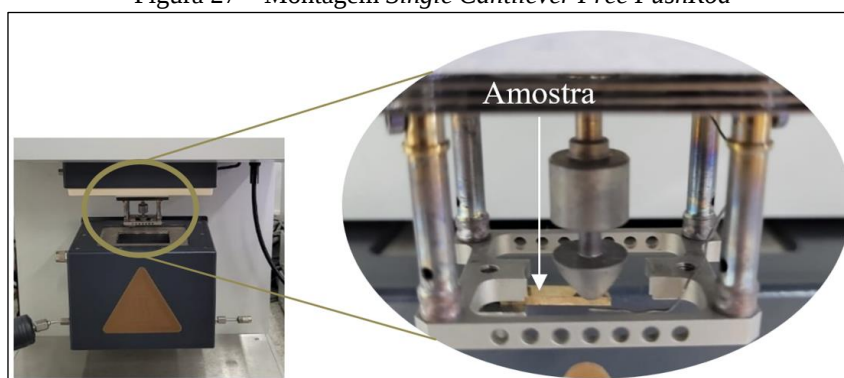
#### 4.6.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura utilizado dispõe da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada que consegue mapear e identificar composições químicas das amostras em locais pontuais. Na presente pesquisa, a técnica foi importante na identificação de possíveis precipitados que se formam na liga e que não puderam ser avaliados pela técnica de fluorescência de raios X utilizada, devido a magnitude desses elementos.

#### 4.6.6 Ensaio Dinâmico Mecânico

Os ensaios de DMA foram realizados em um equipamento do fabricante Netzsch modelo 242 Artemis e tiveram a finalidade de identificar o comportamento viscoelástico da liga fabricada nas fases austenítica e martensítica, bem como acompanhar a variação do módulo de armazenamento, módulo de perda e avaliar o comportamento de rigidez da liga antes, durante e após o processo de transformação de fase. Para a aplicação da técnica de DMA os corpos de prova foram cortados em formato retangulares com dimensões de 20 x 4,3 x 1,9 mm e ensaiados no modo de flexão denominado de *Single Cantilever Free PushRod*, que consiste em engastar o corpo de prova no equipamento e manter a outra extremidade livre, em contato com o aplicador de carga, conforme mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Montagem *Single Cantilever Free PushRod*



Fonte: O Autor (2024)

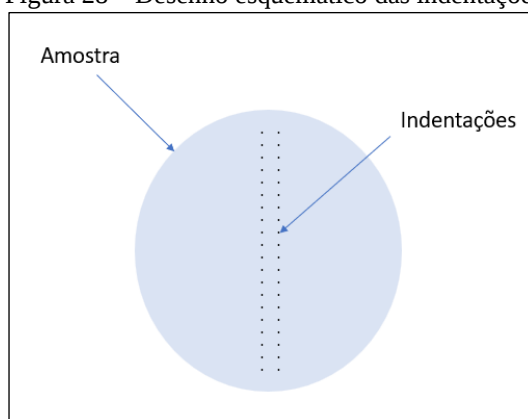
Nessa técnica, o equipamento aplica uma carga dinâmica com frequência controlada promovendo deformação no material, a fim de avaliar a resposta elástica da amostra e, assim, determinar o comportamento da liga à esforços mecânicos em ambiente controlado. A carga de operação de ensaio foi de 4N a uma frequência de 1Hz com temperatura variando entre 50 °C e 160 °C, com uma taxa de 3 °C/min para que se promova uma uniformidade térmica maior do corpo de prova.

#### 4.6.7 Microdureza Vickers (HV)

O ensaio de microdureza *Vickers* (HV) consiste em medir a resistência do material à penetração com base nas medidas de duas diagonais deixadas por um penetrador em formato de pirâmide de base quadrada, quando aplicada uma carga de indentação no material. Para as ligas com memória de forma é de extrema importância saber a temperatura em que está sendo

realizado o ensaio e em que fase o material se encontra, já que os resultados das medições de dureza para esses materiais são influenciados pela fase apresentada no momento da medição. Para a presente pesquisa, foi utilizado um microdurômetro do fabricante EmcoTest, modelo DuraScan G5, localizado no laboratório de microscopia do INTM-UFPE para realização de quarenta indentações igualmente distribuídas a uma distância de 0,5 mm uma das outras, dispostas em duas linhas paralelas com vinte indentações cada, conforme apresentado na Figura 28, utilizando uma carga de 0,3 kgf por 15 segundos.

Figura 28 – Desenho esquemático das indentações



Fonte: O Autor (2024)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão abordados com relação ao estado do material durante a pesquisa, sendo divididos em cinco categorias: metais de partida, liga bruta de fusão, liga homogeneizada, liga betatizada e liga envelhecida.

5.1 METAIS DE PARTIDA

Os materiais utilizados para o processo de fusão foram analisados pela técnica de fluorescência de raios X e apresentaram percentual de composição conforme a Tabela 3, sendo os demais constituintes caracterizados como elementos residuais, devido ao baixo percentual apresentado. Diante disso, pôde-se categorizar os materiais em questão como aptos para a fabricação das ligas com efeito memória de forma, possibilitando um maior controle da composição final.

| Tabela 3 – Composição química dos metais utilizados |          |        |        |        |        |
|-----------------------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|
| Ponto                                               | Elemento | Cu (%) | Al (%) | Ni (%) | Co (%) |
|                                                     |          |        |        |        |        |
| 1                                                   |          | 99,485 | 99,396 | 99,856 | 99,895 |
| 2                                                   |          | 99,290 | 99,400 | 99,067 | 99,801 |
| 3                                                   |          | 99,778 | 99,312 | 99,961 | 99,853 |
| MÉDIA                                               |          | 99,518 | 99,369 | 99,628 | 99,850 |
| DESVIO PADRÃO                                       |          | 0,246  | 0,050  | 0,489  | 0,047  |

Fonte: O Autor (2024)

Os resultados obtidos pelos ensaios, feitos em triplicata ao longo de cada material trabalhado, mostraram-se uniforme em relação ao nível de resíduos, assegurando, assim, a uniformidade de composição dos metais utilizados.

5.2 LIGA BRUTA DE FUSÃO

A composição da liga, pós processo de fusão, é apresentada na Tabela 4. Os resultados evidenciaram uma constância de composição dos elementos Ni e Co na matriz de cobre para todas as regiões em análise. No entanto, o percentual de Al apresentou uma pequena variação

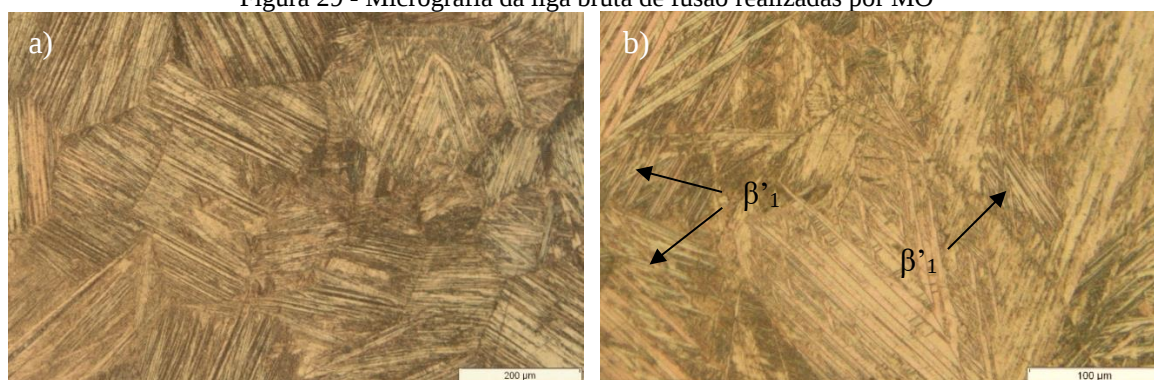
entre os pontos analisados, o que é bastante comum devido ao processo de fabricação utilizado e por se tratar de uma liga bruta de fusão, sendo necessário o tratamento posterior de homogeneização para que esse elemento seja melhor distribuído na matriz de cobre.

| Tabela 4 - Composição química da liga bruta de fusão |          |        |        |        |        |
|------------------------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|
| Ponto                                                | Elemento | Cu (%) | Al (%) | Ni (%) | Co (%) |
|                                                      |          |        |        |        |        |
| 1                                                    |          | 82,12  | 13,20  | 4,00   | 0,51   |
| 2                                                    |          | 82,50  | 12,81  | 4,04   | 0,51   |
| 3                                                    |          | 83,02  | 12,34  | 4,06   | 0,51   |
| 4                                                    |          | 82,27  | 12,89  | 4,04   | 0,53   |
| 5                                                    |          | 82,84  | 12,50  | 4,05   | 0,54   |
| MÉDIA                                                |          | 82,55  | 12,75  | 4,03   | 0,52   |
| DESVIO PADRÃO                                        |          | 0,38   | 0,34   | 0,02   | 0,01   |

Fonte: O Autor (2024)

As micrografias mostradas na Figura 29 evidenciaram que a liga bruta de fusão apresentou uma estrutura martensítica, conforme esperado, devido à rápida solidificação quando o metal líquido é vazado em molde metálico a temperatura substancialmente mais baixa, característico do processo de fusão plasma utilizado. Nas imagens é perceptível os contornos de grão formados entre as morfologias martensíticas obtidas no processo de fabricação.

Figura 29 - Micrografia da liga bruta de fusão realizadas por MO

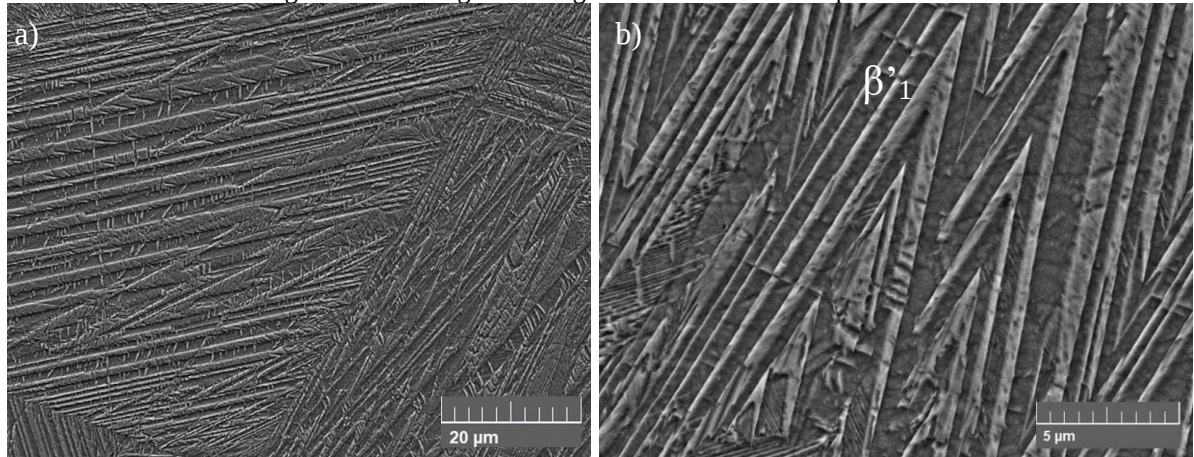


Fonte: O Autor (2024)

As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram o aspecto da martensita formada, conforme a Figura 30 com uma magnitude de ampliação maior que a obtida na microscopia óptica e com a visualização dos relevos de superfície da microestrutura formada. Com isso, foi possível visualizar as agulhas de martensita, bem como o aspecto de zigue-zague

apresentado pelas mesmas. Essas regiões também foram avaliadas pela técnica de EDS para identificar possíveis presença de precipitados formados no material ou concentração de algum elemento constituinte em uma determinada localidade da amostra.

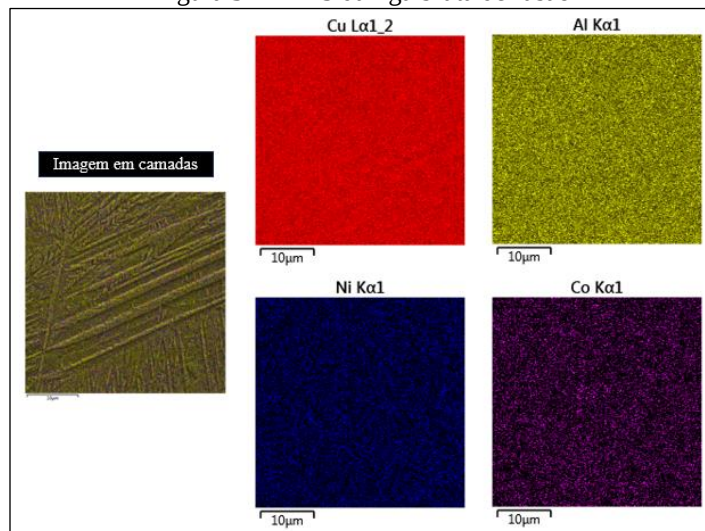
Figura 30 – Micrografia da liga bruta de fusão obtida por MEV



Fonte: O Autor (2024)

Com base na Figura 31, que mostra os resultados da análise química pela técnica de EDS da liga bruta de fusão, percebe-se uma boa distribuição dos elementos ao longo do material, além de mostrar que não existe a presença de pontos em destaque de coloração na imagem da composição de camadas, o que indica a ausência de regiões com concentração demasiadamente diferente das demais e a pressuposição da ausência de precipitados que são passíveis de se formarem no sistema de liga trabalhado. A ausência desses compostos no material, pode ser confirmada com os resultados obtidos nas análises de difração de raios X utilizada.

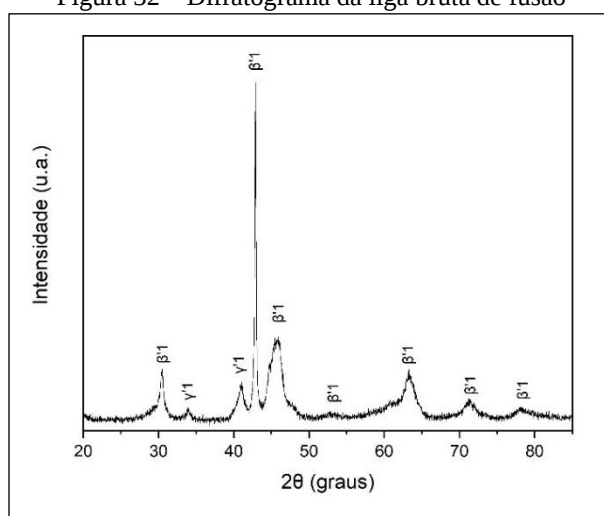
Figura 31 – EDS da liga bruta de fusão



Fonte: O Autor (2024)

A análise dos difratogramas obtidos com a técnica de difração de raios X levou à identificação das fases  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$  presentes na liga bruta de fusão, conforme apresentado na Figura 32, com base nas microfichas cristalográficas da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). De acordo com os padrões de correspondência, a fase  $\beta'_1$  apresentou estrutura ortorrômbica com planos de difração (122), (0018), (128), (1210), (1123), (311), (040) e a fase  $\gamma'_1$  apresentou estrutura hexagonal com planos de difração (200) e (202) em conformidade com os encontrados por (Saud *et al.*, 2015; Wee *et al.*, 2020). Para  $\beta'_1$ , os parâmetros de rede foram:  $a=4,440\text{\AA}$ ,  $b=5,310\text{\AA}$  e  $c=37,860\text{\AA}$ , e para  $\gamma'_1$  foram:  $a=4,494\text{\AA}$ ,  $b=5,189\text{\AA}$  e  $c=46,610\text{\AA}$ .

Figura 32 – Difratograma da liga bruta de fusão

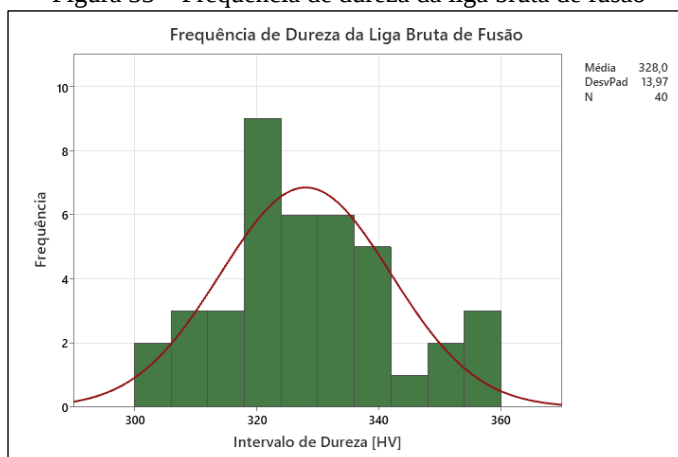


Fonte: O Autor (2024)

Conforme observado por Sampath (2005), ao estudar a liga Cu-31,3%Al-4,3%Ni (% em massa), o autor identificou que nessa situação se formam a martensita com morfologia acicular:  $\beta'_1$  e morfologia autoacomodante:  $\gamma'_1$ . Sendo assim, esses resultados corroboram com as micrografias obtidas por MEV da estrutura martensítica, o que se justifica pelo rápido resfriamento no processo de fusão.

Os resultados de microdureza apresentados pela liga mostraram que no estado bruto de fusão, o desvio padrão associado é baixo, devido à pouca dispersão dos valores obtidos entre os pontos medidos. Isso se deve ao fato de que o material apresenta estrutura martensítica em toda sua região de análise e, embora exista pequena variação de composição química entre regiões da superfície, não é significativa para dispersar consideravelmente a dureza apresentada. O gráfico com os valores obtidos para a liga bruta de fusão relativo às quarenta indentações, bem como a média e o desvio padrão são mostrados na Figura 33.

Figura 33 – Frequência de dureza da liga bruta de fusão



Fonte: O Autor (2024)

### 5.3 LIGA HOMOGENEIZADA

Após o processo do tratamento térmico de homogeneização, a liga passou pela análise de fluorescência de raios X a fim de se avaliar a uniformidade na disposição dos elementos ao longo do material. Com isso, foi possível identificar que o tratamento térmico de homogeneização promoveu uma melhor distribuição dos elementos constituintes, evidenciado pela menor variação entre os pontos analisados com base na composição química, que pode ser identificado pelo menor desvio padrão associado às medições realizadas, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química da liga bruta de fusão

| Ponto         | Elemento |        |        |        |
|---------------|----------|--------|--------|--------|
|               | Cu (%)   | Al (%) | Ni (%) | Co (%) |
| 1             | 82,10    | 13,30  | 4,04   | 0,54   |
| 2             | 81,50    | 13,86  | 4,01   | 0,54   |
| 3             | 82,04    | 13,06  | 4,03   | 0,54   |
| 4             | 82,02    | 13,30  | 4,02   | 0,52   |
| 5             | 81,81    | 13,46  | 4,03   | 0,52   |
| MÉDIA         | 81,89    | 13,40  | 4,03   | 0,53   |
| DESVIO PADRÃO | 0,25     | 0,30   | 0,01   | 0,01   |

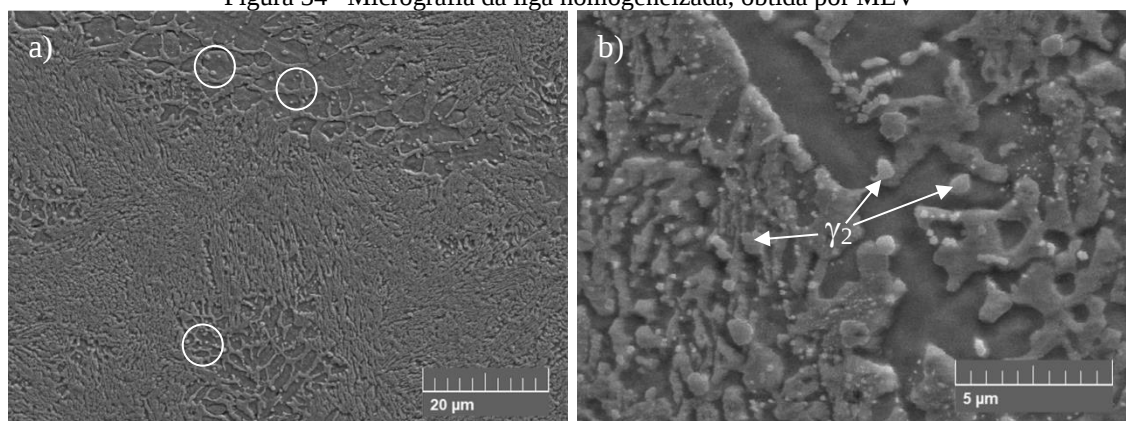
Fonte: O Autor (2024)

Além disso, os percentuais dos elementos apresentaram valores mais próximos dos utilizados no início do processo de fusão. Isso se justifica pelo fato do tempo que o material é

submetido nesse tratamento ser suficiente para que os elementos utilizados se ajustem de modo mais uniforme na matriz de cobre, promovendo menor gradiente de composição química.

A análise micrográfica a partir das imagens obtidas pela técnica de MEV são apresentadas na Figura 34. A partir delas, é possível observar o aparecimento de partículas dispersas ao longo do material, destacadas pelos círculos na Figura 34a. As partículas são compostos intermetálicos que se formaram como resultado do processo isotérmico do tratamento de homogeneização, sendo necessária uma análise química posterior para identificação, bem como um mapeamento por difração de raios X para corroborar com a determinação do composto.

Figura 34 –Micrografia da liga homogeneizada, obtida por MEV

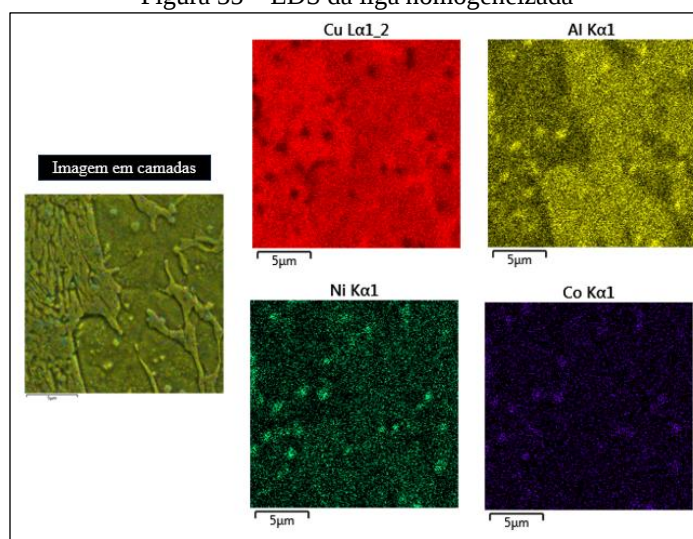


Fonte: O Autor (2024)

Além disso, é perceptível que houve o desaparecimento das morfologias martensíticas, observadas na liga bruta de fusão. Essa observação está atrelada ao modo de resfriamento após o processo de homogeneização que se deu dentro do forno por se caracterizar como um sistema quasi-estável, devido à baixa taxa de resfriamento, atrelado, ainda, ao grande volume do forno utilizado. Segundo Barbosa (2013), ao se resfriar lentamente ligas do sistema Cu-Al partindo-se de altas temperaturas, ocorre a decomposição da fase  $\beta$  em  $\alpha$  e  $\gamma$ .

Com a análise da composição na forma de mapa, pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva, foram obtidos os resultados apresentados na Figura 35.

Figura 35 – EDS da liga homogeneizada

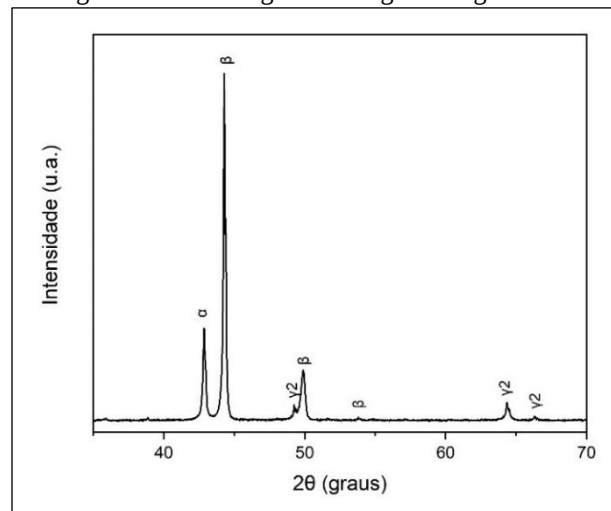


Fonte: O Autor (2024)

A partir da observação da imagem em camadas, é perceptível que as morfologias em destaque apresentam maior concentração de alumínio, níquel e cobalto, o que corrobora com as imagens obtidas pela técnica de MEV em se tratar de composto intermetálico.

A análise do difratograma apresentado na Figura 36 levou à identificação das fases  $\alpha$  com planos de difração (221),  $\beta$  com planos de difração ( $\bar{4}02$ ), (510) e (321) e  $\gamma_2$  com planos de difração (712), (223) e ( $\bar{4}21$ ). De acordo com os padrões de DRX e correspondência com as análises de EDS, identificou-se que  $\gamma_2$  refere-se aos compostos intermetálicos  $\text{Al}_{75}\text{Co}_{22}\text{Ni}_3$ . Segundo Ainul Haidar *et al.* (2018) e Saud *et al.* (2015), a formação desses compostos está relacionada com o percentual de cobalto adicionado ao sistema Cu-Al-Ni, à temperatura de tratamento térmico e ao tempo de isoterma que o material foi submetido durante o tratamento utilizado. Segundo Chang *et al.* (2020) e Wee *et al.* (2020) esses compostos quando presentes promovem o refino de grão da estrutura e modificam a morfologia da martensítica formada, ocorrendo em algumas situações da martensita do tipo  $\gamma'$  não se formar, mesmo em sistemas com percentuais mais altos de alumínio, pois esses compostos reduzem os teores de cobalto e alumínio da matriz da liga e, assim, a transformação se torna do tipo  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ . Além disso, segundo Saud *et al.* (2015), quando se formam em grande percentual, reduzem a mobilidade das interfaces de transformação, o que influencia diretamente no efeito memória de forma e desempenho ativo em aplicações práticas.

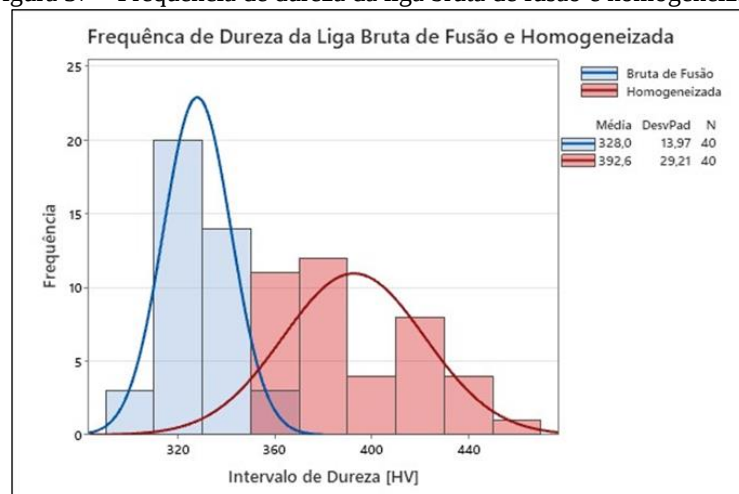
Figura 36 – Difratoograma da liga homogeneizada



Fonte: O Autor (2024)

Nesse sentido, os valores de dureza do material tenderam a aumentar conforme mostrado na Figura 37, pois além do material ser predominantemente de fase β, há a presença substancial de precipitados do tipo  $\gamma_2$ , o que também justifica o aumento da dispersão dos valores medidos. Sampath (2005) em estudo da liga Cu-Al-Ni e adições de outros elementos quaternários como o Ti, Mn e Zr identificou que esses elementos também promoveram o refino de grão em até aproximadamente 60%, e junto a isso foi observado um aumento na dureza do material. Segundo Eist *et al.* (1986), esse fenômeno pode ser atribuído à dificuldade de nucleação e crescimento de grãos pela formação de precipitados finos no material devido à adições desses elementos quaternários.

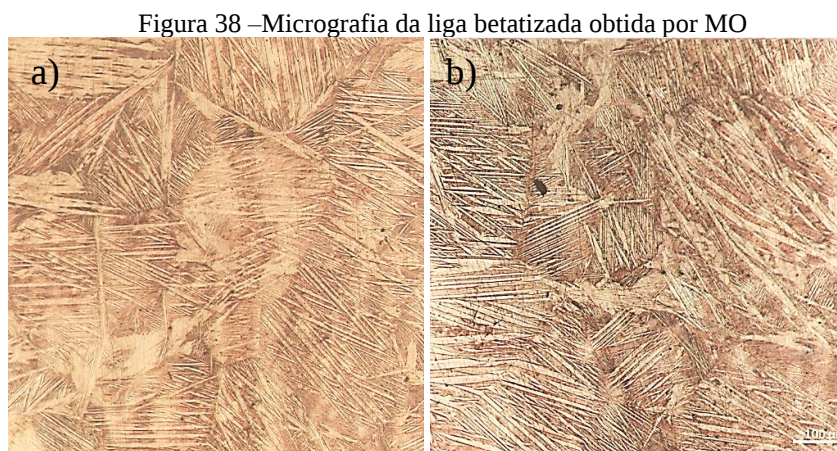
Figura 37 – Frequência de dureza da liga bruta de fusão e homogeneizada



Fonte: O Autor (2024)

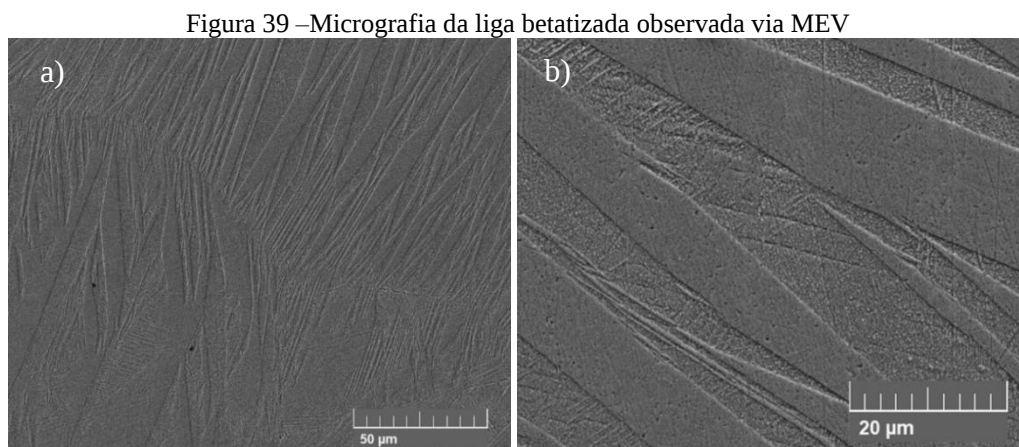
## 5.4 LIGA BETATIZADA

Após o tratamento de betatização a liga apresentou a microestrutura martensítica mostrada na Figura 38. Segundo Chang (2011) e Najah Saud Al-Humairi (2020), no sistema de liga Cu-Al-Ni com percentual em massa de 13,5% de Al, a coexistência da martensita  $\beta'_1$  (18R) e pequenas quantidades de  $\gamma'_1$  (2H) é esperada quando se trabalha com altas taxas de resfriamento. Segundo Sampath (2005), a estabilidade de  $\gamma'_1$  aumenta conforme o teor de Al é adicionado ao sistema.



Fonte: O Autor (2024)

A morfologia das martensitas obtidas foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica e são mostradas na Figura 39.

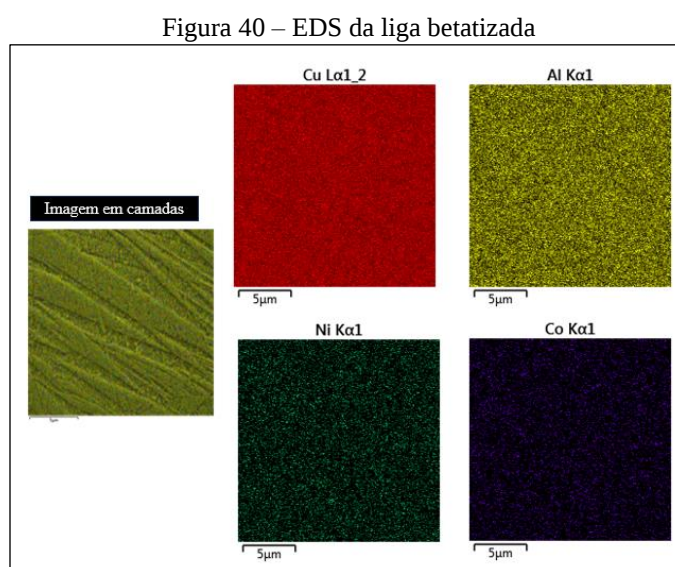


Fonte: O Autor (2024)

Com base nas imagens, é possível observar que as morfologias referentes à  $\gamma_2$  não são mais perceptíveis para a condição betatizada, o que pode indicar uma redução da magnitude

desses compostos, como resultado do tempo em que a amostra ficou submetida em isoterma, o que permitiu a dissolução na matriz do material, antes do rápido resfriamento em água à temperatura ambiente.

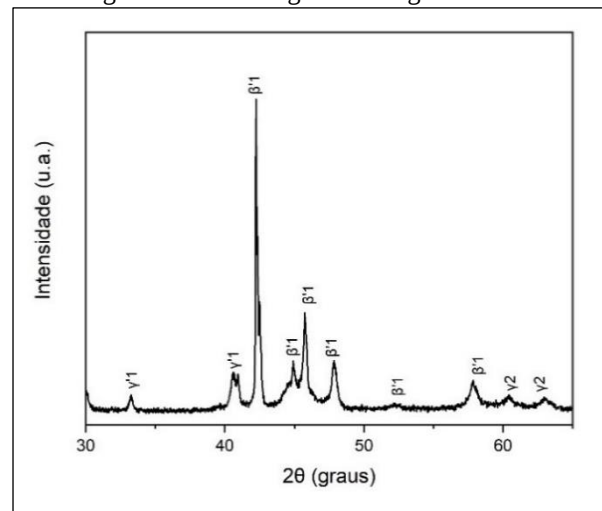
As análises de EDS corroboraram com as micrografias obtidas pela técnica de microscopia, de forma que ao não concentrar tonalidade de coloração na imagem em camadas da Figura 40, pressupõe-se que não houve a formação de grande magnitude de precipitados no material e que os compostos intermetálicos do tipo  $\gamma_2$  identificados na condição homogeneizada foram reduzidos.



Fonte: O Autor (2024)

O difratograma obtido para a condição da liga betatizada, apresentado na Figura 41, está de acordo com os resultados discutidos anteriormente, pois nele se identifica a presença dos picos relativos à  $\beta'_1$ ,  $\gamma'_1$  e  $\gamma_2$  formados. Os planos difratados relativos aos picos obtidos para a fase  $\beta'_1$  são (208), (0018), (128), (1210), (2010) e (1123). Para a fase  $\gamma'_1$ , os planos difratados foram (200) e (202) e para os compostos do tipo  $\gamma_2$ , os planos difratados foram (621) e (712). Segundo Duerig *et al.* (1990), a coexistência de  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$  também foi observada em sistemas com menores percentuais de alumínio como em Cu-13.03Al-4.09Ni.

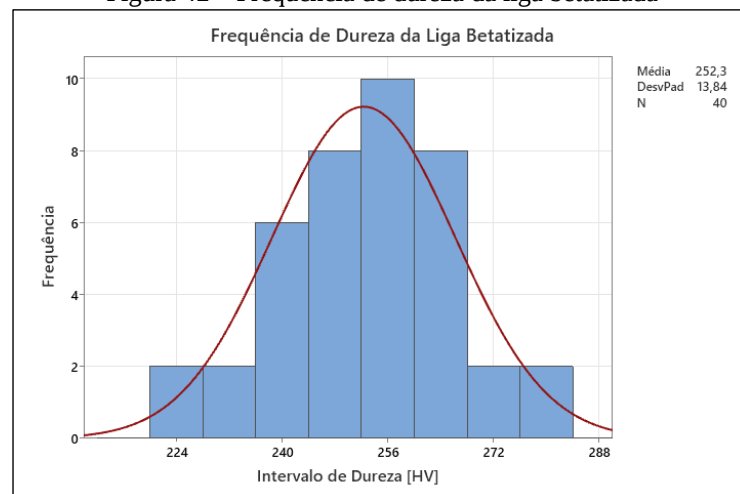
Figura 41 – Difratoograma da liga betatizada



Fonte: O Autor (2024)

Os valores de dureza do material na condição betatizada estão mostrados na Figura 42. Na condição analisada, essa propriedade mecânica foi reduzida devido à estrutura ser martensítica e apresentar menores magnitudes dos compostos do tipo  $\text{Al}_{75}\text{Co}_{22}\text{Ni}_3$ . Os valores de dureza obtidos estão coerentes com os identificados por Saud *et al.* (2015), ao estudar o comportamento de uma liga do mesmo sistema abordado. Ainda, segundo Saud *et al.* (2015), os valores de dureza do material estão estritamente relacionados com o percentual de  $\gamma'_1$  e  $\gamma_2$  formados. O desvio padrão apresentado foi relativamente baixo, o que indica maior uniformidade dessa propriedade mecânica ao longo do material estudado e condiz com a redução dos tamanhos dos compostos intermetálicos.

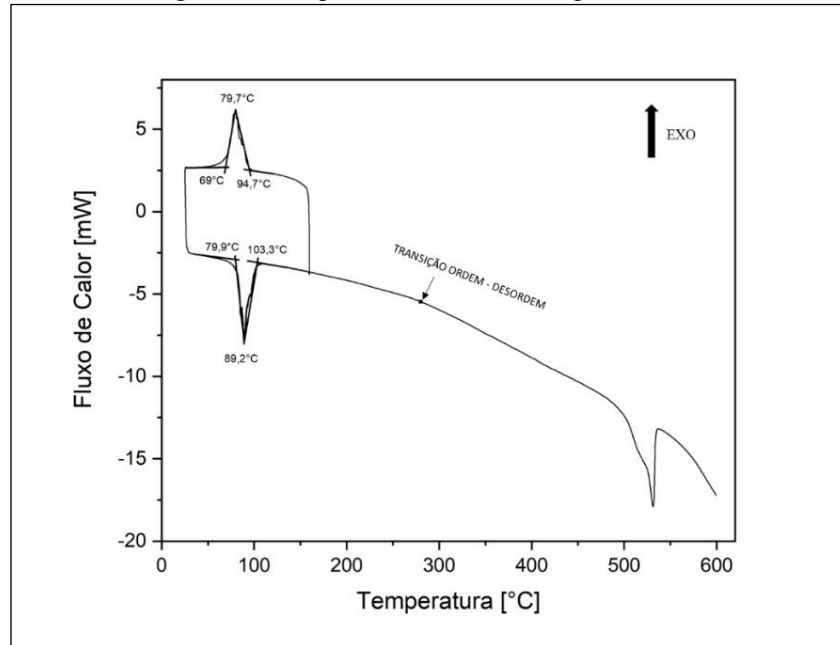
Figura 42 – Frequência de dureza da liga betatizada



Fonte: O Autor (2024)

As propriedades térmicas da transformação identificadas pela técnica de calorimetria diferencial exploratória estão apresentadas na Figura 43.

Figura 43 – Propriedades térmicas da liga betatizada



Fonte: O Autor (2024)

Com base na análise do gráfico, que representa o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento, é possível notar a presença das transformações de fase direta (austenita para martensita) e reversa (martensita para austenita) em forma de eventos térmicos exo e endotérmico, respectivamente, característicos do efeito memória de forma. Desse modo, foi possível identificar as temperaturas, entalpias e histerese relativas à transformação que estão mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Temperaturas críticas, entalpia e histerese de transformação

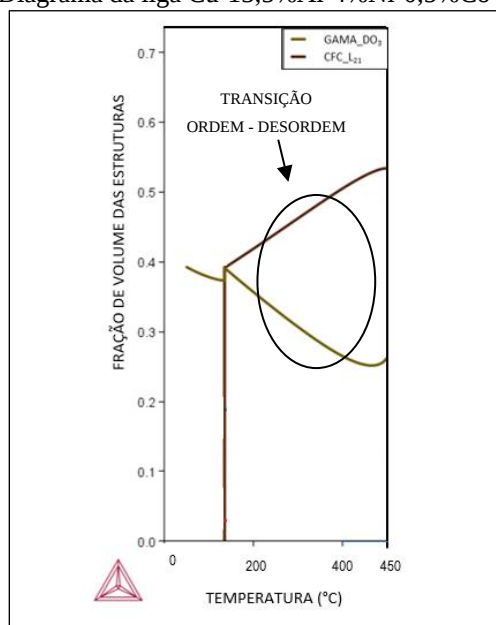
| $A_s$ | $A_f$ | $A_f - A_s$ | $M_s$ | $M_f$ | $M_s - M_f$ | $\Delta H_T$<br>direta<br>(J/g) | $\Delta H_T$<br>reversa<br>(J/g) | Histerese<br>térmica<br>(°C) |
|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| (°C)  | (°C)  | (°C)        | (°C)  | (°C)  | (°C)        |                                 |                                  |                              |
| 79,9  | 103,3 | 23,4        | 94,7  | 69,0  | 25,7        | 8,67                            | 8,35                             | 9,5                          |

Fonte: O Autor (2024)

No terceiro aquecimento do material, que finaliza em 600 °C, mostrado no gráfico de DSC da Figura 43, é possível observar a ocorrência da modificação da inclinação da curva calorimétrica. Ao se analisar a curva de fração volumétrica das estruturas para a liga estudada,

gerada através do software Thermo-Calc (Figura 44), pode-se atribuir esse evento térmico à transição ordem-desordem do tipo L<sub>21</sub>-DO<sub>3</sub>, que se prolonga até próximo de 450 °C, em que os átomos mudam facilmente de posição, também auxiliado pelas lacunas.

Figura 44 – Diagrama da liga Cu-13,5%Al-4%Ni-0,5%Co (% em massa)



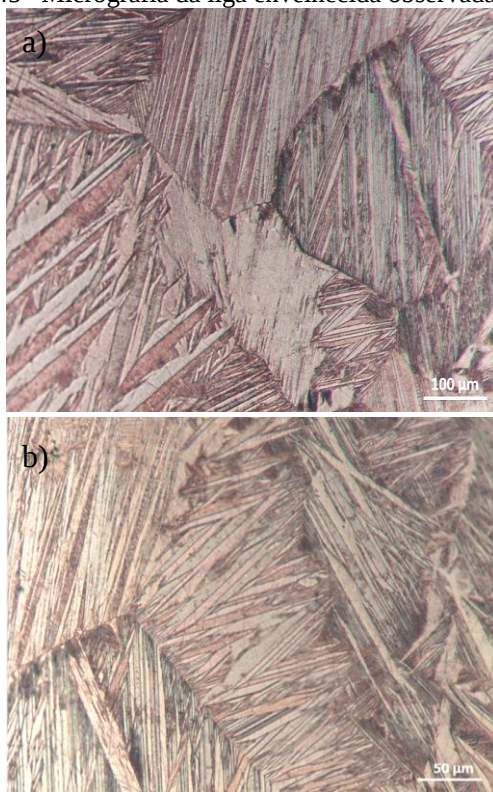
Fonte: O Autor (2024)

Ao chegar próximo de 500 °C, o material entra no domínio da fase  $\beta$  que pode ser visualizada pelo gráfico de DSC. Segundo Sekitani et al. (2016), esse evento térmico é passível de ser observado, pois, devido à alta taxa de resfriamento do material utilizada no tratamento térmico de betatização, não há tempo suficiente para que ocorra a ordenação para o tipo L<sub>21</sub>, sendo, então, observada ao se aquecer posteriormente o material de forma lenta, como ocorreu durante o ensaio de calorimetria.

## 5.5 LIGA ENVELHECIDA

Com base nas análises da liga na condição envelhecida através da técnica de microscopia óptica, foi possível identificar a presença da estrutura martensítica apresentada pelo material, conforme mostrada na Figura 45.

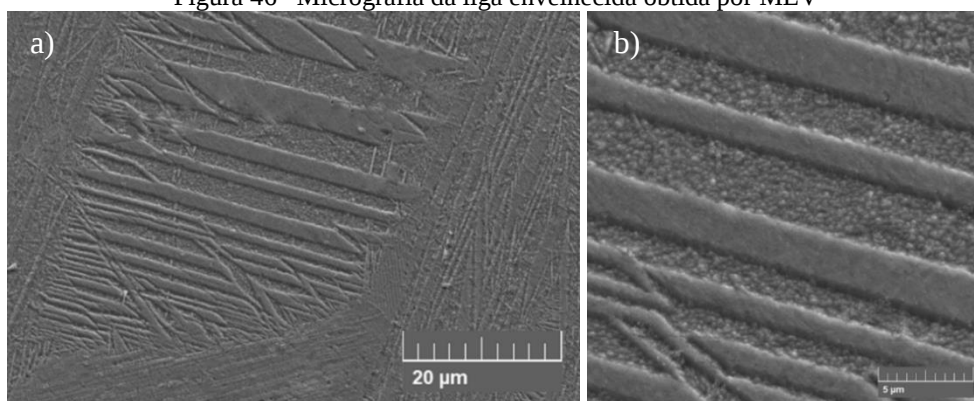
Figura 45 –Micrografia da liga envelhecida observada por MO



Fonte: O Autor (2024)

As imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas pela Figura 46, e a partir delas é possível perceber, com maior ampliação, a morfologia das estruturas martensíticas formadas.

Figura 46 –Micrografia da liga envelhecida obtida por MEV

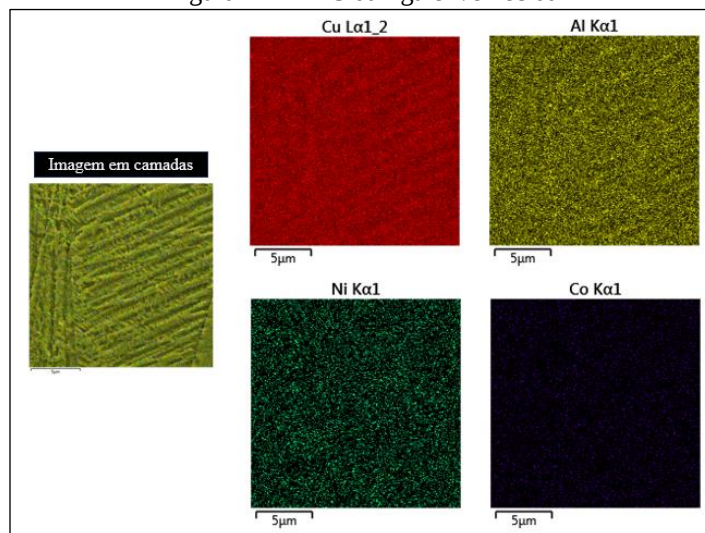


Fonte: O Autor (2024)

A técnica de EDS não foi capaz de identificar os locais de concentração dos precipitados do tipo  $\gamma_2$ , conforme apresentado na Figura 47. Isso provavelmente se deve a forma, tamanho e distribuição desses compostos no material, quando comparado com a liga no estado

homogeneizado, em que a técnica utilizada foi capaz de mapear e identificar a presença desses compostos.

Figura 47 – EDS da liga envelhecida



Fonte: O Autor (2024)

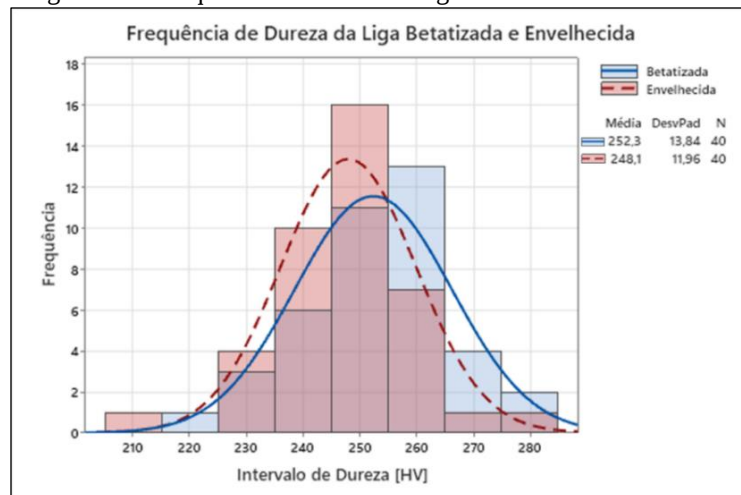
Caso haja a formação desses precipitados em grande quantidade, algumas regiões da matriz do material ficam com concentração abundante de cobre, já que esses elementos são formados majoritariamente por Al, Ni e Co. Segundo Otsuka e Wayman (1998), esse tratamento térmico pode influenciar na formação de novos precipitados, a depender do tempo e temperatura utilizado. Nesse sentido, essa técnica foi importante para identificar que não houve a formação desses compostos em grande magnitude, já que não se observa regiões com alta concentração localizada de cobre, na imagem em camadas no mapeamento, e nem a localização concentrada dos elementos constituintes do precipitado em questão, conforme observado na condição homogeneizada.

Os resultados obtidos no ensaio de microdureza *Vickers* para a condição envelhecida da liga estão apresentados na Figura 48, e mostraram que não houve variação no valor médio quando comparado com a condição betatizada. Além disso, a distribuição do histograma apresentado se manteve com o mesmo perfil e o desvio padrão foi aproximadamente o mesmo entre as duas condições.

Segundo Ainul *et al.* (2018), a temperatura e o tempo de envelhecimento do material influenciam significativamente nos níveis de dureza da liga e resistência à compressão, pois estão diretamente ligados à formação de precipitados. O autor afirma, ainda, no estudo desenvolvido, que devido à formação desses precipitados, o efeito memória de forma também foi comprometido com relação à recuperação da deformação imposta no material. Com base

nisso, e observando os resultados do ensaio de microdureza apresentados, pressupõe-se que não houve formação de um nível elevado desses compostos intermetálicos do tipo  $Al_{75}Co_{22}Ni_3$ , característico do sistema de liga estudado, com o tratamento térmico de envelhecimento utilizado.

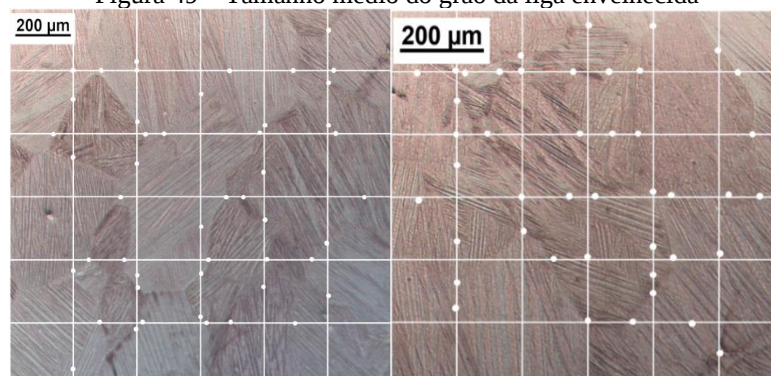
Figura 48 – Frequência de dureza da liga betatizadas e envelhecida



Fonte: O Autor (2024)

A determinação do tamanho médio de grão da liga no estado envelhecido realizado com base na norma ASTM E112-12 em regiões diferentes do material está apresentado na Figura 49. As medições realizadas mostraram que o tamanho médio de grão obtido foi de  $231\ \mu m$ , o que está relacionado com a presença dos compostos intermetálicos finos que dificultam o crescimento dos grãos. Esse resultado pode ser melhor analisado ao se comparar com uma liga de mesma composição analisada por Chang *et al.* (2020), sem adição do elemento quaternário, a qual apresentou tamanho médio de grão de  $300\ \mu m$ , e para o sistema com adição de 1% de cobalto foi obtido um tamanho médio de grão de  $200\ \mu m$ .

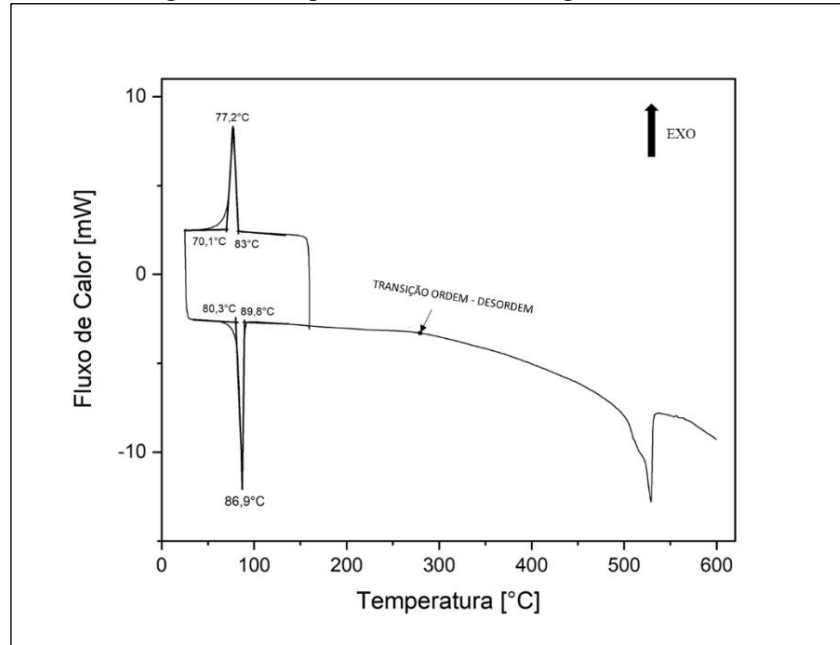
Figura 49 – Tamanho médio do grão da liga envelhecida



Fonte: O Autor (2024)

Os resultados obtidos com o ensaio de DSC para a liga no estado envelhecido estão mostrados na Figura 50 e os valores relativo às temperaturas, entalpias e histerese de transformação são mostrados de forma comparativa com o estado betatizado na Tabela 7.

Figura 50 – Propriedades térmicas da liga envelhecida



Fonte: O Autor (2024)

Com base na análise do gráfico de calorimetria, observa-se a presença dos eventos térmicos relativos às transformações direta e reversa, analogamente à liga no estado betatizado. É importante notar que os valores das temperaturas  $A_s$  obtidas no estado betatizado e envelhecido são as mesmas, dada margem de precisão dos mecanismos utilizados, no entanto a temperatura  $A_f$  da liga envelhecida reduziu em 13,5 °C, o que significa que a formação da austenita para a liga no estado envelhecido ocorre num intervalo de 9,5 °C, já para o estado betatizado essa transformação ocorre em um intervalo de 23,4 °C.

Tabela 7 – Temperaturas críticas, entalpia e histerese de transformação

| Estado      | $A_s$<br>(°C) | $A_f$<br>(°C) | $A_f - A_s$<br>(°C) | $M_s$<br>(°C) | $M_f$<br>(°C) | $M_s - M_f$<br>(°C) | $\Delta H_T$<br>direta<br>(J/g) | $\Delta H_T$<br>revers<br>a (J/g) | Histerese<br>térmica<br>(°C) |
|-------------|---------------|---------------|---------------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Betatizado  | 79,9          | 103,3         | 23,4                | 94,7          | 69,0          | 25,7                | 8,67                            | 8,35                              | 9,5                          |
| Envelhecido | 80,3          | 89,8          | 9,5                 | 83,0          | 70,1          | 12,9                | 8,32                            | 8,14                              | 9,7                          |

Fonte: O Autor (2024)

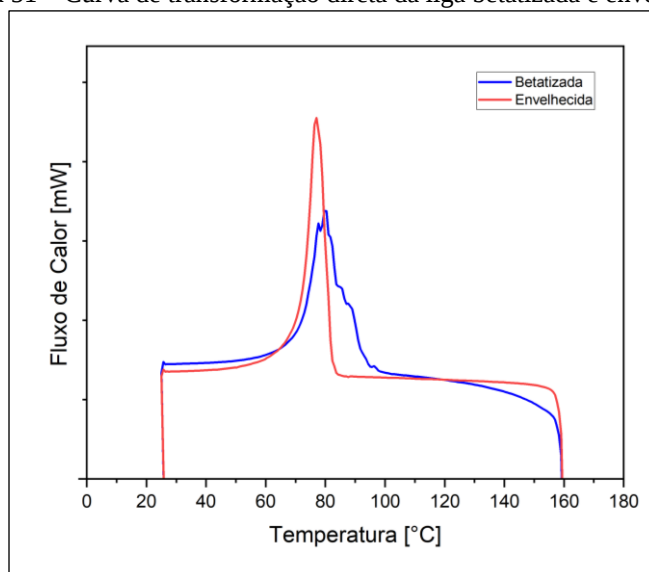
Além disso, é possível observar que as temperaturas  $M_f$  se mantiveram praticamente as mesmas para os dois estados, já a temperatura  $M_s$  da liga envelhecida reduziu em 11,7 °C. Isso significa que o intervalo de temperatura em que ocorre a formação da martensita no estado envelhecido é 12,9 °C e 25,7 °C para o estado betatizado. Ou seja, os eventos de transformação de fase direta e reversa na liga envelhecida ocorrem em um intervalo mais estreito, sem haver aumento de histerese. Esse comportamento provavelmente se deve ao menor nível de lacunas apresentado pela liga no estado envelhecido, o que justifica a redução da amplitude de transformação, e à maior quantidade de ordenação do tipo  $L2_1$  no estado envelhecido, que apresenta posições bem definidas da rede cristalina, o que justifica a diminuição da temperatura  $M_s$ , já que é necessário resfriar mais o material para transformar. Segundo Gonzalez (2002), o envelhecimento na fase austenítica logo após a betatização promove a eliminação de lacunas supersaturadas resultantes do processo de betatização e o aumento do grau de ordem da martensita obtida, o que está diretamente ligado à redução dos efeitos da estabilização.

Desse modo, para aplicações práticas em sistemas sensoriais e atuadores, o comportamento apresentado pela liga no estado envelhecido é mais desejado, pois o material terá uma resposta ativa em uma região menor de variação de temperatura.

Segundo Wee *et al.* (2015) e Chang *et al.* (2020), a formação de maior quantidade de precipitados do tipo  $\gamma_2$  tendem a aumentar as temperaturas de transformação de fase do material, pois está atrelada à restrição de movimento das interfaces entre a fase matriz-produto e das variantes martensíticas. Com isso, pode-se afirmar que não houve formação de novos compostos intermetálicos desse tipo de forma a prejudicar o comportamento ativo da liga, já que as temperaturas de transformação não foram deslocadas para patamares mais altos, corroborando com os resultados de EDS que não identificou a presença desses elementos e os valores de dureza obtidos que se mantiveram no mesmo intervalo que a liga betatizada.

A Figura 51 mostra os perfis calorimétricos da transformação direta da liga no estado betatizado e envelhecido. A partir deles, é possível observar que para a liga no estado betatizado, a transformação ocorre com maior dificuldade, corroborando com os resultados identificados anteriormente. Já no estado envelhecido, o perfil do gráfico obtido é mais uniforme o que deve estar relacionado à ordenação de martensita formada e ao baixo índice de lacunas com relação ao estado betatizado.

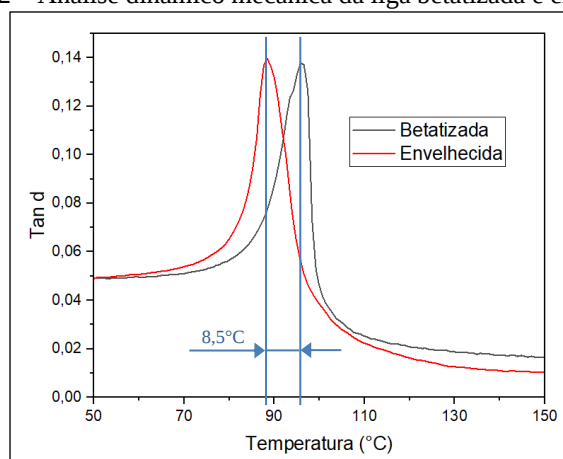
Figura 51 – Curva de transformação direta da liga betatizada e envelhecida



Fonte: O Autor (2024)

Os resultados obtidos com as análises dinâmico mecânicas das ligas nas condições betatizada e envelhecida são apresentadas na Figura 52, de modo comparativo. Esses resultados forneceram informações sobre o comportamento mecânico das ligas em dois diferentes estados de tratamento térmico, visando identificar as modificações nas respostas elásticas quando utilizadas em aplicações práticas.

Figura 52 – Análise dinâmico mecânica da liga betatizada e envelhecida



Fonte: O Autor (2024)

A partir dos dados obtidos pôde-se identificar que não houve variação significativa no comportamento de amortecimento entre as condições analisadas no que se refere à intensidade do pico da tan delta, embora seja perceptível uma diferença de 8,5 °C na temperatura em que ocorre o pico máximo de amortecimento, o que deve ser resultado da menor quantidade de lacunas pós envelhecimento do material e maior grau de ordem do sistema.

## 6 CONCLUSÕES

- A fabricação da liga Cu-13,5%Al-4%Ni-0,5%Co foi bem sucedida pelo método de fusão a plasma no que se refere à obtenção da composição química desejada para o material, sendo o tratamento térmico de homogeneização crucial para obtenção da liga com composição mais uniforme.
- A adição de cobalto como elemento quaternário promoveu a formação de compostos intermetálicos do tipo  $\gamma_2$ , e com isso os grãos apresentaram-se mais refinados.
- A liga no estado bruto de fusão apresentou as fases  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$  como resultado do resfriamento brusco do metal líquido quando vazado em molde ao final do processo de fusão a plasma *Skull Push-Pull* utilizado.
- Não se observou a presença de precipitados do tipo  $\gamma_2$ , característicos ao sistema trabalhado, na amostra bruta de fusão da liga estudada.
- A liga apresentou as transformações direta e reversa, pertencentes ao efeito memória de forma, identificadas pelas caracterizações térmicas e microestruturais utilizadas após o tratamento térmico de betatização, que obteve as fases  $\beta'$ ,  $\gamma'$  e compostos do tipo  $\gamma_2$  à temperatura ambiente.
- A liga apresentou uma transição ordem-desordem do tipo  $L_{21}$ -DO<sub>3</sub>, quando aquecida de forma lenta até 450 °C, como resultado da alta taxa de resfriamento do material no tratamento de betatização.
- O tratamento térmico de envelhecimento durante 1 h na fase austenítica foi eficiente na redução das lacunas provenientes da betatização sem a formação de compostos intermetálicos em níveis prejudiciais ao efeito memória de forma. Além disso, o envelhecimento do material reduziu a amplitude de transformação direta e reversa sem alterações na histerese e entalpias associadas.
- A maior magnitude de compostos intermetálicos apresentado pela liga foi no estado homogeneizado, como efeito do tempo prolongado em isoterma que o material foi submetido nesse tratamento, com influência significativa na propriedade de dureza do material.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os efeitos do cobalto no sistema Cu-Al-Ni em diferentes percentuais para os estados bruto de fusão, homogeneizado, betatizado e envelhecido;
- Realizar o procedimento de treinamento da liga para que se obtenha o efeito memória de forma reversível e avaliar o comportamento mecânico do material pós treinamento;
- Estudar a influência dos meios de resfriamento do tratamento térmico de betatização no processo de transformação de fase;
- Analisar a influência das temperaturas de envelhecimento na fase austenítica do material com relação ao fenômeno da estabilização da martensita;
- Avaliar o comportamento da liga fabricada pelo método de fusão à indução e metalurgia do pó;
- Realizar envelhecimento na fase martensítica a fim de se observar os aspectos relacionados à estabilização da martensita.

## REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, A.; DUBE, R. K. Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 750, p. 235–247, jun. 2018.
- AINUL HAIDAR, M.; SAUD, S. N.; HAMZAH, E. Microstructure, Mechanical Properties, and Shape Memory Effect of Annealed Cu-Al-Ni-xCo Shape Memory Alloys. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 7, n. 1, p. 57–64, fev. 2018.
- ALANEME, K. K.; OKOTETE, E. A. Reconciling viability and cost-effective shape memory alloy options – A review of copper and iron based shape memory metallic systems. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 19, n. 3, p. 1582–1592, set. 2016.
- AMEDURI, S.; BRINDISI, A.; CIMINELLO, M.; CONCILIO, A.; QUARANTA, V.; BRANDIZZI, M. Car Soundproof Improvement through an SMA Adaptive System. **Actuators**, v. 7, n. 4, p. 88, 13 dez. 2018.
- AURICCHIO, F.; BOATTI, E.; CONTI, M.; MARCONI, S. SMA biomedical applications. *Em: Shape Memory Alloy Engineering*. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 627–658.
- BARBOSA, C. **Metais não ferrosos e suas ligas: microestrutura, propriedades e aplicações**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2013.
- BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications**. 2. ed. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2004. v. 1
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais : uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CHANG, L. C.; READ, T. A. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals—The gold-cadmium beta phase. **Journal of Metals**, v. 189, p. 47–52, 1951.
- CHANG, S. H. Influence of chemical composition on the damping characteristics of Cu–Al–Ni shape memory alloys\_Traduzido. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 358–363, fev. 2011.
- CHANG, S. H.; WU, S. K. Determining transformation temperatures of equiatomic TiNi shape memory alloy by dynamic mechanical analysis test. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, p. S241–S244, nov. 2013.
- CHANG, S.-H.; LIAO, B.-S.; GHOLAMI-KERMANSHAHI, M. Effect of Co additions on the damping properties of Cu–Al–Ni shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 847, p. 156560, dez. 2020.
- COTA, A. B. **Transformações de fases em materiais**. 1. ed. Ouro Preto: Do Autor, 2023.
- DAGDELEN, F.; KANCA, M. S.; KOK, M. Effects of Different Quenching Treatments on Thermal Properties and Microstructure in Quaternary Cu-Based HTSMA. **Physics of Metals and Metallography**, v. 120, n. 13, p. 1378–1383, dez. 2019.

- DASGUPTA, R.; JAIN, A. K.; KUMAR, P.; HUSSEIN, S.; PANDEY, A. Effect of alloying constituents on the martensitic phase formation in some Cu-based SMAs. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 3, p. 264–273, jul. 2014.
- DE ARAÚJO, C. J.; GOMES, A. A. C.; SILVA, J. A.; CAVALCANTI, A. J. T.; REIS, R. P. B.; GONZALEZ, C. H. Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push–pull process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 7, p. 3657–3664, abr. 2009.
- DESROCHES, R.; MCCORMICK, J.; DELEMONT, M. Cyclic Properties of Superelastic Shape Memory Alloy Wires and Bars. **Journal of Structural Engineering**, v. 130, n. 1, p. 38–46, jan. 2004.
- DORNELAS, V. M.; OLIVEIRA, S. A.; SAVI, M. A.; PACHECO, P. M. C. L.; DE SOUZA, L. F. G. Fatigue on shape memory alloys: Experimental observations and constitutive modeling. **International Journal of Solids and Structures**, v. 213, p. 1–24, mar. 2021.
- DUERIG, T. W.; STÖCKEL, D.; MELTON, K. N.; WAYMAN, C. M. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. London: Butterworth-Heinemann, 1990.
- EIST, R.; VAN HUMBEECK, J.; MEEUS, M.; DELAEY, L. Grain Refinement During Solidification of  $\beta$ -Cu Based Alloys. **International Journal of Materials Research**, v. 77, n. 7, p. 421–424, 1 jul. 1986.
- ELAHINIA, M. H. **Shape Memory Alloy Actuators: Design, Fabrication, and Experimental Evaluation**. 1. ed. Toledo, OH, USA: Department of Mechanical Engineering, University of Toledo, 2016.
- FERREIRA, R. A. S. **Transformação de Fase: aspectos científicos e morfológicos**. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2002.
- FUNAKUBO, H. **Shape memory alloys**. 1. ed. London: Taylor & Francis Group, 1987.
- GONZALEZ, C. H. **Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre**. França: L'institut National Des Sciences Appliquees De Lyon, abr. 2002.
- GONZALEZ, C. H.; DE ARAÚJO, C. J.; QUADROS, N. F.; GUÉNIN, G.; MORIN, M. Study of martensitic stabilisation under stress in Cu–Al–Be shape memory alloy single crystal. **Materials Science and Engineering A**, v. 378, n. 1–2, p. 253–256, jul. 2004.
- GRENINGER, A. B.; MOORADIAN, V. G. Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-Ti alloys. **AIME Trans**, v. 128, p. 337–369, jan. 1938.
- GUÉNIN, G. **Alliages à mémoire de forme**. França: Ed. Techniques Ingénieur, 1996. v. M530
- HARTL, D.; VOLK, B.; LAGOUDAS, D. C.; CALKINS, F.; MABE, J. **Thermomechanical Characterization and Modeling of Ni60Ti40 SMA for Actuated Chevrons** Aerospace. **Anais... Em: ASME 2006 INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS AND EXPOSITION**. Chicago, Illinois, USA: ASMEDC, 1 jan. 2006 Disponível em:

<<https://asmedigitalcollection.asme.org/IMECE/proceedings/IMECE2006/47659/281/321471>>. Acesso em: 18 fev. 2024

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. 2. ed., repr ed. Chichester Weinheim: Wiley, 2000.

HÖHNE, G.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners**. Berlin: Springer-Verlag, 1996.

IBARRA, A.; JUAN, J. S.; BOCANEGRA, E. H.; NÓ, M. L. Thermo-mechanical characterization of Cu–Al–Ni shape memory alloys elaborated by powder metallurgy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438–440, p. 782–786, nov. 2006.

IONASHIRO, M. **Giolito- Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: GIZ Editorial, 2004.

KNEISSL, A. C.; UNTERWEGER, E.; LOJEN, G.; ANZEL, I. Microstructure and Properties of Shape Memory Alloys. **Microscopy and Microanalysis**, v. 11, n. S02, ago. 2005.

KÖSTER, W.; ZWICKER, U.; MOELLER, K. Mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur Kenntnis des Systems Kupfer-Nickel-Aluminium. **International Journal of Materials Research**, v. 39, n. 8, p. 225–231, 1948.

KOSTORZ, G. (ED.). **Phase transformations in materials**. 1. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2001.

KUDVA, J. N. Overview of the DARPA Smart Wing Project. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 15, n. 4, p. 261–267, abr. 2004.

LEE, E.-S.; AHN, S. Changes in features of invariant plane strain with monoclinic distortion in 18R-type martensitic transformation. **Acta Materialia**, v. 46, n. 12, p. 4357–4368, jul. 1998.

LEXCELLENT, C. **Shape-memory alloys handbook**. EUA: John Wiley & Sons, 2013.

LI, Z.; PAN, Z. Y.; TANG, N.; JIANG, Y. B.; LIU, N.; FANG, M.; ZHENG, F. Cu–Al–Ni–Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 417, n. 1–2, p. 225–229, fev. 2006.

LÓPEZ-FERREÑO, I.; GÓMEZ-CORTÉS, J. F.; BRECZEWSKI, T.; RUIZ-LARREA, I.; NÓ, M. L.; SAN JUAN, J. M. High-temperature shape memory alloys based on the Cu–Al–Ni system: design and thermomechanical characterization. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 9972–9984, set. 2020.

MENARD, K. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**. New York: CRC Press, 1999.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.

MOHD JANI, J.; LEARY, M.; SUBIC, A. Designing shape memory alloy linear actuators: A review. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 28, n. 13, p. 1699–1718, ago. 2017.

MOHD JANI, J.; LEARY, M.; SUBIC, A.; GIBSON, M. A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 56, p. 1078–1113, abr. 2014.

MURRAY, J. L. The aluminium-copper system. **International Metals Reviews**, v. 30, n. 1, p. 211–234, 1985.

NAJAH SAUD AL-HUMAIRI, S. Cu-Based Shape Memory Alloys: Modified Structures and Their Related Properties. *Em*: BASHEER AL-NAIB, U.; VIKRAMAN, D.; KARUPPASAMY, K. (Eds.). . **Recent Advancements in the Metallurgical Engineering and Electrodeposition**. [s.l.] IntechOpen, 2020. .

NAJIB, A. S. M.; SAUD, S. N.; HAMZAH, E. Corrosion Behavior of Cu–Al–Ni–xCo Shape Memory Alloys Coupled with Low-Carbon Steel for Civil Engineering Applications. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 5, n. 2, p. 47, jun. 2019.

NITHYANANDH, G.; YOGESHWARAN, S. K.; SANTOSH, S. Preparation, characterization and dynamic mechanical analysis of CuZnAl shape memory alloys. **Materials Today: Proceedings**, v. 72, p. 2476–2479, 2023.

NNAMCHI, P.; YOUNES, A.; GONZÁLEZ, S. A review on shape memory metallic alloys and their critical stress for twinning. **Intermetallics**, v. 105, p. 61–78, fev. 2019.

OLIVEIRA, C. A. D. N.; GONZALEZ, C. H.; ARAÚJO, C. J. D.; ARAÚJO FILHO, O. O. D.; URTIGA FILHO, S. L. Thermoelastic properties on Cu-Zn-Al shape memory springs. **Materials Research**, v. 13, n. 2, p. 219–223, jun. 2010.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

PELTIER, L.; PERROUD, O.; MOLL, P.; SLOWENSKY, J.; CHARBONNIER, P.; EBERHARDT, A.; HAUTCOEUR, A. Production and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni-Be Shape Memory Alloy Thin Ribbons Using a Cold Co-Rolled Process. **Shape Memory and Superelasticity**, v. 7, n. 2, p. 344–352, jun. 2021.

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

QADER, I. N.; KÖK, M.; DAĞDELEN, F.; ABDULLAH, S. S. The Effect of Different Parameters on Shape Memory Alloys. **Sakarya University Journal of Science**, v. 24, n. 5, p. 892–913, 1 out. 2020.

RAO, A.; SRINIVASA, A. R.; REDDY, J. N. **Design of Shape Memory Alloy (SMA) Actuators**. Cham: Springer International Publishing, 2015.

RECARTE, V.; HURTADO, I.; HERREROS, J.; NÓ, M. L.; JUAN, J. S. Precipitation of the stable phases in Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Scripta Materialia**, v. 34, n. 2, p. 255–260, jan. 1996.

RECARTE, V.; PÉREZ-SÁEZ, R. B.; SAN JUAN, J.; BOCANEGRA, E. H.; NÓ, M. L. Influence of Al and Ni concentration on the Martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape-memory alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 8, p. 2581–2591, ago. 2002.

REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

RICCIO, A.; SELLITTO, A.; AMEDURI, S.; CONCILIO, A.; ARENA, M. Shape memory alloys (SMA) for automotive applications and challenges. *Em: Shape Memory Alloy Engineering*. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 785–808.

RODRIGUEZ, P. **Etude de la fatigue thermique et thermique d'un alliage à mémoire de forme haute température type Cu-Al-Ni**. Villeurbanne, France: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1989.

SAMPATH, V. Studies on the effect of grain refinement and thermal processing on shape memory characteristics of Cu–Al–Ni alloys. **Smart Materials and Structures**, v. 14, n. 5, p. S253–S260, 1 out. 2005.

SAMPATH, V.; GAYATHRI, S. V.; SRINITHI, R. Experimental and theoretical analyses of transformation temperatures of Cu-based shape memory alloys. **Bulletin of Materials Science**, v. 42, n. 5, p. 229, out. 2019.

SANTOS, T. F. DE A. **Atrito Interno em Aços Inoxidáveis Austeníticos contendo Martensita Induzida por Deformação**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.

SAUD, S. N.; ABU BAKAR, T. A.; HAMZAH, E.; IBRAHIM, M. K.; BAHADOR, A. Effect of Quarterly Element Addition of Cobalt on Phase Transformation Characteristics of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46, n. 8, p. 3528–3542, ago. 2015.

SAUD, S. N.; HAMZAH, E.; ABUBAKAR, T.; BAKHSHESHI-RAD, H. R. Thermal aging behavior in Cu–Al–Ni–xCo shape memory alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, n. 2, p. 1273–1284, 2014.

SAUD, S. N.; HAMZAH, E.; ABUBAKAR, T.; FARAHANY, S. Structure-Property Relationship of Cu-Al-Ni-Fe Shape Memory Alloys in Different Quenching Media. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 1, p. 255–261, jan. 2014.

SAUD, S. N.; HAMZAH, E.; ABUBAKAR, T.; FARAHANY, S.; BAKHSHESHI-RAD, H. R. Effects of Quenching Media on Phase Transformation Characteristics and Hardness of Cu-Al-Ni-Co Shape Memory Alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 4, p. 1522–1530, abr. 2015.

SAUD, S. N.; HAMZAH, E.; ASMA ABU BAKAR, T.; HOSSEINIAN, S. R. A Review on Influence of Alloying Elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. **Jurnal Teknologi**, v. 64, n. 1, 10 set. 2013.

SEKITANI DA SILVA, L. C.; GONZALEZ, C. H.; DO NASCIMENTO OLIVEIRA, C. A.; DA SILVA, K. C. A. Influence of Heat Treatment on Martensitic Transformations in Copper-Based Alloys with Shape Memory Effect. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 474–478, ago. 2016.

STALMANS, R.; VAN HUMBEECK, J.; DELAEY, L. The two way memory effect in copper-based shape memory alloys — thermodynamics and mechanisms. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 40, n. 11, p. 2921–2931, nov. 1992.

SURE, G. N.; BROWN, L. C. The Mechanical Properties of Grain Refined  $\beta$ -CuAlNi Strain-Memory Alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 15A, p. 1613–1621, ago. 1984.

SURESH, N.; RAMAMURTY, U. Effect of aging on mechanical behavior of single crystal Cu–Al–Ni shape memory alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 454–455, p. 492–499, abr. 2007.

TODOROVIĆ, A.; RUDOLF, R.; ROMČEVIĆ, N.; ĐORĐEVIĆ, I.; MILOŠEVIĆ, N.; TRIFKOVIĆ, B.; VESELINOVIĆ, V.; ČOLIĆ, M. Biocompatibility evaluation of Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Contemporary Materials**, v. 5, n. 2, 10 out. 2014.

VIRGOLINO, F. S. D. S.; SANTOS, T. F. D. A.; OLIVEIRA, C. A. N.; GONZALEZ, C. H.; SOUSA, G. G. D.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. Evaluation of two-step transformation in Ni-rich titanium-nickel alloys using thermal and internal friction analyses. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, p. e12450, 2019.

VIRGOLINO, F. S. DE S. **COMPORTAMENTO EM FADIGA TERMOMECAÂNICA DE FIOS DE LIGA COM MEMÓRIA DE FORMA Ni-Ti-Cu**. Recife: UFPE, 2017.

WAYMAN, C. M.; DUERIG, T. W. An Introduction to Martensite and Shape Memory. *Em: Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. London: Elsevier, 1990. p. 3–20.

WAYMAN, C. M.; HARRISON, J. D. The origins of the shape memory effect. **JOM**, p. 26–28, set. 1989.

WEE, Y. C.; ABUBAKAR, T.; HAMZAH, E.; N. SAUD, S. PHASE TRANSFORMATION AND MICROSTRUCTURE BEHAVIOUR OF CU-AL-NI SHAPE MEMORY ALLOYS INCORPORATED WITH COBALT ADDITION. **Jurnal Teknologi**, v. 74, n. 10, 21 jun. 2015.

WEE, Y. C.; GHANDVAR, H.; ABU BAKAR, T. A.; HAMZAH, E. Influence of Cobalt Addition on Microstructure and Damping Properties of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. **Materials Science Forum**, v. 1010, p. 34–39, set. 2020.

YILDIZ, K. Effect of aging on structure and shape memory behavior of a Cu-Al-Mn-Ti-C shape memory alloy. **Thermochimica Acta**, v. 693, p. 178760, nov. 2020.