

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

A INFLUENCIA DOS PROC. DE
FUSÃO E DE SOLIDIF. SOBRE
O EFEITO MEM. DE FORMA DE
UMA LIGA DO TIPO Cu-Zn-Al

Guaratinguetá
1995



A INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE FUSÃO E DE SOLIDIFICAÇÃO SOBRE O EFEITO MEMÓRIA DE FORMA DE UMA LIGA DO TIPO Cu-Zn-Al

CARLOS ANTONIO VIEIRA

É A DISSERTAÇÃO PARA O GRUPO DE ESPECIALIDADE EM ENGENHARIA DE METALURGIA E MECÂNICA DE MATERIAIS

"A Influência dos Processos de Fusão e de Solidificação sobre o Efeito Memória de Forma de uma Liga do Tipo Cu-Zn-Al"

CARLOS ANTONIO VIEIRA

36

000264

Prof. Dr. TOMAZ MATEUS FERREIRO

Prof. Dr. CARLOS DE MOURA NETO

UNESP
FACULDADE DE ENGENHARIA
GUARATINGETUBA
1995

Febrero de 1995



1110000264



Atribuição dos Processos de
Atuação de Solidificação sobre o
Estado Mental de Paulo de
Amorim do tipo "Luz"

CELESTE ANTÔNIO VIEIRA

"A INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE FUSÃO E DE SOLIDIFICAÇÃO SOBRE O
EFEITO MEMÓRIA DE FORMA DE UMA LIGA DO TIPO Cu-Zn-Al"

CARLOS ANTONIO VIEIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. ARAILDO LIMA DA SILVA
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

T669-405(043)
V656i

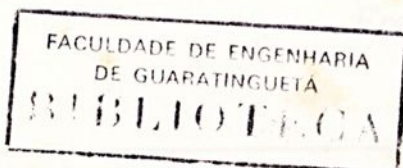

Prof. Dr. AÉLCIO ZANGRANDI
Orientador

000264


Prof. Dr. TOMAZ MANABU HASHIMOTO

264

Prof. Dr. CARLOS DE MOURA NETO



Fevereiro de 1995

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Odair Augusto Filho (*in memoriam*) por ter partido dele a orientação inicial deste trabalho, ao seu incentivo e ao pagamento de que era possível tornar realidade aquilo que acreditava no mesmo. Deus lhe dê a vida.

Ao orientador, Prof. Dr. Alcio Zaki, pela diretrizes e incentivos aos momentos de dificuldades.

Ao Prof. Dr. Herman Nicolas Cornelis Voorward pela sua confiança e apoio no início deste trabalho.

Ao Cid Fernando Fruits Vieira, que não mediu esforços na ajuda para superar as dificuldades durante o desenvolvimento de todo o trabalho.

Ao Eng. Flavio Beneducci pela seu indispensável apoio e atenção para superar todas as dificuldades em condições controladas das ligas em estudos.

Ao Eng. Alexandre Sartori por sua colaboração e apoio técnico nas análises metalográficas e micrográficas.

Ao Sr. Amilton Santos Soares por sua colaboração e apoio técnico nas análises químicas.

Aos técnicos Lenirino Venâncio, Silas Correa, José Augusto Ribeiro e Antônio Eugênio Monteiro Neto por suas prestimosas colaborações.

A Sra. Ana Dinora Rodrigues por sua valiosa ajuda na editoração final do trabalho.
 às Empresas:

Alcan Alumínio do Brasil S.A.

Ketra Universal Soldes Ltda.

Tecnologia São Paulo S.A.

West Iron Souds e Metals Ltda.

QSP - Centrais Elétricas de São Paulo S.A.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Est. de São Paulo - IPT

Ford do Brasil S.A.

Indústria de Oculos Vision S.A.

Witte Martins Gases Industriais S.A.

Pela doação de matéria-prima e apoio técnico, sem os quais não teria sido possível a realização deste trabalho.

E a todos os meus familiares, professores e amigos por sua compreensão e apoio.

DEDICATÓRIA

*À minha esposa
 Maria Cristina e*

*Aos meus filhos
 Frederico, Guilhermê e Lucas*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Odmir Simões Pires (*in memoriam*) por ter partido dele a orientação inicial deste trabalho, pelo seu incentivo e encorajamento de que era possível tornar realidade aquilo que acreditávamos mesmo com toda adversidade.

Ao orientador Prof. Dr. Aécio Zangrandi pelas diretrizes e incentivos nos momentos de dificuldades.

Ao Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorward pela sua confiança e apoio no início deste trabalho.

Ao Cid Fernando Freire Vieira que não mediu esforços na ajuda para transpor as dificuldades durante o desenvolvimento de todo o trabalho.

Ao Eng. Flávio Beneducci pela seu indispensável apoio e atenção para com a fusão e solidificação em condições controladas das ligas em estudos.

Ao Eng. Alexandre Sartori por sua colaboração e apoio técnico nas análises macrográficas e micrográficas.

Ao Sr. Adilson Santos Soares por sua colaboração e apoio técnico nas análises químicas.

Aos técnicos Lamarino Vendramini, Silas Correia, José Arauto Ribeiro e Antonio Eugênio Monteiro Neto por suas prestimosas colaborações.

À Sra. Ana Dinorah Rodrigues por sua valiosa ajuda na editoração final do trabalho.

Às Empresas:

Alcan Alumínio do Brasil S.A

Kestra Universal Soldas Ltda

Termomecânica São Paulo S.A

Weld-Inox Soldas e Metais Ltda

CESP - Centrais Elétricas de São Paulo S.A

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Est. de São Paulo - IPT

Ford do Brasil S.A

Indústria de Óculos Vision S.A

White Martins Gases Industriais S.A

Pela doação de matéria-prima e apoio técnico, sem os quais não seria possível ter chegado ao término deste trabalho.

E a todos os meus familiares, professores e amigos pela paciência e generosidade.

Sumário

Capítulo I - Introdução	1
1.1 Considerações iniciais	1
1.2 Objetivos do trabalho	1
1.3 Justificativa	2
Capítulo II - Aspectos teóricos	3
2.1 Considerações sobre o <i>Efeito Memória de Forma</i>	3
2.2 Teoria cristalográfica formal da maclação	3
2.3 Aspectos cristalográficos da transformação martensítica	6
2.4 Aspectos termodinâmicos da transformação martensítica	8
2.5 Transformação martensítica termoelástica	11
2.5.1 Características gerais	11
2.6 Características estruturais das transformações martensíticas	13
2.6.1 Ligas que apresentam transformações martensíticas termoelásticas	13
2.6.2 Análise da estrutura cristalina na transformação martensítica	13
2.7 Mudança de forma na transformação martensítica	17
2.8 A própria acomodação da deformação na transformação e nucleação da martensita	18
Capítulo III - O <i>Efeito Memória de Forma</i>	20
3.1 Considerações sobre os mecanismos do <i>Efeito Memória de Forma</i>	20
3.2 A origem do <i>Efeito Memória de Forma</i>	21
3.3 A pseudo-elasticidade	22
Capítulo IV - Variáveis e seleção das ligas com <i>Efeito Memória de Forma</i> à base de cobre	25
4.1 Considerações iniciais	25
4.2 Ligas Cu-Al-Ni	25
4.3 Ligas Cu-Zn-Al	27
4.4 Variações nas temperaturas de transformações	29
4.5 O comportamento da deformação	30
4.5.1 Deformação em monocristais	30
4.5.2 Deformação em policristais	31
4.6 A Estabilidade do <i>Efeito Memória de Forma</i> (SME) em ciclos de deformação e ciclos térmicos	33
4.6.1 O efeito do ciclo térmico sobre o SME	33
4.6.2 Efeito do ciclo de deformação sobre o SME	34
4.7 Resistência à fadiga de ligas com <i>Efeito Memória de Forma</i> à base de cobre	36
4.8 Resistência a fratura e ductilidade	38
4.9 Refino de grãos	40

4.10 Efeito do envelhecimento	42
4.10.1 Envelhecimento da fase matriz	42
4.10.2 Envelhecimento da fase martensítica	43

Capítulo V - Procedimento Experimental

5.1 Seleção das ligas a serem estudadas	45
5.2 O equipamento para a fusão das ligas	46
5.3 Matéria-prima usada na fabricação das SMA	48
5.4 Procedimento para a fusão e solidificação à atmosfera ambiente das ligas em estudos	49
5.5 Procedimento para a fusão e solidificação à atmosfera controlada das ligas em estudos	49
5.6 Procedimento de laminação das ligas fundidas	49

Capítulo VI - Resultados

6.1 A primeira série de ligas fundidas	51
6.2 A segunda série de ligas fundidas	51
6.3 A terceira série de ligas fundidas	53
6.4 A quarta série de ligas fundidas	53
6.5 Dureza Vickers das ligas em estudos	55
6.6 Características macrográficas das ligas em estudos	56
6.7 Características micrográficas das ligas em estudos	57
6.8 Características macrográficas das ligas após a laminação	59
6.9 Resultados finais das medidas do <i>Efeito Memória de Forma</i> das ligas	60

Capítulo VII - Discussões

Capítulo VIII - Conclusões

8.1 Propostas para futuros trabalhos	65
--	----

Referências Bibliográficas

Bibliografia Recomendada

Anexo A - Fotos dos equipamentos usados no processo de fabricação das ligas L

Anexo B - Características macrográficas das ligas

Anexo C - Forma final das lâminas produzidas

Ilustrações

Figuras

Figura 2.1	Monocristal submetido a um esforço de cisalhamento	3
Figura 2.2	Planos invariantes K1 e K2	4
Figura 2.3	Identificação dos planos e direções de maclação	4
Figura 2.4	Esquema clássico da maclação	5
Figura 2.5	Distorção de Bain para um reticulado CFC que se transforma em CCC.....	6
Figura 2.6	Natureza do cisalhamento na transformação martensítica de uma liga In-Ta	7
Figura 2.7	A deformação na transformação martensítica.....	7
Figura 2.8	Representação do sistema CFC antes e depois da distorção de Bain	7
Figura 2.9	Sistema CFC simbolizado antes da distorção de Bain	8
Figura 2.10	Diagrama de energia livre	9
Figura 2.11	Forma lenticular da martensita	9
Figura 2.12	Variação da energia livre em função do raio do núcleo da martensita	10
Figura 2.13	Comparação entre as temperaturas de transformações martensíticas não- termoelástica (Fe-Ni) e uma termoelástica (Au-Cd).....	11
Figura 2.14	Curvas resistividade X temperatura para os dois tipos de transforma- ções martensíticas termoelásticas	13
Figura 2.15	Célula unitária da estrutura cristalina e planos da seqüência de empilhamento	14
Figura 2.16	Representação dos três tipos de planos resultantes do deslocamento atômico na transformação martensítica	14
Figura 2.17	Empilhamento de planos alternados da fase martensítica resultantes da seqüência (1) ₃ ou 3 R	14
Figura 2.19	Célula unitária cristalina na fase matriz β_1	15
Figura 2.20	Os seis tipos de planos resultantes do descolamento atômico na transformação martensítica	15
Figura 2.21	Estruturas martensíticas resultantes do empacotamento dos planos{110}. 16	16
Figura 2.22	Representação esquemática da transformação da fase matriz DO ₃	17
Figura 2.23	As quatro direções possíveis de deformação	17
Figura 2.24	Componentes da deformação na transformação martensítica	18
Figura 2.25	Estrutura do diamante grupo II resultante do crescimento das martensitas lado a lado	19
Figura 3.1	Curvas tensão X deformação para um monocristal de uma liga Cu-34, 5Zn-3, 0Sn	20
Figura 3.2	Curva tensão X deformação de uma liga com memória de forma	21
Figura 3.3	Correspondência do reticulado cristalino	22
Figura 3.4	Comportamento das transformações pseudo-elásticas para monocristal de uma liga do tipo Cu-Al-Ni	22
Figura 3.5	Representação esquemática da ocorrência dos efeitos SME e pseudo-elástico em função das tensões e temperatura	23
Figura 3.6	Diagrama tensão X deformação da pseudo-elasticidade	24
Figura 3.7	Estrutura cristalina das martensitas induzidas	24
Figura 4.1	Diagrama de fase de uma liga do tipo Cu-Al-Ni.....	25

Figura 4.2	Diagrama de fases para as ligas Cu-Al.....	26
Figura 4.3	Diagrama de fases para ligas Cu-Al e curva de temperaturas M_i	27
Figura 4.4	Diagrama de fase para as ligas Cu-Zn	28
Figura 4.5	Diagrama de fase para um sistema ternário Cu-Zn-Al	28
Figura 4.6	Relação entre a porcentagem do alumínio e as temperaturas de transformação para uma liga Cu-Al-Ni.....	29
Figura 4.7	Comportamento da deformação em um monocristal da liga tipo Cu-Al-Ni	31
Figura 4.8	Comportamento da deformação em um monocristal da liga tipo Cu-Al-Ni	31
Figura 4.9	Comportamento da deformação de uma liga do tipo Cu-Al-Ni policristalina	32
Figura 4.10	Comportamento da deformação de uma liga do tipo Cu-Zn-Al policristalina	32
Figura 4.11	Relação entre o número de ciclos térmicos (N) e as alterações nas temperaturas de transformações (ΔT) para uma liga do tipo Cu-Zn-Al	33
Figura 4.12	Alterações nas curvas tensão X deformação de um policristal de Cu-Zn-Sn, próprias do ciclo de deformação	34
Figura 4.13	Alterações nas curvas tensão X deformação de um policristal de Cu-Al-Ni, próprias do ciclo de deformação	35
Figura 4.14	Alterações nas curvas tensão X deformação de um monocristal de Cu-Al-Ni, próprias do ciclo de deformação	36
Figura 4.15	Vida em fadiga dos corpos de provas A, B e C	37
Figura 4.16	Curvas tensão X deformação e vida em fadiga para um monocristal de um a liga do tipo Cu-Al-Ni	38
Figura 4.17	Relação entre a temperatura e a deformação de uma liga do tipo Cu-Al-Ni policristalina	39
Figura 4.18	Relação entre as temperaturas de transformações e o tempo de envelhecimento, após tratamento de solubilização seguido por envelhecimento a baixa temperatura	43
Figura 5.1	Relação entre a composição química e a M_i de transformação	45
Figura 5.2	Forno	46
Figura 5.3	Queimador ou tocha	47
Figura 5.4	Suporte do queimador	47
Figura 5.5	Insuflador de ar	48
Figura 5.6	Identificação das amostras	50
Figura 6.1	Macrografias das amostras fundidas e solidificadas à temperatura ambiente e fundidas em forno de indução e solidificadas em atmosfera controlada	56
Figura 6.2	Micrografias de amostras de liga fundida na quarta série	57
Figura 6.3	Micrografias de amostras de liga fundida na terceira série	58
Figura 6.4	Macrografias de amostras das ligas após a laminação	59
Figura 6.5	Representação gráfica da medida do SME (<i>Efeito Memória de Forma</i>)	60
Figura A.1	Forno para fusão (aberto).....	71
Figura A.2	Forno para fusão	71
Figura A.3	Forno pequeno em operação	72

Figura A.4 Insuflador de ar (lado direito)	72
Figura A.5 Insuflador de ar (lado esquerdo)	73
Figura A.6 Queimador resultante do primeiro desenvolvimento (visão traseira)	73
Figura A.7 Queimador resultante do primeiro desenvolvimento (visão frontal)	73
Figura A.8 Queimador resultante do segundo desenvolvimento e atualmente em operação	74
Figura A.9 Lingotes produzidos por fusão à indução e solidificados em atmosfera ambiente	74
Figura A.10 Pontas dos lingotes fundidos e solidificados à atmosfera ambiente	74
Figura A.11 Laminador	75
Figura A.12 Laminador e maçarico de aquecimento	75
Figura B.1 Características macrográficas das ligas L	76
Figura B.2 Características macrográficas das ligas SV	77
Figura C.1 Lâminas da liga 1 fundida e solidificada em atmosfera controlada	78
Figura C.2 Lâminas da liga 1 fundida e solidificada em atmosfera ambiente	78
Figura C.3 Lâminas da liga 2 fundida e solidificada em atmosfera controlada	79
Figura C.4 Lâminas da liga 2 fundida e solidificada em atmosfera ambiente	79
Figura C.5 Lâminas da liga 4 fundida e solidificada em atmosfera controlada	80
Figura C.6 Lâminas da liga 4 fundida e solidificada em atmosfera ambiente	80

Tabelas

Tabela 2.1 Famílias de planos e direções de maclas	5
Tabela 4.1 Efeito de concentração de níquel na temperatura de transformação de uma liga Cu-Al-Ni	29
Tabela 4.2 Efeito do resfriamento e composição sobre temperatura M_i	30
Tabela 4.3 Tipos de deformações ocorridas em cada fase durante os ensaios de fadiga	37
Tabela 5.1 Composição química das ligas	46
Tabela 5.2 Grau de pureza da matéria-prima usada na preparação das ligas SMA	48
Tabela 6.1 Composição química das ligas da primeira série	51
Tabela 6.2 Composição nominal das ligas da segunda série	51
Tabela 6.3 Composição das ligas da segunda série (fundidas)	52
Tabela 6.4 Variações das composições nominais das ligas da segunda série e suas composições finais	52
Tabela 6.5 Composição nominal das ligas fundidas da terceira série	53
Tabela 6.6 Composição nominal das ligas fundidas da quarta série	53
Tabela 6.7 Composição química das ligas obtidas	54
Tabela 6.8 Variações das composições nominais das ligas das terceira e quarta séries em comparação com suas composições finais após serem fundidas	54
Tabela 6.9 Dureza Vickers das amostras obtidas das ligas fundidas e solidificadas nas terceira e quarta séries de fundição	55
Tabela 6.10 Valores medidos do <i>Efeito Memória de Forma</i> das ligas obtidas nas terceira e quarta séries de fundição	60

Resumo

Este trabalho propõe uma análise geral dos processos de fusão e solidificação sobre o *Efeito Memória de Forma* de uma liga do tipo Cu-Zn-Al. Assim, foi necessário em primeira etapa realizar uma revisão bibliográfica sobre: os aspectos teóricos do *Efeito Memória de Forma*, variáveis e seleção de ligas com Memória de Forma.

A fase experimental deste trabalho foi iniciada com o desenvolvimento de um forno com aquecimento proveniente da combustão do gás liquefeito de petróleo.

Foram fundidas e solidificadas as ligas Cu-Zn-Al em atmosfera ambiente, no forno desenvolvido. Outras, com as mesmas composições químicas, foram fundidas e solidificadas em atmosfera controlada em um forno à indução.

Tendo sido produzidas as séries de ligas pelos dois processos adotados (fusão e solidificação a atmosfera ambiente e a atmosfera controlada), foram feitas análises químicas para determinar a influência do processo de fusão sobre a composição química final das mesmas. Em seguida, foram feitas análises micrográficas e macrográficas das amostras das ligas produzidas, caracterizando, assim, o aspecto estrutural proveniente dos dois processos.

As amostras foram laminadas a 800°C, por sucessivos passos, até a espessura de 1,0 mm, e, posteriormente, cortadas com 5,0 mm de largura e 80 mm de comprimento.

Com os corpos de provas preparados, foram feitas as medições do *Efeito Memória de Forma* para todas as ligas em estudos, cuja análise final dos resultados levaram as seguintes conclusões:

- o processo de fusão não interfere sobre o *Efeito Memória de Forma*;
- quando a laminação for realizada a 800°C, as características estruturais resultantes da solidificação devem ser negligenciadas;
- não é possível prever as variações na composição química, sejam quais forem os processos de fusão utilizados na fabricação das ligas;
- desprezando-se todos os problemas individuais que interferem sobre o *Efeito Memória de Forma* e passando a considerá-los todos como uma única condição de contorno, é possível produzir ligas do tipo Cu-Zn-Al que venham a satisfazer aplicações tecnológicas diversas a um baixo custo de produção.

THE INFLUENCE OF THE MELTING AND SOLIDIFICATION PROCESSES ON THE SHAPE MEMORY EFFECT OF THE Cu-Zn-Al ALLOY

Abstract

This work proposes a general analysis of the casting and solidification processes on the Shape Memory Effect of the Cu-Zn-Al alloy. Therefore, it was made necessary at the first moment to develop a bibliographical review on *The Theoretical Aspects of the Shape Memory Effect, Varieties and Selection of Shape Memory Alloys*.

An experimental phase of this work began with the development of a furnace heated by PLG combustion.

Some Cu-Zn-Al alloys were casted and solidified in ambient atmosphere in the above mentioned developed furnace. Others, with the same chemical compositions, were casted and solidified in controlled atmosphere in an induction furnace.

After producing a series of alloys in both adopted processes (casting and solidification at ambient atmosphere and at controlled atmosphere) chemical analysis to determine the influence of the casting process on the final chemical composition were carried out. Afterwards micrograph and macrograph analysis of the sample of the produced alloys were carried out thus determining the structural aspect of the two processes.

The samples were hot rolled at 800°C, by successive steps until reaching a thickness of 1.0 mm, and then, cutted 5.0 mm x 80.0 mm length.

With the samples prepared, the measurement of the S.M.E. for all alloys in study, were done. The final analysis of the results lead to the following conclusions:

- The casting process does not cause interference on the S.M.E.
- When the hot rolling was performed at 800°C, the structural characteristic resulting of the solidification should be neglected.
- It is not possible to determine the variations in the chemical compositions, in casting process used in the alloys fabrication
- Regardless all individuals problems that cause interference on the S.M.E. and considering them all as an unique boundary condition, it is possible to produce Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys that will satisfy several technological applications with a low production cost.

Capítulo I - Introdução

1.1 Considerações Iniciais

O SME (*Efeito Memória de Forma*) foi descoberto no início da década de 50 em ligas Au-Cd. Na década seguinte (1963), o mesmo efeito foi observado em ligas Ti-Ni, onde descortinaram-se as primeiras chances de aplicações práticas do fenômeno, devido, às excelentes propriedades da liga como resistência mecânica, resistência à corrosão e ductilidade. Muitas outras ligas com *Efeito Memória de Forma* foram descobertas mais tarde, tais como : Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Fe₃-Pt, Ni-Al, Ag-Cd e Cu-Sn. No entanto, apenas as ligas à base de cobre apresentaram características que viabilizariam algumas aplicações em substituição às ligas Ti-Ni.

Por volta de 1975, as atenções voltaram-se mais especificamente para as ligas à base de cobre, por causa de suas potencialidades como um novo material funcional. Atualmente, a aplicação das ligas com *Efeito Memória de Forma* tem sido pesquisada em vários campos e o aspecto econômico do seu processamento tem sido um fator importantíssimo na escolha de tais ligas. Esta é a principal razão do crescente interesse pelas ligas à base de cobre, que têm um custo de até dez vezes inferior às ligas de Ti-Ni.

A fabricação de monocristais de ligas à base de cobre, bem como sua aplicação, têm sido freqüentemente citadas e esclarecidas na literatura sobre ligas com *Efeito Memória de Forma*. Entretanto, uma aplicação mais genérica de ligas policristalinas deverá passar pela elucidação dos seguintes itens:

- a) a estabilidade do SME sob deformações repetidas e ciclos térmicos ocorridos durante sua aplicação;
- b) a resistência à fadiga;
- c) a resistência mecânica em geral;
- d) a plasticidade;
- e) o efeito do refino de grãos;
- f) o efeito do envelhecimento;
- g) a interferência da composição química, e
- h) as condições de solidificação.

A análise separada dos itens acima, em razão de sua complexidade, poderá inviabilizar economicamente as aplicações mesmo de ligas à base de cobre.

1.2 Objetivos do Trabalho

Motivado pelos grandes desafios de produzir ligas com *Efeito Memória de Forma* que venham atender às exigências de propriedades necessárias às suas aplicações, este trabalho tem como objetivos propor uma análise geral dos processos de fusão e solidificação sobre o *Efeito Memória de Forma* das ligas Cu-Zn-Al e esclarecer pontos desconhecidos ou discutíveis nos meios acadêmico, científico e tecnológico.

1.3 Justificativa

O trabalho objetiva fundamentalmente analisar os *Efeitos Memória de Forma* de ligas Cu-Zn-Al produzidas pelo mais simples processo de fusão, que é aquele feito por intermédio de um forno com queimador de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), sem atmosfera controlada, com controle de temperatura feito por pirômetro de imersão e seguido de solidificação realizada em atmosfera ambiente, para que possam ser feitas as comparações com os *Efeitos Memória de Forma* de ligas de mesmas composições químicas fundidas em fornos de indução, com fusão e solidificação em atmosfera controlada. A partir desta comparação pretende-se fazer uma classificação de aplicações, as quais muitas vezes são inviabilizadas pelos altos custos de produção.

As ligas produzidas pelos processos em estudos podem ser aplicadas na fabricação de termostatos de controle de equipamentos, termostatos de sistemas contra incêndio, dispositivos de segurança e tantas outras aplicações que estariam disponíveis no mercado como uma opção a mais de projeto.

A análise geral dos fatores que interferem ou até mesmo inibem o *Efeito Memória de Forma* leva a uma primeira conclusão de que tais ligas só podem ser produzidas por processos cujos parâmetros envolvidos sejam todos muito bem controlados e com pequenas variações finais. Tais processos inviabilizariam a grande maioria das aplicações tecnológicas destas ligas, seja pelo alto custo de fabricação, ou até mesmo pela indisponibilidade de recursos técnicos. Este trabalho propõe uma visão mais simplificada e realista sobre a fabricação e aplicação de ligas com efeito memória de forma à base de Cu-Zn.

Existem muitas aplicações do SME que não exigem altas precisões nas temperaturas de transformações para que se tenha um perfeito funcionamento e segurança nas aplicações, como exemplo, pode ser citado um sistema de segurança contra incêndio. O sistema deverá funcionar em toda sua existência um número muito baixo de vezes e, além disto, o alarme deverá ser disparado quando houver o incêndio, o que poderá ocorrer numa ampla faixa de temperatura. Logo, o objetivo básico deste trabalho é desenvolver um processo de fabricação de ligas com *Efeito Memória de Forma* que esteja ao alcance de fundições comuns, compatíveis à realidade brasileira.

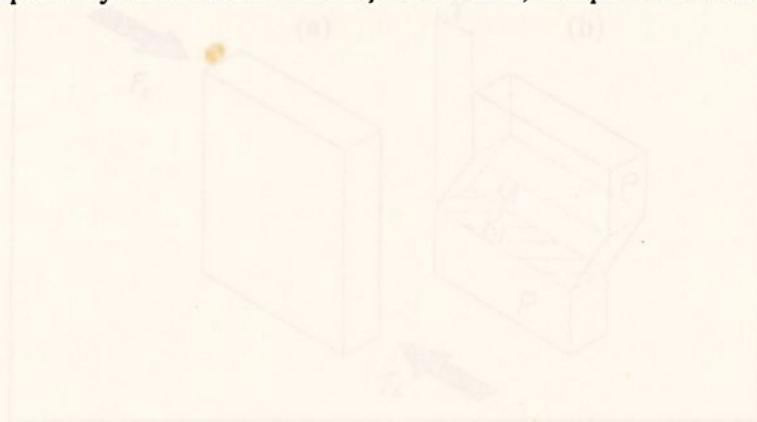


Figura 3.1 Memória de forma e sua origem de alongamento (a) eixos de alongamento e contração.

Conforme a teoria cristalográfica [1], a memória de forma da célula unitária por mais ser isotrópica somente se existirem no cristal três vetores não coplanares e não ortogonais (representativos

Capítulo II - Aspectos Teóricos

2.1 Considerações sobre o Efeito Memória de Forma

O entendimento do mecanismo do *Efeito Memória de Forma* (SME) deverá passar pelo entendimento das transformações martensíticas.

As transformações martensíticas podem ser analisadas a partir da semelhança com as reações de maclação. Nos dois casos, átomos de um volume cristalino finito da fase matriz se realinham em novos reticulados cristalinos:

Maclação: o realinhamento reproduz a mesma estrutura cristalina da fase matriz, porém com uma nova orientação.

Martensita: as plaquetas de martensita são produzidas por uma orientação e um novo reticulado cristalino a partir da estrutura matriz.

As reações martensíticas e de maclação levam a fase matriz adjacente a uma distorção, devido a uma variação de volume do material transformado. As mudanças de forma são bastante semelhantes, tanto na maclação quanto nas transformações martensíticas, o que levam ambas a tomarem formas similares ao formato de pequenas lentes.

2.2 Teoria Cristalográfica Formal da Maclação

A teoria cristalográfica formal da maclação, resumida por **Cahn** *apud* [1], faz-se necessária para posterior entendimento das transformações martensíticas.

Supondo um monocristal sujeito a um esforço de cisalhamento, a sua forma final será caracterizada pelo surgimento de uma macla numa deformação por cisalhamento γ .

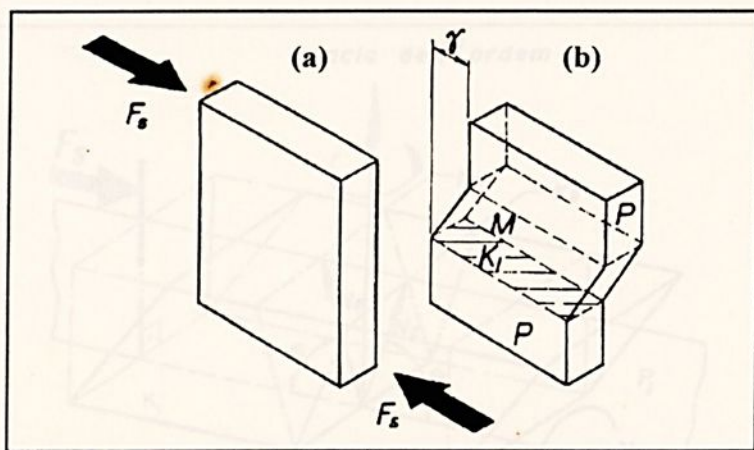


Figura 2.1 Monocristal submetido a um esforço de cisalhamento: (a) antes do esforço e (b) após o esforço.

Conforme a teoria cristalográfica [1], o tamanho e a forma da célula unitária permanecerão inalterados somente se existirem no cristal três vetores não coplanares e racionais (representados

por seus **índices de Miller**), que tenham os mesmos comprimentos e os mesmos ângulos mútuos após o cisalhamento, condições estas necessárias para a obtenção dos planos invariantes.

Na **Figura 2.2**, pode-se observar que apenas dois planos continuam não distorcidos, os planos K_1 e K_2 , pois os comprimentos e os seus ângulos permanecem os mesmos antes e depois da deformação.

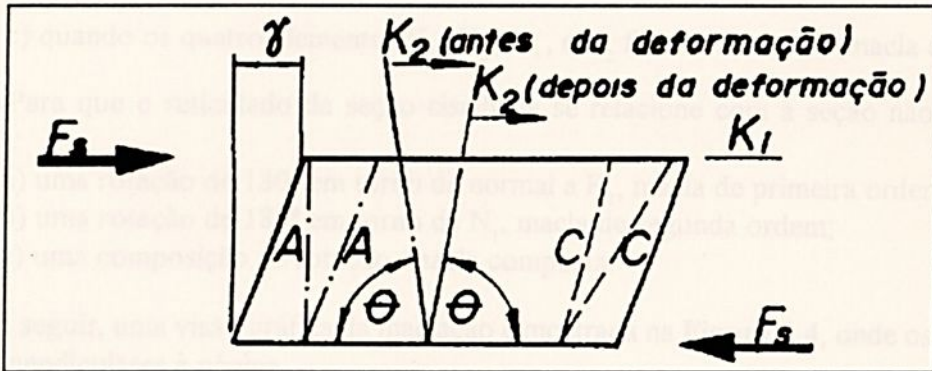


Figura 2.2 Planos invariantes K_1 e K_2 .

Assim, será designado por K_1 o plano de maclação e por K_2 o segundo plano não distorcido, que intercepta K_1 em uma linha perpendicular à direção do cisalhamento e que faz ângulos iguais com o plano K_1 antes e depois do cisalhamento. Será designado *Plano de Cisalhamento* o plano perpendicular a K_1 e que contém a direção de cisalhamento.

A interseção do plano de cisalhamento com o segundo plano não distorcido K_2 também é uma direção importante e será representada por N_2 . A interseção entre o plano de cisalhamento e o plano de maclação K_1 é também importante por ser a única direção no plano K_1 que faz o mesmo ângulo arbitrário com K_2 , antes e depois do cisalhamento. A direção perpendicular à interseção entre K_1 e K_2 será chamada de N_1 .

A **Figura 2.3** identifica as notações planares e de direções adotadas.

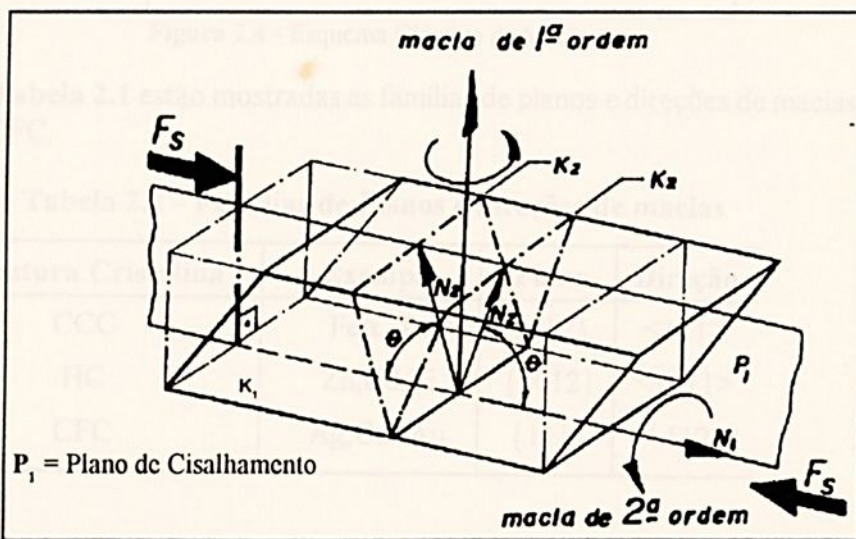


Figura 2.3 - Identificação dos planos e direções de maclação.

Conclui-se que existem três maneiras nas quais o reticulado cristalino permanece inalterado, onde é mantido sua estrutura simétrica.

- quando K_1 for um plano racional e N_2 uma direção racional, (macla de primeira ordem);
- quando K_2 for um plano racional e N_2 uma direção racional, (macla de segunda ordem);
- quando os quatro elementos K_1 , K_2 , N_1 , e N_2 forem racionais, (macla composta).

Para que o reticulado da seção cisalhada se relacione com a seção não cisalhada é necessário:

- uma rotação de 180° em torno da normal a K_1 , macla de primeira ordem;
- uma rotação de 180° em torno de N_1 , macla de segunda ordem;
- uma composição de rotação, macla composta.

A seguir, uma visão gráfica da maclação é mostrada na **Figura 2.4**, onde os planos K_1 e K_2 são perpendiculares à página.

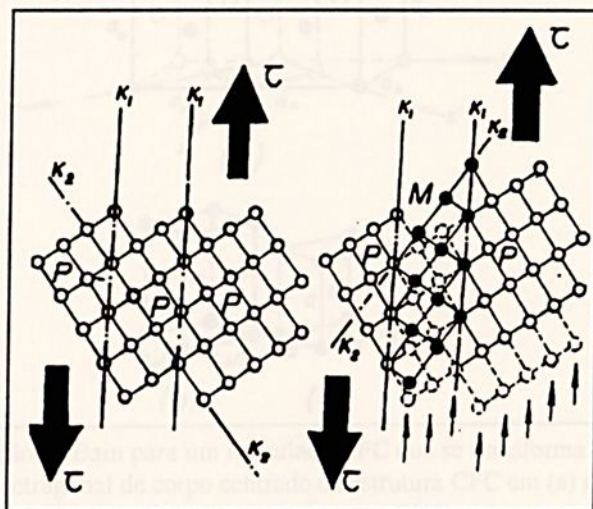


Figura 2.4 - Esquema Clássico da Maclação.

Na **Tabela 2.1** estão mostradas as famílias de planos e direções de maclas das estruturas CCC, HC e CFC.

Tabela 2.1 - Famílias de Planos e direções de maclas

Estrutura Cristalina	Exemplo	Plano	Direção
CCC	Fe α , Ta	{112}	<111>
HC	Zn, Cd, Ti	{10 $\bar{1}$ 2}	< $\bar{1}$ 011>
CFC	Ag, Cu < Au	{111}	<112>

2.3 Aspectos Cristalográficos da Transformação Martensítica

A natureza dos movimentos atômicos individuais que ocorrem na região que constitui a interface da fase martensítica com a fase matriz não é conhecida.

Wechsler, Lieberman e Read *apud* [1] mostraram que as características cristalográficas das transformações martensíticas podem ser explicadas completamente em termos das três deformações básicas: Distorção de Bain, Cisalhamento e Rotação.

Distorção de Bain. Forma o reticulado da martensita a partir do reticulado da fase matriz, mas em geral, não produz um plano não distorcido que possa ser associado ao plano de hábito da deformação. O modelo da distorção de Bain está mostrado na Figura 2.5.

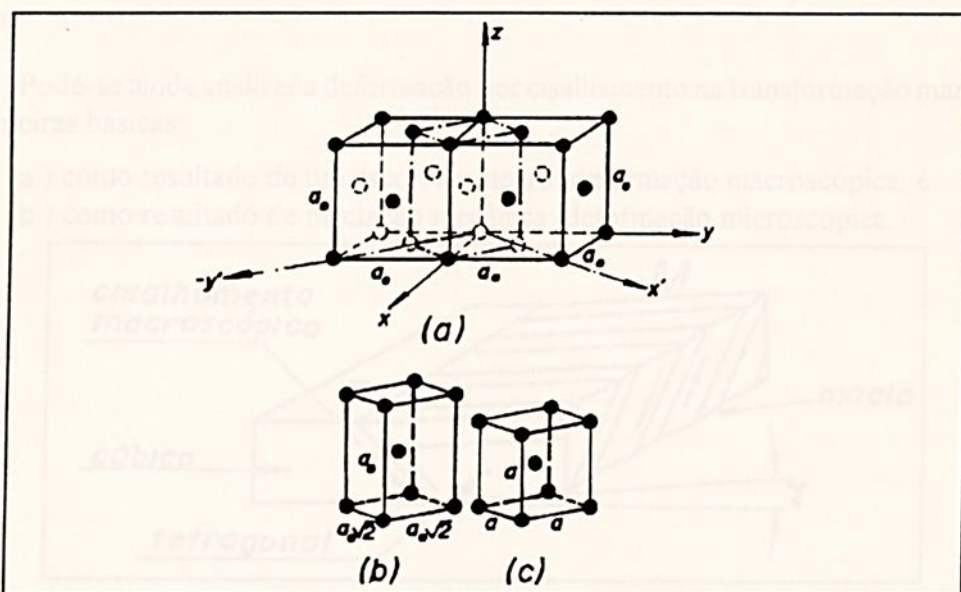


Figura 2.5 Distorção de Bain para um reticulado CFC que se transforma em CCC. A célula tetragonal de corpo centrado da estrutura CFC em (a) e sozinha em (b). A distorção de Bain converte (b) em (c) [1].

Deformação por cisalhamento. Mantém a simetria do reticulado, não alterando a estrutura do cristal e em combinação com a distorção de Bain produz um plano não distorcido. Na maioria dos casos, este plano não distorcido possui uma orientação espacial diferente nos reticulados da fase matriz e da fase martensítica.

Rotação do reticulado transformado. A rotação ocorre de modo que o plano não distorcido tenha a mesma orientação espacial nos cristais da fase matriz e da fase martensítica. Na Figura 2.6, o plano $p'oq$ deve coincidir com o plano poq , de tal maneira que as linhas op' e oq da fase martensítica coincida com as linhas op e oq da fase matriz. Assim, para ser um plano invariante, ele deve conter uma das duas linhas cujo comprimento e ângulo permanecem os mesmos antes e depois da transformação, conforme visto na seção 2.2.

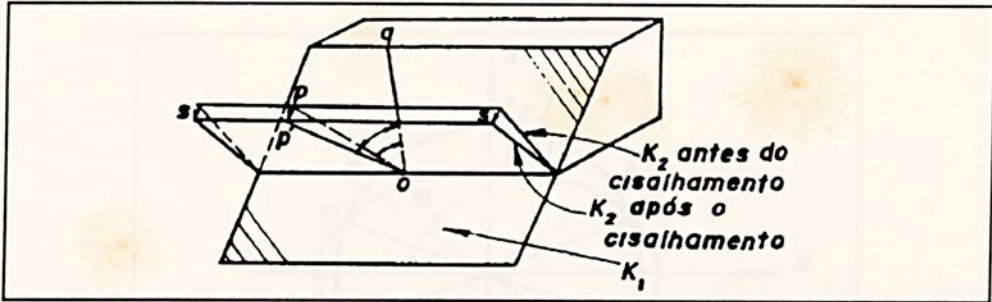


Figura 2.6 Natureza do cisalhamento na transformação martensítica de uma liga In-Ta [1].

O plano invariante será designado por *Plano de Hábito* no qual a plaqueta de martensita se forma [1]. Este plano é geralmente admitido como plano não distorcido, pois a própria teoria mostra que nas transformações martensíticas o plano de hábito é irracional, ou seja, ele diverge de um pequeno ângulo em relação ao plano racional teoricamente considerado como o possível plano de hábito.

Pode-se ainda analisar a deformação por cisalhamento na transformação martensítica de duas maneiras básicas:

- como resultado de um escorregamento: deformação macroscópica, e
- como resultado de maclação mecânica: deformação microscópica.

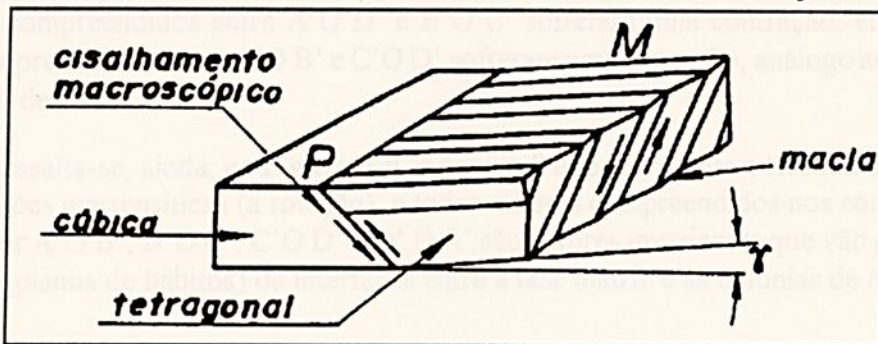


Figura 2.7 A deformação na transformação martensítica [1].

O cisalhamento associado à macla é muito menor que o cisalhamento macroscópico, o qual é visível na superfície do espécime transformado. Pode-se, então, afirmar que o plano de hábito só poderá ser considerado invariante, ou seja, com distorções nulas numa escala macroscópica, e que tais deformações são provenientes da distorção de Bain, Cisalhamento e Rotação. O plano de hábito pode ser melhor visualizado através das Figuras 2.8 e 2.9.

A distorção de Bain está representada na Figura 2.8, com uma contração de 20% no eixo Z e uma expansão de 12% nos eixos X e Y

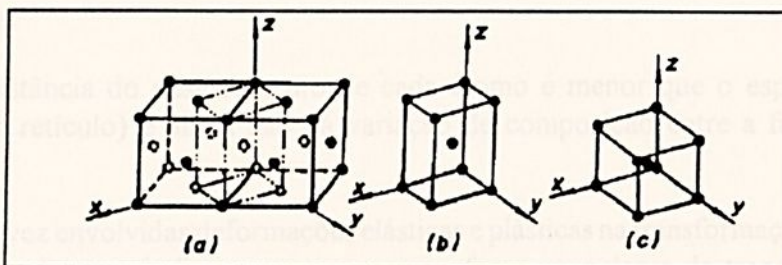


Figura 2.8 Representação do sistema CFC antes da distorção de Bain em (a) e (b) e do sistema após a distorção em (c).

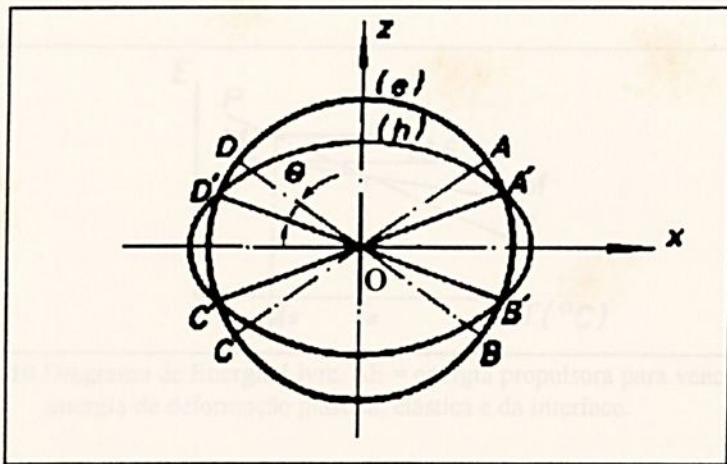


Figura 2.9 Sistema CFC simbolizado antes da distorção de Bain pela esfera (e) e, após a distorção, pela elipse (h).

Na figura anterior os pontos A', B', C' e D' representam a interseção da esfera (e) com a elipse (h), ou seja, OA', OB', OC' e OD' são posições que representam os vetores após as deformações e ainda guardam os mesmos comprimentos. As posições OA, OB, OC e OD representam os mesmos vetores antes de se deformarem. Desta forma pode-se visualizar que todos os vetores compreendidos entre A'O D' e B'O C' sofreram uma contração, enquanto que os vetores compreendidos entre A'O B' e C'O D' sofreram uma expansão, análogo ao que ocorre na deformação de Bain.

Ressalta-se, ainda, na Figura 2.9, o ângulo θ que representa a terceira deformação das transformações martensíticas (a rotação), e todos vetores compreendidos nos cones imaginários limitados por A'O B', B'O C', C'O D' e D' O A' são vetores invariantes que vão gerar os planos invariantes (planos de hábitos) de interfaces entre a fase matriz e as colônias de martensitas.

2.4 Aspectos termodinâmicos da transformação martensítica

A temperatura elevada uma transformação é predominantemente difusional, ou seja, ocorre por difusão atômica. No entanto, se uma fase matriz estável em alta temperatura for submetida a um resfriamento rápido, tem-se a ocorrência de uma transformação através de um mecanismo chamado *Transformação Martensítica*.

Na transformação martensítica, assim que um núcleo estável é formado, a interface é propagada por um cisalhamento cooperativo através de grandes regiões da fase matriz, envolvendo muitos átomos.

A distância do deslocamento de cada átomo é menor que o espaçamento reticular (parâmetro do retículo) e ainda não há variação de composição entre a fase matriz e a fase martensítica.

Uma vez envolvidas deformações elásticas e plásticas na transformação, esta exigirá uma diferença maior de energia livre para promover a força propulsora de transformação, ou seja, promover a ativação da reação.

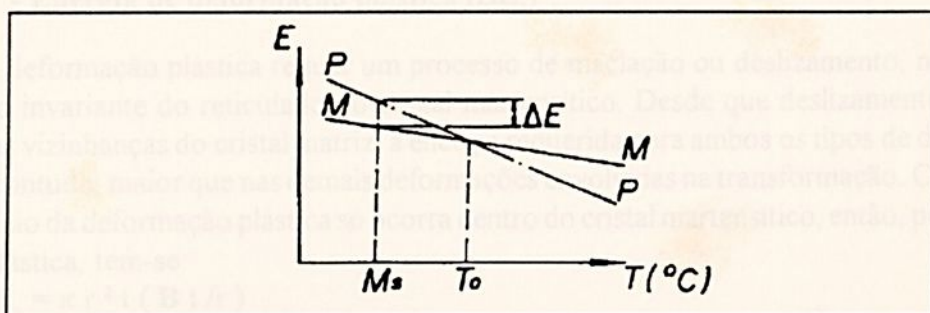


Figura 2.10 Diagrama de Energia Livre. ΔE = energia propulsora para vencer a energia de deformação plástica, elástica e da interface.

Considerando uma forma lenticular para a representação da fase martensítica, as formas de energias envolvidas na transformação podem ser expressas da seguinte maneira [2]:

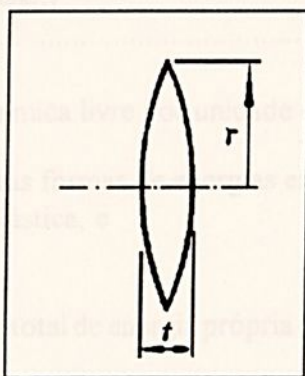


Figura 2.11
Forma lenticular da martensita ($r \gg t$).

1ª - Energia da interface (ΔE_1)

$$\Delta E_1 = 2\pi r^2 \sigma \dots\dots\dots(1)$$

onde

$(2\pi r^2)$ = área da interface (fase matriz/fase martensítica)

σ = energia superficial por unidade de volume

A energia superficial varia de acordo com o grau de coerência entre a fase matriz e a fase martensítica.

2ª - Energia de deformação elástica (ΔE_2)

$$\Delta E_2 = \pi r^2 t (A \cdot t / r) \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta E_2 = \pi r t^2 \cdot A$$

onde:

$(\pi r^2 t)$ = volume transformado da martensita

(At/r) = energia de deformação elástica por unidade de volume

A = energia de deformação elástica

3ª - Energia de deformação plástica (ΔE_3)

A deformação plástica requer um processo de maclação ou deslizamento, na forma de deformação invariante do reticulado no cristal martensítico. Desde que deslizamentos também ocorram nas vizinhanças do cristal matriz, a energia requerida para ambos os tipos de deformação plástica é, contudo, maior que nas demais deformações envolvidas na transformação. Considerando que o início da deformação plástica só ocorra dentro do cristal martensítico, então, por analogia à energia elástica, tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta E_3 &= \pi r^2 t (B t / r) \\ \Delta E_3 &= \pi r t^2 B \end{aligned} \quad (3)$$

onde:

$(B t / r)$ = energia de deformação plástica por unidade de volume (valor estimado).

B = energia de deformação plástica.

4a - Energia química livre (ΔE_4)

$$\Delta E_4 = \pi r^2 t \Delta E_c \quad (4)$$

onde:

ΔE_c = variação da energia química livre por unidade de volume

Não se está considerando outras formas de energias envolvidas, como:

- as próprias da deformação plástica, e
- das oscilações elásticas .

Pode-se equacionar a mudança total de energia própria do cristal nucleado, pela equação:

$$\Delta E_i = \Delta E_4 + \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 \quad (5)$$

onde:

ΔE_i = variação total da energia

Se a perda de energia química (ΔE_4) for maior que o ganho representado pela soma das energias de interface (ΔE_1), da deformação elástica (ΔE_2) e da deformação plástica (ΔE_3), ocorrerá a nucleação da fase martensítica, **Figura 2.2**.

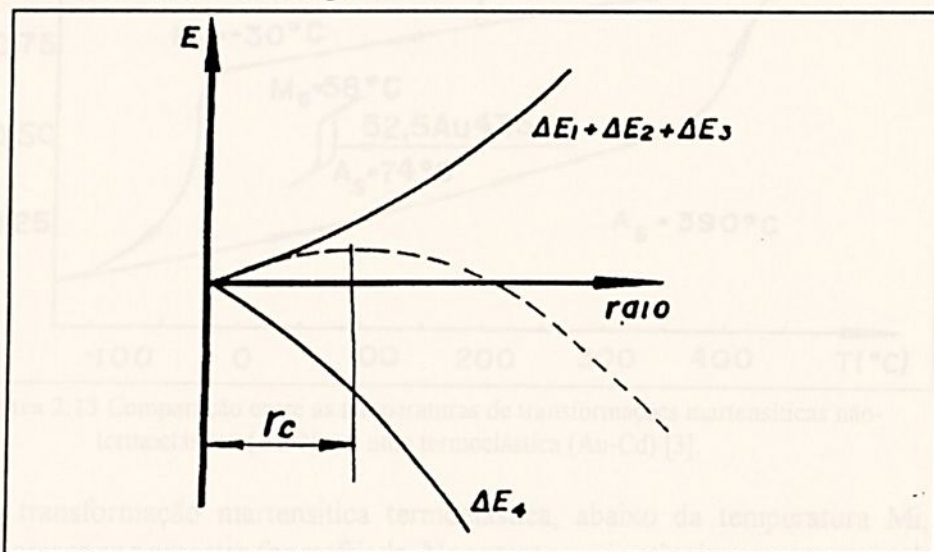


Figura 2.12 Variação da energia livre em função do raio do núcleo da martensita.

A transformação martensítica pode ocorrer por uma reação atérmica, ou seja, ela ocorre durante o resfriamento, cessando tão logo cessa o resfriamento. Em outras palavras, a transformação ocorre por nucleação, não por crescimento de novos cristais a partir dos cristais nucleados, mas sim, nucleando novos cristais a partir de subseqüentes resfriamentos.

Podem ocorrer transformações martensíticas termoelásticas. Este comportamento difere consideravelmente do anterior, ou seja, nestas transformações martensíticas termoelásticas depois dos cristais terem sido nucleados, eles crescem ou decrescem com a mudança da temperatura, tornando um ponto importante para o entendimento do *Efeito Memória de Forma*.

2.5 A transformação martensítica termoelástica

2.5.1 Características gerais

Como visto anteriormente, a variação total de energia, própria do cristal nucleado na transformação, é dada pela equação 5.

Quando os valores de ΔE_1 e ΔE_3 , variações das energias da interface e da deformação plástica forem tão pequenas que puderem ser desprezíveis, a equação 5 se reduz a:

$$\Delta E_t = \Delta E_4 + \Delta E_2 \dots\dots\dots(6)$$

Comparando a equação (5) com a equação (6), observa-se que a diferença de energia livre para promover a força motriz da transformação é muito menor na reação martensítica termoelástica, resultando assim em uma histerese bem menor de transformação, conforme ilustra **Figura 2.13**.

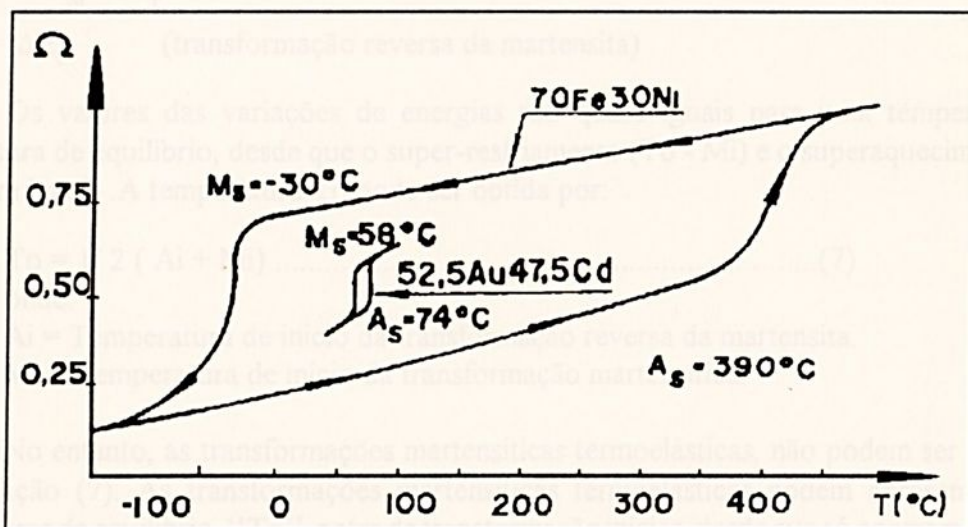


Figura 2.13 Comparação entre as temperaturas de transformações martensíticas não-termoclástica (Fe-Ni) e uma termoelástica (Au-Cd) [3].

Na transformação martensítica termoelástica, abaixo da temperatura M_i , o cristal martensítico cresce se a amostra for resfriada. No entanto, após atingir um certo tamanho, quando

a soma do decréscimo da energia química livre e o aumento da energia de deformação elástica aproxima-se de um valor mínimo, o crescimento é interrompido (**Figura 2.12**).

O equilíbrio entre o efeito térmico e o efeito elástico leva ao efeito *Termoelástico*, pois como já foi visto anteriormente, pela equação (6), nesta transformação as variações de energias de deformação plástica e de interface são desprezíveis. Uma vez atingido o equilíbrio térmico da transformação, o crescimento da fase martensítica pode ocorrer pelo resfriamento ou seu decréscimo pelo aquecimento.

Para ocorrer a transformação martensítica termoelástica é necessário uma pequena variação da energia da interface e da energia da deformação plástica. Este fato será possível se:

- a mudança estrutural, e conseqüentemente, a mudança de volume da fase martensítica forem pequenas, e
- houver uma boa coerência entre as fases matriz e a martensítica.

São satisfeitas as condições acima quando a fase martensítica possuir uma estrutura ordenada.

Numa transformação termoelástica tem sido observado experimentalmente que os primeiros cristais de martensita formados à temperatura M_s são os últimos a sofrerem a transformação reversa em A_f [4].

Na transformação martensítica, a força de ativação provém da variação de energia do sistema, (equação 5):

$$\Delta E_{\text{t}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} \quad (\text{transformação da martensita})$$

$$\Delta E_{\text{t}}^{\text{M} \rightarrow \text{P}} \quad (\text{transformação reversa da martensita})$$

Os valores das variações de energias são quase iguais para uma temperatura T_0 , temperatura de equilíbrio, desde que o super-resfriamento ($T_0 - M_i$) e o superaquecimento ($A_i - M_i$) sejam iguais. A temperatura T_0 pode ser obtida por:

$$T_0 = 1/2 (A_i + M_i) \dots\dots\dots(7)$$

onde:

A_i = Temperatura de início da transformação reversa da martensita.

M_i = Temperatura de início da transformação martensítica.

No entanto, as transformações martensíticas termoelásticas, não podem ser analisadas pela equação (7). As transformações martensíticas termoelásticas podem apresentar outras temperaturas de equilíbrio, " T_0 ", antes da transformação iniciar, desde que só ocorram mudanças nas variações das energias químicas e considerando $T = T_0$, onde T é a temperatura de equilíbrio para:

$$\Delta E_{\text{t}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} = \Delta E_{\text{c}}^{\text{P} \rightarrow \text{M}} = 0$$

Pode-se observar, assim, a existência de dois tipos de transformações martensíticas termoelásticas, em função de suas temperaturas de equilíbrio, determinadas através das variações da resistividade:

Tipo I: $A_f > A_i > T_o > T'o > M_i > M_f$ (Au-Cd)

Tipo II: $A_f > T_o > M_i > A_i > T'o > M_f$ (Cu-Zn)

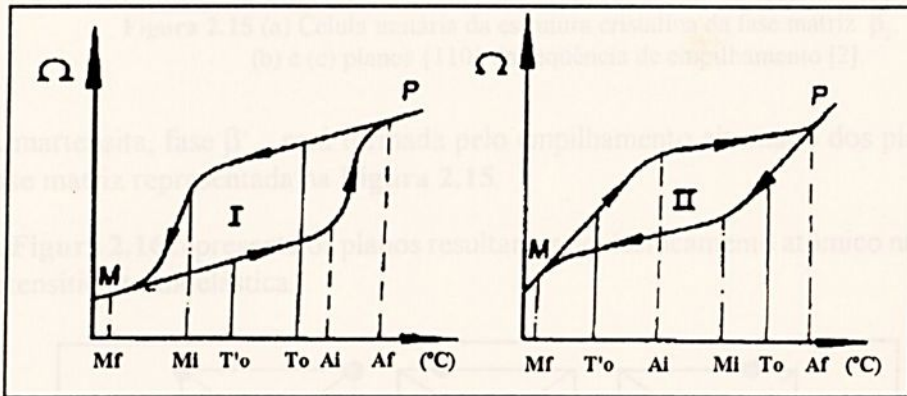


Figura 2.14 Curvas Resistividade X Temperatura para os dois tipos de transformações martensíticas termo-elásticas. [4].

2.6 Características estruturais das transformações martensíticas

2.6.1 Ligas que apresentam transformação martensítica termoelásticas

As ligas que apresentam a transformação martensítica termoelástica e que guardam o *Efeito Memória de Forma* são predominantemente de reticulado cristalino cúbico de corpo centrado (A2), que serão designadas de fase matriz β e a fase martensítica β' [2].

Para as ligas com composições químicas fixas, tendo:

- 50% do elemento A; 50% do elemento B (porcentagem atômica), tem-se a fase matriz β_2 e a fase martensítica β'_2
- 75% do elemento A; 25% do elemento B (porcentagem atômica), tem-se a fase matriz β_1 e a fase martensítica β'_1 .

As exceções do sistema cúbico de corpo centrado (A2) são as ligas In-Ti e Mn-Cu, que são cúbicas de face centrada (A1) fase α , a liga Fe-Pd do sistema tetragonal de face centrada ($L1_0$) fase ϵ , e o composto Fe₃ - Pt com super reticulado cúbico de face centrada ($L1_2$) fase γ .

Dependendo da fase matriz, as fases martensíticas de outros sistemas cristalinos podem ser: γ'_1 ou α'_1 ; γ'_2 ou α'_2 . Esta notação adotada não é padronizada e está sujeita a alterações.

2.6.2 Análise da estrutura cristalina na transformação martensítica

- a) Transformação da fase matriz β_2 para a fase martensítica β'_2 . A fase matriz β_2 tem sistema cristalino CCC, conforme ilustrado na Figura 2.15.

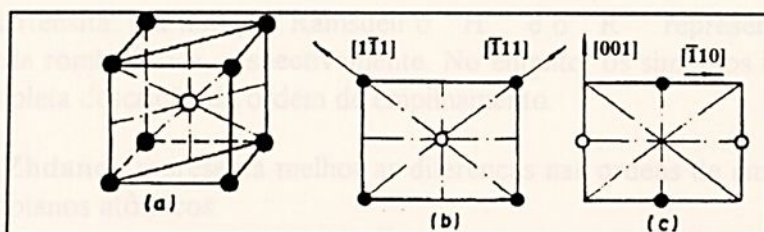


Figura 2.15 (a) Célula unitária da estrutura cristalina da fase matriz β_2 , (b) e (c) planos $\{110\}$ da seqüência de empilhamento [2].

A martensita, fase β'_2 , será formada pelo empilhamento alternado dos planos $\{110\}$ a partir da fase matriz representada na Figura 2.15.

A Figura 2.16 representa os planos resultantes do deslocamento atômico numa transformação martensítica termoelástica.

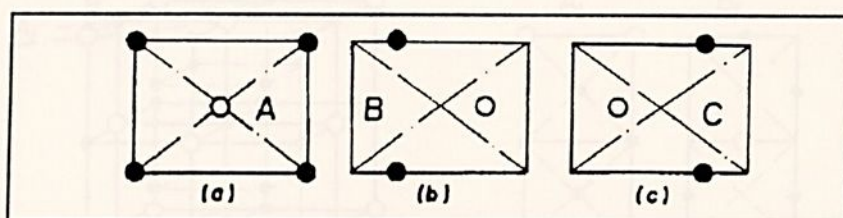


Figura 2.16 Representação de três tipos de planos resultantes do deslocamento atômico na transformação martensítica, em (a), (b) e (c) [2].

O empilhamento alternado dos planos representados na Figura 2.16 resulta nas seguintes seqüências de empilhamento: $(1)_3$ ou $3R$ e $(2\bar{1})$ ou $9R$, originando assim as fases martensíticas típicas de cada arranjo cristalográfico [2].

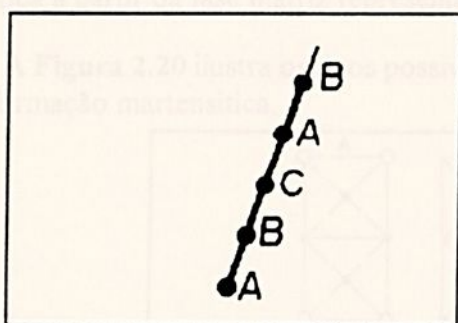


Figura 2.17 Empilhamento de planos alternados da fase martensítica resultantes da seqüência $(1)_3$ ou $3R$.

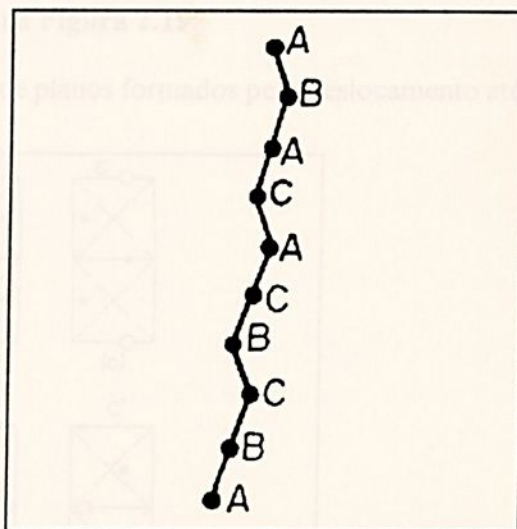


Figura 2.18 Empilhamento de planos alternados da fase martensítica resultantes da seqüência $(2\bar{1})$ ou $9R$.

As notações $(1)_3$ e $(2\bar{1})$ são de Zhdanov *apud* [2] e $3R$ e $9R$ de Ramsdell *apud* [2]. Estas notações são bastante usadas como uma forma de representar o período da seqüência de

empilhamento da martensita. Na notação Ramsdell o "H" e o "R" representam a simetria hexagonal e a simetria romboédrica, respectivamente. No entanto, os símbolos individuais não promovem uma completa descrição da ordem de empilhamento.

A notação **Zhdanov** representa melhor as diferenças nas ordens de empilhamento ou empacotamento dos planos atômicos.

A martensita representada por 3R e 9R são constituídas somente de três variações de planos de empacotamento A, B e C e aparecem nas ligas do tipo β_2 .

b) Transformação da fase matriz β_1 para a fase martensítica β'_1 .

A fase matriz tem estrutura cristalina do tipo DO_3 , como exemplo as ligas Cu_3Sn e $Cu-Ni-Al$, ilustrada na **Figura 2.19**.

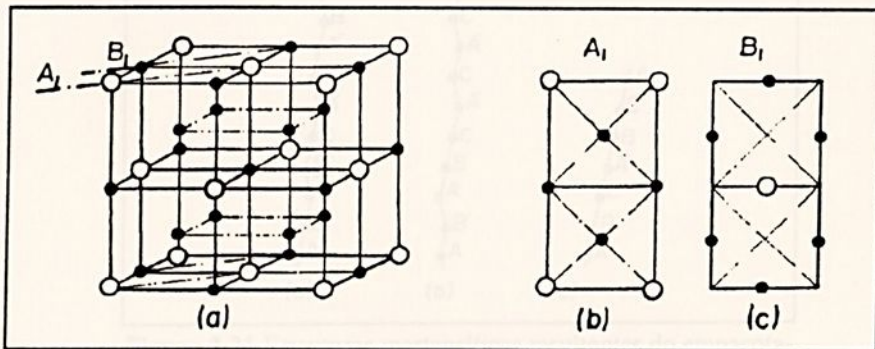


Figura 2.19 Célula unitária cristalina na fase matriz β_1 , em (a) e planos $\{110\}$ da seqüência de empilhamento, em (b) e (c).

A fase martensítica β'_1 será formada pelo empacotamento dos planos $\{110\}$ na fase martensítica a partir da fase matriz representada na **Figura 2.19**.

A **Figura 2.20** ilustra os tipos possíveis de planos formados pelo deslocamento atômico na transformação martensítica.

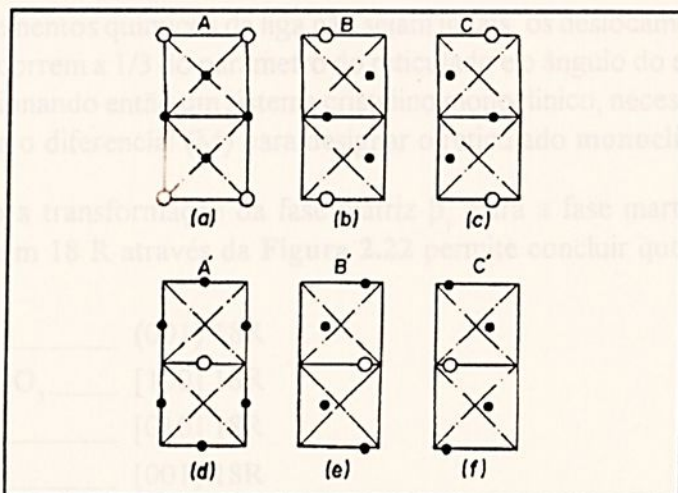


Figura 2.20 Os Seis tipos de planos resultantes do deslocamento atômico na transformação martensítica [2].

O empacotamento alternado dos planos representados na figura 2.20, resulta nas seguintes estruturas martensíticas:

$(\bar{2}\bar{1})_6$ ou $18 R_{(1)}$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{3}\bar{1})$ ou $18 R_{(2)}$ e $(1)_6$ ou $6 R$ representadas em a, b e c da Figura 2.21.

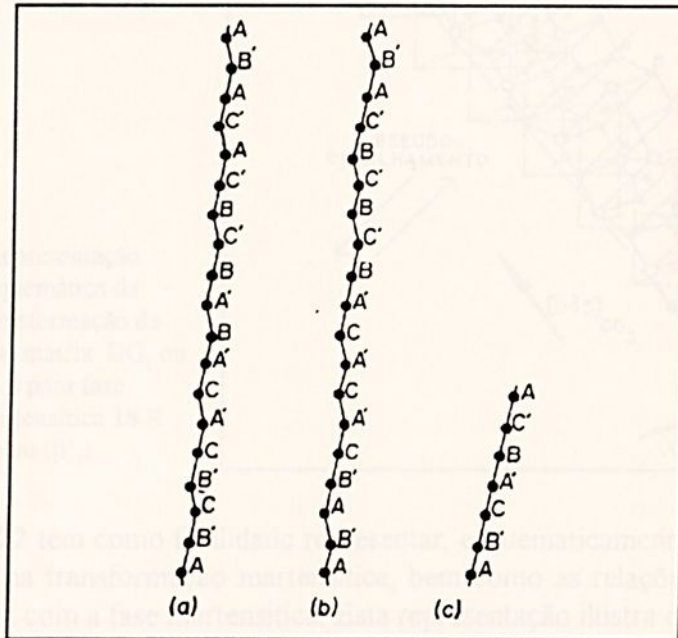


Figura 2.21 Estruturas martensíticas resultantes do empacotamento alternado dos planos da Figura 2.20, em (a) $18 R_{(1)}$, (b) $18 R_{(2)}$ e (c) $6 R [2]$.

As martensitas com estrutura cristalina dos tipos $6R$ e $18R$ resultam do empacotamento dos 6 planos variantes: A, B, C, A', B' e C', como exemplo tem-se as ligas do tipo DO_3 . Já a martensita com sistema cristalino do tipo $2H$ (notação Ramsdell com simetria hexagonal) pode aparecer em uma ou outra espécie.

Caso os elementos químicos da liga não sejam iguais, os deslocamentos dos planos A, B, C, A', B' e C' não ocorrem a $1/3$ do parâmetro do reticulado e o ângulo do eixo C não será normal ao plano basal, ocasionando então um sistema cristalino monoclinico, necessitando acrescentar na notação da estrutura o diferencial (M) para designar o reticulado monoclinico [5].

Analisando a transformação da fase matriz β_1 para a fase martensítica β'_1 ou seja a transformação DO_3 em $18 R$ através da Figura 2.22 permite concluir que existem as seguintes relações [6]:

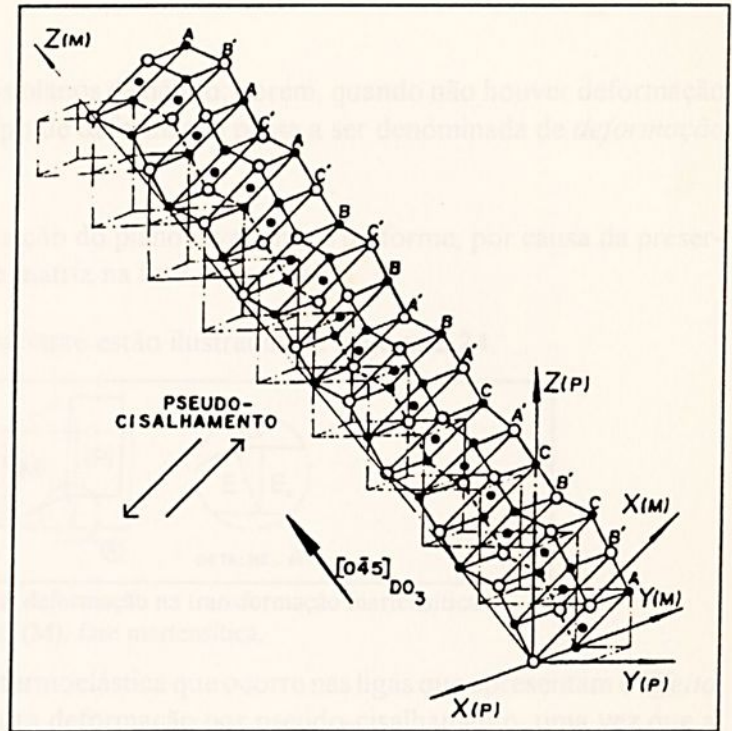
$$(\bar{0}\bar{1}\bar{1}) DO_3 \text{ ————— } (001) 18R$$

$$1/2 [011] DO_3 \text{ ——— } [100] 18R$$

$$[\bar{1}\bar{0}\bar{0}] DO_3 \text{ ————— } [010] 18R$$

$$[045] DO_3 \text{ ————— } [001] 18R$$

Figura 2.22 Representação esquemática da transformação da fase matriz DO_3 ou (β_1) para fase martensítica 18 R (1) ou (β'_1) .



A Figura 2.22 tem como finalidade representar, esquematicamente, a deformação por pseudo-cisalhamento na transformação martensítica, bem como as relações entre os planos e direções da fase matriz com a fase martensítica. Esta representação ilustra o empacotamento da Figura 2.21 em (a).

Conclui-se, ainda, a existência de 6 tipos de planos (011) na fase matriz e para cada um existem duas direções de cisalhamento, o que resultará em 12 reticulados equivalentes correspondentes, totalizando 24 planos de hábitos possíveis, isto se forem considerados 12 planos com referência positiva e outros 12 planos com referência negativa, conforme ilustra a Figura 2.23.

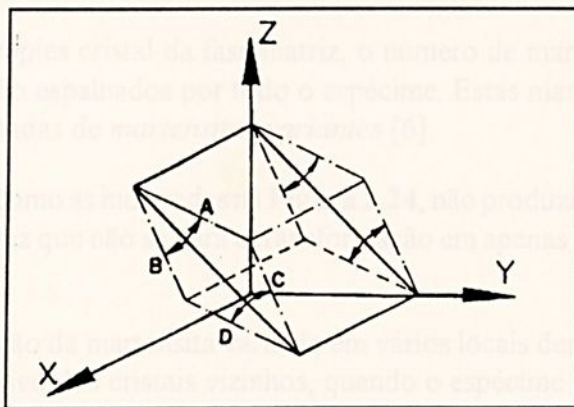


Figura 2.23 As quatro direções possíveis de deformação para um plano $\{011\}$.

2.7 Mudança de forma na transformação martensítica

As deformações decorrentes das transformações são acompanhadas por mudanças de forma ou efeito de relevos na superfície. Estas mudanças da forma são resultantes das deformações

por pseudo-cisalhamento, ao longo dos planos de hábito; porém, quando não houver deformação e nem rotação no plano de hábito, o tipo de deformação passa a ser denominada de *deformação do plano invariante* [2].

Macroscopicamente a deformação do plano invariante é uniforme, por causa da preservação dos planos e linhas retas da fase matriz na fase martensítica.

As deformações no plano invariante estão ilustradas na **Figura 2.24**.

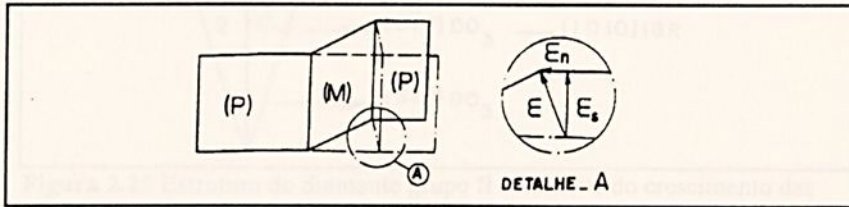


Figura 2.24 Componentes da deformação na transformação martensítica.
(P): fase matriz; (M): fase martensítica.

A transformação martensítica termoelástica que ocorre nas ligas que apresentam o *Efeito Memória de Forma* são basicamente pura deformação por pseudo-cisalhamento, uma vez que a mudança de forma envolve, usualmente, pequenas mudanças no volume e, conseqüentemente, a transformação procede sem induzir uma deformação plástica na vizinhança da fase matriz. Este efeito é a causa do comportamento termoelástico visto anteriormente na seção 2.5.

2.8 A própria acomodação da deformação na transformação e nucleação da martensita

A **Figura 2.24** mostra a deformação ocorrida quando uma placa de martensita é formada dentro de um cristal na fase matriz. Esta deformação que acompanha a transformação martensítica é manifestada diretamente nas mudanças das formas externas da fase matriz.

Mesmo em um simples cristal da fase matriz, o número de martensitas com diferentes planos de hábitos aparecerão espalhados por todo o espécime. Estas martensitas com diferentes planos de hábitos são chamadas de *martensitas variantes* [6].

As deformações, como as mostradas na **Figura 2.24**, não produzirão mudanças na forma externa do espécime, uma vez que não se dará a transformação em apenas um sistema de plano de hábito.

Além da deformação da martensita variante em vários locais dentro de cada grão, tem-se, ainda, o efeito compressivo dos cristais vizinhos, quando o espécime for policristalino.

Na seção 2.6.2, foi feita uma análise da estrutura cristalina na transformação martensítica da fase matriz DO_3 para a martensita 18R e foi concluído que existem 12 reticulados cristalinos equivalentes correspondentes, com 24 planos de hábitos possíveis para a nucleação da fase martensítica. Observando-se estas martensitas variantes com 4 planos de hábitos crescendo lado a lado, ver-se-á a formação de uma estrutura do diamante do grupo II, ao redor de um plano $\{101\}$ do super-reticulado DO_3 (**Figura 2.25**). Esta transformação reduz mutuamente a deformação que

acompanha a transformação martensítica e a este efeito chama-se de *A Própria Acomodação*, o que vem explicar a ausência da mudança de forma no espécime, simplesmente pela transformação martensítica.

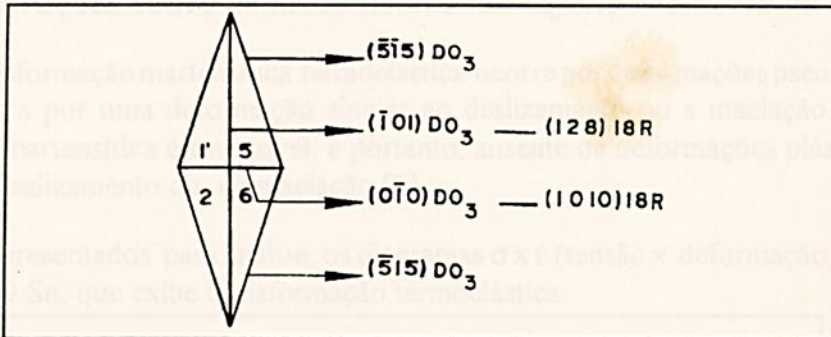


Figura 2.25 Estrutura do diamante grupo II resultante do crescimento das martensitas lado a lado [6].

No entanto, se uma força externa for aplicada no momento da transformação, a forma externa do espécime mudará sob a influência desta força, pois esta provocará a transformação da martensita predominantemente em um dos 24 planos de hábitos possíveis para a nucleação da martensita, acumulando toda a deformação própria da transformação num sentido preferencial dado pelo sentido da força aplicada. No entanto se o espécime for mais tarde aquecido acima da temperatura A_f , cuja fase matriz é estável, a reversão da transformação será induzida e a amostra retornará à forma original.

Conclui-se, então, que é possível controlar a mudança de forma nas transformações martensíticas e este controle nada é do que a aplicação do *Efeito Memória de Forma* (SME).

Capítulo III - O Efeito Memória de Forma

3.1 - Considerações sobre os mecanismos do Efeito Memória de Forma

A transformação martensítica termoelástica ocorre por deformações pseudo-cisalhantes, e portanto opera por uma deformação similar ao deslizamento ou a maclação. Entretanto, a transformação martensítica é reversível, e portanto, ausente de deformações plásticas, como as originárias do deslizamento ou da maclação [2].

São apresentados para análise, os diagramas $\sigma \times \epsilon$ (tensão x deformação) para uma liga Cu-34,7 Zn-7, 0 Sn, que exhibe transformação termoelástica.

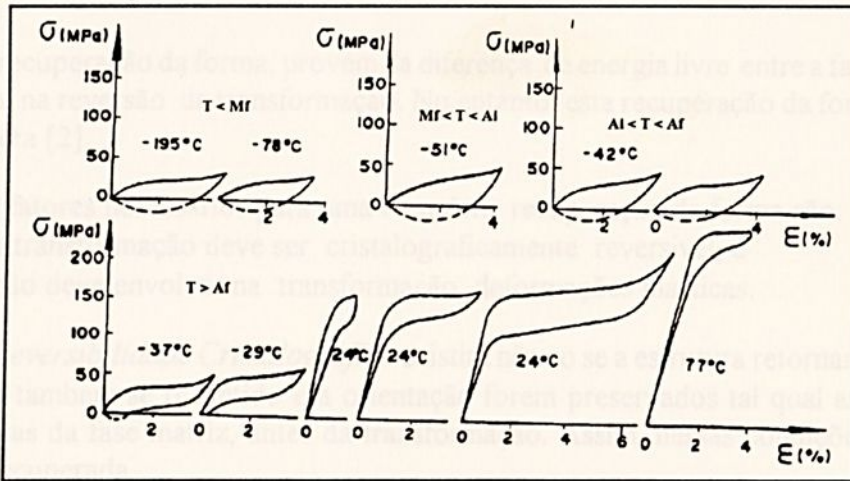


Figura 3.1 Curvas Tensão X Deformação para um monocristal de uma liga Cu-34, 5Zn-3, 0Sn (% em peso), com $M_i = -52^\circ\text{C}$, $M_f = -65^\circ\text{C}$, $A_i = -50^\circ\text{C}$ e $A_f = -38^\circ\text{C}$ [2].

- Quando $T \geq A_f$, uma aparente deformação plástica segue a deformação elástica na fase matriz. No entanto, esta deformação, aparentemente plástica, desaparece quase completamente se for removida a tensão. Tal elasticidade não linear, capaz de recuperar a aparente deformação plástica da ordem de 7%, é chamada de *Pseudoelasticidade*, própria das transformações martensíticas induzidas por tensões.
- Comportamento da transformação para $T < A_f$.

Observa-se, na Figura 3.2, que a deformação não é totalmente reversível após a retirada da tensão ($\sigma = 0$) e que uma deformação ϵ_1 permanece.

A deformação ϵ_1 , no entanto, será eliminada se a amostra for aquecida. Esta quase completa eliminação da deformação no aquecimento é que se denomina *Efeito Memória de Forma* (SME).

A ilustração da possibilidade de uma recuperação total pode ser feita a partir da Figura 3.3, a seguir.

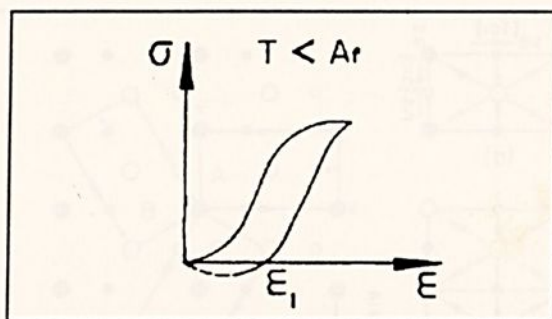


Figura 3.2 Curva Tensão X Deformação de uma liga com memória de forma a uma temperatura menor que A_f .

A recuperação da forma, provém da diferença de energia livre entre a fase matriz e a fase martensítica na reversão da transformação. No entanto, esta recuperação da forma nem sempre será completa [2].

Os fatores necessários para uma completa recuperação de forma são:

- a transformação deve ser cristalograficamente reversível, e
- não deve envolver na transformação deformações plásticas.

A *Reversibilidade Cristalográfica* existirá não só se a estrutura retornar a sua forma de origem, mas também se o sentido e a orientação forem preservados tal qual as características cristalográficas da fase matriz, antes da transformação. Assim, nessas condições, a forma será totalmente recuperada.

Para haver a recuperação total será necessário satisfazer as condições:

- a liga deve tolerar transformação termoelástica, e
- se deformação for induzida no cristal, sua recuperação ocorrerá por aquecimento desde que esta deformação seja proveniente da martensita induzida por tensões.

3.2 A origem do Efeito Memória de Forma

Como foi visto na seção 2.8, há 24 planos de hábitos possíveis para a nucleação da martensita, porém estas martensitas só coalescerão nos planos que estiverem favoravelmente orientados com a tensão, resultando num sentido preferencial da martensita.

Como a transformação martensítica ocorre preferencialmente no sentido da tensão, suas deformações pseudo-cisalhantes também obedecem o sentido da tensão, levando assim o espécime a uma mudança de forma externa, no sentido da tensão.

Se a tensão for removida no meio da transformação martensítica, a partir deste instante as novas martensitas terão orientação aleatória e poderão não contribuir para a mudança de forma do espécime.

A ilustração da possibilidade de uma recuperação total pode ser feita a partir da Figura 3.3, a seguir.

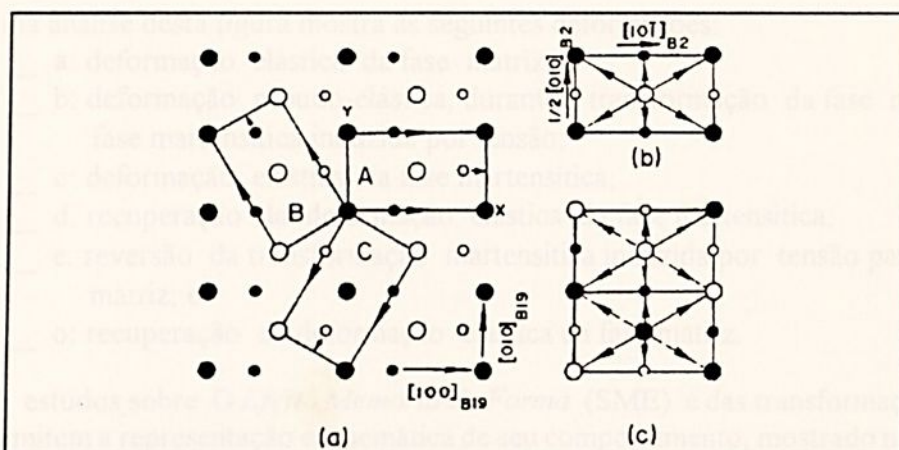


Figura 3.3 Correspondência do reticulado cristalino no momento da reversão da transformação matriz - martensita [7].

São três as possibilidades de transformação: A, B e C, conforme ilustra a **Figura 3.3**, em (a) sendo que a simples observação leva a concluir que apenas a possibilidade "A" ocorrerá, representado em (b), pois é a mais favorável energeticamente, uma vez que resultará numa situação mais estável, pois é a única situação em que os vínculos são entre átomos idênticos, o que não ocorre com as possibilidades "B" e "C", representados em (c), as quais resultam numa maior energia para o sistema.

Conclui-se que, a fase matriz será automaticamente preservada, logo a forma memorizada será a desta fase [7].

A memorização parcial da fase martensítica pode ocorrer quando:

- a martensita for submetida a uma excessiva deformação, e
- aquecendo-se o espécime sob compressão, após este ter sido deformado no estado martensítico.

3.3 A Pseudo-elasticidade

O comportamento da pseudo-elasticidade está associado às transformações martensíticas induzidas por tensões, quando o espécime estiver a uma temperatura acima de A_f , e a martensita só existirá se for induzida por tensão. Logo, quando se retira a tensão, a reversão da transformação ocorrerá, pois a martensita é instável em temperaturas superiores à A_f . Assim sendo, tem-se uma seqüência de deformações conforme ilustra a **Figura 3.4**.

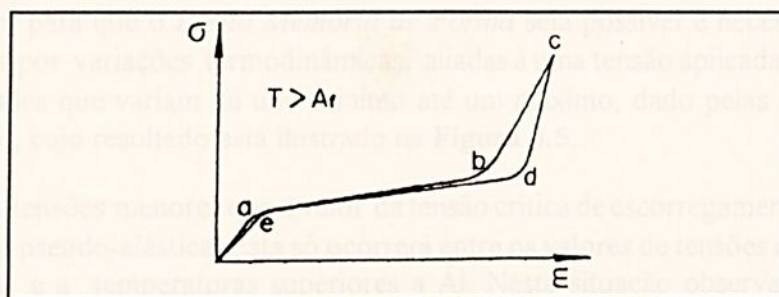


Figura 3.4 Comportamento das transformações pseudo-elásticas para um monocristal de uma liga do tipo Cu-Al-Ni [8]

Uma análise desta figura mostra as seguintes deformações:

- o ___ a: deformação elástica da fase matriz;
- a ___ b: deformação pseudo-elástica, durante a transformação da fase matriz para a fase martensítica induzida por tensão;
- b ___ c: deformação elástica da fase martensítica;
- c ___ d: recuperação da deformação elástica da fase martensítica;
- d ___ e: reversão da transformação martensítica induzida por tensão para fase matriz, e
- e ___ o: recuperação da deformação elástica da fase matriz.

Os estudos sobre O *Efeito Memória de Forma* (SME) e das transformações Pseudo-elásticas permitem a representação esquemática de seu comportamento, mostrado na **Figura 3.5**.

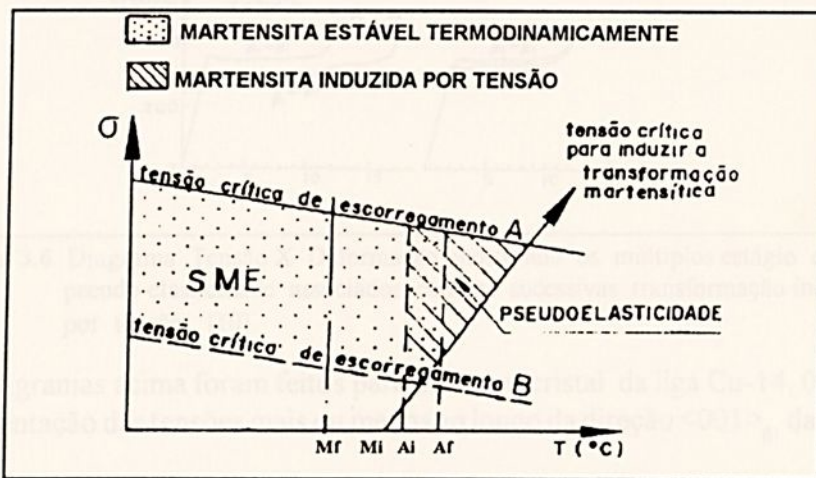


Figura 3.5 Representação esquemática da ocorrência dos efeitos SME e pseudo-elástico em função das tensões e temperaturas [9].

Nas transformações de fases das ligas com *Efeito Memória de Forma*, com qualquer outra transformação martensítica próprias por variações termodinâmicas são encontradas:

- Mi ___ temperatura de início da transformação martensítica,
- Mf ___ temperatura do término da transformação martensítica
- Ai ___ temperatura de início da transformação matriz e
- Af ___ Temperatura do término da transformação matriz.

Porém, para que o *Efeito Memória de Forma* seja possível é necessário trabalhar as transformações por variações termodinâmicas, aliadas à uma tensão aplicada ao espécime, com valores de tensões que variam de um mínimo até um máximo, dado pelas tensões críticas de escoamento, cujo resultado está ilustrado na **Figura 3.5**.

Para tensões menores que o valor da tensão crítica de escoamento B, não ocorrerá a transformação pseudo-elástica. Esta só ocorrerá entre os valores de tensões de escoamento crítico A e B e a temperaturas superiores a Ai. Nesta situação observa-se que apenas as martensitas induzidas por tensões são estáveis.

As ligas com *Efeito Memória de Forma* podem apresentar múltiplos estágios de transformação pseudo-elásticas, conforme ilustra a Figura 3.6.

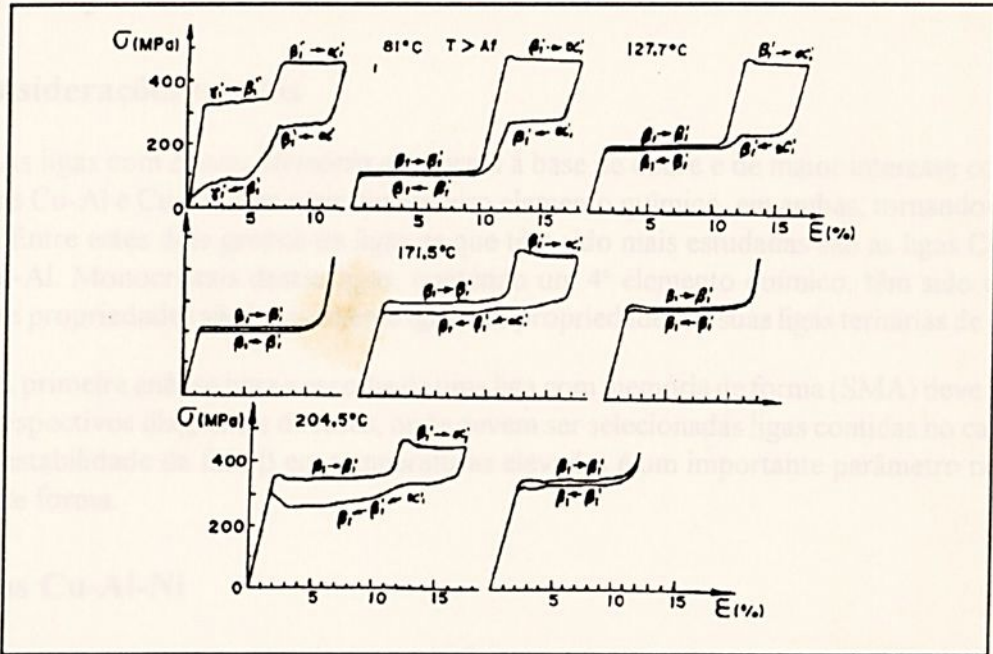


Figura 3.6 Diagrama Tensão X Deformação mostrando os múltiplos estágio da pseudo-elasticidade associados com as sucessivas transformação induzidas por tensões [10].

Os diagramas acima foram feitos para um monocristal da liga Cu-14, 0Al-4, 2Ni (% em peso), com orientação das tensões mais ou menos ao longo da direção $\langle 001 \rangle_{\beta_1}$ da fase matriz [10].

A visualização das transformações estruturais ocorridas na mudanças de fases acima podem ser melhor entendidas através da Figura 3.7.

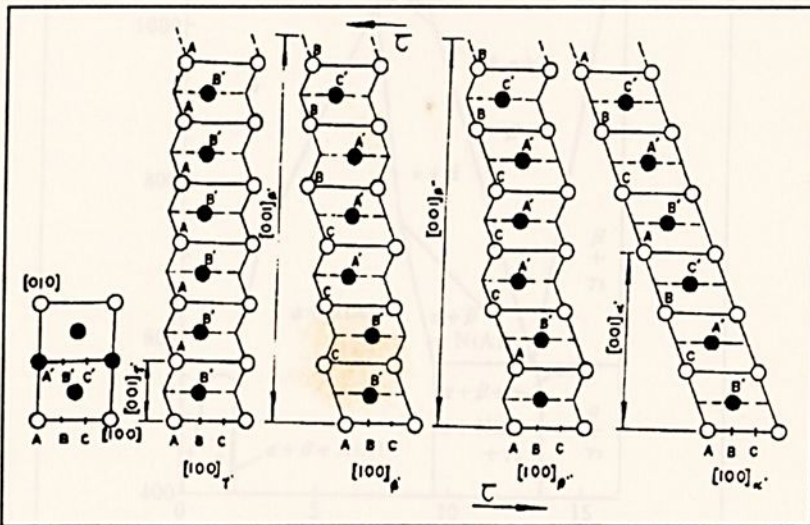


Figura 3.7 Estrutura cristalina das várias martensitas induzidas por tensões nas ligas Cu-Al-Ni (a) plano basal [10].

Estas ligas correspondem aproximadamente às ligas do sistema binário Cu-Al, **Figura 4.2**, que apresentam as seguintes fases:

- fase α , solução sólida substitucional primária de alumínio no cobre, com estrutura cristalina (CFC), A_1 , para composições até 9,4 % de Al (em peso);
- fase β , solução sólida na forma do composto Cu_3Al , de estrutura cristalina (CCC), A_2 ;
- fase γ_2 , composto Cu_5Al_4 com estrutura cristalina (CCC) complexa, $D8_3$, também chamada latão γ .

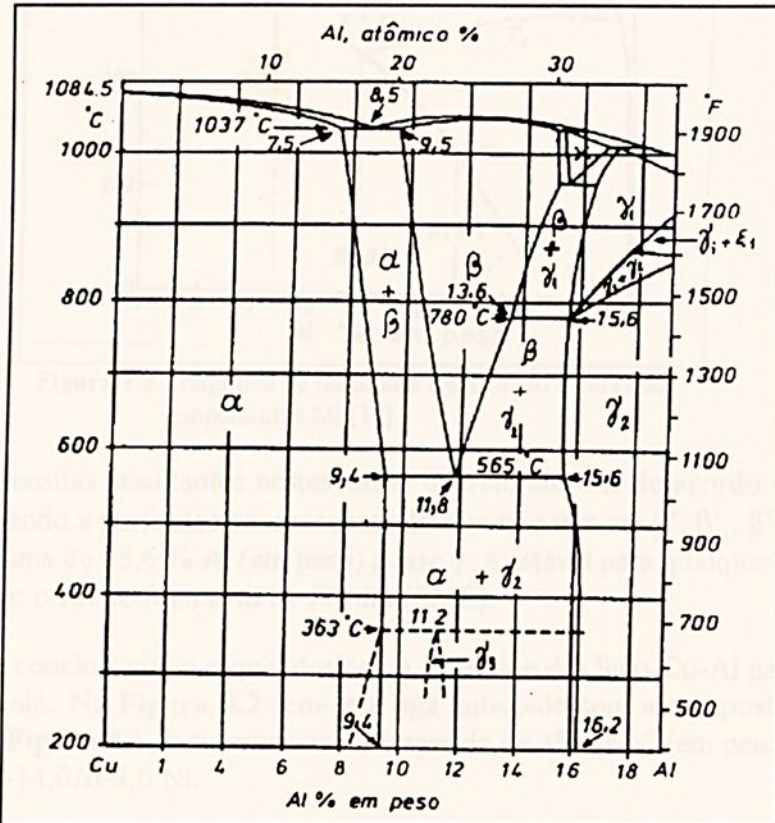


Figura 4.2 Diagrama de fases para as ligas Cu-Al.

A observação dos diagramas das **Figuras 4.1 e 4.2** permite concluir que as ligas eutetóides, em ambos os casos, têm-se as seguintes transformações:

- fase β , (na **Figura 4.2**), estável acima de 565 °C, transforma na fase α + fase γ_2 , quando se atinge temperaturas inferiores a 565 °C e cuja velocidade de resfriamento não interfere no equilíbrio das transformações, caracterizando assim uma transformação eutetóide, e

- fase β , submetida a uma taxa de resfriamento elevada, ou seja, se for temperada, as transformações eutetóides citadas anteriormente não mais ocorrerão, mas sim uma transformação martensítica para temperaturas abaixo das temperaturas M_i , conforme ilustrado na **Figura 4.3**.

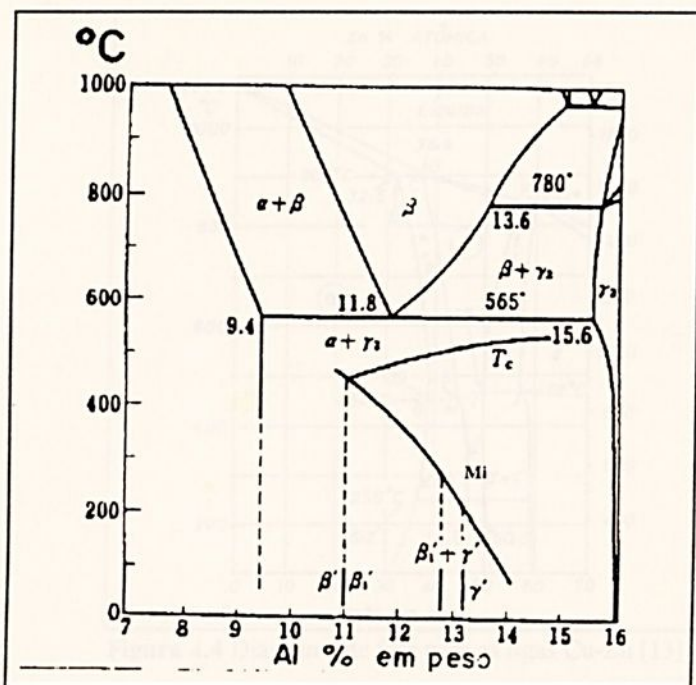


Figura 4.3 Diagrama de fases para ligas Cu-Al e curva de temperaturas Mi [12].

As martensitas resultantes nestes casos diferem entre si de acordo com os teores de alumínio. Começando a partir dos baixos teores de alumínio tem-se: β' , β' , $\beta' + \gamma'$ e γ' . Para concentrações acima de 15,6 % Al (em peso) a fase γ_2 é estável para qualquer temperatura, não mais apresentando o *Efeito Memória de Forma* (SME).

Pode-se concluir que o níquel desloca o eutetóide das ligas Cu-Al para concentrações maiores de alumínio. Na Figura 4.2 tem-se a liga eutetóide com a composição, Cu-11, 8Al, enquanto que na Figura 4.1, o sistema Cu-Al acrescido de 3% de Ni (em peso) resulta na nova liga eutetóide Cu-14,0Al-3,0 Ni.

4.3 Ligas Cu-Zn-Al

A Figura 4.4, representa um diagrama de fases para o sistema Cu-Zn. Na faixa de composição entre 30 % e 60 % de zinco em peso, tem-se as seguintes fases:

- fase α , solução sólida substitucional primária de Zn em Cu, com estrutura cristalina (CFC), A_1 ,
- fase β , solução sólida substitucional de estrutura (CCC), A_2 desordenada, onde os átomos de Cu e de Zn posicionam-se aleatoriamente nos vértices e nos centros das células unitárias,
- fase β' , fase intermediária com estrutura (CCC), B_2 ordenada, ou seja, mantém uma configuração de átomos de cobre alternados com átomos de zinco, e
- fase γ , fase intermediária do tipo composto Cu_5Zn_8 com estrutura cristalina (CCC), $D8_2$

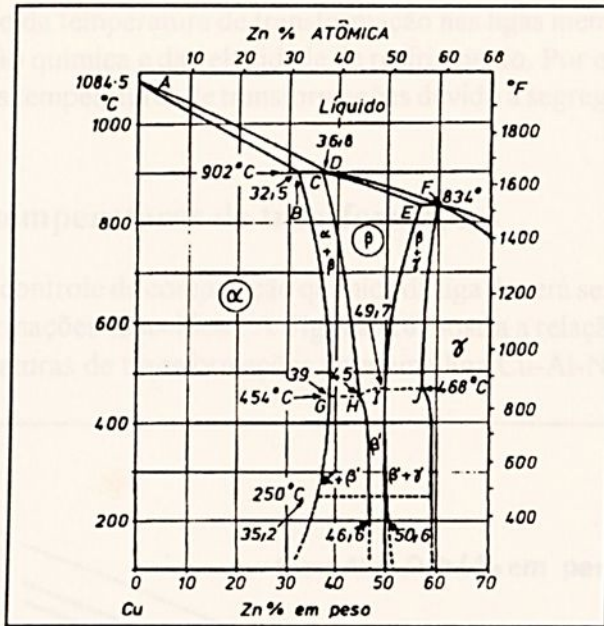


Figura 4.4 Diagrama de fase para as ligas Cu-Zn [13]

No sistema binário Cu-Zn, da Figura 4.4, observa-se que a fase β é estável até temperaturas relativamente baixas, portanto, as transformações martensíticas irão ocorrer em temperaturas muito baixas; este fato leva à necessidade de uma adaptação das transformações da fase β , a temperaturas mais elevadas, por intermédio da adição do alumínio, o que desloca para temperaturas mais elevadas a reação eutetóide.

No diagrama da Figura 4.5, fica evidenciado o deslocamento para a esquerda da fase β , para ligas com menores teores de zinco, e em temperaturas mais elevadas, com a adição do alumínio.

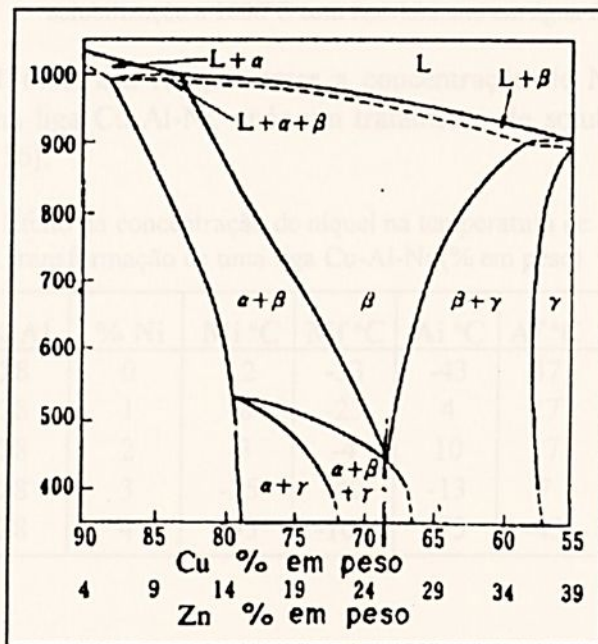


Figura 4.5 Diagrama de fase para um sistema ternário Cu-Zn-Al com 6% em peso de alumínio [14].

A determinação da temperatura de transformação nas ligas memória de forma é sensível à variação da composição química e da velocidade de resfriamento. Por exemplo, pode ser citada a existência de diferentes temperaturas de transformações devido à segregação de composição em um mesmo lingote.

4.4 Variações nas temperaturas de transformações

Um cuidadoso controle da composição química da liga deverá ser feito quando se desejar temperaturas de transformações específicas. A Figura 4.6 mostra a relação entre as percentagens de alumínio e as temperaturas de transformações para uma liga Cu-Al-Ni.

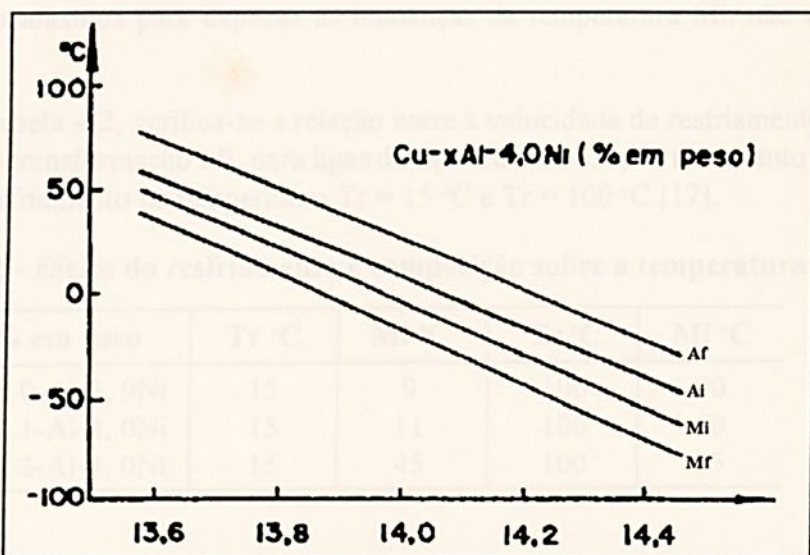


Figura 4.6 Relação entre a porcentagem do alumínio e as temperaturas de transformação para uma liga Cu-Al-Ni, após uma solubilização a 1000°C com resfriamento em água fria [15].

A Tabela 4.1 mostra a relação entre a concentração de Ni e as temperaturas de transformação para uma liga Cu-Al-Ni, após um tratamento de solubilização a 920 °C com resfriamento em água [16].

Tabela 4.1 Efeito da concentração de níquel na temperatura de transformação de uma liga Cu-Al-Ni (% em peso)

% Cu	% Al	% Ni	Mi °C	Mf °C	Ai °C	Af °C
72	28	0	12	-33	-43	47
71	28	1	-8	-23	4	17
70	28	2	-3	-4	10	17
69	28	3	-25	-40	-13	7
68	28	4	-93	-101	-73	-43

As variações das temperaturas de transformação decorrem muito mais do aumento da concentração do alumínio em relação ao teor de cobre, nas ligas apresentadas na Figura 4.6, do que propriamente aos efeitos do níquel na difusão atômica do cobre e do alumínio.

A **Tabela 4.2** mostra a variação da temperatura de transformação M_i , em função da velocidade de resfriamento. Negligenciando a composição química, observa-se um aumento do valor da temperatura M_i , quando se tem menores velocidades de resfriamento.

Os efeitos da velocidade de resfriamento podem ser causados pela variação da concentração de alumínio na matriz, próprio das mudanças provenientes de precipitações, excesso de vacâncias retidas pelo resfriamento, ou pelo aumento das tensões induzidas termicamente. No entanto, os mecanismos para explicar as mudanças da temperatura M_i , não estão ainda bem entendidos.

Na **Tabela 4.2**, verifica-se a relação entre a velocidade de resfriamento, composição e temperatura de transformação M_i , para ligas do tipo Cu-Al-Ni, após tratamento de solubilização a 1000 °C e resfriamento na temperatura $T_r = 15$ °C e $T_r = 100$ °C [17].

Tabela 4.2 - Efeito do resfriamento e composição sobre a temperatura M_i

% em peso	T_r °C	M_i °C	T_r °C	M_i °C
Cu-14, 0-Al-3, 9Ni	15	9	100	90
Cu-14, 1-Al-4, 0Ni	15	11	100	60
Cu-14, 2-Al-4, 0Ni	15	45	100	35

4.5 O Comportamento da deformação

4.5.1 Deformação em monocristais

Para temperaturas inferiores a M_i ($T < M_i$), existem placas de martensita termicamente estáveis antes da deformação. Logo, o movimento das interfaces entre as placas de martensita, ou das interfaces das maclas dentro da martensita, agem como um modo de deformação operando em baixas tensões. A região elástica é muito limitada e a deformação ocorre facilmente conforme ilustrado na **Figura 4.7 (a)** [18].

Para temperaturas maiores que M_i e menores que A_f , ($M_i < T < A_f$), existe uma região elástica da fase matriz, que se expande até a tensão que induz a transformação da martensita γ' . Após a martensita ser induzida ocorre imediatamente uma queda da tensão e este fenômeno deve-se ao fato do surgimento da fase martensítica. Com o surgimento instantâneo da martensita sobre uma extensa área, uma grande deformação é concomitantemente aliviada e ocorrerá um significativo relaxamento da tensão, **Figura 4.7(b)**.

Nas temperaturas inferiores a A_f , toda ou parte da deformação ocorrida na transformação permanece mesmo depois de aliviada a tensão; mas estas deformações serão completamente recuperadas se o espécime for aquecido a uma temperatura acima de A_f , retornando assim a sua forma original. Este é o fenômeno já conhecido como SME.

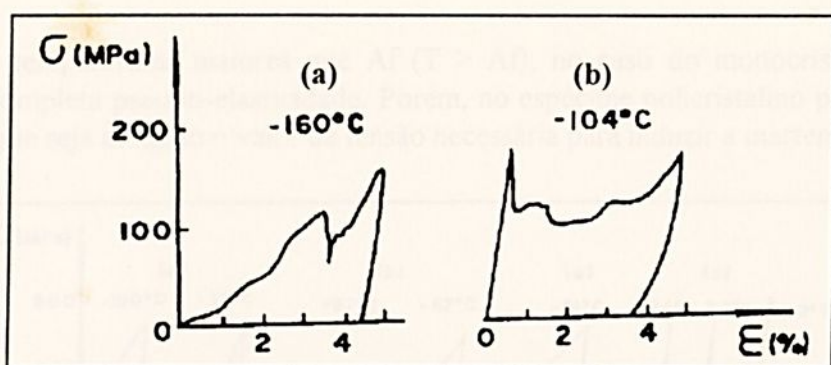


Figura 4.7 Comportamento da deformação em um monocristal da liga tipo Cu-Al-Ni, com $M_i = -140^\circ\text{C}$, $M_f = -150^\circ\text{C}$, $A_i = -109^\circ\text{C}$ e $A_f = -90^\circ\text{C}$. [18].

Para temperaturas superiores a A_f ($T > A_f$), as tensões induzirão à transformação da martensita β' , e, portanto, não haverá grande queda da tensão. Porém, se a temperatura for próxima da temperatura A_f , no meio da deformação própria da martensita β' , aparecerá uma queda da tensão devido à transformação da martensita γ' , induzida por tensão, conforme ilustra a Figura 4.8 (a). Como acima da temperatura A_f a martensita é instável, basta que seja retirada a tensão para que o espécime retorne a sua forma original, exibindo assim, o fenômeno de pseudo-elasticidade.

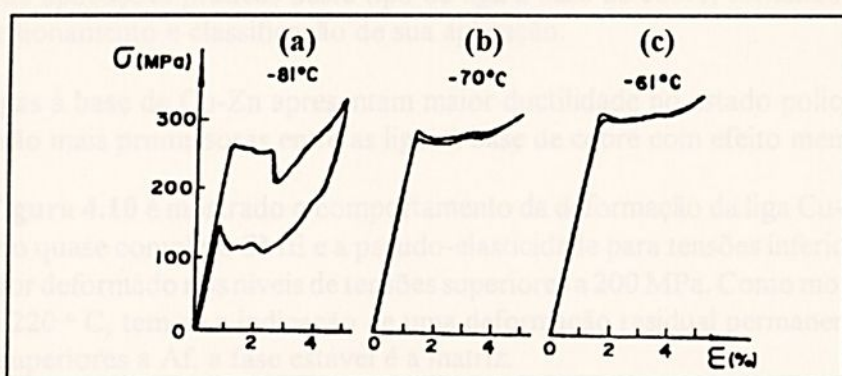


Figura 4.8 Comportamento da deformação em um monocristal da liga tipo Cu-Al-Ni, com $M_i = -140^\circ\text{C}$, $M_f = -150^\circ\text{C}$, $A_i = -109^\circ\text{C}$ e $A_f = -90^\circ\text{C}$ [18].

4.5.2 Deformação em policristais

Para temperaturas menores que M_i ($T < M_i$), a fase martensítica é também elástica na região de temperaturas inferiores a M_i . Isso indica que a movimentação das interfaces entre as martensitas Variantes ou dos contornos de maclas são mais difíceis que nos monocristais, devido às forças compressivas dos grãos, Figura 4.9 (a).

Para temperaturas maiores que M_i ($T > M_i$), as tensões necessárias para induzir a transformação martensítica aumentam com o aumento da temperatura, análogo aos monocristais, Figura 4.9 (b) e (c).

Para temperaturas maiores que A_f ($T > A_f$), no caso do monocristal, o espécime manifestava completa pseudo-elasticidade. Porém, no espécime policristalino poderá ocorrer a fratura antes que seja atingido o valor da tensão necessária para induzir a martensita, **Figura 4.9 (d)**.

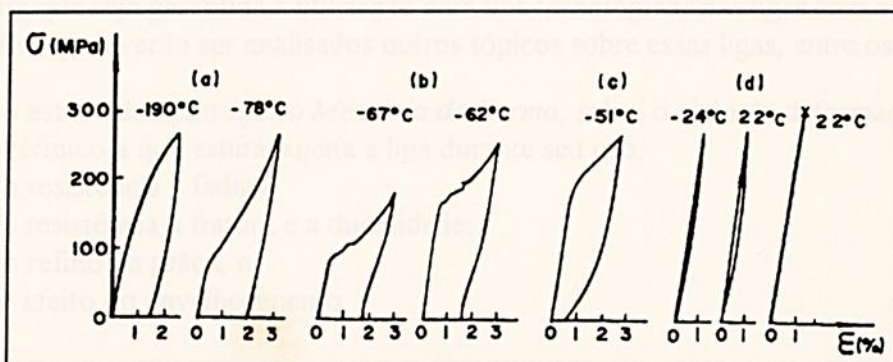


Figura 4.9 Comportamento da deformação de uma liga do tipo Cu-Al-Ni policristalina, com $M_i = -82^\circ\text{C}$, $M_f = -70^\circ\text{C}$, $A_i = -60^\circ\text{C}$ e $A_f = -48^\circ\text{C}$ [19].

A suscetibilidade de fratura intergranular em ligas Cu-Al-Ni resulta num importante impedimento de aplicações práticas deste tipo de liga à base de cobre, tornando necessário um perfeito dimensionamento e classificação de sua aplicação.

As ligas à base de Cu-Zn apresentam maior ductilidade no estado policristalino e suas propriedades são mais promissoras entre as ligas à base de cobre com efeito memória de forma.

Na **Figura 4.10** é mostrado o comportamento da deformação da liga Cu-Zn-Al, onde se pode observar o quase completo SME e a pseudo-elasticidade para tensões inferiores a 200 MPa se o espécime for deformado nos níveis de tensões superiores a 200 MPa. Como mostram as curvas para 180°C e 220°C , tem-se a indicação de uma deformação residual permanente, pois nestas temperaturas superiores a A_f , a fase estável é a matriz.

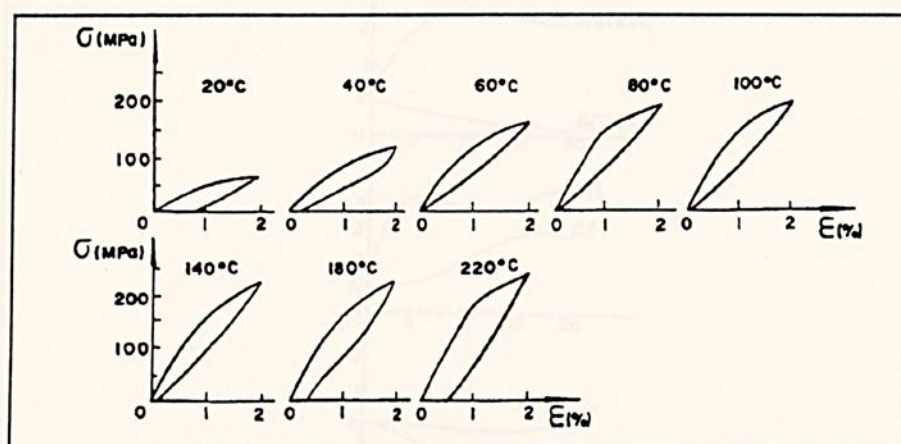


Figura 4.10 Comportamento da deformação de uma liga do tipo Cu-Zn-Al policristalina, com $M_i = 15^\circ\text{C}$, $M_f = -5^\circ\text{C}$, $A_i = 15^\circ\text{C}$ e $A_f = 155^\circ\text{C}$ [20].

Nas ligas ternárias à base de Cu-Zn tem-se uma maior facilidade de deslizamento, o que permite um alívio da concentração de tensões nos contornos de grãos durante a deformação. Sendo assim, elas são menos suscetíveis à ocorrência de trincas.

Para que seja garantida a utilização com fins tecnológicos das ligas com efeito memória de forma (SMA), deverão ser analisados outros tópicos sobre essas ligas, entre os quais:

- a) a estabilidade do *Efeito Memória de Forma*, sobre o ciclo de deformação e o ciclo térmico a que estará sujeita a liga durante seu uso;
- b) a resistência à fadiga;
- c) a resistência à fratura e a ductilidade;
- e) o refino de grãos, e
- f) o efeito do envelhecimento.

4.6 A estabilidade do *Efeito Memória de Forma* (SME) em ciclos de deformação e ciclos térmicos

A estabilidade das ligas com *Efeito Memória de Forma* (SME), que envolve repetidas transformações e reversões, deve ser estudada quanto às alterações na capacidade de sua recuperação da forma após submetida a ciclos térmicos e/ou ciclos de deformações [21, 22 e 23].

4.6.1 O efeito do ciclo térmico sobre o SME

O ciclo térmico altera as temperaturas de transformações o que pode ser comprovado experimentalmente. Com o aumento do número de ciclos, excluindo-se a temperatura A_i , as demais temperaturas sofrerão mudanças: M_i , A_f e M_{max} aumentarão; e M_f e A_{max} decrescerão, conforme pode ser visualizado na **Figura 4.11**.

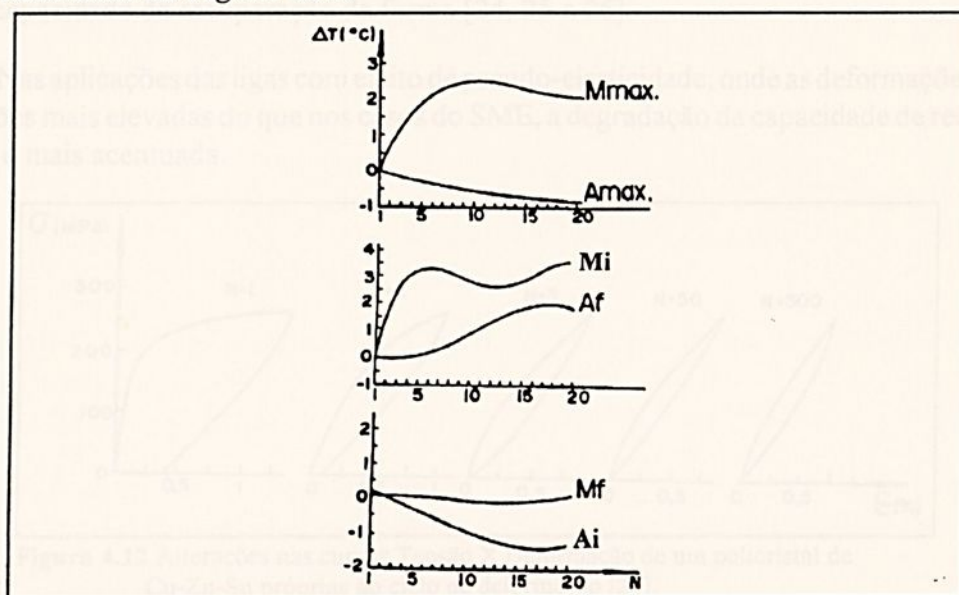


Figura 4.11 Relação entre o número de ciclos térmicos (N) e as alterações nas temperaturas de transformações (ΔT) para uma liga do tipo Cu-Zn-Al [21].

Foi confirmada a elevação da temperatura M_i pela presença de colônias de martensita em temperaturas 20°C acima temperatura A_f inicial, de antes dos ciclos térmicos. Tem-se demonstrado que o ciclo térmico introduz discordâncias na estrutura [22 e 23]. A região onde o cristal de martensita é nucleado pode ser determinada pela existência destas estruturas de discordâncias. Além disso, observou-se que estes são os locais onde os cristais desaparecem na reversão da transformação. O fato de que a temperatura M_i muda mais do que a temperatura A_f indica que a estrutura de discordâncias, gerada pelo ciclo térmico, tem diferente efeito no crescimento e no processo de reversão da martensita, como também na localização e no processo de nucleação, que são fortemente afetados.

Desde que a estrutura de discordâncias introduzida pelo ciclo térmico endurece a fase matriz e eleva o valor da tensão crítica de escorregamento, torna-se mais difícil a movimentação das discordâncias para novos ciclos. Após aproximadamente dez ciclos, a deformação por escorregamento torna-se mais difícil durante as transformações e a densidade de discordâncias tende a se estabilizar. Além disto, as mudanças nas temperaturas de transformações são raramente detectadas.

Assim a estabilidade das temperaturas de transformação pode ser obtida por uma pré-exposição da liga a um ciclo térmico, antes de sua aplicação definitiva.

Como os efeitos dos ciclos térmicos são provenientes da introdução das discordâncias, nas ligas Cu-Al-Ni com tensões críticas de escorregamento mais elevadas que as das ligas Cu-Zn-Al, deve-se esperar menor sensibilidade a este efeito.

4.6.2 Efeito do ciclo de deformação sobre o SME

As repetidas aplicações das ligas com SME levam a uma incompleta recuperação das deformações. Este efeito depende das tensões aplicadas e do número de repetições, diminuindo, assim, a capacidade de recuperação da forma [24, 25 e 26].

Nas aplicações das ligas com efeito de pseudo-elasticidade, onde as deformações ocorrem para tensões mais elevadas do que nos casos do SME, a degradação da capacidade de recuperação da forma é mais acentuada.

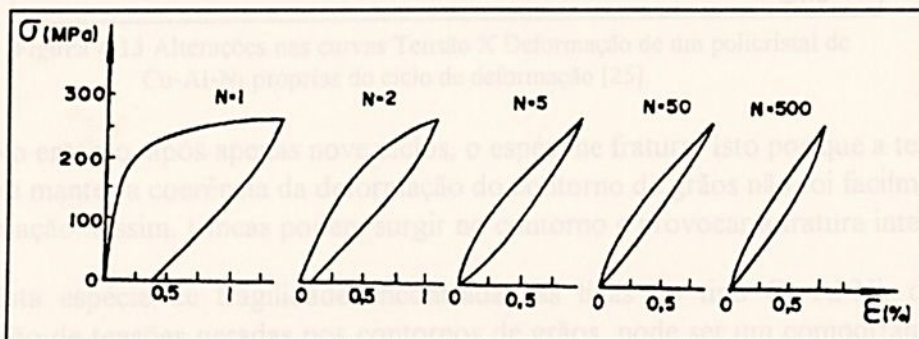


Figura 4.12 Alterações nas curvas Tensão X Deformação de um policristal de Cu-Zn-Sn próprias do ciclo de deformação [24].

Na **Figura 4.12**, no primeiro ciclo de deformação e após o começo da transformação, existe uma região onde a deformação prossegue aproximadamente com a tensão constante. No segundo ciclo, a deformação prossegue com um monótono aumento da tensão. Isto é devido ao escorregamento que ocorreu no primeiro ciclo, evidenciado pela deformação, a qual permanece após o descarregamento do espécime. Visto que o campo de tensões formado pela introdução da estrutura de discordâncias, durante a deformação por escorregamento no primeiro ciclo, promove a fácil transformação da martensita induzida por tensão durante as subseqüentes transformações e após o segundo ciclo, é necessária uma pequena força para ocorrer a transformação da martensita induzida, o que leva a uma região elástica diminuída.

A razão do gradual aumento da tensão durante a formação da fase martensítica é que as tensões internas variam com a localização dentro do espécime. Então, a tensão interna influi para baixar a tensão necessária para transformação martensita induzida, o que pode provavelmente ajudar na formação da martensita induzida termicamente, e podendo causar a mudança da temperatura M_i , já comentada na seção anterior.

Nas ligas Cu-Zn-Al a deformação por escorregamento ocorre facilmente, uma vez que o valor da tensão para o deslizamento é aproximadamente 3 vezes menor que a tensão crítica para ocorrer o escorregamento nas ligas Cu-Al-Ni.

Nas curvas de Tensão x Deformação para a liga Cu-Al-Ni observa-se uma pequena variação do comportamento da tensão ou da deformação em função dos ciclos, o que deve ser causada pela relativa estabilidade das propriedades. Isto é devido ao difícil início do escorregamento nesta ligas.

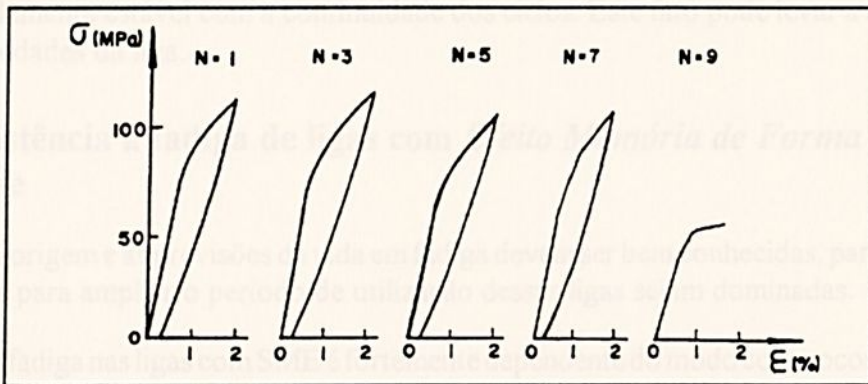


Figura 4.13 Alterações nas curvas Tensão X Deformação de um policristal de Cu-Al-Ni próprias do ciclo de deformação [25].

No entanto, após apenas nove ciclos, o espécime fratura. Isto por que a tensão elástica gerada para manter a coerência da deformação do contorno de grãos não foi facilmente aliviada por deformação. Assim, trincas podem surgir no contorno e provocar a fratura intergranular.

Esta espécie de fragilidade encontrada nas ligas do tipo Cu-Al-Ni, originária da concentração de tensões geradas nos contornos de grãos, pode ser um comportamento menos estável em relação a um espécime monocristalino, uma vez que não existem os contornos de grãos.

As curvas Tensão x Deformação para um espécime monocristalino de uma liga Cu-Al-Ni, obtida dentro do comportamento pseudo-elástico em temperaturas maiores que A_f , onde as tensões e deformações são ambas maiores que no espécime policristalino. No presente caso, o espécime suportou mais de 400 ciclos. Mas este valor é aproximadamente a metade da vida da liga Cu-Zn-Sn [26].

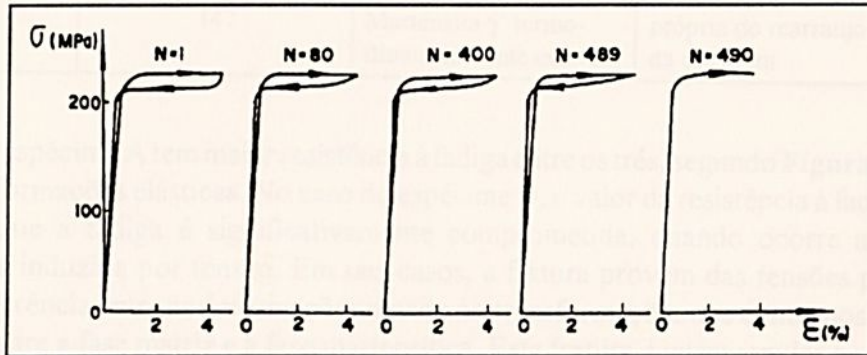


Figura 4.14 Alterações nas curvas Tensão X Deformação de um monocristal de Cu-Al-Ni próprias do ciclo de deformação [26].

Conclui-se que os cristais de Cu-Al-Ni são essencialmente frágeis sob condições de deformações cíclicas. Já as ligas à base de Cu-Zn são mais recomendadas para aplicações tecnológicas. Mas dada à necessidade de se manter estáveis as propriedades durante o ciclo de deformação, as tensões empregadas devem ser mantidas o mais baixo possível. No entanto, ainda que o efeito dos ciclos seja inicialmente grande, o comportamento ajusta-se dentro de um estado aproximadamente estável com a continuidade dos ciclos. Este fato pode levar a uma estabilidade das propriedades da liga.

4.7 Resistência à fadiga de ligas com *Efeito Memória de Forma* à base de cobre

A origem e as previsões da vida em fadiga devem ser bem conhecidas, para que as técnicas disponíveis para ampliar o período de utilização dessas ligas sejam dominadas.

A fadiga nas ligas com SME é fortemente dependente do modo como ocorre a deformação por ciclo. Assim, todos os parâmetros que interferem no processo de deformação por ciclo, interferirá na vida em fadiga. Por exemplo:

- as diferenças entre as fases matriz e martensítica;
- as interfaces entre as martensitas variantes, e
- os contornos de grãos.

Para analisar os efeitos das estruturas sobre o comportamento em fadiga, Sakamoto H.; Murakami e Shimizu [27] submeteram corpos de provas a ensaios de fadiga conforme a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Tipos de deformações ocorridas em cada fase durante os ensaios de fadiga

CP	Temperatura Mi (°C)	Fase	Tipo de deformação
A	-93	Matriz	elástica
B	0	Martensita induzida por tensão	induzida por tensão
C	147	Martensita γ termodynamicamente estável	própria do rearranjo da estrutura

O espécime A tem maior resistência à fadiga entre os três, segundo **Figura 4.15**, e somente tolerará deformações elásticas. No caso do espécime B, o valor da resistência à fadiga foi o menor, indicando que a fadiga é significativamente comprometida, quando ocorre a transformação martensítica induzida por tensão. Em tais casos, a fratura provém das tensões produzidas para manter a coerência entre as deformações devido às transformações nos contornos de grãos ou nas interfaces entre a fase matriz e a fase martensítica. Esta fratura é intergranular e pode-se concluir que ela é causada pelos motivos acima expostos. No espécime C, a resistência à fadiga é maior que em B, isso deve-se ao fato da melhor coerência entre as interfaces das martensitas variantes ou entre as interfaces de maclação dentro das martensitas.

A **Figura 4.15** representa a vida em fadiga para os três espécimes acima referidos.

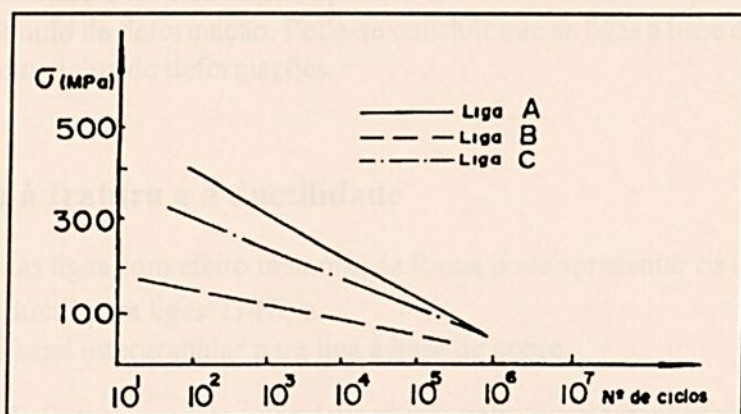


Figura 4.15 Vida em fadiga dos corpos de provas A, B e C [27]

Nos casos B e C, pode-se ter um aumento na vida em fadiga para solicitações com baixa tensão, o que resulta em baixos índices de concentrações de tensões nos contornos de grãos. No entanto são nestes casos que a fratura é fundamentalmente intergranular, e isto vem confirmar que a razão da baixa vida em fadiga nas ligas à base de cobre policristalina é própria da existência do contorno de grãos.

A análise anterior pode levar a uma previsão prematura de longa vida para espécimes monocristalinos submetidos à fadiga; no entanto, a **Figura 4.16** mostra um espécime fraturado após 256 ciclos de deformação pseudo-elástica. Se o espécime com a mesma composição química e orientação for submetido às mesmas deformações a 100 °C, a uma idêntica tensão no regime

elástico e não ocorrerem transformações martensíticas induzidas por tensões, o espécime não fraturará antes de 4600 ciclos. Deste resultado conclui-se que a causa da fratura por fadiga num monocristal é devido à formação e movimentação de interfaces entre a fase matriz e a fase martensítica [26].

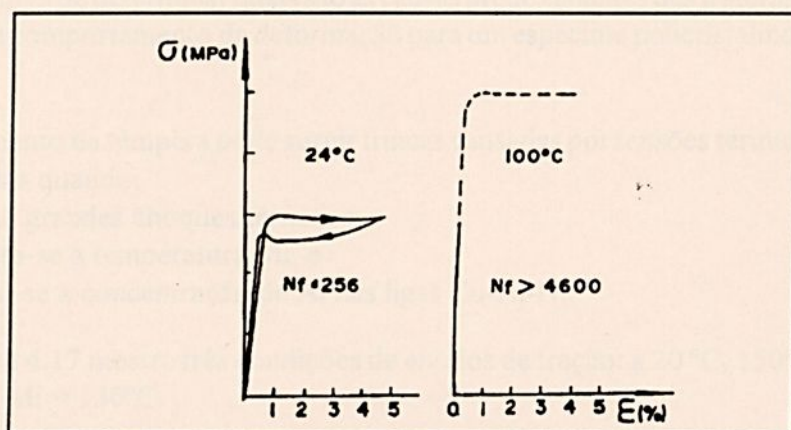


Figura 4.16 Curvas Tensão X Deformação e vida em fadiga para um monocristal de uma liga do tipo Cu-Al-Ni deformada a 24°C e a 100°C, com $M_i = -45^\circ\text{C}$ e $A_f = -20^\circ\text{C}$ [26].

As curvas Tensão X Deformação apresentam uma aparente recuperação das deformações. No entanto, uma microscópica deformação não é reversível e a fratura por fadiga ocorre como resultado deste acúmulo de deformação. Pode-se concluir que as ligas à base de cobre prezam-se à aplicações de baixo ciclos de deformações.

4.8 Resistência à fratura e à ductilidade

A fratura das ligas com efeito memória de forma pode apresentar os seguintes aspectos:

- a) fratura dúctil para ligas Ti-Ni, e
- b) fratura frágil intergranular para liga à base de cobre.

A análise da fratura intergranular deve passar pelas considerações sobre suas possíveis causas:

- a) elasticidade extremamente anisotrópica;
- b) granulação grossa;
- c) dependência da orientação com a deformação da transformação, e
- d) segregação nos contornos de grãos.

Nas ligas Cu-Al-Ni com significativa anisotropia de elasticidade, a concentração da tensões sobe para manter a continuidade da deformação no contorno de grão, quando o cristal muda de orientação. Além disso, quando o tamanho de grão é maior, as distorções nos contornos são maiores. Existe uma grande diferença entre as deformações que acompanham as transformações e aquelas determinadas pelas concentrações de tensões nos contornos de grãos [27 a 30].

As causas a) b) e c) citadas anteriormente podem provocar a fratura intergranular através da criação de tais concentrações de tensões. A causa d) diminui a resistência do contorno por fragilização dos próprios grãos e pode ser fator de fratura intergranular.

Na tentativa de determinar quais são as causas predominantes das fraturas intergranulares, tem-se o seguinte comportamento da deformação para um espécime policristalino de uma liga Cu-Al-Ni.

No momento da têmpera pode surgir trincas causadas por tensões térmicas. Essas trincas podem ser evitadas quando:

- evita-se grandes choques térmicos;
- aumenta-se a temperatura M_i , e
- diminui-se a concentração de Al nas ligas Cu-Al-Ni.

A Figura 4.17 mostra três condições de ensaios de tração: a 20 °C, 150°C e 180°C, para uma temperatura $M_i = 130^\circ\text{C}$.

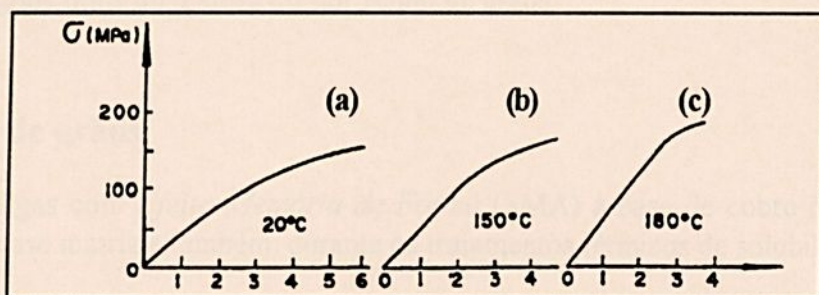


Figura 4.17 Relação entre a temperatura e a deformação de uma liga do tipo Cu-Al-Ni policristalina [17].

O espécime ensaiado na condição (a) estava na fase martensítica antes da deformação, enquanto que aqueles das condições (b) e (c) encontravam-se na fase matriz.

A diferença entre a deformação ocorrida em (b) e (c) está no fato de que, para a temperatura de 180 °C, a formação da martensita induzida por tensões requer maiores tensões, o que leva a nucleação de trincas na região elástica, causando uma fratura intergranular, antes que a martensita induzida por tensão possa aliviar as tensões internas. Logo, o espécime (b) terá uma maior deformação que o espécime (c) por apresentar a transformação martensítica induzida por tensão em valores bem inferiores de tensão.

As ligas à base de cobre apresentam grãos com tamanho de vários milímetros e um índice de anisotropia elástica de 13 a 15. Esses elevados índices propiciam a fratura intergranular. Como as ligas Cu-Zn-Al são muito mais dúcteis que as ligas Cu-Al-Ni, conclui-se que a diferença de comportamento entre estas ligas esteja no tipo de estrutura cristalina. As ligas do tipo Cu-Al-Ni têm estrutura do tipo DO_3 , enquanto que as ligas do tipo Cu-Zn-Al as quais apresentam o SME têm estrutura do tipo B_2 . O vetor de Burgers das discordâncias da estrutura DO_3 é da ordem de 2 vezes o valor do vetor de Burgers das discordâncias em B_2 , o que leva as discordâncias em DO_3

se moverem com mais dificuldade, uma vez que a movimentação das discordâncias é afetada pelo alto valor da tensão da linha de discordância que é dado por:

$$t = Gb^2 / R \dots\dots\dots(4.1)$$

onde:

G = módulo de elasticidade transversal;

b = valor do vetor de Burgers;

R = raio de curvatura da linha de discordância [31].

A diferença de comportamento entre as ligas Cu-Al-Ni e Cu-Zn-Al pode ser observada comparando as suas resistências mecânicas. Na liga Cu-Al-Ni é da ordem de 600 MPa contra 200 MPa das ligas Cu-Zn-Al.

Conclui-se que a fratura intergranular das ligas à base de cobre é causada por concentração de tensões e não por fragilidade dos seus próprios contornos de grãos. Portanto, qualquer técnica que venha aumentar a ductilidade da liga, poderá minimizar tais tipos de fraturas e isso pode ser obtido por alguns tipos de textura ou por refino de grãos.

4.9 Refino de grãos

Nas ligas com *Efeito Memória de Forma* (SMA) à base de cobre os grãos crescem facilmente na fase matriz e também, durante os tratamentos térmicos de solubilização [32 a 36].

A granulação fina é possível de se obter por:

- um aumento na nucleação, e
- restrição na velocidade de crescimento dos grãos.

São as principais técnicas de refino de grãos:

- 1 - adição de novos elementos de ligas:
- 2 - super-resfriamento, e
- 3 - sinterização de pós.

Na **técnica 1**, o elemento de liga selecionado deverá ter baixa solubilidade ou combinar-se com outros e formar microprecipitados, o que levaria a uma restrição no crescimento dos grãos.

Na **técnica 2**, o super-resfriamento levaria a uma alta nucleação e, conseqüentemente, a uma baixa velocidade de crescimento dos grãos, o que resulta em granulação fina. A técnica 3 é equivalente a um aumento da velocidade de nucleação de grãos.

O refino de grãos pela técnica 1, de 160 micros para 60 micros em ligas à base de cobre do tipo Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni, apresentou o seguinte resultado [32]:

- melhorou em 40% o alongamento na fratura;
- aumentou em 30% o valor da tensão de ruptura, e
- aumentou em função do tipo do espécime, a vida em fadiga de 10 a 100 vezes.

Porém, uma liga com o mesmo tamanho de grão apresentou propriedades mecânicas inferiores, quando foi adicionado cério. Isso vem reforçar a premissa de que o efeito de alguns elementos verifica-se apenas na redução do tamanho do grão.

O refino de grãos com titânio é bem sucedido para ligas do tipo Cu-Al-Ni e apresenta os seguintes efeitos [33]:

- restrição ao crescimento de grãos colunares em lingotes e crescimento de minúsculos grãos equiaxiais. A ocorrência de trincas foi efetivamente eliminada em subsequentes fusões e laminações;
- impediu posterior crescimento de grãos no recozimento, indicando que o efeito do titânio não é apenas temporário;
- em testes de compressão, espécimes com granulação fina puderam ser deformados mais de 20% à temperatura acima de 300°C, e
- deformações por tração foram possíveis acima de 350°C, com alongamento da ordem de 300% ou mais, alcançados a 650°C, indicando que o espécime também mostrou comportamento de superplasticidade.

A respeito das características mecânicas da liga Cu-Al-Ni, durante o trabalho a frio com espécime sem titânio, dificilmente mostrou trabalhabilidade. Com adição do titânio foi possível estiramento ou laminação por volta de 10%.

Nas ligas Cu-Zn-Al o refino de grãos tem sido feito com vanádio. Por exemplo, uma liga Cu- 21,7 Zn-6,0 Al - 0,55 V laminado a 600°C e recozida posteriormente a 800°C por 30 minutos apresenta tamanho de grãos da ordem de 250 μm , mantendo-se invariável mesmo sido submetida a recozimento mais longos.

Os principais efeitos do vanádio sobre as ligas Cu-Zn-Al são [34]:

- restringe o crescimento de grãos na fase β e tornam possível o trabalho a frio. A laminação por volta de 20 % na martensita e de 10 % na fase matriz foram possíveis sem a ocorrência de trincas;
- reduziu de 100 a 150 μm o tamanho de grãos de ligas trabalhadas a frio e posteriormente submetida a recristalização por um recozimento a 700°C por um tempo de 10 a 15 minutos;
- aumentou de aproximadamente 1 % sobre as ligas convencionais com granulação grossa a recuperação das deformações de memória que foi de 5 %, e as deformações pseudo-elásticas que foi de 5,5 %, e
- foi detectada fratura dúcteis nas ligas com refino de grãos por vanádio.

O boro também tem um efeito refinador de grãos nas ligas do tipo Cu-Zn-Al permitindo obter grãos menores que 50 μm para teores da ordem de 0,025% (em peso) e ainda tem demonstrado satisfatório efeito memória de forma [35].

O refino de grãos por super-resfriamento pode levar a obter grãos com poucos micros de diâmetro, porém não conduz a uma melhoria da ductilidade. O efeito do refino por super-resfriamento só tem sentido em finas lâminas, pois em grandes massas a liga pode sofrer o envelhecimento e perder o SME [40].

A sinterização de pós na fabricação de ligas do tipo Cu-Zn-Al tem mostrado ser eficiente na obtenção de estrutura com grãos de até 30 μm . Este fato pode ser comparado, considerando-se duas ligas, uma com granulação grossa que fraturou após 10.000 ciclos a 240 MPa e após 1.000.000 ciclos a 100 MPa, enquanto que a mesma liga sinterizada suportou o mesmo número de ciclos para tensões de 530 MPa e 400 MPa, respectivamente. Conclui-se que houve um significativo aumento na vida em fadiga do espécime sinterizado [36].

Apesar do maior custo das ligas à base de cobre submetidas a refino de grãos, os seus efeitos são significativos. Porém, serão necessários profundos estudos no sentido de se esclarecer se estas ligas à base de cobre podem atingir os mesmos efeitos memória de forma e pseudo-elasticidade das ligas Ti-Ni.

4.10 Efeito do envelhecimento

A capacidade de recuperação da forma nas ligas com efeito memória de forma à base de cobre é alterada devido ao efeito do envelhecimento, para aplicações em algumas temperaturas. Este fator é muito importante na determinação das condições de trabalho destas ligas. O efeito do envelhecimento poderá ser utilizado positivamente para estabelecer as temperaturas de transformações das ligas requeridas para situações específicas.

O efeito do envelhecimento difere em seus casos dependendo das temperaturas em que este envelhecimento ocorre. O modo da mudança nas propriedades da memória de forma também varia.

Dependendo da fase em que ocorre o envelhecimento, na fase matriz ou na fase martensítica, sua manifestação será diferenciada, embora em ambos os casos o efeito do envelhecimento seja acompanhado por difusão atômica. Assim, é importante para o projeto da liga o acompanhamento do efeito dos elementos adicionados, os quais alteram os coeficientes de difusão atômica, com por exemplo o Ni na liga Cu-Al-Ni.

4.10.1 O Envelhecimento da fase matriz

São considerados dois fatores como causa dos efeitos do envelhecimento nas ligas à base de cobre [37]:

- 1- quando a liga é tratada termicamente por têmpera a partir de uma fase desordenada em altas temperaturas. É o caso da formação incompleta da estrutura ordenada, ou seja, haverá a persistência de uma estrutura desordenada, mesmo em temperaturas baixas, e
- 2- formação de precipitados.

Fator 1 - Em ordem, o processo que ocorre durante a têmpera tem dois estágios:

- 1º) Em altas temperaturas a transformação que ocorre é a da fase β (desordenada) em super-reticulado β_2 , e

2º) Nas regiões de menores temperaturas ocorrer-se-á a transformação da estrutura β_2 em super-reticulado DO_3 .

A transformação β em β_2 na liga Cu-Zn ocorre a uma temperatura próxima de 500°C e, portanto, tem pouca dependência com a composição da liga, podendo ser ainda diminuída esta dependência por volta da temperatura ambiente. Por esta razão será completamente atingida fora do processo de têmpera e o espécime permanecerá com uma estrutura parcialmente desordenada.

Pode-se concluir que o efeito do envelhecimento a baixa temperatura, mostrado na **Figura 4.18**, pode ser causado pela transformação da estrutura residual β_2 na estrutura DO_3 , a qual não tinha sido completamente transformada durante a têmpera [37].

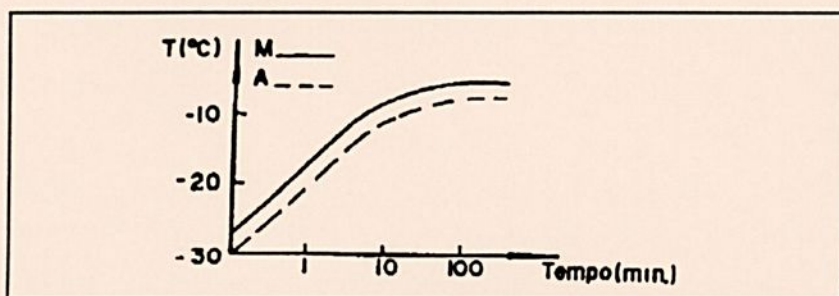


Figura 4.18 Relação entre as temperaturas de transformações e o tempo de envelhecimento, após tratamento de solubilização seguido por envelhecimento a baixa temperatura, 39°C [37].

Fator 2 - Precipitação da fase γ_2 A precipitação desta fase em baixas temperaturas, ao longo do tempo, leva a um aumento de dureza da liga, enquanto ocorre uma diminuição da fase β , o que reduz a capacidade de recuperação da forma do espécime. As regiões de estabilidade da fase γ podem ser observadas nos diagramas de fases das **Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5** para as ligas dos sistema Cu-Al e Cu-Zn.

4.10.2 Envelhecimento na fase martensítica

As aplicações do SME é uma combinação da aplicação das temperaturas M_s e A_s , ou seja, temperatura de início da transformação da martensita e temperatura de início da transformação reversa. Nestas espécies de aplicações são exploradas as temperaturas de transformações e a força restauradora da liga com efeito memória de forma durante essas transformações. O propósito é manter o espécime na fase martensítica até que a temperatura de operação (temperatura da transformação reversa) seja atingida. Nesse estado, ocorre o envelhecimento dentro da fase martensítica e, como resultado a fase martensítica torna-se mais estável enquanto a temperatura na qual a transformação reversa ocorre se eleva excessivamente. O envelhecimento da fase martensítica está relacionado com a estabilidade das vacâncias originárias do processo de têmpera.

O envelhecimento da fase martensítica implica numa mudança nas temperaturas de transformações das ligas com SME após a sua instalação e torna-se-á um importante problema tecnológico a ser solucionado [41].

As considerações anteriores levam a concluir que o envelhecimento pode alterar extraordinariamente o SME (*Efeito Memória de Forma*) nas ligas à base de cobre. No entanto, o caminho no qual o efeito do envelhecimento se manifesta é afetado pela concentração de níquel nas ligas Cu-Al-Ni e do alumínio nas ligas Cu-Zn-Al.



Figura 3.1 - Relação entre a composição química e a T_{SME} de transformação [14].

Os dados da Figura 3.1 e o mesmo caso para a composição química de uma liga de Cu-Al-Ni que vai sofrer o envelhecimento durante o tempo de transformação [14].

Capítulo V - Procedimento Experimental

5.1 Seleção das ligas a serem estudadas

Após minuciosa análise às fontes bibliográficas pode-se classificar as ligas Cu-Zn-Al como sendo as mais promissoras ligas com *Efeito Memória de Forma* à base de cobre, por apresentarem as seguintes características:

- boa resistência à fadiga;
- maior ductilidade no estado policristalino e
- permitir um eficiente refino de grãos, como por exemplo, adicionando vanádio, para minimizar o inconveniente crescimento de grãos da fase β .

Selecionada a liga do tipo Cu-Zn-Al para estudo, faz-se necessário definir sua composição química.

A determinação da composição química neste trabalho tem como condição inicial a obtenção de ligas com temperaturas de transformação martensítica (M_i) superior a 0°C .

Segundo Delaey et alli [14] tem-se as temperaturas M_i de início das transformações martensíticas representadas na Figura 5.1.

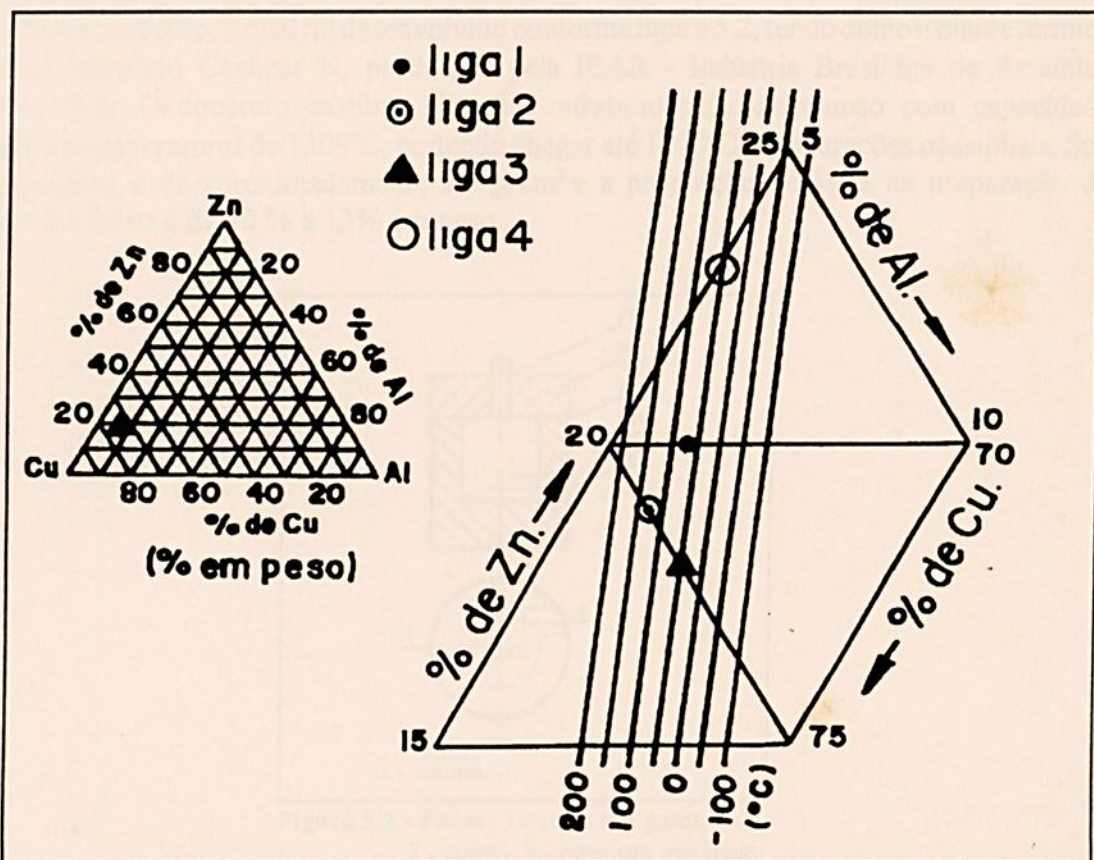


Figura 5.1 - Relação entre a composição química e a M_i de transformação [14].

O uso do gráfico da Figura 5.1 é o primeiro passo para a escolha da composição química de uma liga Cu-Zn-Al que venha atender as exigências de uma temperatura de transformação M_i .

Feita a escolha, a temperatura pode ser verificada segundo Lee e Wayman [38] pela equação.

$$M_i (\text{°C}) = 1890 - 51,0 (\% \text{ de Zn em peso}) - 134,5 (\% \text{ de Al em peso}) \dots\dots\dots(5.1)$$

Adotando o procedimento descrito na seção 5.1, tem-se as seguintes ligas para estudos:

Tabela 5.1 - Composição química das ligas a serem estudadas

Liga	composição química(%)	M_{i_1} (°C)	M_{i_2} (°C)	e/a
1	74Cu-20Zn-6Al	80	63	1,443
2	75Cu-19Zn-6Al	125	114	1,434
3	75Cu-18Zn-7Al	50	30	1,463
4	72Cu-23Zn-5Al	50	44	1,432

M_{i_1} - conforme Figura 5.1

M_{i_2} - conforme equação 5.1

5.2 O equipamento para a Fusão das Ligas

A) A fusão das ligas com *Efeito Memória de Forma* em atmosfera ambiente gerou a necessidade de um forno, o qual foi desenvolvido conforme figura 5.2, tendo como isolante térmico o concreto refratário Castibar N, produzido pela IBAR - Indústria Brasileira de Artefatos Refratários S/A. O concreto castibar N é um refratário silico-aluminoso com capacidade operacional a temperaturas de 1300°C, podendo chegar até 1500°C em operações ocasionais. Sua massa específica é de aproximadamente 2,3 g/cm³ e a proporção de água na preparação da moldagem do forno é de 10 % a 13% em peso.

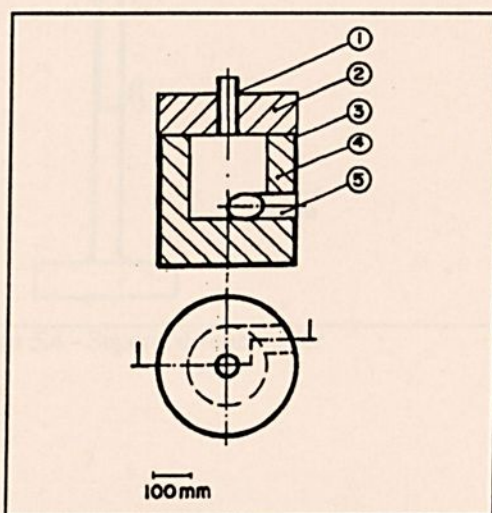


Figura 5.2 - Forno: 1 - saída dos gases;
2 - tampa; 3 - estrutura metálica;
4 - concreto refratário, e
5 - entrada do queimador.

B) Queimador ou tocha

Após várias tentativas sem sucesso para desenvolver um queimador com a eficiência exigida para o processo, cuja concepção adotava um compressor como o elemento fornecedor de ar para a combustão, foi feita uma nova avaliação técnica, levando a adotar um novo queimador conforme ilustrado esquematicamente na **Figura 5.3** e seu suporte na **Figura 5.4**. Este tipo de queimador ou tocha é usado em caldeiras e fornos com combustão de óleo, tendo, desta vez, um insuflador como elemento fornecedor de ar para combustão.

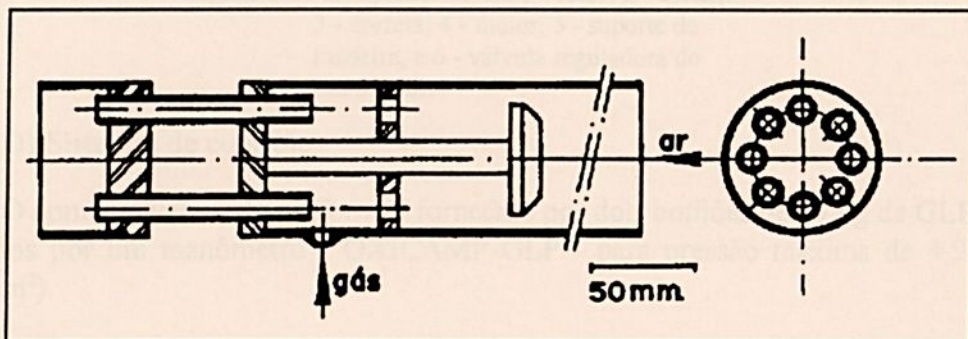


Figura 5.3 - Queimador ou tocha

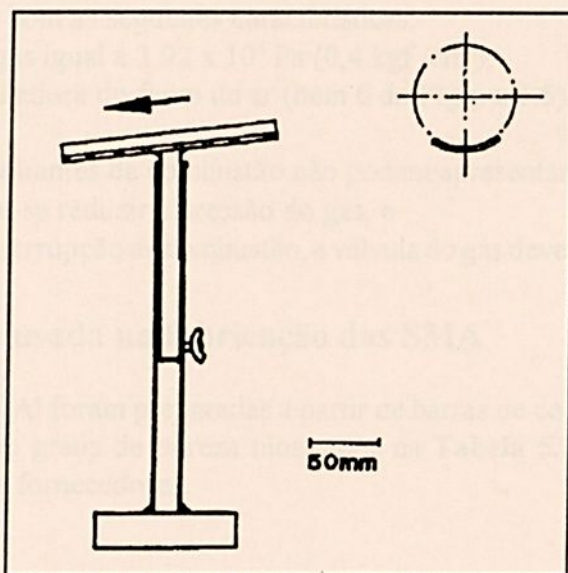


Figura 5.4 - Suporte do queimador

C) Insuflador de ar

O insuflador de ar, representado esquematicamente na **Figura 5.5**, foi desenvolvido a partir do corte ao meio de uma carcaça do sistema de ventilação de um motor Volkswagen 1300, usando inclusive o mesmo rotor. O acionamento é feito por um motor elétrico de 1CV a 3520 rpm, 7,0 A / 220 V, com relação de transmissão de 1:1.

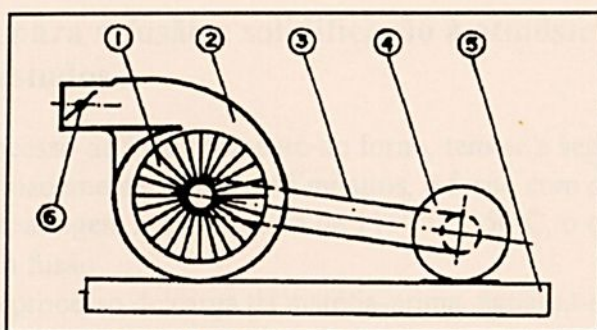


Figura 5.5 - Insuflador de ar: 1 - rotor; 2 - carcaça; 3 - correia; 4 - motor; 5 - suporte de madeira, e 6 - válvula reguladora do fluxo de ar.

D) Sistemas de controle

O combustível usado no forno é fornecido por dois botijões de 13 kg de GLP cada um, controlados por um manômetro - OXICAMP GLP - para pressão máxima de $4,9 \times 10^5$ Pa (5 kgf/cm^2).

O controle da temperatura é feito por um pirômetro de imersão 400 CRAL, com termopar CA 400 CAT, marca Engro, com aferição feita pelo fabricante e calibrado em água em ebulição.

O forno opera com as seguintes características:

- Pressão do gás igual a $3,92 \times 10^4$ Pa ($0,4 \text{ kgf/cm}^2$);
- Válvula reguladora do fluxo de ar (item 6 da Figura 5.5) deve estar totalmente aberta;
- Os gases resultantes da combustão não podem apresentar nenhum odor, caso isso ocorra, deve-se reduzir a pressão do gás, e
- Caso haja a interrupção da combustão, a válvula do gás deve ser fechada imediatamente.

5.3 Matéria-prima usada na fabricação das SMA

As ligas Cu-Zn-Al foram preparadas a partir de barras de cobre, de um lingote de zinco e outro de alumínio com graus de pureza mostrados na Tabela 5.2, segundo certificados de composição química dos fornecedores.

Tabela 5.2 - Grau de pureza de matéria-prima usada na preparação das ligas SMA

Matéria Prima	Grau de pureza (%)
Cobre (ASTM 11000)	99,900
Zinco (ASTM-B6)	99,990
Alumínio (AA-1085)	99,850

5.4 Procedimento para a fusão e solidificação à atmosfera ambiente das ligas em estudos

Iniciado o processo de funcionamento do forno, tem-se a seguinte seqüência:

- após aproximadamente 1 hora e 45 minutos, o forno com o cadinho de grafite já no seu interior, atingem a temperatura de $1150^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, o que permite iniciar a carga para a fusão
- concluído o processo de carga da matéria-prima, aguarda-se aproximadamente 10 minutos para que a temperatura do banho atinja $1150^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$. Faz se uma medição da temperatura e o banho estará pronto para ser vazado.
- as ligas foram vazadas em lingoteiras de aço ASTM 1020 com:
 - . diâmetro externo = 60,5 mm
 - . diâmetro interno = 54,0 mm
 - . altura = 135,0 mm, e
- solidificadas à atmosfera ambiente sem qualquer controle do resfriamento.

5.5 Procedimento para a fusão e solidificação à atmosfera controlada das ligas em estudos

A fusão foi feita em um forno à indução de 15 kW de potência, 9,9 kHz de frequência e sob vácuo, sendo este obtido por uma bomba rotativa, de acordo com o seguinte procedimento:

- carregamento do cobre e do alumínio, usando um cadinho de MgO;
- evacuada a câmara de fusão para 60 Pa (0,6 mBar);
- o forno é ligado;
- após a fusão do cobre e do alumínio, foi injetado argônio na câmara de fusão até $0,981 \times 10^5$ Pa (1 atm);
- adicionado o zinco;
- após dissolução, vazamento a 1200°C a 1230°C a $0,981 \times 10^5$ Pa (1 atm) de argônio, e
- solidificação em lingoteira bipartida de ferro fundido, com massalote cabeça quente, feito com areia de cura à frio.

5.6 Procedimento de laminação das ligas fundidas

Tendo sido produzidos os lingotes, estes foram torneados e deixados com um diâmetro de: $45,5 \pm 0,5$ mm para as ligas fundidas e solidificadas a atmosfera ambiente e $40,0 \pm 0,5$ mm para as ligas fundidas em forno à indução e solidificadas em atmosfera controlada. Foram posteriormente cortados com espessura de $5,0 \pm 0,5$ mm na forma de bolachas, sendo identificadas conforme a Figura 5.6.

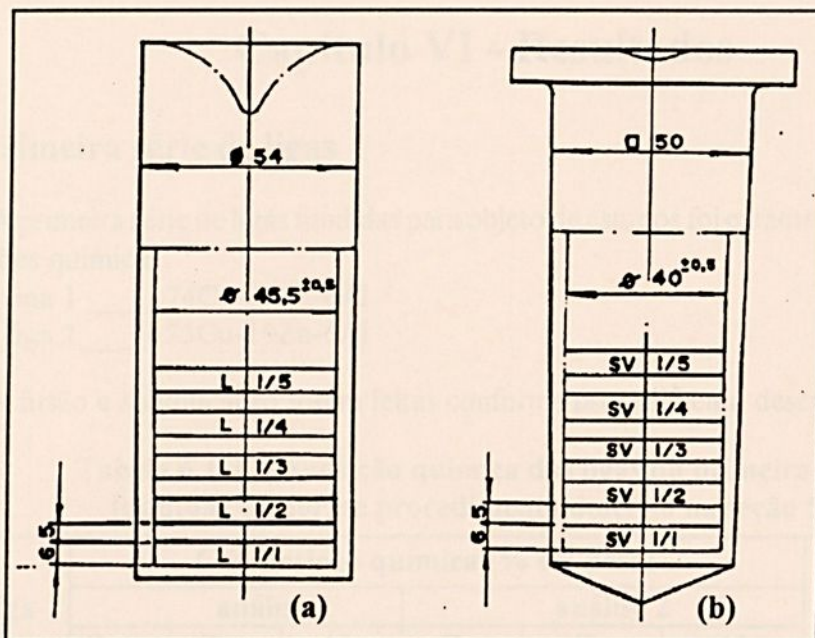


Figura 5.6 - Identificação das amostras: (a) fundidas e solidificadas à temperatura ambiente; (b) fundidas em forno de indução e solidificadas em atmosfera controlada.

Com as amostras preparadas e identificadas, a laminação foi feita num laminador simples e manual, de ourives, conforme procedimento:

- as amostras foram aquecidas até 800°C para cada passo de laminação;
- 1° - passo redução de 27,42 %
- 2° - passo redução de 25,18 %
- 3° - passo redução de 16,83 %
- 4° - passo redução de 20,24 %
- 5° - passo redução de 25,37 %
- 6° - passo redução de 17,00 %
- 7° - passo redução de 10,24 %

Feita a laminação, as chapas foram cortadas com 5,0 mm de largura, 80,0 mm de comprimento, ficando com espessura igual a $1,0^{\pm 0,1}$ mm, as quais foram usadas para a medição do *Efeito Memória de Forma*.

Capítulo VI - Resultados

6.1 A primeira série de ligas

A primeira série de ligas fundidas para objeto de estudos foi caracterizada pelas seguintes composições químicas:

- liga 1 _____ 74Cu-20Zn-6Al

- liga 2 _____ 75Cu-19Zn-6Al

A fusão e solidificação foram feitas conforme procedimento descrito na seção 5.4.

Tabela 6.1 Composição química das ligas da primeira série fundidas conforme procedimento descrito na seção 5.4

liga	Composição química (% em peso)						quantidade (kg)
	análise 1			análise 2			
	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al	
1	74,75	19,55	6,24	75,00	19,84	5,16	2,255
2	77,90	16,20	6,75	76,00	18,00	6,94	2,265

6.2 A segunda série de ligas fundidas

A segunda série de ligas fundidas para objeto de estudos foi caracterizada pelas seguintes composições químicas, nominais, conforme mostra a Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Composição nominal das ligas fundidas da segunda série

liga	composição	quantidade (kg)
1	73Cu-21Zn-6Al	1,370
2	74Cu-20Zn-6Al	1,351
3	74Cu-19Zn-7Al	1,351
4	71Cu-24Zn-5Al	1,408

A fusão e solidificação foram feitas conforme o procedimento descrito na seção 5.4. A Tabela 6.3 mostra a composição química das ligas obtidas.

Tabela 6.3 Composição das ligas da segunda série, fundidas conforme procedimento descrito na seção 5.4

liga	amostra	Composição química (% em peso)						quantidade (kg)
		Cu	Zn	Al	Fe	Pb	Sn	
1	2	75,25	19,36	5,28	0,05	0,02	0,04	1,370
1	5	75,29	18,90	5,70	0,05	0,02	0,04	1,370
2	2	75,29	18,66	5,69	0,21	0,10	0,05	1,351
2	5	76,16	17,79	5,70	0,21	0,10	0,04	1,351
3	2	76,61	16,65	6,49	0,12	0,09	0,04	1,351
3	5	77,11	16,04	6,59	0,12	0,10	0,04	1,351
4	2	69,84	25,21	4,71	0,10	0,10	0,04	1,408
4	5	73,32	21,73	4,71	0,10	0,10	0,04	1,408

Os resultados da Tabela 6.3 foram obtidos pelos seguintes métodos de análises:

- cobre: via úmida, método iodométrico;
- liga 1: espectrometria de plasma, e
- ligas 2, 3, e 4: espectrometria de raios X.

As análises foram realizadas nos Laboratórios Químico-Físicos da Termomecânica São Paulo S/A.

A comparação entre as composições nominais das ligas fundidas e suas composições finais resultantes está mostrada na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 Variações das composições nominais das ligas da segunda série com suas composições finais após serem fundidas

liga	amostra	variação na composição química (% em peso)			
		Cu	Zn	Al	total de impurezas
1	2	+2,25	-1,64	-0,72	+0,11
1	5	+2,29	-2,10	-0,30	+0,11
2	2	+1,29	-1,34	-0,31	+0,36
2	5	+2,16	-2,21	-0,30	+0,35
3	2	+2,61	-2,35	-0,51	+0,25
3	5	+3,11	-2,96	-0,41	+0,26
4	2	-1,16	+1,21	-0,29	+0,24
4	5	+2,32	-2,27	-0,29	+0,24
	\bar{X}	+2,153	-1,985	-0,353	+0,241
	σn	+0,410	+0,368	+0,080	+0,070

Os valores \bar{X} e σn , variação média dos teores e o desvio padrão, foram calculados desprezando os limites inferiores e superiores da amostragem.

6.3 A terceira série de ligas fundidas

A terceira série de ligas fundidas para estudos foi caracterizada pelas seguintes composições químicas nominais, conforme mostra a Tabela 6.5.

Tabela 6.5 Composição nominal das ligas fundidas da terceira série

liga	composição	quantidade (kg)
L1	71,8Cu-21,8Zn-6,4Al	2,089
L 2	72,8Cu-20,8Zn-6,4Al	2,060
L 3	72,8Cu-19,8Zn-7,4Al	2,060
L 4	69,8Cu-24,8Zn-5,4Al	2,149

A fusão e solidificação foram feitas conforme o procedimento descrito no seção 5.4 e identificadas conforme Figura 5.6(a).

6.4 A quarta série de ligas fundidas

A quarta série de ligas fundidas para estudos foi caracterizada pelas seguintes composições químicas nominais, conforme mostra a Tabela 6.6.

Tabela 6.6 Composição nominal das ligas fundidas da terceira série

liga	composição	quantidade (kg)
SV.1	71,8Cu-21,8Zn-6,4Al	2,785
SV.2	72,8Cu-20,8Zn-6,4Al	2,747
SV.3	72,8Cu-19,8Zn-7,4Al	2,747
SV.4	69,8Cu-24,8Zn-5,4Al	2,865

A fusão e solidificação foram feitas conforme o procedimento descrito na seção 5.5 e identificadas conforme Figuras 5.6(b).

A Tabela 6.7 mostrará as composições finais, a partir das composições nominais mostradas nas duas tabelas anteriores, decorrentes dos ligas feitas pelos dois procedimentos em estudo.

Tabela 6.7 Composição química das ligas obtidas

ligas	composição química (% em peso)										
	Cu	Zn	Al	Fe	Ni	Mn	Pb	Sb	Si	Sn	Cd
L1/1	74,717	18,464	6,470	0,080	0,020	0,050	0,008	0,022	0,030	0,059	0,080
L1/5	74,878	18,340	6,440	0,080	0,020	0,050	0,007	0,023	0,030	0,055	0,077
SV1/1	73,402	19,735	6,590	0,080	0,010	0,050	0,013	0,010	0,033	0,007	0,070
SV1/5	74,771	18,638	6,320	0,080	0,010	0,040	0,011	0,015	0,030	0,010	0,075
L2/1	75,372	17,855	6,420	0,090	0,020	0,050	0,008	0,023	0,030	0,055	0,077
L2/5	75,091	18,103	6,460	0,090	0,020	0,050	0,008	0,020	0,029	0,050	0,079
SV2/1	74,766	18,457	6,500	0,080	0,020	0,040	0,011	0,014	0,030	0,003	0,079
SV2/5	74,077	18,526	7,110	0,080	0,020	0,050	0,011	0,012	0,032	0,006	0,076
L3/1	75,728	16,552	7,360	0,100	0,020	0,050	0,007	0,020	0,026	0,058	0,079
L3/5	75,835	16,446	7,380	0,100	0,010	0,040	0,009	0,020	0,026	0,051	0,082
L4/1	73,954	20,306	5,380	0,080	0,020	0,050	0,007	0,023	0,032	0,068	0,080
L4/5	72,994	21,156	5,510	0,090	0,010	0,050	0,009	0,017	0,030	0,055	0,079
SV4/1	72,452	20,917	6,300	0,080	0,010	0,040	0,010	0,016	0,032	0,066	0,077
SV4/5	72,583	20,880	6,210	0,080	0,010	0,050	0,009	0,017	0,031	0,057	0,073

Os resultados apresentados na Tabela 6.7 foram determinados pelos seguintes métodos de análise:

- Al Espectrometria de plasma;
- Zn e Impurezas Espectrometria de raios X e
- Cu Restante da composição.

Considerando a volatilização do zinco, tem-se, na Tabela 6.5, as variações das composições químicas das ligas em estudos, bem como o percentual total das impurezas e a temperatura M_i teórica de cada liga.

Tabela 6.8 Variações das composições nominais das ligas da terceira e quarta séries em comparação com suas composições finais após serem fundidas

liga	variação das		(% em peso)		impurezas (%total em peso)	M_i (°C) Teórico
	Composições (%)		teórica	real		
	Zn	Cu	Al	Al		
L.1/1	-3,336	+2,917	6,62	6,47	0,349	60
L.1/5	-3,460	+3,078	6,63	6,44	0,342	60
SV1/1	-2,065	+1,602	6,53	6,59	0,273	5
SV1/5	-3,162	+2,971	6,60	6,32	0,271	75
L.2/1	-1,945	+2,572	6,52	6,42	0,353	110
L.2/5	-1,697	+2,271	6,51	6,46	0,346	90
SV2/1	-1,343	+1,966	6,48	6,50	0,277	60
SV2/5	-1,274	+1,277	6,48	7,11	0,287	5
L. 3/1	-3,248	+2,928	7,64	7,36	0,360	50
L.3/5	-3,353	+3,035	7,65	7,38	0,338	-20
L.4/1	-4,494	+4,154	5,65	5,38	0,360	140
L. 4/5	-3,644	+3,194	5,60	5,51	0,340	75
SV4/1	-3,883	+2,652	5,62	6,30	0,331	-40
SV4/5	-3,920	+2,783	5,62	6,21	0,327	-20

6.5 Dureza Vickers das ligas em estudos

Os valores de dureza Vickers, carga de 30 kg e tempo de penetração de 15 segundos, estão na Tabela 6.9.

Tabela 6.9 Dureza Vickers das amostras obtidas das ligas fundidas e solidificadas na terceira e quarta séries de fundição

Liga	HV _{30/15}	Liga	HV _{30/15}
L 1/1	220 / 220	SV 1/1	222 / 222
L 1/2	231 / 242	SV 1/2	236 / 236
L 1/3	232 / 242	SV 1/3	223 / 228
L 1/4	223 / 223	SV 1/4	245 / 246
L 1/5	219 / 219	SV 1/5	222 / 222
L 2/1	222 / 222	SV 2/1	222 / 222
L 2/2	238 / 238	SV 2/2	226 / 226
L 2/3	237 / 223	SV 2/3	206 / 214
L 2/4	224 / 223	SV2/4	223 / 224
L 2/5	202 / 202	SV2/5	222 / 222
L 4/1	218 / 218	SV4/1	211 / 211
L 4/2	218 / 218	SV4/2	239 / 238
L 4/3	223 / 216	SV4/3	223 / 223
L 4/4	242 / 222	SV4/4	223 / 223
L 4/5	222 / 222	SV4/5	222 / 222

6.6 Características macrográficas das ligas em estudos

As amostras em estudos apresentam as seguintes Macrografias, de acordo com a ASTM E340-87 (*Standard Test Method for Macroetching Metals and Alloys*), conforme mostra a Figura 6.1.

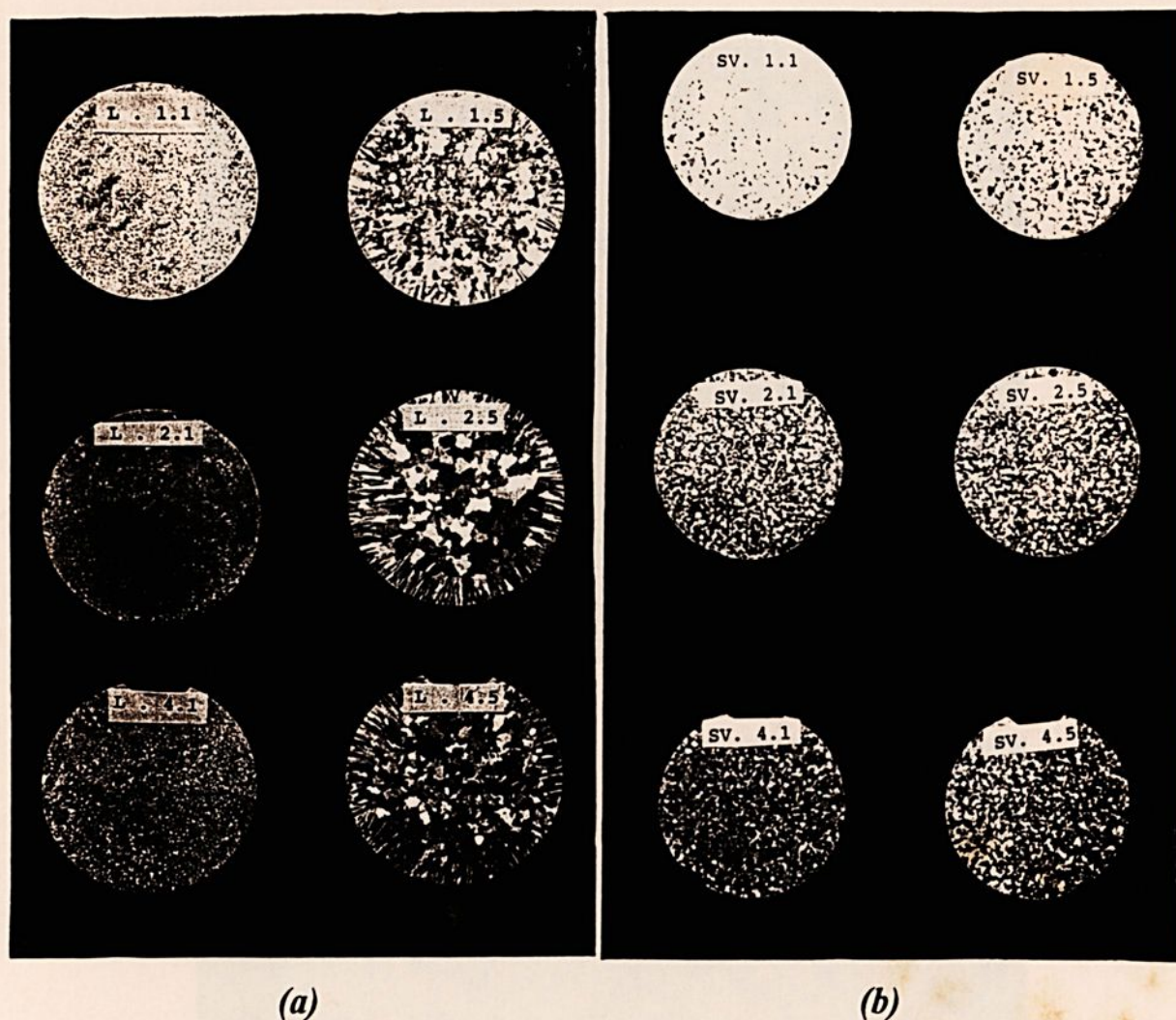


Figura 6.1 - Macrografias das amostras fundidas e solidificadas à temperatura ambiente em (a), e fundidas em forno de indução e solidificadas em atmosfera controlada em (b). Redução 50%.

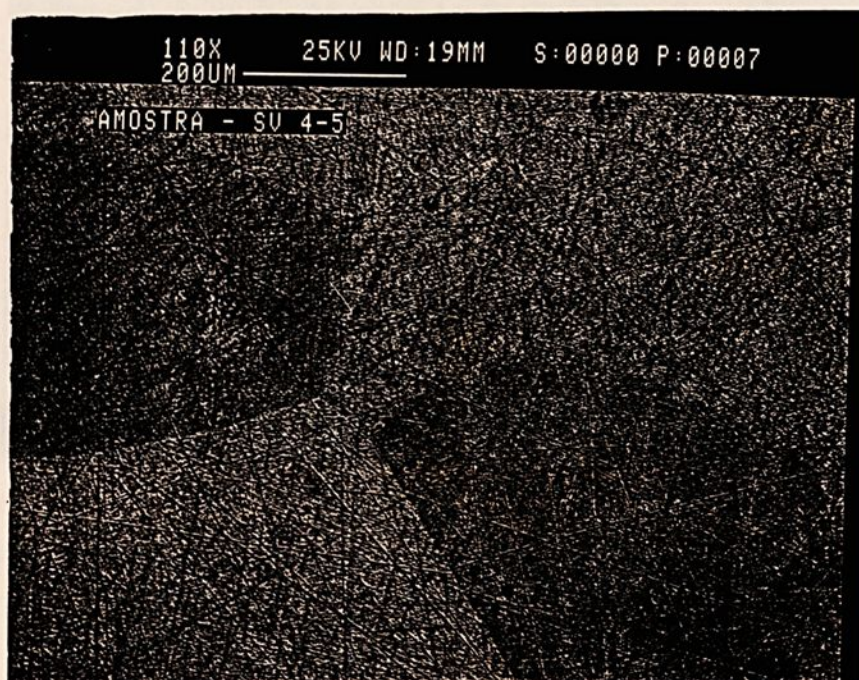
A liga SV 3, fundida em forno à vácuo e solidificada em atmosfera controlada, apresentou uma variação em sua composição química, que a deixou fora das ligas com *Memória de Forma* (SMA), decorrente de um problema técnico no equipamento, durante o processo de fusão.

6.7 Características micrográficas das ligas em estudos

As amostras em estudos mantiveram as mesmas características micrográficas, independente das composições químicas, de acordo com a ASTM 407 (*Standard Test Methods for Microething Metals and Alloys*), conforme mostram as Figuras 6.2 e 6.3.

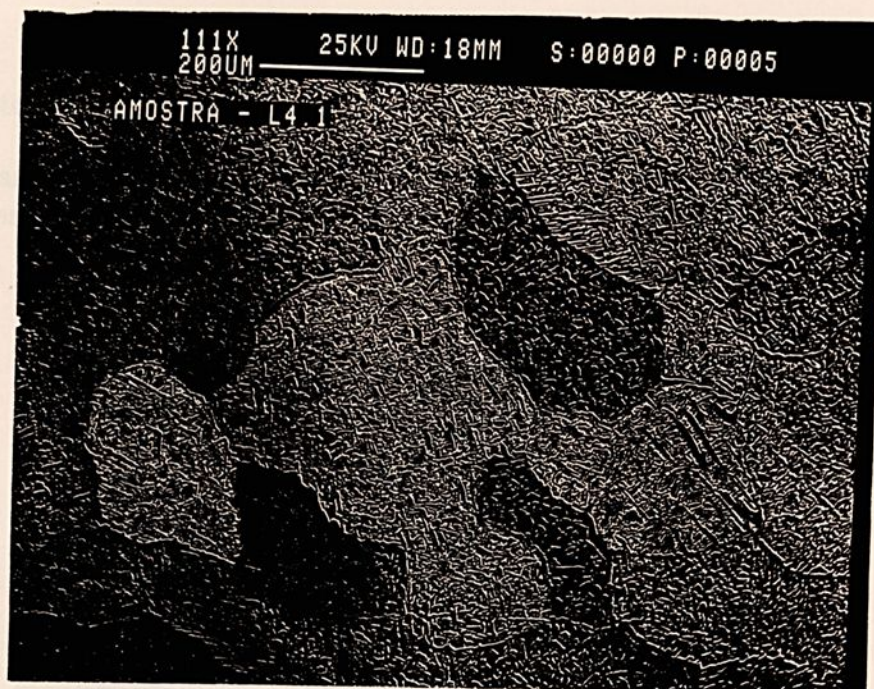


(a) Micrografia típica das ligas SV (amostra 1).



(b) Micrografia típica das ligas SV (amostra 5).

Figura 6.2 - Micrografias de amostras de liga fundida na quarta série, caracterizada pela presença da fase β , solubilizada e com estrutura de granulação média equiaxial. MEV aumento: 110X.



(a) Micrografia típica das ligas L (amostra 1).



(b) Micrografia típica das ligas L (amostra 5).

Figura 6.3 - Micrografias de amostras de liga fundida na terceira série:
 (a) grãos finos com colônias da estrutura widmanstätten;
 (b) estrutura grossa de fusão do tipo widmanstätten.
 MEV aumento: 110X.

6.8 Características macrográficas das ligas após a laminação

As amostras, após laminação, apresentaram uma característica de grãos equiaxiais constatada nas macrografias que podem ser comprovadas na **Figura 6.4**.

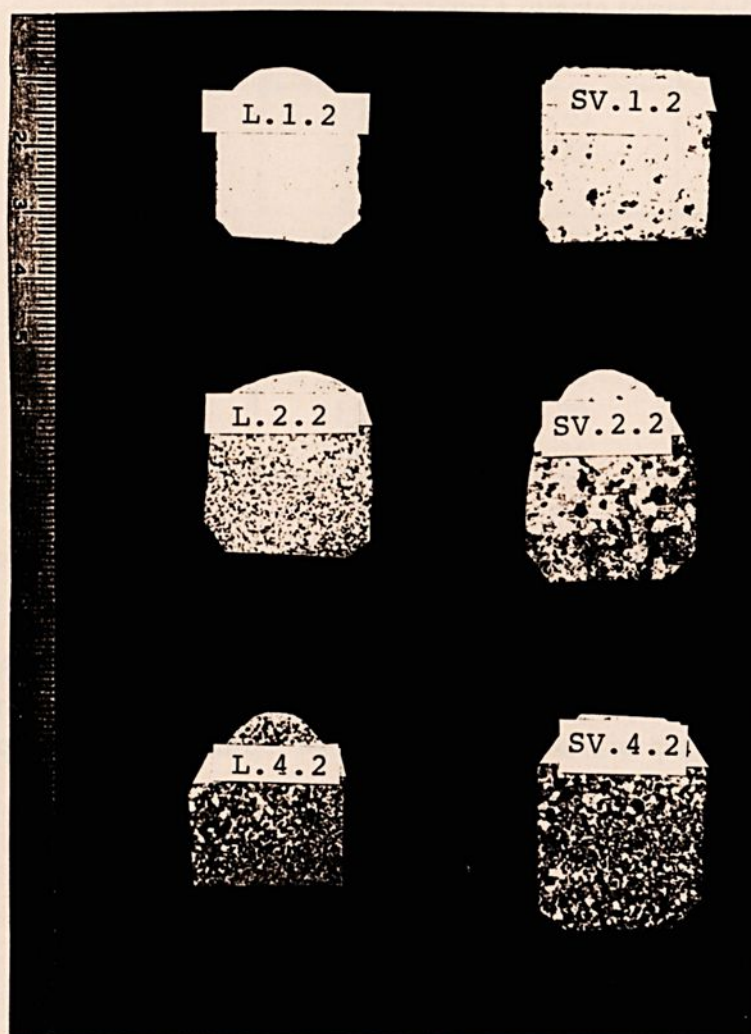


Figura 6.4 - Macrografias de amostras das ligas obtidas nas terceira e quarta séries, após serem submetidas à laminação a 800° C.

6.9 Resultados finais das medidas do Efeito Memória de Forma das ligas

As medidas finais do *Efeito Memória de Forma* (SME), medidos conforme esquema ilustrado na **Figura 6.5**, segundo Liu et alli [39], estão na **Tabela 6.10**.

Tabela 6.10 Valores medidos do *Efeito Memória de Forma* das ligas obtidas na terceira e quarta séries de fundição

Liga	SME (%)	Mf.(°C)	Af. (°C)
L 1/2	61,00	- 65	- 20
L 1/3	55,00	- 65	- 30
L 1/4	0	-	-
L 2/2	83,30	- 25	18
L 2/3	84,00	- 25	15
L 2/4	70,50	- 25	12
SV 2/2	72,20	- 25	- 15
SV 2/3	81,25	- 30	- 13
SV 2/4	75,00	- 25	- 10

Os valores da Tabela 6.10 foram obtidos usando como meio de resfriamento o gelo seco ($-75\text{ }^{\circ}\text{C}$) e medidos conforme **Figura 6.5**.

As ligas L.3, L.4 e SV.4 não apresentaram *Efeito Memória de Forma* (SME), nas temperaturas usadas para as medições. As ligas L.3 e L.4 apresentaram um modesto SME em oxigênio líquido, condição em que torna quase impossível fazer qualquer análise ou avaliações dos efeitos.

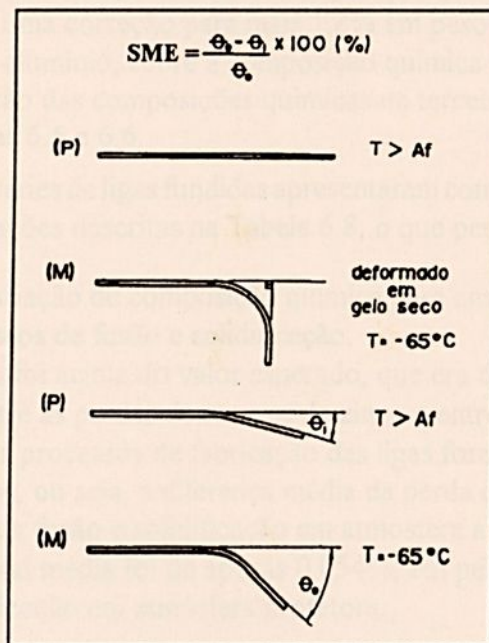


Figura 6.5 Representação gráfica da medida do SME (Efeito Memória de Forma).

Capítulo VII - Discussões

Para que os objetivos deste trabalho fossem atingidos, foi necessário a priori, produzir as ligas Cu-Zn-Al que apresentassem o *Efeito Memória de Forma* (SME). Assim, a preocupação inicial foi somente com as composições químicas das ligas produzidas.

- A primeira série de liga produzidas, cujos valores de sua composição química final estão apresentados na Tabela 6.1, seção 6.1, permite as seguintes observações:
 - Houve uma perda de alumínio por oxidação, bem como uma perda do alumínio no momento da carga para o caso da liga 1, o que não ocorreu na liga 2.
 - A volatilização do zinco é significativa e não se deve manter a liga no interior do forno por um período prolongado de tempo após a fusão.
 - A perda do alumínio e do zinco levaram estas ligas à composições que não manifestaram o SME.
 - Os resultados desta série de ligas possibilitaram adotar uma correção de mais 1% em peso no teor de zinco para definição da composição química das ligas a serem fundidas na segunda série.
- A segunda série de ligas, descrita na seção 6.2 e com resultados contidos nas Tabelas 6.3 e 6.4 permitem as seguintes considerações:
 - A variação de composição química entre as amostras de mesma liga caracteriza um problema de segregação o qual já era esperado.
 - As perdas de zinco e de alumínio levaram as ligas a não manifestarem o SME satisfatoriamente, o que impossibilitou, inclusive, sua medição. Os modestos *Efeitos Memória de Forma* destas ligas se deram a elevadas temperaturas e foram descartados para posteriores estudos.
 - A análise dos resultados das variações das composições químicas, Tabela 6.3, permitiu adotar uma correção para mais 1,8% em peso no teor de zinco e 0,4% em peso no teor de alumínio, sobre a composição química nominal das ligas, Tabela 5.1, para definição das composições químicas da terceira e quarta séries a serem fundidas, Tabelas 6.5 e 6.6.
- A terceira e quarta séries de ligas fundidas apresentaram composições químicas conforme a Tabela 6.7 e variações descritas na Tabela 6.8, o que permitiu as seguintes análises:
 - Permaneceu a variação de composição química para amostras de mesma liga, para ambos os processos de fusão e solidificação.
 - A perda de zinco foi acima do valor esperado, que era de 1,8 % em peso.
 - As diferenças entre as perdas dos teores de zinco e entre os teores totais de contaminação dos dois processos de fabricação das ligas foram bem menores que os valores esperados, ou seja, a diferença média da perda de zinco foi de 0,489% em peso, maior para a fusão e solidificação em atmosfera ambiente, enquanto que a contaminação total média foi de apenas 0,054%, em peso, menor para a fusão à indução e solidificação em atmosfera protetora.

- A elevada perda do zinco levou a um aumento relativo do teor de alumínio, resultando num teor final do alumínio, às vezes, maior que os valores nominais iniciais conforme mostra Tabela 6.8.
 - O elevado teor final de alumínio das ligas, Tabela 6.8, levou-as a manifestarem o SME em temperaturas muito baixas.
 - Durante a fusão da liga SV-3, ocorreu um problema técnico no equipamento, o que resultou em uma variação de sua composição química muito acima do esperado, que era de 2,6% em peso, levando-a a não manifestar o SME.
- As ligas da terceira e quarta séries, segundo a Figura 5.1, deveriam apresentar o *Efeito Memória de Forma*; logo, justificaria a continuidade dos estudos sobre as influências dos dois processos utilizados em suas fabricações sobre seus respectivos SME.
 - Com relação às análises macrográficas das estruturas dos lingotes, podem ser feitas as análises que seguem.

Os lingotes resultantes da solidificação em atmosfera ambiente (L.1, L.2 e L.4) apresentaram característica macrográfica representada na Figura 6.1(a), onde podem ser feitas as seguintes considerações:

- as amostras L1.1, L 2.1 e L 4.1, retiradas conforme Figura 5.6, da extremidade inferior do lingote, apresentaram uma textura fina de grãos equiaxiais, típica de um resfriamento rápido devido ao maior fluxo de calor pelo fundo da lingoteira, e
- as amostras L 1.5, L 2.5 e L 4.5 já apresentam uma característica típica de um resfriamento mais lento e com orientação colunar segundo o fluxo de calor radial do lingote, deixando bem evidente as regiões coquilhada, colunar e equiaxial central.

Os lingotes produzidos pela fusão por indução e solidificados em atmosfera protetora apresentaram uma característica estrutural macrográfica uniforme de granulação equiaxial, para todas as ligas e amostras produzidas por este processo e determinadas pelo resfriamento controlado e rápido. Este aspecto macrográfico pode ser visto na Figura 6.1 (b).

- Com relação às análises micrográficas das ligas em estudos, podem ser feitas as análises que seguem.

Após serem analisadas todas as amostras 1 e 5 das ligas, chegou-se a conclusão de que estas ligas seguiam uma característica micrográfica perfeitamente representada nas Figuras 6.2 (a) e (b), e Figuras 6.3 (a) e (b).

Nas Figuras 6.2 (a) e (b) das ligas SV 4, observa-se uma granulação média e uma textura típica de um resfriamento rápido, resultando numa estrutura solubilizada da fase β . É importante notar ainda a pouca interferência da posição da amostra no lingote sobre sua característica micrográfica.

Na Figura 6.3 (a), observa-se um aspecto de grãos finos, resultante do resfriamento rápido propiciado pelo fundo da lingoteira, porém a exposição a fluxo de calor na sequência da solidificação levou à precipitação de uma estrutura típica do tipo Widmanstätten, das fases $\alpha + \beta$.

Na Figura 6.3 (b), a estrutura já apresenta um aspecto grosseiro de fusão do tipo Widmanstätten, própria de um resfriamento lento.

Estas estruturas representam situações que vão da solidificação controlada até a solidificação sem qualquer controle, cobrindo todas as possibilidades tecnológicas viáveis para os processos de produção de ligas do tipo Cu-Zn-Al.

- Da análise macrográfica das estruturas resultantes após o processo de laminação, pode-se observar o seguinte:
 - A Figura 6.4 mostra que todas as características estruturais típicas dos lingotes foram eliminadas durante o processo de laminação e que uma nova característica estrutural, de grão equiaxiais passou a ser predominante.
 - A variação do tamanho dos grãos nesta fase do processo, pouco importa, pois os mesmos tenderão a crescerem e se estabilizarem durante o processo de memorização da forma.
 - As observações feitas na Tabela 6.9, dos valores de durezas das ligas em estudo, podem indicar a pouca influência das variações das composições químicas sobre as propriedades mecânicas destas ligas.
- Com relação à avaliação das temperaturas de transformações finais e dos SME, seguem algumas considerações:
 - Segundo a Tabela 5.1, as ligas nominais deveriam apresentar genericamente temperaturas de transformação M_s , entre 30°C a 125°C. No entanto, as ligas produzidas, segundo a seção 5.1, teriam uma variação da temperatura conforme Tabela 6.8, o que difere significativamente dos valores reais descritos na Tabela 6.10.
 - Se forem comparadas nas Tabelas 6.8 e 6.10 (e desprezadas as ligas 3), verifica-se um melhor desempenho das ligas 2 nos dois processos. Isto se deve ao fato de terem sido as ligas que tiveram o menor perda do teor de zinco, enquanto que a máxima perda de zinco se deu na liga 4, onde verifica-se um maior teor deste mesmo elemento.

Esta análise leva à uma suposição de que a perda do zinco é significativamente maior, quanto maior for sua quantidade envolvida na composição da liga. Necessitando-se uma pesquisa específica para uma quantificação dos valores exatos de perda.

Com relação às terceira e quarta séries, observa-se ainda que as baixas temperaturas dos SMEs devem-se ao fato da elevação dos teores de alumínio, decorrente da elevada perda do zinco. Porém, a comparação dos baixos SMEs da segunda série, em temperaturas elevadas, como nas terceira e quarta séries, em baixas temperaturas, levam a uma estreita faixa de composições, que devem ser trabalhadas para atender exigências de aplicações tecnológicas.

Os resultados experimentais, bem como toda teoria contida na bibliografia, presam-se como elementos de direcionamento dos procedimentos adotados para produção de ligas com *Efeito Memória de Forma*, do tipo Cu-Zn-Al. Se forem analisados individualmente cada fator de

interferência sobre o SME, como já orientado pela revisão bibliográfica, torna-se impossível e inviável economicamente a produção destas ligas.

Este fato pode ser observado pelos resultados das medidas do SME e das suas temperaturas de transformações as quais diferem de toda a previsão feita de acordo com as fontes bibliográficas deste trabalho, e pode-se dizer que cada caso de produção de ligas com SME é muito particular e único.

5.1 Propostas para futuros trabalhos

- 1) A estabilidade do grupo elementar de Fe-Co sobre o caso de transformações e ligações a que tem relação a estrutura cristalina.
- 2) Caracterização das ligas com Fe-Co produzidas em forno quanto suas propriedades físicas e mecânicas em função da temperatura.
- 3) Estudo do comportamento térmico e mecânico de ligas com Fe-Co produzidas em forno.
- 4) O efeito da morfologia de Fe-Co em ligas com Fe-Co produzidas em forno.
- 5) Caracterização de ligas com Fe-Co produzidas em forno em função da morfologia.

Capítulo VIII - Conclusões

Das observações e análises dos resultados deste trabalho, extraem-se as conclusões finais:

- a) o processo de fusão utilizado na produção de ligas Cu-Zn-Al não interfere sobre o *Efeito Memória de Forma* (SME);
- b) a estrutura resultante da solidificação deve ser negligenciada se o processo de laminação for feito por sucessivos passos e a temperaturas da ordem de 800°C;
- c) não é possível prever as perdas de zinco e de alumínio em nenhum dos dois processos adotados na fabricação das ligas;
- d) desprezando todos os problemas individuais de interferência sobre o SME e passando a considerá-los todos como um único problema global, torna-se possível produzir ligas Cu-Zn-Al que venham a satisfazer aplicações tecnológicas diversas a baixo custo e elevado desempenho através de fornos comuns e solidificação à atmosfera ambiente, e
- e) o grande segredo sobre as ligas com SME está na simplicidade que se deve dar a cada caso específico de uma aplicação tecnológica, tornando as experiências já realizadas, bem como toda a literatura específica, apenas como um elemento orientador e não determinante na tomada de decisões técnicas dos processos de fabricações das ligas com memória de forma.

8.1 Propostas para futuros trabalhos

- 1) A estabilidade do *Efeito Memória de Forma* sobre o ciclo de deformação e térmico a que está sujeita a liga durante seu uso.
- 2) Caracterização das ligas com *Efeito Memória de Forma* quanto à sua resistência à fratura, à fadiga e à sua ductilidade.
- 3) O efeito do envelhecimento sobre o *Efeito Memória de Forma*.
- 4) O *Efeito Memória de Forma* em ligas do tipo Cu-Al-Ni e Ti-Ni.
- 5) Aplicações de ligas com *Efeito Memória de Forma* na ortodontia e ortopedia.



Referências Bibliográficas

- [1] - REED-HILL, R.E.
Princípios de Metalurgia Física. pp-517-55. Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 1982.
- [2] - FUNAKUBO, H.
Shape Memory Alloys. Vol. I. Nova York : Gordon and Breach Science Publisher, 1987.
- [3] - KAUFMAN, L.; COHEN, M.
Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations. *Progress in Metal Physics*, v.7, n.3, p.165, 1958.
- [4] - TONG, H.C.; WAYMAN, C.M.
Scripta Metall. v.8, p 93, 1974.
- [5] - TADAKI, T.; TOKORO, M.; SHIMIZU, K.
Trans. JIM; v. 16, p 285, 1975.
- [6] - SABURI, T. ET ALLI
Acta Metall. v.28, p15, 1980.
- [7] - OTSUKA, K.; SHIMIZU, K.
Scripta Metall, v.11, p.757, 1977.
- [8] - OTSUKA, K.; SHIMIZU, K.
Metals Forum, v.4, p.142, 1981.
- [9] - OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. *apud* FUNAKUBO, H.
Shape Memory Alloys. Vol. I. Nova York : Gordon and Breach Science Publisher, 1987. p.81.
- [10]- OTSUKA, K.; SHIMIZU, K.
Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations. Pittsburgh, p.1267, 1981.
- [11]- DUNNE, D. P.; KENNON, N. F.
Metals Forum, v.4, p.176, 1981.
- [12]- SWANN, P. R.; WARLIMONT H.
Acta Metall., v.11, p.511, 1963.
- [13]- VAN VLACK, L. H.
Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais. Rio de Janeiro : Ed. Campus, 1984.
- [14]- DELAEY, L. ET ALLI
Shape Memory Effect: Super-Elasticity and Damping in Cu-Zn-Al. *INCRA Research Report*. (Project n. 238), February, 1978.
- [15]- MIYAZAKI, S.; ICHINOSE, S.; OTSUKA, K. *apud* FUNAKUBO, H.
Shape Memory Alloys. Vol. I. Nova York : Gordon and Breach Science Publisher, 1987. p.123.
- [16]- NAKAMURA, F. ET ALLI *apud* FUNAKUBO, H.
Shape Memory Alloys. Vol. I. Nova York : Gordon and Breach Science Publisher, 1987. p.124.

-
- [17]- MIYAZAKI, S. ET ALLI
Trans JIM, v.22, p.244, 1981.
- [18]- OTSUKA, K.; ET ALLI
Acta Metall., v.24, p.207, 1976.
- [19]- OISHI, K.; BROWN, L.C.
Metall. Trans., v.2, p.1971, 1971.
- [20]- WIELD, D.V.; GILLAN, E.
Acta Metall., v.25, p.725, 1977.
- [21]- PERKINS, J.; MUESING, W. E.
Met. Trans., v.14, p.33, 1983.
- [22]- KIKUCHI, T.; KAJIWARA, S.
Proc. 5th Int. Conf. o High Voltage Electron Microscopy. Kioto, p.607, 1977.
- [23]- SPEICH, G. R. *apud* REED-HILL, R.E.
Principios de Metalurgia Fisica. pp-517-55. Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 1982.
p.616.
- [24]- BROWN, L.C.
Met. Trans. A., v.13A p.25, 1982.
- [25]- SAKAMOTO, H.; SHIMIZU, K. *apud* FUNAKUBO, H.
Shape Memory Alloys. Vol. I. Nova York : Gordon and Breach Science Publisher,
1987. p.135.
- [26]- BROWN, L.C.
Met. Trans. A., v.10A, p.217, 1979.
- [27]- SAKAMOTO, H.; KIJIMA, Y.; SHIMIZU, K.
Trans. JIM, v.23, p.585, 1982.
- [28]- SABURI, T.; NENNO, S.;
Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations. Pittsburgh, p.1455, 1981.
- [29]- OTSUKA, K.; SHIMIZU, K.
Trans. JIM, v.10, p.789, 1976.
- [30]- MIYAZAKI, S.; KAWAI, K.; OTSUKA, K.
Proc. ICOMAT-82. Bélgica, p.C4-813, 1982.
- [31]- HULL, D.
Introduction to Dislocations. London : Pergamon Press, 1989. pp-50-66.
- [32]- IKAI, Y.; MURAKAMI, K.; MISHIMA, K.
Proc. ICOMAT-82. Bélgica, p.C4-785, 1982.
- [33]- SUGIMOTO, K. ET ALLI
Proc. ICOMAT-82. Bélgica, p.C4-761, 1982.
- [34]- ENAMI, K.; TAKIMOTO, N.; NENNO, S.
Proc. ICOMAT-82. Bélgica, p.C4-761, 1982.
- [35]- HANADATE, Y. ET ALLI *apud* FUNAKUBO, H.
Shape Memory Alloys. Vol. I. Nova York : Gordon and Breach Science Publisher,
1987. p.156.
-

-
- [36]- JANSSES, J. ET ALLI
Proc. ICOMAT-82. Bélgica, p.C4-809, 1982.
- [37]- SCHOFIELD, D.; MIODOWNIK, A. P.
Metal. Technology, april, p.167, 1980.
- [38]- LEE, J. S.; WAYMAN, C. M.
Metallography, v.19, pp-401-19, 1986.
- [39]- LUI, W.G. ET ALLI
The influence of morphology and distribution of α phase on the properties of polycrystalline Cu-Zn-Al shape memory alloy. *Metall. Trans. A, v.23A, oct, pp-2939-41, 1992.*
- [40]- OSHIMA, R ET ALLI
Proc. ICOMAT-82. Bélgica, p.C4-749, 1982.
- [41]- SCARSBROO, G; COOK, J. e STOBBS, W. M.
Proc. ICOMAT-82. Bélgica, p.C4-261, 1982.
-

Bibliografia Recomendada

- ACTA Metall. Mater.*. London : Pergamon Press Ltd. v. 40, n.12, pp.3205-38, 1992.
- ASTM - Standard Testing of Metallic Materials. Standard test method for macroetching metals and alloys. *Annual Book of ASTM Standard*, v.03.01, pp. 447-56, 1987. (ASTM-E340-87).
- _____. Standard test methods for microetching metals and alloys. *Annual Book of ASTM Standard*, pp. 513-29, 1970. (ASTM-E407-70).
- _____. Standard test method for Vickers hardness of metallic materials. *Annual Book of ASTM Standard*, v.03.01, pp. 262-70, 1982. (ASTM-E92-82).
- COUTINHO, T. A. *Metalografia de não-ferrosos: análise prática*. São Paulo : Edgard Blücher, 1980. Bibliografia.
- DIETER, G. E. *Metalurgia mecânica*. Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 1981.
- GUY, A.G. *Ciência dos materiais*. Rio de Janeiro : LTD/EDUSP, 1980.
- KIM, Y.D.; WAYMAN, C.M. Shape recovery and phase transformations behavior in Ni-Al alloys. *Metall. Trans. A*, v.23A, pp. 2981-6, november, 1992.
- MORRIS, M.A. High temperature properties of ductile Cu-Al-Ni shape memory alloys with boron additions. *Acta Metall. Mater.*, v.40, n.7, pp-1573-38, 1992.
- NUMAKARA, H.; HASEGAWA, K.; KOIWA, M. Pseudoelastic and anelastic effects due to the motion of twin boundaries in copper based alloys. *Acta Metall. Mater.*, v.40, n.6, pp. 1365-75, 1992.
- PEARSON, W. B. *A Handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys*. Vols. I/II. London : Pergamon, 1958/1967.
- PERKINS, J. *Shape memory effects in alloys*. New York : Plenum Press, 1975.
- RODRIGUEZ, P. L. ET ALI Plastic deformation in Cu-Zn-Al 18R martensite: electron microscopy analysis of dislocations. *Scripta Metall.*, v. 27, pp. 1133-8, 1992.
- ROH, D. W. ET ALI Tensile properties and microstructure of micro alloyed Cu-Al-Ni-X shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*, v.A136, pp. 17-23, 1991.
- WAYMAN, C. M. Some applications of shape memory alloys. *Journal of Metals*, June, pp. 129-37, 1980.

Anexos

Anexo A - Fotos dos equipamentos usados no processo de fabricação das ligas L	71
Figura A.1 - Forno para fusão (aberto)	71
Figura A.2 - Forno para fusão	71
Figura A.3 - Forno pequeno em operação	72
Figura A.4 - Insuflador de ar (lado direito)	72
Figura A.5 - Insuflador de ar (lado esquerdo)	73
Figura A.6 - Queimador resultante do primeiro desenvolvimento (visão traseira)	73
Figura A.7 - Queimador resultante do primeiro desenvolvimento (visão frontal)	73
Figura A.8 - Queimador resultante do segundo desenvolvimento e atualmente em operação	74
Figura A.9 - Lingotes produzidos por fusão a indução e solidificados em atmosfera ambiente	74
Figura A.10 - Pontas dos lingotes fundidos e solidificados a atmosfera ambiente	74
Figura A.11 - Laminador	75
Figura A.12 - Laminador e maçarico de aquecimento	75
 Anexo B - Características macrográficas das ligas	 76
Figura B.1 - Características macrográficas das ligas L	76
Figura B.2 - Características macrográficas das ligas SV	77
 Anexo C - Forma final das laminas produzidas	 78
Figura C.1 - Lâminas da liga 1 fundida e solidificada em atmosfera controlada	78
Figura C.2 - Lâminas da liga 1 fundida e solidificada em atmosfera ambiente	78
Figura C.3 - Lâminas da liga 2 fundida e solidificada em atmosfera controlada	79
Figura C.4 - Lâminas da liga 2 fundida e solidificada em atmosfera ambiente	79
Figura C.5 - Lâminas da liga 4 fundida e solidificada em atmosfera controlada	80
Figura C.6 - Lâminas da liga 4 fundida e solidificada em atmosfera ambiente	80

Anexo A - Fotos dos equipamentos usados no processo de fabricação das ligas L.



Figura A.1 - Forno para fusão (aberto).



Figura A.2 - Forno para fusão.



Figura A.3 - Forno pequeno em operação.

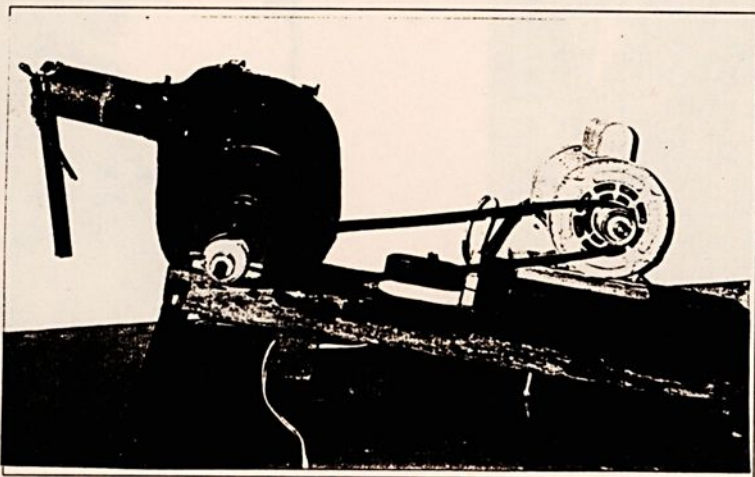


Figura A.4 - Insuflador de ar (lado direito).

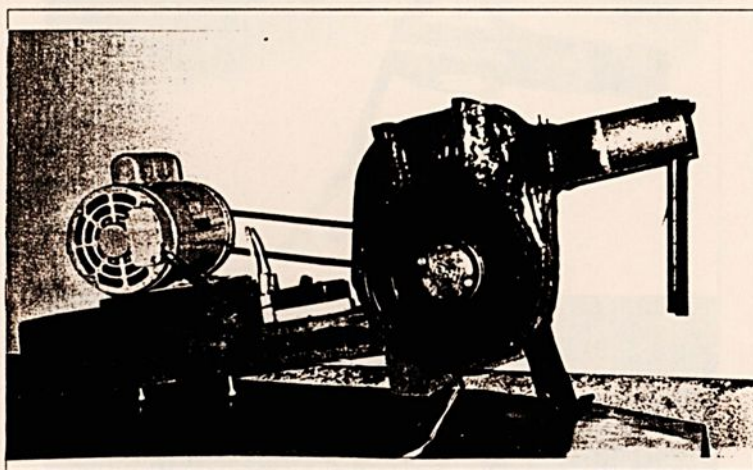


Figura A.5 - Insuflador de ar (lado esquerdo).

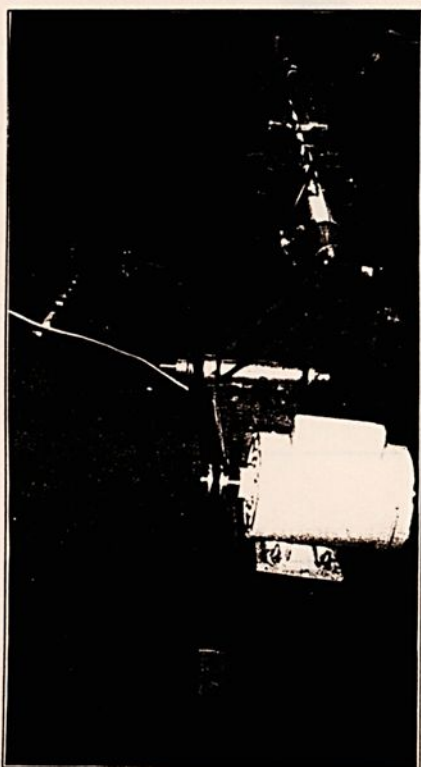


Figura A.6 - Queimador resultante do primeiro desenvolvimento (visão traseira).



Figura A.7 - Queimador resultante do primeiro desenvolvimento (visão frontal).

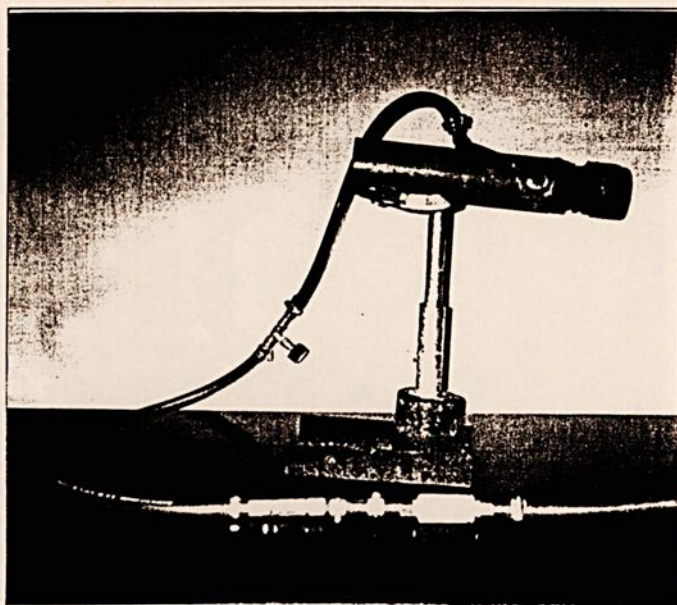


Figura A.8 - Queimador resultante do segundo desenvolvimento e atualmente em operação.

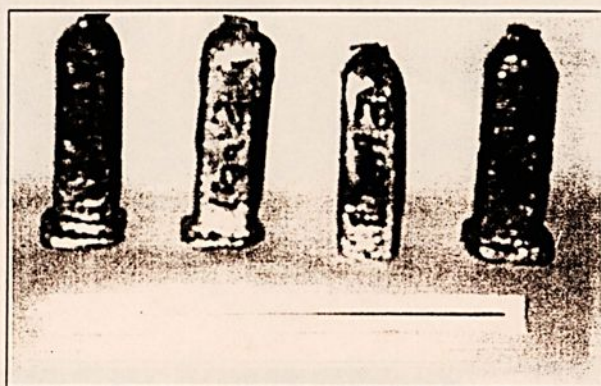


Figura A.9 - Lingotes produzidos por fusão à indução e solidificados em atmosfera ambiente.

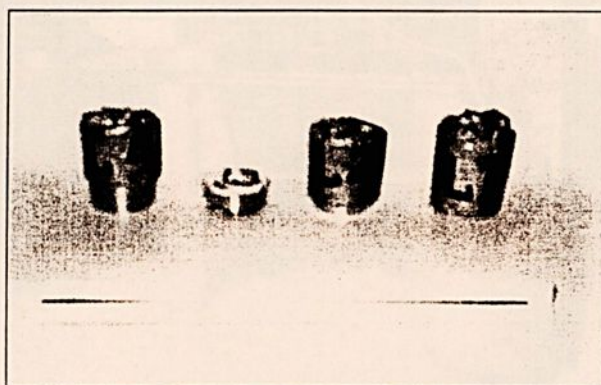


Figura A.10 - Pontas dos lingotes fundidos e solidificados à atmosfera ambiente.

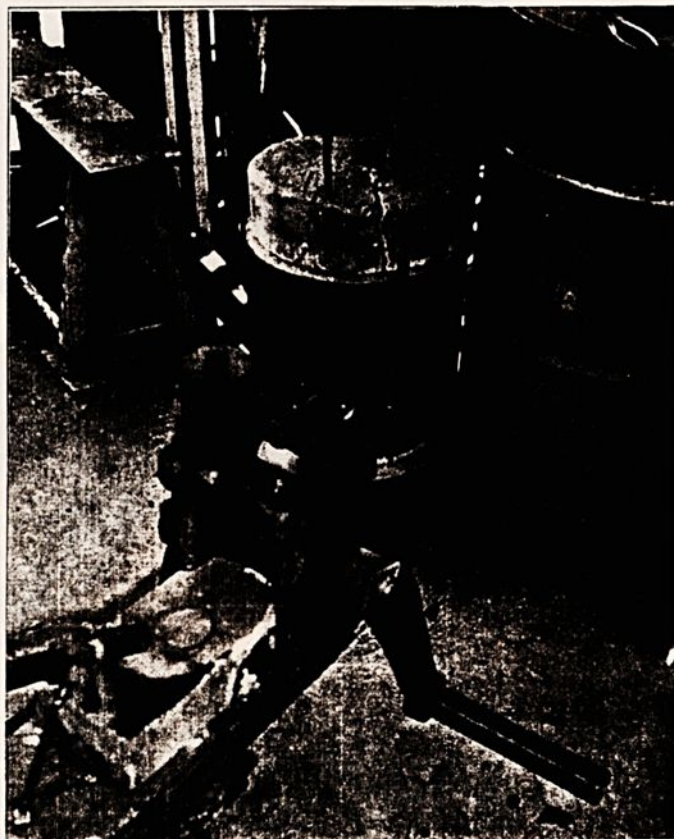


Figura A.11 - Laminador.

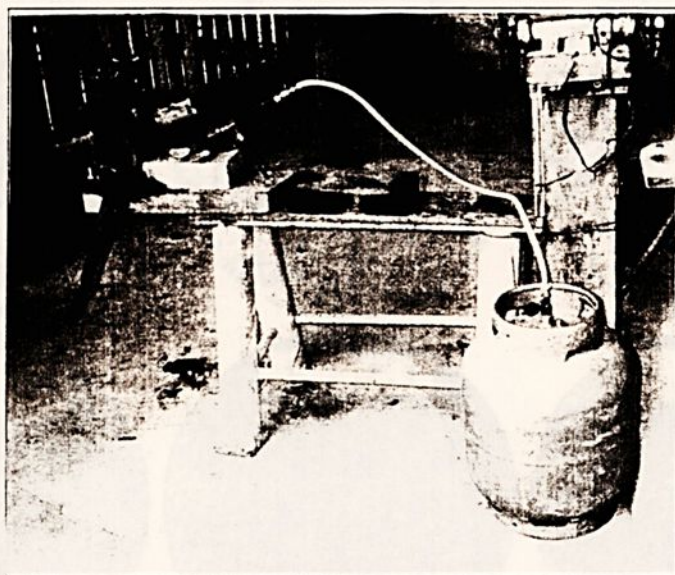


Figura A.12 - Laminador e maçarico de aquecimento.

Anexo B - Características macrográficas das ligas.

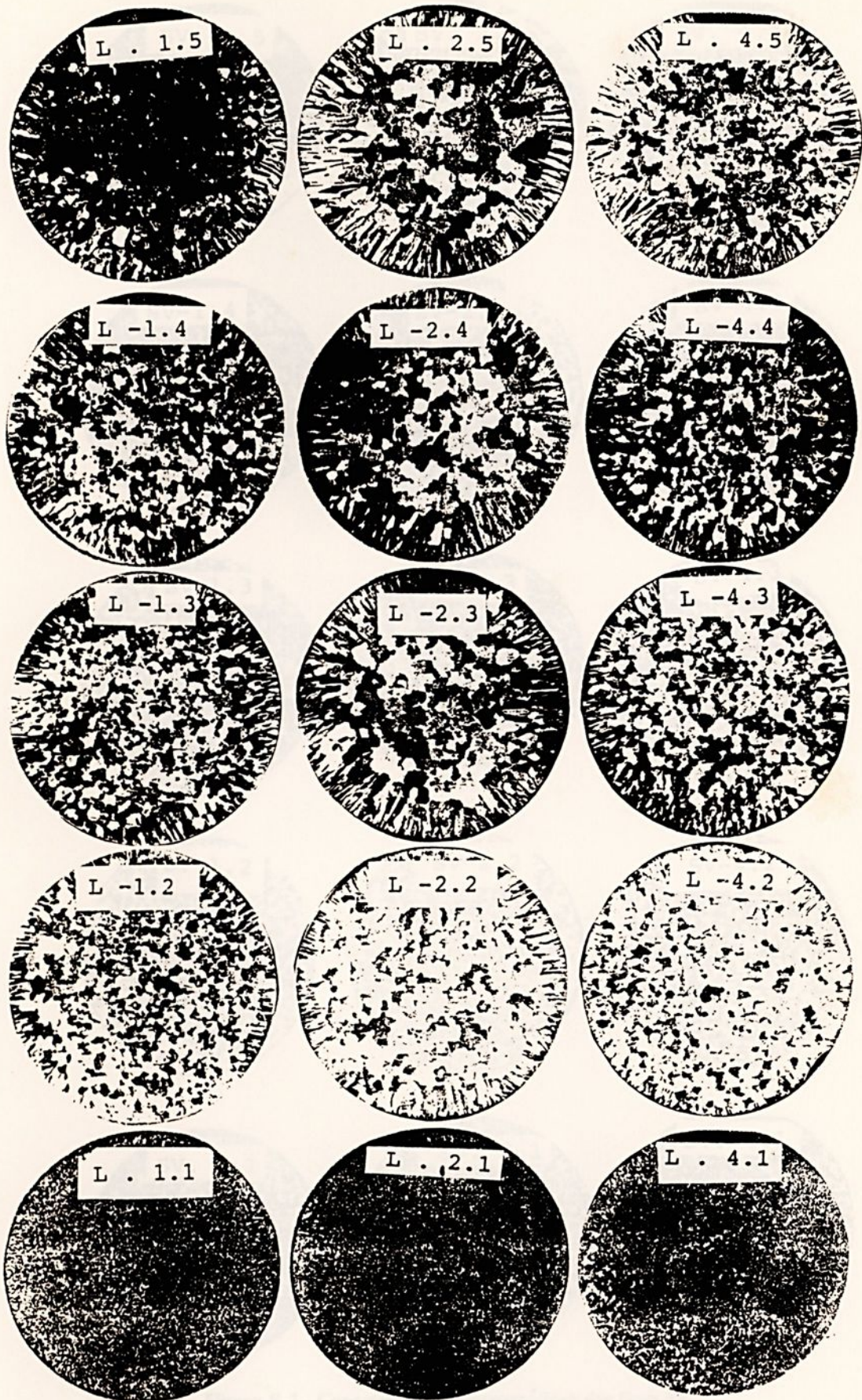


Figura B.1 - Características macrográficas das ligas L.

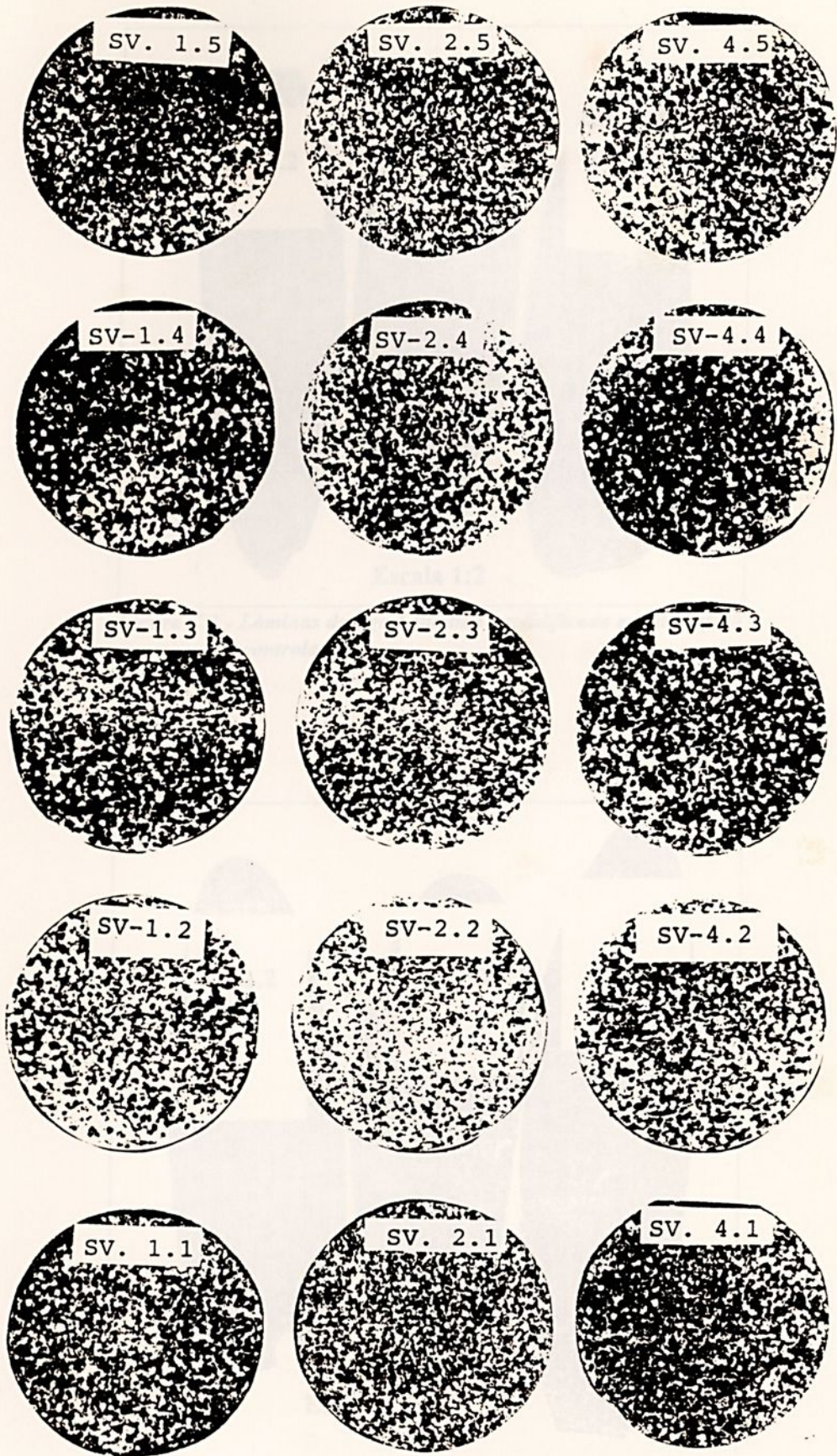


Figura B.2 - Características macrográficas das ligas SV.

Anexo C - Forma final das lâminas produzidas

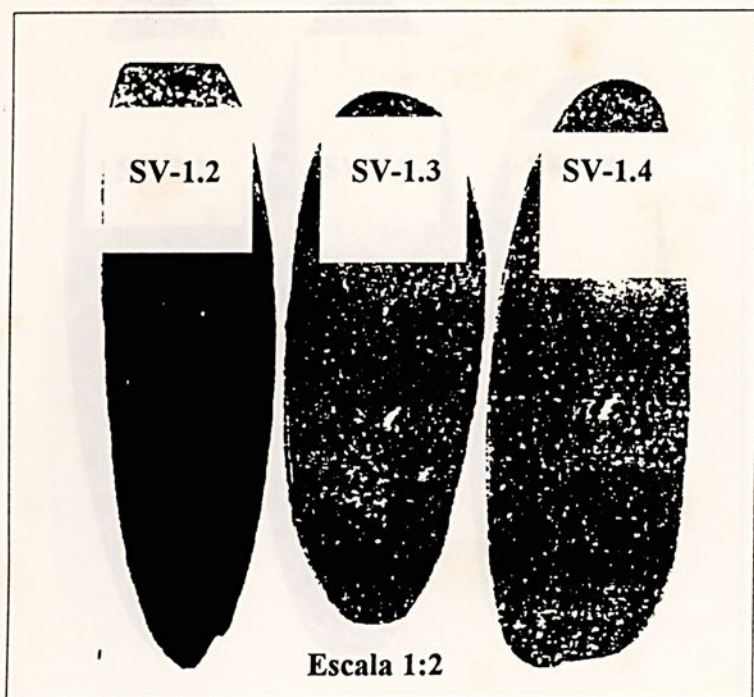


Figura C.1 - Lâminas da liga 1 fundida e solidificada em atmosfera controlada.

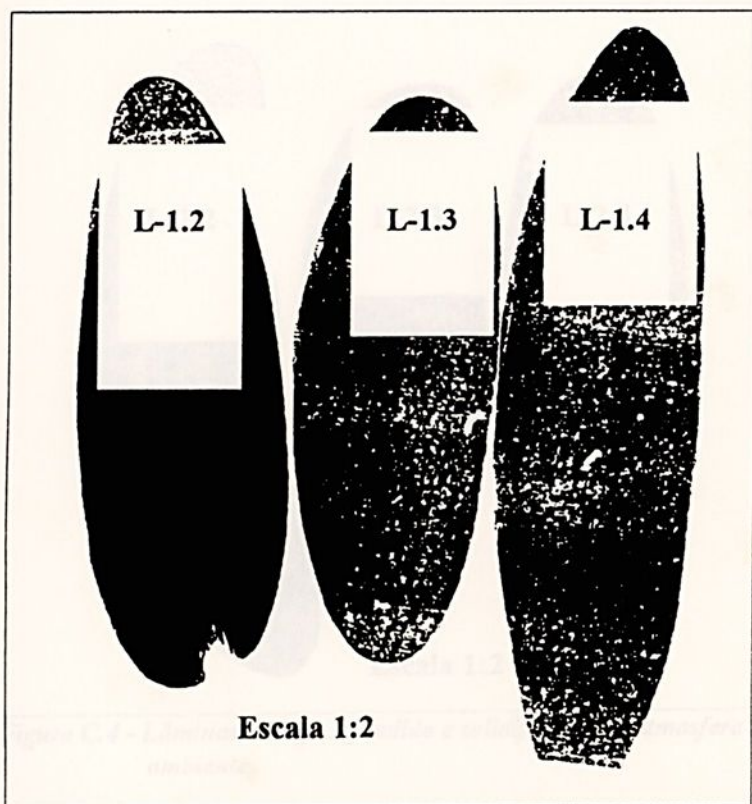


Figura C.2 - Lâminas da liga 1 fundida e solidificada em atmosfera ambiente.

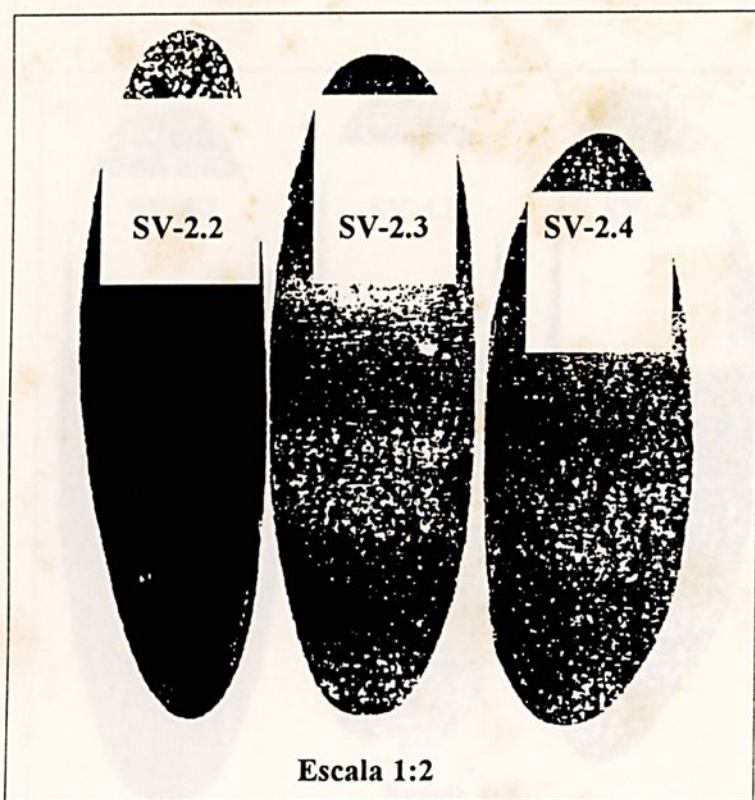


Figura C.3 - Lâminas da liga 2 fundida e solidificada em atmosfera controlada.

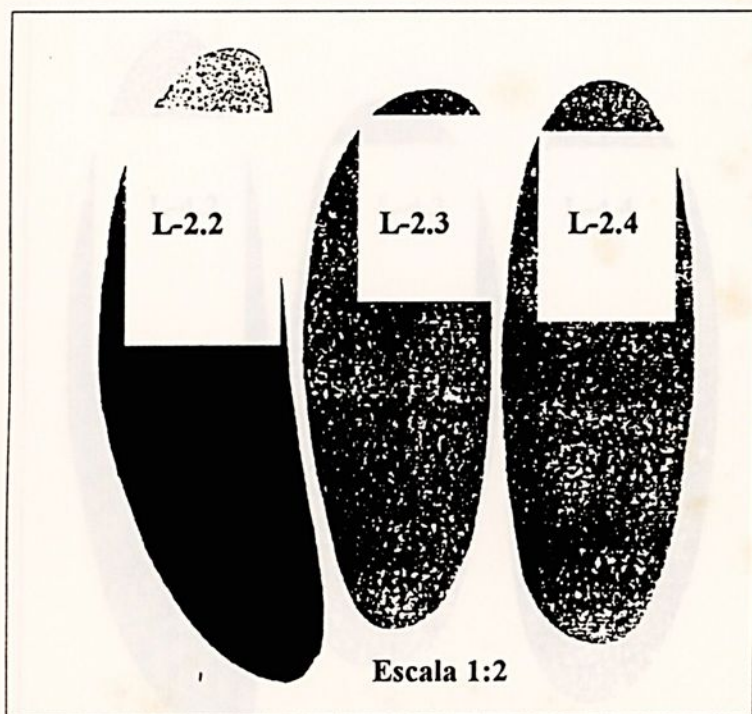


Figura C.4 - Lâminas da liga 2 fundida e solidificada em atmosfera ambiente.

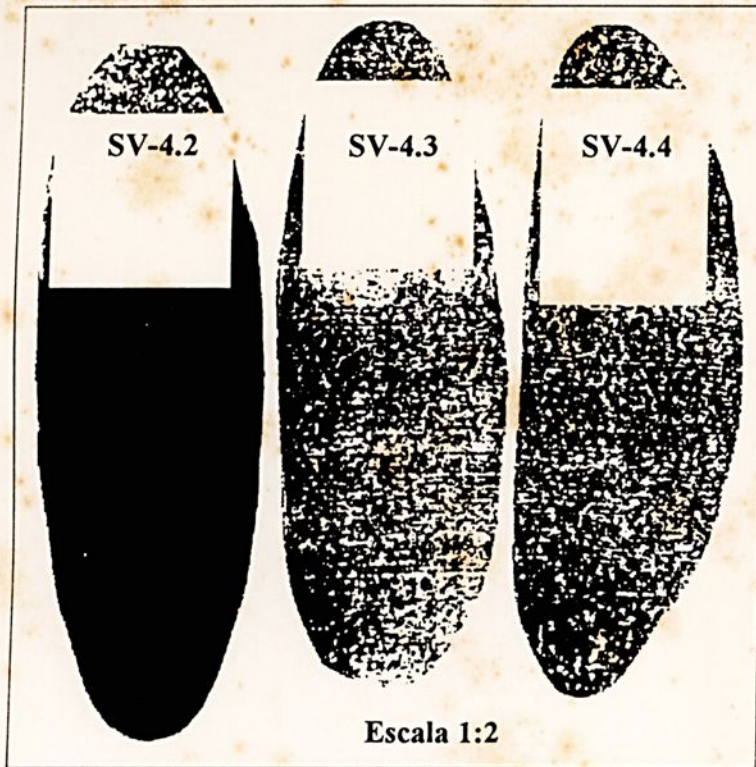


Figura C.5 - Lâminas da liga 4 fundida e solidificada em atmosfera controlada.

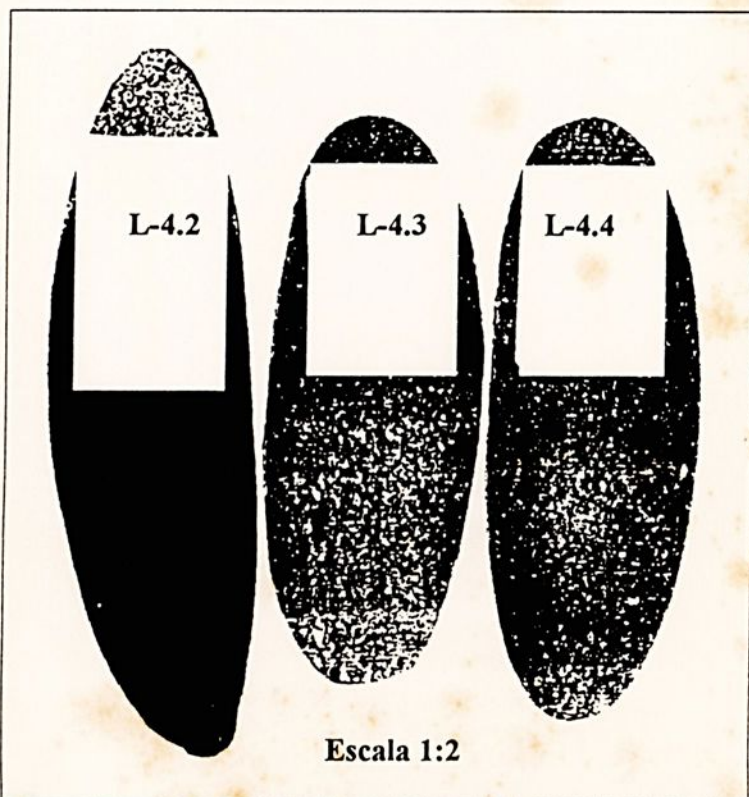


Figura C.6 - Lâminas da liga 4 fundida e solidificada em atmosfera ambiente.



unesp



1 2 3 4 5 6 7 12 13 14 15 16 17 18