

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas**  
**PPGEM**

**Dissertação de Mestrado**

**Utilização do processo *freeze-casting* na obtenção de *scaffolds* de liga de memória  
de forma Cu–Al–Ni–Mn–Nb**

**Autor:** Miguel Leite Lapér

**Orientador:** Eduardo Henrique Martins Nunes

**Coorientador:** Eric Marchezini Mazzer

**Belo Horizonte**  
**Fevereiro/2020**

Miguel Leite Lapér

**Utilização do processo *freeze-casting* na obtenção de *scaffolds* de liga de memória  
de forma Cu–Al–Ni–Mn–Nb**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

**Área de concentração:** Ciência e Engenharia de Materiais

**Orientador:** Eduardo Henrique Martins Nunes

**Coorientador:** Eric Marchezini Mazzer

Belo Horizonte

Fevereiro/2020

L311u	<p>Lapér, Miguel Leite. Utilização do processo <i>freeze-casting</i> na obtenção de <i>scaffolds</i> de liga de memória de forma Cu-Al-Ni-Mn-Nb [recurso eletrônico] / Miguel Leite Lapér. - 2020. 1 recurso online (xv, 56 f.: il., color.): pdf.</p> <p>Orientador: Eduardo Henrique Martins Nunes. Coorientador: Eric Marchezini Mazzer.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 44-56. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Amortecimento (Mecânica) - Teses. 4. Ligas de memória de forma - Teses. I. Nunes, Eduardo Henrique Martins. II. Mazzer, Eric Marchezini. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 620(043)</p>
-------	---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Utilização do Processo Freeze-casting na Obtenção de Scaffolds de Liga de Memória de Forma Cu-Al-Ni-Mn-Nb**", área de concentração: Ciência e Eng. Materiais, apresentada pelo candidato **Miguel Leite Lapér**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes  
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof. Pedro Henrique Rodrigues Pereira  
Dr. (UFMG)

Prof. Manuel Houmard  
Dr. (UFMG)

Douglas Ferrandes de Souza  
Dr. (INPI)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfica  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 17 de fevereiro de 2020

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, o Salvador e Senhor da minha vida, que diariamente derrama as suas bênçãos sobre a minha vida. A Ele toda honra e glória!

Agradeço aos meus pais, por me apoiarem sempre e por serem os meus maiores exemplos de vida. À minha querida irmã, que me estimula a crescer cada vez mais. Vocês são o melhor presente que tenho na vida. Ao restante da minha família, agradeço pelo cuidado e carinho que todos me proporcionam.

À Isabella, minha companheira, que me alegra em todos os dias, que esteve do meu lado durante essa jornada me auxiliando e me incentivando a ser não somente um profissional mais maduro, mas também uma pessoa melhor.

Agradeço ao meu orientador, Eduardo Henrique Martins Nunes, e aos meus coorientadores, Eric Marchezini Mazzer e Manuel Noel Paul Georges Houmard, que me ensinaram na prática o que é fazer pesquisa. Obrigado por todo o direcionamento e confiança.

Aos meus amigos, agradeço pelos momentos de diversão e por tornarem a minha vida mais leve. A todos meus colegas de laboratório, muito obrigado pela amizade de vocês e por todo auxílio que me prestaram.

Aos professores, funcionários e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, obrigado por compartilhar comigo essa trajetória, com todas as dificuldades e conquistas. Agradeço em especial à Cida, por ser excelente como secretária do PPGEM, sempre solícita e disposta a ajudar, e ao Samuel Barbosa, com toda a paciência do mundo para me ajudar na interpretação dos gráficos de DRX.

Por fim, agradeço à Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, pela excelência na minha formação como engenheiro, pesquisador e cidadão, em busca de contribuir por uma sociedade melhor.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVO GERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA (LMFs).....	5
3.1.1. TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA.....	6
3.1.2. TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA TERMOELÁSTICA.....	7
3.1.3. EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA (EMF).....	10
3.1.4. PSEUDOELASTICIDADE/SUPERELASTICIDADE.....	12
3.2. LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA Cu-Al-Ni.....	14
3.2.1. PÓ METÁLICO Cu-Al-Ni.....	16
3.3. <i>SCAFFOLDS</i> DE LIGAS METÁLICAS.....	17
3.3.1. MÉTODOS UTILIZADOS.....	17
3.3.2. PROCESSO <i>FREEZE-CASTING</i> .....	19
4. METODOLOGIA.....	22
4.1. PARTICULADO DA LMF Cu-Al-Ni-Mn-Nb.....	22
4.2. PREPARAÇÃO DOS <i>SCAFFOLDS</i> .....	23
4.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA.....	24

4.4.	ENSAIOS MECÂNICOS .....	25
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	26
5.1.	PARTICULADO DA LMF Cu-11,29Al-3,1Ni-2,85Mn-0,345Nb (%p).....	26
5.2.	<i>SCAFFOLDS</i> PRODUZIDOS.....	29
5.2.1.	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DOS <i>SCAFFOLDS</i>	29
5.2.2.	TRANSFORMAÇÃO DE FASE E CAPACIDADE DE AMORTECIMENTO DOS <i>SCAFFOLDS</i> .....	35
5.2.3.	ENSAIOS DE COMPRESSÃO DOS <i>SCAFFOLDS</i> .....	38
6.	CONCLUSÃO .....	41
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	42
8.	CONTRIBUIÇÃO PARA A LITERATURA .....	43
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	44

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Esquema das etapas do processo de <i>freeze-casting</i> .	2
<b>Figura 3.1:</b> Representação esquemática da acomodação plástica observada na transformação martensítica geral.	7
<b>Figura 3.2:</b> Estruturas simplificadas da austenita, martensita maclada e martensita demaclada.	8
<b>Figura 3.3:</b> Efeito da tensão ( $\sigma$ ) sobre as temperaturas de formação das fases austenita e martensita para uma LMF.	10
<b>Figura 3.4:</b> Diagrama $\sigma \times \epsilon \times T$ para uma LMF.	11
<b>Figura 3.5:</b> Ciclo de carregamento pseudoelástico típico de uma LMF.	13
<b>Figura 3.6:</b> Diagrama de fase ternário Cu-Al-Ni, no qual a concentração de Ni é mantida constante em 3%p.	15
<b>Figura 3.7:</b> Diagrama esquemático do método de atomização por <i>spray</i> .	17
<b>Figura 3.8:</b> Etapas do processo de <i>freeze-casting</i> .	19
<b>Figura 3.9:</b> As diferentes regiões de <i>scaffold</i> produzido por processo <i>freeze-casting</i> .	20
<b>Figura 4.1:</b> Forno tubular utilizado para o tratamento térmico.	24
<b>Figura 5.1:</b> Padrão de DRX típico coletado da LMF utilizada nesse trabalho.	26
<b>Figura 5.2:</b> (a) Curvas de DSC obtidas durante o aquecimento e o resfriamento da LMF. (b) Curva de DSC mostrando a temperatura de fusão do material (em torno de 1020 °C).	27
<b>Figura 5.3:</b> Micrografias de MEV dos grupos de partículas A e B, cujas barras de dimensão representam 100 $\mu\text{m}$ .	28



<b>Figura 5.4:</b> Distribuição de tamanho das partículas presentes nos grupos A e B. ....	28
<b>Figura 5.5:</b> Mapa de composição obtido por EDS para uma única partícula metálica. Nota-se que há concentração de oxigênio na superfície da partícula, indicando que houve a oxidação superficial do material durante seu processamento. ....	29
<b>Figura 5.6:</b> <i>Scaffold</i> típico produzido. ....	30
<b>Figura 5.7:</b> Difratoograma de raios X típico dos <i>scaffolds</i> produzidos. ....	30
<b>Figura 5.8:</b> Micrografia de seção longitudinal do <i>scaffold</i> A. Imagens obtidas paralelamente à frente de resfriamento. As barras de escala mostradas representam, respectivamente, (a) 3 mm, (b) 500 $\mu\text{m}$ , (c) 100 $\mu\text{m}$ e (d) 50 $\mu\text{m}$ . ....	30
<b>Figura 5.9:</b> Micrografia de seção transversal do <i>scaffold</i> A. Imagens obtidas perpendicularmente à frente de resfriamento. As barras de escala mostradas representam, respectivamente, (a) 3 mm, (b) 500 $\mu\text{m}$ , (c) 100 $\mu\text{m}$ e (d) 50 $\mu\text{m}$ . ....	31
<b>Figura 5.10:</b> Micrografia de seção longitudinal do <i>scaffold</i> B. Imagens obtidas paralelamente à frente de resfriamento. As barras de escala mostradas representam, respectivamente, (a) 3 mm, (b) 500 $\mu\text{m}$ , (c) 100 $\mu\text{m}$ e (d) 50 $\mu\text{m}$ . ....	31
<b>Figura 5.11:</b> Micrografia de seção transversal do <i>scaffold</i> B. Imagens obtidas perpendicularmente à frente de resfriamento. As barras de escala exibidas representam, respectivamente, (a) 3 mm, (b) 500 $\mu\text{m}$ , (c) 100 $\mu\text{m}$ e (d) 50 $\mu\text{m}$ . ....	31
<b>Figura 5.12:</b> Imagens de MEV que mostram a sinterização parcial entre as partículas nos <i>scaffolds</i> A e B. ....	32
<b>Figura 5.13:</b> Micrografias das superfícies dos <i>scaffolds</i> A (a) e B (b), cujas barras de dimensão representam 500 $\mu\text{m}$ . ....	33
<b>Figura 5.14:</b> Modelos 3D baseados em dados de micro-CT dos <i>scaffolds</i> (a) A e (b) B. ....	34

<b>Figura 5.15:</b> Distribuição do tamanho de poros dos <i>scaffolds</i> A e B obtida por porosimetria intrusiva de mercúrio. ....	34
<b>Figura 5.16:</b> (a) $\tan\delta$ avaliado por DMA e (b) curvas de DSC dos <i>scaffolds</i> A e B.....	36
<b>Figura 5.17:</b> Curva tensão-deformação obtida em ensaio de compressão dos <i>scaffolds</i> produzidos nesse estudo. ....	39

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 3.1:</b> Métodos de produção de ligas metálicas porosas.....	18
<b>Tabela 4.1:</b> Composição química da liga Cu-Al-Ni-Mn-Nb utilizada nesse estudo. ....	22
<b>Tabela 5.1:</b> Análise química dos <i>scaffolds</i> A e B por EDS (%p). ....	33
<b>Tabela 5.2:</b> Resultados de porosidade (em %) obtidos por diferentes técnicas. ....	35
<b>Tabela 5.3:</b> Temperaturas de transformação de fase reversa para o pó da LMF e para os <i>scaffolds</i> A e B. $A_S$ e $A_F$ representam o início e o final da formação da austenita, e $T_P$ é a temperatura de pico endotérmico.....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\rho$  – Densidade.

$\varepsilon$  – Deformação.

$\sigma$  – Tensão.

$A_F$  – Temperatura final da formação de austenita.

$A_S$  – Temperatura de início da formação de austenita.

**DMA** – Análise dinâmico-mecânica.

**DRX** – Difração de raios X.

**DSC** – Calorimetria exploratória diferencial.

**EDS** – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.

**EMF** – Efeito de memória de forma.

**LMF** – Liga de memória de forma.

**LMFAT** – Liga de memória de forma de alta temperatura.

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura.

**Micro-CT** – Microtomografia de raios X.

$M_F$  – Temperatura final da formação de martensita.

**M<sub>s</sub>** – Temperatura de início da formação de martensita.

**TM** – Transformação martensítica.

## RESUMO

Ligas de memória de forma (LMFs) são uma classe de materiais que possuem a capacidade de recuperar sua forma original quando submetidas a estímulos termomecânicos ou magnéticos. Dentre as propriedades apresentadas por esses materiais, se destacam o efeito de memória de forma (EMF) e a superelasticidade. A justificativa de se produzir LMFs porosas é que elas se comportam como compósitos, combinando as características do material com as propriedades de sua estrutura de poros. Dessa maneira, é possível produzir materiais com menor densidade e diferentes capacidades de absorção de energia para aplicação em sistemas de amortecimento. Esse trabalho teve como objetivo principal produzir *scaffolds* de uma LMF de composição Cu-11,29Al-3,1Ni-2,85Mn-0,345Nb (%p) por meio do processo *freeze-casting*. A água foi empregada como meio refrigerante, enquanto ácido cítrico e álcool polivinílico foram utilizados como agente dispersante e ligante, respectivamente. O material particulado utilizado nessa pesquisa foi produzido a partir do método de atomização por *spray*. Ele foi inicialmente separado em dois grupos segundo sua granulometria. Após as etapas de congelamento da suspensão e de liofilização dos cristais de gelo formados, os corpos verdes foram sinterizados em atmosfera de argônio a 980 °C por 6 h, e então submetidos a têmpera dentro do próprio forno. Os *scaffolds* obtidos foram caracterizados por meio de técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), difração de raios X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microtomografia de raios X (micro-CT), porosimetria intrusiva de mercúrio e ensaios de medidas de porosidade pelo princípio de Arquimedes. O material de partida também foi caracterizado por MEV, EDS, DRX, DSC, além de picnometria por gás hélio e granulometria a laser. As propriedades mecânicas dos *scaffolds* foram avaliadas através de ensaios de compressão à temperatura ambiente e análise dinâmico-mecânica (DMA). Apesar da baixa resistência à compressão das amostras produzidas, devido à sinterização apenas parcial entre as partículas, e de não ser possível observar orientação de poros, o uso de *freeze-casting* demonstrou ser uma rota alternativa para produzir LMFs porosas à base de Cu-Al-Ni com boa capacidade de amortecimento em aplicações de alta temperatura.

**Palavras-chave:** Liga de memória de forma, *Scaffold*, *Freeze-casting*, Amortecimento.

## ABSTRACT

Shape memory alloys (SMAs) can recover their original shape after plastic deformation when exposed to either thermo mechanical or magnetic stimuli. These materials usually show interesting properties, including the shape memory effect and superelasticity. Porous SMAs can act as a two-phase composite, matching the properties of SMA and porous structure. Thus, it is possible to obtain materials showing low densities and distinct energy absorption capacities for use in damping systems. This work deals with the preparation of freeze-casted scaffolds using a Cu-11.29Al-3.1Ni-2.85Mn-0.345Nb (wt%) SMA, water as the freezing vehicle, citric acid and polyvinyl alcohol as dispersing and binding agents, respectively. The starting powder used in this study was initially obtained by spray forming and then separated into two groups according to their granulometry. After the stages of freezing the suspension and freeze-drying the ice crystals formed, the green bodies were sintered in an argon atmosphere at 980 °C for 6 h, and then quenched in the oven itself. The obtained scaffolds were examined by scanning electron microscopy (SEM), X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray microtomography (micro-CT), mercury intrusion porosimetry, and Archimedes tests. The starting material was also characterized by SEM, EDS, XRD, DSC, as well as helium gas picnometry and laser granulometry. The mechanical properties of the scaffolds were evaluated by dynamic mechanical analysis (DMA) and compression tests conducted at room temperature. Despite the low compressive strength of the samples produced, due to only partial sintering between the particles, and no pore orientation, the use of freeze-casting proved to be an alternative route to produce porous Cu-Al-Ni based porous SMAs with good damping ability in high temperature applications.

**Keywords:** Shape memory alloy, Scaffold, Freeze-casting, Damping.

## 1. INTRODUÇÃO

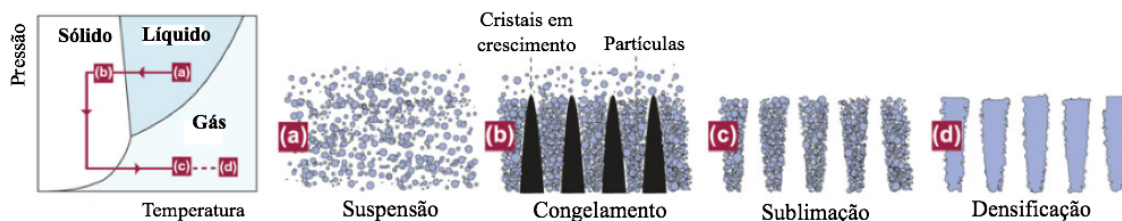
O avanço tecnológico observado nas últimas décadas requer cada vez mais a utilização de sistemas sofisticados e eficientes. Nesse contexto, materiais adaptáveis ou inteligentes são necessários para aplicação nas mais diversas áreas da ciência, valendo destacar as ligas com efeito de memória de forma (LMFs). As LMFs são uma classe de materiais que possuem a capacidade de memorizar sua forma original quando são submetidas a estímulos termomecânicos ou variações magnéticas (WILKES; LIAW, 2000). Dentre as propriedades apresentadas por esses materiais, vale citar o efeito de memória de forma (EMF) e a superelasticidade ou pseudoelasticidade (GERA *et al.*, 2018). O EMF pode ser definido como o fenômeno no qual uma LMF é deformada e, após ser aquecida, retoma suas dimensões originais. A pseudoelasticidade é a capacidade que essas ligas possuem de recuperar grandes deformações durante sucessivos ciclos de carregamento e descarregamento a uma temperatura constante. Essas propriedades se devem à reversibilidade da transformação martensítica observada nesses materiais, que se deformam por meio de um mecanismo de maclação e não pela movimentação de deslocamentos (MA; KARAMAN; NOEBE, 2010).

As LMFs são utilizadas nas indústrias aeroespacial, automotiva, robótica e biomédica, dentre outras. São largamente empregadas em sistemas de amortecimento, sensores e atuadores (LAGOUDAS, 2008). Há ainda um grande potencial de aplicação para esses materiais, o que justifica a necessidade de se entender mais sobre eles. Suas limitações estão principalmente relacionadas ao seu *design*, que resulta principalmente do processamento usado, e tempo de vida útil, pois de forma geral apresentam baixa resistência à fadiga (JANI *et al.*, 2014). Existem duas classes principais de LMF que são encontradas no mercado: as ligas de Ni-Ti (nitinol) e de Cu (Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni). As ligas de nitinol são as mais utilizadas, pois as de Cu são menos estáveis e mais frágeis, apesar de serem mais baratas (STÖCKEL, 2000) e apresentarem maiores condutividades térmica e elétrica (OTSUKA; WAYMAN, 1999).

Atualmente se deseja produzir equipamentos mais leves, de modo a se minimizar gastos energéticos. Uma das alternativas possíveis para diminuir o peso de um determinado



componente é produzir um material macroporoso, também denominado *scaffold* (arcabouço). Outra vantagem de se fabricar um material poroso é que ele combina as características do material que compõe o *scaffold* com as propriedades da sua estrutura de poros (CHANG; ZHAO, 2013). No caso das LMFs, a presença de poros aumenta a capacidade de amortecimento desses materiais (WANG, QINGZHOU *et al.*, 2011; WANG, QINGZHOU *et al.*, 2013). A técnica de *freeze-casting* (moldagem por congelamento) tem se destacado na preparação de *scaffolds* com expressiva porosidade e interconectividade de poros (HOPPE; GÜLDAL; BOCCACCINI, 2011). A Figura 1.1 exibe um esquema do processo *freeze-casting*. Ele consiste basicamente em congelar de forma controlada uma suspensão contendo o material de partida, um solvente e, caso seja necessário, um dispersante e um ligante. Em seguida, ocorre a sublimação do solvente congelado que, em função de suas propriedades, pode ocorrer em baixas pressões e temperaturas ou mesmo em condições ambientes. O corpo verde obtido apresenta estrutura de poros que é uma réplica dos cristais de solvente produzidos durante o congelamento da suspensão. Assim, a estrutura de poros obtida depende da taxa de resfriamento da suspensão, da orientação do congelamento, do solvente empregado, da carga de sólidos utilizada e da reologia do sistema, dentre outros parâmetros. Por fim, o material pode ser submetido a tratamento térmico para consolidação do corpo verde (DEVILLE, 2008). Assim, o *freeze-casting* é um processo simples e barato, que permite fabricar materiais com estrutura de poros controlada, em termos de volume de poros, tamanho, orientação e interconectividade (MOZAFARI; MOZTARZADEH, 2014; SILVA *et al.*, 2015, LACERDA *et al.*, 2018).



**Figura 1.1:** Esquema das etapas do processo de *freeze-casting*.

Fonte: Adaptado de DEVILLE, 2013.

Esse estudo visa produzir *scaffolds* a partir de uma LMF de composição Cu-11,29Al-3,1Ni-2,85Mn-0,345Nb (%p) (MAZZER *et al.*, 2016). Essa liga é uma boa candidata

para aplicações em altas temperaturas e pode ser utilizada em sistemas de amortecimento (SURESH; RAMAMURTY, 2005; CHANG, 2011; DING *et al.*, 2019). Ainda, seu uso como atuador é promissor, pois esse material apresenta bom nível de deformação de transformação recuperável se comparada a outras LMFs. O material de partida que será utilizado nesse trabalho foi o *overspray* obtido por um processo de fundição por *spray*, ou atomização por *spray*, por pesquisadores do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (CAVA *et al.*, 2015). Essa técnica consiste em verter a liga no estado líquido em uma câmara em um formato de funil, sob atmosfera controlada. Na saída do funil, um jato de gás inerte de alta pressão faz com que o líquido seja atomizado em gotas de diferentes tamanhos que se depositam sobre um substrato mantido em constante rotação (AGRAWAL; DUBE, 2018).

Os *scaffolds* foram produzidos via *freeze-casting*, em que a água foi empregada como meio refrigerante, ácido cítrico e álcool polivinílico como agente dispersante e ligante, respectivamente. Os corpos verdes foram sinterizados a 980 °C por 6 h sob atmosfera de argônio e temperados dentro do próprio forno. O material de partida e as amostras obtidas foram caracterizadas quimicamente. Além disso, os *scaffolds* produzidos foram caracterizados estruturalmente e suas propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios de compressão à temperatura ambiente e análise dinâmico-mecânica (DMA).

A produção de *scaffolds* de LMF ainda não é amplamente utilizada e existem poucos trabalhos disponíveis na literatura, o que reforça o caráter inovador dessa pesquisa.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Esse estudo tem como objetivo principal obter *scaffolds* de uma LMF Cu–Al–Ni–Mn–Nb utilizando o processo *freeze-casting* como método de fabricação.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o material de partida (LMF) por meio de técnicas como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), calorimetria exploratória diferencial (DSC), picnometria de gás hélio e granulometria a laser.
- Obter *scaffolds* pelo processo *freeze-casting* utilizando as diferentes granulometrias do material de partida disponíveis e avaliar sua influência sobre a estrutura e propriedades das amostras preparadas.
- Realizar a sinterização e têmpera dos corpos verdes obtidos em forno com atmosfera controlada de modo a inibir a oxidação do material, promover a densificação do corpo verde e induzir a transformação martensítica em sua estrutura.
- Caracterizar os materiais obtidos por meio de técnicas como DRX, MEV, EDS, DSC, microtomografia de raios X (micro-CT), porosimetria intrusiva de mercúrio e medidas de porosidade pelo princípio de Arquimedes.
- Avaliar as propriedades mecânicas dos *scaffolds* produzidos por meio de ensaios de compressão à temperatura ambiente.
- Avaliar a capacidade de amortecimento dos *scaffolds* por análise dinâmico-mecânica (DMA).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA (LMFs)

As LMFs são uma classe de materiais que apresentam propriedades especiais. Elas são utilizadas em diversos setores da indústria, como aeroespacial, automotiva, robótica, petrolífera e biomédica pois podem ser utilizadas como sensores, atuadores e em sistemas de amortecimento (LAGOUDAS, 2008). O EMF é a habilidade que as LMF possuem de, após serem deformadas mecanicamente, recuperar suas dimensões originais quando submetidas a tratamento térmico (CHRISTIAN, 2002). Outra propriedade importante é a superelasticidade ou pseudoelasticidade. A superelasticidade é a capacidade que essas ligas possuem de recuperar grandes deformações durante sucessivos ciclos de carregamento e descarregamento a uma temperatura constante. Existem várias ligas que apresentam essas propriedades. Entretanto, somente as ligas de Ni-Ti (nitinol) e à base de Cu, com destaque para as de Cu-Al-Ni, são comercializadas atualmente. Isso se deve ao fato de elas possuírem uma recuperação de tensão considerável e gerarem força significativa ao sofrerem mudança dimensional (AGRAWWAL; DUBE, 2018), além de possuírem boa processabilidade (GUSTMANN; DOS SANTOS; *et al.*, 2016; DING *et al.*, 2019). As ligas de Ni-Ti são as mais utilizadas devido ao seu grande EMF e de pseudoelasticidade, por apresentarem elevada resistência mecânica e ductilidade se comparadas às outras LMFs, além de serem biocompatíveis e apresentarem uma expressiva resistência à corrosão (KÖHL *et al.*, 2009; LI, D. S. *et al.*, 2009; GOTMAN, 2010; BANSIDDHI; DUNAND, 2011; KIM; DO, 2016; SHARMA; JANGRA; RAJ, 2018). As ligas à base de Cu apresentam certas vantagens em relação ao nitinol como maiores condutividades térmica e elétrica e menor custo de produção (OTSUKA; WAYMAN, 1999; YANG, QIN *et al.*, 2018).

Dentre as ligas à base de Cu comercializadas, as de Cu-Zn-Al são menos utilizadas que as de Cu-Al-Ni, pois a última apresenta maior estabilidade térmica que a primeira (LI, D. Y. *et al.*, 2016; GERA *et al.*, 2018) e está menos susceptível a sofrer envelhecimento durante o tratamento térmico (precipitação de fases indesejadas que prejudicam o EMF e a pseudoelasticidade) apesar de sua menor ductilidade (GUSTMANN; DOS

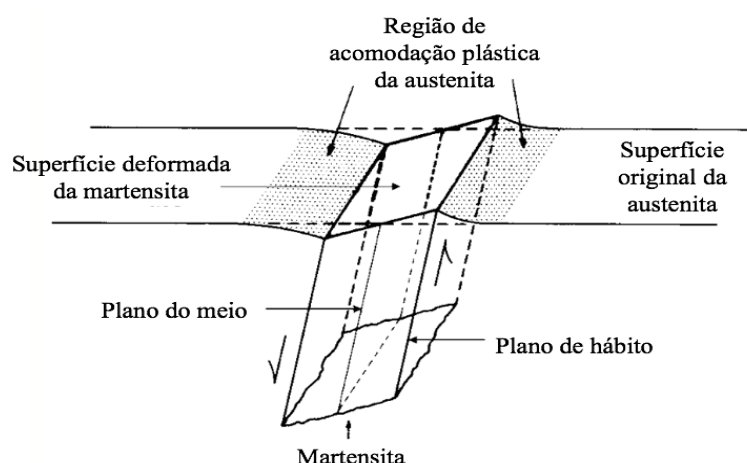
SANTOS; *et al.*, 2016). Deve-se destacar também o recente aumento de estudos sobre as ligas de Cu-Al-Be (MONTECINOS; TOGNANA; SALGUEIRO, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2018) e Cu-Al-Mn (YANG, J. *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2019). As ligas Cu-Al-Ni apresentam potencial aplicação em altas temperaturas, exibindo transformações martensíticas direta e reversa em torno de 200 °C (AGRAWAL; DUBE, 2018; GERA *et al.*, 2018). Essas transformações se referem à mudança da fase austenita para martensita (transformação direta) e martensita para austenita (reversa). As propriedades de EMF e pseudoelasticidade das LMFs se devem à reversibilidade dessas transformações e da maneira como a martensita é formada nesses materiais. As LMFs que operam em temperaturas tipicamente acima de 100 °C são denominadas Ligas de Memória de Forma de Alta Temperatura (LMFATs). A aplicação das LMFATs pode simplificar e aumentar a eficiência de equipamentos ou componentes mecânicos que são projetados para operar em altas temperaturas. Portanto, há um grande potencial de aplicação para as ligas de Cu-Al-Ni em diversas áreas da ciência (MA; KARAMAN; NOEBE, 2010).

### **3.1.1. TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA**

A transformação martensítica (TM) pode ser definida como qualquer processo que ocorre sem difusão atômica, no qual entre o início da transformação até o final dela, o movimento individual de um átomo é menor que o espaçamento interatômico. O movimento atômico durante essas transformações ocorre de maneira coordenada, gerando tensões residuais no material. Deve-se ressaltar que não ocorrem alterações na composição do material, mas sim em sua estrutura cristalina (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2008).

Alguns materiais metálicos estão sujeitos a sofrer uma TM quando submetidos a elevadas taxas de resfriamento (tratamento térmico de têmpera) ou quando são deformados plasticamente. Durante esse processo há uma mudança de fase, já que a fase austenita, também chamada de fase mãe, se transforma em martensita (transformação direta) durante o resfriamento ou durante a deformação plástica do material. É possível ainda induzir a transformação de martensita em austenita mediante aquecimento do material (transformação reversa). Para cada tipo de liga, há uma temperatura de início

( $M_S$ ) e uma temperatura final ( $M_F$ ) de formação da fase martensita. Da mesma maneira, no processo reverso há uma temperatura de início da formação da austenita ( $A_S$ ) e uma temperatura na qual toda martensita é transformada em austenita ( $A_F$ ). De acordo com Krauss (2005) essas temperaturas são diferentes, havendo uma histerese entre as curvas de aquecimento e resfriamento. Na TM, os planos que separam as fases são denominados planos de hábito e os átomos contidos neles não são deslocados. Entretanto, esses átomos sofrem cisalhamento, conforme mostrado na Figura 3.1. Para a grande maioria das ligas, há uma acomodação plástica irreversível devido à movimentação de deslocações na estrutura do material. Entretanto o mecanismo de acomodação das deformações observado nas LMFs é diferente, conforme discutido a seguir.



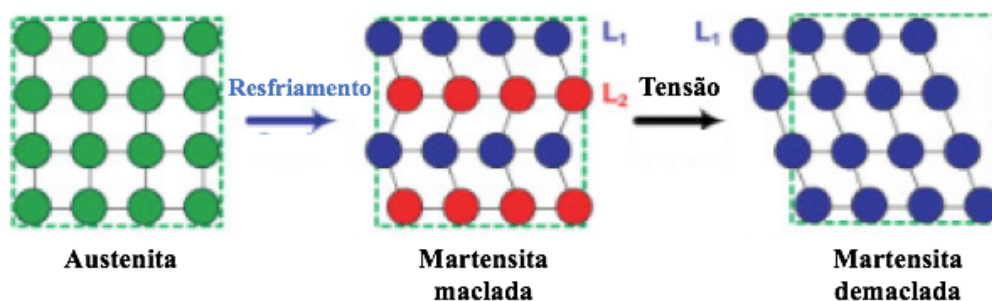
**Figura 3.1:** Representação esquemática da acomodação plástica observada na transformação martensítica geral.

Fonte: Adaptado de KRAUSS, 2005.

### 3.1.2. TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA TERMOELÁSTICA

No caso das LMFs, as tensões geradas na TM podem ser acomodadas elasticamente pelo material, por um processo denominado maclação. Em LMFs não é desejável que ocorra o escorregamento de deslocações, pois isso bloquearia suas propriedades de EMF e pseudoelasticidade (MA; KARAMAN; NOEBE, 2010). Dessa forma, ao se resfriar uma LMF, o material experimenta transformação de fase, acarretando na formação de martensita, que é uma estrutura de menor simetria (FORNELL; TUNCER;

SCHUH, 2017). As maclas formadas podem apresentar diferentes orientações cristalográficas, onde cada orientação é uma variante. Nesse processo, não há uma grande mudança no volume e formato do material. Caso uma tensão seja aplicada no material cuja martensita está maclada, as variantes de orientação favorecidas crescem ao custo das variantes não favorecidas, pois os planos de hábito daquelas são energeticamente favorecidos. Dessa maneira, a martensita formada é uma martensita demaçada, em que é possível visualizar uma mudança macroscópica no formato do material (BELLOUARD, 2008). Na Figura 3.2 é possível observar as estruturas da austenita, martensita maclada e martensita demaçada.



**Figura 3.2:** Estruturas simplificadas da austenita, martensita maclada e martensita demaçada.

Fonte: Adaptado de MA; KARAMAN; NOEBE, 2010.

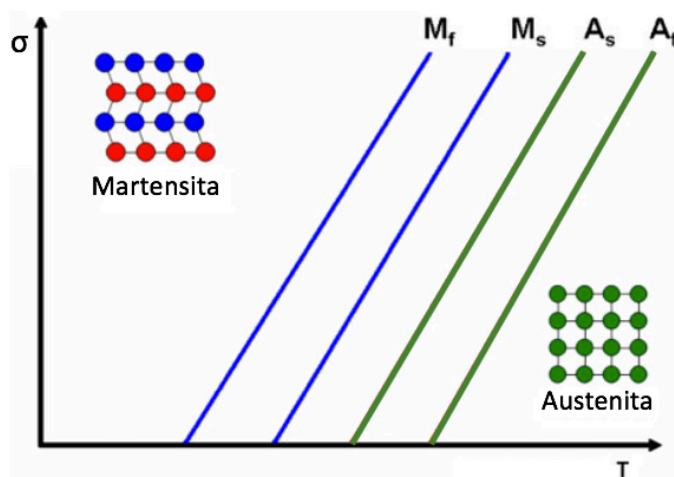
Nas LMFs, a TM é termoelástica, pois a acomodação das tensões geradas ocorre de maneira elástica (MAZZER; GARGARELLA, 2017). Nesses materiais, os planos de hábito que separam as fases austenita e martensita são capazes de se movimentar de maneira mais fácil e reversível. Assim, durante a transformação reversa que ocorre sob aquecimento, a energia elástica acumulada auxilia na transformação da martensita na fase mãe (REED-HILL, 2008). Portanto, a histerese observada entre as curvas de aquecimento e resfriamento é muito menor nas LMFs do que nas ligas cuja TM se dá pela movimentação de deslocamentos. Para uma transformação ser classificada como termoelástica, ela deve ser reversível: o material deve possuir a habilidade de experimentar transformações diretas e reversas (transformações cíclicas) sem que haja alteração em suas propriedades (SONG *et al*, 2013). As interfaces móveis entre as variantes da martensita são as responsáveis pela dissipação de energia mecânica imposta a uma LMF, por isso o potencial de aplicação dessas ligas em sistemas de

amortecimento (GRACZYKOWSKI *et al.*, 2010; XUE *et al.*, 2015). Além disso, a capacidade de amortecimento também está associada ao movimento das interfaces entre as fases martensita e austenita durante a transformação martensítica termoelástica direta ou reversa (VAN HUMBEECK, 2003; DING *et al.*, 2019). Um bom parâmetro para avaliar o comportamento de amortecimento das LMFs é a  $\tan\delta$ , que pode ser medido pela análise dinâmico-mecânica (DMA) (SAUD *et al.*, 2017).

Há dois tipos de histereses observadas em LMFs. A primeira é a histerese elástica acumulada na acomodação das diferentes variantes da martensita, que pode ser mensurada a partir das temperaturas de início e fim da transformação ( $|A_F - A_S|$  ou  $|M_F - M_S|$ ). A segunda está relacionada à energia interna dissipada ao tensionar o material durante a transformação, que é uma medida da resistência de fricção apresentada pelo material e que pode ser mensurada utilizando o intervalo de temperatura entre o início e o fim das transformações direta e reversa ( $|M_S - A_F|$  ou  $|M_F - A_S|$ ) (KATO; YASUDA; SASAKI, 2011; MAZZER *et al.*, 2015). Os valores das temperaturas de transformação ( $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$  e  $A_F$ ) podem mudar devido ao efeito de estabilização, associado a processos de precipitação, ordenação estrutural e movimento de lacunas que implicam no empilhamento e movimento de deslocamentos (WANG, Q. Z. *et al.*, 2014; YANG, QIN *et al.*, 2018).

Os valores das temperaturas de transformação também mudam caso seja aplicada uma tensão mecânica ( $\sigma$ ) no material, conforme observado no diagrama da Figura 3.3. É possível visualizar no diagrama que caso uma tensão seja aplicada, os valores das temperaturas de transformação aumentam, pois são criadas tensões internas no material que auxiliam na formação da martensita. Ou seja, para uma mesma LMF, o material em que há uma tensão aplicada apresenta valores de temperatura de transformação maiores do que um em que não há tensão sobre ele. Também é possível observar na Figura 3.3 as histereses entre as curvas de  $M_F$  e  $A_S$ , e  $M_S$  e  $A_F$  (HARTL; LAGOUDAS, 2007).





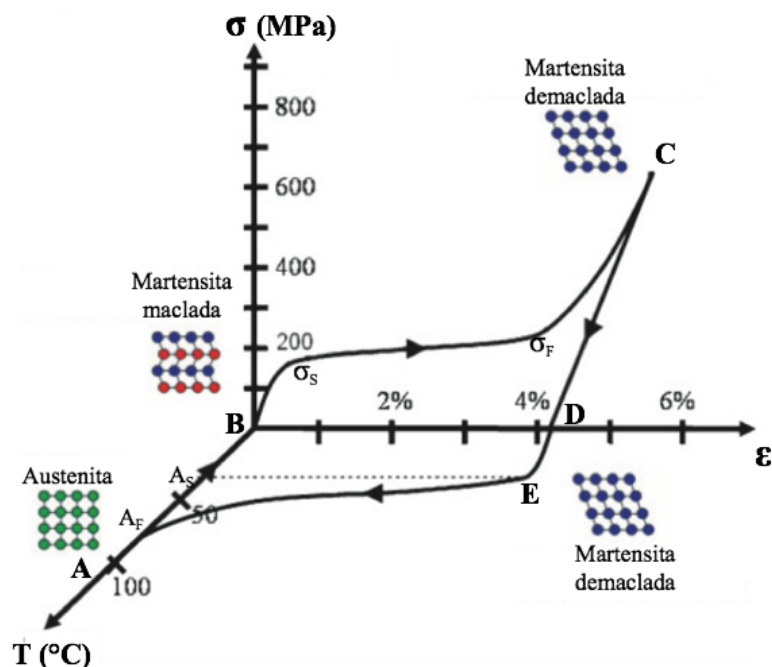
**Figura 3.3:** Efeito da tensão ( $\sigma$ ) sobre as temperaturas de formação das fases austenita e martensita para uma LMF.

Fonte: Adaptado de MA; KARAMAN; NOEBE, 2010.

### 3.1.3. EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA (EMF)

O EMF é uma habilidade apresentada pelas LMFs de recuperarem o seu formato original quando aquecidas após sofrerem uma deformação mecânica. Esse fenômeno está associado à ocorrência de transformações de fase martensíticas durante a deformação mecânica e sua transformação reversa durante o posterior aquecimento da liga (BELLOUARD, 2008; SURU *et al.*, 2016). A natureza do EMF pode ser mais bem entendida analisando-se o caminho termomecânico ilustrado na Figura 3.4, que mostra o diagrama tensão ( $\sigma$ ) – deformação ( $\epsilon$ ) – temperatura (T) para uma LMF. Partindo-se da austenita (ponto A) a liga é resfriada até uma temperatura inferior à  $M_s$ , obtendo-se dessa maneira uma martensita maclada (ponto B). Caso a temperatura de resfriamento final seja inferior a  $M_f$ , toda a austenita passível de transformação se encontrará nesse novo estado. Ao aplicar no material uma tensão superior a um valor crítico ( $\sigma_s$ ), inicia-se a reorientação das variantes de martensita, na qual as variantes favorecidas crescem ao custo das outras. O processo de demaclação é completado quando a tensão atinge um valor  $\sigma_f$ . Ao retirar a tensão aplicada sobre a LMF, ela descarrega-se elasticamente, partindo-se do ponto C até o D, em que a estrutura obtida é a martensita demaclada. Caso ocorra o aquecimento do material a uma temperatura superior a  $A_s$  (ponto E), a transformação reversa é favorecida. Se a temperatura for superior a  $A_f$ , o material

retorna ao seu formato original no estado austenítico (considerando-se que não houve deformação plástica da LMF durante o processo de demaço) (LAGOUDAS, 2008).



**Figura 3.4:** Diagrama  $\sigma \times \epsilon \times T$  para uma LMF.

Fonte: Adaptado de MA; KARAMAN; NOEBE, 2010.

O processo descrito anteriormente é denominado EMF de uma via, pois a liga retorna à sua forma no estado austenítico, necessitando de um estímulo térmico para apresentar EMF. Isso se deve ao fato de que o único formato que a martensita é capaz de memorizar é o mesmo da austenita, devido às estruturas autoacomodadas das variantes da martensita. Entretanto, quando a liga é capaz de memorizar dois formatos distintos, um em baixas temperaturas e outro em elevadas, diz-se que ela apresenta um EMF de duas vias. Neste caso, a martensita adota uma forma diferente da estrutura autoacomodada, pois algumas das variantes são favorecidas durante o resfriamento (MA; KARAMAN; NOEBE, 2010). Geralmente, o EMF de duas vias é obtido quando o material é submetido a um treinamento, ou condicionamento, por meio de ciclos termomecânicos. Trata-se de processo difícil de ser realizado em LMF que apresentam baixa resistência à fadiga, pois geralmente envolve um grande número de ciclos (CINGOLANI; AHLERS; HUMBEECK, 1999).

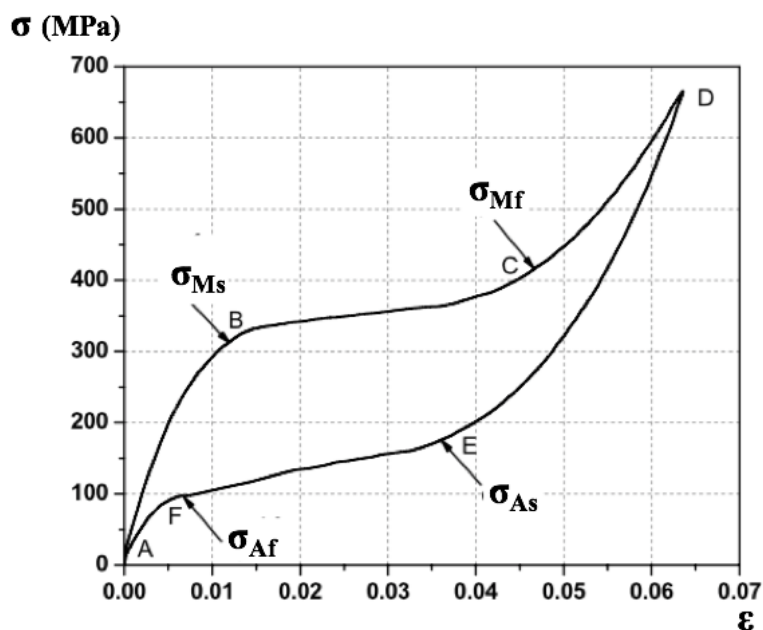
Para que uma liga apresente EMF, é necessário que ela satisfaça alguns requisitos. É muito importante que a fase mãe apresente uma estrutura ordenada para que o deslocamento de deslocações não seja favorecido. É também preciso que a transformação reversa seja cristalograficamente reversível. Ainda, a mudança de fase no processo direto deve ser acompanhada por pequena mudança de volume do material. Por fim, é necessário que a martensita acomode as deformações geradas por meio de processo de maclação (AGRAWWAL; DUBE, 2018).

#### **3.1.4. PSEUDOELASTICIDADE/SUPERELASTICIDADE**

A pseudoelasticidade é a habilidade que as LMFs possuem de sofrerem grandes deformações recuperáveis quando aplicada uma tensão sobre o material a uma temperatura constante acima de  $A_F$ . Nesse efeito o material que se encontra no estado austenítico, sofre uma transformação martensítica mecanicamente induzida. Dessa maneira, a partir de certo valor crítico de tensão, variantes de martensita de orientações favoráveis começam a se formar no material. Dessa maneira, a estrutura obtida quando se mantém a carga aplicada na liga é a martensita demaclinada. Caso seja retirada a carga sobre o material, a transformação reversa ocorre, já que na temperatura em que o processo ocorre a austenita é a fase termodinamicamente estável. Dessa maneira, a LMF retorna ao seu formato original, desde que a tensão não tenha sido alta o suficiente para deformar plasticamente o material, por meio do movimento de deslocações (LOBO; ALMEIDA; GUERREIRO, 2015). Deve-se ressaltar que caso o carregamento mecânico na LMF ocorra em uma temperatura entre  $A_S$  e  $A_F$ , há uma mistura entre o efeito pseudoelástico e EMF.

A Figura 3.5 ilustra um ciclo de carregamento pseudoelástico típico de uma LMF. O processo ocorre a uma temperatura constante superior a  $A_F$ , e se inicia sem aplicação de tensão no material (A). Quando o carregamento mecânico é aplicado, a austenita é deformada elasticamente ( $A \rightarrow B$ ). A partir de um determinado valor de tensão ( $\sigma_{M_s}$ ), inicia-se a formação de uma martensita induzida por tensão e a transformação ocorre até  $\sigma_{M_f}$  ( $B \rightarrow C$ ), onde as deformações geradas no material são inelásticas. A martensita formada no material é uma martensita demaclinada. Um posterior aumento de tensão não

gera transformações adicionais no material, mas somente um carregamento elástico (D). Durante o descarregamento, há uma redução nas deformações elásticas na martensita demaçada (D  $\rightarrow$  E), até o ponto em que se inicia o processo reverso de formação da martensita. A tensão de início de formação da martensita possui um determinado valor  $\sigma_{As}$  (E), assim como a tensão final do processo  $\sigma_{Af}$  (F). Por fim, o material que se encontra novamente no estado austenítico, é descarregado elasticamente (LAGOUDAS, 2008). As curvas de carregamento e descarregamento são caracterizadas por um patamar devido à transformação de fases e também por uma histerese entre essas curvas, o que permite a dissipação de energia em carregamentos cíclicos (LU D. S. *et al.*, 2009). Deve-se ressaltar que há um valor de temperatura máximo ( $M_D$ ) no qual não é mais possível formar martensita induzida mecanicamente. Dessa forma, o comportamento pseudoelástico não é observado em temperaturas superiores a  $M_D$  (BELLOUARD, 2008).



**Figura 3.5:** Ciclo de carregamento pseudoelástico típico de uma LMF.

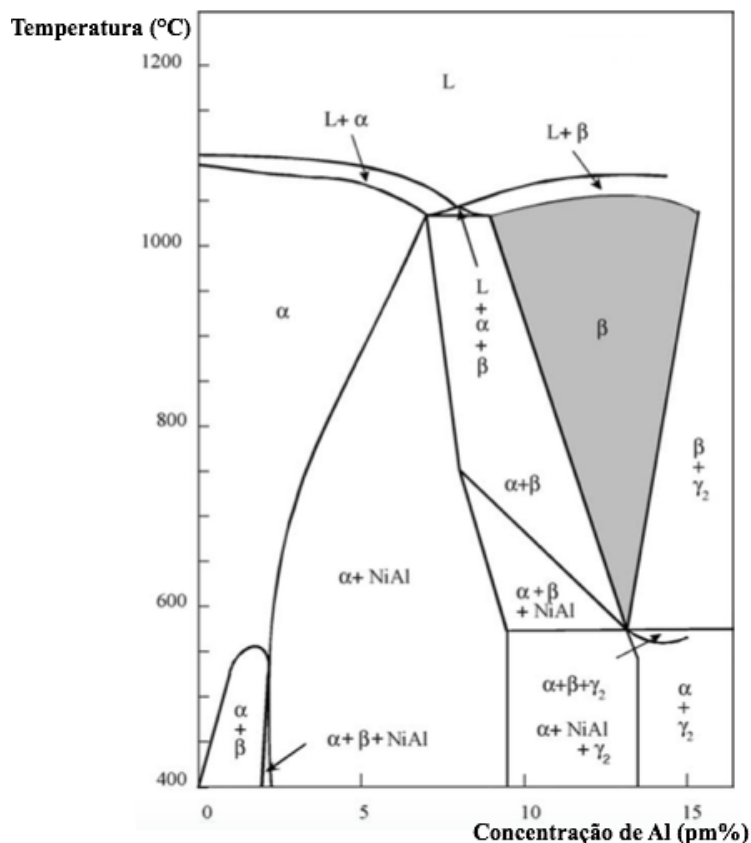
Fonte: LAGOUDAS, 2008.

### 3.2. LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA Cu-Al-Ni

Devido ao grande potencial de aplicação em sistemas de amortecimento, sensores e atuadores, as ligas de Cu-Al-Ni têm sido bastante estudadas nos últimos anos. Elas possuem boa processabilidade (GUSTMANN; DOS SANTOS; *et al.*, 2016; DING *et al.*, 2019) e algumas vantagens em relação às tradicionais ligas de Ni-Ti, como maiores condutividades térmica e elétrica, e menor custo de produção (ZHU *et al.*, 2009; YANG, QIN *et al.*, 2018). Entretanto, as ligas de nitinol apresentam melhores maiores deformações recuperáveis e ductilidade à temperatura ambiente. O destaque recebido por essas ligas se deve ao fato de elas atenderem aos requisitos de LMFATs, tanto do ponto de vista mecânico como térmico (GARGARELLA *et al.*, 2015) e de apresentarem uma resistência à fadiga considerável. A principal desvantagem das ligas de Cu policristalinas é que elas apresentam fratura intergranular frágil. Isso se deve a diversos fatores como alta anisotropia elástica e expressivos tamanhos de grão, dentre outros (LOJEN *et al.*, 2005; VAJPAI; DUBE; SANGAL, 2011; GERA *et al.*, 2018). Outra desvantagem é que elas apresentam uma baixa estabilidade térmica devido à precipitação de algumas fases, quando são submetidos a tratamentos térmicos cíclicos ou de envelhecimento (YANG, SHUIYUAN *et al.*, 2017).

O EMF das ligas de Cu-Al-Ni se deve às propriedades do sistema binário Cu-Al, que em altas temperaturas apresenta estrutura austenítica ( $\beta$ ) cúbica de corpo centrado (AGRAWWAL; DUBE, 2018). Durante o resfriamento, para teores acima de cerca de 9,5 %p ocorre uma decomposição eutetóide na qual as fases  $\alpha$  e  $\gamma_2$  são formadas, conforme mostrado na Figura 3.6. Caso o resfriamento seja rápido o suficiente, se observa transformação martensítica sem ocorrência da referida decomposição eutetóide. Para teores de Al entre 11 e 13 %p, a martensita formada apresenta uma estrutura monoclinica ( $\beta'$ ) e, para teores superiores a 13 %p, sua estrutura é ortorrômbica ( $\gamma'$ ) (LOJEN *et al.*, 2005; FORNELL; TUNCER; SCHUH, 2017). Quando a composição de Al é em torno de 14%p, a liga apresenta notável EMF (OTSUKA; WAYMAN, 1999). Todavia, ligas com altos teores de Al possuem baixa trabalhabilidade a frio (CHRISTIAN, 2002). Em relação ao Ni, esse exerce um papel muito relevante, pois retarda a precipitação das fases  $\alpha$  e  $\gamma_2$  (AGRAWWAL; DUBE, 2018; YUAN *et al.*,

2015). Entretanto, o teor desse elemento não deve ser superior a 4%p, pois quanto maior sua concentração, mais frágil a liga se torna (SAUD *et al.*, 2015).



**Figura 3.6:** Diagrama de fase ternário Cu-Al-Ni, no qual a concentração de Ni é mantida constante em 3%p.

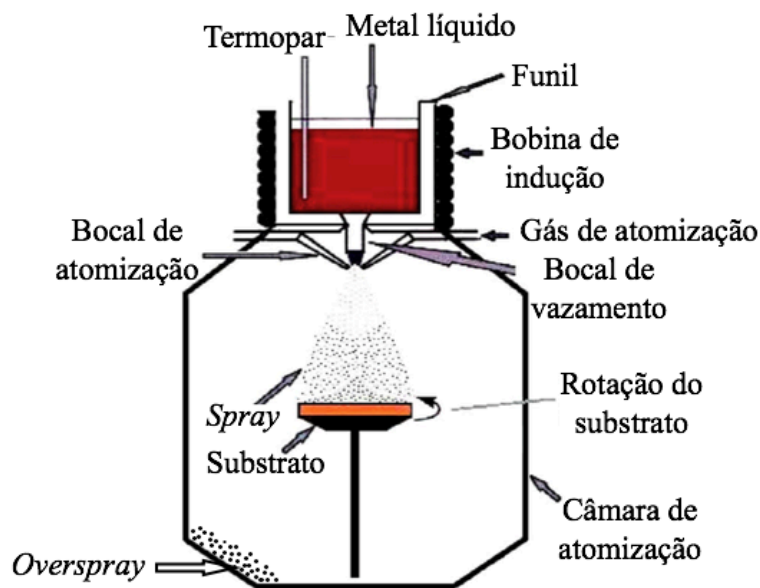
Fonte: Adaptado de LOJEN *et al.*, 2005.

A adição de elementos de liga no sistema Cu-Al-Ni tem como objetivo principal melhorar as propriedades mecânicas do material por meio da redução de seu tamanho de grão, já que a fratura intergranular característica dessas ligas é sua principal desvantagem (LOJEN *et al.*, 2005). A presença deles pode ainda provocar o endurecimento da liga por formação de solução sólida, além de melhorar propriedades funcionais como o EMF e pseudoelasticidade (MAZZER, E. M. *et al.*, 2017). Todavia, é sabido que a mudança na composição química das ligas Cu-Al-Ni tem grande influência nas temperaturas de transformação. Dessa maneira, a composição deve ser controlada de acordo com a aplicação final do material produzido (FIRSTOV *et al.*, 2006; LAGOUDAS, 2008). Alguns possíveis elementos que podem ser adicionados a esse

sistema são o Mn e o Nb. O Mn tem como função principal melhorar as propriedades mecânicas da liga Cu-Al-Ni, pois ele aumenta a ductilidade do material (FORNELL; TUNCER; SCHUH, 2017), diminui seu tamanho de grão (ROH; KIM; CHO, 1991; SAUD *et al.*, 2013; MAZZER *et al.*, 2015; GERA *et al.*, 2018) e melhora a trabalhabilidade do material (GUSTMANN; NEVES; *et al.*, 2016). Além disso, o Mn aumenta as temperaturas de transformação martensítica da liga. O Nb, por sua vez, é um elemento estabilizador da martensita, dificultando a nucleação de martensita no material. Dessa maneira, ele aumenta os valores das temperaturas de transformação da liga (MAZZER *et al.*, 2016).

### 3.2.1. PÓ METÁLICO Cu-Al-Ni

Um possível método de produção de pó metálico do sistema Cu-Al-Ni é o de atomização por *spray* ou o *overspray* de uma liga produzida pelo método de fundição por *spray*, esquematicamente mostrado na Figura 3.7. É uma técnica na qual um metal líquido é vertido em uma câmara em formato de funil. Na saída da câmara, um jato de gás inerte (argônio) de alta velocidade faz com que o líquido seja atomizado em gotas de diferentes tamanhos que se depositam sobre um substrato que se encontra em constante rotação. O material se solidifica quando entra em contato com esse substrato. Deve-se ressaltar que a câmara de atomização deve possuir atmosfera controlada de modo a evitar a oxidação das gotas durante a deposição. No final do processo, se obtém material particulado que é facilmente removido do substrato (AGRAWWAL; DUBE, 2018). A principal vantagem desse método é ter um grande controle da composição química do material. Entretanto, o material particulado depositado é poroso, o que afeta as propriedades mecânicas (CAVA *et al.*, 2015). O *overspray* corresponde aos pós que solidificam no voo e não fazem parte do depósito formado.



**Figura 3.7:** Diagrama esquemático do método de atomização por *spray*.

Fonte: Adaptado de CAVA et al., 2015.

### 3.3. SCAFFOLDS DE LIGAS METÁLICAS

#### 3.3.1. MÉTODOS UTILIZADOS

*Scaffolds* podem ser definidos como estruturas tridimensionais que exibem elevada porosidade e interconectividade de poros (HOPPE; GÜLDAL; BOCCACCINI, 2011; DOS SANTOS *et al.*, 2019). Existem diversas técnicas de produção de ligas metálicas porosas. Devido à similaridade entre determinadas técnicas, algumas podem ser agrupadas dentro de um mesmo método. Na Tabela 3.1 estão listados os principais processos, com suas respectivas vantagens e desvantagens. A maioria desses processos tem um alto custo de produção, já que muitos são realizados em altas temperaturas e, por conta disso, necessitam de atmosfera controlada para evitar a oxidação das ligas.



**Tabela 3.1:** Métodos de produção de ligas metálicas porosas.

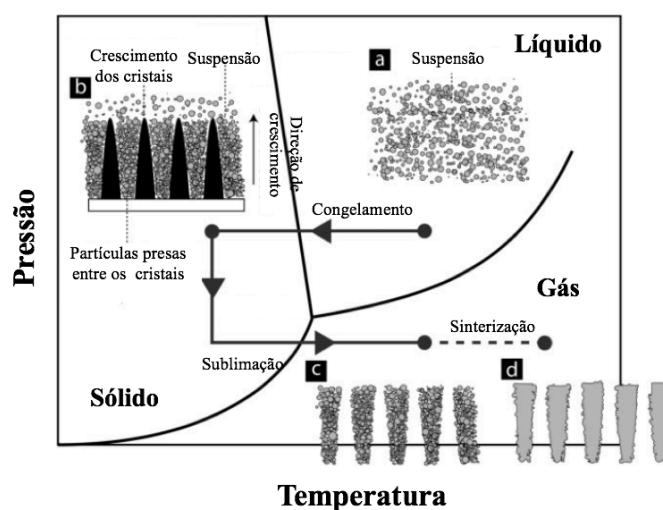
Método de produção	Vantagens	Desvantagens	Referências
<b><i>Gas injection ou bubble generation</i></b>	Altos valores de porosidade podem ser obtidos.	Baixo controle sobre o tamanho e a morfologia dos poros produzidos.	SINGH <i>et al.</i> , 2010; ATWATER <i>et al.</i> , 2018; SHARMA, JANGRA; RAJ, 2018.
<b><i>Powder sintering</i></b>	Materiais com elevada resistência mecânica podem ser preparados.	Caso a etapa de sinterização não seja eficiente, os <i>scaffolds</i> obtidos são bastante frágeis.	KÖHL <i>et al.</i> , 2009; WEN <i>et al.</i> , 2010; AGRAWAL; DUBE, 2018; SHARMA; JANGRA; RAJ, 2018.
<b><i>Rapid prototyping</i></b>	Alto controle sobre o tamanho, morfologia e interconectividade dos poros.	Envolve um conjunto de técnicas que são extremamente caras.	ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; SINGH <i>et al.</i> , 2010; SHARMA; JANGRA; RAJ, 2018; TOURI <i>et al.</i> , 2019.
<b><i>Replication</i></b>	A porosidade é uma réplica exata da espuma precursora.	Dificuldade de produzir poros menores que 500 $\mu$ m.	ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; SINGH <i>et al.</i> , 2010; RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006; WANG, CHUNLI <i>et al.</i> , 2017.
<b><i>Space holder</i></b>	Método simples que permite obter uma grande variedade de tamanho e morfologia de poros.	Grande dificuldade de obter uma estrutura de poros homogênea.	ARIFVIAN TO; ZHOU, 2014; ATWATER <i>et al.</i> , 2018; BANSIDDHI; DUNAND, 2011; KÖHL <i>et al.</i> , 2009; WANG, Q. Z. <i>et al.</i> , 2014.

Fonte: elaborado pelo autor.

Um possível método de produção de *scaffolds* de ligas metálicas com porosidade controlada é o *freeze-casting*, que será abordado no tópico seguinte.

### 3.3.2. PROCESSO FREEZE-CASTING

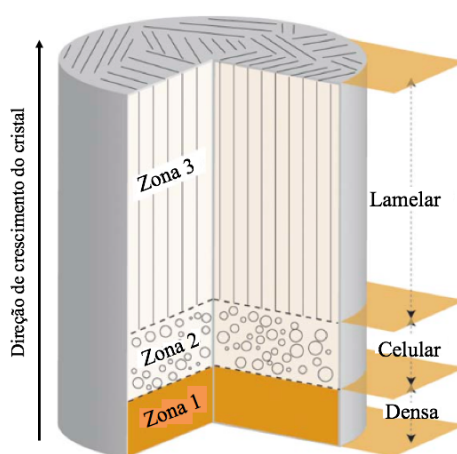
O processo pode ser dividido em quatro etapas (RÖTHLISBERGER *et al.*, 2016), como esquematizado na Figura 3.8. A primeira etapa (a) consiste em preparar a suspensão, adicionando na mistura as partículas do material de partida (no estudo em questão, o pó da LMF), um solvente, um dispersante para evitar a aglomeração das partículas e um ligante para aumentar a resistência mecânica do corpo verde após a sublimação do solvente. Posteriormente é realizado de maneira controlada o congelamento (b) dessa suspensão. Nesta etapa, as partículas em suspensão são rejeitadas pelos cristais do solvente que é congelado, de maneira que elas ficam presas entre os cristais (STOLZE *et al.*, 2016). Na etapa seguinte, ocorre a sublimação do solvente (c), de maneira que o corpo verde obtido apresenta estrutura de poros que é uma réplica dos cristais de solvente produzidos durante o congelamento da suspensão (DEVILLE, 2010). A última etapa é a de densificação (d), que consiste em sinterizar o material para consolidação do corpo verde (SCOTTI; DUNAND, 2018). Essa última etapa é crítica para que o material final adquira expressiva uma resistência mecânica (DEVILLE, 2008).



**Figura 3.8:** Etapas do processo de freeze-casting.

Fonte: adaptado de DEVILLE, 2008.

O processo *freeze-casting* foi inicialmente proposto para materiais cerâmicos, mas tem sido empregado nas últimas décadas na produção de materiais metálicos (CHINO; DUNAND, 2008; LEFEBVRE; BANHART; DUNAND, 2008; YOOK *et al.*, 2008; FIFE *et al.*, 2009; CHANG; ZHAO, 2013; JUNG *et al.*, 2013; JENEI *et al.*, 2016; ATWATER *et al.*, 2018; HE *et al.*, 2019; NAM *et al.*, 2019; RÖTHLISBERGER *et al.*, 2019; LI, FUPING *et al.*, 2020). Trata-se de um método simples, barato e ambientalmente amigável por dispensar o uso de substâncias nocivas ao meio ambiente (MOZAFARI; MOZTARZADEH, 2014; SOUZA *et al.*, 2014). Contudo, sua principal vantagem é possibilitar a fabricação de estruturas com alto controle da morfologia, direcionamento e tamanho de poros (BARR; LUIJTEN, 2010; RAMOS; DUNAND, 2012). Isso se deve às diversas variáveis existentes no processo de fabricação, como tamanho das partículas, quantidade inicial de sólidos, solvente utilizado, direção e velocidade de resfriamento (SCOTTI; DUNAND, 2018; ZHANG K.; ZENG, J.; ZHANG, D., 2013). Materiais obtidos por esse processo podem ter diferentes gradientes de porosidade ao longo de suas estruturas. Por exemplo, quando se realiza um resfriamento unidirecional, conforme mostrado no esquema da Figura 3.9, em que o resfriamento ocorre a partir da base (zona 1), pode obter-se três zonas distintas. Na zona 1, há a região mais densa do material. Na zona 2, os poros apresentam uma estrutura celular e na zona 3 é observada uma estrutura lamelar com poros alinhados segundo a direção de resfriamento empregada (DEVILLE; SAIZ; TOMSIA, 2006).



**Figura 3.9:** As diferentes regiões de *scaffold* produzido por processo *freeze-casting*.

Fonte: adaptado de DEVILLE; SAIZ; TOMSIA, 2006.

Deve-se ressaltar que caso as partículas do material sejam muito densas ou grandes, o efeito de decantação pode influenciar na distribuição dos poros ao longo do material (CHINO; DUNAND, 2008). Além disso, existe uma velocidade crítica de resfriamento que, caso a taxa de resfriamento seja superior a ela, não há tempo suficiente para que as partículas do material sejam empurradas pela frente de solidificação, sendo parte delas engolida (*engulfment*) pela frente de solidificação. Dessa maneira, ocorre uma redução na concentração de partículas no espaço entre os cristais em crescimento, gerando poros maiores. As partículas que são incorporadas pelos cristais formados funcionam como pontes de ligação entre outras partículas, que, após a sublimação do material, interconectam a estrutura do material entre os poros formados (BARR; LUIJTEN, 2010).

O objetivo de se produzir uma LMF porosa de Cu-Al-Ni se deve a dois motivos. O primeiro e principal motivo está relacionado à capacidade de absorção de energia para serem usados em sistemas de amortecimento (SURESH; RAMAMURTY, 2005; CHANG, 2011; SAUD *et al.*, 2017; DING *et al.*, 2019). Deve-se ressaltar que essas ligas porosas apresentam melhores capacidades de amortecimento se comparadas às ligas sem porosidade (WANG, QINGZHOU *et al.*, 2011; WANG, QINGZHOU *et al.*, 2013). O segundo está relacionado à menor densidade do material a ser produzido, pois atualmente se deseja produzir equipamentos mais leves, de modo a se minimizar gastos energéticos (WANG, Q. Z. *et al.*, 2014). É sabido que LMF porosos combinam as características do material com as propriedades da sua estrutura de poros (CHANG; ZHAO, 2013; YUAN *et al.*, 2015).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. PARTICULADO DA LMF Cu-Al-Ni-Mn-Nb

O material particulado utilizado foi o *overspray* de uma liga produzida pelo método de fundição por *spray* ou atomização por *spray*, em um estudo realizado por pesquisadores do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (CAVA *et al.*, 2015). Os materiais precursores foram fundidos sob atmosfera de argônio (99% de pureza) a 1200 °C. Depois de 5 minutos, a temperatura do forno foi elevada para 1280 °C. A mistura fundida foi vertida em um funil de alumina pré-aquecido a 1300 °C, onde foi atomizada utilizando jato de N<sub>2</sub> (0,5 MPa / 99% de pureza) e atomizador convergente-divergente. As vazões mássicas de gás e do fundido foram mantidas em 910,3 e 470,9 kg.h<sup>-1</sup>, respectivamente. Inicialmente foi avaliada a composição química da liga por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) em equipamento Vista AX Varian. A composição química da liga (%p) é exibida na Tabela 4.1. O material particulado foi peneirado e dividido em duas granulometrias, A e B. O material A foi o passante em peneira com abertura de 32 µm, enquanto o material B ficou retido em peneira de 45 µm e foi passante em peneira de 53 µm. O pó metálico foi caracterizado por granulometria a laser, picnometria He, DRX, DSC, MEV e EDS.

**Tabela 4.1:** Composição química da liga Cu-Al-Ni-Mn-Nb utilizada nesse estudo.

Elemento	Cu	Al	Ni	Mn	Nb
%p	81,01 ± 0,08	11,29 ± 0,08	3,10 ± 0,02	2,85 ± 0,02	0,345 ± 0,006

Fonte: (MAZZER *et al.*, 2016).

## 4.2. PREPARAÇÃO DOS *SCAFFOLDS*

Os dois grupos de estruturas porosas foram obtidos por meio da técnica *freeze-casting*. Inicialmente preparou-se uma solução com as partículas da LMF, água deionizada Milli-Q, álcool polivinílico (PVA - Aldrich /  $M_M = 89,000 - 98,000 \text{ g.mol}^{-1}$  / 99% hidrolizado) e ácido cítrico (Aldrich /  $\geq 99,5\%$ ) sob constante agitação à temperatura ambiente. Nas suspensões preparadas, o teor das partículas da LMF foi fixado em 10% em volume, enquanto que as concentrações de PVA e ácido cítrico foram mantidas em 5 e 1% em peso da carga de LMF, respectivamente. O PVA desempenhou papel de ligante fornecendo resistência mecânica ao corpo verde, ao passo que o ácido cítrico atuou como dispersante promovendo a dispersão das partículas metálicas na suspensão. As soluções preparadas foram vertidas em moldes cilíndricos de polipropileno (10 mm de diâmetro  $\times$  30 mm de comprimento) posicionados sobre uma placa de cobre resfriada em nitrogênio líquido. As amostras foram então liofilizadas durante 24 horas a  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $2,7 \times 10^{-4}$  bar em um liofilizador Liotop L101.

Os corpos verdes obtidos foram tratados termicamente em um forno tubular sob atmosfera de argônio (99% de pureza) de maneira a impedir a oxidação das partículas de LMF. O forno utilizado pode ser visualizado na Figura 4.1. Partindo-se temperatura ambiente, a temperatura do forno foi aumentada até  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  inicialmente. Depois, aumentou-se  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  a cada 15 minutos, aproximadamente. Após atingir o patamar  $980 \text{ }^\circ\text{C}$ , a temperatura foi mantida nesse patamar durante 6 horas. Em seguida, eles foram submetidos a processo de têmpera ainda sob atmosfera de Ar para obtenção da fase martensítica metaestável: aumentou-se o fluxo do gás, abriu-se o forno para colocar as amostras na região fria do forno, cuja temperatura estava em cerca de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , fechou-se o equipamento e interrompeu-se o aquecimento. Manteve-se o fluxo do gás e as amostras foram resfriadas durante 30 minutos sem controle da taxa de resfriamento. Após esse período de tempo, o equipamento foi novamente aberto e os *scaffolds* produzidos foram submergidos em água.



**Figura 4.1:** Forno tubular utilizado para o tratamento térmico.

As amostras preparadas a partir do grupo de partículas A e B foram denominadas *Scaffolds* A e B, respectivamente. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, DSC, MEV, EDS, porosimetria intrusiva de mercúrio, ensaio de Arquimedes e micro-CT. Eles também foram submetidos a ensaios mecânicos de compressão e DMA à temperatura ambiente.

#### **4.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA**

A granulometria a laser foi realizada em equipamento Cilas1064, utilizando água como meio líquido e TRITONX100 como dispersante. Para avaliar a densidade da liga, foi utilizado o picnômetro a gás hélio Quantachrome MVP-1. As amostras examinadas foram previamente secas a 100 °C por 12 h. Os ensaios de porosidade pelo princípio de Arquimedes foram conduzidos em balança Marte AD330, mensurando as massas dos *scaffolds* secos, molhados e submersos em água. De maneira a incorporar água dentro dos poros das amostras secas, elas foram submergidas em recipientes com água e aplicou-se o vácuo por 10 minutos. Para identificar as fases presentes na amostra, utilizou-se o equipamento *Philips-PANalytical* PW 1710, com o uso de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) e passo de  $0,06 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$ . A análise das fases presentes nas amostras se deu através do software *HighScore* e da base de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). As análises de DSC foram realizadas em analisadores térmicos Netzsch Maia 200 F3, Perkin-Elmer STA 6000 e Netzsch 404, da temperatura ambiente até 250 °C, sob taxas de aquecimento/resfriamento de  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e fluxo de argônio de cerca de  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os ensaios de MEV foram realizados em microscópio Jeol JSM

5510 utilizando tensão de aceleração de 15 kV. Os mapas de composição das partículas foram coletados a partir de espectrômetro EDX Oxford Instruments Xmax acoplado ao microscópio Jeol JSM-6360LV. A porosimetria intrusiva de mercúrio foi conduzida à temperatura ambiente em equipamento Micromeritics Poresizer 932. Os ensaios de micro-CT foram realizados um sistema Bruker SkyScan 1174, empregando tensão de 50 kV. O tamanho dos pixels utilizados nesses testes foi de cerca de 10  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4. ENSAIOS MECÂNICOS

A resistência à compressão em temperatura ambiente dos *scaffolds* foi avaliada em máquina universal de teste Shimadzu AGS-X a uma velocidade de deslocamento de 0,01  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . A carga foi aplicada perpendicularmente ao eixo central das amostras cilíndricas, com aproximadamente 9 mm de diâmetro e 10 mm de altura.

A capacidade de amortecimento dos *scaffolds* foi avaliada através de DMA, utilizando equipamento Seiko Exstar 6100. Foi empregada uma taxa de aquecimento de 2  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e fluxo de  $\text{N}_2$  de 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras foram examinadas em uma frequência de 0,1 Hz, com deslocamento máximo de 10  $\mu\text{m}$ . Elas foram previamente usinadas em formatos retangulares de aproximadamente  $3\times 3\times 10\text{ mm}^3$ .



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. PARTICULADO DA LMF Cu-11,29Al-3,1Ni-2,85Mn-0,345Nb (%p)

Conforme avaliado por ICP-OES, a liga estudada possui a seguinte composição química (%p): Cu-11.29Al-3.10Ni-2.85Mn-0.35Nb. A densidade desse material, obtida pelo método de picnometria de He, é 7,3 g/cm<sup>3</sup>. Na Figura 5.1 é observado padrão de difração típico desse material, em que a fase majoritária é a martensita  $\beta_1'$ , já que todos os picos de difração detectados estão associados a essa fase. A Figura 5.2 mostra os resultados de DSC do pó metálico. Durante o aquecimento é possível observar um pico endotérmico em torno de 175 °C, e um sinal exotérmico em torno de 130 °C durante o resfriamento. Esses sinais são referentes à transformação martensítica reversa e direta, respectivamente. Utilizando o método das tangentes foi possível determinar as temperaturas de início e fim das transformações. A formação da martensita se inicia ( $M_s$ ) em 170 °C e termina ( $M_F$ ) em 114 °C. Já a formação da austenita se inicia ( $A_s$ ) em 154 °C e termina ( $A_F$ ) em 215 °C. Também é possível notar que a LMF inicia seu processo de fusão em temperatura próxima a 1000 °C. Por conta disso, a temperatura de sinterização dos corpos verdes obtidos foi fixada em 980 °C.

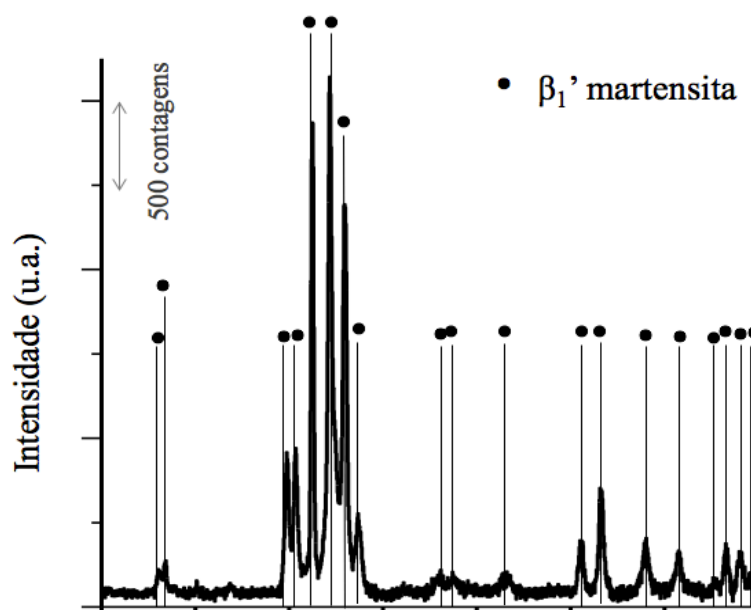
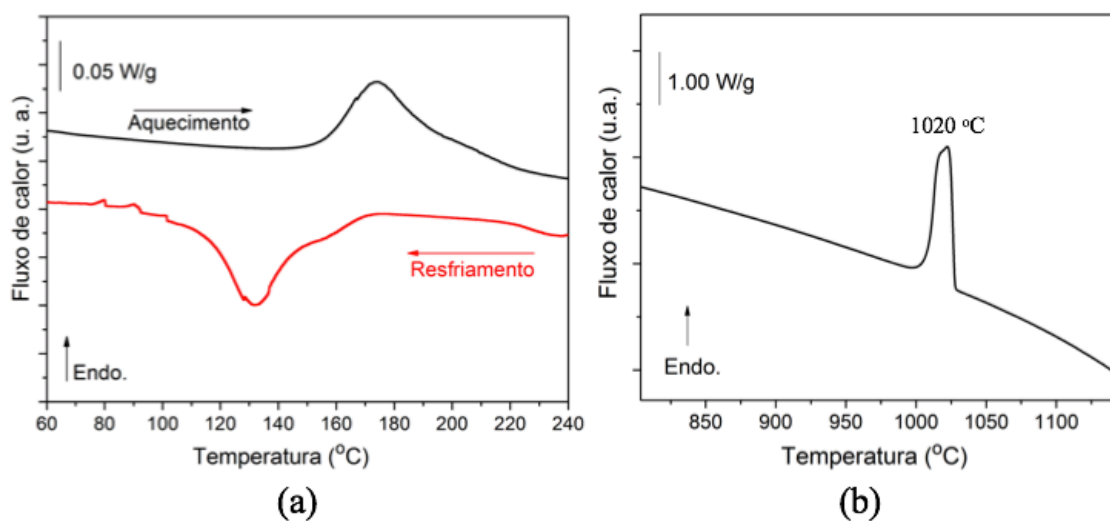
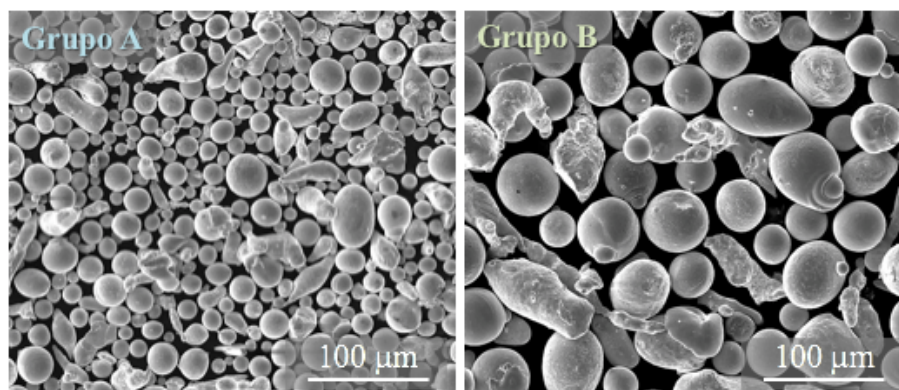


Figura 5.1: Padrão de DRX típico coletado da LMF utilizada nesse trabalho.

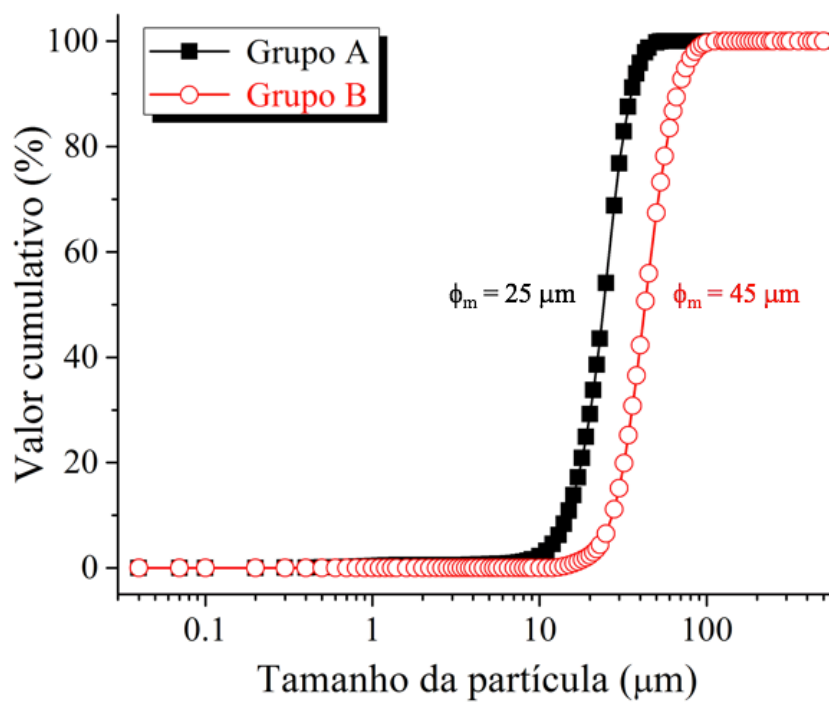


**Figura 5.2:** (a) Curvas de DSC obtidas durante o aquecimento e o resfriamento da LMF. (b) Curva de DSC mostrando a temperatura de fusão do material (em torno de 1020 °C).

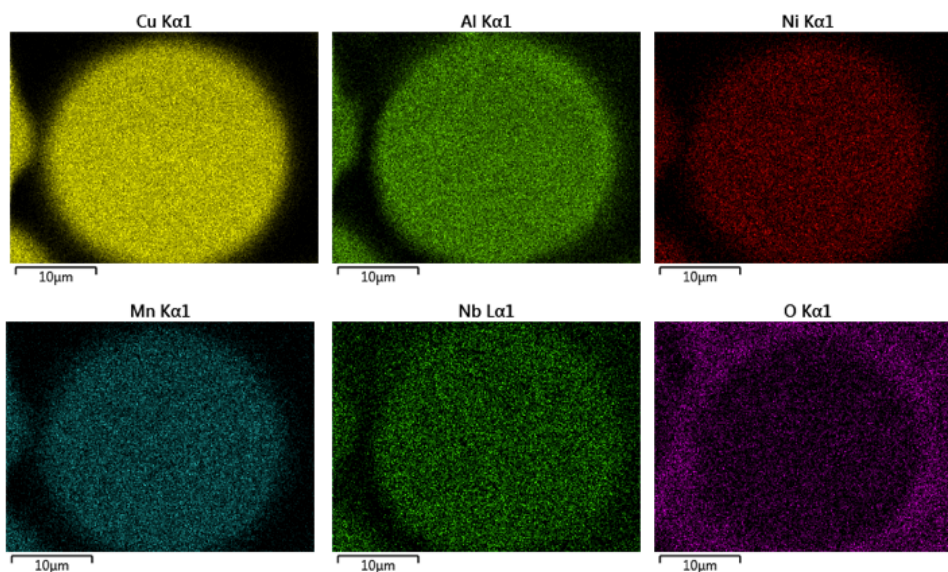
A Figura 5.3 exibe micrografias de MEV dos grupos de partículas A e B. Observa-se que, de maneira geral, elas apresentam formato esférico e superfícies lisas. Também é possível visualizar que as partículas do grupo A são menores que as do grupo B. Isso pode também ser confirmado por meio da granulometria a laser, conforme mostrado na Figura 5.4. Os tamanhos médios das partículas A e B são 25 e 45  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A Figura 5.5 exibe o mapa de composição para uma única partícula. É possível notar uma distribuição homogênea de Cu, Al, Ni, Mn e Nb ao longo dessa amostra, sem segregação aparente, o que é comum para particulados provenientes do processo de atomização. Entretanto, há grande concentração de oxigênio na superfície da partícula, o que revela que ocorreu uma oxidação localizada no material. Os picos de difração atribuídos a esses óxidos não foram detectados no DRX, pois provavelmente estão presentes em concentrações menores que o limite de detecção da técnica, em torno de 3 a 5 %p (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2015).



**Figura 5.3:** Micrografias de MEV dos grupos de partículas A e B, cujas barras de dimensão representam 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.4:** Distribuição de tamanho das partículas presentes nos grupos A e B.



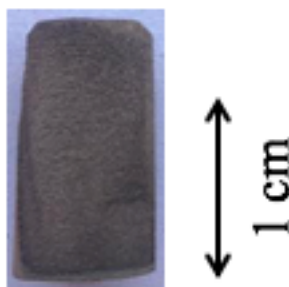
**Figura 5.5:** Mapa de composição obtido por EDS para uma única partícula metálica. Nota-se que há concentração de oxigênio na superfície da partícula, indicando que houve a oxidação superficial do material durante seu processamento.

## 5.2. SCAFFOLDS PRODUZIDOS

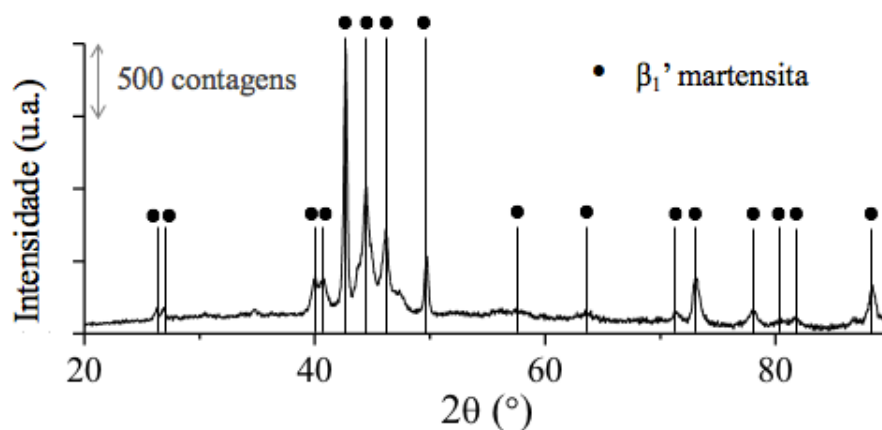
### 5.2.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DOS SCAFFOLDS

A Figura 5.6 mostra um *scaffold* típico produzido nesse trabalho. A Figura 5.7 ilustra um difratograma de raios X típico dos *scaffolds* preparados. Assim como observado para o material particulado, a fase majoritária presente foi a martensita  $\beta_1'$ , o que indica que a etapa de têmpera foi efetiva na formação da fase martensítica. As Figuras 5.8 a 5.11 exibem micrografias de MEV de cortes longitudinais e transversais dos *scaffolds* A e B. Observa-se a formação de poros e que as partículas estão distribuídas de uma maneira homogênea ao longo do material. Nota-se ainda que ocorreu uma sinterização parcial do material, visto que houve formação de pescoços entre as partículas metálicas, conforme pode ser observado na Figura 5.12. Não foi possível observar um alinhamento dos poros ao longo da frente de solidificação. Isso pode ser justificado por três motivos: a taxa de resfriamento foi muito elevada, o grande tamanho e alta densidade das partículas, que não foram empurradas pela frente de solidificação. Dessa maneira, durante a etapa de congelamento as partículas foram aprisionadas pela frente de

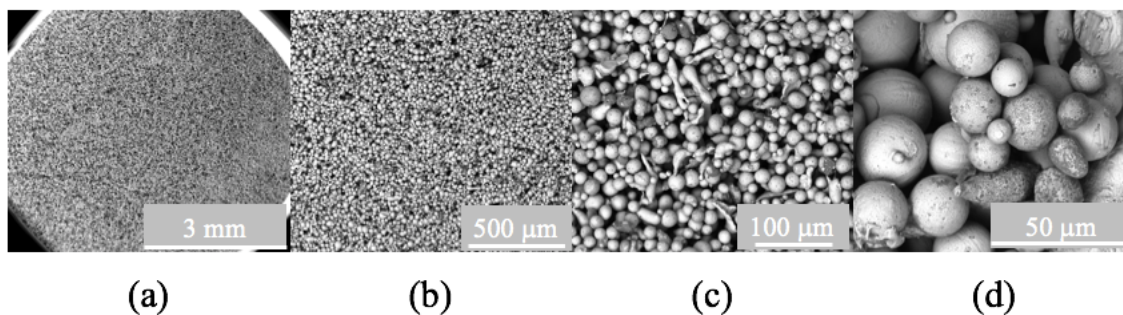
congelamento, em um fenômeno denominado *engulfment* (BARR; LUIJTEN, 2010). Deve-se ressaltar que durante essa etapa, devido ao alto peso das partículas, elas decantaram logo que se interrompeu a agitação da solução e iniciou-se a etapa de congelamento.



**Figura 5.6:** Scaffold típico produzido.

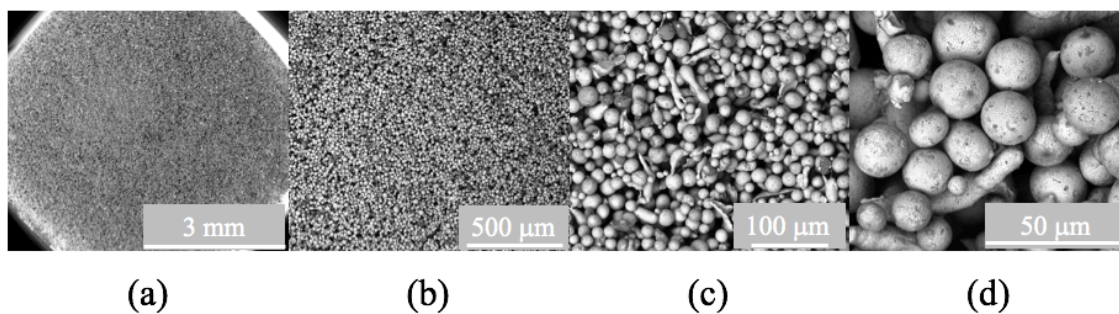


**Figura 5.7:** Difratoograma de raios X típico dos *scaffolds* produzidos.

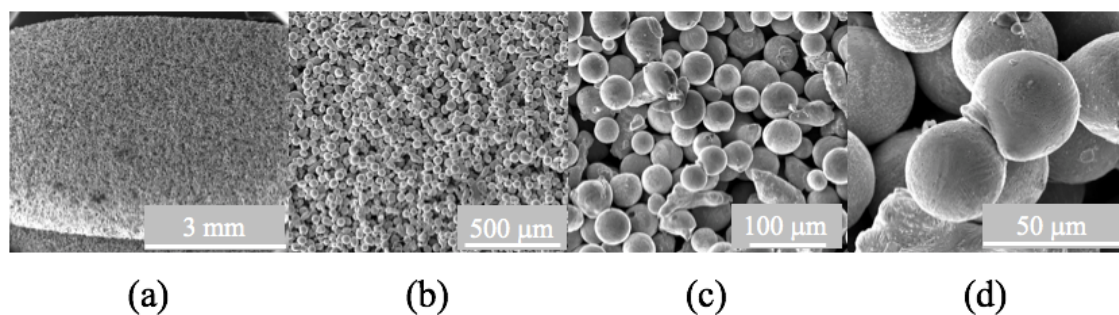


**Figura 5.8:** Micrografia de seção longitudinal do *scaffold* A. Imagens obtidas paralelamente à frente de resfriamento. As barras de escala mostradas representam, respectivamente, (a) 3 mm, (b) 500 μm, (c) 100 μm e (d) 50 μm.

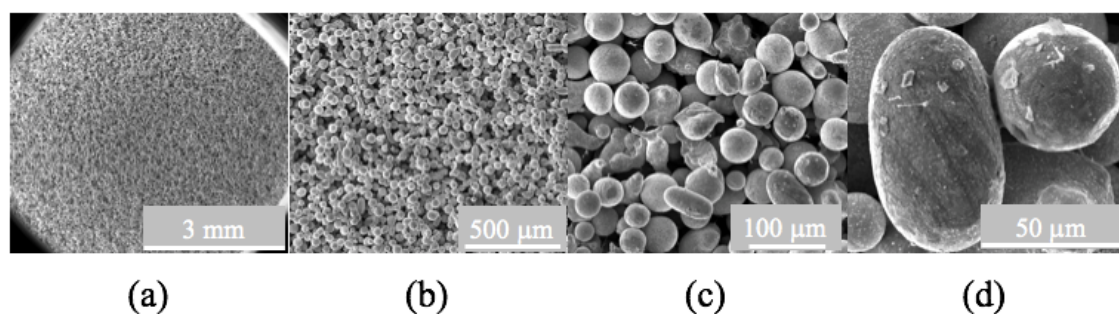




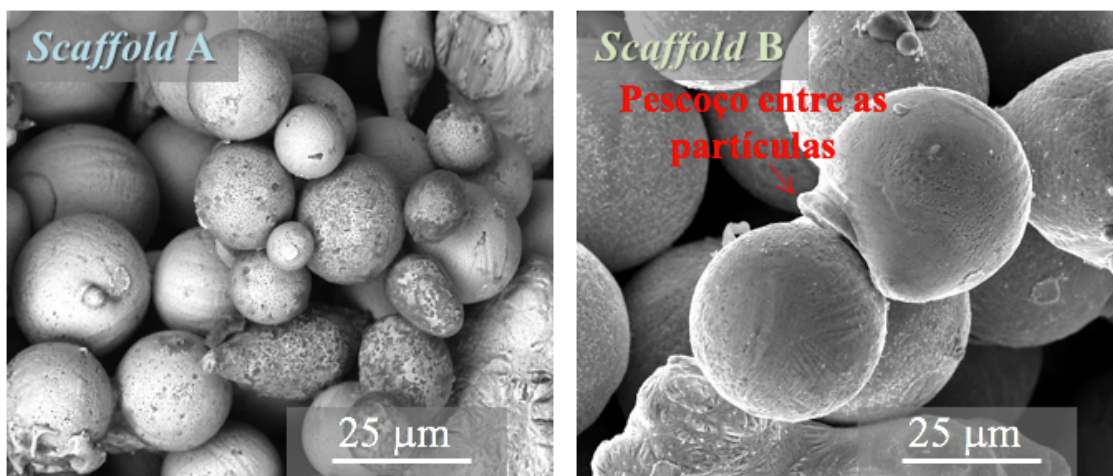
**Figura 5.9:** Micrografia de seção transversal do *scaffold* A. Imagens obtidas perpendicularmente à frente de resfriamento. As barras de escala mostradas representam, respectivamente, (a) 3 mm, (b) 500 μm, (c) 100 μm e (d) 50 μm.



**Figura 5.10:** Micrografia de seção longitudinal do *scaffold* B. Imagens obtidas paralelamente à frente de resfriamento. As barras de escala mostradas representam, respectivamente, (a) 3 mm, (b) 500 μm, (c) 100 μm e (d) 50 μm.

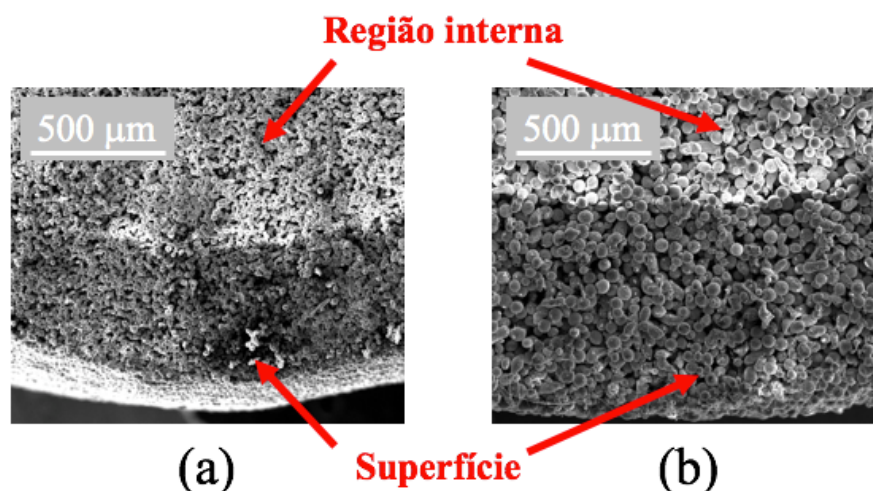


**Figura 5.11:** Micrografia de seção transversal do *scaffold* B. Imagens obtidas perpendicularmente à frente de resfriamento. As barras de escala exibidas representam, respectivamente, (a) 3 mm, (b) 500 μm, (c) 100 μm e (d) 50 μm.



**Figura 5.12:** Imagens de MEV que mostram a sinterização parcial entre as partículas nos *scaffolds* A e B.

Na superfície dos *scaffolds* produzidos foi formada uma camada de óxido durante a sinterização, o que pode ser notado pela variação de cores, conforme mostrado na Figura 5.13. Isso foi confirmado por EDS. Na Tabela 5.1 encontram-se os resultados obtidos nessas análises. O oxigênio detectado no interior dos *scaffolds* A e B, 4,2 e 3,2 %p respectivamente, se deve à concentração de oxigênio na superfície das partículas de LMF utilizadas (Figura 5.5). Porém, na superfície dos *scaffolds* A e B os teores de oxigênio foram bem superiores: 22 e 24,9 %p, respectivamente. É possível que a formação da camada de óxido tenha ocorrido durante a abertura do forno para realização da têmpera. Deve-se ressaltar que os óxidos formados não foram detectados no DRX (Figura 5.7), o que indica que há uma pequena concentração dessas espécies nos *scaffolds* produzidos.



**Figura 5.13:** Micrografias das superfícies dos *scaffolds* A (a) e B (b), cujas barras de dimensão representam 500  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 5.1:** Análise química dos *scaffolds* A e B por EDS (%p).

	Elemento Químico	Cu	Al	Ni	Mn	Nb	O
<i>Scaffold A</i>	Interior	71,1	13,3	3,5	3,4	4,5	4,2
	Superfície	21,9	34,2	0,9	19,2	1,8	22
<i>Scaffold B</i>	Interior	68	11,8	3,7	3,9	9,4	3,2
	Superfície	15,8	33,1	1,4	20,7	4,1	24,9

A Figura 5.14 exibe representações 3D dos *scaffolds* obtidos por micro-CT. É fácil visualizar os poros presentes no interior das amostras nessa figura e nas imagens de MEV obtidas. A Figura 5.15 mostra a distribuição de tamanho de poros avaliadas por porosimetria intrusiva de mercúrio. Os *scaffolds* A apresentaram maior volume de poros ( $0,20$  versus  $0,13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e menor diâmetro médio de poros ( $14$  versus  $18 \mu\text{m}$ , utilizando-se o modelo de poros cilíndricos) que os *scaffolds* B. Uma distribuição quase monomodal do tamanho de poros é observada para esses materiais: a amostra A mostrou uma distribuição de diâmetro de poros centrada em cerca de  $16 \mu\text{m}$ , enquanto a B exibiu uma distribuição centrada em torno de  $22 \mu\text{m}$ . Por conta da porosidade dos materiais produzidos, a etapa do tratamento térmico de resfriamento dos *scaffolds* na região fria do forno foi necessária para que amostras não fossem fragilizadas. Quando amostras



produzidas foram submergidas sem essa etapa do tratamento térmico, a água líquida (temperatura ambiente) que entrou nos poros do material (980 °C) passou para o estado gasoso. A expansão volumétrica associada à essa mudança de estado físico acabou exercendo uma pressão na estrutura interna das amostras que levou à sua fragilização

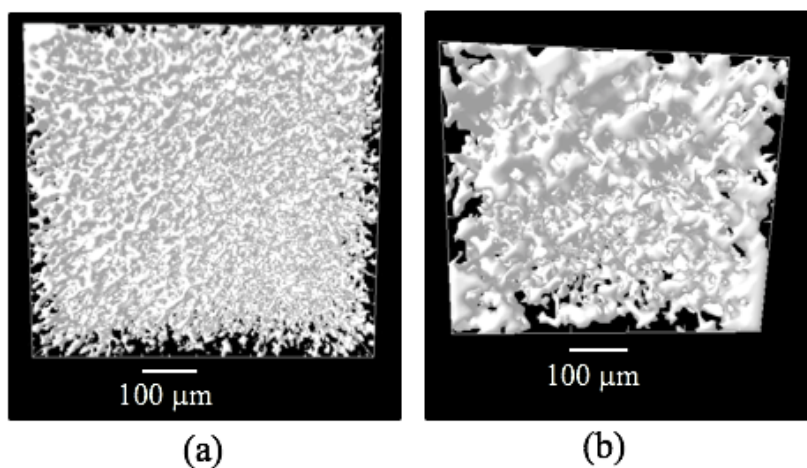


Figura 5.14: Modelos 3D baseados em dados de micro-CT dos *scaffolds* (a) A e (b) B.

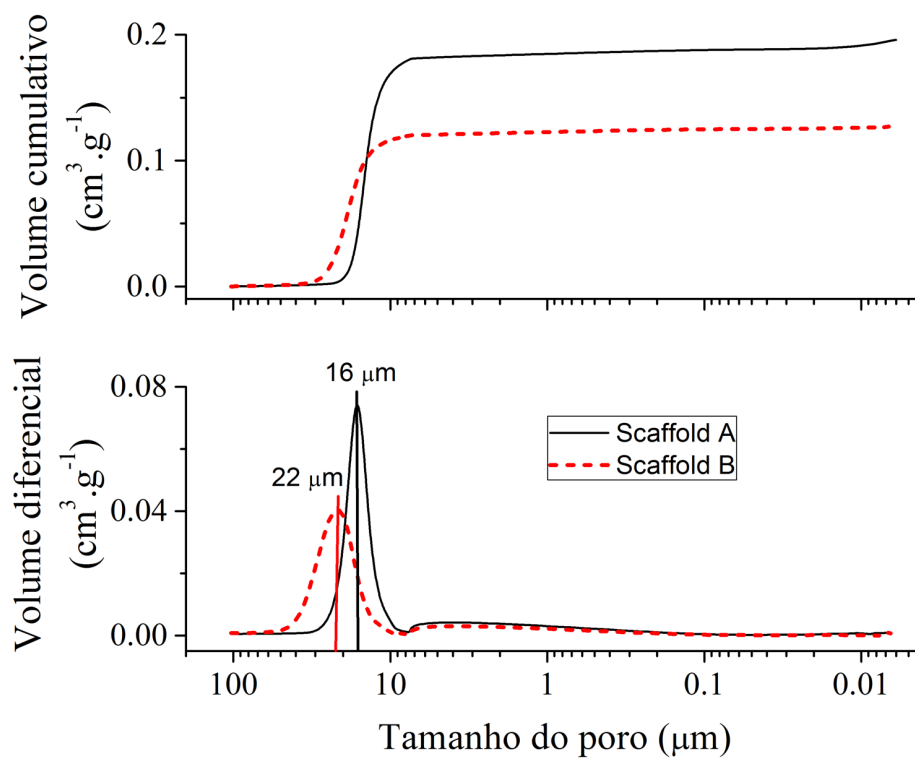


Figura 5.15: Distribuição do tamanho de poros dos *scaffolds* A e B obtida por porosimetria intrusiva de mercúrio.

Na Tabela 5.2 encontram-se os resultados de porosidade obtidos por ensaio de Arquimedes, porosimetria intrusiva de mercúrio e micro-CT. É possível observar que os valores obtidos a partir das três técnicas foram bastante similares e que os *scaffolds* A são mais porosos que os *scaffolds* B. Isso pode ser justificado pelo maior tamanho das partículas do grupo B. Como os dois grupos de partículas apresentam a mesma densidade, as partículas B são mais pesadas. Por conta disso, durante o período de tempo entre o término da agitação da solução e o início da etapa de congelamento, em que as partículas decantaram, o efeito da decantação foi mais rápido nas partículas do grupo B. Isso acarretou em uma diferença de altura dos corpos verdes depois da etapa de liofilização: o grupo de amostras cilíndricas A eram mais altas que as do grupo B (ambas tinham o mesmo diâmetro). Ou seja, a densidade a verde dos *scaffolds* A eram menores que os *scaffolds* B. Deve-se ressaltar que tanto o ensaio de Arquimedes como o micro-CT indicaram uma concentração insignificante de poros fechados.

**Tabela 5.2:** Resultados de porosidade (em %) obtidos por diferentes técnicas.

ENSAIO	ARQUIMEDES	MICRO-CT	POROSIMETRIA Hg
<b>SCAFFOLD A</b>	58 ± 2	58 ± 3	57 ± 1
<b>SCAFFOLD B</b>	49 ± 2	47 ± 3	45 ± 1

### 5.2.2. TRANSFORMAÇÃO DE FASE E CAPACIDADE DE AMORTECIMENTO DOS *SCAFFOLDS*

As análises de DMA revelaram que os *scaffolds* A e B exibem diferentes comportamentos de amortecimento, conforme ilustrado na Figura 5.16a, que exhibe  $\tan\delta$  em função da temperatura. O parâmetro  $\tan\delta$  é uma medida da capacidade de amortecimento de um material e é definido como a razão entre o módulo de perda ( $E''$ ) e o de armazenamento ( $E'$ ):

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

Observa-se uma maior capacidade de amortecimento no campo martensítico, com valores aproximados de  $\tan\delta$  de 0,03 e 0,05 para os *scaffolds* A e B, respectivamente. Não foi observado pico de transformação para  $\tan\delta$ , embora a mudança do platô indique que uma transformação de fase ocorreu durante o aquecimento. Para confirmar a transformação de fase martensítica reversa, foram realizadas análises de DSC (Figura 5.16b). Observa-se um pico endotérmico para ambos os materiais. As temperaturas de transformação avaliadas são apresentadas na Tabela 5.3, juntamente com os valores de início e final da formação da austenita do pó da LMF. Há uma mudança nas temperaturas de transformação quando os *scaffolds* A e B são comparados, o que poderia justificar os diferentes comportamentos de amortecimento exibidos por esses materiais. Além disso, os valores medidos também são diferentes para o pó metálico, o que pode estar associado ao efeito de estabilização da martensita devido ao tratamento térmico ao qual os *scaffolds* foram submetidos.

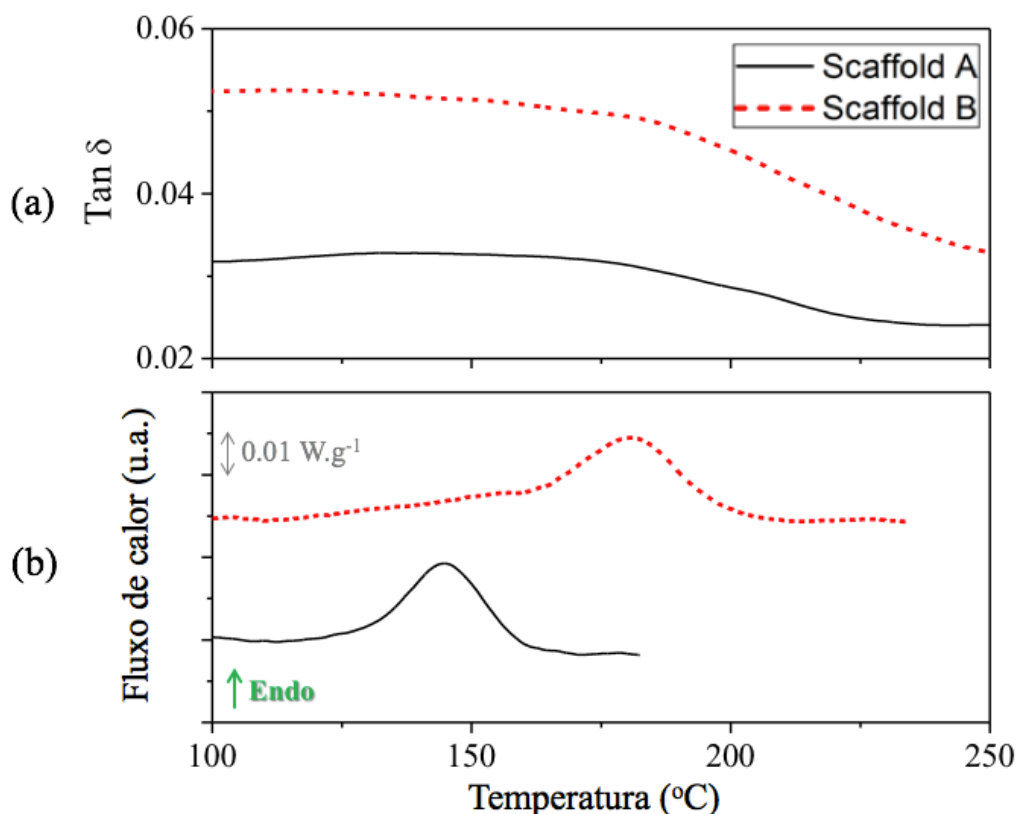


Figura 5.16: (a)  $\tan\delta$  avaliado por DMA e (b) curvas de DSC dos *scaffolds* A e B.

**Tabela 5.3:** Temperaturas de transformação de fase reversa para o pó da LMF e para os *scaffolds* A e B.  $A_S$  e  $A_F$  representam o início e o final da formação da austenita, e  $T_P$  é a temperatura de pico endotérmico.

Amostra	Temperatura (°C)		
	$A_S$	$A_F$	$T_P$
<b>Scaffold A</b>	126	160	144
<b>Scaffold B</b>	163	200	180
<b>Pó da LMF</b>	154	215	177

As interfaces móveis entre as variantes da martensita são as responsáveis pela dissipação de energia mecânica imposta a uma LMF. Essa dissipação de energia está relacionada à energia de fricção interna necessária para mover essas interfaces móveis (GRACZYKOWSKI *et al.*, 2010). O atrito interno corresponde ao componente irreversível da reação termoelástica, na qual a energia é dispersa como ondas de aquecimento e sonoras. Além disso, a estrutura maclada resultante das variantes de martensita autoacomodadas tem um grande grau de liberdade de movimento devido à alta concentração de limites de contorno de macla, o que aumenta o atrito interno no campo martensítico. A capacidade de amortecimento também está associada ao movimento das interfaces entre as fases martensita e austenita durante a transformação martensítica termoelástica direta ou reversa. É possível que essas fases coexistam dentro dessa faixa de temperatura (VAN HUMBEECK, 2003; DING *et al.*, 2019).

Geralmente, durante a transformação martensítica termoelástica, há um aumento na  $\tan\delta$  devido à maior concentração de interfaces móveis. Neste trabalho, a ausência de um pico (Figura 5.16a) pode estar relacionada à alta porosidade observada nos materiais aqui preparados ( $58 \pm 2$  e  $49 \pm 2\%$  para os *scaffolds* A e B, respectivamente). Embora a capacidade de amortecimento observada no campo de martensita ( $\tan\delta \approx 0,05$  para o *scaffold* A e  $\tan\delta \approx 0,03$  para o *scaffold* B) seja compatível com os valores avaliados para corpos densos de LMF Cu-Al-Ni (SURESH; RAMAMURTY, 2005; GRACZYKOWSKI *et al.*, 2010; CHANG, 2011; KOSOGOR *et al.*, 2013; DING *et al.*,

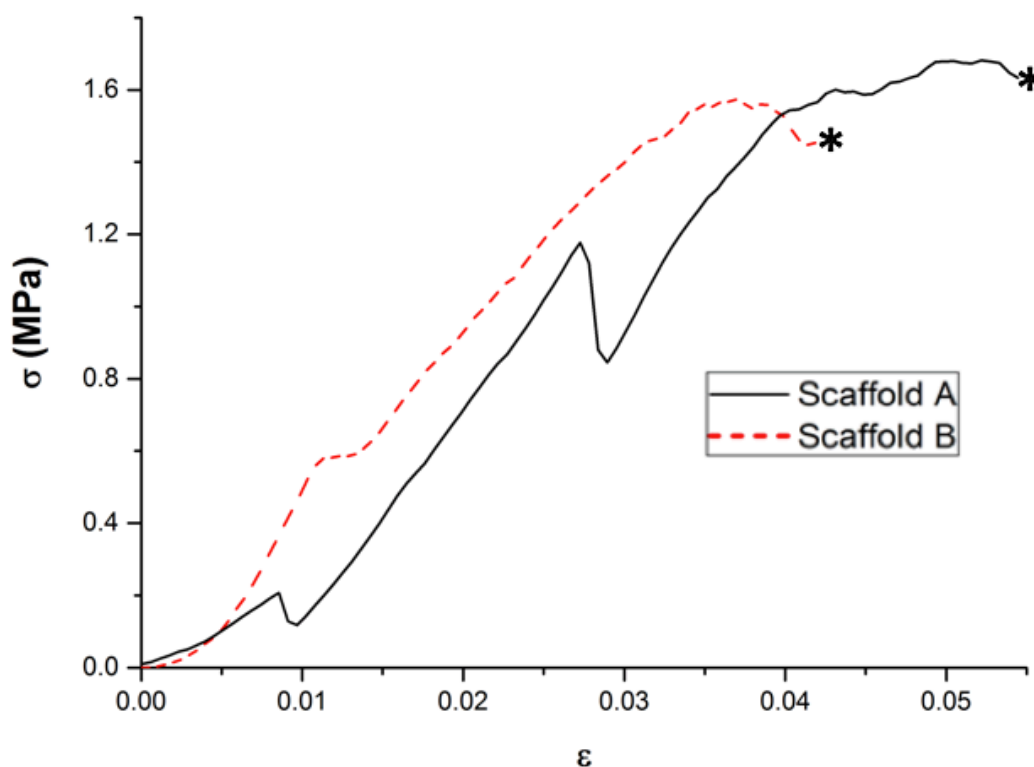
2019), a alta porosidade presente nessas amostras dificulta sua capacidade de amortecimento durante a transformação martensítica reversa. Alguns trabalhos já relataram uma diminuição na  $\tan\delta$  com o aumento da porosidade, uma vez que a ausência de fase sólida pode induzir o movimento das deslocações no material, o que contribui para a dissipação da energia elástica (WANG, Q. Z. *et al.*, 2014; SAUD *et al.*, 2017). Esse fato explica parcialmente a diferença na capacidade de amortecimento dos *scaffolds* A e B. Outras características metalúrgicas como defeitos e tamanhos de grão, também podem influenciar a capacidade de amortecimento. Embora este trabalho não tenha avaliado esses parâmetros, os particulados A e B foram submetidos a diferentes taxas de resfriamento durante o processo de atomização, o que pode induzir algumas diferenças nas propriedades metalúrgicas.

Se compararmos os valores obtidos para a  $\tan\delta$  no campo da martensita com outros trabalhos que tratam de ligas porosas de Cu-Al-Ni, obtivemos uma maior capacidade de amortecimento. Wang *et al.* (2014), por exemplo, relataram um  $\tan\delta$  de 0,025 para materiais com porosidade e diâmetro médio de poros de 78% e 0,4 mm, respectivamente. Os valores de porosidade, diâmetro médio dos poros e  $\tan\delta$  para os *scaffolds* A e B foram, respectivamente, 58 % e 49 %, 0,016 e 0,022 mm e 0,05 e 0,03. Dessa forma, o uso de liofilização e sinterização parcial mostrou ser uma rota alternativa para processar LMF de Cu-Al-Ni porosas com uma boa capacidade de amortecimento no campo martensítico para aplicações em alta temperatura. Vale ressaltar que materiais porosos apresentam densidades menores que amostras densas, o que poderia ser uma vantagem importante em várias aplicações, como em sistemas estruturais formados por materiais leves, trocadores de calor, em implantes ósseos, dentre outros (PATEL; BHINGOLE; MAKWANA, 2018).

### 5.2.3. ENSAIOS DE COMPRESSÃO DOS SCAFFOLDS

A Figura 5.17 mostra uma curva tensão-deformação ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) de engenharia obtida em um ensaio de compressão dos *scaffolds* produzidos. Os resultados obtidos para os *scaffolds* A e B foram semelhantes. Observa-se que as amostras produzidas exibem reduzida resistência mecânica, já que elas se fraturaram quando submetidas a tensões da ordem

de 1,6 MPa. A tensão de fratura compressiva para essa liga quando densa é 1560 MPa (MAZZER *et al.*, 2016). Apesar de os poros aumentarem a capacidade de amortecimento das LMF, eles atuam como concentradores de tensões, fragilizando o material. Como os *scaffolds* preparados falharam quando expostos a tensões em torno de 1000 vezes menores que a tensão de fratura obtida para a liga densa, esse é um indicativo que o processo de sinterização parcial não foi suficiente para agregar as partículas metálicas. Dessa maneira, os *scaffolds* produzidos nesse trabalho não podem ser utilizados em aplicações onde são utilizadas grandes cargas. Entretanto, deve-se ressaltar que eles tiveram resistência mecânica o suficiente para suportar o processo de usinagem para os ensaios de DMA.



**Figura 5.17:** Curva tensão-deformação obtida em ensaio de compressão dos *scaffolds* produzidos nesse estudo.

Como a porosidade do *scaffold* A é maior que a do *scaffold* B (58 e 49 %, respectivamente), era esperado que o material B fosse mais resistente que o A. Entretanto, como o *scaffold* A é formado por partículas de menor granulometria, a maior área superficial das partículas deve ter facilitado o processo de sinterização,

quando comparado com o *scaffold* B. Gera *et al.* (2018) estudaram o comportamento de sinterização de uma LMF à base de Cu-Al-Ni. Os autores relataram que esse sistema exibe uma baixa sinterabilidade, só sendo possível obter altos valores de sinterização mediante condução dessa etapa na presença de uma fase líquida. Como a difusão atômica é privilegiada em meios líquidos, a presença dessa fase favorece a sinterização, dando origem a materiais com menores porosidades, mas maiores resistências mecânicas.

## 6. CONCLUSÃO

Nesse trabalho, amostras porosas do sistema Cu-Al-Ni-Mn-Nb foram preparadas com sucesso pelo processo *freeze-casting* (liofilização e sinterização parcial). Após preparar a LMF na forma de um particulado por meio de pulverização, dividiu-se o material em dois grupos de acordo com seu tamanho das partículas. Observou-se que esses pós apresentam distribuições monomodais de tamanho de partícula e formato aproximadamente esférico, com tamanhos médios de 25 (grupo A) e 45  $\mu\text{m}$  (grupo B). Os particulados foram então misturados com água, ácido cítrico e álcool polivinílico. Após o congelamento unidirecional das suspensões preparadas em uma superfície resfriada com nitrogênio líquido, os cristais de gelo obtidos foram removidos por liofilização. Os corpos verdes foram subsequentemente tratados termicamente a 980 °C por 6 horas sob fluxo de argônio. A martensita  $\beta_1'$  foi a principal fase observada nos *scaffolds* fabricados. Não foi observada nenhuma linha de difração atribuída aos óxidos nos padrões de DRX obtidos, revelando que não ocorreu oxidação significativa durante o tratamento térmico. Observou-se que os *scaffolds* A e B apresentam porosidade total de  $58 \pm 2$  e  $49 \pm 2\%$ , além de distribuições de tamanho de poros centradas em cerca de 16 e 22  $\mu\text{m}$ . Nenhuma ordenação de poros foi observada nesses materiais, o que pode estar relacionado à taxa de congelamento rápido utilizada neste trabalho e à alta densidade do material preparado (aproximadamente  $7,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Observou-se uma maior capacidade de amortecimento no campo martensítico, onde ocorre a transformação martensítica inversa, com valores em torno de 0,03 e 0,05 para os *scaffolds* A e B. Os ensaios de compressão indicaram que as amostras produzidas apresentaram baixas resistências mecânicas, devido à sinterização apenas parcial entre as partículas, que não consolidaram o suficiente, impossibilitando suas aplicações em sistemas que exigem elevadas solicitações mecânicas. O uso de *freeze-casting* demonstrou ser uma rota alternativa para produzir LMF porosas à base de Cu-Al-Ni com boa capacidade de amortecimento em aplicações de alta temperatura.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um problema enfrentado nesse trabalho foi a não ordenação dos poros dos *scaffolds* produzidos, devido à alta densidade das partículas de LMF utilizadas e/ou à taxa de congelamento muito rápida. Além disso, as partículas decantaram durante o congelamento da solução. Uma possível alternativa para contornar esse problema é realizar um processo denominado de *freeze-casting* dinâmico (JUNG *et al.*, 2015), cuja diferença do processo convencional é a contínua agitação da solução durante a etapa de congelamento. Outra opção é realizar um procedimento denominado de *freeze-gelation* (FUKUSHIMA; YOSHIZAWA, 2015), em que a solução preparada será submetida a um processo sol-gel. Portanto, a decantação das partículas é retardada e o gel formado é removido durante a sinterização do corpo verde.

Outro problema foi a sinterização parcial entre as partículas, que não foi suficiente para consolidá-las, tornando as amostras produzidas muito frágeis. Uma possível solução é realizar um tratamento térmico com sinterização parcialmente líquida (GERA *et al.*, 2018), de maneira a aumentar a resistência mecânica nos *scaffolds* produzidos.

## 8. CONTRIBUIÇÃO PARA A LITERATURA

- Miguel L. Lapér, Raul Guimarães, Breno R. Barrioni, Philipe A.P. Silva, Manuel Houmard, Eric M. Mazzer, Eduardo H.M. Nunes. Fabrication of porous samples from a high-temperature Cu-Al-Ni-Mn-Nb shape memory alloy by freeze-drying and partial sintering. Trabalho aceito para publicação no **Journal of Materials Research and Technology**.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, A.; DUBE, R. K. Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 750, p. 235–247, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.390>>.

ALVAREZ, K.; NAKAJIMA, H. Metallic scaffolds for bone regeneration. **Materials**, v. 2, n. 3, p. 790–832, 2009.

ARIFVIANTO, B.; ZHOU, J. Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: A review. **Materials**, v. 7, n. 5, p. 3588–3622, 2014.

ATWATER, M. A. *et al.* Solid State Porous Metal Production: A Review of the Capabilities, Characteristics, and Challenges. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 7, p. 1–33, 2018.

BANSIDDHI, A.; DUNAND, D. C. Niobium wires as space holder and sintering aid for porous NiTi. **Advanced Engineering Materials**, v. 13, n. 4, p. 301–305, 2011.

BARR, S. A.; LUIJTEN, E. Structural properties of materials created through freeze casting. **Acta Materialia**, v. 58, n. 2, p. 709–715, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.050>>.

BELLOUARD, Y. Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective. **Materials Science and Engineering A**, v. 481–482, n. 1–2 C, p. 582–589, 2008.

CAVA, R. D. *et al.* Spray forming of Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (wt%) shape memory alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, n. S1, p. S602–S606, 2015.

CHANG, I.; ZHAO, Y. **Advances in powder metallurgy: Properties, processing and applications**. Elsevier, 2013. 604 p.

CHANG, S. H. Influence of chemical composition on the damping characteristics of Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 358–363, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.09.077>>.

CHINO, Y.; DUNAND, D. C. Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores. **Acta Materialia**, v. 56, n. 1, p. 105–113, 2008.

CHRISTIAN, J.W. Shape Memory Alloys. **The Theory of Transformations in Metals and Alloys**, v. 2, p.1102 – 113, 2002.

CINGOLANI, E.; AHLERS, M.; HUMBEECK, J. Stabilization and two-way shape memory effect in Cu-Al-Ni single crystals. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30, n. 3, p. 493–499, 1999.

DEVILLE, S. *Freeze-casting* of porous ceramics: A review of current achievements and issues. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 3, p. 155–169, 2008.

DEVILLE, S. *Freeze-casting* of porous biomaterials: Structure, properties and opportunities. **Materials**, v. 3, n. 3, p. 1913–1927, 2010.

DEVILLE, S. Ice-templating, freeze casting: Beyond materials processing. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 17, p. 2202–2219, 2013.

DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, n. 32, p. 5480–5489, 2006.

DING, Y. *et al.* Effect of combined addition of Cu<sub>51</sub>Zr<sub>14</sub> inoculant and Ti element on the microstructure and damping behavior of a Cu-Al-Ni shape memory alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 743, n. November 2018, p. 606–610, 2019.

DOS SANTOS, Diogo M.M. *et al.* Freeze-cast composite scaffolds prepared from sol-gel derived 58S bioactive glass and polycaprolactone. **Ceramics International**, v. 45, n. 8, p. 9891–9900, 2019.

FIFE, J. L. *et al.* Morphological analysis of pores in directionally freeze-cast titanium foams. **Journal of Materials Research**, v. 24, n. 1, p. 117–124, 2009.

FIRSTOV, G. S.; VAN HUMBEECK, J.; KOVAL, Y. N. High temperature shape memory alloys problems and prospects. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 17, n. 12, p. 1041–1047, 2006.

FORNELL, J.; TUNCER, N.; SCHUH, C. A. Orientation dependence in superelastic Cu-Al-Mn-Ni micropillars. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 693, p. 1205–1213, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.090>>.

FUKUSHIMA, M.; YOSHIZAWA, Y. I. Fabrication of highly porous nickel with oriented micrometer-sized cylindrical pores by gelation freezing method. *Materials Letters*, v. 153, p. 99–101, 2015. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.029>>.

GARGARELLA, P. *et al.* Phase Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of a Cu-Al-Ni-Mn Shape Memory Alloy Prepared by Selective Laser Melting. **Materials Research**, v. 18, n. Suppl 2, p. 35–38, 2015.

GERA, D. B. *et al.* The Influence of Sintering Parameters in the Microstructure and Mechanical Properties of a Cu–Al–Ni–Mn–Zr Shape Memory Alloy. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 10, p. 1–7, 2018.

GOTMAN, Irena. Fabrication of load-bearing NiTi scaffolds for bone ingrowth by Ni foam conversion. **Advanced Engineering Materials**, v. 12, n. 7, p. 320–325, 2010.

GRACZYKOWSKI, B. *et al.* Elastic properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys studied by dynamic mechanical analysis. **Smart Materials and Structures**, v. 19, n. 1, 2010.

GUSTMANN, T.; DOS SANTOS, J. M.; *et al.* Properties of Cu-Based Shape-Memory Alloys Prepared by Selective Laser Melting. **Shape Memory and Superelasticity**, v. 3, n. 1, p. 24–36, 2016.

GUSTMANN, T.; NEVES, A.; *et al.* **Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy by selective laser melting**. [S.l.]: Elsevier B.V., 2016. v. 11. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2016.04.003>>.

HARTL, D. J.; LAGOUDAS, D. C. Aerospace applications of shape memory alloys. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering**, v. 221, n. 4, p. 535–552, 2007.

HE, J. *et al.* Porous NiCu alloy cathode with oriented pore structure for hydrogen evolution reaction by freeze casting. **Journal of Porous Materials**, v. 26, n. 5, p. 1533–1539, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10934-019-00751-9>>.

HOPPE, A.; GÜLDAL, N. S.; BOCCACCINI, A. R. A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics. **Biomaterials**, v. 32, n. 11, p. 2757–2774, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.01.004>>.

JANI, J. M. *et al.* A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. **Materials and Design**, v. 56, p. 1078–1113, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>>.

JENEI, P. *et al.* Mechanical behavior and microstructure of compressed Ti foams synthesized via freeze casting. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 63, p. 407–416, 2016.

JUNG, H. *et al.* Dynamic freeze casting for the production of porous titanium (Ti) scaffolds. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 1, p. 59–63, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.004>>.

JUNG, H. *et al.* Fabrication of Mechanically Tunable and Bioactive Metal Scaffolds for Biomedical Applications. **Journal of Visualized Experiments**, n. 106, p. 1–11, 2015. Disponível em: <<http://www.jove.com/video/53279/fabrication-mechanically-tunable-bioactive-metal-scaffolds-for>>.

KATO, H.; YASUDA, Y.; SASAKI, K. Thermodynamic assessment of the stabilization effect in deformed shape memory alloy martensite. **Acta Materialia**, v. 59, n. 10, p. 3955–3964, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.021>>.

KIM, Y. W.; DO, D. Shape memory characteristics of highly porous Ti-rich TiNi alloys. **Materials Letters**, v. 162, p. 1–4, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.101>>.

KÖHL, M. *et al.* Powder metallurgical near-net-shape fabrication of porous NiTi shape memory alloys for use as long-term implants by the combination of the metal injection molding process with the space-holder technique. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 12, p. 959–968, 2009.

KOSOGOR, A. *et al.* Impact of the volume change on the ageing effects in Cu-Al-Ni martensite: Experiment and theory. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 25, n. 33, 2013.

KRAUSS, G. **Steels: Processing, Structure, and Performance**. 1. ed. Ohio: ASM International, 2005. 613 p.

LACERDA, L. D. *et al.* Macroporous alumina structures tailored by freeze-casting using naphthalene–camphor as freezing vehicle. **Ceramics International**, v. 44, n. 13, p. 16010–16016, 2018.

LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. New York: Springer, 2008. 435 p.

LEFEBVRE, L. P.; BANHART, J.; DUNAND, D. C. Porous metals and metallic foams: Current status and recent developments. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 9, p. 775–787, 2008.

LI, D. S. *et al.* Space-holder engineered porous NiTi shape memory alloys with improved pore characteristics and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 474, n. 1–2, p. 1–5, 2009.

LI, Dong Yue *et al.* Superelasticity of Cu–Ni–Al shape-memory fibers prepared by melt extraction technique. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 23, n. 8, p. 928–933, 2016.

LI, Fuping *et al.* Lamellar structure/processing relationships and compressive properties of porous Ti6Al4V alloys fabricated by freeze casting. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 101, n. August 2019, p. 103424, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103424>>.

LOBO, P. S.; ALMEIDA, J.; GUERREIRO, L. Shape Memory Alloys Behaviour: A Review. **Procedia Engineering**, v. 114, p. 776–783, 2015.

LOJEN, G. *et al.* Microstructure of rapidly solidified Cu–Al–Ni shape memory alloy ribbons. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162–163, n. SPEC. ISS., p. 220–229, 2005.



LU, H. *et al.* Design, fabrication, and properties of high damping metal matrix composites-A review. **Materials**, v. 2, n. 3, p. 958–977, 2009.

MA, J; KARAMAN, I; NOEBE, R. D. High temperature shape memory alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 5, p. 257–315, 2010.

MAZZER, E. M. *et al.* Thermodynamic analysis of the effect of annealing on the thermal stability of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy. **Thermochimica Acta**, v. 608, p. 1–6, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.03.024>>.

MAZZER, E. M. *et al.* Phase transformation and shape memory effect of a Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 663, p. 64–68, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.017>>.

MAZZER, E. M. *et al.* On the valence electron theory to estimate the transformation temperatures of Cu-Al-based shape memory alloys. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 16, p. 3165–3174, 2017.

MAZZER, E. M.; GARGARELLA, P. *et al.* Effect of dislocations and residual stresses on the martensitic transformation of Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 723, p. 841–849, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.312>>.

MONTECINOS, S.; TOGNANA, S.; SALGUEIRO, W. Determination of the Young's modulus in CuAlBe shape memory alloys with different microstructures by impulse excitation technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 676, p. 121–127, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.100>>.

MOZAFARI, M.; MOZTARZADEH, F. Synthesis, characterization and biocompatibility evaluation of sol-gel derived bioactive glass scaffolds prepared by freeze casting method. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5349–5355, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.115>>.

NAM, K. *et al.* Freeze Casting is a Facile Method to Create Solid Solution Alloy Foams: Cu–Ni Alloy Foams via Freeze Casting. **Advanced Engineering Materials**, v. 21, n. 4, p. 1–9, 2019.

NASROLLAHZADEH, M. *et al.* Natrolite zeolite supported copper nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for the 1,3-dipolar cycloaddition and cyanation of aryl iodides under ligand-free conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 453, p. 237–243, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.047>>.

OLIVEIRA, J. P. *et al.* Laser welding of Cu-Al-Be shape memory alloys: Microstructure and mechanical properties. **Materials and Design**, v. 148, p. 145–152, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.066>>.

OLIVEIRA, J. P. *et al.* Microstructure and mechanical properties of gas tungsten arc welded Cu-Al-Mn shape memory alloy rods. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 271, n. December 2018, p. 93–100, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.03.020>>.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge University Press, 1999. 281 p.

PATEL, P.; BHINGOLE, P. P.; MAKWANA, D. Manufacturing, characterization and applications of lightweight metallic foams for structural applications: Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 9, p. 20391–20402, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.414>>.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. **Phase Transformation in Metals and Alloys**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. 520 p.

RAMOS, A. I. C.; DUNAND, D. C. Preparation and Characterization of Directionally Freeze-cast Copper Foams. **Metals**, v. 2, n. 4, p. 265–273, 2012. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2075-4701/2/3/265/>>.

REED-HILL, R. E.; ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L. **Physical Metallurgy Principles**. 4. ed. Stamford: Cengage Learning, 2008. 750 p.

ROH, D. W.; KIM, J. W.; CHO, T. J. Tensile properties and microstructure of microalloyed Cu-Al-Ni-X shape memory alloys. **Material Science and Engineering**, v. 136, p. 17–23, 1991.

RÖTHLISBERGER, A. *et al.* Ice-Templated W-Cu Composites with High Anisotropy. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2019.

RÖTHLISBERGER, A. *et al.* Synthesis, structure and mechanical properties of ice-templated tungsten foams. **Journal of Materials Research**, v. 31, n. 6, p. 753–764, 2016.

RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 13, p. 2651–2670, 2006.

SAUD, S. N. *et al.* A review on influence of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering)**, v. 64, n. 1, p. 51–56, 2013.

SAUD, S. N. *et al.* Effect of a fourth alloying element on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Journal of Materials Research**, v. 30, n. 14, p. 2258–2269, 2015.

SAUD, S. N. *et al.* Effect of ta additions on the microstructure, damping, and shape memory behaviour of prealloyed Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Scanning**, v. 2017, 2017.

SILVA, A. M.A. *et al.* Effect of titania addition on the properties of freeze-cast alumina samples. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 10467–10475, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.132>>.

SINGH, R. *et al.* Titanium foams for biomedical applications: a review. **Materials Technology**, v. 25, n. 3–4, p. 127–136, 2010. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/175355510X12744412709403>>.

SCOTTI, K. L.; DUNAND, D. C. Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net. **Progress in Materials Science**, v. 94, p. 243–305, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.001>>.

SHARMA, N.; JANGRA, K. K.; RAJ, T. Fabrication of NiTi alloy: A review. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, v. 232, n. 3, p. 250–269, 2018.

SONG, Y. *et al.* Enhanced reversibility and unusual microstructure of a phase-transforming material. **Nature**, v. 502, n. 7469, p. 85–88, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature12532>>.

SOUZA, D. F. *et al.* Synthesis and structural evaluation of freeze-cast porous alumina. **Materials Characterization**, v. 96, p. 183–195, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2014.08.009>>.

STÖCKEL, D. The Shape Memory Effect. **EUROflex**, 2000.

STOLZE, Ch. *et al.* Directional Solidification with Constant Ice Front Velocity in the Ice-Templating Process. **Advanced Engineering Materials**, v. 18, n. 1, p. 111–120, 2016.

SURESH, N.; RAMAMURTY, U. The effect of ageing on the damping properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Smart Materials and Structures**, v. 14, n. 5, 2005.

SURU, M. G. *et al.* Precipitation Effects on the Martensitic Transformation in a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25, n. 4, p. 1562–1569, 2016.

TOURI, M. *et al.* Additive Manufacturing of Biomaterials – The Evolution of Rapid Prototyping. **Advanced Engineering Materials**, v. 21, n. 2, 2019.

VAJPAI, S. K.; DUBE, R. K.; SANGAL, S. Microstructure and properties of Cu-Al-Ni shape memory alloy strips prepared via hot densification rolling of argon atomized powder preforms. **Materials Science and Engineering A**, v. 529, n. 1, p. 378–387, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.046>>.

VAN HUMBEECK, J. Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 355, n. 1–2, p. 58–64, 2003.

WANG, Chunli *et al.* An improved polymeric sponge replication method for biomedical porous titanium scaffolds. **Materials Science and Engineering C**, v. 70, p. 1192–1199, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.037>>.

WANG, Q. Z. *et al.* Effects of aging on the structure and damping behaviors of a novel porous CuAlMn shape memory alloy fabricated by sintering-dissolution method. **Materials Science and Engineering A**, v. 615, p. 278–282, 2014.

WANG, Qingzhou *et al.* Fabrication and internal friction behaviors of novel porous CuAlMn shape memory alloy filled with polystyrene. **Materials Letters**, v. 92, p. 82–85, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.071>>.

WANG, Qingzhou *et al.* Fabrication of a porous CuAlMn shape memory alloy by the sintering-dissolution process. **Materials Letters**, v. 65, n. 17–18, p. 2735–2738, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.05.092>>.

WEN, C. E. *et al.* Porous shape memory alloy scaffolds for biomedical applications: A review. **Physica Scripta T**, v. T139, 2010.

WILKES, K. E.; LIAW, P. K. The fatigue behavior of shape-memory alloys. **Jom**, v. 52, n. 10, p. 45–51, 2000. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11837-000-0083-3>>.

XUE, D. *et al.* Ambient-temperature high damping capacity in TiPd-based martensitic alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 632, p. 110–119, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.02.058>>.

YANG, J. *et al.* Effects of grain refinement on the structure and properties of a CuAlMn shape memory alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 664, p. 215–220, 2016.

YANG, Qin *et al.* A Novel Constraint Method During Solution Treatment to Suppress Heating Rate-Dependent Martensitic Stabilization in Cu–17.0Al–10.5Mn Alloy. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 7, p. 1–9, 2018.

YANG, Shuiyuan *et al.* Superelasticity and shape memory effect in Cu–Al–Mn–V shape memory alloys. **Materials and Design**, v. 115, p. 17–25, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.035>>.

YOOK, S. W. *et al.* Porous titanium (Ti) scaffolds by freezing TiH<sub>2</sub>/camphene slurries. **Materials Letters**, v. 62, n. 30, p. 4506–4508, 2008.

YUAN, B. *et al.* Effect of directional solidification and porosity upon the superelasticity of Cu-Al-Ni shape-memory alloys. **Materials and Design**, v. 80, p. 28–35, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.001>>.

ZHANG K.; ZENG, J.; ZHANG, D., Y. Control of pore structures and sizes in freeze cast ceramics. **Advances in Applied Ceramics**, v. 112, n. 7, p. 405–411, 2013.

ZHU, M. *et al.* Preparation of single crystal CuAlNiBe SMA and its performances.  
**Journal of Alloys and Compounds**, v. 478, n. 1–2, p. 404–410, 2009.