

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Herbert Eustáquio da Silva Júnior

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E FUNCIONAL DE UMA LIGA COM  
MEMÓRIA DE FORMA DO SISTEMA Cu-Al-Ni-Mn CONFORMADA POR *SPRAY* E  
DEFORMADA POR HPT**

Belo Horizonte

2020

Herbert Eustáquio da Silva Junior

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E FUNCIONAL DE UMA LIGA COM  
MEMÓRIA DE FORMA DO SISTEMA Cu-Al-Ni-Mn CONFORMADA POR *SPRAY* E  
DEFORMADA POR HPT**

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 à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Metalurgia Física.

Orientador: Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer

Belo Horizonte

2020

S586c

Silva Junior, Herbert Eustáquio da.

Caracterização mecânica e funcional de uma liga com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni-Mn conformada por *spray* e deformada por HPT [recurso eletrônico] / Herbert Eustáquio da Silva Junior. – 2020.  
1 recurso online (xv, 107 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Eric Marchezini Mazzer.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 74-107.

Bibliografia: f. 64-73.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Ligas (Metalurgia) - Teses. 4. Propriedades mecânicas - Teses. I. Mazzer, Eric Marchezini. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU:669(043)



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



Dissertação intitulada "**Caracterização Mecânica e Funcional de uma Liga com Memória de Forma do Sistema Cu-Al-Ni-Mn Conformada por Spray e Deformada por Hpt**", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pelo candidato **Herbert Eustáquio da Silva Junior**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Eric Marchezini Mazzer  
Orientador - Dr. (UFMG)

Prof. Pedro Henrique Rodrigues Pereira  
Dr. (UFMG)

Prof. Witor Wolf  
Dr. (UFMG)

Prof. Ernane Rodrigues da Silva  
Dr. (CEFET/MG)

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

Belo Horizonte, 20 de março de 2020

A Deus. Aos meus pais, Maria Dalva e Herbert Silva (em memória), por todo o esforço despendido até aqui.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Dr. Eric Mazzer pela orientação neste trabalho e pelo compartilhamento das experiências profissionais que contribuíram para o meu crescimento.

Ao PPGEM por me proporcionar todo o aparato necessário para a criação e finalização deste trabalho. E aos professores do programa pelos ensinamentos transmitidos.

À empresa Leonel Rabelo e Associados – Engenheiros na Industria Mineral LTDA – ME pelo suporte e compreensão no período de realização deste trabalho.

Ao Carlos Leonel e Paulo Rabelo, pelos ensinamentos e formação profissional.

Aos colegas do PPGEM que compartilharam desta caminhada.

Ao Igor Cuzzuol pelo auxílio nas diversas práticas laboratoriais.

À Amanda Castro pelo auxílio na realização de endentações.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, em especial à técnica Jéssica de Paula, pelo auxílio nas análises por AFM.

À Patrícia Azevedo pelo auxílio nas análises de MEV.

Ao amigo Leonardo Mayer pelo auxílio na preparações laboratoriais e pelo compartilhamento de ideias.

Ao companheiro Gustavo Sousa pelo compartilhamento das experiências pessoais e profissionais e pelo crescimento acadêmico em conjunto.

Aos meus familiares, Dalva, Fabiola, Fernando, Luciana, Gabriella e Giovanna, pelo carinho.

À Alice pelo apoio incondicional.

## RESUMO

As transformações martensíticas (MT) existentes nas ligas com memória de forma (SMA) são do tipo termoelástica e são as responsáveis por conferir a essa classe de materiais características únicas de memória de forma e pseudoelasticidade, que as tornam interessantes para aplicações em atuadores de movimento, sensores, amortecedores de impacto, absorção/liberação de energia, materiais elastocalóricos, entre outros. Dentre as principais ligas com memória de forma encontram-se as do sistema Ni-Ti. Em altas temperaturas, as ligas a base de Cu são uma alternativa de baixo custo para a substituição dessas, com desempenho satisfatório das propriedades funcionais. Entretanto, as ligas de Cu são susceptíveis à fratura intergranular frágil, devido à sua alta anisotropia elástica. Neste contexto, com o objetivo de modificar a microestrutura da liga e contornar as dificuldades supracitadas, a liga deste trabalho, do sistema Cu-Al-Ni, foi conformada por *Spray* e submetida a um processo de deformação plástica severa (*Severe Plastic Deformation* - SPD), denominado torção sob elevada torção (*High-Pressure Torsion* - HPT), com 0, 1/16 e 1/2 volta. Para a identificação das fases foi utilizada a Difração de raio-X (XRD). O comportamento mecânico foi avaliado pelos testes de Microdureza Vickers. A medição dos tamanhos de grãos gerados foi realizada com o auxílio da Microscopia Óptica (OM), enquanto as morfologias formadas foram analisadas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM). Para o entendimento da variação da propriedade funcional de memória de forma foram utilizadas as análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados comprovaram a efetividade do processamento por HPT, com o aumento da dureza da amostra e redução do tamanho de grão. A predominância da fase martensita  $\beta'$  e a formação de ripas martensíticas auto-acomodadas sugeriram a manutenção da propriedade funcional de memória de forma, que, mais tarde, foi comprovada pela verificação da recuperação da forma em todas as rotas de processamento deste trabalho.

Palavras-chave: Ligas com memória de forma; Cu-Al-Ni; *Spray*; HPT; Propriedades mecânicas e funcional.

## ABSTRACT

The martensitic transformations (MT) existing in shape memory alloys (SMA) are thermoelastics and are responsible for providing unique features for this class of materials, such as shape memory and pseudoelasticity, which make them interesting for applications in motion actuators, sensors, damping devices, energy absorption/release, and elastocaloric materials. The Ni-Ti system is one of the most important SMA. At high temperatures, Cu-based alloys are a low-cost alternative to replace them, with satisfactory performance of functional properties. However, they are susceptible to fragile intergranular fracture, due to their high elastic anisotropy. In this context, an alloy from the Cu-Al-Ni system was formed by Spray and exposed to a severe plastic deformation process (SPD), called High Pressure Torsion (HPT), with 0, 1/16 and 1/2 turns, in order to modify the microstructure of the alloy overcoming the difficulties previously exhibited. X-ray diffraction (XRD) was used to identify the phases formation. The mechanical behavior was evaluated by Vickers Microhardness tests. The measurement of the produced grain sizes was performed by Optical Microscopy (OM), while the morphologies were analyzed using a Transmission Electron Microscope (TEM). Aiming at understanding the variation of functional memory shape, it was carried out Differential Scanning Calorimetry (DSC), Atomic Force Microscopy (AFM), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results proved the effectiveness of the HPT processing, due to the increase of the hardness and reduction of the grain size. The predominance of the  $\beta'$  martensite phase and the formation of self-accommodating martensitic fine plates suggested the maintenance of the shape memory functional property, which was further corroborated by the shape recovery in all processing routes used in this work.

Keywords: Shape Memory Alloys; Cu-Al-Ni; Spray; HPT; Mechanical and functional properties.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Panorama do estudo das ligas NiTi por área.....	19
Figura 3.2 – Transformação Martensítica: Mudança da fase Austenita (a) para a fase Martensita (d), a partir de pequenos movimentos dos átomos (b-c).....	20
Figura 3.3 – Transformação martensítica: (a) Acomodação por movimento de discordâncias – deformação plástica e (b) Acomodação por maclação – deformação elástica. ....	21
Figura 3.4 – Efeito da memória de Forma nas SMA.....	23
Figura 3.5 – Exemplo do fenômeno de pseudoelasticidade. ....	24
Figura 3.6 – Influência da tensão e da temperatura nas deformações das ligas com memória de forma.....	24
Figura 3.7 – Comportamento das ligas com memória de forma em um gráfico tensão <i>versus</i> deformação, abaixo da temperatura $M_s$ .....	25
Figura 3.8 – Aplicações de SMAs: Recuperação livre.....	27
Figura 3.9 – Aplicações de SMAs: Recuperação restrita.....	27
Figura 3.10 – Aplicações de SMAs: Atuadores e produção de trabalho.....	28
Figura 3.11 – Atuadores e produção de trabalho em aeronaves.....	28
Figura 3.12 – Aplicações de SMAs: Pseudoelasticidade.....	29
Figura 3.13 – Diagrama de fase ternário da liga Cu-Al-Ni com 3% de Ni (% peso).....	31
Figura 3.14 – Processamento com rápida solidificação.....	33
Figura 3.15 – Conformação por <i>Spray</i> .....	34
Figura 3.16 – Liga com memória de forma conformada por <i>Spray</i> .....	35
Figura 3.17 - Representação geral do processamento por ECAP.....	36
Figura 3.18 – Representação geral do processamento por HPT.....	37
Figura 3.19 – Condições dos equipamentos utilizados para o processamento por HPT: irrestrita (a), restrita (b) e quase restrita (c).....	37
Figura 3.20 – Evolução microestrutural da liga Cu-Ni-Si processada por HPT.....	39
Figura 3.21 – Imagem obtida por TEM de uma amostra processada por HPT com 5 volts e 6 GPa.....	40
Figura 3.22 – Curva tensão <i>versus</i> deformação para as amostras processadas por HPT e ECAP.....	40
Figura 3.23 – Evolução das fases na liga no estado martensítico: antes (a) e após (b) processamento por HPT. Fonte: Adaptado (STRAUMAL <i>et al.</i> , 2017).....	41

Figura 4.1 – Metodologia do Procedimento experimental. ....	44
Figura 4.2 – Ilustração do teste de Microdureza Vickers. ....	46
Figura 4.3 - Ilustração das endentações geradas na amostra pelo teste de Microdureza Vickers. ....	47
Figura 4.4 – Método do intercepto utilizado para a medição dos tamanhos de grão neste trabalho. ....	48
Figura 4.5 – Técnica FIB para preparação das amostras para o ensaio de TEM. ....	49
Figura 4.6 – Procedimento experimental caracterização Etapa 2. ....	50
Figura 4.7 - Ilustração das endentações geradas na amostra pelo ultra Microdurômetro. ....	51
Figura 4.8 – Variação das forças Interatômicas entre o cantilever e a amostra em relação à distância, na faixa de atuação das forças de Van der Waals. ....	52
Figura 5.1 - Padrões de Difração de Raio –X nas condições de processamento. ....	54
Figura 5.2 - Valores de Microdureza Vickers em função da posição de endentação para: (a) <i>Spray</i> , (b) $N = 0$ , (c) $N = 1/16$ , (d) $N = 1/2$ . (e) Valores de Microdureza Vickers versus distância do centro. Em (f) a metodologia para a plotagem do gráfico (e). ....	56
Figura 5.3 – Presença de poros na região central das amostras <i>Spray</i> (a), $N=0$ (b), $N=1/16$ (c) e $N=1/2$ (d). Atenção para as escalas. ....	58
Figura 5.4 – Presença de poros na região de borda das amostras <i>Spray</i> (a), $N=0$ (b), $N=1/16$ (c) e $N=1/2$ (d). ....	58
Figura 5.5 – Análise de Microscopia Óptica. <i>Spray</i> . Região central ((a) e (b)) e região da borda ((c) e (d)). ....	59
Figura 5.6 – Análise de Microscopia Óptica. $N=0$ . Região central ((a) e (b)) e região da borda ((c) e (d)). ....	59
Figura 5.7 – Análise de Microscopia Óptica. $N=1/16$ . Região central ((a) e (b)) e região da borda ((c) e (d)). ....	60
Figura 5.8 – Análise de Microscopia Óptica. $N=1/2$ . Região central ((a) e (b)) e região da borda ((c) e (d)). ....	60
Figura 5.9 – Variação do tamanho de grão na superfície das amostras deste trabalho. ....	61
Figura 5.10 – Análise DSC – Amostra <i>Spray</i> . ....	63
Figura 5.11 – Análise DSC – Amostra $N=1/2$ . ....	63
Figura 5.12 - Imagens de Microscopia eletrônica de Transmissão nas condições de processamento (a) e (b) $N = 1/16$ e (c) e (d) $N = 1/2$ . ....	66
Figura 5.13 - Análise AFM. <i>Spray</i> . Posição 04 (antes TT). ....	67

Figura 5.14 - Análise AFM. <i>Spray</i> . Posição 04 (após TT).....	67
Figura 5.15 - Análise Microscopia Eletrônica de Varredura. N=0. Posição 05. ....	68
Figura 5.16 – Recuperações: do comprimento da aresta (a), da profundidade (b) e volume (c) de endentação em função da deformação equivalente. As recuperações das amostras <i>Spray</i> e N=0 foram inseridas nos gráficos para comparação.....	70
Figura 5.17 – Recuperações: do comprimento da aresta (a), da profundidade (b) e do volume (c) de endentação em função da posição. ....	70
Figura 5.18 – Ilustração do efeito de memória de forma.....	71
Figura 5.19 – Condição dos testes de endentação: amostra <i>Spray</i> (a) e demais amostras (b)..	72
Figura 5.20 - Recuperações do comprimento da aresta, da profundidade e do volume em função da posição, com a retirada da contribuição do esforço da endentação. ....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Condições de processamento das amostras deste trabalho. ....	43
Tabela 4.2 – Cálculo das recuperações. ....	53
Tabela 5.1 – Medição do tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ ) das amostras antes e após HPT. ....	61
Tabela 5.2 – Resultado das análises de DSC. ....	64
Tabela 5.3 – Recuperações em função da posição de endentação. ....	69

## LISTA DE SIGLAS

$\lambda$	Comprimento de Onda
$\sigma_{dt}$	Tensão de reorientação da Martensita
$\sigma_y$	Tensão de escoamento da Martensita
$\sigma_{SIM}$	Tensão de início da formação da Martensita induzida por tensão
$A_f$	Temperatura final de transformação da Martensita em Austenita
AFM	Microscopia de Força Atômica
$A_f^\sigma$	Tensão final de transformação da Martensita em Austenita
$A_s$	Temperatura inicial de transformação da Martensita em Austenita
$A_s^\sigma$	Tensão inicial de transformação da Martensita em Austenita
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
$d$	Distância Interplanar
ECAP	Extrusão Angular por Canais Idênticos
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FIB	Feixe de Íons Convergente
HPT	Torção sob elevada Pressão
HTSMA	Ligas com memória de forma de altas temperaturas
HV	Microdureza Vickers
ICP-OES	Espectroscopia por emissão atômica por plasma acoplado
KeV	Quilo elétron-Volt
$M_d$	Temperatura limite para a formação da martensita induzida por tensão
$M_f$	Temperatura final de transformação da Austenita em Martensita
$M_f^\sigma$	Tensão final de transformação da Austenita em Martensita
$M_s$	Temperatura inicial de transformação da Austenita em Martensita
$M_s^\sigma$	Tensão inicial de transformação da Austenita em Martensita
$n$	Número inteiro de comprimento de onda
OM	Microscopia Óptica
SAED	Difração de Elétrons em Área Seleccionada
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SMA	Liga com memória de forma
SPD	Deformação Plástica Severa
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
XRD	Difração de Raio-X

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Objetivos específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Ligas com memória de forma .....</b>	<b>18</b>
3.1.1 Transformação martensítica .....	19
3.1.2 Propriedades funcionais das ligas com memória de forma .....	22
3.1.3 Aplicações das ligas com memória de forma .....	26
3.1.4 Ligas com memória de forma a base de Cu .....	29
<b>3.2 Métodos de produção de uma liga com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni</b>	
<b>31</b>	
3.2.1 Fundição convencional.....	31
3.2.2 Metalurgia do Pó .....	32
3.2.3 Processamento com rápida solidificação.....	32
3.2.4 Conformação por <i>Spray</i> .....	33
<b>3.3 Métodos de deformação plástica severa .....</b>	<b>35</b>
3.3.1 <i>Equal Channel Angular Pressing</i> .....	35
3.3.2 <i>High-Pressure Torsion</i> .....	36
3.3.3 Ligas com memória de forma a base de Cobre processadas por métodos de deformação plástica severa.....	38
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1 Materiais e métodos.....</b>	<b>42</b>
4.1.1 Caracterização Etapa 1 .....	45
4.1.1.1 Difração de Raios-X (XRD).....	45
4.1.1.2 Microdureza Vickers .....	46
4.1.1.3 Microscopia Óptica (OM) .....	47
4.1.1.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	48
4.1.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	49
4.1.2 Caracterização Etapa 2 .....	50
4.1.2.1 Endentação.....	50

4.1.2.2	Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	51
4.1.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	52
4.1.2.4	Tratamento térmico.....	53
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>54</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização Etapa 1 – Microestrutura, dureza e transformação de fases...54</b>	
5.1.1	Difração de raio-X (XRD).....	54
5.1.2	Microdureza Vickers .....	55
5.1.3	Microscopia óptica (OM) .....	57
5.1.4	Análise das transformações de fase por DSC.....	62
5.1.5	Análise da microestrutura por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) ..	64
<b>5.2</b>	<b>Caracterização Etapa 2 – Medidas de recuperação da forma.....</b>	<b>66</b>
5.2.1	Análise das endentações por Microscopia de Força Atômica (AFM).....	66
5.2.2	Análise das endentações por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	68
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>76</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>77</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>78</b>
	<b>APÊNDICE A – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DOS TESTES DE</b>	
	<b>MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) .....</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE B – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DOS TESTES DE</b>	
	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) .....</b>	<b>109</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As transformações martensíticas existentes nas ligas com memória de forma são, geralmente, do tipo termoelástica e são as responsáveis por conferir a essa classe de materiais características únicas de memória de forma e pseudoelasticidade (ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008). Essas propriedades específicas conferem a essas materiais aplicações diversas, desde biomédicas à aeroespacial. Atualmente, cerca de 90% da demanda das ligas com memória de forma é suprida pelas ligas do sistema NiTi (JANI *et al.*, 2014). Entretanto, em altas temperaturas, as ligas a base de Cu são uma alternativa de baixa custo para substituição das tradicionais NiTi. Dentro deste grupo de Ligas com Memória de Forma (*Shape Memory Alloy* - SMA) se destacam as do sistema Cu–Al–Ni (GUSTMANN *et al.*, 2017).

Uma grande desvantagem das ligas policristalinas de Cu–Al–Ni é a difícil trabalhabilidade e possibilidade de fratura intergranular frágil devido à sua alta anisotropia elástica. Esta característica pode ser melhorada com a adição de elementos de liga, refino de grão e desenvolvimento de novas técnicas de processamento (MAZZER *et al.*, 2017; GUSTMANN *et al.*, 2016; AGRAWAL; DUBE, 2018).

Todavia, pouco desenvolvimento tem-se alcançado até os dias atuais, apesar dos grandes esforços dedicados a isso. A dificuldade reside, principalmente, na falta de entendimento do comportamento da microestrutura dessas ligas em diferentes estados termomecânicos e sua relação com a transformação de fase martensítica termoelástica, já que amostras policristalinas apresentam um comportamento complexo de deformação e transformação de fases devido à influência de diversos parâmetros.

Para a obtenção de uma estrutura refinada, com propriedades mecânicas superiores, as técnicas de deformação plástica severa (*Severe Plastic Deformation* - SPD), constituem um importante mecanismo para este fim (BRYLA *et al.*, 2018; FIGUEIREDO; LANGDON, 2012). Dentre estas, a torção sob elevada pressão (*High-Pressure Torsion* - HPT) se destaca como o processo SPD mais eficaz para ligas que apresentam difícil trabalhabilidade (FIGUEIREDO *et al.*, 2015), com a possibilidade de obtenção de estruturas na escala nanométrica (VALIEV; ISLAMGALIEV; ALEXANDROV, 2000; FARVIZI *et al.*, 2015; CASTRO *et al.*, 2019). O princípio desse método consiste em posicionar uma amostra em formato de disco entre duas



matrizes, enquanto nela é aplicada uma compressão axial combinada com tensões de torção, impostas por meio do giro do punção. A deformação severa aplicada por essa técnica introduz defeitos significativos na estrutura cristalina do material, proporcionando um aumento na densidade de discordância nas áreas de contornos de grãos, o que resulta em estruturas mais refinadas e resistentes (VALIEV; ISLAMGALIEV; ALEXANDROV, 2000).

Em vista deste contexto, o objetivo deste trabalho é caracterizar as propriedades mecânicas e microestruturais de uma liga com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni conformada por *Spray* e deformada por HPT e, conseqüentemente, adentrar um vasto campo do conhecimento ainda pouco explorado, visto as poucas publicações científicas contemplando a área das SMA a base de Cobre processadas por esta técnica, principalmente, com a abordagem no melhoramento mecânico e das propriedades funcionais.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho é caracterizar uma liga com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni-Mn, que foi conformada por *Spray* e deformada por HPT;

### **2.1 Objetivos específicos**

Avaliar e compreender os efeitos da deformação plástica severa na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na propriedade funcional de memória de forma na liga de estudo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ligas com memória de forma

As ligas com memória de forma (*Shape Memory Alloys* – SMA) são materiais que, quando deformados, são capazes de retornar ao formato original a partir da variação da tensão, temperatura e/ou campo magnético (ODAIRA *et al.*, 2018).

O primeiro estudo dessas ligas é datado de 1932, quando o físico sueco Ölander percebeu que as ligas de Au-Cd deformadas, retornavam ao seu estado original quando aquecidas. Efeito similar também foi percebido mais tarde, em 1938, para as ligas de Cu-Zn e Cu-Sn (JANI *et al.*, 2014).

No entanto, o entendimento das oportunidades de utilização dessa classe de materiais e a aplicação efetiva só veio mais tarde, com as ligas de Níquel-Titânio (Ni-Ti ou NiTi): em 1962, com o trabalho de Willian Buehler e Frederick Wang e, na década de 70, com a utilização no setor aeroespacial e ortodôntico, respectivamente. A partir da década de 80 as ligas NiTi foram aplicadas em outras situações, suprimindo necessidades de diversos outros setores (JANI *et al.*, 2014).

Ainda nos dias de hoje as ligas do sistema NiTi são as SMA mais utilizadas em aplicações comerciais, consumindo cerca 90% de toda a demanda. Essa supremacia é resultado, principalmente, de propriedades mecânicas e fenômenos de memória de forma superiores dessas ligas em comparação ao observado em outras SMA (JANI *et al.*, 2014; MEHRPOUYA; GISARIO; ELAHINIA, 2018) e também da possibilidade de utilização dessas ligas em meios biológicos, devido a sua biocompatibilidade (JHOU *et al.*, 2018). A Figura 3.1 mostra a distribuição do estudo das ligas NiTi para alguns setores industriais. Ela também apresenta os artigos publicados e as patentes produzidas nos EUA de janeiro de 1990 a setembro de 2013.

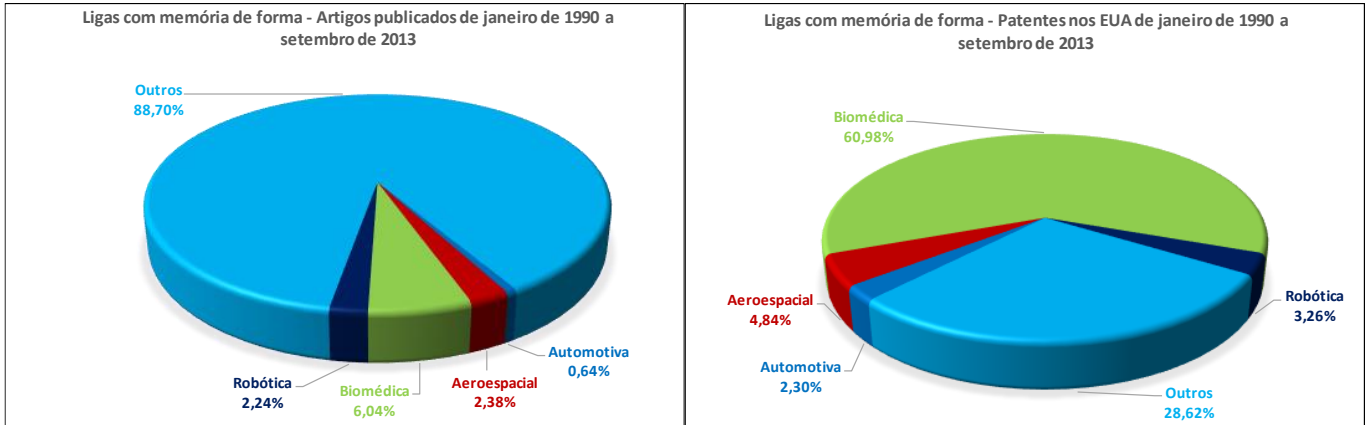


Figura 3.1 - Panorama do estudo das ligas NiTi por área.  
Fonte: Adaptado (JANI *et al.*, 2014).

### 3.1.1 Transformação martensítica

A terminologia “martensita” é utilizada em homenagem ao metalurgista alemão Adolf Martens que, junto a outros cientistas, em 1895 descreveu a microestrutura formada nos aços após o tratamento térmico de têmpera (AGRAWAL; DUBE, 2018; NISHIYAMA, 2012). Essa transformação pode ser descrita por duas direções: a direta, em que, a partir da fase austenita, metaestável em altas temperaturas e de alta simetria, também denominada de fase mãe, há a formação da microestrutura martensítica. E a inversa, em que, a partir da fase martensita, fase metaestável em baixas temperaturas e de baixa simetria, há a transformação na microestrutura austenita.

Essas direções podem ser caracterizadas por valores críticos de temperatura na ausência de imposição de tensões externas. Na direção direta, essas temperaturas são representadas pelo início e fim da formação da martensita, denominadas de  $M_s$  e  $M_f$ , respectivamente. Na direção contrária, essas temperaturas representam o início e o fim da formação da austenita, denominadas  $A_s$  e  $A_f$ , respectivamente (AGRAWAL; DUBE, 2018; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008). Este comportamento descrito anteriormente é indicativo de uma histerese associada a esta transformação, já que, temperaturas de transformação diferentes são obtidas para os processos de aquecimento e resfriamento. Microscopicamente, esta histerese está relacionada aos movimentos das interfaces da microestrutura martensítica-austenítica (WAYMAN; DUERIG, 1990), que será mais bem abordado nos parágrafos seguintes.

A transformação martensítica faz parte de um grupo de transformações ditas adifusionais, ou seja, para a ocorrência desta reação não é necessário o movimento por longas distâncias por parte dos átomos envolvidos, mas sim movimentos pequenos e cooperativos, para a formação de uma nova estrutura cristalina, sem alteração da composição química, sendo, com isso, considerada uma transformação independente do tempo. Além disso, também é uma reação atérmica, já que, a quantidade da nova fase formada depende mais da temperatura alcançada do que do tempo que se permanece nela (WAYMAN; DUERIG, 1990).

Wayman e Duerig (1990), entendem que a transformação martensita ocorre em duas etapas: a deformação de Bain e a deformação invariante da rede cristalina. Pela deformação de Bain há a mudança de um reticulado para outro pela expansão ou contração dos eixos cristalográficos. Na liga Índio-Tálio, por exemplo, a partir da expansão do eixo cristalográfico, ocorre a mudança de uma fase mãe, cúbica, para uma fase produto, tetragonal (ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008). A transição dessas fases ocorre a partir de movimentos pequenos, frações do intervalo interatômico dos átomos da rede cristalina, deixando a fase mãe, austenita, de alta simetria, e formando a fase produto, martensita, de mais baixa simetria (CHOUDHARY; KAUR, 2016), como mostrado na Figura 3.2.

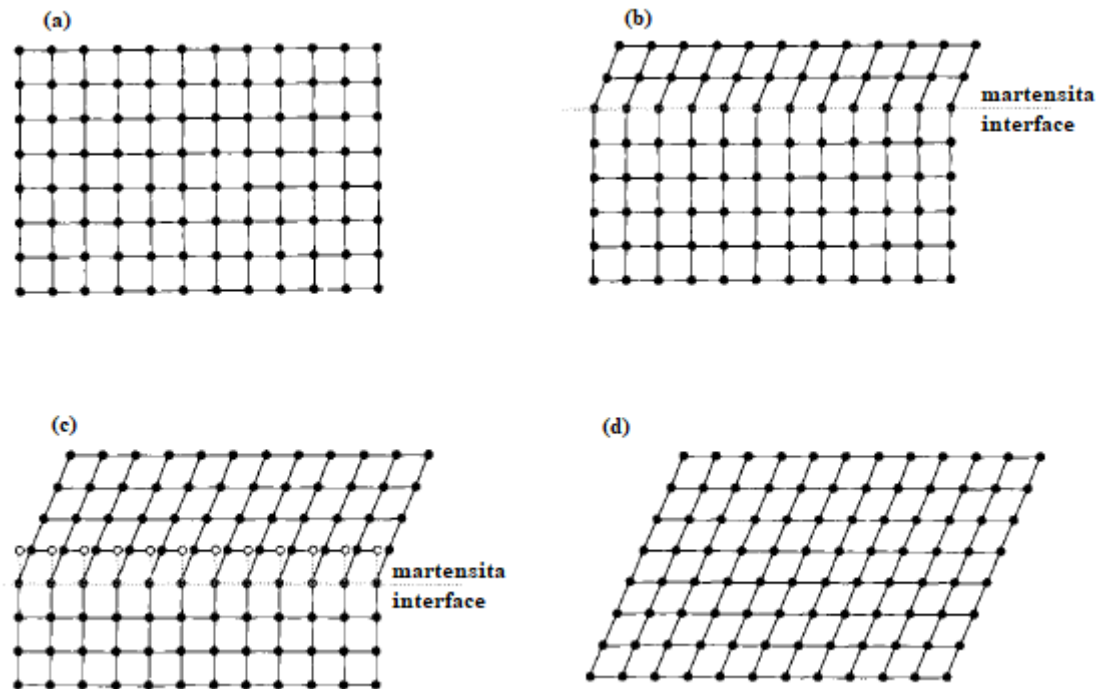


Figura 3.2 – Transformação Martensítica: Mudança da fase Austenita (a) para a fase Martensita (d), a partir de pequenos movimentos dos átomos (b-c).

Fonte: Adaptado (WAYMAN; DUERIG, 1990).

Após a deformação de Bain ocorre a segunda etapa: a deformação invariante da rede cristalina. Essa segunda etapa estabelece o modo pelo qual ocorrerá as acomodações das fases formadas pela matriz, que tenta reduzir as tensões geradas na rede cristalina. Essa acomodação pode ser tanto por deformação plástica, como por deslizamento de discordância, como por deformação elástica, por maclação de variantes auto-acomodadas (WAYMAN; DUERIG, 1990), como mostrado na Figura 3.3.

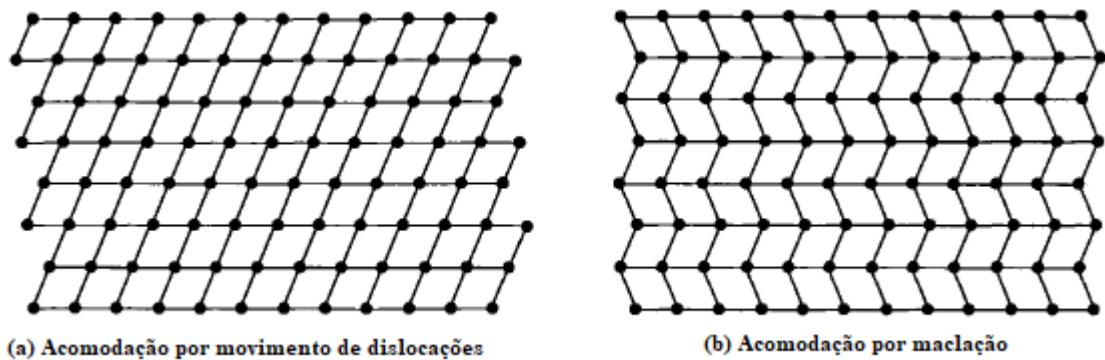


Figura 3.3 – Transformação martensítica: (a) Acomodação por movimento de discordâncias – deformação plástica e (b) Acomodação por maclação – deformação elástica.  
Fonte: Adaptado (WAYMAN; DUERIG, 1990).

Caso a interface entre as fases seja composto por deformações elásticas, caracterizadas por acomodações por maclação, ele terá maior mobilidade, podendo, em caso de aquecimento, encolher as placas de martensita, e organizar novamente a rede no formato original da austenita e, em caso de novo resfriamento, as mesmas placas de martensita aparecerão (ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008), este comportamento é observado nas ligas com memória de forma (WAYMAN; DUERIG, 1990). Caso o limite seja composto por deformações predominantemente plásticas, caracterizadas na maioria das vezes por deformação por movimento de discordância, a mobilidade será reduzida, sendo necessário para formação da fase austenita, aquecimento do metal a temperaturas elevadas, de modo a proporcionar a nucleação de novas austenitas dentro das fases martensíticas, como é observado nas transformações martensíticas em aços, por exemplo (WAYMAN; DUERIG, 1990). Por isso, as ligas que acomodam a transformação martensítica por deformação plástica, apresentam maior histerese de transformação (ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008), quando comparada ao observado nos sistemas com memória de forma, em que a histerese típica de transformação apresentada varia de 20 a 40°C (WAYMAN; DUERIG, 1990).

É importante pontuar, no entanto, que mesmos nas ligas com memória de forma ocorre também deformações plásticas em uma escala menor nas interfaces das fases martensita e austenita. Caso esses limites fossem dominados exclusivamente por deformações elásticas, as transformações martensíticas seriam idealmente reversíveis, diminuindo e aumentando suas placas por um único caminho térmico, sem histerese. A presença de tensões de atrito - necessárias para o movimento das interfaces -, defeitos de transformação, como são os casos da falha de empilhamento e a deformação plástica por maclação e, acima de tudo, as deformações plásticas por movimento de discordâncias, são fenômenos irreversíveis que compõem os limites das fases martensita e austenita durante as transformações de fase e contribuem para a existências da histerese térmica associada a este tipo de transformação (ORTIN; PLANES, 1988).

### 3.1.2 Propriedades funcionais das ligas com memória de forma

Os principais atrativos das SMA são os fenômenos de memória de forma e de pseudoelasticidade, também encontrado na literatura como fenômeno de superelasticidade (MAS *et al.*, 2017). Esses comportamentos singulares são os responsáveis por conferir a essa classe de materiais aplicações diversas, desde indústrias biomédicas à aeroespacial (MA; KARAMAN; NOEBE, 2010).

A liga com memória de forma na fase austenita, numa situação sem a imposição de tensão, se transforma na fase martensita com a redução da temperatura. Durante esse processo de transformação de fase as placas de martensita formadas apresentam morfologias de placas macladas (MAZZER, 2016; DASGUPTA, 2014) e orientações diversas, já que, considerando uma relação cristalográfica entre as fases mãe, cúbica de face centrada, e a produto, monoclinica, um total de 24 orientações diferentes, também chamadas de variantes martensíticas, podem ser obtidas num mesmo grão (CHOUDHARY; KAUR, 2016).

No campo martensítico, com a aplicação de tensão sobre a amostra, ela é deformada. Neste processo uma determinada variante martensítica é favorecida, o que determina a reorientação das maclas para uma certa direção e forma uma estrutura denominada martensita demaclada (DASGUPTA, 2014). Ao se aquecer esta estrutura, acima de  $A_f$ , a SMA se transforma na fase

austenita e, com isso, após um novo processo de resfriamento, até temperaturas abaixo de  $M_f$ , retorna ao seu inicial, sem a deformação sofrida (CHOUDHARY; KAUR, 2016).

O processo descrito anteriormente é elucidativo para o efeito da memória de forma. Essas etapas são ilustradas na Figura 3.4.

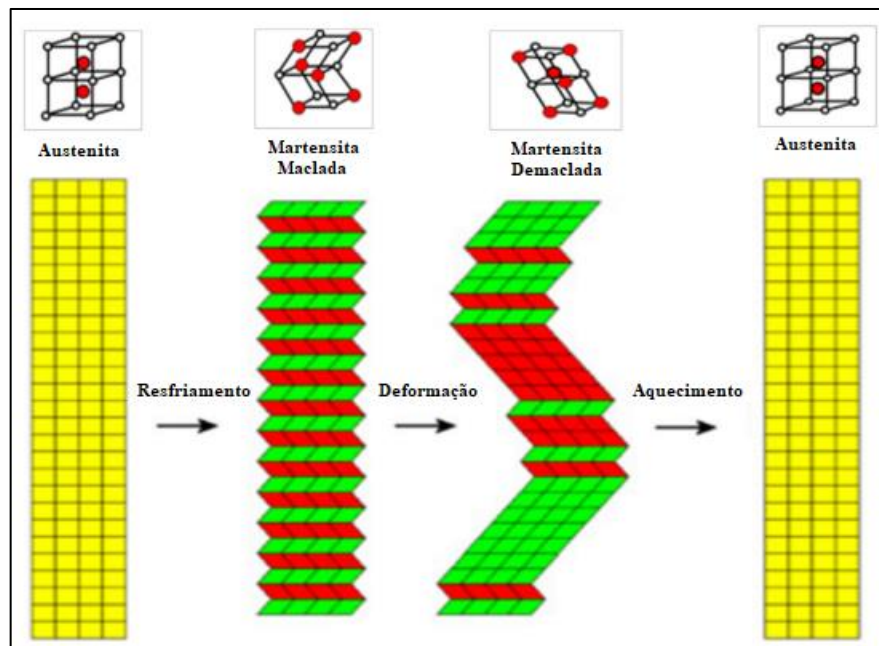


Figura 3.4 – Efeito da memória de Forma nas SMA.  
Fonte: Adaptado (CHOUDHARY; KAUR, 2016).

O fenômeno de pseudoelasticidade apresentado pelas ligas com memória de forma consiste em duas transformações de fases seguidas, uma direta e outra inversa, proporcionadas pela aplicação e retirada da tensão, respectivamente, sem a alteração da temperatura. (MAS *et al.*, 2017). A SMA na fase austenita ao ser tensionada, sem a alteração da temperatura, a partir de um nível determinado de tensão, se transforma na fase martensita, por um processo denominado de transformação martensítica induzida por tensão. Entretanto, diferentemente da martensita formada pelo processo convencional de resfriamento, essa se configura pelo seu caráter instável, ou seja, após ser formada, a sua existência depende da manutenção do estado de tensão. Caso o carregamento seja retirado, a SMA retorna à fase inicial, austenita, por meio da transformação martensítica inversa (OTSUKA *et al.*, 1976).

Apesar das transformações martensíticas descritas anteriormente serem governadas pela tensão, ela também ocorre gradualmente. Na transformação direta, por exemplo, há os valores de tensão



de início e fim da transformação martensítica,  $M_s^\sigma$  e  $M_f^\sigma$ , respectivamente. Na transformação inversa, esses valores são denominados de  $A_s^\sigma$  e  $A_f^\sigma$  (MAZZER, 2016). A Figura 3.5 apresenta uma curva característica do fenômeno de pseudoelasticidade. O diagrama da Figura 3.6 apresenta uma compilação dos fenômenos funcionais apresentados anteriormente, e outras propriedades que podem ser relacionadas em um gráfico da tensão *versus* temperatura.

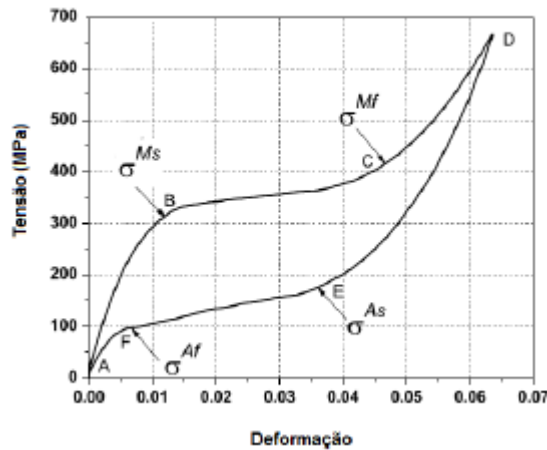


Figura 3.5 – Exemplo do fenômeno de pseudoelasticidade.  
Fonte: Adaptado (LAGOUDAS, 2008).

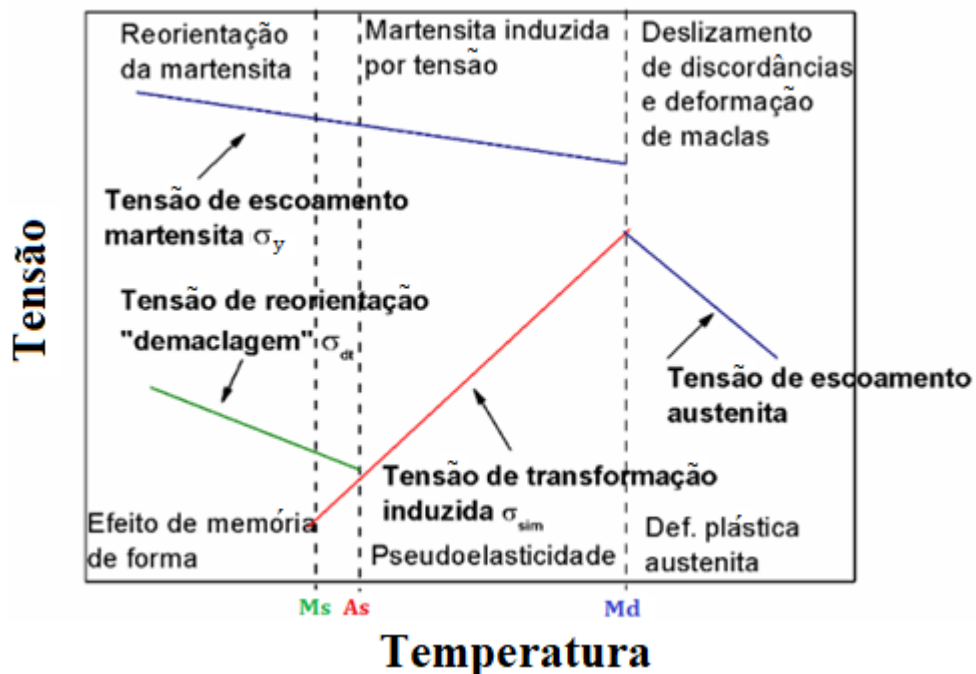


Figura 3.6 – Influência da tensão e da temperatura nas deformações das ligas com memória de forma.  
Fonte: Adaptado (MA; KARAMAN; NOEBE, 2010).

Este diagrama pode ser melhor entendido ao seccioná-lo em três faixas de temperatura: abaixo de  $M_s$ , acima de  $A_s$  e acima de  $M_d$ . Abaixo de  $M_s$ , no campo caracterizado pelo efeito de

memória de forma, a condição sem tensão corresponde ao campo de existência da martensita maclada. Com o aumento da tensão, é atingida a tensão de reorientação ( $\sigma_{dt}$ ), a partir da qual ocorre a formação da martensita demaclada. Prosseguindo com o aumento da tensão, é atingida a tensão de escoamento da martensita ( $\sigma_y$ ), em que as deformações geradas passam a ser plásticas, irreversíveis, predominantemente por deslizamento de discordâncias, prejudiciais aos efeitos de memória de forma (MA; KARAMAN; NOEBE, 2010). Esses três estágios também podem ser identificados em um gráfico tensão *versus* deformação, apresentado na Figura 3.7. No estágio I, a tensão aplicada gera deformações elásticas. A transição dos estágios I e II marca a tensão de reorientação ( $\sigma_{dt}$ ), em que as placas de martensitas existentes passam a se reorientar para variáveis martensíticas mais favoráveis termodinamicamente. A partir da tensão de escoamento da martensita ( $\sigma_y$ ), marcada pelo início do estágio III, ocorre o predomínio das deformações plásticas por deslizamento (SARI; KIRINDI, 2008).

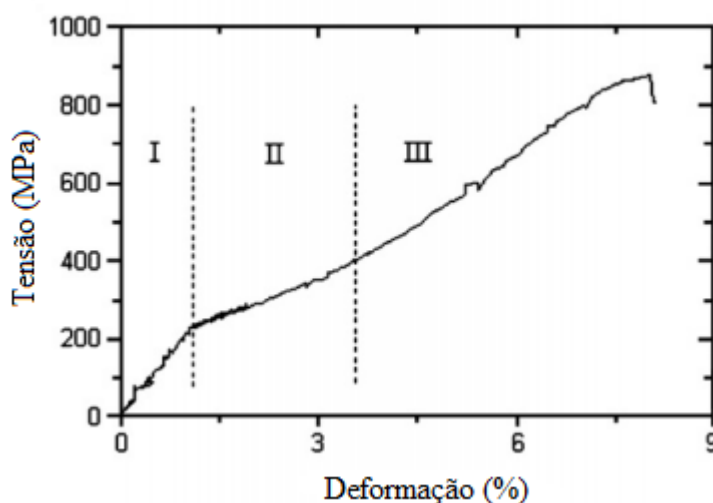


Figura 3.7 – Comportamento das ligas com memória de forma em um gráfico tensão *versus* deformação, abaixo da temperatura  $M_s$ .

Fonte: Adaptado (SARI; KIRINDI, 2008).

Acima de  $A_s$ , no campo caracterizado pela pseudoelasticidade, a condição sem tensão, corresponde ao campo da austenita. Com o aumento da tensão, é atingida a tensão de transformação induzida ( $\sigma_{SIM}$ ), a partir da qual ocorre a transformação da austenita em martensita, coordenada apenas pela tensão, sem a variação da temperatura. Prosseguindo com o aumento da tensão, é atingida a tensão de escoamento da martensita ( $\sigma_y$ ) (MA; KARAMAN; NOEBE, 2010).

A temperatura  $M_d$  é caracterizada pelo ponto crítico em que não é mais possível a formação da martensita induzida por tensão, já que acima desta temperatura os fenômenos plásticos ocorrem primeiro. Pelo diagrama, é possível perceber que ao aumentar a tensão é atingido a tensão limite de escoamento da austenita (MA; KARAMAN; NOEBE, 2010).

### 3.1.3 Aplicações das ligas com memória de forma

A utilização dessas ligas ocorre por conta das propriedades únicas de memória de forma e pseudoelasticidade citadas. Em alguns exemplos, como na produção de atuadores de movimento, as SMAs, conseguem fornecer características mais avançadas ao produto, além de reduzirem o custo de fabricação, diminuir a complexidade mecânica e possibilitarem geometrias diversas (JANI *et al.*, 2014). Já nos sistemas de amortecimento, por exemplo, as características pseudoelásticas favorecem o isolamento de vibrações e a recuperação da deformação sofrida. Outro fator importante para esta aplicação é que a histerese apresentada por esses materiais possibilita a dissipação da energia (JANI *et al.*, 2014).

Apesar do número elevado de ligas que fazem parte da classe de materiais que apresentam o efeito da memória de forma, nem todas apresentam as características necessárias para serem comercializadas. Dentre essas características está a recuperação da forma, após sofrer deformações, a níveis consideráveis e a geração de forças significativas durante a mudança de fase (AGRAWAL; DUBE, 2018).

As aplicações das ligas com memória de forma podem ser pensadas a partir da sua função primária (DUEBIG, 1990). Sendo assim, 4 categorias que distinguem essas funcionalidades operacionais podem ser criadas: recuperação livre; recuperação restringida; atuadores e produção de trabalho; pseudoelasticidade (JANI *et al.*, 2014).

A recuperação livre, ilustrada na Figura 3.8, é caracterizada pela deformação da liga na fase martensítica, causada pela imposição de tensão, seguido da retirada do esforço e aquecimento da liga, até temperaturas acima de  $A_f$ . Com isso, a liga recupera a forma original, sem deformação (JANI *et al.*, 2014).



Figura 3.8 – Aplicações de SMAs: Recuperação livre.  
Fonte: Adaptado (JANI *et al.*, 2014).

A recuperação restrita, ilustrada na Figura 3.9, é caracterizada pela deformação da liga na fase martensítica, causada pela imposição de tensão. Na condição de operação, o material é fixado na forma deformada e é exposto a uma temperatura que possibilita o seu retorno ao estado austenítico. Apesar da geração de força para a mudança de forma, devido à restrição de movimento imposta, a liga não consegue retornar ao seu formato original, característico da fase austenítica, e, com isso, desempenha sua função de sustentação de determinada condição necessária na aplicação (JANI *et al.*, 2014).

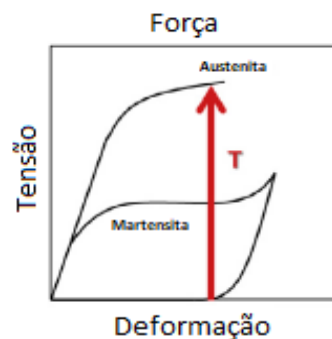


Figura 3.9 – Aplicações de SMAs: Recuperação restrita.  
Fonte: Adaptado (JANI *et al.*, 2014).

A categoria de atuadores e produção de trabalho, ilustrada na Figura 3.10, é caracterizada pela deformação da liga na fase martensítica, causada pela imposição de tensão. Na condição de operação, o material é fixado na forma deformada e é exposto a uma temperatura que possibilita o seu retorno ao estado austenítico. O aquecimento da liga gera a força necessária para o retorno a forma original na fase austenítica, o que gera trabalho e pode, dependendo da operação, movimentar os mecanismos necessários para o funcionamento de um sistema (JANI *et al.*, 2014).

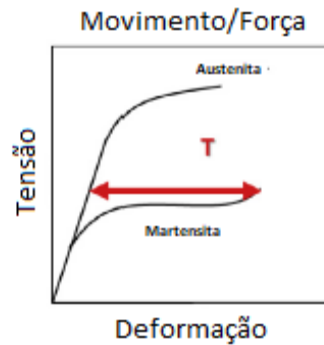


Figura 3.10 – Aplicações de SMAs: Atuadores e produção de trabalho.  
Fonte: Adaptado (JANI *et al.*, 2014).

Senthilkumar (2012) e Leal e Savi (2018) estudaram experimentalmente a utilização desta categoria nos movimentos dos *flaps* das aeronaves, a partir de um dispositivo similar ao mostrado na Figura 3.11. O fio, inicialmente na fase martensita, sofre transformação para a fase austenita e, conseqüentemente, contração, o que promove o movimento do *flap*. Nesses estudos, o aquecimento do fio é causado por imposição de campo elétrico.

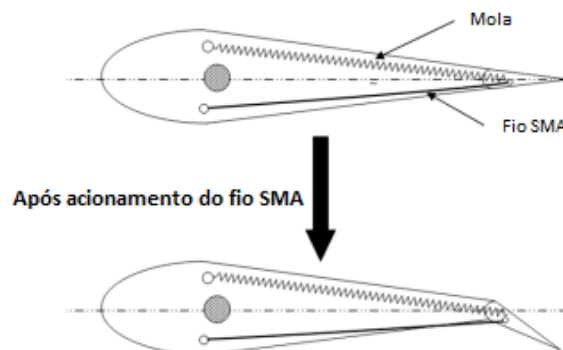


Figura 3.11 – Atuadores e produção de trabalho em aeronaves.  
Fonte: Adaptado (SENTHILKUMSR, 2012).

A última categoria é a de pseudoelasticidade, ilustrada na Figura 3.12. Ela é caracterizada, em seu potencial máximo, pela deformação da liga na fase austenita, no campo acima de  $A_f$ , causada pela imposição da tensão, até a formação da fase martensita. Em seguida é retirado o esforço e há a recuperação de toda a deformação sofrida. Neste caso, ocorre acúmulo de energia potencial durante o processo (JANI *et al.*, 2014).

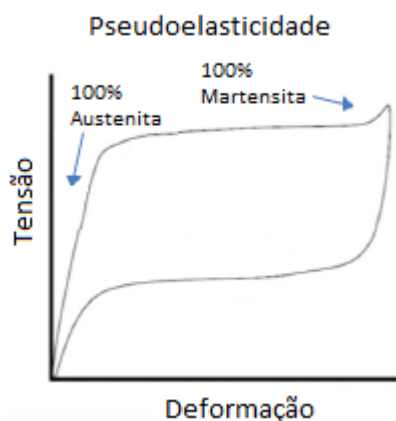


Figura 3.12 – Aplicações de SMAs: Pseudoelasticidade.  
Fonte: Adaptado (JANI *et al.*, 2014).

### 3.1.4 Ligas com memória de forma a base de Cu

Como já dito anteriormente, as SMAs mais empregadas comercialmente são as ligas de NiTi. Normalmente o uso dessas ligas não ultrapassa temperaturas superiores a 80°C. Entretanto, devido à necessidade de utilização dos fenômenos únicos das ligas com memória de forma em temperaturas elevadas, várias pesquisas vêm sendo feitas com o objetivo de aumentar a temperatura de trabalho dessas ligas, principalmente, pela adição de outros elementos de liga. Todavia, esses processos, muitas das vezes, requerem produção complexa e custo elevado. Neste cenário surge o grupo de ligas com memória de forma a base de Cu, pertencentes ao sistema de ligas com memória de forma de altas temperaturas (*High-Temperature Shape Memory Alloy – HTSMA*) (GUSTMANN *et al.*, 2017).

Dentre as ligas com memória de forma a base de Cobre (Cu) as do sistema Cu-Al-Ni se destacam nas aplicações em altas temperaturas. Quando comparada, por exemplo, às ligas do sistema Cu-Zn-Al. Enquanto esta apresenta temperaturas de trabalho próximas a 120 °C as do sistema Cu-Al-Ni podem ser empregadas em atuadores e sensores em temperaturas que chegam a 200 °C (AGRAWAL; DUBE, 2018).

A transformação martensítica nessas ligas se dá pela saída da fase cúbica metaestável austenita, denominada fase  $\beta$ , para quatro possíveis estruturas martensíticas ( $\gamma'$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\alpha'$ ). Nas ligas do sistema Cu-Al-Ni, por exemplo, as martensitas formadas são predominantemente  $\beta'$ , monoclinica, e ou  $\gamma'$ , ortorrômbica (MAZZER, 2016).

Dentre as vantagens das ligas a base de Cu se destaca o baixo custo de produção, a facilidade de processabilidade e a exibição dos fenômenos de memória de forma e pseudoelasticidade em boas condições (GUSTMANN *et al.*, 2017). No entanto, como já destacado por diversos trabalhos na literatura (MAZZER *et al.*, 2017; GUSTMANN *et al.*, 2016; AGRAWAL; DUBE, 2018), as ligas policristalinas a base de Cu tem o caráter frágil, sendo susceptíveis à fratura intergranular devido, principalmente, a alta anisotropia elástica presente nessas ligas.

A percepção mais drástica dos efeitos da anisotropia elástica dessas ligas ocorre em SMAs de microestrutura grosseira. Pois, a formação desta estrutura de tamanhos de grãos maiores, é resultado, principalmente, de processos de produção com taxas baixas de resfriamento, o que permite a decomposição da fase  $\beta$  na fase  $\gamma_2$ , como mostrado na Figura 3.13, caracterizada pela sua fragilidade (GUSTMANN *et al.*, 2017). Logo, a partir deste contexto, vários processos são utilizados na tentativa de diminuição do tamanho de grão das ligas com memória de forma a base de Cu, de modo a impedir o processo de fratura intergranular.

Na liga Cu-Al-Ni a adição de alguns elementos de liga como, Co, Mn, Ti e Zr, por exemplo, proporcionaram a redução do tamanho de grão e reduziram as fraturas intergranulares (GUSTMANN *et al.*, 2017). Outra possibilidade para o refinamento da microestrutura da liga com memória de forma é o emprego de técnicas de deformação plástica severa (*Severe Plastic Deformation – SPD*), como o realizado por Straumal *et al.* (2017) na liga de Cu-Al-Ni, que será discutido em parágrafos posteriores.

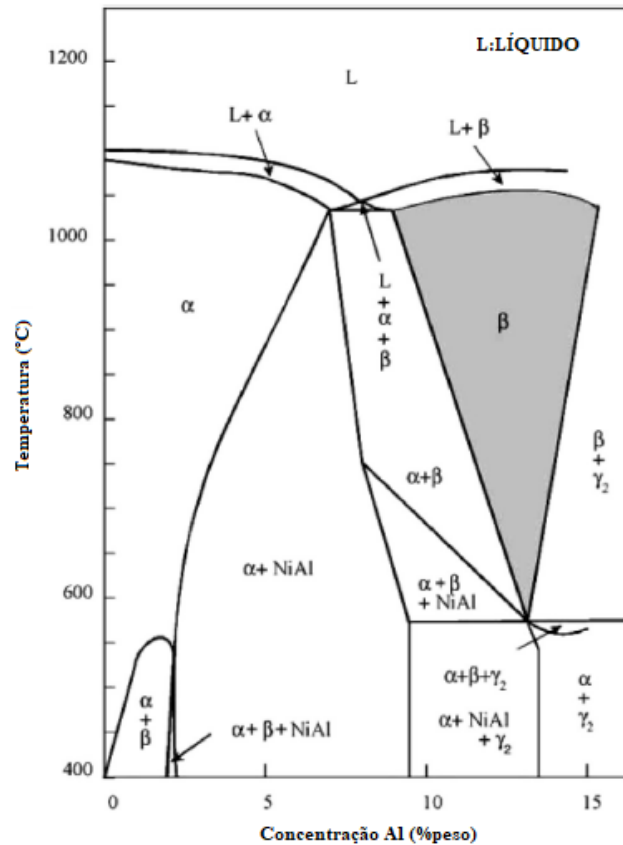


Figura 3.13 – Diagrama de fase ternário da liga Cu-Al-Ni com 3% de Ni (% peso).  
Fonte: Adaptado (LOJEN *et al.*, 2005).

### 3.2 Métodos de produção de uma liga com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni

Algumas formas de obtenção das ligas com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni são descritas a seguir.

#### 3.2.1 Fundição convencional

Para este processamento os elementos Cu, Al e Ni apresentam alta pureza. Eles são fundidos num forno de indução em uma atmosfera inerte. Como produto intermediário são obtidos lingotes que, após homogeneização e trabalhos mecânicos, comumente laminação a quente, são transformados em chapas ou tiras de liga com memória de forma. No entanto, por este método convencional de fundição, as SMAs do sistema Cu-Al-Ni produzidas possuem grãos grosseiros, da ordem de 1 mm, o que confere a esta liga fragilidade, susceptibilidade à trinca intergranular



e grande anisotropia elástica, o que, dependendo da aplicação, inviabiliza o uso das ligas produzidas por este processo (AGRAWAL; DUBE, 2018).

### 3.2.2 Metalurgia do Pó

Para este processamento várias rotas podem ser assumidas para se alcançar o produto, como já descrito na literatura (DUBE,1990). Como ponto de partida deste processo, pode ser considerado os pós metálicos elementares ou o pó da liga metálica de interesse, neste caso, Cu-Al-Ni. Uma das alternativas de processamento é a ligação mecânica desses pós, em uma atmosfera inerte, num moinho de bolas, por exemplo. Em seguida, esse produto intermediário é levado para a etapa de densificação que pode ser realizada por diversos processos, dentre eles: sinterização, prensagem isostática a quente, prensagem a quente, trabalho mecânico e, em alguns casos, por combinações desses processos (AGRAWAL; DUBE, 2018). O interesse por este método de produção das ligas com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni é a possibilidade de maior controle da composição química, obtenção de uma microestrutura com grãos refinados e a redução de energia e custos com equipamento, em comparação com os processos convencionais (AGRAWAL; DUBE, 2018).

### 3.2.3 Processamento com rápida solidificação

Este processamento resulta na produção de fitas finas de liga com memória de forma a partir de um processo de rápida solidificação da liga fundida (VILLA, 2015), por um equipamento similar ao apresentado na Figura 3.14. Este exemplo consiste na produção de fitas metálicas, e se dá pela fundição da liga com memória de forma de interesse, neste caso a liga Cu-Al-Ni, em fornos de indução à vácuo. O metal fundido é pressionado, pela ejeção de gás, normalmente argônio, por um pequeno bico. Ao atravessar este bico, o jato da liga fundida entra em contato com uma roda rotativa, que projeta tangencialmente a liga fundida e forma a fita solidificada (AGRAWAL; DUBE, 2018).

A vantagem deste processamento é a produção de baixo custo, sem a necessidade de processos termomecânicos adicionais, requeridos por outras rotas de processamento, ou seja, o produto é obtido diretamente após o processo de solidificação do metal fundido (AGRAWAL; DUBE, 2018). Além disso, este processo também fornece a possibilidade de obtenção de ligas com

memória de forma com microestrutura refinada e homogênea, devido as altas taxas de resfriamento impostas ao metal líquido durante o processo de vazamento da liga fundida (AGRAWAL; DUBE, 2018).

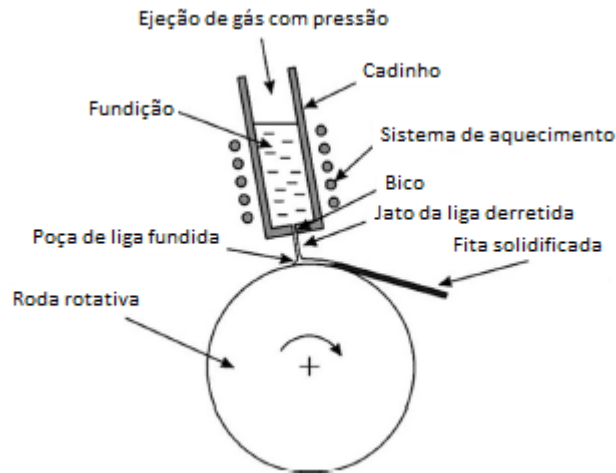


Figura 3.14 – Processamento com rápida solidificação.  
Fonte: Adaptado (AGRAWAL; DUBE, 2018).

#### 3.2.4 Conformação por *Spray*

Neste processamento os metais elementares ou a liga de interesse é fundida em uma câmara de atmosfera inerte e passa por um processo de vazamento por um pequeno bico. Após a passagem por este orifício a liga entra em contato com um jato de gás inerte em alta velocidade que fragmenta o metal líquido em pequenas partículas. Caso seja dado um “tempo de voo” suficiente para essas partículas, elas se tornarão pós metálicos, como requerido em outros processos (AGRAWAL; DUBE, 2018). Entretanto, neste processamento, um substrato é inserido no sistema, de modo a impedir os “longos voos” dessas gotículas e proporcionar o suporte necessário para formação da amostra desejada (CAVA *et al.*, 2014), como mostrado na Figura 3.15. Com o término do vazamento do metal líquido, o processo é finalizado, com a coalescência e solidificação da liga (AGRAWAL; DUBE, 2018).

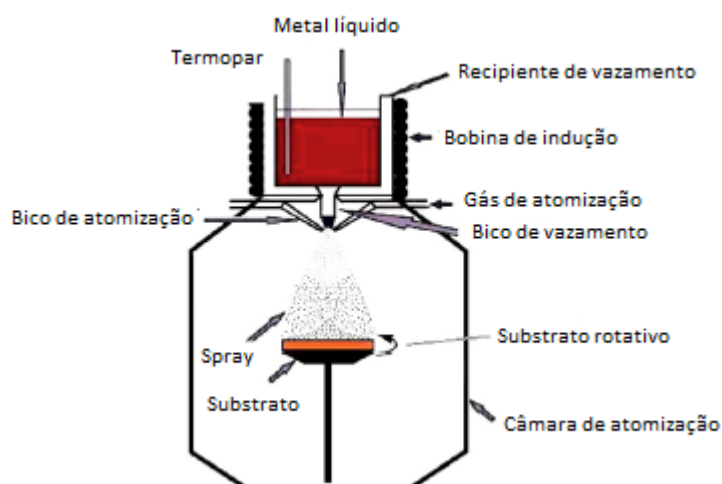


Figura 3.15 – Conformação por *Spray*.  
Fonte: Adaptado (CAVA *et al.*, 2014).

Assim como em outros processos de obtenção das ligas com memória de forma, a conformação por *Spray* necessita de trabalhos mecânicos posteriores para obtenção do produto (AGRAWAL; DUBE, 2018). As vantagens desta rota de produção é a possibilidade de obtenção de uma microestrutura refinada, maior solubilidade sólida, pouca segregação (CAVA *et al.*, 2014), maior controle da composição química da liga, assim como a homogeneidade do produto formado (AGRAWAL; DUBE, 2018). Dentre as desvantagens está a formação de poros na estrutura final da amostra, o que prejudica as propriedades mecânicas da liga com memória de forma (CAVA *et al.*, 2014).

Cava (2014) utilizou esta rota de processamento para a produção da liga com memória de forma Cu-Al-Ni-Mn (% m/v). Os autores fundiram todos os elementos metálicos juntos, a 1200 °C em uma atmosfera de argônio. A liga fundida foi inserida no recipiente de vazamento e passou pelo bico de vazamento sob uma pressão de 0,5 MPa. A liga foi então atomizada pela ejeção de gás nitrogênio. O substrato de deposição, de aço carbono, de 280 mm de diâmetro e velocidade rotacional de 60 rpm, foi posicionado a 300 mm do bico de atomização.

A amostra resultado da deposição da liga fundida é mostrada na Figura 3.16. Por toda a amostra a microestrutura martensítica obtida por Cava *et al.* (2014) foi a monoclinica ( $\beta'$ ). Entretanto, as temperaturas de transformação e o tamanho de grão variaram, sendo menores nas regiões inferiores e maiores nas regiões periféricas.



Figura 3.16 – Liga com memória de forma conformada por *Spray*.  
Fonte: Adaptado (CAVA *et al.*, 2014).

### 3.3 Métodos de deformação plástica severa

O processamento dos materiais metálicos policristalinos por deformação plástica severa (*Severe Plastic Deformation – SPD*) proporciona o refinamento dos grãos e a obtenção de propriedades mecânicas superiores (FIGUEIREDO; LANGDON, 2012). A obsessão por essas características em compostos metálicos a partir de esforços severos tem origem na China antiga (2000 a.C), nas práticas de usinagem em metais (WANG, 2006). A extrusão angular por canais de seção idêntica (*Equal Channel Angular Pressing - ECAP*) e torção sob elevada pressão (*High-Pressure Torsion – HPT*) são exemplos deste tipo de processamento.

#### 3.3.1 *Equal Channel Angular Pressing*

O ECAP é um exemplo de um tratamento mecânico que consiste na passagem de uma amostra de forma quadrada, retangular ou circular em uma matriz, sem alterações significativas nas dimensões. Neste método grandes deformações plásticas são obtidas já com poucas passagens dentro deste molde (LUGO; LLORCA; CABRERA; HORITA, 2008).

O molde ECAP contém dois canais com uma seção transversal igual a um ângulo que pode tipicamente entre  $90^\circ$  e  $135^\circ$  (LUG; LLORCA; CABRERA; HORITA, 2008) e a natureza da deformação inserida a amostra por esta técnica é um cisalhamento simples, que ocorre quando a amostra passa através da matriz, como mostrado na Figura 3.17 (VALIEV; LANGDON, 2006).

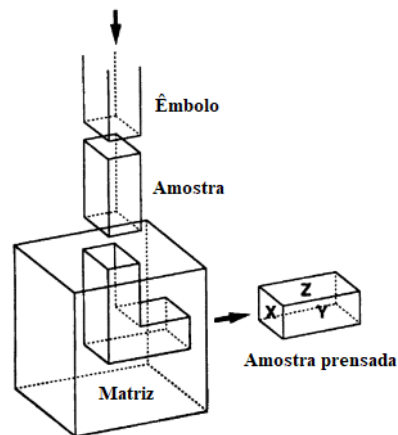


Figura 3.17 - Representação geral do processamento por ECAP.  
 Fonte: Adaptado (VALIEV; LANGDON, 2006).

### 3.3.2 *High-Pressure Torsion*

A origem do método de deformação plástica severa por torção sob elevada pressão é datada de 1943, no artigo publicado por Bridgman “*On torsion Combined with Compression*”. Nele, as conclusões de que a inserção de uma carga compressiva longitudinal, em uma condição em que já há o esforço de torção, possibilita maiores torções - quando comparada à condição sem compressão - e o aumento da resistência do material, forneceu a base dos estudos posteriores sobre este tratamento mecânico (ZHILYAEV; LANGDON, 2008).

O processamento por HPT utiliza, normalmente, amostras no formato de disco fino. De modo geral, o processo consiste na inserção da amostra a ser conformada entre dois suportes. Enquanto o superior aplica a carga compressiva desejada, responsável pela criação do estado hidrostático de tensão (BRIDGMAN, 1935), que proporciona a prevenção de trincas na amostra (FIGUEIREDO; CETLIN; LANGDON, 2011), por não permitir que os átomos se separem facilmente (EDALATI; HORITA, 2016), e é o principal facilitador das altas taxas de deformação plástica, o suporte inferior executa o movimento de rotação (ZHILYAEV; LANGDON, 2008), que é o encarregado por conferir ao material a deformação plástica severa requerida (FIGUEIREDO; CETLIN; LANGDON, 2011), como mostrado na Figura 3.18. É o processo de deformação plástica severa mais eficaz para ligas que apresentam difícil trabalhabilidade (FIGUEIREDO *et al.* 2015), como é o caso das ligas Cu-Al-Ni (MAZZER *et al.*, 2017). Este tratamento mecânico pode ser executado em três equipamentos de diferentes configurações, dependendo da geometria da bigorna e restrições no fluxo lateral do material

(FIGUEIREDO; PEREIRA; AGUILAR *et al.*, 2012): irrestrita, restrita e quase restrita, como mostrado na Figura 3.19:

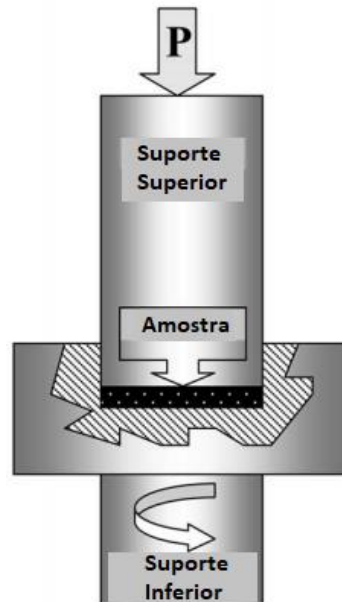


Figura 3.18 – Representação geral do processamento por HPT.  
Fonte: Adaptado (ZHILYAEV *et al.*, 2003).

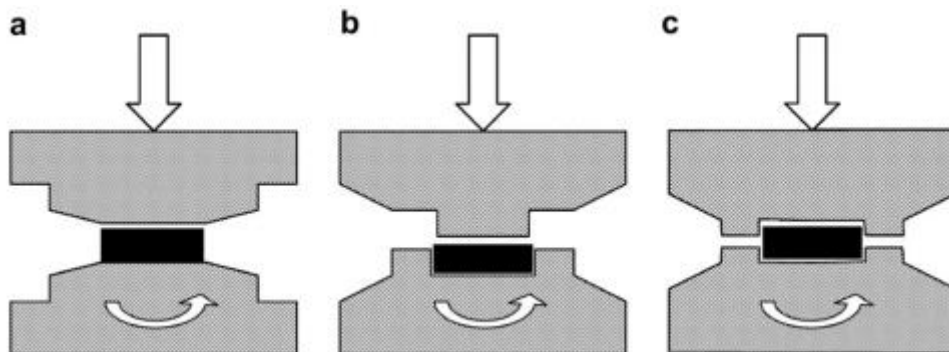


Figura 3.19 – Condições dos equipamentos utilizados para o processamento por HPT: irrestrita (a), restrita (b) e quase restrita (c).

Fonte: (ZHILYAEV; LANGDON, 2008)

Neste trabalho, o equipamento utilizado pertence ao modo quase restrito. Nesta condição, a amostra é inserida em uma cavidade existente na bigorna inferior. Com a aplicação da carga compressiva, as paredes laterais restringem a amostra, mas permitem algum fluxo externo de material entre os dois suportes (ZHILYAEV; LANGDON, 2008; FIGUEIREDO; PEREIRA; AGUILAR *et al.*, 2012), o que permite uma melhor distribuição da pressão sob o disco e também a obtenção de amostras com maiores espessuras (KAMRANI; LEVITAS; FENG, 2017).

A deformação por cisalhamento,  $\gamma$ , gerada neste processamento pela rotação da bigorna inferior, pode ser descrita por (ZHILYAEV; LANGDON, 2008):

$$\gamma = \frac{2\pi r \cdot N}{h} \quad (3.1)$$

Esta equação traduz a deformação cisalhante em um ponto a distância  $r$  do centro do corpo de prova, de espessura inicial  $h$ , que foi processado em um equipamento próprio de HPT com  $N$  voltas. Para comparar esses valores de deformação aos gerados por outros testes mecânicos, a deformação equivalente de *Von Mises* pode então ser calculada por:

$$\varepsilon_{eq} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_{eq} = \frac{2\pi r \cdot N}{h \cdot \sqrt{3}} \quad (3.3)$$

Como resultado deste processo combinado de torção com elevadas pressões é esperado uma microestrutura com altos níveis de descontinuidades e com uma maior área de contornos de grão, o que acarreta uma estrutura refinada e resistente (SAKAI; HORITA; LANGDON, 2005).

### 3.3.3 Ligas com memória de forma a base de Cobre processadas por métodos de deformação plástica severa

As ligas com memória de forma a base de Cobre são utilizadas devido à sua força de recuperação, menor custo de produção, estabilidade térmica e relativa facilidade de processamento. Entretanto, como já dito anteriormente, a susceptibilidade à fratura intergranular restringe, em muitas das vezes, sua aplicabilidade. A redução do tamanho de grão pode ser um importante mecanismo para contornar a fragilidade dessas ligas. Neste contexto, a adição de elementos de liga, utilização de métodos alternativos de conformação e as técnicas de processamento SPD surgem como um importante instrumento para o atingimento dessas características (VAJPAI; DUBE; SHARMA, 2009).

Khereddine *et al.* (2013) avaliou a microestrutura de uma liga de Cu-Ni-Si comercial fundida e laminada a quente a 820 °C e processada por HPT com 0,5, 1, 5 e 10 voltas com 6 GPa de

pressão axial e rotação de 1 rpm. Os resultados evidenciaram que o processamento por deformação plástica severa possibilitou o refino microestrutural com o aumento do número de voltas e, também, em uma mesma amostra, com o aumento do raio.

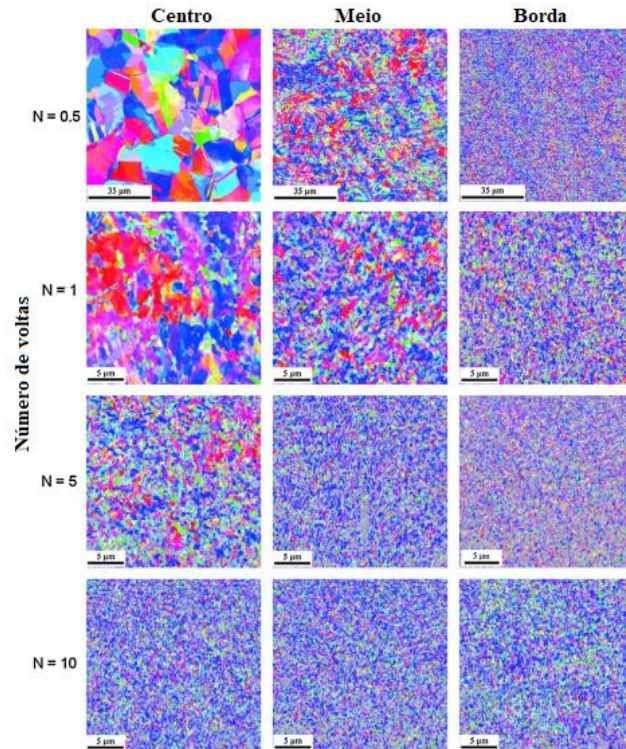


Figura 3.20 – Evolução microestrutural da liga Cu-Ni-Si processada por HPT.  
Fonte: Adaptado (KHEREDDINE *et al.*, 2013).

Lugo, Llorca, Cabrera e Horita (2008), processaram uma amostra recozida de Cobre puro de elevada pureza (99,98% em massa) por ECAP, por HPT e também por uma rota com ECAP + HPT. O processamento por ECAP foi conduzido à temperatura ambiente, com 8 passagens pela matriz, já o processamento por HPT também foi realizado à temperatura ambiente, com 5 voltas e pressão axial de 6 GPa.

Como resultado do processamento por HPT foi obtida uma microestrutura de distribuição bimodal de grãos, com predominância de grãos finos e, também, grãos grossos, livres de discordâncias, como mostrado na Figura 3.21. Os autores sugeriram que este comportamento poderia indicar a ocorrência de recristalização parcial devido ao calor gerado nas amostras pelo processamento por HPT e também pela características do cobre puro, de baixa energia de falha de empilhamento. Wang, Chen, Zhou e Ma (2002), indicaram que a ocorrência de distribuição bimodal, com grãos grossos sem discordância, pode melhorar as propriedades mecânicas de



materiais metálicos, quanto a resistência e ductilidade. Os resultados dos testes de microtração mostraram aumento da resistência ao escoamento, em relação a amostra recozida, por todas as rotas SPD, sendo os melhores resultados obtidos pela amostra processada apenas por HPT.

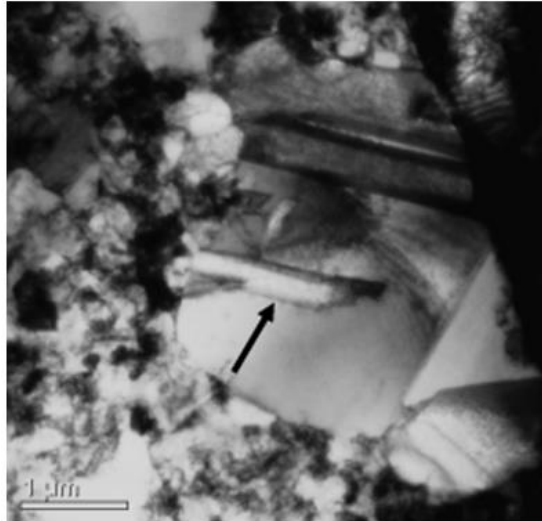


Figura 3.21 – Imagem obtida por TEM de uma amostra processada por HPT com 5 voltas e 6 GPa.  
Fonte: (LUGO; LLORCA; CABRERA; HORITA, 2008).

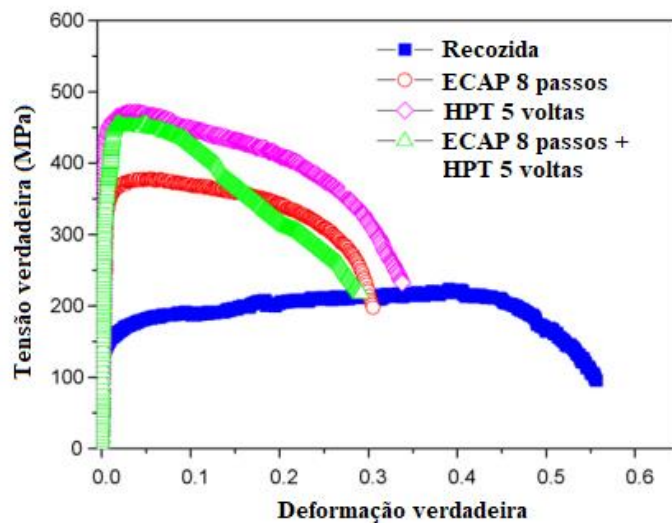


Figura 3.22 – Curva tensão *versus* deformação para as amostras processadas por HPT e ECAP.  
Fonte: Adaptado (LUGO; LLORCA; CABRERA; HORITA, 2008).

Straumal *et al.* (2017) seguiu uma metodologia similar à utilizada neste trabalho para o estudo das ligas com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni. Os autores produziram as ligas por metalurgia do pó, utilizando prensagem isostática a quente, compactação e posterior laminação a quente. O processamento por HPT foi conduzido com 5 GPa de compressão e frequência rotacional de 1 rpm com 5 voltas.

Para a amostra processada por HPT na condição idêntica à deste trabalho, na fase martensítica, foi obtido um padrão de difração com os picos alargados em relação à amostra no estado bruto de fusão, com o aumento da predominância da fase  $\beta'$ , como mostrado na Figura 3.23. Os padrões também indicaram a ocorrência de transformação de fase difusiva conduzida por HPT. Os resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão mostraram que o processamento por HPT provocou um refinamento de grãos e ripas martensíticas auto-acomodadas com dimensões entre 100 e 300 nm.

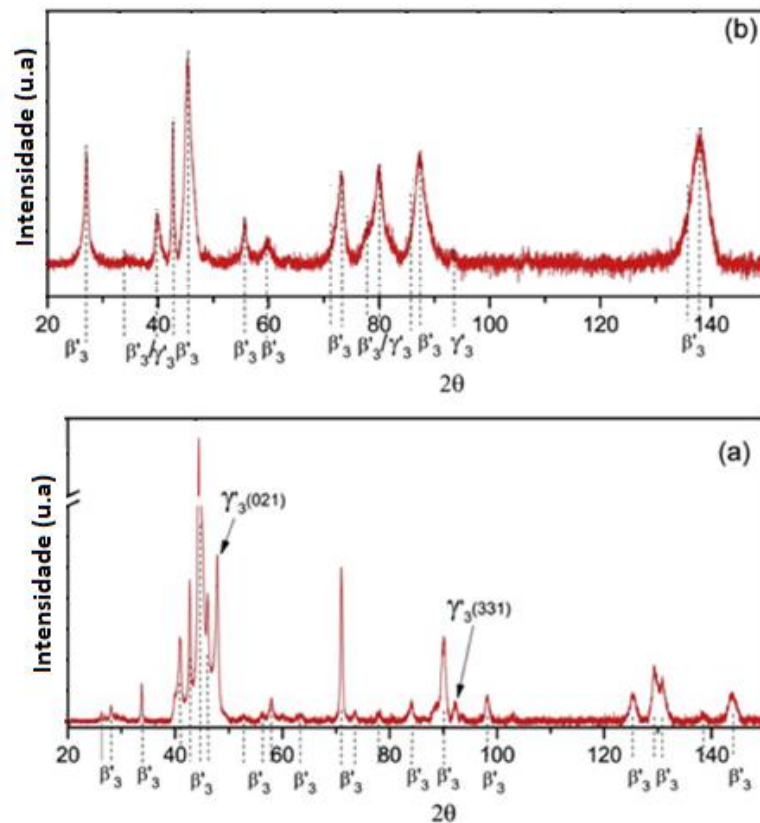


Figura 3.23 – Evolução das fases na liga no estado martensítico: antes (a) e após (b) processamento por HPT.  
 Fonte: Adaptado (STRAUMAL *et al.*, 2017).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Materiais e métodos

A liga utilizada neste trabalho foi recebida no estado bruto de fusão. Ela foi processada pela técnica de conformação por *Spray* no laboratório de fundição do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), com composição real Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb (%massa), aferida por espectroscopia por emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES). Detalhes deste processamento podem ser compreendidos pelo trabalho de Cava (2014), que também utilizou desta técnica de conformação para a produção de uma liga similar. Após a conformação por *Spray*, corpos de prova foram cortados e usinados com dimensões finais de 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura para o processamento por HPT (*High-Pressure Torsion*), que foi realizado em parceria com grupo de pesquisa da Universidade de Southampton, no Reino Unido.

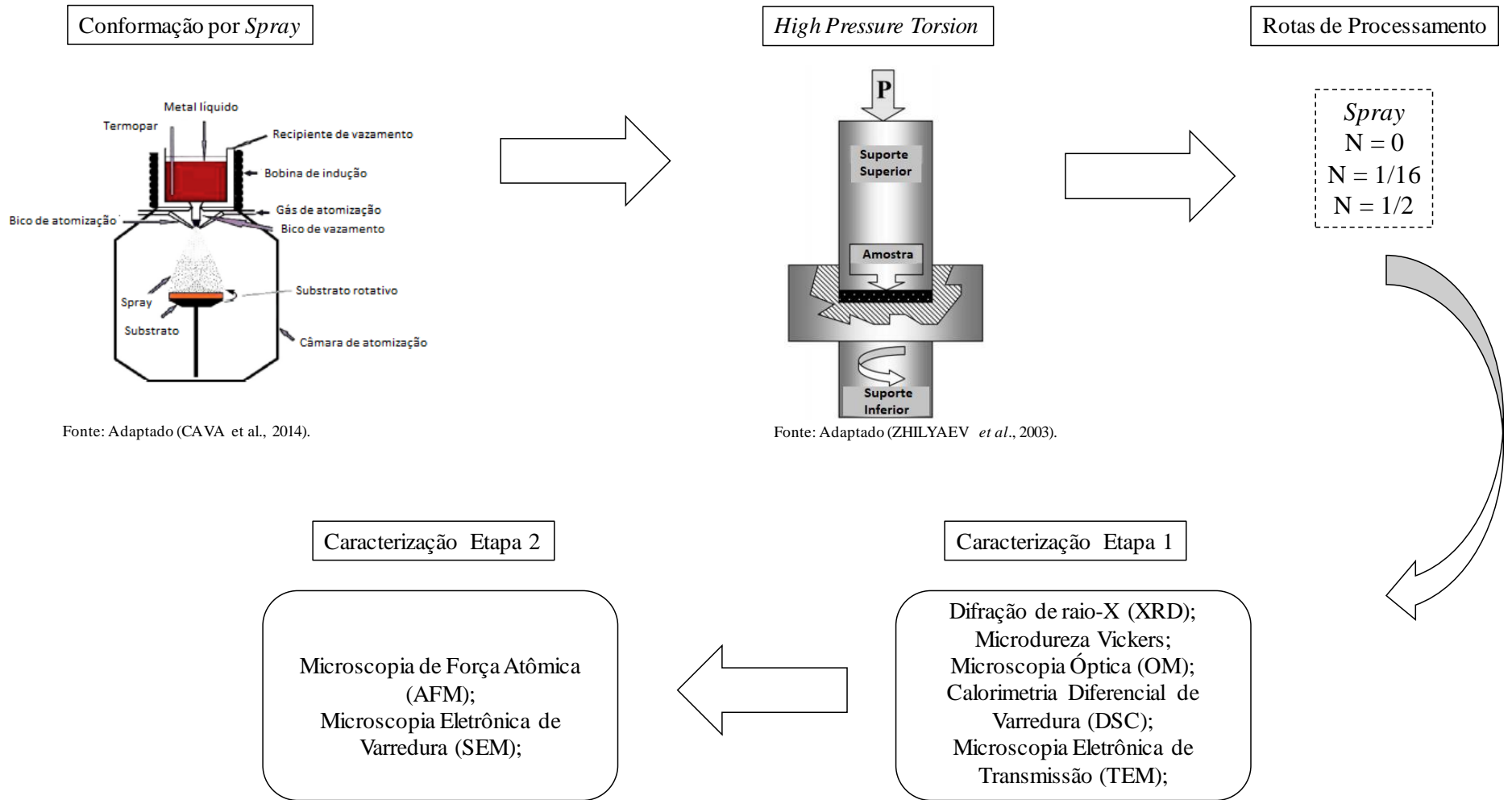
No equipamento específico do processamento por HPT pela condição quase restrita, à temperatura ambiente, a amostra foi inserida num depósito de 10 mm de diâmetro e 1 mm de profundidade localizado no centro do suporte inferior do sistema. Após o fechamento do sistema, com o contato das bigornas inferior e superior, a parte inferior do sistema é rotacionada em relação à parte superior a uma velocidade de rotação de 1 rpm. Esta operação foi conduzida a uma pressão aplicada de 8 GPa, com 0, 1/16 e 1/2 volta. Os níveis baixos de torção foram selecionados com base em trabalhos anteriores que relataram o favorecimento de transformações difusionais em detrimento da transformação martensítica em elevadas revoluções (STRAUMAL *et al.*, 2017).

A Tabela 4.1 apresenta as condições de processamento das amostras analisadas neste trabalho. A Figura 4.1 apresenta, de forma resumida, as etapas que fazem parte do procedimento experimental deste trabalho. A etapa de caracterização pode ser dividida em duas etapas (1 e 2): a primeira, em que se priorizou o entendimento do comportamento mecânico das amostras e a segunda, que objetivou a elucidação do comportamento da propriedade de memória de forma após alterações mecânicas.

Tabela 4.1 – Condições de processamento das amostras deste trabalho.

Amostra	Condição de processamento
Spray	Conformação por <i>Spray</i>
N=0	Conformação por <i>Spray</i> e <i>High Pressure</i> (0 volta)
N=1/16	Conformação por <i>Spray</i> e <i>High Pressure Torsion</i> (1/16 volta)
N=1/2	Conformação por <i>Spray</i> e <i>High Pressure Torsion</i> (1/2 volta)

Em que “*Spray*” corresponde à amostra em seu estado bruto de fusão (apenas conformada por *Spray*); “N = 0” corresponde à amostra conformada por *Spray* e que também foi submetida ao esforço único de compressão de 8 GPa, no equipamento apropriado de HPT; “N = 1/16”, e “N = 1/2” correspondem às amostras que foram conformadas por *Spray* e processadas por HPT com 8 GPa, frequência rotacional de 1 rpm e com 1/16 e 1/2 volta, respectivamente.



Fonte: Adaptado (CAVA et al., 2014).

Fonte: Adaptado (ZHILYAEV et al., 2003).

Figura 4.1 – Metodologia do Procedimento experimental.

#### 4.1.1 Caracterização Etapa 1

A etapa de preparação das amostras deste trabalho seguiu metodologia padrão de metalografia, com lixamento na sequência de lixa: #600, #800, #1200 e polimento na sequência de panos: 9 µm, 3 µm, 1 µm, com pasta de diamante.

##### 4.1.1.1 Difração de Raios-X (XRD)

A análise de XRD é uma técnica amplamente utilizada para a identificação das fases presentes em uma amostra, uma vez que a habilidade dos cristais difratarem raios-X de forma característica permite um estudo preciso da estrutura cristalina dessas fases (EPP, 2016). A difração é essencialmente um fenômeno de espalhamento. Quando raios-X interagem com a nuvem eletrônica de átomos presentes em um cristal, eles sofrem espalhamento. Em um material com arranjo periódico dos átomos dentro da estrutura cristalina, ocorrerá interferências entre esses raios dispersos. Caso essa interferência seja construtiva o fenômeno de difração será observado. A interpretação geométrica do fenômeno de XRD é dada pela Lei de Bragg, apresentada pela equação 4.1.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.1)$$

Onde  $n$  representa um número inteiro de comprimento de onda ( $\lambda$ ),  $d$  a distância interplanar (nm) e  $\theta$  o ângulo de incidência do feixe (graus). Uma vez determinado o padrão de difração da amostra, a identificação das fases presentes é realizada por meio da comparação dos picos de difração com padrões referência presentes em bancos de dados.

Neste trabalho, os padrões de XRD foram obtidos utilizando-se o difratômetro PANalytical (Almelo, Netherlands) Empyrean, no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, com radiação Cu-K $\alpha$ . As medidas foram realizadas com  $2\theta$  variando na faixa de 20 a 80 ° e varredura de 0,02 ° a cada 2 s, em temperatura ambiente.

#### 4.1.1.2 Microdureza Vickers

A Microdureza Vickers consiste em se mensurar a facilidade de se penetrar com um endentador uma superfície, ou seja, em condições iguais de carga e tempo de aplicação de esforço, a amostra que apresentar maior profundidade de endentação será a de menor dureza (CALLISTER, 2008). Nesta análise um endentador piramidal de base quadrada de diamante, com ângulo de  $136^\circ$  entre as faces opostas, é forçado contra a superfície da amostra (SOPRANO, 2007), como mostrado na Figura 4.2, a seguir.

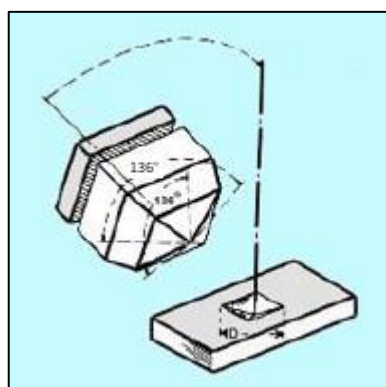


Figura 4.2 – Ilustração do teste de Microdureza Vickers.  
Fonte: Adaptado (SOPRANO, 2007)

Para o cálculo da dureza resultante da endentação impressa na amostra é utilizada a equação 4.2, a seguir.

$$Hv = \frac{F}{A} = (2 \cdot F \cdot \text{sen} \left( \frac{136^\circ}{2} \right)) / (d^2) \quad (4.2)$$

Em que, F é a força aplicada na endentação pela área (A) e d a média das diagonais impressas na amostra.

Neste trabalho as análises de Microdureza Vickers foram realizadas com a utilização do microdurômetro Future Tech FM-700, no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, a temperatura ambiente, com carga de 300 gf e tempo de aplicação de carga de 10 s. As endentações foram realizadas em um dos quadrantes de cada amostra, sendo iniciadas no centro do disco e espaçadas em linha reta, em direção à borda por 0,5 mm. Em média, 10 endentações lineares foram realizadas. Após a finalização desta primeira carreira de

endentação, uma nova sequência de endentações era iniciada, espaçada em 0,5 mm da primeira endentação realizada da sequência anterior, seguindo em direção à borda. A Figura 4.3 apresenta, de forma ilustrativa, apenas para compreensão, a disposição das endentações para o teste de Microdureza Vickers. Os resultados foram plotados em um mapa de microdureza em função da posição de endentação.

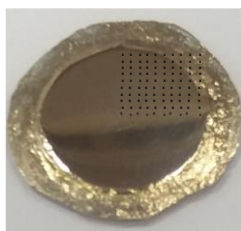


Figura 4.3 - Ilustração das endentações geradas na amostra pelo teste de Microdureza Vickers.

#### 4.1.1.3 Microscopia Óptica (OM)

A microscopia óptica consiste em uma técnica de observação de materiais que obtém imagens com o auxílio de radiações eletromagnéticas, na maior parte das vezes no espectro da luz na faixa do visível, a partir de ampliações, resultantes da combinação de lentes oculares e objetivas, de normalmente 10 a 1500x (ORÉFICE, PEREIRA, MANSUR, 2012). Neste trabalho aumentos de até 200x possibilitaram a medição dos tamanhos de grão das amostras. Esta análise foi realizada no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG no equipamento Leica Microsystems CMS GmbH, modelo DM 2500 M. O ataque químico foi realizado pela imersão da amostra em cloreto férrico, por 2 segundos. Duas regiões de cada amostra foram analisadas, centro e borda, com a utilização de duas imagens diferentes para cada região. A Figura 4.4 apresenta a metodologia utilizada para a medição do tamanho dos grão, chamada de método de intercepto (ABRAMS, 1971). Basicamente, segmentos de tamanhos conhecidos foram inseridos na imagem e foi contabilizado o número de cruzamentos de contornos de grãos com esses segmentos. Após a contagem dos interceptos, o tamanho de grão foi obtido pela divisão da soma dos tamanhos dos segmentos pelo número total de cruzamentos.



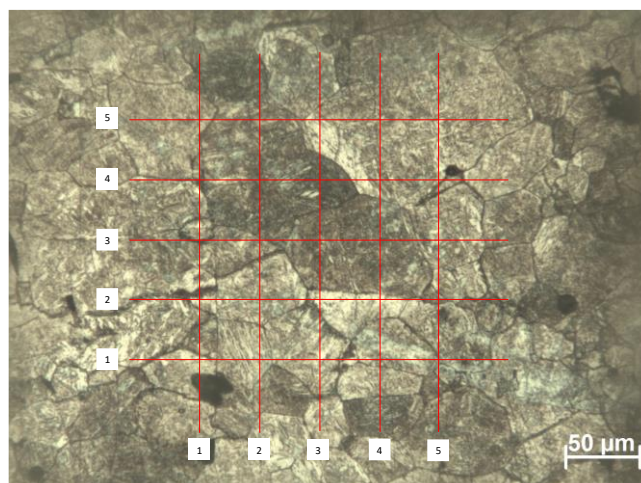


Figura 4.4 – Método do intercepto utilizado para a medição dos tamanhos de grão neste trabalho.

#### 4.1.1.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A principal técnica de análise térmica utilizada para determinar as temperaturas de transformação de fase das ligas com memória de forma e as energias envolvidas nessas transformações é a calorimetria diferencial por varredura. O princípio dessa técnica é baseado na medida da diferença de fluxo de calor entre a substância a ser caracterizada e a utilizada como referência.

Durante o ensaio ambas as amostras são submetidas a aquecimento com taxa controlada, em atmosfera inerte e pressão constante com o objetivo de evitar a influência de reações químicas, como por exemplo a oxidação. No momento em que ocorre alguma transformação de fase na amostra de interesse, maior ou menor quantidade de calor deverá ser fornecida a ela para que sua temperatura seja mantida a mesma da amostra referência (FAIELLA, ANTONUCCI, 2015; KIM, MIYAZAKI, 2018).

Esta técnica foi utilizada neste trabalho para a compreensão das temperaturas críticas de transformação martensítica,  $A_s$  e  $A_f$ . Ela foi realizada apenas para as amostras extremas da rota de processamento (*Spray* e  $N=1/2$ ), para o entendimento do intervalo de temperatura em que se poderia realizar os tratamentos térmicos posteriores com a garantia da transformação completa na fase austenita. Inicialmente, ambas as amostras foram analisadas no departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, no equipamento DSC – NETZSCH modelo 200 F3, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, entretanto não houve captação de transformação de fase

para a amostra  $N=1/2$ . Com isso, uma nova análise foi realizada para esta amostra, desta vez na Escola de Engenharia da UFMG, no Centro de Nanociência Nanotecnologia e Inovação – CeNano<sup>2</sup>I/CEMUCASI/UFMG, no equipamento SDT Q 600, TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As temperaturas de transformação foram obtidas pelo método das tangentes.

#### 4.1.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que possibilita análises morfológicas e estruturais do material, por meio de imagens de alta resolução. Esta resolução obtida com elevadas ampliações é resultado da transmissão de um feixe eletrônico de alta energia. Dentre as características morfológicas e estruturais obtidas por TEM, está o tamanho/distribuição de tamanho, parâmetro de rede e porosidade (ORÉFICE, PEREIRA, MANSUR, 2012).

Os ensaios de TEM foram realizados no Centro de Microscopia da UFMG, para análise da microestrutura formada após o processamento por HPT, nas rotas de processamento  $N=1/16$  e  $N=1/2$ . Foi utilizado o equipamento Tecnai – G2-20-FEI 2006. A preparação da amostra também foi realizada no mesmo local, retirando uma fração da amostra de uma região entre o centro e a borda de cada disco pela técnica de corte por feixes de íons convergentes (FIB – *Focused Ion Beam*), utilizando íons de Ga. Foi utilizado o equipamento Quanta FEG 3D FEI. A Figura 4.5 ilustra as etapas de preparação das amostras por FIB.

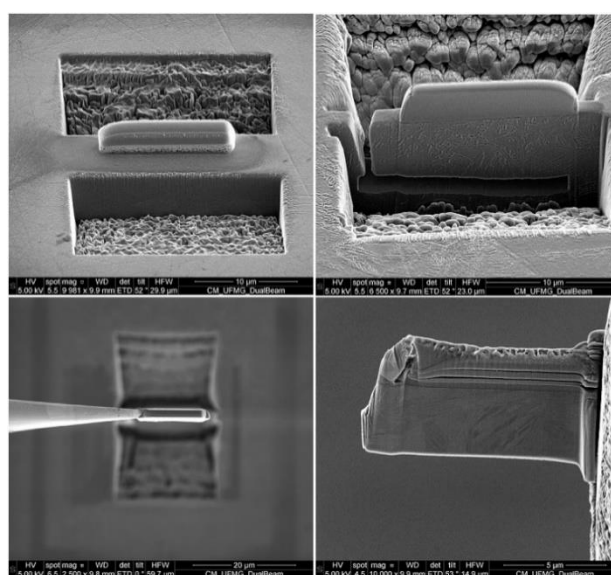


Figura 4.5 – Técnica FIB para preparação das amostras para o ensaio de TEM.

#### 4.1.2 Caracterização Etapa 2

Após a caracterização Etapa 1, as amostras passaram por nova preparação metalográfica convencional, assim como detalhado no item 4.1.1, e foram endentadas novamente para aferição de propriedades funcionais de memória de forma, seguindo metodologia empregada em outros trabalhos (YAO; DONG; LIAW; ZHOU; WANG, 2019; LIU; ZHAO; SUN; YU; CAO, 2005). Em seguida, foram caracterizadas por AFM e SEM e mantidas por 10 minutos em forno elétrico, em uma temperatura de 280 °C, acima de Af, com o intuito de autenitizar as amostras. Por fim, resfriadas em água, à temperatura ambiente. Após o tratamento térmico, as amostras foram novamente analisadas por AFM e SEM para a medição das endentações. A Figura 4.6 apresenta, de forma resumida, a metodologia utilizada nesta etapa do trabalho para a caracterização funcional das amostras.

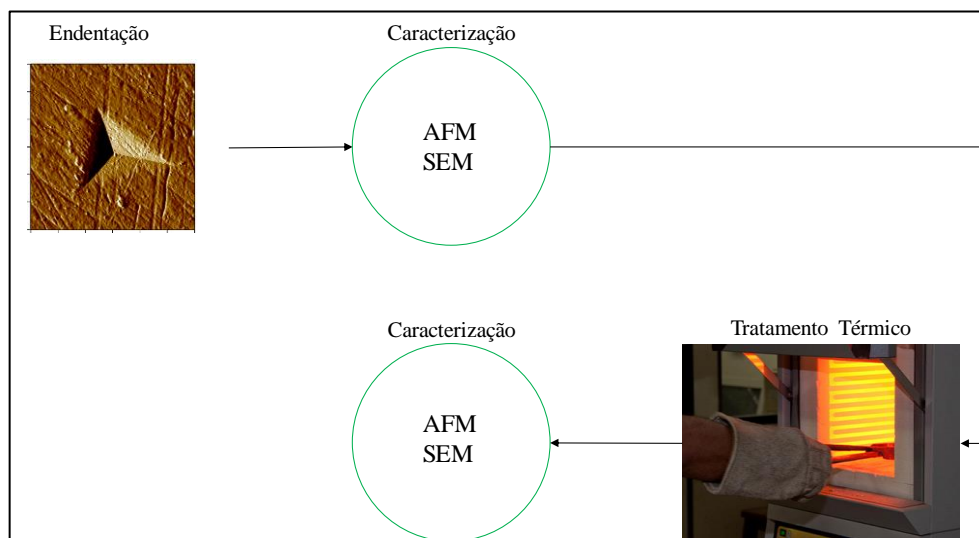


Figura 4.6 – Procedimento experimental caracterização Etapa 2.

##### 4.1.2.1 Endentação

Para as endentações realizadas na caracterização etapa 2 deste trabalho foi utilizado o equipamento *DUH Series Dynamic Ultra Micro Hardness Testers*, que gera endentações no formato piramidal de base triangular. As endentações foram realizadas em temperatura ambiente em 5 posições diferentes em cada amostra, sendo a primeira no centro e as demais, em linha reta, em direção à borda da amostra. As marcações foram espaçadas em 0,8 mm, com profundidade constante estipulada no equipamento de 1 µm, a fim de gerar a mesma quantidade

de deformação nos materiais. A Figura 4.7 apresenta, de forma ilustrativa, apenas para compreensão, a disposição das endentações em cada amostra.

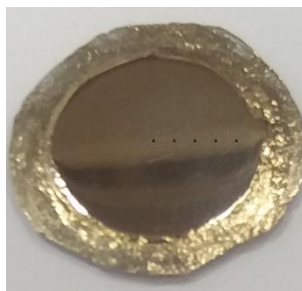


Figura 4.7 - Ilustração das endentações geradas na amostra pelo ultra Microdurômetro.

#### 4.1.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A análise de AFM é uma ferramenta que, a partir da medição de forças de interação do tipo de *Van der Waals*, fornece informações a respeito da superfície da amostra analisada, no que diz respeito a aspectos mecânicos, químicos, elétricos, magnéticos etc. Ela consiste em um sistema de sensores que, após a emissão de um laser sobre um cantilever, que percorre a amostra, sujeito a interações com a superfície do material, capta a variação da intensidade dessa luz desviada neste anteparo, devido a mudanças de altura do cantilever, e a traduz em informações a respeito das forças repulsivas e/ou atrativas cantilever/amostra, sendo capaz, por exemplo, de identificar alterações de fases na superfície do material (JALILI; LAXMINARAYANA, 2004).

Esta técnica pode ser operada em três modos distintos: modo sem contato, modo contato e modo intermitente. A Figura 4.8 apresenta a faixa de atuação desses modos, em um gráfico que relaciona a força de interação interatômica da superfície do cantilever e da amostra, com a distância entre elas (JALILI; LAXMINARAYANA, 2004).

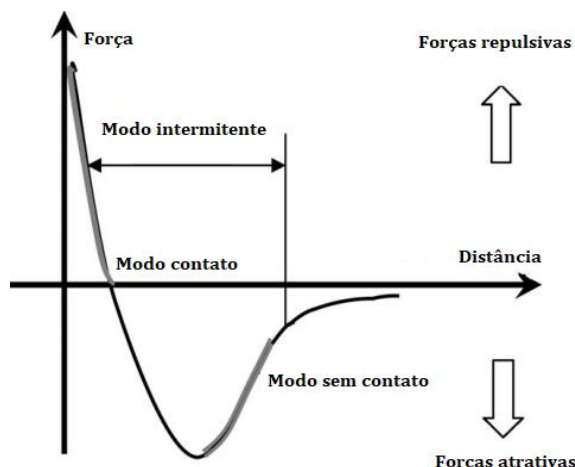


Figura 4.8 – Variação das forças Interatômicas entre o cantilever e a amostra em relação à distância, na faixa de atuação das forças de Van der Waals.

Fonte: Adaptado (JALILI;LAXMINARAYANA, 2004).

Neste trabalho, o modo utilizado foi o contato, o mais indicado para a obtenção de topografia de superfície (JALILI; LAXMINARAYANA, 2004), neste caso, este modo de operação foi utilizado para a medição do formato da profundidade da endentação gerada pelo endentador, antes e após tratamento térmico. Foi utilizado, no Centro de Microscopia da UFMG, o Microscópio de Força Atômica Cypher ES Asylum Research. Para a quantificação da profundidade da endentação foi utilizado o software Gwyddion. Os perfis de profundidade foram traçados de modo a se encontrar, em todas as amostras, o ponto de maior profundidade da endentação gerada.

#### 4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste na incidência de feixes de elétrons, gerados por efeito termiônico, sobre a amostra de interesse e a interpretação dessa interação elétron-amostra por detectores que compõem o sistema desta análise. Dentre as interações possíveis estão aquelas na forma de elétrons (secundários, retro espalhados, transmitidos, difratados, etc.) e de fótons (fotoluminescentes e raios-X) (ORÉFICE, PEREIRA, MANSUR, 2012).

Neste trabalho, para facilitar a interação elétron-material as amostras foram recobertas com filmes finos de carbono. Esta análise foi utilizada para a medição das dimensões da marcação gerada pela endentação, antes e após tratamento térmico. Foi utilizado, no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFMG, o Microscópio Eletrônico por

Varredura FEI, INSPECTTM S50 e no Centro de Microscopia da UFMG, o Microscópio Eletrônico por Varredura JEOL JSM - 6360LV. As imagens foram geradas por meio de feixe de elétrons secundários e retro espalhados com aumento de 10.000 vezes e tensão de 15 a 20 kV. A medição das marcações geradas foi realizada com ferramentas próprias do Microscópio Eletrônico por Varredura FEI, INSPECTTM S50. Para as endentações analisadas no Microscópio Eletrônico por Varredura JEOL JSM - 6360LV, as medições foram realizadas com a utilização do *software* imageJ. É válido destacar que o cruzamento dos resultados das medições por essas duas técnicas apresentou boa concordância.

Os dados obtidos nas duas etapas de caracterização foram então tabelados. O cálculo das recuperações do comprimento da aresta, da profundidade da endentação e do volume da endentação foram realizados da forma apresentada na Tabela 4.2

Tabela 4.2 – Cálculo das recuperações.

Cálculo recuperações (%)		
Comprimento Aresta	Profundidade Endentação	Volume Endentação
$Rec\ Comp. = 100*(1-(A_2/A_1))$	$Rec\ Prof. = 100*(1-(P_2/P_1))$	$Rec\ Vol. = 100*(1-(V_2/V_1))$
A1 - Comprimento aresta antes TT	P1 - Altura endentação antes TT	V1 - Volume endentação antes TT
A2 - Comprimento aresta após TT	P2 - Altura endentação após TT	V2 - Volume endentação após TT

#### 4.1.2.4 Tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFMG, com aquecimento até 280 °C por 10 minutos com posterior resfriamento, em água, a 25 °C.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização Etapa 1 – Microestrutura, dureza e transformação de fases

#### 5.1.1 Difração de raio-X (XRD)

Os difratogramas apresentados na Figura 5.1 evidenciam, para todas as rotas de processamento, a formação da fase Martensítica  $\beta'$ . Apesar das estruturas Martensíticas formadas nas ligas do sistema Cu-Al-Ni poderem apresentar tanto a fase  $\beta'$ , monoclinica, como  $\gamma'$ , ortorrômbica (STRAUMAL *et al.*, 2017; VAJPAI; DUBE; SANGAL, 2013) e possuírem coincidências de picos em algumas faixas de  $2\theta$ , a ausência de picos intensos em  $2\theta$  de  $45,1^\circ$ ,  $59,5^\circ$  e  $79,8^\circ$ , faixas características da fase ortorrômbica, ressalta o domínio da fase  $\beta'$ , como já evidenciado por outros trabalhos com ligas similares (CAVA *et al.*, 2014; MILHORATO; MAZZER, 2019; MAZZER *et al.*, 2017). Esses resultados mostram o benefício de se utilizar baixos níveis de torção neste trabalho, pois, como já relatado por Straumal *et al.* (2017), torções elevadas favorecem a ocorrência de transformações difusionais em detrimento da transformação martensítica, o que pode prejudicar as propriedades funcionais da liga pela formação de outras fases.

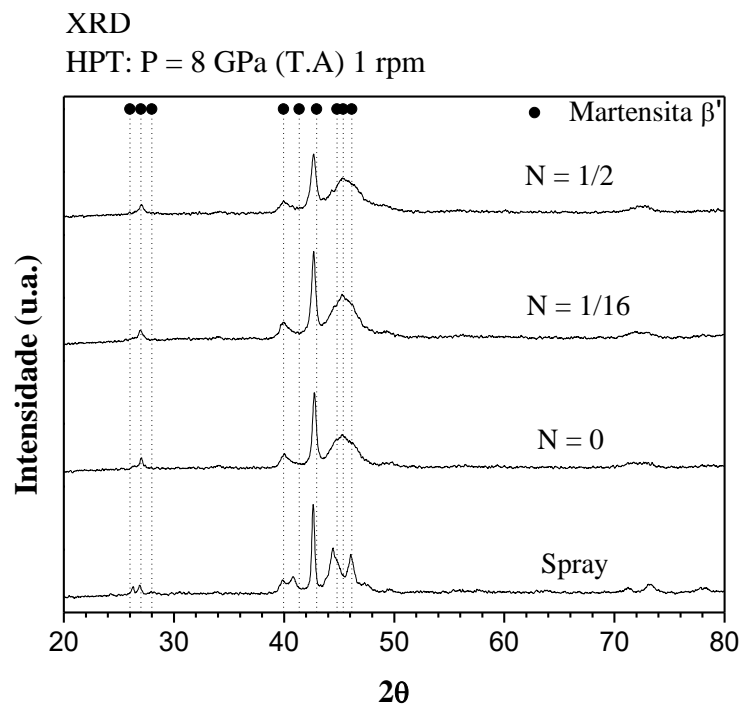


Figura 5.1 - Padrões de Difração de Raio –X nas condições de processamento.

Apesar da formação das mesmas fases nas diferentes rotas de processamento, ao se acompanhar a evolução dos picos dos difratogramas é possível identificar uma tendência de alargamento destes após a realização do HPT. Aspecto correspondente já foi relatado por outros autores com a utilização desta técnica de processamento (FIGUEIREDO *et al.*, 2015; STRAUMAL *et al.*, 2017), como indicativo da deformação plástica e refino microestrutural. Enquanto Straumal *et al.* (2017) reportou alargamentos de picos 2-3°, neste trabalho, as larguras à meia altura do pico mais intenso das amostras *Spray* e  $N = 1/2$  ( $2\theta \sim 43^\circ$ ) são diferentes em 0,20°. Ainda que esses valores sejam distantes, ao se considerar que o alargamento é resultante da deformação plástica imposta e que a revolução utilizada por Straumal *et al.* (2017) (5 voltas) gera, pela equação 3.3, uma deformação equivalente, para um mesmo raio, igualmente superior (10x), pode-se constatar a efetividade do processamento por HPT nas amostras deste trabalho, mesmo que a baixas torções.

#### 5.1.2 Microdureza Vickers

A Figura 5.2 (a), (b), (c) e (d) apresentam a evolução da Microdureza Vickers com a adição da deformação plástica. É possível perceber uma tendência de desaparecimento das regiões azuis, com HV~260, e predomínio das regiões verdes, com HV~300. Além disso, nas amostras  $N = 1/16$  (c) e  $N = 1/2$  (d) ocorre o aparecimento de regiões vermelhas, de maior dureza, com HV~360. O aumento da dureza com o raio é consequência do aumento da deformação equivalente. Como pode ser previsto pela equação 3.3, regiões mais distantes do centro da amostra serão submetidas a maiores deformações e, conseqüentemente, apresentarão maiores durezas (KAWASAKI, 2014; QIAO *et al.*, 2014; SHAHMIR *et al.*, 2016).



Microdureza Vickers: HPT: P = 8 GPa (R.T.) 1 rpm

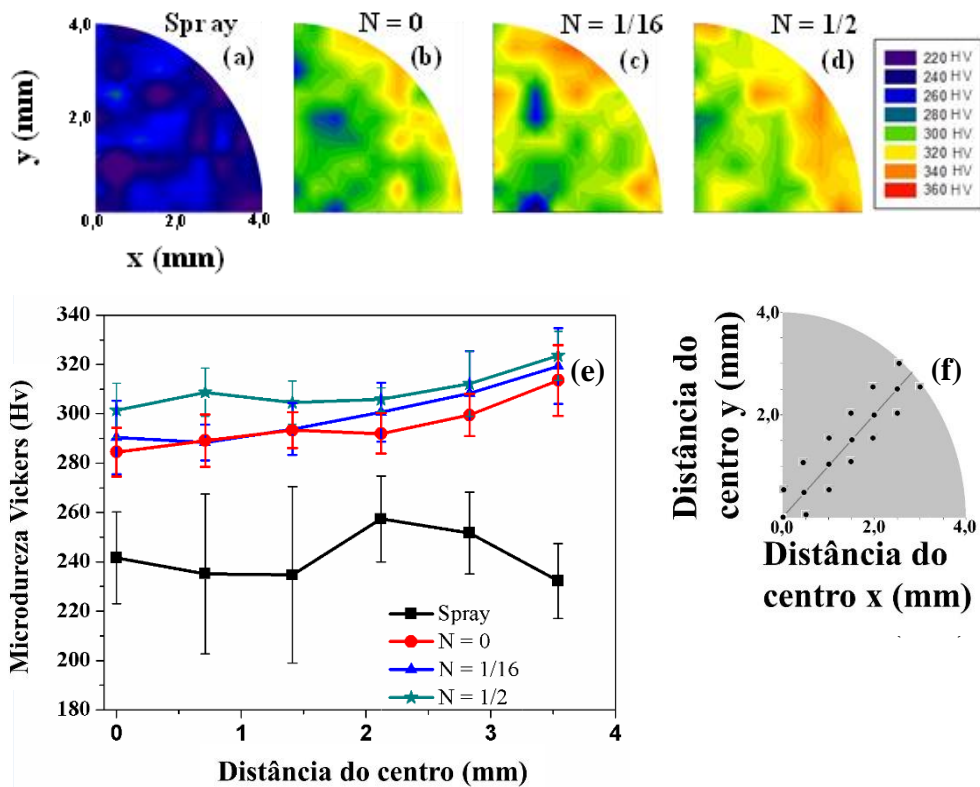


Figura 5.2 - Valores de Microdureza Vickers em função da posição de endentação para: (a) *Spray*, (b)  $N = 0$ , (c)  $N = 1/16$ , (d)  $N = 1/2$ . (e) Valores de Microdureza Vickers versus distância do centro. Em (f) a metodologia para a plotagem do gráfico (e).

A Figura 5.2(e) é uma compilação dos dados obtidos na Figura 5.2(a - d) em um gráfico de Microdureza Vickers versus distância do centro da amostra. As amostras tiveram seus dados retirados da Figura 5.2(a - d) da maneira exemplificada na Figura 5.2(f), sendo cada ponto plotado no gráfico, representativo da média da Microdureza Vickers da endentação sobre a reta e as endentações imediatamente adjacentes.

Pelas curvas apresentadas na Figura 5.2(e) é possível perceber, em relação à média de Microdureza Vickers apresentada pela amostra *Spray* (242 HV), um aumento máximo na Microdureza Vickers próximo a 29% ao se adicionar apenas o esforço de compressão ( $N = 0$ ). Já para as amostras com os esforços combinados de pressão e torção, o aumento máximo foi de 32 e 34% para as rotas  $N = 1/16$  e  $N = 1/2$ , respectivamente. Apesar dos bons incrementos obtidos para a Microdureza Vickers após a deformação plástica, Qader *et al.* (2019) por metalurgia do pó e Ivanić *et al.* (2017) por fundição, produziram ligas com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni com durezas no estado bruto de fusão de 325 HV<sub>0,1</sub> e 305 HV<sub>10</sub>,

respectivamente. Estes resultados parecem evidenciar a influência negativa da formação de poros, associada a conformação por *Spray*, nas propriedades mecânicas da liga (CAVA *et al.*, 2014).

Além disso, as curvas referentes às amostras  $N = 0$ ,  $N = 1/16$  e  $N = 1/2$  apresentadas na Figura 5.2(e) confirmam a suave tendência, perceptível também na Figura 5.2(b – d), de crescimento da Microdureza Vickers do centro para a borda da amostra. Conforme já relatado na literatura (ZHILYAEV; LANGDON, 2008; KAWASAKI *et al.*, 2014; SHAHMIR *et al.*, 2016), as baixas torções praticadas favorecem essa tendência, que pode ter sido mitigada pela maior pressão hidrostática empregada (8 GPa) (ZHILYAEV; LANGDON, 2008; KAWASAKI *et al.*, 2014) e pela presença de poros na amostra bruta de fusão, que com pouca deformação, sofreu densificação da microestrutura (DITTA *et al.*, 2019) e aumentou sua dureza por todo o disco.

O aumento da dureza com o aumento da deformação equivalente para este tipo de material pode vir de fenômenos originados na movimentação de discordâncias e de fenômenos relacionados à interação e movimentação de maclas, já que o material bruto de fusão é composto por martensitas macladas auto-acomodadas. Esse fato será mais bem esclarecido nas análises posteriores.

### 5.1.3 Microscopia óptica (OM)

A Figura 5.3 e a Figura 5.4 mostram a evolução dos poros nas regiões central e borda, respectivamente, nas amostras deste trabalho, enquanto a Figura 5.5, Figura 5.6, Figura 5.7 e Figura 5.8 apresentam as imagens utilizadas para a medição do tamanho de grão, no centro e na borda, pelo método do intercepto, das amostras *Spray*,  $N=0$ ,  $N=1/16$  e  $N=1/2$ , respectivamente.

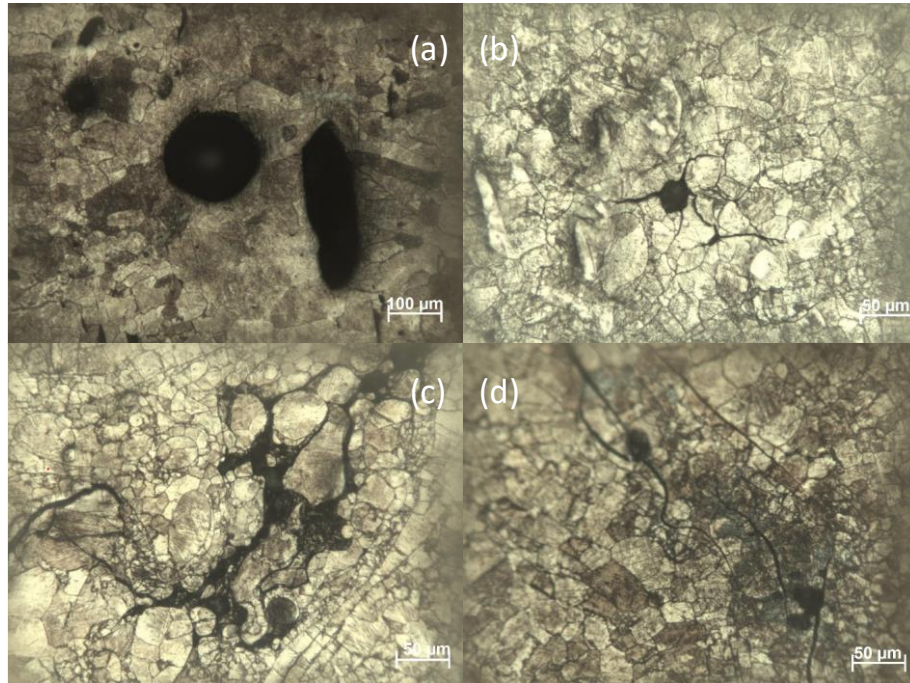


Figura 5.3 – Presença de poros na região central das amostras *Spray* (a), N=0 (b), N=1/16 (c) e N=1/2 (d).  
Atenção para as escalas.

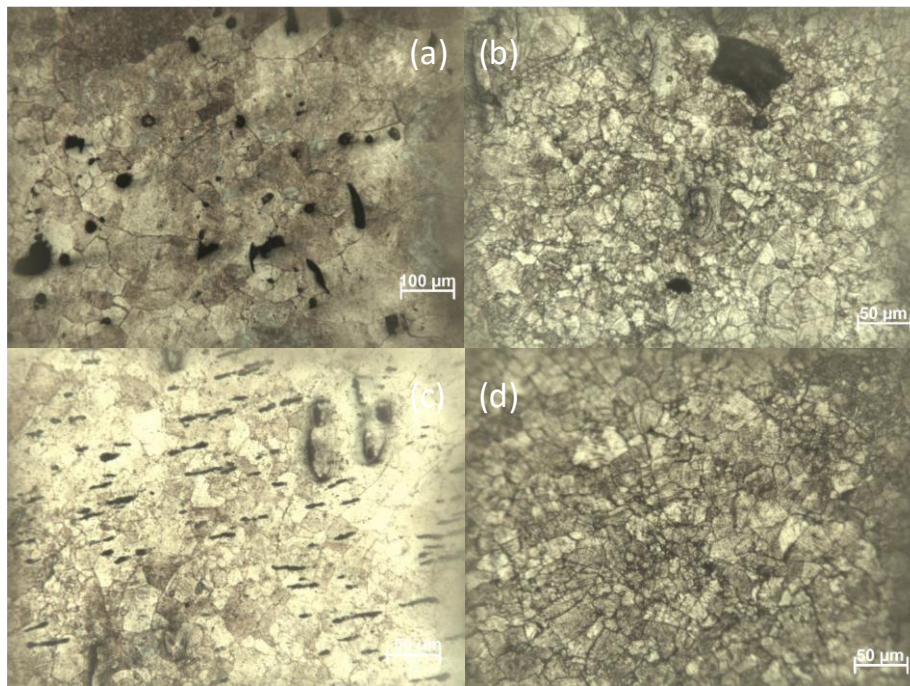


Figura 5.4 – Presença de poros na região de borda das amostras *Spray* (a), N=0 (b), N=1/16 (c) e N=1/2 (d).

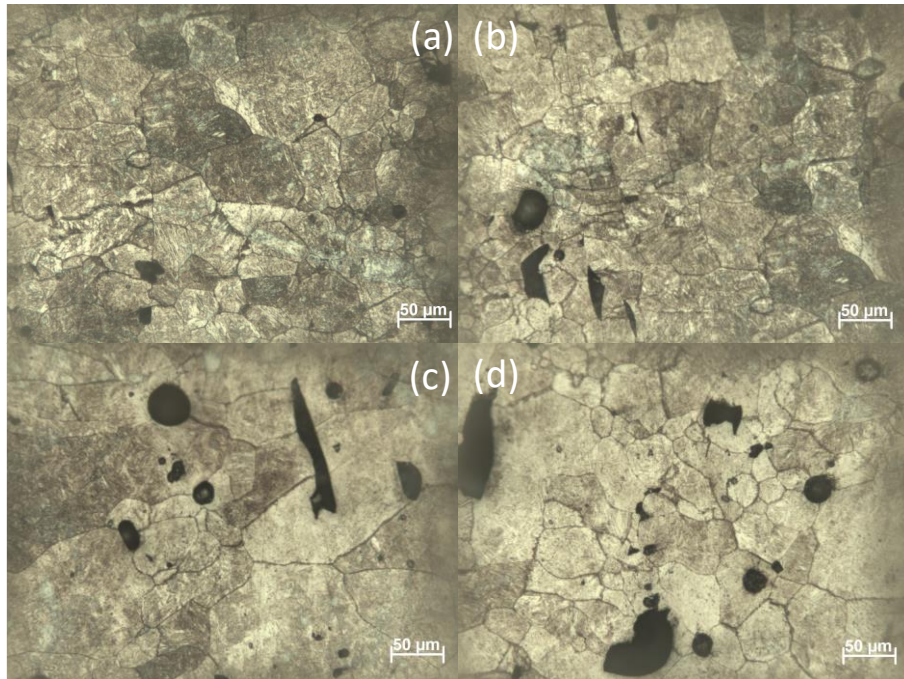


Figura 5.5 – Análise de Microscopia Óptica. *Spray*. Região central ((a) e (b)) e região da borda ((c) e (d)).

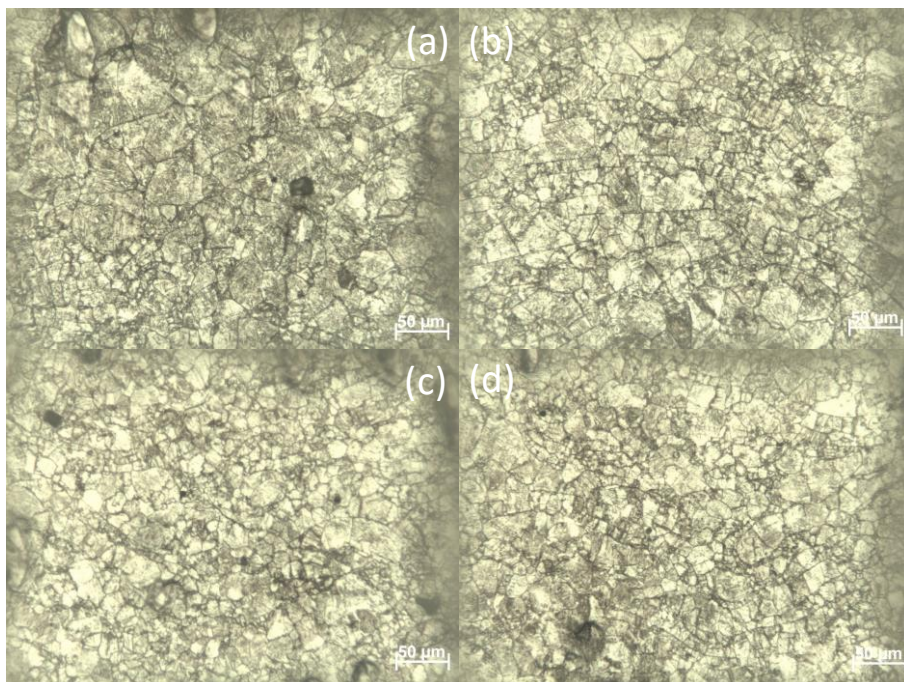


Figura 5.6 – Análise de Microscopia Óptica. *N=0*. Região central ((a) e (b)) e região da borda ((c) e (d)).

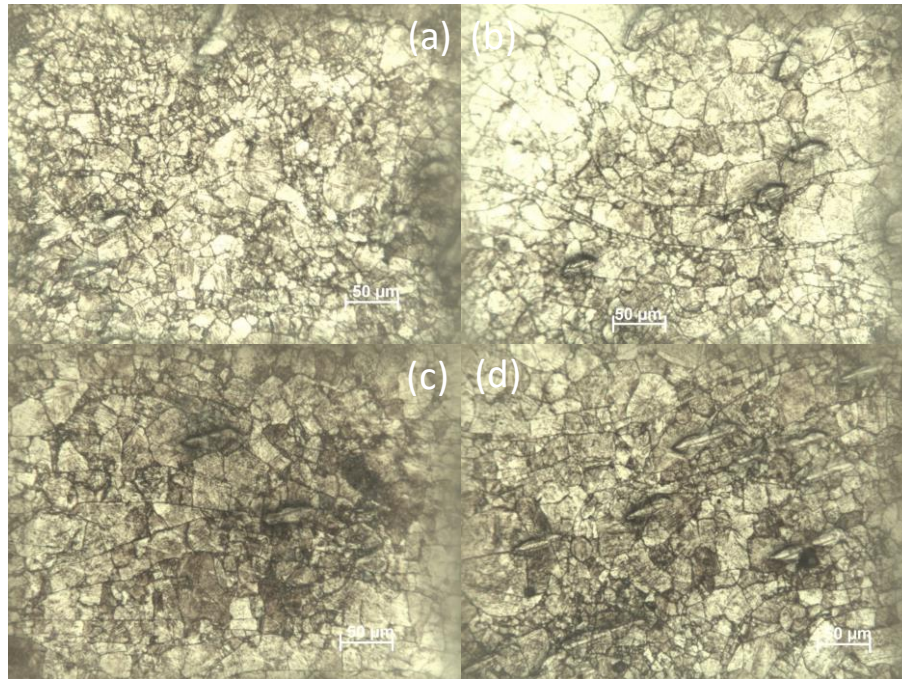


Figura 5.7 – Análise de Microscopia Óptica. N=1/16. Região central ((a) e (b)) e região da borda ((c) e (d)).

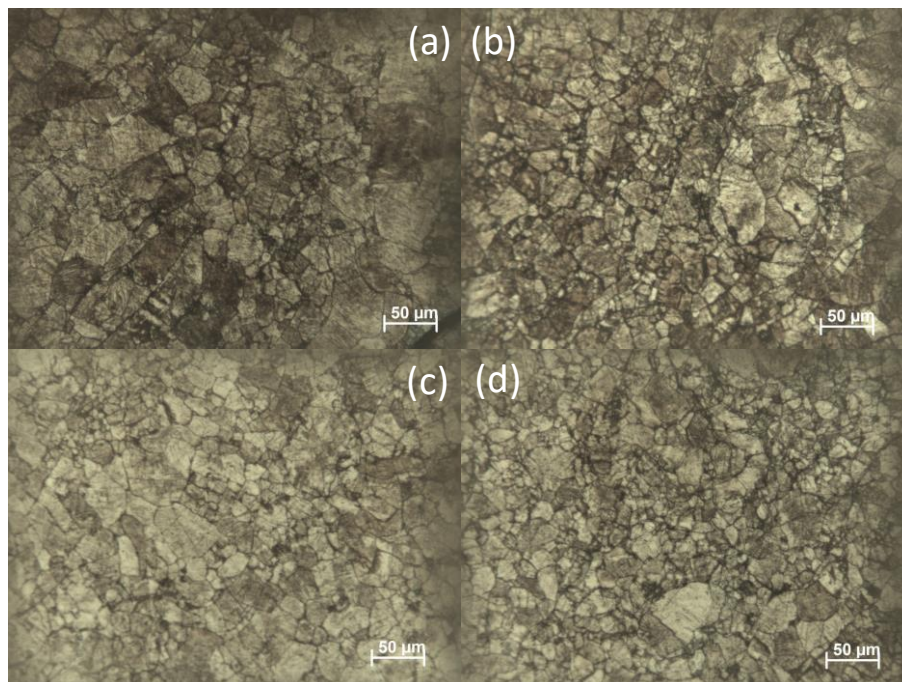


Figura 5.8 – Análise de Microscopia Óptica. N=1/2. Região central ((a) e (b)) e região da borda ((c) e (d)).

As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 reafirmam a característica porosa das amostras produzidas pelo método *Spray* e, assim como reportado por Afonso (2017), as micrografias apresentadas tanto na região central (Figura 5.3 (b, c, d)) quanto nas regiões mais próximas à borda (Figura 5.4 (b, c, d)), parecem demonstrar redução da porosidade, devido a deformação plástica severa aplicada à liga pelo HPT. Além disso, esses resultados podem sustentar o comportamento sugerido

anteriormente, de aumento da uniformidade da Microdureza Vickers pelo disco devido à densificação das amostras (VALIEV; ISLAMGALIEV; ALEXANDROV, 2000).

A Tabela 5.1 apresenta a variação do tamanho de grão das amostras deste trabalho. Esses resultados também são apresentados na Figura 5.9.

Tabela 5.1 – Medição do tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ ) das amostras antes e após HPT.

Resumo Resultados microscopia óptica - Medição dos Tamanhos de grão				
Amostra	Seção	Região	Tamanho de grão médio ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )
Spray	Superficial	Centro	31,5	4,4
		Borda	39,7	12,8
N=0	Superficial	Centro	14,5	4,4
		Borda	9,3	1,2
N=1/16	Superficial	Centro	13,2	4,6
		Borda	12,4	2,1
N=1/2	Superficial	Centro	13,3	2,0
		Borda	11,1	2,2

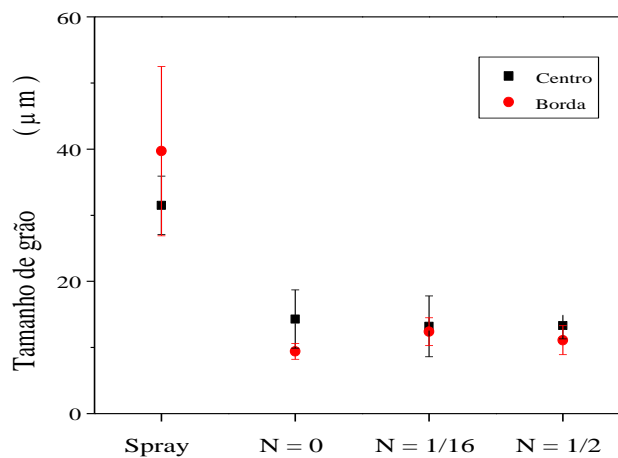


Figura 5.9 – Variação do tamanho de grão na superfície das amostras deste trabalho.

Esses resultados consolidam a conformação por *Spray* como um método gerador de microestrutura mais refinada e equiaxial para as ligas com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni, uma vez que os tamanhos de grão habituais para a rota convencional de fundição para essas ligas são de 1 mm (AGRAWAL; DUBE, 2018). As reduções no tamanho de grão apresentados pelas amostra N=0, N=1/16 e N=1/2, em relação à amostra *Spray*, mostram a eficácia do processamento por HPT no refino microestrutural mesmo a baixas torções. Além

disso, a comprovação da redução do tamanho de grão também suporta os resultados encontrados nas análises de difração de raio-X e Microdureza Vickers.

Straumal *et al.* (2017) também utilizou o processamento por HPT em ligas de memória de forma do sistema Cu-Al-Ni. Eles utilizaram a metalurgia do pó como método de produção dessa liga e, assim como neste trabalho, obtiveram tamanhos de grão entre 20 e 50  $\mu\text{m}$  para a amostra bruta de fusão. Entretanto, após o processamento por HPT os grãos reduziram para a faixa de tamanho entre 100 e 300 nm, valores 100 vezes menores aos obtidos neste trabalho, principalmente, devido aos maiores níveis de torção utilizados por eles.

No presente trabalho, os grãos foram refinados já na amostra somente prensada (N=0), mesmo sem uma deformação plástica considerável por deslizamento. Os mecanismos de deformação das amostras deste trabalho não são explícitos, pois como o Cu é um elemento com baixa energia de falha de empilhamento (PANG *et al.*, 2015), a movimentação de discordâncias é limitada para a formação de contornos de alto ângulo através da formação de células de discordância (AN; LIN; WU; ZHANG; FIGUEIREDO; GAO; LANGDON, 2011). Um outro ponto a ser destacado, é que em uma estrutura monoclinica, os sistemas de deslizamento são reduzidos, sendo assim facilitados mecanismos de criação e movimentação/reorientação de maclas. Com isso, a possibilidade de mecanismos de refino nesse material é uma questão aberta. Com as análises de microscopia de eletrônica de transmissão (TEM) e dos teste de recuperação nos tópicos seguintes, podemos ter uma melhor explicação destes fenômenos.

#### 5.1.4 Análise das transformações de fase por DSC

A Figura 5.10 e Figura 5.11 apresentam os resultados das análises de DSC para as amostras *Spray* e N=1/2, respectivamente. O pico (a), relatado em ambas análises, é característico da transformação martensítica reversa. Esse pico está relacionado com a transformação da fase martensita em austenita, metaestáveis (ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008). Para a amostra *Spray*, este pico apresenta características similares ao obtido por outros autores, com ligas com memória de forma similares (ABBASCHIAN; REED-HILL, 2008; HUSSAIN; PANDEY; DASGUPTA, 2019). Além disso, a existência de picos únicos de transformação pode ser uma confirmação dos resultados obtidos nas análises de XRD, já que este comportamento pode indicar formação de fases martensíticas únicas, neste caso,  $\beta'$  (MAZZER *et al.*, 2017).

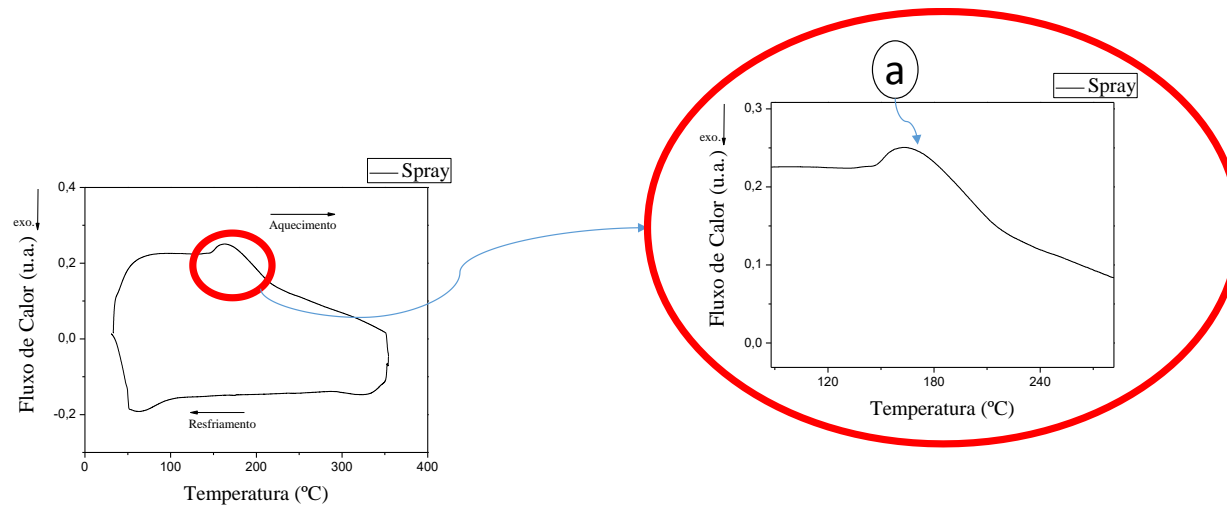


Figura 5.10 – Análise DSC – Amostra *Spray*.

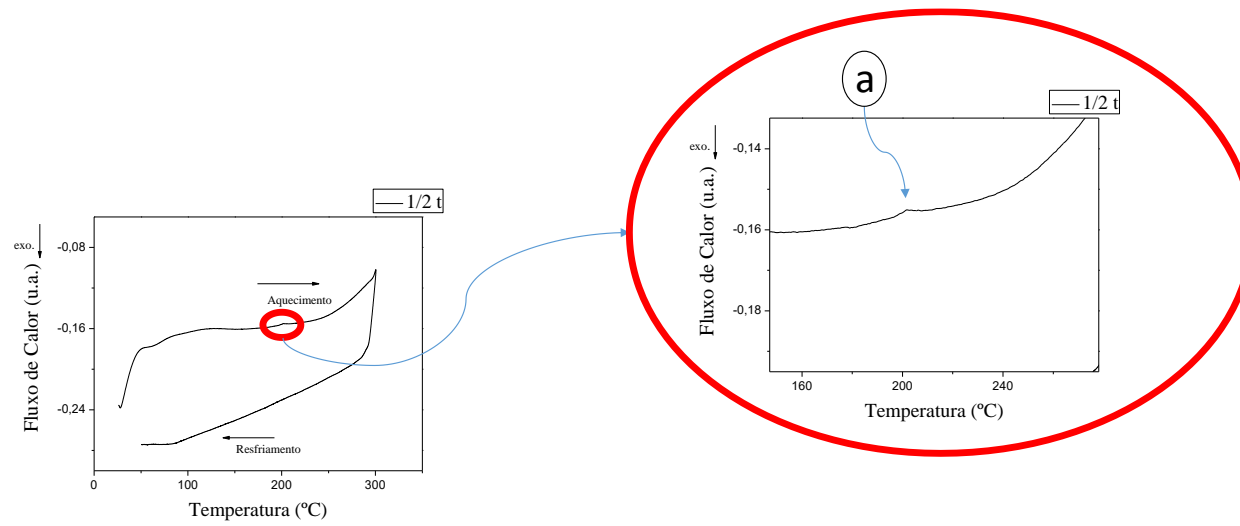


Figura 5.11 – Análise DSC – Amostra N=1/2.



A Tabela 5.2 apresenta as temperaturas de início (As) e fim (Af) da transformação martensítica reversa para as amostras *Spray* e N=1/2.

Tabela 5.2 – Resultado das análises de DSC.

Amostra	Temperaturas de Transformação (°C)	
	As	Af
<i>Spray</i>	135,7±7,545	225,2±4,128
N = 1/2	183,3±1,560	222,3±2,382

É possível perceber um aumento de 35% na temperatura de início da transformação martensítica da amostra N=1/2 em relação à *Spray*, e uma diminuição da porção de martensita transformada. Estas alterações podem estar relacionadas com a adição de defeitos na microestrutura, causados pelo processamento por deformação plástica severa (TSUCHIYA *et al.*, 2006), como já relatado por Straumal *et al.* (2017) ao processar uma liga similar também por HPT. Entretanto, diferentemente do que é percebido nesses trabalhos, a amostra N=1/2 não apresenta crescimento da temperatura de fim da transformação martensítica (Af), permanecendo na mesma faixa obtida para a amostra *Spray*.

Uchil (2002), realizou análises de DSC em ligas de NiTi em diferentes níveis de deformação e descreveu como fatores importantes para a recuperação da forma após a deformação: a pequena largura térmica e o baixo nível de energia para transformação. A partir disso, é possível perceber que os resultados obtidos neste trabalho podem indicar melhoria na propriedade de memória de forma da amostra N=1/2 em relação à amostra *Spray*, visto a redução da energia de transformação e o encurtamento do pico de transformação.

#### 5.1.5 Análise da microestrutura por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de campo claro obtidas no TEM, retiradas da região central da amostra, apresentadas na Figura 5.12, mostram a formação de martensitas auto-acomodadas (MILHORATO; MAZZER, 2019), que são indicativos da permanência do efeito de memória de forma (MALLIK; SAMPATH, 2008), e interação dessas maclas na amostra mais deformada. As amostras N = 1/16 e N = 1/2 apresentaram ripas de martensita de tamanho 100 nm (Figura

5.12(a-d)). Milhorato e Mazzer (2019), ao caracterizar a microestrutura de uma liga similar, no seu estado bruto de fusão, igualmente conformada por *Spray*, encontraram ripas de martensita também na ordem de 100 nm, ou seja, apesar da redução do tamanho de grão, suportado pelas análises de XRD, Microdureza Vickers e Microscopia Óptica, possivelmente, o baixo nível de deformação plástica acrescentados às amostras ao se torcionarem por 1/16 e 1/2 volta não foi suficiente para reduzir as ripas de martensita. É válido destacar, ainda, os benefícios agregados à liga deste trabalho pela conformação por *Spray*: Straumal *et al* (2017), por exemplo, utilizou o método de fabricação de metalurgia do pó e, apesar de obter reduções de ripas de martensita centenas de vezes maior que a obtida neste trabalho, o resultado, mesmo após um processamento por HPT com maiores deformações (5 voltas), foram ripas martensíticas de largura na ordem de 100 nm, valor idêntico ao obtido neste trabalho, mesmo a baixos níveis de deformação (1/16 e 1/2 volta). Este resultado coloca a rota *Spray* + HPT como alternativa promissora para se alcançar melhores propriedades mecânicas para as ligas policristalinas de Cu-Al-Ni.

Nos anexos das figuras 5.12 (a) e (c) é possível ver os padrões de difração de elétrons por área selecionada (SAED) da microestrutura de campo claro referente à micrografia em questão. Apesar de o intuito não ser identificar as fases formadas e nem o eixo de zona às quais as análises foram feitas, existem indicativos claros, apesar de qualitativos, da presença de falhas em empilhamento na figura 5.12 (a), visto pelos estriamentos dos pontos de difração. Na figura 5.12 (c), observa-se pontos duplicados, indicando diferentes orientações das maclas (WU; SONG; NI; WANG; LIU; LIU; LIAO, 2017).

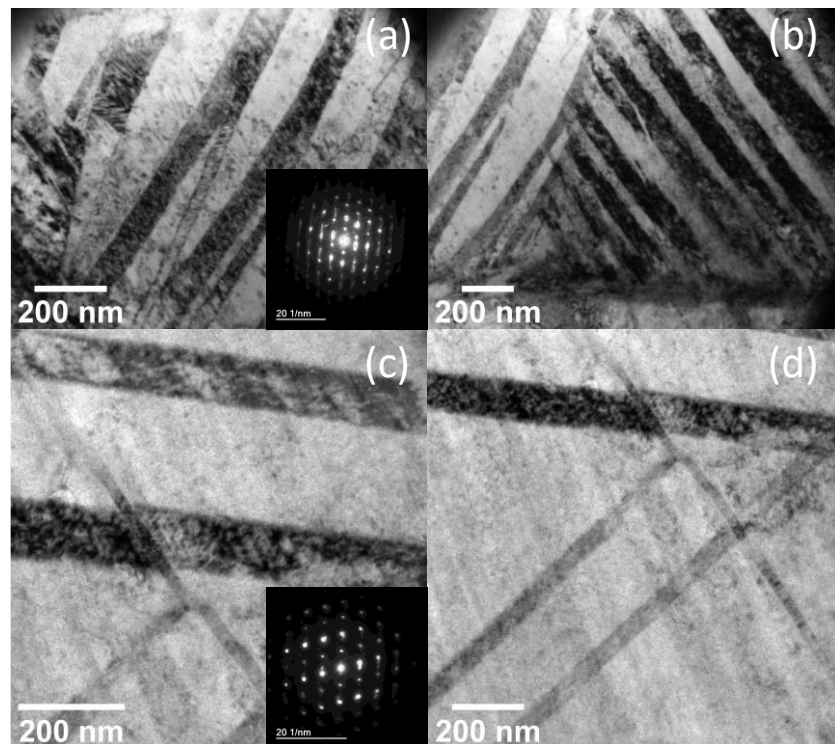


Figura 5.12 - Imagens de Microscopia eletrônica de Transmissão nas condições de processamento (a) e (b)  $N = 1/16$  e (c) e (d)  $N = 1/2$ .

## 5.2 Caracterização Etapa 2 – Medidas de recuperação da forma

Os resultados apresentados na Etapa 1 evidenciaram a obtenção de uma microestrutura refinada, após o processamento por HPT, pelo aumento da dureza e redução do tamanho de grão. Aliado ao melhoramento da propriedade mecânica, foi demonstrado também, pela análise de DSC, a conservação das transformações de fase e, acima de tudo, pelas análises de XRD e TEM, a formação de uma microestrutura predominantemente martensítica  $\beta'$ , com maclas típicas de transformações auto-acomodadas. A partir desses resultados a investigação e quantificação do comportamento funcional dessas amostras, que será apresentado nos parágrafos a seguir, mostrou-se essencial para a finalização do trabalho, visto que, até este ponto, há indícios que o melhoramento mecânico foi obtido de forma concomitante às características determinantes das propriedades funcionais das ligas com memória de forma.

### 5.2.1 Análise das endentações por Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os resultados das análises de AFM, por serem numerosos, estão apresentados no APÊNDICE A deste trabalho. A Figura 5.13 e Figura 5.14 apresentam os resultados obtidos para a posição

de endentação número 4 da amostra *Spray*, antes e após o tratamento térmico, respectivamente. Elas ilustram a metodologia utilizada para a exposição dos resultados obtidos nas análises de AFM.

É interessante observar que a profundidade inicial e o perfil das endentações foram modificados depois do tratamento térmico. Através destas análises, foi possível medir a profundidade da endentação, identificadas em tabelas anexas às figuras.

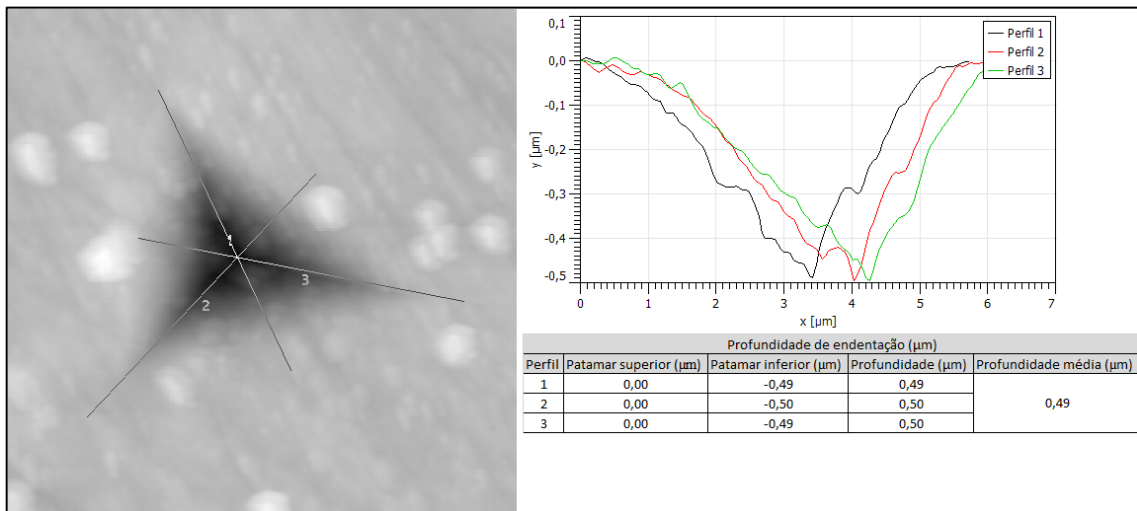


Figura 5.13 - Análise AFM. *Spray*. Posição 04 (antes TT).

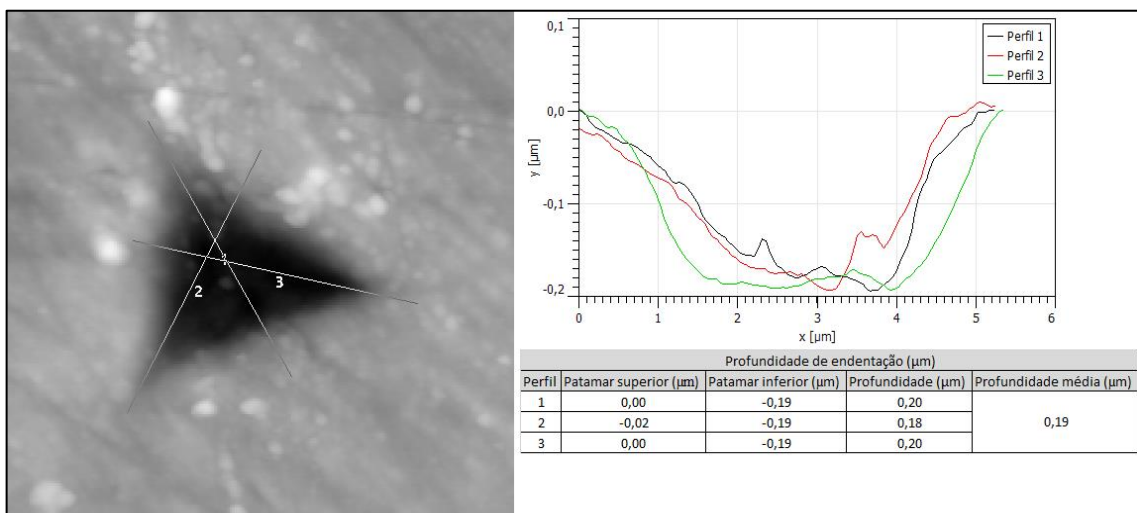


Figura 5.14 - Análise AFM. *Spray*. Posição 04 (após TT).

### 5.2.2 Análise das endentações por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Assim como para os resultados das análises de AFM, os resultados das análises de SEM estão apresentados no APÊNDICE B deste trabalho. A Figura 5.15 apresenta o resultado obtido para a posição de endentação número 5 da amostra N=0, antes e após o tratamento térmico. Ela ilustra a metodologia utilizada para a exposição dos resultados obtidos nas análises de SEM.

Através destas análises, foi possível medir o comprimento das arestas da endentação, identificadas em tabelas anexas às figuras.

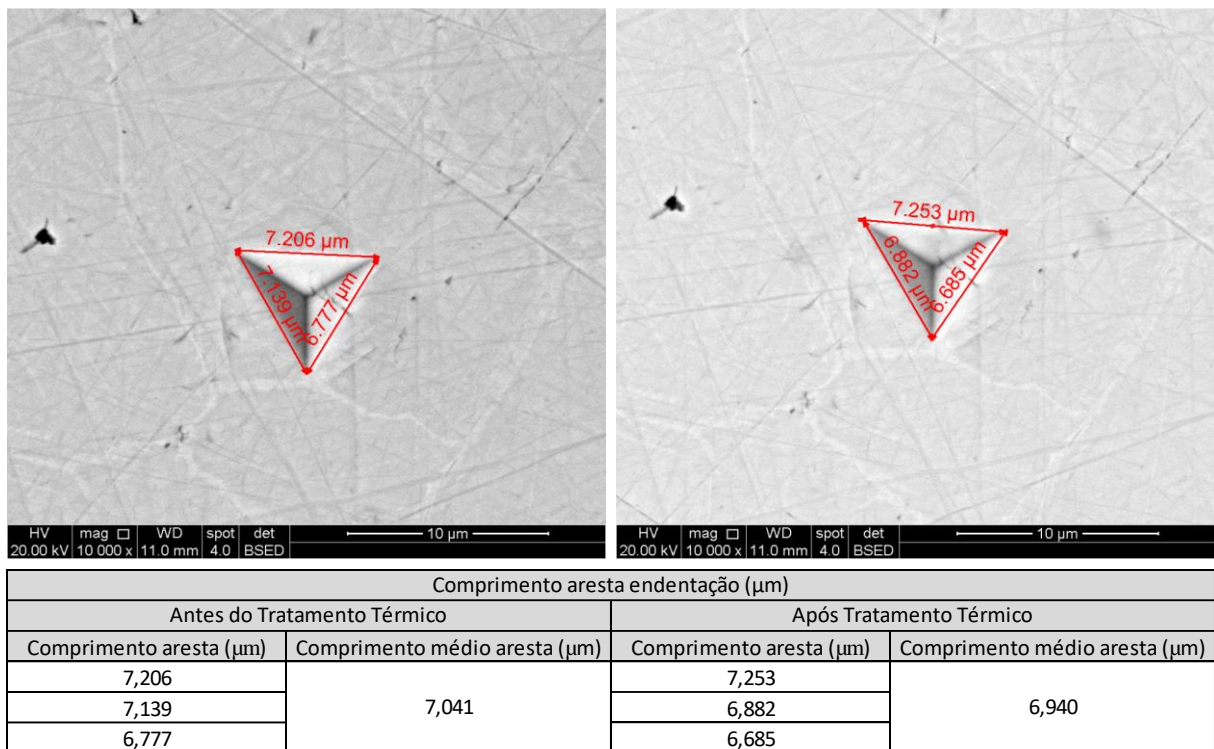


Figura 5.15 - Análise Microscopia Eletrônica de Varredura. N=0. Posição 05.

A partir dos resultados obtidos pelas análises por AFM e SEM, foi possível quantificar as alterações sofridas pelas endentações após o tratamento térmico. A Tabela 5.3 apresenta a compilação dos resultados de recuperação obtidos. A Figura 5.16 e Figura 5.17 apresentam, graficamente, as recuperações do comprimento da aresta, da profundidade de endentação e do volume da endentação em função da deformação equivalente e posição em que foi realizada cada uma das endentações, respectivamente. Assim como nas figuras apresentadas anteriormente, os resultados obtidos antes do tratamento térmico e após o tratamento térmico são denominados de (antes TT) e (após TT), respectivamente.

Tabela 5.3 – Recuperações em função da posição de endentação.

Posição da endentação		Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )		Profundidade endentação ( $\mu\text{m}$ )		Volume endentação ( $\mu\text{m}^3$ )		RECUPERAÇÕES (%)		
		(Antes TT)	(Após TT)	(Antes TT)	(Após TT)	(Antes TT)	(Após TT)	Comprimento aresta	Profundidade endentação	Volume endentação
Spray	01	7,00	6,71	0,71	0,23	5,02	1,49	4,16	67,61	70,24
	02	6,69	6,24	0,66	0,41	4,26	2,30	6,76	37,88	45,99
	03	6,12	5,79	0,49	0,34	2,65	1,65	5,39	30,61	37,89
	04	5,63	5,47	0,49	0,19	2,24	0,82	2,91	61,22	63,45
	05	5,06	4,87	0,54	0,18	2,00	0,62	3,79	66,67	69,15
Posição da endentação		Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )		Profundidade endentação ( $\mu\text{m}$ )		Volume endentação ( $\mu\text{m}^3$ )		RECUPERAÇÕES (%)		
		(Antes TT)	(Após TT)	(Antes TT)	(Após TT)	(Antes TT)	(Após TT)	Comprimento aresta	Profundidade endentação	Volume endentação
N=0	01	7,02	6,95	0,76	0,32	5,41	2,23	1,05	57,87	58,75
	02	7,01	7,12	0,73	0,28	5,17	2,05	-1,50	61,58	60,42
	03	7,31	7,16	0,72	0,48	5,58	3,55	2,12	33,64	36,42
	04	7,13	6,94	0,73	0,42	5,32	2,92	2,67	42,11	45,16
	05	7,04	6,94	0,73	0,38	5,25	2,64	1,43	48,19	49,67
Posição da endentação		Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )		Profundidade endentação ( $\mu\text{m}$ )		Volume endentação ( $\mu\text{m}^3$ )		RECUPERAÇÕES (%)		
		(Antes TT)	(Após TT)	(Antes TT)	(Após TT)	(Antes TT)	(Após TT)	Comprimento aresta	Profundidade endentação	Volume endentação
N=1/16	01	7,62	7,26	0,79	0,26	6,63	1,98	4,83	67,09	70,19
	02	7,29	7,27	0,66	0,60	5,06	4,57	0,32	9,09	9,66
	03	7,15	7,06	0,65	0,46	4,79	3,31	1,18	29,23	30,88
	04	7,37	7,32	0,70	0,46	5,49	3,56	0,75	34,29	35,26
	05	7,37	7,21	0,67	0,46	5,25	3,45	2,12	31,34	34,22
Posição da endentação		Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )		Profundidade endentação ( $\mu\text{m}$ )		Volume endentação ( $\mu\text{m}^3$ )		RECUPERAÇÕES (%)		
		(Antes TT)	(Após TT)	(Antes TT)	(Após TT)	(Antes TT)	(Após TT)	Comprimento aresta	Profundidade endentação	Volume endentação
N=1/2	01	7,13	7,01	0,75	0,35	5,50	2,48	1,61	53,33	54,83
	02	7,09	7,09	0,70	0,34	5,08	2,46	0,06	51,43	51,48
	03	7,04	6,91	0,61	0,28	4,37	1,93	1,85	54,10	55,78
	04	7,19	6,95	0,76	0,46	5,67	3,21	3,28	39,47	43,38
	05	7,28	7,15	0,81	0,36	6,20	2,65	1,84	55,56	57,18

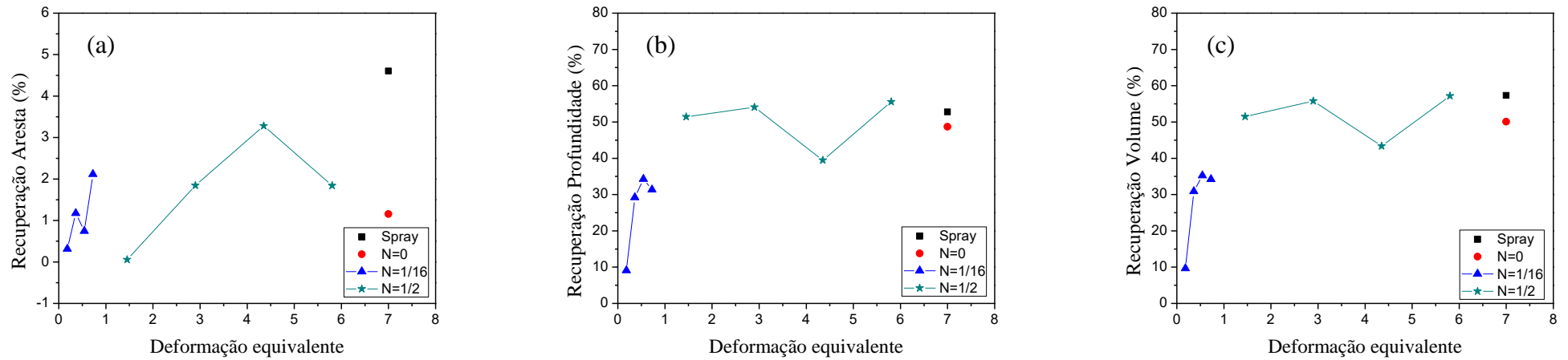


Figura 5.16 – Recuperações: do comprimento da aresta (a), da profundidade (b) e volume (c) de endentação em função da deformação equivalente. As recuperações das amostras *Spray* e *N=0* foram inseridas nos gráficos para comparação.

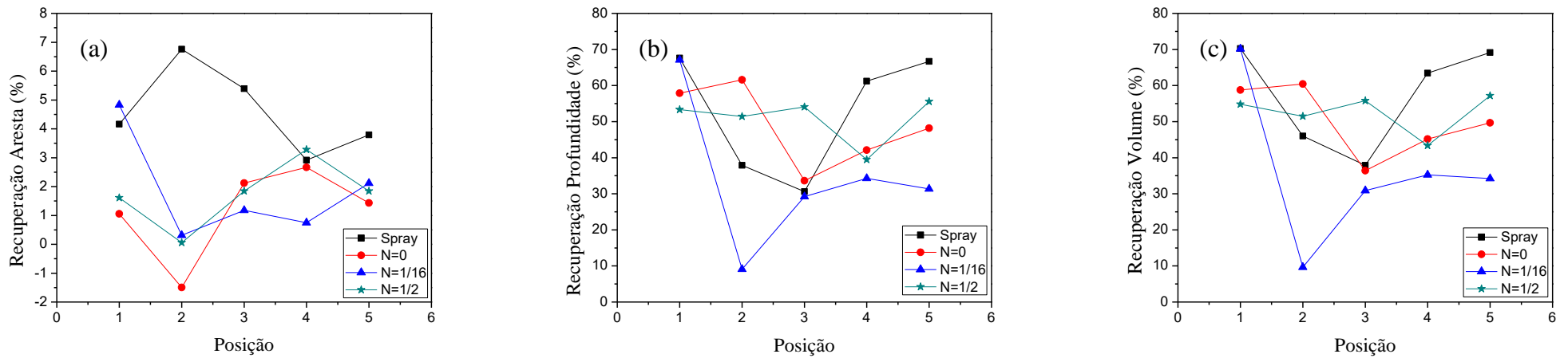


Figura 5.17 – Recuperações: do comprimento da aresta (a), da profundidade (b) e do volume (c) de endentação em função da posição.

Os resultados deste trabalho podem abrir uma nova janela de investigação das ligas com memória de forma e promover o processamento por HPT como um método de consolidação/produção das ligas de Cu-Al-Ni, já que, ficou evidenciado pela Figura 5.16 e Figura 5.17 que a deformação plástica inserida à liga durante sua produção não impediu o efeito parcial de memória de forma sobre esforços realizados pós deformação plástica severa, como foi o caso, neste estudo, das endentações. É importante, entretanto, entender como a deformação plástica severa, isoladamente, contribui para os efeitos de memória de forma apresentados nas figuras anteriores.

Apesar de já detalhado anteriormente, devido à importância da interpretação correta dos resultados aqui apresentados e, acima de tudo, da metodologia utilizada para alcançá-los, a explicação do fenômeno de memória de forma se faz necessária mais uma vez. Ele ocorre quando um material, no estado martensítico, em uma condição denominada martensita maclada, é tensionado e sofre deformação. Esse esforço favorece a formação de variantes mais favoráveis à tensão aplicada, o que resulta em uma condição martensítica denominada demaclada. Após esse episódio, o aquecimento da amostra até o campo austenítico (acima de  $A_f$ ), com posterior resfriamento, com retorno ao campo martensítico, promove o aparecimento daquela mesma fase martensítica maclada descrita anteriormente, em um estado sem deformação (JAYACHANDRAN *et al.*, 2019). Os passos apresentados anteriormente podem ser representados pela ilustração da Figura 5.18.

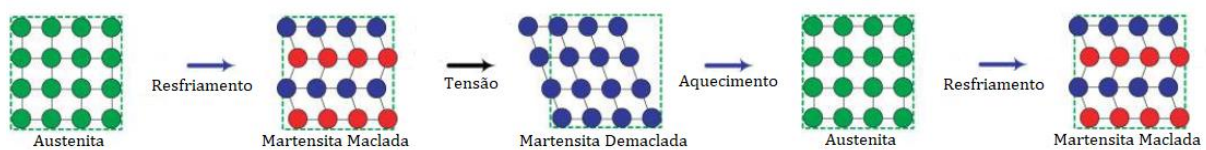


Figura 5.18 – Ilustração do efeito de memória de forma.  
Fonte: Adaptado (MA; KARAMAN; NOEBE, 2010).

A partir dessa descrição, é possível perceber que os testes realizados neste trabalho foram executados em amostras em condições de processamento diferentes. Apesar de todas as amostras apresentarem predominância da fase martensita  $\beta'$  em temperatura ambiente, como evidenciado nos testes de XRD, enquanto a amostra *Spray* foi endentada em uma condição de martensita maclada as demais já estavam em uma condição martensítica pós deformação. A Figura 5.19 apresenta a diferença nas condições da amostra em que os testes de endentação foram realizados.



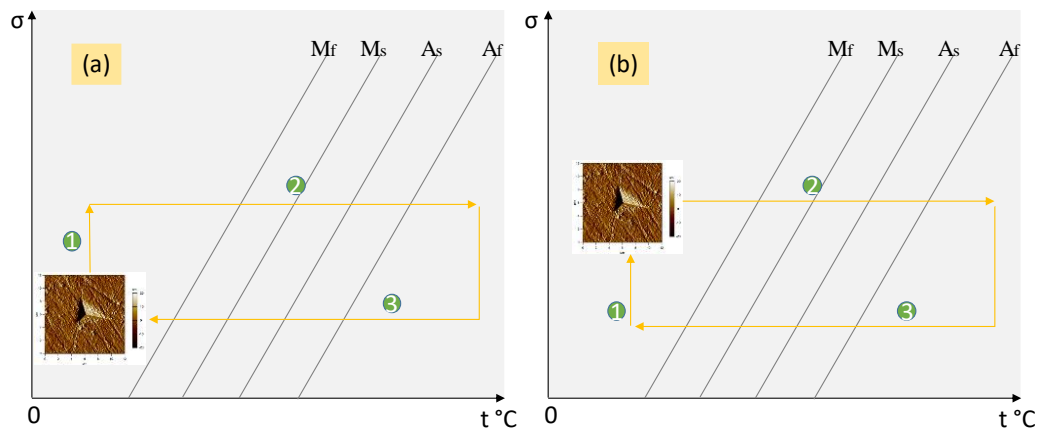


Figura 5.19 – Condição dos testes de endentação: amostra *Spray* (a) e demais amostras (b).

Na amostra *Spray* Figura 5.19(a) o passo (1) representa a deformação adicionada à amostra, que a transporta do estado maclado ao estado demaclado. Nesta amostra, esse transporte foi realizado pelo esforço da endentação. Os passos (2), (3) representam as etapas de aquecimento até o estado austenítico e resfriamento com retorno ao estado martensítico maclado, respectivamente. Para as demais amostras (Figura 5.19(b)) o passo (1) foi realizado pela deformação plástica severa, realizada pelo processamento por HPT, e também pelo esforço da endentação. Os demais passos são idênticos aos da amostra *Spray*.

Sendo assim, como a conformação por *Spray* foi o método comum à todas as rotas deste trabalho e, como citado anteriormente, a amostra *Spray* foi a única submetida apenas à deformação de endentação, ao se retirar as recuperações obtidas em cada posição da amostra *Spray* das recuperações obtidas nas demais amostras, será possível normalizar os dados de recuperação em relação à endentação e, desta forma, compreender a contribuição apenas da recuperação causada pela deformação plástica severa na recuperação total das amostras  $N=0$ ,  $N=1/16$  e  $N=1/2$ . A Figura 5.20 apresenta os gráficos de recuperação da forma em função da posição de endentação, com a retirada da contribuição do esforço da endentação.

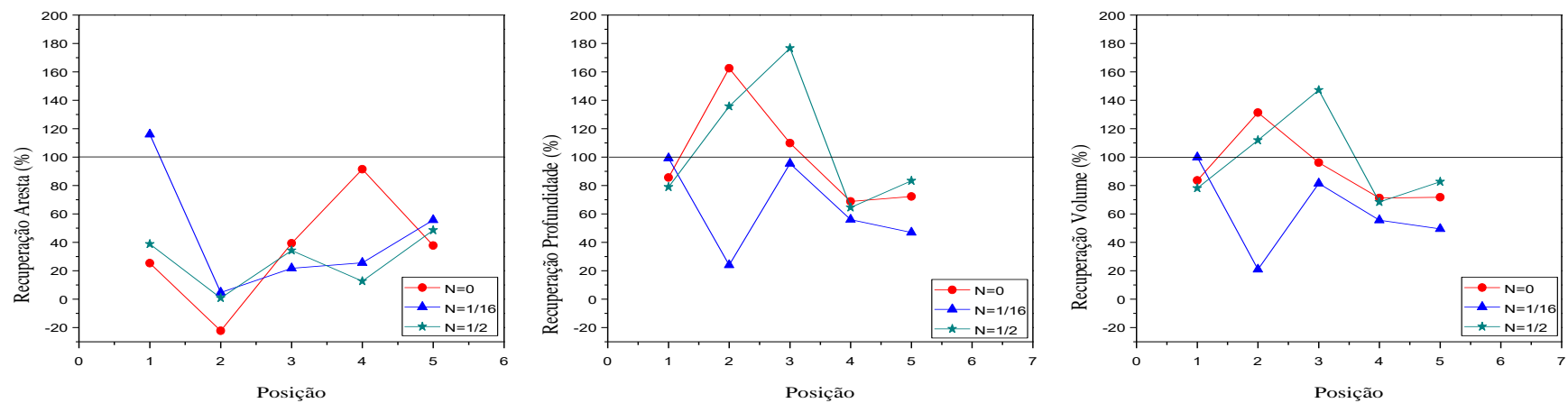


Figura 5.20 - Recuperações do comprimento da aresta, da profundidade e do volume em função da posição, com a retirada da contribuição do esforço da endentação.

Para a normalização dos dados de recuperação da forma como apresentados na Figura 5.20, as recuperações em cada posição das amostras  $N=0$ ,  $N=1/16$  e  $N=1/2$  foram divididas pela obtida na respectiva posição da amostra *Spray*. Com isso, o valor de recuperação igual a 100% permite balizar o comportamento de cada amostra, já que este valor representaria uma recuperação idêntica à obtida pela amostra *Spray*, em outras palavras, em recuperações iguais a 100%, toda a recuperação apresentada é derivada da endentação. Neste contexto, valores menores ou maiores a 100% representariam, por motivos que serão abordados nos parágrafos seguintes, perda ou melhoramento dos efeitos de memória de forma em relação à amostra referência, *Spray*.

A partir desses gráficos é possível perceber que a maior parte das recuperações apresentadas na Figura 5.17 é referente apenas ao esforço de endentação, visto que, após a normalização aplicada, as recuperações ficam abaixo do patamar de 100%. Após a 3ª posição de endentação esse fenômeno ocorre invariavelmente para todas as amostras em todas as posições.

É válido destacar, entretanto, que as amostras  $N=0$  e  $N=1/2$  apresentaram, mesmo que em poucas posições, recuperações, consideravelmente, superiores ao nível *Spray* de profundidade e volume. Os resultados apresentados pela amostra  $N=0$  pode ser explicado pelo baixo nível de deformação plástica gerada nesta rota, em relação às rotas com torção. Entretanto, os resultados obtidos nas análises de microscopia óptica, em um primeiro momento, podem contrariar essa sugestão, já que, as reduções no tamanho de grão por esta rota já são significativas. Uma explicação para o mecanismo de refinamento de grãos nesse caso deve ser a reorientação e a interação de maclas em uma direção preferencial. Como já foi relatado por alguns estudos sobre ligas com mecanismo complexo de refinamento de grãos (WU; SONG; NI; WANG; LIU; LIU; LIAO, 2017, AN; LIN; WU; ZHANG; FIGUEIREDO; GAO; LANGDON, 2011), a interação entre falhas de empilhamento e maclas, em um modo duplo de deformação, pode ter levado ao refinamento de grãos das amostras, o que proporcionou à amostra mais resistência com a manutenção da taxa de recuperação.

Tong *et al.* (2014) evidenciaram o aumento do efeito de memória de forma de uma amostra da liga NiTiNb processada por deformação plástica severa, pelo método *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP). Eles identificaram que após a deformação plástica severa houve aumento na tensão limite para a recuperação da forma. Pushin *et al.* (2005) por sua vez, mostraram que o

acrécimo do efeito de memória de forma cresce com o aumento da deformação plástica. Sendo assim, ao processar a amostra com HPT com 1/2 volta, houve aumento da tensão limite de escoamento da martensita ( $\sigma_y$ ), o que permitiu que, em relação à amostra *Spray*, uma maior fração da tensão aplicada pela endentação fosse utilizada ainda para reorientação das placas de martensita, proporcionando valores superiores de recuperação da forma. A identificação desse comportamento em apenas duas posições na amostra N=1/2 se deve a heterogeneidade deste processamento em baixas rotações. Para maiores números de volta é esperado melhores recuperações, em relação à amostra bruta de fusão, para todo o disco. Neste contexto, era esperado, também, condições de recuperação superiores para a amostra N=1/16, entretanto o baixo nível de torção utilizado, 8 vezes inferior ao da amostra N=1/2, parece não ter sido suficiente para aumentar a tensão limite de escoamento da martensita ( $\sigma_y$ ) e, conseqüentemente, melhorar o efeito de memória de forma desta amostra.

A partir desses resultados temos um indicativo dos fenômenos que ocorrem nas amostras depois da prensagem e do HPT. Dependendo do nível de deformação imposta, pode-se melhorar a resistência mecânica e a recuperação das deformações de maneira concomitante.

## 6. CONCLUSÕES

As ligas com memória de forma utilizadas neste estudo apresentaram comportamentos mecânicos e microestruturais condizentes com amostras processadas por HPT, o que reafirma a capacidade desta técnica de processar ligas de difícil trabalhabilidade. Além disso, a conformação por *Spray* se mostrou potencializadora dos efeitos microestruturais gerados pelo HPT e, com isso, promoveu esta rota de processamento como uma alternativa promissora para a obtenção de ligas de Cu-Al-Ni-Mn com melhores propriedades mecânicas. Neste contexto, a liga processada com 1/2 revolução apresentou os melhores resultados.

Vale destacar ainda, a relevância deste estudo para o processamento de ligas com memória de forma a base de Cobre, já que, os resultados aqui apresentados comprovaram que a rota inovadora empregada, conformação por *Spray* + processamento por HPT para a produção de uma SMA, possibilitou maior homogeneidade da dureza e manutenção dos efeitos de memória de forma após a deformação plástica severa. Esses resultados podem ser entendidos como uma possibilidade de atenuar a susceptibilidade à fratura intergranular frágil dessas ligas, melhorar sua trabalhabilidade sem, contudo, prejudicar sua aplicabilidade funcional. O que abriria um novo horizonte, em especial, para as ligas do sistema Cu-Al-Ni.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- (I) Elucidar o mecanismo de refino de grão das amostras com maclas auto-acomodadas;
- (II) Avaliar o efeito de memória de forma em testes de tração com deformações menores que uma endentação;
- (III) Avaliar o efeito de memória de forma a partir de endentações realizadas na seção transversal das amostras.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASCHIAN, Reza; REED-HILL, Robert E. *Physical metallurgy principles*. Cengage Learning, 2008.

ABRAMS, Halle. Grain size measurement by the intercept method. *Metallography*, v. 4, n. 1, p. 59-78, 1971.

AFONSO, Conrado RM et al. From porous to dense nanostructured  $\beta$ -Ti alloys through high-pressure torsion. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, p. 13618, 2017.

AGRAWAL, Ashish; DUBE, Ravindra Kumar. Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. (a)

AGRAWAL, Ashish; DUBE, Ravindra Kumar. Processing of Cu–Al–Ni Alloy by *Spray Atomization and Deposition Process*. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 71, n. 10, p. 2541-2552, 2018. (b)

AIROLDI, G., POZZI, M., RIVA, G. The Electrical Resistance Properties of Shape Memory Alloys. *Materials Research Society*, v. 459, p.459-464, 1997.

AN, X. H., LIN, Q. Y., WU, S. D., ZHANG, Z. F., FIGUEIREDO, R. B., GAO, N., & LANGDON, T. G. (2011). The influence of stacking fault energy on the mechanical properties of nanostructured Cu and Cu–Al alloys processed by high-pressure torsion. *Scripta Materialia*, 64(10), 954-957.

BRIDGMAN, P.W. Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure. *Physical review*, v. 48, n. 10, p. 825, 1935.

BRYŁA, Krzysztof et al. Effect of high-pressure torsion on grain refinement, strength enhancement and uniform ductility of EZ magnesium alloy. *Materials Letters*, v. 212, p. 323-326, 2018.

CALLISTER Jr., W.D., *Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução*, 7ª Edição, Ed. Guanabara, 2008.

CARDONA, Diana Maritza Marulanda et al. Effects on hardness and microstructure of AISI 1020 low-carbon steel processed by high-pressure torsion. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 6, n. 4, p. 355-360, 2017.

CASTRO, Moara M. et al. A magnesium-aluminium composite produced by high-pressure torsion. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 804, p. 421-426, 2019.

CAVA, Régis D. et al. Spray forming of Cu–11.85 Al–3.2 Ni–3Mn (wt%) shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 615, p. S602-S606, 2014.

CHOUDHARY, Nitin; KAUR, Davinder. Shape memory alloy thin films and heterostructures for MEMS applications: a review. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 242, p. 162-181, 2016.

DASGUPTA, Rupa. A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects. *Journal of Materials Research*, v. 29, n. 16, p. 1681-1698, 2014.

DITTA, Allah, et al. Effect of hot extrusion and optimal solution treatment on microstructure and properties of spray-formed Al-11.3 Zn-2.65 Mg-1Cu alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 558-565.

DUBE, R. K. Metal strip via roll compaction and related powder metallurgy routes. *International Materials Reviews*, v. 35, n. 1, p. 253-292, 1990.

DUERING, T. Applications of shape memory. In: *Materials Science forum*. Switzerland: Trans Tech Publication; 1990. p. 679–92.

EDALATI, Kaveh; HORITA, Zenji. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988. *Materials Science and Engineering: A*, v. 652, p. 325-352, 2016.



EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In: *Materials Characterization using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. 2016. p. 81-124.

FAIELLA, G., ANTONUCCI, V. Experimental Characterization of Shape Memory Alloys. In: *Shape Memory Alloys Engineering*. 2015. p. 57-77.

FARVIZI, Mohammad et al. Effect of high-pressure torsion on the microstructure and wear behavior of NiTi alloy. *Metals and Materials International*, v. 21, n. 5, p. 891-896, 2015.

FIGUEIREDO, Roberto B.; CETLIN, Paulo R.; LANGDON, Terence G. Using finite element modeling to examine the flow processes in quasi-constrained high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*, v. 528, n. 28, p. 8198-8204, 2011.

FIGUEIREDO, R. B., PEREIRA, P. H. R., AGUILAR, M. T. P., CETLIN, P. R., & LANGDON, T. G. Using finite element modeling to examine the temperature distribution in quasi-constrained high-pressure torsion. *Acta Materialia*, v. 60, n. 6-7, p. 3190-3198, 2012.

FIGUEIREDO, Roberto B.; LANGDON, Terence G. Fabricating ultrafine-grained materials through the application of severe plastic deformation: a review of developments in Brazil. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 1, n. 1, p. 55-62, 2012.

FIGUEIREDO, Roberto B. et al. Formation of epsilon martensite by high-pressure torsion in a TRIP steel. *Materials Science and Engineering: A*, v. 625, p. 114-118, 2015.

GUSTMANN, T. et al. Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy by selective laser melting. *Additive Manufacturing*, v. 11, p. 23-31, 2016.

GUSTMANN, T. 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, 2017.

HUSSAIN, Shahadat; PANDEY, Abhishek; DASGUPTA, Rupa. Designed polycrystalline ultra-high ductile boron doped Cu–Al–Ni based shape memory alloy. *Materials Letters*, 2019, 240: 157-160.

IVANIĆ, Ivana, et al. The influence of heat treatment on fracture surface morphology of the CuAlNi shape memory alloy. *Engineering Failure Analysis*, 2017, 77: 85-92.

JALILI, Nader; LAXMINARAYANA, Karthik. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, v. 14, n. 8, p. 907-945, 2004.

JANI, Jaronie Mohd et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design (1980-2015)*, v. 56, p. 1078-1113, 2014.

JAYACHANDRAN, S. et al. Investigations on performance viability of NiTi, NiTiCu, CuAlNi and CuAlNiMn shape memory alloy/Kapton composite thin film for actuator application. *Composites Part B: Engineering*, v. 176, p. 107182, 2019.

JHOU, Wei-Ting et al. TiNiCuAg shape memory alloy films for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 738, p. 336-344, 2018.

KAMRANI, Mehdi; LEVITAS, Valery I.; FENG, Biao. FEM simulation of large deformation of copper in the quasi-constrain high-pressure-torsion setup. *Materials Science and Engineering: A*, v. 705, p. 219-230, 2017.

KAWASAKI, Megumi. Different models of hardness evolution in ultrafine-grained materials processed by high-pressure torsion. *Journal of materials science*, 2014, 49.1: 18-34. (a)

KAWASAKI, Megumi, et al. Evolution of hardness in ultrafine-grained metals processed by high-pressure torsion. *Journal of Materials Research and Technology*, 2014, 3.4: 311-318. (b)

KHEREDDINE, Abdel Yazid et al. Microstructures and textures of a Cu–Ni–Si alloy processed by high-pressure torsion. *Journal of alloys and compounds*, v. 574, p. 361-367, 2013.

KIM, H.Y., MIYAZAKI, S. Fabrication and Characterization of shape Memory Alloys. In: *Ni-Free Ti-based Shape Memory Alloys*. 2018. p. 193-205.

KULAGIN, R. et al. Influence of High Pressure Torsion on structure and properties of Zr-Ti-Nb alloy synthesized from TiH<sub>2</sub>, ZrH<sub>2</sub> and Nb powders. *Materials Letters*, v. 233, p. 31-34, 2018.

LAGOUDAS, Dimitris C. (Ed.). *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*. Springer Science & Business Media, 2008.

LEAL, Pedro BC; SAVI, Marcelo A. Shape memory alloy-based mechanism for aeronautical application: Theory, optimization and experiment. *Aerospace Science and Technology*, v. 76, p. 155-163, 2018.

LIAO, X. Z., ZHAO, Y. H., ZHU, Y. T., VALIEV, R. Z., & GUNDEROV, D. V. Grain-size effect on the deformation mechanisms of nanostructured copper processed by high-pressure torsion. *Journal of applied physics*, v. 96, n. 1, p. 636-640, 2004.

LIU, C., ZHAO, Y., SUN, Q., YU, T., & CAO, Z. Characteristic of microscopic shape memory effect in a CuAlNi alloy by nanoindentation. *Journal of materials science*, v. 40, n. 6, p. 1501-1504, 2005.

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

LUGO, N., LLORCA, N., CABRERA, J. M., and HORITA, Z. Microstructures and mechanical properties of pure copper deformed severely by equal-channel angular pressing and high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*, v. 477, n. 1-2, p. 366-371, 2008.

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

MALLIK, U. S.; SAMPATH, V. Effect of alloying on microstructure and shape memory characteristics of Cu–Al–Mn shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 481: 680-683.

MAS, B. et al. Superelastic shape memory alloy cables for reinforced concrete applications. *Construction and Building Materials*, v. 148, p. 307-320, 2017.

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*, 2016, 663: 64-68.

MAZZER, Eric Marchezini. *Transformação de Fase Termoelástica em Ligas com Memória de Forma a base de Cu-Al-Ni*. 2016. 159 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2016.

MAZZER, E. M. 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.

MEHRPOUYA, Mehrshad; GISARIO, Annamaria; ELAHINIA, Mohammad. Laser welding of NiTi shape memory alloy: A review. *Journal of Manufacturing Processes*, v. 31, p. 162-186, 2018.

MILHORATO, F. R.; MAZZER, E. M. Effects of aging on a spray-formed Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*, v. 753, p. 232-237, 2019.

NISHIYAMA, Zenji. *Martensitic transformation*. Elsevier, 2012.

ODAIRA, Takumi et al. Thermal, magnetic field-and stress-induced transformation in Heusler-type Co-Cr-Al-Si shape memory alloys. *Scripta Materialia*, v. 153, p. 35-39, 2018.

ORÉFICE, R.L., PEREIRA, M.M., MANSUR, H.S. Biomateriais, 1<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012.

ORTIN, J.; PLANES, A. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta metallurgica*, v. 36, n. 8, p. 1873-1889, 1988.

OTSUKA, K. et al. Superelasticity effects and stress-induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys. *Acta Metallurgica*, v. 24, n. 3, p. 207-226, 1976.

PANG, Yanzhao et al. Strain softening induced by high pressure torsion in copper alloys. *Materials Transactions*, v. 56, n. 10, p. 1658-1663, 2015.

PUSHIN, V. G., et al. Nanostructured TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 410: 386-389.

QADER, Ibrahim Nazem; KÖK, Mediha; DAĞDELEN, Fethi. Effect of heat treatment on thermodynamics parameters, crystal and microstructure of (Cu-Al-Ni-Hf) shape memory alloy. *Physica B: Condensed Matter*, 2019, 553: 1-5.

QIAN, Chen-hao et al. Microstructure and hardness of W-25Re alloy processed by high-pressure torsion. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 27, n. 12, p. 2622-2629, 2017.

QIAO, Xiao Guang, et al. Hardening mechanism of commercially pure Mg processed by high pressure torsion at room temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 619: 95-106.

SABBAGHIANRAD, Shima et al. An examination of the saturation microstructures achieved in ultrafine-grained metals processed by high-pressure torsion. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 3, n. 4, p. 319-326, 2014.

SAKAI, Genki; HORITA, Zenji; LANGDON, Terence G. Grain refinement and superplasticity in an aluminum alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*, v. 393, n. 1-2, p. 344-351, 2005.

SARI, U.; KIRINDI, T. Effects of deformation on microstructure and mechanical properties of a Cu–Al–Ni shape memory alloy. *Materials characterization*, 2008, 59.7: 920-929.

SENTHILKUMAR, M. Analysis of SMA actuated plain flap wing. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, v. 5, n. 1, p. 39-43, 2012.

SHAHMIR, Hamed, et al. Mechanical properties and microstructural evolution of nanocrystalline titanium at elevated temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 669: 358-366.

SILVA, Cláudio LP et al. Microstructure and Hardness Evolution in Magnesium Processed by HPT. *Materials Research*, v. 20, p. 2-7, 2017.

SOPRANO, Valéria. *Estudo de parâmetros para ensaios de microdureza em amálgama de prata, resina composta, dentina e esmalte bovinos*. 2007. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

STRAUMAL, B. B. et al. High-pressure torsion driven phase transformations in Cu–Al–Ni shape memory alloys. *Acta Materialia*, v. 125, p. 274-285, 2017.

TONG, Y. X. et al. Microstructure and martensitic transformation of an ultrafine-grained TiNiNb shape memory alloy processed by equal channel angular pressing. *Intermetallics*, v. 49, p. 81-86, 2014.

TSUCHIYA, K., et al. Martensitic transformation in nanostructured TiNi shape memory alloy formed via severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 438: 643-648.

UCHIL, J. Shape memory alloys – characterization techniques. *Journal of Physics*, v. 58, p. 1131-1139, 2002.

VALIEV, Ruslan Zafarovich; ISLAMGALIEV, Rinat K.; ALEXANDROV, Igor V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in materials science*, v. 45, n. 2, p. 103-189, 2000.

VALIEV, Ruslan Z.; LANGDON, Terence G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in materials science*, v. 51, n. 7, p. 881-981, 2006.

VAJPAI, S. K.; DUBE, R. K.; SANGAL, S. Application of rapid solidification powder metallurgy processing to prepare Cu–Al–Ni high temperature shape memory alloy strips with high strength and high ductility. *Materials Science and Engineering: A*, v. 570, p. 32-42, 2013.

VILLA, Elena. Manufacturing of Shape Memory Alloys. In: *Shape Memory Alloy Engineering*. p. 79-96, 2015.

VAJPAI, S. K.; DUBE, R. K.; SHARMA, M. Studies on the mechanism of the structural evolution in Cu–Al–Ni elemental powder mixture during high energy ball milling. *Journal of materials science*, v. 44, n. 16, p. 4334-4341, 2009.

WANG, Jing Tao. Historic retrospection and present status of severe plastic deformation in China. In: *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2006. p. 363-370.

WANG, Y., CHEN, M., ZHOU, F., and MA, E. High tensile ductility in a nanostructured metal. *Nature*, v. 419, n. 6910, p. 912-915, 2002.

WAYMAN, C. M.; DUERIG, T. W. An introduction to martensite and shape memory. *Engineering aspects of shape memory alloys*, 1990.

WU, W., SONG, M., NI, S., WANG, J., LIU, Y., LIU, B., & LIAO, X. Dual mechanisms of grain refinement in a FeCoCrNi high-entropy alloy processed by high-pressure torsion. *Scientific reports*, 7, 46720, 2017.

YAO, R., DONG, P., LIAW, P. K., ZHOU, J., & WANG, W. Microstructure and shape memory effect of laser welded Nitinol wires. *Materials Letters*, v. 238, p. 1-5, 2019.

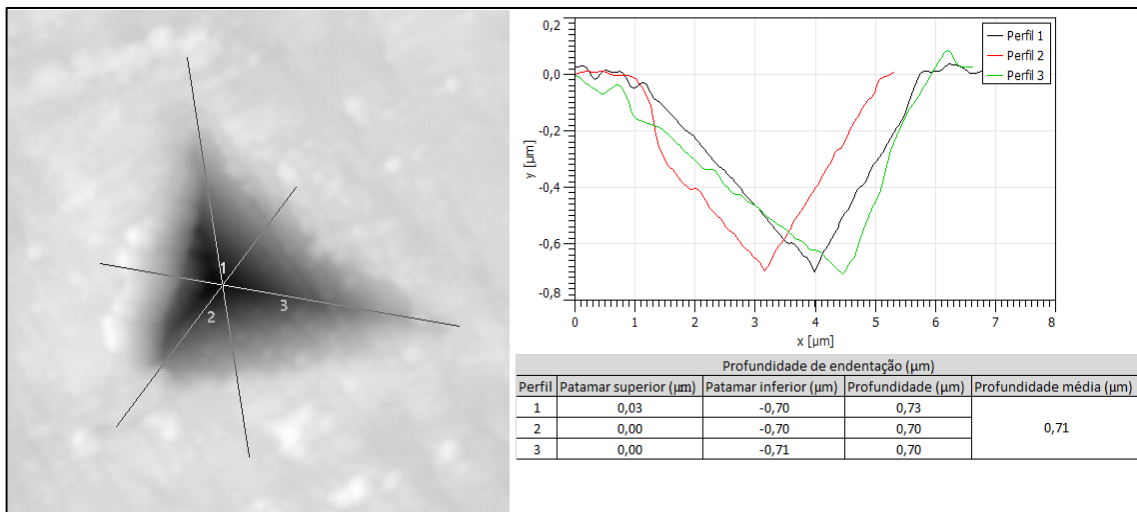
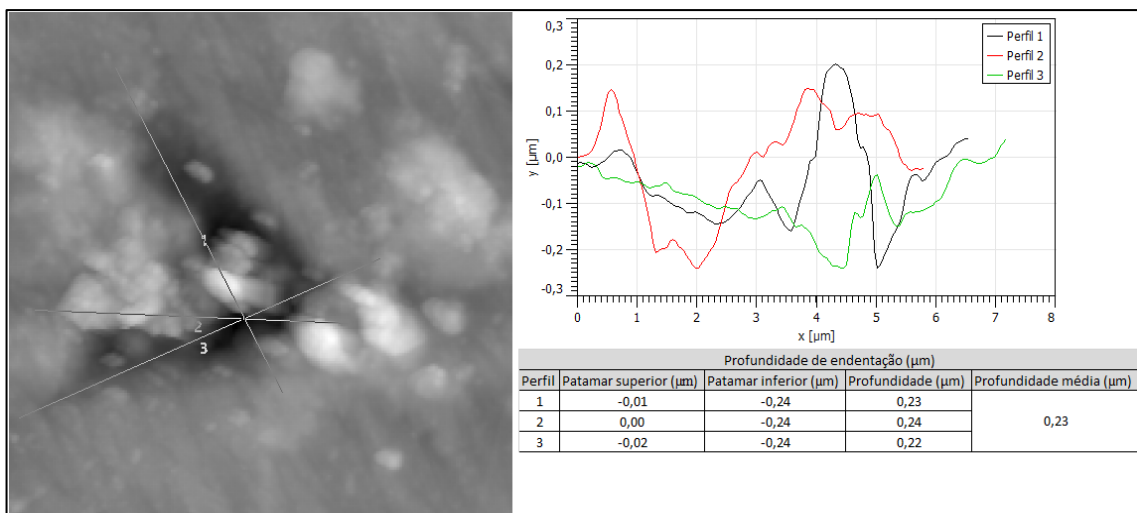
ZHILYAEV, Alexander P.; LANGDON, Terence G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*, v. 53, n. 6, p. 893-979, 2008.

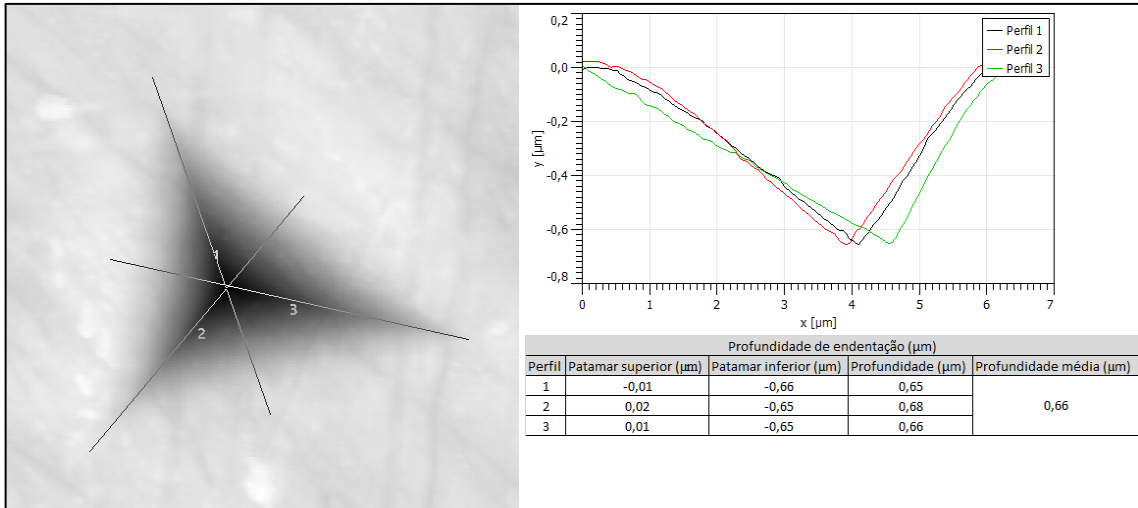
ZHILYAEV, A. P. et al. Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion. *Acta Materialia*, v. 51, n. 3, p. 753-765, 2003.



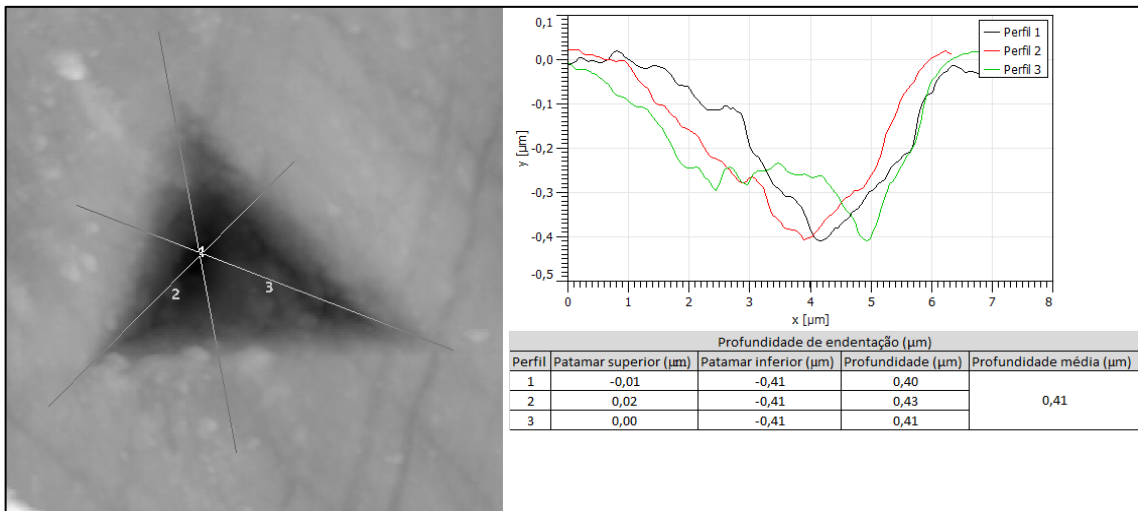
**APÊNDICE A – Apresentação dos resultados dos testes de Microscopia de Força  
Atômica (AFM)**

As figuras a seguir apresentam, em sequência, os resultados obtidos antes do tratamento térmico (antes TT) e após o tratamento térmico (após TT) para cada posição de endentação, em cada amostra. É válido destacar ainda que a sequência de exposição das imagens representa a posição da endentação em relação ao raio, ou seja, a posição 01 é referente à análise realizada na imagem retirada do centro da amostra, enquanto a posição 05 é referente à análise realizada na imagem retirada da borda da amostra.

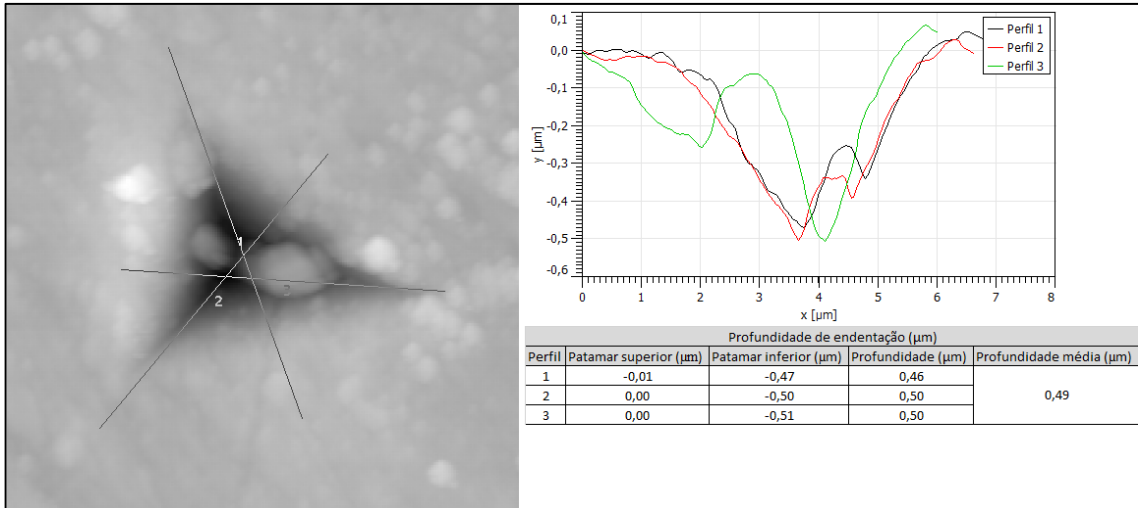
SprayAnálise de Microscopia de Força Atômica. *Spray*. Posição 01 (antes TT).Análise de Microscopia de Força Atômica. *Spray*. Posição 01 (após TT).



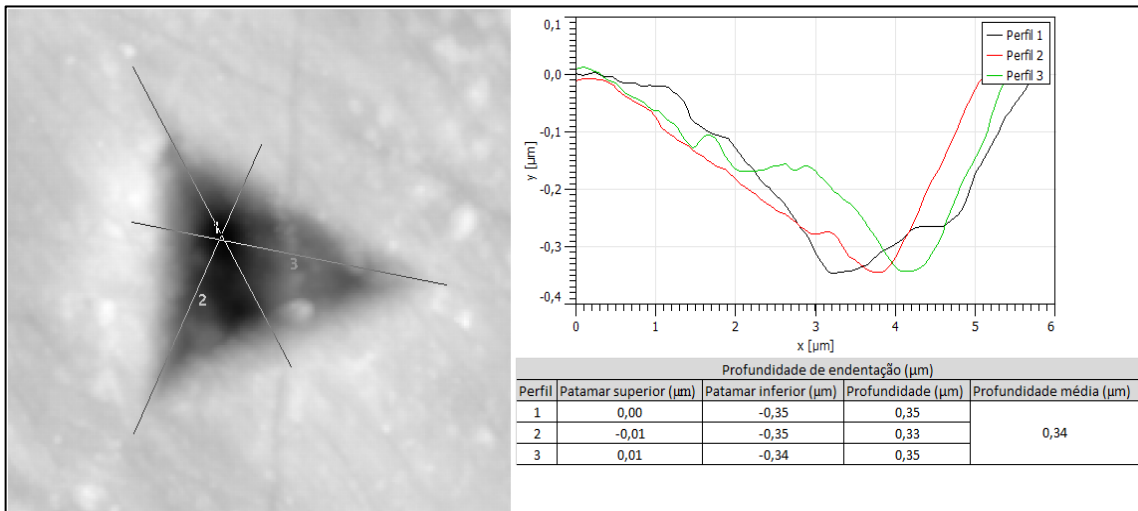
Análise de Microscopia de Força Atômica. *Spray*. Posição 02 (antes TT).



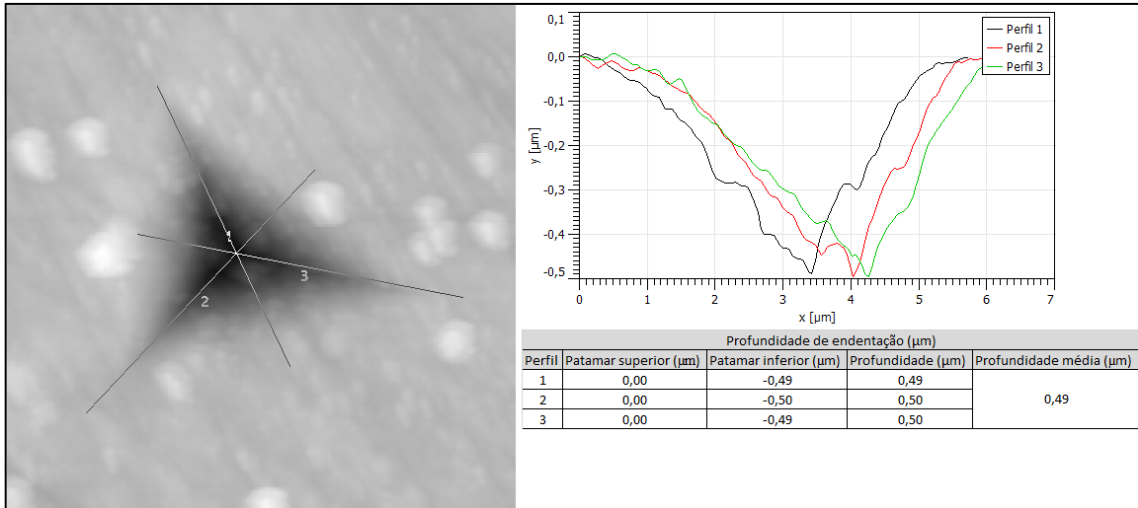
Análise de Microscopia de Força Atômica. *Spray*. Posição 02 (após TT).



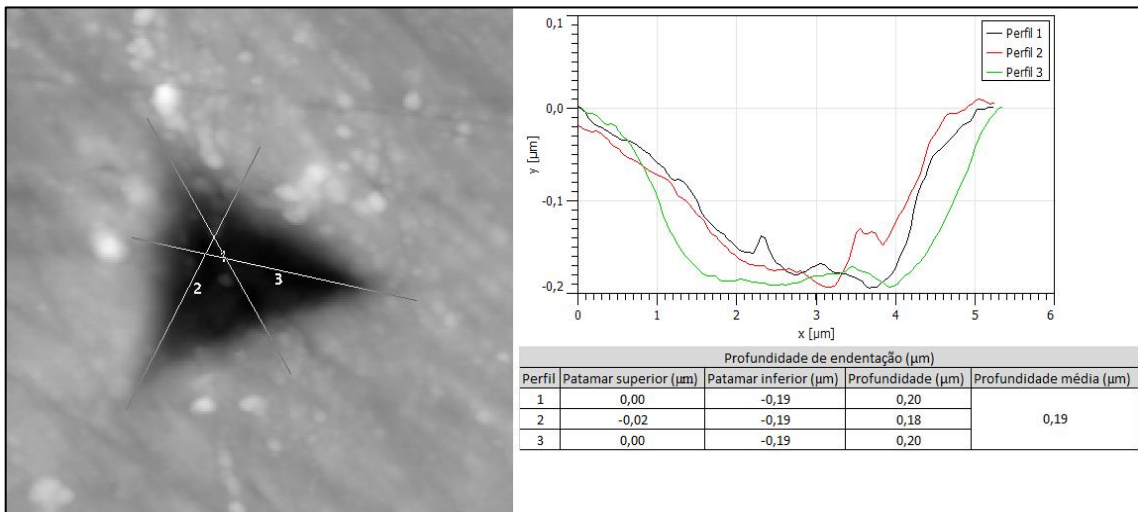
Análise de Microscopia de Força Atômica. *Spray*. Posição 03 (antes TT).



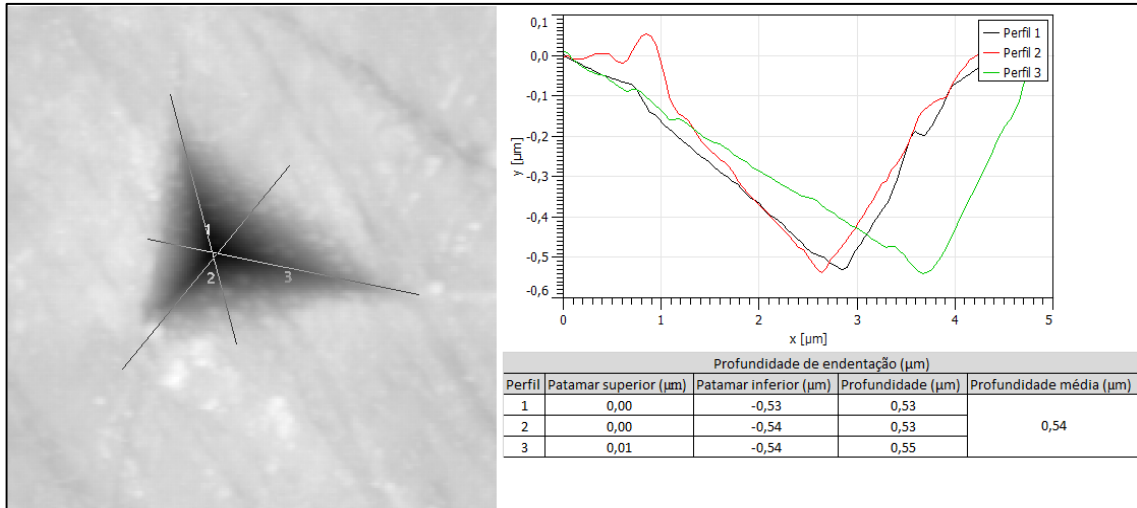
Análise de Microscopia de Força Atômica. *Spray*. Posição 03 (após TT).



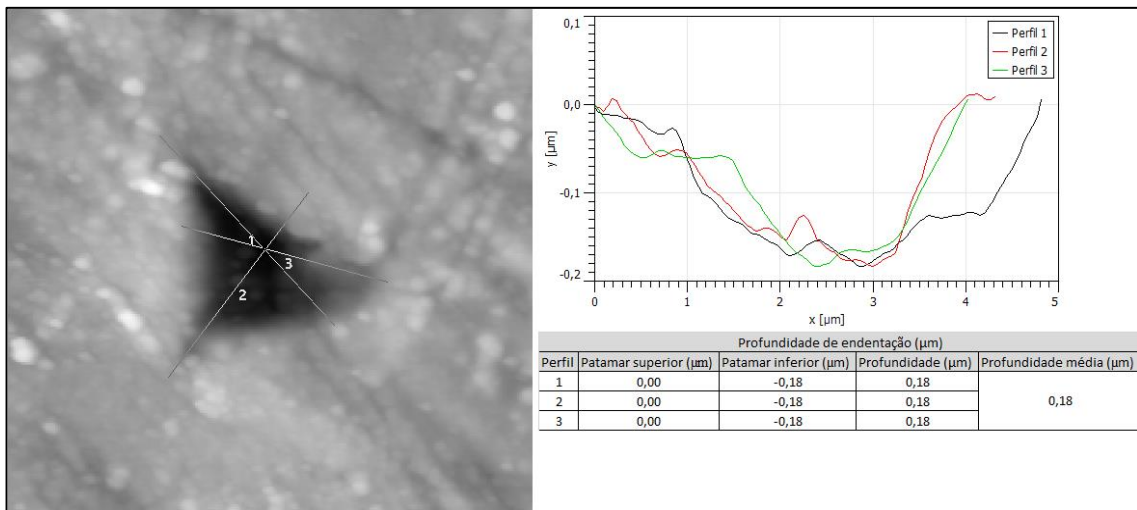
Análise de Microscopia de Força Atômica. *Spray*. Posição 04 (antes TT).



Análise de Microscopia de Força Atômica. *Spray*. Posição 04 (após TT).

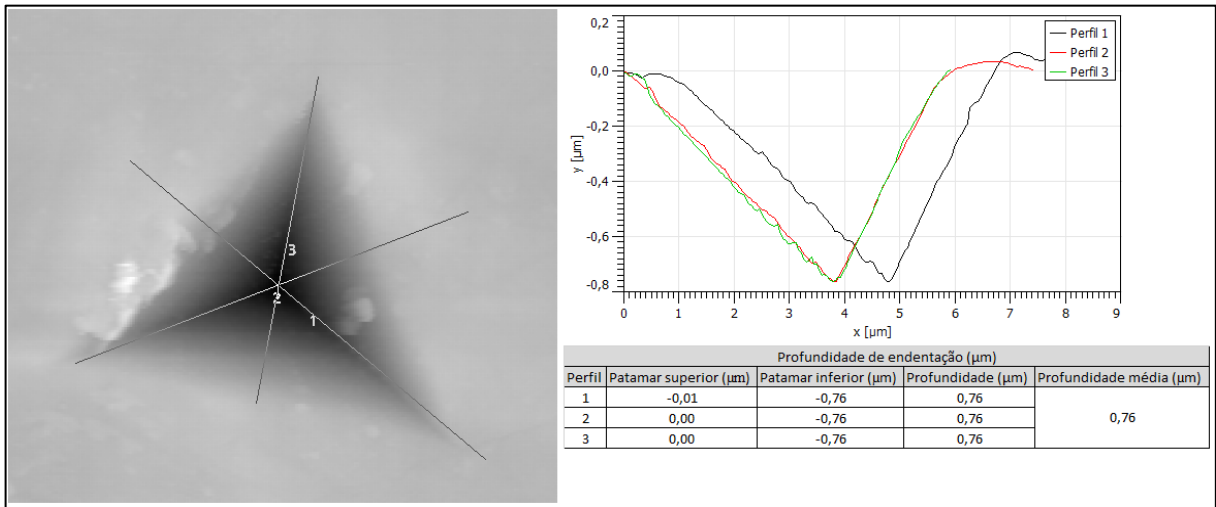


Análise de Microscopia de Força Atômica. *Spray*. Posição 05 (antes TT).

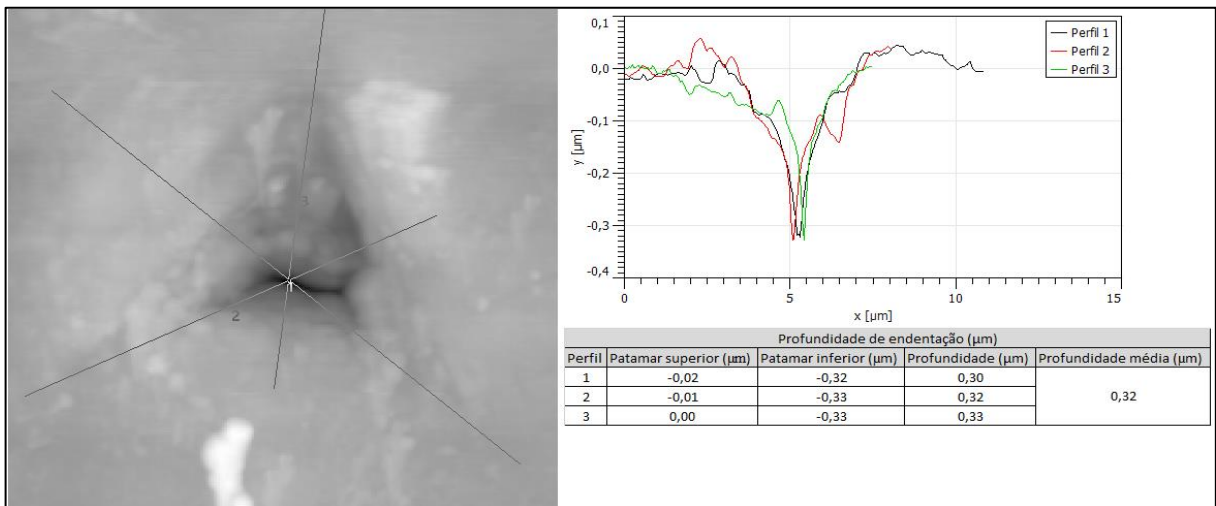


Análise de Microscopia de Força Atômica. *Spray*. Posição 05 (após TT).

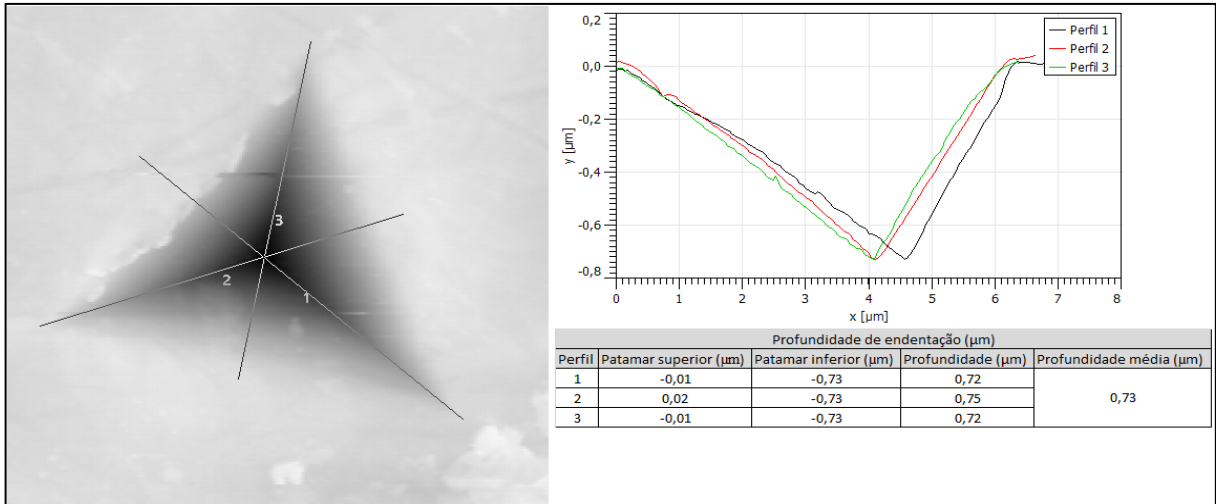
**N=0**



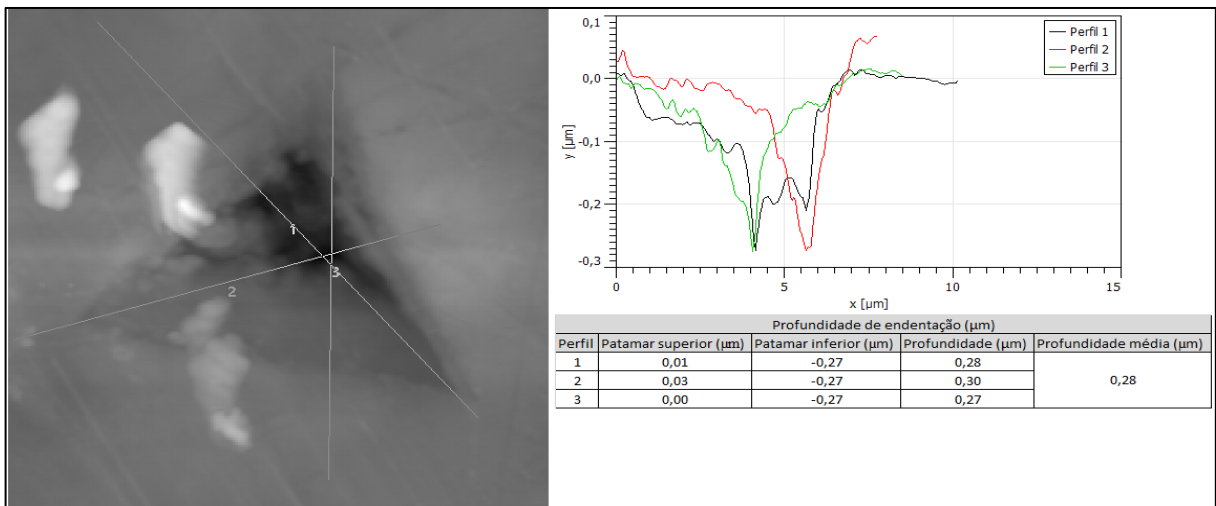
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=0. Posição 01 (antes TT).



Análise de Microscopia de Força Atômica. N=0. Posição 01 (após TT).

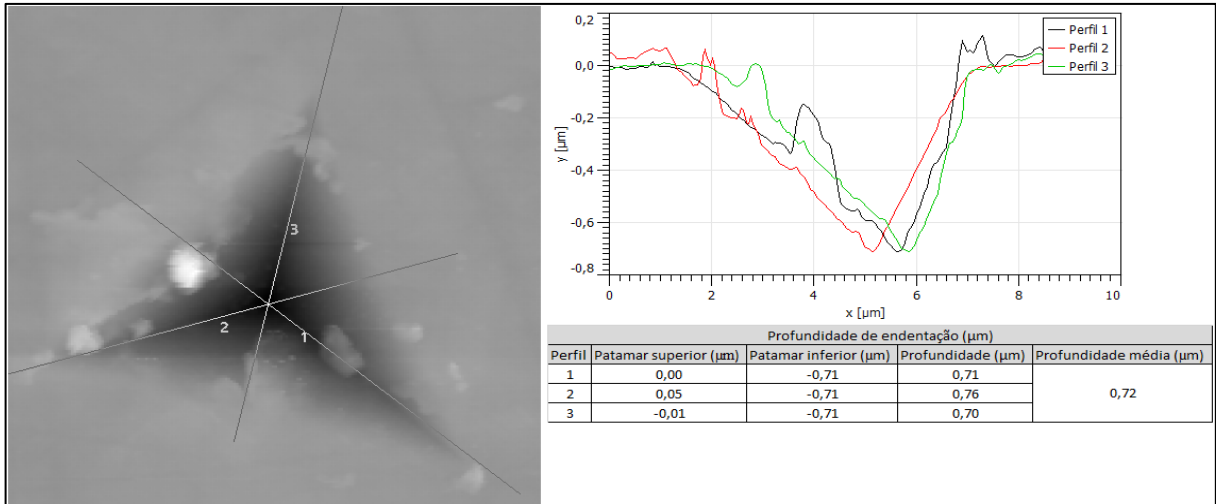


Análise de Microscopia de Força Atômica. N=0. Posição 02 (antes TT).

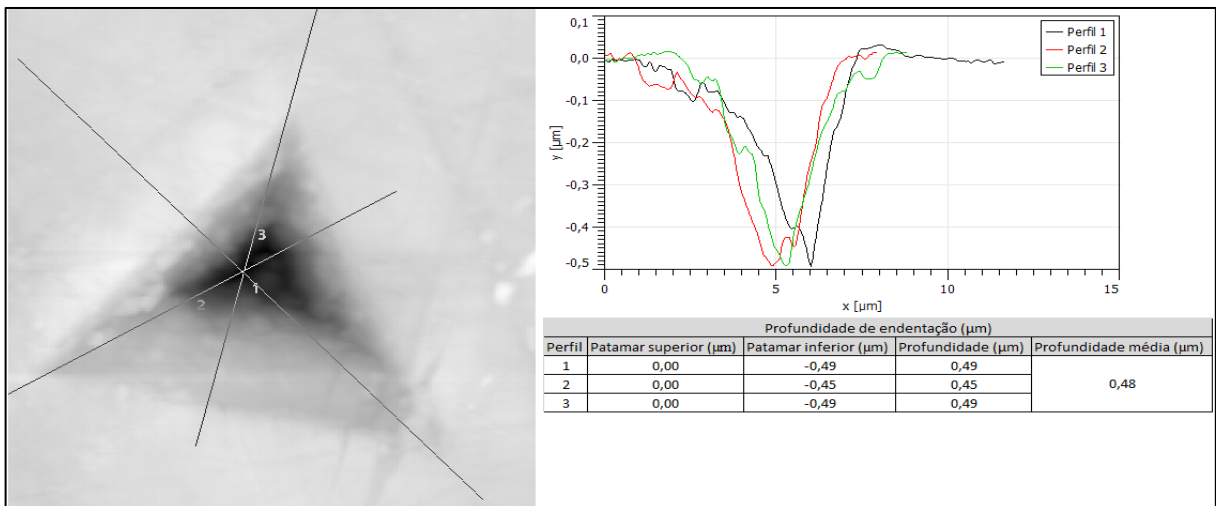


Análise de Microscopia de Força Atômica. N=0. Posição 02 (após TT).

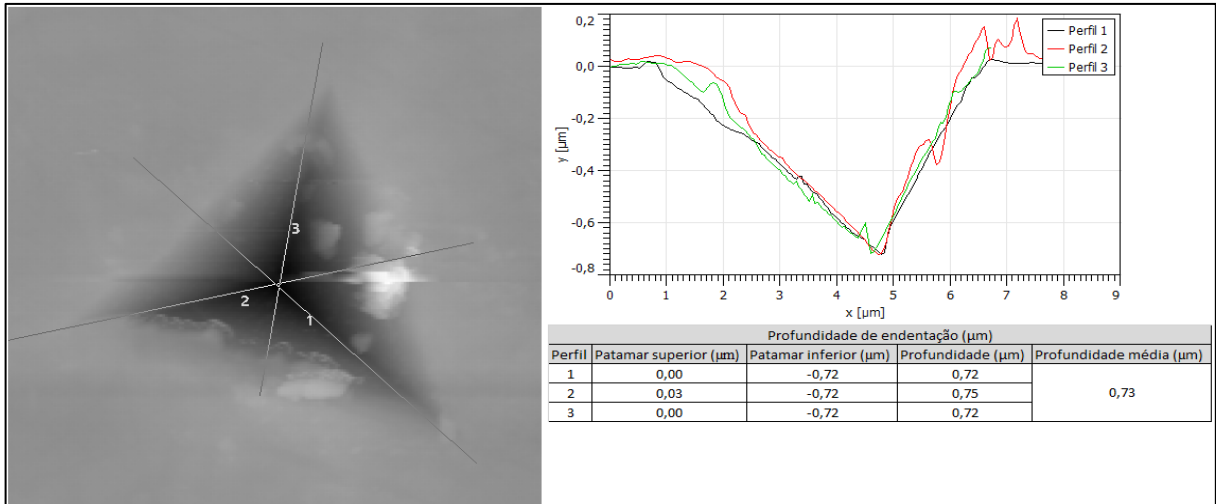




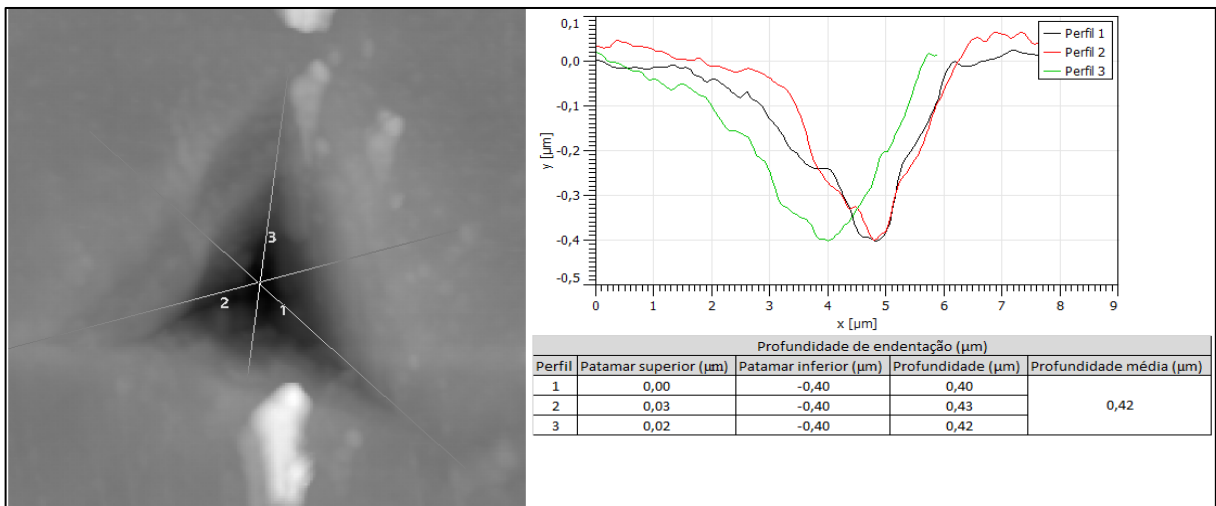
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=0. Posição 03 (antes TT).



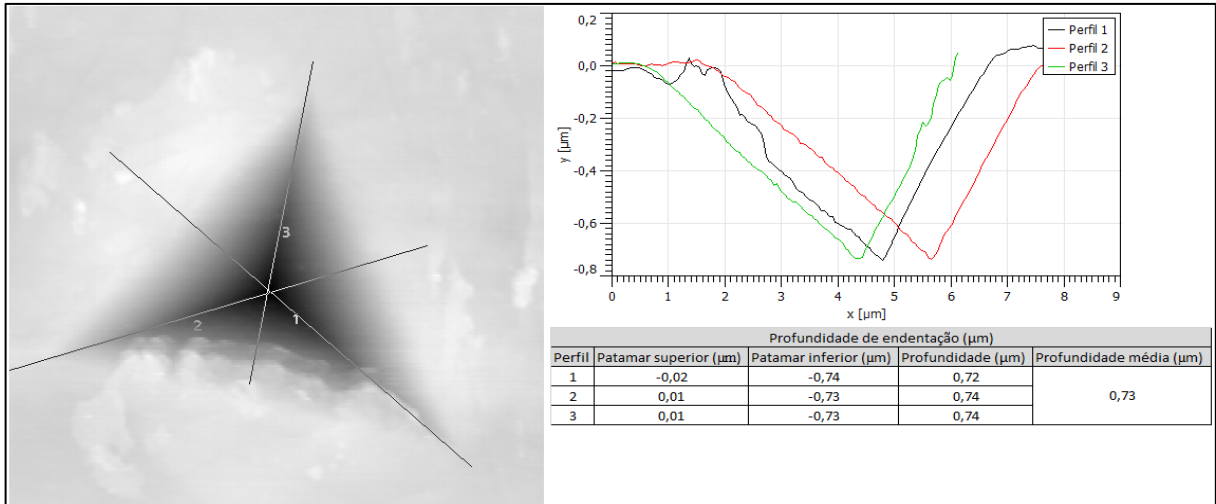
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=0. Posição 03 (após TT).



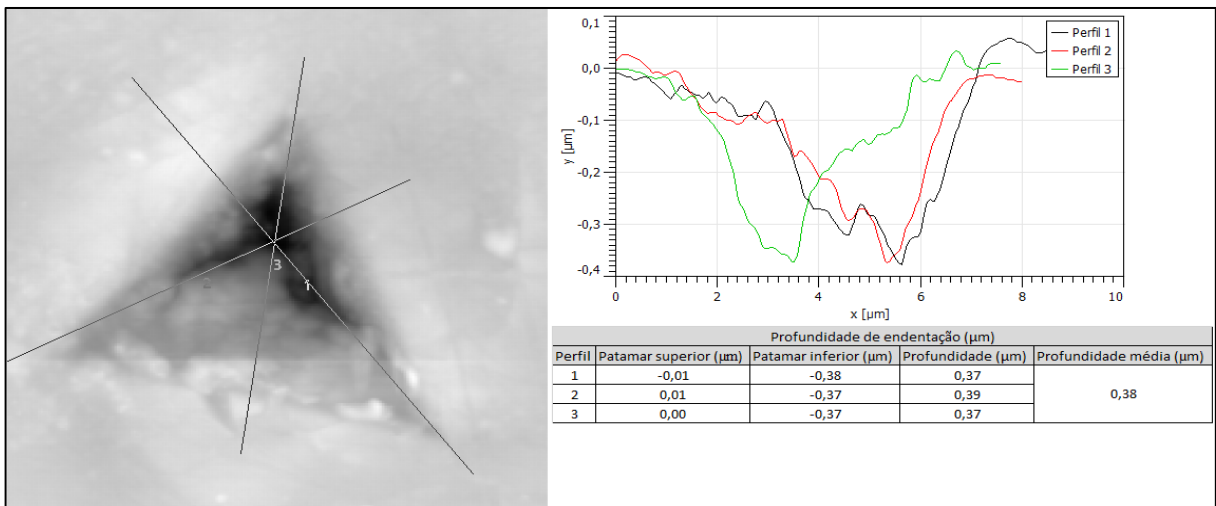
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=0. Posição 04 (antes TT).



Análise de Microscopia de Força Atômica. N=0. Posição 04 (após TT).

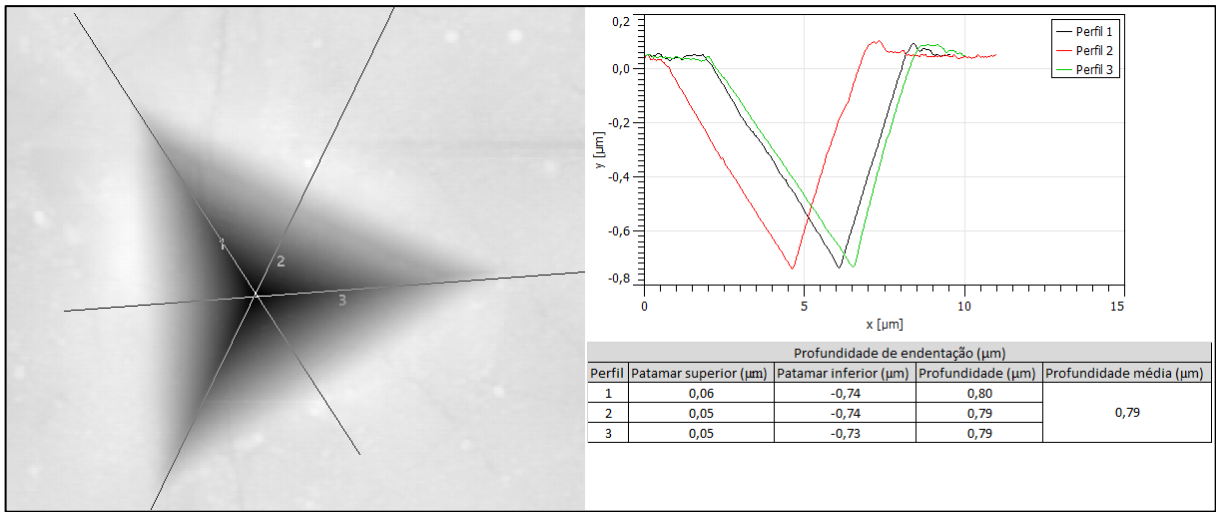


Análise de Microscopia de Força Atômica. N=0. Posição 05 (antes TT).

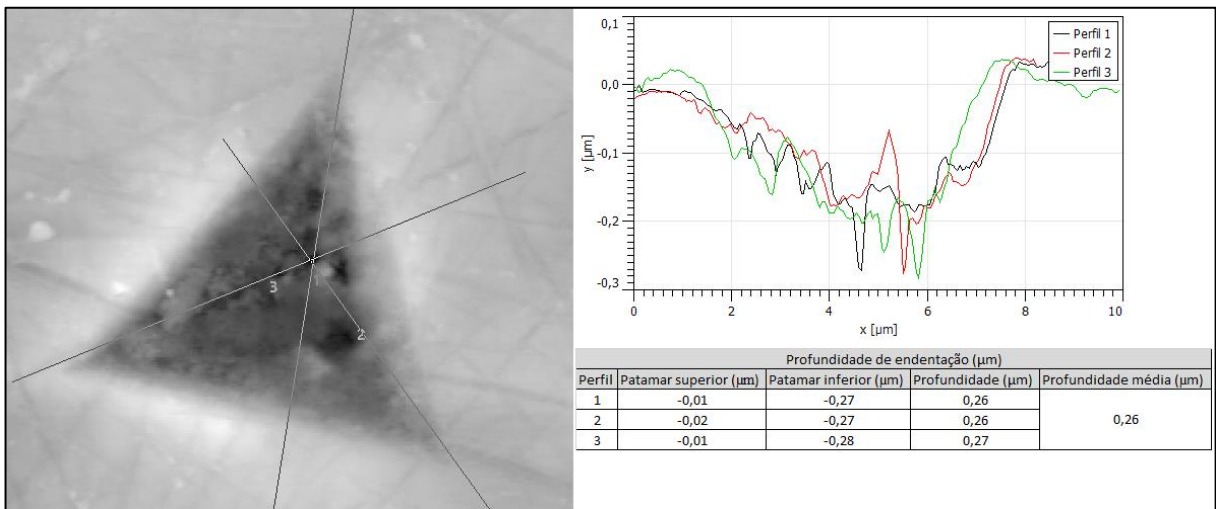


Análise de Microscopia de Força Atômica. N=0. Posição 05 (após TT).

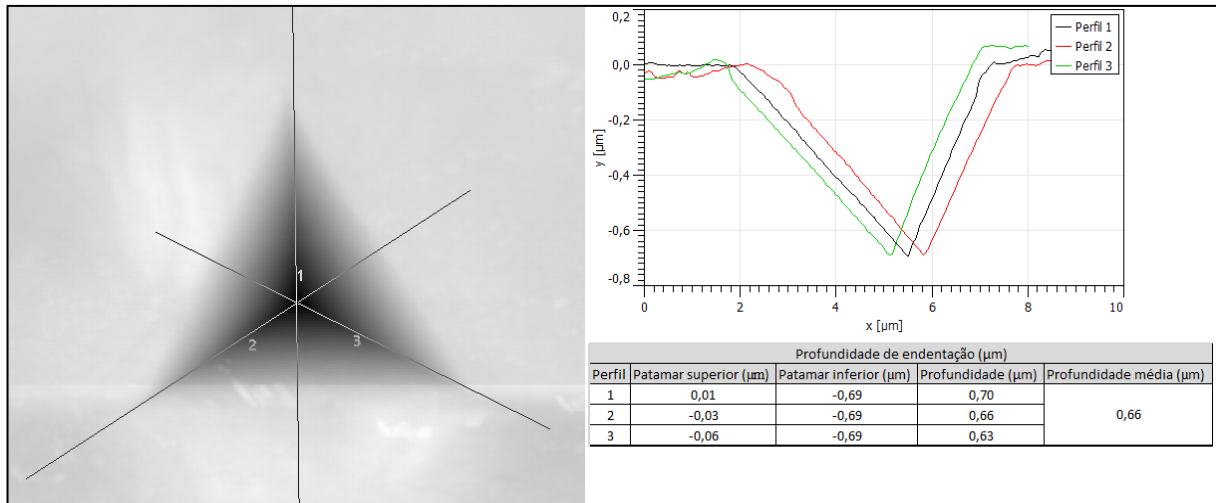
**N=1/16**



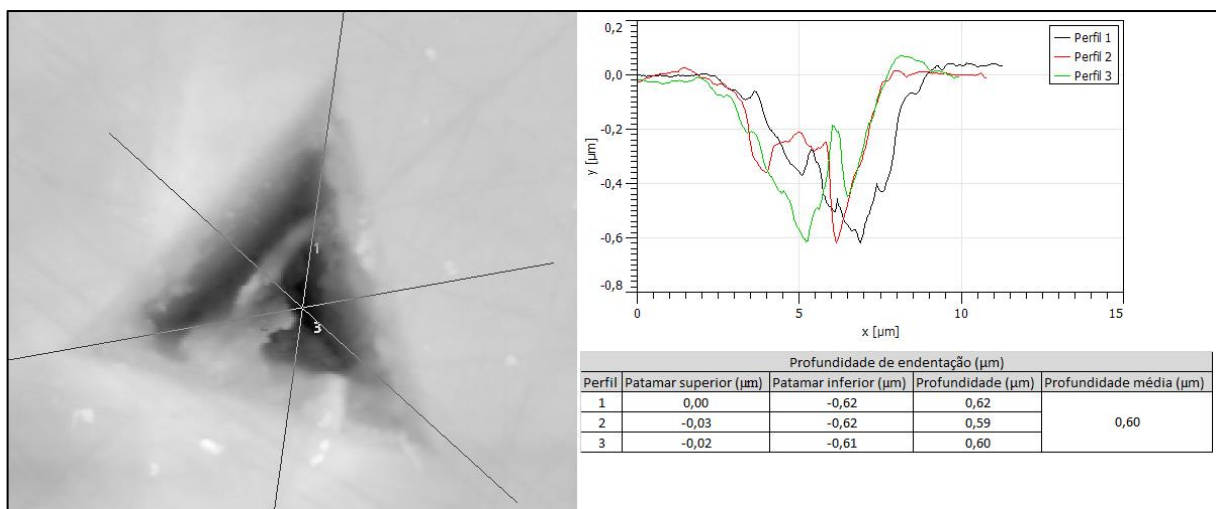
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/16. Posição 01 (antes TT).



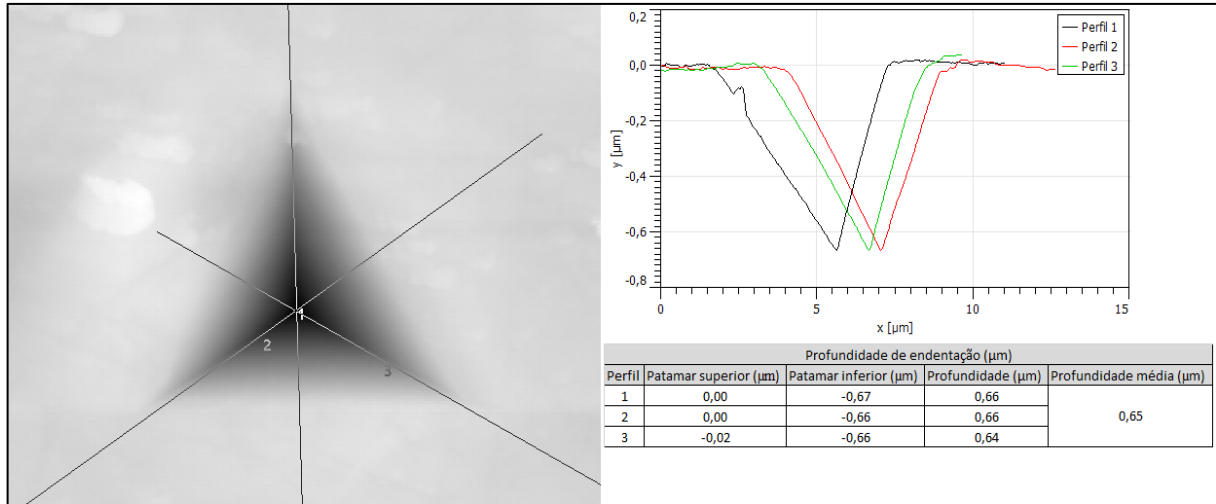
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/16. Posição 01 (após TT).



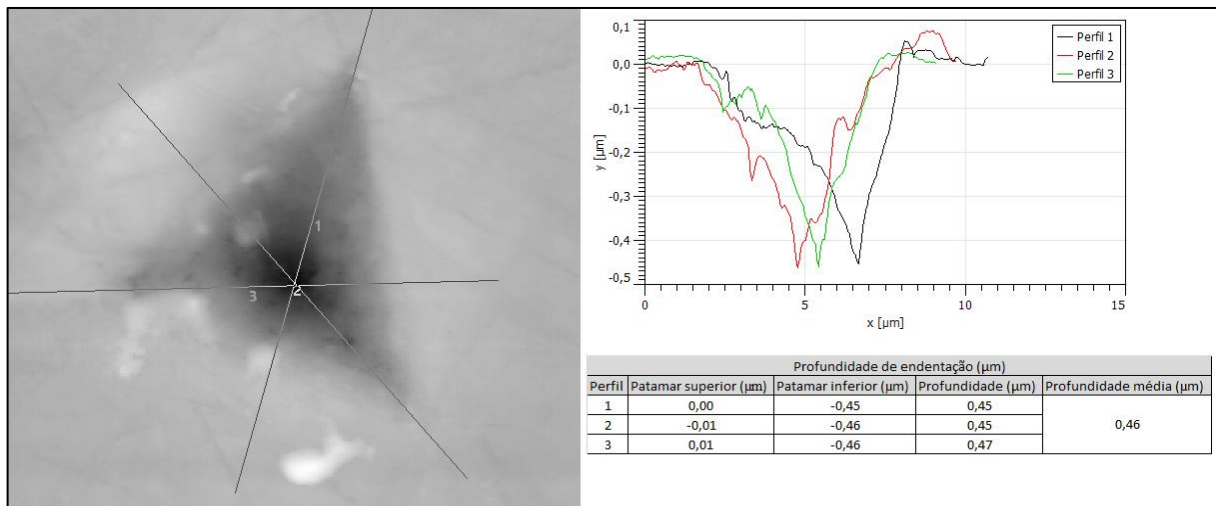
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/16. Posição 02 (antes TT).



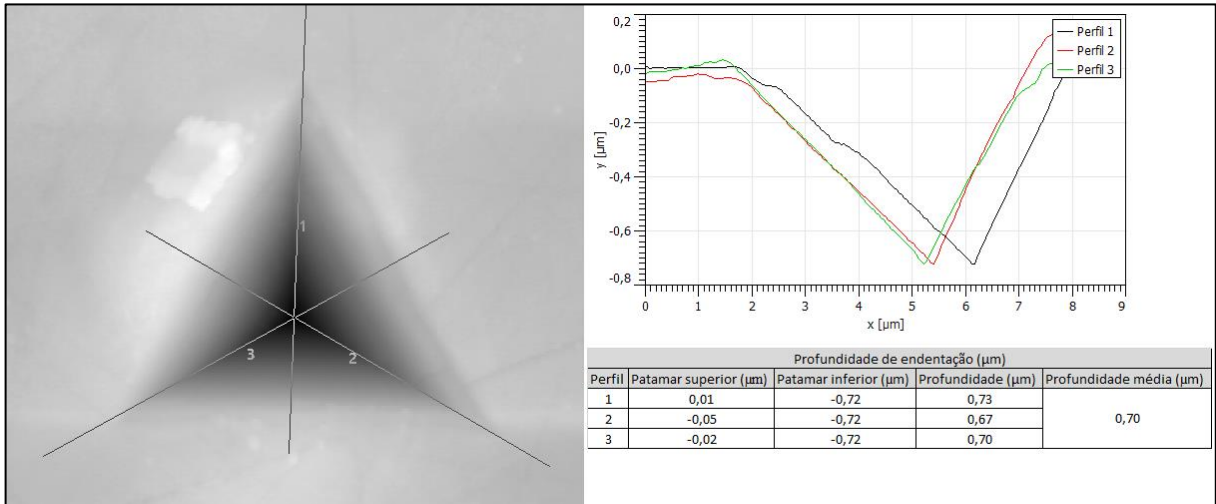
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/16. Posição 02 (após TT).



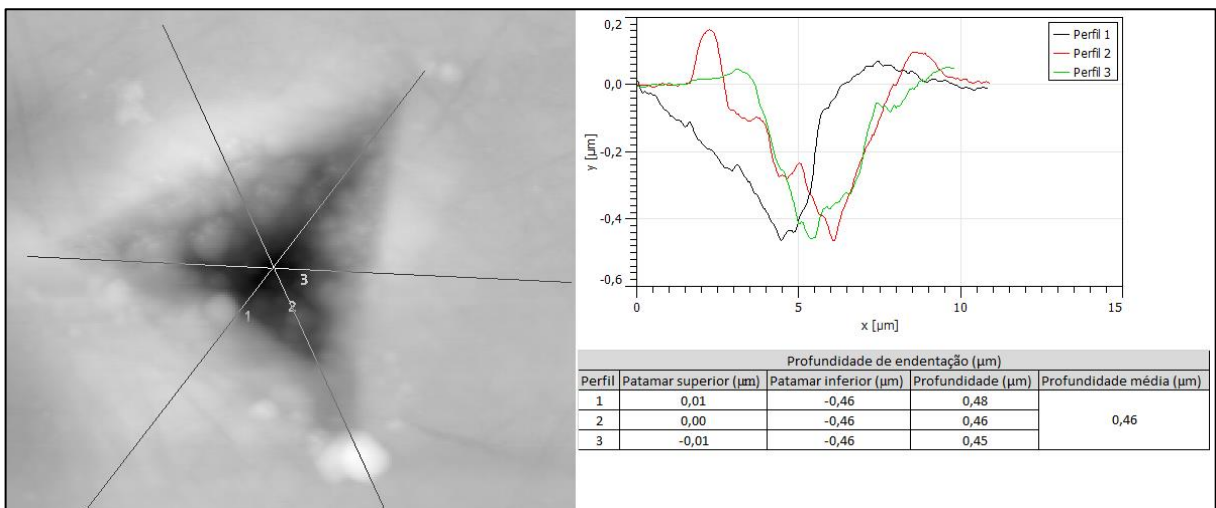
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/16. Posição 03 (antes TT).



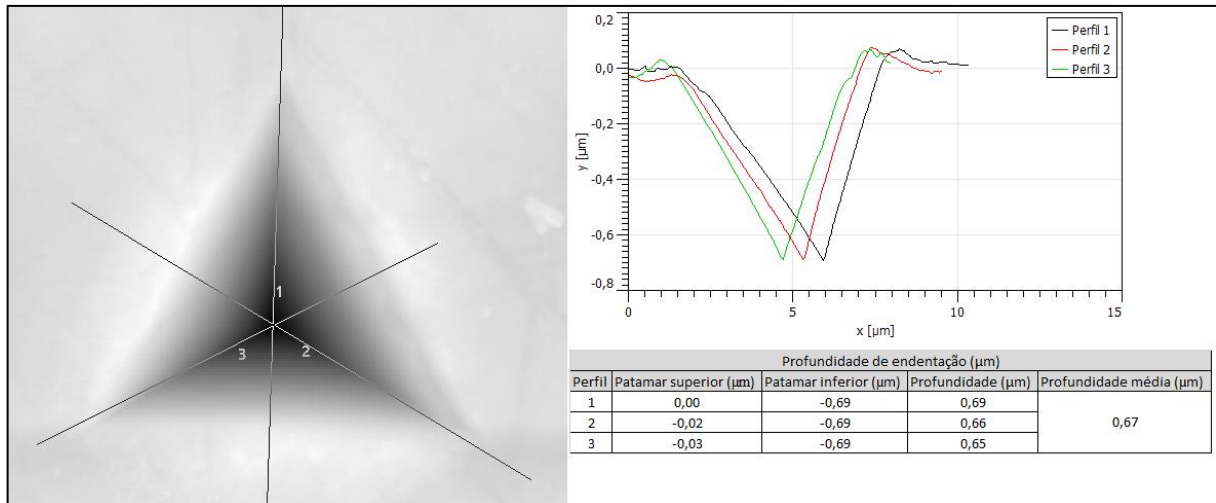
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/16. Posição 03 (após TT).



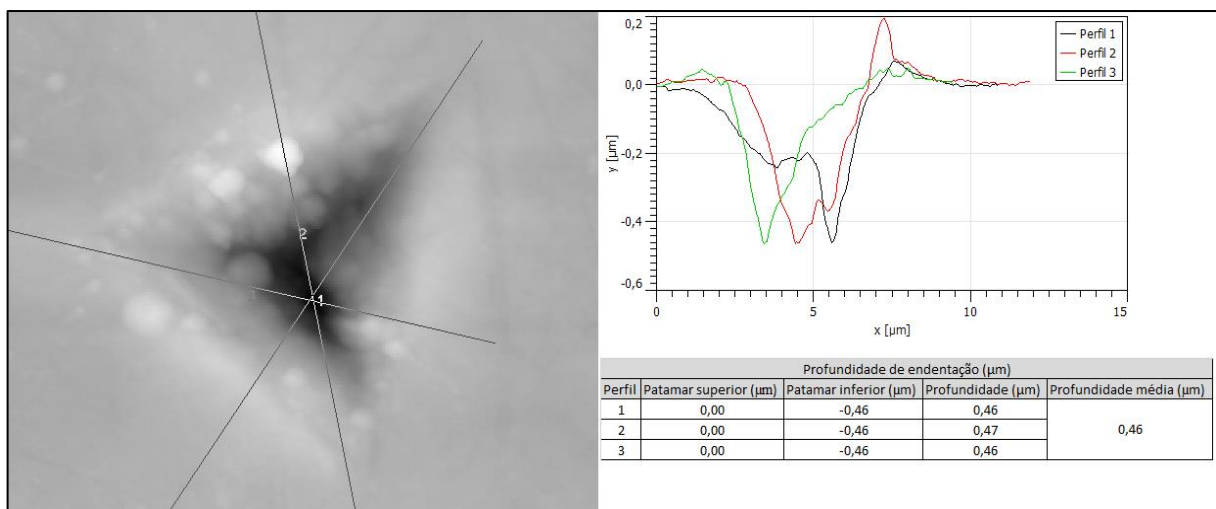
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/16. Posição 04 (antes TT).



Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/16. Posição 04 (após TT).

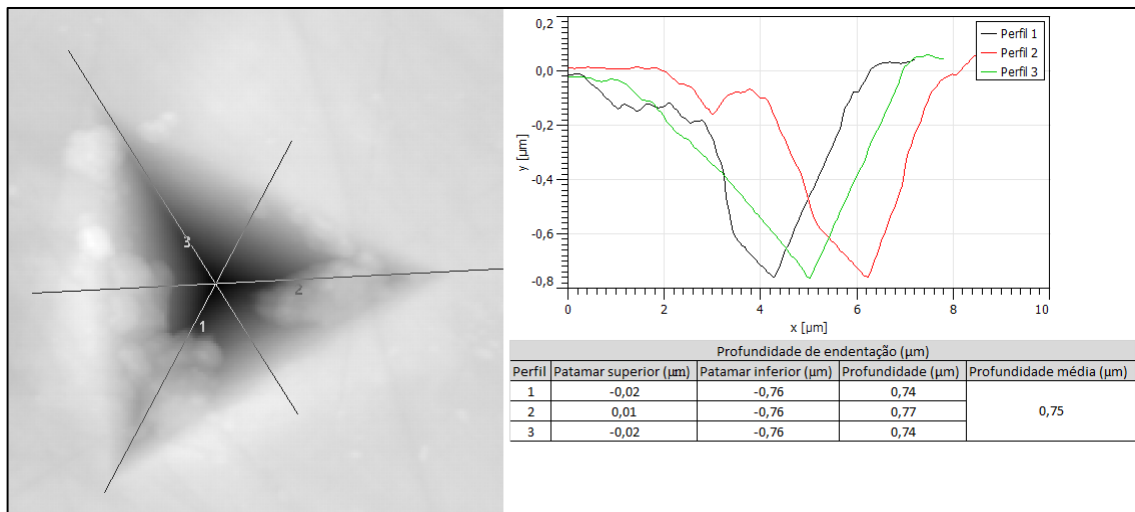


Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/16. Posição 05 (antes TT).

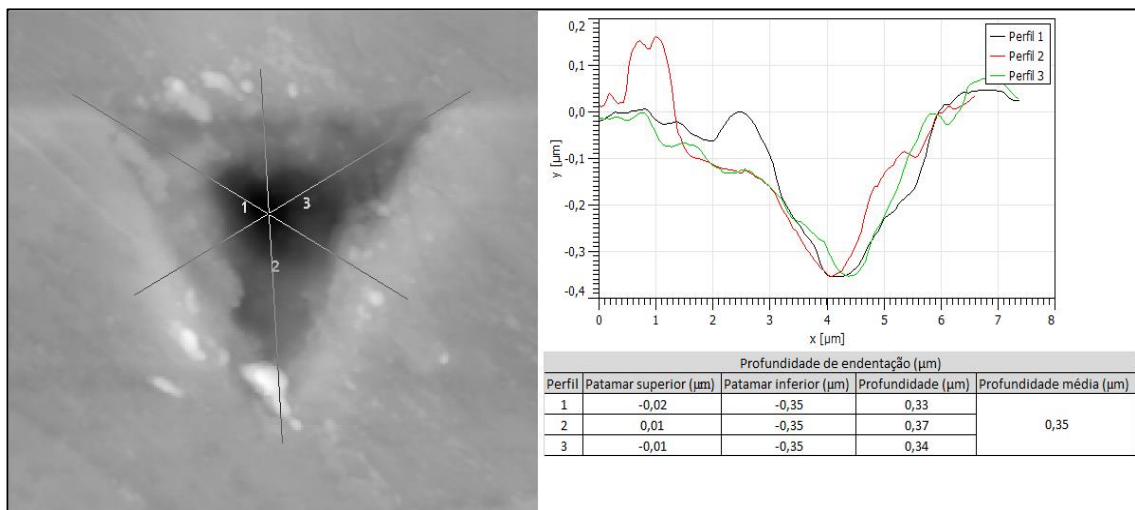


Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/16. Posição 05 (após TT).

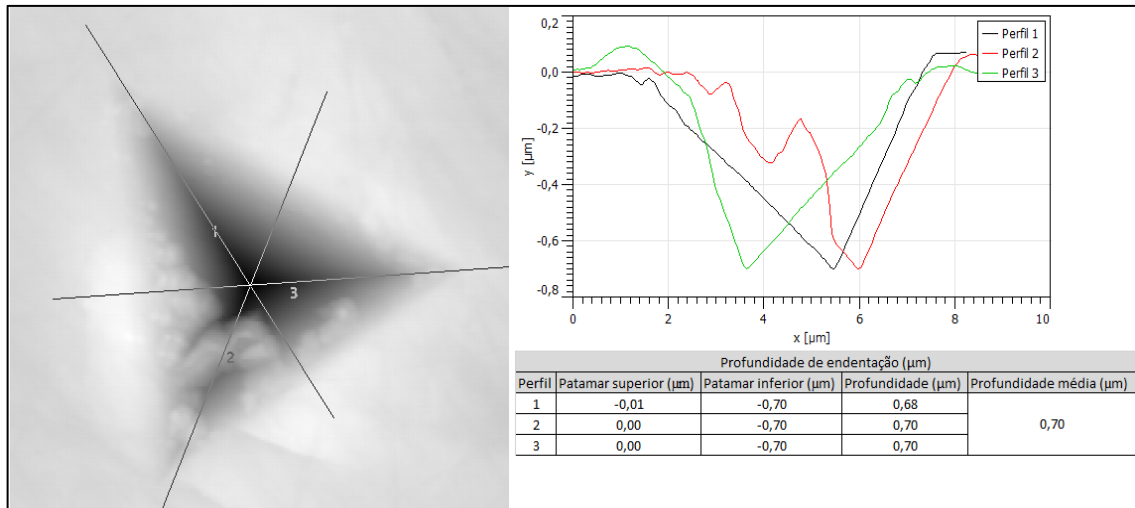


**N=1/2**

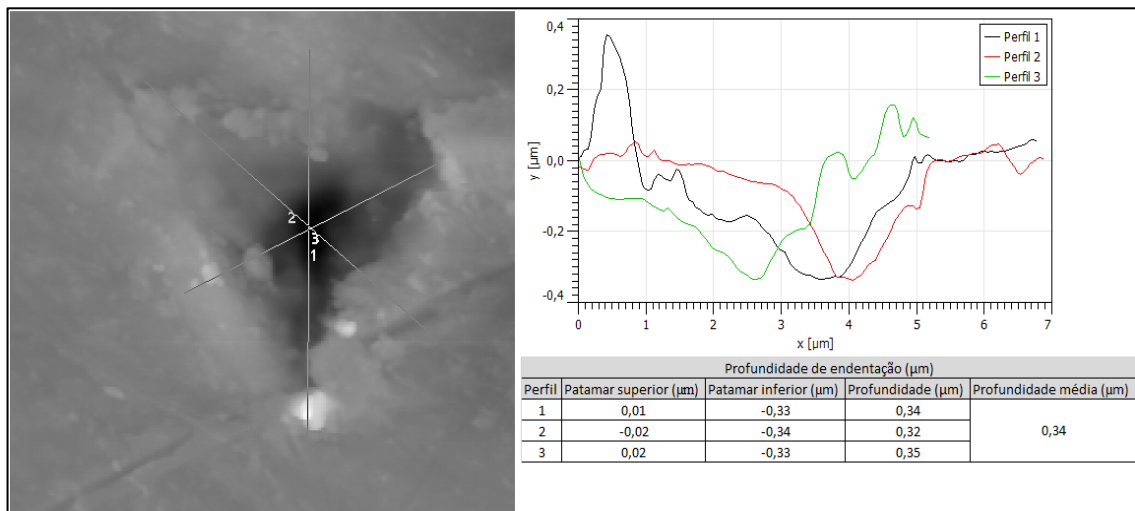
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/2. Posição 01 (antes TT).



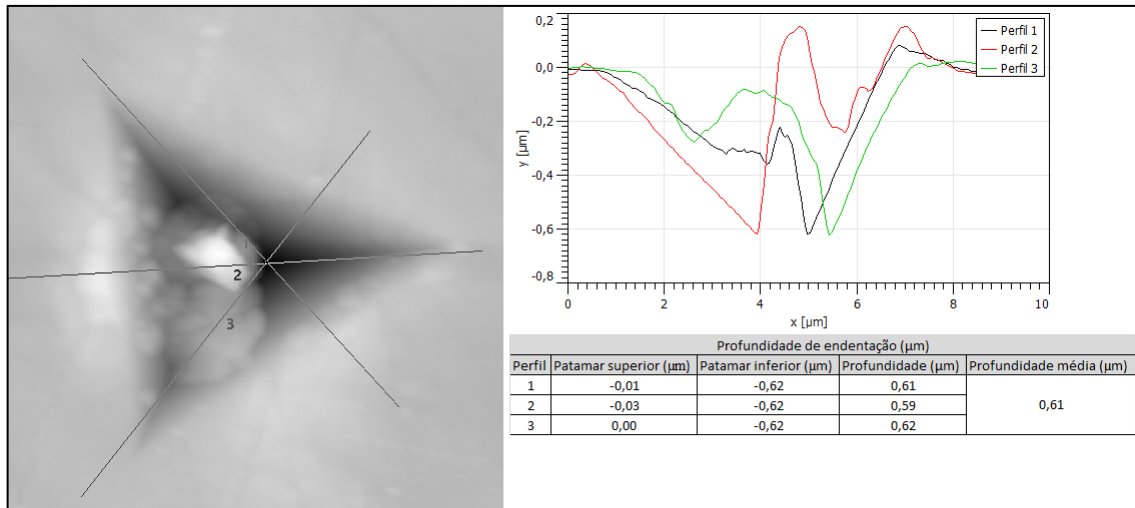
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/2. Posição 01 (após TT).



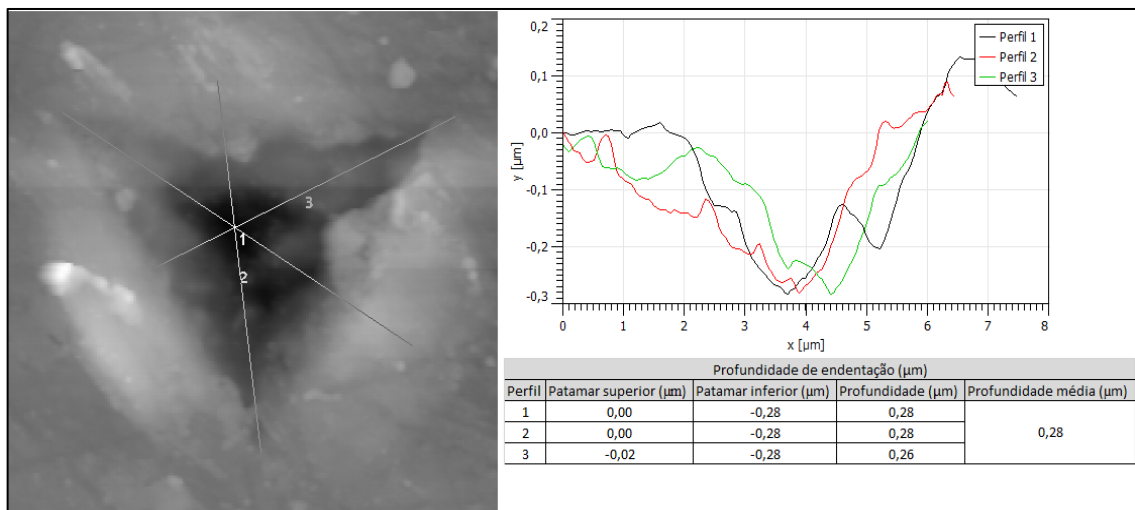
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/2. Posição 02 (antes TT).



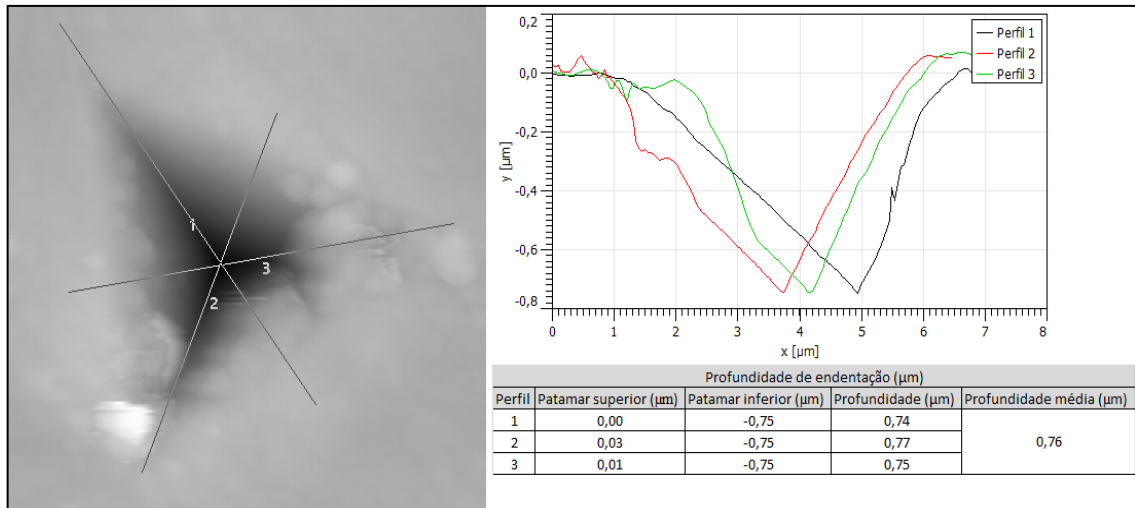
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/2. Posição 02 (após TT).



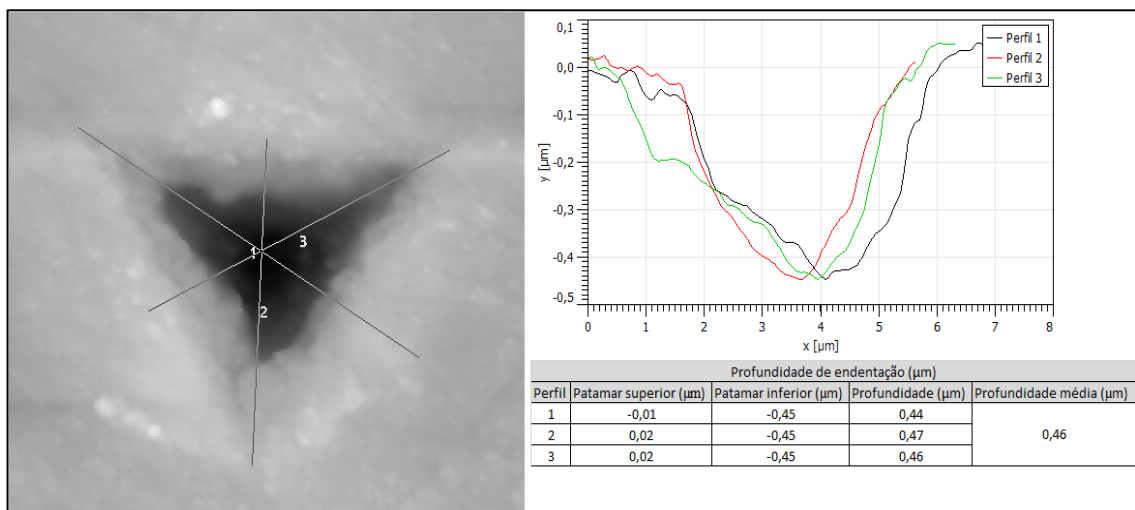
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/2. Posição 03 (antes TT).



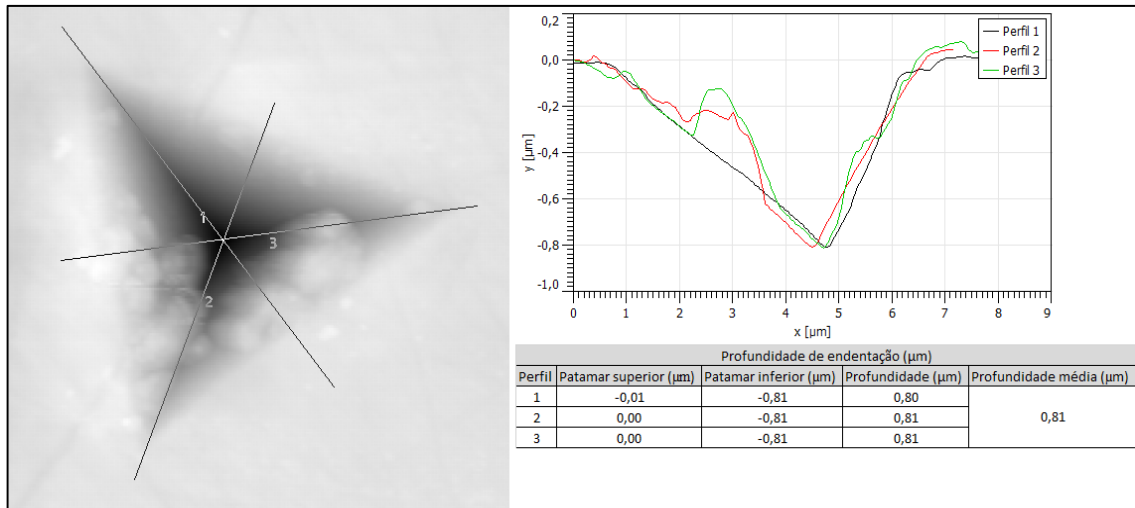
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/2. Posição 03 (após TT).



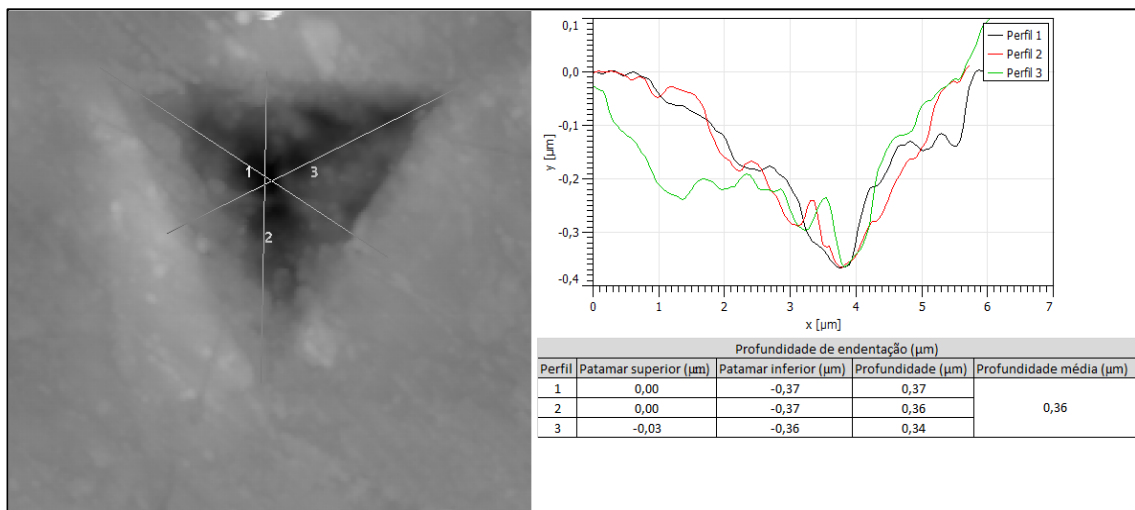
Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/2. Posição 04 (antes TT).



Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/2. Posição 04 (após TT).



Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/2. Posição 05 (antes TT).

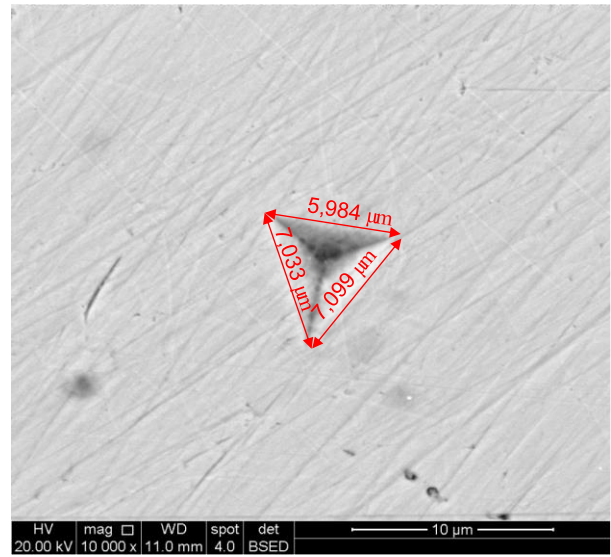
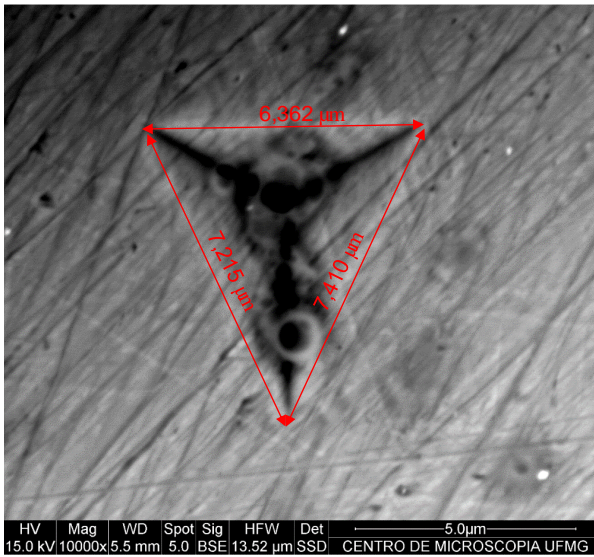


Análise de Microscopia de Força Atômica. N=1/2. Posição 05 (após TT).

## **APÊNDICE B – Apresentação dos resultados dos testes de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

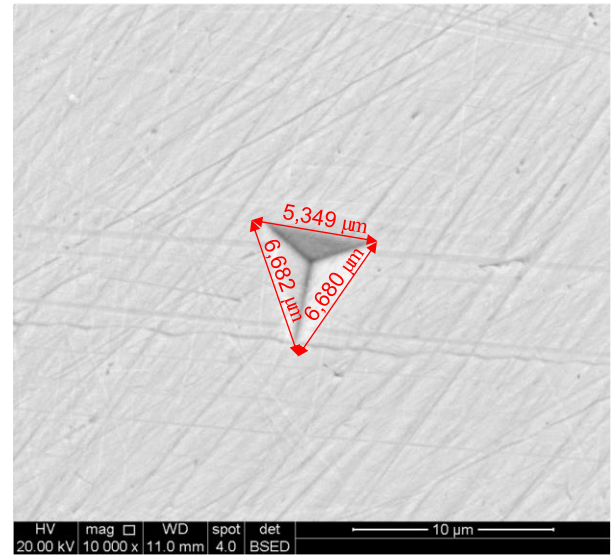
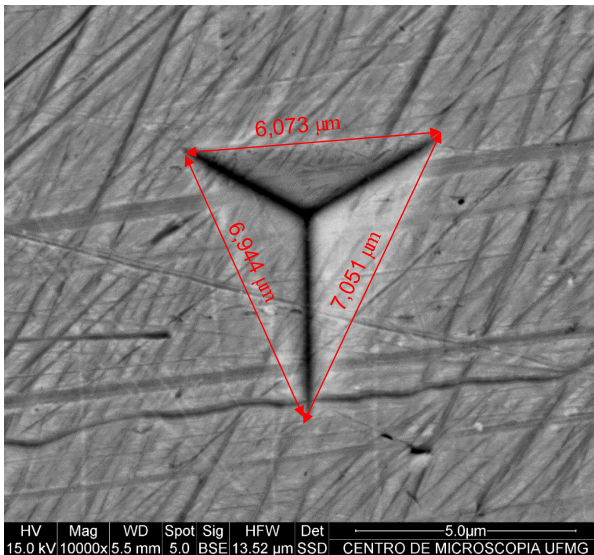
As figuras a seguir apresentam os resultados obtidos antes do tratamento térmico e após o tratamento térmico para cada posição de endentação em cada amostra. A sequência de exposição das imagens representa a posição da endentação em relação ao raio, ou seja, a posição 01 é referente à análise realizada na imagem retirada do centro da amostra, enquanto a posição 05 é referente à análise realizada na imagem retirada da borda da amostra.

Spray



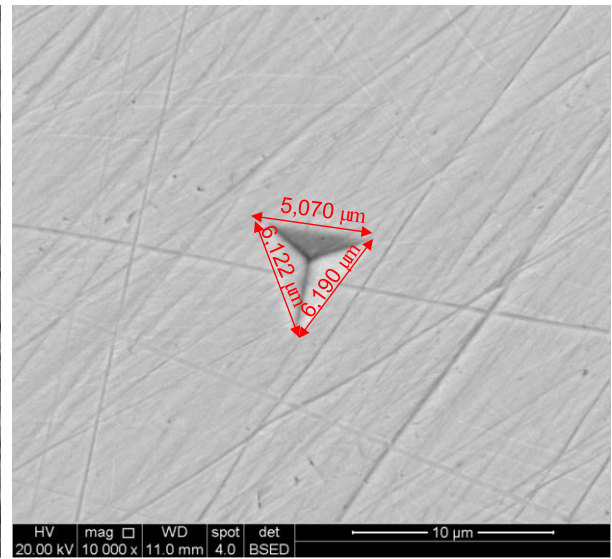
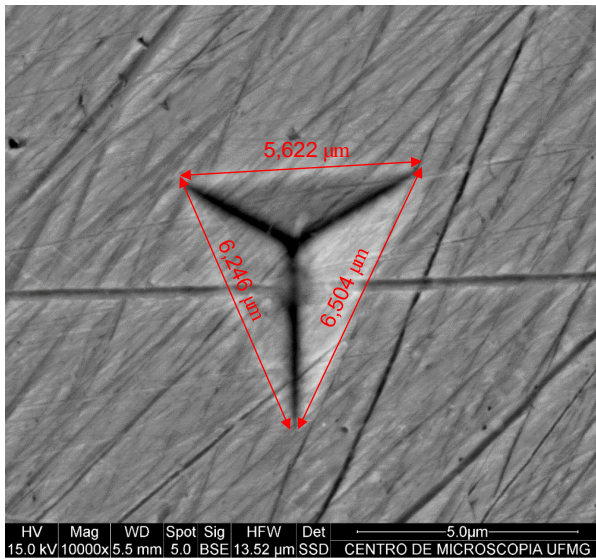
Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
7,215	6,996	7,033	6,705
7,410		7,099	
6,362		5,984	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. *Spray*. Posição 01.



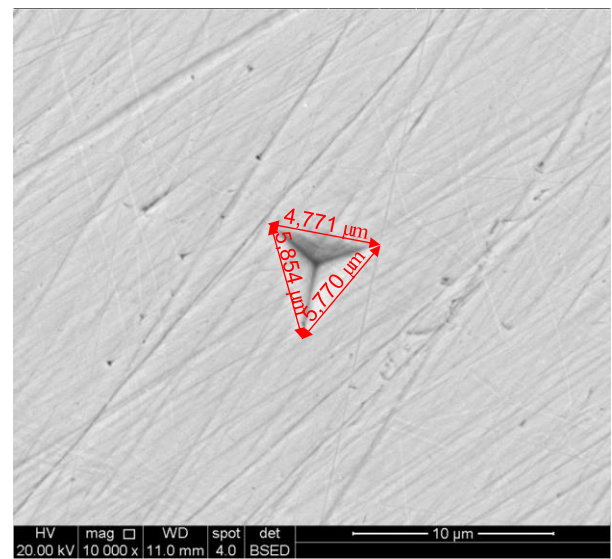
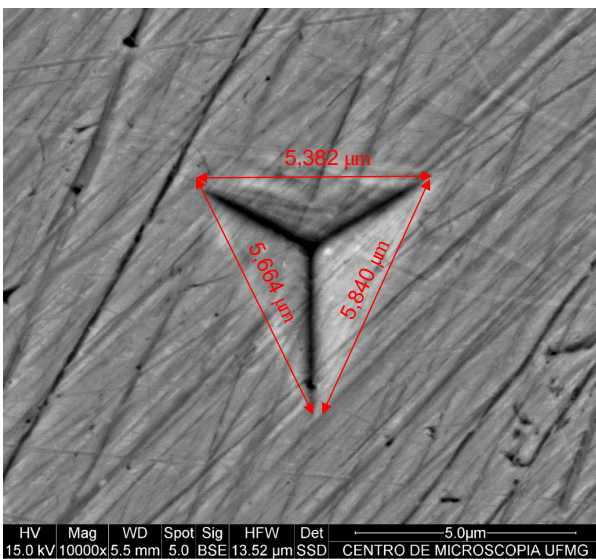
Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
6,944	6,689	6,682	6,237
7,051		6,680	
6,073		5,349	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. *Spray*. Posição 02.



Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
6,246	6,124	6,122	5,794
6,504		6,190	
5,622		5,070	

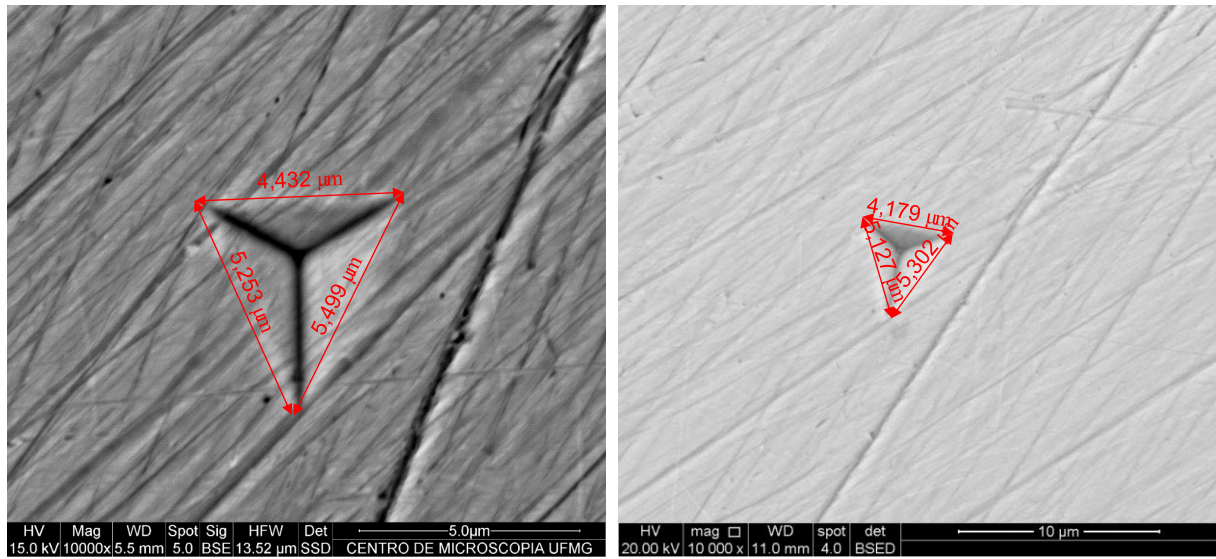
Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. *Spray*. Posição 03.



Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
5,664	5,629	5,854	5,465
5,840		5,770	
5,382		4,771	

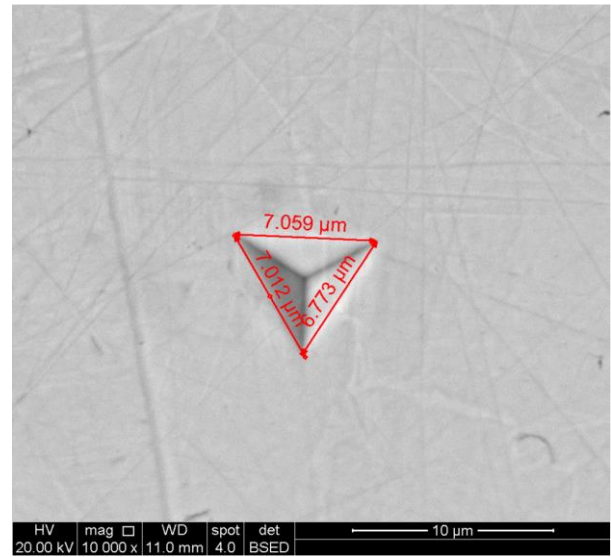
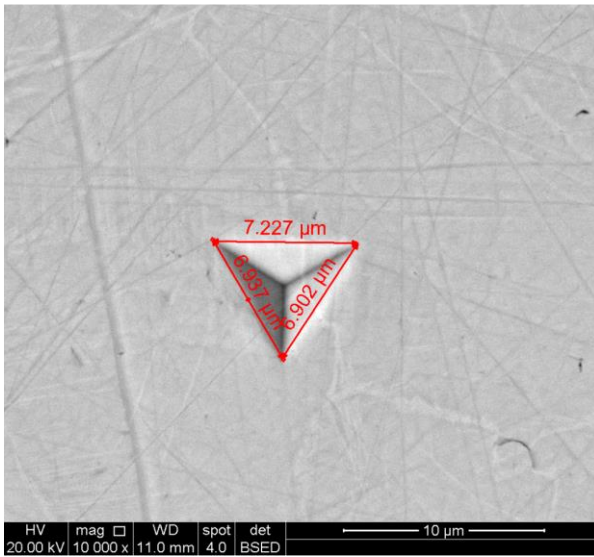
Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. *Spray*. Posição 04.





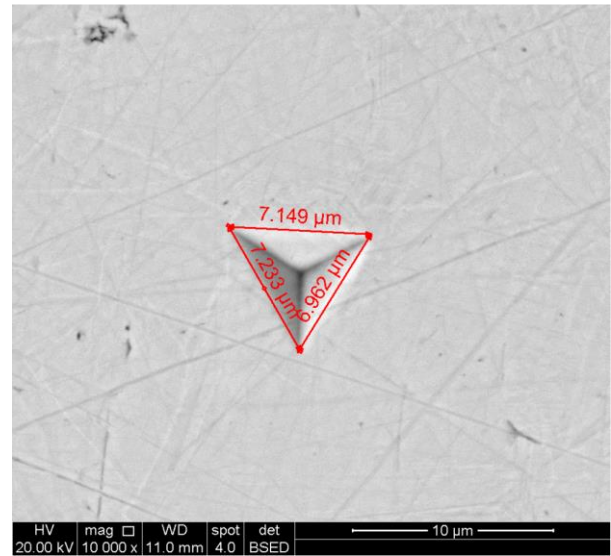
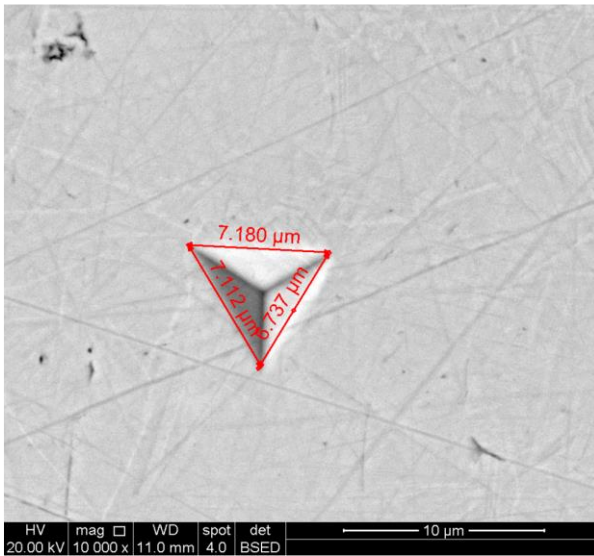
Comprimento aresta endentação ( $\mu\text{m}$ )			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento médio aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento médio aresta ( $\mu\text{m}$ )
5,253	5,061	5,127	4,869
5,499		5,302	
4,432		4,179	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. *Spray*. Posição 05.

**N=0**

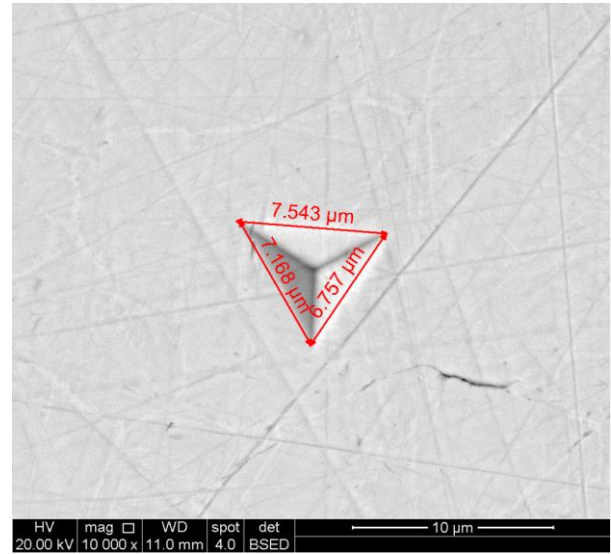
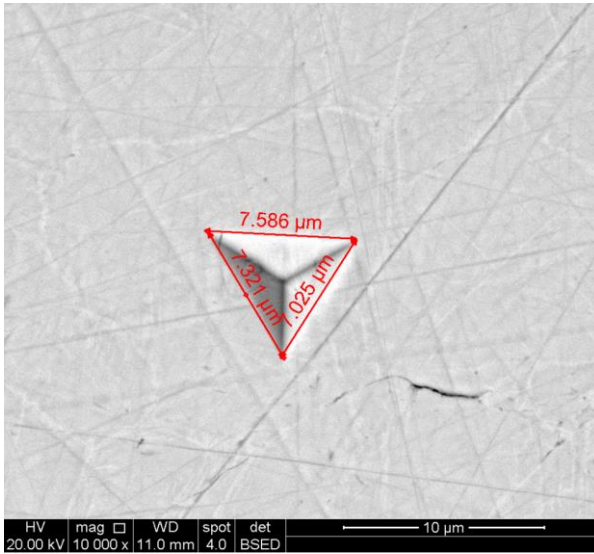
Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
7,227	7,022	7,059	6,948
6,937		7,012	
6,902		6,773	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=0. Posição 01.



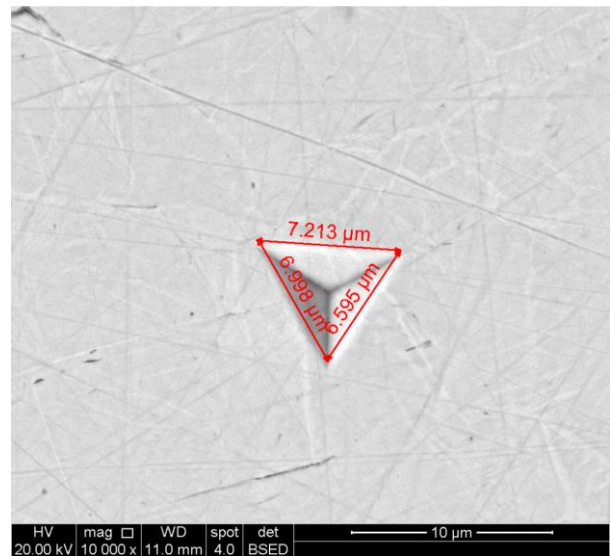
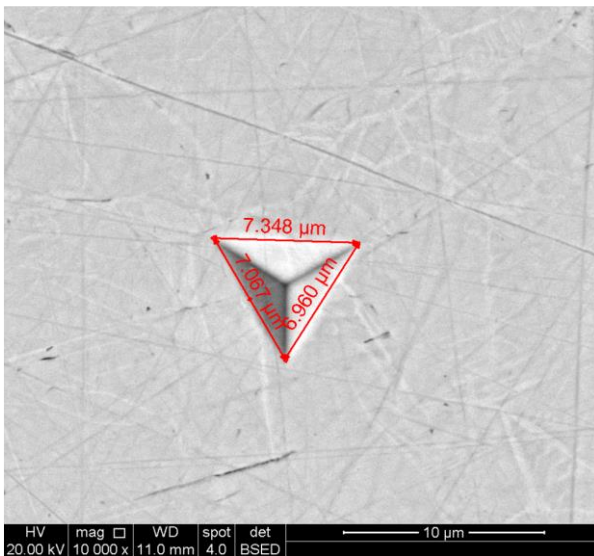
Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
7,180	7,010	7,149	7,115
7,112		7,233	
6,737		6,962	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=0. Posição 02.



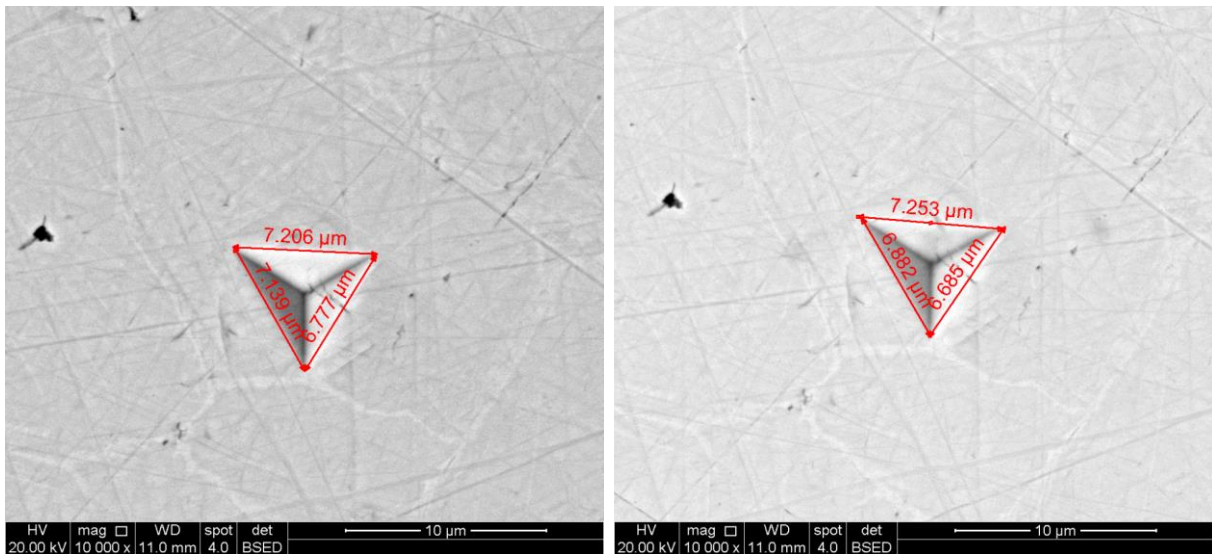
Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
7,586	7,311	7,543	7,156
7,321		7,168	
7,025		6,757	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=0. Posição 03.



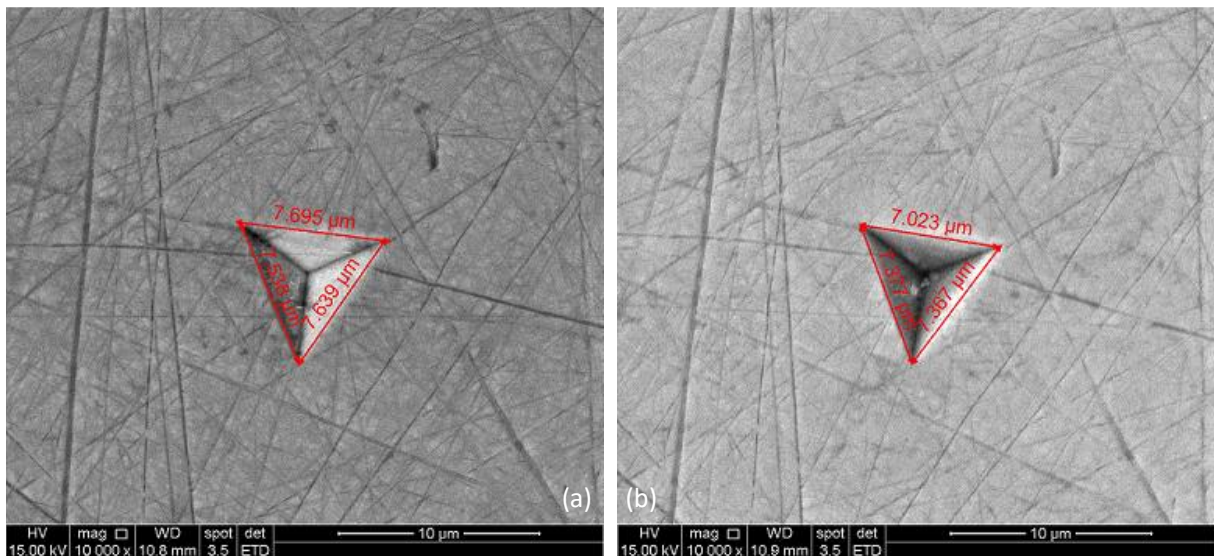
Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
7,348	7,125	7,213	6,935
7,067		6,998	
6,960		6,595	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=0. Posição 04.



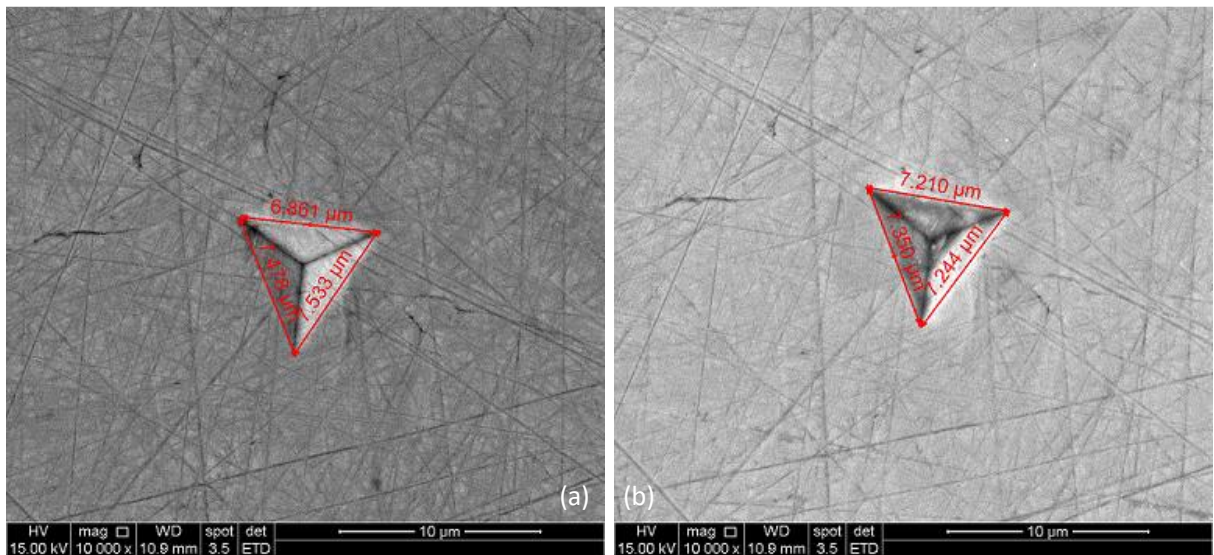
Comprimento aresta endentação ( $\mu\text{m}$ )			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento médio aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento médio aresta ( $\mu\text{m}$ )
7,206	7,041	7,253	6,940
7,139		6,882	
6,777		6,685	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=0. Posição 05.

**N=1/16**

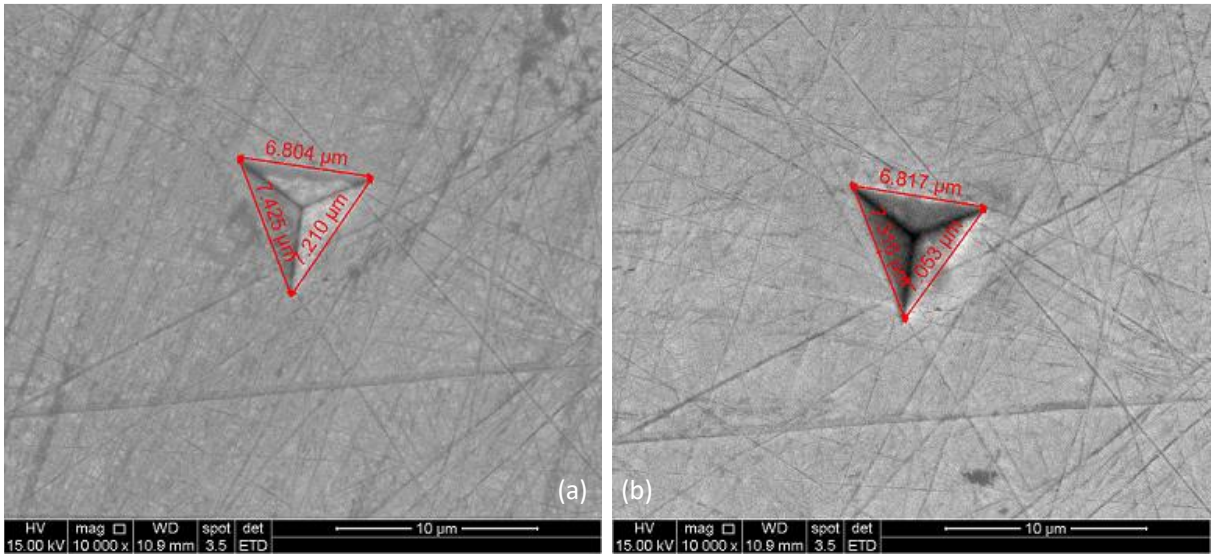
Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
7,695	7,624	7,023	7,256
7,538		7,377	
7,639		7,367	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=1/16. Posição 01.



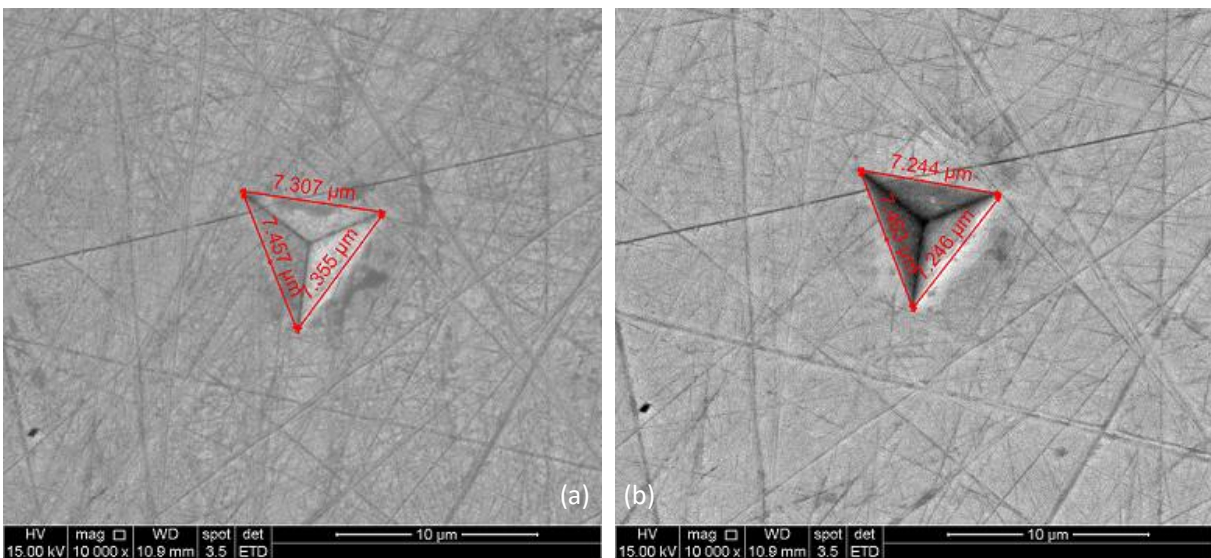
Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
6,861	7,291	7,210	7,268
7,478		7,350	
7,533		7,244	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=1/16. Posição 02.



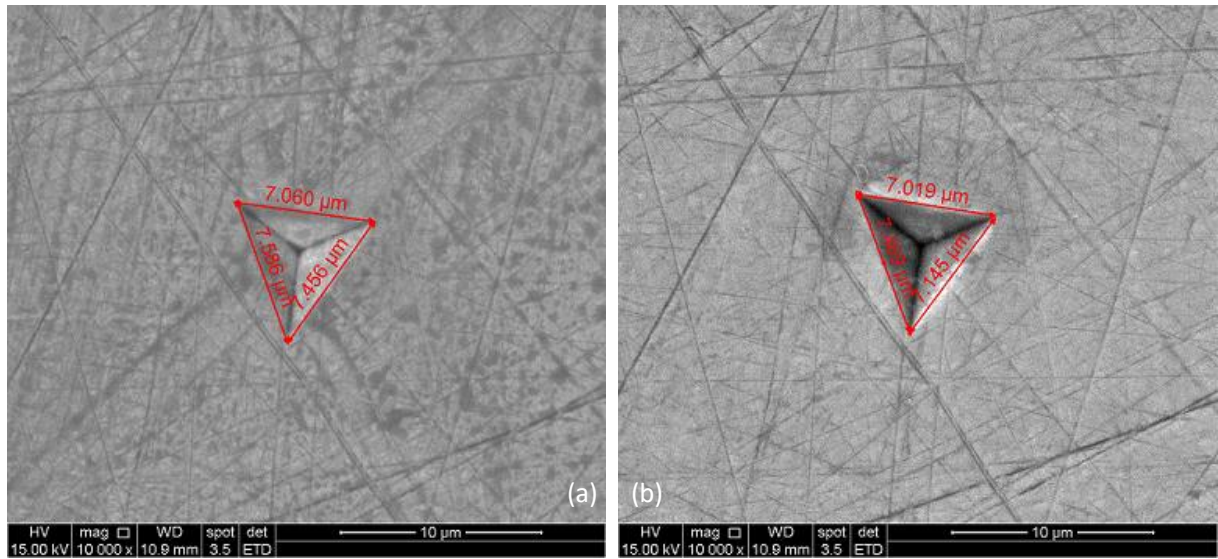
Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
6,804	7,146	6,817	7,062
7,425		7,316	
7,210		7,053	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=1/16. Posição 03.



Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
7,307	7,373	7,244	7,318
7,457		7,463	
7,355		7,246	

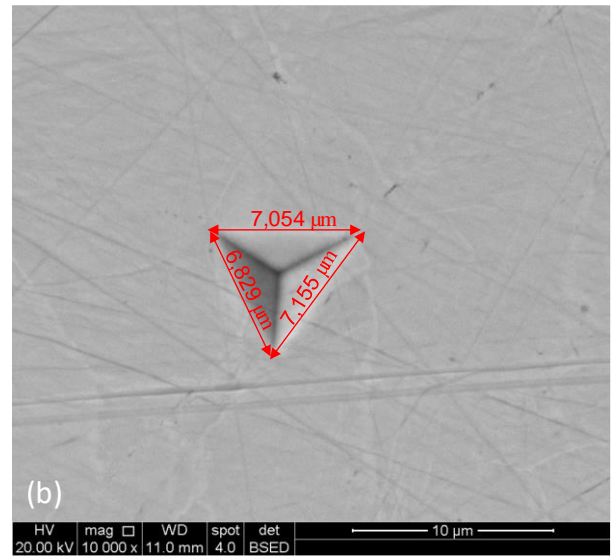
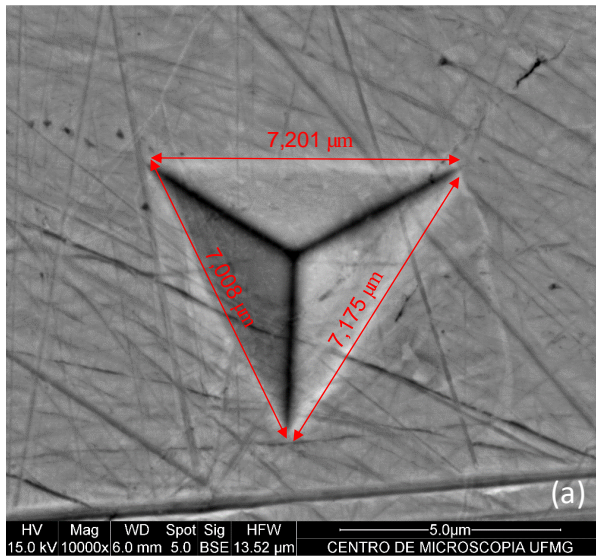
Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=1/16. Posição 04.



Comprimento aresta endentação ( $\mu\text{m}$ )			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento médio aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento médio aresta ( $\mu\text{m}$ )
7,060	7,367	7,019	7,211
7,586		7,469	
7,456		7,145	

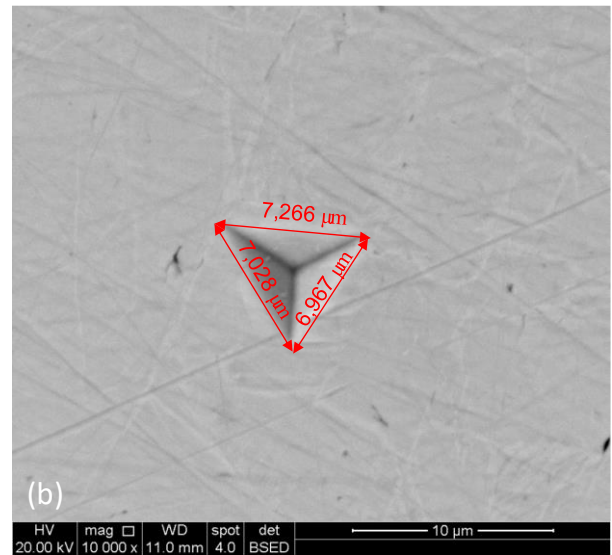
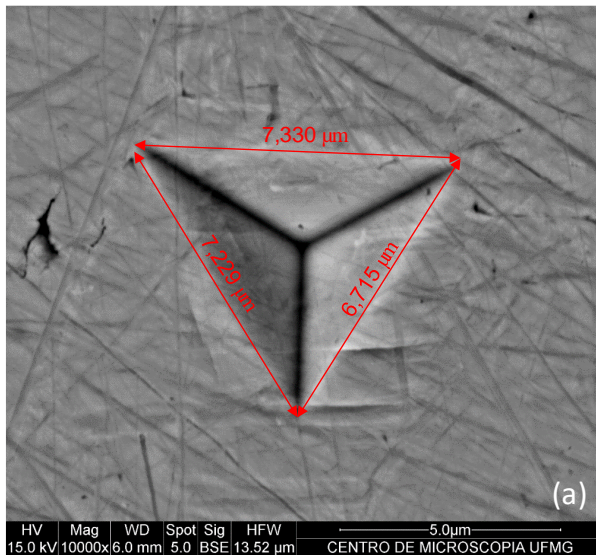
Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=1/16. Posição 05.

**N=1/2**



Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
7,008	7,128	6,829	7,013
7,175		7,155	
7,201		7,054	

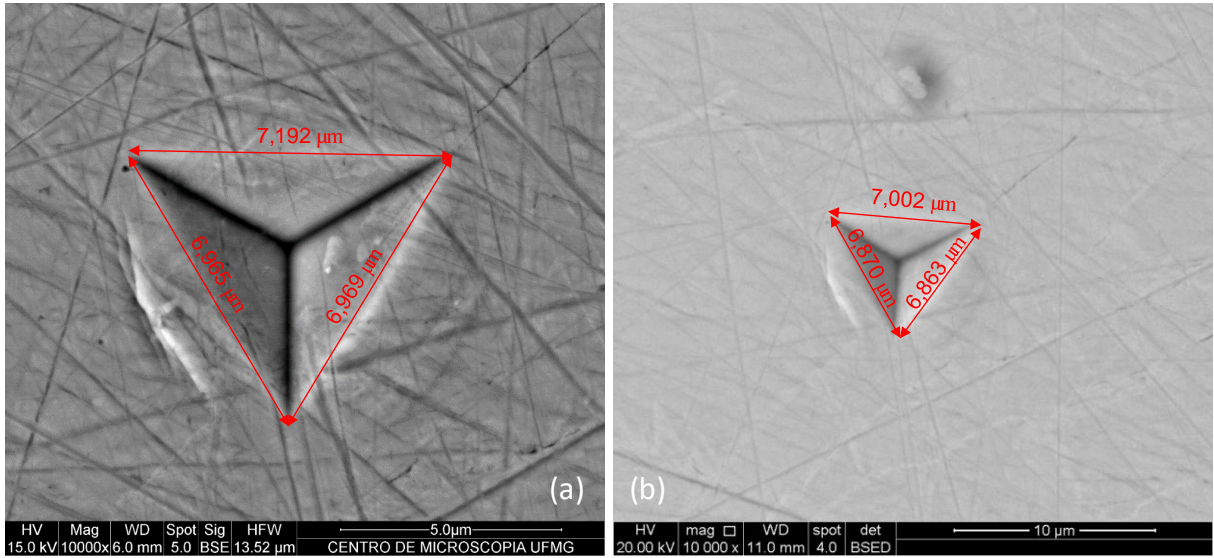
Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=1/2. Posição 01.



Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
7,229	7,091	7,028	7,087
6,715		6,967	
7,330		7,266	

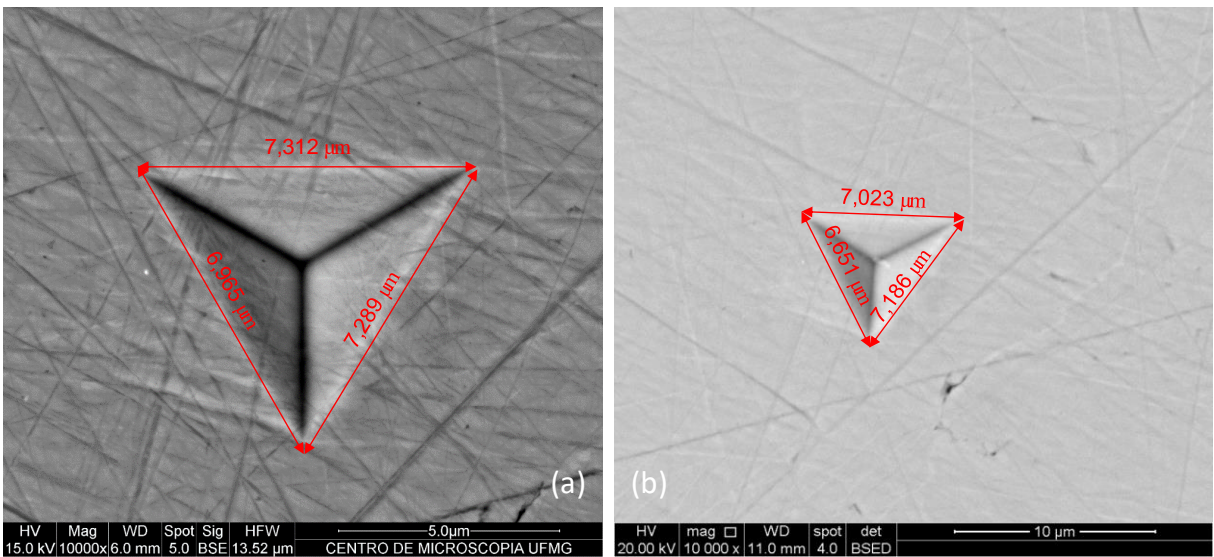
Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=1/2. Posição 02.





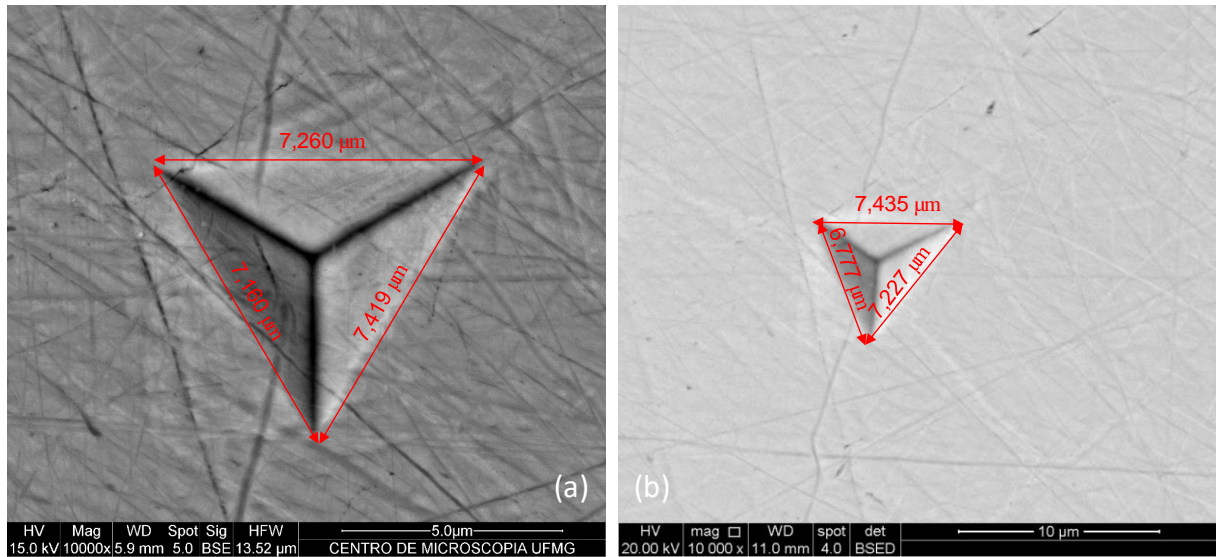
Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
6,965	7,042	6,870	6,912
6,969		6,863	
7,192		7,002	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=1/2. Posição 03.



Comprimento aresta endentação (μm)			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)	Comprimento aresta (μm)	Comprimento médio aresta (μm)
6,965	7,189	6,651	6,953
7,289		7,186	
7,312		7,023	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=1/2. Posição 04.



Comprimento aresta endentação ( $\mu\text{m}$ )			
Antes do Tratamento Térmico		Após Tratamento Térmico	
Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento médio aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento aresta ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento médio aresta ( $\mu\text{m}$ )
7,160	7,280	6,777	7,146
7,419		7,227	
7,260		7,435	

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. N=1/2. Posição 05.