

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Escola de Engenharia**

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

Samuel Barbosa Lima

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃOS EM  
UMA LIGA DE MEMÓRIA DE FORMA Cu-Al-Ni-Mn-Nb**

Belo Horizonte

2022

Samuel Barbosa Lima

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃOS EM  
UMA LIGA DE MEMÓRIA DE FORMA Cu-Al-Ni-Mn-Nb**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Metalurgia Física.

Orientador: Eric Marchezini Mazzer

Belo Horizonte

2022

L732e	<p>Lima, Samuel Barbosa.  Estudo da viabilidade de crescimento anormal de grãos em uma liga de memória de forma Cu-Al-Ni-Mn-Nb [recurso eletrônico] / Samuel Barbosa Lima. – 2022.  1 recurso online (86 f.: il., color.): pdf.</p> <p>Orientador: Eric Marchezini Mazzer.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 85-86.</p> <p>Bibliografia: f.77-84.  Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses.  3. Ligas de memória de forma - Teses. 4. Laminação (Metalurgia) - Teses.  I. Mazzer, Eric Marchezini. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 669(043)</p>
-------	---



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



A dissertação intitulada "**Estudo da Viabilidade de Crescimento Anormal de Grãos em uma Liga de Memória de Forma Cu-al-ni-mn-nb**", área de concentração: Metalurgia Física e de Transformação, apresentada pelo candidato **Samuel Barbosa Lima**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Eric Marchezini Mazzer  
Orientador (UFMG)

Dr. Witor Wolf  
(UFMG)

Dr. Paulo José Modenesi  
(UFMG)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 28 de junho de 2022

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tudo o que Ele fez, tem feito e irá fazer em minha vida. Pelos desafios que Ele me permitiu vivenciar e vencer e, claro, por aqueles que ainda estão por vencer.

Agradeço à minha mãe, Hortência Maria Barbosa Lima, pela sua dedicação, amor, compreensão e apoio incondicionais em todos os momentos da minha vida. Obrigado por ser essa pessoa exemplar e inspiradora! Ao meu pai, Luiz Fernando Lima (in memoriam), que enquanto esteve vivo me ensinou o que é certo e errado e, juntamente com a minha mãe, orientou-me a não abrir mão dos meus princípios e valores. À minha irmã, Sarah Lima, pela amizade e pelo suporte nos meus momentos de ausência.

Ao prof. Eric Marchezini Mazzer pelas muitas orientações, pelo apoio, pela motivação e pela paciência. Obrigado por fazer do mestrado um tempo de aprendizado.

À profa. Andréia Bicalho pela amizade e por sempre me incentivar a melhorar. Obrigado pelo seu apoio, que não foi apenas de palavras, mas de ações concretas.

Agradeço ao prof. Vicente Buono por abrir as portas do Laboratório de Difração de Raios X e pelo apoio de sempre nos momentos acadêmicos e nos pessoais. Aos profs. Dagoberto Brandão e Witor Wolf pelo acesso aos Laboratórios de Metalografia e Tratamentos Térmicos, de Microscopia Eletrônica e de Tribologia.

Aos profs. Paulo Modenesi, Conrado Ramos e Witor Wolf pelas sugestões e contribuições na dissertação.

À servidora Patrícia Azevedo e ao servidor Tiago Elias pela dedicação e realização dos experimentos de microscopia eletrônica de varredura e laminação. Ao Anderson Júnior dos Santos que, com muita paciência e boa vontade, auxiliou-me no corte das amostras. Ao Miguel Lapér pelo grande auxílio na escrita e na apresentação da dissertação.

Agradeço a todos os meus familiares, amigos, professores e servidores que estiveram comigo nesse período.

*“Porque a loucura de Deus é mais sábia que a sabedoria humana, e a fraqueza de Deus é mais forte que a força do homem.” 1 Coríntios 1:25*

## RESUMO

As ligas de memória de forma (LMF's) são materiais inteligentes que têm como características principais o efeito memória de forma, que consiste na recuperação de sua forma original, depois de ter sido deformado, após um ciclo térmico, e a superelasticidade, que é a recuperação de grandes deformações após o descarregamento mecânico. Esses fenômenos são resultantes de uma transformação de fase reversível do tipo austenita/martensita. Por ser a base de cobre, a liga Cu-Al-Ni de memória de forma apresenta baixo custo dos elementos se comparado com as ligas de Ni-Ti e possui um potencial para aplicação em temperaturas acima de 100°C. Contudo, a fratura frágil intergranular é uma desvantagem para a sua aplicação. Nesse sentido, obter um material de grãos anormais é uma forma de superar a limitação imposta pela fratura intergranular nessa liga. O objetivo desta dissertação é obter uma LMF Cu-Al-Ni-Mn-Nb com crescimento de grãos anormais por meio de ciclagens térmicas e/ou laminação a quente. A LMF estudada foi a Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb (% peso), processada por conformação por spray. Ela foi submetida a tratamentos isotérmicos em 300°C, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C por 24h com a finalidade de se determinar as fases formadas nessas temperaturas. Após o estudo dos tratamentos isotérmicos, ciclou-se termicamente a amostra bruta conformada por spray em 400°C e 600°C. Além disso, foi feita uma laminação em 950°C na amostra bruta conformada por spray e parte dela foi ciclada em 400°C. Diante disso, verificou-se que a rota que apresentou um maior crescimento de grãos foi a amostra laminada em 950°C e ciclada em 400°C. A amostra conformada por spray ciclada em 400°C e a amostra laminada em 950°C apresentaram crescimento anormal de grãos (CAG), porém com uma menor eficiência. Sugere-se que o mecanismo envolvido no CAG aplicado à LMF Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb (% peso) está relacionado com a formação de subgrãos.

**Palavras-chave:** Liga de memória de forma a base de cobre. Fratura intergranular. Crescimento anormal de grãos. Ciclagem térmica. Laminação. Subgrãos.

## ABSTRACT

Shape memory alloys (SMA's) are smart materials that present shape memory effect, which consists on the recovery of the deformed state after a thermal cycle, and the superelasticity, which is the recovery from large deformations after mechanical unloading. These phenomena are the result of a reversible phase transformation of the austenite/martensite. Being a copper-based alloy, the Cu-Al-Ni shape memory alloy has low elemental cost compared to Ni-Ti alloys and has a potential for application at temperatures above 100°C. However, brittle intergranular fracture is a limitation for its application. In this sense, obtaining an abnormal grain growth in this material is a way to overcome the limitation imposed by intergranular fracture in this alloy. The aim of this master thesis is to obtain a Cu-Al-Ni-Mn-Nb with large grains through a combination of thermal cycling and hot rolling. The SMA studied was Cu-11.76Al-3.22Ni-2.78Mn-0.02Nb (wt %), processed by spray forming. It was submitted to isothermal treatments at 300°C, 400°C, 500°C, 600°C and 700°C for 24h in order to determine the formed phases at these temperatures. After studying the isothermal treatments, the spray formed sample was thermally cycled at 400°C and 600°C. In addition, a rolling at 950°C was performed on the spray formed sample and part of it was cycled at 400°C. In view of this, it was found that the most optimized route for grain growth was the rolling at 950°C and cycled at 400°C. The sample spray formed cycled at 400°C and the sample rolled at 950°C showed abnormal grain growth (AGG), but with a lower efficiency. It is suggested that the mechanism involved in the AGG applied to the Cu-11.76Al-3.22Ni-2.78Mn-0.02Nb (wt %) SMA is associated with subgrains formation.

**Keywords:** Copper-based shape memory alloy. Intergranular fracture. Abnormal grain growth. Thermal cycling. Rolling. Subgrains.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Transformação de fases observada nas reações direta e reversa na TM.....	19
Figura 2: (a) Acomodação de deformações por escorregamento. (b) Acomodação de deformações por maclação .....	20
Figura 3: (a) Reorientação da martensita e (b) demaclação da martensita durante a aplicação de uma tensão .....	21
Figura 4: Ilustração do EMF simples .....	22
Figura 5: Ciclo do carregamento pseudoelástico.....	24
Figura 6: Diagrama pseudobinário do sistema Cu-Al-Ni com 3% em peso de Ni.....	25
Figura 7: Equipamento usado na obtenção do monocristal a partir do método Czochralski .....	28
Figura 8: Equipamento usado na obtenção do monocristal a partir do método Bridgman .....	28
Figura 9: (a) Taxa de crescimento uniforme no CNG e (b) não uniforme no CAG.....	31
Figura 10: (a) Distribuição unimodal e (b) bimodal para filmes finos de tungstênio submetidos a diferentes temperaturas de tratamento .....	31
Figura 11: Corpo verde policristalino e a semente durante o CMES para um material cerâmico.....	32
Figura 12: Microestrutura da liga de alumínio 6063 (a) na forma bruta e homogeneizada a 585°C por (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 120 min, (h) 150 min, (i) 300 min, (j) 600 min e (k) 720 min .....	34
Figura 13: CAG dinâmico durante o ensaio de tração uniaxial.....	35
Figura 14: Microestrutura do molibdênio comercialmente puro após início do CAG dinâmico em 1540°C .....	35
Figura 15: Influência dos subgrãos no CAG dinâmico. Curvatura entre os grãos 1 e 2, linha vermelha, (a) antes da deformação e (b) após certa deformação.....	36
Figura 16: Sequência da CT para obtenção de grãos anormais numa LMF a base de cobre. ....	37
Figura 17: Subgrãos formados após precipitação de $\alpha$ na matriz $\beta$ através do mapeamento DOGR de uma LMF Cu-Al-Mn .....	38
Figura 18: Gradiente de orientação dos subgrãos de uma LMF Cu-Al-Mn no mapeamento DOGR.....	38

Figura 19: Evolução microestrutural no CAG estático de uma LMF Cu-Al-Mn.....	39
Figura 20: LMF Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb % em peso obtida através da conformação por spray. ....	41
Figura 21: Esquema geral da CT para o CAG estático na liga Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb (% peso). ....	43
Figura 22: Representação do ciclo durante a CT no CAG estático. ....	44
Figura 23: Difratoograma de raios X da amostra bruta conformada por spray. ....	47
Figura 24: Micrografias por (a) MEV e (b) MO e (c) mapeamento químico da amostra bruta conformada por spray. ....	48
Figura 25: Difratoograma de raios X da isoterma 300°C 24h. ....	50
Figura 26: Micrografias por (a) MEV e (b) MO e (c) mapeamento químico da isoterma 300°C 24h. ....	50
Figura 27: Nucleação do agregado ferrita- $M_{23}C_6$ nas (a) interfaces e (b) nas junções triplas e quádruplas na liga Fe-10Cr-0.2C.....	51
Figura 28: Difratoograma de raios X da isoterma 400°C 24h. ....	53
Figura 29: Micrografias por (a) MEV e (b) MO e (c) mapeamento químico da isoterma 400°C 24h. ....	53
Figura 30: Difratoograma de raios X da isoterma 500°C 24h. ....	54
Figura 31: Micrografias por (a) MEV e (b) MO e (c) mapeamento químico da isoterma 500°C 24h. ....	55
Figura 32: Micrografias por (a) MEV e (b) MO, (c) mapeamento químico e análise química por (d) EDS da isoterma 600°C 24h. ....	57
Figura 33: Difratoograma de raios X da isoterma 600°C 24h. ....	58
Figura 34: Difratoograma de raios X da isoterma 700°C 24h. ....	59
Figura 35: Micrografias por (a) MEV e (b) MO e (c) mapeamento químico da isoterma 700°C 24h. ....	59
Figura 36: Valores de dureza Vickers para as amostras brutas conformadas por spray após tratamentos isotérmicos. ....	60
Figura 37: Micrografias por MO da B/400 (a) antes e (b) depois da CT. ....	62
Figura 38: Difratoograma de raios X da B/400 depois da CT. ....	62
Figura 39: Micrografias da B/400 após CT por (a) MO e (b) MEV. ....	63
Figura 40: Micrografias da B/600: (a) antes e (b) depois da CT por MO; (c) após CT por MEV. ....	64
Figura 41: Difratoograma de raios X da B/600 depois da CT. ....	64

Figura 42: (a) Bloco da liga Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb % em peso (a) antes e (b) após a laminação a quente em 950°C. ....	65
Figura 43: Micrografias: (a) antes e (b) depois da laminação em 950°C por MO; (c) após a laminação em 950°C por MEV.....	66
Figura 44: Difratoograma de raios X depois da laminação em 950°C.....	67
Figura 45: Micrografias da L30/400: (a) antes e (b) depois da CT por MO; (c) após CT por MEV.....	68
Figura 46: Difratoograma de raios X da L30/400 depois da CT.....	68
Figura 47: Distribuição do tamanho de grão da B/400 (a) antes e (b) depois da CT. ....	71
Figura 48: Distribuição do tamanho de grão da B/600 (a) antes e (b) depois da CT. ....	72
Figura 49: Distribuição do tamanho de grão (a) antes e (b) depois da laminação em 950°C. ....	73
Figura 50: Distribuição do tamanho de grão da L30/400 (a) antes e (b) depois da CT .	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de tamanho de grão para o CNG e CAG.....	30
Tabela 2: Força motriz, mobilidade do contorno de grão e velocidade do CAG estático para uma LMF Cu-Al-Mn .....	40
Tabela 3: Condições do ensaio de DSC para a amostra bruta conformada por spray....	46
Tabela 4: Valores de $A_s$ e $A_f$ para a amostra bruta conformada por spray. ....	48
Tabela 5: Procedimento da laminação a quente em 950°C. ....	65
Tabela 6: Tamanho médio de grãos das amostras antes e depois da ciclagem térmica e/ou da laminação em 950°C.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$A_f$  = temperatura de fim da transformação reversa

$A_s$  = temperatura de início da transformação reversa

CAG = crescimento anormal de grãos

CMES = crescimento de monocristais no estado sólido

CNG = crescimento normal de grãos

CT = ciclagem térmica

DOGR = desvio de orientação em relação a um grão de referência

DSC = *differential scanning calorimetry* (calorimetria diferencial de varredura)

DRX = difração de raios X

EMF = efeito memória de forma

ICP-OES = espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

LMF = liga de memória de forma

MCG = migração dos contornos de grão

MEV = microscopia eletrônica de varredura

$M_f$  = temperatura de fim da transformação direta

MO = microscopia óptica

$M_s$  = temperatura de início da transformação direta

TM = transformação martensítica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
<b>2.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	17
<b>2.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>3.1</b>	<b>TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA</b> ..	18
<b>3.2</b>	<b>EFEITO MEMÓRIA DE FORMA SIMPLES</b> .....	21
<b>3.3</b>	<b>EFEITO MEMÓRIA DE FORMA DE DUAS VIAS</b> .....	22
<b>3.4</b>	<b>SUPERELASTICIDADE</b> .....	23
<b>3.5</b>	<b>DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO Cu-Al-Ni</b> .....	24
<b>3.6</b>	<b>APLICAÇÕES DAS LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA A BASE DE COBRE</b> .....	26
<b>3.7</b>	<b>OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS</b> .....	27
<b>3.7.1</b>	<b>MÉTODOS CONVENCIONAIS</b> .....	27
<b>3.7.2</b>	<b>CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS NO ESTADO SÓLIDO</b> .....	29
<b>3.8</b>	<b>CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃOS</b> .....	29
<b>3.8.1</b>	<b>CAG EM MATERIAIS METÁLICOS</b> .....	32
<b>3.8.2</b>	<b>CAG APLICADO ÀS LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA A BASE DE COBRE</b> .....	36
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	41
<b>4.1</b>	<b>OBTENÇÃO DA LIGA Cu-Al-Ni-Mn-Nb</b> .....	41
<b>4.2</b>	<b>LAMINAÇÃO</b> .....	42
<b>4.3</b>	<b>TRATAMENTOS TÉRMICOS</b> .....	42
<b>4.3.1</b>	<b>TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS</b> .....	42
<b>4.3.2</b>	<b>CICLAGEM TÉRMICA</b> .....	43
<b>4.4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E TÉRMICA</b> .....	44
<b>4.4.1</b>	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS X</b> .....	44

4.4.2	MICROSCOPIA ÓPTICA .....	45
4.4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	45
4.4.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA .....	45
4.5	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA .....	46
4.5.1	DUREZA VICKERS.....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	46
5.1	AMOSTRA NA CONDIÇÃO BRUTA CONFORMADA POR SPRAY .....	46
5.2	TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS.....	49
5.2.1	300°C 24h.....	49
5.2.2	400°C 24h.....	52
5.2.3	500°C 24h.....	54
5.2.4	600°C 24h.....	55
5.2.5	700°C 24h.....	58
5.2.6	DUREZA VICKERS.....	60
5.3	AMOSTRA BRUTA CONFORMADA POR SPRAY CICLADA TERMICAMENTE.....	61
5.3.1	TEMPERATURA DE 400°C.....	61
5.3.2	TEMPERATURA DE 600°C.....	63
5.4	LAMINADA 30% .....	65
5.5	LAMINADA 30% CICLADA TERMICAMENTE.....	67
5.6	EVOLUÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO .....	69
6	CONCLUSÕES .....	75
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77
	ANEXOS .....	85

## 1 INTRODUÇÃO

Com o decorrer dos anos observa-se o crescente desenvolvimento da tecnologia nas diferentes áreas do conhecimento: saúde, eletrônica, sistema da informação, biologia e engenharias. A área da ciência e engenharia de materiais tem desempenhado um papel importante, principalmente no desenvolvimento de novos materiais, que de uma forma direta ou indireta impulsiona os diversos segmentos da tecnologia mundial. Um exemplo de material que tem ganhado importância são os materiais inteligentes, que possuem a capacidade de detectar estímulos externos (variação de temperatura, tensão, umidade ou de um composto químico específico) e responder a esses estímulos [1,2]. Esta dissertação trabalhará com a liga de memória de forma (LMF) Cu-Al-Ni-Mn-Nb, um tipo de material funcional que apresenta o efeito memória de forma (EMF) e a superelasticidade. A escolha de uma LMF a base de cobre se deve ao menor custo dos elementos utilizados em relação às LMF's NiTi e ao seu potencial uso em altas temperaturas (acima de 100°C) [3,4]. Contudo, a fratura frágil intergranular nas LMF's policristalinas a base de cobre é um aspecto negativo. Portanto, deve-se melhorar a resistência à fratura nessas ligas para ampliar as suas aplicações [5].

Uma maneira de superar a fragilidade nessas ligas, imposta pela fratura intergranular, é obter um monocristal, porque não haveriam contornos de grãos, ou um material com grãos grandes, minimizando a quantidade de grãos. As técnicas convencionais de obtenção de monocristais, como por exemplo, o método Czochralski, requerem um alto nível tecnológico com relação a processos e equipamentos e, por consequência, demandam um maior custo. Diante disso, uma outra alternativa foi proposta na literatura, chamada de crescimento de monocristais no estado sólido (CMES), cujo mecanismo está baseado no crescimento anormal de grãos (CAG) em ligas policristalinas. Dessa forma, cada grão de tamanho anormal pode agir como um monocristal, caso seja possível retirá-lo da chapa metálica, por exemplo [6]. O CAG é caracterizado por apresentar, geralmente, uma distribuição não uniforme no tamanho de grãos, porque alguns grãos crescem com uma taxa muito maior, ao contrário do crescimento normal de grãos (CNG), no qual os grãos apresentam uma distribuição uniforme por exibirem um crescimento homogêneo [7].

Pela literatura observa-se que a formação de grãos anormais em LMF's a base de cobre acontece geralmente devido à introdução de subgrãos durante a ciclagem térmica (CT). Essa ciclagem acontece com ausência de deformação plástica, resultando em um crescimento de grão denominado de CAG estático. Assim, durante a CT os subgrãos formados são consumidos à medida que os grãos anormais vão crescendo [7,8]. Entretanto, em alguns metais pode ser verificado o CAG no decorrer da deformação plástica em alta temperatura, fenômeno que é chamado de CAG dinâmico [9,10] .

Diante disso, um estudo sobre as possíveis rotas para obtenção de grãos anormais em uma LMF Cu-Al-Ni-Mn-Nb foi feito nesta dissertação. Para isso, dividiu-se em três rotas: CAG estático, CAG dinâmico e a combinação do dinâmico com o estático. Primeiramente estudou-se as fases que podem se formar nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C através de tratamentos isotérmicos. Por meio desses resultados determinou-se as temperaturas das CT's no intuito de promover o CAG estático. A fim de reproduzir o CAG dinâmico, uma amostra foi laminada em 950°C e, por último, submeteu-se a amostra laminada a uma CT para associar o CAG dinâmico com o estático.

As caracterizações microestruturais e mecânicas, a saber, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS - *energy dispersive spectroscopy*), difração de raios X (DRX) e dureza Vickers, foram usadas para determinação das fases formadas nos tratamentos isotérmicos e no estudo das rotas de CAG propostas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

A presente dissertação tem por objetivo geral obter uma LMF Cu-Al-Ni-Mn-Nb de grãos anormais (acima de 400 $\mu$ m) por meio de CT's e/ou laminação a quente.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Dentre os objetivos específicos destacam-se:

- Estudar as fases formadas nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C para a liga Cu-Al-Ni-Mn-Nb;
- Determinar os melhores caminhos para obtenção de grãos grandes em rotas no estado sólido;
- Avaliar a evolução do tamanho médio de grãos nas diferentes rotas;
- Contribuir para o conhecimento do CAG aplicado à liga Cu-Al-Ni-Mn-Nb através das caracterizações microestruturais e mecânicas.

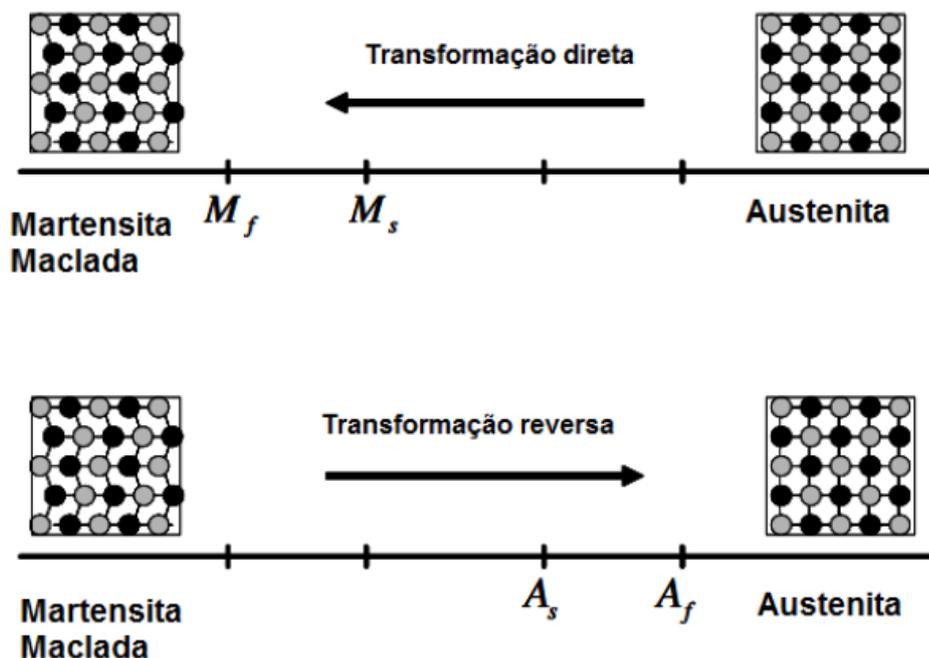
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA

As LMF's são materiais que possuem a capacidade de recuperar a sua forma original após terem sido deformados plasticamente. A recuperação da sua forma original ocorre por variações de temperatura ou do campo magnético [4].

O EMF acontece devido a uma transformação de fase reversível entre a austenita e a martensita (transformação martensítica, TM), ocorrendo por cisalhamento dos planos atômicos e sem difusão de átomos. A TM nas LMF's é cristalograficamente reversível e termoelástica, o que não acontece na TM dos aços. A força motriz para a TM termoelástica é pequena e as interfaces entre martensita e austenita são móveis. Dessa forma, ela é cristalograficamente reversível. Na TM não termoelástica a força motriz é alta e as interfaces entre martensita e austenita não são móveis, porque a martensita cresce até dado tamanho crítico e a transformação de martensita para austenita ocorre por renucleação da austenita [11].

A TM reversível apresenta transformação direta e reversa, conforme a figura 1. Na transformação direta, que ocorre no resfriamento, a austenita se transforma na martensita. As temperaturas de início e fim da formação da martensita são representadas por  $M_s$  e  $M_f$ , respectivamente. Na transformação reversa a martensita se transforma em austenita durante o aquecimento, sendo  $A_s$  e  $A_f$  as temperaturas de início e fim da reação, respectivamente. Durante a TM a martensita é separada da austenita através de uma interface chamada de plano de hábito. A histerese pode ser calculada entre o início da transformação reversa e direta ( $|M_s - A_f|$  ou  $|A_s - M_f|$ ), denominada de histerese inelástica, ou entre o intervalo de início e fim de cada transformação ( $A_f - A_s$  ou  $M_s - M_f$ ), denominada de histerese elástica. As histereses são resultantes do atrito gerado pelo movimento dos contornos de macla, que se manifesta na forma de dissipação de energia durante a transformação reversa e direta [12].

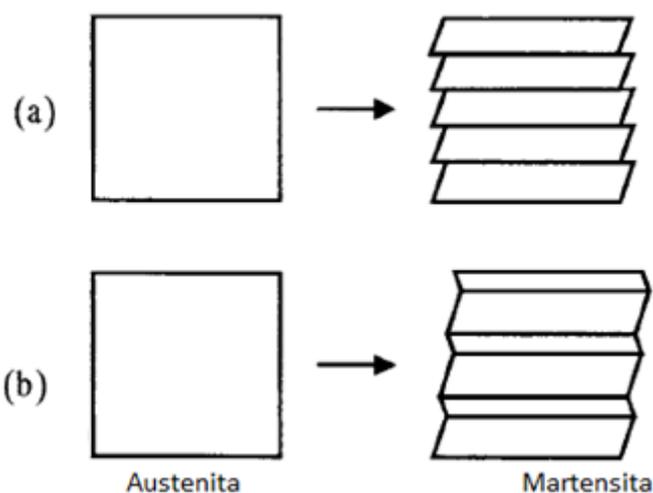


**Figura 1:** Transformação de fases observada nas reações direta e reversa na TM.

Adaptada de [13].

Sob a óptica cristalográfica, a TM se divide em duas etapas: deformação de Bain e deformações invariantes de rede. A deformação de Bain está relacionada com os movimentos atômicos necessários para obter a nova estrutura martensítica a partir da austenita. A distorção microestrutural, resultante da transformação da austenita para martensita, é a deformação de Bain, na qual observa-se amplas deformações ao redor das variantes martensíticas. Para que ocorra a nucleação e crescimento dessas variantes tais deformações devem ser minimizadas. Isso é feito por escorregamento de deslocações ou maclação [14], conforme a figura 2. Os mecanismos de acomodação são chamados de deformações invariantes de rede, porque a estrutura cristalina da martensita não muda. Quando a deformação invariante de rede acontece por escorregamento, a subestrutura da martensita se caracteriza pela presença de deslocações dentro das variantes. Quando a deformação invariante é por maclação, há a presença de falhas de empilhamento. De qualquer forma, nos dois casos a forma macroscópica do sólido permanece igual a da austenita. Na acomodação por escorregamento ocorre deformação plástica por escorregamento e geração de deslocações, sendo o processo irreversível. Contudo, na

maclação não há geração de deslocações, sendo capaz de acomodar mudanças cristalograficamente reversíveis. Nas LMF's o principal mecanismo de acomodação é por maclação, devido à necessidade de haver reversibilidade da estrutura cristalográfica para que ocorra o EMF e a superelasticidade [11,15].

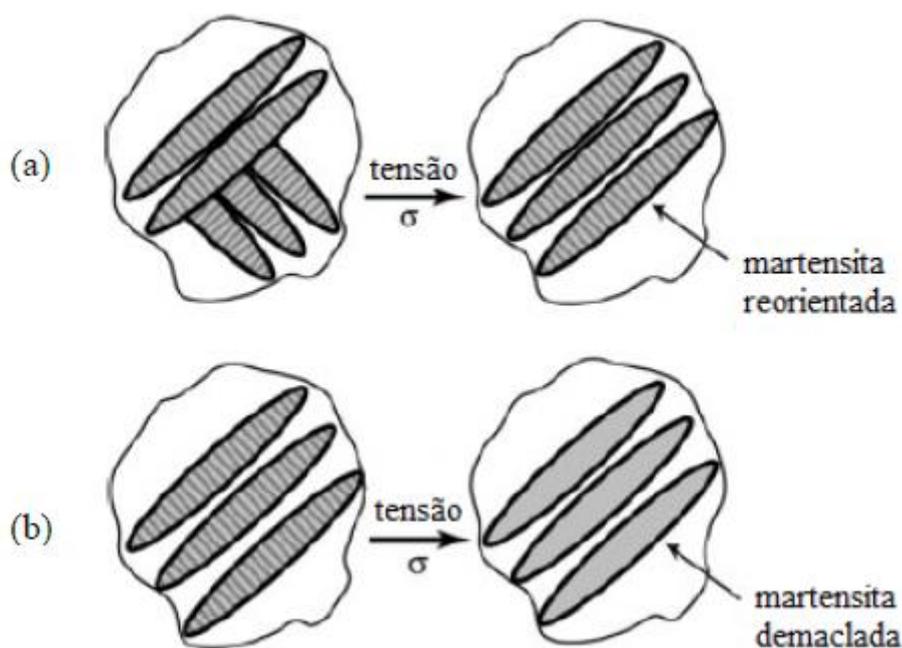


**Figura 2:** (a) Acomodação de deformações por escorregamento. (b) Acomodação de deformações por maclação. Adaptada de [11].

Na acomodação por maclação, as variantes martensíticas formadas são rotações e/ou imagens especulares umas das outras. As interfaces entre as variantes são chamadas de contornos de macla. Nenhuma deformação macroscópica significativa é observada na TM, porque as variantes se acomodam lado a lado (autoacomodação da martensita) e as tensões de cisalhamento das variantes vizinhas são iguais em módulo e de sentidos opostos, reduzindo as energias de deformação ao redor das variantes [14,15]

Para esse caso os contornos de macla se movimentam com certa facilidade. Sendo uma carga aplicada em uma LMF (estado martensítico autoacomodado), irá ocorrer o movimento desses contornos de macla, gerando crescimento de variantes que estão orientadas de modo mais favorável à direção da tensão à custa das outras variantes. Logo, haverá “perda” da autoacomodação, ou seja, reorientação da martensita. Esse fato resulta

numa deformação macroscópica, sendo recuperada na TM reversível. Ocorre também a movimentação de contornos de macla nas subestruturas da martensita, processo chamado de demacção. A demacção ocorre dentro das placas da martensita, enquanto que a reorientação acontece entre as placas da martensita, conforme a figura 3. Caso a tensão seja muito alta, atingindo a tensão crítica de cisalhamento, pode ocorrer deformação plástica induzida por escorregamento. Desta forma, haverá uma recuperação de forma incompleta na TM [14,15].

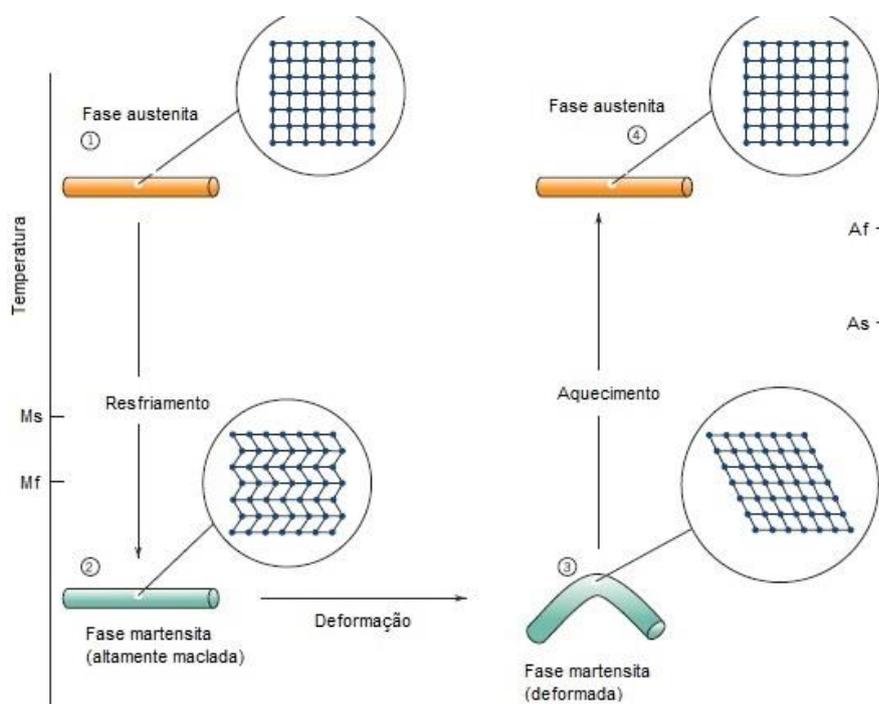


**Figura 3:** (a) Reorientação da martensita e (b) demacção da martensita durante a aplicação de uma tensão. Adaptada de [16].

### 3.2 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA SIMPLES

O EMF é caracterizado pela capacidade do material em retornar a sua forma ou tamanho original após submetido a um ciclo térmico. Partindo-se de uma temperatura acima de  $A_f$  observa-se que durante o resfriamento a austenita se transforma totalmente em martensita

maclada ao atingir  $M_f$ . Ao ser aplicada uma tensão crítica o material se deforma por demaclação. Esta martensita demaclada durante o aquecimento acima de  $A_f$  se transforma completamente em austenita, fazendo com que o material retorne a sua forma original. Ou seja, ao formato que ele apresentava no campo austenítico. Denomina-se EMF simples quando isso ocorre após deformação e aquecimento, conforme a figura 4 [4,12,13].



**Figura 4:** Ilustração do EMF simples. Adaptada de [1].

### 3.3 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA DE DUAS VIAS

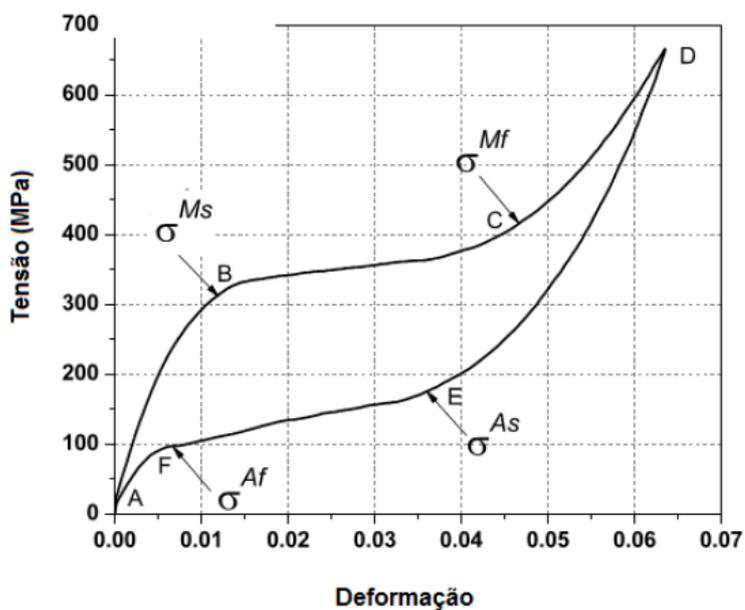
O EMF de duas vias acontece quando a mudança de forma acontece durante o aquecimento e o resfriamento. Ou seja, o material "lembra" da sua forma em altas e baixas temperaturas, cujas fases são austenita e martensita, respectivamente. Isso é obtido através de ciclos de tratamentos termomecânicos, os quais orientam as variantes martensíticas favoráveis à deformação imposta. Contudo, as LMF's de duas vias são menos aplicáveis comercialmente, devido a necessidade de ciclos de tratamentos,

chamados de treinamento, e por recuperar aproximadamente metade da deformação imposta [4]. As ligas Fe-Ni-Co-Ti e Ni-Ti são exemplos de materiais que exibem o EMF de duas vias [11].

### **3.4 SUPERELASTICIDADE**

A superelasticidade ou pseudoelasticidade é um fenômeno apresentado por materiais que possuem a capacidade de retornar a sua forma original após a retirada da carga aplicada (descarregamento), estando em temperatura constante (acima de  $A_f$ ). Esse fenômeno é resultado da indução da martensita sob tensão, sendo caracterizado por obter um considerável valor de deformação reversível [4].

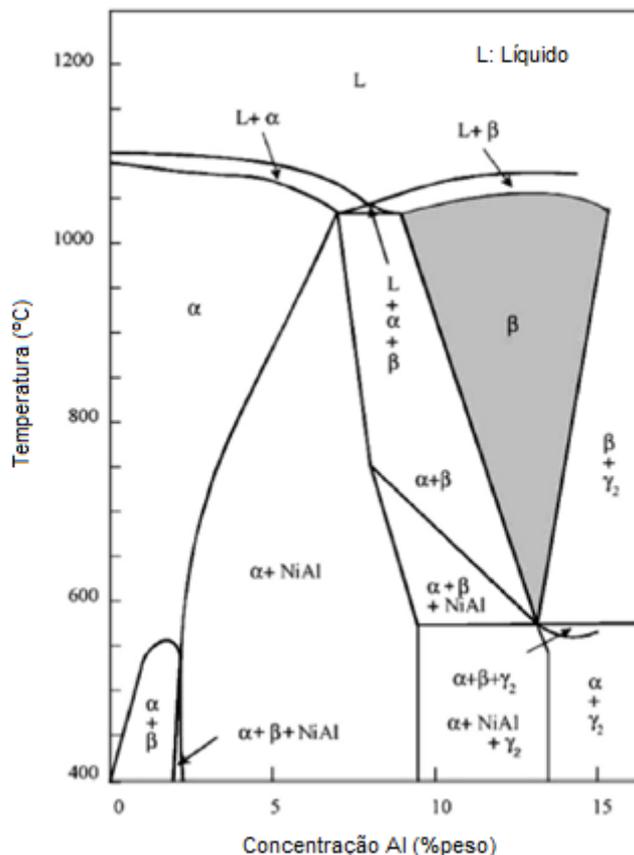
Observando o ciclo de carregamento da figura 5, no ponto B inicia-se a formação da martensita terminando no ponto C. A martensita obtida é demaçada, sendo deformada elasticamente no intervalo C-D. Em D inicia-se o descarregamento, acontecendo a recuperação da deformação elástica da martensita no intervalo D-E. A transformação da martensita em austenita ocorre em E-F. Após isso, o material descarrega-se elasticamente até A, completando o ciclo. Caso haja deformação plástica por escorregamento de deslocações, esta se manterá como deformação residual depois do descarregamento [5,13].



**Figura 5:** Ciclo do carregamento pseudoelástico. Adaptada de [13].

### 3.5 DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO Cu-Al-Ni

O diagrama pseudobinário Cu-Al-Ni com 3% em peso de Ni está representado na figura 6. A fase  $\beta$  (cúbica de corpo centrado, grupo espacial  $Im\bar{3}m$ ) sofre uma transformação eutetóide a  $565^\circ\text{C}$ , formando a fase  $\alpha$  (cúbica de face centrada, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ) e a fase de comportamento frágil  $\gamma_2$  (cúbica  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , grupo espacial  $P43m$ ). A presença do Ni retarda a transformação eutetóide em  $\alpha$  e  $\gamma_2$  e desloca o ponto eutetóide para uma maior quantidade de Al. Como as ligas tornam-se frágeis com o aumento de Ni, a quantidade dele deve estar em torno de 4% em peso [17].



**Figura 6:** Diagrama pseudobinário do sistema Cu-Al-Ni com 3% em peso de Ni [17].

A fase  $\beta$  passa por duas transformações desordem-ordem durante o resfriamento, conforme demonstrado abaixo:



Sendo  $\beta$  a fase austenítica desordenada,  $B_2$  a austenita de primeira ordem (grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ) e  $B_1 (L2_1)$  a austenita de segunda ordem (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ). O ordenamento atômico está atrelado com a organização dos átomos. De uma forma mais precisa o ordenamento está relacionado com as posições específicas que os átomos ocupam na estrutura cristalina. Dessa forma, átomos distribuídos de uma forma mais organizada estão mais ordenados e vice-versa. O ordenamento atômico adquirido pela austenita em altas temperaturas será herdado pela martensita durante a TM direta [18].

Quando as ligas Cu-Al-Ni sofrem TM direta, duas fases martensíticas podem surgir:  $\beta'$  monoclinica (grupo espacial  $P2_1/m$ ),  $\gamma'$  ortorrômbica (grupo espacial  $Pmm2$ ) ou uma mistura das fases  $\beta'+\gamma'$  dependendo da quantidade de Al. A martensita  $\beta'$  é formada quando há um menor teor de Al, enquanto que um maior teor de Al resulta na formação da martensita  $\gamma'$  [13,17,19].

### **3.6 APLICAÇÕES DAS LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA A BASE DE COBRE**

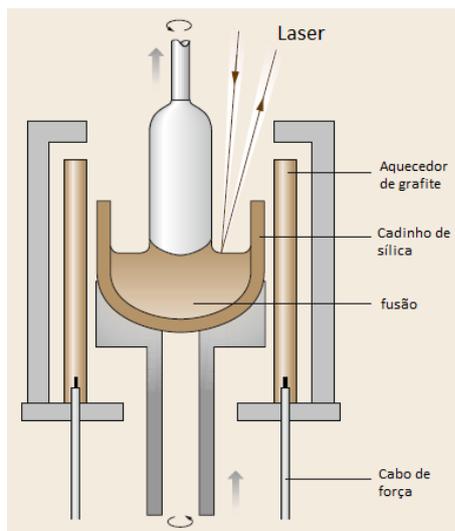
O uso das LMF aumentou nos últimos anos, sendo os maiores consumidores os setores aeroespacial, automobilístico, biomédico e robótica. As ligas de Ni-Ti são normalmente usadas devido aos melhores desempenhos no EMF e na superelasticidade, biocompatibilidade e resistência à corrosão [4]. Apesar disso, as ligas a base de cobre, como Cu-Al-Ni, Cu-Al-Ni-Mn e Cu-Al-Mn, apresentam vantagens em relação as ligas Ni-Ti, como por exemplo, menor custo de produção e maior condutividade elétrica e térmica [20–25]. Suas principais aplicações são os sensores, atuadores e dispositivos de amortecimento [26–29].

Apesar de apresentarem comportamento frágil por causa da fratura intergranular e menor ductilidade, as ligas Cu-Al-Ni têm chamado mais atenção dentre as ligas de cobre [30–34]. Esse interesse se deve as vantagens no processo de fabricação, baixa histerese e boas propriedades elétricas e térmicas [23,35]. Além disso, o potencial uso como LMF de alta temperatura tem atraído o interesse de pesquisadores [21,36–38].

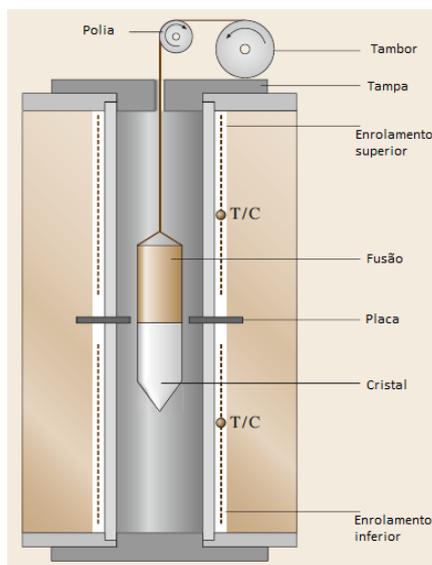
## 3.7 OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS

### 3.7.1 MÉTODOS CONVENCIONAIS

Os monocristais são materiais importantes, sobretudo por apresentar uma estrutura contínua e uniforme, conferindo certas propriedades que superam a dos policristais. Têm um amplo uso em sistemas eletrônicos, ópticos, optoeletrônicos e na engenharia de forma geral, como por exemplo, os semicondutores. Observa-se a constante necessidade de monocristais de alta qualidade devido ao desenvolvimento tecnológico. Contudo, a sua obtenção requer reprodutibilidade, menor quantidade de defeitos e composição química variável [6]. Considerando os métodos convencionais para obtenção de monocristais, destacam-se três abordagens: crescimento por fusão, solução e fase vapor. O crescimento por fusão é o mais comumente usado e baseia-se na solidificação e cristalização do material. Tem como principais métodos o Czochralski e Bridgman. Czochralski é um método de crescimento rápido, produzindo cristais quase perfeitos e homogêneos, tendo sua maior aplicação a obtenção do silício. A figura 7 ilustra o processo: a carga sólida é colocada no cadinho e aquecida para que ocorra a fusão. A semente, que está girando lentamente, entra em contato com o fundido e depois de algum tempo é puxada para cima, dando início ao crescimento do monocristal [6,39,40]. No Bridgman solidifica-se o material progressivamente de uma extremidade a outra, ao passar da zona quente para a zona fria, conforme a figura 8 [39].



**Figura 7:** Equipamento usado na obtenção do monocristal a partir do método Czochralski [39].



**Figura 8:** Equipamento usado na obtenção do monocristal a partir do método Bridgman [39].

O crescimento por solução envolve a dissolução do material a ser cristalizado em um solvente, sendo útil para materiais que fundem incongruentemente ou quando o crescimento por fusão não é possível. O crescimento por fase vapor é usado para

fabricação de filmes finos e de SiC, sendo que o transporte do vapor pode ser realizado quimicamente ou fisicamente [6].

### **3.7.2 CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS NO ESTADO SÓLIDO**

O CMES pode ser uma alternativa a procedimentos convencionais de obtenção de monocristais. A conversão no estado sólido evitaria problemas como aquecimento em altas temperaturas, falta de uniformidade composicional e a contaminação pelos cadinhos. Alguns aspectos têm impulsionado a técnica do CMES, como por exemplo, o menor custo em termos de equipamentos e componentes de produção, pois requer apenas fornos simples, e a maior uniformidade e versatilidade na composição química dos monocristais produzidos. Além disso, a possibilidade de produzir monocristais em materiais que tenham fusão incongruente, amplas faixas de solubilidade e componentes altamente voláteis são pontos positivos nessa técnica [6,41,42].

O CMES permite a obtenção de monocristais a partir de materiais policristalinos baseado no fenômeno de CAG. Dessa forma, os grãos anormais formados poderiam ser retirados por corte e, com isso, um monocristal seria obtido separadamente. O CMES foi primeiramente estudado em metais com o intuito de contornar as dificuldades e os custos associados a fabricação de monocristais de Fe, Mo e W. A partir disso, estendeu-se para materiais mais complexos, tais como ferritas e espinélios. O uso cada vez maior da nanotecnologia, cerâmicas avançadas e materiais inteligentes (LMF, por exemplo) têm motivado estudos e o próprio desenvolvimento da técnica [6].

### **3.8 CRESCIMENTO ANORMAL DE GRÃOS**

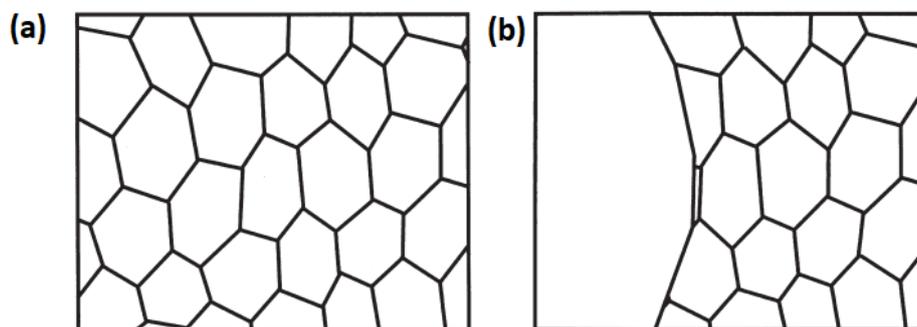
Uma estrutura policristalina é composta por cristais (grãos) separados por uma interface, os contornos de grão. Por ter uma estrutura termodinamicamente instável, ao ser aquecido o tamanho médio de grãos aumenta visando a redução da área do contorno e da energia do sistema, tornando-o mais estável. O crescimento de grãos acontece por meio da

migração dos contornos de grão (MCG). Existem dois tipos de crescimento, o CNG e o CAG. No CAG determinados grãos consomem os grãos vizinhos menores e crescem rapidamente, o que resulta na formação de grãos muito grandes (grãos anormais), podendo atingir centímetros de tamanho [8,42–47]. A tabela 1 mostra exemplos de valores de tamanho de grão obtidos com os dois tipos de crescimento.

A taxa de crescimento e a distribuição do tamanho de grãos são adotadas como critérios para se diferenciar o CNG e o CAG, além da diferença de tamanho de grãos entre eles. No crescimento normal, figura 9(a), a taxa de crescimento é uniforme, fazendo com que a distribuição do tamanho de grãos seja unimodal, enquanto que no crescimento anormal a taxa de crescimento não é uniforme, pois certos grãos crescem com uma taxa maior em relação aos grãos vizinhos. Com isso, verifica-se diferenças nos tamanhos individuais dos grãos no crescimento anormal, tornando a sua distribuição de tamanho de grãos bimodal, figura 9(b). Contudo, ao se completar o crescimento anormal, os grãos podem apresentar crescimento normal e, conseqüentemente, ter um tamanho uniforme [43,48,49]. Contudo, o que geralmente se verifica é uma distribuição de tamanho não uniforme. A figura 10 ilustra a distribuição unimodal e bimodal no tamanho de grãos.

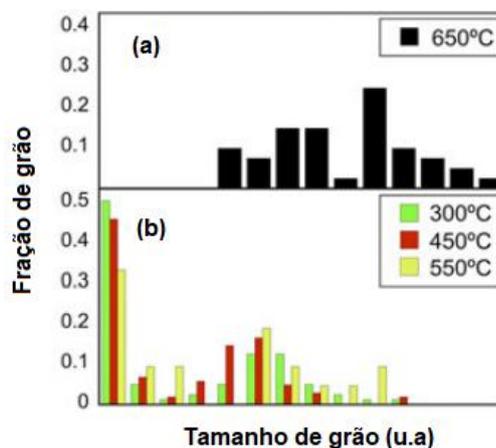
**Tabela 1:** Valores de tamanho de grão para o CNG e CAG. Adaptada de [8,50–55].

Crescimento de grãos	Material						
	Aço médio carbono	Alumínio (alta pureza)	Aço Fe-Si	Aço inoxidável austenítico	Magnésio (alta pureza)	Cu-Al-Mn-Cr	Cu-Al-Mn
Normal	13-80 $\mu$ m	52 $\mu$ m	-	-	-	-	-
Anormal	-	-	200 $\mu$ m	300 $\mu$ m	400 $\mu$ m	1500 $\mu$ m	3cm



**Figura 9:** (a) Taxa de crescimento uniforme no CNG e (b) não uniforme no CAG.

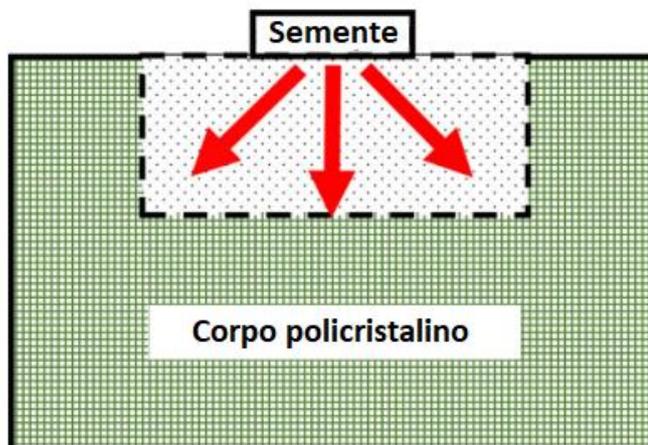
Adaptada de [56].



**Figura 10:** (a) Distribuição unimodal e (b) bimodal para filmes finos de tungstênio submetidos a diferentes temperaturas de tratamento. Adaptada de [57].

Tomando como exemplo os materiais cerâmicos, a técnica de CMES pode utilizar uma semente cuja estrutura cristalina é semelhante ao corpo verde policristalino. A semente e o corpo verde são sinterizados a uma temperatura abaixo do ponto de fusão, possibilitando a formação do monocristal a partir dos policristais através do CAG controlado. A técnica “sem semente” também pode ser usada. Ela ocorre por meio da nucleação prévia da semente na matriz policristalina aplicando-se um gradiente de temperatura ou adicionando-se um dopante. Dessa forma, não é necessário a incorporação de uma semente no material. Para que o monocristal seja formado é necessário que o crescimento de grãos no policristal seja eliminado ou inibido, e que a semente cresça eliminando todos os grãos do policristal, conforme a figura 11. Dessa forma, o controle microestrutural do

policristal é um desafio para a eficiência do CMES e, conseqüentemente, para o CAG [6,41].



**Figura 11:** Corpo verde policristalino e a semente durante o CMES para um material cerâmico. Adaptada de [41].

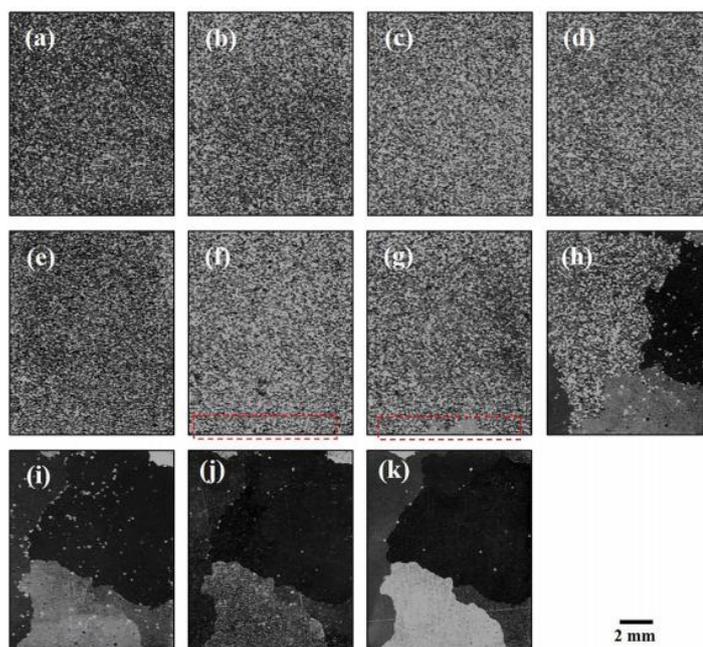
### 3.8.1 CAG EM MATERIAIS METÁLICOS

A iniciação e o crescimento de grãos anormais dependem basicamente da mobilidade do contorno e da força motriz para migração. A mobilidade do contorno é determinada pela desorientação através do contorno de grão e pela forma como estão distribuídas as partículas de segunda fase. A força motriz para migração é controlada pela curvatura do contorno de grão e pelas diferenças de densidades de deslocamentos entre os grãos vizinhos. Por essas razões a textura, o tamanho de grão e a deformação plástica influenciam no CAG. Em metais alguns mecanismos têm sido usados para explicar o CAG, que é a base do CMES. Contudo, destacam-se o efeito Zener e o CAG dinâmico. A abordagem de Zener mostra como partículas de segunda fase distribuídas em uma matriz policristalina dificultam a MCG. A força que inibe a movimentação dos contornos de grão é conhecida como força de arrasto de Zener ( $P_z$ ) [9,58], conforme equação abaixo:

$$P_z = \frac{3F_v\gamma}{2r}$$

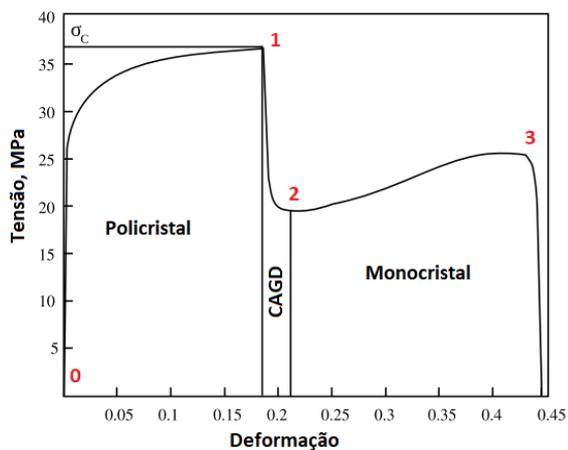
Sendo  $F_v$  a fração volumétrica das partículas de segunda fase,  $\gamma$  a energia do contorno de grão e  $r$  o raio das partículas. Considerando um mesmo valor de  $\gamma$ , o tamanho, representado pelo  $r$ , e a quantidade de partículas,  $F_v$ , serão os responsáveis pelos diferentes valores de  $P_z$  na matriz do material. Com isso, em certos grãos o crescimento será inibido (maior  $P_z$ ), enquanto que em outros o crescimento será mais pronunciado (menor  $P_z$ ), o que caracteriza o CAG [58–60]. Em ligas Fe-Si, a precipitação do MnS nos contornos de grãos que não têm orientação GOSS  $\{110\}\langle 001\rangle$  favorece o crescimento anormal na orientação GOSS, porque nesses grãos a força de arrasto de Zener é menor [45,59].

Um outro exemplo do efeito Zener foi relato por Uttarasak et. al. Nesse estudo uma liga de alumínio 6063 foi homogeneizada a 585°C. A microestrutura típica desse material é caracterizada por ter uma matriz de alumínio, intermetálicos contendo Fe nos contornos de grão e  $Mg_2Si$  na matriz. A homogeneização acarreta a dissolução e a transformação da fase  $\beta-Al_5FeSi$  para a fase esferoidal  $\alpha-Al_8Fe_2Si$ . Após certo tempo de tratamento térmico, observou-se que a fração de intermetálicos nos contornos de grão diminuiu. Consequentemente, essa diminuição favoreceu a MCG ( $P_z$  menor), permitindo a formação de grãos anormais. A figura 12 mostra a microestrutura da liga 6063 nos diferentes tempos de homogeneização [58].

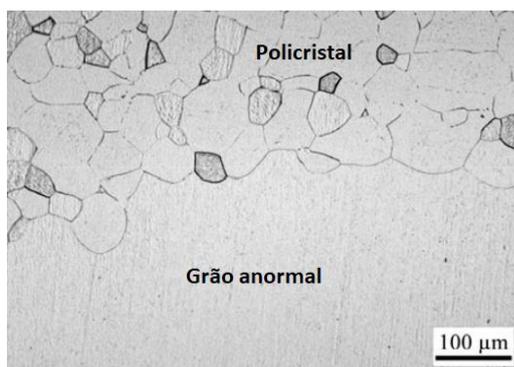


**Figura 12:** Microestrutura da liga de alumínio 6063 (a) na forma bruta e homogeneizada a 585°C por (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 30 min, (f) 60 min, (g) 120 min, (h) 150 min, (i) 300 min, (j) 600 min e (k) 720 min [58].

O CAG dinâmico acontece quando os grãos anormais se formam durante a deformação plástica em elevadas temperaturas. A sua representação está mostrada na figura 13. No intervalo 0-1 o policristal é deformado elasticamente e plasticamente, atingindo um determinado valor de tensão crítica,  $\sigma_c$ . Ao atingir essa tensão, tem-se o início do CAG dinâmico até atingir o ponto 2, onde é finalizado. Durante esse processo há uma queda nos valores de tensão, correspondendo as etapas 1-2. Considerando que houve a completa transformação do policristal em monocristal, de 2-3 o monocristal é deformado plasticamente até atingir a fratura [61]. Na figura 14 é mostrada a microestrutura do molibdênio em 1540°C logo após o início do CAG dinâmico.



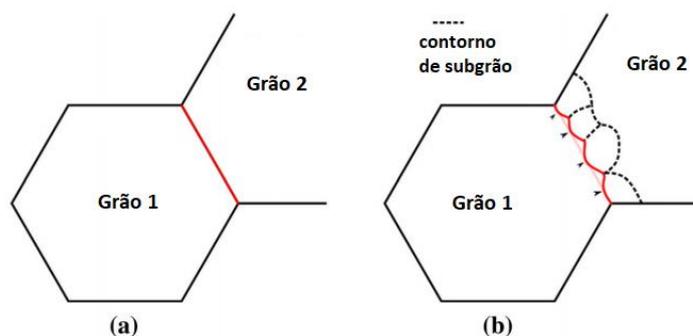
**Figura 13:** CAG dinâmico durante o ensaio de tração uniaxial. Adaptada de [61].



**Figura 14:** Microestrutura do molibdênio comercialmente puro após início do CAG dinâmico em 1540°C. Adaptada de [10].

O mecanismo envolvido no CAG dinâmico está relacionado com a formação de subestruturas de deslocações durante a deformação plástica em alta temperatura. Essa subestrutura é constituída principalmente por subgrãos que foram formados durante a deformação do policristal. A figura 15(a) mostra o contorno entre os grãos 1 e 2, representado pela linha vermelha, antes da deformação. A curvatura nesse caso não promove a MCG. Após atingir um certo grau de deformação, figura 15(b), observa-se que no grão 2 houve o aparecimento de subgrãos, enquanto que no grão 1 não há. Os contornos de subgrão formados no grão 2 interceptam o contorno formado entre os grãos 1 e 2, fazendo com que a curvatura local mude e favoreça a migração do contorno em

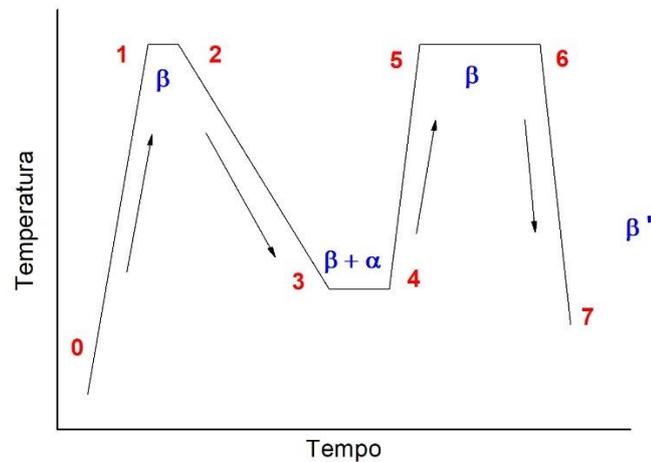
direção ao grão 2. Ou seja, os subgrãos formados mudaram a curvatura local, criando uma força motriz para a CAG dinâmico. Como o grão 1 cresce em direção ao grão 2, os contornos de subgrão são consumidos, reduzindo a densidade de deslocações e a energia do sistema. Com isso, tem-se que os subgrãos funcionam como força motriz para o CAG dinâmico através da mudança de curvatura do contorno [9,10,61,62].



**Figura 15:** Influência dos subgrãos no CAG dinâmico. Curvatura entre os grãos 1 e 2, linha vermelha, (a) antes da deformação e (b) após certa deformação [9].

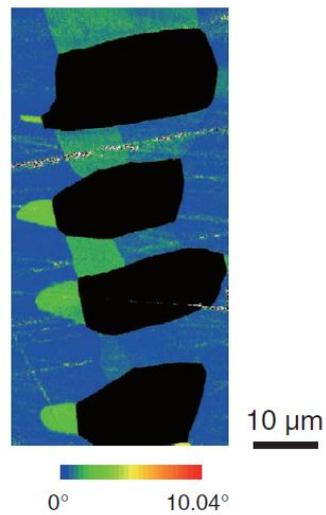
### 3.8.2 CAG APLICADO ÀS LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA A BASE DE COBRE

O CAG em LMF's a base de cobre é baseado em CT's, sendo chamado de CAG estático, porque não há deformação plástica do material durante os ciclos de aquecimento e resfriamento controlados. A figura 16 mostra as etapas envolvidas. No intervalo 0-1 o material é aquecido até dada temperatura para obtenção da austenita  $\beta$ , permanecendo nesse ponto por um tempo (1-2). Visando a separação das fases  $\beta$  e  $\alpha$ , resfria-se o material de 2 para 3. A permanência entre 3-4 possibilita a formação de subgrãos. Ao aquecer até a região monofásica  $\beta$  (4-5), os precipitados  $\alpha$  são dissolvidos e, mesmo assim, a estrutura de subgrãos é mantida. No intervalo 5-6 acontece o CAG, onde os contornos de grão de alto ângulo migram, consumindo os grãos vizinhos. Após o CAG a fase austenítica  $\beta$  se transforma em martensita  $\beta'$  através do resfriamento 6-7 [7,8,53,63-67].

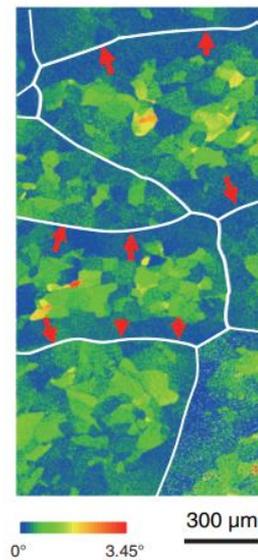


**Figura 16:** Sequência da CT para obtenção de grãos anormais numa LMF a base de cobre.

A formação de subgrãos acontece durante a precipitação da fase  $\alpha$  na matriz austenítica  $\beta$ . Para comprovar o surgimento de subgrãos durante a precipitação de  $\alpha$ , o mapeamento do desvio de orientação em relação a um grão de referência (DOGR) da figura 17 mostra em cor verde os subgrãos, que são caracterizados pelos baixos ângulos de desorientação, em torno do precipitado  $\alpha$  (cor preta) e no interior da matriz  $\beta$ . A perda de coerência do precipitado durante o seu crescimento, intervalo 3-4 da figura 16, é uma possível causa que explicaria o surgimento de subgrãos durante a CT. Além disso, o fato dos subgrãos apresentarem um gradiente de orientação, como indicado no DOGR da figura 18, é um aspecto importante a ser considerado no CAG estático, porque isso aumentaria a taxa de crescimento [7,8,53,63–69].



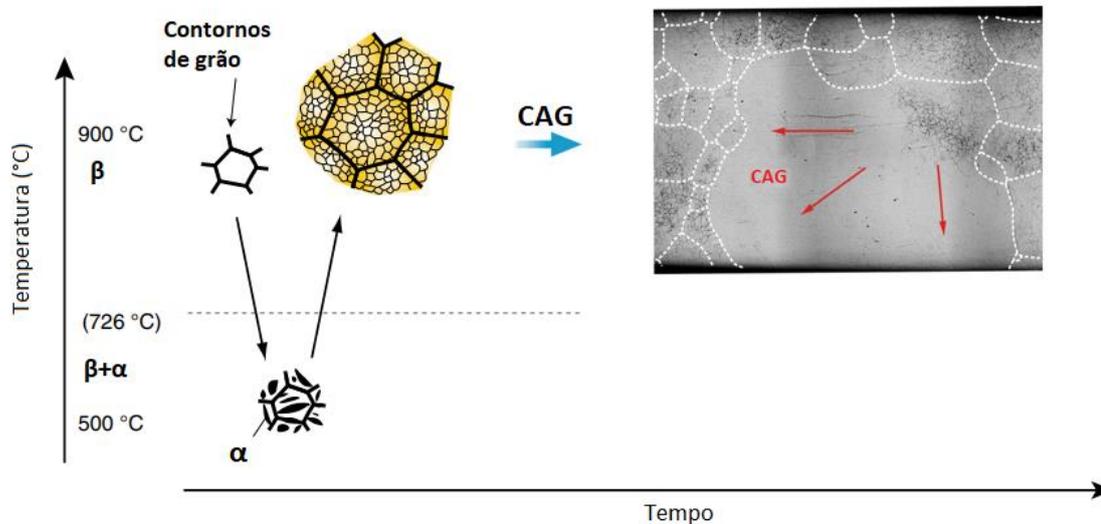
**Figura 17:** Subgrãos formados após precipitação de  $\alpha$  na matriz  $\beta$  através do mapeamento DOGR de uma LMF Cu-Al-Mn [8].



**Figura 18:** Gradiente de orientação dos subgrãos de uma LMF Cu-Al-Mn no mapeamento DOGR [8].

A evolução microestrutural envolvida no CAG estático através das CT's está esquematizada na figura 19. Após precipitação de  $\alpha$ , os grãos de  $\beta$  adquirem estruturas de subgrãos. Ao ser mantido por certo tempo em alta temperatura, alguns desses grãos irão

crescer consumindo os subgrãos e os grãos vizinhos, resultando na formação de grãos anormais [7].



**Figura 19:** Evolução microestrutural no CAG estático de uma LMF Cu-Al-Mn.

Adaptada de [7].

Visando esclarecer qual seria a força motriz responsável pelo CAG estático, Kusama et al. propuseram a taxa de crescimento anormal da seguinte forma [7]:

$$(1) \quad \frac{dR}{dt} = M^{gb} \cdot \Delta G_T$$

Sendo R o raio do grão, t o tempo,  $M^{gb}$  a mobilidade dos contornos de grãos e  $\Delta G_T$  a força motriz total. A força motriz e a mobilidade dos contornos são expressas da seguinte forma:

$$(2) \quad \Delta G_T = \Delta G_s + \Delta G_h$$

$$(3) \quad M^{gb} = \frac{D^{gb}}{\delta RT}$$

$\Delta G_s$  representa a energia dos subcontornos presentes na estrutura de subgrãos,  $\Delta G_h$  a energia devido aos grãos pré-existent com contornos de alto ângulo,  $D^{gb}$  o coeficiente

de difusão do contorno de grão,  $\delta$  a espessura do contorno, R a constante universal dos gases e T a temperatura [7].

Valores de  $\Delta G_s$ ,  $\Delta G_h$  e  $M^{gb}$  para uma liga Cu-Al-Mn foram usados para o cálculo da velocidade envolvida no CAG estático, conforme a tabela 2. Os dados experimentais mostram uma pequena diferença entre  $\Delta G_T$  e  $\Delta G_s$ , sugerindo que a energia dos subcontornos foi mais significativa do que a energia dos grãos pré-existentes no cálculo da força motriz total para o crescimento anormal. Com base nisso, conclui-se que o principal mecanismo presente no CAG estático está relacionado com a estrutura de subgrãos. Dessa forma, à medida que os grãos anormais crescem os subgrãos são consumidos, resultando em grãos da ordem de milímetros ou centímetros [7,70].

**Tabela 2:** Força motriz, mobilidade do contorno de grão e velocidade do CAG estático para uma LMF Cu-Al-Mn. Adaptada de [7].

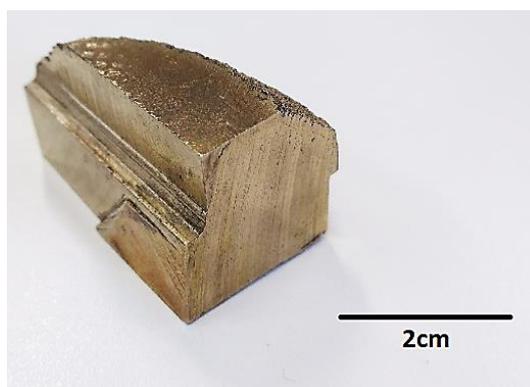
$\Delta G_s$ (J/mol)	$\Delta G_h$ (J/mol)	$\Delta G_T$ (J/mol)	$M^{gb}$ (mol.m/J.s)	Velocidade do CAG estático calculado (m/s)	Velocidade do CAG estático experimental (m/s)
$7,6 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-6} - 1,1 \times 10^{-5}$	$8,7 \times 10^{-5}$

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 OBTENÇÃO DA LIGA Cu-Al-Ni-Mn-Nb

A liga Cu-Al-Ni-Mn-Nb foi obtida através do processo de conformação por spray, que consiste na atomização do metal líquido através da injeção de um gás inerte à alta pressão, fazendo com que o metal líquido se disperse em finas gotículas. Após a atomização, as gotas líquidas e as gotas parcialmente e completamente solidificadas são depositadas sobre um substrato [17].

O material utilizado foi fundido em cadinho revestido com refratário sílico-aluminoso por indução com lança de argônio sobre o metal líquido. O nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi usado como gás atomizador (pressão 0,5 MPa e bocal de atomização de 6 mm) e as gotas líquidas, parcialmente e completamente sólidas foram depositadas em um substrato cilíndrico de aço carbono [37]. A figura 20 representa uma seção do material que foi conformado por spray, cuja composição química, feita por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), foi Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb % em peso. A partir dela obteve-se as outras amostras, através do seu seccionamento feito por corte mecânico.



**Figura 20:** LMF Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb % em peso obtida através da conformação por spray.

## **4.2 LAMINAÇÃO**

Um bloco de dimensões 35x20x3,5mm foi laminado a quente na temperatura de 950°C e atingiu dimensões finais de 47x20x2,44mm, visando ao CAG dinâmico através da deformação plástica em alta temperatura. Foram realizados 2 passes, sendo que antes de cada passe a amostra foi aquecida por 10 minutos em 950°C para garantir a homogeneidade da temperatura. Após o último passe, o material foi mantido novamente por 10 minutos em 950°C, seguido por resfriamento em água. O primeiro passe teve uma redução, em termos de deformação de engenharia, de 23% e o segundo, de 7%, totalizando uma redução de 30%.

O laminador foi o da marca Frohling, modelo Duo, carga máxima de 40t, diâmetro do cilindro 200mm e largura do cilindro de 250mm.

## **4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS**

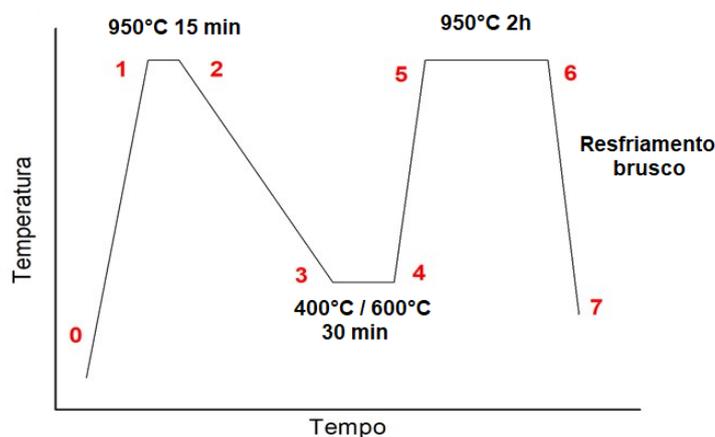
Os tratamentos isotérmicos e as CT's foram feitas no forno Linn Elektro Therm, modelo LM 312.06 SO 1729 sem atmosfera controlada. A taxa de aquecimento e de resfriamento do forno foram de 20°C/min e 4°C/min, respectivamente.

### **4.3.1 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS**

Os tratamentos isotérmicos foram realizados nas amostras brutas conformadas por spray e consistiu em aquecê-las nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C por 24 horas, seguido de resfriamento em água. O objetivo foi estudar a formação de fase(s) na liga Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb (% peso) nessas temperaturas, o que auxiliou na escolha da temperatura na CT.

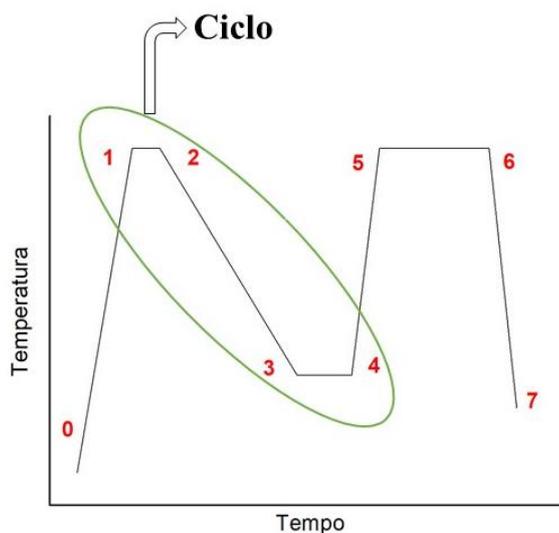
### 4.3.2 CICLAGEM TÉRMICA

A CT teve por finalidade promover o CAG estático. O esquema geral da CT está ilustrado na figura 21. Na sequência 0-1 o material é aquecido a 950°C formando a austenita  $\beta$ , mantendo nessa temperatura por 15 minutos em 1-2. Visando a separação de fases e a formação de subgrãos, resfria-se até 3, permanecendo em 400°C ou 600°C por 30 minutos, conforme a etapa 3-4. O aquecimento até 5 e sua permanência por 2 horas em 950°C têm por objetivo o CAG estático. A CT se encerra em 7 através do resfriamento em água e, conseqüentemente, forma-se a martensita  $\beta'$ .



**Figura 21:** Esquema geral da CT para o CAG estático na liga Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb (% peso).

A temperatura da CT se refere à temperatura em que a etapa 3-4 acontece, ou seja, 400°C ou 600°C, conforme a figura 21. Já a quantidade de ciclos corresponde ao número de vezes que a amostra passa pelas etapas de 1 a 4, como pode ser visto na figura 22. Desse modo, quando a CT tem um número de ciclos igual a 2, significa que a amostra parte de 0 indo até 4, depois de 1 a 4 e finaliza seguindo de 5 a 7.



**Figura 22:** Representação do ciclo durante a CT no CAG estático.

Neste trabalho as amostras conformadas por spray foram cicladas termicamente em 400°C e 600°C por 2 ciclos, sendo identificadas por B/400 e B/600, respectivamente. Além disso, uma amostra laminada em 950°C foi ciclada em 400°C por 2 ciclos, sendo designada por L30/400.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E TÉRMICA

##### 4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X (DRX) permitiu a identificação das fases cristalinas das amostras analisadas. A interpretação dos resultados se deu por comparação entre os picos difratados com os respectivos padrões das possíveis fases. Foi utilizado o difratômetro Philips-Panalytical (PW1710), radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ), intervalo de varredura de 10-90° (2 $\theta$ ), passo de 0,02° e tempo de 1s.

#### 4.4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

Antes de serem analisadas pela MO, as amostras foram lixadas (lixas #600 e #1200 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), polidas (pasta de diamante de  $9\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$ ) e atacadas quimicamente com o tricloreto férrico (solução contendo 10g  $\text{FeCl}_3$ , 50mL HCl e 120mL álcool etílico PA). Pela MO foram identificadas as fases presentes no material e as micrografias adquiridas foram usadas para o cálculo do tamanho médio de grãos pelo método do intercepto linear, seguindo a norma ASTM E112-13.

O microscópio utilizado é da marca LEICA e as imagens foram obtidas e tratadas pelos softwares Leica MW e ImageJ.

#### 4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Pela MEV foi possível identificar as fases presentes nas amostras. Essa identificação foi feita através de imagens extraídas do detector de elétrons retroespalhados e pelas análises de EDS obtidas de forma pontual e/ou por mapeamento químico.

A preparação das amostras seguiu o mesmo procedimento da MO e utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo INSPECT S50 numa tensão de aceleração de 20kV. Os resultados de EDS foram coletados do EDAX Genesis, sistema acoplado ao microscópio FEI INSPECT S50.

#### 4.4.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Pela calorimetria diferencial de varredura (DSC - *differential scanning calorimetry*) foram obtidas  $A_s$  e  $A_f$  da amostra bruta conformada por spray. O intuito de se determinar  $A_s$  e  $A_f$  foi de garantir que as temperaturas das isotermas estariam acima da temperatura de fim da formação da austenita. O equipamento utilizado foi o SDT Q600 – TA

Instruments, cujas condições de ensaio estão na tabela 3. A amostra foi colocada em um cadinho de alumínio sem tampa e foi realizada apenas uma medida.

**Tabela 3:** Condições do ensaio de DSC para a amostra bruta conformada por spray.

<b>Faixa de temperatura</b>	25°C a 250°C
<b>Taxa de aquecimento</b>	10°C/min
<b>Taxa de resfriamento</b>	Não houve controle. Resfriamento natural, dentro do equipamento.
<b>Fluxo de nitrogênio</b>	30mL/min

## **4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA**

### **4.5.1 DUREZA VICKERS**

A medição da dureza Vickers avaliou se houve mudanças nos valores de resistência mecânica nas amostras brutas conformadas por spray tratadas isotermicamente em 300°C, 400°C, 500°C, 600°C e 700°C por 24h. Foram feitas 20 medidas em cada amostra no durômetro da marca Future Tech (FM-700) com uma carga de 500gf aplicada durante 10s [71].

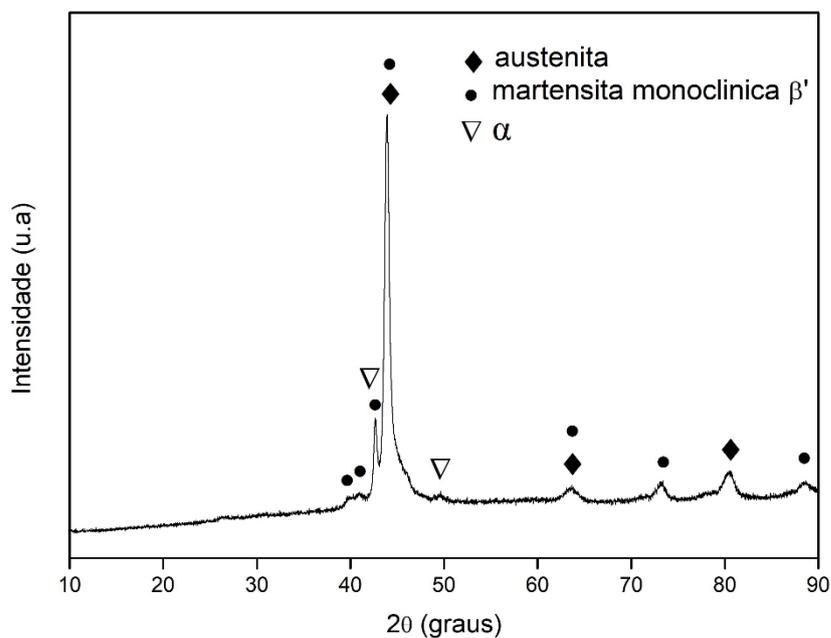
## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 AMOSTRA NA CONDIÇÃO BRUTA CONFORMADA POR SPRAY**

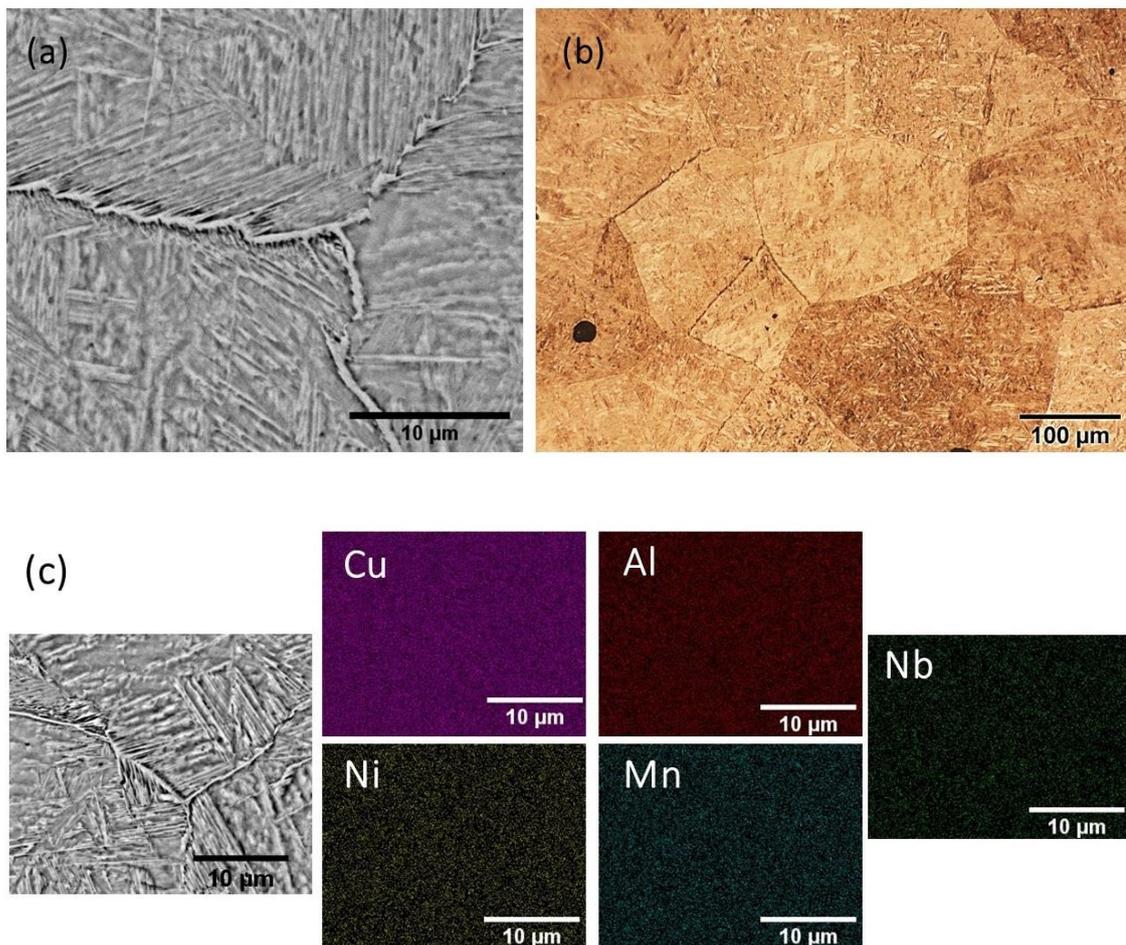
Pelo difratograma de raios X da figura 23, identifica-se as fases austenita, martensita monoclinica  $\beta'$  e  $\alpha$  na amostra em sua condição bruta conformada por spray. Pela figura 24(a) observa-se a martensita em forma de ripas e possivelmente a austenita entre as ripas. Através do resultado de DRX e pela micrografia da figura 24(a), deduz-se que a fase observada no contorno de grão, de cor mais clara se comparada com o interior do grão, é  $\alpha$ , cujo padrão de DRX encontra-se na seção de anexos. A retenção de austenita se deu, possivelmente, devido à presença de  $\alpha$  nos contornos de grãos, dificultando a completa transformação de austenita em  $\beta'$  durante a TM.

É possível ver pela figura 24(b) que os grãos são poligonais e equiaxiais, resultado de uma solidificação rápida imposta pela conformação por spray. Já o mapeamento químico, figura 24(c), mostra que há uma homogeneidade química na microestrutura, o que leva a inferir que a formação de  $\alpha$  acontece com ausência de partição, isto é, sem difusão atômica. Além disso, entende-se que  $\alpha$  é resultado de uma transformação displaciva, dada a ausência de difusão e a morfologia semelhante a agulhas de  $\alpha$ .

O resultado de DSC da tabela 4 mostra que as temperaturas de início e fim da formação da austenita são 155°C e 198°C, respectivamente.



**Figura 23:** Difratograma de raios X da amostra bruta conformada por spray.



**Figura 24:** Micrografias por (a) MEV e (b) MO e (c) mapeamento químico da amostra bruta conformada por spray.

**Tabela 4:** Valores de  $A_s$  e  $A_f$  para a amostra bruta conformada por spray.

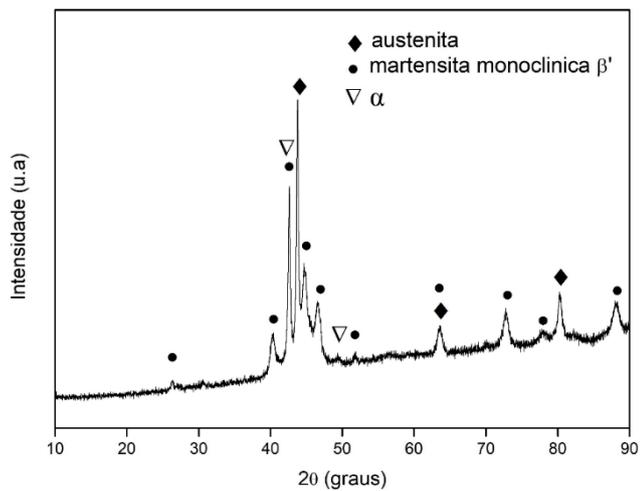
Amostra	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)
Bruta conformada por spray	155	198

## 5.2 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS

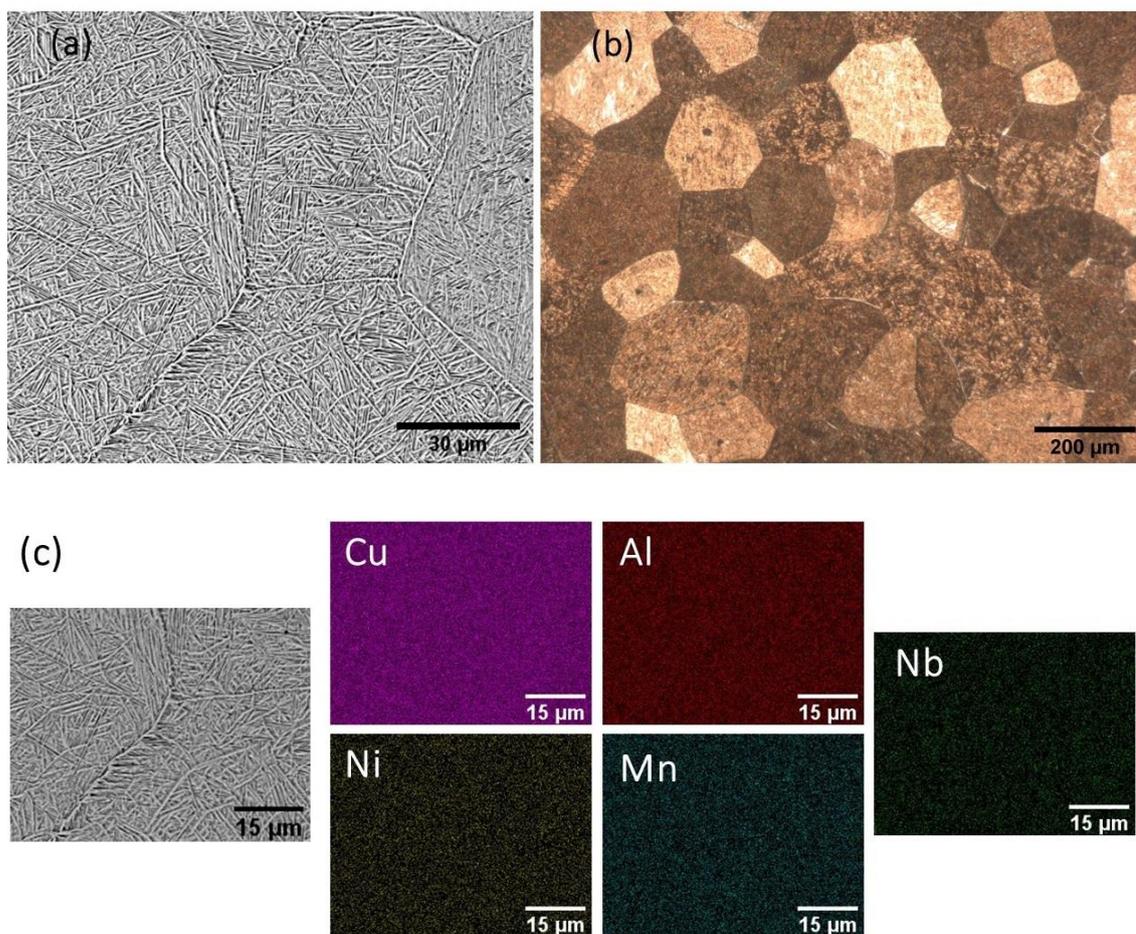
### 5.2.1 300°C 24h

O resultado de DRX da figura 25 revela picos mais intensos para a austenita e  $\beta'$ , sendo estas as fases majoritárias, e picos menos intensos para  $\alpha$ , a fase minoritária. Na figura 26(a)  $\beta'$  apresenta-se na forma de ripas e entre as ripas encontra-se a austenita. A fase presente no contorno de grão é  $\alpha$ , a mesma encontrada na amostra bruta conformada por spray e de aspecto semelhante a agulhas. Além disso, os grãos são equiaxiais e poligonais, conforme a figura 26(b), e o mapeamento químico feito na região de ponto tríplice, figura 26(c), não mostra heterogeneidades de elementos químicos no interior e no contorno de grão. Essa homogeneidade química sugere que a formação de  $\alpha$  em 300°C acontece sem partição (ausência de difusão atômica), característico da transformação displaciva.

Sabe-se pelos resultados de DSC (tabela 4) que a temperatura final de formação da austenita é 198°C. Em 300°C tem-se austenita e  $\alpha$  nos contornos de grãos, sendo que parte deste  $\alpha$  é oriundo da amostra bruta conformada por spray e a outra formou-se pela nucleação de  $\alpha$  ou simplesmente pelo crescimento da fase  $\alpha$  preexistente. Após o resfriamento em água, esperava-se que toda a austenita se transformasse em martensita  $\beta'$  (por se tratar de um resfriamento rápido), gerando uma microestrutura final composta de  $\beta'$  e  $\alpha$ . Contudo, constata-se ao final do resfriamento austenita retida (figura 25). A retenção é, possivelmente, por causa da presença da fase  $\alpha$  nos contornos de grãos, funcionando como uma barreira para a completa transformação da austenita em  $\beta'$ , o que dificulta o cisalhamento dos planos atômicos durante a TM.

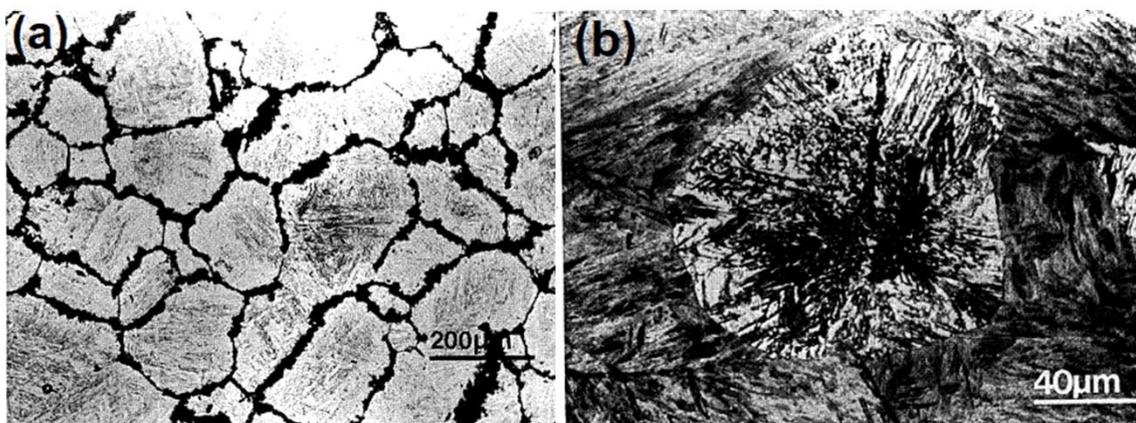


**Figura 25:** Difratograma de raios X da isoterma 300°C 24h.



**Figura 26:** Micrografias por (a) MEV e (b) MO e (c) mapeamento químico da isoterma 300°C 24h.

A fase  $\alpha$  presente na amostra isoterma 300°C 24h, resultado do  $\alpha$  já obtido na amostra bruta conformada por spray mais o  $\alpha$  que se formou efetivamente em 300°C, nucleou-se de maneira heterogênea, conforme micrografia da figura 26(a). Sabe-se que a nucleação heterogênea predomina sobre a homogênea por possuir uma menor barreira energética [72,73]. Admitindo-se que a nucleação de  $\alpha$  ocorre principalmente nos contornos de grãos, tem-se três possibilidades para que os núcleos da  $\alpha$  se formem: nas interfaces, nas junções triplas ou nas junções quádruplas dos grãos da austenita. Caso a formação ocorra nas interfaces dos grãos austeníticos, o aspecto bidimensional da fase  $\alpha$  na micrografia é semelhante ao agregado de ferrita- $M_{23}C_6$  da figura 27(a), ou seja, em forma de anéis. Se for nas junções triplas ou quádruplas, a aparência é próxima a figura 27(b), na qual o agregado se concentra no interior do grão [74,75]. Sendo assim, constata-se que na amostra isoterma 300°C 24h predomina a nucleação nas interfaces, porque  $\alpha$  está segregado nos contornos de grãos, figura 26(a).

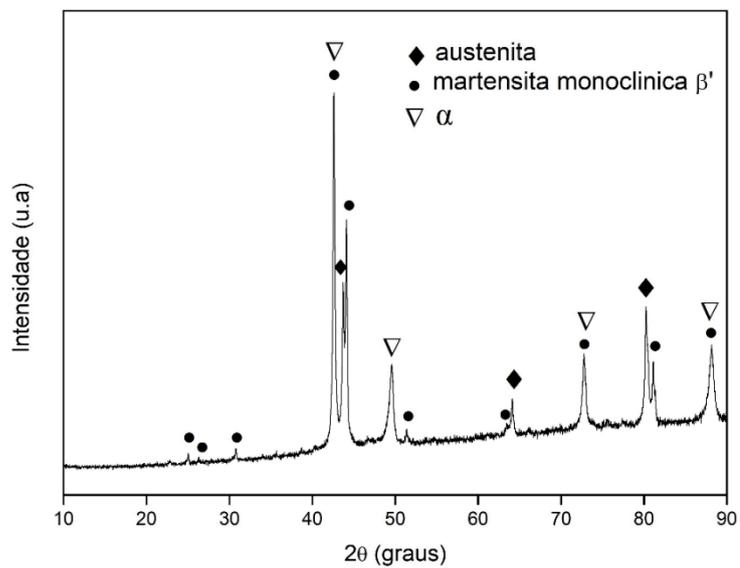


**Figura 27:** Nucleação do agregado ferrita- $M_{23}C_6$  nas (a) interfaces e (b) nas junções triplas e quádruplas na liga Fe-10Cr-0.2C. Adaptada de [75].

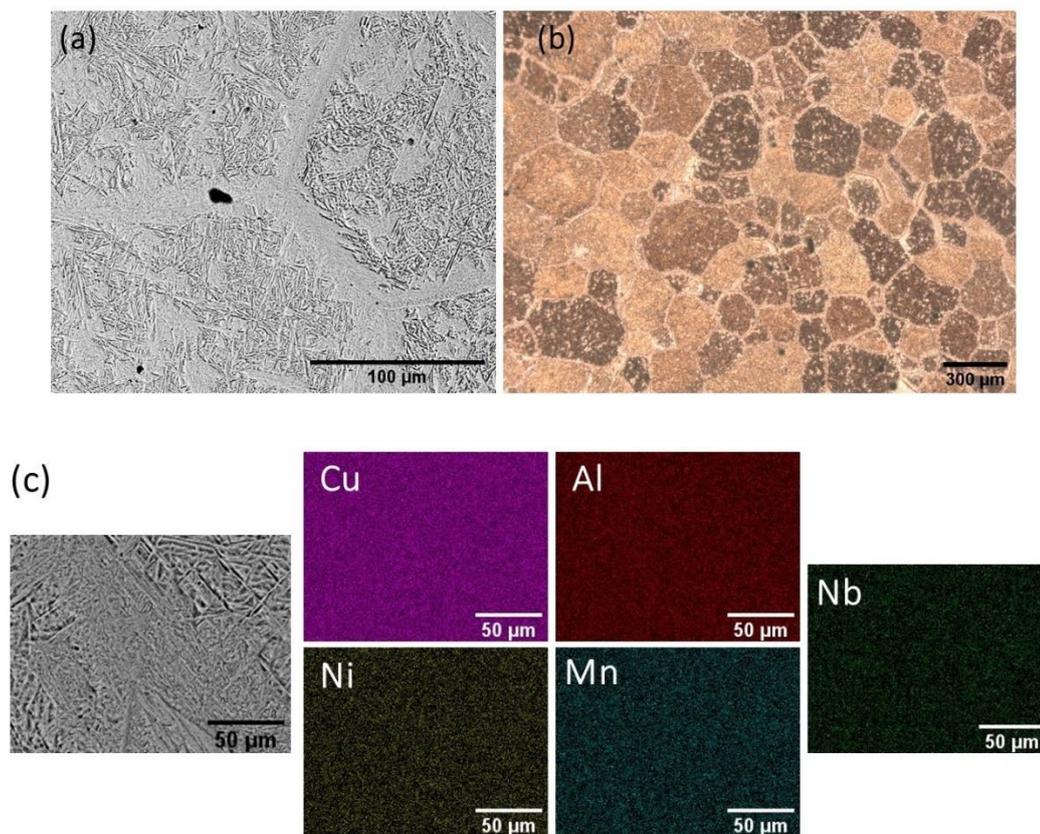
### 5.2.2 400°C 24h

A análise de DRX da figura 28 mostra as fases austenita,  $\beta'$  e  $\alpha$ , sendo que  $\alpha$  está mais evidente se comparada com a amostra isoterma 300°C 24h, devido ao pico mais intenso de  $49,0^\circ(2\theta)$ . Apesar da maior intensidade do pico de  $49,0^\circ(2\theta)$ , o que sinaliza uma maior quantidade de  $\alpha$ , verifica-se pelo difratograma de raios X uma menor quantidade de austenita retida se comparado com a amostra isoterma 300°C 24h, pois o pico de  $43,9^\circ(2\theta)$  diminui de intensidade. Isso aparentemente contradiz o que foi relatado anteriormente para explicar a retenção de austenita na amostra bruta e na isoterma 300°C 24h (seção 5.1 e 5.2.1), porque a presença de  $\alpha$  dificulta a completa TM. No entanto, sabe-se que o desordenamento da austenita ocorre à medida que a temperatura aumenta, fato que facilitaria a completa transformação da austenita em martensita. Diante disso, tem-se dois fatores que atuam de modo antagônico, isto é, a fase  $\alpha$  age no sentido de dificultar a TM e o desordenamento da austenita no de facilitar. Em vista disso, entende-se que na amostra 400°C 24h predomina o desordenamento da austenita em detrimento da fase  $\alpha$  formada, o que justificaria a maior formação de martensita  $\beta'$  e, conseqüentemente, menos austenita retida após o resfriamento.

Além da existência de austenita, observa-se em 400°C uma maior formação de  $\alpha$ , de acordo com as micrografias das figuras 29(a) e (b). A maior quantidade de  $\alpha$  formado se deve, possivelmente, à decomposição eutetóide em 400°C da austenita que não atingiu o equilíbrio (austenita metaestável). Cabe ressaltar que a fase  $\alpha$  não se restringe apenas aos contornos de grãos, sendo possível identificá-la no interior dos grãos. Com isso, percebe-se que predominam as nucleações nas interfaces e nas junções triplas e quádruplas. Além disso, verifica-se pela figura 29(c) que a homogeneidade química da microestrutura se manteve ao longo da área analisada, o que leva a entender que a formação de  $\alpha$  continua ocorrendo na ausência de partição.



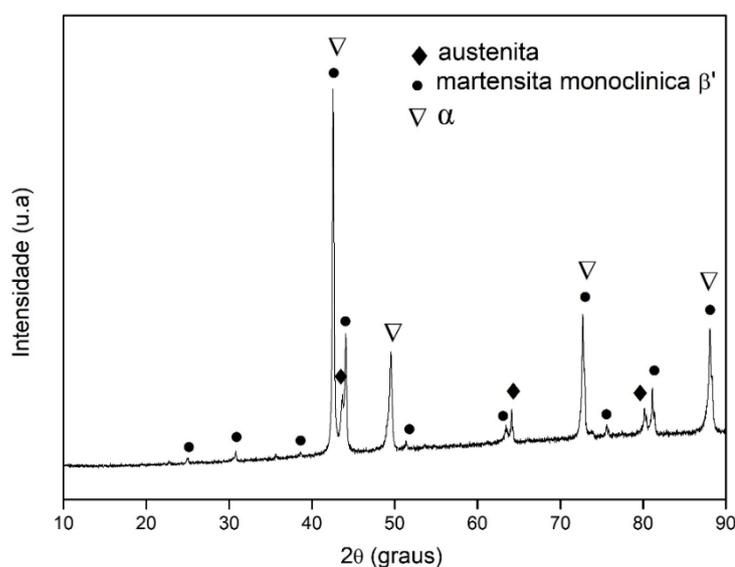
**Figura 28:** Difratoograma de raios X da isoterma 400°C 24h.



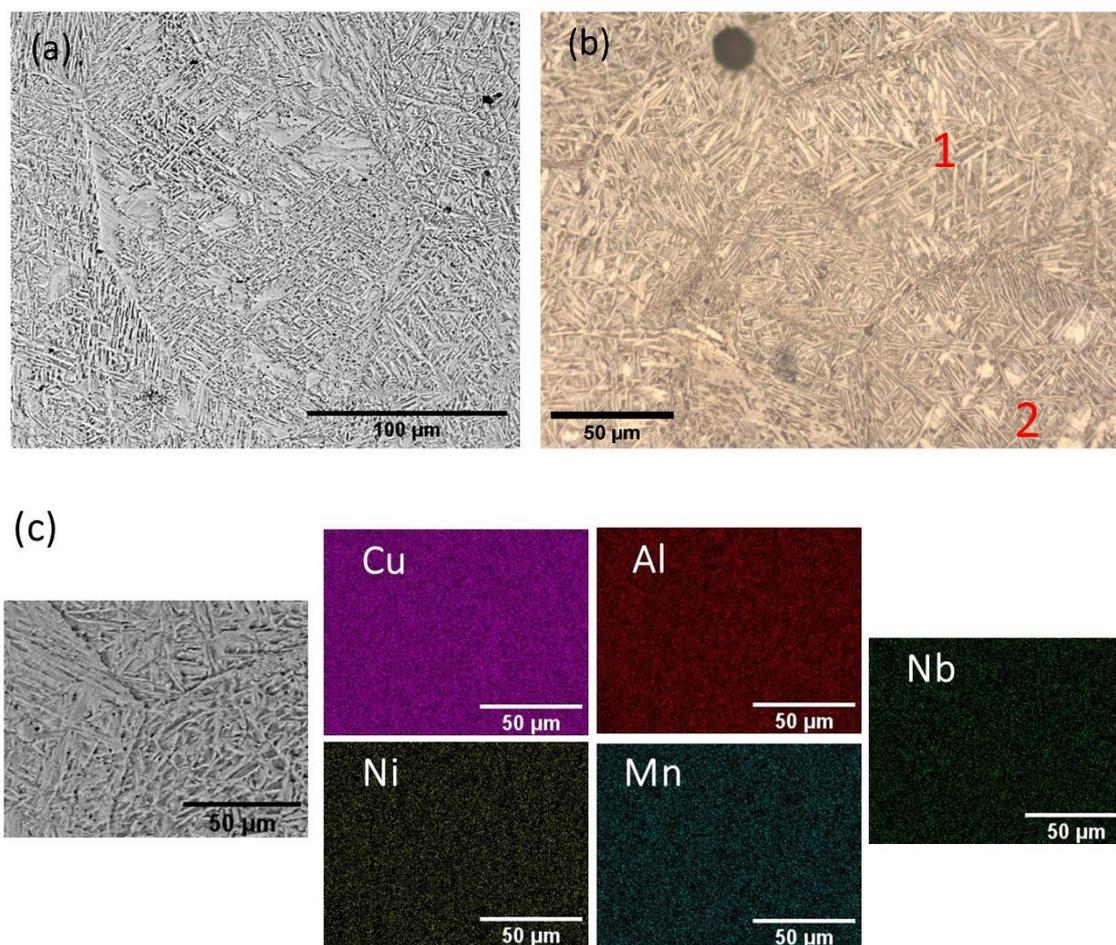
**Figura 29:** Micrografias por (a) MEV e (b) MO e (c) mapeamento químico da isoterma 400°C 24h.

### 5.2.3 500°C 24h

A  $\beta'$  e  $\alpha$  foram as fases majoritárias encontradas no difratograma de raios X da figura 30. A menor concentração de austenita, em comparação com a amostra isoterma 400°C 24h, é perceptível pela menor intensidade do pico 43,9°(2 $\theta$ ) no difratograma. Isso corrobora com a ideia de que o desordenamento da austenita, à medida que a temperatura aumenta, facilitaria a transformação da austenita em martensita. Se comparado com a amostra isoterma 400°C 24h, a distribuição da fase  $\alpha$  na amostra 500°C 24h é menor, tanto no interior quanto no contorno de grão, conforme figura 31(a). Mesmo assim, observa-se na figura 31(b) a fase  $\alpha$  no contorno do grão 1 e no interior do grão 2, por exemplo. Essa menor concentração de  $\alpha$  pode indicar que a temperatura de 500°C representa uma região de transição com relação à formação da fase  $\alpha$  na microestrutura do material. Não houve heterogeneidade química na microestrutura, conforme mapeamento químico na região de ponto tríplice da figura 31(c), sugerindo que  $\alpha$  continua sendo formado na ausência de partição. Com relação à nucleação de  $\alpha$ , observa-se que ela acontece nas interfaces e nas junções triplas e quádruplas dos grãos austeníticos.



**Figura 30:** Difratograma de raios X da isoterma 500°C 24h.



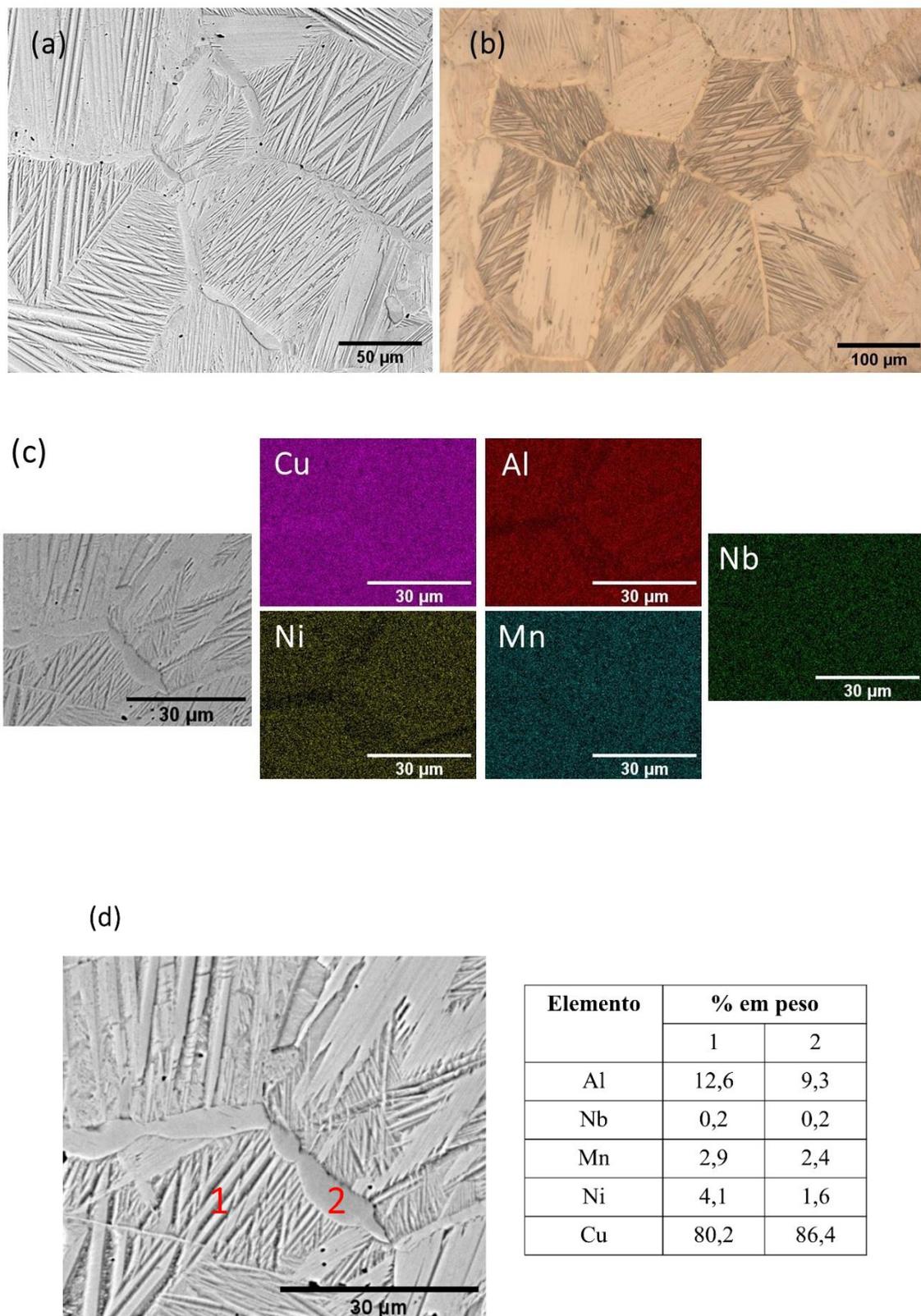
**Figura 31:** Micrografias por (a) MEV e (b) MO e (c) mapeamento químico da isoterma 500°C 24h.

#### 5.2.4 600°C 24h

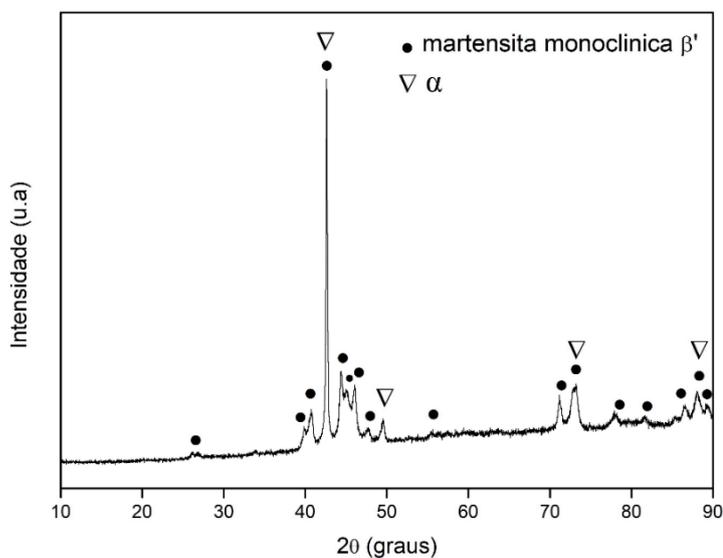
As ripas da  $\beta'$  em forma de zig-zag podem ser observadas nas micrografias das figuras 32(a) e (b), além da segunda fase formada no contorno de grão. O mapeamento químico da figura 32(c) e a análise química por EDS da figura 32(d) mostram que o contorno de grão tem uma quantidade menor de Al e Ni se comparado com o interior do grão, ao contrário do que é observado nas outras isotermas, nas quais temos homogeneidade química ao longo da microestrutura.

O resultado de DRX da figura 33 mostra que após o resfriamento em água não há austenita retida, ou seja, houve a completa transformação da austenita em martensita. Isso pode indicar que a austenita  $\beta$  (desordenada), presente em temperaturas acima de 550°C, facilitaria a completa TM.

As fases identificadas na DRX foram  $\beta'$  e  $\alpha$ , sendo  $\alpha$  a fase presente no contorno de grão. Com respeito à nucleação de  $\alpha$ , verifica-se que ela ocorre nas interfaces, conforme as micrografias das figuras 32(a) e (b). Cabe ressaltar que  $\alpha$  encontrado na amostra isoterma 600°C 24h se difere do  $\alpha$  das outras isotermas, porque apresenta uma menor quantidade de Al e Ni. A suposição feita de que a temperatura de 500°C é uma região de transição (seção 5.2.3) pode ser verdadeira, já que em 500°C houve homogeneidade química ao longo da microestrutura e em 600°C isso já não é notado. Isto significa que a fase  $\alpha$  formada na amostra bruta conformada por spray e nas isotermas 300°C, 400°C e 500°C 24h se deu na ausência de partição (evidenciada pela homogeneidade química) e com uma morfologia predominantemente de agulhas (transformação displaciva, sem difusão atômica). Já a fase  $\alpha$  formada em 600°C caracteriza-se por apresentar partição (difusão atômica), pois verificou-se heterogeneidade química no contorno de grão, e pelo formato lenticular de  $\alpha$ . Em resumo, a transição consiste no fato da formação de  $\alpha$  ocorrer na ausência e na presença de partição dependendo da temperatura.



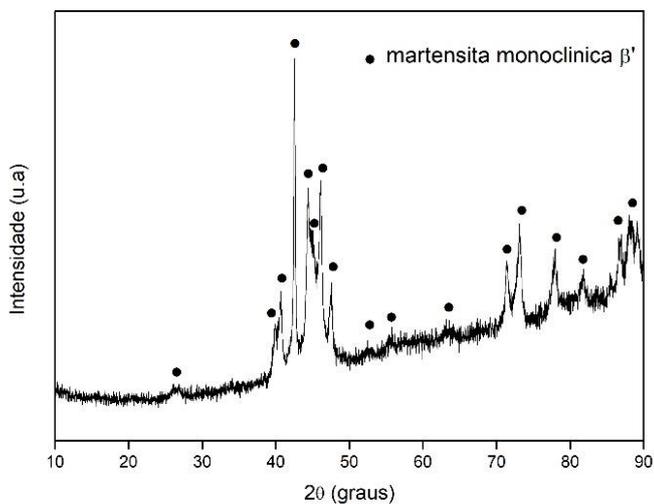
**Figura 32:** Micrografias por (a) MEV e (b) MO, (c) mapeamento químico e análise química por (d) EDS da isoterma 600°C 24h.



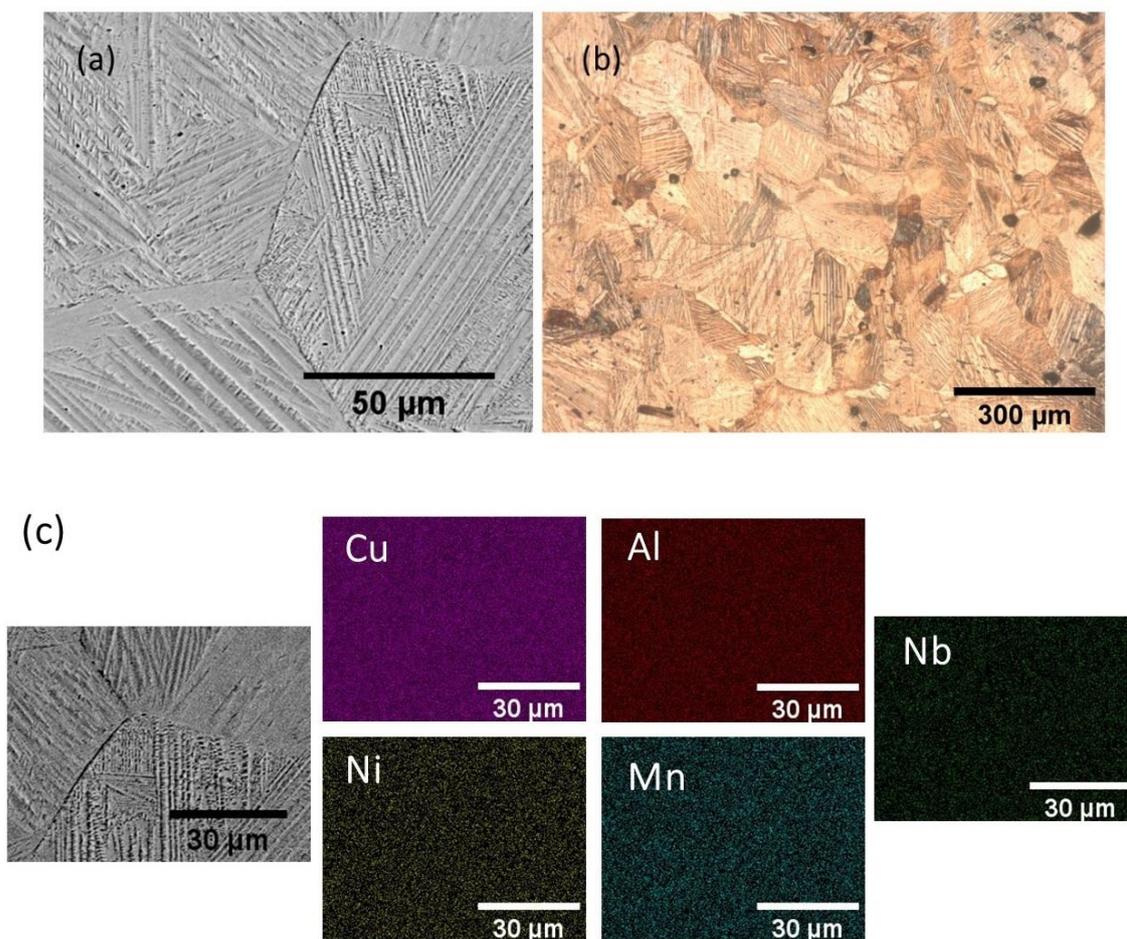
**Figura 33:** Difratoograma de raios X da isoterma 600°C 24h.

### 5.2.5 700°C 24h

Após ser resfriada em água, nota-se a completa transformação da austenita em  $\beta'$ , conforme difratograma de raios X da figura 34. Além disso, na temperatura de 700°C não há a formação de segundas fases (como por exemplo,  $\alpha$ ), ou seja, é uma região monofásica austenítica. As figuras 35(a) e (b) revelam a microestrutura martensítica do material, caracterizada pelas ripas. Pela figura 35(a) não se observa nenhuma fase no contorno de grão e pelo mapeamento químico da figura 35(c) nota-se que houve o retorno da homogeneidade química, favorecida pela completa dissolução de  $\alpha$ .



**Figura 34:** Difratoograma de raios X da isoterma 700°C 24h.

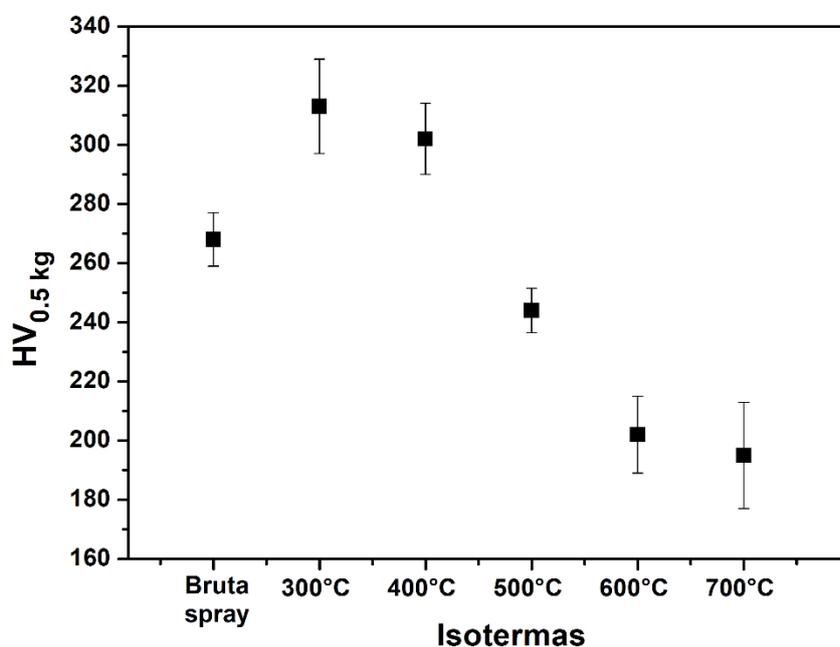


**Figura 35:** Micrografias por (a) MEV e (b) MO e (c) mapeamento químico da isoterma 700°C 24h.

### 5.2.6 DUREZA VICKERS

Com o intuito de acompanhar a evolução das fases, principalmente austenita e martensita  $\beta'$ , a figura 36 mostra os valores medidos de dureza dos materiais nas diferentes condições de tratamento isotérmico e na amostra bruta conformada por spray. Sabe-se que para as LMF's a base de cobre a austenita apresenta maior dureza que a martensita [11,13,14]. A partir disso, inferências são feitas com relação a essas fases nas amostras analisadas.

Os resultados mostram um aumento da dureza após submeter a amostra bruta a um tratamento isotérmico em 300°C, porque, possivelmente, houve uma maior quantidade de austenita retida. À medida que a temperatura aumenta, um decréscimo nos valores de dureza é verificado, resultado da maior formação de  $\beta'$  e menor quantidade de austenita retida. Além disso, percebe-se que a fase  $\alpha$  não proporciona um aumento de dureza, pois ao passar de 300°C para 400°C (temperatura em que há uma maior formação de  $\alpha$ ), a dureza diminui.



**Figura 36:** Valores de dureza Vickers para as amostras brutas conformadas por spray após tratamentos isotérmicos.

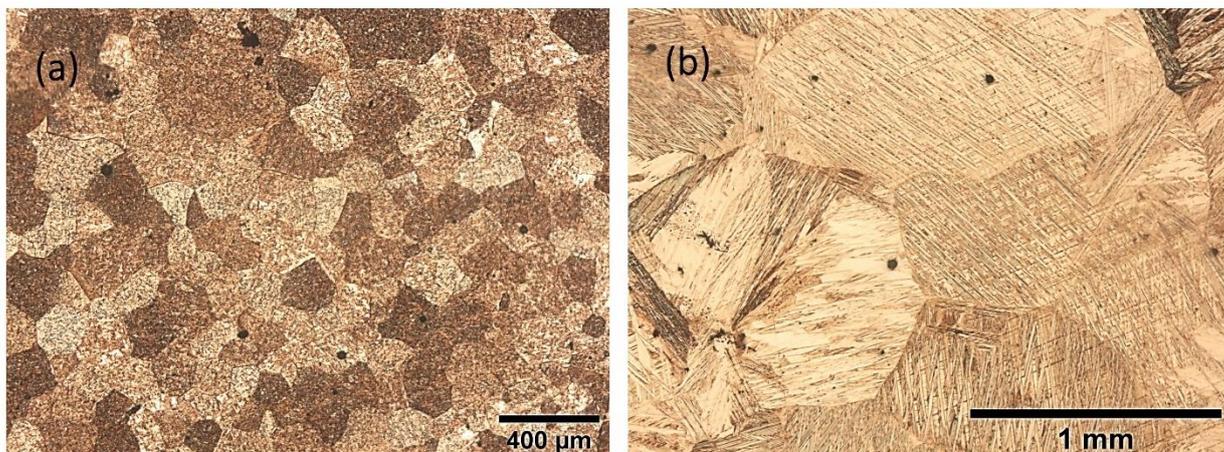
### 5.3 AMOSTRA BRUTA CONFORMADA POR SPRAY CICLADA TERMICAMENTE

#### 5.3.1 TEMPERATURA DE 400°C

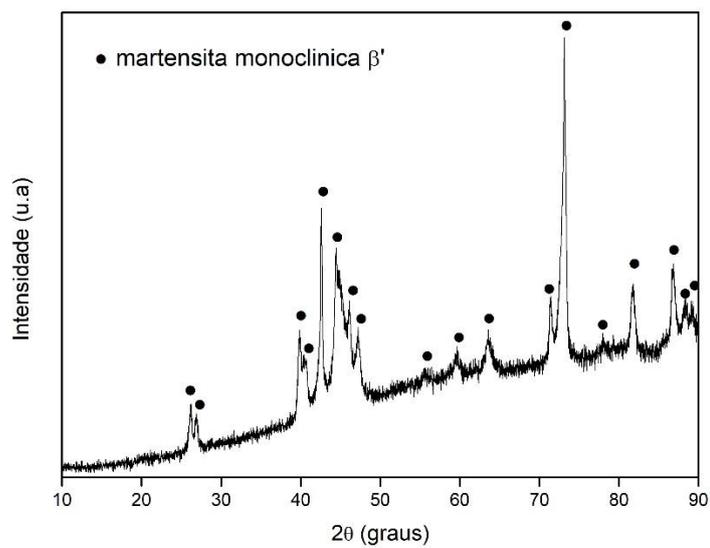
A amostra B/400 antes da CT representa o material em sua forma bruta, ou seja, após a conformação por spray. Sua microestrutura é predominantemente austenítica e os grãos são equiaxiais, conforme figura 37(a). De acordo com a micrografia da figura 37(b) e pelo difratograma de raios X da figura 38, verifica-se que depois da CT a fase presente é a martensita monoclinica  $\beta'$ . Diante disso, conclui-se que o resfriamento em água feito na CT em 950°C possibilita a completa transformação da austenita  $\beta$ , que está presente em altas temperaturas, em martensita. Isso acontece porque o resfriamento repentino dificulta o ordenamento da austenita, ou seja, que ela se torne B2 ou L2<sub>1</sub>. Consequentemente, a austenita não é estabilizada, o que favorece a formação da martensita.

O tamanho médio de grãos, calculado pelas micrografias do microscópio óptico, foi de  $173 \pm 26 \mu\text{m}$  para  $835 \pm 452 \mu\text{m}$  após CT, um crescimento 4,8 vezes. Além disso, pelas figuras 39(a) e (b) identificam-se grãos na ordem de 2mm e 1mm, respectivamente. Comparando-se o tamanho inicial médio de  $173 \mu\text{m}$  e o grão de 2mm, observa-se um aumento de 11 vezes, o que caracterizaria o CAG. Isso demonstra que a CT em 400°C é eficiente no objetivo de possibilitar o crescimento anormal.

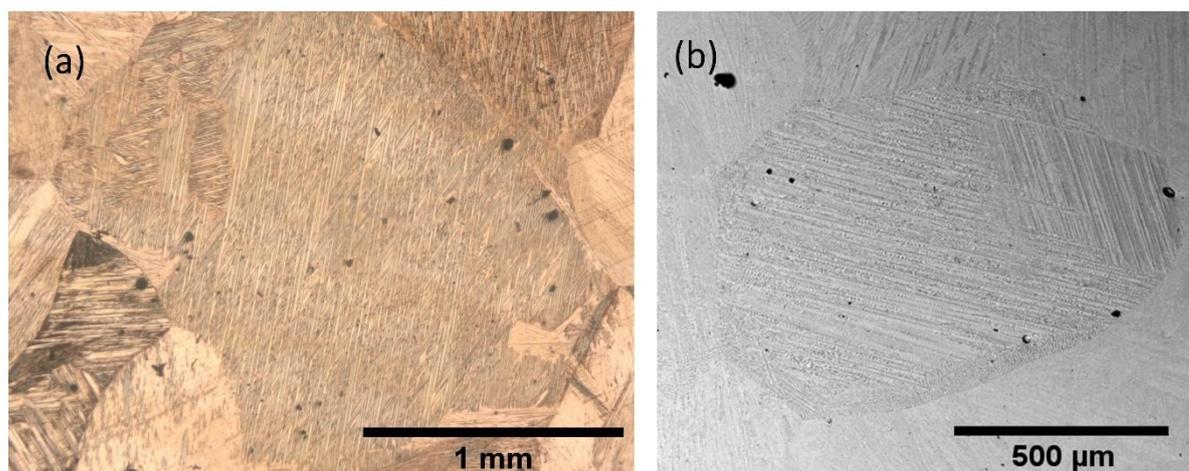
Sabe-se pelo estudo feito através de tratamentos isotérmicos, que em 400°C acontece a formação de  $\alpha$  no interior e nos contornos de grãos, como pôde ser visto na seção 5.2.2. A precipitação de  $\alpha$  no interior do grão em 400°C faz com que subgrãos sejam formados e, ao permanecer em 950°C por 2 horas (figura 21), parte desses subgrãos são consumidos à medida que os grãos crescem de maneira anormal. Portanto, o mecanismo envolvido no CAG estático na CT de 400°C pode estar relacionado com a formação de subgrãos, semelhante ao que é relatado em [7,8].



**Figura 37:** Micrografias por MO da B/400 (a) antes e (b) depois da CT.



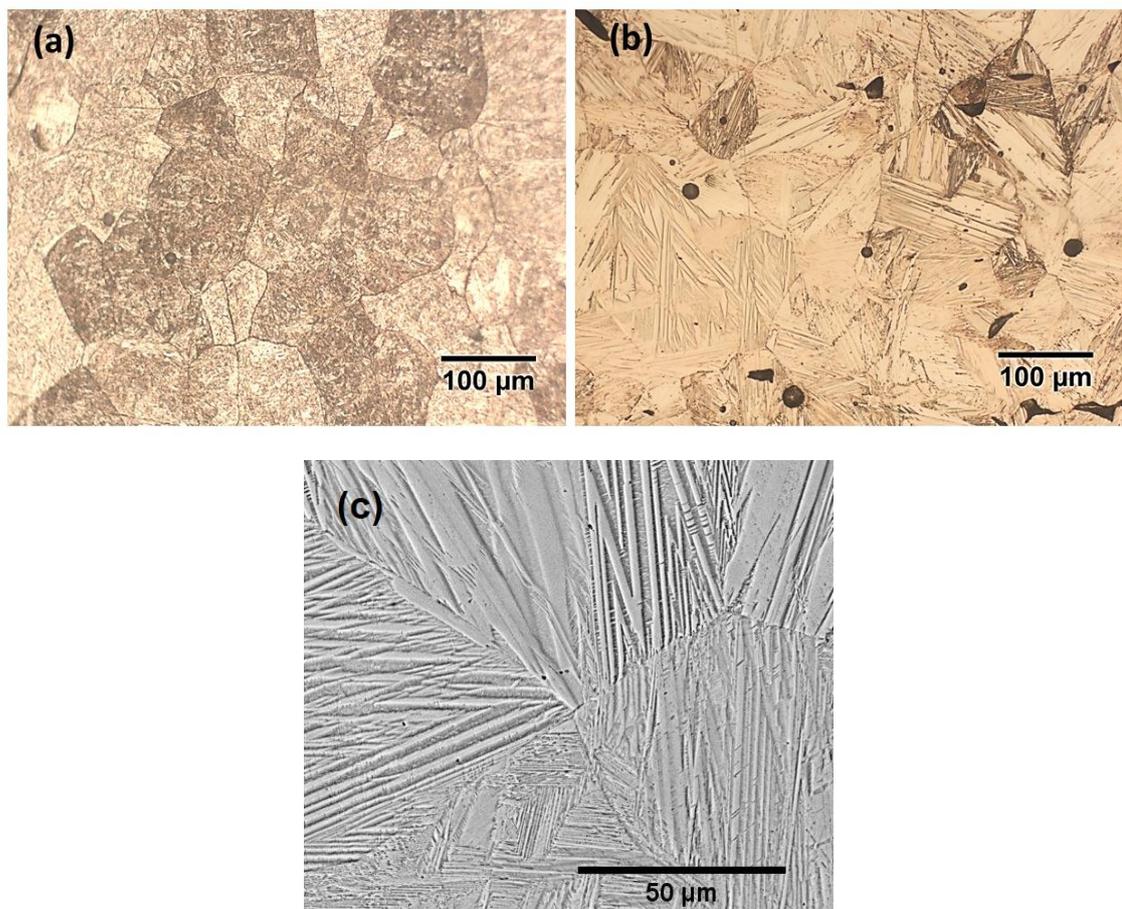
**Figura 38:** Difratoograma de raios X da B/400 depois da CT.



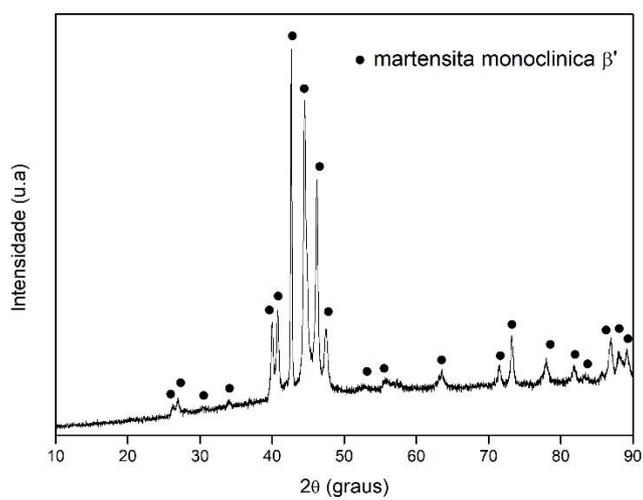
**Figura 39:** Micrografias da B/400 após CT por (a) MO e (b) MEV.

### 5.3.2 TEMPERATURA DE 600°C

Pela micrografia da figura 40(a) constata-se que B/600 antes da CT se caracteriza pela presença majoritária de grãos austeníticos. Após a CT a microestrutura se torna martensítica, evidenciada pela existência de ripas grosseiras, conforme as micrografias das figuras 40(b) e (c). Não se observa presença de segundas fases após a CT, tanto no interior quanto nos contornos de grãos. Isso é confirmado pelo difratograma de raios X da figura 41, na qual apenas a fase martensita monoclinica  $\beta'$  é identificada. Da mesma forma que na B/400, o resfriamento em água feito na CT em 950°C permite a completa transformação da austenita  $\beta$  em martensita.



**Figura 40:** Micrografias da B/600: (a) antes e (b) depois da CT por MO; (c) após CT por MEV.



**Figura 41:** Difratoograma de raios X da B/600 depois da CT.

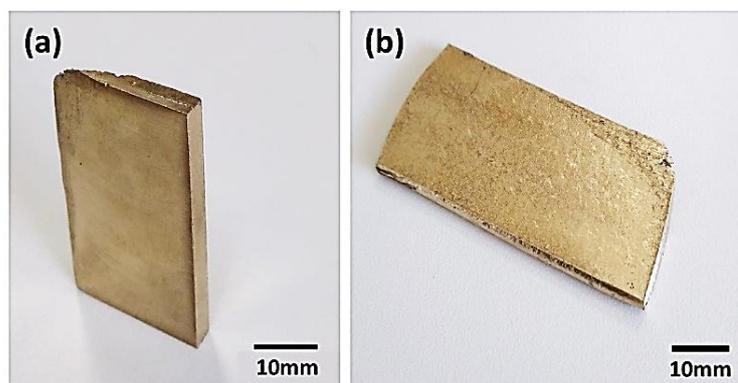
A medição do tamanho médio de grãos mostra um aumento pouco significativo, partindo de  $80\pm 17\mu\text{m}$  para  $99\pm 29\mu\text{m}$  após CT. Isso demonstra que a CT em  $600^\circ\text{C}$  não é eficiente para que ocorra o CAG estático. Uma possível explicação para isso é a formação de  $\alpha$  em  $600^\circ\text{C}$  apenas nos contornos de grãos - figuras 32(a) e (b) - o que não possibilitaria o surgimento de subgrãos no interior dos grãos, força motriz para o CAG estático.

#### 5.4 LAMINADA 30%

O resultado da laminação a quente em  $950^\circ\text{C}$  está mostrado na tabela 5 e na figura 42, cuja redução, em termos de deformação de engenharia, foi de 30%.

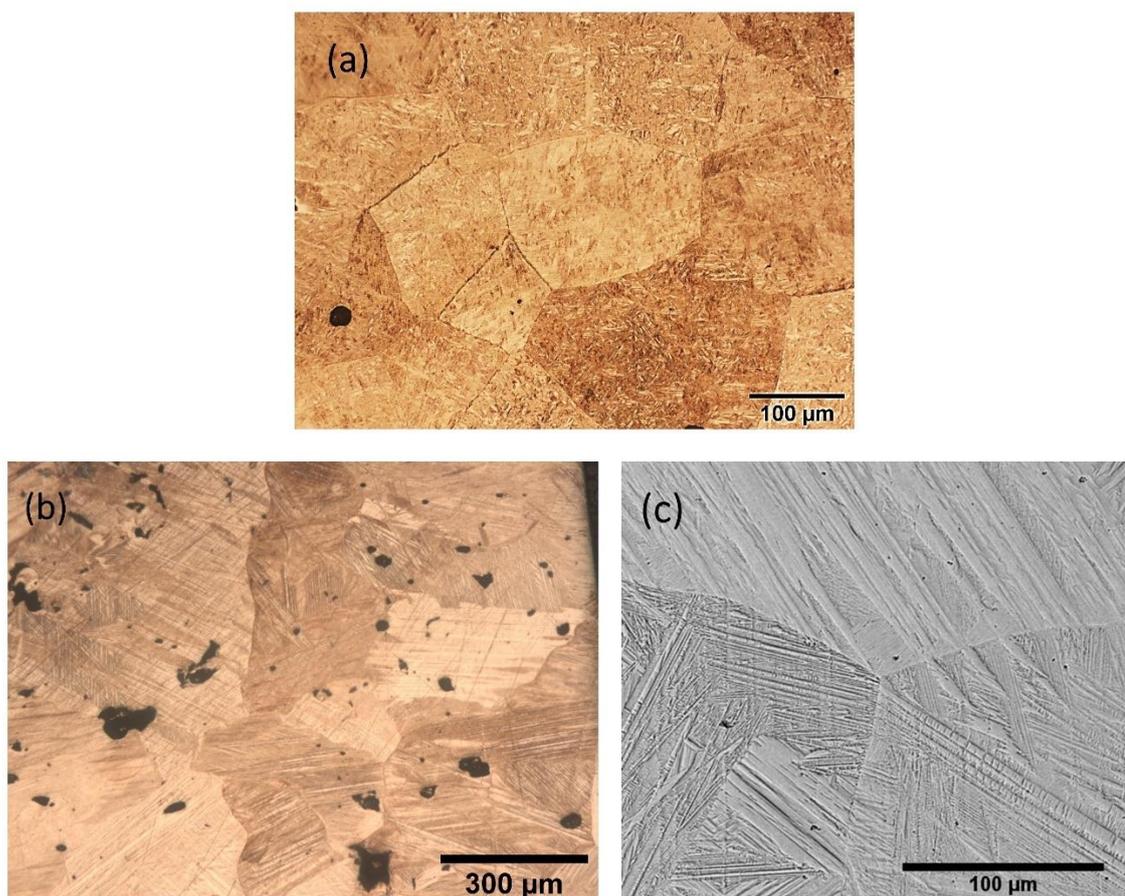
**Tabela 5:** Procedimento da laminação a quente em  $950^\circ\text{C}$ .

Passe	Espessura inicial (mm)	Gap (mm)	Espessura final (mm)
1°	3,50	2,50	2,70
2°	2,70	2,40	2,44

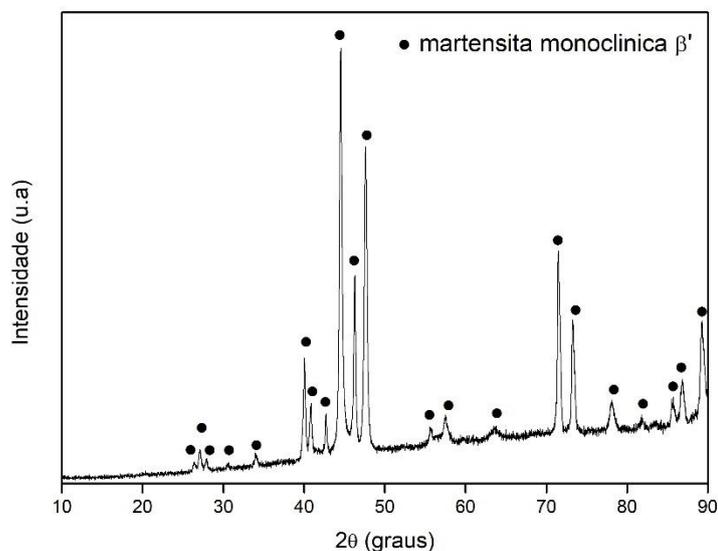


**Figura 42:** (a) Bloco da liga Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb % em peso (a) antes e (b) após a laminação a quente em  $950^\circ\text{C}$ .

De forma semelhante as amostras anteriores, a figura 43(a) representa o material em sua forma bruta, na qual temos majoritariamente grãos equiaxiais de austenita. As micrografias das figuras 43(b) e (c) revelam apenas a fase martensita  $\beta'$  após a laminação em 950°C, sendo perceptível as ripas e o formato alongado dos grãos decorrente da laminação. Isso mostra que o resfriamento em água a partir de 950°C é suficiente para a completa transformação da austenita  $\beta$  em martensita, concordando com os resultados de DRX da figura 44. As manchas ou pontos pretos nas imagens de MO representam poros, decorrente da própria conformação por spray, ou oxidação proveniente da preparação da amostra para microscopia.



**Figura 43:** Micrografias: (a) antes e (b) depois da laminação em 950°C por MO; (c) após a laminação em 950°C por MEV.

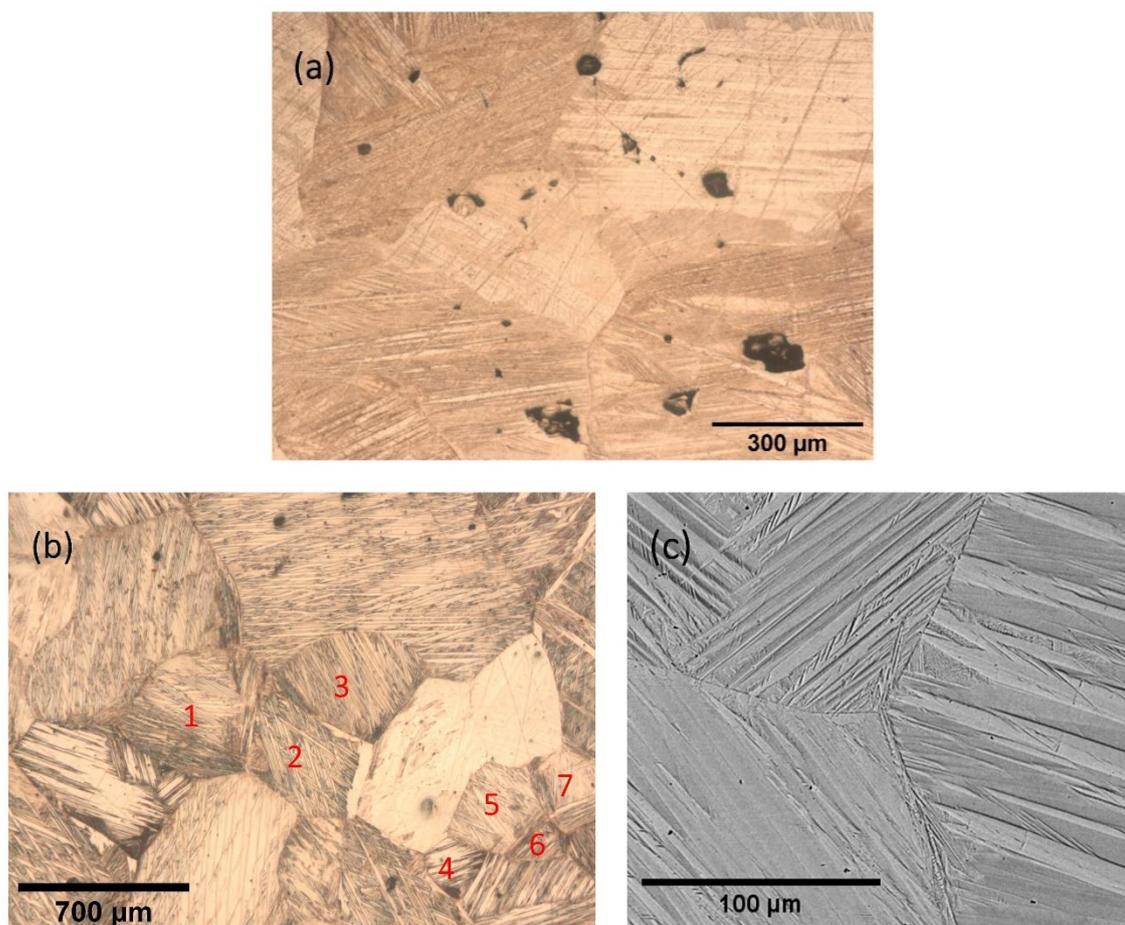


**Figura 44:** Difratoograma de raios X depois da laminação em 950°C.

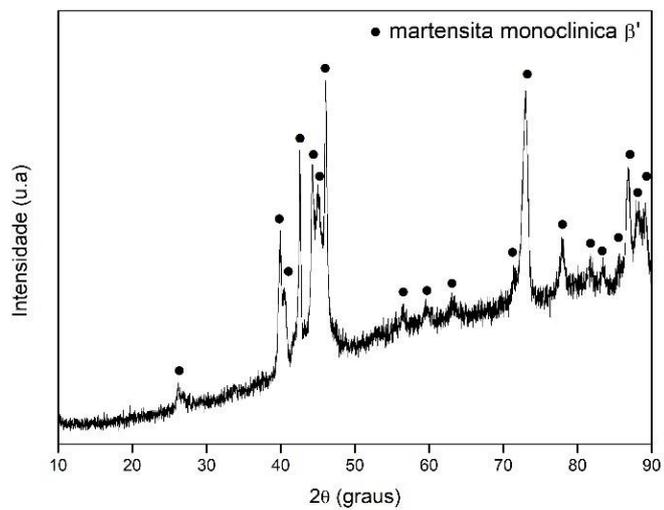
A evolução do tamanho de grão nessa amostra foi de  $114 \pm 18 \mu\text{m}$  para  $422 \pm 133 \mu\text{m}$ , um aumento de 3,7 vezes, o que caracterizaria o crescimento anormal. Esse resultado indica que a introdução de defeitos, como por exemplo, subgrãos, durante a laminação em 950°C, poderia fazer com que a curvatura de certos contornos de grãos mudasse, interferindo na movimentação dos contornos. Essa alteração na movimentação dos contornos faria com que ocorresse o CAG dinâmico, já que este acontece por deformação plástica em altas temperaturas [9].

## 5.5 LAMINADA 30% CICLADA TERMICAMENTE

Pela figura 45(a) nota-se que os grãos martensíticos  $\beta'$  da L30/400 antes da CT são alongados, resultante da própria laminação em 950°C. Após a CT não houve mudança de fase, fato que é confirmado pela micrografia da figura 45(b) e pelo difratograma de raios X da figura 46. Além disso, não há segunda fase no interior e nem nos contornos de grãos, conforme pode-se verificar na figura 45(c).



**Figura 45:** Micrografias da L30/400: (a) antes e (b) depois da CT por MO; (c) após CT por MEV.



**Figura 46:** Difratoograma de raios X da L30/400 depois da CT.

Na L30/400 o tamanho médio de grãos cresce de  $114\pm 18\mu\text{m}$  para  $606\pm 140\mu\text{m}$ , um crescimento de 5,3 vezes. Um aumento de 3,7 vezes ( $114\mu\text{m}$  para  $422\mu\text{m}$ ) devido à laminação em  $950^\circ\text{C}$  e 1,6 vezes ( $422\mu\text{m}$  para  $606\mu\text{m}$ ) pela CT em  $400^\circ\text{C}$ . Assim, infere-se que a CT aplicada na amostra deformada em 30% é a que contribui menos para o CAG se comparado com a laminação a quente. Uma explicação para isso é a ocorrência de recristalização durante a CT, já que essa é dependente do grau de deformação plástica aplicada ao material. Sendo assim, uma certa quantidade de subgrãos formados em  $400^\circ\text{C}$  pela precipitação de  $\alpha$  no interior do grão foram consumidos pelo surgimento de novos grãos durante a recristalização. Com isso, retirou-se uma parcela da força motriz para o CAG estático, isto é, os subgrãos. Os grãos recristalizados podem ser vistos na micrografia da figura 45(b) pelas numerações que vão de 1 a 7.

## 5.6 EVOLUÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO

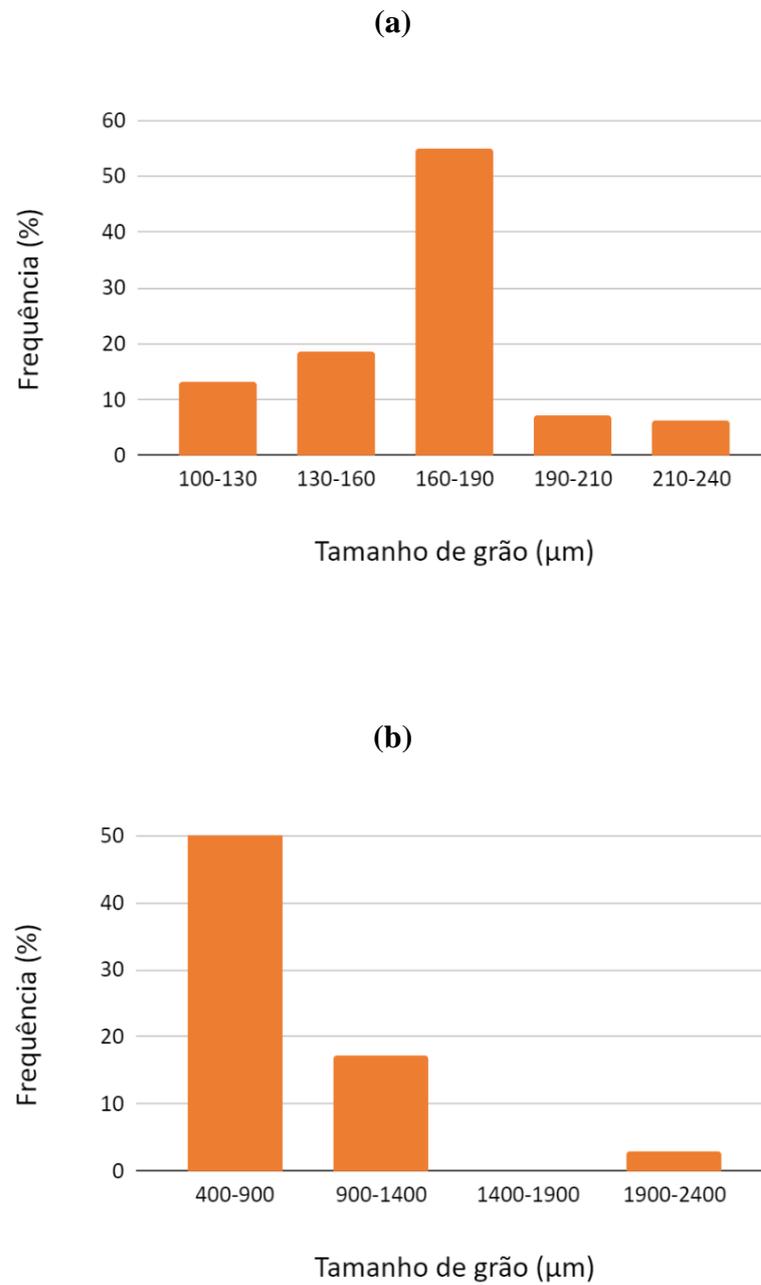
A tabela 6 apresenta o tamanho médio de grãos nas diferentes amostras cicladas termicamente e/ou laminadas a quente. Um aumento de 4,8 vezes é observado na B/400 e pelas figuras 47(a) e (b) a distribuição de tamanho de grão se mantém unimodal antes e após a CT. Na B/600 o tamanho de grão não tem alteração significativa e sua distribuição antes e depois da CT permanece unimodal, conforme figuras 48(a) e (b). Ao laminar em  $950^\circ\text{C}$ , observa-se um crescimento 3,7 vezes no tamanho médio de grãos, sendo a sua distribuição também unimodal antes e após a laminação, de acordo com as figuras 49(a) e (b). Ao submeter a amostra laminada a quente a CT em  $400^\circ\text{C}$ , o tamanho médio de grãos sofre um aumento de 1,6 vezes. Além disso, a sua distribuição de tamanho de grão se mantém unimodal, como pode-se observar nas figuras 50(a) e (b). Dessa forma, L30/400 cresce 5,3 vezes em termos de tamanho médio de grãos, pois partiu de  $114\mu\text{m}$  e alcançou  $606\mu\text{m}$ .

Apesar do CAG se caracterizar por ter uma distribuição de tamanho de grão não uniforme, isso não o impede de ter uma distribuição uniforme, porque após o crescimento anormal pode haver o crescimento normal, fazendo a distribuição se tornar unimodal [48]. Com base nisso e nos valores do tamanho médio de grãos, constata-se que B/400, amostra

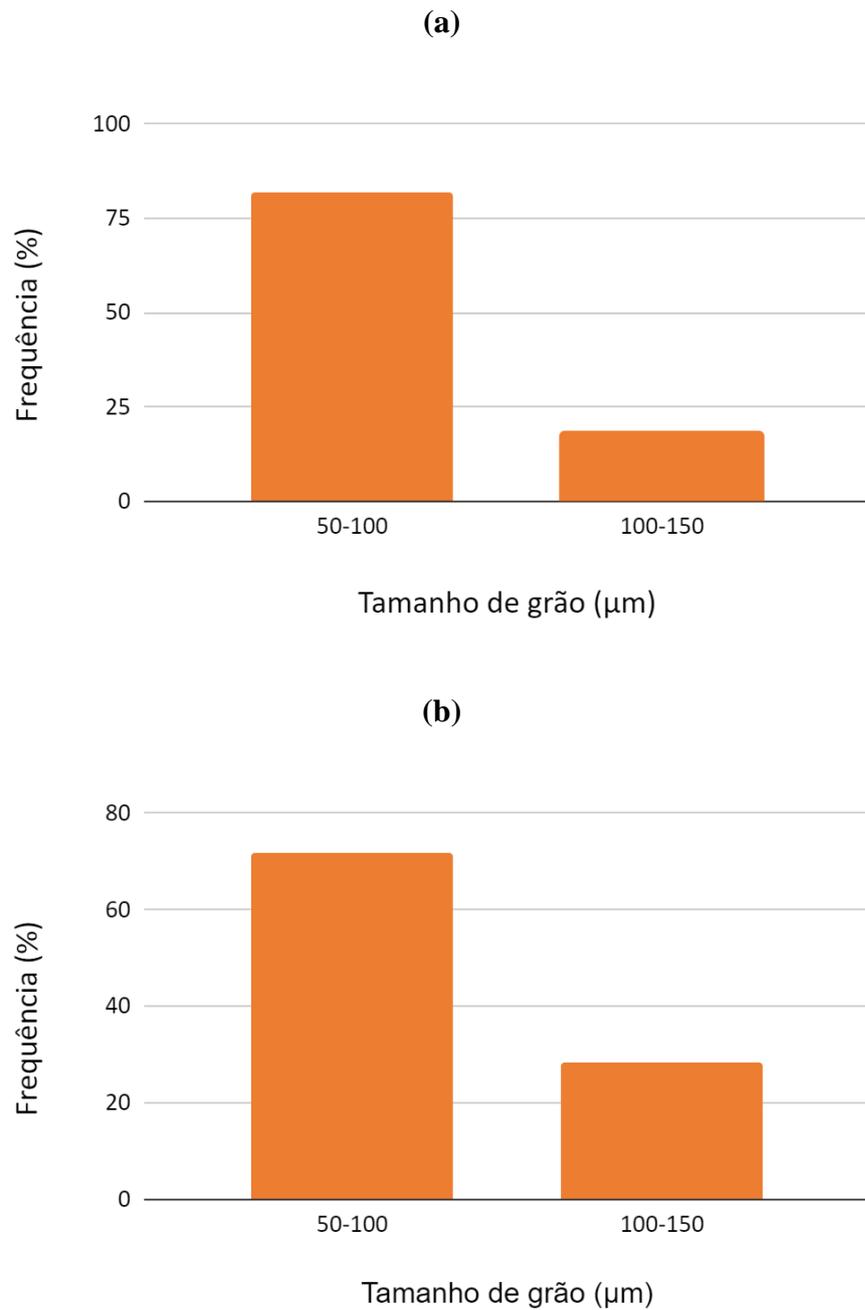
laminada em 950°C e L30/400 apresentaram CAG, sendo B/400 CAG estático, laminada em 950°C CAG dinâmico e L30/400 CAG dinâmico e estático.

**Tabela 6:** Tamanho médio de grãos das amostras antes e depois da ciclagem térmica e/ou da laminação em 950°C.

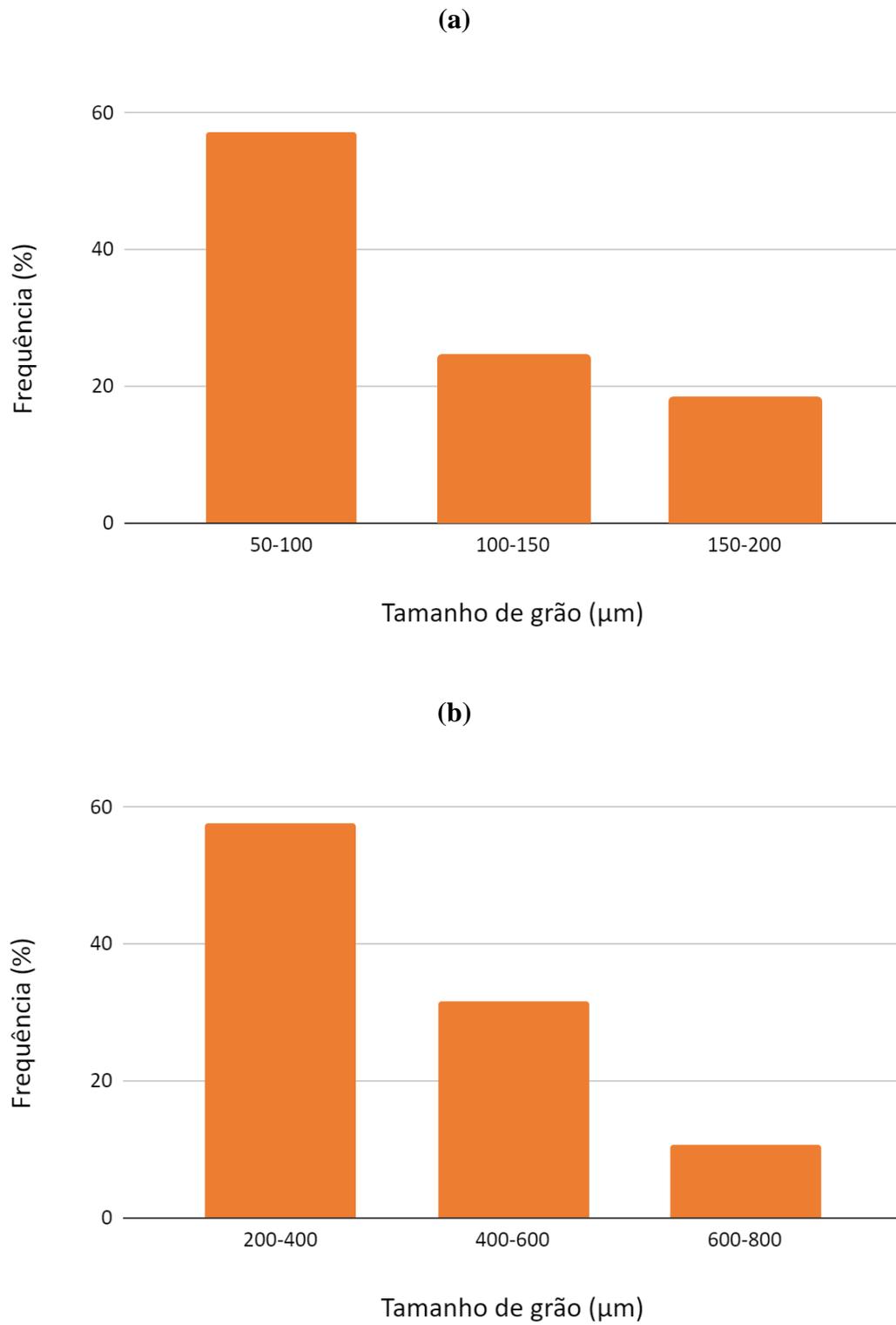
Amostra	Tamanho médio de grãos ( $\mu\text{m}$ )			
	Antes da ciclagem	Antes da laminação	Depois da laminação	Depois da ciclagem
B/400	173±26	-	-	835±452
B/600	80±17	-	-	99±29
Laminada em 950°C	-	114±18	422±133	-
L30/400	-	114±18	422±133	606±140



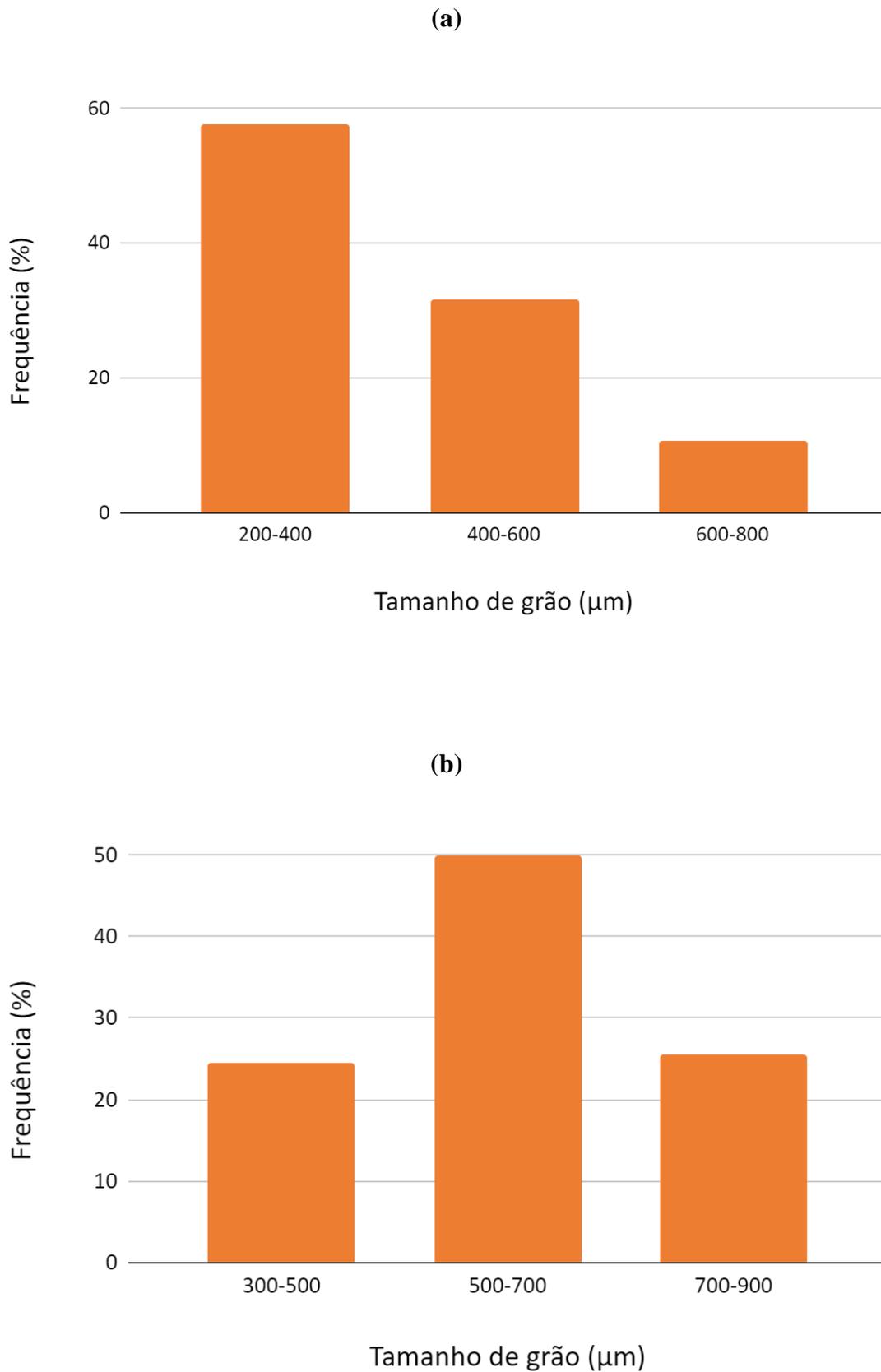
**Figura 47:** Distribuição do tamanho de grão da B/400 (a) antes e (b) depois da CT.



**Figura 48:** Distribuição do tamanho de grão da B/600 (a) antes e (b) depois da CT.



**Figura 49:** Distribuição do tamanho de grão (a) antes e (b) depois da laminação em 950°C.



**Figura 50:** Distribuição do tamanho de grão da L30/400 (a) antes e (b) depois da CT.

## 6 CONCLUSÕES

- Além da austenita, foi constatada a presença da fase  $\alpha$  entre 300°C e 600°C, tendo diferentes arranjos conforme a temperatura. Em 700°C houve a completa dissolução de  $\alpha$ , permanecendo apenas a austenita;
- O CAG foi observado nas amostras B/400, laminada em 950°C e L30/400. Na amostra B/600 a CT não foi eficiente;
- A rota que apresentou um maior crescimento de grão foi a que combinou a laminação em 950°C e a CT em 400°C, um aumento de 5,3 vezes no tamanho médio de grãos. Apesar disso, a maior parte desse aumento foi devido à laminação a quente, tendo uma menor participação no crescimento dos grãos a CT. Logo, nessa amostra o CAG dinâmico prevaleceu sobre o CAG estático;
- A CT em 400°C na amostra bruta conformada por spray, identificada por B/400, foi a segunda rota mais eficaz, um crescimento de 4,8 no tamanho médio de grãos. E a terceira foi a amostra laminada em 950°C, na qual o aumento foi de 3,7 vezes;
- Com base nos resultados de [7–9], acredita-se que o mecanismo envolvido tanto no CAG estático quanto no CAG dinâmico na liga Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb (% peso) está associado à formação de subgrãos. Entretanto, o surgimento de subgrãos no estático é devido à precipitação de  $\alpha$  no interior do grão e no dinâmico, à deformação plástica em 950°C;
- Embora na literatura tenha se observado majoritariamente o CAG estático nas LMF's a base cobre, verificou-se neste trabalho a possibilidade de haver o crescimento anormal na LMF Cu-11,76Al-3,22Ni-2,78Mn-0,02Nb (% peso) por meio de deformação plástica em altas temperaturas, ou seja, pelo CAG dinâmico.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ciclar termicamente em 400°C as amostras brutas conformadas por spray, mas em um maior número de ciclos, no intuito de melhorar a eficiência do CAG estático. Além disso, poderia na CT aumentar o tempo de permanência em 400°C e/ou em 950°C para avaliar a influência dessas variáveis no CAG;
- Com o propósito de evitar a recristalização na amostra laminada durante a CT, sugere-se ciclar termicamente em 400°C e depois laminar em 950°C. Assim, supostamente, haveria um maior crescimento de grãos anormais se comparado com a amostra L30/400;
- Entender melhor o mecanismo envolvido no CAG na LMF Cu-Al-Ni-Mn-Nb através da identificação de subgrãos pelas análises de EBSD (difração de elétrons retroespalhados).

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W.D.J. Callister, D.G. Rethwisch, *Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução*, 8<sup>a</sup>, LTC, Rio de Janeiro, 2015.
- [2] D.R. Askeland, W.J. Wright, *Ciência e engenharia dos materiais*, 3<sup>a</sup>, Cengage Learning, São Paulo, 2015.
- [3] R. Dasgupta, A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 1681–1698.
- [4] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.* 56 (2014) 1078–1113.
- [5] S.M. Ueland, C.A. Schuh, Superelasticity and fatigue in oligocrystalline shape memory alloy microwires, *Acta Mater.* 60 (2012) 282–292.
- [6] I. Milisavljevic, Y. Wu, Current status of solid-state single crystal growth, *BMC Mater.* 2 (2020) 1–26.
- [7] T. Kusama, T. Omori, T. Saito, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki, R. Kainuma, Ultra-large single crystals by abnormal grain growth, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–8.
- [8] T. Omori, T. Kusama, S. Kawata, I. Ohnuma, Y. Sutou, Y. Araki, K. Ishida, R. Kainuma, Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment, *Science*. 341 (2013) 1500–1502.
- [9] P.J. Noell, E.M. Taleff, Subgrains , Texture Evolution , and Dynamic Abnormal Grain Growth in a Mo Rod Material, *Metall. Mater. Trans. A.* 50 (2019) 4608–4619.
- [10] D.L. Worthington, N.A. Pedrazas, P.J. Noell, E.M. Taleff, Dynamic Abnormal Grain Growth in Molybdenum, *Metall. Mater. Trans.* 44 (2013) 5025-5038.
- [11] K. Otsuka, C. M. Wayman, *Shape memory materials*, Cambridge, New York, 1998.
- [12] L. Sun, W.M. Huang, H.B. Lu, C.C. Wang, J.L. Zhang, *Shape memory technology*

for active assembly/disassembly: Fundamentals, techniques and example applications, *Assem. Autom.* 34 (2014) 78–93.

- [13] D.C. Lagoudas, *Shape Memory Alloys - Modeling and Engineering Applications*, Springer, Texas, 2015.
- [14] C.M. Wayman, T.W. Duerig, *An Introduction to Martensite and Shape Memory*, *Eng. Asp. Shape Mem. Alloy.* (1990) 3–20.
- [15] P. Nnamchi, A. Younes, S. González, A review on shape memory metallic alloys and their critical stress for twinning, *Intermetallics.* 105 (2019) 61–78.
- [16] K. Gall, J. Tyber, V. Brice, C.P. Frick, H.J. Maier, N. Morgan, Tensile deformation of NiTi wires, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 75 (2005) 810–823.
- [17] A. Agrawal, R.K. Dube, Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys, *J. Alloys Compd.* 750 (2018) 235–247.
- [18] V. Recarte, O.A. Lambri, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. San Juan, Ordering temperatures in Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 3513–3515.
- [19] V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J. San Juan, Influence of Al and Ni concentration on the martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape-memory alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 33 (2002) 2581–2591.
- [20] W. Huang, On the selection of shape memory alloys for actuators, *Mater. Des.* 23 (2002) 11–19.
- [21] M.A. Morris, High temperature properties of ductile CuAlNi shape memory alloys with boron additions, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 1573–1586.
- [22] G.A. López, I. López-Ferreño, A.R. Kilmametov, T. Breczewski, B.B. Straumal, B. Baretzky, M.L. Nó, J.S. Juan, Severe Plastic Deformation on Powder Metallurgy Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) S747–S750.

- [23] Y. Chen, C.A. Schuh, Size effects in shape memory alloy microwires, *Acta Mater.* 59 (2011) 537–553.
- [24] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu-Al-Mn-based shape memory sheets, *Acta Mater.* 61 (2013) 3842–3850.
- [25] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: General properties and applications, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 896–901.
- [26] S. Srivastava, S. Bhalla, A. Madan, Shape memory alloy actuation of non-bonded piezo sensor configuration for bone diagnosis and impedance based analysis, *Biomed. Eng. Lett.* 9 (2019) 435–447.
- [27] E.J. Abdullah, P.S. Gaikwad, N. Azid, D.L. Abdul Majid, A.S. Mohd Rafie, Temperature and strain feedback control for shape memory alloy actuated composite plate, *Sensors Actuators, A Phys.* 283 (2018) 134–140.
- [28] R.P.B. dos Reis, P.C.S. Silva, R. Senko, A.A. Silva, C.J. de Araújo, Methodology for the estimation of material damping as applied to superelastic shape memory alloy mini-springs, *Mater. Des.* 161 (2019) 124–135.
- [29] M.L. Lapér, R. Guimarães, B.R. Barrioni, P.A.P. Silva, M. Houmard, E.M. Mazzer, E.H.M. Nunes, Fabrication of porous samples from a high-temperature Cu-Al-Ni-Mn-Nb shape memory alloy by freeze-drying and partial sintering, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 3676–3685.
- [30] E.M. Mazzer, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, R.D. Cava, W.J. Botta, P. Gargarella, Thermodynamic analysis of the effect of annealing on the thermal stability of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy, *Thermochim. Acta.* 608 (2015) 1–6.
- [31] S.K. Vajpai, R.K. Dube, S. Sangal, Microstructure and properties of Cu-Al-Ni shape memory alloy strips prepared via hot densification rolling of argon atomized powder preforms, *Mater. Sci. Eng. A.* 529 (2011) 378–387.
- [32] D. yue Li, S. ling Zhang, W. bing Liao, G. hong Geng, Y. Zhang, Superelasticity

- of Cu–Ni–Al shape-memory fibers prepared by melt extraction technique, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 23 (2016) 928–933.
- [33] A. Creuziger, W.C. Crone, Grain boundary fracture in CuAlNi shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 498 (2008) 404–411.
- [34] S.M. Ueland, C.A. Schuh, Transition from many domain to single domain martensite morphology in small-scale shape memory alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 5618–5625.
- [35] J. Rodríguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, A. López-Echarri, E.H. Bocanegra, J. San Juan, Thermal history effects of Cu-Al-Ni shape memory alloys powder particles compared with single crystals behaviour, *Intermetallics.* 18 (2010) 2183–2190.
- [36] S.K. Vajpai, R.K. Dube, S. Sangal, Application of rapid solidification powder metallurgy processing to prepare Cu-Al-Ni high temperature shape memory alloy strips with high strength and high ductility, *Mater. Sci. Eng. A.* 570 (2013) 32–42.
- [37] E.M. Mazzer, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, R.D. Cava, W.J. Botta, P. Gargarella, F. Audebert, M. Galano, Phase transformation and shape memory effect of a Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 663 (2016) 64–68.
- [38] I. López-Ferreño, J.F. Gómez-Cortés, T. Breczewski, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, J.M. San Juan, High-temperature shape memory alloys based on the Cu-Al-Ni system: Design and thermomechanical characterization, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 9972–9984.
- [39] P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer Handb. Electron. Photonic Mater. (2017) 269–292.
- [40] M. Vegad, N.M. Bhatt, Review of some Aspects of Single Crystal Growth Using Czochralski Crystal Growth Technique, *Procedia Technol.* 14 (2014) 438–446.

- [41] S.J.L. Kang, J.H. Park, S.Y. Ko, H.Y. Lee, Solid-state conversion of single crystals: The principle and the state-of-the-art, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 347–360.
- [42] M. Jiang, S. Han, J. Zhang, J. Song, C. Hao, M. Deng, L. Ge, Z. Gu, X. Liu, Large-scale grain growth in the solid-state process: From “Abnormal” to “Normal,” *J. Cryst. Growth.* 483 (2018) 258–264.
- [43] M. Hillert, On the theory of normal and abnormal grain growth, *Acta Metall.* 13 (1965) 227–238.
- [44] T. Gladman, On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 294 (1966) 298–309.
- [45] P.R. Rios, Abnormal grain growth development from uniform grain size distributions, *Acta Mater.* 45 (1997) 1785–1789.
- [46] A. Lawrence, J.M. Rickman, M.P. Harmer, A.D. Rollett, Parsing abnormal grain growth, *Acta Mater.* 103 (2016) 681–687.
- [47] G. E. Dieter, *Metalurgia mecânica*, 2<sup>a</sup>, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981.
- [48] G. Gottstein, *Physical foundations of materials science*, 1<sup>a</sup>, Springer, 2005.
- [49] E.M. Taleff, N.A. Pedrazas, A new route for growing large grains in metals, *Science* 341 (2013) 1461–1462.
- [50] R. Pei, S. Korte-Kerzel, T. Al-Samman, Normal and abnormal grain growth in magnesium: Experimental observations and simulations, *J. Mater. Sci. Technol.* 50 (2020) 257–270.
- [51] M. Shirdel, H. Mirzadeh, M.H. Parsa, Abnormal grain growth in AISI 304L stainless steel, *Mater. Charact.* 97 (2014) 11–17.
- [52] Y. Wang, Y. Xu, Y. Zhang, S. Xie, Y. Yu, G. Wang, On abnormal growth of {210}<001> grain in grain-oriented silicon steel, *Mater. Res. Bull.* 69 (2015) 138–141.

- [53] S. Yang, J. Zhang, M. Chi, M. Yang, C. Wang, X. Liu, Excellent superelasticity of Cu-Al-Mn-Cr shape memory single crystal obtained only through annealing cast polycrystalline alloy, *Scr. Mater.* 165 (2019) 20–24.
- [54] A. Królicka, K. Radwański, A. Ambroziak, A. Żak, Analysis of grain growth and morphology of bainite in medium-carbon spring steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 768 (2019).
- [55] X. Wang, T. Shi, Z. Jiang, W. Chen, M. Guo, J. Zhang, L. Zhuang, Y. Wang, Relationship among grain size, texture and mechanical properties of aluminums with different particle distributions, *Mater. Sci. Eng. A.* 753 (2019) 122–134.
- [56] F. J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, 2<sup>a</sup>, Elsevier, 2004.
- [57] O.K. Donaldson, K. Hattar, T. Kaub, G.B. Thompson, J.R. Trelewicz, Solute stabilization of nanocrystalline tungsten against abnormal grain growth, *J. Mater. Res.* 33 (2018) 68–80.
- [58] K. Uttarasak, W. Chongchitnan, K. Matsuda, T. Chairuangri, J. Kajornchaiyakul, C. Banjongprasert, Evolution of Fe-containing intermetallic phases and abnormal grain growth in 6063 aluminum alloy during homogenization, *Results Phys.* 15 (2019) 102535.
- [59] J.J. Bhattacharyya, S.R. Agnew, G. Muralidharan, Texture enhancement during grain growth of magnesium alloy AZ31B, *Acta Mater.* 86 (2015) 80–94.
- [60] T. Kinoshita, M. Ohno, Phase-field simulation of abnormal grain growth during carburization in Nb-added steel, *Comput. Mater. Sci.* 177 (2020) 109558.
- [61] P.J. Noell, D.L. Worthington, E.M. Taleff, The Initiation and Propagation of Dynamic Abnormal Grain Growth in Molybdenum, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 46 (2015) 5708–5718.

- [62] E.M. Taleff, Growth of preexisting abnormal grains in molybdenum under static and dynamic conditions, *Mater. Sci. Eng. A.* 692 (2017) 24–34.
- [63] S. Yang, J. Zhang, M. Chi, Y. Wen, X. Chen, C. Wang, X. Liu, Low-cost Cu-based shape memory single crystals obtained by abnormal grain growth showing excellent superelasticity, *Materialia*. 5 (2019) 100200.
- [64] S. Yang, M. Chi, J. Zhang, Y. Lu, Y. Huang, C. Wang, X. Liu, Abnormal grain growth in annealing cast Cu-Al-Mn-V alloys and their superelasticity, *Smart Mater. Struct.* 28 (2019).
- [65] S. Yang, J. Zhang, X. Chen, M. Chi, C. Wang, X. Liu, Excellent superelasticity and fatigue resistance of Cu-Al-Mn-W shape memory single crystal obtained only through annealing polycrystalline cast alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 749 (2019) 249–254.
- [66] S. Xu, T. Kusama, X. Xu, H. Huang, T. Omori, J. Xie, R. Kainuma, Large [001] single crystals via abnormal grain growth from columnar polycrystal, *Materialia*. 6 (2019).
- [67] J. li Liu, Z.H. Chen, H. you Huang, J. xin Xie, Microstructure and superelasticity control by rolling and heat treatment in columnar-grained Cu-Al-Mn shape memory alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 696 (2017) 315–322.
- [68] K. Yamanaka, W. Saito, M. Mori, H. Matsumoto, S. Sato, A. Chiba, Abnormal grain growth in commercially pure titanium during additive manufacturing with electron beam melting, *Materialia*. 6 (2019) 100281.
- [69] S. Yang, X. Qing, J. Zhang, L. Guo, S. Hong, M. Li, J. Zhang, C. Wang, X. Liu, Role of  $\beta$ (FeAl) nanoparticles in abnormal grain growth in the annealing of cast Cu-Al-Mn-Fe shape memory alloys, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 30 (2020) 510–516.
- [70] M. Vollmer, T. Arold, M.J. Kriegel, V. Klemm, S. Degener, J. Freudenberger, T. Niendorf, Promoting abnormal grain growth in Fe-based shape memory alloys through compositional adjustments, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–10.

- [71] F.R. Milhorato, E.M. Mazzer, Effects of aging on a spray-formed Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 753 (2019) 232–237.
- [72] T. Rachman, Phase transformation in metals and alloys, *Angew. Chemie Int. Ed.* 6(11), 951–952. (2018) 10–27.
- [73] R. Abbaschian, L. Abbaschian, R. Hill, *Physical Metallurgy Principles*, ed. 4, Cengage Learning, 2009.
- [74] P.J. Clemm, J.C. Fisher, The influence of grain boundaries on the nucleation of secondary phases, *Acta Metall.* 3 (1955) 70–73.
- [75] P.R. Rios, R.W.K. Honeycombe, Effect of niobium on decomposition of austenite in 0.2C–10Cr steel, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 8 (1992) 1057–1062.

**ANEXOS**

Principais picos do padrão de DRX da fase  $\alpha$ .

( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ )

<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>Intensidade (%)</b>
42,194	100
48,929	41
72,030	25
86,905	25

Principais picos do padrão de DRX da austenita.

( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ).

<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>Intensidade (%)</b>
43,956	100
63,912	15
80,815	27

Principais picos do padrão de DRX da martensita monoclinica  $\beta'$ .

( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ )

<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>Intensidade (%)</b>
26,251	10
26,908	13
39,630	18
40,852	17
42,620	80
44,196	100
46,265	87
47,687	28
63,833	4
71,076	15
73,235	25
82,103	13
86,551	16