

PROJETO DE GRADUAÇÃO

ESTUDO DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA CU-14AL-4NI COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

Por, João Arthur Raizel da Cruz

Brasília, 27 de Junho de 2012

UNIVERSIDADE DE BRASILIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECANICA

> UNIVERSIDADE DE BRASILIA Faculdade de Tecnologia

PROJETO DE GRADUAÇÃO

ESTUDO DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA CU-14AL-4NI COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

POR,

João Arthur Raizel da Cruz

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Mecânico.

Banca Examinadora

Prof. Emmanuel Pacheco Rocha Lima, UnB/ FGA (Orientador)

Prof. Edson Paulo da Silva, UnB/ ENM

Prof. Palloma Vieira Muterlle, UnB/ ENM

Brasília, 27 de Junho de 2012

Agradecimentos

A minha mãe Erica Neitzke da Cruz, pela dedicação, pelo apoio, pelos sacrifícios feitos e pela paciência nos momentos difíceis de minha vida.

Ao meu tio e grande amigo Guilherme Neitzke pelas risadas, dicas e conselhos nos anos em que moramos juntos.

Aos meus colegas de curso, especialmente Gabriel Zortéa Câmara, Ivan Gianizella, Ricardo Hosannah de Carvalho, Sergio de Castilho Mafra, Franco Serigheli Sampaio, Bruno Tavares, Rafaela Soares, Cássia Vitorino, Paulo Bernades pelo companheirismo e por todos os bons e nem tão bons momentos vividos ao longos desses anos.

Ao meu professor orientador Emmanuel Pacheco Rocha Lima pela paciência e compreensão ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

João Arthur Raizel da Cruz

RESUMO

Normalmente, as ligas não ferrosas com efeito memória de forma apresentam dois problemas que dificultam seu emprego em escala industrial: o envelhecimento natural e o crescimento de graos. O primeiro degrada o efeito memória, enquanto o segundo, observado durante a fase de processamento da liga, desloca as temperaturas nas quais as transformações se manifestam. Com isso em vista foi determinada a cinética de evolução microestrutural da liga Cu-14Al-4Ni com o intuito de produzir uma microestrutura refinada e estabilizada para reverter o efeito do encruamento produzido durante a sua deformação, retardar o seu envelhecimento e determinar sua cinética de recristalização em função das temperatura de tratamento com base numa lei empírica (J-M-A) assim como suas energias de ativação para crescimento de grãos segundo a lei empírica de Arrhenius.

ABSTRACT

Typically, non-ferrous alloys with shape memory effect have two problems that hinder its use in industrial scale: the natural aging and growth of grains. The first degrades the memory effect, while the second, observed during the processing of the alloy, in which shifts the temperature changes are manifested. With this in view it was determined the kinetics of microstructural evolution of Cu-14Al-4Nialloy with shape memory effect with the intention of producing a refined and stabilized microstructure, in order to reverse the effect of the hardening produced during deformation, slow the alloys' aging and to determine the recrystallization's kinetics of the alloy as a function of temperature treatment on the basis of empirical law (J-M-A) and their activation energies for grain growth according to the empirical law of Arrhenius.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	. 1
	1.1 HISTÓRICO	. 1
	1.2 ALGUMAS APLICAÇÕES DAS SMA	. 1
	1.3.1 Controle vibracional em estruturas adaptativas.	.1
	1.3.2 Controle Vibracional variando o modulo de elasticidade da SMA	.3
	1.3.3 Aplicações na medicina	.3
	1.3.4 Aplicações na odontologia	.4
	1.3.5 Aplicações em tubulações	.4
	1.3 CONTEXTO ATUAL	. 5
	1.4 OBJETIVOS	. 5
	1.5 _ESTRUTURA DO TRABALHO	. 6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	. 7
	2.1 PRINCIPIO DO FUNCIONAMENTO DO SME.	. 7
	2.2 TRANSFORMAÇÕES DE FASE	10
	2.2.1 Equilíbrio estável e metaestável.	11
	2.2.2 Classificação das transformações	12
	2.2.3 Aspectos Difusionais das Transformações de Fase	13
	2.2.4 Determinação da Fração Transformada	14
	2.2.5 Evolução de Sistemas Heterogeneos	14
	2.2.6 Cinetica de Recristalização	10
	2.2.7 Cinética de crescimento de graos	10
		10 21
	2.3 LIGAS CODRE-ALUMINIO	21 77
3		24
J	3 1 PREPARO DA LIGA CU-14AL-4NI	24
	3 2 TRATAMENTO TERMICO DO MATERIAL	24
	3.3 ANÁI ISE DO MATERIAL	25
	3.3.1 Metalografia	25
	3.3.2 Determinação da energia de ativação	25
	3.3.3 Ensaios de Microdureza	26
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	27
5	CONCLUSÕES	39
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	40
7	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	41

LISTA DE FIGURA

Figura 1- Uma malha de elementos finitos de um mancal de epóxi/fibra de vidro com 4 tiras de SMA sendo a)mancal, b) tiras de SMA, c) amplitude da vibração versus a freqüência de excitação (velocidade de rotação) (ZAK et al., 2003)
Figura 3-Filtro de Simon. Evolução da sua forma durante o aquecimento (FERNANDES, 2003).
Figura 4-Luva de ligação de tubo: inserção dos tubos, a frio; martensita, ajuste dos tubos devido ao aquecimento da manga, transformação da martensita em austenita
(FERNANDES, 2003)
(SOUZA,2005)
2009)11 Figura 11-Gráfico de estado energético da liga. (LIMA, 2009)12 Figura 12- Exemplificação do processo de difusão de dois materiais puros e solúveis entre si. (LIMA.2009)
Figura 13-Gráfico de fração transformada x ln do tempo.(LIMA,2009)14 Figura 14-Exemplificação da nucleação de uma nova fase e seu crescimento.
(LIMA,2009)15 Figura 15-Variação de uma propriedade durante a recristalização16
Figura 16-Grafico para a determinação da energia de ativação de crescimento de graos. (LIMA, 2009)
Figura 17-Placas de Martensita em 219-24919 Figura 18-Volume de Martensita versus tempo para tratamentos isotérmicos
Figura 20- Diagrama de equilíbrio cobre-alumínio. (COUTINHO, 1980)21 Figura 21- Diagramas de fases ternário e binário para as ligas do sistema Cu-Al-Ni.
(KOSTER, 1948)25 Figura 22-Curva sigmodal da fração recristalizada em função do tempo
equação J-M-A que descreve a cinética de recristalização26 Figura 24- Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni no estado bruto de fusão (estrutura bifásica). Ataque com percloreto férrico 5%27
Figura 25-Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni homogeneizada à 750°C por 24 horas. Ataque com percloreto férrico 5%
900°C por 1 hora e laminada a quente (20%) com subseqüente resfriamento em água. Ataque com percloreto férrico 5%
tratamento de envelhecimento a 670ºC por 2 horas com subseqüente resfriamento em água. Ataque com percloreto ferrico 5%
Figura 28- Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni submetida ao tratamento de envelhecimento a 710°C por 2 horas com subseqüente resfriamento em água. Ataque com percloreto férrico 5%30

Figura 29- Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni submetida ao tratamento de envelhecimento a 750°C por 2 horas com subseqüente resfriamento em água. Ataque com percloreto ferrico 5% Figura 30- Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni submetida ao tratamento de envelhecimento a 790°C por 2 horas com subseqüente resfriamento em água. Ataque com percloreto ferrico 5%	.30
Figura 31-Gráfico dos tamanhos de grãos em função das temperaturas de envelhecimento. Figura 32-Diagrama ln $[D-D_0] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação do processo de crescimento de grãos (E_A) . Figura 33-Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 790°C. Figura 34-Curva da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 790°C.	.31 .32 .32 .33
 Figura 35-Diagrama in [-in (1-y)] versus in(t) para temperatura de tratamento de 790°C. Figura 36- Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 750°C. Figura 37- Curva da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 750°C. Figura 38- Diagrama In [-In (1-y)] versus In(t) para temperatura de tratamento de 750°C. 	.34 .34 .35
Figura 39- Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 710°C. Figura 40- Curva da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 710°C. Figura 41- Diagrama In [-In (1-y)] versus In(t) para temperatura de tratamento de 710°C. Figura 42- Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento de 710°C. Figura 43- Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 670°C.	.36 .36 .37 .37
Figura 44- Diagrama In [-In (1-y)] versus In(t) para temperatura de tratamento de 670°C	.38 .38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	L- Composição	química da	ı liga Cu-14Al-4Ni2	27
----------	---------------	------------	---------------------	----

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

А	Temperatura de Transformação austenítica	[K]
С	Concentração	$[kg/m^3]$
CCC	Cúbica de corpo centrado	[-]
CFC	Cúbica de face centrada	[-]
D	Tamanho de grão antes tratamento térmico	[mm]
Di	Coeficiente de Difusão	$[m^2/s]$
D_O	Tamanho de grão após tratamento térmico	[mm]
E_A	Energia de ativação para crescimento do grão	[kJ/mol]
ΔG	Energia livre de Gibbs	[KJ/Kg]
Н	Entalpia	[KJ/Kg]
J	Fluxo atômico	[Kg/s]
k	constante empírica de J-M-A	[-]
k_o	fator de frequência	[-]
М	Temperatura de transformação martensitica	[K]
n	expoente de Avrami	[⁻]
R	Constante Universal dos Gases	[-]
R^2	fator de correlação do método dos mínimos quadrados	[%]
S	Entropia	[KJ/Kg*K]
t	tempo	[8]
Т	Temperatura Absoluta	[K]
V	Valor da propriedade medida	
Y_{REC}	Porcentagem de fase recristalizada	[%]

Subscritos

max	Máximo
min	Mínimo
prop	Proporcional
S	Início
f	Fim

1 INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRICO.

Os primeiros passos no sentido da descoberta do efeito de memória de forma (SME- do inglês *Shape Memory effect*) foram dados por A. Ölander em 1932. Estes autores constataram a reversibilidade da transformação numa liga Au-Cd por observação metalográfica e através do registo da variação da resistividade. Quando Greninger, da Universidade de Havard, e Mooradian, do Massachussetts Institute of Technology, descobriram que a martensita pode ser induzido por tensão mecânica e depois desaparecer com o aquecimento. Mas foi somente após a década de 1960 que apareceram pesquisas avançadas realizadas no campo das ligas com memória de forma (SMA-do inglês *shape memory alloys*) (CASTILHO et al.,2011).

O efeito memória de forma propriamente dito foi posto em evidência por Kurdjumov & Khandros (1949) e, depois, também por Chang e Read (1951) numa barra de Au-Cd. Contudo, só em 1962, quando Buehler et al, no Laboratório Naval de Ordnance, nos Estados Unidos, descobriram o efeito da memória de forma em uma liga de Níquel Titânio (NiTi) que ficou conhecida como Nitinol, como uma referência às iniciais do laboratório (HODGSON et al., 1990). Posteriormente houve um crescente interesse pelo emprego destes materiais em situações que vão desde estrutura adaptativa a implantes utilizados na medicina (MACHADO, 2002).

1.2 ALGUMAS APLICAÇÕES DAS SMA

De forma geral, as ligas que possuem o efeito memória de forma possuem uma resistência à fadiga baixa quando comparadas o outro grupos de ligas que não o possuem. Entretanto apesar dessa deficiência, elas possuem características que são úteis em diversas situações. Algumas delas serão descritas (CASTILHO et al.,2011).

1.3.1 Controle vibracional em estruturas adaptativas.

Uma aplicação possível para as SMA é utilizar a liga para a construção de mancais, assim em um rotor bi-apoiado sendo um dos mancais configurado com esta liga pode ter sua velocidade critica reduzida como propôs ZAK et al(2003). Mostra-se na Figura 1 que o arranjo com SMA possui determinadas condições vibracionais e propriedades físicas que fornecem uma redução na amplitude vibracional, assim como a velocidade crítica de rotação. A Figura 1 (a) representa o mancal com SMA embebida, (b) representa as tiras de SMA e (c) a representação gráfica do comportamento dinâmico do sistema ilustra a redução da amplitude com ativação da SMA, permitindo o aumento da frequência (CASTILHO et al, 2011).



Figura 1- Uma malha de elementos finitos de um mancal de epóxi/fibra de vidro com 4 tiras de SMA sendo a)mancal, b) tiras de SMA, c) amplitude da vibração *versus* a freqüência de excitação (velocidade de rotação) (ZAK et al., 2003).

1.3.2 Controle Vibracional variando o modulo de elasticidade da SMA.

As Ligas com SME podem ser usadas para o desenvolvimento de aparatos de controles vibracionais como absorvedores dinâmico de vibrações (ADV). Estes aparatos consistem em um segundo oscilador montando em conjunto no sistema primário a fim de descolar a faixas nas quais as freqüências de ressonância do sistema ocorrem. Contudo a inclusão desse sistema secundário ao sistema primário cria duas novas freqüências de ressonância que ficam em torno da freqüência do sistema primário isolado como mostra a figura 2 (BORGES,1971).



Figura 2-Função da resposta em frequência da massa principal com e sem ADV (BORGES,1971).

As ligas com efeito memória de forma se tornam interessantes para essas aplicações devido ao fato que quando mudam de fase isso altera seu modelo de elasticidade, o que influi diretamente sobre o comportamento dinâmico da estrutura. Assim um ADV feito com essas ligas pode ter a sua faixa de atuação ampliada gerando um aparato mais eficiente.

1.3.3 Aplicações na medicina.

Uma aplicação das SMA na área médica consiste de um filtro de coágulos sanguíneos desenvolvido por Simon. É um fio de NiTi que é previamente deformado para assumir uma forma que lhe permita fixar-se às paredes internas das veias. Esse filtro é deformado à baixa temperatura, de modo a poder ser inserido na veia pretendida junto com uma solução salina que o mantém resfriado; ao ser submetido ao calor do corpo humano, ele retoma a configuração original (MACHADO & SAVI, 2002). A figura 3 mostra a evolução da forma desse filtro.



Figura 3-Filtro de Simon. Evolução da sua forma durante o aquecimento (FERNANDES, 2003).

Outra aplicação na área médica que pode ser citada é o implante de placas ósseas no regime pseudoelástico que auxiliam na recuperação de um osso quebrado ou fraturado. O uso da SMA neste caso é dado pelo fato de que se os ossos estiverem sobre uma carga de compressão o cura da fratura é facilitada. Assim pode-se utilizar as SMA neste caso, pois mesmo que as partes fraturadas se aproximem, devido a recuperação da forma do material devido ao calor cedido pelo corpo ele mantém a carga de compressão sobre o osso aumentando a velocidade de regeneração (CASTILHO, 2011).

1.3.4 Aplicações na odontologia

Uma aplicação clássica das ligas com efeito de memória de forma se da no campo de odontologia. Explorando a pseudoelasticidade que essas ligas possuem eles a utilizam para a correção dos dentes. Isso acontece, pois a curva de tensão das ligas pode ser trabalhada de forma tal que mesmo que a deformação sofrida pelo material diminua a tensão no fio permanece quase constante, gerando um incomodo mínimo ao paciente uma vez que não é necessário colocar uma força excessiva no fio para compensar o fato de com o afrouxamento do fio a tensão diminuiria como acontece com as ligas comuns (MACHADO & SAVI, 2002).

1.3.5 Aplicações em tubulações

Outra utilização das SMA é ilustrada pela *Raychem Corporation* para o acoplamento de tubulações de circuitos hidráulicos. Utilizando o efeito de memória de forma eles expandem um casquilho cilíndrico de diâmetro menor que o tubo a uma baixa temperatura até que esta possua um diâmetro maior que o do tubo. Então o casquilho é na junção de dois tubos e tem sua temperatura elevada até recuperar a forma inicial fixando os dois tubos juntos como mostra a figura 4 (FERNANDES, 2003)



Figura 4-Luva de ligação de tubo: inserção dos tubos, a frio; martensita, ajuste dos tubos devido ao aquecimento da manga, transformação da martensita em austenita (FERNANDES, 2003)

1.3 CONTEXTO ATUAL

As ligas de maior importância são NiTi, CuZnAl e CuAlNi. As ligas NiTi são de maior potencial em aplicações comerciais porque combinam boas propriedades mecânicas com memória de forma e biocompatibilidade (HODGSON et al., 1990). Entretanto o seu preço elevado dificulta sua utilização em algumas aplicações comerciais onde o SME poderia ser utilizado para melhoria de um processo.

As ligas do tipo Cu-Zn-Al ou Cu-Al-Ni, principais sistemas com SME em ligas de cobre, apresentam sérios problemas de resistência à fadiga mecânica, em virtude da baixa resistência de seus contornos de grãos gigantes, e instabilidade das temperaturas de transformação de fase e consequentemente da reprodutibilidade do efeito memória, frente a "fadiga térmica". A fratura por fadiga mecânica é tipicamente transgranular e a aplicação de ciclos térmicos resulta na decomposição da fase matriz β metaestável, nas fases mais estáveis α e γ (fase ou precipitados).(LIMA,2009)

Dessa forma o aprimoramento das propriedades mecânicas e do SME em ligas de cobre passam pelo refino da microestrutura e apropriada escolha da composição da liga.

Com esse panorama em vista outras SMA têm sido estudadas para algumas aplicações na indústria, pois mesmo sem possuir características tão elevadas como as ligas NiTi, o seu custo inicial menor pode viabilizar o uso dessas ligas em algumas aplicações.

1.4 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a caracterização da cinética de recristalização da Liga Cu-14Al-4Ni,ou seja, a determinação de parâmetros para avaliar a cinética de crescimento de grãos e a cinética de recristalização. Para comparação destes parâmetros com os de outros sistemas de ligas usados comercialmente para avaliação da sua aplicação comercial.

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

O Trabalho foi divido em quatro partes: Revisão Bibliográfica, Metodologia Experimental, Resultados e Conclusões. Na Revisão Bibliográfica será exposta uma explicação sobre o efeito memória de forma, aspectos sobre a evolução microestrutural de ligas e sobre ligas do sistema Cobre- Alumínio. Na Metodologia Experimental será exposta a metodologia utilizada. Nos Resultados serão expostos os resultados e estes serão explicados. Em conclusões serão feitas as conclusões finais sobre o trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRINCIPIO DO FUNCIONAMENTO DO SME.

As SMA fazem parte de um grupo de materiais metálicos que possuem a habilidade de retornar a um formato ou tamanho determinado anteriormente, quando submetida a um aquecimento. Um exemplo de tratamento termomecânico esta exemplificado na Figura 5. Geralmente esses materiais podem ser facilmente deformados quasiplasticamente a uma temperatura relativamente baixa e, ao serem expostos a uma temperatura mais elevada, retomam a forma inicial (antes da deformação). Quando o efeito de memória de forma se manifesta somente durante o aquecimento diz-se que se trata de memória de forma simples (*one-way shape memory effect*). Se a liga for treinada este efeito passa a se manifestar durante o arrefecimento também, diz-se então que se trata de um efeito de memória duplo (*two-way shape memory effect*). Alguns exemplos desses sistemas ligas são: Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Ga, Cu-Zn-Sn, Cu-Zn-Si, Cu-Al-Ni, Cu-Au-Zn, Cu-Sn, Au-Cd, Ni-Ti, Ni-Ti-X (X=elemento ternário), Ni-Al e Fe-Pt (SOUZA, 2005).



Figura 5- Exemplificação esquemática do one-way shape memory effect(CRUZ,2011).

As características e possibilidades do material com memória de forma são devidas a sua estrutura cristalina. Estas ligas são constituídas de duas fases cristalográficas distintas: austenítica e martensítica. Austenítica é a fase matriz de alta temperatura, que possui uma estrutura cúbica cristalina homogênea e um módulo de elasticidade relativamente alto. Esfriando a austenítica ela se transforma

em martensítica. A martensítica não submetida a uma carga possui uma estrutura monoclínica conjugada e um baixo módulo de elasticidade (BRINSON, 1997).

A estrutura em forma de cristal refere-se a como os átomos se organizam. Cristais cúbicos possuem átomos localizados em cada canto de um cubo imaginário, enquanto cristais monoclínicos parecem-se com paralelogramos tridimensionais, a figura 6 ilustra estas duas estruturas.



Figura 6- Representação esquematica da esfera-reduzida de um cristal cúbico (esquerda) e um cristal monoclínico (direita)(SOUZA, 2005).

O efeito memória de forma ocorre devido a uma combinação de temperatura e tensão, condicionado assim uma mudança da estrutura cristalina do material entre duas fases diferentes: a martensítica e a austenítica. Martensítica é a fase de temperatura baixa e geralmente mais maleável, já a austenítica é a fase de temperatura alta e costuma ser mais rígida. O efeito memória de forma funciona do seguinte modo: se uma barra de SMA está na sua fase austenítica (alta temperatura) e resfria até abaixo da temperatura de transição martensítica, a estrutura sofrerá uma transformação martensítica (baixa temperatura). Se esta barra for deformada quasiplasticamente por uma carga e aquecida acima da temperatura de transição austenistica ela retorna a seu tamanho inicial. Deformações da ordem de 6 a 8% podem ser totalmente restauradas (SOUZA,2005). Para um melhor entendimento deste mecanismo, pode-se observar os desenhos esquemáticos da figura 7.



Figura 7- Arranjo cristalino do material durante o efeito memória de forma a)Austenita; b)martensita maclada; c)martensita demaclada(SOUZA,2005).

Cada quadrado representa um grão do material e seu contorno correspondente. Os grãos formam uma estrutura fortemente maclada (ou geminada), ou seja, eles são simetricamente orientados pelos contornos dos grãos. A estrutura maclada permite que o arranjo interno dos átomos de cada grão mude, enquanto os grãos adjacentes mantêm a mesma interface. Por causa disto, ligas de materiais com memória de forma podem ter grandes deformações macroscópicas, enquanto mantêm sua estrutura microscópica extraordinariamente ordenada. Por exemplo, se uma parte do SMA começar como austenítica (figura 7 a), o arranjo interno dos átomos de cada grão é cúbico com ângulos mais ou menos retos. Se o esfriarmos abaixo da temperatura de transição martensítica, a estrutura cristalina muda para martensítica (figura 7 b) e os grãos ficam no formato de diamantes. Note que os grãos se inclinam em direcões diferentes nas diferentes camadas, mas quando se aplica uma carga a estrutura martensítica da figura 7 b, ela começa a ceder e "demaclam" (ou degeminam), os grãos se reordenam e ficam todos alinhados na mesma direção (figura 7 c). Este comportamento pode ser melhor observado através da curva característica de tensão x deformação da fase martensítica (figura 8). Em baixas tensões, a estrutura apresentada na figura 7 b tem um comportamento elástico (região 0 a 1). Na região 1 o material cede e a "demaclação" ocorre entre as regiões 1 e 2. Na região 2 a estrutura martensítica está totalmente demaclada, como nos mostra a figura 7 c. Tem-se, então, uma segunda região elástica de 2 a 3. Após a região 3, começa a região de deformação plástica permanente (MAVROIDS et al, 1999).



Figura 8- Relação tensão x deformação de uma liga com memória de forma (SOUZA,2005).

A mudança que ocorre dentro da estrutura cristalina das SMA, durante o efeito de memória de forma, não é um processo termodinâmico reversível. Em outras palavras, há uma dissipação de energia devido à fricção interna e à criação de falhas estruturais. Isto resulta numa histerese de temperatura, que está ilustrada na figura 9 a. No ponto 1, o material é 100% martensítico. (MAVROIDS et al, 1999)



Figura 9- Curvas de histerese em ligas com memória de forma (SOUZA,2005)

Durante o aquecimento a composição martensítica/austenítica segue a curva na parte baixa até a temperatura próxima de A_s (Temperatura do inicio da transformação Austenitica) onde a austenita começa a se formar. Este processo continua até atingir-se a temperatura A_f (Temperatura do fim da transformação Austenitica),quando o material é 100% austenítico. Se o resfriamento começa no ponto 2, a composição segue a curva na parte alta até atingir a temperatura M_s (Temperatura do inicio da transformação Martensítica), onde a martensita começa a se formar continuando até atingir a temperatura M_f (Temperatura do fim da transformação Martensítica), quando o material retorna a sua condição inicial de 100% martensítico. A histerese da temperatura transfere-se diretamente para a relação da curva temperatura/deformação (ver figura 9 b). Devido a histerese, é um desafio desenvolver modelos e controlar atuadores de ligas com memória de forma. A histerese dos materiais com memória de forma depende da composição da liga e de seu processo de fabricação. A maioria dos materiais com memória de forma apresenta uma histerese de 10 a 50°C, mas algumas aplicações necessitam de uma faixa de histerese bem maior, pois são utilizadas em acoplamentos submetidos a grandes variações de temperatura (MAVROIDS et al, 1999).

2.2 TRANSFORMAÇÕES DE FASE.

Na natureza, um sistema só é capaz de evoluir espontaneamente se sua energia disponível à transformação for reduzida. Para isso, são necessárias algumas modificações na ordem do sistema: quanto menor a energia disponível do sistema, maior e a tendência à desordem (LIMA, 2009).

Em algumas transformações no estado sólido a ordem local pode aumentar, como no ordenamento ou microsegregação (separação de soluto) produzido pela diferença de solubilidade entre dois elementos constituintes de uma liga metálica, por exemplo. No entanto, o ordenamento local representa uma desordem para a solução sólida como um todo, de modo que a entropia aumenta enquanto a energia diminui, segundo a equação 1. (LIMA, 2009)

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

(Equação 1)

Onde ΔG é energia livre de Gibbs, ΔH a variação da entalpia do sistema, T a sua temperatura e ΔS a variação da entropia do sistema.

As transformações de fase espontâneas são aquelas que, quando ocorrem, modificam a vizinhança do sistema (alteram a entropia do sistema matriz-soluto). Em uma solução sólida supersaturada, por exemplo, a diferença de solubilidade entre os elementos constituintes do sistema produz rejeição de soluto ou ordenamento que é seguido pela nucleação. Para ser nucleada uma partícula de segunda fase é necessário, portanto, que aconteça um ordenamento de curto alcance com aumento da desordem geral para a redução de energia da matriz. (LIMA, 2009)

2.2.1 Equilíbrio estável e metaestável.

Para um sistema estar em equilíbrio, com temperatura e pressão constantes, sua energia tem que ser localmente mínima. (LIMA, 2009)



Coordenada de Reação

Figura 10- Equivalente mecânico para equilíbrio em transformações de fase. (LIMA, 2009)

Uma transformação de fase pode ser representada pelo seu equivalente mecânico, conforme a figura 10. Uma esfera na sua posição inicial tende a evoluir para uma condição de menor energia. Dependendo da velocidade que se imprima a esta esfera (fatores externos), ela poderá atingir a posição (1) e nela permanecer, ou ainda descer um pouco mais e atingir a posição (2), de mais baixa energia. Dessa forma, a posição (1) é apenas um mínimo local e o equilíbrio da esfera nesta posição é considerado metaestável. (LIMA, 2009)

2.2.2 Classificação das transformações.

A transformação de fase pode ser entendida como sendo a evolução ou rearranjamento de uma configuração instável ou metaestável de um sistema para uma configuração mais estável e de menor energia. Nos sistemas metálicos, existem inúmeros casos cujas reações acontecem conforme mostrado na figura 11. A fase α é a configuração de equilíbrio à temperatura ambiente para ambos os sistemas nos exemplos da figura 11.



Figura 11-Gráfico de estado energético da liga. (LIMA, 2009)

A transformação de fase por nucleação e crescimento é a transformação baseada na estabilidade e possibilidade de crescimento de núcleo de uma nova fase numa matriz saturada de soluto, para a temperatura que se encontra. Nas regiões quimicamente favoráveis à nucleação (regiões ricas em soluto), a condição energética local na matriz é fundamental para a morfologia da precipitação. As regiões de mais alta energia, contendo defeitos e contornos de grãos, constituem-se como substratos ou sítios preferenciais à nucleação. Nestes sítios, o soluto segregado tende a se adequar aos defeitos, ocupando as posições de rede de modo a reduzir localmente a energia e influenciar a forma na qual os núcleos vão se distribuir na matriz. (LIMA, 2009)

A maioria das transformações de fase que ocorrem no estado sólido são reações termicamente ativadas e dependem da diferença de energia livre entre as fases, podendo ocorrer em condições isotérmicas e anisotérmicas. Normalmente, as transformações de fase devido a mudanças de temperatura ocorrem pela passagem de uma fase metaestável para uma ou várias fases estáveis a temperatura requerida. Os diferentes tipos de transformações de fase possíveis estão divididos nos seguintes grupos: reações de precipitação, transformações eutetóides, reações de ordenamento, transformações de volume e mudanças polimórficas. (PORTER & EASTERLING, 1992)

Desconsiderando algumas pequenas exceções, as transformações difusionais em sólidos estão diretamente relacionadas a processos de nucleação e crescimento. A transformação de fase por nucleação e crescimento é a transformação baseada na estabilidade e possibilidade de crescimento de um núcleo de uma nova fase numa matriz saturada de soluto para uma determinada temperatura

(FERREIRA, 2002). As regiões de mais alta energia, contendo defeitos como barreiras e contornos de grãos, constituem-se como substratos ou sítios preferenciais a nucleação. Nestes sítios, o soluto segregado tende a se adequar aos defeitos, ocupando as posições de rede de modo a reduzir localmente a energia e influenciar a forma na qual os núcleos vão se distribuir na matriz. (LIMA, 2009)

2.2.3 Aspectos Difusionais das Transformações de Fase

As transformações de fase com difusão são aquelas cuja cinética é controlada pela difusão ou migração de átomos ou lacunas através da rede cristalina. O processo é termicamente ativado e pode ser considerado como um caso típico de fenômeno de transporte. Em determinadas temperaturas, o movimento atômico pode produzir variações localizadas na composição química da solução sólida. Se as condições termodinâmicas forem favoráveis, estas flutuações na composição podem produzir uma nova fase na solução sólida quimicamente modificada. (LIMA, 2009)

Sejam A e B duas barras infinitas feitas de dois elementos puros que sejam completamente solúveis um no outro. Os materiais A e B quando juntos e aquecidos difundem unidirecionalmente um no outro, gerando um gradiente de concentração na interface que varia com o tempo, conforme a figura 12. (LIMA, 2009)



Figura 12- Exemplificação do processo de difusão de dois materiais puros e solúveis entre si. (LIMA,2009)

Verifica-se experimentalmente que o fluxo atômico (J) de A em B e vice-versa é função do coeficiente de difusão (Di) e do gradiente de concentração (C) do elemento considerado na direção x. A curva de concentração na interface varia até que o regime permanente seja estabelecido. Nesta condição de regime permanente pode-se escrever: (LIMA, 2009)

$$J = -Di(dC/dx)$$
(Equação 2)

A equação 2 é denominada de primeira Lei de Fick e só é aplicada a casos de regime permanente, também chamado estado estacionário, onde dC/dt = 0. Para os casos em que o gradiente de concentração na interface varia com o tempo, Fick verificou que esta variação e dada pela variação do fluxo na direção de difusão. (LIMA, 2009)

2.2.4 Determinação da Fração Transformada

A fração transformada instantânea pode ser definida como sendo a razão entre o volume da fase produto e o volume total de fases presentes, incluindo-se a matriz, no instante considerado. Se considerarmos que as áreas de diferentes fases presentes numa microestrutura são proporcionais aos seus respectivos volumes, várias técnicas experimentais, diretas e indiretas, podem ser utilizadas para se medir a fração transformada a partir desta microestrutura. Como técnica direta, temos a análise de imagens que utiliza uma sequencia de imagens, reproduzidas durante o experimento. (LIMA, 2009)



Figura 13-Gráfico de fração transformada x ln do tempo.(LIMA,2009)

A fração transformada Y(t) de cada imagem é dada pela relação área de produto / área total (matriz + produto). Assim, uma sucessão de pontos (Y(t), t) possibilita a construção de um diagrama Y(t) x t que mostra a evolução da transformação (figura 13). O domínio I da figura anterior corresponde ao período de incubação da transformação, o domínio II ao período de aceleração e o domínio III ao período de desaceleração. A velocidade, para qualquer instante, será dada pela tangente a curva. (LIMA,2009)

Como técnicas indiretas para se medir a fração transformada podemos citar a difração de raios-x (como a mais importante e precisa), a análise térmica diferencial de varredura e a resistividade elétrica, dentre outras utilizadas

2.2.5 Evolução de Sistemas Heterogêneos

Considera-se um sistema heterogêneo aquele constituído de uma mistura de duas ou mais fases agrupadas em pequenos domínios. Com estas características, o sistema será heterogêneo independentemente do tipo de nucleação. Neste sistema, uma transformação de fase implica na nucleação de um novo domínio, em condição homogênea ou heterogênea, seguido da progressão de suas fronteiras, produzindo o crescimento do mesmo, conforme figura 14.





Progressão da fronteira dos domínios isolados (crescimento)

Figura 14-Exemplificação da nucleação de uma nova fase e seu crescimento. (LIMA,2009)

Neste tipo de transformação observa-se que a velocidade da transformação é função da taxa de nucleação e da velocidade de crescimento dos domínios ou partículas formadas. A taxa de nucleação é controlada pelas condições termodinâmicas que, implicitamente, considera, além da temperatura, a densidade de sítios para nucleação (defeitos cristalinos) como um fator determinante. Por outro lado, a velocidade de crescimento das partículas depende muito da interação entre elas. O tipo de interação mais comum entre partículas e o coalescimento e o crescimento competitivo, ambos dependentes da temperatura. O coalescimento é produzido pela justaposição de duas partículas que se fundem para reduzir a energia livre do sistema. A fusão de duas partículas se dá pela difusão de soluto na região justaposta. No crescimento competitivo, as partículas de menor tamanho tornam-se termodinamicamente instáveis e se dissolvem na solução, de modo que o soluto dissolvido seja direcionado para as partículas de maior tamanho e, assim, elas possam continuar crescendo. (LIMA,2009)

A cinética de transformação de fase de sistemas heterogêneos é, normalmente, muito complexa para ser tratada analiticamente. Dai a necessidade de se recorrer a métodos empíricos para o estudo de alguns casos. A equação 3 descreve grande parte das transformações isotérmicas nos metais e pode descrever a cinética de um grande número de sistemas a partir do ajuste dos parâmetros k, n e t a curva experimental. (FERREIRA, 2002)

$Y=1-exp[-(kt)^n]$

(Equação 3)

A equação 3 é denominada de equação de Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) e se aplica não apenas as equações autocatalíticas, mas a um grande numero de reações no estado sólido. Na equação 3, os valores do expoente n e da constante K são parâmetros empíricos que descrevem com boa aproximação a cinética de uma transformação isotérmica. Várias outras equações empíricas foram usadas por pesquisadores para estudo das transformações de fase, tais como a equação 4 formulada por Zener para o estudo de transformações de fase em materiais metálicos e cerâmicos (CAHN, 1983).

$$Y=1-exp[-kt^n]$$

(Equação 4)

A equação de Zener, apesar de descrever muito bem as reações no estado sólido de certos materiais, apresenta uma dificuldade na sua utilização. As dimensões de k e t são diferentes. Assim, as energias de ativação, calculadas a partir de variações destas constantes com a temperatura, não podem ser comparadas com os valores calculados a partir de constantes com dimensões [t⁻¹]. Por esta dificuldade, a equação J-M-A e utilizada com muito mais frequência. (LIMA,2009)

2.2.6 Cinética de Recristalização

As discordâncias são mecanicamente estáveis e, por isso, um material pode permanecer encruado por um longo período de tempo, desde que sua temperatura não ultrapasse certos limites. Por outro lado, as discordâncias são termodinamicamente instáveis de modo que, quando aquecido, um material deformado pode ter suas discordâncias desbloqueadas. O processo é termicamente ativado, uma vez que a elevação da temperatura aumenta a forca motriz entre os estados deformado e não deformado, favorecendo a recristalização. A recristalização pode ser entendida como uma transformação de fase numa solução sólida heterogênea, que ocorre por nucleação e crescimento, podendo sua cinética ser descrita por uma equação do tipo J-M-A ou Zener.(LIMA,2009)

Diante da impossibilidade de se quantificar a recristalização através de imagens obtidas a partir da microestrutura, torna-se necessário o emprego de métodos indiretos. Nestes métodos indiretos, a fração recristalizada deve ser associada ao valor de uma propriedade mecânica que se modifica no decorrer da recristalização (LIMA, 2002).

Se o valor da propriedade diminui com o aumento da fração recristalizada, então seu valor máximo (V_{max}) deve corresponder a 0 % da fração recristalizada e, o valor mínimo (V_{min}) , a 100 % da fração recristalizada, conforme ilustrado na figura 15. A escala de tempo não é alterada. (LIMA, 2002).



Figura 15-Variação de uma propriedade durante a recristalização.

Através de uma relação algébrica (equação 5) um valor numérico de uma propriedade (V_{prop}) pode ser transformado num número fracionário equivalente à fração recristalizada (Y_{rec}). Após a transformação dos valores, realizada ponto-a-ponto, a curva da fração recristalizada em função do tempo pode ser levantada (figura 15) e a cinética de recristalização pode ser conhecida. (LIMA, 2002).

$$Y_{rec} = 1 - \frac{V_{prop} - V_{min}}{V_{max} - V_{min}}$$
(Equação 5)

Várias técnicas experimentais, diretas e indiretas, podem ser utilizadas para a determinação da fração recristalizada em metais previamente deformados. Woldt e Juul Jensen, num trabalho publicado em 1995,compararam seis técnicas diferentes no acompanhamento da recristalização em amostras de cobre. Foram utilizadas calorimetria, espalhamento de elétrons (electron backscattering pattern - EBSP), micro e macrodureza, orientação de contraste em microscopia eletrônica de varredura e difração de nêutrons. Neste caso, observou-se que cinco dessas técnicas revelaram a mesma cinética, com suas respectivas precisões, enquanto que, a difração de nêutrons indicou uma recristalização mais acelerada. (LIMA,2009)

Outros métodos indiretos podem ser utilizados na determinação da fração recristalizada, tais como o alongamento, a tensão de escoamento, a resistividade elétrica e a difração de raios-x.

2.2.7 Cinética de crescimento de grãos

O tamanho do grão e um parâmetro microestrutural da maior importância para as propriedades mecânicas. Para estudar a cinética de crescimento de grãos, deve-se imaginar um modelo de microestrutura constituída apenas de grãos esféricos com diâmetro D e curvatura 1/D. Dessa forma, a lei de Arrhenius pode ser reescrita para um processo termicamente ativado da forma em que aparece na equação 6:

$$D^2 = D_0^2 + K_0 \cdot t \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right).$$
(Equação 6)

Onde K_0 é o fator de referência, E_A energia de ativação do processo de crescimento de grãos, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta em K. Então a partir de medidas de grão inicial (D_o) e medidas de tamanho após tratamentos isotérmicos pode-se obter a energia de ativação através da forma linearizada da equação de Arrhenius (ln(D²-D_o²)=ln(K_ot)-(E_A/RT)) onde inclinação da reta é a própria energia de ativação como mostra a figura 16



Figura 16-Gráfico para a determinação da energia de ativação de crescimento de grãos. (LIMA, 2009)

2.2.8 Cinética das transformações martensíticas

1. Transformação Martensítica Atérmica

Durante o processo de resfriamento, se a amostra for mantida em uma isotérmica, com temperatura abaixo de M_s , e acima de M_f , a reação cessará no momento em que toda a amostra estiver na presente temperatura. Não haverá crescimento da fase até que a temperatura novamente decresça. Logo, o processo de nucleação do cristal e ausente de ativação térmica e esta transformação será denominada de transformação martensítica atermica.

2. Transformação Martensítica Explosiva

Verifica-se uma particularidade nas curvas de resfriamento em função da fração volumétrica de martensita formada, para ligas Fe-Ni e Fe-Ni-C com $M_s < 0$ °C. A transformação para estes casos inicia-se abruptamente, e uma quantidade considerável de martensita e formada em um único evento. A este tipo de transformação martensítica dá-se o nome de transformação martensítica explosiva, e a temperatura na qual a martensita se forma rapidamente, e denominada Me. A figura 17 mostra as placas de martensita num formato em Zig-Zag, indicando um movimento cooperativo. O campo de tensões em torno do pico das placas de martensita produz grande concentração de tensões, sendo esta a principal causa da forma extrema de autocatálise, ou seja, novas placas de martensita serão nucleadas a partir das placas existentes.



Figura 17-Placas de Martensita em "zig-zag"

3. Transformação Martensítica Isotérmica

Dentro dos diferentes tipos de comportamento cinético de formação da estrutura martensítica destaca-se também a formação de martensita em algumas ligas do tipo Fe–Ni e Fe–Ni–X (Cr e Mn), as quais, dentro de um intervalo especifico de composição química, apresentam a transformação martensítica isotérmica



Figura 18-Volume de Martensita versus tempo para tratamentos isotérmicos.

A liga Fe-23Ni-3,6Mn forma martensita isotermicamente. Algumas curvas que relacionam a quantidade de martensita formada por tempo de tratamento isotérmico estão mostradas na figura 18.

A quantidade de martensita formada é função da temperatura isotérmica de tratamento e, principalmente, função do tempo. Assim, as transformações martensíticas isotérmicas se diferenciam das transformações atérmicas por serem dependentes do tempo.

Na transformação isotérmica o aumento inicial na taxa de transformação e devido a nucleação autocatalitica, na qual as primeiras martensitas formadas produzem outros locais de nucleação de placas de martensita causando o subseqüente aumento da taxa de nucleação. Entretanto, com o passar do tempo, a taxa de formação da martensita diminui e isto ocorre em virtude do chamado efeito de particionamento, isto e, a fração de volume transformado por evento de nucleação decresce progressivamente a medida que a fração volumétrica da matriz austenitica se divide em quantidades cada vez menores.

4. Transformação Martensítica Termoelástica

Na transformação martensítica termoelástica, os cristais de martensita uma vez nucleados, crescem com a velocidade proporcional a taxa de resfriamento. Da mesma forma, se o calor for fornecido aos cristais eles decrescem (encolhem). Neste tipo de transformação, a energia livre total associada a transformação é inferior a energia livre necessária para a nucleação da martensita nos aços.



Figura 19- comparação entre o ciclo de histerese associado a liga Fe-30Ni e uma liga termoelástica do tipo Au-Cd.

As transformações martensíticas termoelásticas são cristalograficamente reversíveis, ao contrário das transformações verificadas nos aços comerciais, nos quais um reaquecimento a temperaturas logo acima de M_s não reverte na formação de austenita e sim, na formação de uma microestrutura que, basicamente, se divide em ferrita e cementita.

2.3 LIGAS COBRE-ALUMÍNIO

As ligas Cobre- Alumínio, ou Bronzes de alumínio, são ligas de cobre contendo no máximo 14% de alumínio, podendo ainda conter para os tipos industriais pequenas porcentagem de níquel, manganês, ferro entre outros, objetivando o refino da granulação com melhor resistência à corrosão e à tração. De acordo com o diagrama cobre-alumínio, mostrado na figura 20, verifica-se a presença das seguintes fases: (COUTINHO,1980)

Fase α - solução sólida, substancial, primária de alumínio no cobre (CFC), até 9,4% de alumínio em peso, branda dúctil e trabalhável a frio. (COUTINHO,1980)

Fase β - solução sólida, com base em composto Cu₃Al, (CCC), mais dura e menos dúctil que a fase α , apresentando decomposição eutetóide, lamelar, para 11,8% de Al em peso a 560°C, para $\alpha + \gamma_{2.}$ (COUTINHO,1980)

Fase γ_1 – presente acima de 780°C para ligas acima de 13,6% de alumínio, mais dura e menos frágil que a fase β , raramente encontrada nas ligas usuais, similar a fase γ_2 existente abaixo de 780°C. (COUTINHO,1980)

Fase γ_2 – composto eletrônico (Cu₉Al₄) (CCC), muito dura e frágil, quebradiça. (COUTINHO,1980)

Os bronzes de alumínio contendo 5 - 10% de Al, possuem elevadas propriedades mecânicas e tecnológicas, devido ao fato de cristalizarem em uma pequena faixa de temperatura, que permite uma maior fluidez, mas com o revés de uma alta contração. (COUTINHO,1980)



Figura 20- Diagrama de equilíbrio cobre-alumínio. (COUTINHO, 1980).

2.3.1 Aplicações das Ligas Cobre Alumínio

Liga 95 cobre – 5 alumínio – É uma liga com microestrutura monofásica (fase alfa), que contém pequenos teores de arsênio, níquel ou manganês, que são adicionados com o objetivo de melhorar a resistência á corrosão e a resistência mecânica. É uma liga que apresenta boa resistência à corrosão, mesmo em ambientes agressivos, além de boa conformabilidade a frio. Em geral é produzida sob a forma de semimanufaturados planos e também tubos. É utilizada na indústria química, em peças que estão em contato com água, ácidos e soluções salinas, em tubos de condensadores, evaporadores e trocadores de calor, componentes de equipamentos usados na indústria de papel, em caixas d'água e reservatórios. (GOMES, 1987)

Liga 92 cobre – 8 alumínio – Esta liga é bifásica e pode conter pequenas adições de níquel, ferro ou manganês. Possui boa resistência à oxidação e boa conformabilidade a quente. É utilizada na forma de produtos planos e barras em aplicações na indústria química, semelhantes às da liga 95-5, e, além disso, em recipientes para a indústria química, em autoclaves, instalações criogênicas, recipientes e ganchos para instalações de decapagem, componentes de torres de resfriamento, em instalações para tratamento de esgoto urbano, sendo também usada para a fabricação de moedas e medalhas, eletrodos de soldagem, em componentes usados na indústria naval, como instrumentos não magnéticos para bússolas girostáticas, em revestimentos protetores e em tubulações para água do mar. (GOMES, 1987)

Liga 89 cobre – 8 alumínio – 3 ferro – Possui a mesma microestrutura bifásica, porém o ferro é adicionado para inibir o crescimento de grão, melhorando a resistência mecânica da liga. Pode conter pequenas adições de níquel ou de manganês. É uma liga que apresenta alta resistência à corrosão e boa conformabilidade a quente, sendo produzida em geral sob a forma de chapas e barras. É utilizada em placas de tubos de condensadores, evaporadores e trocadores de calor nas indústrias química e naval, em instalações criogênicas e de decapagem e em ferramental antifaiscante para a indústria de gás, de petróleo, de carvão e de explosivos. (GOMES, 1987)

Liga 89 cobre – 9 alumínio – 2 manganês – É uma liga bifásica (fases alfa e beta) que contém manganês para aumentar a trabalhabilidade a quente e também a soldabilidade. Pode conter também pequenos teores de fero ou níquel. É usada na forma de produtos planos, barras e forjados, sendo utilizada em instalações criogênicas, filtros e placas perfuradas, componentes de máquinas da indústria alimentícia, engrenagens helicoidais, elementos de fixação de máquinas e ferramentas de conformação de plásticos. (GOMES, 1987)

Liga 87 cobre – 10 alumínio – 3 ferro – Esta liga apresenta microestrutura bifásica, sendo o ferro adicionado para inibir o crescimento de grão e melhorar a resistência, contendo também níquel ou manganês. Possui alta resistência à corrosão e à oxidação, mantendo a resistência mecânica à temperatura ambiente a temperaturas relativamente altas. Sob a forma de barras, perfis e forjados é usada em instalações criogênicas e de decapagem, como componentes de bombas, acessórios e elementos de fixação na construção naval, em ferramentas antifaiscantes, engrenagens, peças

resistentes ao desgaste, peças forjadas para máquinas, peças forjadas para máquinas e linhas elétricas, ferramentas de conformação de plásticos e diversos componentes conformados. (GOMES, 1987)

Liga 80 cobre – 10 alumínio – 5 ferro – 3 níquel – Esta liga quaternária também possui estrutura bifásica (fases $\alpha \in \kappa$), podendo adicionalmente conter pequenos teores de manganês. A presença de níquel e de ferro confere à liga uma boa combinação de resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica, à fadiga e ao desgaste. Além disso, possui boa conformabilidade a quente e mantém a resistência mecânica a temperaturas razoavelmente altas. Produzida sob a forma de barras e forjados, é usada em componentes de equipamentos trocadores de calor, de decapagem, de tratamento de águas, esgotos e ácidos, na construção naval, em ferramentas antifaiscantes e em acessórios mecânicos diversos. (GOMES, 1987)

Liga 82 cobre – 9 alumínio – 6 níquel – 3 ferro – Possui microestrutura bifásica (fases alfa e kappa), contendo pequenos teores de manganês, sendo assim uma alternativa para aplicações semelhantes às da liga 80-10-5-3 anterior. (GOMES, 1987)

Ligas cobre-alumínio para fundição: são fundidas em areia e usadas em cestos de decapagem, sapatas de laminador, engrenagens internas, bombas resistentes a álcalis, assentos de válvulas, hastes, hélices navais, mancais, buchas e peças em geral que necessitam de boa resistência à corrosão.(GOMES, 1987)

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 PREPARO DA LIGA CU-14AL-4NI

Nesta parte do trabalho, o processo de fusão foi realizado em uma única etapa, em forno de indução de eletromagnética Inductotherm de 24 KVA, ao ar e sem atmosfera de proteção, utilizandose cadinho de carbeto de silício. Todos os constituintes (cobre, alumínio e níquel) foram adicionados simultaneamente ao cadinho na composição nominal (14% em massa de alumino,4% de níquel e 82% de cobre) estabelecida, totalizando 01 kg de material. A potência do forno foi gradativamente elevada até a completa fusão do cobre e do alumínio, a partir dai essa foi mantida constante na temperatura de 1400°C até dissolução do níquel, a fim de se evitar a perda de material por evaporação. Após a completa dissolução dos constituintes, elevou-se a potência do forno para o subseqüente vazamento em lingoteira metálica. Em seguida, a liga foi submetida a uma análise de fluorescência de raios-X para verificação da composição química.

3.2 TRATAMENTO TERMICO DO MATERIAL

Inicialmente, foram determinadas as temperaturas de tratamento (homogeneização, solubilização e envelhecimento) através da análise do diagrama de fase ternário para a liga do Cu-Al-Ni (figura 21) e de uma técnica calorimétrica (análise térmica diferencial – ATD).

Determinadas as temperaturas, o material obtido sob a forma de tarugo de seção 15x30 mm foi submetido a um tratamento de homogeneização por 24 horas a temperatura de 750°C com subseqüente resfriamento em água. Após estes procedimentos, o material foi solubilizado (betatizado – fase β) a uma temperatura de 900°C durante 1 hora e, nesta temperatura, foi deformado 20% em um único passe de laminação, sendo logo em seguida resfriado em água para obtenção da fase martensita (variantes β ` e γ `). Todos estes tratamentos foram realizados com o forno elétrico da marca PanTec,localizado no SG 9,na Universidade de Brasília,Campus Darcy Ribeiro.

No estado parcialmente recristalizado, o material foi cortado em pequenos blocos. Estes blocos foram divididos em 4 lotes,no qual cada lote receberia tratamentos isotérmicos em quatro temperaturas diferentes (670, 710, 750 e 790°C). Dentro de cada lote, cada amostra receberia o tratamento por tempos distintos (de 20 a 7200s) para que posteriormente pudesse ser feita o acompanhamento de recristalização. Por fim pequenos blocos do material parcialmente recristalizado foram submetidos ao tratamento isotérmicos de envelhecimento por 2 horas nas mesmas temperaturas dos tratamentos térmico de recristalização.



Figura 21- Diagramas de fases ternário e binário para as ligas do sistema Cu-Al-Ni. (KÖSTER, 1948)

3.3 ANÁLISE DO MATERIAL

3.3.1 Metalografia

Terminados os tratamentos, os pequenos blocos da liga, assim como os que não passaram pelo tratamento de recristalização, foram devidamente lixados (granas 180, 220, 400 e 600), polidos (pasta de diamante 1µm) e, em seguida, atacados com percloreto férrico, a fim de se destacar os contornos de grão e verificar o efeito do tratamento na microestrutura do material.

Posteriormente, foram realizadas medições estatísticas do tamanho do grão (para cada temperatura de tratamento) baseadas no critério das áreas da norma ASTM E-112. Para tanto, foi utilizado o software analisador de imagem "Quantikov". Os valores médios obtidos dos tamanhos dos grãos para cada temperatura de tratamento evidenciaram a cinética de crescimento do grão.

3.3.2 Determinação da energia de ativação

Após a aquisição dos dados de tamanho de grão, utiliza-se de uma mesma lei empírica de crescimento, expressa pela equação $D^2 = D_0^2 + k_0.t.exp[-E_A/RT]$ (Arrhenius), para levantar os diagramas ln [D-D₀] x 1/T para estimativa da energia de ativação (E_A) do processo de crescimentode grãos, conforme descrito na figura 16.

3.3.3 Ensaios de Microdureza

Por fim, as amostras foram submetidas a ensaios de microdureza Vickers ,em um microdurometro MS-700 marca Future-Tech, (10 medições por amostra), carga de 300g, para acompanhamento do processo de recristalização.

Diante da impossibilidade de se quantificar a recristalização através de imagens obtidas a partir da microestrutura, foi utilizado um método indireto. Para esse método utilizou-se a equação 5 para fazer a relação de uma propriedade,no caso a microdureza, com a fração recristalizada.

Posteriormente, os valores das microdurezas foram relacionados biunivocamente aos da fração transformada e plotados em um gráfico em função do tempo (figura 22). Aplicando-se logaritmo natural duas vezes aos dois lados da expressão $Y_{REC} = 1 - \exp [-(kt)^n]$ que descreve a cinética de recristalização e traçando-se um diagrama ln[-ln(1–y)] versus ln (t), obtemos uma reta cuja declividade é igual ao expoente n e sua interseção com o eixo vertical é igual a nln(K), como mostrado na figura 23. Por fim, foram determinados os parâmetros n e K da equação J-M-A.



Figura 23-Diagrama ln[-ln(1-y)] versus ln (t) para determinação dos parâmetros da equação J-M-A que descreve a cinética de recristalização

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A composição química da liga estudada e mostrada na tabela 1. As temperaturas de homogeneização, solubilização e envelhecimento encontradas a partir do diagrama de fases da liga e da analise térmica diferencial foram respectivamente 750, 900 e 730°C (aproximadamente). Como o processo de envelhecimento (crescimento de grãos) ocorre em um intervalo de temperatura e não numa única temperatura devido a sua inércia térmica, foram selecionadas as temperaturas de 670, 710, 750 e 790°C para a determinação da energia de ativação do processo de envelhecimento assim como para a determinação da cinética de recristalização.

Elemento	Concentração (peso %)
Cobre	82,17
Alumínio	13,87
Níquel	3,96

Tabela 1- Composição química da liga Cu-14Al-4Ni.

A liga obtida na condição bruta de fusão (figura 24) apresentou uma boa trabalhabilidade e uma morfologia relativamente uniforme, apesar de se tratar de um material com elevada heterogeneidade microestrutural devido ao processo de fusão e lingotamento (solidificação irregular em lingoteira metálica). Pode-se observar na figura 24 a presença de duas fases características do estado bruto de fusão: a fase α , em forma de dendritas e estrutura cristalina do tipo CFC, e a fase clara β (matriz) de estrutura cristalina do tipo CCC.(CRUZ,2011)



Figura 24- Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni no estado bruto de fusão (estrutura bifásica). Ataque com percloreto férrico 5%.

Apos o tratamento de homogeneização a 750°C por 24 horas, o material passou a apresentar uma estrutura ainda bifásica, porem sem estrutura dendritica e com a presença de precipitados da fase dispersa $\gamma 2$ alem das fases β (matriz clara) e α na região de contorno de grão (figura 25). (CRUZ,2011)



Figura 25-Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni homogeneizada à 750°C por 24 horas. Ataque com percloreto férrico 5%.

O material solubilizado (betatizado) a 900°C por 1 hora e laminado (deformado 20%) nesta temperatura com subseqüente resfriamento em água apresentou uma microestrutura uniforme de estrutura monofásica martensítica em forma de agulhas (variante monoclínica β), como mostrado na figura 26. Por apresentar uma excelente trabalhabilidade, esta fase metaestável (β) permitiu ao material suportar uma deformação de 20% em um único passe de laminação sem provocar trincas ou fraturas na amostra. O tamanho médio de grão encontrado para estas amostras foi de 2,866 ± 0,327 mm. (CRUZ,2011)



Figura 26-Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni solubilizada à 900°C por 1 hora e laminada a quente (20%) com subseqüente resfriamento em água. Ataque com percloreto férrico 5%.

As figuras 27, 28, 29 e 30 apresentam as microestruturas de amostras da liga Cu-14Al-4Ni submetidas ao tratamento de envelhecimento por 2 horas nas temperaturas de 670, 710, 750 e 790°C, respectivamente



Figura 27-Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni submetida ao tratamento de envelhecimento a 670°C por 2 horas com subseqüente resfriamento em água. Ataque com percloreto ferrico 5%.

E possível observar na figura 27 a presença de uma estrutura bifásica, com precipitados (fase α), tanto na região de contorno de grão (preferencialmente), quanto dispersos pela matriz de fase β . E possível observar, também, um apreciável aumento no tamanho dos grãos quando comparado com as amostras anteriores. Tal resultado sugere que houve uma ligeira fuga da composição nominal do material, deslocando o domínio da fase β para a direita, exigindo, portanto, uma temperatura de tratamento mais elevada. Este comportamento pode ser justificado pela elevada heterogeneidade do material ocasionada pela solidificação em lingoteira metálica (regiões do lingote com composição química diferente). O tamanho médio de grão encontrado para as amostras envelhecidas a 670 °C foi de 3,069 • ± 1,220 mm. (CRUZ,2011)

As amostras tratadas a 710°C, diferentemente das tratadas a 670°C, apresentaram uma microestrutura martensítica uniforme, predominantemente de fase β `(agulhas), porem com alguma quantidade de fase ortorrômbica γ `2 (aciculares), como mostrado na figura 28. Tal comportamento também pode ser justificado pela heterogeneidade composicional da liga (do lingote). O tamanho médio de grão encontrado para as amostras envelhecidas a 710°C foi de 3,842 ± 0,821 mm. (CRUZ,2011)



Figura 28- Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni submetida ao tratamento de envelhecimento a 710°C por 2 horas com subseqüente resfriamento em água. Ataque com percloreto férrico 5%.

Com relação as amostras tratadas a 750 e 790°C (figuras 29 e 30), ambas apresentaram uma microestrutura bem mais uniforme que as anteriores, formada praticamente de fase martensítica com estrutura monoclínica do tipo β ` (em forma de agulhas). Também e possível observar um sensível aumento no tamanho dos grãos, principalmente para a amostra tratada a 790°C (figura 30). (CRUZ,2011)



Figura 29- Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni submetida ao tratamento de envelhecimento a 750°C por 2 horas com subseqüente resfriamento em água. Ataque com percloreto ferrico 5%.



Figura 30- Micrografia obtida por microscopia óptica da liga Cu-14Al-4Ni submetida ao tratamento de envelhecimento a 790°C por 2 horas com subseqüente resfriamento em água. Ataque com percloreto ferrico 5%.

Os tamanhos médios de grão encontrados para as amostras envelhecidas a 750 e 790°C foram de $4,128 \pm 0,615$ e $4,675 \pm 1,065$ mm, respectivamente.

Para todas as condições estudadas (temperaturas de tratamento) foi encontrada uma elevada dispersão nos resultados com relação ao tamanho dos grãos. Isto ocorre porque durante a solidificação do lingote (em lingoteira metálica aberta), como a parede da matriz está fria, o metal fundido que encosta-se a parede da matriz se solidifica rapidamente, ocasionando o crescimento colunar dos grãos em direção ao centro do lingote. Isto gera uma grande heterogeneidade composicional (devido aos diferentes pontos de fusão dos constituintes) e morfológica, mesmo quando o lingote é processado termomecanicamente e parcialmente recristalizado. Além disso, o crescimento de grãos em ligas do sistema Cu-Al-Ni é favorecido pelos baixos valores da energia de ativação do processo de crescimento. Em altas temperaturas (acima de 600°C) a recristalização secundária é facilmente observada (devido a elevada difusão atômica através dos contornos de grão), sendo caracterizada pela declividade no diagrama ln [D-D0] x 1/T e pela morfologia de alguns grãos.



Figura 31-Gráfico dos tamanhos de grãos em função das temperaturas de envelhecimento.



Figura 32-Diagrama ln $[D-D_0]$ x 1/T para determinação da energia de ativação do processo de crescimento de grãos (E_A).

Os resultados obtidos mostraram que a liga Cu-14Al-4Ni e extremamente sensível a variação da temperatura na qual a liga e tratada, possuindo uma dupla cinética de crescimento de grãos, onde, através do diagrama ln $[D-D_0] \times 1/T$ (figura 32), a energia de ativação empírica do processo foi estimada para os dois domínios de crescimento. No primeiro domínio, compreendido entre 670 e 710°C (943 e 983 K), a declividade da reta nos fornece um valor para a energia de ativação igual a 39,32 KJ/mol; no segundo domínio, compreendido entre 710 e 790°C (983 e 1063 K), a declividade da reta nos fornece um valor para a energia de ativação igual a 29,01 KJ/mol.

Quanto a cinética de recristalização da liga, nota-se que para os tratamentos térmicos realizados a 790°C, os resultados obtidos revelaram uma acelerada diminuição da microdureza, passando de 365 HV_{300g} , no início do tratamento, para 253,05 HV_{300g} após 24 minutos (1440 segundos). Para tempos superiores a dureza cai mais lentamente para valores próximos a 250 HV_{300g} , descrevendo um comportamento sigmoidal como mostrado na figura 33. A rápida evolução da fração recristalizada é caracterizada pela acentuada curva mostrada na figura 34. Nota-se que o comportamento sigmoidal da recristalização da liga é obtido com uma cinética de recristalização, com três domínios bem definidos.



Figura 33-Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 790°C.



Figura 34-Curva da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 790°C.



Figura 35-Diagrama ln [-ln (1–y)] versus ln(t) para temperatura de tratamento de 790°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, n = 1,0702 e k = 0,002474, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama ln [-ln (1-Y)] versus ln (t) mostrado na figura 35. A partir dos parâmetros n e k obtivemos a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp[-(0,002474t)^{1,0702}]$, que expressa a cinética de recristalização a 790°C.

Observa-se nessa liga que a cinética de recristalização com tratamento a 750°C tem comportamento muito semelhante da liga quando submetida a os tratamentos térmicos realizados a 790°C, os resultados obtidos revelaram uma acelerada diminuição da microdureza, passando de 365 HV_{300g} , no início do tratamento, para cerca de 255 HV_{300g} após 24 minutos (1440 segundos). Para tempos superiores a dureza cai mais lentamente para valores próximos a 250 HV_{300g} , descrevendo um comportamento sigmoidal como mostrado na figura 36. A rápida evolução da fração recristalizada é caracterizada pela acentuada curva mostrada na figura 37. Estas amostras também apresentaram uma cinética dividida em três domínios.



Figura 36- Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 750°C.



Figura 37- Curva da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 750°C.



Figura 38- Diagrama ln [-ln (1-y)] versus ln(t) para temperatura de tratamento de 750°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, n = 0,8692 e k = 0,001703, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama ln [-ln (1-Y)] versus ln (t) mostrado na figura 38. A partir dos parâmetros n e k obtivemos a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp \left[-(0,001703t)^{0,8692}\right]$, que expressa a cinética de recristalização a 750°C.

A liga quando submetida a um tratamento a 710°C apresentou uma cinética de recristalização que possui um comportamento muito similar com as duas amostras anteriores (tratadas a 750 e 790°C), os resultados obtidos mostram uma rápida diminuição da microdureza, passando de 365 HV_{300g} , no início do tratamento, para cerca de 255 HV_{300g} após 24 minutos (1440 segundos),revelando valores muito próximos ao tratamento de 750°C. Para tempos superiores a dureza cai mais lentamente para valores

próximos a 250 HV_{300g} , descrevendo um comportamento sigmoidal como mostrado na figura 39. A rápida evolução da fração recristalizada é caracterizada pela acentuada curva mostrada na figura 40. As amostras apresentaram uma cinética dividida em três domínios bem determinados novamente.



Figura 39- Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 710°C.



Figura 40- Curva da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 710°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, n = 0,9205 e k = 0,002681, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama ln [-ln (1-Y)] versus ln (t) mostrado na figura 41. A partir dos parâmetros n e k obtivemos a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp \left[-(0,002681t)^{0,9205}\right]$, que expressa a cinética de recristalização a 710°C.



Figura 41- Diagrama ln [-ln (1-y)] versus ln(t) para temperatura de tratamento de 710°C.

A liga quando tratada a 670 °C novamente apresentou um comportamento próximo ao que já havia ocorrido em todos os casos anteriores, em que sua microdureza cai rapidamente, passando de 365 HV_{300g} , no início do tratamento, para cerca de 260 HV_{300g} após 24 minutos (1440 segundos), revelando valores muito próximos aos outros tratamentos realizados. Para tempos superiores a dureza cai mais lentamente para valores próximos a 250 HV_{300g} . A característica curva sigmoidal novamente pode ser observado como mostra a figura 43. Os valores de microdureza obtidos estão mostrados na figura 42.



Figura 42- Curva da microdureza Vickers, carga de 300g, em função do tempo de tratamento para a temperatura de 670°C.



Figura 43- Curva da fração recristalizada em função do tempo de tratamento para a temperatura de 670°C.

Os parâmetros da equação da fração recristalizada segundo J-M-A, n = 1,0185 e k = 0,002662, foram calculados a partir dos dados retirados do diagrama ln [-ln (1-Y)] versus ln (t) mostrado na figura 44. A partir dos parâmetros n e k obtivemos a equação da fração recristalizada $Y_{REC} = 1 - \exp \left[-(0,002662t)^{1,0185}\right]$, que expressa a cinética de recristalização a 670°C.



Figura 44- Diagrama ln [-ln (1-y)] versus ln(t) para temperatura de tratamento de 670°C

5 CONCLUSÕES

Primeiramente verificou-se que a cinética de recristalização acompanhada pela variação de dureza, apesar das limitações deste processo (medidas pontuais), mostra-se uma importante ferramenta, atuando como orientadora para seleção dos tempos de tratamento em função da temperatura principalmente tendo em vista que acompanhar o processo de recristalização em tempo real é uma pratica que se mostra inviável.

Nota-se nessa liga, como esperado, uma dupla cinética de crescimento de grãos, a exemplo do que ocorre com outros sistemas de liga (Cu-Zn-Al, Cu-Sn-B e Cu-Al-Be). Essa dupla cinética pode estar associada, no primeiro domínio, de mais baixa temperatura, a recristalização primaria (possui uma maior energia de ativação), e, no segundo domínio, de mais altas temperaturas, a recristalização secundaria produzida pela difusão atômica intensa através dos contornos (envolve uma menor energia de ativação).

Os valores obtidos de Energia de ativação (9,01KJ/mol e 39,32KJ/mol) mostram que a liga pode ser utilizada em situações em que sua temperatura for baixa, fazendo ocorrer uma recristalização primaria (maior energia de ativação). Pois a liga mais utilizada comercialmente, a liga NiTi, possui valores muito próximos, numa faixa de temperaturas de 1100°C ela possui uma energia de ativação em torno de 35KJ/mol(Gil,1994). E em temperaturas mais baixas, o que faz a energia necessária para o crescimento de grãos aumentar, a energia de ativação da liga NiTi é de cerca de 300KJ/mol para a temperatura de 350°C.(Khelfaoui, 2002)

Apesar da energia de ativação do sistema NiTi serem maiores do que a da liga Cu-14Al-4Ni, o seu uso pode torna-se viável pois apesar de características inferiores ao do sistema NiTi, o seu custo/beneficio torna promissor o uso dessa liga pois o custo de fabricação dela é mais de 10 vezes menor do que o custo de fabricação da liga NiTi.

Os resultados obtidos também mostraram que a liga Cu-14Al-4Ni segue com razoável precisão a lei de formação empírica proposta por Jonhson-Mehl-Avrami, para a propriedade considerada, ,com equações apresentando um fator de correlação R^2 superior a 94% em todos os casos estudados.

A liga também apresentou-se extremamente sensível as temperaturas na qual a liga é tratada. Valores do expoente de Avrami *n* próximos a um também nos permitem dizer que a nucleação de fase está ocorrendo em um plano no contorno de grão. (Christian, 1975).

Os valores de expoente de Avrami encontrados estão proximos ao do sistema de ligas, para a liga NiTi encontra-se valores entre 0.35 e 0.40(Khelfaoui, 2002), mostrando uma cinética mais lenta mas próxima a que acontece na liga Cu-14Al-4Ni.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade dos trabalhos é proposto a determinação das cinéticas de crescimento de grão e de recristalização para a liga em seu estado austenítico para verificar se esta liga é viável comercialmente neste estado para o possível uso da pseudoelasticidade em alguma aplicação.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Azon.com. (19 de Abril de 2002). *Azom.com*. Acesso em 23 de Junho de 2012, disponível em Azom.com: http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1365
- Borges, R A.Contribuição ao estudo dos absorvedores dinâmicos de vibração não-lineares. 1971
- Brinson, L. C., "One-Dimensional Constitutive Behavior of Shape Memory Alloys: Thermomechanical Derivation with Non-Constant Material Functions and Redefined Martensite Internal Variable," Journal of Intelligent Material Systems and Structures, Vol. 4, pp. 229-242, April 1997.
- Cahn, R.W.; Haasen, P. (1983) Physical metallurgy 3rd rev. and enl. edition. Amsterdam and New York and New York, N.Y., U.S.A.: North-Holland Physics Pub.
- Castilho W. S., Silva, E. P. Algumas aplcações das ligas com memória de forma shape memory alloys-SMA, Sinergia, São Paulo, v. 12, n. 1, p. 99-108, jan./abr. 2011.
- Christian, J.W." The Theory of Transformation in Metals and Alloys: an advanced textbook in physical metallurgy. Part 1: Equilibrium and general kinects"2ed Editora New York, PergamomPress New York: Pergamon (1975).
- Coutinho, T.A. "Metalografia de Não Ferrosos Análise e Prática". Editora Edgar Blücher Ltda. 1ª Edição. São Paulo SP, 1980.
- Cruz, J. A. R. ; Gama, J. L. L. ; Lima, E. P. R. . Microstructural Evolution Study of Cu-14Al-4Ni Shape Memory Alloy. In: 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering - COBEM 2011, 2011, Natal-RN. Proceedings of COBEM 2011 - 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering, 2011. v. Único.
- Cruz, J. A. R., Lima, E. P. R. "Estudo da Evolução Microestrutural da Liga Cu-14Al- 4Ni com Efeito Memória de Forma". II ECT Gama Encontro de Ciência e Tecnologia do Gama, 2010.
- Fernandes, F. M. B. Ligas com memória de forma. Departamento de Ciência dos Materiais / CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, 2003.
- Ferreira, R. A. S. ; Lima, E. P. R. ; Matos, J. B. C. F. ; Mendonça, R. S. ; Yadava, Y. P. . Estudo da Cinética de Recristalização da Liga de Alumínio AA 8011. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM, 2002, João Pessoa-PB. Conem 2002. João Pessoa-PB : UFPB, 2002. v. 1. p. 1-10.
- Gil, F. G., Manero, J. M., Arcas, R., Planel, J. A. "Grain Growth in Austenite NiTi Shape Memory Alloys", Scripta Metallurgica et Materialia, Vol 31, Nº 4, pp. 483-486, Abril 1994.
- Gomes, M.R. & Bresciani Filho, E. "Propriedades e Usos de Metais Não-ferrosos", ed. ABM, São Paulo, 1987, capítulo 3
- Hodgson D. E; Wu M. H.; Biermann R. J. Shape Memory Alloys, Metals Handbook. Vol. 2. p. 897-902, 1990.

- Khelfaoui, F.,Thollet, G., Guenin, G." Microstructural evolution kinetics after plastic deformation of equiatomic Ti_Ni alloy during isothermal annealings",Material Science and Engineering,Vol A338,pp 305-312,2002.
- Lima, E. P. R. "Estudo da Cinética de Recristalização da Liga de Alumínio AA 8011 na Condição H18". Dissertação Departamento de Engenharia Mecânica-UFPE, 2002.
- Lima, E.P.R. Transformação de Fase. Notas de aula. 2009
- Machado, L.G. ; Savi, M.A. Aplicações odontológicas das ligas com memória de forma. Revista Brasileira de Odontologia. vol. 59, n. 5, pp. 302-306, 2002.
- Mavroids C., Pfeiffer C., Mosley M., Invited chapter in Automation, Miniature Robotics and Sensors for Non-Destructive Testing and Evaluation, Y. Bar-Cohen Editor, April 1999.
- Otsuka K.; Wayman C. M. Shape memory materials. Cambridge University Press, 1998.
- Porter, D.A., Easterling, K.E. Phase Transformations in Metals ans Alloys. Chapman & Hall.2° Edição.1992.
- Ryhanen, J. Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy. Tese (Doutorado). Faculty of Medicine, Oulu University, Oulu, Finlandia, 117p. 1999.
- Souza, M. M. Caracterização de uma liga com efeito de memória de forma IX, 113 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Mecânica, 2005).
- W. Köster, U. Zwicker, and K. Moeller, "Mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur Kenntnis des Systems Kupfer-Nickel-Aluminium," Z. Metallkd., Vol 39, 1948, p 225-231
- Woldt, E. ; Juul Jensen, D." Recrystallization kinetics in copper: Comparison between techniques.". In: Metall. Mater. Trans. A, Vol. 26, 1995, p. 1717-1724.
- Zak , A . J . ; Cartmell, M . P. ; Ostachowits, W. M. Dynamics and control of a rotor using an integrated SMA/ composite active bearing actuator. Key Engineering Materials, Suíça, vol. 245-246, p. 233-240, 2003