

# INFLUÊNCIA DA CICLAGEM TÉRMICA NA ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS DE TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS REVERSÍVEIS DA LIGA MONOCRISTALINA Cu-13,7%Al-4,2%Ni<sup>1</sup>

Elaine Cristina Pereira<sup>2</sup>

Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova<sup>3</sup>

Anatoliy Nikolaevich Matlakhov<sup>4</sup>

Teresa Elligio Castilló<sup>5</sup>

Rúben J. Sánchez Rodríguez<sup>6</sup>

## Resumo

No presente trabalho foi estudada uma liga monocristalina com composição nominal Cu-13,7%Al-4,2%Ni (%peso), que exibe transformações martensíticas reversíveis (TMR). A liga, fabricada pelo "Memory Crystals Group", na Rússia, foi submetida a múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento, num intervalo que inclui as temperaturas críticas de TMR. Neste estudo, maior atenção foi dada às alterações na estrutura e características de TMR da liga com o tratamento termo-cíclico (TTC), livre de tensões aplicadas. Na caracterização da liga foram envolvidas as análises por difração de raios-X, microscopia ótica, calorimetria diferencial e microdureza Vickers. As análises mostraram que as alterações na estrutura da liga após TTC modificam o aspecto morfológico, a microdureza, as temperaturas críticas de TMR e a participação das fases constituintes, desenvolvendo maior estabilidade da fase de alta temperatura,  $\beta_1$ .

**Palavras-chave:** Liga monocristalina Cu-Al-Ni; Transformações martensíticas reversíveis; Tratamento termo-cíclico; Análise de estrutura.

## INFLUENCE OF THERMAL CYCLES IN THE STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF REVERSIBLE MARTENSITIC TRANSFORMATION OF THE MONOCRYSTALLINE Cu-13.7%Al-4.2%Ni ALLOY

### Abstract

In the present work a monocrystalline Cu-13.7%Al-4.2%Ni alloy, that it exhibits reversible martensitic transformations (RMT) was investigated. The samples were submitted to thermo-cycling treatment (TCT) in interval that covers the critical temperatures associated with RMT. The alloy was produced by the firm "Memory Crystals Group", in Russia. In the study, more attention was paid to the structural changes and characteristics of RMT of the alloy after TCT. X-ray diffraction, optical microscopy, differential calorimetric analyses and microhardness Vickers were used to characterize the alloy. Analyses showed that changes in the structure of the alloy after TCT they modify morphologic aspect, microhardness, critical temperatures of RMT and the participation of the constituent phases, promoting larger stability of the high temperature  $\beta_1$  phase.

**Key words:** Cu-Al-Ni monocrystalline alloy; Reversible martensitic transformation; Thermo-cycling treatment; Structural analyze.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Doutoranda do LAMAV/CCT/UENF, [elainecp@uenf.br](mailto:elainecp@uenf.br)

<sup>3</sup> Eng.<sup>a</sup> Metalúrgica, M.Sc., Ph.D., Professora Associada, LAMAV/CCT/UENF, [lioudmila@uenf.br](mailto:lioudmila@uenf.br)

<sup>4</sup> Eng.<sup>o</sup> Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Professor Associado, LAMAV/CCT/UENF, [anatoli@uenf.br](mailto:anatoli@uenf.br)

<sup>5</sup> Eng.<sup>a</sup> Química, M.Sc., D.Sc., Pesquisadora, LAMAV/CCT/UENF

<sup>6</sup> Eng.<sup>o</sup> Químico, M.Sc., Ph.D., Professor Associado, LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, Campos Goytacazes, RJ, CEP: 28015-620. Universidade Estadual Norte Fluminense (UENF), Centro de Ciência e Tecnologia (CCT), Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV).

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas monocristalinas Cu-Al-Ni, baseadas no composto intermetálico Cu<sub>3</sub>Al, pertencem à vasta família dos materiais metálicos que sofrem transformações martensíticas reversíveis (TMR) e destacam-se por apresentarem os Efeitos Não Elásticos, incluindo o Efeito de Memória de Forma (EMF).<sup>(1-3)</sup>

A TMR se realiza numa estreita faixa de temperatura e pode ser ativada tanto por variação na temperatura e/ou aplicação de uma tensão externa. Com isto, a fase de alta temperatura  $\beta_1$ , com estrutura cúbica ordenada do tipo DO<sub>3</sub>, pode se transformar para fases martensíticas  $\gamma_1$ , ordenada do tipo Cu<sub>3</sub>Ti e/ou  $\beta'_1$ , ordenada do tipo 18R, dependendo do teor de alumínio.<sup>(1-4)</sup> Nas ligas monocristalinas Cu-Al-Ni, além das fases mencionadas, pode-se encontrar uma fase metaestável com estrutura romboédrica, ordenada do tipo R-3m, conhecida como fase Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni.<sup>(5)</sup>

Nas aplicações industriais, é necessário realizar o EMF em regime operacional repetitivo, para isto, as ligas devem ser submetidas à ciclagem térmica, múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento, num intervalo que abrange as temperaturas críticas de TMR,  $M_s - M_f$  durante o resfriamento e  $A_s - A_f$  durante o aquecimento. Cada ciclo está associado a uma pequena histerese térmica, onde a interface entre as duas fases participantes,  $\beta_1$  e  $\gamma_1$ , permanece coerente ou semicoerente.<sup>(2-4)</sup>

Uma das limitações para a aplicação prática das ligas com EMF é a alteração no seu comportamento após tratamento termo-cíclico (TTC). Durante as TMR, materiais sofrem alterações na sua estrutura e composição de fase da liga, bem como modifica suas propriedades físicas e mecânicas.<sup>(3,6-9)</sup> Em fato, cada ciclo térmico pode produzir imperfeições adicionais, na qual interfere nas características das TMR e pode ser responsável pelas variações nas temperaturas críticas e histerese térmica, associadas às TMR.<sup>(3,6-9)</sup>

O objetivo principal deste trabalho é investigar as alterações na estrutura e características de TMR da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni quando submetida a ciclagem térmica, livre de tensões aplicadas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni foi fabricada pelo "Memory Crystals Group", na Universidade Técnica de São Petersburgo, Rússia.<sup>(10)</sup>

Os corpos de prova foram cortados em um cortador mecânico MINITOM, lixados e polidos com pastas de alumina de 1  $\mu$ m, 0,25  $\mu$ m e 0,1  $\mu$ m, sem ataque químico. A liga foi submetida ao aquecimento até +100°C (acima de  $A_f$ ) e resfriamento até -15°C (abaixo de  $M_f$ ), intervalo que inclui as temperaturas críticas de TMR, acumulando 100, 200, 300, 400 e 500 ciclos térmicos.

A identificação da composição de fase da liga foi realizada através da análise de difração de raios-X com radiação Cu-K $\alpha$ , no difratômetro DRON-3M, para a faixa 2 $\theta$  entre 25° e 75°, com um passo de varredura de 0,03° por 3s de acumulação, em temperatura ambiente de laboratório. A caracterização metalográfica da liga foi realizada através do microscópio ótico NEOPHOT-32.

O aspecto morfológico e a estrutura final da liga foram caracterizados a temperatura ambiente (TA), finalizando o tratamento com um ciclo parcial desde a temperatura de -15° C até a TA, e desde 100°C até a TA.

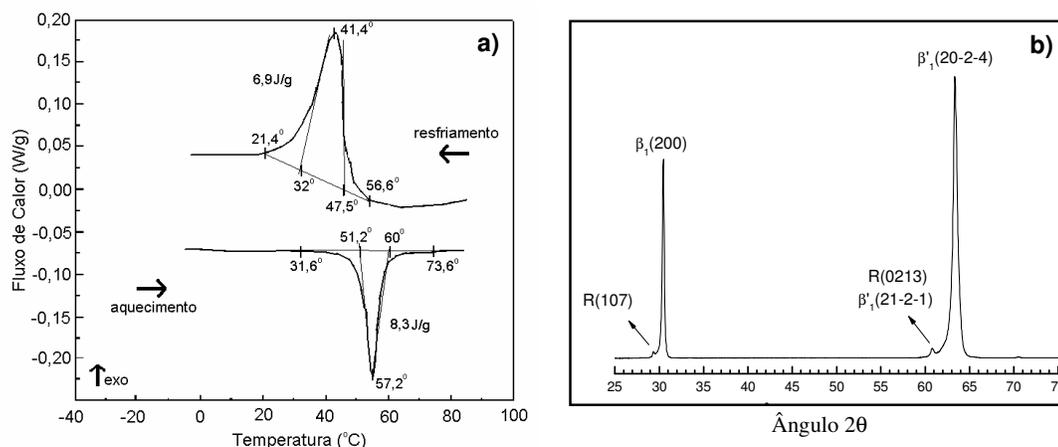
A determinação das temperaturas críticas, intervalos de temperatura e efeitos térmicos associados à TMR da liga, no estado inicial e após TTC, foram realizados a

partir da análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) no equipamento TA-INSTRUMENTS, modelo DSC-2010. Os testes térmicos foram executados na faixa de temperatura entre  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em atmosfera inerte e resfriamento utilizando o módulo LNCA contendo nitrogênio líquido. As temperaturas críticas de TMR foram determinadas pelo método das tangentes, utilizado por vários pesquisadores.<sup>(3,6-8)</sup> Os ensaios de microdureza foram executados com o auxílio do microdurômetro HMV-2 da SHIMADZU.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise DSC da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido (Figura 1a), mostrou que no aquecimento, a TMR reversa  $\gamma'_1 \rightarrow \beta_1$  ocorre no intervalo de  $+31,6^{\circ}\text{C}$  ( $A_s$ ) a  $+73,6^{\circ}\text{C}$  ( $A_f$ ), através de um processo endotérmico com uma entalpia de transformação de fase de  $8,3\text{ J/g}$ . O processo se desenvolve de modo intensivo (“*on-set*”) a partir de  $+51,2^{\circ}\text{C}$  ( $A_o$ ), apresentando uma temperatura de pico de  $+57,2^{\circ}\text{C}$  ( $A_p$ ), onde o fluxo de calor é máximo. O processo finaliza de modo intensivo (*off-set*) na temperatura de aproximadamente  $60^{\circ}\text{C}$  ( $A_{of}$ ). Durante o resfriamento da liga, a TMR direta  $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$  ocorre entre  $+56,6^{\circ}\text{C}$  ( $M_s$ ) e  $21,4^{\circ}\text{C}$  ( $M_f$ ), tendo temperaturas *on-set*, de pico e *off-set* de  $+47,5^{\circ}\text{C}$  ( $M_o$ ),  $+41,4^{\circ}\text{C}$  ( $M_p$ ) e  $+32^{\circ}\text{C}$  ( $M_{of}$ ), respectivamente, associadas ao processo exotérmico com uma entalpia de transformação de  $6,9\text{ J/g}$ .

Conforme indica a Figura 1(b), a liga no estado como recebido apresenta duas fases metaestáveis: a fase de alta temperatura  $\beta_1$ , ordenada do tipo  $\text{BiF}_3$  [11] e a fase a fase martensítica  $\beta'_1$ , ordenada do tipo  $\text{AlCu}_3$ .<sup>(12)</sup> Além destes, observa-se pequena participação da fase R e do plano de coerência entre as fases R e  $\beta'_1$ . Em nossos trabalhos prévios,<sup>(6-8)</sup> a fase  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$  ordenada do sistema romboédrico,<sup>(5,13)</sup> tem sido denominada como a fase R.

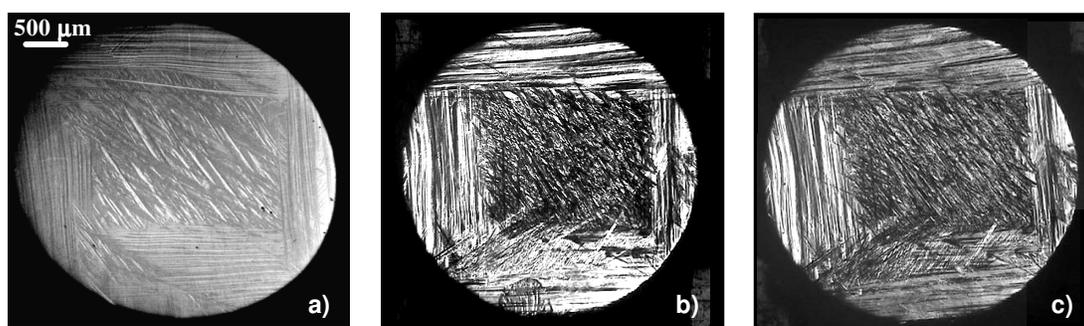


**Figura 1** - Características da liga Cu-13,7Al-4,2Ni. (a) temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC; (b) difratograma da liga no estado como recebido.

Observa-se que na temperatura ambiente, a qual foi realizada a análise difratométrica, a liga não apresenta seu estado completamente martensítico, o que caracteriza a grande participação da fase martensítica  $\beta'_1$ , considerada como uma fase intermediária no processo da TMR,  $\gamma_1 \leftrightarrow \beta'_1 \leftrightarrow \beta_1$ .

A Figura 2 apresenta o aspecto morfológico da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni no estado como recebido (a), após um ciclo parcial desde  $-15^\circ\text{C}$  até a TA (b) e após um ciclo parcial desde  $100^\circ\text{C}$  até a TA (c). A liga revela em sua seção transversal uma estrutura composta por blocos martensíticos, que definem a região central e a periférica (Figura 2a). Nos blocos periféricos, as variantes martensíticas são mais finas e possuem orientações preferenciais. De acordo com a literatura,<sup>(2,3)</sup> estas agulhas finas são características para a fase  $\beta'_1$ , o que foi confirmado pela análise difratométrica (Figura 1b).

É conhecido que o relevo martensítico, na superfície das amostras polidas, sempre acompanha as TMR.<sup>(2,3,6-8)</sup> Além deste relevo mais acentuado, por microscopia ótica, não foi possível observar alterações significativas após os ciclos parciais, desde  $-15^\circ\text{C}$  até a TA ou desde  $100^\circ\text{C}$  até a TA (Figura 2b,c).



**Figura 2** - Aspectos morfológicos da liga monocristalina Cu-13,7Al-4,2Ni: (a) estado como recebido; (b) ciclo parcial desde  $-15^\circ\text{C}$  até a TA; (c) ciclo parcial desde  $100^\circ\text{C}$  até a TA. Aumento de 25x.

Entretanto, através da análise difratométrica, foi possível confirmar a mudança estrutural da liga após um ciclo parcial desde  $-15^\circ\text{C}$  até a TA (Figura 3a) e desde  $100^\circ\text{C}$  até a TA (Figura 4a).

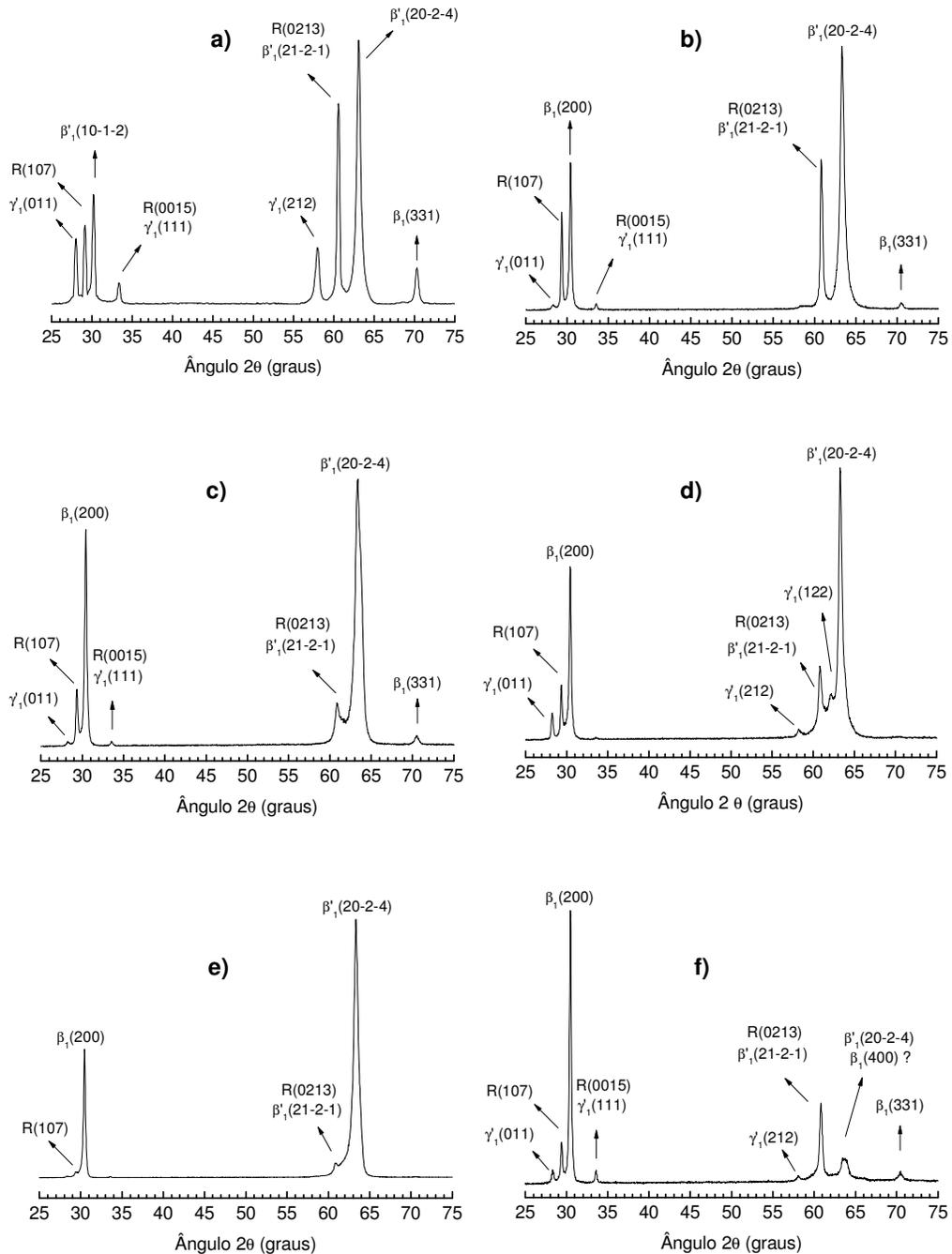
Comparado ao estado como recebido (Figura 1b), observa-se o desenvolvimento de outros picos de difração, tais como os pertencentes à fase martensítica  $\gamma_1$ ,  $(011)_{\gamma_1}$ ,  $(212)_{\gamma_1}$  e com plano de coerência a fase R,  $(111)_{\gamma_1} | (0015)_R$ . Verifica-se a reorientação da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , através do pico  $(331)_{\beta_1}$ , além de maiores destaques da fase R, através do pico  $(107)_R$  e do plano de coerência entre as fases  $\beta'_1$  e R,  $(21-2-1)_{\beta'_1} | (0213)_R$ . A maior participação ainda é da fase martensítica  $\beta'_1$ , através dos picos  $(10-1-2)_{\beta'_1}$  e  $(20-2-4)_{\beta'_1}$  (Figura 3a).

A análise da liga submetida ao ciclo parcial desde a temperatura de  $100^\circ\text{C}$  até a TA (Figura 4a), apresenta a composição de fases comparável ao difratograma anterior, entretanto, observa-se apenas uma variação significativa, uma transformação martensítica induzida,  $\beta'_1 \rightarrow \gamma_1$ , em apenas um ciclo térmico, o pico  $(20-2-4)_{\beta'_1}$  é substituído por  $(212)_{\gamma_1}$ .

Avaliando a análise difratométrica após ciclagem térmica finalizando o TTC desde  $-15^\circ\text{C}$  até a TA, observa-se após 100 ciclos (Figura 3b), a presença principal da fase martensítica  $\beta'_1$ , através do pico  $(20-2-4)_{\beta'_1}$  e do plano de coerência  $(21-2-1)_{\beta'_1} | (0213)_R$ . O pico de difração  $(10-1-2)_{\beta'_1}$ , pertencente a fase martensítica  $\beta'_1$  é substituído por  $(200)_{\beta_1}$ , característico da fase de alta temperatura. O pico  $(107)_R$ , que

pertence à fase R, se apresenta com intensidade média. Os demais,  $(011)_{\gamma_1}$ ,  $(111)_{\gamma_1} || (0015)_R$  e  $(331)_{\beta_1}$ , se revelam com baixa intensidade.

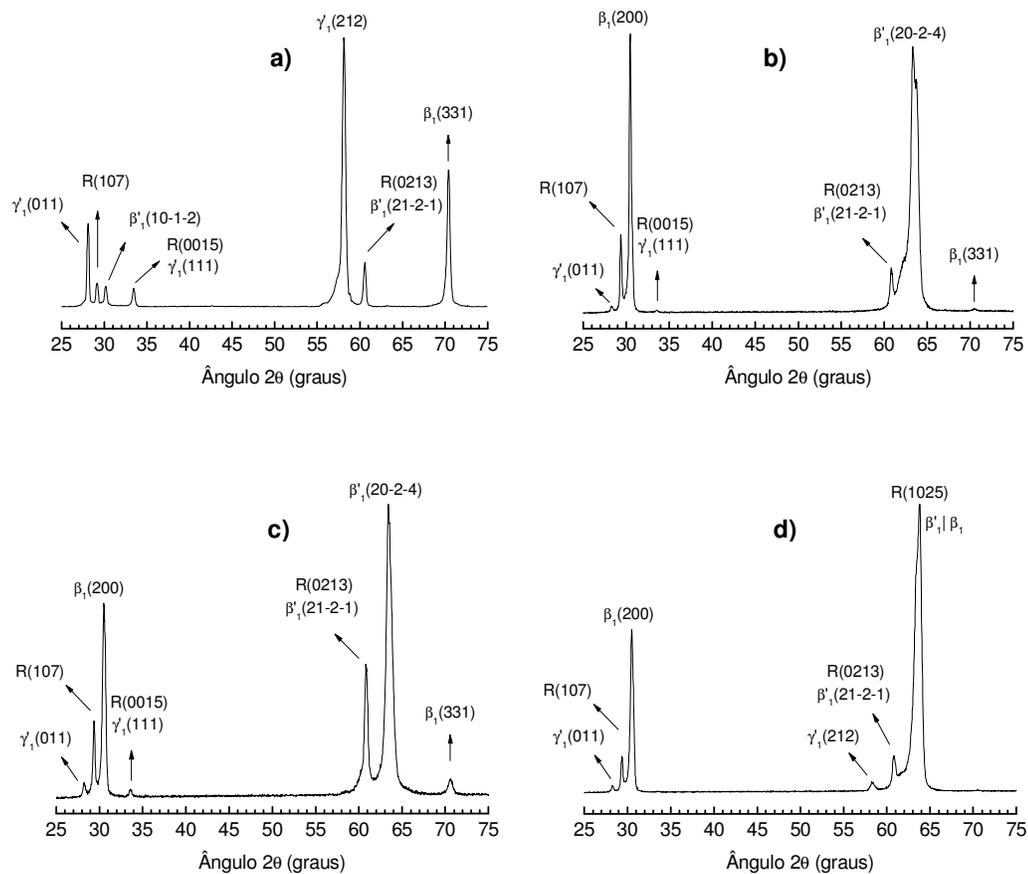
Com o acúmulo de 200 ciclos térmicos (Figura 3c), observa-se maior estabilidade da fase martensítica  $\beta'_1$ ,  $(20-2-4)_{\beta'_1}$ , e da fase de alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(200)_{\beta_1}$ . Após TTC de 300 ciclos poucas alterações foram notadas no difratograma da liga, torna-se evidente pequena participação da fase martensítica  $\gamma'_1$ , através dos picos,  $(011)_{\gamma'_1}$ ,  $(212)_{\gamma'_1}$  e  $(122)_{\gamma'_1}$  (Figura 3d).



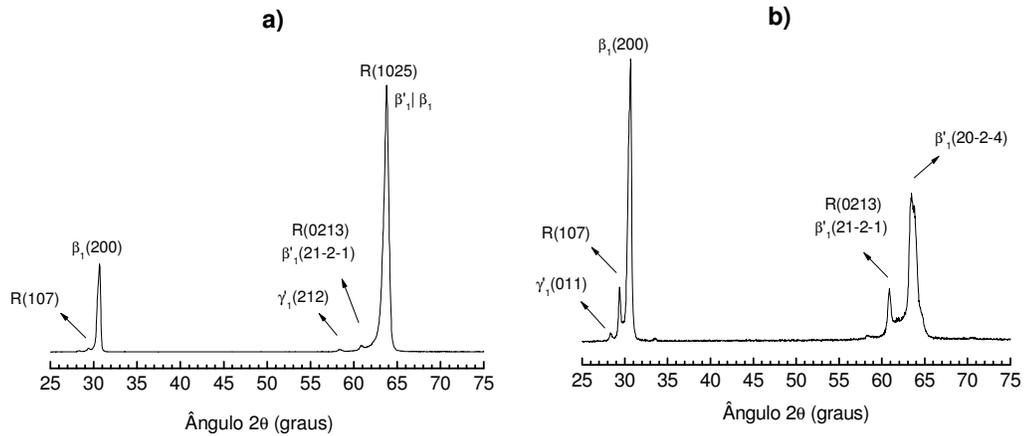
**Figura 3** - Difratogramas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 1, (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400, (f) 500 ciclos térmicos finalizando o TTC desde -15°C até a TA.

A Figura 3(e) apresenta o difratograma da liga estudada após o TTC de 400 ciclos térmicos, finalizado desde  $-15^{\circ}\text{C}$  até a TA. Este TTC proporciona maior participação das fases martensítica  $\beta'_1$ ,  $(20-2-4)_{\beta'_1}$ , e alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(200)_{\beta_1}$ . Após 500 ciclos o difratograma revela maior participação da fase de alta temperatura  $\beta_1$ ,  $(200)_{\beta_1}$ . A fase martensítica ainda está presente com planos de coerência entre as fases  $\beta_1$  e R, conforme apresentado na Figura 3(f).

As Figuras 4 e 5 apresentam os difratogramas da liga Cu-13,7%Al4,2%Ni submetida ao TTC, finalizando o tratamento desde  $100^{\circ}\text{C}$  até a TA. Após TTC de 100 e 200 ciclos observa-se maior intensidade dos picos pertencentes às fases martensítica  $\beta'_1$  e de alta temperatura  $\beta_1$ , Figura 4(b,c). Com o acúmulo de 300 e 400 ciclos verifica-se uma substituição do pico da fase martensítica  $\beta'_1$ ,  $(20-2-4)_{\beta'_1}$ , para a fase intermediária R,  $(1025)_R$ , cujo plano cristalográfico possui coerência entre as fases  $\beta'_1|\beta_1$  (Figuras 4d e 5a). Após TTC de 500 ciclos o estado intermediário R se transforma novamente para a martensita  $\beta'_1$ , e o pico  $(200)_{\beta_1}$ , da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , também se apresenta bastante intenso (Figura 5b).

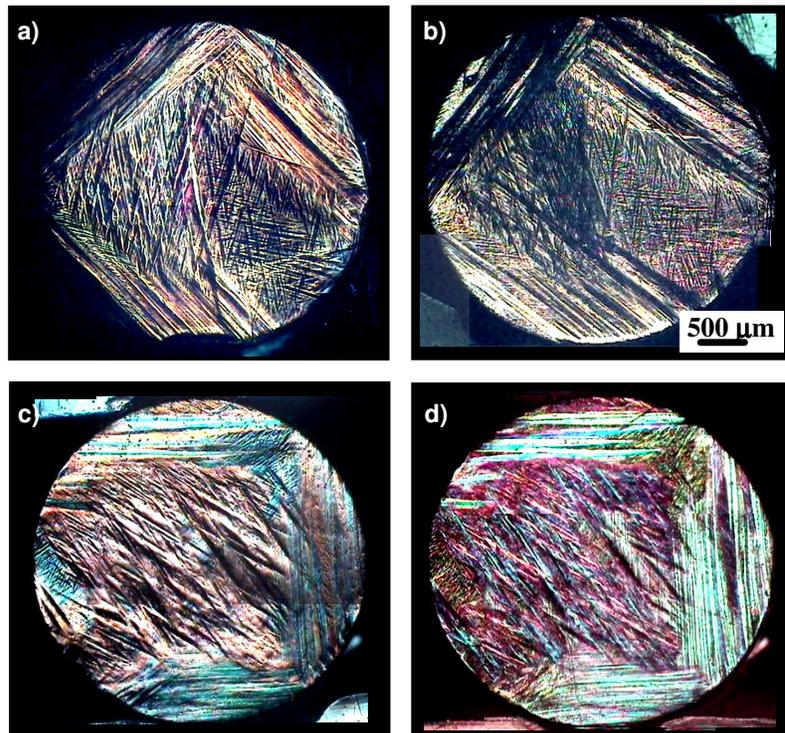


**Figura 4** - Difratogramas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 1, (b) 100, (c) 200, (d) 300 ciclos térmicos finalizando o TTC desde  $100^{\circ}\text{C}$  até a TA.



**Figura 5** - Difratomogramas da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a) 400, (b) 500 ciclos térmicos finalizando o TTC desde 100°C até a TA.

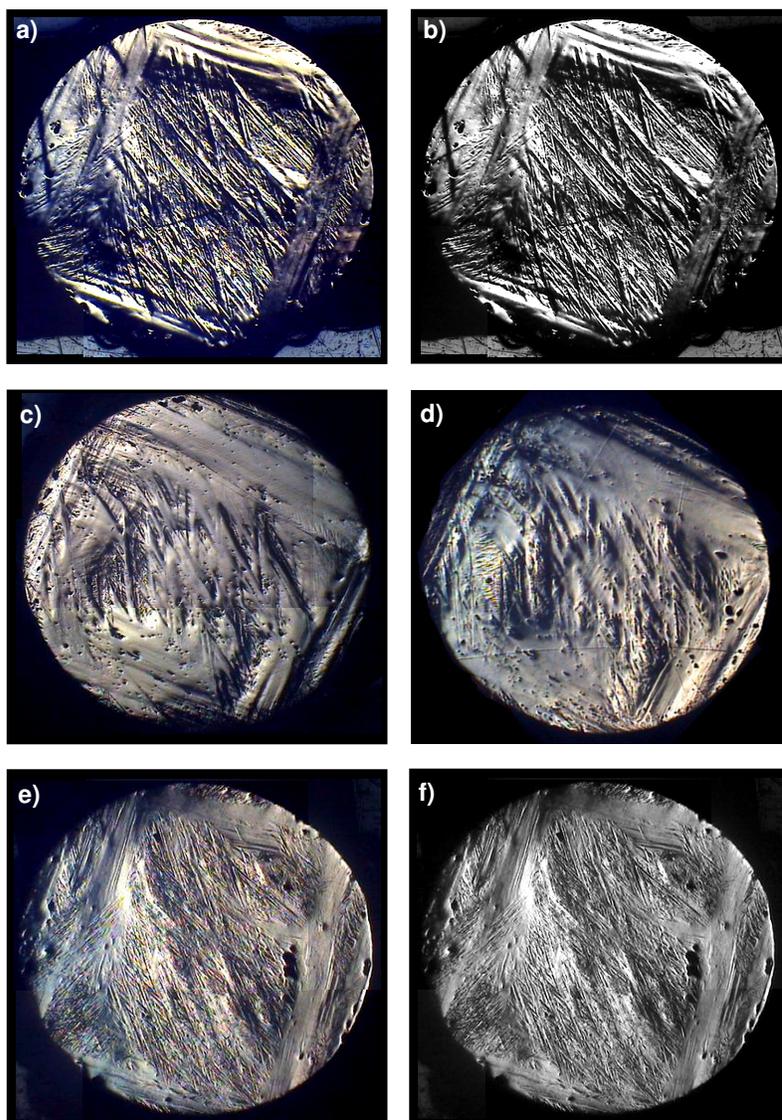
O aspecto morfológico da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni após TTC está apresentado nas Figuras 6 e 7. Conforme já avaliado anteriormente (Figura 2), não observa-se por microscopia ótica, alterações consideráveis em relação a finalização do tratamento.



**Figura 6** - Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a,b) 100; (c,d) 200 ciclos térmicos, finalizando o TTC: (a,c) desde -15°C até a TA; (b,d) desde 100°C até TA. Aumento 25x.

É conhecido que uma multiplicidade de orientações das lamelas martensíticas pode ser obtida numa TMR. Quando as ligas são submetidas a múltiplas realizações de TMR, ou seja, múltiplos ciclos de TTC, a mudança de forma entre as variantes martensíticas tende a causar a eliminação de uma, em relação à outra, como resultado, pouca deformação macroscópica é gerada.<sup>(2,3)</sup>

Observa-se que o TTC promove o desenvolvimento de linhas de deslizamento adicionais, que acompanham as TMR. Após TTC de 100 e 200 ciclos observa-se que um dos blocos martensíticos da região periférica tende a ser eliminado (Figura 6a-d). Com o acúmulo de 300 ciclos (Figura 7a,b), o relevo das regiões periféricas característico da fase martensítica  $\beta'_1$  não foi observado, o que provavelmente, confirma através da análise difratométrica, maior participação do estado intermediário R entre as fases  $\beta_1$  e  $\beta'_1$  (Figura 4d).



**Figura 7** - Aspectos morfológicos da liga Cu-13,7Al-4,2Ni após (a,b) 300; (c,d) 400; (e,f) 500 ciclos térmicos, finalizando TTC: (a,c,e) desde -15°C até a TA; (b,d,f) desde 100°C até a TA. Aumento 25x.

Após TTC de 400 ciclos e 500 ciclos (Figura 7c-f) foi possível observar pites de oxidação na superfície da liga. O relevo martensítico tende a ser eliminado, o que comprova maior estabilidade da fase de alta temperatura  $\beta_1$  com este tratamento (Figuras 3f e 5b).

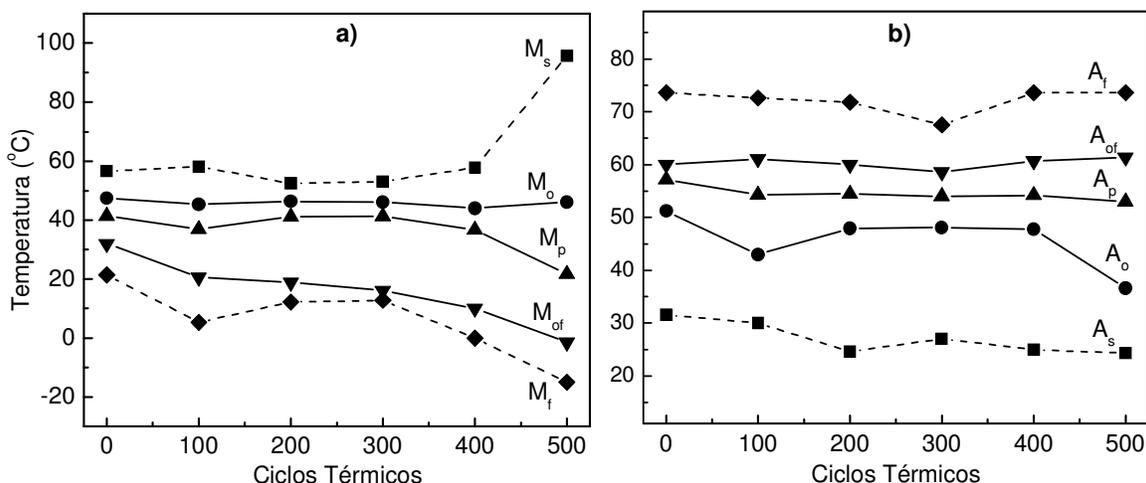
A influência da ciclagem térmica nas características de TMR foi avaliada através do deslocamento das temperaturas e intervalos críticos, com o aumento dos ciclos térmicos aplicados na liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni, conforme apresentado na Figuras 8a e 8b.

Os resultados obtidos estão em concordância com a literatura.<sup>(3,6,8,9)</sup> O treinamento da liga durante TTC, com a realização de TMR, promove alterações nas temperaturas críticas de transformação, diminuindo as temperaturas críticas intensivas a valores mais baixos, principalmente as temperaturas  $A_p$  e  $M_p$ .<sup>(9)</sup> Em contradição observa-se apenas a temperatura  $M_s$  que após o acúmulo de 500 ciclos aumenta 39°C em seu valor (Figura 8a), quando comparado ao estado inicial.

Foi caracterizado o aumento dos intervalos críticos de TMR intensiva,  $M_o-M_{of}$  e  $A_o-A_{of}$ . Durante o primeiro ciclo foram determinadas como 15,5°C e 8,8°C, respectivamente, e com o TTC de 500 ciclos térmicos, os mesmos foram determinados como 47,5°C e 24,8°C.

A diminuição das temperaturas críticas de TMR reversa  $A_s-A_f$ , Figura 8(b), com o aumento dos ciclos de TTC, justifica a aproximação da temperatura de transformação intensiva ( $A_o$ ) da reação de TMR à temperatura ambiente, a qual foi realizada as análises difratométricas. Esta aproximação favorece a maior estabilidade da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , conforme avaliado nos difratogramas das Figuras 3(f) e 5(b).

É provável que o campo de tensões internas, elásticas, acumuladas na estrutura durante o TTC provoca a reação  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \gamma'_1$  a temperaturas mais altas, e está responsável pela ampliação do intervalo de transformação direta  $M_s-M_f$ , deslocando a temperatura  $M_s$  a mais elevadas. De outro lado, a deformação plástica, imperfeições de estrutura, dificultam a finalização da mesma transformação, deslocando  $M_f$  a temperaturas mais baixas.



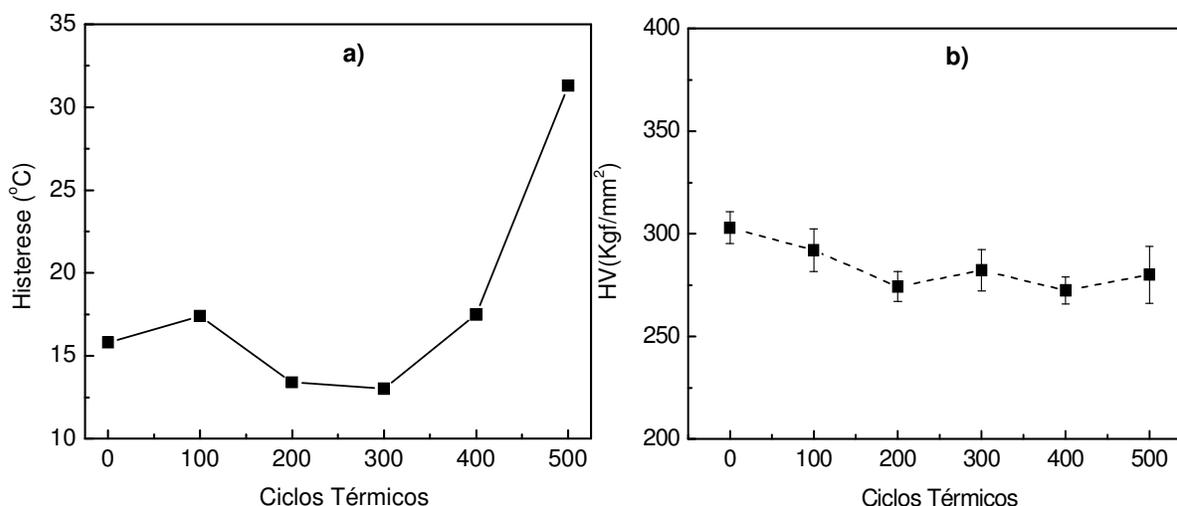
**Figura 8** - Temperaturas críticas de TMR obtidas por DSC durante (a) resfriamento; (b) aquecimento da liga Cu-13,7Al-4,2Ni em função dos ciclos térmicos aplicados.

A ampliação do intervalo crítico TMR direta caracteriza um maior afastamento do completo estado martensítico  $\gamma'_1$  a temperatura ambiente, a qual foi realizada as análises difratométricas, isto caracteriza, a presença da fase martensítica intermediária  $\beta'_1$  e a pequena participação da martensita  $\gamma'_1$  nas análises das Figuras 3(f) e 5(b).

Os valores da histerese térmica em função dos ciclos térmicos aplicados na liga estão apresentados na Figura 9(a). Observa-se que com o acúmulo de até 300 ciclos a histerese tende ao decréscimo, por contraste, com o aumento de TTC verifica-se um considerável incremento em sua grandeza, de  $15,8^\circ\text{C}$ , no estado como recebido, até  $31^\circ\text{C}$ , após TTC de 500 ciclos. Esta variação caracteriza que uma maior quantidade de imperfeições na estrutura da liga pode dificultar o desenvolvimento da TMR.

A Figura 9(b) apresenta os valores médios de microdureza Vickers em função dos ciclos térmicos aplicados na liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni. Observa-se uma tendência à diminuição nos valores de microdureza, no estado inicial de  $303 \pm 7,8 \text{ kgf/mm}^2$ , diminui até  $280 \pm 13,9 \text{ kgf/mm}^2$ , após 500 ciclos térmicos. É importante ressaltar que a liga submetida ao TTC de 500 ciclos apresenta uma maior variação no erro estatístico, isto pode ser atribuído à acumulação de defeitos devido à natureza da TMR, bem como a correlação com planos e direções preferenciais durante a transformação, o que resulta em diferentes densidades de discordâncias.

Como os valores de microdureza também avaliam a estrutura, é possível relacionar seu comportamento com a composição de fase da liga. Em um estudo prévio,<sup>(14)</sup> onde foi investigada as alterações na estrutura de uma liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni, submetida ao mesmo TTC, observou-se que este promovia uma tendência ao aumento nos valores microdureza Vickers, devido a maior estabilidade da fase martensítica  $\beta'_1$ . Em contraste, no presente estudo, observa-se que o TTC revela a diminuição nos valores microdureza, promovendo a estabilidade da fase de alta temperatura  $\beta_1$ , conforme avaliado nos difratogramas das Figuras 3(f) e 5(b), o que também torna-se evidente através da microscopia ótica (Figura 7).



**Figura 9** – Valores de histerese térmica obtidas por DSC (a); Microdureza Vickers (b) da liga Cu-13,7Al-4,2Ni.

## 4 CONCLUSÕES

1. A estrutura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni apresenta maior estabilidade da fase de alta temperatura  $\beta_1$  com o acúmulo dos ciclos térmicos, o que correlaciona à diminuição das temperaturas críticas de TMR reversa  $A_s$ - $A_f$ , principalmente as temperaturas de transformação intensiva,  $A_o$ .

2. O tratamento termo-cíclico promove alterações nas características de TMR da liga Cu-13,7%Al-4%Ni, diminuindo as temperaturas críticas de TMR a valores mais baixos, com exceção de  $M_s$  e, ampliando a grandeza de histerese térmica e os intervalos críticos de TMR intensiva,  $M_o$ - $M_{of}$  e  $A_o$ - $A_{of}$ , determinadas no primeiro ciclo como 15,5 e 8,8 °C, e após TTC de 500 ciclos como 47,5 e 24,8 °C.

3. O tratamento termo-cíclico provoca a reação  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 \rightarrow \gamma_1$  a temperaturas mais altas, devido ao campo de tensões internas acumuladas na estrutura da liga, o que dificulta o desenvolvimento da TMR, e está responsável pela ampliação do intervalo de transformação direta  $M_s$ -  $M_f$ .

4. As mudanças ocorridas na estrutura da liga Cu-13,7%Al-4,2%Ni durante TTC tendem a diminuir os valores de microdureza Vickers, de  $303 \pm 7,8$  kgf/mm<sup>2</sup>, no estado como recebido, até  $280 \pm 13,9$  kgf/mm<sup>2</sup>, após 500 ciclos, devido a maior estabilidade da fase de alta temperatura  $\beta_1$ .

## Agradecimentos

Os pesquisadores agradecem o apoio à pesquisa concedido pela FAPERJ, CAPES e CNPq. Nossos agradecimentos especiais ao técnico Guenrikh Lubman, do IMET, Moscou, pela realização das análises de difração de raios-X.

## REFERÊNCIAS

- 1 KURDIUMOV, G.V., HANDROS, L.G. O equilíbrio termoelástico de fases e transformações martensíticas. Relatórios da Academia de Ciências da SSSR, v. 66, n. 2, p. 211-215, 1949.
- 2 PERKINS, J. Shape Memory Effects in Alloys. Proc Int Conf on Shape Memory Effects and Applications. Toronto-Ontário, Canada. p. 70, 1975.
- 3 OTSUKA, K., WAYMAN, C.M. (Ed.). Shape Memory Materials. Cambridge University Press. Cambridge. 285 p., 2000.
- 4 VOL, L.E. Structure and Properties of the Binary Metallic System. 1966; 755p. (in Russian).
- 5 JOUNEAU, P.H., STADELMANN, P. Electron Microscopy Image Simulation [*on line*]. Disponível em: <http://cecm.insa-lyon.fr/CIOLS/crystal4.pl/> [capturado em 20 de junho de 2005]. Centre Interdépartemenal de Microscopie Electronique. EPEL, Lausanne. Copyright, 1998.
- 6 PEREIRA, E. C., MATLAKHOVA, L. A., MATLAKHOV, A. N., TOLEDO, R., SANTOS, L.O.S. Efeito dos ciclos térmicos sob carga na estrutura da liga monocristalina Cu-13,7%Al-4,2%Ni. In: 63º Congresso Anual ABM, Brasil, Santos, SP, CD-ROOM, 2008.
- 7 MATLAKHOVA, L.A., PEREIRA, E.C., MATLAKHOV, A.N., MONTEIRO, S.N., TOLEDO, R. Mechanical behavior and fracture characterization of a monocrystalline Cu–Al–Ni subjected to thermal cycling treatments under load. Materials Characterization, 59: 1630-1637, 2008.
- 8 SILVA, R.J., MATLAKHOVA, L.A., PEREIRA, E.C., MATLAKHOV, A.N., MONTEIRO, S.N., RODRÍGUEZ, R.J.S. Thermal Cycling Treatment and Structural Changes in Cu-Al-Ni Monocrystalline Alloys. Materials Science Forum V; 514-516: 692-696, 2006.

- 9 MORIN, M., TRIVERO, F. Influence of thermal cycling on the reversible martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape memory alloy. *Materials Science and Engineering. A* 196, p. 177-181, 1995.
- 10 PRIADKO, A., PULNEV, S., VIAHHI, I., VETROV, V., YUDIN, V. Proc of the Institute of Robotics and Technical Cybernetics. *Actuators and Drives Based on Cu-Al-Ni Shape Memory Single Crystals*. St-Petersburg, Russia, 21p., 2000.
- 11 FRISKE, H., ANORG, Z. JCPDS 11-0010. *Allg. Chem.* 258-198, 1949.
- 12 WARLIMONT, H., WILKENS, Z. JCPDS 28-0005. *Metallkd.* 55, 382, 1964.
- 13 BOWN, M. JCPDS 28-0016. *Acta Crystallogr.* 9, 70, 1956.
- 14 MATLAKHOV, A. N, PEREIRA, E. C., ARAÚJO, C. J., MATLAKHOVA, L. A. Estudo da liga policristalina Cu-Al-Ni submetida a tratamentos termo-cíclicos. In: *Anais do Cbecimat, Porto de Galinhas -PE, CD-ROOM*, 2008.