

ENVELHECIMENTO DE UMA LIGA Cu-Al-Ni-Ti-B DEFORMADA A FRIO¹

J.L.L.Gama²
R.A.S. Ferreira³

Resumo

Transformações de fases decorrentes de tratamentos termomecânicos foram estudadas em uma liga de cobre policristalina do sistema Cu-Al-Ni com composição nominal de Cu-4Ni-0,25Ti-0,05B, em % em peso. Técnicas de calorimetria-DSC, difração de raios-X, dureza pelo emprego de método Vickers, microscopias ótica e eletrônicas de varredura-MEV e transmissão-MET foram empregadas. No envelhecimento constatou-se intensa precipitação de fases frágeis do tipo γ_2 (Cu₉-Al₄) e NiAl a 430°C. Nesta temperatura observou-se a ocorrência de fenômenos mútuos de recristalização e precipitação com predomínio de precipitação. Transformação de fase eutetóide reversa ($\alpha+\beta\Rightarrow\beta$) ocorre a 600°C. As fases frágeis somente puderam ser dissolvidas em temperaturas acima de 600 e 700°C para amostras não deformadas e deformadas, respectivamente; temperaturas essas em que se sugere para tratamentos de dissolução dessas fases.

Palavras-chave: Ligas Cu-Al-Ni; Memória de forma; Transformações de fases.

AGING OF A Cu-Al-Ni-Ti-B ALLOY COLD DEFORMED

Abstract

Phase transformations resulting from thermo mechanical treatments were studied in a copper alloy of the system Cu-Al-Ni with nominal composition of Cu-4Ni-0,25Ti-0,05B in % of weight. Techniques of calorimetry-DSC, X-ray diffractions, hardness by the use of Vickers method, optical and electronic microscopy of scanning-MEV and transmission-MET were used. It was verified intense precipitation of fragile phases of the type γ_2 (Cu₉-Al₄) and Ni-Al in the aging, with temperatures nearly reaching 430°C. In this temperature it was observed the occurrence of mutual phenomena of recrystallization and precipitation with the predominancy of precipitation. Transformation of eutectoid reverse phase ($\alpha+\beta\Rightarrow\beta$) occurs at 600°C. The fragile phases could only be dissolved under temperatures over 600 and 750°C for non-deformed and deformed samples, respectively; these temperatures are suggested for treatments of dissolution of these phases.

Key words: Cu-Al-Ni alloys; Shape memory; Phase transformations

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Professor da Coordenadoria de Mecânica, CEFET-AL, e-mail: jorgelaurianog@bol.com.br

³ Professor adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE

INTRODUÇÃO

A caracterização da evolução microestrutural devido a transformações de fases durante tratamentos termomecânicos em materiais metálicos é da maior importância à medida que permite prever a tendência de resposta às propriedades físicas e mecânicas. O estudo das transformações de fase em ligas com memória de forma durante serviço tem sido crescentemente estimulado a fim de ampliar as suas possibilidades de aplicação. Ligas de cobre do sistema Cu-Al-Ni por apresentarem facilidades de fabricação, menor custo e temperaturas termoelásticas mais atrativas têm sido bastante exploradas, pois se tornam alternativas vantajosas para aplicação industrial se comparadas a outras ligas de cobre e até mesmo a tradicional liga Nitinol.⁽¹⁾ Frequentemente fases martensita do tipo β_1' de natureza ortorrômbica, fases α , γ_2 e NiAl têm sido observadas nas ligas do sistema Cu-Al-Ni.⁽²⁾ Estes materiais se deformados a frio e aquecidos em determinada faixa de temperatura apresentam ocorrência de efeitos mútuos de recristalização e precipitação ainda pouco estudados.

Intensiona-se com este estudo conhecer a evolução microestrutural da liga de cobre do sistema Cu-Al-Ni com composição nominal Cu-14Al-4Ni-0,25Ti-0,05B, em % em peso, durante tratamentos termomecânicos com objetivo de melhor aplicá-las.

MATERIAIS E MÉTODOS

Elementos químicos de alta pureza foram fundidos em forno de indução em atmosfera ambiente e vazados em lingoteiras metálicas, obtendo-se as ligas policristalinas na forma de lingotes. Os lingotes com as dimensões de 3x15x30 cm foram homogeneizados a 920^oC por 44 horas seguida de betatização a 850^oC por 30 minutos e resfriamento em água. Os lingotes foram seccionados em amostras de 3 mm de espessura. Amostras homogeneizadas de cada lingote foram analisadas quimicamente pelo método de fluorescência de raios-X. As amostras foram submetidas a laminação a quente com cerca de 30% de redução na espessura seguido de laminação 15% a frio. Amostras laminadas a frio foram analisadas por calorimetria-DSC tendo sido caracterizada uma temperatura de pico endotérmico a 430^oC que foi associado aos efeitos mútuos de recristalização e precipitação. Amostras deste material laminadas 15% a frio foram então submetidas a tratamentos térmicos para envelhecimento nas temperaturas de 380, 430, 585, 600 e 700^oC com tempos de exposição variando entre 1 e 180 minutos. Após o tratamento de envelhecimento as amostras foram resfriadas rapidamente para congelar e microestrutura com as fases de equilíbrio e promover a transformação de beta (β) residual em martensita (β_1'). Empregou-se difração de raios-X para a identificação das fases presentes. Todas as amostras envelhecidas foram analisadas quanto a propriedade dureza, empregando-se o método Vickers com carga de 5 Kg. Considerou-se o valor final da dureza por amostra uma média entre sete leituras realizadas. Amostras dos materiais betatizados; betatizados seguido de envelhecimento a 600^oC por duas horas; e laminados seguido de envelhecimento foram caracterizadas por microscopia ótica. Amostras de materiais envelhecidos a 430^oC em diferentes tempos foram analisadas por microscopias eletrônicas de varredura-MEV e transmissão-MET. Sempre que possível foi empregada a mesma amostra para análise por dureza, microscopia ótica, MEV e MET.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Térmica

O resultado de análise térmica de amostra em DSC indica, como mostrado na Figura 1, um pico endotérmico a 430°C que foi associado às intensas transformações de fases, predominante a precipitação⁽³⁾ de fases estáveis a esta temperatura. Foi constatada logo no início do pico uma suave depressão que vai dando continuidade ao pico maior, sugerindo efeitos mútuos de recristalização e precipitação. Pode-se então dizer que houve precipitação intercalada por recristalização. A recristalização (pico exotérmica) compensaria parte da energia consumida pela precipitação (pico endotérmica) durante a evolução do ensaio.

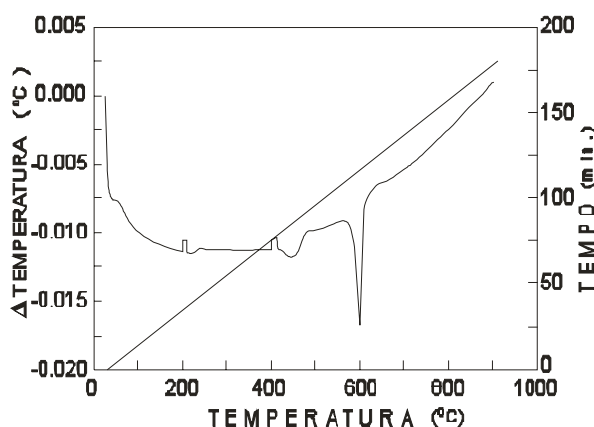


Figura 1. Análise térmica em DSC de amostra deformada 15% a frio.

Difração de Raios-X

Os parâmetros de rede da estrutura martensítica β_1' ortorrômbica de ordenamento 18R foram obtidos a partir de uma amostra solubilizada e estão indicados na Tabela 1. As fases α , β , γ_2 , NiAl e TiB_2 também foram identificadas com os parâmetros de rede médios indicados na Tabela 1. Os parâmetros de rede da martensita foram calculados dos difratogramas das amostras na condição de solubilizada (betatizada) e temperada. As demais fases foram identificadas para diferentes condições de envelhecimento, uma vez que nem sempre foi possível o cálculo de todas as fases para uma mesma condição de tratamento térmico. Nesta tabela verifica-se uma relação coerente entre os valores dos parâmetros de rede das fases β , γ_2 , NiAl e TiB_2 , como foi verificado para liga Cu-Al-Ni. O parâmetro "a" da fase β é cerca de duas vezes os parâmetro da fase TiB_2 de estrutura hexagonal.

Tabela 1. Parâmetros de rede das estruturas betatizadas e envelhecidas.

Parâmetros de rede (nm)								
martensita - β_1'			α	β	γ_2	NiAl	TiB_2	
a	b	c	a	a	a	a	a	c
0,442	0,531	3,815	0,368	0,604	0,871	0,289	0,303	0,322

Os difratogramas das amostras desta liga estão mostrados na Figuras 2. Estão apresentadas na Figura 2(A) difratogramas de amostras tratadas nas seguintes condições: amostra solubilizada (betatizada) seguido de deformação a frio; amostra betatizada; e amostra betatizada e tratada termicamente a 600^oC por 120 min. Nas Figuras de 2(B) a 2(F) estão mostrados difratogramas para as amostras envelhecidas nas temperaturas de 380, 430, 585, 600 e 700^oC, respectivamente. Os tempos de exposição variaram entre 1 e 180 min.

Os difratogramas mostrados na Figura 2 mostram a presença da martensita β_1' de estrutura ortorrômbica nas diversas análises realizadas para amostras nas diferentes condições da seqüência de tratamentos termomecânicos. A fase β_1' foi identificada através dos planos (202), (0018), (128) e (1210) para amostra betatizada, compatível com as observações de Recarte et al.⁽⁴⁾ e Pelosin e Rivière⁽¹⁾ para ligas do sistema Cu-Al-Ni; Hurtado et al.⁽⁵⁾ para liga Cu-Al-Ni-Ti-Mn; e Morris⁽⁶⁾ para liga Cu-Al-Ni com adição de B. A fase α também se faz presente através dos planos (200) e (220) e a fase γ_2 aparece segundo o plano (551); a fase β não transformada aparece através do plano (400) em amostra solubilizada (betatizada) seguido de tratamento para envelhecimento a 600^oC. Nesta condição de tratamento, a presença da fase γ_2 somente para esta liga faz supor a ocorrência de heterogeneidade química localizada. Seguí et al.⁽⁷⁾ observaram a presença de γ_2 na liga Cu-Al-Ni-Ti-B já na condição de laminada a quente em temperaturas entre 600 e 850^oC. Estes mesmos autores observaram a presença da fase γ_2 durante tratamentos termomecânicos em uma liga de Cu-Al-Ni, e revelaram que esta fase precipita durante a laminação a quente.

Para as amostras tratadas a 380^oC a fase β_1' aparece segundo os planos (202), (0018) e (128) e a fase α aparece através dos planos (200) e (220), como mostra a Figura 2(B). A fase γ_2 se faz presente através dos planos (211), (422) e (600) e a fase NiAl segundo os planos (100) e (200), além da fase TiB₂ através do plano (001). Para o tempo de 20 min. apenas aparece a martensita β_1' segundo o plano (128) sugerindo que, nesta temperatura, tempos de exposição menores que 3 minutos não são suficientes para tornar a matriz (β) quimicamente apta a transformar-se em (β_1'), durante resfriamento. A precipitação das fases α e γ_2 crescem entre os tempos de 20 e 50 min.

A difração de raios-X para o tratamento térmico na temperatura de 430^oC indica que as fases frágeis γ_2 e NiAl começam a se intensificar com o tempo de envelhecimento, ocorrendo crescimento competitivo entre elas. Nesta temperatura a fase β_1' se apresenta segundo os planos (0018), (128) e (208); a fase α através dos planos (200), (220), (311) e (222); a fase γ_2 segundo os planos (210), (211), (300), (222), (321), (422), (510), (511), (721) e (820); e a fase NiAl através do plano (200). Os picos das fases α e γ_2 vão se intensificando com o tempo de exposição indicando crescente precipitação. Nesta temperatura ocorrem efeitos mútuos de precipitação e recristalização, confirmando os dados das curvas de calorimetria (DSC) mostrados na Figura 1, com tempos de cerca de 30 min. Este fato também foi verificado em ensaio de dureza. Para este tempo de exposição, verifica-se no difratograma apresentado na Figura 2(C), que as fases γ_2 e NiAl apresentam baixa intensidade de picos sugerindo baixa presença volumétrica, favorecendo assim a ocorrência da recristalização.

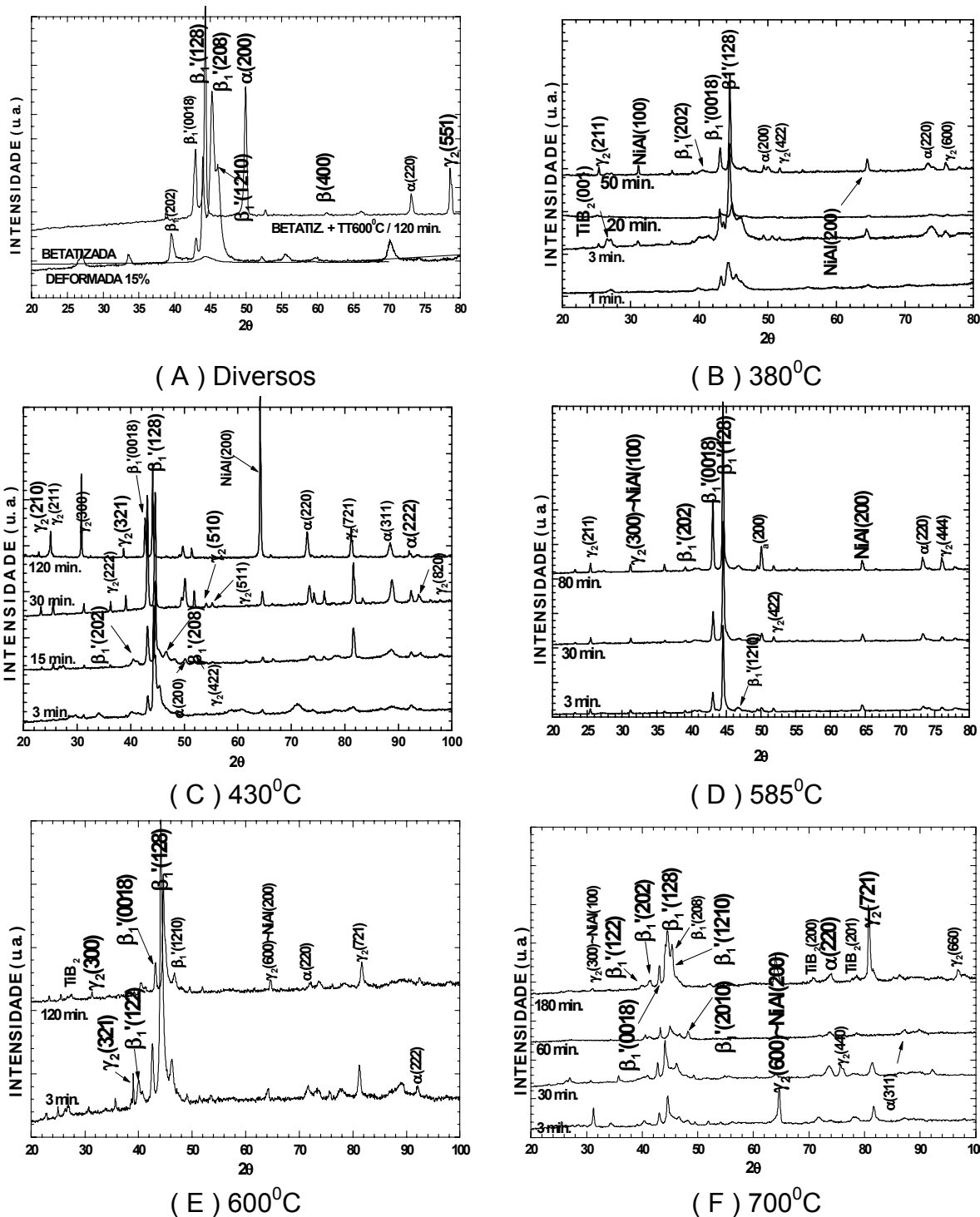


Figura 2. Difratomogramas de raios-X das amostras para diferentes condições de tratamentos termomecânicos.

Para o tempo de 585^oC os picos difratados de β_1' , (0018) e (128), indicados na Figura 2(D), se apresentam bem mais definidos e as fases frágeis ainda se fazem presentes. Desta vez γ_2 aparece através dos planos (211), (300), (422) e (444) e a fase NiAl através dos planos (100) e (200). Nesta temperatura, a fração volumétrica das fases β_1' , γ_2 e NiAl aumentou discretamente com o tempo de

tratamento. Por esta temperatura de envelhecimento estar próxima à temperatura de dissolução da fase α , há evidências da dificuldade de precipitação.

Para a temperatura de 600^oC, mostrada na Figura 2(E), os picos de γ_2 (300), (321), (600) e (721) ou NiAl (200) aumentam de intensidade e os picos da fase β_1' (122), (0018), (128) e (1210) mantêm-se bem definidos, como mostra a Figura 2(E). A fase TiB₂ aparece através do plano (001) e a fase α segundo os planos (220) e (222). A presença desta fase nesta temperatura de tratamento indica que a temperatura de solubilização da fase α não foi ultrapassada. Observa-se ainda a diminuição de intensidade nos pequenos picos difratados das fases β_1' , γ_2 e NiAl, sugerindo dissolução gradual destas duas últimas fases.

Os difratogramas apresentados na Figura 2(F) mostram para a temperatura de 700^oC que os picos de β_1' (122), (0018), (202), (128), (208), (1210) e (2010) perdem definição e observa-se alternância nas intensidades dos picos das fases γ_2 (300), (600), (440), (721) e (660) e NiAl (100) e (200) que ainda encontram-se presentes. A diminuição de β_1' deve-se ao aumento na fração de outras fases estáveis a esta temperatura, diminuindo o volume de β disponível para a transformação $\beta \rightarrow \beta_1'$ durante o resfriamento após o envelhecimento. A fase α residual ainda se faz presente através dos planos (220) e (311). Nos difratogramas apresentados na Figura 2(F), para tempos de exposição até 80 min. ocorre dissolução dos picos das fases γ_2 (300), (600) e (721) e NiAl (100) e (200) e traços de TiB₂ (200) e (201). A partir desta temperatura os mesmos picos de β_1' , γ_2 e TiB₂ começam se intensificar aparecendo outros picos de γ_2 como o (721) e o (660), sugerindo crescimento competitivo entre estas fases. Para o tempo de 180 min. de tratamento os picos da fase γ_2 ainda são observados, indicando que não foram completamente dissolvidos. Dvorack⁽⁸⁾ estudando o efeito dos tratamentos térmicos na dissolução da fase γ_2 em uma liga de Cu-Al-Ni constatou para temperatura de 950^oC e um tempo de 60 min. não é suficiente para eliminar a fase γ_2 .

Dureza

As variações de dureza com o envelhecimento nas diferentes temperaturas e tempos estão apresentadas na Figura 3. No estágio inicial do envelhecimento ocorre elevação na dureza com um pico a cerca de 20 min. de exposição nas temperaturas de 380, 430, 585 e 600^oC. A 700^oC o aumento na dureza indica que ainda ocorre precipitação. Nesta temperatura este aumento é bem suave e ocorre para um tempo de tratamento acima de 25 min. A partir dessa elevação inicial da dureza nas temperaturas de 380, 430, 585 e 600^oC, observa-se contínuo crescimento nas temperaturas de 380 e 430^oC e decréscimo nas temperaturas de 585 e 600^oC. Para temperatura de 585^oC, após a recristalização, ocorre uma expressiva queda na dureza sugerindo dissolução de algumas fases, embora os resultados de raios-X não confirmem esta tendência. Uma hipótese seria admitir que o recozimento pleno é atingido muito lentamente neste sistema de liga, mesmo a esta temperatura. Para a temperatura de 600^oC o valor de dureza se mantém baixo e mais estável do que a 585^oC. A 700^oC a variação na dureza é atípica provavelmente associada ao aparecimento das fases TiB₂ e γ_2 e a cinética de dissolução mais lenta da fase α neste intervalo de tempos. Este comportamento parece confirmar a dissolução de grande fração volumétrica da fase α apesar da presença de traços de γ_2 , NiAl e TiB₂. Observa-se uma elevação na dureza no intervalo entre 30 e 120 min., após este intervalo ocorre uma estabilização que foi

associada a dissolução da fase α . Nesta temperatura, as amostras apresentaram os mais baixos valores de dureza entre todas as amostras nas diversas temperaturas de envelhecimento.

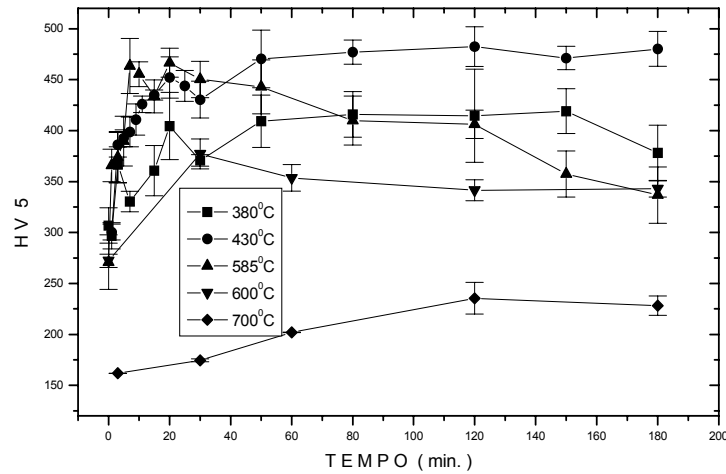


Figura 3. Cinética da dureza de amostras envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

Microscopia Ótica

As análises por microscopia ótica de amostras betatizadas e envelhecidas a 600°C estão indicadas nas Figuras 4(A) a 4(F). Nelas pode-se ver microestrutura martensítica- β_1' lamelar.

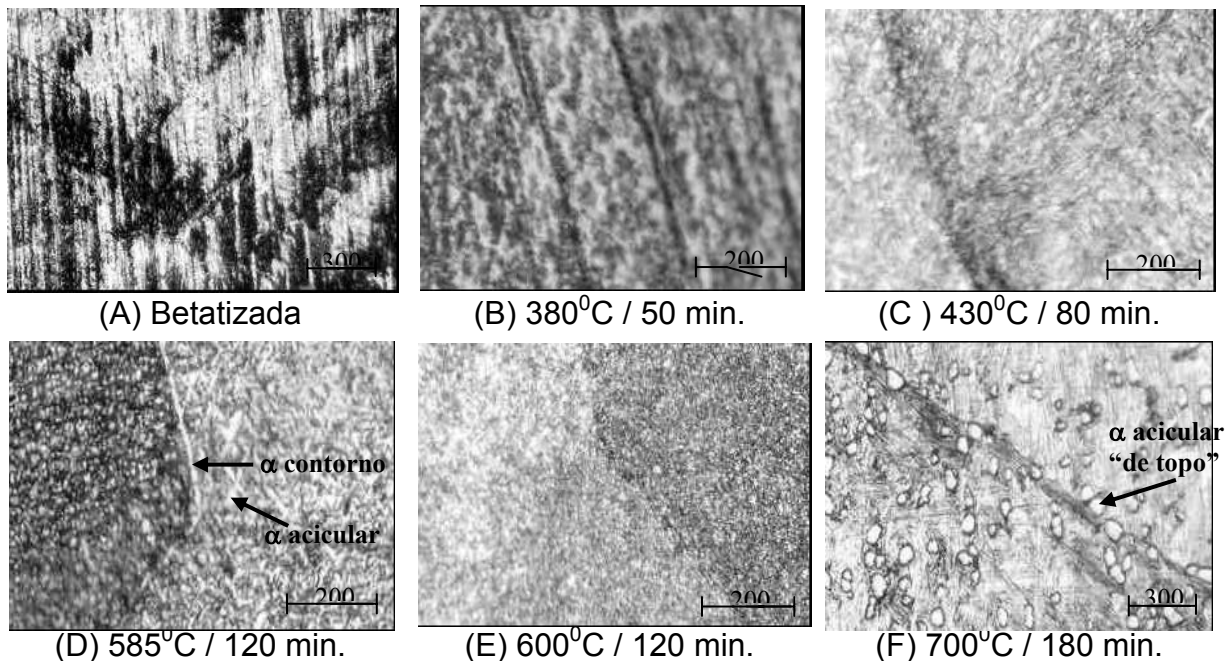


Figura 4. Microscopia ótica para amostras envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

A 380°C como mostra a Figuras 4(B), observa-se a presença de martensita β_1' e da fase γ_2 , esta de cor cinza e formato aproximadamente circular, é mais intensa.

As fases β_1' , α e γ_2 foram reveladas em para amostras submetidas a envelhecimento na temperatura de 430°C . A Figura 4(C) mostra microscopia em amostras onde sugere a presença das fases α e γ_2 , esta última alinhada nos

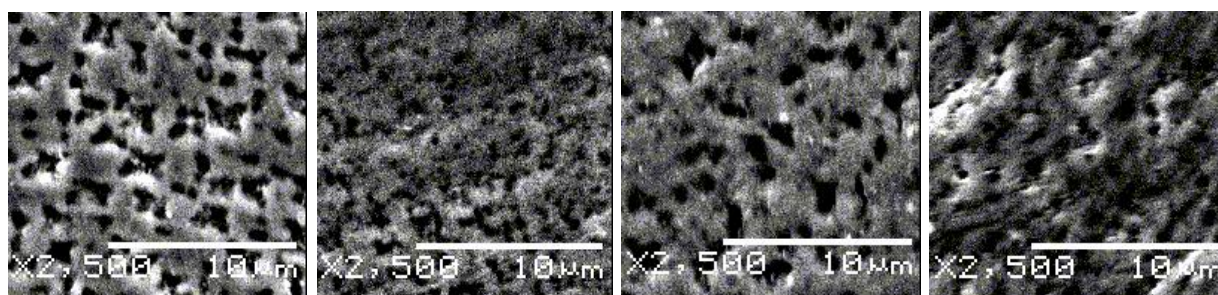
contornos de grão e no interior, estão bastante difusa. Embora tenham sido identificados efeitos simultâneos de recristalização e precipitação na temperatura de 430°C, não foi possível caracteriza-lo por microscopia.

Na Figura 4(D), observa-se para amostra de material tratada a 585°C, um certo desarranjo microestrutural. Fases de martensita - β_1' , α , γ_2 e NiAl foram identificados em difração de raios-X para estas condições de envelhecimento. Pelosin e Rivière (1) estudando ligas Cu-Al-Ni revelam que embora difração de raios-X detectasse a presença da fase NiAl, em microscopia não houve nenhuma evidência de sua existência. O desarranjo microestrutural vai se intensificando como sugere a Figura 4(E) de amostras tratadas a 600°C, onde as fases β_1' , α , γ_2 e NiAl se fazem presentes. Esta temperatura caracteriza o processo de dissolução de α e precipitação de β desordenada. Embora não evidenciado por microscopia, um composto de TiB₂ foi identificado por difração de raios-X.

A 700°C como indicado nas Figuras 4(F), ocorre uma certa reconstituição microestrutural ainda com a presença da fase β_1' , não sendo evidenciada a presença das fases γ_2 ou NiAl. Observa-se ainda a presença da fase α num formato coalescido no contorno dos grãos e em seu interior. Isto sugere processo de dissolução tardia de α provavelmente devido a maior estabilidade microestrutural desta liga.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

A Figura 5 mostra em MEV a morfologia das fases presentes em amostras envelhecidas a 430°C por diferentes tempos e não revelaram correlação com os ensaios de difração de raios-X (3) ou de dureza, sugerindo apenas grande variação morfológica. Para o tempo de 20 min. de exposição, Figura 5(B), são observados vestígios do efeito direcional da deformação.



(A) 5 min.

(B) 20 min.

(C) 30 min.

(D) 120 min.

Figura 5. Análise por MEV de amostras envelhecidas a 430°C por diferentes tempos.

A Figura 6 indica micrografias originadas de análise em MET das amostras envelhecidas a 430°C em diferentes tempos. Observa-se na Figura 6(A) que com 5 min. de exposição a 430°C a fase TiB₂ aparece com dimensão aproximada de 35 μ m com morfologia cuboidal sugerindo compatibilidade com as observações de Zárubová et al.⁽⁹⁾ Para tempos de 30 min. observa-se apenas a fase γ_2 com morfologia globular que vai se modificando, assumindo a forma globo-lamelar com o passar do tempo a 80 min.. Estes resultados estão parcialmente em acordo com estudos de Singh et al.⁽¹⁰⁾ que observaram a presença desta fase com morfologia globular ou esférica para tempos até 30 min. e morfologia cuboidal para tempos maiores do que 60 min. de exposição a temperaturas entre 500 e 550°C.

Pode-se confirmar em MET na Figura 7 a coerência cristalográfica sugeridas pelos parâmetros de rede das fases observadas em difração de raios-X, indicado na Tabela 1 onde $a_{\beta}(0,604) \approx 2 a_{TiB_2}(0,303)$. A Figura 7 (A) e (B) mostra difração em MET de região indicada sobre a Figura 6(A) onde se observa que a fase TiB_2 precipita coerentemente na matriz (β) exibindo relação de orientação $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{TiB_2} // \langle 013 \rangle_{\beta}$ e $\{0001\}_{TiB_2} // \{100\}_{\beta}$.

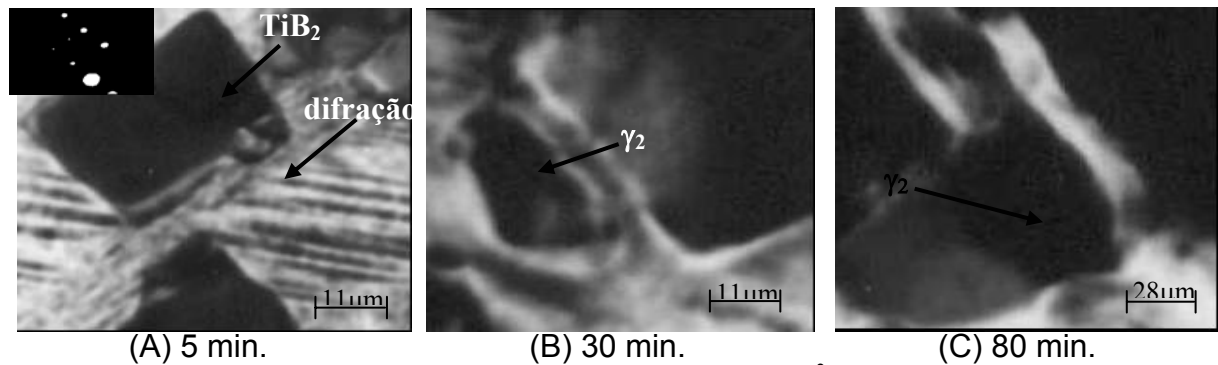


Figura 6. Análise por MET de amostras envelhecidas a 430°C por diferentes tempos.



Figura 7. Difração em MET de amostra na condição de envelhecida a 430°C por 5 min. em região indicada na Figura 5(A).

CONCLUSÕES

- A liga Cu-Al-Ni com adição de Ti-B, após betatização e envelhecimento a 600°C seguido de resfriamento rápido, apresenta microestrutura constituída de β_1 e γ_2 .
- Em amostras deformadas a frio, as fases α , γ_2 e NiAl aparecem na medida em que a temperatura vai aumentando até cerca de 430°C e isto justifica-se pelo incremento na difusão. Nesta faixa de temperatura ocorrem efeitos mútuos de precipitação e recristalização;
- A partir de 585°C a fase α vai se dissolvendo atingindo maior efeito a 600°C, temperatura em que se dá o início do processo de betatização;
- A 700°C observou-se, mesmo na presença de fases frágeis não totalmente dissolvidas, queda nos valores de dureza. A elevação na dureza a partir de 80 min. de exposição foi associada à precipitação do composto intermetálico, TiB_2 . TiB_2 precipita coerentemente na matriz exibindo relação de orientação $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{TiB_2} // \langle 013 \rangle_{\beta}$ e $\{0001\}_{TiB_2} // \{100\}_{\beta}$.

Agradecimentos

Desejamos expressar nossos agradecimentos ao CNPq e ao CEFET-AL pelo apóio financeiro e à UFPE por disponibilizar seus laboratórios.

REFERÊNCIAS

- 1 Pelosin, V., e A.Rivière, A., J.Alloys & Comp. v. 268, p.66-172, 1998.
- 2 Rodriguez, P. e Guenin, G. Mat Sci. Eng. v.A129, p.273-277, 1990.
- 3 Gama, J.L.L., Dantas, C.C., Quadros, N.F., Ferreira, R.A. e Yadava, Y.P. Metall. and Mat. Tras. A, v.37A, p.77-87, 2006.
- 4 Recarte, V., Hurtado, I., Herreros, J., Nó, M.L., e San Juan, J. Script Mat., v.34, n.2, p.255-260, 1996.
- 5 Hurtado, I., Ratchev, P., Van Humbeeck, J. e Delaey, L. Acta Mat., v.44, n.8, p.3299-3306, 1996.
- 6 Morris, M.A. Acta Met.and Mat., v.40, n.7, p.1573-1586, 1992.
- 7 Segui, C., Pons, J., Cesari, E., Muntasell, J. e Font, J. Mat. Sci. and Eng. v.A273-275, p.625-629, 1999.
- 8 Dvorack, M.A., Kumano, N., Polat, S., Chen, H. e Wayman, C.M. Script. Metall., v.17, p.1333-1336, 1983.
- 9 Zarubová, N., Gemperle, A. e Novák, V. Mats. Sci. and Eng. v. A-222, p.166-174, 1997.
- 10 Singh, J., Chen, H., e Wayman, C.H. Scripta Metall. v.19, p.231-234, 1985.