

ESTABILIZAÇÃO DA MARTENSITA NA LIGA COM MEMÓRIA DE FORMA Cu-Al-Mn¹

E.A.C. Pina²
C.H. Gonzalez³
C.A.N. Oliveira⁴
S.L. Urtiga Filho⁵
N.F. Quadros⁶

Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar alguns tratamentos térmicos para se minimizar ou inibir o processo da estabilização da martensita que é um fenômeno indesejado para as aplicações tecnológicas das ligas com efeito memória de forma. Este fenômeno provoca importantes alterações no efeito memória de forma, resultando em importantes modificações no comportamento físico-mecânico do material. A estabilização da martensita pode ser eliminada ou atenuada através do emprego de tratamentos térmicos específicos ou a utilização de novos elementos de ligas. O estudo do envelhecimento envolve também os comportamentos das interfaces martensita/martensita e austenita/martensita, e a tensão crítica de indução da transformação. Neste trabalho é estudada uma liga com composição nominal de Cu-10%Al-8,4%Mn, cujas temperaturas das transformações martensíticas direta e inversa ocorrem em torno da temperatura ambiente. A liga é obtida a partir da fusão dos elementos químicos num forno de indução de 24 kVA. Amostras foram preparadas para estudo da microestrutura (microscopia óptica), estrutura cristalina (difração de raios x) e caracterização das temperaturas de transformação de fase (medição da variação da resistividade elétrica). As amostras foram submetidas aos seguintes tratamentos térmicos de betatização: têmpera em água a 25°C, têmpera em água a 100°C e têmpera ao Ar. As análises dos resultados servirão para determinar modificações nos procedimentos experimentais (variação dos parâmetros dos tratamentos térmicos) com a finalidade de minimizar os problemas causados pelo envelhecimento das ligas com efeito memória de forma.

Palavras-chave: Efeito memória de forma; Ligas Cu-Al-Mn; Estabilização martensítica.

STABILIZATION OF MARTENSITE IN A Cu-Al-Mn SHAPE MEMORY ALLOY

Abstract

A great obstacle for technological applications of the shape memory effect is the degradation of the phenomenon due to martensitic stabilization processes. The martensitic aging induces alterations in the shape memory effect resulting in important modifications in the physical-mechanical behaviour. Martensitic stabilisation can be eliminated or lessened through specific thermal treatments or addition of new element alloys (chemical). The study of aging (stabilization process) involves also martensite/martensite and austenite/martensite interfaces displacement behaviour and critical stress induced transformation. In this work, a Cu-10Al-8,4Mn (%wt) shape memory alloy obtained in an induction furnace has been studied. The thermal treatments given to the samples were homogenisation at 850°C for 15 minutes and quenched: in water at room temperature (BT25), in water at 100°C (BT100) and air quenched (TAr). The characterization of the samples was carried out by optical microscopy (microstructure), X-ray diffraction (crystalline structures) and electrical resistivity changes (transformation temperatures). The results are discussed in terms of thermal treatment influences and stabilization processes. Experimental procedure modifications are proposed to reduce the problems caused by aging of copper-based shape memory alloys.

Key words: Shape memory alloys; Cu-Al-Mn alloys; Martensitic stabilization.

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

² Msc - UFPE, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária - CEP 50740-530 - Recife-PE, Brasil;

³ Dr.Sci. INSA de Lyon, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária - CEP 50740-530 - Recife-PE, Brasil;

⁴ Mestrando - Eng. Mec., Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária - CEP 50740-530 - Recife-PE, Brasil;

⁵ Dr.UNICAMP São Paulo, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária - CEP 50740-530, Recife-PE, Brasil.

⁶ Dr.Sci. IPEN-USP São Paulo, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária - CEP 50740-530, Recife-PE, Brasil.

INTRODUÇÃO

As Ligas com Memória de Forma (LMF) são materiais funcionais não-convencionais que apresentam uma larga faixa de aplicações potenciais baseadas em suas propriedades termoelásticas que são: Efeito Memória de Forma (EMF), Efeito Memória de Forma Reversível (EMFR), Pseudoelasticidade (que envolve a superelasticidade e o comportamento tipo borracha) e elevada capacidade de amortecimento. Estes grupos de eventos são originados da transformação martensítica que é caracterizada por uma transformação sem difusão de primeira ordem com deformação homogênea da rede, constituída principalmente por um cisalhamento.^(1,2)

Aplicações tecnológicas das LMF enfrentam dificuldades das quais pode-se citar a estabilização martensítica e a modelagem matemática. Neste trabalho é focalizada a estabilização que está relacionada ao envelhecimento após manutenção prolongada abaixo da temperatura de transformação martensítica (M_S). O processo de estabilização martensítica está ligado a vários aspectos, tais como: tratamento térmico, composição das ligas e tempo de envelhecimento.⁽³⁾ O efeito da estabilização martensítica degrada as propriedades de memória de forma (perda de memória/amnésia) e se manifesta de diversas maneiras: deslocamentos das temperaturas da transformação inversa (A_S e A_F), com aumento de amplitude; diminuição da fração de martensita transformada, que pode chegar ao caso de não ocorrer à transformação; alterações e irregularidades durante a transformação medidas, por exemplo, em: calorimetria, resistividade, emissão acústica; diminuição do coeficiente de amortecimento e aumento do módulo de elasticidade em relação a martensita não estabilizada.^(4,5)

Neste trabalho, o objetivo é estudar a estabilização da martensita através de três procedimentos de tratamento térmico: têmpera em água a 25°C, têmpera em água a 100°C e têmpera ao Ar, nas LMF de base cobre.

MATERIAIS E MÉTODOS

A liga selecionada tem base de cobre e possui a composição nominal em peso Cu-10%Al-8,4%Mn. Esta composição foi escolhida por exibir temperaturas críticas de transformação elevadas. A liga foi obtida em um forno de indução de alta frequência de 24 kVA a partir de materiais de alta pureza. O lingote foi homogeneizado em forno do tipo mufla à temperatura de 850°C durante 24 horas. Para exibir o efeito memória de forma a liga deve ser submetida ao tratamento de betatização, que consiste na manutenção das amostras à temperatura de 850°C, durante 15 minutos, seguido de têmpera. Neste trabalho, as amostras foram submetidas a três diferentes procedimentos de tratamentos térmicos: têmpera a 25°C (BT25), têmpera a 100°C com revenimento de 30 minutos (BT100) e têmpera ao ar (TAr). As amostras foram cortadas numa máquina de corte com disco diamantado, com as seguintes dimensões: 25mm × 5mm × 1,5mm.

A microestrutura das amostras foi observada no microscópio óptico com luz polarizada e interface de contraste de Normanski. As estruturas das fases foram identificadas por difração de raios x, utilizando radiação Cu-K α de comprimento de onda $\lambda = 1,54184\text{\AA}$.

As caracterizações das temperaturas de transformação foram realizadas por medição da variação da resistividade elétrica versus temperatura empregando o método dos quatro pontos. Neste método, uma corrente elétrica contínua estabilizada

passa através da amostra, com auxílio de fios soldados nas extremidades. A tensão medida por dois fios na parte interna é proporcional à resistência da amostra. Um termopar tipo K (Cromel-Alumel) é ligado a um indicador digital que controla a temperatura do banho. O registrador gráfico faz o registro dos valores da variação de resistividade elétrica e da temperatura.

A Figura 1 apresenta uma curva típica da resistividade elétrica versus temperatura onde são representados os parâmetros característicos da transformação martensítica termoelástica. As temperaturas de transformação de fase são determinadas nos pontos de inflexão (método das tangentes). No resfriamento, M_S e M_F correspondem às temperaturas para o início e o final da transformação martensítica, respectivamente. Durante o aquecimento, ocorre a transformação inversa, em que A_S e A_F correspondem às temperaturas do início e do final da transformação austenítica. As temperaturas A_{50} e M_{50} correspondem às temperaturas para 50% da fração transformada da fase austenítica e 50% da fase martensítica, respectivamente. A histerese térmica é a diferença entre as temperaturas A_{50} e M_{50} . A amplitude térmica correspondente ao intervalo de temperatura para que a transformação seja completada. A amplitude térmica da transformação direta é indicada por e_C e corresponde à diferença de temperatura entre M_F e M_S , e no caso da transformação inversa é a diferença entre as temperaturas A_F e A_S e indicada por e_H .

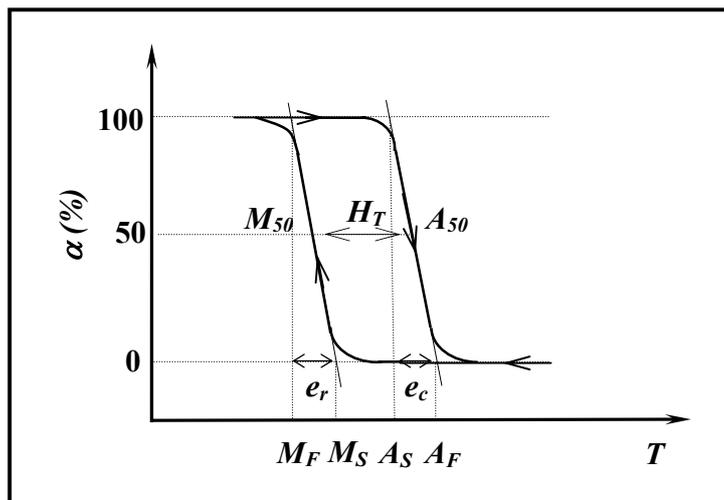


Figura 1. Representação dos parâmetros característicos da transformação martensítica.

Os índices da Figura 1 representam, respectivamente:

- α - fração da martensita transformada;
- M_S - temperatura do início da transformação martensítica;
- M_F - temperatura do fim da transformação martensítica;
- M_{50} - temperatura a 50% da fração de martensita transformada;
- A_S - temperaturas do início da transformação austenítica;
- A_F - temperatura do fim da transformação austenítica;
- A_{50} - temperatura a 50% da transformação austenítica;
- H_T - histerese térmica de transformação ($H_T = A_{50} - M_{50}$);
- e_C - amplitude térmica de resfriamento ($e_C = M_F - M_S$) e
- e_H - amplitude térmica de aquecimento ($e_H = A_F - A_S$).

A Figura 2 apresenta, esquematicamente, a máquina de ensaios de flexão. A aplicação da carga para deformar a amostra é realizada através de um sistema de polia. A recuperação da forma inicial da amostra é obtida pelo aquecimento do recipiente de cobre através de uma resistência de coleira colocada ao redor do recipiente. A variação da temperatura é controlada pelo sistema de aquecimento; a temperatura e a deformação são medidas por um termopar colocado próximo à amostra e um LVDT (linear variation displacement transducer), respectivamente. Os dados são adquiridos por um sistema de aquisição de dados acoplado a um computador. Os ciclos térmicos são efetuados entre 25 e 200°C.

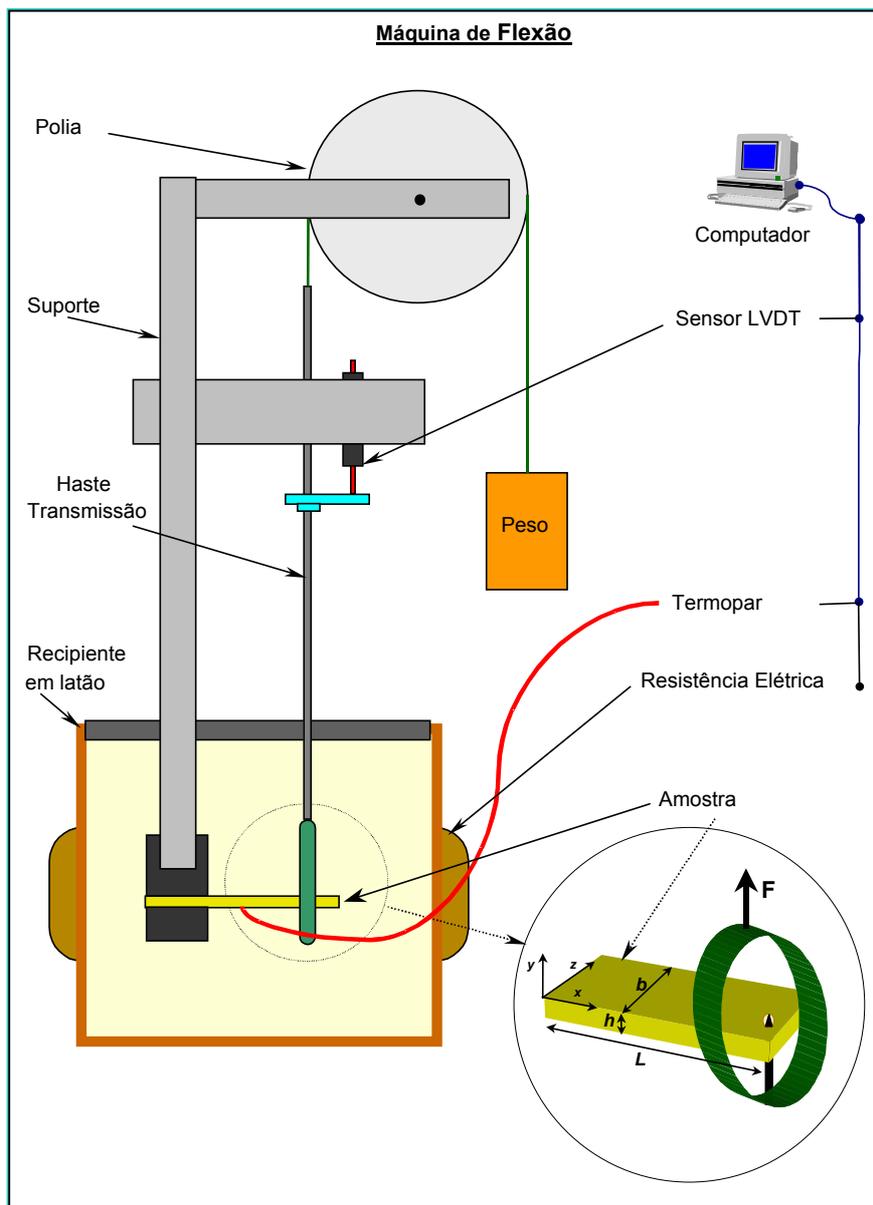


Figura 2. Esquema da máquina de flexão.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 (a) apresenta a micrografia da liga Cu-Al-Mn após tratamento térmico de têmpera a 25°C, onde é possível observar a característica microestrutural da fase martensítica pela presença das plaquetas de martensita (agulhas) de auto-acomodação. A amostra foi aquecida *in situ* com auxílio de uma placa cerâmica com efeito Peltier. Durante o aquecimento as agulhas da martensita desaparecem caracterizando a transformação martensítica inversa (Figura 3b). Esta é a fase austenítica ou matriz (β'_1) com estrutura de super-rede DO₃.

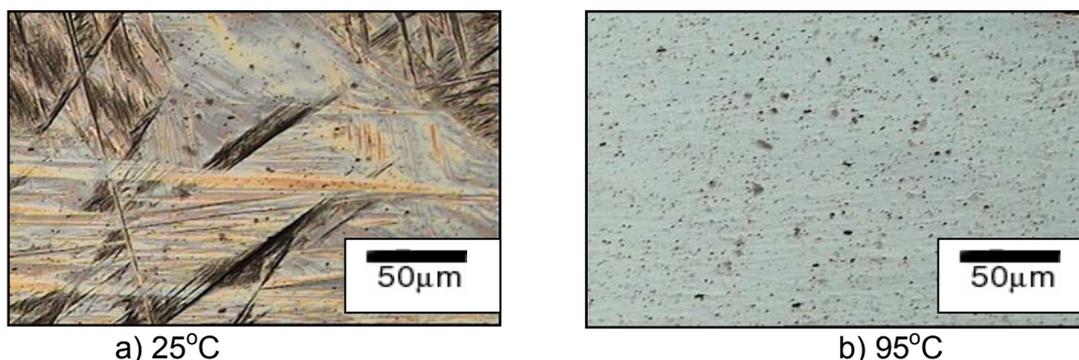


Figura 3. Micrografia da amostra da liga Cu-Al-Mn: a) fase martensítica – luz polarizada - 25°C e b) fase austenítica - 95°C. Sem ataque químico.

Na Figura 4 é mostrado o difratograma da amostra onde aparecem picos que caracterizam a fase martensítica β'_1 , com planos de índices característicos da estrutura ordenada ortorrômbica 18R (β'_1). Os parâmetros de rede calculados são: $a = 4,494\text{Å}$, $b = 5,194\text{Å}$ e $c = 38,191\text{Å}$.

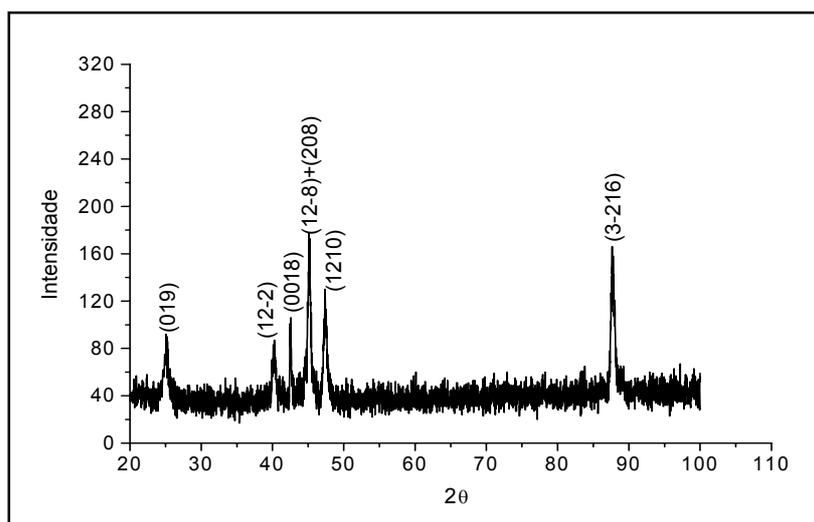


Figura 4. Difratograma da liga Cu-Al-Mn (fase martensítica).

A Figura 5 mostra o comportamento das curvas de resistividade elétrica (RE) versus temperatura da liga Cu-Al-Mn para os tratamentos BT25, BT100 e TAr. A partir destas curvas foram determinados os valores de A_S , A_F , M_S , M_F , A_T e H_T . As

temperaturas críticas em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) para cada tratamento foram: BT25 \rightarrow $A_S = 78$, $A_F = 144$, $M_S = 114$, $M_F = 45$, $A_T = 66$ e $H_T = 31,5$; BT100 \rightarrow $A_S = 72$, $A_F = 104$, $M_S = 95$, $M_F = 48$, $A_T = 32$ e $H_T = 16,5$; e TAr \rightarrow $A_S = 52$, $A_F = 91$, $M_S = 76$, $M_F = 38$, $A_T = 39$ e $H_T = 14,5$. A amostra T25 apresenta temperaturas críticas de transformação, histerese e amplitude térmica com valores maiores do que aqueles das amostras dos demais tratamentos térmicos. A amostra TAr possui as menores temperaturas de transformação e de histerese térmica.

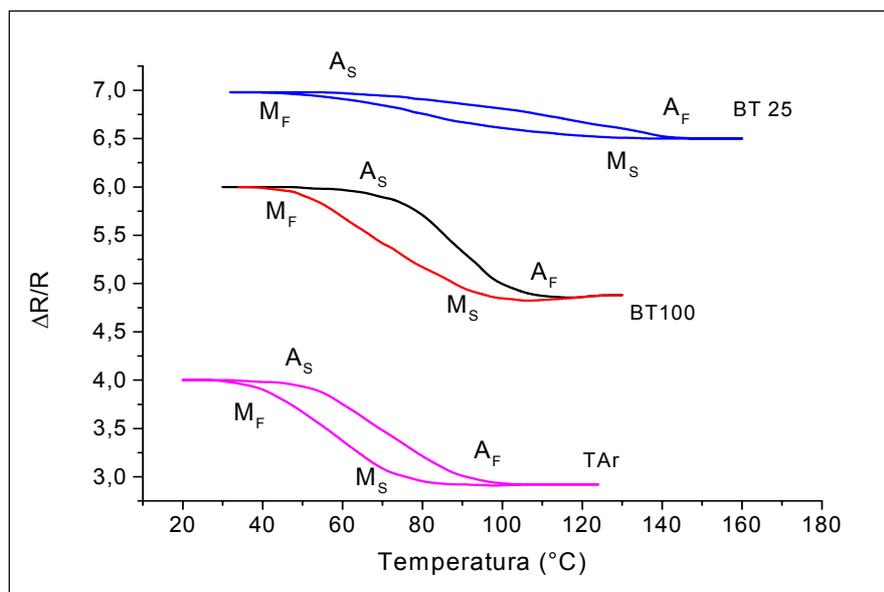


Figura 5. Curvas $\Delta R/R$ versus temperatura das amostras da liga Cu-10%Al-8,4%Mn para os tratamentos térmicos: BT25, BT100 e TAr.

Durante o aquecimento, a amostra BT25 apresenta uma grande amplitude de transformação térmica de 66°C . Na amostra BT100 a amplitude térmica é na ordem de 32°C . Este fato está relacionado com a supersaturação das lacunas de têmpera que bloqueiam a interface martensita/austenita.⁽⁶⁾ Assim, a transformação inversa necessita de uma maior energia, resultando no aumento da temperatura A_F . A amostra BT100 tratada a 100°C induz a eliminação das lacunas de têmpera devido à permanência do material na fase austenítica. Na LMF à base de cobre, a mobilidade das lacunas na fase austenítica é mais alta do que na fase martensítica.^(3,7) A manutenção do material a 100°C aumenta o grau de ordem da fase austenítica (DO_3). Esta evolução é influenciada pelo mecanismo de eliminação de lacunas, processo de reordenamento de fase e processo de treinamento (martensita preferencial).

A amostra TAr apresenta pequenas amplitudes e histereses térmicas no primeiro ciclo térmico. A influência do choque térmico é menor para este tratamento em comparação aos demais tratamentos térmicos, assim esta amostra apresenta uma concentração de lacunas reduzida, mas desordem configuracional das fases (austenítica e martensítica).

A Figura 6 apresenta as curvas da deformação (ϵ) versus temperatura do ensaio de flexão realizados na liga de Cu-Al-Mn para a amostra submetida ao tratamento BT 25. Após o carregamento na fase martensítica, a amostra apresenta uma deformação de 1,67 mm. Em seguida a amostra foi aquecida até 200°C , e subsequente resfriada até 25°C . Durante o aquecimento inicial verifica-se um comportamento linear

da deformação em função da temperatura, ou seja, a amostra não apresenta nenhuma recuperação de forma. No resfriamento, a amostra apresenta um aumento da deformação. Nestas curvas podem ser determinadas as temperaturas do M_S e M_F sob carga ($M_{S0} = 95^\circ\text{C}$ e $M_{F0} = 60^\circ\text{C}$).

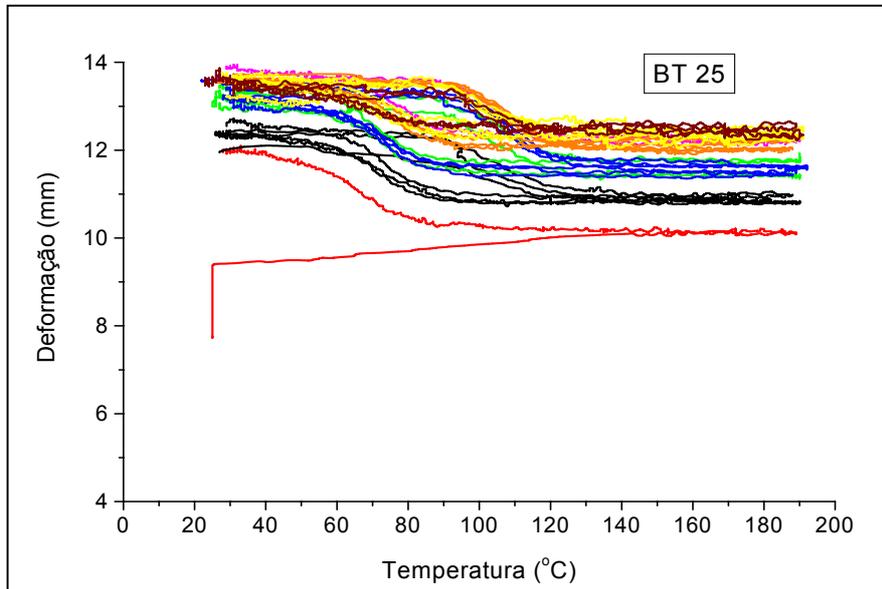


Figura 6. Curvas $\varepsilon \times T$ durante ciclagem térmica da liga Cu-10%Al-8,4%Mn submetido a tratamento térmico: BT25. Amostra sob carga constante de 13 MPa.

No primeiro ciclo do ensaio de flexão, após o aquecimento não há formação de um laço de histerese. A partir do segundo ciclo tem-se a formação do laço de histerese, onde é possível determinar todas as temperaturas críticas. Durante a ciclagem térmica ocorre alterações nas temperaturas críticas (aproximadamente 20°C) com diminuição das histereses e das amplitudes térmicas.

Para a amostra BT100, verifica-se que a imposição da carga provocou uma maior deformação em relação ao da amostra BT25 (Figura 7). A curva do primeiro ciclo da amostra BT100 apresenta as mesmas características da amostra anterior, apenas com maior deformação (2,06 mm) e temperaturas críticas de transformação menores. A evolução da curva deformação versus temperatura também são semelhantes ao da amostra anterior.

A Figura 8 mostra a ciclagem térmica do teste realizado para a amostra TAr. Esta amostra apresenta uma grande deformação no carregamento inicial (2,84 mm) quando comparada às amostras anteriores. No aquecimento do primeiro ciclo, a amostra inicialmente apresenta um comportamento similar às demais, mas a partir de 85°C a deformação pseudoplástica começa a ser recuperada. Para os demais ciclos ocorre uma evolução dos laços de histerese.

A Figura 9 apresenta as curvas do rendimento versus número de ciclos do ensaio de flexão, para os três tratamentos térmicos. Esses valores foram calculados através da fórmula $\eta\% = \eta_n/\eta_1 \cdot 100$, onde η_n é a deformação para o n-ésimo ciclo e η_1 é a deformação para o primeiro ciclo. A curva revela evoluções significativas dos parâmetros medidos durante os ciclos térmicos.

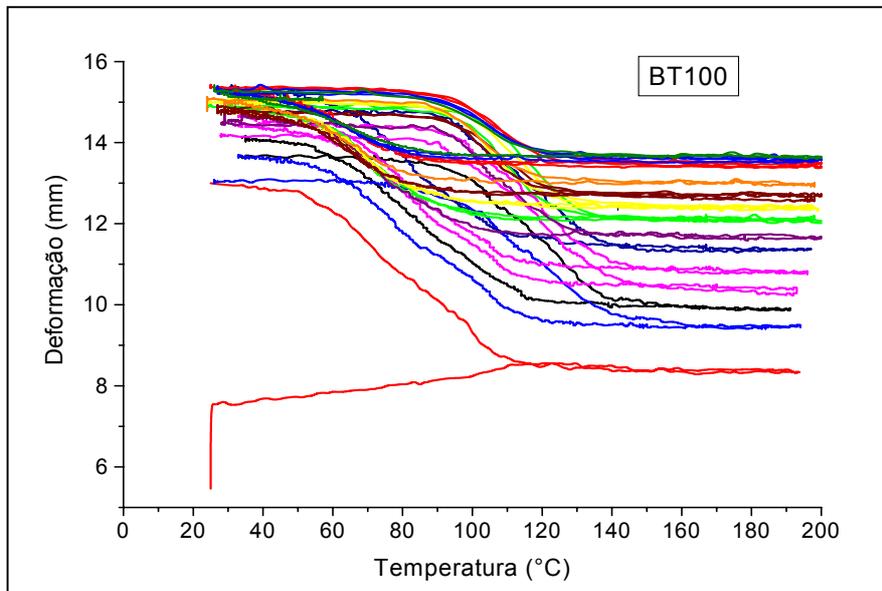


Figura 7. Curvas $\epsilon \times T$ durante ciclagem térmica da liga Cu-10%Al-8,4%Mn submetido ao tratamento térmico: BT100. Amostra sob carga constante de 13 MPa.

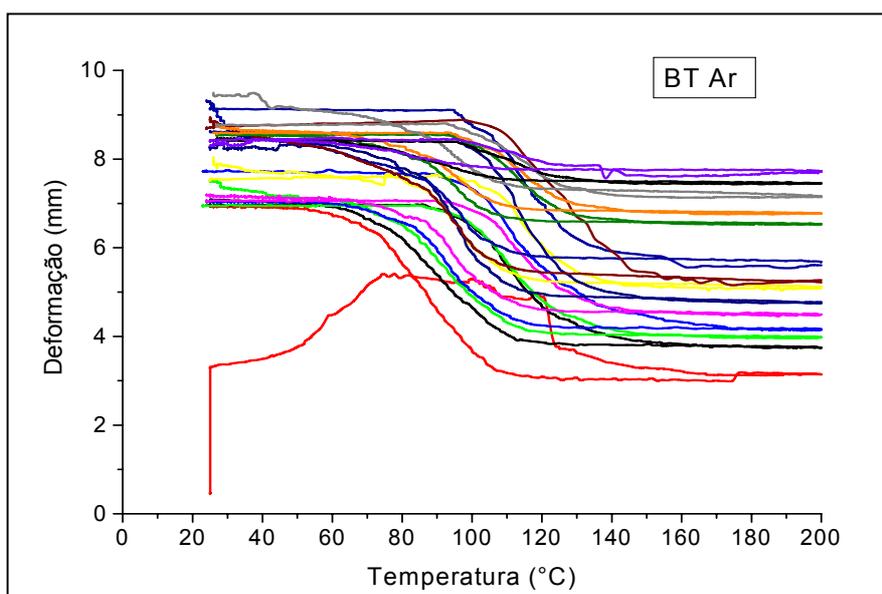


Figura 8. Curvas $\epsilon \times T$ durante ciclagem térmica da liga Cu-10%Al-8,4%Mn submetido ao tratamento térmico: TAr. Amostra sob carga constante de 13 MPa.

O rendimento diminui com o aumento do número de ciclos. A amostra BT25 apresenta um rendimento em torno de 42%. Isto está relacionado com a diminuição da amplitude durante a ciclagem e acontece porque há o bloqueio das placas da martensita devido à alta concentração de lacunas e a deformação residual. A amostra BT100 apresenta maior rendimento de aproximadamente 50%. A têmpera a 100°C possibilita à eliminação de lacunas de têmpera devido à permanência do material na fase austenítica e aumenta o grau de ordenamento desta fase. A fase martensítica que

herda este melhor ordenamento da austenita (transformação de 1ª ordem e sem difusão) e, portanto apresentando melhor rendimento.

A amostra TAr apresenta um rendimento muito baixo, próximo a 25%. Durante a têmpera, a partir da fase β a alta temperatura, a liga passa por três transições ordem-desordem: $A2 \rightarrow B2 \rightarrow DO_3 + L2_1$.⁽⁸⁾ O baixo rendimento apresentado por esta amostra pode ser devido a um grande desordenamento conFiguracional da austenita, ou seja, frações da fase B2, DO_3 e $L2_1$ coexistem na amostra a baixa temperatura. Assim, a fase martensítica resultante é muito susceptível a estabilização. Devido à desordem herdada da austenita, uma parte da martensita não se transforma fazendo com que o rendimento diminua bruscamente durante a ciclagem.

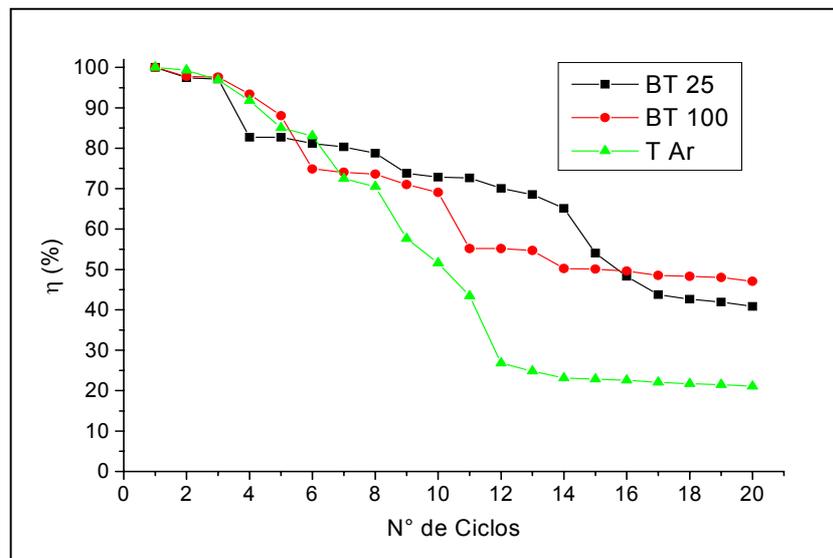


Figura 9. Gráfico do rendimento versus número de ciclos para as amostras de Cu-Al-Mn submetidas aos tratamentos térmicos: BT25, BT100 e TAr.

CONCLUSÕES

A liga Cu-10%Al-8,4%Mn apresentou o efeito memória de forma que foi caracterizado através da microscopia ótica, resistividade elétrica e ensaio de flexão. As temperaturas de transformação de fase foram determinadas para a amostra sem carga (resistividade elétrica) e com carga (ensaio de flexão). Ficou evidenciado que ocorre uma mudança das temperaturas devido à aplicação de carga externa. As amostras submetidas à ciclagem térmica apresentaram mudanças nas temperaturas críticas. Estas variações foram devido ao bloqueio ou a estabilização das placas de martensita. A amostra Cu-Al-Mn com tratamento térmico BT100 apresentou melhor rendimento que as amostras submetidas aos tratamentos BT25 e TAr, pois o tratamento possibilitou melhor eliminação das lacunas de têmpera devido a permanência do material na fase austenítica, além de melhor ordenamento conFiguracional das fases.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao projeto PADCT – CNPq – 2004, pelo apoio recebido para realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 OTSUKA, K., SAKAMOTO, H., SHIMIZU, K., 1979. “Successive stress induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys”, *Acta Metallurgica*, Vol. 27, pp. 584-601.
- 2 PETTY, E.R. – “Martensitic fundamentals and technology”- London: Longman Group, 1970, capítulo 2, p.11- 26.
- 3 VAN HUMBEECK, J., CHANDRASEKARAN, DELAEY, L., 1989 – The influence of post quenched ageing in the beta-phase on the transformation characteristics and the physical and mechanical properties of martensite in a Cu-Al-Ni shape memory alloys – *ISIJ International*, vol. 29, p. 388-394.
- 4 MANTEL M.; RAPACIOLI R.; GUENIN G. Etude des cinétiques de vieillissement en martensite de l’alliage Cu-Zn-Al Relation avec la transformation martensitique inverse, *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, INSA de Lyon, Villeurbanne, France, pp. 97 – 104, 1988.
- 5 AHLERS M. Martensite and equilibrium phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys, *Progress in Materials Science*, vol. 30, pp 135-186, 1986.
- 6 GONZALEZ, C.H. Étude des Comportements Electro-thermomécaniques et de la Stabilization Martensitique D’alliages Monocristallins à Mémoire de Forme Base Cuivre. :Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villerbonne, France, 2002, p.20 – 24, 40 – 141(Doutorado – INSA Lyon).
- 7 BENCHIHEUB M. ; BELKAHLA S. ; GUENIN, G.“Etude de la stabilisation sous contrainte d’un alliage ternaire à mémoire de forme type Cu-Zn-Al”, *La Revue de Métallurgie*, Décembre 2000, pp. 1471-1479, 2000.
- 8 KAINUMA R.; SATOH N.; LIU X. J.; OHNUMA L.; ISHIDA K. Phase equilibrium and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of Cu-Al-Mn system, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.266, pp 191-200, 1998.