

ALTERAÇÕES NA ESTRUTURA DA LIGA POLICRISTALINA Cu-13,7%Al-4%Ni APÓS CICLAGEM TÉRMICA INCOMPLETA¹

Elaine Cristina Pereira²

Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova³

Anatoliy Nikolaevich Matlakhov³

Rúben J. Sánchez Rodríguez⁴

Carlos José de Araújo⁵

Resumo

No presente trabalho foi estudada uma liga policristalina com composição nominal Cu-13,7%Al-4%Ni (%peso), produzida através da técnica de fusão a plasma seguida de moldagem por injeção. A liga foi submetida a múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento, num intervalo que inclui apenas as temperaturas críticas de Transformação Martensítica Reversível (TMR) direta. Neste estudo, maior atenção foi dada às possíveis alterações na estrutura da liga com o acúmulo de tratamento termo-cíclico incompleto (TTCI), livre de tensões aplicadas. Na caracterização da liga foram envolvidas as análises por difração de raios-X, microscopia ótica, calorimetria diferencial de varredura e microdureza Vickers. As análises mostraram que as alterações na estrutura da liga após TTCI modificam o aspecto morfológico, a microdureza, a amplitude da histerese térmica e a participação das fases constituintes, induzindo a transformação martensítica $\gamma_1 \rightarrow \beta'_1$.

Palavras-chave: Liga policristalina Cu-Al-Ni; Tratamento termo-cíclico incompleto; Análise de Estrutura; Transformação martensítica reversível.

ALTERATIONS IN THE STRUCTURE OF THE POLYCRYSTALLINE Cu-13,7Al-4Ni ALLOY AFTER INCOMPLETE THERMAL CYCLING

Abstract

In the present work a polycrystalline Cu-13.7%Al-4%Ni alloy, produced by plasma melting and injection molding, was investigated. The samples were submitted to incomplete thermo-cycling treatment (ITCT) in interval that covers the critical temperatures associated with direct reversible martensitic transformations (RMT). In the study, more attention was paid to the structural changes of the alloy after incomplete TCT. X-ray diffraction, optical microscopy, differential scanning calorimetric analyses and microhardness Vickers were used to characterize the alloy. Analyses showed that changes in the structure of the alloy after ITCT they modify morphologic aspect, microhardness, thermal hysteresis and the participation of the constituent phases, promoting the martensitic transformation $\gamma_1 \rightarrow \beta'_1$.

Key words: Cu-Al-Ni polycrystalline alloy; incomplete thermo-cycling treatment; structural analyze; reversible martensitic transformation.

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

² Doutoranda do LAMAV/CCT/UENF, elainecp@uenf.br. 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).

³ Eng.º Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Professor Associado, LAMAV/CCT/UENF, lioudmila@uenf.br; anatoli@uenf.br

⁴ Eng.º Químico, M.Sc., Ph.D., Professor Associado, LAMAV/CCT/UENF

⁵ Eng.º Mecânico, M.Sc., Ph.D., Professor Associado, LaMMEA/UFCG, carlos@dem.ufcg.edu.br

1 INTRODUÇÃO

As ligas metálicas à base de Cu-Al-Ni, que exibem o Efeito de Memória de Forma (EMF), despertam grande interesse de estudo por se apresentarem como uma alternativa vantajosa sobre as ligas Ti-Ni, Cu-Zn e Cu-Zn-Al, para aplicações industriais. As vantagens estão em termos de condutividades térmica e elétrica, além de um menor custo, em relação às ligas Ti-Ni e, nas propriedades termoelásticas mais atrativas, se comparadas às ligas Cu-Zn e Cu-Zn-Al.⁽¹⁻⁴⁾

É conhecido que as ligas monocristalinas apresentam melhores características de EMF, quando comparadas às ligas policristalinas. Naturalmente, as ligas policristalinas Cu-Al-Ni tem sido tradicionalmente rejeitadas para aplicações práticas devido à sua extrema fragilidade. Com o objetivo de melhorar a ductilidade destas ligas, vários métodos de elaboração têm sido desenvolvidos. Dentre estes métodos, a técnica de fusão a plasma tem sido explorada como uma alternativa para sua produção.^(5,6)

Para realizar o EMF em regime repetitivo, estas ligas requerem múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento, num intervalo de temperatura que abrange as temperaturas críticas de TMR. Uma das limitações para a aplicação prática das ligas com EMF é a alteração no seu comportamento após múltiplos ciclos térmicos. É conhecido que o TTC promove mudanças na estrutura e composição de fase da liga, bem como modifica suas propriedades físicas e mecânicas.^(2,7,8) De fato, cada ciclo térmico pode produzir imperfeições adicionais, as quais interferem nas características das TMR e podem ser responsáveis por variações nas temperaturas críticas associadas com as TMR.^(2,7,8) Entretanto, estes aspectos não têm sido investigados após ciclos térmicos de TMR incompleta, em particular, nas ligas à base de cobre.

O objetivo principal deste trabalho é o estudo das possíveis alterações na estrutura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após Tratamento Termo-Cíclico Incompleto (TTCI), livre de tensões aplicadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga policristalina de composição nominal Cu-13,7%Al-4%Ni (% peso), foi desenvolvida no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) através da técnica de fusão a plasma seguida de moldagem por injeção.⁽⁶⁾ O lingote da liga produzida foi avaliado neste trabalho em seu estado bruto de fabricação, sem nenhum tratamento térmico.

As temperaturas críticas, A_s , A_f e M_s , M_f , associadas a TMR da liga no seu estado bruto de fusão, foram determinadas pelo método das tangentes [2,5,6], através do comportamento térmico da resistência elétrica de uma amostra de lâmina, utilizando uma técnica especial desenvolvida no LaMMEA/UFCG. Para a amostra da liga estudada utilizou-se uma corrente elétrica de 1,3 A que proporciona uma queda de tensão de 0,669 mV a temperatura ambiente.

Os corpos de prova foram cortados em uma cortadeira metalográfica de precisão MINITOM, lixados e polidos com pastas de diamante de 1 μm e 3 μm , sem ataque químico. A liga foi submetida ao aquecimento até +100°C (acima de M_s) e resfriamento até -15°C (até completo estado martensítico), realizando deste modo, TMR direta (resfriamento) de modo completo e TMR reversa (aquecimento) de modo

incompleto, acumulando assim, 100 ciclos, 200 ciclos, 300 ciclos, 400 ciclos e 500 ciclos de TTCl.

A identificação da composição de fase da liga foi realizada através da análise de difração de raios-X com radiação Cu-K α no difratômetro DRON-3M, para a faixa 2 θ entre 25° e 90°, com um passo de varredura de 0,03° por 3s de acumulação, em temperatura ambiente de laboratório. A análise semiquantitativa das fases cristalinas presentes foi realizada através dos difratogramas obtidos, via uso do programa *Origin*, calculando-se a integral dos picos, o que corresponde à área referente às fases.

A caracterização metalográfica da liga foi realizada através do microscópio ótico OLYMPUS. O aspecto morfológico e a estrutura final da liga foram caracterizados a temperatura ambiente (TA), finalizando o TTCl desde -15° C até TA, e desde 100°C até a TA.

A análise por calorimetria diferencial de varredura foi executada através de um equipamento da TA-INSTRUMENTS, modelo DSC-2010, na faixa de temperatura entre -50 e +150° C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte e resfriamento utilizando o módulo LNCA, contendo nitrogênio líquido. Foram determinadas as temperaturas críticas de TMR onde o fluxo de calor atinge o máximo (A_p e M_p), além dos valores de amplitude da histerese térmica, adotado como a diferença entre estas duas temperaturas ($\Delta T = A_p - M_p$). Os ensaios de microdureza foram executados com o auxílio do microdurômetro HMV-2 da Shimadzu.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1(a) mostra a curva característica da resistência elétrica em função da temperatura para a liga no seu estado bruto de fusão. As temperaturas críticas foram determinadas como sendo $M_f = 83^\circ\text{C}$, $M_s = 97^\circ\text{C}$, $A_s = 102^\circ\text{C}$ e $A_f = 113^\circ\text{C}$.

Conforme indica a Figura 1(b), a liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni no estado como recebido apresenta três fases metaestáveis: a fase de alta temperatura β_1 , ordenada do tipo BiF $_3$,⁽⁹⁾ a fase martensítica γ_1 , ordenada do tipo Cu $_3$ Ti,⁽¹⁰⁾ e a fase martensítica β'_1 , ordenada do tipo AlCu $_3$.⁽¹¹⁾ Observa-se que na temperatura ambiente, na qual foi realizada a análise difratométrica, a liga apresenta o estado completamente martensítico, o que foi caracterizado pela grande participação das fases martensíticas γ_1 e β'_1 .

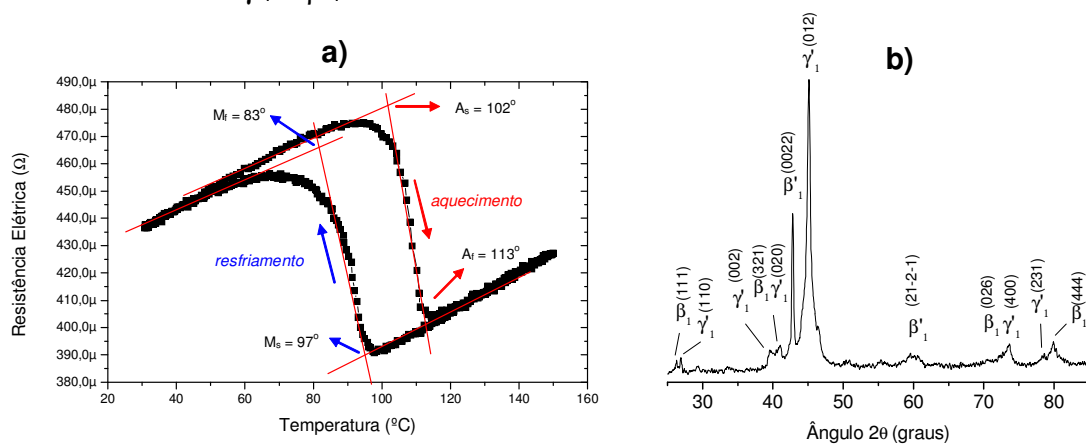


Figura 1 - Características da liga Cu-13,7Al-4Ni. a) medição das temperaturas de transformação por variação de resistência elétrica; b) difratograma da liga no estado como recebido.

A fase martensítica γ'_1 apresenta um reflexo intenso, $(012)_{\gamma'_1}$ e os demais reflexos com baixas intensidades $(110)_{\gamma'_1}$, $(002)_{\gamma'_1}$, $(231)_{\gamma'_1}$. A fase martensítica β'_1 apresenta um reflexo com intensidade média $(0022)_{\beta'_1}$ e outro com baixa intensidade $(21-2-1)_{\beta'_1}$. A fase β_1 apresenta reflexos com baixas intensidades, $(111)_{\beta_1}$ e $(444)_{\beta_1}$. Nas posições angulares de aproximadamente $41,2^\circ$ e $73,5^\circ$, observam-se picos de difração, com baixas intensidades, pertencentes a um estágio intermediário entre a fase de alta temperatura β_1 e a fase martensítica γ'_1 , denominada neste trabalho como reflexos com planos de coerência do tipo, $(321)_{\beta_1}|| (020)_{\gamma'_1}$ e $(026)_{\beta_1}|| (400)_{\gamma'_1}$. Embora a temperatura de análise difratométrica situa-se no estado martensítico da liga, abaixo de M_f , pequena quantidade de fase β_1 residual e um estágio intermediário $\beta_1|\gamma'_1$ pode ser está presente na composição de fase da liga, devido a técnica de sua produção.

A Figura 2(a) apresenta o aspecto morfológico da liga Cu-13,7Al-4Ni no estado como recebido, em seção transversal. Observa-se uma microestrutura heterogênea composta por grãos equiaxiais, na região central, e alongados, na região periférica da amostra. A Figura 2(b) apresenta a morfologia dos grãos presentes na região central. No interior dos grãos da região periférica, é evidente a presença de plaquetas de martensita, conforme se observa na Figura 2(c).

A análise da morfologia foi realizada se apoiando na literatura.^(1,2) Foram observadas duas morfologias distintas, a saber, agulhas finas, características para a fase β'_1 , e lamelas cruzadas em forma de V, características para a fase γ'_1 . O resultado foi confirmado pela análise difratométrica (Figura 1b).

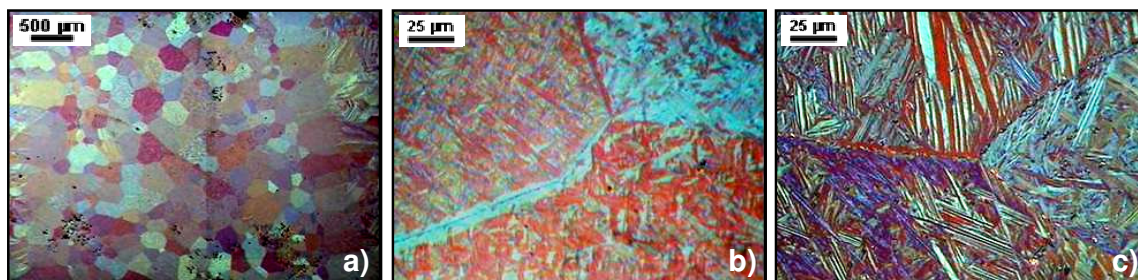


Figura 2 - Aspectos morfológicos da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni no estado como recebido: a) aumento de 25x; b-c) aumento de 400x.

A Figura 3(a) apresenta a composição de fase da liga após TTC, finalizando o tratamento TTCl desde -15°C até a TA. Após TTCl de 100 ciclos, o difratograma revela a presença principal das fases martensíticas γ'_1 e β'_1 . Observa-se uma reorientação da fase γ'_1 , $(211)_{\gamma'_1}$, quando comparado ao estado inicial mostrado na Figura 1(b). Com o acúmulo de TTCl de 200 ciclos observa-se o desenvolvimento de outros planos cristalinos, como, $(012)_{\gamma'_1}$, $(20-10)_{\beta'_1}$, que pode ser atribuído a uma reorientação das variantes martensíticas. Neste difratograma, o reflexo da fase β'_1 se apresenta com maior intensidade.

Após TTCl de 300 ciclos, o difratograma revela a participação principal das fases martensíticas, através dos reflexos $(020)_{\gamma'_1}$, $(012)_{\gamma'_1}$, $(211)_{\gamma'_1}$ e $(0022)_{\beta'_1}$, $(20-10)_{\beta'_1}$, com intensidades médias, além do plano de coerência do tipo $(321)_{\beta_1}|| (020)_{\gamma'_1}$. Com o acúmulo de 400 ciclos o difratograma é composto por reflexos de maiores intensidades $(0022)_{\beta'_1}$, $(20-10)_{\beta'_1}$ e com menores intensidades $(211)_{\gamma'_1}$, $(020)_{\gamma'_1}$, $(012)_{\gamma'_1}$. Além destes, existem outros reflexos que se revelam com baixas intensidades. Após 500 ciclos de TTCl a fase que se destaca ainda é a martensítica

β'_1 . Além dos reflexos mencionados, observa-se o reflexo $(20-2-4)_{\beta'_1}$. Em relação a presença da fase de alta temperatura não observa-se alterações consideráveis.

As alterações estruturais acumuladas na liga Cu-13,7Al-4Ni durante TTCl, finalizando os ensaios desde 100°C até TA, também foram avaliadas, conforme apresentado na Figura 3(b). Observa-se variação na composição de fase da liga assim como no tratamento finalizado desde -15°C até TA, entretanto, nota-se que desde o TTCl de 100 ciclos a fase martensítica β'_1 possui reflexo de maior intensidade.

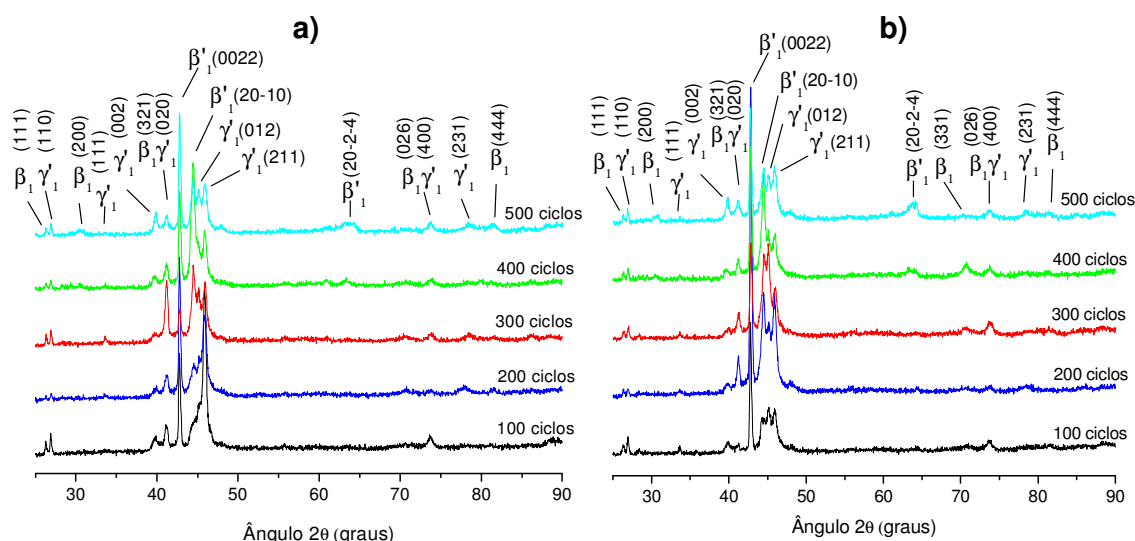


Figura 3 - Difratogramas da liga Cu-13,7Al-4Ni após TTCl: a) finalizando o TTCl desde -15°C até TA; b) finalizando o TTCl desde 100°C até TA.

De acordo com a análise semiquantitativa das fases presentes na liga, verifica-se em aspecto geral que, tanto o TTCl finalizado desde -15°C até TA, Figura 4(a), quanto desde 100°C até TA, Figura 4(b), apresentam comportamentos similares. Com o aumento dos ciclos de TMR incompleta, a porcentagem relativa da fase martensítica γ'_1 diminui, aumentando a presença da fase martensítica β'_1 , que induz a transformação $\gamma'_1 \rightarrow \beta'_1$. Os resultados obtidos possuem ótima concordância com o que é observado na literatura [2], que indica que o acúmulo de imperfeições na estrutura, devido às tensões internas introduzidas durante o TTCl, pode promover a transformação da martensita γ'_1 para a martensita β'_1 . Existe uma relação inversa entre a fase β'_1 e os planos de coerência do tipo $\beta_1|\gamma'_1$. Com o aumento da quantidade relativa de β'_1 verifica-se a diminuição da quantidade relativa de $\beta_1|\gamma'_1$, e vice-versa, o que comprova que este estágio intermediário $\beta_1|\gamma'_1$ pode se transformar para a fase β'_1 .

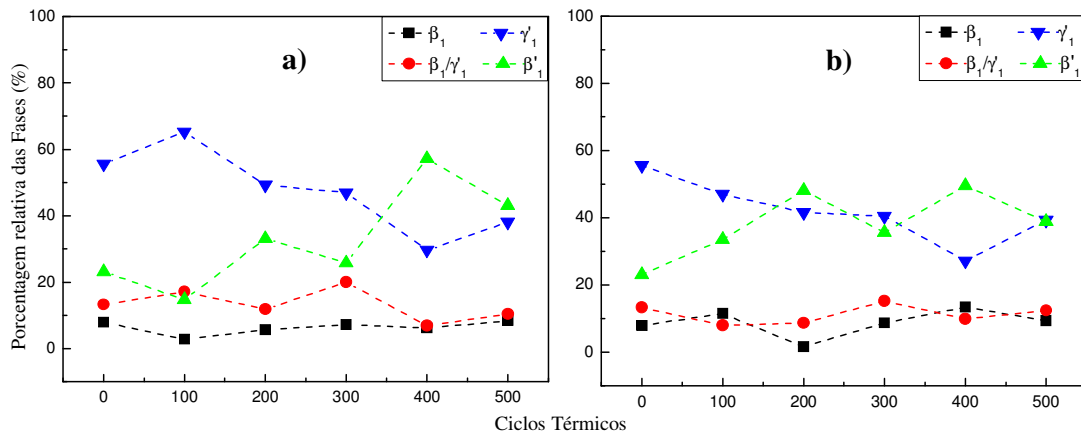


Figura 4 - Análise semiquantitativa das fases em função dos ciclos de TTCT: a) TTCT finalizado desde -15°C até TA; b) TTCT finalizado desde 100°C até TA.

Os aspectos morfológicos da liga Cu-13,7Al-4Ni após TTCT incompleto estão apresentados nas Figuras 5 e 6. Não se verifica alterações consideráveis em relação à finalização do tratamento, desde -15°C até TA ou desde 100°C até TA. A microestrutura de maneira geral não apresenta modificações quando comparada ao estado como recebido, mostrado na Figura 2. Entretanto, com o acúmulo dos ciclos de TMR incompleta observam-se características bem particulares. Em todas as microestruturas foi possível caracterizar a presença das duas fases martensíticas. A martensita γ'_1 com as lamelas em forma de V e martensita β'_1 por finas agulhas.^(1,2)

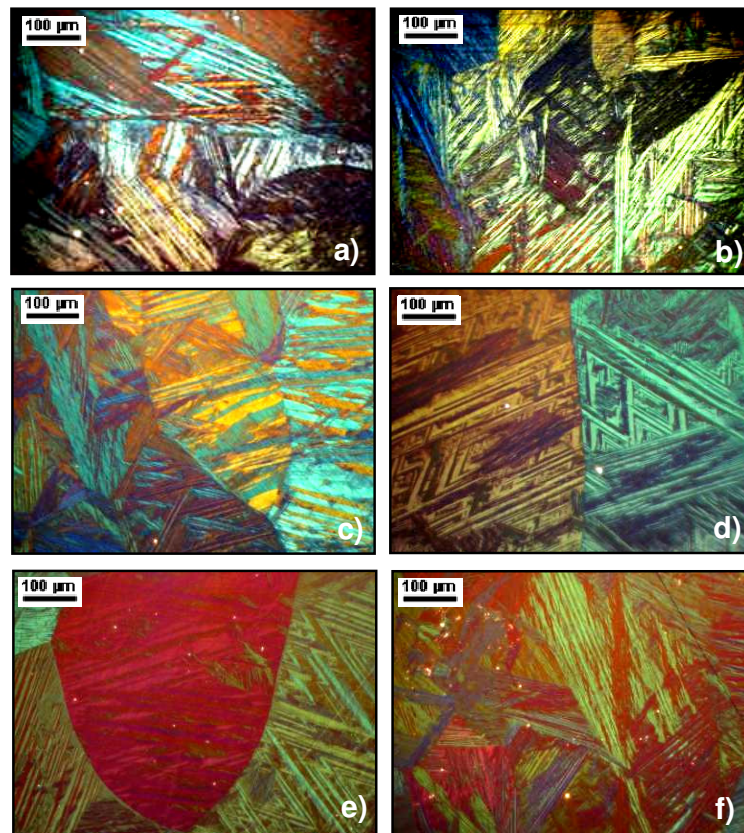


Figura 5 - Aspectos morfológicos da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni após 100 (a-c), 200 (d-f) e 300 (g-i) ciclos de TTCT. Aumento de 200x.

Com o acúmulo de 100 ciclos de TTCl (Figura 5(a,b)), observa-se que, apesar das lamelas estarem orientadas aleatoriamente no interior dos grãos, pode existir uma certa continuidade no desenvolvimento das plaquetas martensíticas. Após TTCl de 200 ciclos, Figura 5(c,d) maiores características da martensita γ_1 confirmam os resultados de raios-x, devido a vários planos cristalinos pertencentes a esta fase.

Com acúmulo de 300 ciclos (Figura 5(e,f)), observa-se que cada grão possui uma estrutura bem definida como características das martensitas. Após TTCl de 400 e 500 ciclos (Figura 6(a-d)), como observado nos difratogramas, existe maior predominância e maiores características da martensita β'_1 .

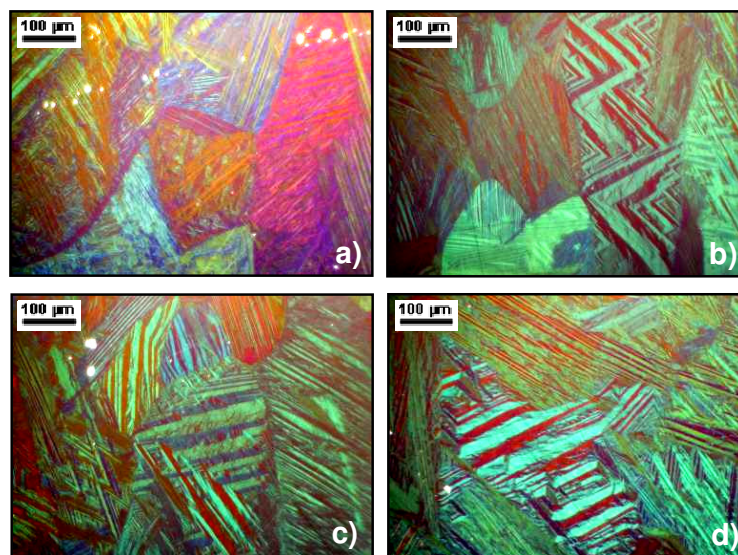


Figura 6 - Aspectos morfológicos da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni após 400 (a-b) e 500 (c-d) ciclos de TTCl. Aumento de 200x.

Observa-se que o aumento de TTCl aplicado não afetou significamente as temperaturas críticas de TMR da liga Cu-13,7Al-4Ni, conforme apresentado na Figura 7. Embora o tratamento realizado não atinja as temperaturas críticas de TMR reversa, verifica-se um pequeno incremento da temperatura crítica A_p , e um pequeno decréscimo da temperatura crítica de TMR direta (M_p), o que proporciona um ligeiro aumento na grandeza da histerese térmica (ΔT), de 18,6°C, no estado inicial, até 27,6°C, após TTCl de 200 ciclos, e um ligeiro decréscimo até 25 °C, após 500 ciclos.

Com o tratamento finalizado desde 100°C até TA foi observado (Figuras 3(b) e 4(b)), uma maior da predominância da fase martensítica β'_1 , desde 100 ciclos térmicos. Analisando a fase β'_1 como um estágio intermediário durante TMR desta liga, $\gamma_1 \leftrightarrow \beta'_1 \leftrightarrow \beta_1$, esta fase se aproxima mais da fase de alta temperatura. Conforme já avaliado por pesquisadores,^(2,8) as modificações na composição de fase das ligas estão relacionadas com as alterações nas temperaturas críticas de TMR. A maior quantidade relativa da fase martensítica β'_1 , com o acúmulo de TTCl, correlaciona a pequena ampliação na grandeza da histerese térmica da liga investigada, conforme observado na Figura 7.

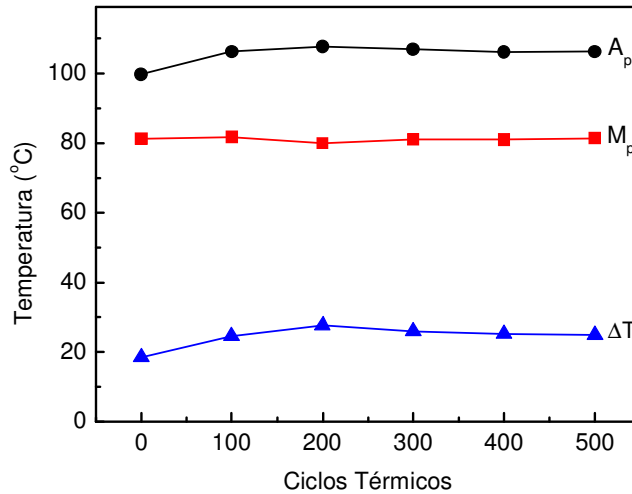


Figura 7 - Temperaturas críticas de TMR, obtidas por DSC, onde o fluxo de calor é máximo, em função do TTCl aplicado na liga Cu-13,7Al-4Ni. (M_p) durante resfriamento, (A_p) durante aquecimento e (ΔT) histerese térmica.

A Figura 8 apresenta os valores médios de microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni em função do TTCI incompleto aplicado.

A liga apresenta, no estado como recebido, um valor de microdureza de $293,7 \pm 6,8$ kgf/mm², resultado comparável a outros trabalhos onde se avaliaram ligas Cu-Al-Ni com composição similar.^(5,6) Com o TTCl observa-se um aumento gradual nos valores de microdureza, até $343 \pm 6,9$ kgf/mm², após 300 ciclos térmicos. Este comportamento é típico para o estado mais deformado, devido ao acúmulo de imperfeições que podem dificultar o desenvolvimento da transformação. Entretanto, com o posterior acúmulo dos ciclos de TTCl os valores de microdureza tendem a diminuição, reduzindo até $316,8 \pm 7,4$ kgf/mm², isto devido ao provável desenvolvimento de um estágio intermediário, que propicia a estabilidade da fase martensítica β₁.

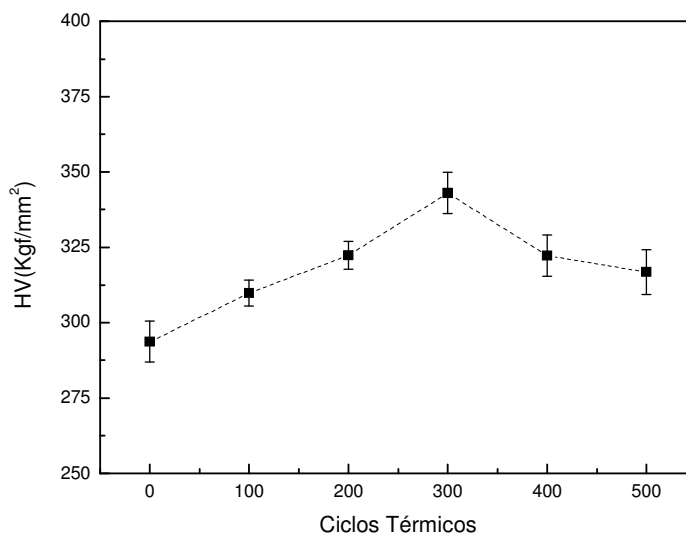


Figura 8 - Microdureza Vickers da liga policristalina Cu-13,7Al-4Ni em função do TTCl.

4 CONCLUSÕES

1. A estrutura da liga Cu-13,7%Al-4%Ni apresenta a transformação martensítica $\gamma_1 \rightarrow \beta'_1$ induzida durante o tratamento termo-cíclico incompleto, o que correlaciona uma pequena ampliação na amplitude da histerese térmica (ΔT), de 18,6 °C, no estado inicial, até 25 °C, após 500 ciclos.

2. O aspecto morfológico da liga Cu-13,7%Al-4%Ni revela características microscópicas das fases presentes. A reorientação das lamelas martensíticas e microestruturas bem particulares são observadas com o aumento dos ciclos de transformação incompleta aplicados.

3. As mudanças ocorridas na estrutura da liga durante tratamento termo-cíclico incompleto de 300 ciclos aumentam os valores de microdureza Vickers, de $293,7 \pm 6,8$ kgf/mm², no estado como recebido, até $343 \pm 6,9$ kgf/mm², após 300 ciclos, o que é típico para o estado mais deformado. Acima de 300 ciclos estes valores reduzem até $316,8 \pm 7,4$ kgf/mm², devido ao provável desenvolvimento de um estágio intermediário, que propicia a estabilidade da fase martensítica β'_1 .

Agradecimentos

Os pesquisadores agradecem o apoio à pesquisa concedido pela FAPERJ, CAPES e CNPq. Nossos agradecimentos especiais ao aluno Antônio Aristófanis da Cruz Gomes do LaMMEA/UFCG, pela preparação das ligas, e ao técnico Guenrikh Lubman, do IMET, Moscou, pela realização de análise de difração de raios-X.

REFERÊNCIAS

- 1 PERKINS, J. Shape Memory Effects in Alloys. Proc Int Conf on Shape Memory Effects and Applications. Toronto-Ontário, Canada. p. 70, 1975.
- 2 OTSUKA, K., WAYMAN, C.M. (Ed.). Shape Memory Materials. Cambridge University Press. Cambridge. 285 p., 2000.
- 3 MARTYNOV, V., BOKAIE, M.D., JOHNSON, A.D., GRAY G.R. Superelastic and Shape Memory Single Crystal CuAlNi: Fabrication and Applications. Proc Int Conf on Shape Memory and Superelastic Technologies. California, USA, May 7-11, 2006.
- 4 NIKOLAEV, V., PULNEV, S., PRIADKO, A., VAHHI, I., BHATTACHARYYA, A. Actuators and Drives Based on CuAlNi Shape Memory Single Crystals. Proc Int. Conf on Shape Memory and Superelastic Technologies. California, USA, May 7-11, 2006.
- 5 SILVA, M.M; SILVA, N.J.; SANTOS, M.A.; ARAÚJO, C.J. Propriedades físicas e mecânicas de uma liga Cu-Al-Ni com memória de forma. In: 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. CD-ROOM. p. 2942-2950, 2006.
- 6 GOMES, A.A.C., REIS, R.P.B., SILVA, N.J., ARAÚJO, C.J. Caracterização de Ligas com Memória de Forma Fabricadas por Fusão a Plasma e Moldagem por Injeção. In: 63º Congresso Anual da ABM. Santos, SP, Brasil. CD-ROOM. p. 2680-2689, 2008.
- 7 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.
- 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, n. 514-516, p. 692-696, 2006.
- 9 FRISKE, H., ANORG, Z. JCPDS 11-0010. Allg. Chem. 258-198, 1949.
- 10 KARSSON, J. JCPDS 07-0108. Inst. Met. 79, n. 391, 1951.
- 11 WARLIMONT, H., WILKENS, Z. JCPDS 28-0005. Metallkd. 55-382, 1964.