



# CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA LIGA POLICRISTALINA Cu-13,8%Al-4,0%Ni OBTIDA PELO PROCESSO DE FUSÃO À PLASMA<sup>1</sup>

Fábio de Oliveira Braga<sup>2</sup>

Anatoliy Nikolaevich Matlakhov<sup>3</sup>

Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova<sup>4</sup>

Carlos José de Araújo<sup>5</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho consiste na caracterização estrutural da liga policristalina Cu-13,8%Al-4,0%Ni (% em peso, composição nominal) obtida pelo processo de fusão à plasma. Foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microanálise (EDS), incluindo o mapeamento em raios X característicos, microscopia de força atômica, difração de raios X e análise por calorimetria exploratória diferencial. Foi medida a densidade, microdureza e resistividade elétrica da liga. Mostrou-se a estrutura martensítica da liga composta por lamelas paralelas e cruzadas em V com diferentes orientações no interior dos grãos e constituída por fases martensíticas e de alta temperatura. Os grãos da liga apresentaram uma grande dispersão de seus tamanhos em torno da média 110µm. A microdureza e resistividade foram determinadas como 320kgf/mm<sup>2</sup> e 11,61µΩcm, respectivamente. No primeiro ciclo de aquecimento, as transformações martensíticas reversíveis ocorridas mostraram histerese térmica.

**Palavras-chave:** Liga policristalina Cu-Al-Ni; Estrutura; Transformações martensíticas; Propriedades.

## STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE Cu-13,8%Al-4,0%Ni POLYCRYSTALLINE ALLOY OBTAINED BY THE PLASMA MELTING PROCESS

### Abstract

The aim of this work is the structural characterization of the polycrystalline alloy Cu-13,8%Al-4,0%Ni (% weight, nominal composition), obtained by the plasma melting process. The characterization was done using the techniques of optical microscopy, scanning electronic microscopy, microanalysis (EDS), including the X ray mapping, atomic force microscopy, X ray diffraction and differential scanning calorimetry analysis. Density, microhardness and electrical resistivity were measured. The results showed the alloy's martensitic structure, composed of parallel and cross in V lamellas, with different orientation within the grains and composed of the martensitic and parent phases. The grains of the alloy showed a big dispersion of its sizes surrounding the average 110µm. The microhardness and resistivity were determined as 320kgf/mm<sup>2</sup> and 11,61µΩcm, respectively. In the first heating cycle, the occurred reversible martensitic transformation showed thermal hysteresis.

**Key words:** Cu-Al-Ni polycrystalline alloy, Structure, Martensitic transformations, Properties.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando em Eng. Metalúrgica e de Materiais, LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000, Pq. Califórnia, Campos dos Goytacazes, RJ, CEP: 28015-620, fabio\_obraga@yahoo.com.br.

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

<sup>4</sup> Eng.ª Metalúrgica M.Sc, Ph.D., Professora Associada, LAMAV/CCT/UENF, lioudmila@uenf.br.

<sup>5</sup> Prof. Doutor, Depto. Eng. Mecânica UFCG, Campina Grande, PB, carlos@dem.ufcg.edu.br.

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas metálicas do sistema Cu-Al-Ni fazem parte de um grupo de materiais especiais que podem exibir o efeito de memória de forma (EMF), devido às transformações martensíticas reversíveis (TMR) ocorridas em sua estrutura. Deste modo, ainda que a liga sofra uma deformação aparentemente plástica (pseudoplástica) na fase de baixa temperatura, recupera sua forma original no aquecimento acima de uma temperatura crítica, chamada de temperatura de transformação reversa.<sup>(1,2)</sup> A transformação martensítica (TM) é uma transformação de fase sem difusão, na qual os átomos movem-se cooperativamente, por um mecanismo de deslizamento ou maclagem. Para que o EMF aconteça de forma reversível, a liga requer múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento num intervalo de temperatura que envolve as temperaturas críticas de TMR.<sup>(3,4)</sup>

As ligas do sistema Cu-Al-Ni com EMF vêm sendo desenvolvidas devido ao seu baixo custo, alta condutividade elétrica e térmica e boa conformabilidade.<sup>(1,4)</sup> Entretanto, as ligas policristalinas apresentam algumas desvantagens como pequena deformação reversível (~4%) e fragilidade. Vários métodos têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar a ductilidade destas ligas, entre eles, a técnica de fusão à plasma como alternativa para a sua produção.<sup>(5-7)</sup>

O objetivo geral deste trabalho é estudar e caracterizar a estrutura de uma liga policristalina Cu-Al-Ni no estado inicial, antes da aplicação do tratamento térmico.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho, estudou-se a liga policristalina de composição nominal 82,2%Cu-13,8%Al-4,0%Ni (%peso), produzida no Laboratório Multidisciplinar de Estruturas Ativas (LaMMEA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), através da técnica de fusão à plasma seguida de moldagem por injeção, e fornecida na forma de uma barra com dimensões 25x25x5mm (Figura 1).

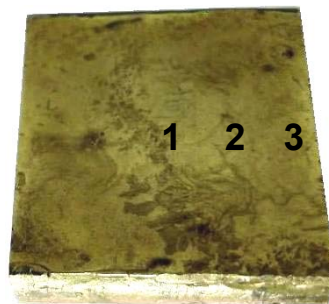


Figura 1. Aspecto geral da liga policristalina fornecida.

A preparação metalográfica da liga, para observações estruturais, foi feita de maneira convencional por lixamento, polimento e ataque ( $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ).

A caracterização da liga foi feita através das técnicas de microscopia ótica (*Olympus BX41M* e *Neophot 32*), microscopia eletrônica de varredura e microanálise (*Shimadzu SSX-550*), microscopia de força atômica (*Nanoscope 3D*), difração de raios X (*Shimadzu XRD-7000*) e calorimetria exploratória diferencial (*Perkin Elmer DSC-2*).

A densidade aparente da liga foi medida pelo método da pesagem hidrostática em água destilada e calculada por:

$$\rho_a = \frac{G_{ar}(\rho_{ag} - \rho_{ar})}{G_{ar} - G_{ag}} + \rho_{ar}$$

$G_{ar}$  e  $G_{ag}$  - peso da liga no ar e na água;  $\rho_{ar}$  e  $\rho_{ag}$  - densidade do ar e da água.

A densidade teórica da liga foi estimada de acordo com a sua composição química nominal fornecida pelo fabricante por:

$$\rho_t = \sum_{i=1}^k \rho_i C_i$$

$\rho_i$  e  $C_i$  - densidade e fração de massa dos elementos químicos na liga.

A microdureza Vickers da liga foi medida através do microdurômetro *MHP-100*, acoplado ao microscópio *Neophot 32*, e calculada por:

$$HV = \frac{1854 \times P}{d^2}$$

$P$  - carga aplicada;  $d$  - diagonal da impressão.

A resistividade elétrica da liga foi medida pelo método de quatro terminais,<sup>(8)</sup> utilizando uma fonte de tensão contínua (*Tectronix OS2520G*) e um multímetro (*Agilent 34420A*), e calculada por:

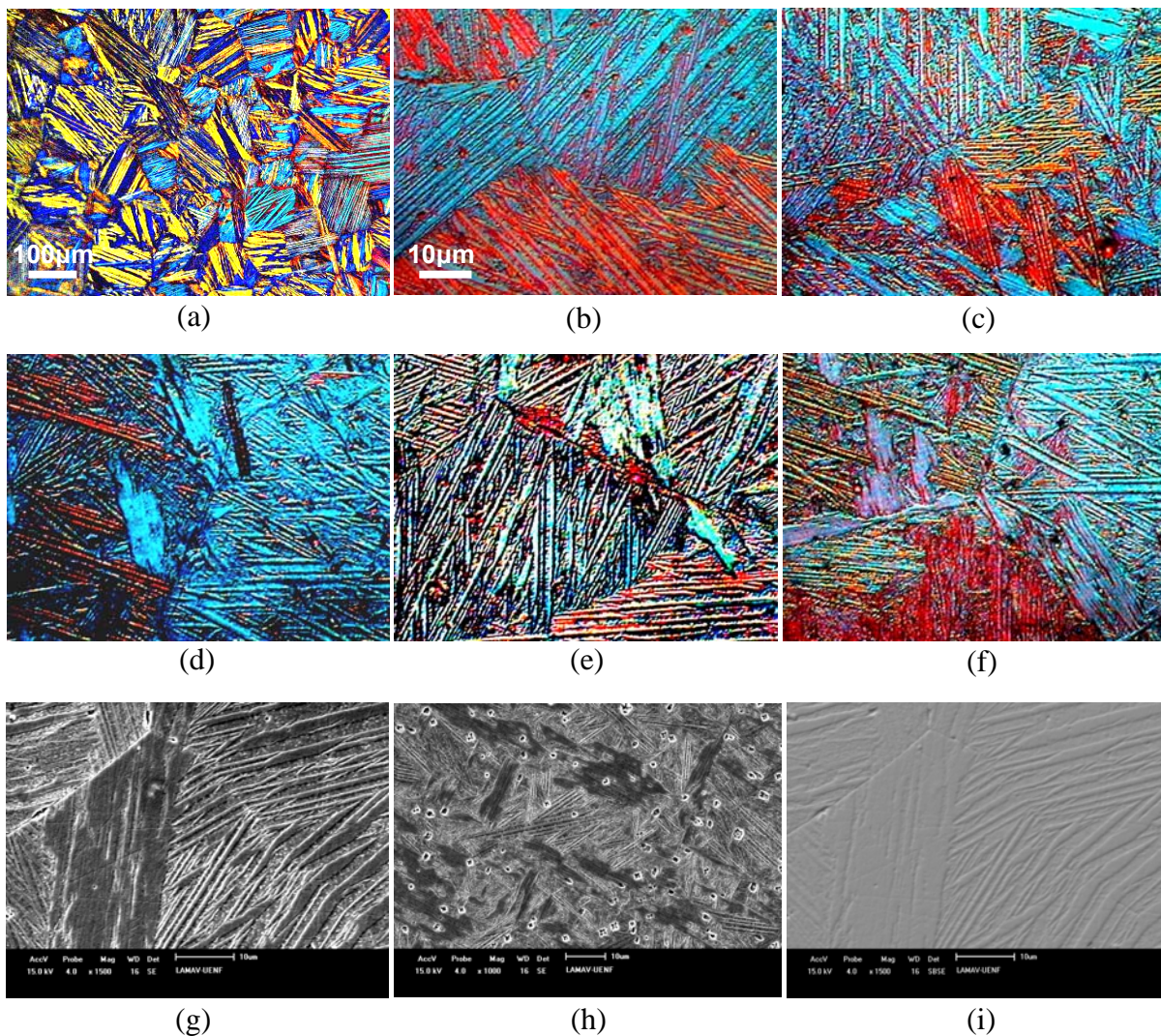
$$\rho = \frac{U}{I} 2\pi s$$

$U$  - diferença de potencial elétrico,  $I$  - intensidade de corrente;  $s$  - distância entre os eletrodos.

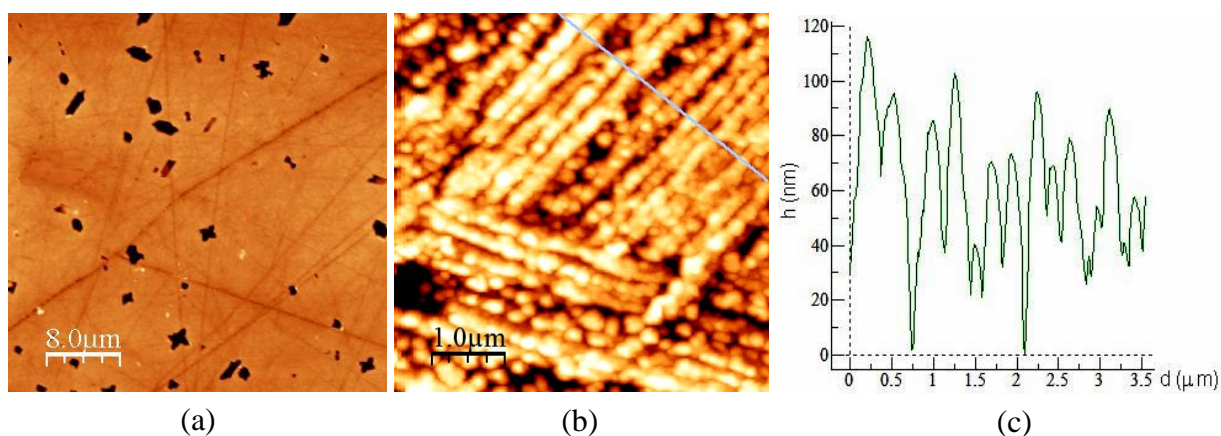
### 3 RESULTADOS

A Figura 2 mostra o aspecto microscópico da liga, sem ataque, Figura 2(a), e atacada pelo reagente (Figura 2b-f). Pode-se observar a estrutura lamelar martensítica da liga. Nas Figuras 2(e) e (f) são mostradas as imagens obtidas por MEV, revelando o contraste topográfico da liga por captação de elétrons secundários (Figura 2e), e o contraste de composição por captação de elétrons retroespalhados (Figura 2f).

A Figura 3 mostra os detalhes da microestrutura da liga atacada, visíveis ao microscópio de força atômica.



**Figura 2.** Aspecto microscópico da liga: (a) sem ataque, 100x, luz polarizada; (b-f) ataque, 1.000x, interferência diferencial; (g,h) elétrons secundários, 1.500x; (i) elétrons retroespalhados, 1.500x.



**Figura 3.** Análise da liga por microscopia de força atômica: (a) porosidade; (b) relevo martensítico; (c) perfil de rugosidade.

A microanálise em linha (Figura 4), e o mapeamento em raios-X característicos de Cu, Al e Ni (Figura 5), foram realizados para examinar a distribuição dos elementos químicos presentes na liga.

A quantificação da composição química da liga foi feita na área varrida (Figura 4), e em dois pontos indicados na Figura 6. As intensidades dos picos de emissão de raios X característicos foram corrigidas por ZAF. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

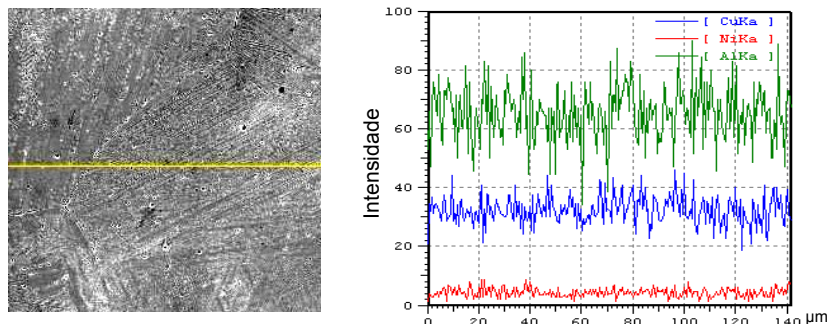


Figura 4. Microanálise por EDS em linha da liga.

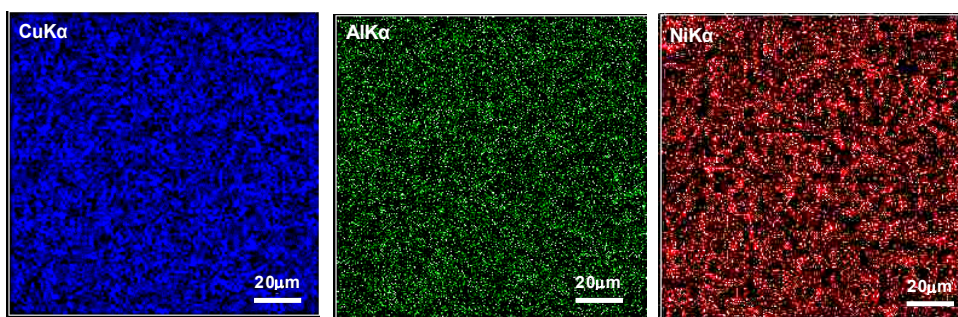


Figura 5. Mapas em raios X característicos da liga.

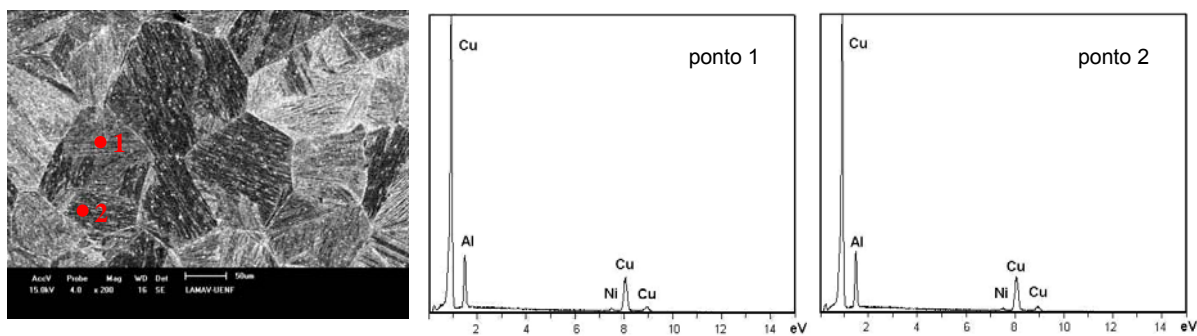
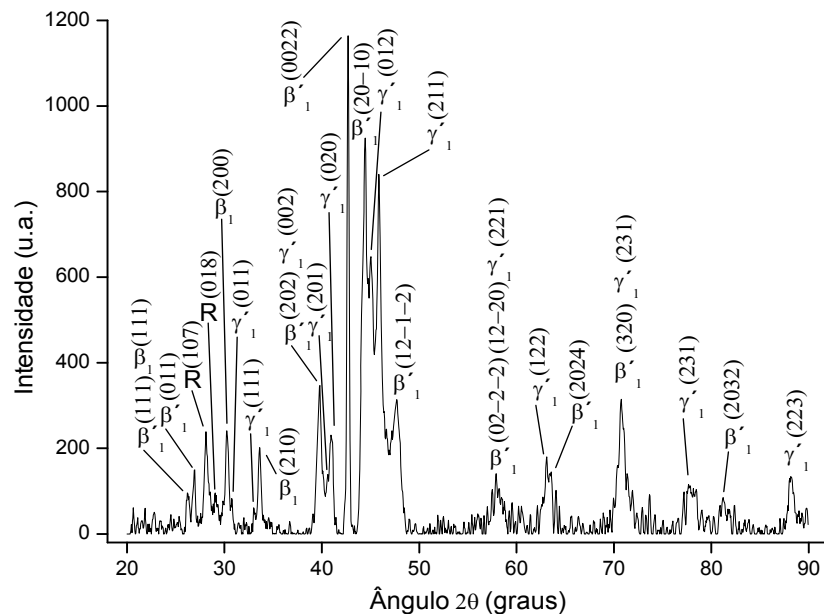


Figura 6. Espectros de emissão de raios X obtidos em dois pontos da liga.

Tabela 1. Composição química (% em peso) da liga na área varrida e em dois pontos

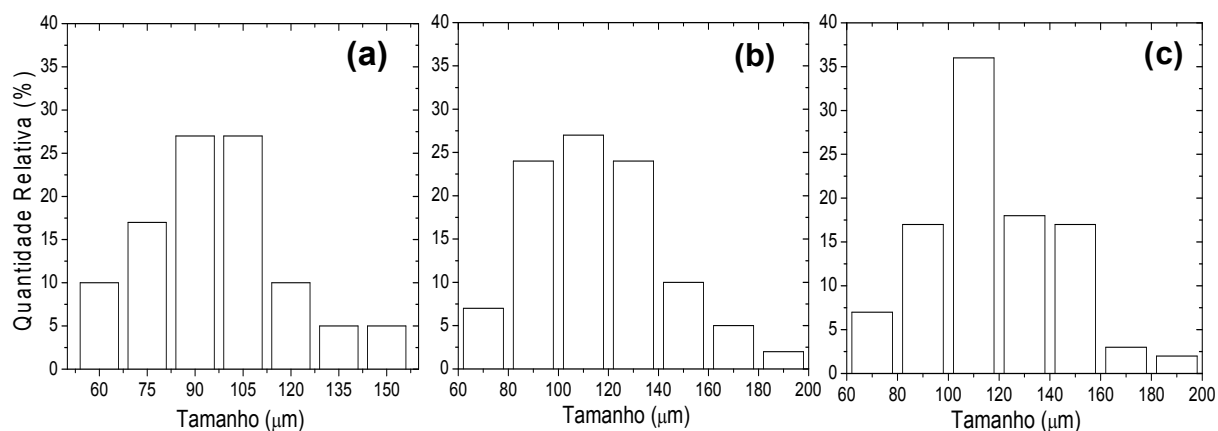
Região	Cu	Al	Ni
Área	81,95	13,40	4,65
Ponto 1	82,44	14,02	3,55
Ponto 2	82,25	14,08	3,67

A composição física da liga no seu estado inicial é ilustrada pelo difratograma apresentado na Figura 7.



**Figura 7.** Difratoograma da liga no seu estado inicial (radiação de Cu-K $\alpha$ ).

A Figura 8 mostra a distribuição dos grãos por seus tamanhos referente a três distintas regiões da liga indicadas na Figura 1. A variação de tamanhos dos grãos, o tamanho médio de grão e o desvio padrão determinados para cada região encontram-se na Tabela 2.



**Figura 8.** Distribuição dos grãos por seus tamanhos na liga: (a) região 1; (b) região 2; (c) região 3.

**Tabela 2.** Tamanho mínimo, máximo, médio e desvio padrão dos grãos em três regiões da liga ( $\mu\text{m}$ )

Região	$d_{\min}$	$d_{\max}$	$d_m$	$\sigma$
1	58	154	100	20
2	67	183	110	30
3	63	183	120	30

A Tabela 3 apresenta a densidade aparente média da liga, junto com o desvio padrão e erro absoluto, medida através da pesagem hidrostática (PH) e a densidade teórica da liga estimada a partir da sua composição química fornecida pelo fabricante (CQ).

**Tabela 3.** Densidade da liga avaliada através de dois métodos ( $\text{g/cm}^3$ )

Método	d	$\sigma$	$\varepsilon$
CQ	8,079	-	-
PH	7,151	0,017	0,033

A Tabela 4 apresenta a microdureza Vickers (HV) da liga, junto com o desvio padrão e erro absoluto, medida em três distintas regiões indicadas na Figura 1.

**Tabela 4.** Microdureza da liga ( $\text{kgf/mm}^2$ )

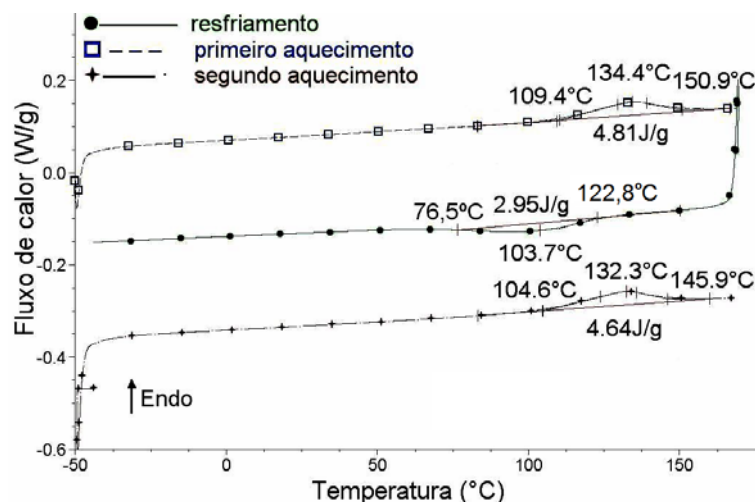
Região	HV	$\sigma$	$\varepsilon$
1	310	10	20
2	320	10	20
3	330	13	25

Os resultados da medida de resistividade da liga feita em três distintas regiões indicadas na Figura 1, junto com o desvio padrão e erro absoluto, encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 5.** Resistividade da liga ( $\mu\Omega\text{cm}$ )

Região	$\rho_i$	$\rho$	$\sigma$	$\varepsilon$
1	11,46			
2	11,68	11,61	0,13	0,25
3	11,68			

Na Figura 9 são apresentadas as curvas térmicas obtidas por calorimetria exploratória diferencial durante o aquecimento e resfriamento da liga.

**Figura 9.** Efeitos térmicos e temperaturas críticas de TMR na liga.

## 4 DISCUSSÃO

A observação microscópica da liga (Figura 2), revela a estrutura composta por grãos de tamanhos variados, com morfologia martensítica formada por lamelas superpostas e com diferentes orientações no interior dos grãos, podendo ser paralelas, cruzadas ou cruzadas em forma de V. De acordo com o perfil de rugosidade (Figura 3c), as lamelas são finas e sua espessura varia aproximadamente de 0,1  $\mu\text{m}$  até 0,3  $\mu\text{m}$ . A aplicação do método granulométrico

revela que os grãos da liga se distribuem uniformemente por seus tamanhos, como mostram os histogramas da Figura 8, que são similares em sua distribuição. Em geral, as características granulométricas e o aspecto microestrutural da liga examinada são semelhantes à liga policristalina da composição Cu-13,7%Al-4,0%Ni que foi estudada por Silva.<sup>(9)</sup> O tamanho médio de grão da liga ( $110 \pm 30\mu\text{m}$ ) encontra-se na faixa de valores de 50 a  $150\mu\text{m}$ , similar ao das ligas do sistema Cu-Al-Ni estudadas por Kneissl et al.<sup>(2)</sup> O tamanho mínimo, médio e máximo dos grãos, medidos em 3 regiões da amostra da liga, apresentam valores próximos, novamente indicando sobre a homogeneidade granulométrica da liga.

A imagem obtida por elétrons retroespalhados da liga (Figura 2i), apresenta fraco contraste de composição, indicando sobre a uniformidade das fases presentes em coeficientes de emissão de elétrons retroespalhados. O mapeamento em raios-X característicos de Cu, Al e Ni (Figura 5), revela que não há segregação dos elementos químicos presentes na liga. Da mesma forma, a microanálise em linha, Figura 4, indica sobre a homogeneidade química da liga.

A densidade estimada pela CQ ( $8,079\text{g/cm}^3$ ) representa o valor máximo que as ligas de composição nominal Cu-13,8%Al-4,0%Ni podem apresentar (Tabela 3). A densidade aparente da liga ( $7,15 \pm 0,03\text{g/cm}^3$ ) é menor por razões ligadas aos seus defeitos estruturais (poros) (Figuras 2h e 3a), sendo comparável com os valores que encontram-se na literatura.<sup>(10)</sup>

Os valores de microdureza, medidos nas três regiões distintas da liga, apresentam um pequeno desvio em relação à média  $320 \pm 20\text{kgf/mm}^2$  (Tabela 4). Este valor médio é comparável à microdureza ( $290 \pm 10\text{kgf/mm}^2$ ) de uma liga de composição similar estudada por Matlakhov et al.<sup>(11)</sup> Este alto valor indica a presença na liga das fases intermetálicas. Os valores de resistividade medida em três regiões distintas da liga (Tabela 5), apresentam um pequeno desvio em relação à média  $11,61 \pm 0,25 \mu\Omega\text{cm}$ . Pequenos desvios dos valores de microdureza e resistividade em relação às médias são um indicativo de alta homogeneidade da liga em composição química, composição física e estrutura.

A análise por difração de raios X revela que estão presentes as fases martensíticas  $\gamma'_1$ , ortorrômbica ordenada do tipo  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ ,<sup>(12)</sup> e  $\beta'_1$ , ortorrômbica ordenada do tipo  $\text{AlCu}_3$ ,<sup>(13)</sup> a fase de alta temperatura  $\beta_1$ , ordenada do tipo  $\text{BiF}_3$ <sup>(14)</sup> e a fase R, romboédrica ordenada do tipo  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ .<sup>(15)</sup> Segundo a relação de intensidades dos picos de difração, verifica-se a presença das fases  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$  em maior fração volumétrica. Visto que as intensidades relativas dos picos das fases  $\beta'_1$ ,  $\beta_1$  e R distinguem-se dos espectros padrões, supõe-se que os grãos estão texturados, apresentando uma determinada orientação dos planos cristalográficos.

As curvas térmicas da liga, obtidas através da análise DSC (Figura 9), mostram os efeitos endotérmicos e exotérmicos referentes às transformações martensíticas reversíveis ( $\beta'_1 + \gamma'_1 \leftrightarrow \beta_1$  ou  $\beta'_1 \leftrightarrow \beta_1$ ) ocorridas na liga durante o aquecimento e resfriamento. Como os picos térmicos não estão bem definidos, as temperaturas críticas de TMR não foram determinadas com certeza, mas podem ser indicadas como  $A_i = 104,6^\circ\text{C}$  ( $109,4^\circ\text{C}$ ),  $A_f = 145,9^\circ\text{C}$  ( $150,9^\circ\text{C}$ ).  $M_i = 122,8^\circ\text{C}$ ,  $M_f = 76,5^\circ\text{C}$ . A histerese térmica nas TMR, correspondente à diferença entre os máximos dos picos endo e exotérmicos, foi estimada como sendo  $\Delta T = 30,7^\circ\text{C}$  ( $28,6^\circ\text{C}$ ).

## 5 CONCLUSÕES

A liga Cu-13,8%Al-4,0%Ni fabricada pela técnica de fusão à plasma seguida de moldagem por injeção possui alta homogeneidade química.





A estrutura da liga é composta por grãos de tamanhos variados de 58  $\mu\text{m}$  a 183  $\mu\text{m}$ , tendo nas regiões examinadas valores médios próximos. Os grãos são formados por lamelas martensíticas grossas e finas, paralelas e cruzadas, que apresentam diferentes orientações no interior de cada grão.

A liga é constituída principalmente por fases martensíticas,  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$ , com presença da fase  $\beta_1$  de alta temperatura, e pela fase R intermediária, com pouca participação.

A densidade aparente da liga,  $7,15 \pm 0,03\text{g/cm}^3$ , é menor que a estimada teoricamente,  $8,079\text{g/cm}^3$ , por razões ligadas à alta microporosidade da liga.

Uma pequena dispersão dos valores de microdureza e resistividade em torno das médias,  $320 \pm 20\text{kgf/mm}^2$  e  $11,61 \pm 0,25\ \mu\Omega\text{m}$ , respectivamente, indica sobre a homogeneidade física e estrutural da liga.

As transformações martensíticas reversíveis ( $\beta'_1 + \gamma'_1 \leftrightarrow \beta_1$  ou  $\beta'_1 \leftrightarrow \beta_1$ ) ocorrem entre as temperaturas  $76,5^\circ\text{C}$  e  $150,9^\circ\text{C}$ , apresentando uma estreita histerese térmica.

## Agradecimentos

Os pesquisadores deste trabalho agradecem o apoio à pesquisa concedido pelo PIBIC/UENF e FAPERJ.

## REFERÊNCIAS

- 1 OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M (Eds.). **Shape Memory Materials**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998.
- 2 KNEISSL, A.C.; UNTERWEGER, E.; BRUNCKO, M.; LOJEN, G.; MEHRABI, K, SCHERNGELL, H. Microstructure and Properties of NiTi and CuAlNi Shape Memory Alloys. **Metalurgija – Journal of Metallurgy (MJOM)**. vol. 14, n°. 2, p. 89-100. 2008.
- 3 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**, vol.59, n°.11, p.1630-1637. nov.2008.
- 4 OTSUKA, K.; REN, X. Martensitic Transformation in Nonferrous Shape Memory Alloys. **Materials Science and Engineering A**. vol. 273-275, p. 89-105 dez. 1999.
- 5 LOJEN, G.; ANZEL, I.; KNEISSL, A.C.; KRIZMAN, A.; UNTERWEGER, E.; KOSEC, B.; BIZJAK, M. Microstructure of rapid solidified Cu-Al-Ni shape memory alloys ribbons. **Journal of Materials Processing Technology**. vol. 162, p. 220-229. mai. 2005.
- 6 SILVA, N.J., SILVA, M.M., GOMES, A.A.C., ARAÚJO, C.J., SANTOS, M.A., GONZALEZ, C.H. Influência do reprocessamento por plasma e da variação do tempo de tratamento térmico nas propriedades de uma liga Cu-Al-Ni com memória de forma. In: 17° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2006. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. CD-ROM. p. 5264-5275.
- 7 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: 63° Congresso Anual da ABM. 2008. Santos, SP, Brasil. CD-ROM. p. 2680-2689.
- 8 GIROTTO, E.M.; SANTOS, I.A. Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, vol. 25, n°.4, p.639-647. jul. 2002.
- 9 SILVA, S.E.T.P. **Análise Estrutural da Liga Policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni submetida a Tratamento Termo-Cíclico sob Carga**. Trabalho de Conclusão de Curso de graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UENF. Campos dos Goytacazes – RJ, 2009.



- 10 CRUZ, T.O.; MATLAKHOV, A.N. **Efeito do Tratamento Térmico na Estrutura de Ligas Monocristalina e Policristalina de Cu-Al-Ni**. Trabalho de Conclusão de Curso de graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UENF. Campos dos Goytacazes, 2008.
- 11 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: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas, PE, Brasil. nov. 2008.
- 12 Joint Committee on Diffraction Standards (JCPDS), Version 2.1, June 2000, CD: Copyright © 2000 JCPDS-ICDD, File n. 07-0108.
- 13 Joint Committee on Diffraction Standards (JCPDS), Version 2.1, June 2000, CD: Copyright © 2000 JCPDS-ICDD, File n. 28-0005.
- 14 Joint Committee on Diffraction Standards (JCPDS), Version 2.1, June 2000, CD: Copyright © 2000 JCPDS-ICDD, File n. 11-0010.
- 15 Joint Committee on Diffraction Standards (JCPDS), Version 2.1, June 2000, CD: Copyright © 2000 JCPDS-ICDD, File n. 28-0016.