

CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA DE UMA LIGA MONOCRISTALINA Cu-Al-Ni ¹

Thiago de Oliveira Cruz²

Anatoliy Nikolaevich Matlakhov³

Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova⁴

Sérgio Neves Monteiro⁵

Resumo

No presente trabalho, foi investigada uma liga monocristalina Cu-Al-Ni, com o efeito de memória de forma, no seu estado inicial, fabricada pela tecnologia desenvolvida pela empresa "Memory Crystals Group", na Universidade Técnica de São Petersburgo da Rússia, a fim de verificar sua estrutura, identificar a composição química e física, bem como medir a microdureza e densidade. Na caracterização estrutural da liga foram envolvidas a microscopia ótica e eletrônica de varredura, microanálise por EDS e a difração de raios-X. Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados com o auxílio de um dispositivo MHP-100 adaptado ao microscópio ótico. A densidade da liga foi medida por meio da pesagem hidrostática, bem como foi estimada com base na sua composição química, peso e tamanhos. Mostrou-se que a liga apresenta a estrutura martensítica, composta por uma série dos blocos com microdureza de $307 \pm 21 \text{ kgf/mm}^2$. A composição química da liga é homogênea contendo 82,22% de Cu, 13,51% de Al e 4,27% de Ni (em peso). A composição física é constituída de fases β_1 de alta temperatura cúbica ordenada, γ'_1 martensítica e β'' romboédrica. Estas fases baseiam-se no mesmo composto intermetálico Cu_3Al em que o Ni permanece dissolvido. A densidade da liga foi determinada como sendo de $7,156 \pm 0,048 \text{ g/cm}^3$.

Palavras-chaves: Liga monocristalina Cu-Al-Ni; Estrutura; Composição; Densidade.

METALLOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF THE MONOCRYSTALLINE Cu-Al-Ni ALLOY

Abstract

In the present work, a monocrystalline alloy of the Cu-Al-Ni system, which display shape memory effect in its initial state, was investigated. The alloy was fabricated using a technology developed by the firm "Memory Crystal Group" of the Technical University of Saint Petersburg, Russia. The investigation was carried out to evaluate the structure, to identify both the chemical and phase composition as well as to measure the microhardness and the density of the alloy. For the structural characterization of the alloy, optical and scanning electron microscopies as well as EDS microanalysis and X-ray diffraction tests were performed. Vickers microhardness was carried out in a MHP-100 device coupled with the optical microscope. The alloy density was measured by means of hydrostatic weighting and also estimated by the chemical analysis together with the size and weight of the alloy samples. It was shown that the alloy depicts a martensitic structure comprising a series of blocks with $307 \pm 21 \text{ kgf/mm}^2$ of microhardness. The chemical composition of the alloy is homogeneous with 82.22 wt% Cu, 13.51 wt% Al and 4.27 wt% Ni. The phase composition comprises the high temperature ordered cubic β_1 , the martensitic γ'_1 and the rhombohedric β'' phases. These phases are based on the same Cu_3Al intermetallic compound, in which the Ni remains dissolved. The density of the alloy was found to be $7.15 \pm 0.048 \text{ g/cm}^3$.

Key words: Monocrystalline Cu-Al-Ni alloy; Structure; Composition; Density.

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

² Graduando do LAMAV/CCT/UENF. <thiolic@yahoo.com.br>

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

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

⁵ Eng.º Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Professor Titular, LAMAV/CCT/UENF. <sergio.neves@ig.com.br>

1 INTRODUÇÃO

A descoberta das transformações martensíticas reversíveis em ligas à base de cobre,⁽¹⁻³⁾ de ouro, titânio e outros^(4,5) serviu como base para explicar a natureza de efeitos “anômalos”, como o efeito de memória de forma e outros efeitos não elásticos. Os materiais que apresentam estes efeitos foram adotados pela engenharia e medicina em diversas aplicações.⁽⁴⁻⁶⁾

Geralmente, as transformações martensíticas reversíveis ocorrem em ligas constituídas de fases intermetálicas metaestáveis, muitas vezes ordenadas, onde as transformações cristalograficamente reversíveis são acompanhadas pela pequena variação na energia de Gibbs dentro de um estreito intervalo de temperatura, no resfriamento e aquecimento das ligas, apresentando uma histerese térmica e a interface coerente ou semi-coerente entre as fases participantes, de alta temperatura e martensítica. Neste tipo de transformações de fases, os blocos e as lamelas da fase martensítica se acomodam à fase parente, sem mudar a composição química com temperatura.⁽³⁾

Ultimamente, a maior atenção tem sido dada às ligas monocristalinas com as transformações martensíticas reversíveis que mostram maiores parâmetros do efeito de memória de forma e dos efeitos não elásticos, bem como maior resistência ao acúmulo de deformação elástica não reversível.⁽⁴⁾ Entre estas, se destacam as ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni com altos parâmetros do efeito de memória de forma, sem sofrer fragilização a tratamento térmico aplicado, de boa formabilidade e plasticidade.^(4,5)

Para realizar o efeito de memória de forma em regime repetitivo, as ligas monocristalinas requerem múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento num intervalo de temperatura, incluindo as temperaturas críticas de transformações martensíticas reversíveis, o que resulta em alterações da estrutura e dos parâmetros do efeito.^(4,5)

Visando as alterações a serem ocorridas durante os tratamentos cíclicos de ligas monocristalinas de Cu-Al-Ni e os parâmetros do efeito de memória de forma dependentes do estado inicial das ligas, no presente trabalho, uma maior atenção foi dada a caracterização detalhada da estrutura, composição química e física de uma liga monocristalina Cu-Al-Ni como recebida.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A liga monocristalina Cu-Al-Ni foi fabricada pelo "Memory Crystals Group", na Universidade Técnica de São Petersburgo, Rússia,⁽⁶⁾ e fornecida na forma de um lingote cilíndrico de 4 mm de diâmetro e de 200 mm de comprimento (Figura 1), com orientação preferencial <001> e composição química nominal de 13,7% de Al e 4,2% de Ni (em peso).



Figura 1. Lingote de uma liga monocristalina Cu-Al-Ni como recebida.

A composição química da liga como recebida foi comprovada através da microanálise por EDS executada em seus distintos locais, utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL-JSM-6460.

O lingote foi transversalmente cortado, através de um disco diamantado, para as amostras de 5 mm de altura que, em seguida, foram lixadas com lixas de 320 a 1200 mesh e polidas com pastas de alumina de 1 μm e 0,1 μm . As amostras não foram submetidas ao ataque, visto que, apenas com o polimento mecânico é possível a caracterização microscópica da estrutura da liga.

A estrutura da liga foi estudada por meio da microscopia ótica e eletrônica, utilizando o microscópio metalográfico NEOPHOT-32 e os microscópios eletrônicos de varredura, modelo JEOL-JSM-6460 e ZEISS-DSM-962.

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados em distintos locais da liga, utilizando um microdurômetro tipo MHP-100 adaptado ao microscópio NEOPHOT-32 e uma carga constante de 30 g. Os valores de microdureza (kgf/mm^2) foram calculados pela seguinte expressão:

$$HV = \frac{kF}{d^2}$$

onde: $k=1854$ é o fator de conversão; F é a carga aplicada à amostra, em gramas; d é a diagonal da impressão obtida, em micrômetros.

A análise da composição fásica da liga foi realizada por difração de raios-X com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$, num difratômetro modelo SEIFERT-URD-65, sem girar a amostra em torno do seu eixo normal à área de análise difratométrica, e num difratômetro modelo DRON-3M, girando a amostra durante a análise difratométrica. A determinação das características dos espectros de difração e a identificação das fases presentes na liga foram realizadas com o auxílio dos programas APX e JCPDS.

A densidade da liga foi medida através da pesagem hidrostática em água destilada,⁽⁷⁾ utilizando uma balança analítica SCALTEC com precisão de 0,0001 g. Os valores da densidade da liga foram calculados pela seguinte expressão:

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

onde: G_{ar} é o peso da amostra no ar, em gramas;

G_{ag} é o peso da amostra na água, em gramas;

$\rho_{ar}=0,001161 \text{ g}/\text{cm}^3$ é a densidade do ar a 24 °C;

$\rho_{ag}=0,997296 \text{ g}/\text{cm}^3$ é a densidade da água a 24 °C;

O intervalo de confiança da medida da densidade (ρ), com a probabilidade de 95%, foi determinado pela seguinte expressão:

$$\rho = \rho_m \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

onde: ρ_m é a densidade média; $t=2,776$ é o coeficiente de Student;

s é o desvio padrão; n é o numero de amostras testadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise por microscopia ótica e eletrônica mostrou, Figura 2, que a estrutura da liga como recebida é martensítica, sendo constituída de uma série dos blocos de martensita cruzados em diferentes ângulos, com finas e grosas lamelas paralelas. A espessura das lamelas nos blocos martensíticos que atravessam quase a toda amostra varia entre 5 e 100 μm .

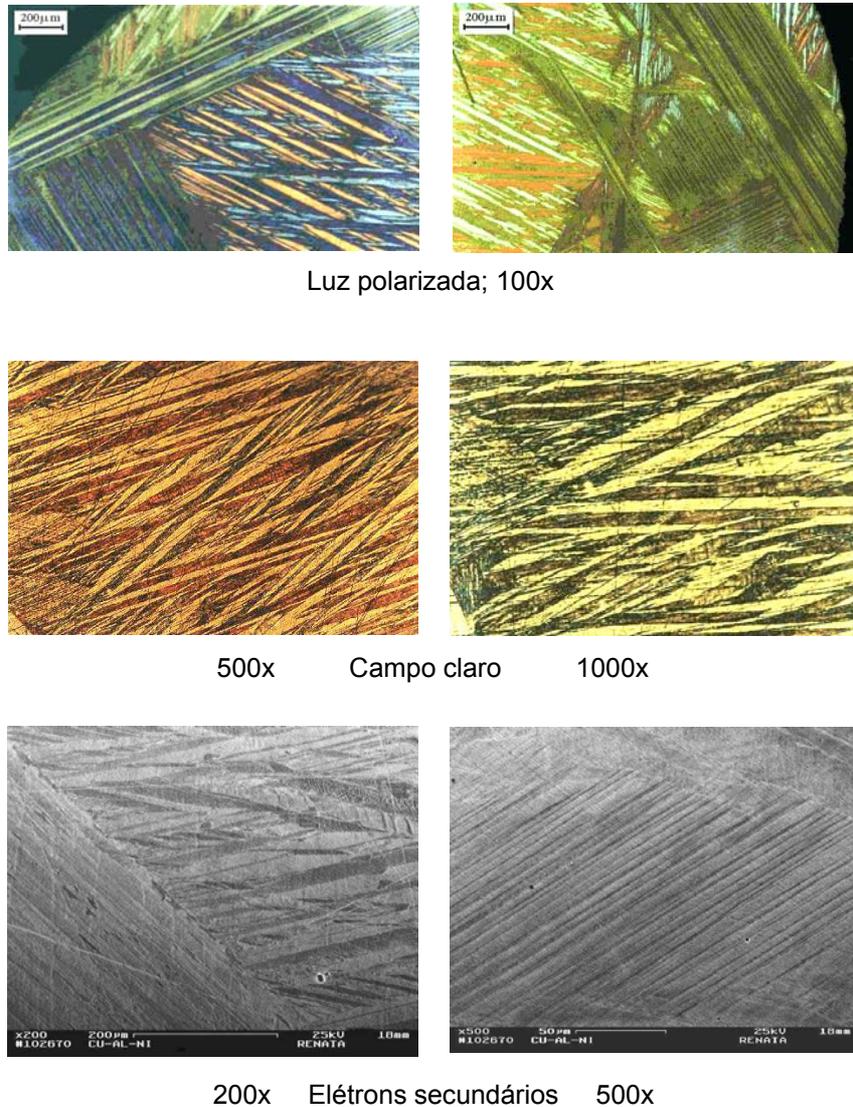


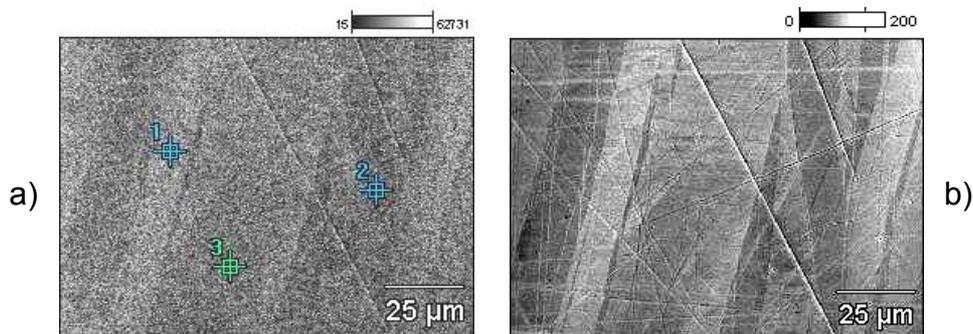
Figura 2. Aspecto microscópico da liga monocristalina Cu-Al-Ni.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da medida de microdureza Vickers das lamelas martensíticas feita em distintas regiões da amostra. Os valores de microdureza são bastante elevados e referentes, pelo visto, a uma fase intermetálica. Uma pequena dispersão em torno da média dos valores obtidos evidencia uma provável homogeneidade da liga em sua composição fásica. O tratamento estatístico dos resultados foi feito adotando o coeficiente de Student $t=1,6449$ o que leva ao intervalo de confiança de medida de $\text{HV}=307 \pm 21 \text{kgf/mm}^2$.

Tabela 1. Microdureza Vickers da liga monocristalina Cu-Al-Ni.

| Região | HV (kgf/mm ²) | s (kgf/mm ²) | ε (kgf/mm ²) |
|---------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| periférica | 311 | 26,7 | 52,3 |
| intermediária | 305 | 10,8 | 21,2 |
| central | 305 | 28,0 | 55,0 |
| Valor médio | 307 | 21,8 | 42,8 |

A homogeneidade da composição física da liga foi comprovada, na primeira aproximação, pela microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas em elétrons retroespalhados, Figura 3a, não apresentam alto contraste de composição da liga martensítica devido à sua uniformidade em coeficiente de emissão destes elétrons, diferentemente das imagens em elétrons secundários, Figura 3b, quando o contraste é proveniente de um relevo martensítico da liga, mas não da composição.

**Figura 3.** Imagens da mesma região da liga obtidas em elétrons: a) retroespalhados e b) secundários.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da microanálise por EDS da liga, com correção ZAF, executada em 3 distintos pontos, indicados na Figura 3a, que evidencia alta homogeneidade da composição química da liga.

Tabela 2. Composição química da liga monocristalina Cu-Al-Ni.

| Local | Cu (% em peso) | Al (% em peso) | Ni (% em peso) |
|-------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 82,11 ±0,94 | 13,72 ±0,19 | 4,17 ±0,38 |
| 2 | 81,72 ±0,93 | 14,00 ±0,19 | 4,29 ±0,38 |
| 3 | 82,84 ±0,80 | 12,81 ±0,35 | 4,35 ±0,35 |
| Valor médio | 82,22 ±0,89 | 13,51 ±0,24 | 4,27 ±0,37 |

A microanálise por EDS realizada em linha, indicada na Figura 3a, que atravessa diferentes lamelas martensíticas, também não revelou a heterogeneidade química na liga, Figura 4. Uma oscilação de intensidade de raios-X emitidos de Cu, Al e Ni ao longo da linha de teste está ligada com o fenômeno de desfocalização do feixe eletrônico quando passa de uma lamela martensítica à outra. O mapeamento por raios-X característicos da série espectral K de Cu, Al e Ni, feito em diferentes regiões da liga, mostra a distribuição uniforme destes elementos na liga, Figura 5.

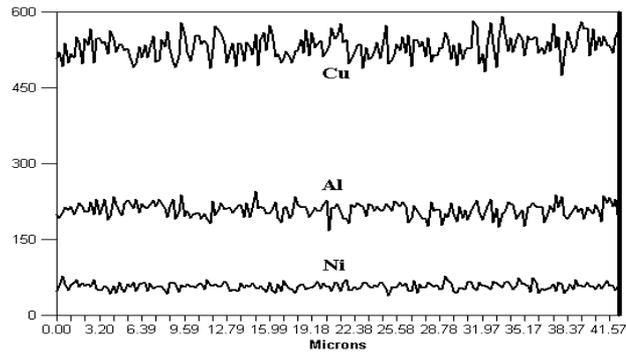


Figura 4. Variação de concentração de Cu, Al e Ni na liga.

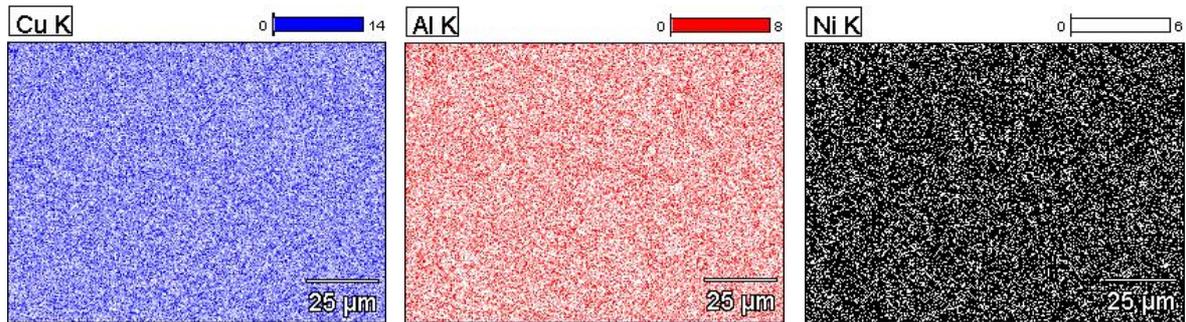


Figura 5. Mapeamento da liga por raios-X característicos de Cu, Al e Ni.

A Figura 6 apresenta os resultados obtidos por difração de raios-X da liga Cu-Al-Ni quando não foi girada e gerada durante a análise difratométrica. Os espectros são semelhantes, a diferença está somente na intensidade dos picos de difração que foram identificados como pertencentes a seguintes fases: fase β_1 de alta temperatura cúbica com a ordenação atômica do tipo DO_3 ,⁽⁸⁾ fase γ'_1 martensítica com a ordenação atômica do tipo Cu_3Ti ⁽⁹⁾ e fase β'' romboédrica.⁽¹⁰⁾ Todas estas fases baseiam-se no mesmo composto intermetálico Cu_3Al em que, de acordo com os resultados da microanálise que não mostraram a segregação dos elementos, o Ni permanece dissolvido.

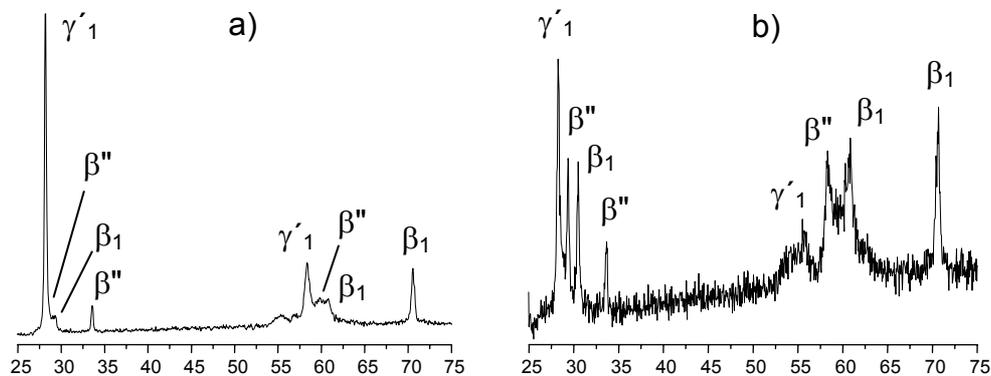


Figura 6. Difratogramas da liga Cu-Al-Ni: a) não girada e b) girada.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da medida da densidade feita em 5 amostras da liga de diferentes comprimentos. O tratamento estatístico dos resultados leva ao intervalo de confiança da medida de $\rho=7,156 \pm 0,048 \text{ g/cm}^3$, mostrando a densidade que é próxima a encontrada na literatura.^(5,6)

Tabela 3. Densidade da liga monocristalina Cu-Al-Ni medida através de pesagem hidrostática.

| Amostra | Comprimento (mm) | ρ (g/cm ³) | ρ_m (g/cm ³) | s (g/cm ³) | ε (g/cm ³) |
|---------|------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| 1 | 200,00 | 7,090 | 7,156 | 0,039 | 0,048 |
| 2 | 110,49 | 7,190 | | | |
| 3 | 89,86 | 7,160 | | | |
| 4 | 59,55 | 7,190 | | | |
| 5 | 50,51 | 7,160 | | | |

Com base na composição química da liga determinada através da microanálise por EDS em 3 distintos pontos, Tabela 2, foi feita também a avaliação da densidade da liga, utilizando a seguinte expressão:

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

onde: ρ_i é a densidade de cada elemento químico presente na liga ($\rho_{\text{Cu}}=8,94 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{Al}}=2,71 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{Ni}}=8,90 \text{ g/cm}^3$);

C_i é a fração de massa de cada elemento químico presente na liga;

k é o número de elementos químicos presentes na liga.

O tratamento estatístico de avaliação da densidade da liga foi feito através das seguintes expressões:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i C_i$$

onde: ε é o erro absoluto na medida da concentração dos elementos químicos;

ε_i é o erro absoluto na medida da concentração de cada elemento químico.

$$\rho = \rho_m \pm \varepsilon_m = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i}{n} \pm \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i}{n}$$

onde: ρ_m é a densidade média;

ε_m é o erro absoluto médio;

ρ_i é a densidade da liga em cada ponto de análise;

ε_i é o erro absoluto na medida da concentração dos elementos químicos em cada ponto de análise;

n é o número de pontos de análise.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da avaliação da densidade da liga feita com base na sua composição química determinada através da microanálise por EDS em 3 distintos pontos.

A diferença entre a densidade da liga medida experimentalmente, Tabela 3, e avaliada com base na composição química, Tabela 4, é atribuída a uma baixa precisão em determinação das concentrações dos elementos químicos presentes na liga, pois a correção das intensidades dos picos espectrais de Cu, Al e Ni foi feita de modo semiquantitativo, sem uso dos padrões destes metais.

Tabela 4. Densidade da liga monocristalina Cu-Al-Ni avaliada de acordo com a composição química.

| Ponto | ρ (g/cm ³) | ρ_m (g/cm ³) | ε (g/cm ³) | ε_m (g/cm ³) |
|-------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 8,08 | 8,09 | 0,123 | 0,122 |
| 2 | 8,06 | | 0,122 | |
| 3 | 8,14 | | 0,122 | |

4 CONCLUSÕES

A liga monocristalina Cu-Al-Ni no estado inicial apresenta alta homogeneidade química contendo 82,22% de Cu, 13,51% de Al e 4,27% de Ni (em peso).

A liga monocristalina Cu-Al-Ni é constituída de três diferentes fases: β_1 de alta temperatura cúbica com a ordenação atômica do tipo DO₃, fase γ'_1 martensítica com a ordenação atômica do tipo Cu₃Ti e fase β'' romboédrica.

As fases presentes na liga monocristalina Cu-Al-Ni baseiam-se no composto intermetálico Cu₃Al com os átomos de Ni incorporados na rede cristalina.

A estrutura da liga monocristalina Cu-Al-Ni é martensítica e composta por uma série dos blocos de martensita cruzados em diferentes ângulos, possuindo finas e grossas lamelas martensíticas de espessura variada entre 5 e 100 μ m com a microdureza de 307 ± 21 kgf/mm².

A densidade da liga monocristalina Cu-Al-Ni medida através de pesagem hidrostática é de $7,156 \pm 0,048$ g/cm³ e estimada com base na composição química é de $8,090 \pm 0,122$ g/cm³.

Agradecimentos

Os pesquisadores agradecem o apoio a esta pesquisa concedido pela FAPERJ, CAPES e CNPq.

Referências Bibliográficas

- 1 KURDIUMOV, G.V. Transformações martensíticas adifusionais em ligas. *Jornal de Física Técnica*, v. 18, n. 8, p. 999-1025, 1948.
- 2 KURDIUMOV, G.V., HANDROS, L.G. O equilíbrio de fases termoelástico e transformações martensíticas. *Relatórios da Academia de Ciências da SSSR*, v. 66, n. 2, p. 211-215, 1949.
- 3 OTSUKA, K. Origin of memory effect in Cu-Al-Ni alloy. *Japanese J. of Applied Physics*, v. 10, n. 5, p. 571-579, 1971.
- 4 PERKINS, J. (Ed.). In: *Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Effects and Applications. Shape memory Effects in Alloys*. Toronto, Ontario, Canada, 470 p., 1975.
- 5 OTSUKA, K., WAYMAN, C.M. (Ed.). *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press. Cambridge. 285 p., 2000.
- 6 PRIADKO, A., PULNEV, S., VIAHII, I., VETROV, V., YUDIN, V. In: *Proceedings 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.
- 7 LIFSHIS, B.G., KRAPOCHIN, V.S., LINETSKIY, I.L (Ed.). *Propriedades Físicas de Metais e Ligas*. Metalurgia. Moscou. 319 p., 1980.
- 8 HUND, F., ANORG, Z., *Allg. Chem.*, 258, n. 198, JCPDS 11-0, 1949.
- 9 KARSSON, J., *Inst. Met.*, 79, n. 391, JCPDS 07-0108, 1951.
- 10 MATLAKHOVA, L.A., MATLAKHOV, A.N., RODRÍGUEZ, R.S., MONTEIRO L.S.G., DIAS F.R.M. Alterações estruturais de ligas monocristalinas Cu-Al-Ni. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 09 a 13 de Novembro. Natal, RN, Brasil. CBECIMAT, 2002. CD ROOM (N301-005 MEP2), 2002.