

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS FENÔMENOS PRECIPITAÇÃO / RECRISTALIZAÇÃO EM UMA LIGA Cu-Al-Ni-Ti-B¹

J.L.L. Gama²
R.A.S. Ferreira³

Resumo

Uma liga Cu-14Al-4Ni-0,25Ti-0,05B com memória de forma foi fabricada em forno de indução de 24 KVA. Análise química da liga fundida foi realizada por fluorescência de raios-X. As transformações de fases foram estudadas ao longo de diferentes seqüências de tratamentos termomecânicos. O lingote depois de homogeneizado foi solubilizado a 850°C. Na temperatura de 750°C, amostras foram submetidas a uma redução de 30% da espessura por laminação e, em seguida, resfriadas bruscamente em água. Estas amostras foram novamente laminadas a frio com diferentes reduções na espessura. No estado encruado, amostra do material foi submetida a análise térmica (DSC/DTA) para identificação dos domínios de transformação de fase. Amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados mostraram que as transformações microestruturais são complexas. Na temperatura de 430°C foram observadas simultaneamente a recristalização e a precipitação de diferentes fases.

Palavras-chave: Transformação de fase; Microscopia; Ligas de Cu-Al-Ni.

MICROSCOPY CHARACTERIZATION OF THE PRECIPITATION / RECRYSTALIZATION FENOMENA IN A Cu-Al-Ni-Ti-B ALLOY

Abstract

An Cu-14Al-4Ni-0,25Ti-0,05B shape memory alloy have been manufactured using an induction furnace of 24 KVA. After melting, chemical analyse was performed by X-ray fluorescence (XRF). The phase transformation of this alloy was studied in the different sequences produced during thermomechanic treatments. After homogenization, the ingot was solution treated at 850°C. At 750°C samples were submitted to a reduction by rolling to about 30% in thickness, followed by water-quenching. In sequence, the ingot was cold-rolled at different thicknesses. In deformed state, sample of this alloy was submitted to the thermal analyse (DSC/DTA) for identification of the phase transformation domains. For each identified domain, ageing was carried out, at different times, to evaluate the presence of the different phases. Samples were characterized optical microscopy (OM), Scanning electron microscopy of (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the microstructural evolutions are of a complex nature. At 430°C temperature both recrystallization and precipitation of different phases were simultaneously observed.

Key Words: Phase transformation; Microscopy; Cu-Al-Ni alloys.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Professor da Coordenadoria de Mecânica, CEFET-AL, e-mail: jorgelauriano@gmail.com*

³ *Professor do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE.*

1 INTRODUÇÃO

Ligas do sistema Cu-Al-Ni com Memória de Forma - LMF despertam grande interesse de estudo por se apresentarem como uma alternativa vantajosa sobre as ligas Ni-Ti ou Cu-Zn e Cu-Zn-Al para grande número de aplicações industriais.^(1,2) As vantagens estão no menor custo, em relação as ligas Ni-Ti e nas propriedades termoelásticas mais atrativas se comparadas às ligas Cu-Zn e Cu-Zn-Al. As ligas Ni-Ti são empregadas em intervalos de temperatura máximos entre -200°C a 110°C enquanto as ligas do sistema Cu-Zn e Cu-Zn-Al são utilizadas entre -180°C e 100°C .^(3,4) Estas últimas se empregadas em temperaturas acima de 100°C , não oferecem longividade. Ligas do sistema Cu-Al-Ni, por seus menores custos e por apresentarem temperaturas termoelásticas mais altas, podendo atingir 200°C , tornam-se alternativa potencial de aplicação. Estas ligas, como toda liga de cobre com memória de forma - MF possuem limitações, tais como: possibilidade de variação na forma em torno de 4%, contra os 8% das ligas Ni-Ti⁽⁵⁾ grande fragilidade à temperatura ambiente; e inconstância à longo prazo nas propriedades funcionais. As ciclagens térmicas a que são submetidas em serviço ampliam estas características, diminuindo assim suas vidas úteis. A fragilidade que lhes é peculiar está associada às transformações de fases onde a martensita - β_1' ou fase β_1 metaestáveis se decompõem nas fases mais estáveis do tipo γ_2 e NiAl de natureza frágil. Estas transformações podem ocorrer em temperatura ambiente e, além de conferir fragilidade às ligas, modificam as temperaturas da transformação termoelástica (M_s e A_s). Estas limitações vêm, freqüentemente, sendo contornadas com adição de um quarto ou quinto elemento químico com o objetivo específico de aumentar a estabilidade estrutural e a ductilidade, ampliando a vida útil das ligas e facilitando o processo de fabricação por conformação plástica. A liga de composição química mais vantajosa sob o ponto de vista termodinâmico é a Cu-12Al-4Ni, % em peso. Teores mais baixos que os habituais 14% em Al melhoram a estabilidade estrutural minimizando o efeito da instabilidade que lhe é atribuída. Esta instabilidade favorece o aumento em serviço da temperatura M_s , modificando os parâmetros do efeito MF. Aditivos como Ti, B, V, Zr, Be e outros aumentam a estabilidade estrutural possibilitando a manutenção das propriedades funcionais por maior tempo. O processo de obtenção destas ligas por processamento termomecânico deve ser laborioso visto que ainda na fabricação podem precipitar fases frágeis comprometendo a trabalhabilidade. A manutenção da trabalhabilidade durante a fabricação e o beneficiamento está condicionado ao controle microestrutural, garantindo a estabilidade termodinâmica.

As transformações de fases em ligas metálicas dependem de efeitos difusionais que são intensificados na presença de deformação. Amostras deformadas e submetidas ao aquecimento numa determinada faixa de temperatura tornam-se susceptíveis de apresentarem precipitação e recristalização simultâneas. Em latões bifásicos ($\alpha+\beta$)^(6,7,8) e mais especificamente, nas ligas de cobre de sistema ternário, raras vezes tem sido relatada na literatura a ocorrência de efeitos simultâneos de recristalização e precipitação, e quando relatado, na maioria das vezes, não menciona detalhes sobre em que condições ocorrem.

Na presente pesquisa são estudadas as transformações de fases que ocorrem em uma liga de cobre com memória de forma - MF, durante uma seqüência de tratamentos termomecânicos. Para isso foi empregada uma liga policristalina de composição química nominal Cu-14Al-4Ni-0,25Ti-0,05B, % em peso. Pretendeu-se com a adição de Ti-B na liga em estudo, dotá-la de razoável estabilidade estrutural.

A introdução de deformação plástica de 15% a frio teve como objetivo acelerar o processo difusivo das transformações de fases.

A presente pesquisa teve por objetivo caracterizar a evolução microestrutural nas diferentes tempos na temperatura onde os processos simultâneos de precipitação e recristalização foram observados a fim de melhor orientar o processo de fabricação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma liga de composição nominal Cu-12Al-4Ni-0,25Ti-0,05B foi fundida num forno a indução de 24 KVA utilizando elementos químicos de alta pureza. O material em fusão foi vazado em lingoteira metálica. O lingote com dimensões aproximadas de 3 x 15 x 20 cm foi resfriado ao ar seguido de homogeneização num forno tipo mufla na temperatura de 920^oC por 44 horas com resfriamento ao ar. Após homogeneizado, amostras do lingote foram solubilizadas na fase β (betatizadas) na temperatura de 850^oC durante 30 min. seguido de resfriamento em água em temperatura ambiente (25^oC). Amostra do material homogeneizado foi submetida a análise química pelos métodos qualitativo e semi-quantitativo por fluorescência de raios-X num equipamento Rigaku Rix-3000. Na temperatura de 750^oC, amostras foram submetidas a uma redução de 30% da espessura por laminação e, em seguida, resfriadas bruscamente em água. Estas amostras foram novamente laminadas a frio com diferentes reduções na espessura. No estado encruado, amostra do material foi submetida a análise térmica (DSC/DTA) para identificação dos domínios de transformação de fase. Baseado nas observações em ensaio de DTA, os tratamentos de envelhecimento, das amostras laminadas a quente e a frio, foram realizados na temperatura de 430^oC. Os tempos de envelhecimento variaram entre 1 min e 180 min. A preparação das amostras para metalografia seguiu ao procedimento tradicional e empregou-se como reagente no ataque químico para revelação de microestrutura solução aquosa de persulfato de amônia a 10%. Amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) na temperatura onde fenômenos simultâneos de precipitação e recristalização indicavam ocorrer.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a elaboração das ligas objeto deste estudo, foram identificados alguns parâmetros que viabilizaram a manipulação sem comprometimento da resistência estrutural. Modificações microestruturais como o refino termomecânico dos grãos foi produzido durante a laminação a 750^oC. A laminação a quente seguida de têmpera possibilitaram a melhoria na trabalhabilidade a frio. A deformação de 5% a frio da espessura por passe favoreceu o alongamento preferencial dos grãos durante laminação. Durante as etapas de laminação a frio, mesmo com redução de 5% da espessura por passe, numerosas microfissuras superficiais apareceram, após alguns passes. A partir dos 18% de deformação a frio apareceram numerosas microfissuras, em função disto optou-se por limitar a deformação a frio em 15% da espessura.

3.1 Composição Química

A análise semi-quantitativa realizada em fluorescência de raios-X, no estado homogeneizado, estão indicadas na Tabela 1. Nela pode-se ver pequenas variações nas composições obtidas em relação as composições nominais.

Tabela 1 – Composição química.

Elementos químicos (% em peso)				
Cu	Al	Ni	Ti	B
balanço	14,48	4,11	0,22	0,04

3.2 Análise Térmica

Como indicado na Figura 1, observa-se picos endotérmicos a 430^oC e a 600^oC. A perturbação observada no início do pico a 430^oC sugere a superposição de fenômenos de recristalização e precipitação, conforme pôde ser confirmado por outras técnicas. O pico a 600^oC foi associado a transformação eutetóide reversa ($\alpha+\beta$) em β , estando em acordo com estudos de Singh, Hayden e Wayman⁽⁹⁾ e Recarte et al.⁽¹⁰⁾ ao estudarem transformações de fases em liga Cu-Al-Ni.

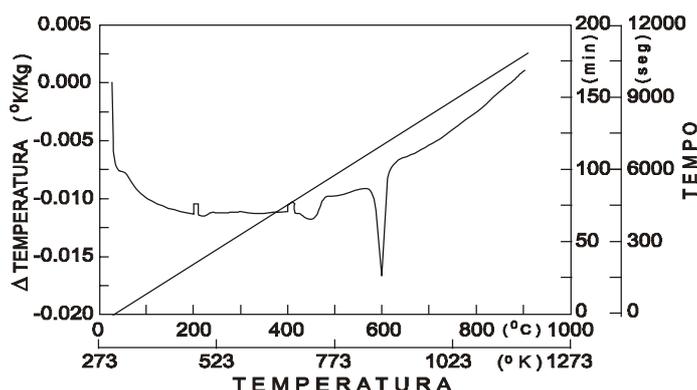


Figura 1 – Análise em DSC para amostra de Cu-Al-Ni deformada 15% a frio. Taxa de aquecimento 5^oC/min.

3.3 Condição Inicial Da Microestrutura

A microestrutura inicial da liga estudada, como mostra a Figura 2 após homogeneização e solubilização (betatização), apresenta fase martensita, condição necessária para apresentarem o efeito memória de forma -MF. Em avaliação do tamanho de grão indicou o tamanho médio de 1,47 μ m e encontra correspondência com as pesquisas realizadas por Li e Zhou.⁽¹¹⁾ Estes pesquisadores observaram em ligas do sistema Cu-Al-Ni grãos variando entre 1 a 3 μ m para liga no estado betatizado obtida por processo de fusão por indução em condições semelhantes as nossas. Em outro trabalho nosso⁽¹²⁾ observamos que a liga Cu-Al-Ni-3Mn apresentava tamanho de grão de 2,04 μ m enquanto na liga Cu-Al-Ni o tamanho de grão era de 2,69 μ m. Observamos então uma redução expressiva de 45% no tamanho de grão ao se introduzir o composto comercial 0,25Ti-0,05B em relação a liga Cu-Al-Ni.

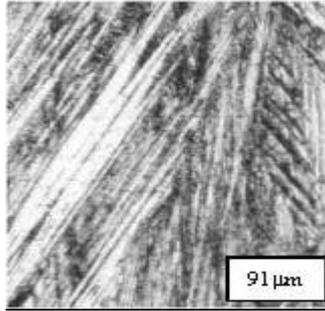


Figura 2 – Microestrutura da amostra no estado betatizado.

3.4 Difração de Raios-X

Estão apresentadas na Figura 3 (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°C por 120 min. Análise de amostras após tratadas a 430°C e envelhecidas em diferentes tempos estão mostradas na Figura 3 (B).

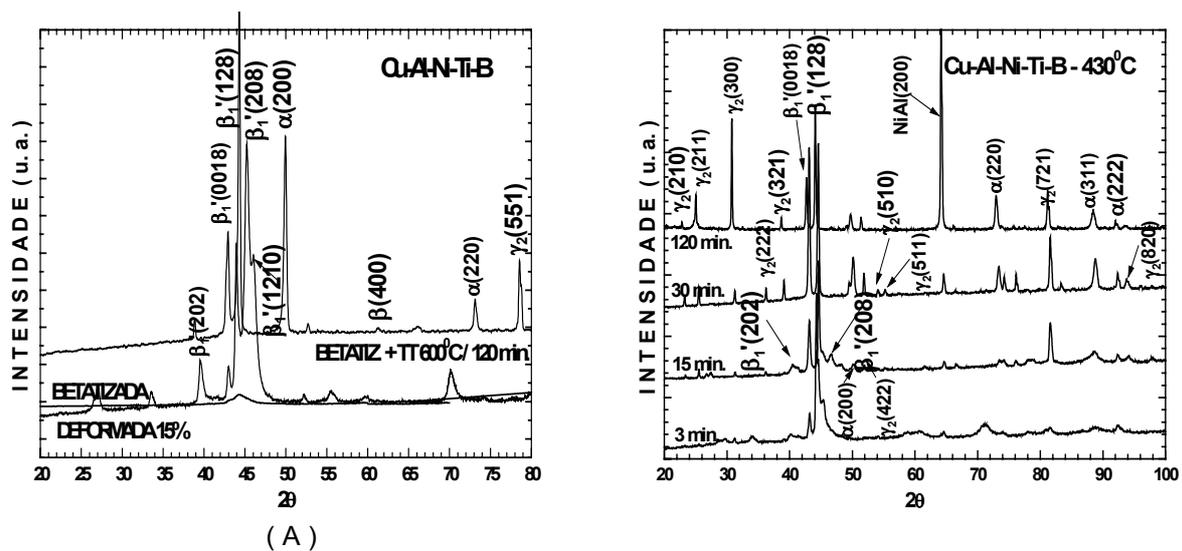


Figura 3 – Difratogramas de raios-X. (A) Amostras para diferentes condições de tratamentos termomecânicos; (B) Amostras a 430°C em diferentes tempos sob mesmas condições termomecânicas.

A Figura 1 mostra que a temperatura onde o primeiro pico endotérmico ocorre é para temperatura de 430°C. A difração de raios-X para o tratamento térmico nesta temperatura indica na Figura 3 (B) 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 da curva de calorimetria (DTA) mostrados na Figura 1, para tempos de

cerca de 30 min. Para este tempo de exposição, verifica-se no difratograma apresentado na Figura 3 (B), que as fases γ_2 e NiAl apresentam baixa intensidade de picos sugerindo baixa presença volumétrica, favorecendo assim a ocorrência da recristalização. A simultaneidade da ocorrência dos fenômenos de recristalização e precipitação produz cinéticas descontínuas, influenciadas por grande número de variáveis empíricas do processo, motivo que dificulta estabelecer um modelo de cinética única reproduzível.

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 2. As fases α , β , γ_2 , NiAl e TiB₂ também foram identificadas com os parâmetros de rede médios indicados na Tabela 2. Os parâmetros de rede da martensita foram calculados dos difratogramas das amostras na condição de solubilizada (betatizada). 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 TiB₂. O parâmetro “a” da fase β é cerca de duas vezes este mesmo parâmetro da fase TiB₂ de estrutura hexagonal. Observa-se ainda que o parâmetro de rede da fase γ_2 é cerca de três vezes maior que o correspondente parâmetro da fase NiAl e o parâmetro da fase β cerca de duas vezes o mesmo parâmetro da fase NiAl.

Tabela 2– 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

3.5 Microscopia Ótica

As microestruturas estão indicadas na Figura 4. A Figura 4 (A) mostra a fase β_1' de uma amostra betatizada. As fases β_1' e α foram observadas, como mostra a Figura 4 (B), pontos escuros que sugerem ser as fases γ_2 ou NiAl, não havendo, como revelaram Singh, Hayden e Wayman⁽⁹⁾ nítida definição entre elas. Nesta temperatura foram identificadas por esta técnica a existência de fenômenos mútuos de recristalização e precipitação.

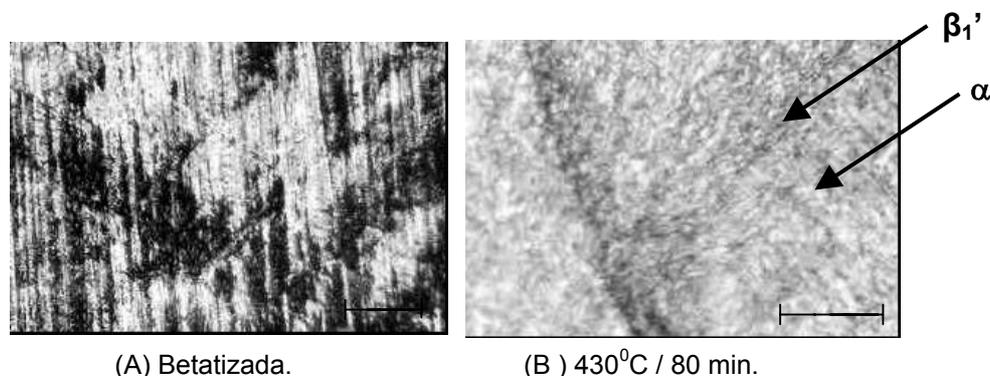


Figura 4 – Análise por microscopia ótica para amostras (A) betatizada e (B) envelhecida.

A Figura 5 mostra a evolução microestrutural em amostras envelhecidas por diferentes tempos a 430^oC. Nesta Figura são observadas microestruturas bastante distintas. Nos tempos de 25 e 120 min. observa-se algumas fases precipitadas sugerindo ser as fases α , na cor clara, e TiB₂, γ_2 e NiAl, mais escuras. As duas últimas não são discerníveis entre si, confirmando as constatações de Singh, Hayden e Wayman⁽⁹⁾ de que não existe uma definição clara entre elas.

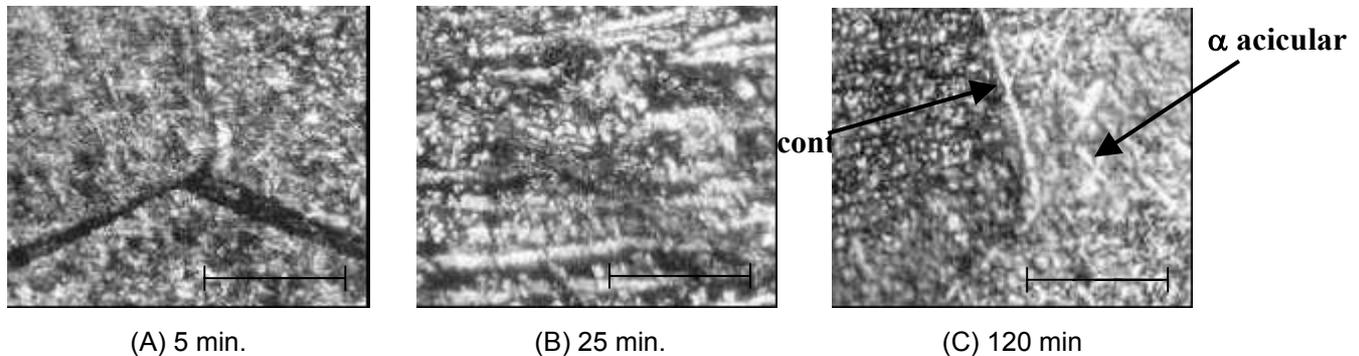


Figura 5 – Análise por microscopia ótica de amostras envelhecidas a 430^oC por diferentes tempos.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

A Figura 6 mostra em MEV a morfologia das fases presentes e não revelam correlação com os ensaios de difração de raios-X, sugerindo apenas grande variação morfológica. Somente no tempo de 20 min de exposição são observados vestígios do efeito direcional da deformação. A grande estabilidade estrutural deste material justifica a ausência de textura nesta escala de aumento.

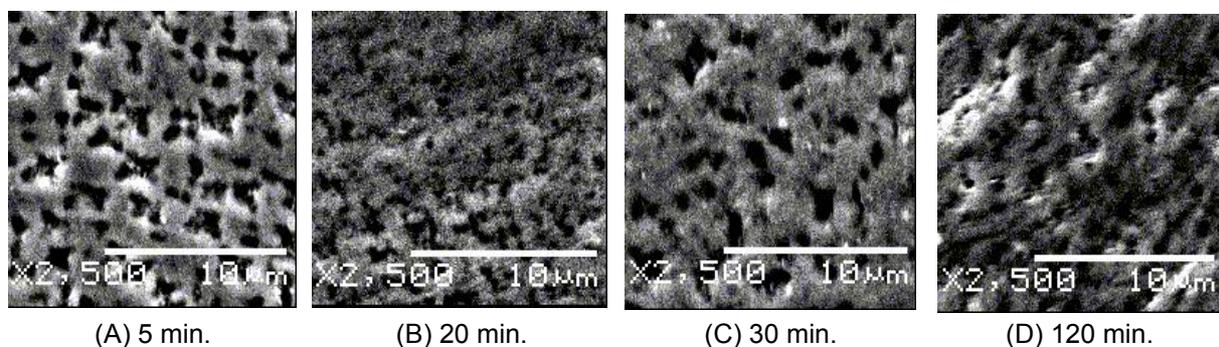


Figura 6 – Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras envelhecidas a 430^oC por diferentes tempos.

A Figura 7 indica micrografias originadas de análise em MET das amostras envelhecidas a 430^oC em diferentes tempos. Observa-se na Figura 7 (A) que com 5 min. de exposição a 430^oC a fase TiB₂ aparece com dimensão aproximada de 35 μ m com morfologia cuboidal sugerindo compatibilidade com as observações de Zárubová, Gemperle e Novák⁽¹³⁾ 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 e Chen⁽¹⁴⁾ 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^oC e 550^oC.

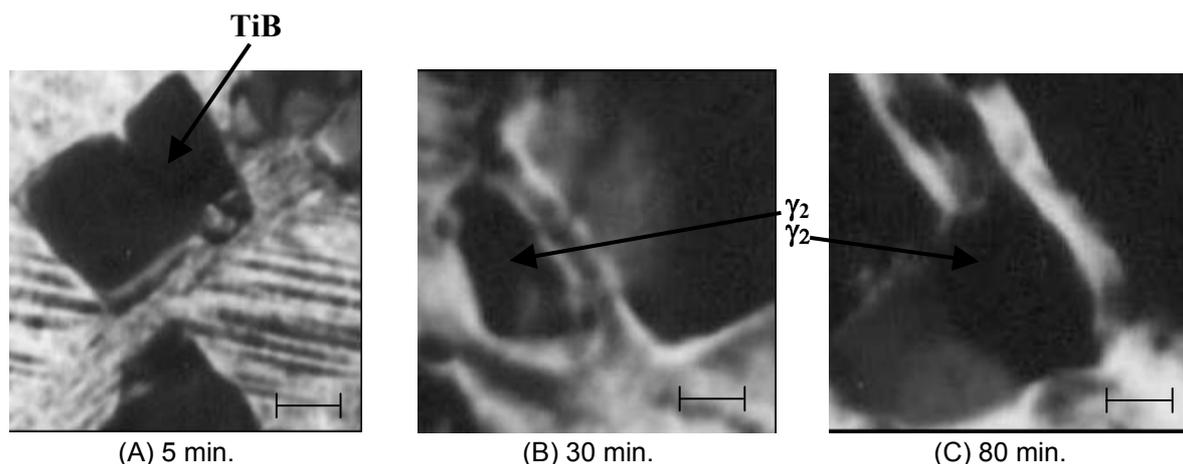


Figura 7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de amostras envelhecidas a 430°C por diferentes tempos.

4 CONCLUSÕES

Durante a fabricação, a trabalhabilidade a frio foi favorecida: pela laminação prévia a 750°C; redução por passes não superando os 5% da espessura; deformação máxima de 15% da espessura.

A fase γ_2 de comportamento frágil precipita na condição de betatizada seguida de envelhecimento por 120 min.

Na temperatura de 430°C observou-se que a fase γ_2 e NiAl estavam presentes.

A fase TiB_2 também apresenta uma relação de coerência cristalográfica com a fase β , onde o parâmetro “a” da fase β é cerca de duas vezes o mesmo parâmetro da fase TiB_2 .

Observa-se uma perfeita relação de orientação entre as fases β , γ_2 e NiAl, sendo o parâmetro de rede da fase γ_2 cerca de três vezes maior que o correspondente parâmetro da fase NiAl e o parâmetro da fase β cerca de duas vezes o mesmo parâmetro da fase NiAl.

Os processos de recristalização e precipitação que ocorreram simultaneamente na temperatura de 430°C, são de natureza complexa. A simultaneidade produz cinéticas descontínuas, influenciadas por grande número de variáveis empíricas do processo, motivo que dificulta estabelecer um modelo de cinética única reproduzível.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 Bassalink, P.A. e Sachdeva, R.C.L. Journal de Physique IV, v.5, Supplément au JP III, 12, ICOMAT-95, p.111-116, 1995.
- 2 Harrison, J. D. e Hodgson, D.E. In: Shape memory effect in alloys. Jeff Perkins, London, p.517-524, 1975.
- 3 www.aerofit.com, 2003;
- 4 www.innovations.copper.org, 2003;
- 5 www.nitinol.com, 2003;
- 6 Köester, U. Metal Science, v.8, p.151-160, 1974;

- 7 Hornbogen, E. e Köester in: Recrystallization of Metallic Materials, Cap.8, F. Haessner, p.159-194, Stuttgart, 1978;
- 8 Mäder, K. e Hornbogen, E. Scripta Metallurgica, v.8, p.979-984, 1974;
- 9 Singh, J., Hayden, C. e Wayman, C.N. Metallurgical transactions A, V.17A, p.65-72, 1986;
- 10 Recarte, V., Hurtado, I., Herreros, J., Nó, M.L., San Juan, J. Scripta Materialia, v.34, n.2, p.255-260, 1996;
- 11 Li, W. Z. e Zhou, J.P. in: Tang, S.M., Chung, C.Y. e Liu, W.G. Journal of materials processing technology, v.63, p.307-312, 1997;
- 12 Gama, J.L.L. Transformação de fase em ligas de cobre com memória de forma. Tese de Doutorado, UFPE, Recife-PE, nov., 2003;
- 13 Zarubová, N., Gemperle, A. e Novák, V. Materials science and engineering A-222, p.166-174, 1997;
- 14 Singh, J. e Chen, H. Scripta metallurgica, v.19, p.887-890, 1985.