

# EFEITO DA DEFORMAÇÃO NA ESTRUTURA DA LIGA POLICRISTALINA Cu-13,8%Al-4,0%Ni FABRICADA POR FUSÃO A PLASMA E TERMICAMENTE TRATADA<sup>1</sup>

Fábio de Oliveira Braga<sup>2</sup>

Anatoliy Nikolaevich Matlakhov<sup>3</sup>

Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova<sup>3</sup>

Carlos José de Araújo<sup>4</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar as alterações estruturais na liga policristalina Cu-13,8%Al-4,0%Ni (% em peso), obtida por fusão a plasma seguida de moldagem por injeção, betatização (850°C, 15 minutos) e têmpera (em água, 25°C), ao ser submetida à deformação por compressão (Instron-5582, 0,1 mm/min). Na caracterização foram envolvidas as técnicas de difração de raios X, e microscopias ótica, de força atômica e eletrônica de varredura. Densidade e resistividade elétrica foram medidas. Mostrou-se que a liga possui morfologia martensítica, composta das fases  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$ , martensíticas, e  $\beta_1$ , de alta temperatura. A tensão aplicada diminuiu a fração volumétrica de  $\beta_1$ , levou à formação da fase R e reorientou as martensitas. Aumentaram a resistividade e sua dispersão, e houve leve diminuição na densidade. A curva do comportamento mecânico da liga consiste de uma região elástica inicial, seguido da tendência de formação do patamar de pseudo-escoamento e uma região de endurecimento até a fratura.

**Palavras-chave:** Liga policristalina Cu-Al-Ni; Estrutura; Deformação por compressão; Têmpera.

## EFFECT OF THE DEFORMATION IN THE Cu-13,8%Al-4,0%Ni POLYCRYSTALLINE ALLOY OBTAINED BY THE PLASMA MELTING PROCESS AND THERMALLY TREATED

### Abstract

The main objective of this work is to evaluate the structural changes in the polycrystalline alloy Cu-13,8%Al-4,0%Ni (wt.%), obtained by the plasma melting process followed by injection molding, betatization (850°C, 15 minutes) and quenching (water, 25°C), when submitted to compression deformation (Instron-5582, 0,1 mm/min). In the characterization, the techniques involved were X ray diffraction, optical, atomic force and electron beam microscopy. Density and electrical resistivity were measured. It was shown that the alloy have the martensitic morphology, composed by the  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$  martensitic phases, and high temperature  $\beta_1$ . The applied stress caused the decreasing of  $\beta_1$  fraction, appearance of R phase and reorientation of the martensites. Resistivity and its dispersion increased, and density slightly decreased. The mechanical behavior consists of an initial elastic region, followed by a tendency of pseudo-yield plateau formation and a hardening regime until fracture.

**Key words:** Cu-Al-Ni polycrystalline alloy; Structure; Deformation by compression; Quenching.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, LAMAV, CCT, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, fabio\_obra@gmail.com.br.

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

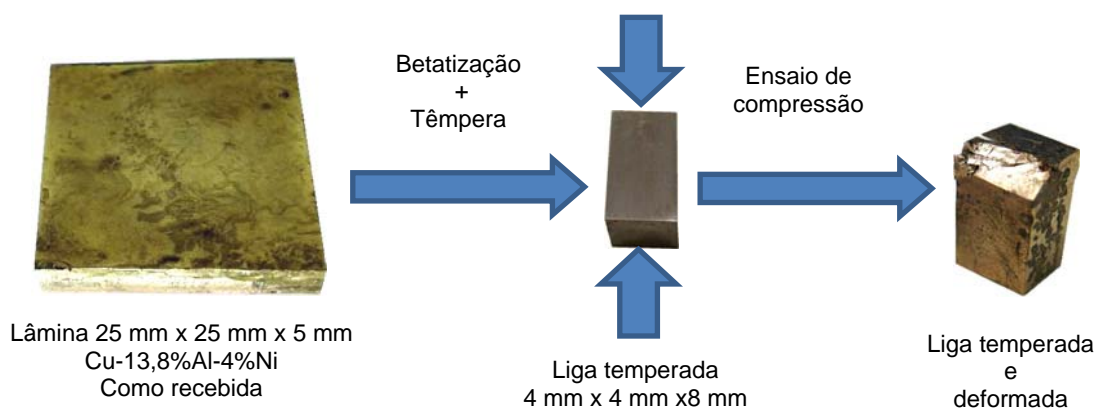
<sup>4</sup> Prof. Doutor, Depto. Engenharia Mecânica UFCG, Campina Grande, PB, carlos@dem.ufcg.edu.br.

## 1 INTRODUÇÃO

O efeito de memória de forma (EMF) é uma característica especial de certas ligas metálicas que exibem transformações martensíticas reversíveis (TMR), e ao serem plasticamente deformadas a baixas temperaturas, retornam à forma inicial quando aquecidas.<sup>(1,2)</sup> As diversas aplicações possíveis para o EMF vêm motivando pesquisadores e segmentos industriais a investirem no estudo e desenvolvimento destas ligas.<sup>(3-5)</sup> Entre as ligas com EMF, as ligas monocristalinas e policristalinas do sistema Cu-Al-Ni se mostram promissoras, por apresentarem diversas vantagens técnicas e econômicas, sendo as policristalinas de menor custo e com propriedades de memória de forma razoáveis. No entanto, existem importantes problemas tecnológicos que precisam ser solucionados para que estas ligas sejam aplicadas com sucesso, como o tamanho de grão excessivo da fase  $\beta$  de alta temperatura e a susceptibilidade à ocorrência de fratura intergranular.<sup>(6-8)</sup> No sentido de melhorar as propriedades mecânicas destas ligas, vários métodos de elaboração têm sido desenvolvidos, entre eles, a técnica de fusão a plasma como uma alternativa para sua produção. Nesta técnica, a carga é fundida pelo calor gerado pelo plasma, em atmosfera controlada, produzindo um material de alta homogeneidade química e livre de contaminações.<sup>(9,10)</sup> Por outro lado, já que o EMF é uma característica que envolve deformação, é importante estudar o processo de deformação para entender a origem do EMF nestas ligas, e para utilizar de forma correta as propriedades do EMF. Por estes motivos, o objetivo do presente trabalho consiste na caracterização estrutural de uma liga policristalina Cu-Al-Ni produzida no Brasil pela técnica de fusão a plasma, no seu estado temperado e após a deformação por compressão.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

No presente trabalho, utilizou-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 a plasma seguida de moldagem por injeção. A liga foi recozida a 850°C por 15 minutos, e temperada em água à temperatura ambiente. O ensaio de deformação por compressão foi realizado até a fratura, em uma máquina INSTRON-5582, com velocidade de aplicação da carga de 0,1 mm/min. O fluxograma representativo do processamento da liga neste trabalho é mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Fluxograma do processamento da liga no presente trabalho.

Para as observações estruturais, as amostras da liga foram preparadas metalograficamente de maneira convencional, por lixamento, polimento e ataque químico ( $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ).

A caracterização da liga foi feita através das técnicas de microscopia ótica (*Olympus BX41M* e *Neophot 32*), microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica (*Nanoscope 3D*) e difração de raios X (*Shimadzu XRD-7000*).

A densidade aparente da liga foi medida pelo método da pesagem hidrostática em água destilada e calculada pela Equação 1.

$$\gamma_a = \frac{G_{ar} (\gamma_{ag} - \gamma_{ar})}{G_{ar} - G_{ag}} + \gamma_{ar} \quad (1)$$

Sendo  $G_{ar}$  e  $G_{ag}$  o peso da liga no ar e na água;  $\gamma_{ar}$  e  $\gamma_{ag}$  a densidade do ar e da água.

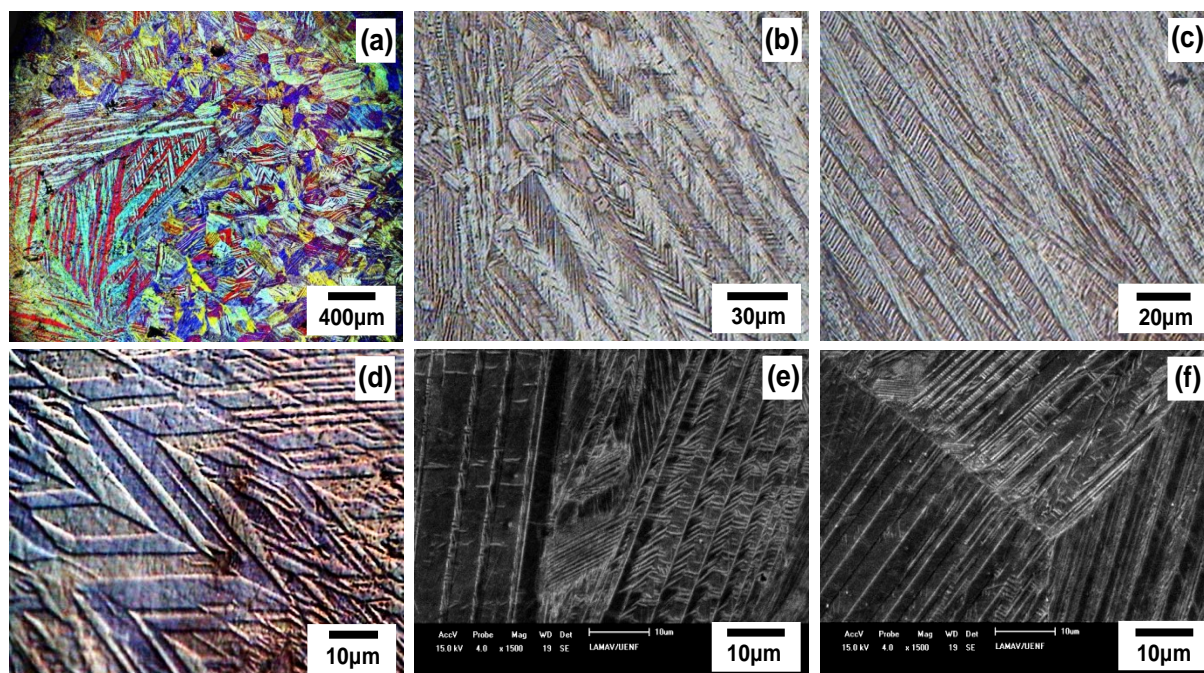
A resistividade elétrica da liga foi medida pelo método de 4 terminais,<sup>(11)</sup> utilizando uma fonte de tensão contínua (*Tectronix OS2520G*) e um multímetro (*Agilent 34420A*), e calculada pela Equação 2.

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

Sendo  $U$  a diferença de potencial elétrico;  $I$  a intensidade de corrente; e  $s$  a distância entre os eletrodos.

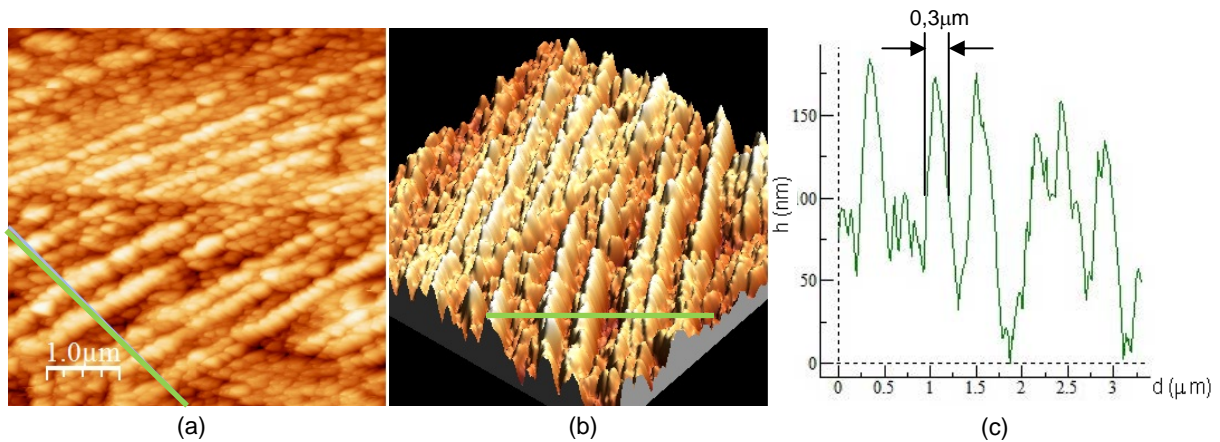
### 3 RESULTADOS

A Figura 2 mostra o aspecto microscópico da liga temperada, sem ataque (Figura 2a), e atacada pelo reagente (Figuras 2b a 2f). Nas Figuras 2e e 2f, são mostradas imagens obtidas por MEV, revelando o contraste topográfico da liga por captura de elétrons secundários.



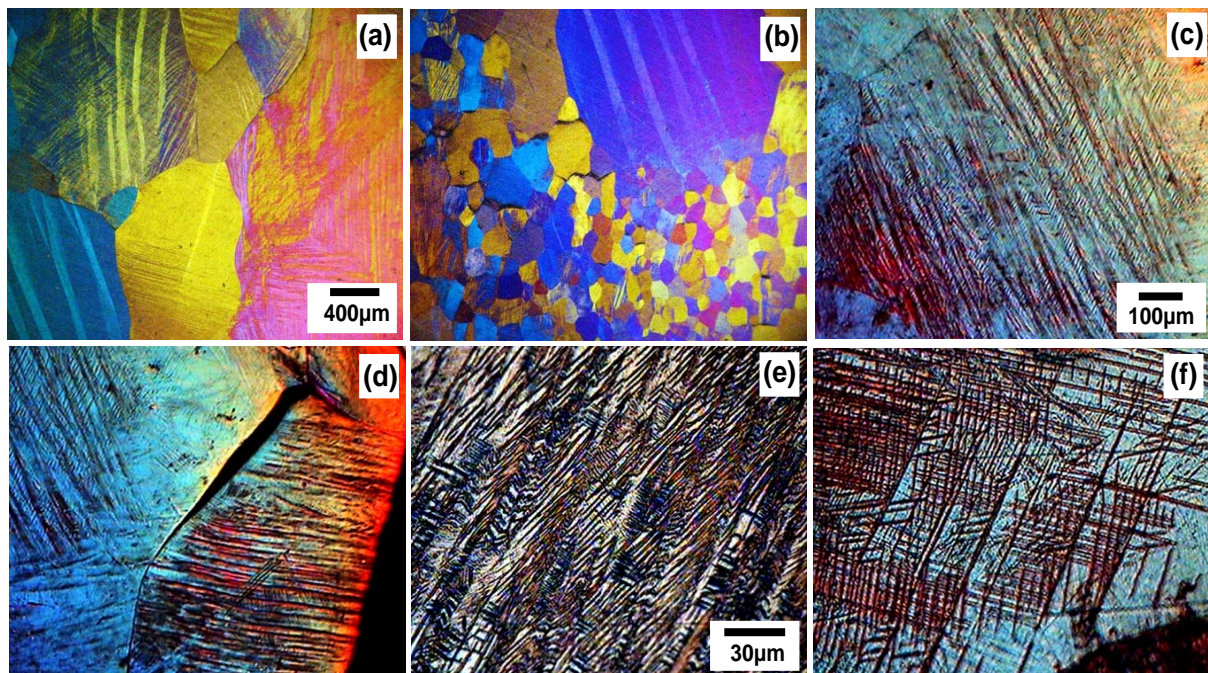
**Figura 2.** Aspecto microscópico da liga temperada: (a) sem ataque, 50x, luz polarizada; (b) ataque, 400x, interferência diferencial; (c) 500x; (d) 1.000x; (e,f) elétrons secundários, 1.500x.

A Figura 3 mostra os detalhes da microestrutura da liga atacada, visíveis ao microscópio de força atômica. São mostradas imagens microscópicas em 2D (Figura 3a), em 3D (Figura 3b), e o perfil de rugosidade ao longo da linha indicada (Figura 3c).



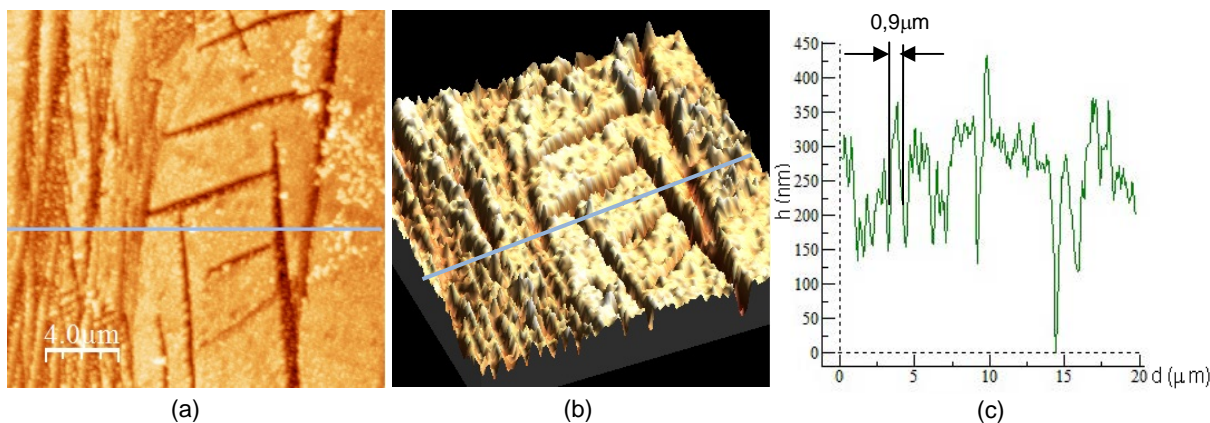
**Figura 3.** Análise por microscopia de força atômica: (a-b) relevo martensítico; (c) perfil de rugosidade.

A Figura 4 mostra o aspecto microscópico da liga após o ensaio de deformação por compressão até a fratura, sem ataque (Figuras 4a e 4b), e atacada pelo reagente (Figuras 4c a 4f).



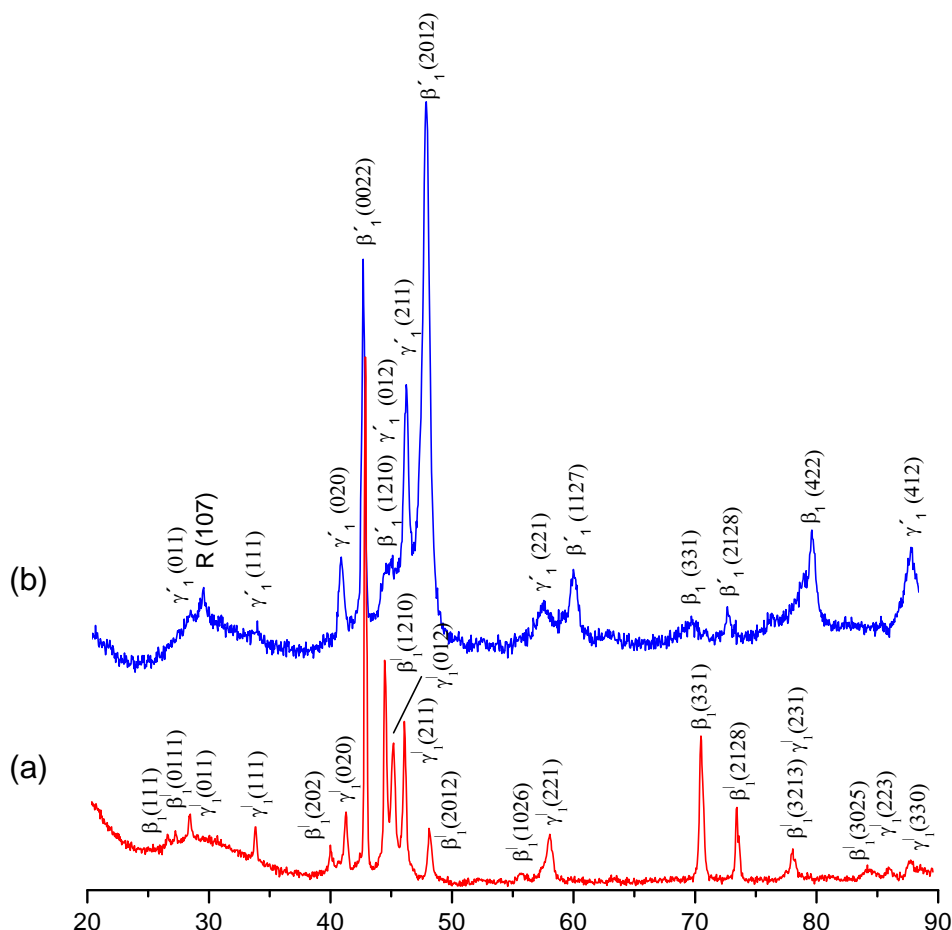
**Figura 4.** Aspecto microscópico da liga após a deformação: (a,b) sem ataque, 50x, luz polarizada; (c,d) ataque, 80x, interferência diferencial; (e,f) 400x.

A Figura 5 mostra a microestrutura da liga após a deformação examinada ao microscópio de força atômica. São mostradas imagens microscópicas em 2D (Figura 5a), em 3D (Figura 5b), e o perfil de rugosidade ao longo da linha indicada (Figura 5c).



**Figura 5.** Análise da liga por microscopia de força atômica após deformação: (a-b) relevo microestrutural; (c) perfil de rugosidade.

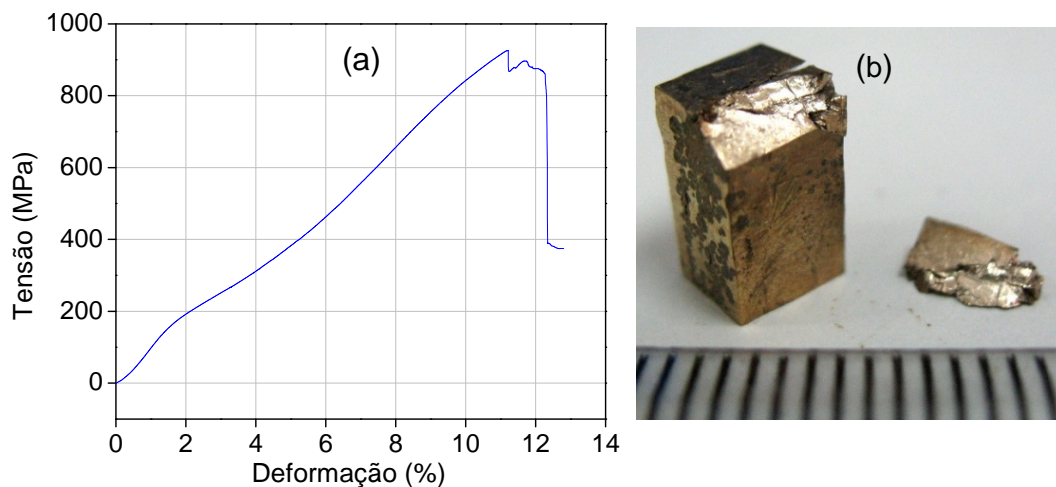
A composição fásica da liga antes e após a deformação é ilustrada pelos difratogramas apresentados na Figura 6. Observa-se que a liga temperada apresenta as fases martensíticas  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$ , e de alta temperatura  $\beta_1$ . Após a deformação, além das fases citadas, há a presença da fase martensítica intermediária R.



**Figura 6.** Difratogramas da liga (radiação Cu-K $\alpha$ ): (a) antes da deformação; (b) após a deformação.

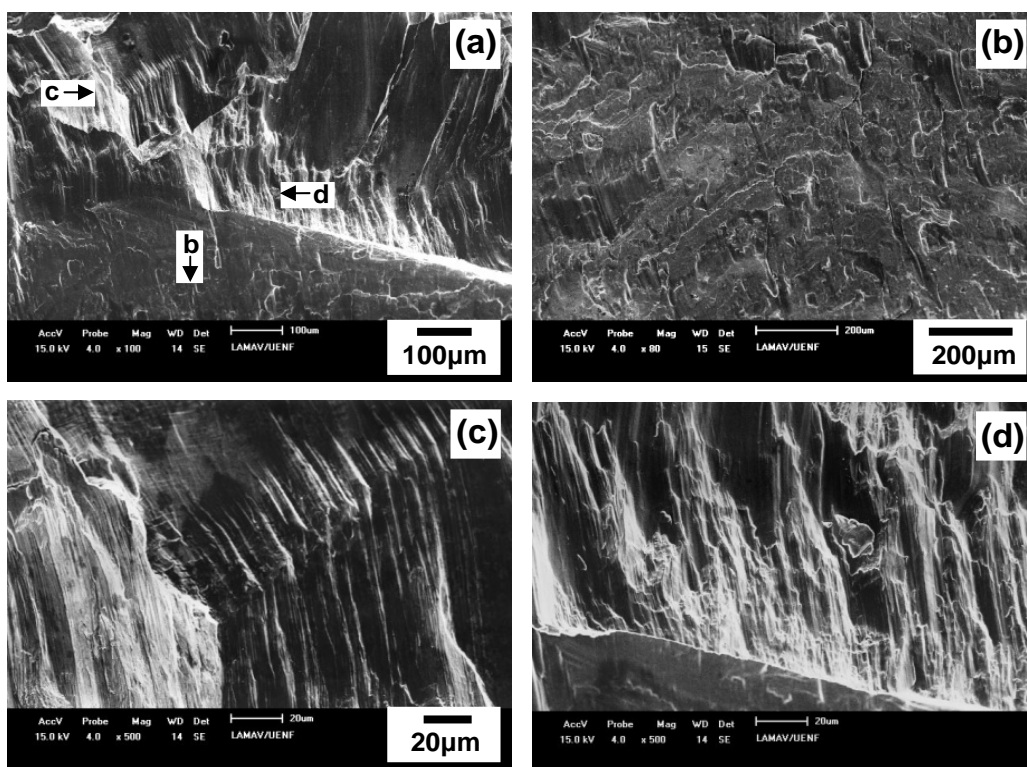
A Figura 7 mostra a curva tensão-deformação obtida no ensaio mecânico de compressão (Figura 7a), bem como a imagem macroscópica do corpo de prova

fraturado (Figura 7b). A tensão máxima observada para a liga no ensaio de compressão foi de 926 MPa, enquanto a deformação máxima foi de 12,5%.



**Figura 7.** Ensaio de deformação por compressão: (a) Curva tensão-deformação; (b) Aspecto geral do corpo de prova fraturado.

O aspecto de fratura da liga foi examinado pela observação ao MEV da superfície fraturada (Figura 8).



**Figura 8.** Aspecto da fratura da liga temperada após deformação: (a) 100x; (b) 80x; (c-d) 500x.

Os resultados das medidas de densidade aparente e resistividade elétrica da liga antes e após a deformação, juntamente com o desvio padrão ( $\sigma$ ) e erro absoluto ( $\epsilon$ ) encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

**Tabela 1.** Densidade aparente média da liga, desvio padrão e erro absoluto, antes e após a deformação ( $\text{g/cm}^3$ )

Amostra	$\gamma$	$\sigma$	$\epsilon$
Temperada	7,200	0,022	0,044
Temperada e deformada	7,069	0,112	0,219

**Tabela 2.** Resistividade elétrica média da liga, desvio padrão e erro absoluto, antes e após a deformação ( $\mu\Omega\text{cm}$ )

Amostra	$\rho$	$\sigma$	$\epsilon$
Temperada	22,20	0,36	0,71
Temperada e deformada	25,97	2,02	3,96

## 4 DISCUSSÃO

A microscopia ótica da liga temperada (Figuras 2a a 2d), juntamente com a microscopia eletrônica de varredura (Figuras 2e e 2f), revelam a microestrutura da liga formada por grãos de tamanhos variados, com morfologia interna martensítica. A martensita, neste caso, se manifesta na forma de lamelas, finas e grossas, paralelas e cruzadas em V. A técnica de microscopia de força atômica, Figura 3, confirmou a morfologia martensítica da liga, sendo a subestrutura constituída por lamelas finas, de espessura de aproximadamente  $0,3 \mu\text{m}$  (Figura 3c).

Após a compressão (Figuras 4a a 4f), a morfologia é lamelar martensítica, composta pelas fases martensíticas formadas na têmpera ou induzidas por tensão (Figuras 4a a 4e), além de bandas paralelas (Figuras 4f, 5a e 5b), consistentes com o mecanismo abordado por Wayman,<sup>(12)</sup> no qual, para altas deformações, são formadas bandas de deformação paralelas, que indicam deformação permanente do material. Elas se alargam e coalescem à medida que a deformação prossegue. Além disso, observa-se que houve crescimento e, conseqüentemente, predominância de certas variantes martensíticas (Figuras 4c a 4e), orientadas em direções específicas, as quais apresentam condições favoráveis para a acomodação da tensão.<sup>(12)</sup> No entanto, outras variantes não foram eliminadas (Figura 4a), devido ao acúmulo de tensões internas.<sup>(10,12)</sup>

As Figuras 2a, 4a e 4b) revelam que houve crescimento excessivo de alguns grãos no tratamento térmico de recozimento, chegando a aproximadamente 1 mm de diâmetro, e coexistindo com grãos menores, que variam de  $100 \mu\text{m}$  a  $300 \mu\text{m}$ .

O difratograma da liga temperada (Figura 6<sup>a</sup>), revela a presença da fase martensítica  $\beta'_1$  com a rede ortorrômbica ordenada do tipo 18R ( $\text{Cu}_3\text{Al}$ ), fase martensítica  $\gamma'_1$  com a rede ortorrômbica ordenada do tipo 2H ( $\text{Cu}_3\text{Ti}$ ), e da fase de alta temperatura  $\beta_1$  com a rede cúbica ordenada do tipo  $\text{DO}_3$  ( $\text{BiF}_3$ ).<sup>(13)</sup> De acordo com as intensidades dos picos difratados, a fase  $\beta'_1$  prevalece sobre  $\gamma'_1$  e  $\beta_1$ . A tensão aplicada faz com que a fração volumétrica da fase  $\beta_1$  na liga diminua, além de provocar a reorientação das fases martensíticas e a formação da fase martensítica intermediária R, com a rede romboédrica ordenada, do tipo  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$  (Figura 6b). As transformações citadas ocorrem na estrutura em virtude das reações martensíticas  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$  e  $\beta'_1 + \gamma'_1 \rightarrow \text{R}$ .<sup>(14)</sup>

O comportamento mecânico da liga, Figura 7a consiste de uma região elástica inicial, até  $\sim 1,5\%$  de deformação, seguido da tendência de formação do patamar de

pseudo-escoamento (1,5% a 4%) e um regime final de endurecimento até a fratura, que é atingida com uma deformação de 12,5%, passando por uma tensão máxima de 926 MPa. Este comportamento é similar, por exemplo, ao apresentado pela liga Cu-11,92%Al-3,78%Ni estudada por Sari e Kirindi.<sup>(8)</sup>

O corpo de prova submetido ao ensaio de compressão (Figura 7b), sofreu fratura ao longo de sua seção transversal deslocando sua superfície através de planos de deslizamento orientados aproximadamente a 45° em relação à direção de carregamento. As Figuras 4b e 4d, mostram que a fratura é do tipo intergranular. No entanto, a superfície fraturada exhibe características de fratura frágil do tipo “*river patterns*” (riacho),<sup>(10,14)</sup> com uma mistura de fratura intergranular e transgranular, conforme pode ser visualizado nas Figuras 7c e 7d). Convém mencionar que o processo de fratura desta liga martensítica é complexo, pois envolve, além de deformação elástica com pouca participação de deformação plástica do material, as transformações martensíticas reversíveis conduzidas pela tensão ( $\beta_1 \leftrightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$  e  $\beta'_1 + \gamma'_1 \leftrightarrow R$ ).

A densidade aparente da liga temperada ( $7,20 \pm 0,02$  g/cm<sup>3</sup>) diminui ligeiramente com a deformação ( $7,1 \pm 0,1$  g/cm<sup>3</sup>), por razões ligadas a defeitos estruturais como trincas, que podem ter nucleado em porosidade fechada. Estes valores são comparáveis aos encontrados na literatura.<sup>(10)</sup>

O valor de resistividade da liga temperada ( $22,2 \pm 0,4$   $\mu\Omega\text{cm}$ ) (Tabela 5), sofreu um aumento após a deformação ( $26 \pm 2$   $\mu\Omega\text{cm}$ ), e apresenta um maior desvio dos valores em relação à média. Esta observação se deve ao fato de a tensão externa aplicada à liga gerar deformações e imperfeições estruturais que diferem de grão para grão, além de as transformações martensíticas e a reorientação das martensitas não ocorrerem simultaneamente e de maneira semelhante em todos os grãos.

## 5 CONCLUSÕES

A liga Cu-13,8%Al-4,0%Ni fabricada pela técnica de fusão a plasma seguida de moldagem por injeção, recozida a 850°C por 15 minutos e temperada em água à temperatura ambiente, é formada por grãos de tamanhos variados com morfologia martensítica. A martensita se manifesta na forma de lamelas, finas e grossas, paralelas e cruzadas em V, de tamanhos micrométricos (~0,3  $\mu\text{m}$ ). Após a deformação, a morfologia martensítica é mantida, entretanto, são formadas bandas microscópicas de deformação, que indicam deformação permanente do material.

A liga é constituída pelas fases martensíticas  $\beta'_1$  e  $\gamma'_1$ , formadas na têmpera a partir do campo austenítico, com predominância da fase  $\beta'_1$ , além da fase de alta temperatura  $\beta_1$  retida, com pouca participação. A tensão aplicada induz as transformações martensíticas  $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 + \gamma'_1$  e  $\beta'_1 + \gamma'_1 \rightarrow R$ , de forma que a fração volumétrica da fase  $\beta_1$  na liga diminui e ocorre a formação da fase martensítica intermediária R, bem como leva à reorientação das fases martensíticas. Todas as fases envolvidas apresentam rede ordenada.

A curva de comportamento mecânico da liga consiste de uma região elástica inicial, até ~1,5% de deformação, seguido da tendência de formação do patamar de pseudo-escoamento (1,5% a 4%) e uma região final de endurecimento até a fratura, que é atingida com uma deformação de 12,5%, passando por uma tensão máxima de 926 MPa.



A densidade aparente da liga temperada ( $7,20 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ ) diminui ligeiramente com a deformação ( $7,1 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ ), por razões ligadas a defeitos estruturais como trincas, que podem ter nucleado em porosidade fechada.

A resistividade elétrica média da liga temperada ( $22,2 \pm 0,4 \mu\Omega\text{cm}$ ) aumentou após a deformação ( $26 \pm 2 \mu\Omega\text{cm}$ ), além de apresentar um maior desvio dos valores em relação à média. Isto ocorre devido à tensão externa aplicada gerar imperfeições estruturais liga, que diferem de grão para grão, além de as transformações martensíticas e a reorientação das martensitas não ocorrerem simultaneamente e de maneira semelhante em todos os grãos.

## 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 CHEN, H.R. (Ed.). **Shape Memory Alloys: Manufacture, Properties and Applications**. 1<sup>st</sup> ed. New York: Nova Science Publishers Inc., 2010.
- 3 OLIVEIRA, C.A.N.; GONZALEZ, C.H.; ARAÚJO, C.J.; PINA, E.A.C.; FILHO, S.U.; FILHO, O.O.A. Caracterização do efeito de memória de forma reversível de molas de Cu-Zn-Al. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.4, n.3, p.79-86, 2009.
- 4 KULISIC, I.; GRAY, G.L.; YURICK, JR., T.J.; MOHNEY, S.E. Performance of a shape memory alloy coil,shaped clamp for enhanced normal force in pin-and-recptacle electrical connectors. **IEEE Transaction on Components and Packaging Technology**, vol.23, n.2, p.227-233, 2000.
- 5 SONG, G.; PATIL, D.; KROCUREK, C.; BARTOS, J. Applications of shape memory alloys in offshore oil and gas industry: a review. In: 12th International Conference on Engineering, Science, Construction, and Operations in Challenging Environments, 2010. Honolulu, Hawaii: Symposium 5: Intelligent Sensors and Actuators, 2010. p. 1551.
- 6 LEE, J.S.; WAYMAN, C.M.; Grain refinement of a Cu-Al-Ni shape memory alloy by Ti and Zr additions. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v.27, n.8. p. 584-591. 1986.
- 7 MIYASAKI, S.; OTSUKA, K.; SAKAMOTO, H.; SHIMIZU, K. The fracture of Cu-Al-Ni shape memory alloy. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v.22, n.4, p.244-252. 1981.
- 8 SARI, U.; KIRINDI, T. Effects of Deformation on Microstructure and Mechanical Properties of a Cu-Al-Ni shape memory alloy. **Materials Characterization**, vol.59, p.920-926, 2008.
- 9 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<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2006. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. CD-ROM. p. 5264-5275.
- 10 PEREIRA, E.C. Estudo da estabilidade estrutural e propriedades de ligas à base de Cu-Al-Ni solicitadas a tratamentos termo-cíclicos. Tese de doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2009.
- 11 GIROTTO, E.M.; SANTOS, I.A. Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, vol. 25, n<sup>o</sup>.4, p.639-647. jul. 2002.

- 12 WAYMAN, C.M. Deformation, mechanisms and other characteristics of shape memory alloys. In: PERKINS, J (Ed.). Shape memory effects in alloys. 1<sup>a</sup> ed. Plenum Press, p.1-27. 1975.
- 13 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: 18<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas, PE, Brasil. nov. 2008.
- 14 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<sup>o</sup>.11, p.1630-1637. nov.2008.