

ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE ORDEM-DESORDEM NAS LIGAS CU-AL-MN E CU-ZN-AL COM MEMÓRIA DE FORMA¹

Euclides Apolinário Cabral de Pina²

José Orlando Silveira Rocha³

Cezar Henrique Gonzalez⁴

Severino Leopoldino Urtiga Filho⁵

Ney Freitas de Quadros⁶

Resumo

Este trabalho tem por objetivo realizar um estudo comparativo das transições ordem-desordem que ocorrem nas ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al com memória de forma quando são submetidas ao tratamento térmico de betatização. As fases destas ligas ternárias possuem uma estrutura austenítica de super-rede do tipo DO₃ ou L2₁. A diferença entre estas estruturas está essencialmente na natureza dos átomos presentes. Quando os átomos podem ser distinguidos, a estrutura mais representativa é a de Heusler (L2₁). A seqüência da transição ordem-desordem durante a têmpera das ligas de cobre é: fase β com estrutura A2 (desordenada CCC) → B2 (CuAl) → DO₃ (Cu₃Al) ou L2₁ (Cu₂AlMn). Dependendo das condições do tratamento térmico, a amostra passa por duas ou três transições ordem-desordem, podendo apresentar desordem conFiguracional das estruturas austenítica e/ou martensítica. Esta desordem é a principal causa do fenômeno da estabilização martensítica (amnésia ou perda de memória). Amostras das ligas estudadas foram submetidas a três condições diferentes de betatização. Uma análise comparativa e quantitativa dos resultados obtidos por calorimetria térmica diferencial de varredura foi realizada, sendo discutidas as variações das temperaturas de transformação, histereses térmicas e das entalpias de transformação que ocorreram para cada tratamento térmico em função da teoria da transformação martensítica e do fenômeno da estabilização.

Palavras-chave: Efeito memória de forma; Ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al; Transição ordem-desordem.

STUDY OF THE ORDER-DISORDER PHASE TRANSITIONS IN Cu-Al-Mn And Cu-Zn-Al SHAPE MEMORY ALLOYS

Abstract

This work realizes a comparative study of the order-disorder transitions that occur in Cu-Al-Mn and Cu-Zn-Al shape memory alloys. The effect memory is obtained in these alloys from betatisation heat treatment. The samples are quenched from 850°C in three conditions: brut quenched at 100°C, air quenched and quenched at 25°C with annealing at 100°C for 20 minutes. During quenching, these alloys support order-disorder phase transitions that can modify conFigurational order of austenitic and martensitic phases. ConFigurational disorder is the main cause of the martensitic stabilization processes (amnesia or loss of memory effect). A comparative and quantitative analysis was carried out differential scanning calorimetric measurements for samples of Cu-Al-Mn and Cu-Zn-Al shape memory alloys. Results are discussed in function of thermal treatment influences, stabilization processes, vacancies concentrations that play a role important in the order-disorder transitions and martensitic transformation.

Key words: Shape memory effect; Cu-Al-Mn and Cu-Zn-Al alloys; Order-disorder phase transition.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Doutorando - UFPE, Univ. Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária - CEP 50740-530 - Recife-PE, Brasil;*

³ *Doutorando - Eng. Mec., Univ.Federal de Pernambuco, Depto. de Engenharia Mecânica;*

⁴ *Dr.Sci. INSA de Lyon, Univ.Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica;*

⁵ *Dr.UNICAMP São Paulo, Univ.Federal de Pernambuco, Dpto. de Engenharia Mecânica;*

⁶ *Dr.Sci. IPEN-USP São Paulo, Univ.Federal de Pernambuco, Dpto. de Engenharia Mecânica.*

1 INTRODUÇÃO

A principal caracterização física das ligas inteligentes com memória de forma é a determinação das temperaturas críticas de transformação martensítica (temperaturas do início e final da transformação martensítica e da transformação inversa ou austenítica $\Rightarrow M_S, M_F, A_S$ e A_F , respectivamente). Nos estudos científicos e nas aplicações tecnológicas destas ligas é fundamental que estas temperaturas permaneçam inalteradas durante sua vida útil. Na literatura das ligas com memória de forma existem vários fatores que provocam variações das temperaturas críticas. O motivo deste estudo é o fenômeno da estabilização martensítica que é apontado como o principal fator das variações observadas nas temperaturas de transformação, no aumento da histerese térmica da transformação, na diminuição da fração de martensita transformada entre outros.⁽¹⁾ As variações das temperaturas críticas também podem ser devidas aos processos de elaboração das ligas, pelos tratamentos termomecânicos e pela reutilização de amostras (submeter às amostras a vários tratamentos térmicos, a testes com temperaturas elevadas e outros).⁽²⁻⁵⁾

Foram selecionadas as ligas a base de Cu, mas de sistemas diferentes. Para o sistema Cu-Al as temperaturas de transformação são elevadas e podem ser diminuídas com a adição de um terceiro elemento, por exemplo: Mn e Ni. O sistema Cu-Zn possui temperatura de transformação baixa e a adição de um terceiro elemento (Al, Si e Sn) promove o aumento da temperatura de transformação. Este trabalho tem por objetivo realizar um estudo comparativo das transições ordem-desordem que ocorrem nas ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al com memória de forma através da calorimetria diferencial de varredura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais em estudo são duas ligas metálicas a base de cobre constituída por Cu-10%Al-8,4%Mn e Cu-25,4%Zn-4%Al. A liga Cu-Al-Mn foi obtida num forno de indução de alta frequência de 24 KVa e a liga Cu-Zn-Al foi fornecida pela Tréfimetaux fabricante destes fios na França. A temperatura de fusão das ligas é superior a 1100°C. Para exibir o efeito memória de forma, as ligas foram submetidas ao tratamento de betatização que consiste na manutenção das amostras a temperatura de 850°C, durante 15 minutos, seguido de têmpera. As amostras das ligas foram submetidas a três procedimentos diferentes de tratamentos térmicos: Bruta de Têmpera a 100°C, Bruta de Têmpera ao Ar e Bruta de Têmpera a 25°C com Revenido a 100°C durante 20 minutos. A análise comparativa e quantitativa foi realizada através de análise térmica diferencial de varredura (DSC) num calorímetro Mettler modelo 823^o, sendo analisadas as temperaturas de transformação de fase, histereses e entalpia de transformação. As amostras foram ensaiadas com as seguintes condições: 3 ciclos térmicos entre -10°C e 150°C e depois uma ciclagem de -10°C a 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra os resultados dos três primeiros ciclos das amostras das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al submetidas ao tratamento de bruta de têmpera a 100 C. No aquecimento do 1  ciclo não existem pontos de inflexão bem definidos para as duas ligas, isso   devido às plaquetas da martensitas encontrarem-se bloqueadas, mas no resfriamento os pontos de inflexão tornam-se definidos, indicando os pontos de transforma o de fase (M_S e M_F). Nos ciclos seguintes os pontos de inflexão no aquecimento e no arrefecimento são facilmente observados e representam a ocorrência da transforma o martensítica. Na Tabela 1 são apresentados os resultados das propriedades termoelásticas das ligas submetidas a este tratamento térmico.

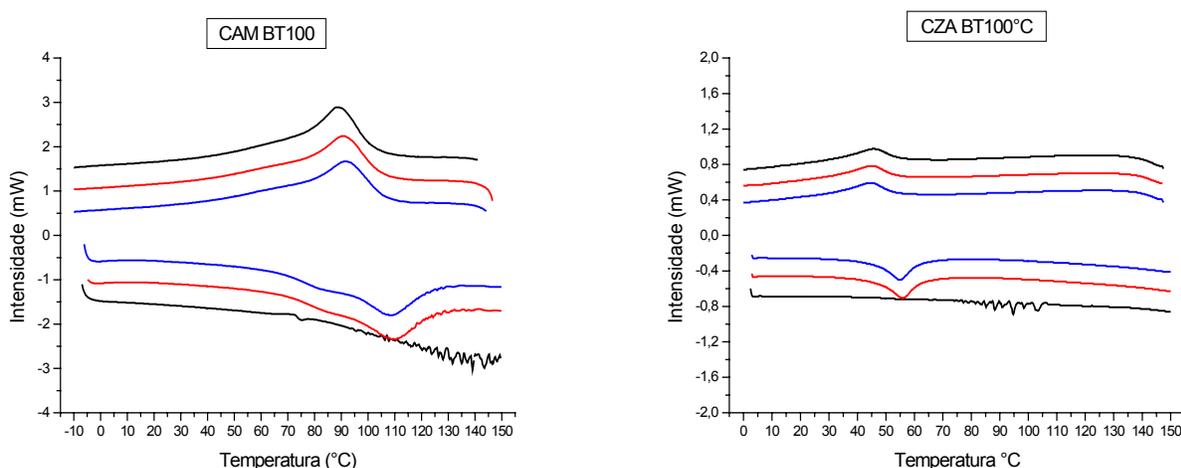


Figura 1 – Curvas calorimétricas das amostras das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al submetido ao tratamento térmico bruta de têmpera a 100 C.

Tabela 1 – Resultados das propriedades termoelásticas das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al.

Liga	Ciclo	A_S (�C)	A_F (�C)	M_S (�C)	M_F (�C)	Histerese	Entalpia (J/g)
CuAlMn	I			102,7	70,3		3,84
CuAlMn	II	90,4	121,6	104,9	71,3	17,9	3,62
CuAlMn	III	81,7	125,5	107,3	69,6	15,1	3,68
CuZnAl	I			56,5	27,7		1,77
CuZnAl	II	47,1	62,4	55,4	27,3	16,5	1,62
CuZnAl	III	46,4	61,7	54,4	27,9	13,0	1,56

A Figura 2 apresenta os gráficos do aquecimento das amostras da liga Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al para a ciclagem de -10 C a 700 C. No ponto A ocorre   transforma o martensítica. No ponto B, observa-se um processo de transforma o indicando que as plaquetas de martensitas bloqueadas por lacunas de têmperas foram finalmente liberadas. A liga Cu-Al-Mn apresenta uma miscibilidade das estruturas DO_3 (Cu_3Al) e $L2_1$ (Cu_2AlMn) na fase austenítica, ou seja, elas coexistem nesta fase ($DO_3 + L2_1$).⁽⁶⁻⁸⁾ Esta transi o ocorre a partir do início do pico C. O pico D corresponde   transi o entre as estruturas $DO_3 + L2_1 \rightarrow B2$. O pico E

corresponde a transição entre a estrutura B2 para A2, ou seja a fase β desordenada de alta temperatura (acima de 500°C).

Na liga Cu-Zn-Al, o pico A corresponde à transformação inversa. No ponto B, tem-se um processo de transformação onde as plaquetas de martensita bloqueadas por lacunas de têmpera são liberadas. No intervalo C ocorre a transição entre as estruturas $L2_1 \rightarrow DO_3$. O intervalo D corresponde a transição de $DO_3 \rightarrow B2$. O último intervalo corresponde a transição da estrutura B2 para A2, ou seja, a fase β desordenada a alta temperatura.

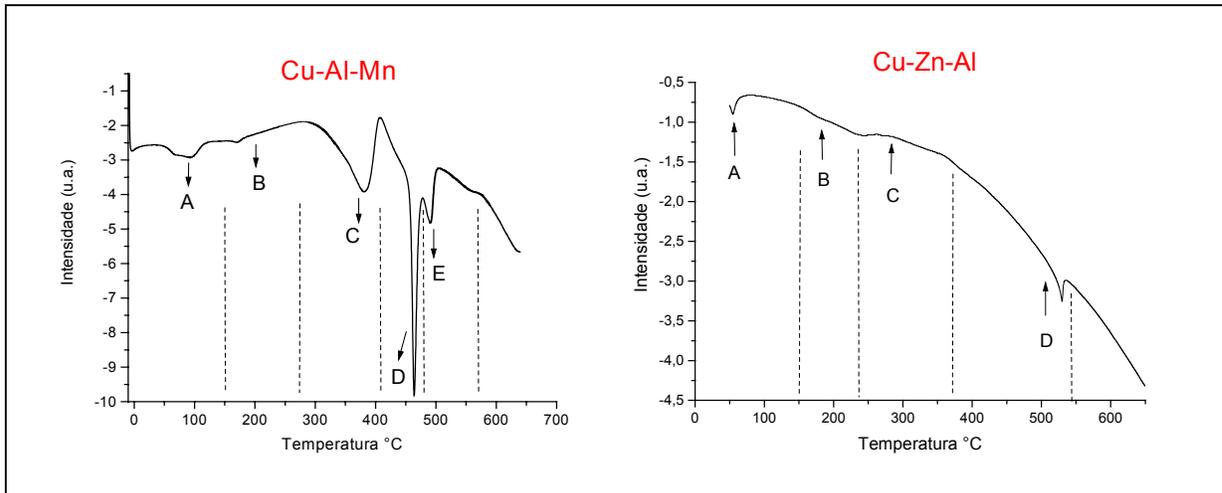


Figura 2 – Curvas calorimétricas das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al submetido ao tratamento térmico bruta de têmpera a 100°C.

A Figura 3 apresenta as curvas das amostras das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al para o tratamento térmico bruta de têmpera ao ar. Neste tratamento, as curvas de calorimetria apresentam os pontos de inflexão bem definidos representando as transformações martensítica e a inversa. No entanto, o primeiro aquecimento teve a transformação inversa deslocada para a esquerda. Este comportamento no 1º ciclo deve-se ao reordenamento atômico da fase austenítica. Neste 2º tratamento térmico, a concentração de lacunas de têmpera é muito menor que no tratamento anterior, mas o processo de ordenamento a curta distância ainda ocorre devido a transições incompletas durante a têmpera. Na Tabela 2 são apresentados os resultados das propriedades termoelásticas das ligas submetidas a este tratamento térmico. A temperatura M_s dos dois sistemas das ligas diminui em relação ao tratamento anterior, e mantém uma histerese térmica mais regular após o 1º ciclo térmico. A entalpia da transformação martensítica aumenta de aproximadamente 3 vezes em J/g, o que pode significar um aumento do volume de plaquetas de martensita não estabilizadas. Desta forma, um material submetido a este tratamento deverá apresentar maior efeito memória de forma, ou seja, a deformação pseudoplástica produzida neste evento e sua recuperação de forma será maior do que para a amostra submetida ao tratamento anterior.

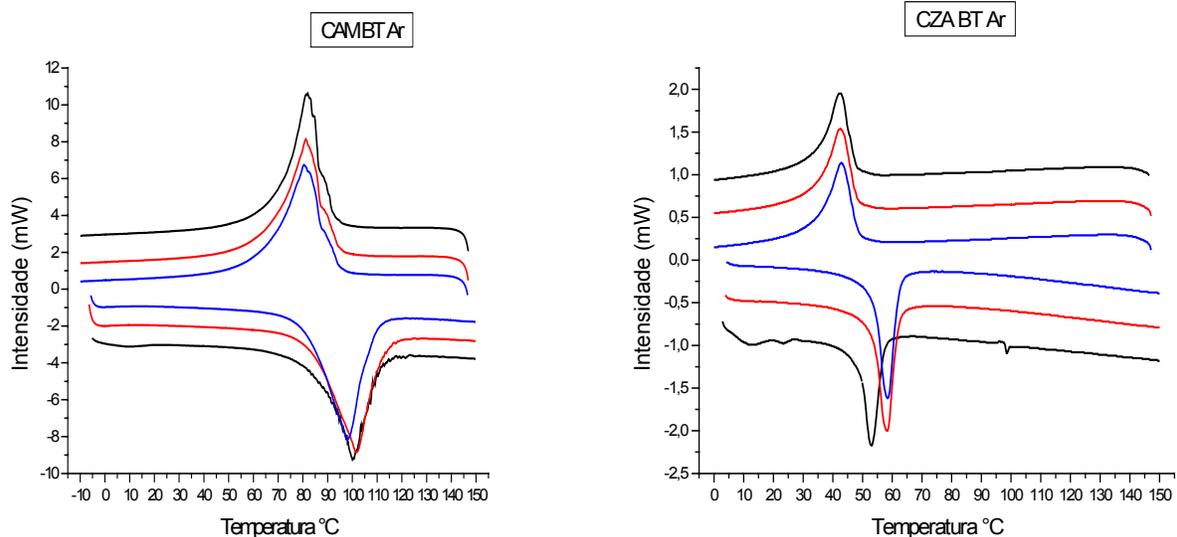


Figura 3 – Curvas calorimétricas da liga Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al submetidas ao tratamento térmico de têmpera ao ar.

Tabela 2 - Resultados das propriedades termoelásticas das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al.

Liga	Ciclo	A _S (°C)	A _F (°C)	M _S (°C)	M _F (°C)	Histerese	Entalpia (J/g)
CuAlMn	I	91,0	108,6	88,3	71,2	20,3	9,05
CuAlMn	II	85,6	110,8	89,3	69,0	19,1	9,20
CuAlMn	III	82,8	107,4	89,7	67,5	16,5	9,24
CuZnAl	I	48,9	57,0	47,3	34,8	11,9	4,28
CuZnAl	II	53,5	61,9	48,3	34,5	16,3	4,16
CuZnAl	III	53,8	62,1	48,6	34,3	16,5	4,43

As curvas calorimétricas para aquecimento até 650°C são mostradas na Figura 4. Estas curvas apresentam diferenças significativas em relação a curva do tratamento térmico anterior. No caso da liga Cu-Al-Mn, o pico A corresponde à transformação inversa, praticamente sem influência da estabilização martensítica, mas ainda observa-se um pequeno desvio na curva a 150°C. O pico C que corresponde a transição por decomposição spinoidal ocorre para uma temperatura menor e com entalpia exotérmica (DO_3 ou $L2_1 \rightarrow DO_3 + L2_1$). As transições correspondentes aos picos D e E estão muito próximas, onde só é possível verificar um pico largo (superposição dos dois picos). Desta forma, as reações $DO_3 + L2_1 \rightarrow B2$ e $B2 \rightarrow A2$ são produzidas quase que simultaneamente, onde praticamente todo o volume passa de $DO_3 + L2_1 \rightarrow A2$. Este processo talvez ocorra devido ao alto grau de ordenamento da fase austenítica obtido com este tratamento térmico. O aumento do grau de ordenamento deve facilitar as transições ordem-desordem, reduzindo as temperaturas e as entalpias das transições. A curva para a amostra da liga Cu-Zn-Al apresenta no ponto A, a transformação martensítica inversa com ordenamento da fase austenítica $L2_1$. O intervalo B corresponde ao volume de martensitas estabilizadas, cuja influência neste caso é praticamente inexistente em relação ao tratamento anterior. O pico C corresponde a transição entre as estruturas $L2_1 \rightarrow DO_3$, apresentando um pico definido. No intervalo D ocorre o reordenamento da estrutura DO_3 para B2. A partir da temperatura de 530°C ocorre a transição $B2 \rightarrow A2$ (fase β desordenada)⁽⁶⁾.

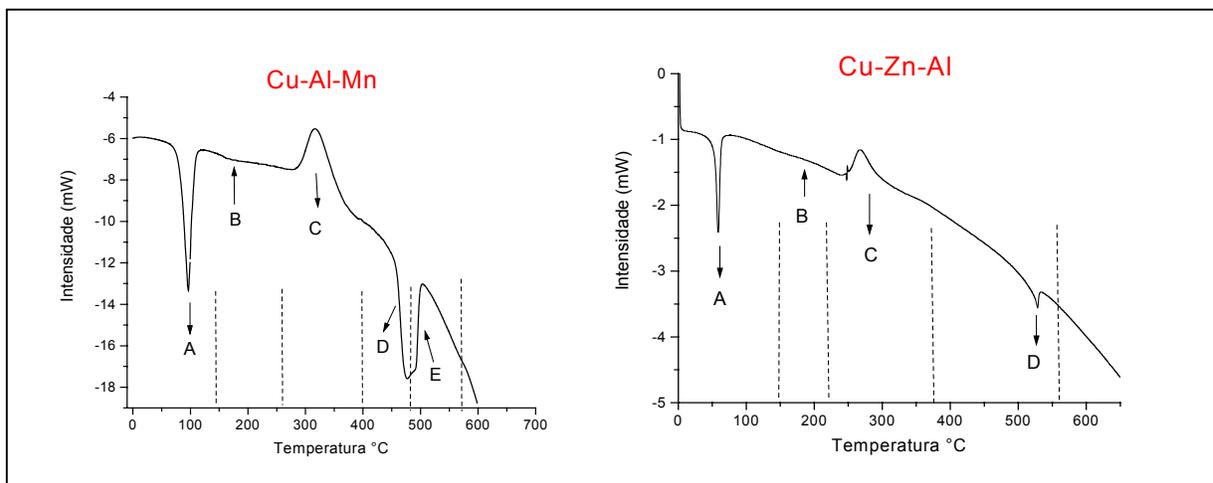


Figura 4 – Curvas calorimétricas das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al submetidas ao tratamento térmico têmpera ao ar

A Figura 5 apresenta as curvas calorimétricas das amostras das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al e a Tabela 3 mostra os resultados das propriedades termoelásticas submetidas ao tratamento térmico de bruta de têmpera a 25°C com revenido a 100°C. As curvas calorimétricas são semelhantes aos das amostras submetidas ao tratamento de têmpera a 100°C.

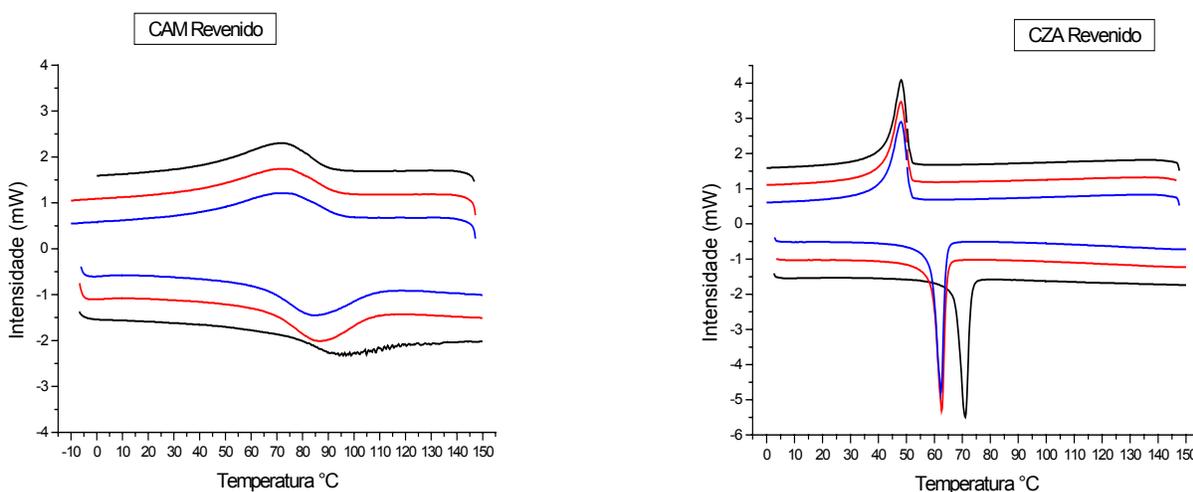


Figura 5 – Curvas calorimétricas das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al submetidas ao tratamento térmico de têmpera a 25°C com revenido a 100°C.

No entanto, as temperaturas do M_s são diminuídas e a entalpia de transformação aumenta no Cu-Zn-Al e diminui na liga que contém Mn. Neste tratamento, a têmpera a 25°C produz uma grande concentração de lacunas que bloqueiam as plaquetas de martensita durante a transformação e auxiliam no processo de reconfiguração da ordem da martensita.

Tabela 3 - Resultados das propriedades termoelásticas das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al.

Ligas	Ciclo	A _S (°C)	A _F (°C)	M _S (°C)	M _F (°C)	Histerese	Entalpia (J/g)
CuAlMn	I	45,5	111,6	90,4	39,5	13,6	2,79
CuAlMn	II	65,3	107,5	93,5	39,0	20,1	2,71
CuAlMn	III	63,8	108,6	95,2	38,3	19,5	2,76
CuZnAl	I	67,6	73,1	51,4	42,4	23,5	5,93
CuZnAl	II	59,2	64,4	51,4	42,1	15,1	5,74
CuZnAl	III	59,0	64,2	51,3	41,9	15,0	5,70

O revenido tem por objetivo manter a amostra acima da temperatura M_S, uma vez que a fase austenítica permite maior eliminação de lacunas,⁽⁹⁾ proporcionando um aumento da ordem desta fase. A fase martensítica herda o reordenamento da fase matriz, pois a transformação ocorre por um cisalhamento de rede, ou seja, existe uma relação entre a rede da austenita e da martensita. Os resultados mostram que no Cu-Zn-Al este procedimento é mais eficaz do que no Cu-Al-Mn, isto pode estar relacionado a temperatura do A_F. No caso do Cu-Al-Mn ela é superior a 100°C, assim uma parte do volume não se transformou para a fase martensítica. Este fato pode ser observado no 1º ciclo de aquecimento, onde aparecem serrilhados na curva calorimétrica (bloqueio/debloqueio da interface martensita/austenita).⁽¹⁰⁾

A Figura 6 mostra as curvas calorimétricas para aquecimento até 650°C das amostras de Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al do tratamento térmico de têmpera a 25°C com revenido a 100°C. As principais modificações no caso da liga Cu-Al-Mn é que o pico C relacionado a miscibilidade das estruturas DO₃ (Cu₃Al) e L2₁ (Cu₂AlMn) volta a ser endotérmico, como no caso da amostra temperada em água a 100°C. O grau de desordem da fase austenítica nestes tratamentos influencia a decomposição spinoidal necessitando absorver energia do sistema. A amostra temperada ao ar deve ter um maior grau de ordenamento da austenita, pois possui maior entalpia de transformação, e neste caso a reação do pico C é exotérmica (libera energia). As entalpias calculadas para cada tratamento do pico C são: + 14,9 , - 12,5 e + 11,4 J/g e as temperaturas do início da reação são: 336, 332 e 325°C, respectivamente. Estes dados indicam que a transição ocorre numa temperatura fixa e a entalpia de transformação parece ser dependente do grau de ordenamento da austenita, quanto maior a desordem a transição é endotérmica e seu valor aumenta com o desordenamento, e para amostras ordenadas a transição exotérmica.

No caso da liga Cu-Zn-Al, a liga apresenta o mesmo comportamento da amostra com tratamento térmico ao ar, mostrada na Figura 4. A transição do pico C (L2₁ → DO₃) são similares (temperatura de início = 268°C) para os dois tratamentos, mas a entalpia desta transição no último tratamento é um pouco maior (7,6 J/g para tratamento com revenido e 5,8 J/g tratamento ao ar). Nas amostras de Cu-Zn-Al submetidas a têmpera ao ar ou em água com revenido são obtidas amostras com alto grau de ordenamento.

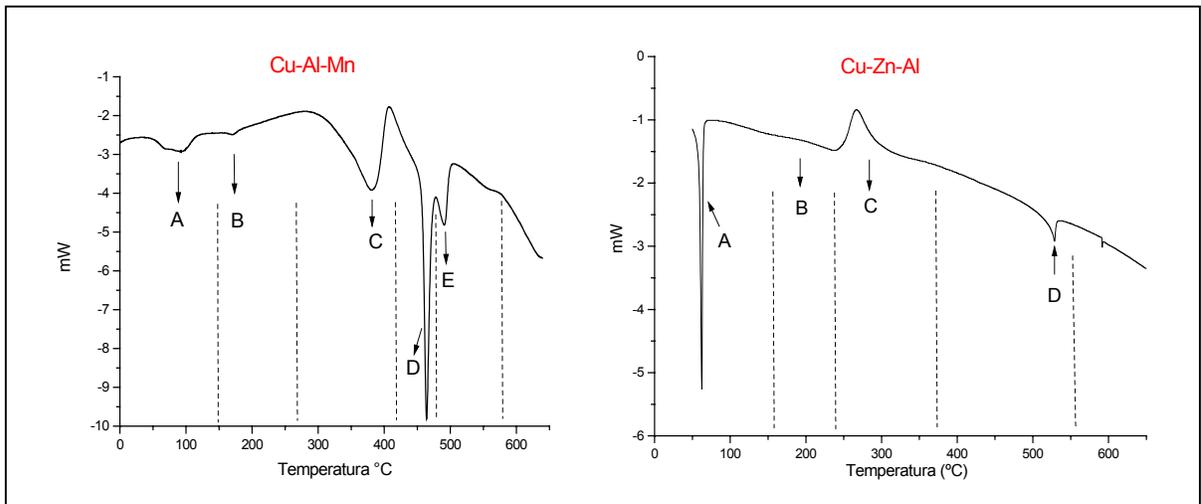


Figura 6 - Curvas calorimétricas das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al submetidas ao tratamento térmico têmpera a 25°C com revenido a 100°C.

4 CONCLUSÕES

Nos ensaios realizados empregando 3 tipos de tratamento térmicos diferentes foi observado que as amostras das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Zn-Al apresentam 3 transições ordem-desordem. Estas transições são afetadas para cada tipo de tratamento térmico. No Cu-Al-Mn, o tratamento ao ar apresentou o maior grau de ordenamento da austenita, apresentando maior entalpia de transformação martensítica e foi observado que a transição de miscibilidade (pico C) apresenta um pico exotérmico e que os picos D ($DO_3 + L2_1 \rightarrow B2$) e E ($B2 \rightarrow A2$) ficam praticamente superpostos. Nos demais tratamentos, a entalpia de transformação diminuiu, o pico C apresenta entalpias endotérmicas e os picos D e E são separados. Estas características indicam que as reações de transição para os tratamentos de têmpera em água apresentam um grande grau de desordem da austenita. Nas amostras da liga Cu-Zn-Al, os tratamentos de têmpera ao ar e em água com subsequente aquecimento acima do A_F (revenido) mostraram que são eficazes para ordenar a fase austenítica. No caso da amostra temperada em água a 100°C resultou numa grande estabilização da transformação martensítica (redução da entalpia, com estimativa de redução de cerca de $\frac{3}{4}$ do volume da amostra não estabilizada). Outra característica deste tratamento é que a transição $L2_1 \rightarrow DO_3$ (pico C) não é observada. A estrutura $L2_1$ provavelmente deve ser altamente desordenada, e durante o aquecimento a transição para DO_3 não é observada. No aquecimento, a estrutura desordenada deve sofrer transições de baixa entalpia até chegar ao ponto D, onde toda a amostra é transformada para a estrutura $A2$ desordenada a cima de 550°C.

Agradecimentos

Agradecemos as agências brasileiras de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro e bolsas de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 Ahlers, M. - "The stabilisation of martensite in Cu-Zn-Al alloys" - Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, The Japan Institute of Metals, p. 786-793, 1986.
- 2 Rios-Jara D., Planes A., Manosa L., Ortin J., Belkahla S., Morin M., Guénin G., Macqueron J.L. - "Martensitic transition entropy change and elastic constants of Cu-Al-Be alloys", Journal de Physique IV, vol. 1, n° 4, 1991.
- 3 Planes, A., Manosa, L., Jurado, M.A., Romero, R., Somoza, A. - "Low temperature ageing behaviour of quenched Cu-Al-Be shape memory alloy", Journal de Physique IV, Colloque C5, p. 305-310, 1997.
- 4 Picornell, C., Pons, J., Cesari, E. - "Effects of thermal ageing in Cu-Al-Ni single crystals" - Journal de Physique IV, Colloque C5, p. 323-328, 1997.
- 5 Mantel, M., Rapacioli, R., Guénin, G. - "Ageing of quenched Cu-Zn-Al alloy in the beta and in the martensite-state" - Proceedings of the International Conference on the Martensitic Transformations, The Japan Institute of Metals, p. 880-885, 1986.
- 6 Kainuma, R.; Satoh, N.; Liu, X. j.; Ohnuma, L.; Ishida, K. Phase equilibria and Heusler stability in the Cu-Rich portion of Cu-Al-Mn system, Journal of Alloys and Compounds, vol.266, pp 191-200, 1998.
- 7 Kribs, H. Etude du Vieillissement et de la Stabilisation D'alliages a Mémoire de Forme : cas du Cu-Al-Mn. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1989. p 35-61, 100-155. (Doutorado-INSA Lyon).
- 8 SOLTYS, J. "Order- Disorder phase transitions in ternary alloys $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ ", pp 401 - 406, 1992.
- 9 Van Humbeek, J.; Janssen, J.; Mwamba, N.; Delaey, L. "The stabilisation of step quenched Cu-Zn-Al martensite- part I: reverse transformations temperatures"- Scripta Metallurgica, 1984, vol. 18, pp. 893 -898.
- 10 Gonzalez, C. H.; De Araújo, C. J.; Quadros, N. F.; Guénin, G.; Morin, M. "Study of martensite stabilisation under stress in Cu-Al-Be shape memory alloys single cristal", Materials Science and Engineering, vol. A378, pp 253- 256, 2004.