

INFLUÊNCIA DO USO DE REFINADORES DE GRÃO INDUSTRIAIS NAS PROPRIEDADES DE LIGAS DE COBRE COM MEMÓRIA DE FORMA ¹

Niédson José da Silva²
Marcos Mesquita da Silva³
Marco Antonio dos Santos⁴
Cezar Henrique Gonzalez⁵
Carlos José de Araújo⁶

Resumo

Neste trabalho, uma liga de cobre de composição nominal Cu-13,5Al-4,0Ni (% peso) passível de apresentar o fenômeno de memória de forma foi produzida via fusão ao ar em forno de indução seguida de vazamento em lingoteira de aço. A influência de refinadores industriais nos tamanhos de grão dos lingotes foi verificada por microscopia ótica. Testes de microindentação e resistência elétrica em função da temperatura foram também realizados para verificar o efeito desses refinadores. Observou-se que a adição dos refinadores de grão industriais REFINAL LT-1750 e REFINAL LT-7030 produzem uma redução moderada do tamanho dos grãos, conservando a transformação de fase que origina o fenômeno de memória de forma.

Palavras-chave: Liga com memória de forma; Refinadores industriais; Liga Cu-Al-Ni; Transformação martensítica.

INFLUENCE OF THE USE OF INDUSTRIAL GRAIN REFINING PRODUCTS ON THE PROPERTIES OF COPPER-BASED SHAPE MEMORY ALLOYS

Abstract

In this work, the copper alloy Cu-13,5Al-4,0Ni (wt%) susceptible to present the shape memory phenomenon was produced by induction melting furnace followed by pouring in steel mold. The influence of industrial grain refining products on the grain sizes of the obtained ingots was verified by optic microscopy. Tests of microhardness and electrical resistance as a function of the temperature were also accomplished to verify the effect of those grain refining products. It was observed that the addition of the grain refining products REFINAL LT-1750 and REFINAL LT-7030 reduce the size of the grains preserving the martensitic transformation that originates the shape memory phenomena.

Key words: Shape memory alloy; Grain refining products; Cu-Al-Ni alloy; Martensitic transformation.

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

² Aluno do Curso de Engenharia Mecânica, Depto. de Engenharia Mecânica, UFCG, Campina Grande, PB, e-mail: niedsonjs@yahoo.com.br

³ Aluno do Curso de Engenharia Mecânica, Depto. de Engenharia Mecânica, UFCG, Campina Grande, PB, e-mail: marcos_m_silva@yahoo.com.br

⁴ Engenheiro Mecânico, Prof. Doutor, Depto. de Engenharia Mecânica, UFCG, Campina Grande, PB, Email: santos@dem.ufcg.edu.br

⁵ Engenheiro Mecânico, Prof. Doutor, Depto. de Engenharia Mecânica, UFPE, Recife, PE, e-mail: gonzalez@ufpe.br

⁶ Engenheiro Mecânico, Prof. Doutor, Depto. de Engenharia Mecânica, UFCG, Campina Grande, PB, Email: carlos@dem.ufcg.edu.br

1 INTRODUÇÃO

Ligas com memória de forma (LMF) são materiais metálicos especiais que possuem a surpreendente capacidade de recuperar uma deformação plástica ou “aparentemente plástica” por intermédio de um aquecimento subsequente acima de uma temperatura dita crítica. Este fenômeno é intimamente associado a uma transformação de fase do tipo martensítica, cristalograficamente reversível.⁽¹⁾ A deformação é introduzida na fase de baixa temperatura (martensita) e um simples aquecimento transforma o material para a fase de alta temperatura (austenita) resultando na recuperação da forma. Quando uma força externa é aplicada e mantida constante, como por exemplo, através de um peso, um efeito memória de forma de duplo sentido (two-way memory effect) pode ser obtido. Assim, uma LMF pode ser considerada intrinsecamente como um atuador termomecânico que converte energia térmica em deslocamento acompanhado ou não da produção de um trabalho mecânico.

As principais LMF a base de cobre são da família Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni, que competem principalmente em termos de custo e facilidade de fabricação com aquelas da família Ni-Ti. Dentre estas LMF a base de cobre, as ligas Cu-Al-Ni são mais interessantes pois possuem melhor estabilidade térmica e um leque maior de possibilidades de temperaturas de transformação. A composição ótima para essas ligas está em torno de Cu-13,5 ~ 14,5Al-3 ~ 4,5Ni (% peso).⁽¹⁾ No entanto, as ligas Cu-Al-Ni são bastante susceptíveis a formação de trincas intergranulares devido a formação de variantes de martensita induzidas por tensão ao longo dos contornos de grão durante a têmpera realizada para obtenção do fenômeno de memória de forma. Assim, uma das maneiras de prevenir uma eventual ruptura intergranular efetivamente, é a redução do tamanho de grão dessas ligas. Esse refinamento dos grãos leva a um aumento da resistência à ruptura, da deformação até a ruptura e da vida em fadiga das ligas Cu-Al-Ni.⁽¹⁾

Este trabalho objetiva a obtenção e caracterização de ligas de cobre com memória de forma fabricadas via fusão ao ar em forno de indução, bem como a verificação da influência de refinadores de grãos de uso industrial em algumas propriedades da liga Cu-13,5Al-4,0Ni (% peso) passível de apresentar o fenômeno de memória de forma.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os elementos metálicos comercialmente puros utilizados para obtenção da liga Cu-13,5Al-4,0Ni (% peso) têm a forma de barras e/ou blocos maciços conforme mostra a Figura 1.



Figura 1. Forma dos materiais utilizados para a obtenção da liga de Cu-13,5Al-4,0Ni (% peso) com memória de forma.

O equipamento de fusão por indução é uma instalação INDUCTOTHERM modelo VIP POWER TRACK PT 9,6 KHz composta de conversor e forno de mesa conforme ilustra a Figura 2. A mesa de apoio da Figura 2(b) contém uma camada de vermiculita sobre a qual se apóia a lingoteira para vazamento do metal líquido. O material da Figura 1, correspondente a uma carga de 200g, foi pesado em uma balança de precisão marca Marte, modelo AL-200 e colocado para fusão em um cadinho de grafite da marca Morganite, modelo CI-1. O produto obtido da fusão e vazamento na lingoteira de aço é uma barra de aproximadamente 20 cm de comprimento, da qual se retiram lâminas através de processo de usinagem, conforme ilustra a Figura 3.



Figura 2. Conjunto de equipamentos que forma a instalação de fusão por indução utilizada neste trabalho.

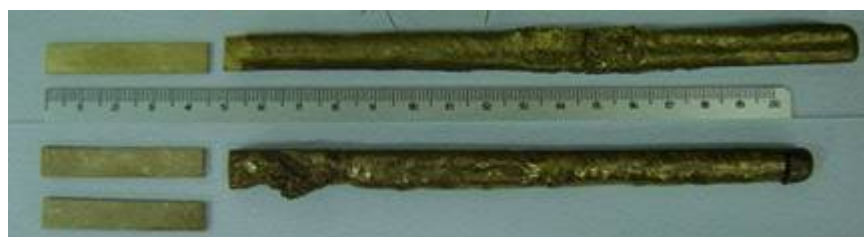


Figura 3. Lingotes obtidos com a instalação da Figura 2 e lâminas obtidas por usinagem.

A liga foi fundida utilizando quatro procedimentos diferentes. No primeiro, realizou-se o vazamento com a lingoteira à temperatura ambiente, enquanto nos outros casos a lingoteira foi pré-aquecida a 500°C, sendo as duas últimas fusões realizadas com a adição dos refinadores de grão industriais REFINAL LT-1750 e REFINAL LT-7030 (0,02% da massa de metal a ser fundida) fornecidos pela empresa Somipal S.A. Estes refinadores são elaborados através de uma mistura de sais balanceados e tem a função de diminuir o tamanho de grão da liga por intermédio do um aumento de células de nucleação aumentando a velocidade de solidificação do metal. A Tabela 1 fornece a composição desses refinadores.

Tabela 1. Composição química dos refinadores de grão fornecidos pela empresa Somipal S.A.

Elemento →	K (%)	B (%)	F (%)	Na (%)
Refinador				
↓				
LT-1750	48 - 51	12 - 15	23 - 25	03 - 05
LT-7030	38 - 41	10 - 12	18 - 20	08 - 10

Como as fusões são realizadas ao ar, em todas elas foi utilizado um fluxo redutor de oxidação COPERPAL LT do mesmo fornecedor dos refinadores, correspondendo a 1% da massa da liga. Estes procedimentos são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Características dos procedimentos de fusão da liga Cu-Al-Ni na instalação da Figura 2.

Amostra	Temperatura da lingoteira	Refinador	Fluxo redutor
CAN-1	ambiente	nenhum	sim
CAN-2	500 °C	nenhum	sim
CAN-3	500 °C	LT-1750	sim
CAN-4	500 °C	LT-7030	sim

Para a análise metalográfica foi feito o embutimento das amostras de cada uma das fusões para efeito comparativo. Realizou-se o lixamento e polimento com alumina antes do ataque com Nital a 25% de ácido nítrico. Visando identificar a microestrutura formada na liga Cu-13,5Al-4,0Ni (% peso) obtida de acordo com os procedimentos descritos anteriormente, foram realizados exames metalográficos utilizando o analisador de imagens marca Olympus, modelo MSQ™. Os tamanhos de grão foram determinados usando o programa MSQ Versão 6.5 que aplica as normas ASTM E 112-88 e E 1382. Os ensaios de microindentação foram realizados em um microdurômetro marca Future-Tech modelo FM-700. Esses ensaios foram feitos com uma carga de 300 gf e tempo de penetração de 15 segundos. Após a realização dos ensaios nas amostras brutas de fusão, removeu-se a resina e essas amostras foram submetidas a um tratamento térmico de betatização a 900°C por 15 minutos seguido de têmpera em água a temperatura ambiente para obter a transformação martensítica reversível que origina os fenômenos de memória de forma, sendo posteriormente novamente embutidas.

Para a caracterização das lâminas da Figura 3 por variação de resistência elétrica em função da temperatura, utilizou-se um sistema desenvolvido especialmente para este fim por Silva,⁽²⁾ o qual pode ser visualizado na Figura 4. O método consiste em aquecer e resfriar controladamente uma amostra de lâmina, imersa em um banho termo-regulável que pode fazer variar a temperatura de um óleo de silicone na faixa de -40°C a 200°C. A amostra é conectada por quatro fios

elétricos a um sistema de aquisição de dados que capta as variações de resistência elétrica do material à medida que a temperatura varia. Uma fonte de alimentação CC estabilizada marca Agilent, modelo E3633A, foi acoplada ao sistema para passar uma corrente elétrica constante pela lâmina enquanto o sistema de aquisição de dados armazena as variações de tensão elétrica e a temperatura da amostra.

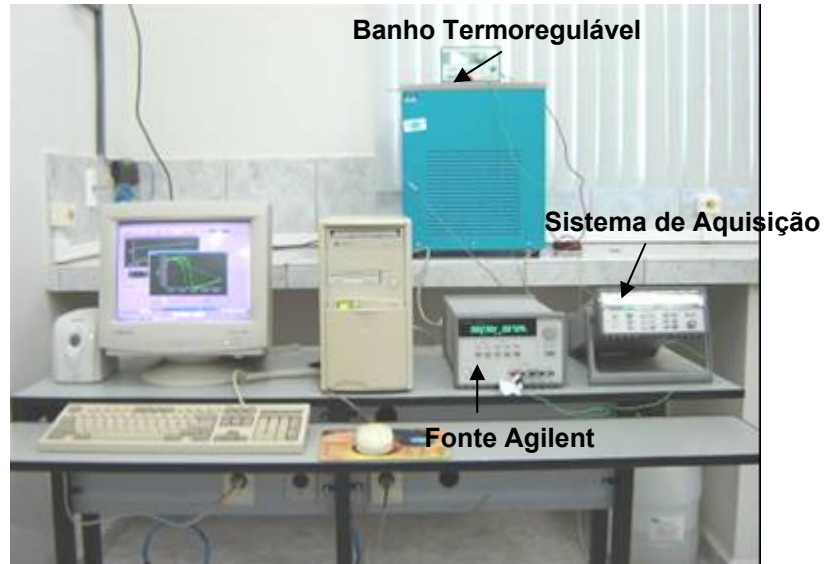


Figura 4. Plataforma de teste para medição da variação de resistência elétrica em função da temperatura em ligas com EMF.

3 RESULTADOS

O exame microscópico foi realizado com o intuito de verificar a ação dos refinadores no tamanho dos grãos das amostras e suas respectivas microestruturas antes e posteriormente ao tratamento térmico de têmpera.

Nas Figuras 5 e 6 observam-se, respectivamente, as microestruturas bruta de fusão (a) e temperada (b) das amostras obtidas por vazamento do metal líquido na lingoteira a temperatura ambiente sem adição de qualquer refinador e com a lingoteira pré-aquecida e adição do refinador LT-1750.

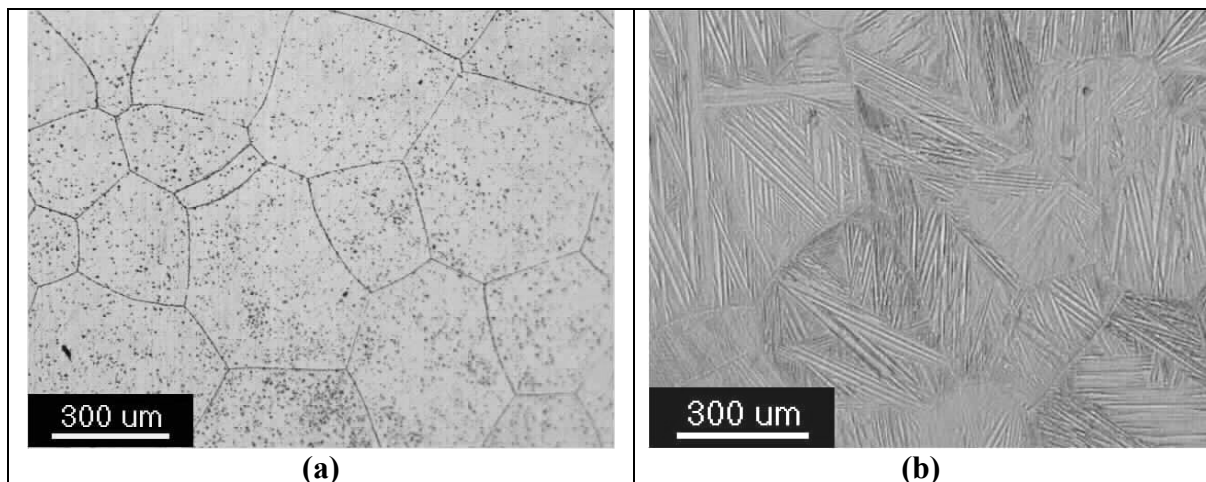


Figura 5. Microestrutura da amostra CAN-1. a) Bruta de fusão. b) Após têmpera.

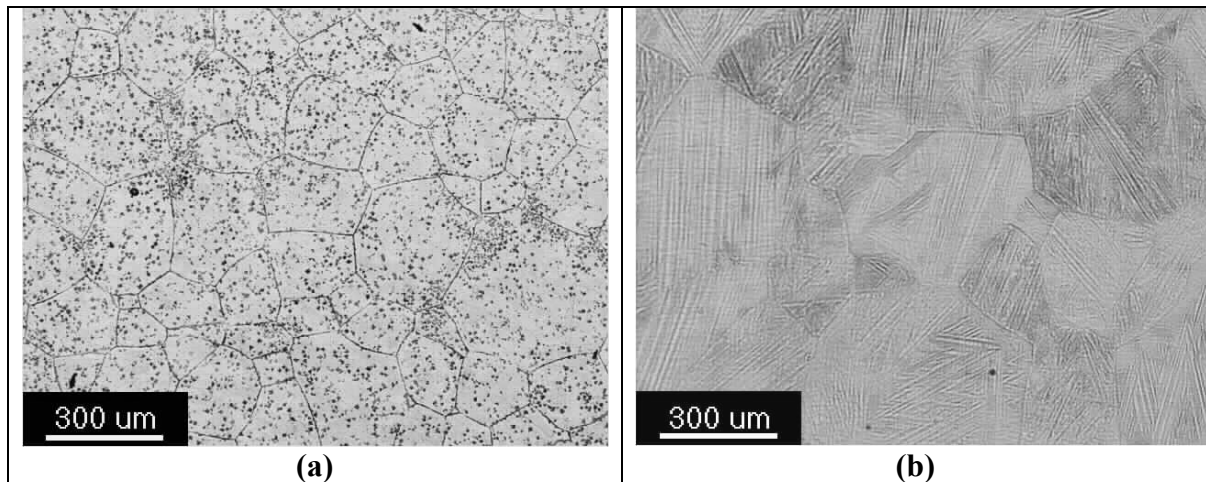


Figura 6. Microestrutura da amostra CAN-3. a) Bruta de fusão. b) Após têmpera.

A Tabela 3 resume os resultados obtidos com relação aos tamanhos de grão para as amostras estudadas, antes e depois da têmpera.

Tabela 3. Tamanho de grãos obtidos por microscopia ótica.

AMOSTRAS	Amostras no Estado Bruto de Fusão		Amostras Temperadas	
	Tamanho de Grão Médio (μm)	Desvio TG (μm)	Tamanho de Grão Médio (μm)	Desvio TG (μm)
CAN-1	223,70	98,80	244,00	66,20
CAN-2	348,70	68,00	577,40	104,40
CAN-3	162,00	2,80	243,50	36,30
CAN-4	199,00	28,90	256,70	18,50

Os níveis de dureza das amostras bruta de fusão e temperadas podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultado dos ensaios de microindentação nas amostras.

AMOSTRAS	Amostras no Estado Bruto		Amostras Temperadas	
	Dureza Média (HV)	Desvio DM (HV)	Dureza Média (HV)	Desvio DM (HV)
CAN-1	374,33	30,14	235,75	7,88
CAN-2	386,99	14,33	245,33	12,03
CAN-3	357,03	12,65	233,69	14,17
CAN-4	370,94	8,94	242,11	10,80

As Figuras 7 e 8 mostram as curvas de *Resistência – Temperatura* obtidas para duas das amostras analisadas. As temperaturas da transformação direta durante resfriamento (M_s e M_f) assim como aquelas da transformação reversa durante aquecimento (A_s e A_f) para todas as amostras foram determinadas pelo método das tangentes e condensadas na Tabela 5.

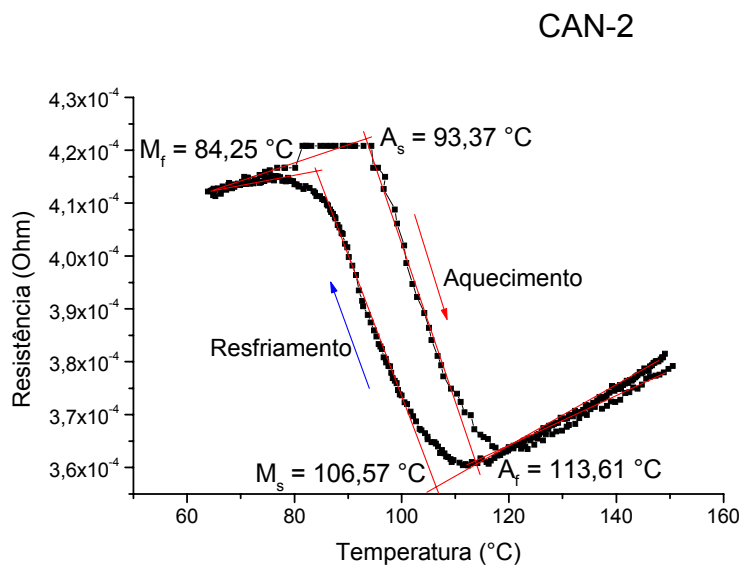


Figura 7. Curva Resistência – Temperatura para a CAN-2 da LMF Cu-13,5Al-4,0Ni.

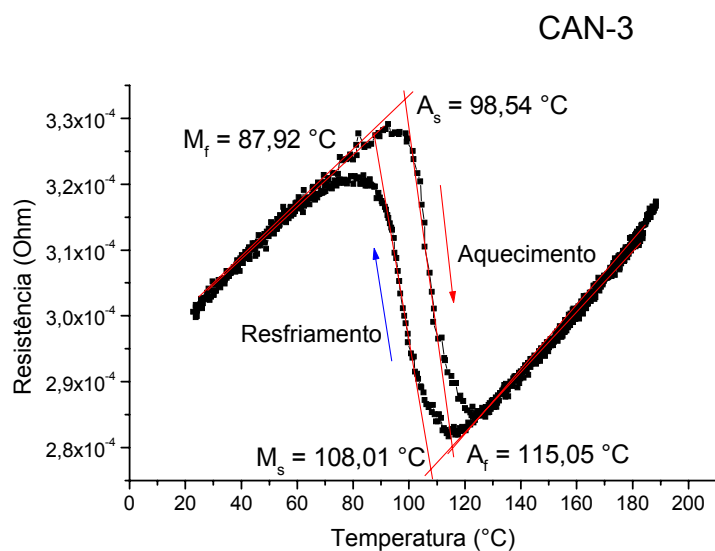


Figura 8. Curva Resistência – Temperatura para a amostra CAN-3 da LMF Cu-13,5Al-4,0Ni.

Tabela 5. Temperaturas medidas a partir dos laços de histerese em resistência elétrica.

Temperaturas de transformação de fase				
	CAN-1	CAN-2	CAN-3	CAN-4
A_s	104,10°C	93,37°C	98,54°C	76,79°C
A_f	114,84°C	113,61°C	115,05°C	99,51°C
M_s	106,40°C	106,57°C	108,01°C	92,49°C
M_f	90,93°C	84,25°C	87,92°C	68,21°C

4 DISCUSSÃO

As Figuras 5(a) e 6(a) revelam que a microestrutura bruta de fusão das amostras da liga estudada é formada por uma mistura das fases α e γ , como ocorre tipicamente nos bronzes com alumínio.⁽³⁾ Após betatização e têmpera essas microestruturas se transformam em domínios martensíticos conforme ilustram as Figuras 5(b) e 6(b).

Como esperado, a Tabela 3 revela que a amostra CAN-2, que foi obtida sem adição de refinador de grão e com a lingoteira pré-aquecida a 500 °C, apresentou o maior tamanho de grão na estrutura bruta de fusão bem como o maior crescimento de grão durante o tratamento de betatização e têmpera. Consta-se também da Tabela 3, que ambos os refinadores de grão foram efetivos em reduzir o tamanho médio de grão da liga estudada. No caso do refinador LT-1750 correspondente a amostra CAN-3, o tamanho de grão da estrutura bruta de fusão foi reduzido pela metade em comparação com a amostra sem adição de refinador e com a lingoteira pré-aquecida a 500 °C (CAN-2). Esse comportamento manteve-se após a têmpera, mesmo que um crescimento moderado do tamanho de grão tenha sido observado nas amostras com refinador de grão (CAN-3 e CAN-4). A melhor efetividade do refinador LT-1750 comparativamente ao LT-7030 na estrutura bruta de fusão pode ser atribuída a maior quantidade de boro do primeiro, conforme mostra a Tabela 2. O tamanho de grão médio da estrutura martensítica com refinador foi da ordem de 250 μm . Os tamanhos de grão verificados na literatura⁽¹⁾ para ligas Cu-Al-Ni situam-se numa larga faixa, entre 5 μm e 1000 μm , dependendo sobretudo do processo de fabricação adotado e da adição ou não de elementos refinadores de grão como B, V e Ti.

A Tabela 4 mostra que não existe uma influência clara do uso dos refinadores nos valores de dureza. Observou-se apenas a diminuição da dureza média da estrutura bruta de fusão (370 HV) com relação à estrutura martensítica após têmpera (240 HV), independentemente do uso de refinadores. Da mesma forma, não se pode estabelecer uma relação clara entre tamanho de grão e temperaturas de transformação mesmo que a literatura⁽⁴⁾ indique que, em geral, a redução do tamanho de grão leve a uma diminuição de M_s . Apesar de uma comparação entre as Tabelas 3 e 5 mostrar que o uso do refinador LT-7030 (CAN-4) levou a uma redução do tamanho de grão da estrutura martensítica e a uma diminuição de M_s , isso não ocorreu para o refinador LT-1750 (CAN-3). Na realidade, como as fusões dos lingotes foram realizadas ao ar, certamente a composição nominal Cu-13,5Al-4,0Ni (% peso) não foi assegurada devido a possíveis perdas por oxidação. No entanto, considerando a extrema sensibilidade das ligas Cu-Al-Ni com relação a composição química,⁽¹⁾ principalmente o teor de alumínio, os resultados da Tabela 5 indicam uma boa reprodutibilidade dos procedimentos de fusão, ou seja, os quatro procedimentos levaram a valores de temperatura próximos do almejado ($M_s \sim 100$ °C).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho verificou-se a influência do uso de refinadores de grão industriais, a base de sais balanceados, sobre as propriedades de uma liga Cu-13,5Al-4,0Ni (% peso) obtida via fusão ao ar em forno de indução. Foi constatado que uso desses refinadores reduz pela metade o tamanho de grão da estrutura bruta de fusão, bem como da estrutura martensítica pós-têmpera, em comparação com a liga obtida sem o uso desses produtos. Essa diminuição de tamanho de grão

ocorreu sem praticamente afetar a transformação martensítica que dá origem ao fenômeno de memória de forma, já que a determinação dos valores de temperatura de transformação a partir dos laços de histerese *Resistência – Temperatura* levaram a propriedades térmicas bastante semelhantes para os quatro procedimentos de fusão estudados.

Agradecimentos

Os autores agradecem os apoios financeiros recebidos dos Fundos Setoriais CTENERG e CTPETRO por meio do CNPq através, respectivamente, dos projetos 550325/2005-0 e 504365/2004-5.

REFERÊNCIAS

- 1 OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998. 284p.
- 2 SILVA, L.A.R. **Desenvolvimento de um Sistema de Medição da Variação de Resistência Elétrica em Função da Temperatura: Aplicação à Caracterização de Ligas com Memória de Forma**. 2005. 75p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.
- 3 AZEVEDO, T. A. **Metalografia de Não-Ferrosos: Análise e Prática**. Editora Edgard Blucher Ltda, 1980. 128p.
- 4 NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. Academic Press, New York, 1970. 283p.