

# INFLUÊNCIAS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA A BASE DE COBRE<sup>1</sup>

C.H. Gonzalez<sup>2</sup>  
C.J. de Araújo<sup>3</sup>  
E.A.C. Pina<sup>4</sup>  
C.A.N. Oliveira<sup>4</sup>  
S. L. Urtiga Filho<sup>5</sup>  
N.F. Quadros<sup>6</sup>

## Resumo

Os tratamentos térmicos a altas temperaturas são utilizados nas ligas a base cobre para que exibam o efeito memória de forma e para “apagar” a sua história termomecânica. Nos estudos científicos e nas aplicações tecnológicas destas ligas é fundamental que as temperaturas críticas de transformação permaneçam inalteradas durante sua vida útil. No entanto, diversos problemas relacionados aos tratamentos térmicos, a estabilização martensítica e a reutilização de amostras provocam variações importantes das temperaturas críticas de transformação. Este trabalho estuda as influências de dois tipos de tratamentos térmicos empregados nestas ligas: tratamento direto e tratamento acumulado. O estudo foi realizado com dois monocristais de Cu-Al-Be com composições químicas que produzem tipos de martensitas diferentes ( $\beta_1'$  e  $\gamma_1'$ ) e os resultados foram confrontados com dados da bibliografia da liga Cu-Zn-Al. A partir das variações das temperaturas críticas e com o auxílio das equações empíricas utilizadas para a seleção das composições químicas das ligas em função do  $M_s$ , foram estimadas as perdas de berílio e de zinco, respectivamente. As variações das temperaturas registradas nas ligas de Cu-Al-Be são muito mais rápidas que nas ligas de Cu-Zn-Al. No trabalho são discutidos os efeitos dos tratamentos térmicos e os principais indícios sobre a rápida evolução das temperaturas críticas na liga que contém berílio.

**Palavras-chave:** Ligas com memória de forma; Tratamentos térmicos; Transformação martensítica; Processo de oxidação.

## EFFECTS OF HEAT TREATMENTS ON THE MARTENSITIC TRANSFORMATION OF COOPER-BASED SHAPE MEMORY ALLOYS

### Abstract

Thermal treatments at high temperatures are used in the copper based alloys to exhibit shape memory effect and to eliminate its thermomechanical history. In the technological applications, the critical transformation temperatures of these alloys have to remain unaltered during its useful life. However, transformation temperature changes occur after thermal treatments, martensitic stabilization process and in samples recycled. In this work, two single crystals of Cu-Al-Be alloy were elaborated with specific compositions that present different martensites ( $\beta_1'$  and  $\gamma_1'$ ). Two types of thermal treatments were applied in samples: direct and accumulated. Transformation temperatures were measurements by differential thermal analysis in each sample after heat treatment. Losses of beryl were calculated from transformation temperature variation and chemical composition empiric equations for  $M_s$  temperature. The results were compared with bibliography data of Cu-Zn-Al alloy. The results are discussed in terms of the processes influencing the samples during heat treatments.

**Key words:** Copper-based shape memory alloy; Heat treatments; Martensitic transformation and oxidation process.

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

<sup>2</sup> Dr. INSA de Lyon, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária – CEP 50740-530 - Recife-PE, Brasil – e-mail: [gonzalez@ufpe.br](mailto:gonzalez@ufpe.br)

<sup>3</sup> Dr. INSA de Lyon, Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Mecânica, Campina Grande, PB, Brasil

<sup>4</sup> Eng. Mec., Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica <sup>6</sup> Dr. UNICAMP São Paulo, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica <sup>7</sup> Dr. IPEN-USP São Paulo, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica

## 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 ou direta e inversa  $\Rightarrow M_S, M_F, A_S$  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 fenômeno da estabilização martensítica é apontado como o principal fator das variações observadas nas temperaturas de transformação, no aumento da histerese térmica de transformação, na diminuição da fração de martensita transformada entre outros.<sup>(1)</sup> 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).<sup>(2-5)</sup>

A seleção da liga para aplicação do efeito memória de forma é realizada através da composição da liga com base na temperatura  $M_S$ . Existem várias fórmulas empíricas que fornecem esta relação. No entanto, estas fórmulas apresentam divergências em relação à temperatura determinada experimentalmente. Esta diferença é devido a vários fatores que atuam no processamento destas ligas, tais como: variação da composição química, tamanho de grãos, porosidade, inclusões, concentração de lacunas e de discordâncias na conformação termomecânica da liga. Um exemplo clássico é o caso da elaboração das ligas de Cu-Zn-Al, onde o zinco se vaporiza a  $907^\circ\text{C}$ , e para a completa fusão da liga deve-se atingir a temperatura de  $1083^\circ\text{C}$ . A utilização de sistemas de vácuo ou de atmosfera controlada reduz a perda do zinco por volatilização durante a fusão. Outro fator são os tratamentos térmicos a altas temperaturas ( $> 600^\circ\text{C}$ ) utilizados nas ligas a base de cobre para que exibam o efeito memória (betatização) e para “apagar” a sua história termomecânica.

Este trabalho foi realizado devido à dificuldade de obter temperaturas críticas de transformação pré-estabelecidas em monocristais de Cu-Al-Be e de suas amostras após reutilizações (vários tratamentos térmicos). Monocristais da liga Cu-Al-Be com composições químicas que produzem tipos de martensitas diferentes ( $\beta_1'$  e  $\gamma_1'$ ) foram elaborados para este estudo. As amostras foram submetidas a dois tipos distintos de tratamentos térmicos. A estimativa da perda de berílio foi realizada a partir das variações das temperaturas de transformação martensítica ( $M_S$ ) com os tratamentos térmicos e com o auxílio de uma equação empírica utilizada para a seleção da composição da liga em função do  $M_S$ . Os resultados são confrontados com os dados da bibliografia com relação à perda de zinco na liga Cu-Zn-Al.<sup>(6)</sup> As análises procuram relacionar os processos que provocam as variações das temperaturas críticas e explicar a rápida evolução das temperaturas na liga que contém berílio em relação às ligas de Cu-Zn-Al.

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

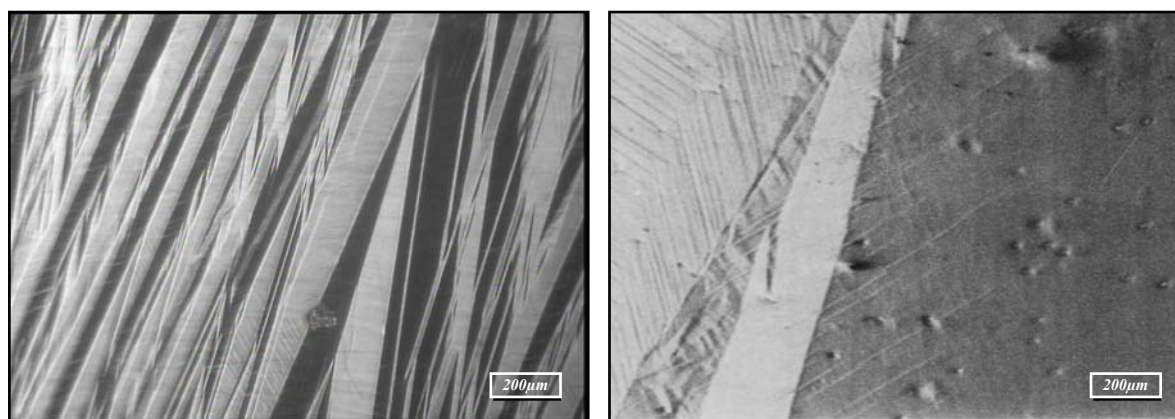
A Tabela I apresenta as composições químicas e as temperaturas críticas de transformação das ligas de Cu-Al-Be. As ligas foram elaboradas num forno de indução e os cristais cresceram pelo método de *Bridgman* modificado. Os dados da liga Cu-Zn-Al são provenientes do trabalho de *Pierre Charbonnier*<sup>6</sup>. Estas

informações serão utilizadas no presente artigo para realizar um estudo comparativo entre as ligas Cu-Al-Be e Cu-Zn-Al.

**Tabela 1.** Composições químicas e temperaturas de transformação de fase das ligas.

Liga	Cu (%wt)	Al (%wt)	Zn (%wt)	Be (%wt)	A <sub>S</sub> (°C)	A <sub>F</sub> (°C)	M <sub>S</sub> (°C)	M <sub>F</sub> (°C)
CAB2	87,53	12,00	-	0,47	-25	-11	-32	-18
CAB6	86,06	13,60	-	0,34	-39	-27	-66	-70
CZA <sup>6</sup>	76,70	3,70	26,30	-	37	43	37	31

Dois critérios foram adotados para a seleção das composições químicas das ligas Cu-Al-Be: temperatura de transformação martensítica inicial inferior a -20°C e estruturas martensíticas diferentes. O primeiro critério foi estabelecido para evitar os efeitos da estabilização martensítica, principalmente se a martensita é formada acima da temperatura ambiente. Os testes foram interrompidos quando as temperaturas de transformação alcançaram temperaturas superiores a 30°C. A fase martensítica da liga CAB2 tem estrutura  $\beta_1'$  (18R), cuja morfologia é caracterizada por agulhas finas, como mostra a micrografia da Figura 1a. A martensita da liga CAB6 apresenta uma forma triangular, onde a transformação ocorre pelo crescimento rápido destas interfaces (Figura 1.b), característica da fase  $\gamma_1'$  (2H).<sup>(7)</sup> Estas martensitas também podem ser diferenciadas por calorimetria, uma vez que a martensita  $\gamma_1'$  é do tipo “burst” (explosiva) apresentando um pico maior e mais estreito que o da martensita  $\beta_1'$ .<sup>(4,7)</sup> O objetivo é verificar se as evoluções das medições nas duas estruturas são similares quando as amostras forem submetidas aos tratamentos térmicos.



**Figura 1.** Micrografias das fases martensíticas: a)  $\beta_1'$  - liga CAB2 e b)  $\gamma_1'$  - liga CAB6.

Amostras circulares de 3 mm diâmetro com 1,5 mm de espessura foram preparadas por usinagem. A camada superficial deformada foi retirada por ataque químico numa solução aquosa com 15% HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico). Os tratamentos térmicos empregados às amostras foram:

- ✓ **Tratamento Térmico Direto (TTD)** – diversas amostras foram confeccionadas e submetidas ao tratamento de betatização empregando diferentes tempos de homogeneização a 850°C. O tempo de tratamento variou entre 5 minutos a 24 horas. Em seguida, as amostras foram submetidas a uma têmpera em água à temperatura ambiente (30°C), e depois foram mantidas a 100°C por 1 hora (revenido), para aumentar o grau de ordem da fase austenítica.

✓ Tratamento Térmico Acumulado (TTA) – uma única amostra foi submetida ao tratamento de referência TTD sucessivamente, com tempo de homogeneização fixo de 30 minutos. As temperaturas de transformação foram determinadas entre cada tratamento e a camada de óxido formada na superfície da amostra foi retirada quimicamente.

As técnicas de microscopia ótica foram empregadas para identificar as microestruturas. As temperaturas críticas de transformação foram determinadas por um calorímetro de varredura diferencial (DSC Mettler TA 3000), com taxa de varredura  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Neste trabalho serão considerados os comportamentos da histerese e da amplitude térmica de transformação. A histerese térmica é dada por:  $H_T = A_{50} - M_{50}$ , onde  $A_{50}$  e  $M_{50}$  correspondem as temperaturas onde 50% do volume da amostra foi transformada para austenita ou martensita, respectivamente. A amplitude térmica de transformação é dada por:  $A_T = M_S - M_F$  ou  $A_S - A_F$ , que corresponde ao intervalo de temperatura para que todo o volume da amostra seja transformado.

## RESULTADOS

A Figura 2 apresenta as curvas de calorimetria para as amostras das ligas CAB2 e CAB6 submetidas ao tratamento térmico direto (TTD) com tempos de homogeneização de 10 minutos e de 24 horas. Inicialmente, a amostra da liga CAB2 apresenta uma histerese de  $12^{\circ}\text{C}$  e uma amplitude térmica da transformação martensítica de  $16^{\circ}\text{C}$ . A amostra homogeneizada durante 24 horas apresenta uma curva mais regular com diminuição da histerese para  $9^{\circ}\text{C}$  e da amplitude para  $11^{\circ}\text{C}$ .

No caso das amostras da liga CAB6 (Figuras 2.c e 2.d), a curva calorimétrica é caracterizada pela formação de um pico estreito e de alta intensidade (martensita  $\gamma_1'$  forma-se abruptamente) com pequena amplitude de transformação (cerca de  $5^{\circ}\text{C}$ ). Devido as características desta martensita, a formação da austenita necessita de maiores temperaturas para se transformar, com amplitude térmica de cerca de  $12^{\circ}\text{C}$ , resultando numa grande histerese térmica ( $34^{\circ}\text{C}$ ). Os principais efeitos para a amostra CAB6 homogeneizada por 24 horas foram o aumento das temperaturas críticas de transformação de cerca de  $50^{\circ}\text{C}$ , redução da histerese para  $27^{\circ}\text{C}$ , com a amplitude de transformação praticamente inalterada ( $4^{\circ}\text{C}$ ).

O tratamento de homogeneização direta provoca uma diminuição da histerese e da amplitude de transformação, com deslocamento significativo das temperaturas críticas de transformação para temperaturas mais elevadas. A Figura 3 mostra a variação da temperatura de transformação martensítica ( $\Delta M_{S50}$ ) em função do tempo de homogeneização. Nesta Figura também são indicados os resultados obtidos por *Charbonnier* para a liga Cu-Zn-Al.<sup>(6)</sup> As ligas de Cu-Al-Be são mais sensíveis ao período de homogeneização a  $850^{\circ}\text{C}$  do que a liga de Cu-Zn-Al. Nesta última, a  $\Delta M_{S50}$  é mais importante para as primeiras cinco horas, com uma evolução de aproximadamente  $16^{\circ}\text{C}$ . Depois, a  $\Delta M_{S50}$  tende a uma estabilização, com a amostra submetida a 24 horas de tratamento apresentando uma variação máxima que não ultrapassa  $20^{\circ}\text{C}$  em relação à amostra inicial. As ligas de Cu-Al-Be não apresentam uma tendência para estabilizar a temperatura  $M_{S50}$ , além de mostrarem uma  $\Delta M_{S50}$  de pelo menos o dobro (cerca de  $40^{\circ}\text{C}$  para a liga CAB2 e de  $50^{\circ}$  para a liga CAB6) em comparação a liga que contém zinco.

A temperatura  $M_S$  das ligas Cu-Zn-Al e Cu-Al-Be é determinada empiricamente pelas equações (1) e (2):<sup>(6,8)</sup>

$$M_S = 2318 - 171 \%Al - 61,9 \%Zn \quad (1)$$

$$M_S = 1245 - 71 \%Al - 893 \%Be \quad (2)$$

onde  $M_S$  é a temperatura em °C da transformação martensítica; Al, Be e Zn são as percentagens em peso da composição da liga.

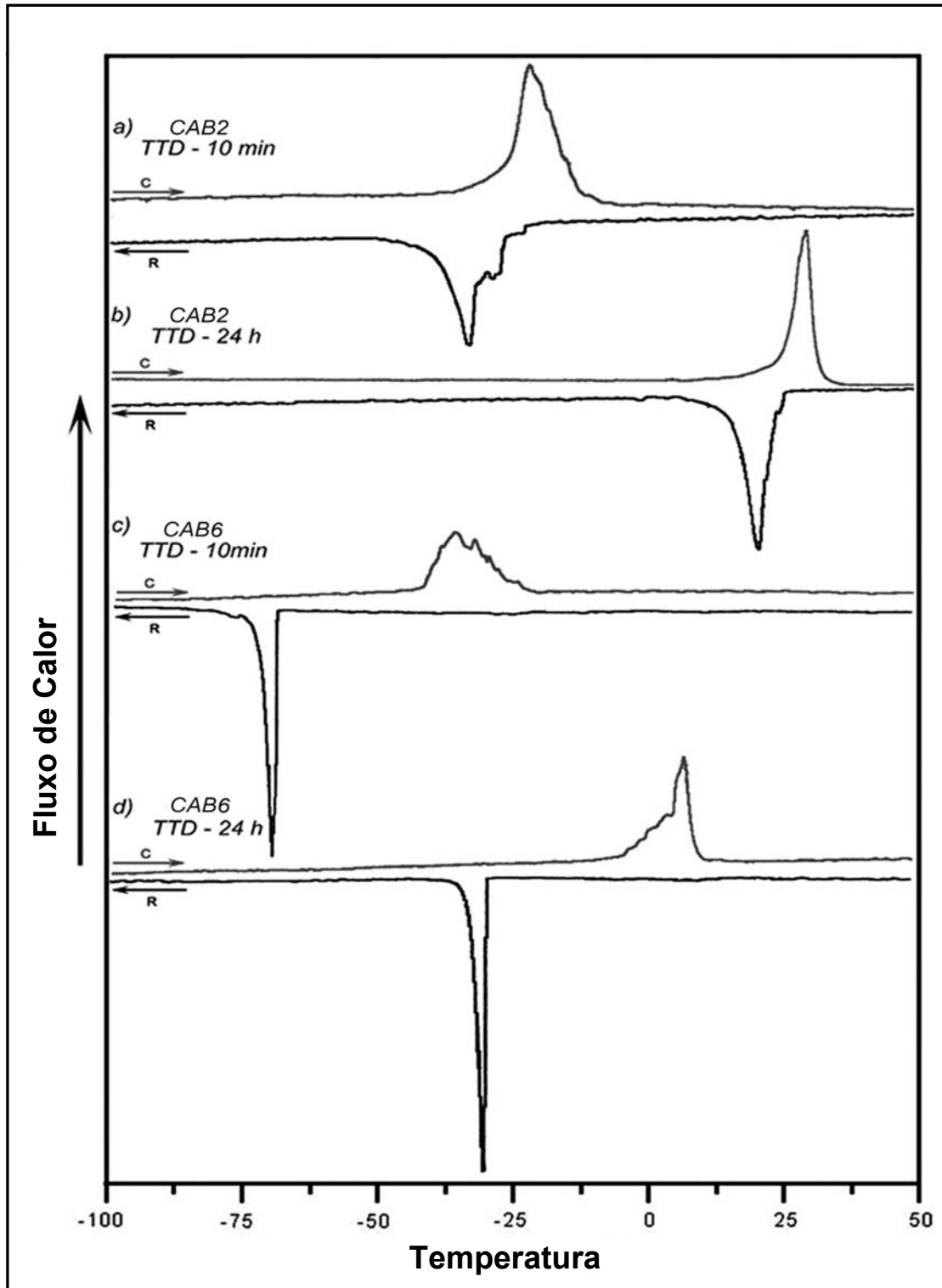
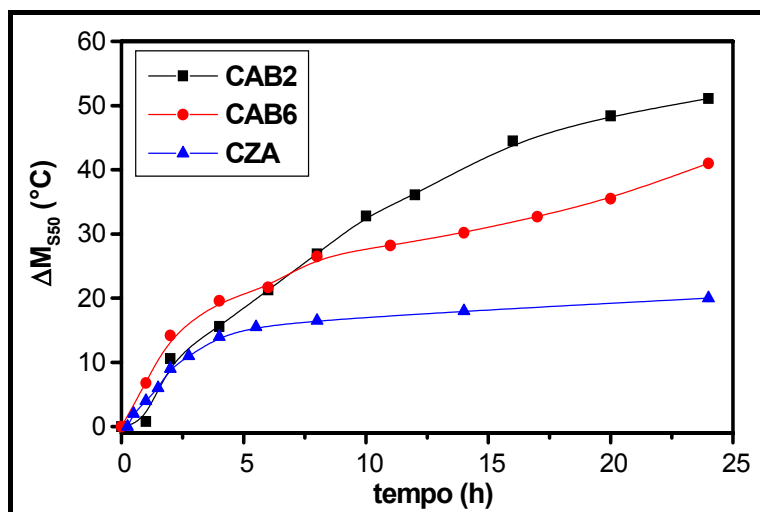
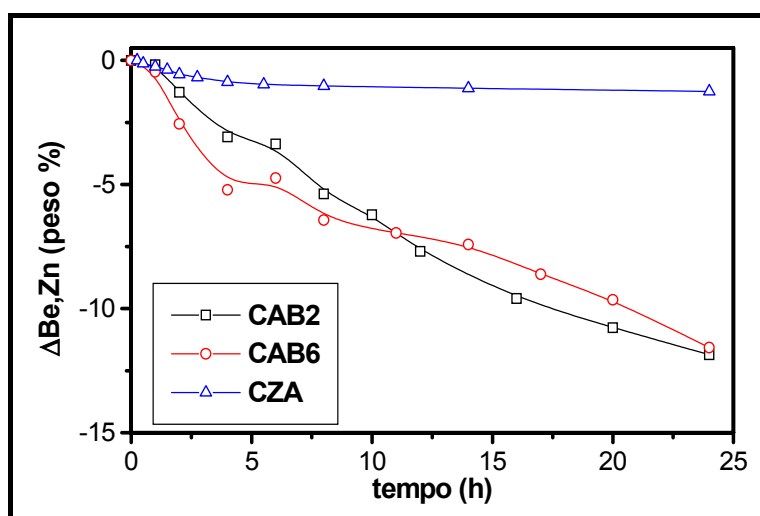


Figura 2. Curvas de calorimetria das amostras submetidas ao tratamento de homogeneização direto: a) CAB2 – 10 minutos; b) CAB2 – 24 horas; c) CAB6 – 10 minutos; d) CAB6 – 24 horas.



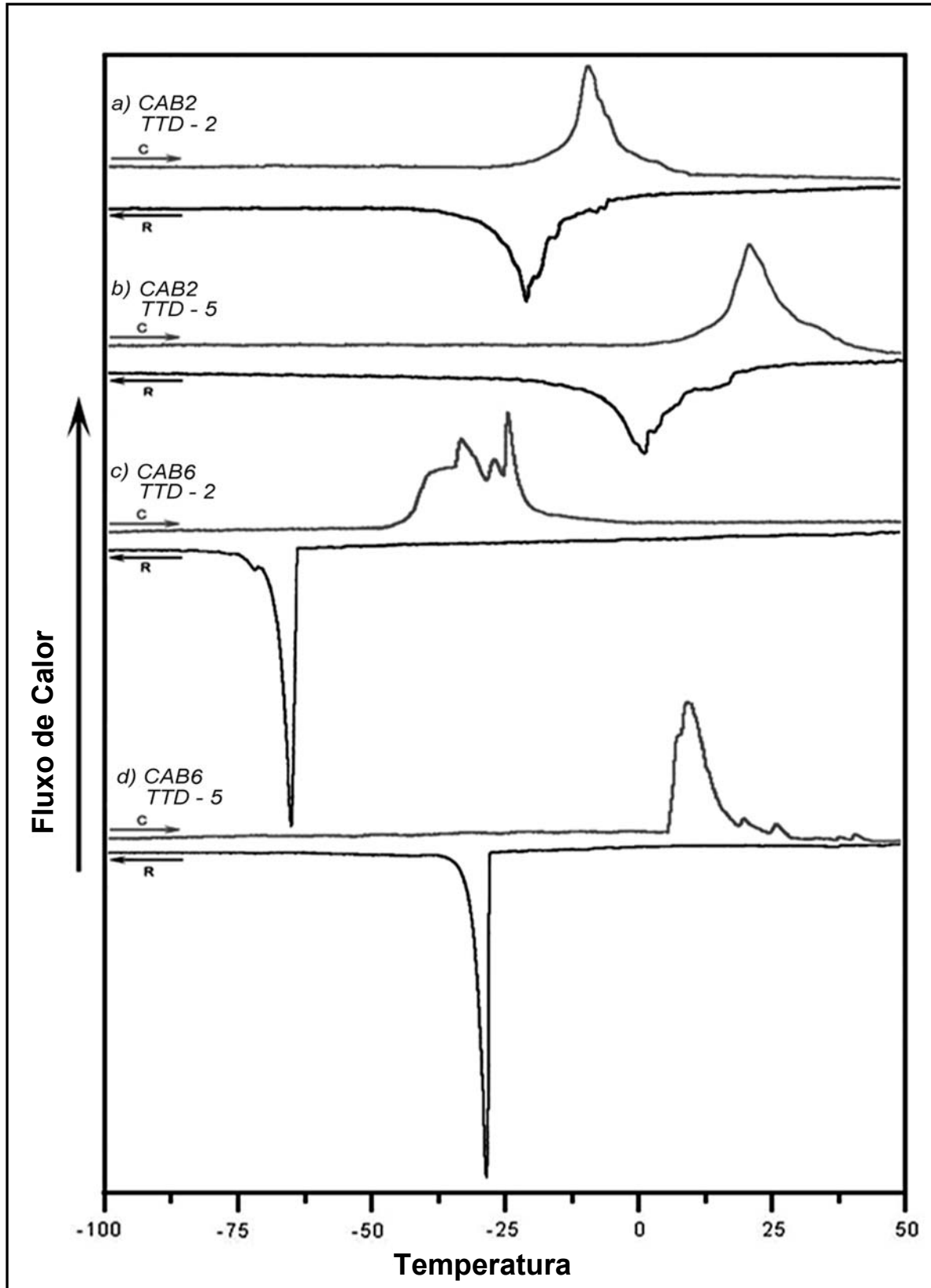
**Figure 3.** Evolução das temperaturas de transformação  $M_{S50}$  em função do tempo de homogeneização a 850°C para as ligas de Cu-Al-Be e de Cu-Zn-Al.

As perdas de zinco na liga Cu-Zn-Al e de berílio na liga Cu-Al-Be podem ser estimadas relacionando as fórmulas acima com as variações das temperaturas de transformação ( $\Delta M_{S50}$ ) observadas durante os tratamentos térmicos, admitindo que os demais elementos permaneçam estáveis. A Figura 4 mostra as curvas que representam as perdas de berílio e de zinco em função do tempo de homogeneização. No caso das ligas de Cu-Al-Be, a perda de berílio em relação à concentração inicial é de cerca de 12% após 24 horas de tratamento, enquanto na liga de Cu-Zn-Al a perda é de apenas 2% de zinco.



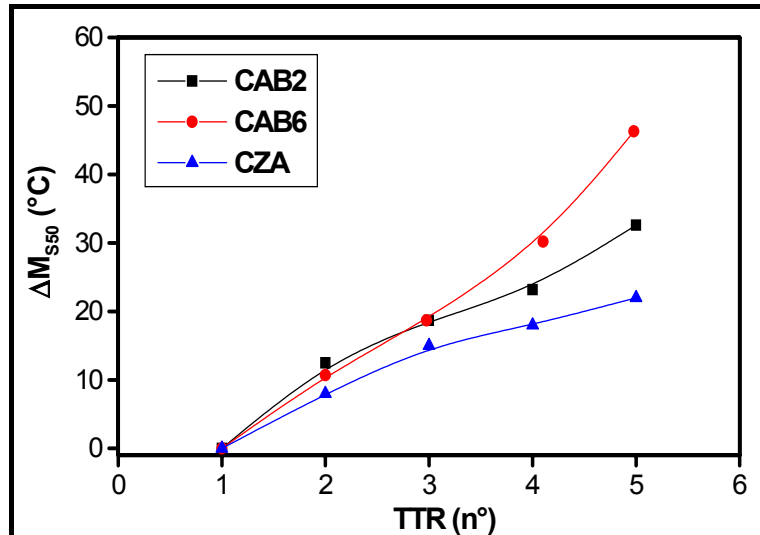
**Figure 4.** Estimativa da perda de zinco na liga Cu-Zn-Al e de berílio nas ligas Cu-Al-Be em função do tempo de homogeneização a 850°C no tratamento direto.

A Figura 5 mostra as curvas de calorimetria correspondentes ao segundo e ao quinto tratamento acumulado para as amostras CAB2 e CAB6. Neste teste, uma única amostra é empregada para uma série de tratamentos térmicos. Ao contrário do tratamento direto que de uma maneira geral conduz a uma redução da histerese e da amplitude de transformação (Figura 2), o tratamento acumulado produz um aumento destes dois parâmetros, além das curvas apresentarem mais irregularidades.

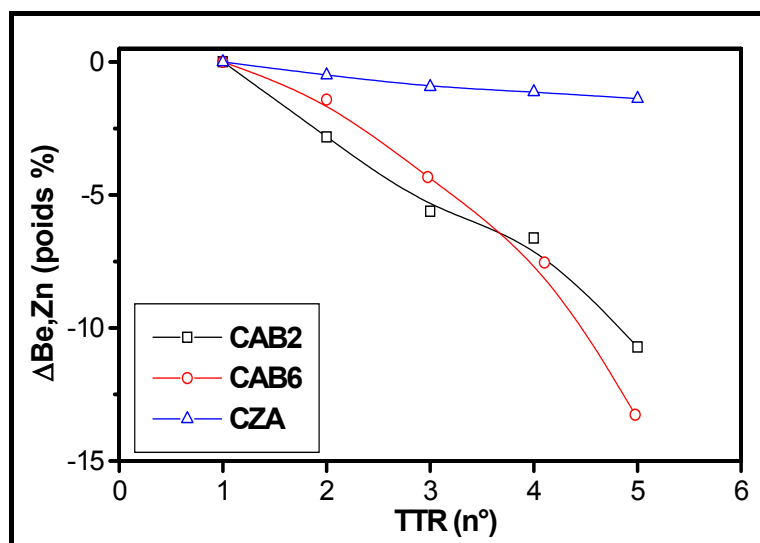


**Figura 5.** Curvas de calorimetria dos tratamentos de homogeneização acumulados: a) CAB2 – 2; b) CAB2 – 5; c) CAB6 – 2 e d) CAB6 – 5.

Na amostra CAB2, a histerese passa de 12 para 19°C, a amplitude atinge cerca de 28°C e a  $\Delta M_{S50}$  é de 33°C. Na liga CAB6, a histerese é maior que 45°C e a  $\Delta M_{S50}$  chega a aproximadamente 47°C. As  $\Delta M_{S50}$  e as estimativas das perdas de berílio e de zinco em função do número de tratamentos acumulados são indicados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.



**Figura 6.** Evolução das temperaturas de transformação  $M_{S50}$  com o número de tratamentos acumulados para as amostras das ligas Cu-Al-Be e Cu-Zn-Al.

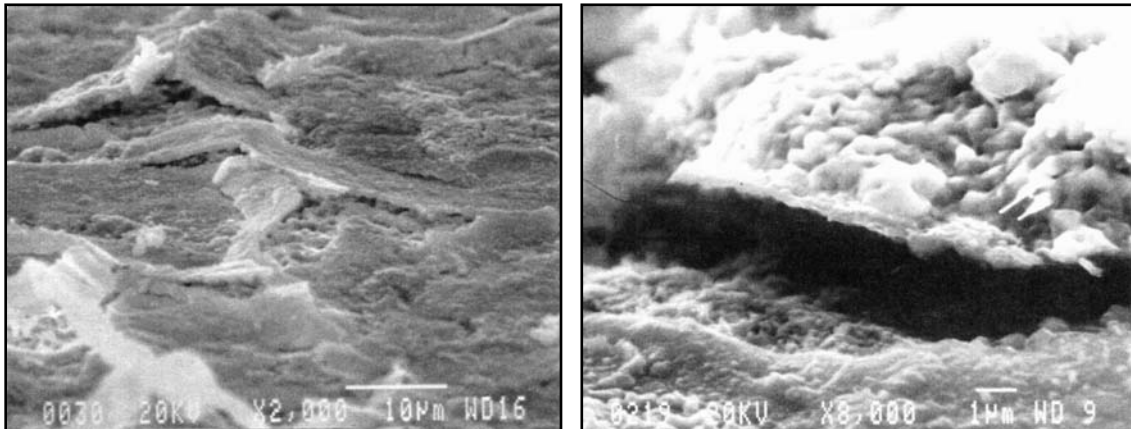


**Figure 7.** Estimativa das perdas percentuais de zinco na liga Cu-Zn-Al e de berílio na liga Cu-Al-Be com o número de tratamentos acumulados.

Para efeito de comparação entre os dois tratamentos, podemos considerar que 2,5 horas no TTD seja equivalente a cinco TTA com 30 minutos cada tratamento de homogeneização. A amostra submetida a este último procedimento apresenta uma  $\Delta M_{S50}$  de 31°C para a CAB2 e de 47°C para a CAB6, com redução estimada do teor de berílio de mais de 10% em peso. No caso do tratamento TTD de 2,5 horas, a  $\Delta M_{S50}$  é de no máximo 12°C, com perda estimada de berílio inferior a 2,5% em peso para as duas ligas. Desta forma, o tratamento acumulado acelera o processo de degradação da transformação martensítica e permite maiores perdas de berílio.



A Figura 8 apresenta micrografias por microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras de Cu-Zn-Al, realizadas no trabalho de *Charbonnier*,<sup>(6)</sup> nas quais são observadas crostas de óxido que são frágeis e pouco aderentes. Os tratamentos térmicos a temperaturas elevadas conduzem ao descolamento parcial ou total destas crostas de óxidos (principalmente durante quando a amostra é temperada em água). Este processo de oxidação é o principal responsável pela variação das composições químicas das amostras.



**Figure 8.** Micrografias da superfície da liga Cu-Zn-Al: a) Aumento 2000X e b) Aumento 8000X.<sup>(6)</sup>

As ligas a base de cobre são afetadas pelo processo de oxidação superficial na amostra que ocorre durante os tratamentos térmicos (durante a homogeneização e a têmpera em água). O efeito principal é a variação das temperaturas críticas de transformação, independente do tipo da composição da liga ou do tipo de martensita. No entanto, o tratamento direto promove uma homogeneização da amostra que pode ser verificada através das curvas calorimétricas que apresentam menos irregularidades e redução das histereses e das amplitudes térmicas, principalmente com o aumento do tempo de manutenção a alta temperatura. Os resultados dos parâmetros medidos para as ligas de Cu-Al-Be evoluem mais rapidamente do que para a liga Cu-Zn-Al, devido a forte influência do berílio no sistema Cu-Al<sup>8</sup>. Os tratamentos acumulados sucessivos provocam um aumento da heterogeneidade da amostra devido à eliminação e a renovação da camada de óxido a cada tratamento. Estas renovações da camada superficial implicam em processos difusionais com diferenças de composições químicas entre o volume interno e a superfície da amostra. O tempo de 30 minutos a 850°C não é eficaz para minimizar o gradiente de composição na amostra provocado pelo tratamento precedente. Assim, os tratamentos acumulativos provocam aumento das histereses e das amplitudes de transformação.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas as influências de dois tipos de tratamentos térmicos sobre parâmetros da transformação martensítica termoelástica ( $\Delta M_{S50}$ , histerese e amplitude de transformação) e estimadas as perdas do 3º elemento químico das ligas. O tratamento térmico direto aumenta as temperaturas críticas, mas produz uma homogeneização da amostra. O tratamento acumulado induz a um gradiente de composição química na amostra devido ao processo de oxidação da camada superficial e de sua subsequente renovação durante os tratamentos. As

ligas de Cu-Al-Be apresentam maiores variações dos parâmetros medidos em comparação ao da liga Cu-Zn-Al, pois a concentração de berílio é muito pequena e tem forte influência nas temperaturas críticas de transformação da liga.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio recebido para a realização desta pesquisa das agências: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## 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 Charbonnier, P. - *"Influence des traitements thermiques sur la transformation martensitique d'un alliage à mémoire de forme Cu-Zn-Al-Ni. Phénomènes d'oxydation et de mise en ordre"* - Thèse de Doctorat: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, France, 156p., 1992.
- 7 Nishiyama, Z. - *"Martensitic Transformation"* - ed. Academic Press, New York, cap. 2, p. 14-124, 1978.
- 8 Belkahla S., Guénin G. - *"Martensitic transformation and metallurgical study of low temperature Cu-Al-Be ternary alloy"* - Journal Physique IV, vol. 1, n° 4, 1991.