

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS QUATERNÁRIAS DE CuZnAlNi COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Ney Freitas de Quadros
Oscar Olimpio de Araújo Filho
Claudeir Silva de Oliveira
Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira
Dário Pessoa Ferraz

UFPE/CTG-Demec-Materiais, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, 50-741-530, Recife, PE. Fone: 0XX81 271-8230, Fax: 0XX81 271-8232 Email: neyquadros@demec.ufpe.br

Resumo

O termo EMF (Efeito Memória de Forma) designa a capacidade de certos materiais, após serem deformados plasticamente, retornarem à forma original com o aquecimento. O presente trabalho visa a obtenção e caracterização microestrutural de uma liga quaternária com efeito memória de forma de composição nominal em peso Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni, obtida em um forno de indução e caracterizada por microscopia ótica e difração de raios-x. Foram determinadas as microestruturas: bruta de fusão; pós-homogeneização e martensítica. A liga apresentou o Efeito Memória de Forma e o Efeito Memória de Forma Reversível a partir do oitavo ciclo de um adequado procedimento termomecânico denominado treinamento ou educação, o que possibilitaria a utilização dessa liga numa aplicação do tipo liga-desliga como em um termostato ou em um sistema de detecção de incêndios.

Palavras-chave: Efeito Memória de Forma (EMF), Efeito Memória de Forma Reversível (EMFR) e Ligas Quaternárias a Base de Cobre com EMF.

1. INTRODUÇÃO

Ligas com Efeito Memória de Forma são materias funcionais não-convencionais que apresentam uma larga faixa de aplicações potenciais baseadas em suas propriedades de Efeito Memória de Forma (EMF), Efeito Memória de Forma Reversível (EMFR), Pseudoelasticidade e elevada capacidade de amortecimento (Mellor e colaboradores, 1990).

Dentre uma larga variedade de sistemas de ligas que exibem o efeito memória de forma, os mais estudados e desenvolvidos como consequência de suas possibilidades de aplicações práticas, são as ligas aproximadamente equiatômicas de níquel e titânio e as ligas a base de cobre. As ligas a base de cobre com efeito memória de forma são particularmente interessantes quando comparadas às ligas de níquel e titânio devido aos seus custos mais baixos e processos de obtenção mais simples (Hodgson, 1990). Entretanto há vários problemas a serem solucionados, tais como fratura intergranular devido à granulometria grosseira (tamanho de grão muito grande), estabilização da martensita, degradação do efeito memória de forma reversível, etc. Um método bem conhecido de redução do tamanho de grão consiste em adicionar pequenas quantidades de elementos pouco solúveis tais como vanádio, titânio, zircônio, níquel, etc.. A adição de um quarto elemento possibilita uma dramática redução na granulometria e melhoria das propriedades mecânicas, tais como melhor formabilidade, pouca tendência a trincas intergranulares e melhoria à fadiga (Zhang e colaboradores, 1997).

Dentre as ligas a base de cobre com efeito memória de forma uma das mais estudadas e desenvolvidas comercialmente são as ligas do sistema CuZnAl e suas modificações quaternárias. A liga do presente trabalho é uma liga do sistema CuZnAl à qual adicionou-se uma pequena quantidade de níquel (em torno de 1% em peso).

Foi realizada a caracterização estrutural e microestrutural da liga CuZnAlNi nos estados bruta de fusão, homogênea e betatizada, determinando-se as fases presentes e seus respectivos parâmetros de rede, utilizando microscopia ótica e difração de raios-x.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Seleção da liga

A liga a base de cobre selecionada tem uma composição nominal em peso Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni e foi escolhida por exibir temperaturas críticas de transformação entre 50 e 100°C.

2.2 Obtenção da liga

A liga foi obtida em um forno de indução de alta frequência a partir de materiais de elevada pureza. Na determinação da composição nominal utilizou-se uma balança eletrônica digital. Os materiais utilizados na elaboração da liga foram decapados quimicamente por imersão em soda cáustica (NaOH) durante 10 minutos, seguindo-se uma neutralização numa solução aquosa de ácido nítrico (HNO₃) a 10% durante cinco minutos e lavagem em água. A fusão foi feita em cadinhos de carbetto de silício pintados internamente com uma tinta a base de zircônia. A disposição da carga no cadinho obedeceu à seguinte sequência de empilhamento: No fundo do cadinho colocou-se o zinco, seguindo-se do alumínio, do cobre e em cima da carga adicionou-se o níquel em forma de cavacos para facilitar a dissolução do mesmo. A colocação do zinco e do alumínio no fundo do cadinho é devido a facilidade de oxidação do alumínio e a perda do zinco por evaporação (que ocorre em torno de 905°C), já que dessa forma tem-se a formação de uma liga Al-Zn que minimizaria esse problema. O controle da temperatura foi obtido por meio de um dispositivo indicador digital e um par termoeletrico do tipo K (cromel-alumel) disposto sobre o banho. A carga foi levada até 1150°C para garantir a solubilização dos metais e na ocasião do vazamento elevou-se a temperatura do banho a 1200°C, permanecendo nessa temperatura durante 2 minutos, seguindo-se do vazamento em uma lingoteira de ferro fundido também pintada de tinta a base de zircônia.

2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

2.3.1 Tratamento térmico de homogeneização

Amostras do material cortados do lingote foram submetidos a tratamento térmico de homogeneização que foi feito em um forno elétrico tipo mufla monitorado por termopares do tipo cromel-alumel a uma temperatura de 850±3°C durante 24 horas.

2.3.2 Tratamento térmico de betatização

Amostras do material homogeneizado foram submetidas ao tratamento térmico de “betatização” que consiste em solubilizar a liga no domínio monofásico da fase β a uma

temperatura de 830°C durante 15 minutos no forno elétrico tipo mufla e subsequente resfriamento rápido em salmoura a -20°C para retenção da fase β .

2.4 LAMINAÇÃO

Foram seccionados materiais do lingote com uma espessura média de 7 mm, devidamente homogeneizados e laminados em um laminador tipo ourives para a obtenção de tiras com uma espessura média entre 0,7 e 0,8 mm a uma deformação média entre passes de 5% com recozimento a uma temperatura de 650°C. As tiras laminadas foram submetidas a posteriores tratamentos térmicos de betatização e apresentaram o Efeito Memória de Forma e o Efeito Memória de Forma Reversível a partir do oitavo ciclo de um adequado tratamento termomecânico denominado “treinamento” ou “educação”, o qual consiste em deformar o material na fase martensítica a uma tensão constante, seguindo-se da retirada da carga e aquecimento acima da temperatura final de transformação reversa ou austenítica. Foram executados 20 ciclos termomecânicos de treinamento.

2.5 MICROSCOPIA ÓTICA

As amostras metalográficas das microestruturas de interesse e do material laminado foram caracterizadas por microscopia ótica com luz polarizada e interferência de contraste de Nomarski em um microscópio UNION Versamet-2.

2.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As fases presentes das microestruturas bruta de fusão e betatizada (fase martensítica) foram identificadas por difração de raios-x. Procedeu-se a obtenção dos difractogramas dessas estruturas na Universidade de Campinas (UNICAMP) e no Departamento de Física da UFPE, utilizando-se a radiação Cu-K α com comprimento de onda $\lambda = 1,54184\text{\AA}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A liga Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni foi caracterizada quanto aos seus aspectos microestruturais através das micrografias obtidas por microscopia ótica e análise das fases presentes por difração de raios-x.

3.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A liga Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni apresentou estrutura bruta de fusão como mostrada nas figura 1 e 2. Observa-se nestas micrografias as duas fases características dessa liga: a fase α e a fase β . A fase α encontra-se dispersa por toda a região da fase matriz β . Essas duas fases estão bem definidas no difractograma mostrado na figura 3 que indica os seguintes picos de reflexão: (111), (200), (220) e (222) para a fase α que é cúbica de face centrada (cfc) com parâmetro de rede 0,369 nm e (220) e (224) para a fase β que é cúbica de corpo centrado (ccc) com parâmetro de rede 0,590 nm (Oliveira, 1994).

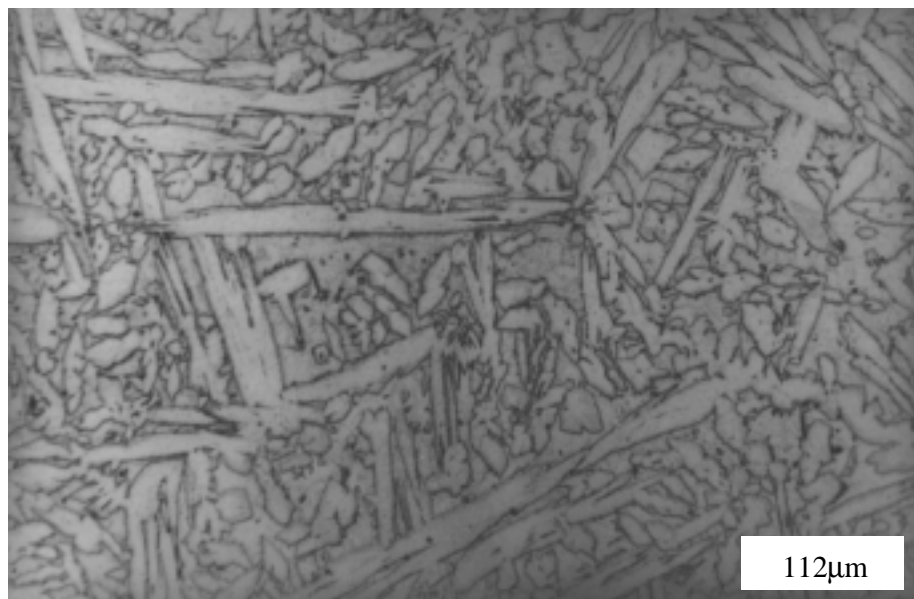


Figura 1- Fotomicrografia da liga CuZnAlNi. Estrutura bruta de fusão. Aumento: 300×. Ataque químico: Persulfato de amônia

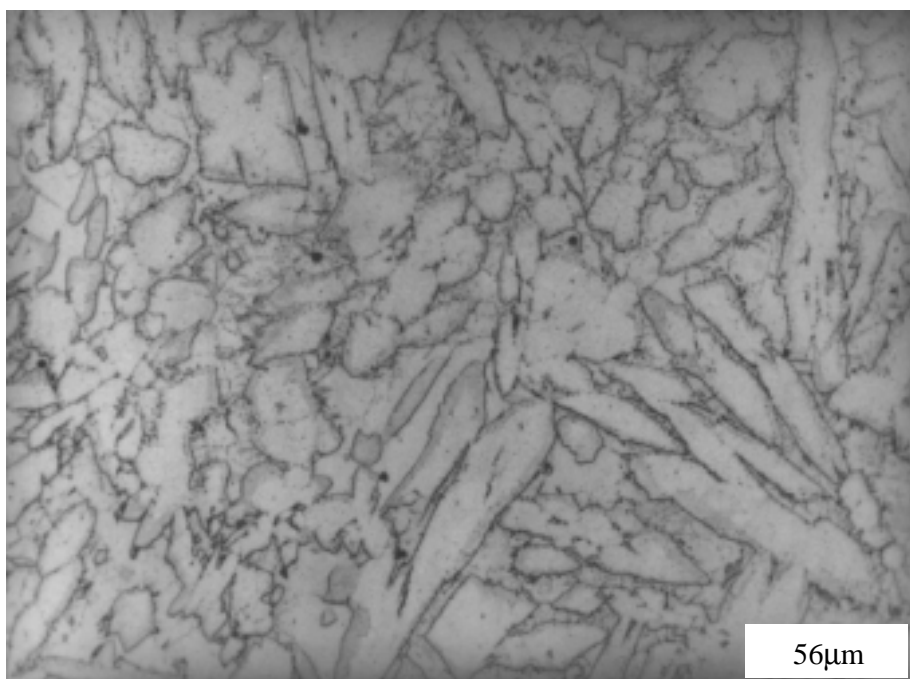


Figura 2 - Fotomicrografia da liga CuZnAlNi. Estrutura bruta de fusão. Aumento: 600×. Ataque químico: Persulfato de amônia.

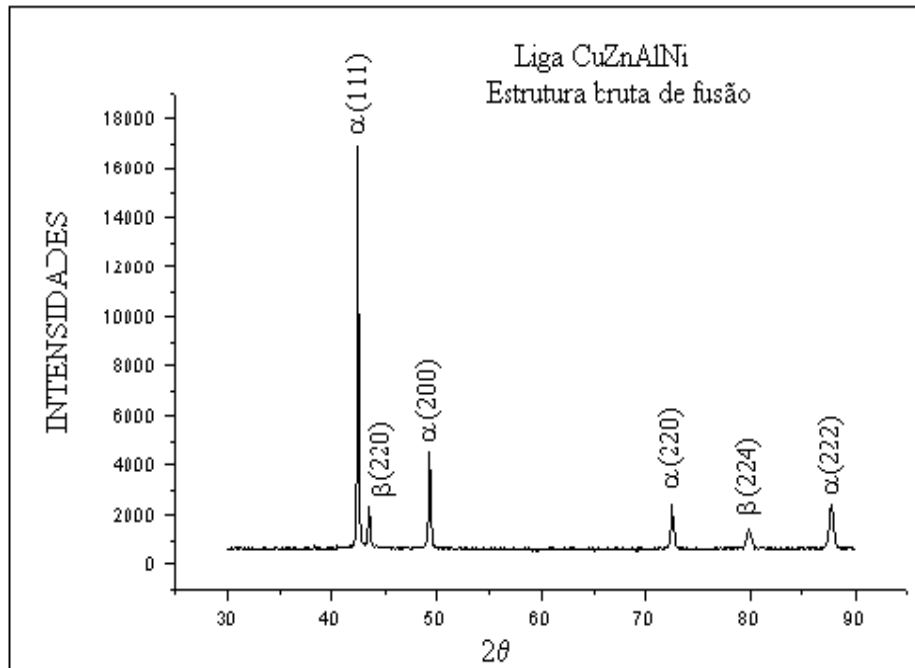


Figura 3 - Difractograma da liga Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni. Estrutura bruta de fusão.

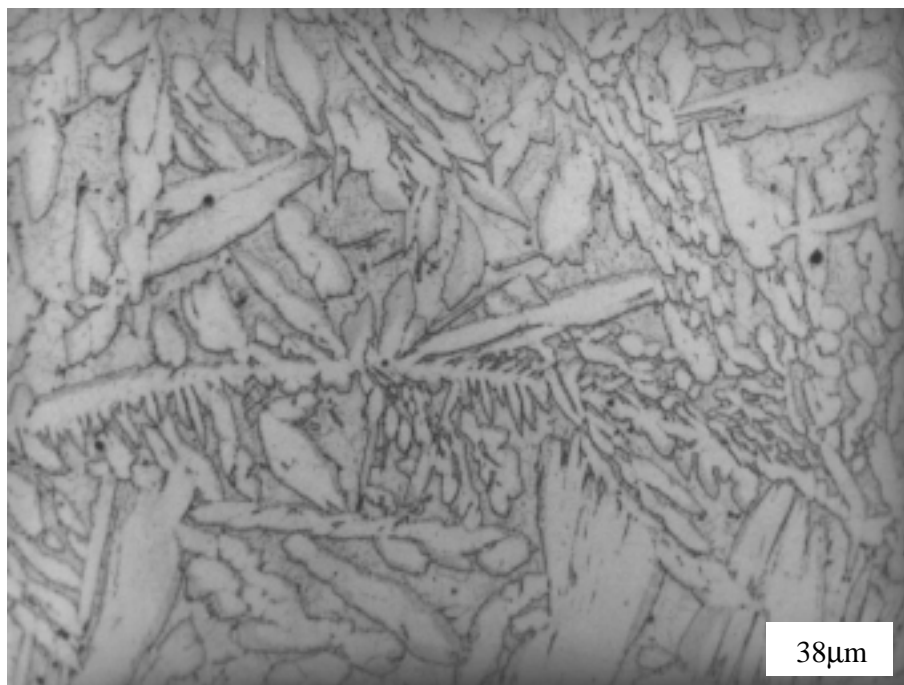


Figura 4 - Fotomicrografia da liga CuZnAlNi homogeneizada a 850°C durante 24 horas. Aumento 600×. Ataque químico: Persulfato de amônia.

A micrografia da figura 4 mostra a estrutura homogeneizada da liga Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni. A fase α encontra-se dispersa na fase β e o contorno de grão.

A fotomicrografia da figura 5 mostra a estrutura martensítica da liga Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni retirada do lingote homogeneizado a 850°C durante 24 horas e resfriada rapidamente em salmoura a -20°C. O choque térmico provocou trincas intergranulares nos contornos de grãos devido a concentração de tensões atuantes nestas regiões (a adição de níquel não foi efetiva no sentido de refinar grãos e evitar as trincas intergranulares). Na micrografia nota-se as plaquetas de martensitas arranjadas em grupos de auto-acomodação. A estrutura cristalina é ortorrômbica e os parâmetros de rede calculados são: $a = 0,426$ nm, $b = 0,442$ nm e $c = 0,266$ nm. Esses dados estão em conformidade com os encontrados na literatura (Zhang e colaboradores, 1997). As plaquetas de martensita encontram-se dispostas em grupos de auto-acomodação em “V” e macladas internamente. O material laminado apresentou um tamanho de grão médio de 0,492 mm. A difractometria da liga é vista no difractograma da figura 7 que apresenta os picos característicos da estrutura martensítica M18R: $\beta_1'(10\bar{1}1)$, $\beta_1'(02\bar{2}0)$, $\beta_1'(20\bar{2}0)$, $\beta_1'(11\bar{2}1)$, $\beta_1'(12\bar{3}0)$, $\beta_1'(21\bar{3}0)$, $\beta_1'(21\bar{3}0)$ e $\beta_1'(23\bar{5}1)$. O M é de modificada ou monoclinica (Oliveira, 1994).

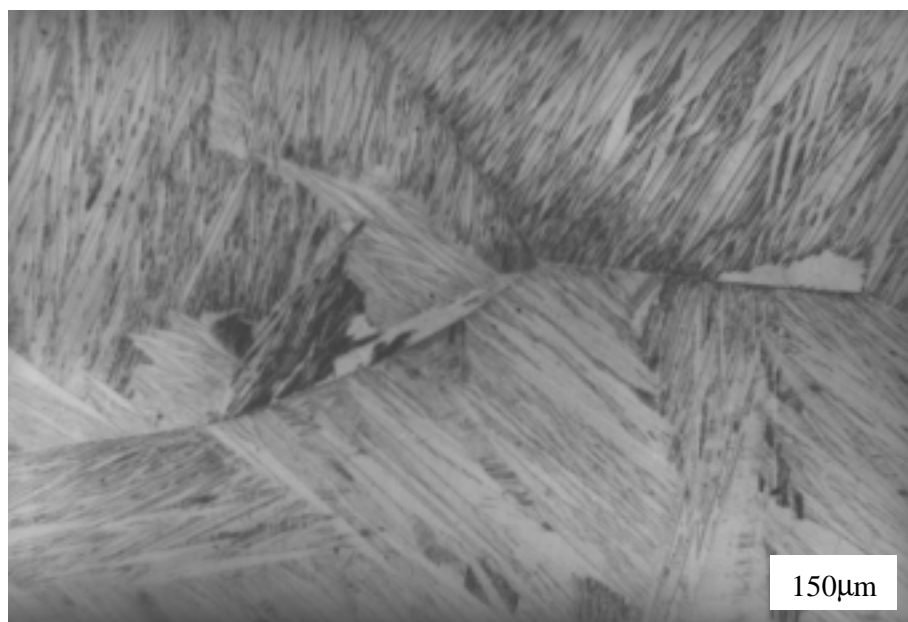


Figura 5 - Fotomicrografia da liga Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni. Fase martensítica onde se observa trincas intergranulares. Aumento: 150×. Ataque químico: Persulfato de amônia.

O raio atômico do níquel é 0,125 nm e é aproximadamente o mesmo do cobre. Os átomos de níquel ocupam os mesmos locais dos átomos de cobre no reticulado cristalino (solução sólida substitucional) e por conseguinte a distorção do reticulado é pequena, no entanto a estrutura cristalina é ligeiramente monoclinica. A adição de um quarto elemento, o níquel, à liga base CuZnAl não foi efetivo como refinador de grãos, não prevenindo as trincas intergranulares e por conseguinte, não conferindo ao material melhoria das suas propriedades mecânicas como citam em seu trabalho Zhang e colaboradores (1997). Esperava-se que o níquel, devido a sua elevada energia de ativação de difusão no cobre, atuaria no sentido de minimizar a difusão transgranular, evitando assim, o crescimento de grão do material submetido aos tratamentos térmicos (homogeneização e betatização) e termomecânicos

(laminação) (Delaey e colaboradores, 1978). A fotomicrografia da figura 5 mostra uma trinca intergranular na liga CuZnAlNi laminada a 650°C.

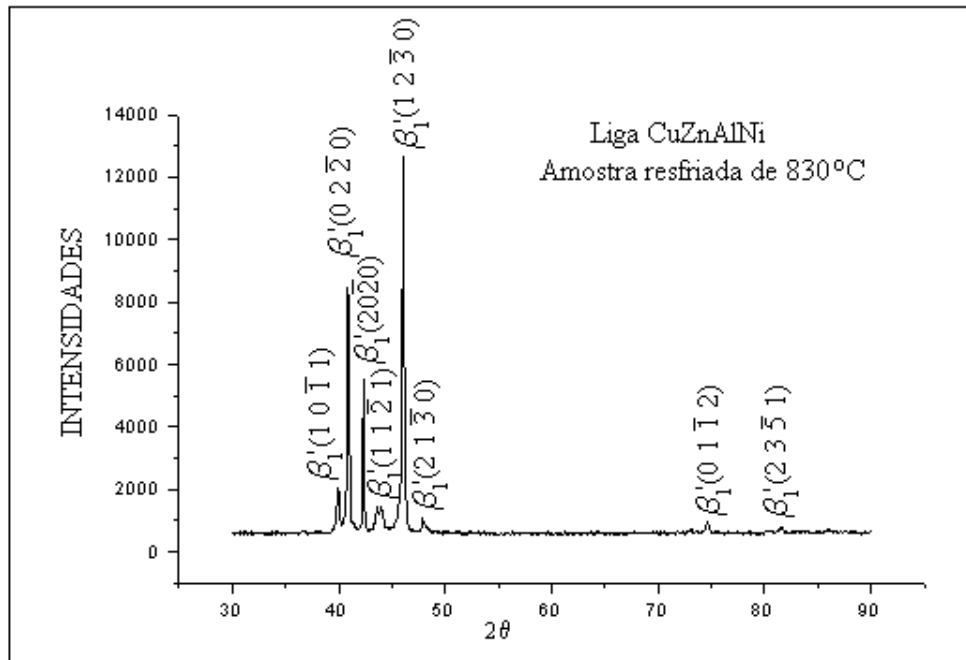


Figura 6 – Diffractograma da liga Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni. Fase martensítica

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelo presente estudo da liga Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni são sumarizados abaixo:

- 1 - A estrutura bruta de fusão da liga Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni apresentou em sua microestrutura as fases α cúbica de face centrada (cfc) e β cúbica de corpo centrado (ccc) cujos parâmetros de rede são 0,369 nm e 0,590 nm respectivamente.
- 2 - A estrutura obtida pelo resfriamento rápido da liga Cu-28,76%Zn-3,6%Al-1,03%Ni betatizada a 830°C, apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica do tipo M18R e os parâmetros de rede calculados são: $a = 0,426$ nm, $b = 0,442$ nm e $c = 0,266$ nm.
- 3 - O níquel não foi efetivo como refinador de grãos e o tamanho de grão médio da liga laminada a 650°C, obtido pelo método da interceptação dos contornos é de 0,492 μ m sendo observadas trincas intergranulares devido a granulometria grosseira.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos professores Armando H. Shinohara e Carlson Mendes Verçosa do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE.

6. REFERÊNCIAS

- Delaey, L., Deruyttere, A., Aernoudt, E. and Ross, J. R. – Shape Memory Effect, Superelasticity and Damping in Cu-Zn-Al Alloys – Project 238 INCRA, Leuven, Belgium, p 51, 1978.
- Mellor, B.G., Guilemany, J. R., Fernandez, J., Amengual, A., Lovey, F.C. and Torra, V., 1990, “Stabilised Stress Induced Martensite – Its Use in Two Way Shape Memory Training Process”, Scripta METALLURGICA et MATERIALIA, vol. 24, pp 241-224.
- Oliveira, C. S., 1994, “Obtenção e Caracterização das Ligas CuZn e CuZnAl com Efeito Memória de Forma” Tese de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil.
- Perkins, J. and Hodgson, D., 1990 "The Two-Way Shape Memory Effect", in Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, ed. by T.W. Duerig, et al, (Butterworth-Heinemann, 1990), pp. 195-206.
- Zhang, M., R., Yang, D.Z., Tadaki, T. and Hirotsu, Y. , 1997, “Effects of Additions of Small Amounts of Fourth Elements on Structure, Crystal Structure and shape Recovery of Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys”, Scripta METALLURGICA et MATERIALIA, vol. 36, No 2, pp 247-2252.