

REFUSÃO SUPERFICIAL A LASER DA LIGA COM MEMÓRIA DE FORMA Cu-Al-Ni-Mn

M.R. da Silva^{1,2*}, P.Gargarella¹, C.S.Kiminami^{1,2}, W.J.Botta Filho^{1,2}, C.Bolfarini^{1,2}

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235 – SP 310, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

²Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235 – SP 310, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

*murilloromero@ppgcem.ufscar.br

RESUMO

Ligas com memória de forma (LMF) a base de Cu apresentam melhores condutividades térmica e elétrica, menores custos e são mais fáceis de processar que as tradicionais LMF a base de Ti. Entretanto, elas apresentam baixa ductilidade, a qual pode ser aumentada através de refino dos grãos e da redução das segregações microestruturais. Isso pode ser obtido por um tratamento de refusão superficial a laser. O objetivo desse trabalho foi produzir e caracterizar placas da LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) refundidas superficialmente por laser com potência fixa de 300 W, variando-se as velocidades de varredura: 100, 300 e 500 mm/s. As placas foram caracterizadas via difração de raios X, microscopia ótica e ensaio de tração. A região refundida apresentou refino microestrutural, que culminou com uma melhora das propriedades mecânicas das placas, fazendo assim do tratamento empregado um método promissor para o aumento das propriedades mecânicas das LMF a base de Cu.

Palavras-chave: *Ligas com memória de forma a base de Cu, transformação martensítica, solidificação rápida, refusão superficial a laser.*

1. INTRODUÇÃO

Algumas ligas com estrutura martensítica podem recuperar sua forma original após deformação plástica através de aquecimento acima de uma temperatura crítica. Esse fenômeno é conhecido como efeito de memória de forma (EMF) e é uma consequência direta da transformação martensítica termoelástica [1, 2]. Essas ligas são conhecidas como ligas com memória de forma (LMF), existindo

basicamente dois grupos que são comercialmente utilizados: as ligas a base de Ti e as a base de Cu [1].

LMF a base de Ti exibem uma boa resistência mecânica, uma excelente ductilidade e uma boa resistência a corrosão, aliada a um excelente efeito de memória de forma [1]. Entretanto, LMF a base de Ti possuem algumas desvantagens quando comparadas com as LMF a base de Cu, como um alto custo dos elementos de liga e um relativo alto custo de produção devido a pronunciada reatividade do Ti com o oxigênio [1, 3]. As LMF a base de Cu tem sido amplamente estudadas devido seu custo relativamente baixo, melhor condutividade térmica e elétrica, maior facilidade de processamento e maiores temperaturas de transformação [1, 4]. As LMF Cu-Al-Ni apresentam um alto potencial comercial, sendo considerada a mais promissora LMF a base de Cu [5].

Infelizmente as LMF Cu-Al-Ni não exibem propriedades mecânicas tão boas quanto aquelas reportadas para as LMF a base Ti-Ni, apresentando baixa ductilidade, baixa vida em fadiga e tendência a fratura intergranular [1, 4, 5]. Devido a isso, as aplicações para essas LMF são limitadas. A adição de Mn aumenta substancialmente a ductilidade dessa liga, sem afetar significativamente as temperaturas de transformação [1, 4, 5]. Outras alternativas têm sido propostas para aumentar as propriedades mecânicas dessas ligas, entre as quais se destaca o refino de grão que pode ser obtido por pequenas adições de elementos de liga, tratamentos termomecânicos, solidificação rápida ou metalurgia do pó [2, 6-9].

Uma alternativa para o aumento das propriedades mecânicas por meio de solidificação rápida é utilizando um tratamento a laser [10]. A refusão superficial a laser é um dos métodos mais simples e econômicos de tratamento a laser, não envolvendo mudanças na composição química e não requerendo adições de material [10]. O processo consiste na refusão superficial por um feixe de laser seguido por um resfriamento rápido e solidificação, induzindo a uma microestrutura de não-equilíbrio e refinada, com formação de fases metaestáveis e soluções sólidas supersaturadas [10]. Essas características levam ao aumento das propriedades mecânicas superficiais como a dureza e a resistência ao desgaste [8], afetando também as transformações martensíticas e o comportamento de memória de forma [11]. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi aplicar o método de refusão superficial a laser na LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) visando

umentar as suas propriedades mecânicas. A influência desse tratamento na microestrutura e nas propriedades mecânicas foi investigada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Lingotes da LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) foram preparados por fusão a arco utilizando elementos de alta pureza (>99,9% peso). Esses lingotes foram utilizados para produzir 12 placas por fundição por sucção. As dimensões das placas foram de 50 x 10 x 1,5 mm³.

Em seguida, as placas tiveram a superfície refundida a laser em atmosfera de argônio utilizando o equipamento SLM 250^{HL} (SLM Solutions GmbH; Nd-YAG laser) com uma potência fixada em 300 W. Pistas foram sobrepostas em torno de 50% de sua largura, causando assim a refusão de toda superfície da amostra. A refusão superficial a laser foi realizada em nove amostras, três para cada velocidade de varredura: 100 (PLT_100), 300 (PLT_300) e 500 mm/s (PLT_500). As três amostras que não sofreram tratamento de refusão superficial serão citadas como PLT_untreated.

A caracterização microestrutural foi realizada por análise metalográfica utilizando um microscópio ótico (MO) Nikon EPHIPHOT-300 e por difração de raios X (DRX) utilizando difratômetro STOE STADI P com fonte de radiação Mo-K α_1 com comprimento de onda $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$. O tamanho de grão das amostras foi medido utilizando o método descrito por Sutou et al. [12].

A caracterização mecânica foi conduzida por meio de ensaio de tração utilizando o equipamento INSTRON modelo 5689. As amostras foram cortadas por eletro-erosão na geometria *dog-bone*; seu comprimento foi de aproximadamente 38 mm, com largura e espessura da seção útil de 1,5 e 2 mm, respectivamente. Três amostras foram ensaiadas para cada parâmetro utilizado. As amostras foram tensionadas utilizando uma taxa de deformação constante de $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e um extensômetro a laser (Fiedler Optoelektronik) foi utilizado para medir a deformação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise microestrutural

A análise do difratograma de raios X nos mostra que a presença do tratamento de refusão superficial a laser não gerou a formação de novas fases nas amostras, uma vez que não se observa a formação de novos picos nos

difratogramas, os quais são bastantes similares (Figura 1), apesar de diferenças em intensidades causadas por diferenças de tamanhos de grão e quantidades de defeitos.

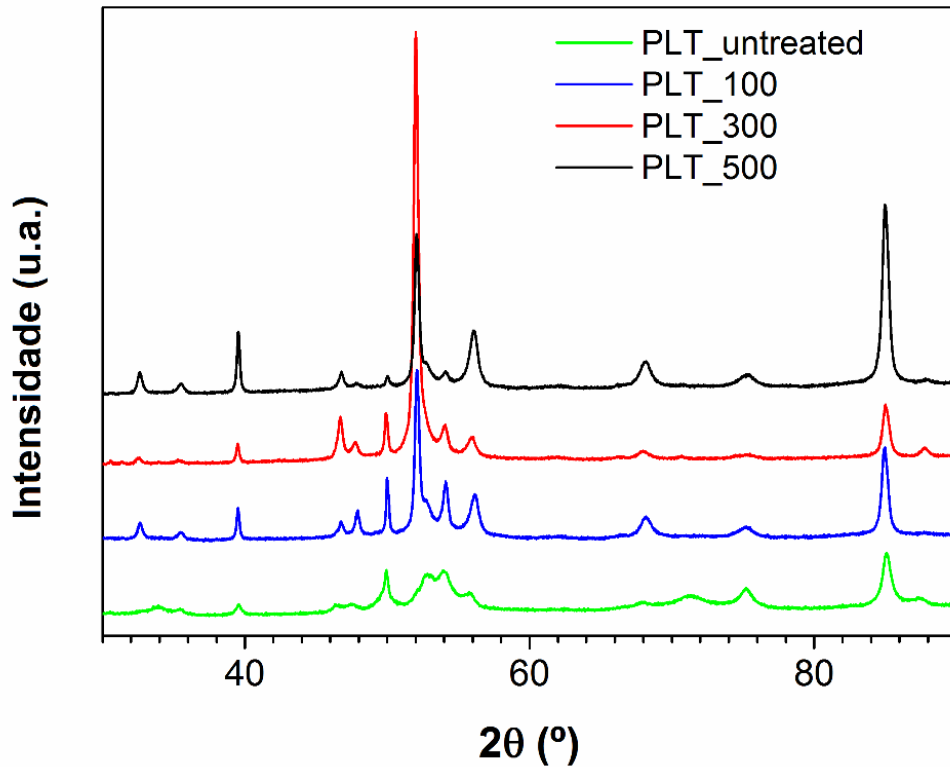


Figura 1 - Difratograma das amostras estudadas.

Apenas a presença da fase martensítica β_1' (grupo espacial $I2/m$ com estrutura monoclinica e parâmetros de rede: $a = 0,4430$, $b = 0,5330$, $c = 1,279$ e $\beta = 95,6^\circ$) foi observado nas amostras. Esta fase foi também encontrada em outros trabalhos com esta liga e está de acordo com o esperado para com a composição utilizada [1, 5, 11]. A fase β_1' possui uma estrutura monoclinica com morfologia em zig-zag.

A Figura 2 apresenta imagens de microscopia ótica das amostras analisadas no presente trabalho.

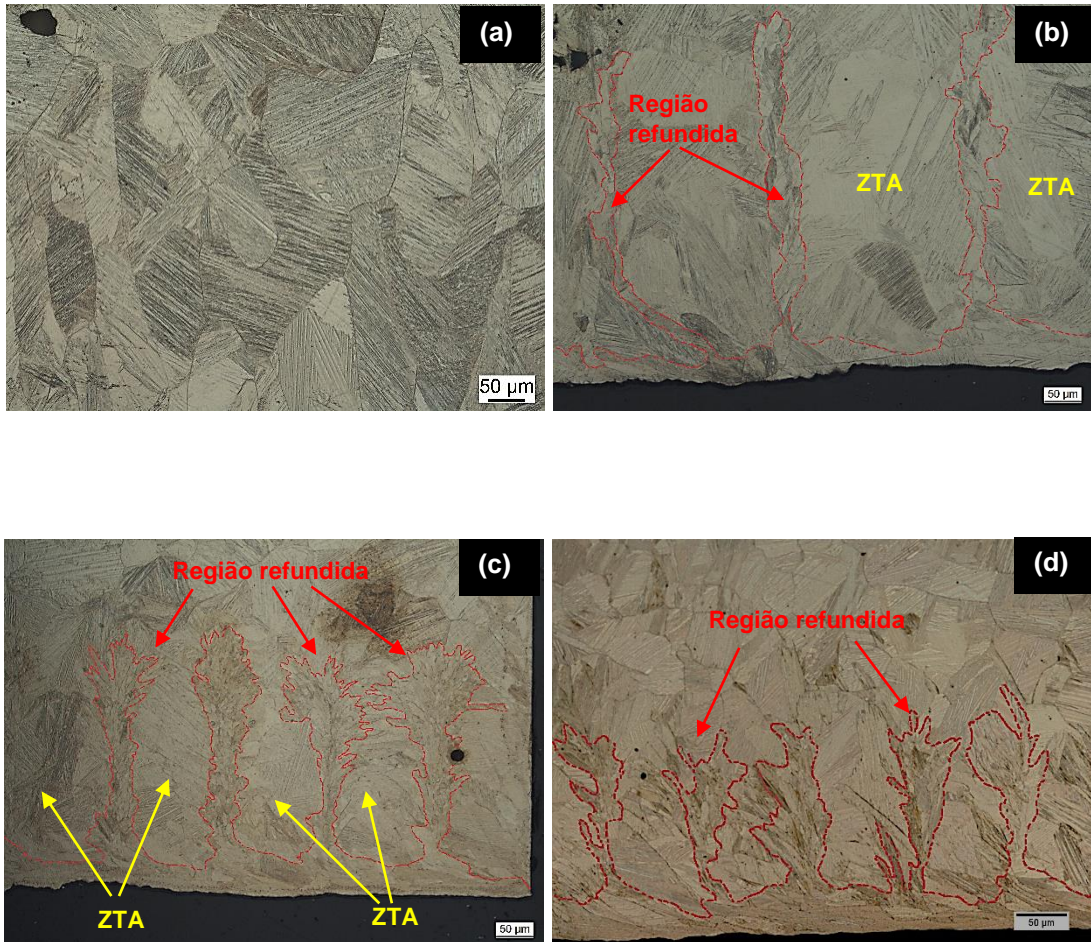


Figura 2 – Microscopia ótica das amostras **(a)** PLT_untreated, **(b)** PLT_100, **(c)** PLT_300 e **(d)** PLT_500. A região refundida pode ser observada, a qual possui uma morfologia em T com grãos refinados, assim como pode ser observado a presença de grãos grosseiros na zona termicamente afetada.

As amostras apresentaram microestrutura constituída apenas da fase martensítica β_1' , a qual apresenta uma morfologia em zig-zag, corroborando assim os resultados obtidos de difração de raios X.

As amostras PLT_untreated apresentaram grãos com morfologia alongada resultante da solidificação colunar da placa no processo de fundição por sucção, com tamanho de grão médio obtido de $123 \pm 13 \mu\text{m}$ (Figura 2(a)).

As amostras refundidas a laser apresentaram um refino do grão em sua camada refundida, sendo o tamanho de grão médio de 30 ± 8 , 29 ± 5 e $23 \pm 5 \mu\text{m}$ para as amostras PLT_100, PLT_300 e PLT_500, respectivamente. Essa diferença no refino se deve as diferentes taxas de resfriamento, as quais serão maiores para menores tempos de interação, ou seja, maiores velocidades de varredura do feixe do laser. Já a espessura da camada refundida será tão maior, quanto maior for o tempo de interação, uma vez que quanto maior o tempo do processo, maior a

quantidade de material refundido. A espessura refundida apresentou valores de 52 ± 14 , 29 ± 5 e 22 ± 3 μm para as amostras PLT_100, PLT_300 e PLT_500, respectivamente. Maiores valores de espessura da camada refundida tendem a produzir um aumento maior das propriedades mecânicas, uma vez que uma maior fração volumétrica de grãos estará refinado.

As pistas refundidas para os três conjuntos de parâmetros utilizados apresentaram um formato em T devido principalmente a distribuição gaussiana da energia do feixe incidente, formando assim, além da camada refundida um *keyhole* que apresentou tamanhos crescentes conforme foi diminuído a velocidade de varredura. Para a amostra PLT_100 uma alta quantidade de poros foi observada após o tratamento de refusão superficial a laser em virtude da instabilidade do *keyhole* no processo. Essa porosidade formada ao final do processo tende a deteriorar as propriedades mecânicas da placa refundida, visto que atuam como concentradores de tensão.

3.2 Análise mecânica

As curvas obtidas no ensaio de tração são apresentadas na Figura 3, a qual contém os melhores resultados para cada amostra. Os valores médios obtidos a partir do ensaio de tração são mostrados na Tabela 1. A Tabela 1 e a Figura 3 revelam que as amostras tratadas por laser exibiram um aumento em seus valores de tensão de fratura e de ductilidade. Um aumento de até 162 MPa na tensão de fratura e de até 2,2% na deformação de fratura foi observado. O aumento da ductilidade pode ser devido ao melhor acabamento superficial fornecido pelo tratamento a laser, o qual dificulta/impede a nucleação de trincas na superfície. O refino de grão superficial fornecido pelo tratamento a laser também exerce influência no aumento da ductilidade.

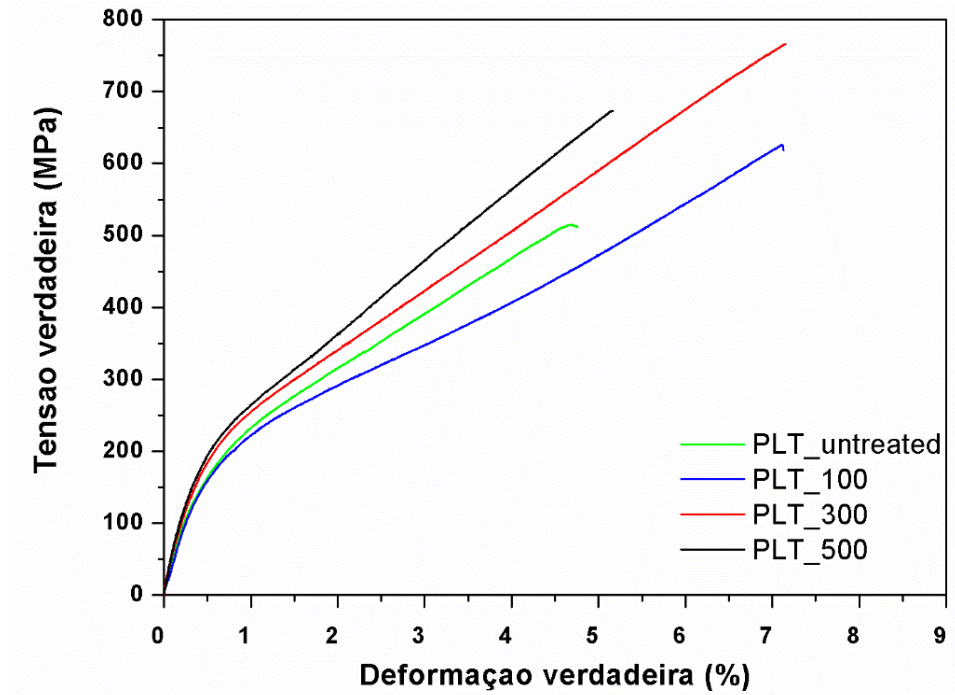


Figura 3 - Curva tensão verdadeira – deformação verdadeira obtidas por ensaio de tração mostrando os melhores resultados obtidos para cada tipo de amostra.

Tabela 1 - Valor médio das propriedades mecânicas obtidas em ensaio de tração, no qual três amostras foram tensionadas para cada parâmetro utilizado.

Amostras	$\sigma_{e0,2\%}$ (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ (%)
PLT_untreated	209 ± 50	471 ± 50	4,3 ± 0,5
PLT_100	178 ± 50	535 ± 50	5,8 ± 0,5
PLT_300	198 ± 50	633 ± 50	6,7 ± 0,5
PLT_500	192 ± 50	621 ± 50	5,7 ± 0,5

Os valores obtidos para a amostra PLT_untreated são consistentes com os valores encontrados na literatura [1, 13]. A amostra PLT_100 apresentou menores valores que as outras duas amostras tratadas a LASER devido principalmente a elevada quantidade de poros formadas no processo de refusão superficial, os quais atuaram como concentradores de tensão e diminuíram as propriedades mecânicas da mesma.

4. CONCLUSÃO

A influência da refusão superficial a laser nas propriedades das placas produzidas por fundição por sucção da LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) foram investigadas. As conclusões mais importantes do presente trabalho foram:

1. O tratamento de refusão superficial a laser não gerou a formação de novas fases na camada refundida formada; apenas a fase martensítica monoclinica β_1' foi observada para as amostras tratadas a laser.
2. As propriedades mecânicas da liga investigada foram melhoradas para as amostras refundidas a laser, onde foi observado um aumento de até 162 MPa na tensão de fratura e de até 2,2% na deformação de fratura, o que torna o tratamento de refusão superficial a laser um método promissor para se melhorar as propriedades mecânicas das LMF a base de Cu.
3. As propriedades mecânicas são influenciadas pelo balanço entre a espessura da camada refundida e da porosidade formada durante o processamento. Os melhores resultados foram obtidos para a amostra PLT_300, a qual foi refundida com velocidade de varredura de 300 mm/s.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Otsuka, K.; Wayman, C.M.E.; **Shape Memory Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [2] Zhu, J.H.; **The effect of rapid solidification on martensitic transformation in a copper-based shape memory alloy**. 1994, p. 404. PhD dissertation, in *Department of Materials Engineering*, University of Wollongong, Wollongong.
- [3] Tsoi, K.A.; Schrooten, J.; Stalmans, R.; Part I. Thermomechanical characteristics of shape memory alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v.368, n.1-2, p. 286-298, 2004.
- [4] Lojen, G.; Gojić, M.; Anže I.; Continuously cast Cu–Al–Ni shape memory alloy – Properties in as-cast condition. **Journal of Alloys and Compounds**, v.580(0), p.497-505, 2003.
- [5] Mazzer, E.M.; Kiminami, C.S.; Bolfarini, C.; Cava, R.D.; Botta W.J.; Gargarella P.; Thermodynamic analysis of the effect of annealing on the thermal stability of a Cu–Al–Ni–Mn shape memory alloy. **Thermochimica Acta**, v.608, p.1-6, 2015.
- [6] Sutou, Y.; Characteristics of Cu–Al–Mn-based shape memory alloys and their applications. **Materials Science and Engineering: A**, v.378, n.1-2, p. 278-282., 2004.
- [7] Dutkiewicz, J.; Czeppe, T.; Morgiel, J.; Effect of titanium on structure and martensitic transformation in rapidly solidified Cu–Al–Ni–Mn–Ti alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v.273-275, p.703-707, 1999.
- [8] Porter, D.A.; Phases Transformations in Metals and Alloys. Chapman & Hall, London, v.2, p.249-251, 1999.
- [9] de Damborenea, J.; Surface modification of metals by high power lasers. **Surface and Coatings Technology**, v.100-101, p.377-382, 1998.

- [10] Ready, J.F.; **Handbook of Laser Materials Processing Vol. 1**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [11] Cava, R.D.; Bolfarini, C.; Kiminami, C.S.; Mazzer, E.M.; Botta Filho, W.J.; Gargarella, P.; Eckert, J.; Spray forming of Cu-11.8Al-3.2Ni-3Mn (wt%) shape memory alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.615: p.S602–S606, 2013.
- [12] Sutou, Y.; Omori, T.; Kainuma, R.; Ishida, K.; Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu–Al–Mn-based shape memory sheets. **Acta Materialia**, v.61, n.10, p.3842-3850, 2013.
- [13] Roh, D.W.; Kim, J.W.; Cho, T.J.; Kim, Y.G.; Tensile properties and microstructure of microalloyed Cu-Al-Ni-X shape memory alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v.136, p.17-23, 1991.

LASER SURFACE REMELTING OF A Cu-Al-Ni-Mn SHAPE MEMORY ALLOY

ABSTRACT

Cu-based shape memory alloys (SMA) show better thermal and electrical conductivity, lower cost and are easier to process than more traditional Ti-based SMA. However, they show low ductility, which can be improved by grain refinement and reduction of microstructural segregations. This can be obtained by a laser remelting treatment. The aim of this work was to produce and characterize Cu-11.8Al-3.2Ni-3Mn SMA plates, which was laser surface remelted with a power of 300 W and scanning speeds of 100, 300 and 500 mm/s. The plates were characterized by optical microscope, X-ray diffraction and tensile tests. The remelted region shows a refined microstructure, which improved the mechanical properties of the plates making this treatment a promising method for improving the mechanical properties of Cu-based SMA.

Key-words: *Cu-based shape memory alloys, martensitic transformation, rapid solidification, laser surface remelting.*