

EFEITO DO TI COMO INOCULANTE NA LIGA COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA DE CU-AL-BE

R. F. Alves¹; D. F. Oliveira¹; F. W. E. L. A. Júnior¹; J. L. F. Alves²; R. L. R. Filho³;
Universidade Federal da Paraíba¹; Universidade Federal de Santa Catarina²; Universidade
Federal do Rio Grande do Norte³;
Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, s/n – Castelo Branco, João
Pessoa – PB, 58051-900, ricardo_alves_francisco@hotmail.com;

RESUMO

As ligas com efeito memória de forma têm sido objeto de diversos estudos devido a seu vasto leque de aplicações, tendo como principais: na área médica (odontologia e ortopedia) e atuadores termomecânicos (conexões de tubos). Neste trabalho foi verificado o efeito da inoculação do Ti nas ligas a bases de Cu-Al-Be passíveis do efeito memória de forma. O efeito da inoculação foi investigado por Microscopia Óptica (MO) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Em seguida, corpos de provas, submetidos ao Ensaio de tração em temperatura ambiente confirmaram a evolução das propriedades mecânicas das ligas de acordo com a adição do inoculante. Foi usada análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) na qual determinou as temperaturas de transformações de fase e Difração de Raio – X (DRX). Logo, verificou-se que a adição do Ti como inoculante agiu refinando o grão e assim melhorando as propriedades mecânicas da liga de Cu-Al-Be.

Palavras-chave: Efeito de memória de forma, Refinador de grão, Inoculante, Cu-Al-Be-Ti;

INTRODUÇÃO

A procura por materiais que tenham a capacidade de reduzir custos e acelerar ou aperfeiçoar as operações tem sido cada vez maior. O avanço desses materiais e estruturas inteligentes é visto como a redução de custos, rapidez nas respostas dos comandos e bom rendimento energético. A concepção de estruturas inteligentes criados afim de um propósito é baseada na análise dos parâmetros de processamento de modo que o controle da sua estrutura responde a estímulos externos de maneira competente.

As ligas com Efeito de Memória de Forma (LEMF) fazem parte dessa classe de materiais inteligentes, onde sua estrutura possui características mecânicas peculiares, tais como a sua capacidade para voltar à sua forma e / ou tamanho original após a variações severas de temperatura e alta deformação pseudo-elástica (12). Outras características incluem uma elevada resistência mecânica e resistência à corrosão (3), principalmente a sua metastabilidade (11). sendo usadas em sensores (9) e atuadores (4).

O processo pelo qual torna possível uma liga metálica possuir o EMF é chamada de Transformação Martensítica, onde o nome martensita foi dado à microestrutura resultante do tratamento térmico de têmpera (resfriamento rápido) da austenita proveniente de ligas de ferro-carbono (aços) em homenagem ao metalurgista alemão Adolf Martens, cuja a sua forma ou morfologia são agulhas ou plaquetas.

Por extensão, o termo transformação martensítica está generalizado a uma grande quantidade de sistemas de ligas, onde as mesmas apresentam características morfológicas idênticas a martensítica encontrada nos aços (3), estas propriedades

fundamentais de EMF distingui-las de outras ligas metálicas e ter sido conhecida desde os anos 1930. Além disso, os baixos custos de produção fazem as liga com EMF mais competitivo do que muitos outros tipos de materiais metálicos.

O principal motivo para estudar ligas CuAlBe foi devido a suas vantagens em comparação com ligas CuAlNi, que sofrem fragilização a temperaturas de serviço utilizadas para estes tipos de materiais inteligentes. Além disso, os principais concorrentes, as ligas de NiTi, são muito caros. Potencialmente, existem ligas alternativas mais baratas, tais como as ligas de CuAlZn e CuAlMn. No entanto, existem graves dificuldades em controlar a composição química das ligas de CuAlZn e as ligas CuAlMn com um elevado teor de Al apresentando baixa ductilidade (5,10). Devido às desvantagens destas ligas alternativas as ligas CuAlBe são usados com mais frequência em aplicações industriais e são geralmente considerados como uma alternativa de primeira linha para as ligas de NiTi com memória de forma (5).

Além disso, as propriedades mecânicas das ligas CuAlBe pode ser ainda melhorada com a adição de elementos refinadores de grãos. Estes elementos aumentam a resistência destas ligas à tensão, resistência à tração e tensão de ruptura (1).

O desempenho de um material está diretamente ligado à sua microestrutura, melhor será as propriedades mecânicas quanto menores forem os grãos, este procedimento é baseado no uso de inoculantes. A adição de inoculantes, é uma prática empregada para o refino do grão, ou seja, diminuir o tamanho na macroestrutura bruta de solidificação. Ela é realizada com adições de ligas-mãe que garantem a formação de uma estrutura fina de grãos equiaxiais, eliminando o crescimento de grãos colunares (8).

O processo de refino traz benefícios como o aumento da fluidez do metal líquido, a melhora da dispersão de partículas de segunda fase e porosidade na estrutura, a melhora do acabamento superficial da usinabilidade e das propriedades mecânicas (6).

No processo de inoculação, são introduzidas no metal líquido partículas que agem como substratos eficientes para a nucleação heterogênea. O efeito da inoculação tem sido pesquisado em diferentes áreas devido à sua importância na modificação da macroestrutura bruta de solidificação. As ligas-mãe mais utilizadas para a inoculação de ligas de Al são: Al-Ti, Al-B e Al-Ti-B (7).

Contudo as ligas Cu-Al-Be do presente trabalho veem-se de extrema importância como alternativa de ligas com a característica de efeito de memória de forma e sua evolução nas propriedades termomecânicas com adição de elementos de ligas. Para isso, foram avaliadas a liga com e sem elemento refinador de grão Ti, afim de evidenciar a melhora de propriedades mecânicas desta liga através do ensaio de Tração. Os resultados de tensão-deformação da liga foram implementados e avaliados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscópio Óptico (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raio – X (DRX).

MATERIAIS E METÓDOS

Neste trabalho utilizou-se a liga de Cu-Al-Be com Efeito de Memória de Forma (EMF).

Foram elaboradas ligas de Cu-Al-Be, Cu-Al-Be-XTi; X= 0,5 e 1,0 (%w). Os lingotes foram fabricados em cadinho de grafite, em atmosfera ambiente no forno de resistência tipo Mufla JUNG LF9613 em forma de barras retangulares com posterior solubilização (homogeneização) a 850°C durante 12 horas e sendo resfriado ao próprio forno. Neste processo os grãos tendem a crescer e se uniformiza. Os lingotes posteriormente foram extintos em uma mistura água + gelo sob agitação moderada à temperatura ambiente para se obter o efeito de memória de forma através da Têmpera (10,2).

Após o fabrico dos lingotes e processo de homogeneização, os lingotes obtidos foram preparados metalograficamente com polimento de alumina e uma solução aquosa

de Cloreto Férrico (FeCl_3), de modo que pode ser analisado por microscopia óptica (MO) à temperatura ambiente. Uma câmera digital acoplada ao microscópio (Axiotech modelo 30, de Carl Zeiss, EUA) adquiriu imagens das superfícies lingote, o mesmo procedimento foi elaborado nos lingotes Tradados Termicamente por Têmpera.

A análise por calorimetria de varrimento diferencial determinou o As (início da formação de austenite), Af (final da formação de austenite), Ms (início da formação de martensite) e Mf (que termina da formação martensita), temperaturas de transformações de fases. O procedimento do ensaio foi realizado num ambiente de ar condicionado a uma temperatura de cerca de 18°C para avaliar o efeito do constituinte Ti nos seus valores usando um modelo DSC-60 feito pela Shimadzu (Japão), com aquecimento e refrigeração de taxas de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ entre as temperaturas de 25 a 450°C . Todas as amostras utilizadas no ensaio de DSC pesava 30 mg e foram obtidos a partir dos lingotes tratados em água + gelo (Têmpera).

Foram realizados ensaios de tração nos corpos de provas extraídos dos lingotes utilizando uma máquina de tração estática e dinâmica, modelo EHF Servo Pulser da Shimadzu (Japão), equipado com uma carga de 50 kN celular, aquecimento e câmara de resfriamento. Todos os testes foram realizados a uma taxa de deformação de $3.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à temperatura ambiente.

O microscópio eletrônico de varredura possibilitou o mapeamento químico baseando-se nas intensidades dos raios X característico por EDS, verificando de modo semiquantitativo a presença do elemento Ti nas ligas.

As fases foram identificadas por Difração de Raio-X, com auxílio de um difratômetro da SIEMENS, modelo D5000 (Figura 3.6), com radiação de $\text{Cu K}\alpha = 1,54\text{nm}$, onde todas as análises foram realizadas a temperatura ambiente (25°C).

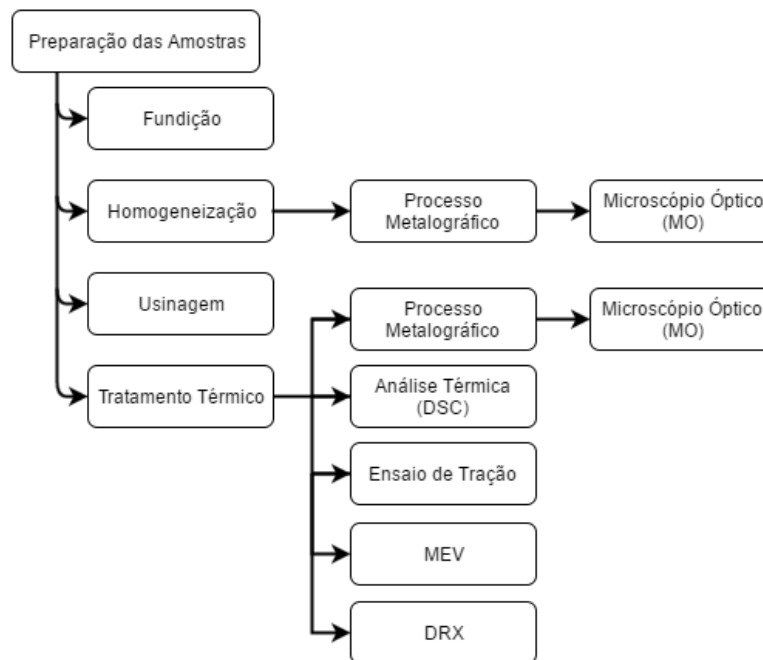


Figura 1 – Representação esquemática para obtenção dos resultados obtidos.

RESULTADOS E DISCURSÕES

Análise por microscopia óptica

A amostra da liga Cu-Al-Be sem adição Ti teve seu tamanho de grão substancialmente aumentado em função do processo de homogeneização que recebeu, onde obteve-se tamanho de grão médio de 15 μm (Fig. 2 (a)).

A Fig. 2 (b) verificou-se um tamanho médio de grão de 723,42 μm para 0,5% de Ti, portanto uma importante redução do grão em relação à amostra ausente de Ti a qual a granulometria se apresenta grosseira. Para a Fig. 2 (c) está representada a micrografia da liga de Cu-Al-Be-1%Ti (%w) homogeneizada. Tem-se que nesta liga com 1% de Ti mostrou refinamento em seus grãos em torno de 461,74 μm .

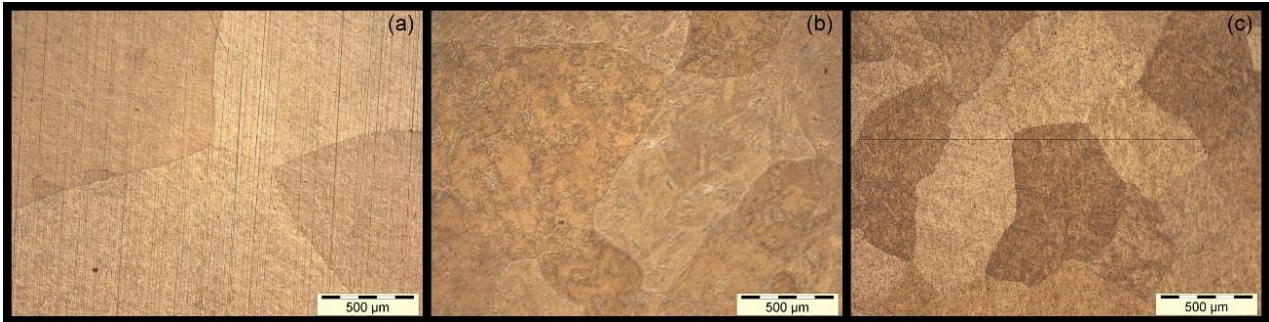


Figura 2. Micrografia dos lingotes de Cu-Al-Be com adição de Titânio homogeneizados: (a) 0%, (b) 0,5% e (c) 1% (%em peso).

Tabela I. Tamanho médio de grão dos lingotes de Cu-Al-Be com adição de Titânio (%w).

Tamanho de grão d (μm)	Cu-Al-Be	Cu-Al-Be-0,5%Ti	Cu-Al-Be-1%Ti
	15 000	723,42	461,74

Na Fig. 3 está representada da fase martensítica da liga de Cu-Al-Be-Ti. A fotomicroscopia foi obtida após a amostra ser submetida a um resfriamento brusco através da utilização de água + gelo a temperatura ambiente a parti de 850°C, a fase se mostrou presente em todas as ligas.

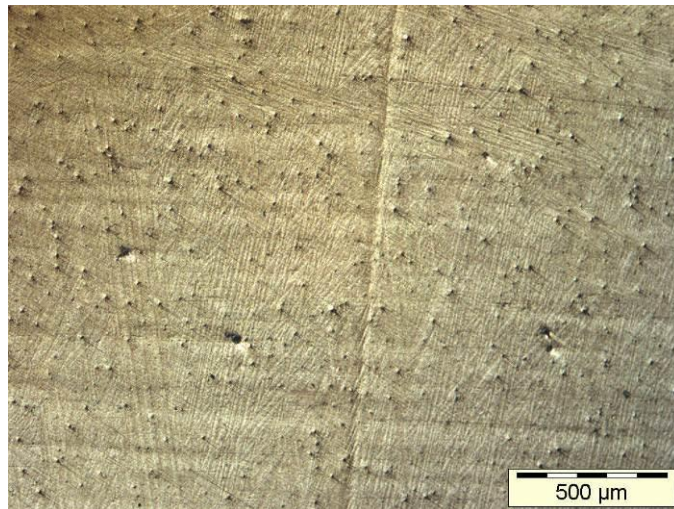


Figura 3. Micrografia dos lingotes de Cu-Al-Be-Ti temperada em 850°C com a presença da fase martensítica.

Portanto pode-se notar uma granulometria mais fina na composição de 1% de Ti, logo, a adição desse quarto elemento, propiciou a obtenção de uma microestrutura mais refinada em relação as demais concentrações agindo como inoculante.

A adição de Ti leva a uma redução do tamanho de grão. É sabido que a microestrutura é um aspecto de fundamental importância visto que governa as propriedades referentes ao bom desempenho da liga durante a deformação.

Grãos menores levam a melhores propriedades mecânicas – o efeito fragilizador dos grãos grandes pode ser atribuído a concentração de tensões nos finais das bandas de deslizamento, nos contornos dos grãos. Assim, quanto maior forem os grãos, maiores serão as bandas de deslizamento e, conseqüentemente, maiores serão as concentrações de tensões (13).

Análise das temperaturas de transformações via calorimetria diferencial de varredura (dsc)

O conhecimento das temperaturas de transformação é de fundamental importância para qualquer que seja o propósito de aplicação de liga. Através dos exames das curvas de aquecimento e de resfriamento é possível obter as temperaturas de transformação das ligas.

Na Fig. 4 está representado o termograma obtido com a liga Cu-Al-0Be-0,5Ti, sendo as temperaturas de transformação de fase mostradas na Tab. 2. Podemos verificar, através das temperaturas de transformação de fase, que a liga Cu-Al-0Be-0,5Ti encontra-se completamente no estado martensítico à temperatura ambiente.

As temperaturas de transformação de fase da liga Cu-Al-Be, Cu-Al-Be-0,5Ti e Cu-Al-Be-1Ti são mostradas na Tabela 2.

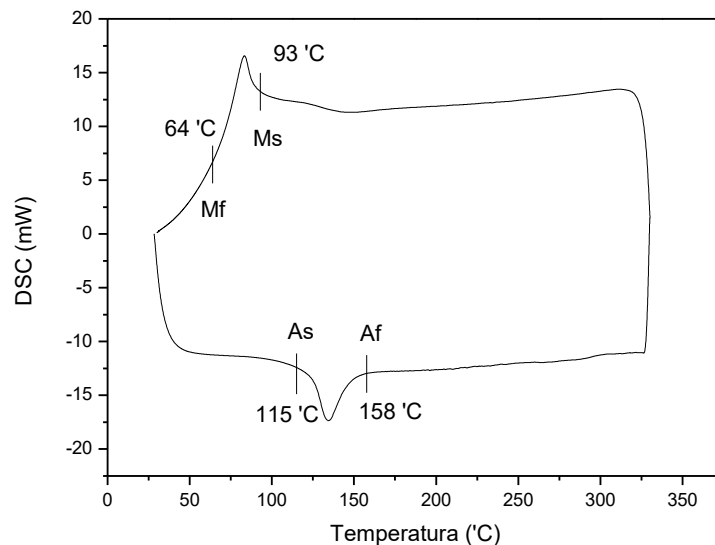


Figura 4. Curva de análise por DSC da liga de Cu-Al-Be-0,5%Ti (%w).

Analisando os dados na Tab. 2 observa-se uma pequena variação nas temperaturas de transformação de fase com a adição de Ti a liga Cu-Al-Be. Essa variação pode estar associada à perda de Be durante o processo de fundição devido a elevada afinidade por oxigênio que este elemento apresenta em altas temperaturas. Essa variação pode ser melhor analisada na Fig. 5.

]

Tabela II. Temperaturas de transformações de fase para da liga de Cu-Al-Be com adição de Titânio, (%w).

	As (°C)	Af (°C)	Ms (°C)	Mf (°C)
Cu-Al-Be	171,35	200,5	100,9	68,2
Cu-Al-Be-0,5%Ti	115,09	158,08	93,02	64,05
Cu-Al-Be-1,0%Ti	155,10	187,42	102,9	69,03

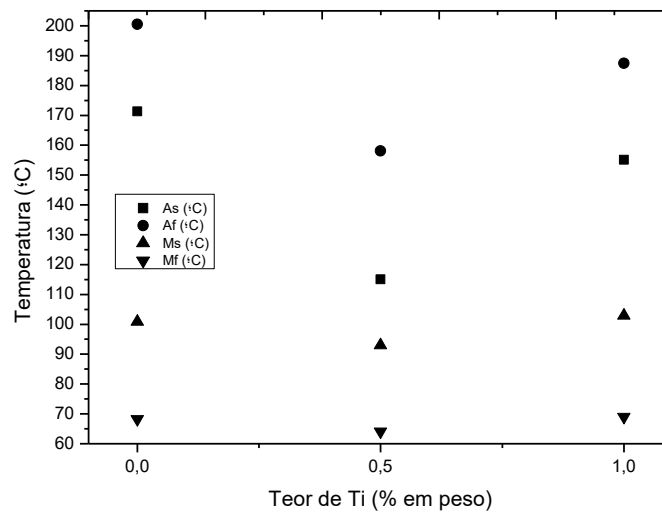


Figura 5. Temperaturas de Transformação (°C) x %Ti em ligas de Cu-Al-Be com adição de Titânio, (%w).

Análise do comportamento mecânico por ensaio de tração

As Fig. 6 apresentam as curvas resultantes do ensaio de tração da liga de Cu-Al-Be (%w) e para a liga Cu-Al-Be com 0,5% e 1% de Ti (%w). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25°C), onde as ligas foram temperadas e se encontram no estado martensítico.

A curva da Fig. 6 se caracteriza por uma parte linear, até aproximadamente 1,68% de deformação, que caracteriza a deformação elástica da martensita. Em seguida ocorre uma inclinação da curva, que caracteriza a reorientação da martensita induzida por tensão. A tensão para o início da reorientação da martensita é de aproximadamente 96,85 MPa. a partir desse ponto deve ocorrer reorientação gradual da martensita. A ruptura do corpo de prova ocorreu no ponto de deformação em aproximadamente 5,61% e a tensão máxima de 170,05 MPa. Além disso, observando-se que a tensão de reorientação da martensita foi maior para liga com 1%Ti (%w).

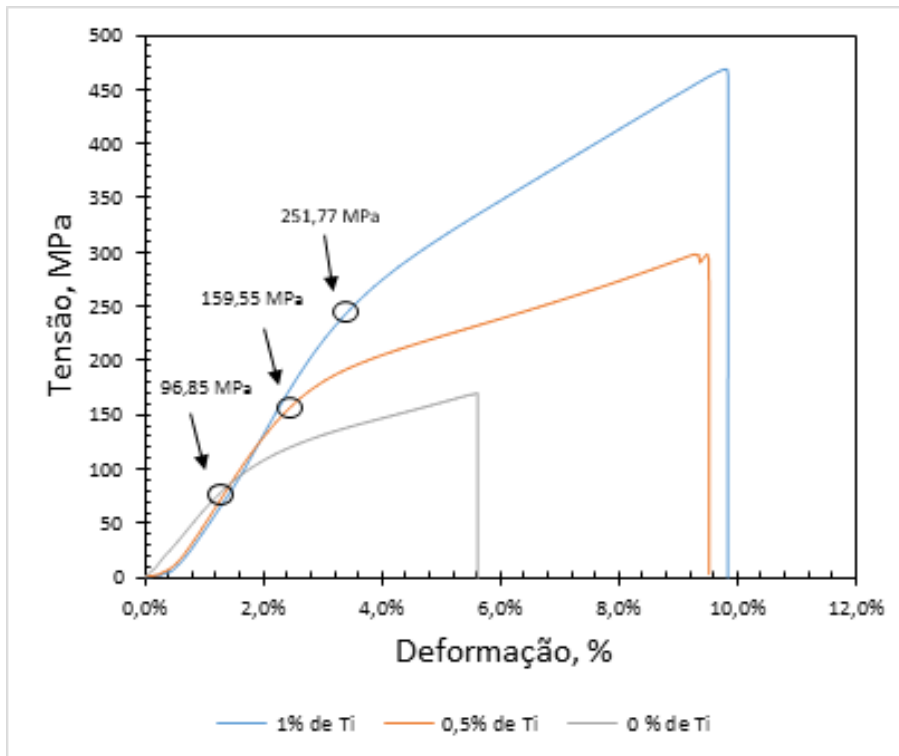


Figura 6. Ensaio de tração na liga de Cu-Al-Be com 0%, 0,5% e 1% de Ti (%w).

Nas Fig. 7 e 8 está representado o comportamento da tensão de ruptura e da deformação à ruptura com relação ao teor de titânio adicionado a liga. Observa-se pronunciada variação destas grandezas quando comparamos os resultados do ensaio de tração da liga sem Ti com os da liga com 0,5%Ti (%w).

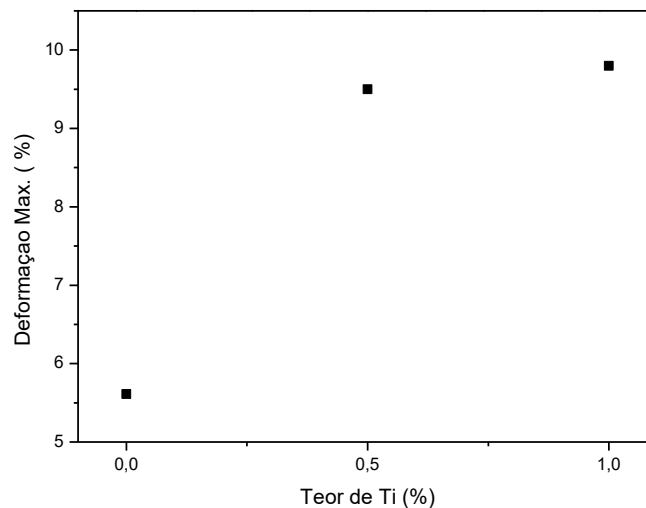


Figura 7 - Gráfico Deformação versus Teor de Ti na liga de Cu-Al-Be (%w).

A liga com 1%Ti (%w) apresentou um aumento de aproximadamente 72% na deformação a ruptura em relação à liga sem Ti. A análise dos dados apresentados nas Fig. 7 e 8 indicam que a presença do Ti foi essencial para reduzir o tamanho do grão e subsequentemente melhorar a ductilidade das ligas Cu-Al-Be.

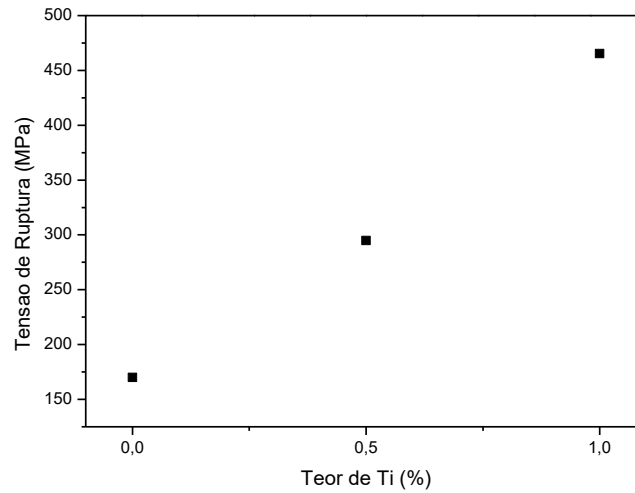


Figura 8. Gráfico Tensão de Ruptura versus Teor de Ti na liga de Cu-Al-Be (%w).

Análise da Difração de Raio-X

A Figura 9 representa o difratograma para as ligas de Cu-Al-Be com 0%, 0,5% e 1,0% de Ti (%w), onde identifica-se apenas a fase Martensítica Monoclínica com $a = 0,441 \text{ nm}$, $b = 0,530 \text{ nm}$ e $c = 0,380 \text{ nm}$, com $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 88,91^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$ em todas as ligas aqui apresentadas.

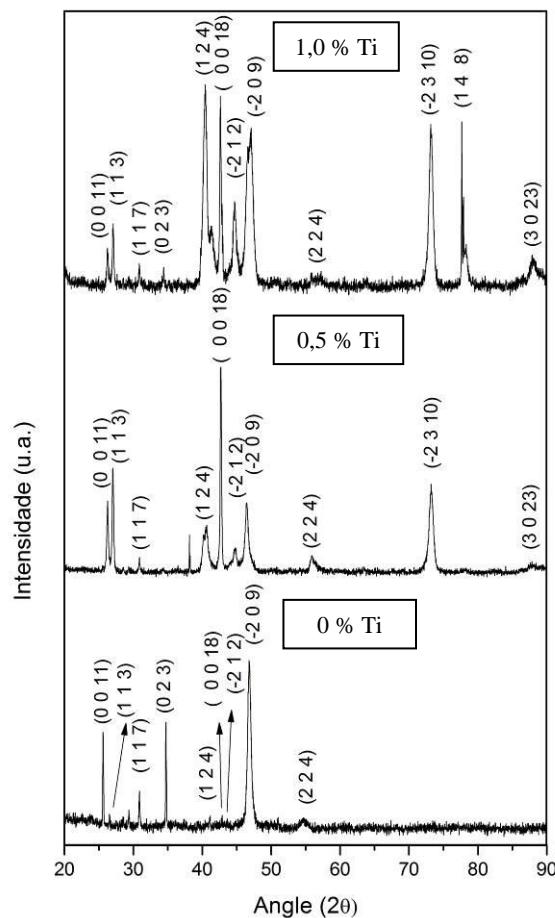


Figura 9 - Difratograma relativo das Ligas de Cu-Al-Be com 0%, 0,5% e 1% de Ti (%w).

A Tabela III mostra o padrão de difração para Martensita 18R encontrado nas amostras das ligas aqui analisadas que faz coerência com o DSC já que ambas as ligas estão na fase Martensítica abaixo de 64°C e também encontradas por BALO em 2002.(14)

Tabela III. Padrão de difração da Martensita 18R encontrada nas Ligas com 0%, 0,5% e 1,0 de Ti (%w).

2θ	(h k l)	d (nm)
25,732	(0 0 11)	3,459
27,095	(1 1 3)	3,288
30,847	(1 1 7)	2,896
34,521	(0 2 3)	2,596
40,690	(1 2 4)	2,215
42,737	(0 0 18)	2,114
44,808	(-2 1 2)	2,021
46,779	(-2 0 9)	1,940
54,808	(2 2 4)	1,673
73,194	(-2 3 10)	1,292
77,651	(1 4 8)	1,228
87,943	(3 0 23)	1,109

Análise da Microscopia de Varredura

Na figura 10 temos imagens da operação com elétrons secundários e voltagem de 15KV e EDS onde foi possível detectar a presença dos precipitados de Ti, que foi o alvo da análise para comprovar o efeito da inoculação, nelas observa-se que a presença destes precipitados aparecem de maneira mais distribuída com aumento da concentração do Ti onde faz coerência com o efeito de inoculação.

A diminuição de grão em ligas de Cu-Al-Be já foi observada em outros trabalhos (1,2) e resulta de um aumento da taxa de nucleação heterogênea, que ocorre sobre as partículas formadas de CuAlTi assim como mostra o EDS focalizado nas partículas precipitadas.

Logo explicasse a evolução comportamento mecânico da liga com o aumento da concentração de Ti, a redução do tamanho de grão resultou no aumento de contornos de grãos e dificuldades para a propagação de discordâncias consequentemente elevando a tensão de reorientação da martensita 18R, tensão de ruptura e deformação da liga Cu-Al-Be.

Vale observar no EDS, que não foi possível a identificação do Be por limitações técnicas, mais a hipótese é que não houve perda de Be por parte da adição do Ti pois as temperaturas de transformação em ambas as ligas com 0%, 0,5% e 1% de Ti (%w) permaneceram semelhantes como mostra no resultados do DSC.

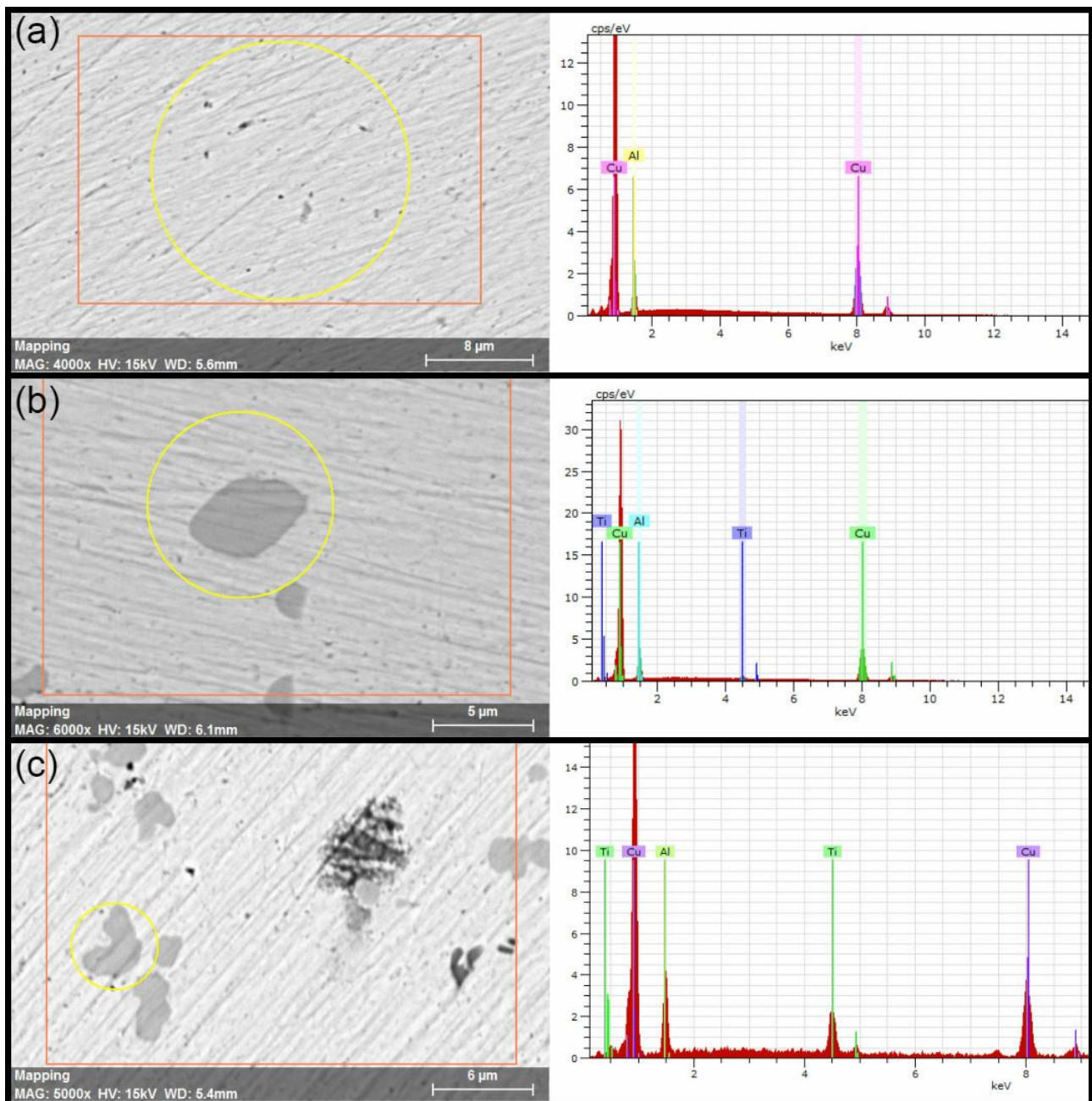


Figura 10 – Micrografias e EDS das ligas de Cu-Al-Be com (a) 0%, (b) 0,5% e (c) 1% de Ti (%w).

CONCLUSÕES

Foi possível observar por microscopia óptica que a adição de 1%Ti (%w) reduziu em 32 vezes o tamanho de grão em relação à granulometria da liga Cu-Al-Be sem adição de refinador.

As temperaturas de transformação de fase não sofreram alterações significativas em função da adição de Ti a liga Cu-Al-Be.

Observou-se uma melhora significativa na deformação à ruptura e a tensão de ruptura na liga com Ti quando comparamos com a liga sem adição desse inoculante.

Verificamos que a tensão de reorientação da martensita (18R) aumentou com a diminuição do tamanho de grão resultante do efeito da inoculação.

AGRADECIMENTOS

O trabalho experimental do presente trabalho foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Os autores gostariam de expressar sua profunda gratidão aos técnicos a partir da oficina de mecânica LSR / UFPB, pela valiosa contribuição na usinagem das amostras de testes utilizados.

Além disso, o primeiro autor agradece ao apoiar financeiramente dada pelo CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasil.

REFERÊNCIAS

- (1) de Albuquerque, V.H.C. et al., 2010. Evaluation of grain refiners influence on the mechanical properties in a CuAlBe shape memory alloy by ultrasonic and mechanical tensile testing. *Materials and Design*, 31(7), pp.3275–3281. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.010>.
- (2) de Oliveira DF, de Lima SJG, Brito ICA, Gomes RM, Melo TAA., 2009. Mechanical strength evaluation of a CuAlBe shape memory alloy under different thermal conditions. *Mater Sci Forum* 2009;643 pp.105–12.
- (3) Funakubo, H., 1987. *Shape Memory Alloys*. 1st ed. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1987, p.270.
- (4) Liu, S.H., Huang, T.S. & Yen, J.Y., 2010. Comparison of sensor fusion methods for an SMA-based hexapod biomimetic robot. *Robotics and Autonomous Systems*, 58(5), pp.737–744. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.robot.2009.10.006>.
- (5) Melo, T.A. de A. et al., 2009. Determinação das Temperaturas de Transformação de fase de Ligas com Memória de Forma. *10th InterAmerican Congress of Electron Microscopy 2009*, (5).
- (6) Murty, B. S.; Kori, S. A.; Chakraborty, M., 2002. Grain Refinement of Aluminium and its Alloys by Heterogeneous Nucleation and Alloying. *International Materials Reviews*, v. 47, pp.3-29.
- (7) Kori, S. A.; Murty, B. S.; Chakraborty, M., 2000. Development of an Efficient GrainRefiner for Al-7Si Alloy and its Modification with Strontium. *Materials Science and Engineering A*, v. 283, pp.94-104.
- (8) Perepezko, J. H. *Nucleation Kinetics*. 1998. *Asm Handbook*, v. 15, pp.102-108.
- (9) Romano, R. & Tannuri, E.A., 2009. Modeling, control and experimental validation of a novel actuator based on shape memory alloys. *Mechatronics*, 19(7), pp.1169–1177. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mechatronics.2009.03.007>.
- (10) Silva Jr MQ, de Lima SJG, Melo TAA, 2009. Gomes RM. Influence of hot rolling processing on the transformation temperatures of CuAlBe SMAs containing Ti. *Mater Sci Forum* 2009; 643 pp.99–104
- (11) Torra, V., Isalgué, A. & Lovey, F.C., 2007. Phase metastability in shape memory alloys . *Dampers in engineering via SMAs.*, pp.177–196.
- (12) Yokoyama, K., Kanemura, T. & Sakai, J., 2009. Improvements in fracture properties of Ni-Ti superelastic alloy in physiological saline solution containing hydrogen peroxide by surface modification. *Materials Science and Engineering A*, 513-514(C), pp.267–275.
- (13) Veloso, A.C.R., 2002. *Elaboração e Caracterização de Ligas Cu-Al-Ni-Nb com Efeito Memória de Forma*. Msc. dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa - PB.
- (14) BALO, S. N., CEYLAN, M., 2002. Effect of Be Content on Some Characteristics of Cu–Al–

Be shape memory alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 124. p. 200–208.

EFFECT OF Ti HOW INOCULANT IN ALLOY WITH EFFECT OF SHAPE MEMORY Cu-Al-Be

Alloys with shape memory effect have been the subject of several studies due to its wide range of applications, the main: in the medical field (dentistry and orthopedics) and thermomechanical actuators (pipe fittings). This work verified the effect of the inoculation of Ti alloys in the Cu-Al-Be bases capable of shape memory effect. The effect of inoculation was investigated by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Then, test samples subjected to room temperature in a tensile test confirmed the evolution of mechanical properties of alloys according to the addition of the inoculant. It used analysis of Differential Scanning Calorimetry (DSC) in which determined the phase transformation temperatures and diffraction of X - Ray (XRD). Therefore, it was found that the addition of Ti as inoculant acted refining the grain and thus improve the mechanical properties of the alloy of Cu-Al-Be.

Keywords: memory effect of shape, grain refiner, inoculants, Cu-Al-Be-Ti;