

## **ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MICROESTRUTURAIS DA LIGA Cu-11,8Al-0,5Be PASSÍVEIS DE MEMÓRIA DE FORMA**

R. S. A. Coelho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Rua José Firmino Ferreira, 644

Apartamento: 301

CEP: 58053-022

renansacoelho@hotmail.com

R. M. Gomes

Universidade Federal da Paraíba

T. A. Melo

Universidade Federal da Paraíba

### **RESUMO**

*Este trabalho tem como objetivo estudar a caracterização da Liga com Memória de Forma (LMF) do sistema Cu-Al contendo berílio, de composição nominal de Cu, Be (0,5%), Al (11,8%) (% em peso), determinar as temperaturas de transformação martensítica e também as suas melhores temperaturas de funcionalidade. Para a elaboração da mesma, as ligas foram fundidas em um forno de indução de baixa frequência e posteriormente submetidas a um tratamento térmico de homogeneização. As amostras desta liga foram analisadas a partir de técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X e microdureza. Os resultados mostraram que a liga evidenciou uma ótima estabilidade térmica e uma pequena histerese, justificando sua inclusão no grupo de materiais inteligentes com memória de forma.*

Palavra-chave: CuAlBe, liga EMF, materiais inteligentes.

## INTRODUÇÃO

As ligas com memória de forma tem sido objeto de interesse de diversos estudos na área de Engenharia de Materiais, devido ao amplo campo de aplicações possíveis, tais como: áreas da medicina (odontologia e ortopedia), interruptores elétricos acionados termicamente (termostatos) e elementos conversores de energia (motores) [1]. Outra aplicação importante das ligas com efeito memória de forma que tem sido estudada nos últimos anos, consiste na fabricação de luvas para união de tubulações industriais em substituição à juntas soldadas [2].

O efeito memória de forma (EMF) consiste fundamentalmente na capacidade que certas ligas metálicas têm de voltar a sua forma original. Uma questão importante em se tratando de ligas com memória de forma é a propriedade de super-elasticidade. Neste caso, a deformação é induzida por uma pequena força e, quando a força é retirada, o material recupera automaticamente sua forma original sem a necessidade de aquecimento. Um fator a ser observado nas ligas com memória de forma (SMA, shape memory alloy) são as temperaturas de transformação, pois o material pode apresentar o efeito memória de forma, boas propriedades mecânicas e, no entanto ter as temperaturas de transformação inviáveis ao uso proposto. Dentre as ligas com memória de forma mais utilizadas, destacam-se as de Ni-Ti, Cu-Al-Zn e Cu-Al-Ni [1,3].

As ligas do sistema Cu-Al, de relativo baixo custo, têm despertado grande interesse científico e tecnológico. Entretanto, elas são em geral frágeis, e para melhorar suas propriedades, faz-se necessário a adição de terceiros elementos e o uso de novas técnicas de processamento [4].

A adição de Ni às ligas Cu-Al permite a obtenção de temperaturas inferiores a 150°C, porém, em nada contribui para resolver a fragilidade. A fragilidade destas ligas é causada pela alta anisotropia elástica e pelo grande tamanho de grão, os quais levam a concentração de tensão nos contornos. Estas características microestruturais são típicas das ligas comercialmente disponíveis quando processadas pelas técnicas convencionais [5-6]. Depois de diversos estudos utilizando-se o níquel, para obter o EMF, um elemento que acrescentado ao sistema AlCu foi o berílio (Be). Este tem resultado em possíveis aplicações, tanto em baixas como em altas temperaturas [7-8].

Transformação martensítica é o nome dado a um tipo de mudança de fase que ocorre no estado sólido, em geral de modo adifusional. A fase martensítica primeiramente foi observada nos aços, que após um tratamento térmico de têmpera, alteram sua estrutura cristalina de CCC (cúbica de corpo centrado) para uma estrutura CFC (cúbica de faces centradas) distorcidas. A fase estável, em altas temperaturas, foi denominada “Austen” e a fase estável em baixas temperaturas, foi denominada “Martensita”, enquanto a mudança de fase foi denominada de Transformação Martensítica.

As transformações martensíticas que ocorrem nas ligas com memória estão associadas às mudanças das estruturas cristalinas, sem difusão atômica. Estas transformações podem ser irreversíveis, principalmente para as ligas ferrosas, e reversíveis, para o caso das transformações termoelásticas. No caso de uma transformação reversível observa-se a transição de um cristal de estrutura de baixa simetria (martensita) para uma estrutura cúbica ordenada (austenita). A forma austenita é estável em temperaturas elevadas, e a forma martensita é estável em temperaturas baixas. A transformação martensítica não ocorre por difusão, mas sim por uma distorção no reticulado. Durante a transformação imposta por um acréscimo na temperatura ou por tensões aplicadas, uma fase nova chamada martensítica nucleia na austenita original e cresce [1].

A transformação de austenita para martensita (resfriamento) e o ciclo reverso de martensita (aquecimento) para austenita não ocorrem à mesma temperatura. O aquecimento e o resfriamento, portanto, não se sobrepõem, de modo que essa transformação exhibe uma histerese. A Figura 2 mostra uma curva típica de histerese. A histerese é causada principalmente pela fricção interna que se deve ao movimento da interface austenita-martensita. A largura da curva de histerese depende da composição da liga e do processamento envolvido [1].

Pequenas histereses facilitam o EMF, uma vez que a força motora necessária para a transformação é muito pequena, a interface entre a fase mãe e a martensita é muito móvel ao resfriar e aquecer, e as transformações são cristalograficamente reversíveis no sentido de reverter a transformação martensítica (TM) para a fase mãe na orientação original. Este tipo de transformação é dito termoelástica. Caso a histerese seja muito grande, a força motora para que a transformação ocorra é muito grande, a interface entre a fase mãe e a martensita é imóvel e ocorre o crescimento de martensita para algum tamanho crítico, e a

transformação não é reversível. Neste caso é dito que a TM não é termoelástica. Desta forma, são de fundamentais importâncias as transformações martensíticas termoelásticas pelo fato destas transformações serem responsáveis pelo comportamento termomecânico de alguns sistemas de ligas metálicas, como o efeito memória de forma, o efeito memória de forma reversível e a pseudoelasticidade [9].

Os ciclos de histerese são obtidos experimentalmente através de medidas de resistividade e dilatométrica [9]. O espalhamento do ciclo de histerese, diferença de  $A_s$  e  $A_f$  (transformação austenítica) ou  $M_s$  e  $M_f$  (transformação martensítica) está associado ao crescimento reversível de uma fase sólida dentro de uma região de uma outra fase, ou seja, os primeiros núcleos de martensita se formarão a partir da austenita em uma temperatura inferior à temperatura de equilíbrio no ponto H, pois se faz necessário uma energia adicional associada às deformações elásticas reversíveis, provocadas pela nucleação da martensita. Para que a martensita continue a crescer, novas deformações elásticas serão introduzidas, e um novo decréscimo da temperatura orientará o equilíbrio. Já a histerese está associada à fricção interna entre a martensita em formação e a austenita.

As aplicações de engenharia são numerosas [10]. O uso das ligas com (EMF) pode ajudar a resolver importantes problemas na área aeroespacial (viga de geometria variável de Boeing). Micromanipuladores e atuadores robóticos têm sido empregados com a finalidade de reproduzir o movimento suave de músculos humanos.

O uso destas ligas como atuadores para o controle de flambagem e vibrações de estruturas flexíveis é normalmente feito através de fibras com (EMF) imersas em matrizes compósitas com a finalidade de alterar as propriedades mecânicas de estruturas [11].

Algumas funções gerais dessas ligas:

- Elementos conversores de energia (motores);
- Interruptores elétricos acionados termicamente (termostato);
- Aplicações médicas (odontologia e sistemas ortopédicos);
- Uniões para tubulações;
- Sistemas de comando térmico;
- Componentes de auto-montagem.

Considerando a importância da aplicabilidade desses materiais, delineou-se o objetivo do trabalho, o qual consiste na caracterização da Liga com Memória de

Forma (LMF), de composição nominal de Cu, Be (0,5%), Al (11,8%) (% em peso). Com a caracterização da liga foi possível afirmar que a LMF evidenciou uma ótima estabilidade térmica e uma larga histerese, justificando sua inclusão no grupo de materiais inteligentes com memória de forma.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram elaboradas ligas de 300g aproximadamente, com composição nominal de Cu, Be (0,5%), Al (11,8%) (% em peso) fundidas em um cadinho de grafite em um forno de indução de baixa frequência no laboratório de solidificação rápida da UFPB. Após a fusão, a liga foi colocada em uma lingoteira de secção retangular.

Para a preparação do corpo de prova, a liga foi submetida a um tratamento térmico a 850°C durante 12 horas em forno do tipo mufla da JUNG, para uma melhor homogeneização.

A liga Cu, Al, Be, preparada na primeira etapa, foi submetida a processos para estudo metalográfico.

Para iniciar os ensaios na amostra obtida foi necessário particionar o corpo de prova. Como as amostras requeridas tinham que ser de pequenas dimensões, os cortes foram executados com trabalho mecânico a frio, de tal maneira que não complicasse as operações subsequentes, evitando também a formação de rebarba no final do corte para não dificultar o embutimento. Para estudar diferentes dados da amostra, como homogeneidade, formas, dimensões dos grãos, entre outras, foram efetuados cortes longitudinais e transversais.

Para dar continuidade a metalografia, a operação pós lixamento foi necessária para dar um acabamento isento de marcas. O polimento foi realizado com processos diferentes em duas amostras, sendo na primeira um processo mecânico e na segunda um processo eletrolítico. Com a superfície da amostra limpa com álcool etílico, o processo mecânico foi executado através do polimento utilizando alumina como abrasivo por uma Politriz. No caso do processo eletrolítico a liga sofreu uma dissolução anódica em um eletrólito específico, no caso uma solução ácida de ácido clorídrico (HCl), cloreto de ferro III (FeCl<sub>3</sub>) e água (H<sub>2</sub>O), por um tempo de dez segundos. A máquina utilizada foi a DISA da STRUERS.

As amostras lixadas e polidas estão prontas para o exame macro ou microscópico. Como o objetivo era analisar as fases, as dimensões e diferenças dos grãos foram necessárias atacar quimicamente as amostras por um processo de óxido – redução, aumentando assim o contraste e distinguindo as fases da liga.

Os testes de microdureza foram realizados em um microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV-2E. Estes ensaios foram realizados com uma carga de 980,7 mN e um tempo de penetração de 20 segundos.

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios-X. Foi utilizado um microscópio ótico Unimet da Union, eletrônico de varredura marca TESCAN, modelo LMU VEGA 3 e um difratômetro de raios-X marca Shimadzu, modelo XRD 7000, radiação  $\text{CuK}\alpha$  com ângulo de varredura de 20 a 90° e passo de 0,02° a uma velocidade 2°/min com uma voltagem de 40kV e corrente de 25mA.

As observações foram realizadas antes e depois de atacar quimicamente as amostras. No ataque químico utilizou uma solução de 6 ml de ácido clorídrico (HCl), 2g de cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3$ ) e 24 ml de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), por um tempo de 5 segundos.

Para análise térmica o equipamento utilizado foi o DSC-60 da Shimadzu com o objetivo de determinar as temperaturas de transformação de fase (MS, MF, AS e AF). As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de 20 °C/min, de 21 a 600°C, e para baixas temperaturas de -79 a -10°C, utilizando atmosfera de fluxo constante de gás nitrogênio de 50 ml/min. A amostra foi cortada mecanicamente a frio com massa de 4,1 g, pesada em uma balança analítica com quatro casas decimais. Foi colocada no DSC, dentro de um porta-amostra de alumínio, cujo padrão também de alumínio. Foram realizados três ensaios em uma mesma amostra. Para analisar a temperatura de transformação das curvas do DSC utilizou-se o software Shimadzu® TA-60WS/TA-50WS.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 1 e 2 apresentam uma micrografia ótica da liga Cu, Be (0,5%), Al (11,8%) (% em peso) após ataque ácido, sendo obtida a partir de fusão no forno de indução de baixa frequência após tratamento de homogeneização e tratamento térmico a 850°C durante um tempo de 12 horas. Observa-se a formação de uma

microestrutura austenítica de colorações distintas entre os grãos. Essa coloração é proveniente das diferentes direções cristalográficas dos grãos, conforme observado em pesquisas anteriores [8].

A microdureza da amostra realizada com vinte endentações apresentou um valor médio de  $59,2 \pm 2,7$  HV (microdureza Vickers).

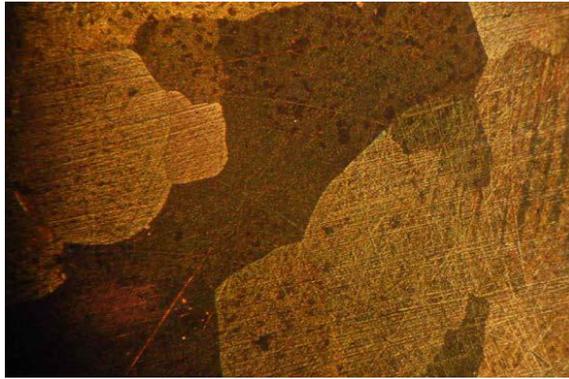


Figura 1: Microestrutura da LMF CuAlBe (16,5x)



Figura 2: Microestrutura da LMF CuAlBe (16,5x). A base da micrografia das figuras 1 e 2 correspondem a  $1500 \mu\text{m}$ .

A imagem da liga Cu, Be (0,5%), Al (11,8%) (% em peso), após ataque ácido, obtida por elétrons secundários no microscópio eletrônico de varredura estão apresentadas nas Figuras 3 e 4. Verifica-se a morfologia entre dois grãos, onde se percebe uma orientação direcional em ângulos diferentes entre eles. Possui predominância da fase austenítica, com presença de característica típica da formação martensítica, sendo caracterizada por ripas/agulhas em diferentes sentidos. Essa morfologia microestrutural apresentou grande capacidade em se

deformar elasticamente. Ainda é possível verificar na figura que a microestrutura austenítica possui grãos destacáveis e baixa simetria.

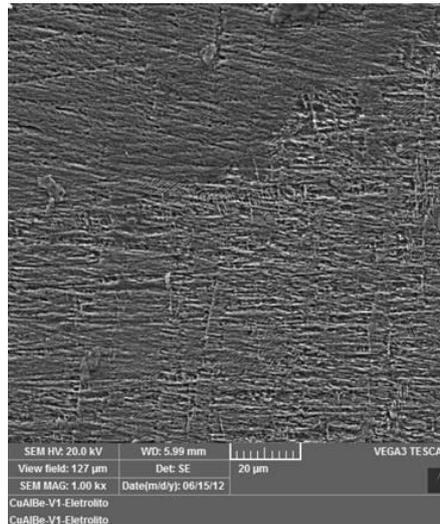


Figura 3: Imagem da amostra analisada no MEV.

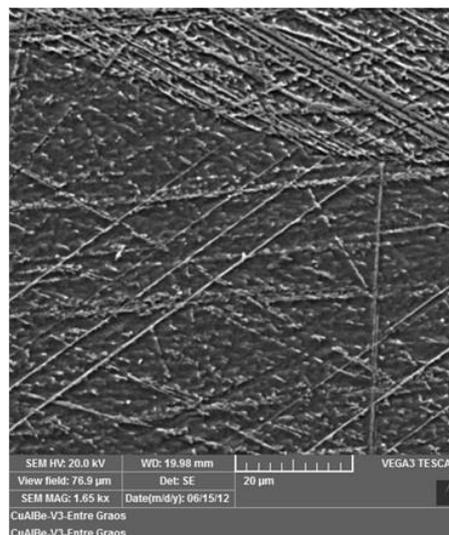


Figura 4: Foto da amostra analisada no MEV.

A Figura 5 representa o DSC da liga Cu, Be (0,5%), Al (11,8%) que foi usada para caracterizar as transformações de fase no aquecimento e resfriamento. Realizados em aquecimento controlado, os três ciclos DSC apresentaram sua transformação martensítica reversa ocorrendo em um pico endotérmico com temperatura aproximada de 518°C. No resfriamento a transformação martensítica ocorre em um pico exotérmico com temperatura aproximada de 494°C. Observa-se que nas três curvas foram atingidos valores estáveis, com uma histerese de 24°C (ou 24K), ficando evidenciada uma ótima estabilidade térmica da liga. Na Figura 6 está representado o termograma em baixas temperaturas. Observa-se que a

temperatura de início de transformação da martensita é de  $-46^{\circ}\text{C}$ . Mostrando assim, que essa liga pode ser aplicada tanto em baixas como em altas temperaturas. Evidenciando a grande importância da adição de berílio na liga.

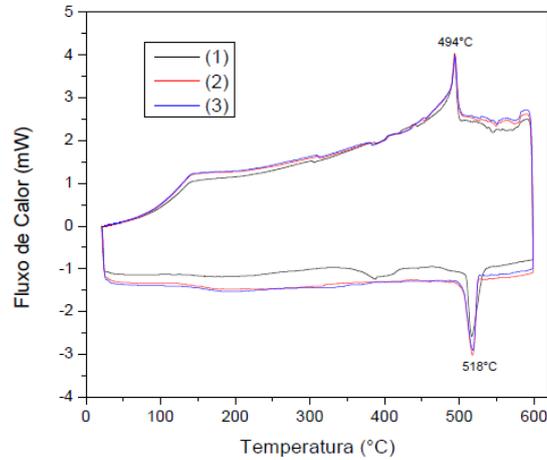


Figura 5: Curvas do aquecimento e resfriamento obtidas no DSC.

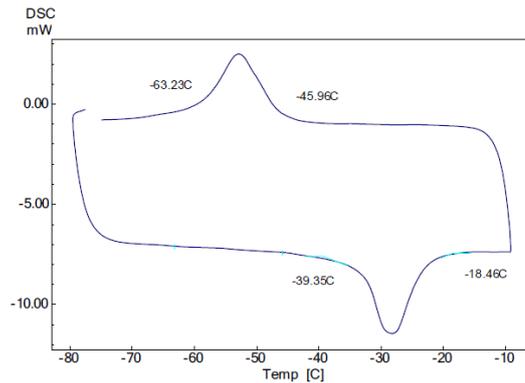


Figura 6: Curvas do aquecimento e resfriamento obtidas no DSC (baixas temperaturas) [12].

A Figura 7 representa o difratograma de raios-X da liga Cu, Be (0,5%), Al (11,8%). Observa-se a presença predominante da fase austenítica, influenciada pelo teor de berílio.

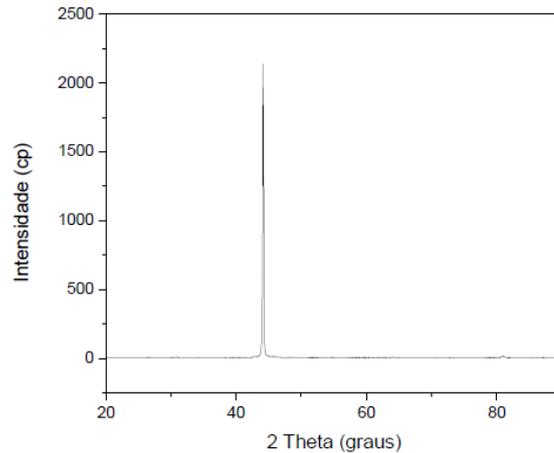


Figura 7: Difratoograma de raios-X da liga CuAlBe. Difratoograma da fase austenitica.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizada a elaboração da liga Cu – 11,8% Al – 0,5%Be, sua metalografia e ensaios de caracterização.

A partir dos resultados obtidos podem-se tirar algumas conclusões importantes, estas estão relacionadas a seguir:

Na análise do difratograma de raios-X observou-se a fase predominantemente austenita, esse resultado foi uma característica do procedimento empregado na obtenção da liga.

A formação exclusiva da austenita, também ficou evidenciada pela análise por microscopia óptica e pela microscopia eletrônica de varredura.

Por meio das curvas do diagrama obtido por calorimetria diferencial exploratória foi possível determinar as temperaturas de transformação de fase da liga, e concluir que a histerese das três curvas não varia significativamente ficando em torno de 24°C, isso devido à estabilidade térmica adquirida pelo material.

Neste sentido, os resultados mostraram que a liga evidenciou uma ótima estabilidade térmica e pequenas histereses, justificando sua inclusão no grupo de materiais inteligentes com memória de forma.

## REFERÊNCIAS

[1] OTSUKA K.; WAYMAN C.M. Shape Memory Materials. Ed. Cambridge University Press, 1998.

- [2] SOUZA R. E. A.; ARAÚJO P. M. M.; FIGUEIREDO R.T.; Corrosão de liga com memória de forma de cu-al-ni em fluido produzido de campo terrestre de petróleo, 2010. 146p. Tese (Pós-Graduação em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes – UNIT, 2010.
- [3] FANG, D. N.; LIU, J.; XU, G.; DAI, F. L. Micromechanical Study of Formation and Evolution of Martensitic for Cu-Al-Ni Single Crystal by Moiré Interferometry, *Theoretical and Applied Mechanics*, 33, p.49-55, 2000.
- [4] SONG, Z.; KISHIMOTO, S.; ZHU, J.; WANG, Y.; Study of stabilization of CuAlBe alloy during martensitic transformation by internal friction. *Solid State Communications* v.139, p.235-239, 2006.
- [5] RECARTE, V.; PÉREZ-SÁEZ, R. B.; BOCANEGRA, E. H.; NÓ, M. L.; SAN JUAN, J. Dependence of the Martensitic Transformation Characteristics on Concentration in Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, *Materials Science Engineer. A*273-275, p.380-384, 1999.
- [6] PALÁNKI, Z.; DARÓCZI, L.; LEXCELLENT, C.; BEKE D.L. Determination of the equilibrium transformation temperature ( $T_0$ ) and analysis of the non-chemical energy terms in a CuAlNi single crystalline shape memory alloy, *Acta Materialia*, v.55, Issue 5 , p.1823-1830, 2007.
- [7] DUNNE, D.; MORIN, M.; GONZALEZ, C.; GUENIN, G.; The effect of quenching treatment on the reversible martensitic transformation in CuAlBe alloys. *Materials Science and Engineering A* 378, p.257–262, 2004.
- [8] ALBUQUERQUE, V. H. C.; MELO, T. A. A.; GOMES, R. M.; LIMA, S. J. G.; TAVARES, J. M. R.S.; Grain size and temperature influence on the toughness of a CuAlBe shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A*, v.528, p.459-466, 2010.
- [9] WAKJIRA, F. J. The VTI shape memory alloy heat engine design. Thesis submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.
- [10] SCHETKY, L. M. C. D., 2000. “The Industrial Applications of Shape Memory Alloys in North America”. *Materials Science Forum*, v.327-328, pp. 9-16.
- SONG, Z.; KISHIMOTO, S.; ZHU, J.; WANG, Y.; Study of stabilization of CuAlBe alloy during martensitic transformation by internal friction. *Solid State Communications* v.139, p.235-239, 2006.

[11] BIRMAN, V, 1997. "Review of Mechanics of Shape Memory Alloys Structures". Applied Mechanics Review, v.50, n.11, pp. 629-645.

[12] Oliveira, D. F, 2009. "Determinação das propriedades termomecânicas de ligas Cu-Al-Ni e Cu-Al-Be com efeito memória de forma para utilização de atuadores mecânicos". Dissertação de Mestrado.

## ABSTRACT

### STUDY OF THE THERMAL PROPERTIES AND MICROESTRUTURIAS OF Cu-11,8Al-0,5Be SHAPE MEMORY ALLOY

This study aims to analyze the characterization of a shape memory alloy (SMA) of the system Cu-Al containing beryllium, nominal composition of Cu, Be (0,5%), Al (11,8%) (% in weight), determine the temperatures of functionality. The alloy samples were made by a process of casting in an induction furnace of low frequency, these samples were subjected to an homogenization heat treatment afterwards. The specimens were analyzed by several techniques such as: optical microscopy, scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), x-ray crystallography and micro hardness testing. The results show that the alloy has considerable thermal stability and low hysteresis, such conclusion justifies the inclusion of this composite into the group of smart materials with shape memory.

Keywords: CuAlBe, shape memory alloys, smart materials.