

CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS A BASE DE COBRE COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Tarsila Tenório Luna da Silva, tarsilatls@gmail.com¹
Cezar Henrique Gonzalez, gonzalez@ufpe.br¹
Karla Carolina Alves Silva, k3rosacarolina@hotmail.com¹

¹Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária – Recife - PE, CEP 50740-530, Brasil

Resumo: *O presente trabalho estudou as propriedades termoelásticas em monocristais das ligas Cu-Al-Be e Cu-Zn-Al com efeito memória de forma. Foram realizados tratamentos térmicos que induzem nas ligas as propriedades termoelásticas responsáveis pelo efeito memória de forma e pela pseudoelasticidade. Para caracterizar as ligas foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia ótica e ensaio de tração. Através do DSC, as ligas foram submetidas a múltiplos ciclos de aquecimento e resfriamento. Este equipamento forneceu as temperaturas críticas de transformação martensita das ligas, a amplitude de histerese térmica e a entalpia de transformação. A microscopia ótica confirmou os resultados obtidos no DSC, pois apresentou a fase austenítica na temperatura ambiente. A utilização dos ensaios de tração possibilitaram estabelecer a relação tensão-temperatura de transformação das fases, segundo a lei de Clausius-Clayperon, para cada liga estudada.*

Palavras-chave: *Propriedades termoelásticas, efeito memória de forma, caracterização, tensão-deformação.*

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, diversas aplicações em ciências e engenharia necessitam de materiais cada vez mais leves e resistentes, com rigorosos requisitos estruturais e propriedades excepcionais de funcionalidade adicional, como por exemplo, sensor e acionamento (atuador). Esta demanda gerou uma nova classe de materiais denominada de materiais inteligente. Estes materiais podem exibir sensoriamento remoto e capacidade de atuação, sendo conhecidos por materiais ativos. Estes materiais possuem transformações controladas por meio de interações físicas, tais como temperatura, eletricidade, campo magnético, tensão mecânica, etc.

As ligas com memória de forma fazem parte desse grupo de materiais inteligentes, e seu estudo tem se intensificado cada dia mais no ramo da ciência e engenharia dos materiais. Ligas com memória de forma (LMF) são ligas metálicas capazes de voltar a uma forma ou tamanho após aplicação de uma tensão externa ou variação de temperatura, quando submetido a determinados ciclos térmicos (Lagoudas, 2008).

As ligas binárias de Ti-Ni são, atualmente, as mais utilizadas e confeccionadas em escala industrial. As ligas a base de cobre tem sido objeto de pesquisas para substituir as ligas de Ti-Ni, pois apresentam vantagens principalmente em relação ao custo de fabricação e matéria prima. Elas também apresentam vantagens como melhor condução térmica e elétrica, e ótima deformabilidade (Otsuka, 1998).

As ligas de Cu-Zn-Al em princípio podem se transformar a todas as temperaturas, porém elas sofrem uma rápida degradação quando utilizadas acima de 200°C, devido à formação de precipitados ricos em alumínio. Belkahla et al (1990) observaram esta degradação térmica em ligas de Cu-Zn-Al com os teores de alumínio em torno de 4%. Foi observado também que apenas duas ligas a base de cobre apresentavam uma boa estabilidade térmica para utilização à alta temperatura (em torno de 200°C). As duas ligas testadas que obtiveram êxito foram Cu-Al-Ni-Be e Cu-Al-Be. O berílio adicionado em pequenas quantidades, no intervalo de 0,2 - 0,5at.%, modifica as temperaturas de transformação sem endurecer a liga. O alumínio quando adicionado em grandes quantidades fragiliza a liga, a substituição do berílio pelo zinco evita esse aumento, mantendo assim a qualidade da transformação da martensita β' e suas propriedades durante o processo de envelhecimento (Belkahla, 1990 e Gonzalez 2002).

As ligas com memória de forma possuem duas fases distintas: uma a baixa temperatura (martensítica) e outra a alta temperatura (austenítica). A austenita possui estrutura cúbica de super-rede, chamada de fase matriz da liga, possuindo maior rigidez. A martensita é a fase mais dúctil da liga, podendo ter estrutura tetraédrica, monocíclica, hexagonal ou ortorrômbica. Esta fase é formada através de uma função displaciva de primeira ordem, ou seja, sem difusão (Lagoudas, 2008).

Nas ligas de Cu-Al este efeito é observado quando a liga sofre têmpera em água, óleo ou ar. O resfriamento brusco da amostra na fase austenítica é o responsável pelo aparecimento da fase martensítica que é uma fase metaestável, ou seja, é um sistema sólido onde o estado de equilíbrio nunca será completamente atingido, pois a taxa na qual se chega ao equilíbrio é extremamente lenta podendo esta fase persistir indefinidamente (Callister, 2002).

Os fenômenos do efeito memória de forma (EMF) são propriedades termoelásticas da transformação martensítica, podendo ser divididos em: efeito memória de forma simples, efeito memória de forma reversível, pseudoelasticidade, que dependendo da fase inicial a ser deformada, divide-se em: superelasticidade (fase matriz) e comportamento tipo borracha (fase martensítica).

As ligas estudadas neste trabalho estão no estado pseudoelástico, ou seja, mudam de forma perante aplicação de tensão e retornam a sua forma inicial após a retirada da mesma, devido à transformação martensítica induzida por tensão. Esta transformação martensítica resulta em uma grande deformação para uma relativamente baixa tensão. Esta deformação pode atingir 6% em amostras policristalinas e até 10% em amostras monocristalinas (Otsuka, 1998 e Gonzalez, 2002).

Para explicar a termodinâmica existente na reação em uma liga com efeito memória de forma utilizamos os conceitos de Clausius-Clayperon (Gonzalez, 2002). A termodinâmica considera que a energia livre de nucleação independe da temperatura e da tensão. O tratamento termodinâmico da transformação considera a tensão como uma variável de estado independente da temperatura. Porém, para manter o equilíbrio termodinâmico das fases, esta dependência é aceita sendo representada pela intersecção das superfícies de energia livre das fases martensítica e austenítica.

A lei de Clausius-Clayperon estabelece uma relação termodinâmica entre a tensão aplicada e a temperatura de equilíbrio T_o e pode ser aplicada nos fenômenos de memória de forma para representar essa condição de equilíbrio Eq. (1):

$$\frac{d\sigma}{dT_o} = \frac{\Delta H^{P \rightarrow M} \cdot \rho}{T_o \cdot \varepsilon_1} \quad (1)$$

onde $\Delta H^{P \rightarrow M}$ é o calor latente da transformação, ρ é a massa volumétrica e ε_1 é a deformação máxima para a completa transformação de fase no material (Gonzalez, 2002).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este presente trabalho estudou monocristais pseudoelásticos das ligas de Cu-Zn-Al e Cu-Al-Be, com composição nominal Cu-16,8%Zn-8,2%Al e Cu-12%Al-0,47%Be. Os monocristais foram elaborados através do método de Bridgman Modificado a partir de lingotes cilíndricos obtidos num forno de indução. Estas ligas foram elaboradas no Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, França.

O tratamento térmico de betatização foi realizado para obter o efeito memória de forma nas ligas no aquecimento a 850°C, com manutenção por 15 minutos e posterior resfriamento brusco em água na temperatura ambiente (têmpera).

A análise térmica diferencial nas amostras das ligas foi realizada no DSC Modelo 823° da marca Mettler Toledo, os dados foram coletados e analisados através do software Star^e. O DSC (Differential Scanning Calorimetry) tem como princípio comparar a energia fornecida a um material termicamente inerte usado como referência em função da temperatura ou do tempo, à medida que o material é aquecido ou resfriado (Pereira, 2009). As análises possibilitaram obter as temperaturas críticas de transformação, a histerese térmica do sistema e a entalpia de transformação. Foi usada uma taxa de aquecimento/resfriamento constante de 10°C/min., com intervalo de temperatura de -20 a 60°C.

As micrografias foram obtidas em um microscópio ótico modelo Olympus BX51M com câmara acoplada UC30, que possui aumento máximo de 200x (sendo 20x da lente objetiva e 10x da lente ocular). As fotos foram obtidas usando o software analySIS. Para a análise no microscópio ótico as amostras de Cu-Zn-Al e Cu-Al-Be foram embutidas em resina a frio, para evitar transformação de fases. Em seguida, foram lixadas em lixas d'água de granulometria de 220, 400, 600 e 1200, e polidas com pasta de diamante de granulometria de 1'' e ¼'', e lubrificante vermelho. Para limpeza e retirada de resíduos foi usado álcool etílico.

Os ensaios de tração foram realizados numa máquina de tração servo-hidráulica da marca Instron modelo 8801, os dados da medição foram coletados pelo software Bluehill. Os corpos de provas foram preparados por eletro-erosão a fio. A Fig. (1) apresenta o modelo do corpo de prova utilizado, a espessura do corpo de prova é igual a 0,8 mm. Para realizar os ensaios em diferentes temperaturas, um forno de resistência foi utilizado na região do corpo de prova. A manutenção da temperatura do corpo de prova foi monitorada por um controlador e indicador de temperatura. Os testes foram conduzidos com taxas de deformação constante, mas distintas para cada liga, sendo 2,0%/min. para a liga de Cu-Al-Be e 1,5%/min. para a liga de Cu-Zn-Al. Os ensaios de tração forneceram as curvas tensão-deformação (σ - ε) e os comportamentos da tensão crítica de indução de transformação em função da temperatura (σ -T). Os gráficos foram analisados no software OriginPro 8.

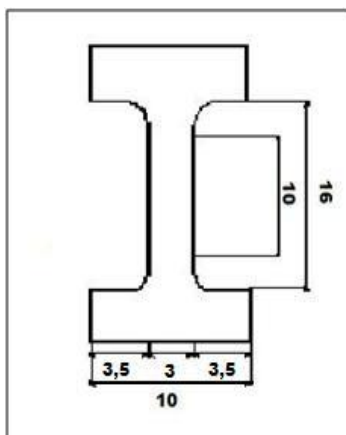


Figura 1. Dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de tração. (unidades em mm)

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tab. (1) mostra os dados obtidos pela análise calorimétrica das curvas fornecidas pelo DSC. Estes dados mostraram que as ligas se apresentam na fase austenítica na temperatura ambiente. Ambas as ligas apresentaram temperaturas de transformações termoelásticas semelhantes, porém as entalpias das transformações direta (formação da martensita no resfriamento) e inversa (formação da austenita no aquecimento) para a liga de Cu-Zn-Al indicam valores maiores do que os da liga de Cu-Al-Be.

Tabela 1. Temperaturas de transformação e entalpia das ligas.

	Cu-Al-Be	Cu-Zn-Al
Temperatura inicial de transformação da martensita (°C)	15	13,53
Temperatura final de transformação da martensita (°C)	-2,95	-2,45
Entalpia da transformação direta (J/g)	3,23	5,74
Temperatura inicial de transformação da austenita (°C)	17,23	11
Temperatura final de transformação da austenita (°C)	31,65	25,1
Entalpia da transformação inversa (J/g)	3,43	5,66
Histerese térmica	18,42	12,51

As Fig. (2) e (3) mostram, respectivamente, as curvas calorimétricas para as ligas de Cu-Al-Be e Cu-Zn-Al obtidas no DSC, com as indicações das temperaturas críticas de transformação de fases (A_S , A_F , M_S e M_F), e das temperaturas dos picos das fases (A_P e M_P).

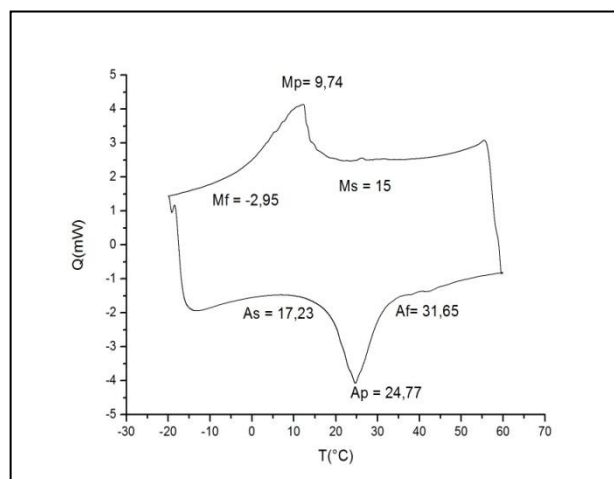


Figura 2. Temperaturas de transformações de fases da liga de Cu-Al-Be.

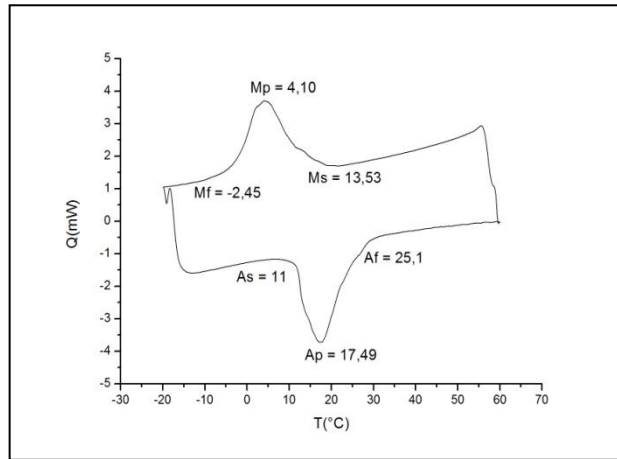


Figura 3. Temperaturas de transformações de fases da liga de Cu-Zn-Al.

As Fig. (4), (5), (6) e (7) apresentam o aspecto morfológico das ligas monocristalinas após o tratamento térmico de têmpera descrito anteriormente. As Fig. (4) e (5) apresentam as micrografias das ligas à temperatura ambiente (aproximadamente 30°C), cuja morfologia caracteriza a fase austenítica em ambas as ligas. As Fig. (6) e (7) apresentam as micrografias das ligas resfriadas a temperaturas próximas a 0°C. A morfologia observada apresenta agulhas finas que em conformidade com a literatura, são características da fase martensítica. As temperaturas no qual obtivemos as fases observadas no microscópio óptico estão de acordo com as temperaturas de transformação termoelásticas obtidas no DSC (Pereira, 2009).

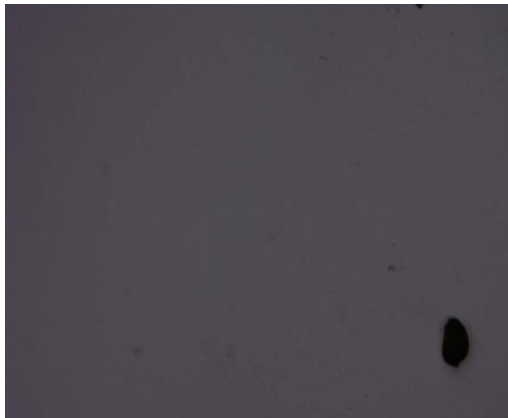


Figura 4. Micrografia da liga Cu-Al-Be na temperatura ambiente (fase austenítica). Aumento de 200x.



Figura 5. Micrografia da liga Cu-Zn-Al na temperatura ambiente (fase austenítica). Aumento de 200x.

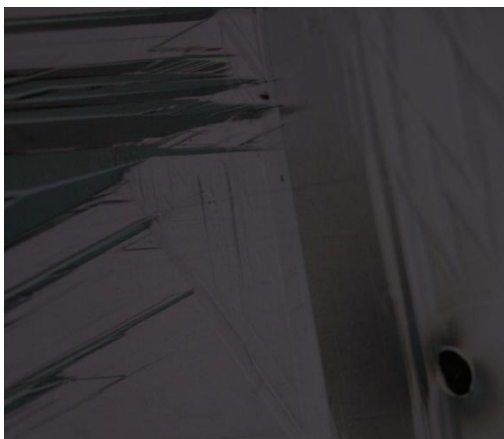


Figura 6. Micrografia da liga Cu-Al-Be resfriada (fase martensítica). Aumento de 200x.



Figura 7. Micrografia da liga Cu-Zn-Al resfriada (fase martensítica). Aumento de 200x.

Nos ensaios de tração foram utilizadas as temperaturas de 30, 40 e 50°C. As curvas de tração mostraram que a tensão crítica de indução da martensita aumentou com a temperatura do ensaio, mas a histerese térmica permanece praticamente constante. A Fig. (8) apresenta as curvas dos ensaios de tração para o corpo de prova da liga de Cu-Al-Be até uma deformação máxima de 8%.

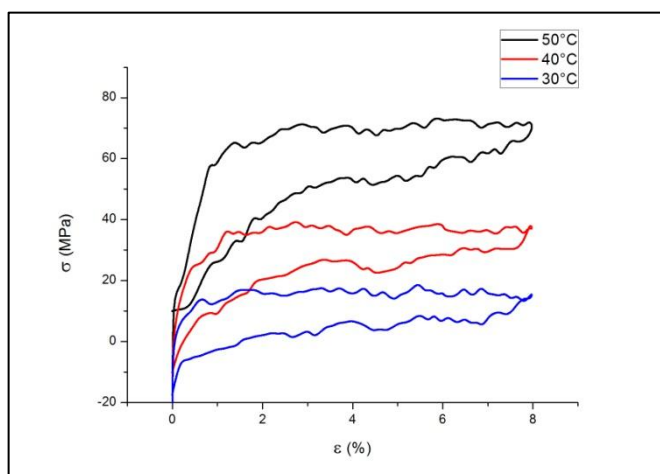


Figura 8. Ensaios de tração da liga Cu-Al-Be.

A Fig. (9) mostra a variação da tensão de indução da martensita com a temperatura na liga de Cu-Al-Be. Esta variação apresenta um comportamento linear, cuja relação termodinâmica para a transformação austenita-martensita é de cerca de 2MPa/°C. A reta representa a relação termodinâmica para a formação da martensita induzida por tensão segundo a lei de Clausius-Clayperon Eq. (1). A extrapolação da reta indica, para a tensão nula, uma temperatura de aproximadamente 15°C que é semelhante aquela obtida no DSC com o início da transformação martensítica (M_s).

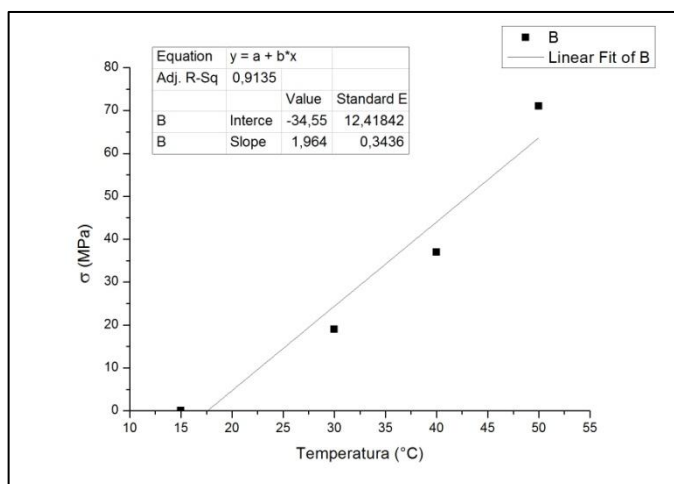


Figura 9. Curva tensão de indução da martensita versus temperatura na liga Cu-Al-Be.

A Fig. (10) apresenta a curva tensão-deformação para o corpo de prova de Cu-Zn-Al. Inicialmente, a austenita é deformada elasticamente até uma tensão crítica (cerca de 12MPa) onde se inicia a indução da martensita. Em seguida, o cristal da martensita cresce com o aumento da deformação pseudoplástica. Ao atingir cerca de 5% de deformação do cristal, a tensão começa a aumentar, indicando que todo o corpo de prova foi transformado para a fase martensítica. A partir deste ponto, o cristal de martensita começa a ser deformado elasticamente, e em seguida plasticamente até a ruptura no ponto de 7,8% de deformação. O corpo de prova da liga de Cu-Al-Be, chegou a cerca de 8% de deformação para a indução da martensita, e possivelmente poderia se deformar ainda mais. No caso da liga de Cu-Zn-Al, a formação completa do cristal de martensita ocorre com cerca de 5%. Esta diferença está relacionada com as orientações cristalográficas para a formação das agulhas de martensita e o eixo de tração (Gonzalez, 2002 e Gao, 2000).

As amostras foram cortadas aleatoriamente, desta forma o corpo de prova da liga de Cu-Al-Be mostrou que a variante de martensita que foi induzida possui uma orientação que permite uma deformação de indução da fase martensítica maior, e no caso da outra liga a variante induzida produz o cristal de martensita com menor deformação. Estas observações são coerentes com a equação de Clausius-Clayperon Eq. (1).

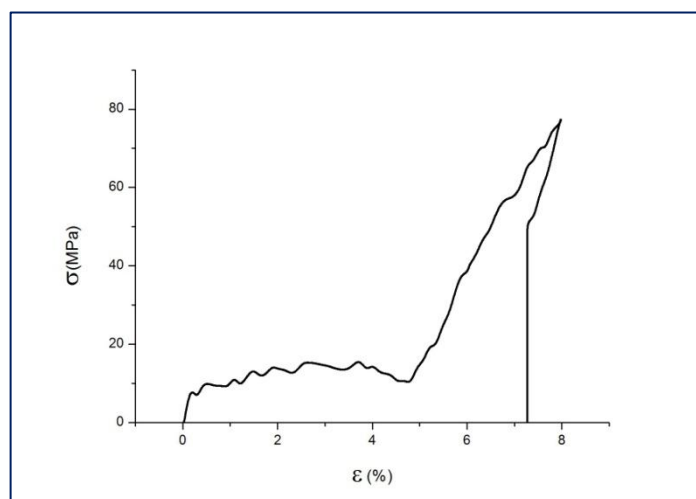


Figura 10. Ruptura da amostra de Cu-Zn-Al.

A Fig. (11) mostra os ensaios de tração no corpo de prova de Cu-Zn-Al para as temperaturas de 25 e 45°C. As curvas de tração foram realizadas até uma deformação de 5% para evitar a ruptura do corpo de prova. A Fig. (12) apresenta o comportamento da tensão crítica de transformação em função da temperatura (σ -T) para a liga de Cu-Zn-Al, indicando que a relação termodinâmica para a transformação austenita-martensita é de cerca de 2,8 MPa/°C. Este valor é maior em relação ao corpo de prova da liga de Cu-Al-Be, devido à orientação cristalográfica da variante de martensita induzida por tensão (Gonzalez, 2009).

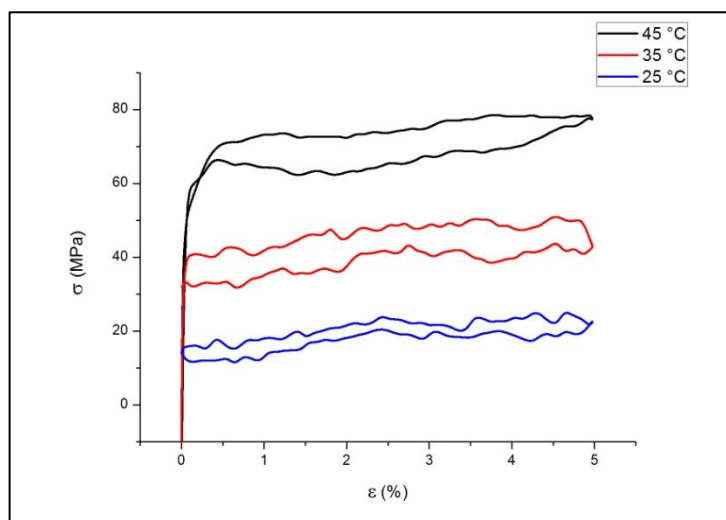


Figura 11. Ensaio de tração da liga Cu-Zn-Al.

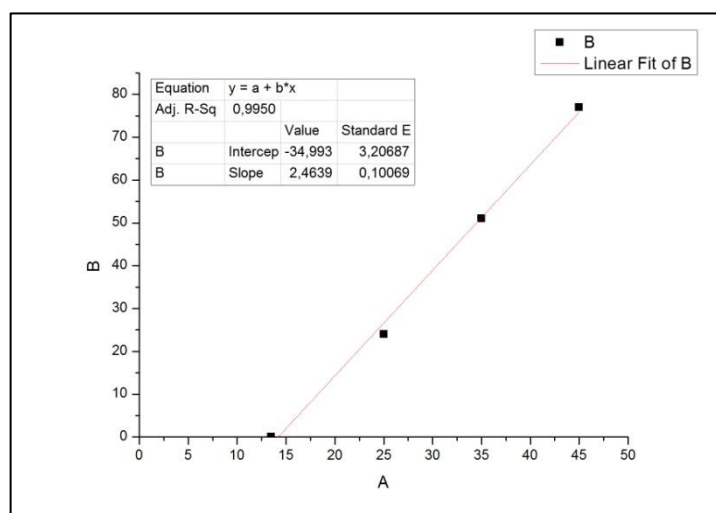


Figura 12. Curva tensão de indução da martensita versus temperatura na liga Cu-Zn-Al.

O maior valor da relação termodinâmica para a liga de Cu-Zn-Al, indica que esta possui orientação cristalográfica do monovariante de martensita em relação ao eixo de tração diferente daquela do corpo de prova de Cu-Al-Be. Este fato também pode ser comprovado pela menor deformação para a formação do monovariante de martensita por indução, no primeiro apenas 5% de deformação é necessária para a sua formação (ver fig. 10), e na liga que contém berílio a formação é completada com cerca de 8%. Isto indica que as orientações dos dois corpos de prova possuem orientações diferentes, e, portanto influenciando na relação termodinâmica para a indução da martensita.

4. CONCLUSÕES

Ambas as ligas apresentaram temperaturas de transformação de fases austenítica e martensítica bem próximas, porém a liga de Cu-Zn-Al apresentou maiores entalpias de transformação de fases.

As amostras apresentaram fase austenítica à temperatura ambiente, o que confirma os dados obtidos na calorimetria diferencial de varredura.

No ensaio de tração a liga de Cu-Al-Be suportou uma deformação de indução de martensita de 8%, enquanto a liga de Cu-Zn-Al rompeu com cerca de 5% de deformação.

Os resultados indicam que a liga de Cu-Al-Be se comportou melhor, do ponto de vista da deformação de indução da martensita, em relação à liga de Cu-Zn-Al em condições semelhantes. Esta diferença está relacionada com a orientação cristalográfica da variante de martensita induzida por tensão.

5. AGRADECIMENTOS

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

Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE). Os autores, também agradecem o apoio dos técnicos do DEMEC/UFPE para realização dos experimentos.

6. REFERÊNCIAS

- Belkahla, S., 1990, "Elaboration et caracterisation de nouveaux alliages à mémoire de forme basse temperature type Cu-Al-Be", These (Doctorale), L'Institut National des Sciences Appliquees de Lyon, Lyon.
- Callister, W.D., 2002, "Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução", LTC, 5ª edição.
- Gao, X., Huang, M., Brison, L., 2000, "A multivariant micromechanical model for SMA's Part 1 – Crystallographic issues for single crystal model", *Internacional Journal of Plasticity*, vol. 16, p. 1345-1369.
- Gonzalez, C.H., 2002, "Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliages monocristallins à mémoire de forme base cuivre", These (Doctorale), L'Institut National des Sciences Appliquees de Lyon, Lyon.
- Gonzalez, C.H., Oliveira, C.A.N., Pina, E.A.C., Urtiga Filho, S.L., Araujo Filho, O.O., Araujo, C.J., 2009, "Electro-Thermomechanic Properties of Superelasticity in the Single Crystals Shape Memory Alloy", 20th International Congress of Mechanical Engineering (COBEM2009), vol. 3352, p. 1-9.
- Lagoudas, D.C., 2008, "Shape Memory Alloys – Modeling and Engineering Applications", Department of Aerospace Engineering, Texas A&M University, College Station, TX, USA.
- Otsuka, K. and Wayman, C.M., 1998, "Shape Memory Alloys", Cambridge University Press.
- Pereira, E.C., Matlakhov, A.N., Matlakhova, L.A., Rodríguez, R.J.S., Araujo, C.J., 2009, "Alterações na estrutura da liga policristalina Cu-13,7%Al-4%Ni após ciclagem térmica completa", 64º Congresso Anual da ABM, 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

CHARACTERIZATION OF COPPER-BASED SHAPE MEMORY ALLOYS

Tarsila Tenório Luna da Silva, tarsilatls@gmail.com¹

Cezar Henrique Gonzalez, Gonzalez@ufpe.br¹

Karla Carolina Alves Silva, k3rosacarolina@hotmail.com¹

¹Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária – Recife - PE, CEP 50740-530, Brazil

Abstract. *This work studied thermoelastic properties in single crystals of Cu-Al-Be and Cu-Zn-Al alloys with shape memory effect. Heat treatments that induce thermoelastic properties, responsible for shape memory effect and pseudoelasticity in the alloys, were performed. For characterize of the alloys were used the following characterization techniques: differential scanning calorimetry, optical microscopy and tensile test. Through DSC, the alloys were submitted for multiple cycles for heating and cooling. This machine provided critical transformation temperature of alloys, amplitude of thermal hysteresis and enthalpy. Optical microscopy confirmed DSC results, because showed austenite phase on room temperature. The uses of tensile tests allowed establish the stress-temperature phases transformations, according to the law of Clausius-Clayperon, for each alloy studied.*

Keywords: *Thermoelastic properties, shape memory effect, characterization, stress-strain.*