

## SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL SEGUIDA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS DA LIGA COM MEMÓRIA DE FORMA Cu-Al-Ni-Mn

M.R. da Silva<sup>1,2\*</sup>, P.Gargarella<sup>1</sup>, J.E.Spinelli<sup>1,2</sup>, J.M. Dias<sup>3</sup>, C.Bolfarini<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>Programa 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.

<sup>3</sup>Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Rua Mendeleiev, 200 - CEP 13083-860, Campinas, SP, Brasil.

\*murilloromero@ppgcem.ufscar.br

### RESUMO

*Ligas com memória de forma (LMF) baseadas em Cu apresentam um bom efeito de memória de forma (EMF), altas temperaturas de transformação martensítica e uma boa estabilidade térmica. Para a produção dessas ligas se faz necessário um resfriamento rápido afim de se obter a fase metaestável responsável pelo EMF e evitar a formação das fases de equilíbrio. Uma alternativa para o processamento com resfriamento rápido é a produção por meio de solidificação lenta seguida de tratamentos isotérmicos e têmpera. O objetivo desse trabalho foi produzir um lingote da LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) via solidificação direcional seguido de tratamentos térmicos, e estudar a evolução microestrutural, assim como das propriedades térmica e mecânicas. As amostras foram caracterizadas via difração de raios X, microscopia ótica, calorimetria diferencial de varredura e microdureza Vickers. A solidificação direcional não produziu a fase metaestável responsável pelo EMF, sendo a mesma formada apenas após tratamentos térmicos.*

**Palavras-chave:** *Ligas com memória de forma a base de Cu, solidificação direcional, tratamento térmico.*

### 1. INTRODUÇÃO

As ligas com memória de forma (LMF) pertencem a classe dos materiais inteligentes, possuindo diversas propriedades interessantes, como o efeito de memória de forma (EMF) e a superelasticidade. O EMF pode ser descrito como a habilidade do material de recuperar seu formato original, após sofrer deformações permanentes, quando aquecido acima de uma temperatura específica [1, 2]. Já a

superelasticidade pode ser definida como uma larga deformação elástica que ocorre no material quando este está acima de uma temperatura crítica [1, 2]. As outras características das LMF são extraídas a partir dessas duas propriedades principais.

As LMF têm atraído significativa atenção e interesse nos últimos anos em uma vasta gama de aplicações comerciais, devido principalmente às propriedades impares que as mesmas apresentam [3]. Esse desenvolvimento comercial tem sido suportado por estudos de pesquisas fundamentais e aplicados [3]. Entre as aplicações de destaque e mais bem definidas no mercado temos a utilização de LMF na área da biomedicina na forma de stents e fios guias, e na área de eletrônica na forma de atuadores com elementos de memória de forma.

As LMF do sistema Cu-Al-Ni tem sido desenvolvidas como uma alternativa para as convencionais e custosas LMF a base de Ti-Ni [4]. De fato, as LMF do sistema Cu-Al-Ni apresentam algumas propriedades vantajosas sobre as ligas de Ti-Ni, como por exemplo um melhor comportamento do efeito de memória de forma e da superelasticidade na escala micro e nano, conferindo uma vantagem competitiva em sensores e atuadores de sistemas micro eletromecânicos [5], além de possuírem excelente condutividade térmica e elétrica, uma ampla faixa de temperaturas de transformação martensítica e apresentarem menores custos de matéria prima e processamento [4].

Entretanto, para que se obtenha o EMF nas LMF a base de Cu se faz necessário um rápido resfriamento no processamento da liga, em ordem de garantir a formação da fase metaestável  $\beta'_1$ , a qual é a responsável pelo EMF [4, 6]. Do contrário, o resfriamento em equilíbrio produziria a precipitação de fases estáveis, que viriam a inibir a transformação martensítica e por consequência o EMF. Uma alternativa ao processo de resfriamento rápido na fabricação das LMF a base de Cu, seria a realização de um resfriamento lento, em equilíbrio, seguido de tratamentos térmicos adequados para a formação da fase metaestável  $\beta'_1$ .

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo produzir um lingote da LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) por meio de solidificação direcional estacionária, a qual tem como característica o resfriamento lento, dentro do equilíbrio, e realizar tratamentos isotérmicos seguidos de resfriamento rápido em água, de forma a avaliar a evolução da microestrutura, do EMF e das propriedades termomecânicas da liga analisada.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi produzido um lingote da LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) por solidificação direcional em um forno Bridgman com gradiente de 2,3 K/mm e velocidade de puxamento de 0,3 mm/s, ou seja, com uma taxa de resfriamento de 0,69 K/s. A produção do lingote foi realizada na Aix-Marseille Université, Laboratório IM2NP, em Marselha, França.

A partir do lingote produzido foram realizados três diferentes tratamentos térmicos em amostras retiradas do mesmo. Os tratamentos térmicos consistiram em manter a amostra em um patamar isotérmico em forno com atmosfera de Ar por um tempo determinado, seguido de resfriamento rápido em água gelada. As temperaturas utilizadas no patamar do tratamento térmico se encontram, para a composição utilizada, dentro do campo da fase austenita  $\beta$ , e foram obtidas a partir de diagramas binários construídos no software computacional termodinâmico Thermocalc®. A amostra que não sofreu tratamento térmico será referida como As-cast.

A Tabela 1 ilustra as características dos tratamentos térmicos realizados.

**Tabela 1** – Dados dos tratamentos térmicos utilizados para a liga Cu-11,8Al-3,2Ni-Mn (% peso).

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura do patamar (°C)</b>	<b>Tempo de tratamento (min)</b>
<b>LT_800</b>	800	10
<b>LT_850</b>	850	30
<b>LT_1000</b>	1000	60

O software computacional termodinâmico Thermocalc® também foi utilizado para construir o caminho de solidificação da liga do trabalho, permitindo a melhor compreensão das fases de equilíbrio formadas.

As amostras do lingote com e sem tratamento térmico foram caracterizadas microestruturalmente utilizando um microscópio ótico (MO) Olympus BX41RF-LED e por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Siemens D5005 com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) em modo de reflexão.

A análise térmica foi realizada por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) por meio de um calorímetro NETZSCH DSC200 F3 Maia, utilizando cadinhos de alumínio com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 K/min. As

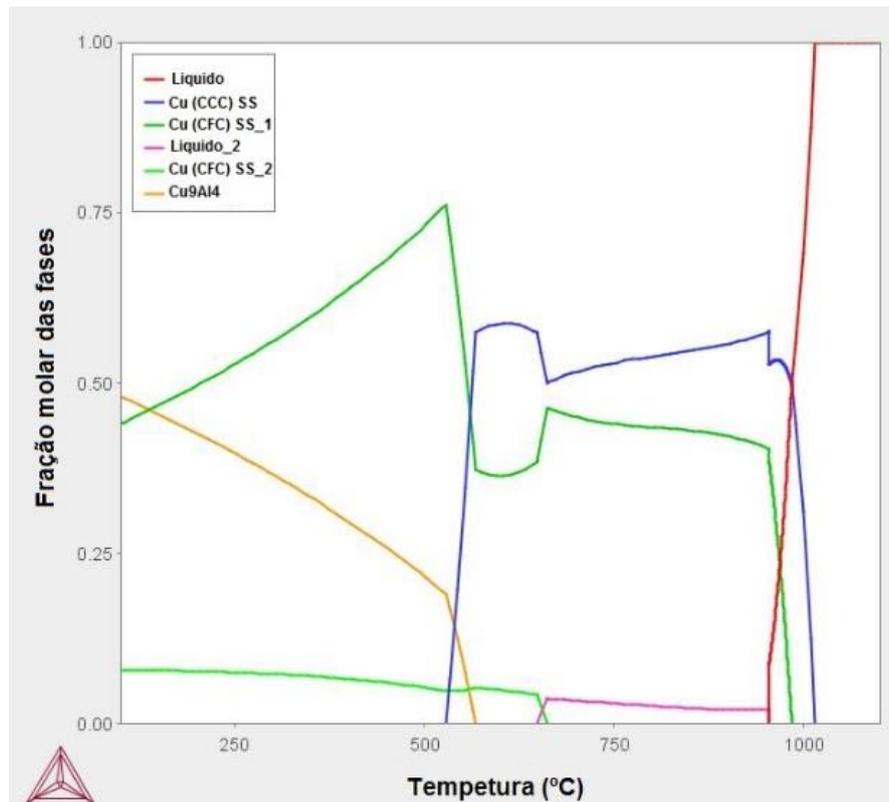
amostras foram cicladas três vezes, com aquecimento até 550 °C, seguido de um resfriamento até 30 °C, em atmosfera de Ar.

Medidas de microdureza foram realizadas nas amostras utilizando um microdurômetro Vickers Shimadzu, com uma carga de 100g e um tempo de carregamento de 10 s.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Análise microestrutural**

Na Figura 1 pode ser observado o caminho de solidificação de equilíbrio, obtido pelo software computacional termodinâmico Thermocalc®, para a liga analisada no presente trabalho. Através do caminho de solidificação obtido é esperado a obtenção das fases de equilíbrio  $\gamma_2$  ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  – grupo espacial  $P4\bar{3}m$  com estrutura cúbica e parâmetros de rede  $a = b = c = 8,7027 \text{ \AA}$ ) e  $\alpha$  (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  com estrutura cúbica e parâmetros de rede:  $a = b = c = 3,6077 \text{ \AA}$ ) ao final do processo de solidificação direcional em condições estacionárias, as quais são originadas por meio de uma decomposição eutetóide a partir da fase  $\beta$  (CCC – curva azul (Figura 1), logo abaixo de 550° C.

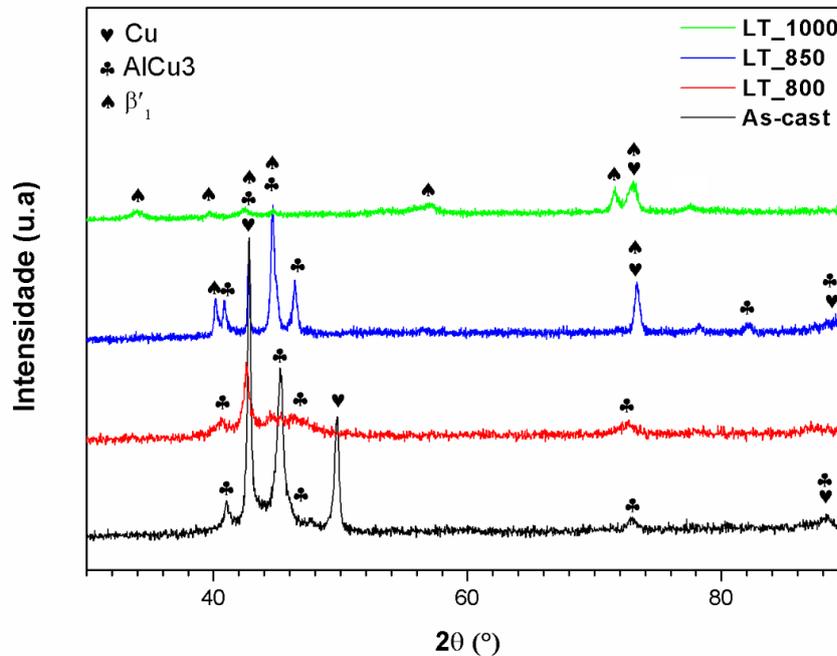


**Figura 1** – Caminho de solidificação da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) calculado com apoio do software Thermo-Calc. É observado a 100°C a presença das fases  $\alpha$  (CFC) e  $\gamma_2$  (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>).

As fases presentes nas amostras com e sem tratamento térmico foram investigadas por meio de DRX e os resultados podem ser observados na Figura 2. De acordo com a indexação dos padrões de raios X, observou-se que as fases presentes na amostra As-cast foram a fase  $\alpha$  (CFC) e a fase Cu<sub>3</sub>Al (com estrutura ortorrômbica e parâmetros de rede  $a = 4,4940$ ,  $b = 5,1890$  e  $c = 46,6100$  Å), não sendo indexado a fase  $\gamma_2$  prevista pelo caminho de solidificação. A análise de diagramas de fases do ternário Cu-Al-Ni, para uma composição aproximada da liga do recente trabalho, mostram a presença da fase Cu<sub>3</sub>Al como uma das primeiras a se formar no processo de solidificação [7]. Entretanto, essa fase tende a se transformar na fase  $\gamma_2$  por meio de transformação no estado sólido. O software computacional não previu a formação da fase Cu<sub>3</sub>Al observada, possivelmente devido às limitações da base de dados utilizada.

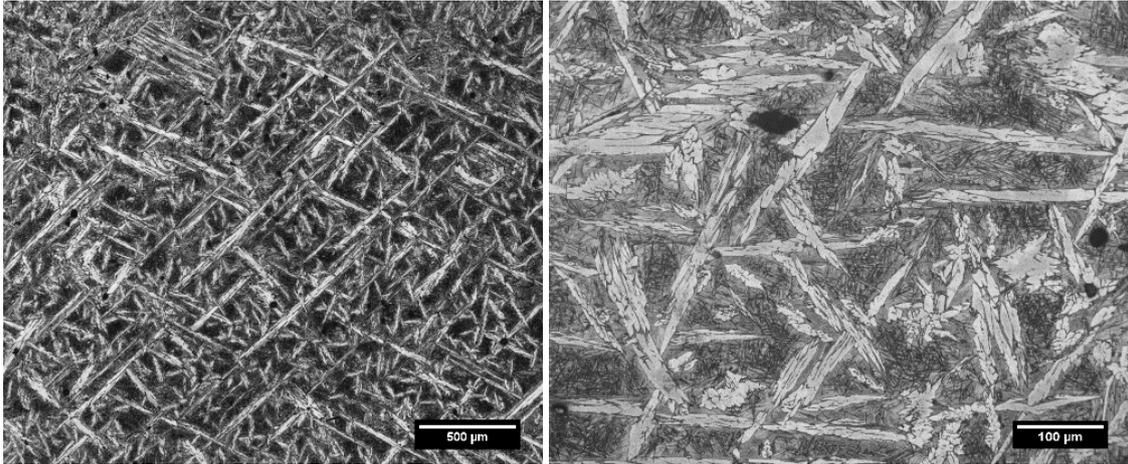
A amostra LT\_800 apresentou difratograma com picos semelhantes ao da amostra As-cast, com diferenças apenas na intensidade dos mesmos, com poucos indícios de que o tratamento tenha dissolvido fases de equilíbrio e formado a fase metaestável  $\beta'_1$ . Já para as amostras LT\_850 e LT\_1000 uma diferença na

disposição dos picos é observada, sendo indexado a fase martensítica  $\beta'_1$  (grupo espacial  $I2/m$  com estrutura monoclinica e parâmetros de rede:  $a = 0,4430$ ,  $b = 0,5330$ ,  $c = 1,279$  e  $\beta = 95,6^\circ$ ). Apesar da formação da fase metaestável, as fases de equilíbrio não foram totalmente dissolvidas, permanecendo nas amostras tratadas termicamente, como pode ser observado pelo difratograma na Figura 2.



**Figura 2** – Difratograma de raios X mostrando a evolução das fases com os tratamentos térmicos para a liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso). A fase metaestável é apenas observada para as amostras LT\_850 e LT\_1000.

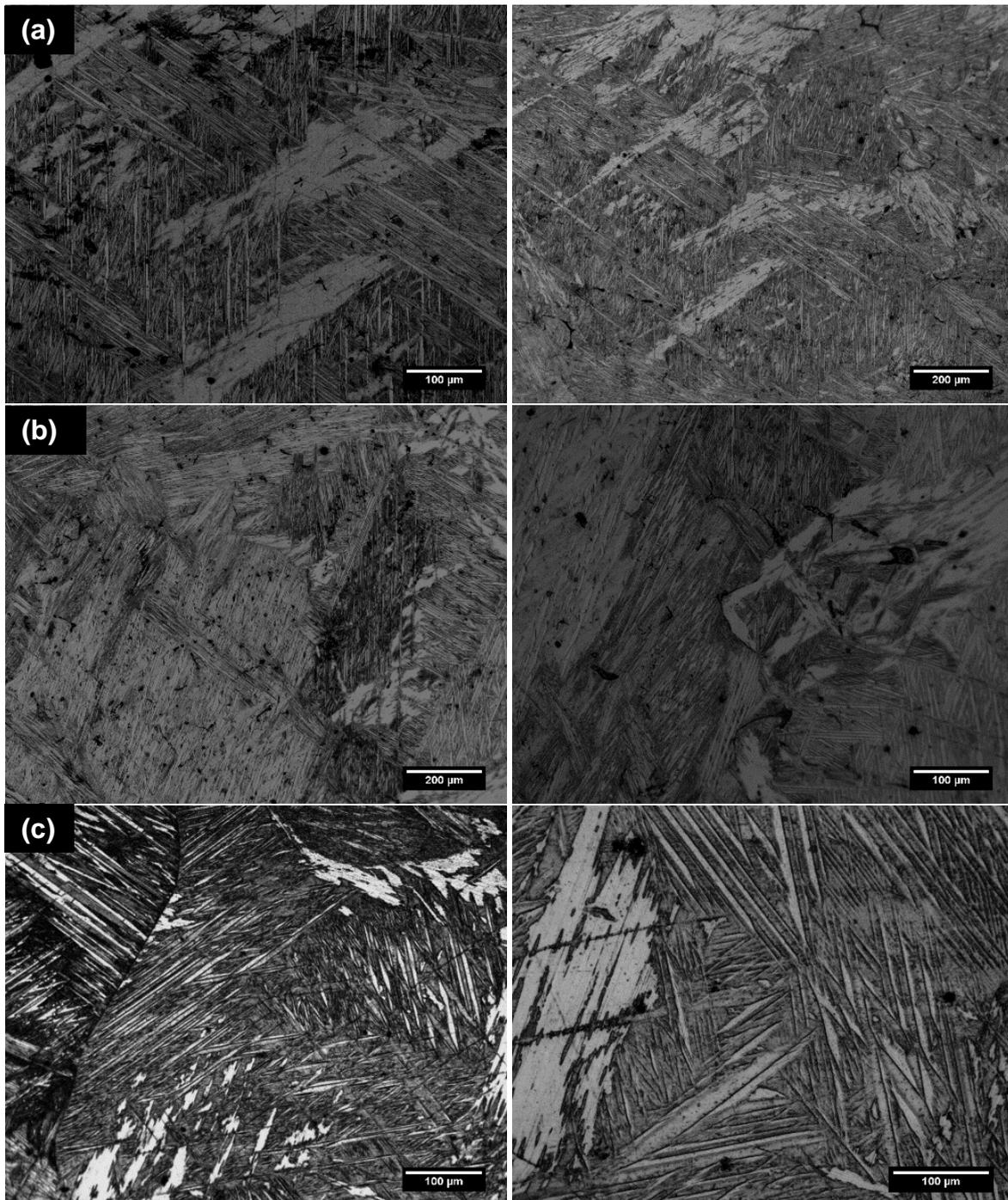
Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas as micrografias obtidas por microscópio óptico para as amostras analisadas no presente trabalho. A Figura 3 mostra a microestrutura da amostra As-cast, onde pode ser observada a presença de duas fases de equilíbrio: a fase Cu<sub>3</sub>Al (região clara) a qual apresentou solidificação primária e o microconstituente da fase  $\alpha$  com a fase Cu<sub>3</sub>Al (região escura) com solidificação secundária, não sendo observado a fase metaestável  $\beta'_1$ . A fase Cu<sub>3</sub>Al apresenta morfologia alongada, sendo indesejável ao material, uma vez que é reconhecidamente uma fase frágil deletéria para a ductilidade da liga. Essas fases de equilíbrio não permitem o EMF uma vez que não apresentam relação cristalográfica com a fase mãe  $\beta$ .



**Figura 3-** Imagens de microscopia ótica da amostra As-cast. As regiões clara e escura correspondem, respectivamente, a fase  $\text{Cu}_3\text{Al}$  e a um microconstituente da fase  $\alpha$  com a fase  $\text{Cu}_3\text{Al}$ .

Na Figura 4, as microestruturas das amostras tratadas termicamente são observadas. As amostras apresentaram a formação da fase martensítica  $\beta'_1$ , a qual apresenta morfologia em zig-zag. A fase  $\beta'_1$  foi formada em detrimento da fase  $\alpha$ , sendo observado que a sua fração volumétrica aumenta conforme também se aumenta a temperatura empregada no tratamento térmico. Maiores frações de  $\beta'_1$  foram observados para a amostra LT\_1000, e menores para a amostra LT\_800. Apesar da indexação dos padrões de raios X na amostra LT\_800 não ter revelado a presença da fase metaestável, a mesma é claramente observada nas micrografias obtidas (Figura 4.(c)).

O tratamento térmico realizado não promoveu a total dissolução das fases de equilíbrio formadas, sendo observado a presença da fase  $\text{Cu}_3\text{Al}$  em todas as amostras tratadas termicamente (Figura 4). Uma fração de 40, 13, 10 e 4% da fase  $\text{Cu}_3\text{Al}$  foi observada para as amostras As-cast, LT\_800, LT\_850 e LT\_1000, respectivamente. A fase  $\text{Cu}_3\text{Al}$  tende a ancorar o movimento dos contornos de maclas, causando assim um impedimento ao EMF, não sendo dessa forma considerada benéfica como parte da microestrutura das LMF baseadas em Cu-Al-Ni.



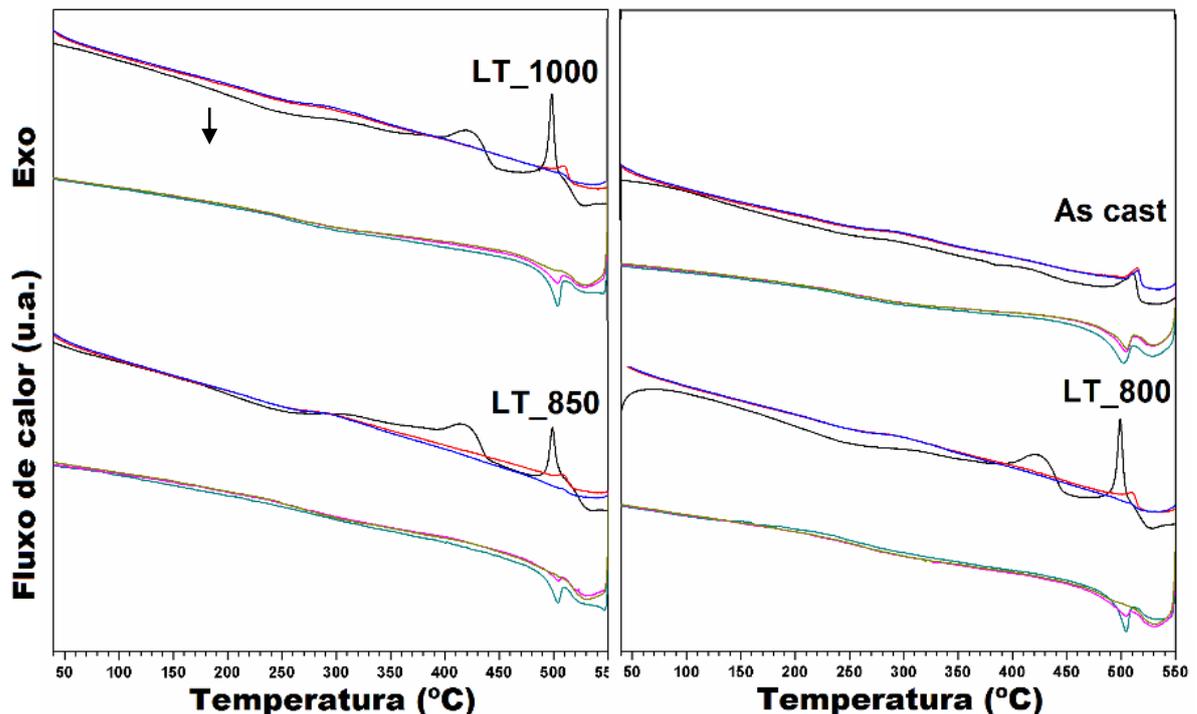
**Figura 4** - Imagens de microscopia ótica das amostras **(a)** LT\_800, **(b)** LT\_850 e **(c)** LT\_1000. A região clara corresponde a fase  $\text{Cu}_3\text{Al}$  e a região com morfologia em zig-zag corresponde a fase monoclinica martensítica  $\beta'_1$ .

### 3.2 Análise térmica

A estabilidade térmica das diferentes amostras foi investigada por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e os resultados podem ser observados na Figura 5. Não foi observado a presença dos picos correspondentes a transformação martensítica termoelástica responsável pelo EMF. Para essa liga

esses picos, um exotérmico e um endotérmico, se encontrariam numa faixa de temperatura entre 80 e 200 °C [1, 4, 6]. A ausência da transformação martensítica nas amostras analisadas é devido a presença das fases de equilíbrio que não foram dissolvidas nos tratamentos térmicos. Essas fases ancoram o movimento de regressão dos contornos de maclas, impossibilitando a reversão cristalográfica, e assim, a transformação martensítica e o EMF.

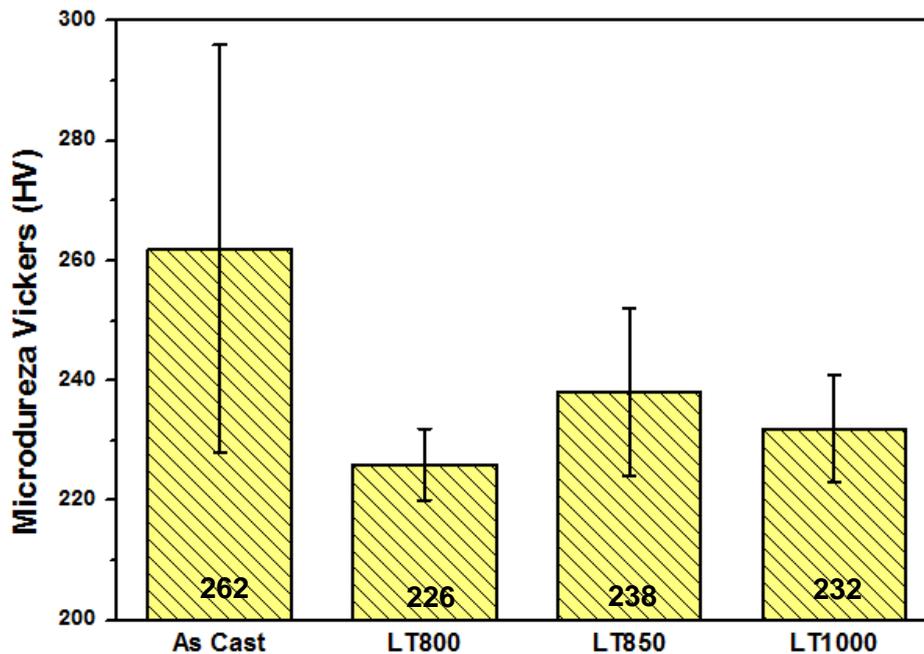
Os picos observados em altas temperaturas, acima de 350 °C correspondem a transformações das fases de equilíbrio. A primeira curva de aquecimento (curva preta) das amostras tratadas termicamente apresentou dois picos, os quais não foram observados nos aquecimentos subsequentes. O primeiro pico possivelmente está relacionado a uma transformação da fase  $\beta'_1$ , com um segundo pico associado a formação da fase  $\alpha$ , a qual foi dissolvida durante o tratamento térmico. Uma vez formada novamente a fase  $\alpha$ , os picos observados na primeira curva não são observados nas curvas subsequentes de aquecimento.



**Figura 5** - Curvas de DSC (taxa de aquecimento/resfriamento 10 K/min) para as quatro diferentes amostras investigadas da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso), onde as curvas pretas correspondem ao primeiro aquecimento. Pode ser observado para todas as amostras a ausência de picos correspondentes a transformação martensítica termoelástica.

### 3.3 Avaliação da dureza

Os valores de microdureza Vickers são mostrados na Figura 6. As amostras tratadas termicamente apresentaram uma redução na dureza quando comparadas com a amostra As-cast. Essa redução na dureza se deve a dissolução parcial das fases estáveis durante o tratamento térmico e subsequente formação de uma fase mais macia durante a têmpera.



**Figura 6** - Valores de microdureza Vickers para as quatro amostras investigadas da liga Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso).

#### 4. CONCLUSÕES

Foram investigadas tanto a evolução microestrutural quanto as propriedades térmicas e dureza da LMF Cu-11,8Al-3,2Ni-3Mn (% peso) produzida por solidificação direcional com posterior tratamento térmico. As principais conclusões obtidas foram:

1. Na solidificação direcional ocorreu a formação das fases de equilíbrio, fases  $\alpha$  (CFC) e  $\text{Cu}_3\text{Al}$  (ortorrômbica), as quais impedem o EMF na liga, como observado em análise de calorimetria para a amostra As-cast. Os tratamentos térmicos favorecem a formação da fase metaestável monoclínica martensítica  $\beta'_1$ , em detrimento das fases de equilíbrio que foram parcialmente dissolvidas. A maior e a menor

fração em área de fase de equilíbrio dissolvida foram observadas para a amostra LT\_1000 e LT\_800, respectivamente.

2. Apesar da formação da fase metaestável monoclinica martensítica  $\beta'_1$ , responsável pelo EMF, o mesmo não foi observado durante análise térmica. Isso foi atribuído a presença das fases de equilíbrio, as quais não foram totalmente dissolvidas nos tratamentos térmicos realizados. Mesmo a pequena proporção de 4% da fase  $\text{Cu}_3\text{Al}$  já é capaz de inibir o EMF. Vale a pena investigar em trabalhos futuros qual o limite crítico de fração dessa fase que poderia habilitar o efeito de memória de forma (EMF) em ligas Cu-Al-Ni-Mn.
3. A dureza do lingote produzido por solidificação direcional diminui em função dos tratamentos térmicos aplicados, uma vez que ocorre a mudança microestrutural, resultando na formação de menor fração em área de fases de maior dureza.

#### 4. AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos a CNPq e a CAPES (projeto CAPES-COFECUB 857-15) pelo suporte financeiro, a FAPESP pelo financiamento da pesquisa através do projeto TEMÁTICO-processo N. 2013/05987-8 e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

#### 5. REFERÊNCIAS

- [1] Otsuka, K.; Wayman, C.M.E.; **Shape Memory Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [2] Hassalini, S.; Samali, B.; Buckling analysis of laminated composite curved panels reinforced with linear and non-linear distribution of Shape Memory Alloys. **Thin-Walled Structures**, v.106: p.9-17, 2016.
- [3] Jani, M.J.; Leary, M.; Subic, A.; Gibson, M.A.; A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. **Materials & Design**, v.56: p.1078–1113, 2014.
- [4] Silva, M.R.; Gargarella, P.; Gustmann, T.; Botta Filho, W.J.; Kiminami, C.S.; Pauly, S.; Eckert, J.; Bolfarini, C.; Laser surface remelting of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v.661: p.61-67, 2016.
- [5] López-Ferreño, I.; Breczewski, T.; López, G.A.; Nó, M.L.; San Juan, J.; Stress-assisted atomic diffusion in metastable austenite D03 phase of Cu-Al-Be shape memory alloys. **Scripta Materialia**, v.124: p.155-159.

- [6] 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.
- [7] Prince, A; Aluminium-Copper-Nickel. *Ternary Alloys*, 1991.

## STATIONARY DIRECTIONAL SOLIDIFICATION FOLLOWED BY HEAT TREATMENT OF A Cu-Al-Ni-Mn SMA

### ABSTRACT

*Cu-based shape memory alloys (SMA) present a good shape memory effect (SME), good thermal stability and high transformation temperatures. To produce these alloys a rapid cooling is necessary in order to avoid the formation of equilibrium phases and obtain the metastable phase, which is responsible for the SME. An alternative route for this procedure is to perform slow solidification followed by isothermal heat treatments and quenching. The aim of this work is produce an ingot of Cu-11.8Al-3.2Ni-3Mn (% wt.) SMA casting by stationary directional solidification followed by heat treatment, with a view to investigate the microstructural evolution, as well as the thermal and mechanical properties. The samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), differential scanning calorimetry (DSC) and Vickers microhardness. Directional solidification has not been able to produce the metastable phase responsible for the SME, which are formed only after heat treatments.*

**Key-words:** *Cu-based shape memory alloys, directional solidification, slow cooling, heat treatment.*