



EFEITO DO Ti-B NA MICROESTRUTURA E NA DUREZA DE UMA LIGA CuAlMn PASSÍVEL DE EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Carlos Cássio de Alcântara¹
Rodinei Medeiros Gomes²
Daniel Nicolau Lima Alves³

RESUMO

O presente trabalho pretende relacionar a influência do Ti-B na microestrutura e na dureza de uma liga do sistema Cu-Al-Mn passível do efeito memória de forma. Inicialmente, foram elaborados dois tipos ligas: I - Cu-Al-Mn e II - Cu-Al-Mn-(Ti-B)_x com concentrações x= 0,1%, 0,3% e 0,5% (% em peso). Nas ligas com Ti-B houve o aparecimento de precipitados. A quantidade destes precipitados aumenta com o incremento do teor de Ti-B. Os dois tipos de ligas apresentaram a transformação martensítica quando resfriadas. Desse resultado conclui-se que as ligas são passíveis do efeito memória de forma. O Ti-B atua como refinador diminuindo o diâmetro médio de grão. Os valores de dureza encontrados mostraram-se inversamente proporcionais ao diâmetro médio de grão e diretamente proporcionais ao teor de Ti-B.

Palavras-chave: Memória de forma, Dureza, Refino de grão, Titânio, Boro.

INTRODUÇÃO

As ligas com memória de forma (LMFs) do sistema Cu-Al-Mn têm atraído a atenção de vários pesquisadores nos últimos anos devido ao seu baixo custo de fabricação (MIELCZAREK, RIEHEMANN, *et al.*, 2008, p. 146), facilidade de processamento (DASGUPTA, JAIN, *et al.*, 2015, p. 60) e altas condutividades elétrica e térmica (OTSUKA e WAYMAN, 1998, p. 97). Entretanto, as trincas originadas nas junções triplas das ligas desse sistema diminuem significativamente propriedades como a plasticidade, a superelasticidade e a fadiga (MIYAZAKI, KAWAI e OTSUKA, 1982; MIYAZAKI e OTSUKA, 1989; UELAND e SCHUH, 2013).

Alternativas potenciais para contornar tais problemas são baseadas em processos e técnicas que possibilitam a modificação da morfologia dos grãos. Diversos pesquisadores têm utilizado a técnica de refino de grão por adição de elementos de liga na melhoria das propriedades mecânicas de LMFs: Sutou, Omori, *et al.* (2005, p. 4132) aumentaram a taxa de

¹ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, cassioalcantara@live.com;

² Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, rodineix@gmail.com;

³ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, danves@live.com;



encruamento de uma liga CuAlMn através da redução de grão, Sampath (2006, p. 794) obteve o aumento do efeito memória de forma e alta dureza em LMFs com grãos refinados e Yang, Wang, *et al.* (2016, p. 219-220) melhoraram a capacidade de amortecimento através do refino de grão de ligas CuAlMn.

Dessa forma, o presente trabalho pretende relacionar a influência da adição de Ti-B na microestrutura e na dureza de uma liga do sistema Cu-Al-Mn passível do efeito memória de forma.

METODOLOGIA

Dois tipos ligas: I - Cu-Al-Mn e II - Cu-Al-Mn-(Ti-B)_x, com concentrações $x = 0,1\%$, $0,3\%$ e $0,5\%$ (% em peso), foram preparadas através da fusão de metais puros e de uma liga mãe Al-5%Ti-1%B (% em peso) em um forno de indução sob atmosfera ambiente. As ligas foram denominadas como SR (sem Ti-B) e R0.1, R0.3 e R0.5 de acordo com o conteúdo de Ti-B adicionado. A composição nominal está mostrada na Tabela 1. Cada liga, com cerca de 850g, foi homogeneizada a 850°C por 12h e resfriada dentro do próprio forno. Na sequência, as ligas foram cortadas em pequenas placas quadradas com 21mm de aresta x 1,4mm de espessura e então submetidas a recozimento a 850°C por 30min, seguido de têmpera em água. As respectivas composições químicas foram determinadas através da análise pontual em 7 (sete) pontos da superfície por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A microestrutura à temperatura ambiente e sob resfriamento foi analisada através de microscopia óptica (MO). Para a visualização dos contornos de grão foi utilizado o método de ataque por esfregação, onde uma porção de algodão foi imersa em uma solução de 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 8 ml H_2SO_4 , 2 ml HCl e 100 ml H_2O destilada e esfregada contra a superfície das amostras. O diâmetro médio de grão (DMG) foi obtido através do comprimento médio do intercepto pelo processo de Heyn, descrito pela Asociación Mercosur de Normalización (2001, p. 7-10), a partir das micrografias à temperatura ambiente. A dureza das ligas foi obtida através do ensaio Rockwell D (HRD), seguindo a norma da American Society For Testing and Materials - ASTM: E18 – 17 (2017).



Tabela 1 - Composição nominal das ligas (% em peso).

| Liga | Cu | Al | Mn | Ti | B |
|------|---------|-------|--------|-------|-------|
| SR | Balanço | 9,520 | 12,090 | - | - |
| R0.1 | Balanço | 9,520 | 12,090 | 0,083 | 0,017 |
| R0.3 | Balanço | 9,520 | 12,090 | 0,250 | 0,050 |
| R0.5 | Balanço | 9,520 | 12,090 | 0,417 | 0,083 |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química das ligas obtida através análise pontual por EDS está mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química das ligas obtidas por EDS.

| Liga | Cu | Al | Mn | Ti | B |
|------|---------|-----|------|----|---|
| SR | Balanço | 9,4 | 12,0 | - | - |
| R0.1 | Balanço | 9,0 | 11,6 | - | - |
| R0.3 | Balanço | 9,2 | 11,7 | - | - |
| R0.5 | Balanço | 9,2 | 11,9 | - | - |

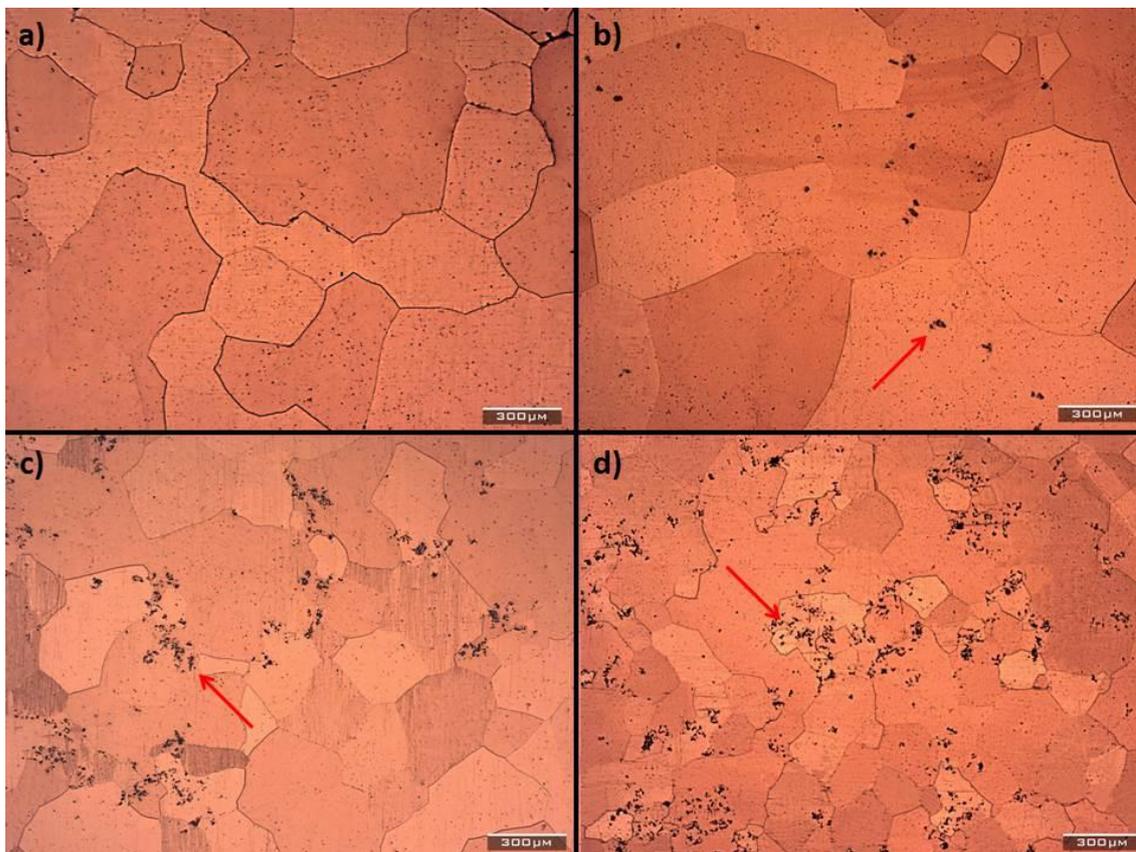
A análise pontual por EDS não conseguiu detectar a presença dos elementos Ti-B. A composição mensurada através de EDS mostra divergência em relação à composição nominal. O desvio entre a composição nominal e a mensurada dos elementos Al e Mn pode ser atribuído a perdas decorrentes do processo de fusão da liga (JAIN, HUSSAIN, *et al.*, 2016, p. 1290).

Apesar dos elementos Ti-B não terem sido identificados pelo EDS, através do ensaio de MO foi possível detectar precipitados possivelmente ligados a estes elementos. Na Figura 1 são apresentadas as microestruturas das ligas com a presença dos precipitados à temperatura ambiente. Comparando a liga SR com as demais, nota-se a ausência de precipitados. Tal liga não possui a adição de Ti-B em sua composição. Ao contrário, as ligas R0.1, R0.3 e R0.5 têm a adição de Ti-B e, conseqüentemente, apresentaram um volume de precipitados proporcional à quantidade de Ti-B adicionada. Dessa forma, pode-se pressupor que esses precipitados estejam relacionados, no mínimo, ao Ti, uma vez que sua baixa solubilidade na matriz β



promove a formação de outra fase (SUTOU, KAINUMA e ISHIDA, 1999, p. 376; MALLIK e SAMPATH, 2009, p. 158).

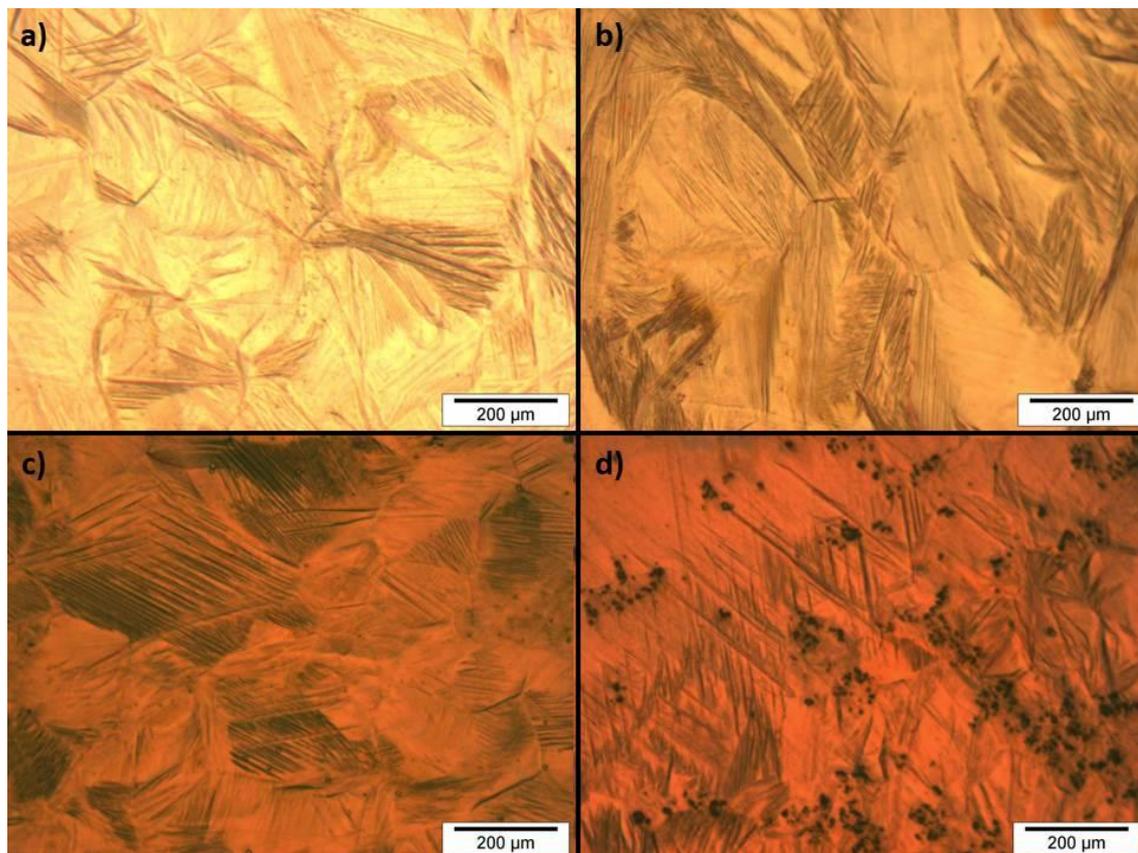
Figura 1 - Microestrutura das ligas a)SR; b)R0.1; c)R0.3; e d)R0.5. As setas indicam a formação dos precipitados.



No intuito de descobrir, de forma qualitativa, a existência do efeito memória de forma, as ligas foram resfriadas em nitrogênio líquido até alcançarem o equilíbrio térmico e foram capturadas imagens da sua microestrutura. Na Figura 2 é possível perceber as agulhas características da transformação martensítica em todas as ligas. Dessa forma, pode-se concluir que o material é passível de exibir o efeito memória de forma, uma vez que exibe as agulhas provenientes da fase martensítica quando resfriado e, em temperatura ambiente, ocorre a transformação martensítica reversa (martensita - austenita) com o desaparecimento dessas agulhas.



Figura 2 - Microestrutura das ligas a)SR; b)R0.1; c)R0.3; e d)R0.5 submetidas a resfriamento.



Em relação ao DMG, observa-se que o tamanho de grão diminui com maiores quantidades de Ti-B. Os resultados de DMG mensurados estão dispostos na Tabela 3. A adição de Ti-B promoveu a diminuição de aproximadamente 16%, 41% e 51% das ligas R0.1, R0.3 e R0.5, respectivamente, em relação à liga SR. Essa diminuição pode ser explicada pela capacidade de refino do Ti decorrente do efeito combinado dos seus átomos em solução sólida e, adicionalmente, da inibição do crescimento de grãos promovido pela presença de partículas de segunda fase (ELST, VAN HUMBEECK e DELAEY, 1988, p. 647). Ademais, o boro também atua como elemento refinador (VAN HUMBEECK, 1997, p. 7; SAMPATH e MALLIK, 2009. p. 5).

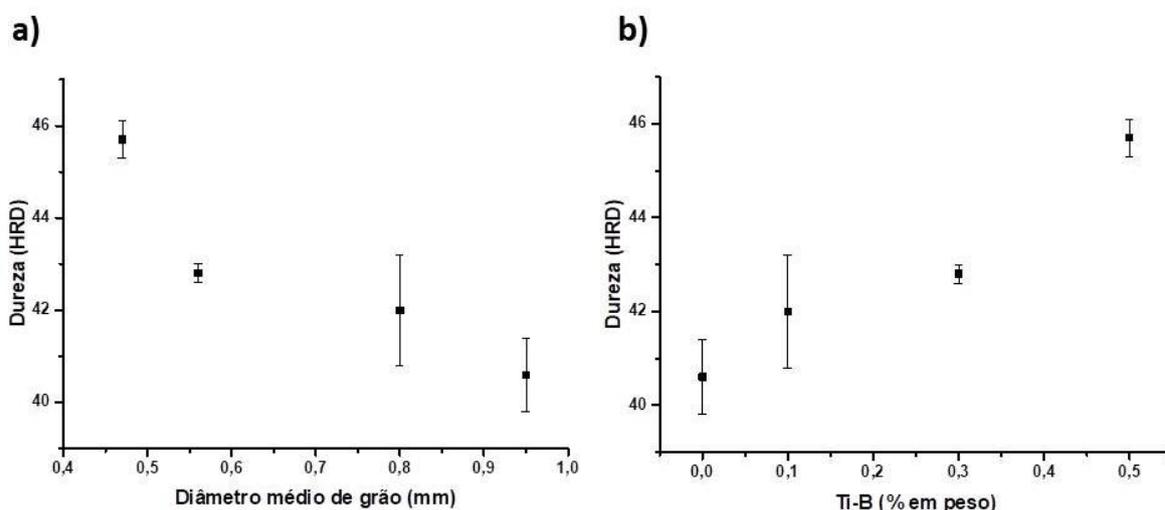
Tabela 3 - Diâmetro médio de grão das ligas.

| Liga | Diâmetro médio de grão (mm) |
|------|-----------------------------|
| SR | 0,95 |
| R0.1 | 0,80 |
| R0.3 | 0,56 |
| R0.5 | 0,47 |



Na Figura 3 encontram-se os valores de dureza obtidos em cada liga. Observa-se que a dureza tem um comportamento inversamente proporcional ao DMG e diretamente proporcional à quantidade de Ti-B, tendo a liga SR obtido a dureza 40,6 HRD, seguida por R0.1 com 42,0 HRD, R0.3 com 42,8 HRD e a liga R0.5 alcançando 45,7 HRD. A relação da dureza com o DMG e com o teor de Ti-B está baseada no refino de grão das ligas. Grãos refinados promovem uma maior dureza no material (HANSEN, 2004, p. 801-802; SAMPATH, 2006, p. 794). E, como a adição de Ti-B funciona como refinador, um aumento nos teores destes elementos promoverá um incremento nos valores de dureza da liga.

Figura 3 - Valores de dureza em relação a a) diâmetro médio de grão; b) % em peso de Ti-B.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram elaborados dois tipos ligas: I-Cu-Al-Mn e II-Cu-Al-Mn-(Ti-B)_x com concentrações $x = 0,1\%$, $0,3\%$ e $0,5\%$ (% em peso). Sua microestrutura, presença de transformação martensítica, diâmetro médio de grão e dureza foram estudadas. Os resultados obtidos levam às seguintes conclusões:

- 1) Devido à baixa solubilidade do Ti na matriz β , as ligas R0.1, R0.3 e R.5 apresentaram um volume de precipitados proporcional à quantidade de Ti-B adicionada.
- 2) Todas as ligas, quando resfriadas, apresentaram agulhas características da transformação martensítica. Dessa forma, pode-se concluir que o material é passível de exibir o efeito memória de forma.
- 3) O Ti-B atua como refinador de grãos diminuindo o diâmetro médio de grão.



- 4) O valor de dureza é inversamente proporcional ao diâmetro médio de grão e diretamente proporcional ao teor de Ti-B.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e a Universidade Federal da Paraíba (UFPB) pela estrutura fornecida para a execução do trabalho.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E18 - 17: Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials**. ASTM. [S.l.]. 2017.
- ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. **NORMA MERCOSUR NM 241:2001 - Determinação do tamanho de grão em materiais metálicos: Procedimento**. ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. [S.l.]. 2001.
- DASGUPTA, R.; JAIN, A. K.; KUMAR, P.; HUSSAIN, S.; PANDEY, A. Role of alloying additions on the properties of Cu–Al–Mn shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 2015.
- ELST, R.; VAN HUMBEECK, J.; DELAEY, L. Grain refinement of Cu–Zn–Al and Cu–Al–Ni by Ti addition. **Materials Science and Technology Vol.4**, 1988.
- HANSEN, N. Hall–Petch relation and boundary strengthening. **Scripta Materialia** **51**, 2004.
- JAIN, A. K.R; HUSSAIN, S.; KUMAR, P.; PANDEY, A. Effect of Varying Al/Mn Ratio on Phase Transformation in Cu–Al–Mn Shape Memory Alloys. **Trans Indian Inst Met**, 2016.
- MALLIK, U. S.; SAMPATH, V. Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu–Al–Mn shape memory alloy. **Journal of Alloys and Compounds** **469**, 2009.
- MIELCZAREK, A.; RIEHEMANN, W.; VOGELGESANG, S.; TONN, B. Mechanical and fatigue properties of Cu - Al - Mn shape memory alloys with influence of mechanical cycling on amplitude dependence of internal friction at room temperature. **Solid State Phenomena**, 2008.



MIYAZAKI, S.; KAWAI, T.; OTSUKA, K. **ON THE ORIGIN OF INTERGRANULAR FRACTURE IN β PHASE SHAPE MEMORY ALLOYS**, 1982.

MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K. Development of ShapeMemory Alloys. **ISI JInternational**, 1989.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. [S.l.]: [s.n.], 1998.

SAMPATH, V. Improvement of Shape-Memory Characteristics and Mechanical Properties of Copper–Zinc–Aluminum Shape-Memory Alloy with Low Aluminum Content by Grain Refinement. **Materials and Manufacturing Processes** **21**, 2006.

SAMPATH, V.; MALLIK, U. S. Influence of minor additions of boron and zirconium on shape memory properties and grain refinement of a Cu–Al–Mn shape memory alloy. **European Symposium on Martensitic Transformations**, 2009.

SUTOU, Y.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu–Al–Mn alloys. **Materials Science and Engineering A** **273–275**, 1999.

SUTOU, Y.; OMORI, T.; YAMAUCHI, K.; ONO, N.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K.. Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu–Al–Mn-based shape memory wire. **Acta Materialia** **53**, 2005.

UELAND, S. M.; SCHUH, C. A. Grain boundary and triple junction constraints during martensitic transformation in shape memory alloys. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS** **114**, 2013.

VAN HUMBEECK, J. Shape Memory Materials : State of the Art and Requirements for Future Applications. **Journal de Physique IV**, 1997.

YANG, J; WANG, Q.Z; YIN, F.X; CUI, C.X; JI, P.G; LI, B. Effects of grain refinement on the structure and properties of a CuAlMn shape memory alloy. **Materials Science & Engineering A** **664**, 2016.