

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO NIÓBIO NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADE DA LIGA CU-14AL-4NI DE EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Nicole Oliveira de Araujo, nicole-araujo@live.com¹

Pedro Almeida Rocha, 19pedrorocha96@gmail.com²

Pedro Cunha de Lima, pedrolima@ifba.edu.br³

Marília da Silva Bortolotto, bortolotto.marilia@gmail.com⁴

^{1,2,3,4}Instituto Federal da Bahia, Rua Emídio do Santos, S/N, Barbalho – Salvador-BA

Resumo: O presente trabalho consiste em avaliar a influência da adição de diferentes teores de Nióbio na liga Cu-14Al-4Ni com efeito memória de forma (EMF). As ligas do sistema Cu-Al-Ni, dependendo da composição química, tratamentos térmicos ou termomecânicos, apresentam estruturas que contribuem com o efeito memória de forma e atualmente possuem diversas aplicações na engenharia moderna, tais como em sistemas de amortecimento que amenizam os efeitos provenientes de abalos sísmicos, atuadores compactos etc. Considerando a importância desses materiais, foi realizado neste trabalho o desenvolvimento de ligas Cu-14Al-4Ni-(X)Nb em que X representa os teores de Nióbio que variaram entre 0,5, 0,6 e 0,7% (wt%). Para obtenção das ligas foi utilizada uma fundidora a plasma em ambiente inerte. O material obtido foi submetido a tratamentos térmicos de betatização e têmpera para obtenção de estruturas martensíticas e refinamento de sua microestrutura. Esse tratamento consistiu no aquecimento da amostra a 990°C durante 30min e resfriamento brusco em água à 25°C. A caracterização microestrutural das ligas foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios-X (DRX) e a caracterização mecânica foi realizada através de Ensaio de Microdureza Vickers. Foi obtido um material cristalino com boas propriedades, no que diz respeito ao baixo nível de microdureza, revelando que quanto maior a porcentagem de Nb, menor a microdureza da liga. Apresentou também uma estrutura cristalina refinada. A análise de composição química feita por EDS mostrou-se de acordo com as porcentagens atribuídas, revelando uma boa homogeneidade na distribuição dos elementos que compõem a liga. A adição de Nióbio provocou interferências significativas na microestrutura e na propriedade mecânica de microdureza, apresentando valores médios compatíveis com o que é reportado na literatura. Com destaque para a amostra 0,7%Nb (wt%) que apresentou o menor nível de dureza dentre as ligas estudadas. Tal fato pode ser justificado pela presença da fase AlNi₂Nb, revelada através da difratometria de Raios-X. As características explanadas denotaram baixa fragilidade da liga, o que a torna aplicável em sistemas de engenharia.

Palavras-chave: Fundição à plasma, Efeito Memória de Forma, Caracterização Microestrutural, Influência do Nióbio.

1. INTRODUÇÃO

Ligas com efeito memória de forma (LEMF) vem sendo amplamente estudadas na engenharia em virtude de suas vastas aplicações, tanto na área biomédica quanto nas indústrias aeroespaciais e nucleares (Otsuka; Wayman, 1998). Estas ligas possuem a capacidade de recuperar sua forma original, mesmo depois de serem deformadas, sob influência de estímulos externos que podem ser mecânicos, térmicos, elétricos ou magnéticos (Duerig *et al*, 1990). O efeito memória de forma pode ser descrito como a capacidade de formação de martensita termoelástica (Fernandes, 2003). As LEMF à base cobre e alumínio, quando comparadas às ligas NiTi, apresentam baixo custo, fato este que desperta o interesse de pesquisadores nessa liga (Lojen *et al*, 2005). Entretanto, ligas de composição CuAlNi, a grande suscetibilidade à fratura frágil intergranular, devido à anisotropia elástica, ocorrendo múltiplas nucleações de trinca nos contornos dos grãos, inviabiliza sua aplicação em sistemas industriais (Otsuka; Wayman, 1998). Nesse sentido, a adição de um quarto elemento de liga, como o Ti, Nb, B ou Mn, pode funcionar como refinador de grãos melhorando a aplicabilidade destas ligas (Seguí *et al*, 1999).

Na expectativa de melhorar as propriedades microestruturais e mecânica da liga Cu-14Al-4Ni, foi utilizado o Nióbio como elemento refinador. O presente trabalho tem como objetivo analisar a influência do Nióbio na microestrutura e propriedade mecânica da liga Cu-14Al-4Ni de efeito memória de forma.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para obtenção das amostras, os elementos que compõem a liga foram pesados e lavados através de lavagem ultrassônica. Posteriormente, as ligas foram sintetizadas em um forno de fundição a plasma, de marca EDG modelo Discovery, com controle a vácuo em atmosfera inerte. Foram obtidas quatro amostras: 1 Cu-14Al-4Ni e 3 amostras de Cu-14Al-4Ni-(X) onde X representa os teores de Nióbio que variaram entre 0,5, 0,6 e 0,7wt%. A quantidade global da liga foi distribuída com base na composição nominal da liga Cu-14Al-4Ni.

Após a fundição, foi realizado o tratamento térmico de betatização e têmpera. Esses consistiram no aquecimento da amostra à 990°C em forno tubular, durante 30 min, e logo em seguida foram resfriadas bruscamente em água à 25°C. Posteriormente, as amostras foram preparadas metalograficamente para análise microscópica no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), de marca TESCAN e modelo LMU VEGA 3, passando pelo processo de embutimento com resina epoxi, lixamento, polimento e ataque químico. O lixamento foi feito gradativamente com lixas de 220, 320, 400, 600 e 1200, e finalizado pelo polimento com alumina de um micra. Para melhor visualização da microestrutura, as ligas foram submetidas a ataque químico com uma solução de Cloreto Férrico (5g FeCl₃ + 100 H₂O + 50ml HCl) por imersão durante 35 segundos. Para análise de composição química, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de energia Dispersiva (EDS). Para identificação das fases presentes e dos respectivos planos, os quatro corpos de prova foram analisados por Difractometria de Raios-X (DRX), com equipamento de marca Shimadzu modelo XRD-7000, com radiação CuK_α, submetidos a uma tensão de 30kV, com ângulo de varredura 2 Theta variando de 25° até 100° a uma taxa de 2°/min. A fim de se obter a caracterização mecânica das ligas, foi realizado o Ensaio de Microdureza Vickers (HV) com carga de 30 gramas durante 10 segundos. As medições foram realizadas segundo a norma ASTM E-92 (1987).

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra a porcentagem real da liga através de microanálise química realizada por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). A amostra 0,6% Nb (wt%) apresentou o teor de 0,24% ± 0,02 – muito abaixo da composição nominal desejada e a amostra 0,7% Nb (wt%) apresentou o teor de 0,9% ± 0,06 – um pouco acima da composição nominal. As amostras Cu-14Al-4Ni e 0,5% Nb apresentaram um bom controle de composição química, revelando valores coerentes com a composição nominal. As amostras serão nomeadas de acordo com a composição real.

Tabela 1. Composição química real das amostras (wt%).

Amostras	Cu	Al	Ni	Nb
Cu-14Al-4Ni	80,0 ± 0,09	12,6 ± 0,04	3,7 ± 0,05	-
0,5%Nb	81,2 ± 0,08	15,0 ± 0,04	3,3 ± 0,06	0,5 ± 0,05
0,6%Nb	81,5 ± 0,04	15,1 ± 0,02	3,2 ± 0,03	0,2 ± 0,02
0,7%Nb	81,7 ± 0,10	12,7 ± 0,05	4,7 ± 0,08	0,9 ± 0,06

A Figura 1 apresenta as análises de EDS por mapeamento, as quais revelaram uma boa homogeneidade da distribuição dos elementos que compõem a liga. Isso corrobora com Araki *et al* (2011) e a informação que o processamento em atmosfera inerte contribui para o controle de homogeneidade quanto a distribuição química do material. As distribuições dos elementos da liga por mapeamento estão representadas através de cores. Sendo o Cobre, Alumínio, Níquel e Nióbio indicados pelas cores vermelha, azul claro, verde e roxo, respectivamente. É possível ratificar a homogeneidade pela superposição de todas as cores.

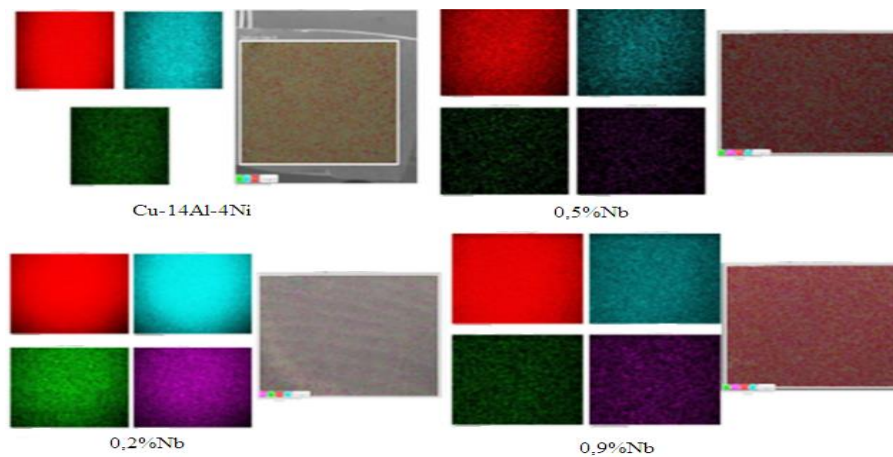


Figura 1. Mapeamento da composição química das ligas estudadas.

A Figura 2 mostra as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das ligas. É possível verificar que para a liga Cu-14Al-4Ni, Fig. 2 (a), betatizada e temperada, existe a presença de estruturas aciculares, típicas de fase martensítica, que podem ser confirmadas pela análise difratométrica. A liga com 0,5%Nb (wt%), Fig. 2 (b), apresentou estrutura de martensita maclada (paralela). Segundo Otsuka e Wayman (1999), esse tipo de organização cristalina favorece o efeito memória de forma. Esse fato pode ser devido ao refinamento imposto pela adição de Nb na liga Cu-14Al-Ni. Para a liga com 0,2%Nb (wt%), Fig. 2 (c), é verificada a ausência de estrutura martensítica e a predominância de estrutura morfologicamente dendrítica. Isso pode ter ocorrido, provavelmente, por causa do baixo teor de Nb na liga. A amostra com teor de 0,9%Nb (wt%), Fig. 2 (d), apresentou agulhas martensíticas finas e paralelas finamente distribuídas no interior do grão. Essas agulhas são referentes à fase β' 1, confirmadas mais adiantes pela análise difratométrica.

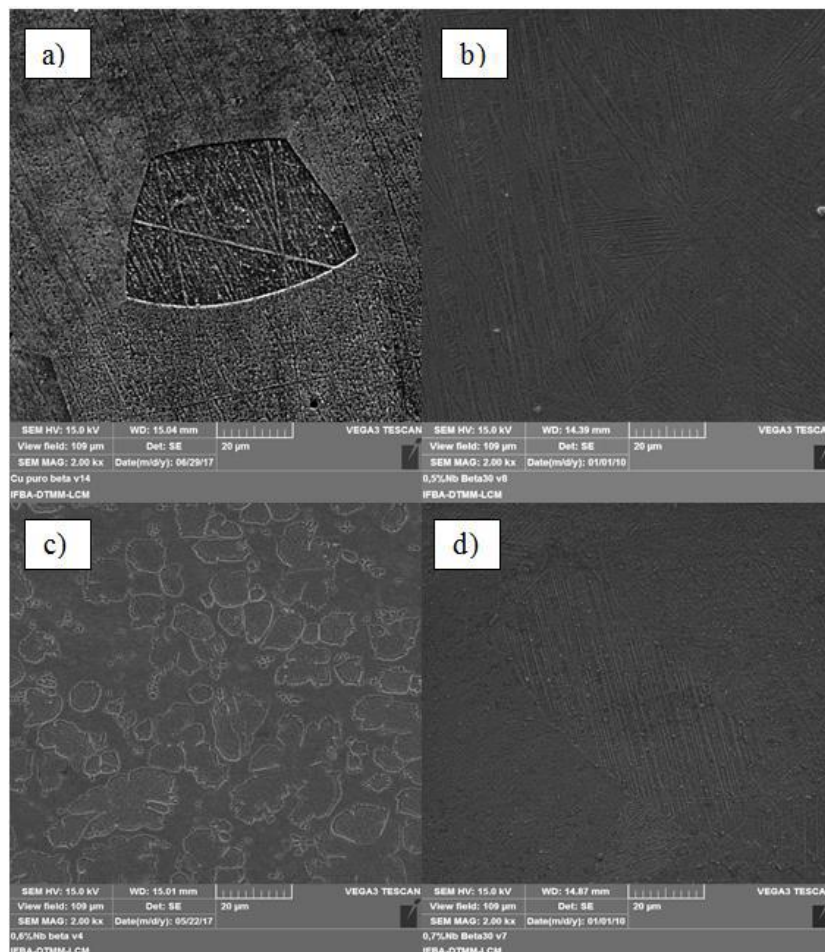


Figura 2. MEV das amostras betatizadas. a) Cu-14Al-4Ni; b) 0,5% Nb; c) 0,2%Nb d) 0,9%Nb. Aproximação 2000x.

Apresentam-se na Figura 3 os difratogramas de Raios-X (DRX) para as quatro ligas. A amostra Cu-14Al-4Ni apresentou o pico mais relevante referente a fase $\gamma'2$, de caráter policristalino, que tende a aumentar a fragilidade da liga. A fase $\gamma'2$ é um composto intermetálico de fórmula química Cu_9Al_4 (Lojen *et al*, 2005). A amostra 0,5%Nb (wt%) revelou uma estrutura com fórmula química Cu_9Al_4 em sua totalidade e apresentou também precipitação de fase do tipo NbNi_4 . A amostra 0,2%Nb (wt%) revelou uma estrutura tipicamente martensítica, denominada de fase x (Matlakhova *et al*, 2015; Saud *et al*, 2015), com fórmula química AlNi_2Nb . Contudo, não foi possível sua visualização por técnicas microscópicas. A liga apresentou também pequena participação das fases NbNi_4 e Cu_9Al_4 . A amostra 0,9%Nb (wt%) também revelou uma estrutura tipicamente martensítica, denominada de fase x com fórmula química AlNi_2Nb . Esta liga apresentou também pequena participação da fase intermetálica Cu_9Al_4 .

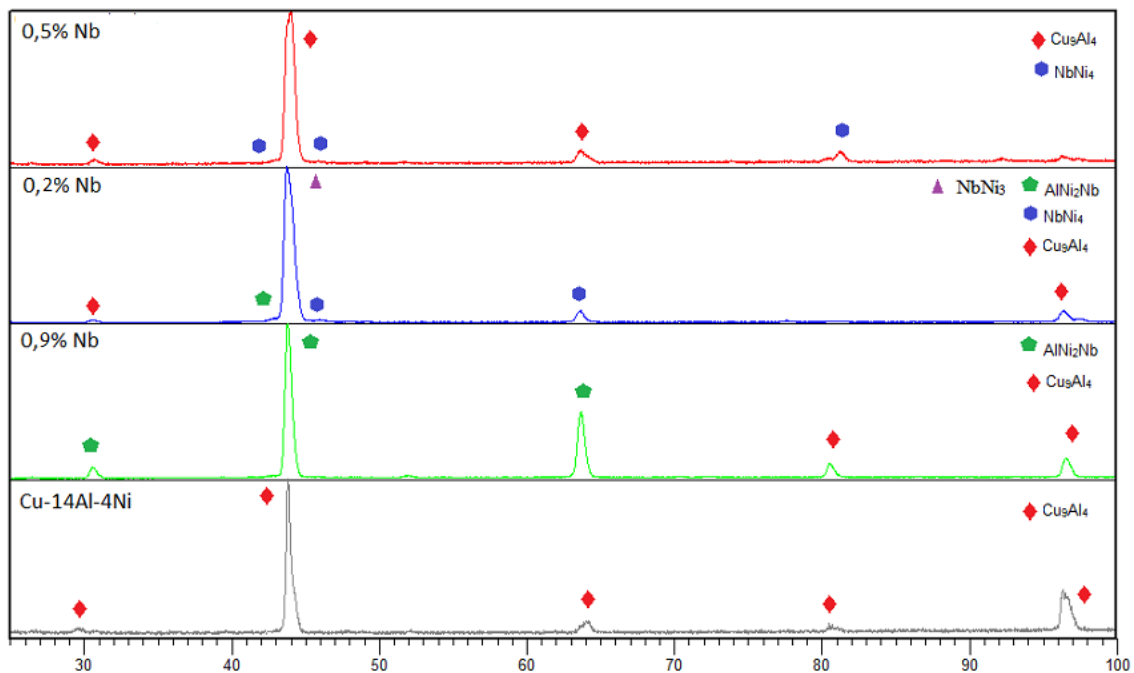


Figura 3. Difratogramas das amostras betatizadas e temperadas.

Os valores obtidos com o teste de microdureza estão dispostos na Tab.2. As ligas apresentaram um valor médio compatível com o que é reportado segundo Silva *et al* (2006), com exceção da amostra 0,2% Nb (wt%). As amostras Cu-14Al-4Ni e 0,5%Nb (wt%) apresentaram valores similares de microdureza, com isso, infere-se que a adição de 0,5%Nb (wt%) não provocou interferências nos valores de microdureza da liga Cu-14Al-4Ni. Além disso, ambas apresentaram predominância da fase Cu_9Al_4 . O maior nível de microdureza da amostra 0,2%Nb (wt%) em relação as demais pode ser devido a presença, predominante, do intermetálico NbNi_3 de caráter frágil. A amostra 0,9%Nb (wt%) apresentou menor nível de microdureza, podendo ser justificado pela presença da fase AlNi_2Nb , de caráter monocristalino. Ligas CuAlNi com estrutura monocristalina exibem excelentes propriedades mecânicas e baixo nível de fragilidade (Kimura *et al*, 1993).

Tabela 2. Microdureza Vickers das ligas Cu-14Al-4Ni e Cu-14Al-4Ni(Nb) (0,2, 0,5 e 0,9%Nb)

Liga	HV (Kgf/mm ²)
Cu-14Al-4Ni	326 ± 6,62
0,2%Nb	476 ± 3,62
0,5%Nb	326 ± 3,64
0,9%Nb	270 ± 2,57

4. CONCLUSÃO

Diante dos resultados apresentados nesse trabalho, foi possível verificar a influência do Nióbio na microestrutura e na propriedade mecânica de microdureza da liga Cu-14Al-4Ni. Através das micrografias emitidas pelo MEV, aliado aos difratogramas de raios-x DRX, conclui-se que o tratamento térmico de betatização seguido de têmpera implicou formação de estrutura martensítica, responsável pelo efeito memória de forma, com exceção da amostra 0,2%Nb (wt%), e favoreceu a nucleação da fase intermetálica AlNi_2Nb de estrutura cúbica. Essa fase pode ter sido responsável pelo baixo nível de microdureza na amostra 0,9%Nb (wt%). Esse fato pode tornar a liga aplicável em sistemas industriais.

O alto nível de microdureza, acima do encontrado na literatura, para amostra 0,2% (wt%) pode estar associado à predominância da fase intermetálica, de fórmula química NbNi_3 e estrutura cristalina ortorrômbica. Esse resultado pode inviabilizar a aplicação da liga em sistemas de engenharia. Conclui-se também que levando em consideração as porcentagens de Nióbio atribuídas à liga Cu-14Al-4Ni, quanto menor a porcentagem (wt%) de Nióbio, maior o valor de microdureza Vickers.

5. REFERÊNCIAS

- ASTM E-92, 1987, “Standard test method for Vickers hardness of metallic materials”.
- Araki, Y., Endo, T., Omori, T., Sutou, Y., Koetaka, Y., Kainuma, R., Ishida, K., 2011, “Potential of superelastic Cu–Al–Mn alloy bars for seismic applications”, *Earthquake Eng. Struct D* 40, pp. 107–115.
- Duerig, T.W., Melton, K.N., Stoeckel, D., Wayman, C.M., 1990, “Engineering Aspects of Shape Memory Alloys”, Butterworth-Heinemann.
- Fernandes, F. M. B., 2003. “Ligas com Memória de Forma”, Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- Kimura, H., Srivatsan, T. S., *et al.*, 1993, “Rapid solidification Technology: An Engineering Guide”, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA, pp. 71.
- Lojen, G., Anzel, I., Keneissl, A., Krizman, A., Unterweger, E., Kosec, B., Bizjak, M., 2005, “Microstructure of Rapidly Solidified Cu–Al–Ni Shape Memory Alloy Ribbons”, *Journal of Materials Processing Technology*, pp. 220–229.
- Matlakhova, L.A., Pereira, E.C., Matlakhov, A.N., Monteiro, S.N., Rodriguez, R.J.S., 2015, “Stress assisted thermal cycling treatment of a monocrystalline Cu–Al–Ni alloy”, *Mater. Sci. Res.*, J. 5, pp. 31 e 50.
- Otsuka, K., Wayman, C. M., 1998, “Shape Memory Materials”, Cambridge University Press, 1a. ed, Cambridge.
- Otsuka, K., Wayman, C. M., 1999, “Characteristics of shape memory alloys”. *Shape Memory Materials*, pp. 149–183.
- Saud, S., Hamzah, E., Abubakar, T., Mustafa, K., Ibrahim, and Bahador, A., 2015, “Effect of a fourth alloying element on the microstructure and mechanical properties of Cu–Al–Ni shape memory alloys”. *Johor Bahru: Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia*.
- Seguí, C., Pons, J., Cesari, E., Muntasell, J., Fonte, J., 1999. “Characterization of a hot-rolled Cu–Al–Ni–Ti shape memory alloy”, *Materials Science and Engineering*, A 273–275, pp. 625–629.
- Silva, M.M, Silva, N.J., Santos, M.A., Araújo, C.J., 2006, “Propriedades físicas e mecânicas de uma liga Cu–Al–Ni com memória de forma”, *61º Congresso Anual da ABM*, CD-ROOM, pp. 2942–2950, Rio de Janeiro.

6. RESPONSABILIDADE AUTURAL

“Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho”.

INFLUENCE OF THE NIOBIUM ADDITION IN THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTY OF CU-14AL-4NI SHAPE MEMORY ALLOY

Nicole Oliveira de Araujo, nicole-araujo@live.com¹

Pedro Almeida Rocha, 19pedrorocha96@gmail.com²

Pedro Cunha de Lima, pedrolima@ifba.edu.br³

Marília da Silva Bortolotto, bortolotto.marilia@gmail.com⁴

^{1,2,3,4}Instituto Federal da Bahia, Rua Emídio dos Santos, S/N, Barbalho – Salvador-BA

Abstract: The present paper aimed evaluate the influence of the addition of different levels of Niobium in Cu-14Al-4Ni alloy with shape memory effect (SME). The alloys of the Cu–Al–Ni system, depending on the chemical composition, thermal or thermomechanical treatments, present structures that contributes to the shape memory effect and currently have several applications in modern engineering, such as damping systems that soften the effects seismic shocks, compact actuators etc. Considering these materials importance, the development of Cu-14Al-4Ni-(X)Nb alloys, with X

representing Niobium levels ranging from 0.5, 0.6 and 0.7% (wt%) was realized in research. To obtain the alloys, a nonreactive atmosphere plasma furnace was used. The resulting material underwent thermal treatments of betatization and quenching to get martensitic structures and its microstructure refinement. This treatment consisted in heating the sample at 990°C for 30min and cooled in water at 25°C. The alloys microstructural characterization was conducted by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-ray Diffraction (XRD) and the mechanical characterization was conducted by Vickers Microhardness test. A crystalline material was obtained in good properties, regarding the low level of microhardness, revealing that as higher the percentage of Nb as lower the alloy's microhardness, and it presented a refined crystalline structure. The chemical composition analysis by EDS was shown according to the assigned percentages, revealing a good homogeneity of the elements distribution that compose the alloy. The Niobium addition caused significant interferences in the microstructure and mechanical properties of microhardness, presenting average values compatible with what is reported in the literature. Featured for the sample 0.7% Nb (wt%), which presented the lowest hardness level among the alloys studied. The event can be justified by the presence of the AlNi_2Nb phase, revealed by X-ray diffraction. The explanatory characteristics denoted the low brittleness of the alloy, which is a process applicable in engineering systems.

Key-words: Plasma Casting, Shape Memory Effect, Mechanical Characterization, Influence of Niobium.