

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE UMA LIGA COM
MEMORIA DE FORMA COMPOSTA DE Cu-Al-Ni**

ALMIR BRANDÃO DE OLIVEIRA

São Paulo

2013

ALMIR BRANDÃO DE OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UMA LIGA COM
MEMORIA DE FORMA COMPOSTA DE Cu-Al-Ni**

Trabalho de graduação apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Tecnólogo em Materiais pela Faculdade de Tecnologia de

Orientador: Prof. Me. Marcos Domingues Xavier

São Paulo

2013

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Universo que rege diretamente e indiretamente nossas vidas, e que se procurarmos compreendê-lo seremos favorecidos.

Aos meus pais que sempre incentivaram o estudo em minha vida, e nunca criticaram minhas escolhas.

Ao Prof. Marcos D. Xavier que acreditou no meu potencial e aceitou me orientar neste trabalho.

Ao Técnico Marcio do SENAI Osasco que fez o favor de fundir a liga em estudo no presente trabalho.

A todos os professores que passaram por minha vida e contribuíram para minha formação.

E a minha namorada e a todos meus amigos, que compreenderam minha ausência em alguns momentos da vida deles.

*“Aos meus inimigos, desejo muita saúde, para que eles possam ver em pé todas as
minhas conquistas e vitórias.”*

RESUMO

O termo Liga com memória de forma (LMF) é aplicado para o grupo de materiais metálicos que demonstram a habilidade de retornar a alguma forma anterior ou tamanho específico quando sujeito a um processo térmico apropriado. Este fenômeno ocorre devido à propriedade da estrutura que é composta o material, conhecida como fase β'_1 também conhecida como martensita termoelástica. Esta fase ao ser deformada mecanicamente, até 4% de deformação, muda de fase, ficando com uma estrutura maclada, com um aspecto parecido com da austenita, e ao fornecer certa energia, o material tende a voltar a sua fase e forma inicial. No presente estudo, iniciou-se desde a fusão desse tipo de material, atendendo os cuidados necessário de fundição, até o tratamento térmico que gera a fase β'_1 . Foi notada a influência dos tratamentos térmicos e da microestrutura na propriedade de memória de forma da liga composta de Cu-Al-Ni, como por exemplo, foi observado que dependendo do tratamento térmico e da microestrutura gerada no material ocorreu uma variação na temperatura, na qual o mesmo apresente a reação de memória de forma e também que o material em estudo possui a possibilidade de apresentar memória de forma tanto, em um caminho ("one-way shape memory effect"), como em dois caminhos ("two-way shape memory effect"), simplesmente com um tratamento térmico de precipitação em um curto intervalo de tempo.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	8
1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO TEÓRICA	14
2.1 FUSÕES DE METAIS	14
2.1.1 PROBLEMAS DE COMPOSIÇÃO	14
2.1.2 PRINCÍPIOS METALÚRGICOS DA FUSÃO	16
2.1.3 REATIVIDADE QUÍMICA	16
FIGURA 2	18
DIAGRAMA DE ENERGIA LIVRE PADRÃO/ TEMPERATURA	18
2.1.4 MISTURA E EQUILÍBRIO	19
2.1.5 PROPRIEDADES FÍSICAS	20
2.1.6 FUNDIÇÃO DE LIGAS DE COBRE	21
2.1.7 TIPOS DE LIGAS DE COBRE	22
2.1.8 PRÁTICA DE FUSÃO	23
2.1.9 ALUMÍNIO-BRONZE	23
2.1.10 FORNOS A COMBUSTÍVEL	23
2.1.11 VAZAMENTO E REDES DE CANAIS DE ALIMENTAÇÃO	25
2.2 PRINCÍPIOS DE TRATAMENTO TÉRMICO DE METAIS NÃO FERROSOS	25
2.2.1 DIFUSÃO EM METAIS E LIGAS	26
2.2.2 DIFUSÃO EM METAIS PUROS (SELF-DIFFUSION)	26
2.2.3 DIFUSÃO EM LIGAS (DIFUSÃO QUÍMICA)	29
2.3 HOMOGENEIZAÇÕES DE FUNDIDOS	33
2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO	38
2.4.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA	49
2.5 ESTRUTURAS MARTENSÍTICA	51
2.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	65
3. METODOLOGIA	67
3.1 FUSÃO DA LIGA CU-AL-NI	67

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS	67
3.2.1 HOMOGENEIZAÇÃO	67
3.2.2 TÊMPERA.....	68
3.2.2 ENVELHECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO	68
3.3 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS	68
3.3.1 ANÁLISE QUÍMICA	68
3.3.2 MACROGRAFIA	68
3.3.3 MICROGRAFIA	68
3.3.4 MICRODUREZA VICKERS.....	69
3.3.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1 MACROGRAFIA	70
4.2 ANÁLISE QUÍMICA	71
4.3 MICROSCOPIA ÓTICA.....	72
4.4 MICRODUREZA VICKERS	74
4.5 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	74
5.CONCLUSÃO	77
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	78
7. BIBLIOGRAFIA.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - FORNO CONTENDO CARGA DE LINGOTE OU SUCATA AQUECIDA A TEMPERATURA DE FUSÃO (SUPERAQUECIMENTO), TSA °C.	14
FIGURA 2 - DIAGRAMA DE ENERGIA LIVRE PADRÃO/ TEMPERATURA	18
FIGURA 3 - UM TÍPICO TIPO DE FORNO DE CADINHO A GÁS COM ELEVÇÃO, PARTICULARMENTE BEM ADAPTADO PARA FUSÃO DE FUNDIÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE LIGAS DE COBRE (GERALMENTE MENOS DE 140 KG, OU 300 LB).	24
FIGURA 4 - UM DIAGRAMA ESQUEMÁTICO, MOSTRANDO AUTODIFUSÃO NUM METAL PURO (ÁTOMOS RADIOATIVOS REPRESENTADOS POR CÍRCULOS A CHEIO).	27
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE DOIS POSSÍVEIS MECANISMOS DE DIFUSÃO.....	28
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DIFUSÃO PELO MOVIMENTO DE VACÂNCIAS.....	29
FIGURA 7 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DIFUSÃO QUÍMICA ENVOLVENDO DOIS METAIS DIFERENTES..	30
FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO DO SIGNIFICADO DOS TERMOS NA PRIMEIRA LEI DE FICK DA DIFUSÃO.	30
FIGURA 9 - DADOS DE PERFIL DE CONCENTRAÇÃO TÍPICA DE METAIS OBTIDOS A PARTIR DE UM PAR DE DIFUSÃO, QUE NESTE CASO FOI DE COBRE-ZINCO..	31
FIGURA 10 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM CRISTAL DENDRÍTICO FORMADO EM UM LÍQUIDO.	34
FIGURA 11 - DIAGRAMA DE FASES HIPOTÉTICO DE SISTEMA AB, MOSTRANDO A COMPOSIÇÃO DO SÓLIDO COMO UMA LIGA DE 30% DE B	35
FIGURA 12 - DIAGRAMA DE Ni-Cu	36
FIGURA 13 - DIAGRAMA DE FASES HIPOTÉTICO DE SISTEMA A-B.....	40
FIGURA 14 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DE UM PRECIPITADO NA MATRIZ SOBRESSATURADA.	41
FIGURA 15 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DE θ PRECIPITADOS NA MATRIZ A	42

FIGURA 16 - A FASE RICA EM ALUMÍNIO FINAL DO DIAGRAMA DE FASES AL-Cu, MOSTRANDO A LINHA Cu 5%.....	43
FIGURA 17 - A MICROESTRUTURA DA LIGA DE AL-5Cu AQUECIDA DURANTE 1 SEMANA A 545 ° C	43
FIGURA 18 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE PRECIPITADOS FORMADOS EM UMA LIGA AL-4.6Cu COM O AUMENTO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO.....	44
FIGURA 19 - CURVA DE DUREZA PARA UMA LIGA DE AL-4Cu MOSTRANDO A RELAÇÃO ENTRE OS VÁRIOS PRECIPITADOS FORMADOS POR ENVELHECIMENTO A 130 ° C E A DUREZA.....	45
FIGURA 20 - DUREZA COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO PARA UMA LIGA DE AL-4Cu.	46
FIGURA 21 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA EXTREMIDADE RICA EM ALUMÍNIO DO DIAGRAMA DE FASES AL-Cu-Mg,	48
FIGURA 22 - EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO E DA TEMPERATURA SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA À BASE DE ALUMÍNIO 2024.).....	49
FIGURA 23 - ESTRUTURA CRISTALINA (A) AUSTENITA (CFC) (B) FERRITA (CCC) E (C) MARTENSITA (TCC).	52
FIGURA 24 - EXPANSÃO E CONTRAÇÃO DE AÇO EM AQUECIMENTO E ARREFECIMENTO	53
FIGURA 25 - HISTERESE DA TEMPERATURA DE TRANSFORMAÇÃO DA MARTENSITA TERMOELÁSTICO EM OURO-CÁDMIO E NÃO TERMOELASTICA FERRO NÍQUEL.	54
FIGURA 26 - MECANISMOS DE CORTE DA MARTENSITA.....	56
FIGURA 27 - (A) MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE B2-7R (14M) É UMA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DO NÍQUEL-ALUMÍNIO..	57
FIGURA 28 - QUATRO ELEMENTOS DE GEMINAÇÃO:.....	57
FIGURA 29 - MORFOLOGIA LIMITE GÊMEO QUE RESULTA EM AUTO-ACOMODAÇÃO.. ...	58
FIGURA 30 - TÍPICA TRANSFORMAÇÃO EM FUNÇÃO DA CURVA DE TEMPERATURA PARA UMA AMOSTRA SOB UMA CARGA CONSTANTE (STRESS)	60
FIGURA 31 - (A) UMA FASE DE CRISTAL	63

FIGURA 32 - CURVAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS TÍPICAS RELATIVAS À TRANSFORMAÇÃO.....	64
FIGURA 33 - MACROGRAFIA DO LINGOTE FUNDIDO DA LMF	70
FIGURA 34 - DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO ISOTERMAS A 900°	71
FIGURA 35 - (A) ESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO.....	72
FIGURA 35 - (B) HOMOGENEIZADO.....	72
FIGURA 35 - (C) TEMPERADO	73
FIGURA 35 - (D) PRECIPITAÇÃO POR 15 MIN.	73
FIGURA 35 - (E) PRECIPITAÇÃO POR 30 MIN.	73
FIGURA 35 - (F) PRECIPITAÇÃO POR 60 MIN.	73
Figura 36 - Dureza x Tratamento térmico.....	73
Figura 37 - (a) Homogeneizada.....	74
Figura 37 - (b) Temperado.....	74
Figura 37 - (c) Precipitado por 15 minutos.....	74
Figura 37 - (d) Precipitado por 30 minutos	74
Figura 37 - (e) Precipitado por 15 minutos.....	74

1. INTRODUÇÃO

O termo Liga com memória de forma (LMF) é aplicado para o grupo de materiais metálicos que demonstram a habilidade de retornar a geometria, dimensão anterior ou tamanho específico quando sujeito a um processo térmico apropriado. Geralmente, estes materiais podem ser deformados plasticamente em uma temperatura relativamente baixa, e quando exposto a uma alta temperatura retorna à forma anterior à deformação. Quando o efeito de memória de forma se manifesta somente durante o aquecimento diz-se que se trata de memória de forma simples ("one-way shape memory effect"). Se este efeito se manifestar também durante o arrefecimento (resfriamento), diz-se que se trata de um efeito de memória duplo ("two-way shape memory effect").

Apesar de um número relativamente grande de variedade de ligas conhecidas por apresentar o efeito de memória de forma, somente aquelas que podem recuperar quantidades significativas de deformação ou que geram uma força significativa sobre mudança de forma são de interesse comercial. As principais LMF atualmente são ligas de níquel-titânio e ligas à base de cobre, tais como Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni.

Uma liga com memória de forma pode ser ainda definida como aquela que produz um martensita termoelástica. Neste caso, a liga sofre uma transformação martensítica de um tipo que permite que a liga seja deformada por um mecanismo de maclação abaixo da temperatura de transformação. A deformação é então revertida quando a estrutura de maclas reverte após aquecimento para a fase principal (Martensita). (Brooks, 1982)

A primeira observação registrada da transformação de memória de forma foi por Chang e Read, 1932 (Read, 1951). Notaram a reversibilidade da transformação em Au-Cd por observação metalográfica e alterações de resistividade, e em 1951, o efeito de memória de forma foi observada em uma barra dobrada de Au-Cd. Em 1938, a transformação foi vista em latão (cobre-zinco). No entanto, não foi utilizado até 1962, quando Buehler e colaboradores (Buehler, 1963) descobriram o efeito equiatômico no Níquel-Titânio (Ni-Ti), ano em que a investigação de ambos na metalurgia e potenciais usos práticos começaram a sério. 10 anos mais tarde o número de produtos comerciais que estavam presentes no mercado, e a compreensão do efeito era muito mais avançada. Estudos de ligas de memória de forma continuam a um ritmo crescente desde então, e mais produtos que utilizam esses materiais estão chegando ao mercado a cada ano

(Proceedings of Engineering Aspects of Shape Memory Alloys (Lansing, MI), 1988) e (D.E. Hodgson, 1988).

À medida que o efeito de memória de forma, tornou-se melhor compreendido, foi investigada uma série de outros sistemas de ligas com memória de forma.

LMF do sistema Cu-Al-Ni despertam grande interesse de estudo por se apresentarem como uma alternativa vantajosa sobre as ligas Ni-Ti ou Cu-Zn e Cu-Zn-Al pelo grande número de aplicações industriais incluindo-se as indústrias nucleares (BASSELINK, 1995) e (HARRISON, 1975). As vantagens estão no menor custo, em relação às ligas Ni-Ti e nas propriedades termoelásticas mais atrativas se comparadas às ligas Cu-Zn e Cu-Zn-Al. As ligas Ni-Ti são empregadas em intervalos de temperatura máximos entre (-200 °C a 110 °C) enquanto as ligas do sistema Cu-Zn e Cu-Zn-Al são utilizadas entre (-180 °C e 100 °C) (SMA, 2002) e (shape memory, 2002). Ligas do sistema Cu-Al-Ni, por seus menores custos e por apresentarem temperaturas termoelásticas mais altas, podendo atingir 200 °C, tornam-se alternativa potencial de aplicação. Esta liga como toda liga de cobre LMF possuem limitações: possibilidade de variação na forma em torno de 4%, contra os 8% das ligas Ni-Ti; grande fragilidade à temperatura ambiente; e inconstância à longo prazo nas propriedades funcionais. (Gama, 2003)

As LMF de base cobre estão disponíveis comercialmente nas ligas ternária de Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni, ou nas suas modificações quaternárias contendo manganês. Os elementos tais como o boro, cério, cobalto, ferro, titânio, vanádio, zircônio também são adicionados para refinamento de grão.

Composições da liga de Cu-Al-Ni normalmente são de 11-14,5% em peso de Al e 3-5% em peso de Ni. As temperaturas de transformação martensítica podem ser ajustadas através da variação da composição química.

Existe uma grande variedade de usos para as ligas LMF. Como por exemplo, aparelhos dentários, filtro de coágulo sanguíneo. Em uniões hidráulicas a liga é fabricada como manga cilíndrica ligeiramente menor do que o tubo de metal que estão a aderir, o material é expandido, e após o aquecimento diminui de diâmetro e segura firmemente o tubo, as tensões criadas são grandes o suficiente para criar uma junta que, em muitos aspectos, é superior a uma solda.

Atualmente o Nitinol é a liga mais empregada no mercado e devida suas propriedades indicam a maior utilização em aplicações biomédicas. O material é extremamente resistente à corrosão, demonstra excelente biocompatibilidade, podem ser fabricados em tamanhos muito pequenos e tem propriedades de elasticidade e força de distribuição que não permitem possibilidade de ser utilizado de outra maneira. (Brooks, 1982)

O objetivo na presente pesquisa é fabricar e estudar as propriedades, da LMF com composição nominal em % peso de 82 Cu- 14 Al- 4Ni. Procurando entender a influência dos diversificados tipos de tratamentos térmicos na propriedades de memória de forma.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FUSÕES DE METAIS

As principais etapas de um processo de fundição típico são ilustradas na Fig.1. Uma carga constituída por pedaços sólidos de metais e ligas de formatos, tamanhos e pureza química diferente, são fundidos num forno revestido de material refratário, pelo fornecimento da necessária quantidade de calor. A liga fundida, com um determinado grau de superaquecimento ou temperatura de corrida, t_{sa} é transferida a uma panela e desta, vertida nos moldes, à temperatura de vazamento t_v . Quando há conveniência, o vazamento do metal nos moldes pode ser feito diretamente do forno. (Kondic, 1973)

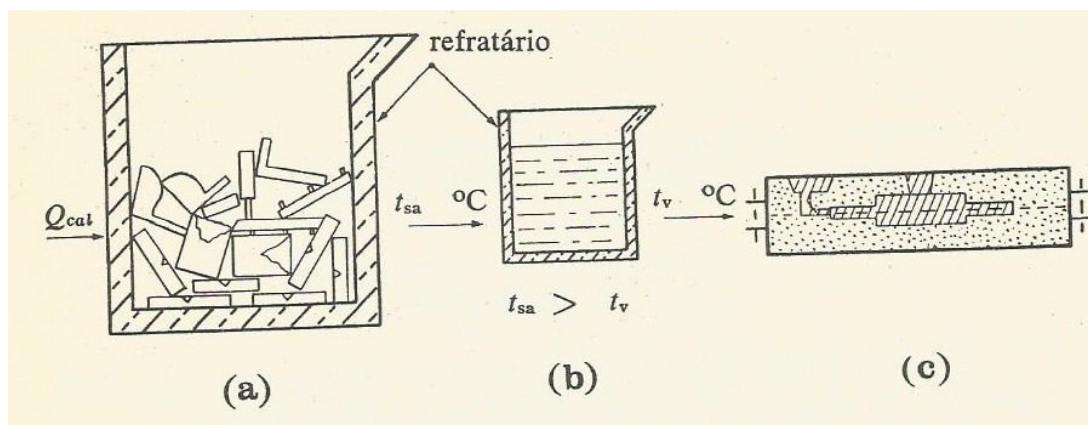


FIGURA 1 - FORNO CONTENDO CARGA DE LINGOTE OU SUCATA AQUECIDA À TEMPERATURA DE FUSÃO (SUPERAQUECIMENTO), T_{sa} . (A) PANELA CHEIA A INTERVALOS E ESVAZIADA COM O METAL À TEMPERATURA DE VAZAMENTO, T_v . (B) MOLDE (C)

2.1.1 PROBLEMAS DE COMPOSIÇÃO

O problema metalúrgico mais importante enfrentado no processo de fundição é a variação da composição do metal. Para se produzir uma peça fundida com as propriedades desejadas, é preciso que a liga fundida tenha uma composição especificada. Entretanto, a composição final da liga é normalmente obtida de uma carga de composição inicial diferente, que se altera no curso do processo de fusão. Além disso, antes do vazamento, não somente os elementos especificados da liga devem estar dentro de determinados limites, mas também os elementos indesejáveis – impurezas – devem estar abaixo de limites especificados.

Com pouquíssimas exceções, os metais ocorrem na natureza na forma de compostos químicos simples ou complexos, frequentemente combinados com oxigênio ou enxofre. A metalurgia extrativa e de refino, que se baseiam na aplicação das leis da termodinâmica química, tratam dos problemas de obtenção de metais “puros” a partir de tais compostos. Estas leis explicam também porque os metais voltam a formar esses compostos sempre que condições externas o permitam. Tais condições são encontradas na maioria dos processos de fusão, que devem, portanto, ser conduzidos de forma a evitar ou reduzir a combinação do metal do banho com os elementos que o cercam. Estes provêm das seguintes origens de contaminações:

- 1) A atmosfera normal (O_2 , N_2 , H_2O e CO_2), como por exemplo, na fusão em forno elétrico, onde não se aplica proteção especial ao banho.
- 2) Os produtos de combustão de óleo, gás ou combustíveis sólidos usados na fusão (CO_2 , CO , H_2O , SO_2 com O_2 e N_2 do ar); os elementos encontrados nas cinzas dos combustíveis sólidos, como fósforo e enxofre, também podem agir como fontes de contaminações.
- 3) O recipiente refratário em que o metal é derretido, desde que ele não seja completamente inerte ao banho metálico; contaminações metálicas ou não metálicas contendo, por exemplo, silício, alumínio, oxigênio ou hidrogênio podem provir dessa fonte.
- 4) Materiais situados no interior ou sobre a carga e diversas ferramentas usadas como acessório na fusão; a sucata, por exemplo, pode estar coberta por areia, ferrugem ou produtos de corrosão; na forma de cavaco ela pode conter ainda outros elementos metálicos ou não metálicos que não podem ser separados com facilidade; com frequência usam-se, também, ferramentas para agitação do banho, degaseificação e retirada de amostras.

Em qualquer processo de fusão, portanto, a composição final depende da composição da carga e das variações de composição que ocorrem durante a fusão.

Do ponto de vista das variações de composição, os processos de fusão estão nestes dois grupos mais importantes: processos de simples fusão e processo de fusão e refino. No processo do primeiro grupo pertencem os processos de fusão, onde ocorrem variações de composição relativamente pequenas exigindo pequeno ou nenhum ajuste antes do vazamento. São exemplos típicos a fusão ao ar de algumas ligas de baixo ponto de fusão

e ligas leves ou fusão sob vácuo, ou atmosfera protetora, de ligas de alto ponto de fusão. Num processo que combine fusão e refino, a carga fundida deve ser ajustada de modo a obter a composição desejada. Por exemplo, o teor de carbono nos aços, e muitas vezes o nível de outros elementos também, é diminuído durante a fusão através de oxidação e reações com escória oxidante; o teor de oxigênio do banho é subsequentemente corrigido pelo uso de desoxidantes.

A extensa variedade de matérias-primas, combustíveis e fornos conduziu ao desenvolvimento de grande número de processos de fusão em uso atualmente para as diferentes ligas. Já foi salientada a necessidade de se pesarem tanto fatores técnicos quanto econômicos ao se proceder a escolha de um processo de fundição em particular. Com relação à fusão, isto pode ser ilustrado por meio de dois exemplos: o titânio tem alta reatividade química e, por esse motivo, requer um processo que exclua completamente a atmosfera normal, utilizando gás inerte ou vácuo; por outro lado a química dos ferros fundidos é menos restritiva, de modo que neste caso, a questão mais relevante é a escolha do processo de fusão mais econômico que possibilite a obtenção de fundidos com as propriedades necessárias. O mesmo se aplica aos diversos tratamentos dados ao banho, como adição de fluxantes, formação de escoria, degaseificação, desoxidação e refino de grão. (Kondic, 1973)

2.1.2 PRINCÍPIOS METALÚRGICOS DA FUSÃO

As variações de composição que ocorrem o processo de fusão em decorrência de reações químicas podem ser analisadas pela aplicação das leis de equilíbrio homogênea e heterogênea e da cinética de reações, que são assuntos tratados na termodinâmica química. Outras mudanças podem ser explicadas mais diretamente em termos de variáveis de pressão e temperatura, de mudanças físicas e comportamento dos líquidos metálicos. (Kondic, 1973)

2.1.3 REATIVIDADE QUÍMICA

Seja um metal sólido A contido num cadinho refratário. Durante um aquecimento até seu ponto de fusão, os gases em contato com metal podem reagir com ele; a reação com oxigênio é particularmente provável. A reação entre metal sólido e refratário sólido é tão lenta, na maioria dos casos, que pode ser desprezada.

A reação do metal sólido ou líquido com o oxigênio pode ser representada por uma equação química do tipo



O oxigênio pode tanto se dissolver no metal líquido como acumular-se na superfície, na forma de filme ou de pó que, mais tarde, pode passar a constituir uma escória ou um fluxo.

O oxigênio dissolvido é, normalmente, prejudicial. O controle e a remoção do oxigênio são efetuados através de técnicas especiais como fusão sob vácuo e tratamento de desoxidação. A reação de oxidação, como já ficou dita, pode ser usada em certas ligas para remover do banho certos elementos indesejáveis como o carbono, enxofre e fósforo, que se oxidam preferencialmente em relação ao ferro; isto é feito no refino do aço com oxigênio.

A facilidade com que um elemento reage com outro pode ser expressa em termos de quantidades definidas como potenciais químicos. Toda reação envolve uma variação de energia; o potencial químico é uma medida da energia disponível ou livre e pode ser considerado como a força motriz da reação. Uma vez determinados os potenciais ou energias livres de reação de vários elementos, sua reatividade química mutua pode ser comparada. Podem-se apresentar dados comparativos na forma de diagramas de energia livre ou potencial químico. Fig. 2

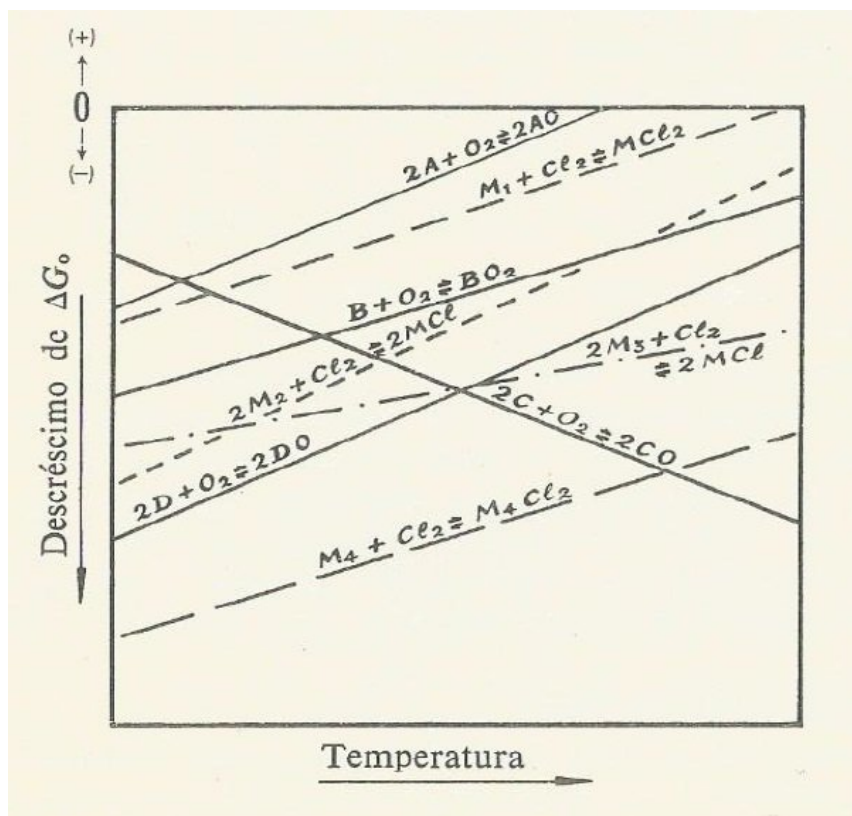


FIGURA 2 - DIAGRAMA DE ENERGIA LIVRE PADRÃO/ TEMPERATURA.

A reação ocorre quando há um decréscimo na energia livre do sistema ou, em outras palavras, quando a energia total dos produtos, ΔG_{prod} , é menor do que a dos reagentes, ΔG_{reag} . A variação de energia livre é definida como $\Delta G = \Delta G_{\text{prod}} - \Delta G_{\text{reag}}$ e o valor do ΔG de uma reação espontânea é, portanto, negativo. Quanto maior a variação na energia livre do sistema, maior é a força motriz da reação.

O diagrama mostra que a magnitude da variação de energia livre é também função da temperatura. Para os metais A, B e D, o efeito de um aumento de temperatura é promover a decomposição de seus óxidos. Isto significa também que, em altas temperaturas, os óxidos dos metais refratários, que são usados como recipientes para fusão, poderiam ficar apreciavelmente menos estáveis tornando-se uma fonte de contaminação do banho. Nos exemplos desse tipo, devem-se considerar também os efeitos da pressão e outros valores que controlam a cinética de reação.

O diagrama de energia livre mostra que, numa liga dos metais A e B, o metal B tenderá a oxidar-se antes de A fundido contendo oxigênio dissolvido, B tenderá a combinar-se

com a maior parte do oxigênio disponível e, se o óxido BO_2 for sólido a essa temperatura, sua tendência será a de separar-se do banho. Este é o princípio aplicado na desoxidação de muitas ligas.

Dispõe-se de diagramas de energia livre para muitos sistemas de reações químicas; para outros, as variações de energia livre podem ser obtidas por cálculo. Estas proporcionam os principais meios para o entendimento qualitativo e a estimativa numérica dos resultados das reações químicas que ocorrem nos processos de fusão de metais.

A energia livre é postulada com base num comportamento mais ou menos ideal de elementos em reações químicas. Em grandes partes das ligas, tal comportamento ideal não é observado e o grau de afastamento da idealidade deve ser estabelecido experimentalmente. Isto limita a utilidade prática dos métodos baseados na energia livre para o cálculo acurado das variações que ocorrem na fusão de metais. A magnitude da variação de energia livre fornece uma indicação da força motriz da reação, mas não assegura que ela prosseguirá até se completar, a não ser que os fatores cinéticos, que controlam a velocidade, sejam também favoráveis. Por exemplo, tanto o alumínio como o magnésio formam óxidos facilmente. No caso do alumínio, um filme protetor de Al_2O_3 no topo do banho estanca, a reação e o alumínio podem ser fundidos ao ar sem precauções especiais. Não se forma tal filme contínuo sobre o magnésio líquido que consequentemente, precisa ser coberto com um fluxo ou mantido sob uma atmosfera especial para evitar oxidação completa. (Kondic, 1973)

2.1.4 MISTURA E EQUILÍBRIO

Um dos objetivos do processo de fusão é muitas vezes misturar dois ou mais metais numa liga. Um ou mais elementos de liga, denominados solutos, são dissolvidos num metal base, chamados solventes. Não existe uma propriedade simples, física ou química, que se possa ser usado para prever o grau de solubilidade de um metal em outro, mas os diagramas de equilíbrio fornecem convenientemente a informação necessária. Se dois metais apresentarem completa solubilidade mútua no estado líquido, aparece uma fase líquida ao longo de toda faixa de composições de metais A e B. Se os metais são apenas parcialmente solúveis um no outro, mostram-se, então duas fases líquidas. Dispõe-se de diagramas binários e ternários para a maioria dos metais, assim como para alguns sistemas metal-não-metal, como, por exemplo, metal oxigênio. A solubilidade de gases que se dissolvem tanto em metais sólidos como líquidos, como o hidrogênio no

alumínio ou no ferro, é mostrada na forma conveniente pelo diagrama de solubilidade. Um diagrama de equilíbrio indica também a temperatura na qual uma liga líquida começa a solidificar. Isto é importante para a determinação da temperatura de superaquecimento necessário para realizar satisfatoriamente o processo de fundição, que é usualmente da ordem de 100 a 300°C acima da linha liquidus. (Kondic, 1973)

2.1.5 PROPRIEDADES FÍSICAS

Pressão de vapor - Os metais fundidos, como todos os outros líquidos, têm seu próprio vapor em equilíbrio com o líquido. A pressão de vapor varia com a temperatura e, nas ligas, com a composição. Alguns metais, com o cádmio, o zinco, o magnésio e o antimônio, têm pressões de vapor tão altas nas temperaturas de fusão de suas ligas que, com uma pressão externa de 1atm, devem-se tomar precauções especiais quando são usados como solventes ou solutos. A temperatura próxima do ponto de fusão, a pressão de vapor ainda é razoavelmente baixa, mas a temperaturas mais altas podem ocorrer perdas consideráveis por evaporação. Nessas temperaturas tornam necessário o emprego de técnicas especiais de fusão.

Temperatura de fusão - As temperaturas de fusão dos metais e ligas comumente usadas na indústria variam desde 200 °C até 1600 °C. Quando um metal sólido A, de baixo ponto de fusão, é adicionado a um metal líquido B, de alto ponto de fusão, se A é solúvel em B e desde que a pressão de vapor de A não seja muito alta, não haverá qualquer problema especial de mistura, embora possa se tornar necessária alguma agitação mecânica para se conseguir homogeneidade. Mas, se o metal líquido A for o solvente e B for usado como soluto, o alto ponto de fusão de B dificultará consideravelmente a obtenção da liga. Pode-se contornar esta dificuldade preparando, primeiramente, num forno especial, uma liga mais rica de B em A, que pode ser constituída de 50 % em peso de cada. A liga-mãe ou liga de adição resultante é, então, usada mais facilmente para se efetuarem pequenas adições de B em A em processos normais de fundição; é este, por exemplo, o método empregado para introduzir metais pesados, como ferro, níquel ou manganês, em ligas a base de alumínio. Frequentemente usam-se ligas-mãe para simplificar o controle de composição de ligas em produção.

Conteúdo térmico - O conteúdo térmico de metal fundido a uma dada temperatura é constituído pela soma do calor necessário para aquecê-lo à sua temperatura de fusão, mais o calor latente de fusão e mais o calor necessário para o superaquecimento. Estes

foram determinados experimentalmente para alguns metais e podem ser encontrados em manuais. Usam-se tais dados para os cálculos das necessidades térmicas nos fornos de fusão e para a resolução de problemas de transferência de calor nos resfriamento de peças fundidas, mas, em geral, só se dispõe de dados altamente precisos para metais puros ou para umas poucas ligas; para outras, usam-se valores aproximados. O calor de solução (positivo ou negativo) pode, dentro de limites geralmente estreitos, alterar a temperatura de um banho durante a elaboração da liga. Em certos processos de refino, uma grande parcela da variação de temperatura pode advir da oxidação de impurezas, acompanhada da geração de substâncias quantidade de calor e este fato é essencial em alguns processos, como os de fabricação de aço em conversores a ar ou oxigênio.

Os princípios metalúrgicos brevemente resumidos nos parágrafos precedentes indicam que um conhecimento da termodinâmica é essencial para o entendimento completo dos problemas encontrados na fusão de metais. Pode-se calcular, com aproximação, as variações de composição, assumindo um comportamento ideal para o sistema, mas um tratamento quantitativo de sistemas não ideais só poderá ser efetuado se o grau de afastamento em relação à idealidade tiver sido estabelecido experimentalmente. Antes de considerar a aplicação desses princípios gerais aos problemas práticos associados às variações que ocorrem num metal durante a fusão é necessário examinar certas características essenciais de engenharia e produção ligadas aos processos de fusão. (Kondic, 1973)

2.1.6 FUNDIÇÃO DE LIGAS DE COBRE

Cobre é misturado com outros elementos, porque o cobre puro é extremamente difícil de moldar, bem como sendo propensos para fendas superficiais, os problemas de porosidade, e para a formação de cavidades internas. As características de fundição de cobre podem ser melhoradas através da adição de pequenas quantidades de elementos, incluindo o berílio, silício, níquel, estanho, zinco, cromo e prata. Cobre ligados, por exemplo, constitui de propriedades de resistência melhores sobre aqueles de cobre de elevada pureza, enquanto que a manutenção de um nível mínimo de 85% da condutividade é amplamente utilizada para condutores elétricos fundidos.

Na Fundição do cobre e suas ligas, a menor temperatura de vazamento necessária para se adequar ao tamanho e forma do metal sólido deve ser adotada para favorecer um

tamanho de grão pequeno quanto possível, bem como para criar um mínimo de turbulência do metal durante o vazamento.

As ligas de cobre em fabricadas por modelos perdidos (cast form) são especificados quando fatores como resistência à tração e à compressão, qualidade do desgaste quando submetidos a contato metal-metal, usinabilidade, condutividade térmica e elétrica, aparência e resistência à corrosão são considerações para maximizar o desempenho do produto. Tal é o caso quando se utiliza ligas de cobre fundido em aplicações tais como rolamentos, buchas, engrenagens, acessórios, corpos de válvulas e componentes diversos para a indústria química. (Brooks, Casting, 1982)

2.1.7 TIPOS DE LIGAS DE COBRE

As ligas de cobre são despejadas em vários tipos de moldes, como areia, conchas, cera perdida, molde permanente, areia química, centrífuga, e em matrizes.

A família de fundição de ligas à base de cobre pode ser subdividida em três grupos de acordo com a solidificação (faixa de congelamento). Ao contrário de metais puros, ligas solidificam ao longo de um intervalo de temperaturas. A solidificação começa quando a temperatura cai abaixo da liquidus, que termina quando a temperatura atinge a solidus. O liquidus é a temperatura à qual o metal começa a congelar, e a solidus é a temperatura à qual o metal é completamente sólido.

Os três grupos são os seguintes:

Ligas de Grupo I - são as ligas que possuem um intervalo estreito de solidificação, isto é, uma gama de 50 ° C (90 ° F) entre os liquidus e solidus.

Ligas do grupo II - são aqueles que têm um intervalo de solidificação intermediário, isto é, uma gama de congelamento a 50 até 110 ° C (90 a 200 ° F) entre os liquidus e solidus.

Ligas do Grupo III - possuem um vasto intervalo de solidificação. Estas ligas possuem uma gama de congelamento de bem mais de 110 ° C (200 ° F), até um máximo de 170 ° C (300 ° F).

A preocupação é sentida sobre as faixas de congelamento dadas. De fato, a faixa de congelamento de cupro-níquel é provavelmente inferior a 50 ° C (90 ° F), o que iria

colocar esta liga no grupo I, em vez de no grupo II. Poderia ser melhor simplesmente ter três grupos-curto, médio e longo prazo - sem especificar faixas de congelamento exatas. (Brooks, Casting, 1982)

2.1.8 PRÁTICA DE FUSÃO

A fusão de ligas à base de Cu com memória de forma é semelhante àquela de bronze-alumínio, que estão dentro das ligas do grupo I. Devido à presença de níquel, aumenta a solubilidade de hidrogênio, fluxo de proteção sobre a massa fundida, utilizando nitrogênio ou gás inerte, é necessário durante o vazamento para evitar a absorção de hidrogênio e a oxidação do alumínio. (Brooks, Casting, 1982)e(Brooks, 1982)

2.1.9 BRONZE-ALUMÍNIO (CU-AL)

Estas ligas devem ser fundidas cuidadosamente sob uma atmosfera oxidante e aquecido até a temperatura do forno adequado. Se necessário, pode ser agitada com elemento degaseificante (degasifiers) no fundido quando o forno está sendo batido. Vazamento em um canal de alimentação antes de tocar e examinar o metal após a solidificação é possível dizer se encolheu ou exalava gás. Se a amostra lingotada transbordou do canal de alimentação durante a solidificação, a degaseificação é necessária. Degasifiers removem hidrogênio e oxigênio. Também estão disponíveis os fluxos que convertem o banho de fundido. Estes são em forma de pó e são geralmente fluoretos. Eles auxiliam na eliminação de óxidos, o que normalmente se formam na parte superior da massa fundida durante a fusão e sobreaquecimento. (Brooks, Casting, 1982)

2.1.10 FORNOS A COMBUSTÍVEL

Ligas à base de cobre são derretidas em fornos de cadinho a gás ou a petróleo de chamas aberta (open-flame furnaces.). Fornos de cadinho, ou basculantes estacionário, incorporam uma tampa removível ou tampa para a remoção do cadinho, o que é transportado para a área de vazamento onde os moldes são despejados. O conteúdo do forno de inclinação é despejado para uma colher, que é então utilizado para vazarmos moldes (Fig. 3).

Estes fornos de fusão funcionam através da queima de óleo ou gás, com ar suficiente para se conseguir uma combustão completa. O calor proveniente do queimador aquece o cadinho por condução e convecção, a carga funde e, em seguida, é superaquecido a uma

temperatura particular à qual o cadinho é removido ou o forno é inclinado para verter em uma concha. Enquanto o metal fundido está no cadinho, ou colher de fundição, que é retirada, e transferida para a zona de vazamento, onde são despejados nos moldes.

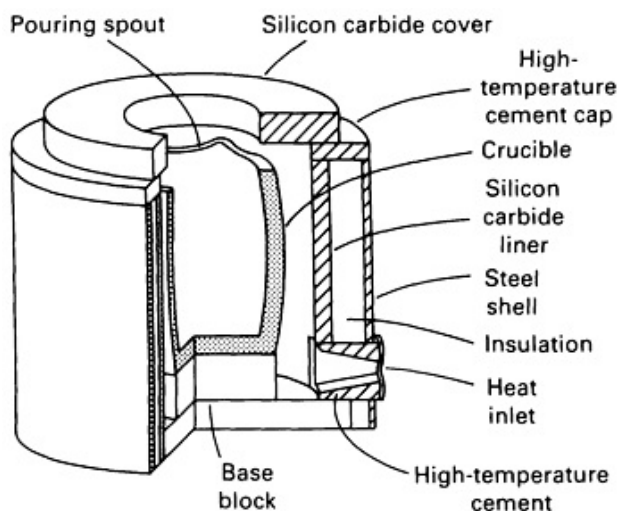


FIGURA 3 - UM TÍPICO TIPO DE FORNO DE CADINHO A GÁS COM ELEVAÇÃO, PARTICULARMENTE BEM ADAPTADO PARA FUSÃO DE FUNDIÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE LIGAS DE COBRE (GERALMENTE MENOS DE 140 KG, OU 300 LB).

O outro tipo de forno a gás é o forno de chama aberta, que é normalmente um grande forno do tipo rotativo, com um invólucro de aço forrado de refratário contendo um queimador em uma extremidade e um tubo na outra. O forno é lentamente girado em torno do eixo horizontal, e o movimento rotativo ajuda a aquecer e derreter a carga do forno. A fusão é realizada tanto por ação direta da chama sobre o metal e por transferência de calor a partir do revestimento quente como uma concha. Estes fornos geralmente inclinam de modo que eles podem ser carregados e vazados a partir da abertura de combustão. No presente momento, estes fornos não são usados com frequência por causa da exigência de instalar um reservatório para captar toda a escória de aciaria emitida durante a fusão e superaquecimento. Enquanto estes fornos são capazes de derreter grandes quantidades de metal rapidamente, existe uma necessidade da habilidade do operador para controlar a atmosfera no interior do forno de fusão. Além disso, as paredes tornam-se refratários impregnados com o metal de fusão,

causando um problema de contaminação quando se muda de uma família de liga para outra. (Brooks, Casting, 1982)

2.1.11 VAZAMENTO E REDES DE CANAIS DE ALIMENTAÇÃO

A principal função de um sistema de propagação é o de proporcionar metal limpo da panela para dentro da cavidade do molde, sem afetar negativamente a qualidade do metal. Considerações secundárias é a facilidade de moldagem, a remoção dos canais, e elevado rendimento de fundição. No entanto, estes fatores não deve ditar o projeto que contribui para a produção de peças fundidas de qualidade inaceitável. (Brooks, Casting, 1982)

2.2 PRINCÍPIOS DE TRATAMENTO TÉRMICO DE METAIS NÃO FERROSOS

Os princípios que regem o tratamento térmico de metais e ligas metálicas são aplicáveis, naturalmente, para ambas as ligas ferrosas e não ferrosas. No entanto, na prática, há diferenças suficientes para torná-lo conveniente para enfatizar como tópicos separados as peculiaridades das ligas de cada classe em sua resposta ao tratamento térmico. Por exemplo, nas ligas não ferrosas, transformações eutetóide, as quais desempenham um papel proeminente em aços, são raramente encontrados, de modo que os princípios associados com os diagramas de tempo-temperatura-transformação, e com a formação de martensítica não são enfatizados. Por outro lado, os princípios associados à homogeneização das estruturas químicas fundidas são aplicáveis a muitas ligas de ambas as classes.

Análise dos tratamentos térmicos usado para as ligas não ferrosas revelam uma ampla variedade de processos empregados. No entanto, porque o processo de difusão subjaz quase todos os tratamentos térmicos, os conceitos de difusão estão resumidos. Em seguida, o objeto de homogeneização de recozimento é revista, porque é um tratamento térmico importante para estruturas de fundidos. O processo de precipitação, e o endurecimento que a acompanha, é descrita a seguir, porque estes fenômenos são especialmente importantes em ligas à base de alumínio (e também em algumas ligas de magnésio, de cobre e de base níquel). Em seguida, para ilustrar a formação de estruturas em que duas fases estão presentes em quantidades comparáveis (por exemplo, ligas à

base de titânio, alguns bronzes de cobre, e assim por diante). (Brooks, Heat Treating, 1982)

2.2.1 DIFUSÃO EM METAIS E LIGAS

No tratamento térmico de metais e ligas, a taxa de mudanças estruturais é geralmente controlada pela velocidade à qual os átomos na posição de mudança da estrutura. Assim, quando trabalhado a frio o cobre é recozido e suaviza, ou de uma liga à base de alumínio é envelhecido, estamos interessados em saber como os átomos se movem em relação ao outro, de modo a trazer as mudanças observadas nas propriedades. O movimento dos átomos envolvidos aqui é chamado de difusão, e é este processo de difusão que é analisada nesta secção. (Brooks, Heat Treating, 1982)

2.2.2 DIFUSÃO EM METAIS PUROS (SELF-DIFFUSION)

Os átomos em uma estrutura em temperaturas finitas não são estáticos, mas está vibrando em três dimensões em volta da posição atômica normal, geralmente o local da estrutura. Assim, a consideração é saber se esse átomo, por algum mecanismo, pode trocar de posição com o outro e, assim, mover-se através do reticulado cristalino. Tal movimento dos átomos de um metal puro é denominado de autodifusão, e é geralmente detectada por experiências em que uma fina camada de um átomo radioativo é colocada sobre a superfície (por exemplo, por revestimento), do mesmo metal que não está radioativo e, em seguida, a amostra é sujeita a um tratamento de recozimento à temperatura suficiente e durante um tempo suficiente para permitir a difusão. Porque a diferença entre os átomos radioativos e não radioativo está na estrutura nuclear, e não nos elétrons de valência, que estão relacionados com a ligação, é assumido que os átomos radioativos movem-se através do reticulado pelo mesmo mecanismo e na mesma taxa como o fazem os átomos não radioativos. Assim, o movimento dos átomos radioativos, o que pode ser seguido por um detector de radioatividade adequado, reflete o tipo de movimento dos átomos do metal submetido.

Esta experiência está esquematicamente ilustrada na Fig. 1. A camada é descrita como radioativos apenas dois átomos de espessura, enquanto que realmente será muito mais espessa (por exemplo, um mm). A sequência de tempo de 0 a t_3 mostra quantidades crescentes de átomos radioativos (círculos fechados), que se deslocam para o reticulado dos átomos não radioativos (círculos abertos), e, simultaneamente, os nós de rede

cristalina dos átomos radioativos são ocupados pelos átomos não radioativos. A quantidade de radioatividade é medida como uma função da profundidade na amostra a partir da superfície, dando os perfis apresentados na parte inferior da figura. (Note-se que a Fig. 1 não mostra a intensidade na camada radioativa, irá diminuir com o tempo, devido a decaimento radioativo. Este decaimento também altera as curvas de intensidade de profundidade, mas esta correção não é mostrada nas curvas esquemática na FIG. 4)(Brooks, Heat Treating, 1982).

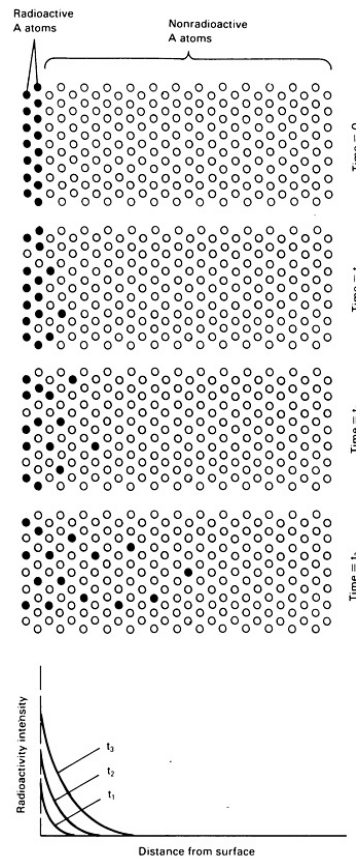


FIGURA 4 - UM DIAGRAMA ESQUEMÁTICO, MOSTRANDO AUTODIFUSÃO NUM METAL PURO (ÁTOMOS RADIOATIVOS REPRESENTADOS POR CÍRCULOS A CHEIO).

Vacâncias. O movimento de átomos na rede, conforme ilustrado na FIG. 4, pode ser ocorrer por diversos mecanismos. Por exemplo, em qualquer instante de tempo, é possível que a aproximação de dois átomos vizinhos vibrasse em direções de modo que é deixado espaço em torno dos dois átomos, permitindo a troca de posições simultaneamente. Tal evento está representado na FIG. 5 (a). É claro que os dois átomos que trocam de posições deve mover-se, em certa medida, os átomos adjacentes, a fim de

passar o outro durante o processo de troca. Também pode ser possível para os quatro átomos vibrar em algum instante de modo que eles se movem cooperativamente em anel, permitindo que todos os quatro movimentem, simultaneamente, para novas posições vizinhas, como representado na FIG. 5 (b).

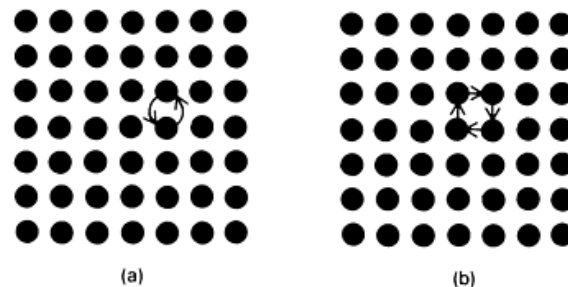


FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE DOIS POSSÍVEIS MECANISMOS DE DIFUSÃO. (A) DOIS ÁTOMOS SE MOVEM AO MESMO TEMPO PARA A TROCA DE POSIÇÕES. (B) QUATRO ÁTOMOS SE MOVEM COOPERATIVAMENTE PARA RODAR SIMULTANEAMENTE PARA SE DESLOCAR PARA NOVAS POSIÇÕES.

Apesar destes mecanismos, tais como aqueles sugeridos, provavelmente ocorra em apenas algumas ligas metálicas, na maior parte dos metais e ligas a difusão ocorre por movimento de vacâncias. Uma posição desocupada de um átomo na estrutura cristalina (geralmente uma rede local) é uma vacância. A presença de vacâncias em uma estrutura em equilíbrio é uma consequência de um equilíbrio entre a energia necessária para formar a vacâncias ΔH e os ΔS entropia criados por sua presença. Assim, existe uma concentração de equilíbrio que minimiza a variação de energia livre ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

Se existe vacância em uma estrutura, então isso requer muito menos energia para um átomo mudar de posição do que nos mecanismos representados na FIG. 5. Um átomo movimenta-se por vacância com muito menos energia. Tal movimento é mostrado na FIG. 6. É de notar que a difusão ocorre por movimento aleatório, em vez de as vacâncias se movimentarem ao longo da estrutura. (Brooks, Heat Treating, 1982)

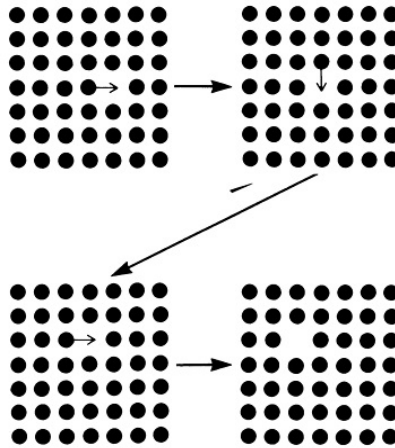


FIGURA6 -REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DIFUSÃO PELO MOVIMENTO DE VACÂNCIAS. A VAGA PASSA PARA AS NOVAS POSIÇÕES COM O TEMPO, COMO MOSTRADO PELAS SETAS PEQUENAS. AS GRANDES SETAS MOSTRAM AS MUDANÇAS COM O TEMPO.

2.2.3 DIFUSÃO EM LIGAS (DIFUSÃO QUÍMICA)

Quando dois metais (ou ligas) são colocados em contato, átomos começarão a migrar através da interface de contato. Tal difusão de espécies ao é chamada difusão química, e é ilustrada esquematicamente na FIG. 7. (Para o processo ocorrer, como mostrado na Fig. 7, os metais tem que ser solúvel em si, caso contrário, quando uma quantidade suficiente de um metal difuso para o outro obter uma concentração correspondente ao limite de solubilidade, a precipitação de uma segunda fase ocorre.) A difusão química representada na FIG. 7, na verdade, ocorre pela difusão por vacância.

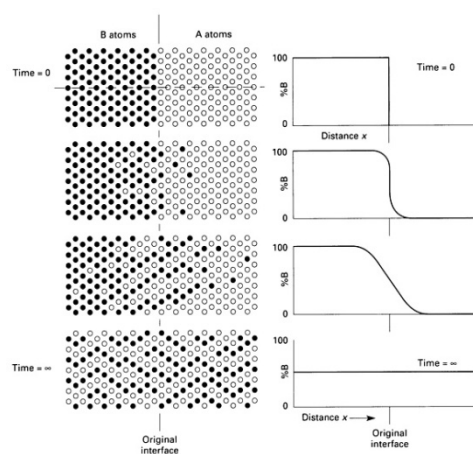


FIGURA 7 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DIFUSÃO QUÍMICA ENVOLVENDO DOIS METAIS DIFERENTES. O PAR DE DIFUSÕES É CONSTITUÍDO POR B PURO (CÍRCULOS SÓLIDOS) E DE A PURO (CÍRCULOS ABERTOS). MEDIDA QUE O TEMPO AVANÇA, A MISTURA DOS DOIS LADOS OCORRE. NO TEMPO INFINITO, A MISTURA COMPLETA FOI ALCANÇADA, COM A COMPOSIÇÃO QUÍMICA PODE SER IDÊNTICA EM AMBOS OS LADOS.

Leis da difusão de Fick. A relação matemática que liga a concentração das espécies de difusão com a distância é a lei de Fick, a equação que se ajusta bem fenomenológico a maioria dos dados de difusão. A primeira lei de Fick, o fluxo de difusão, J (em difusão unidimensional), é dada por:

$$J = -D(dC/dx) \quad (1)$$

em que C é a concentração e x é a distância. D é uma constante para uma dada temperatura, mas pode ser dependente da concentração, que é chamado a difusividade ou o coeficiente de difusão. A figura 5 ilustra a relação entre estes termos e o perfil de concentração química associada com a difusão, tal como ilustrado na FIG. 7. A Figura 6 mostra dados típicos obtidos por maquinagem a partir de camadas finas de um par de difusões e para a análise de cada montante dos metais presentes. O fluxo de difusão (se a concentração é colocada em unidades adequadas) é definido como o número de átomos de difusão da espécie que passam através de um plano por unidade de área, que é normal à direção da difusão, por unidade de tempo.

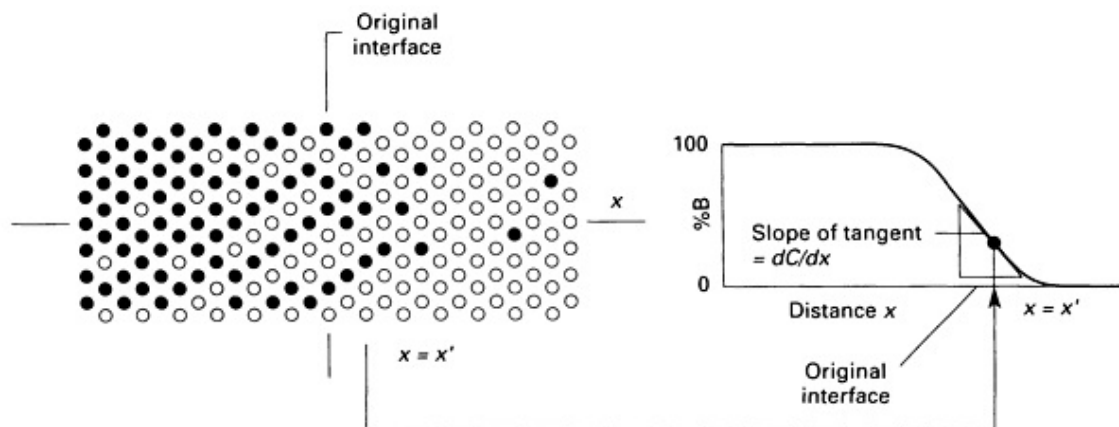


FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO DO SIGNIFICADO DOS TERMOS NA PRIMEIRA LEI DE FICK DA DIFUSÃO. FLUXO DE ÁTOMOS ATRAVÉS DO PLANO EM $x = x'$ É O NÚMERO DE ÁTOMOS QUE ATRAVESSAM UM PLANO DE UM CENTÍMETRO QUADRADO POR UNIDADE DE TEMPO (S) E É PROPORCIONAL AO GRADIENTE DE dC / dx EM QUE A POSIÇÃO ($x = x'$): $J = - D (dC / dx)$. A CONSTANTE DE PROPORCIONALIDADE É A DIFUSIVIDADE OU COEFICIENTE DE DIFUSÃO. O SINAL NEGATIVO É

NECESSÁRIO PARA TORNAR O FLUXO POSITIVO DE SER FISICAMENTE REALISTA, COMO O GRADIENTE DC / DX É NEGATIVO.

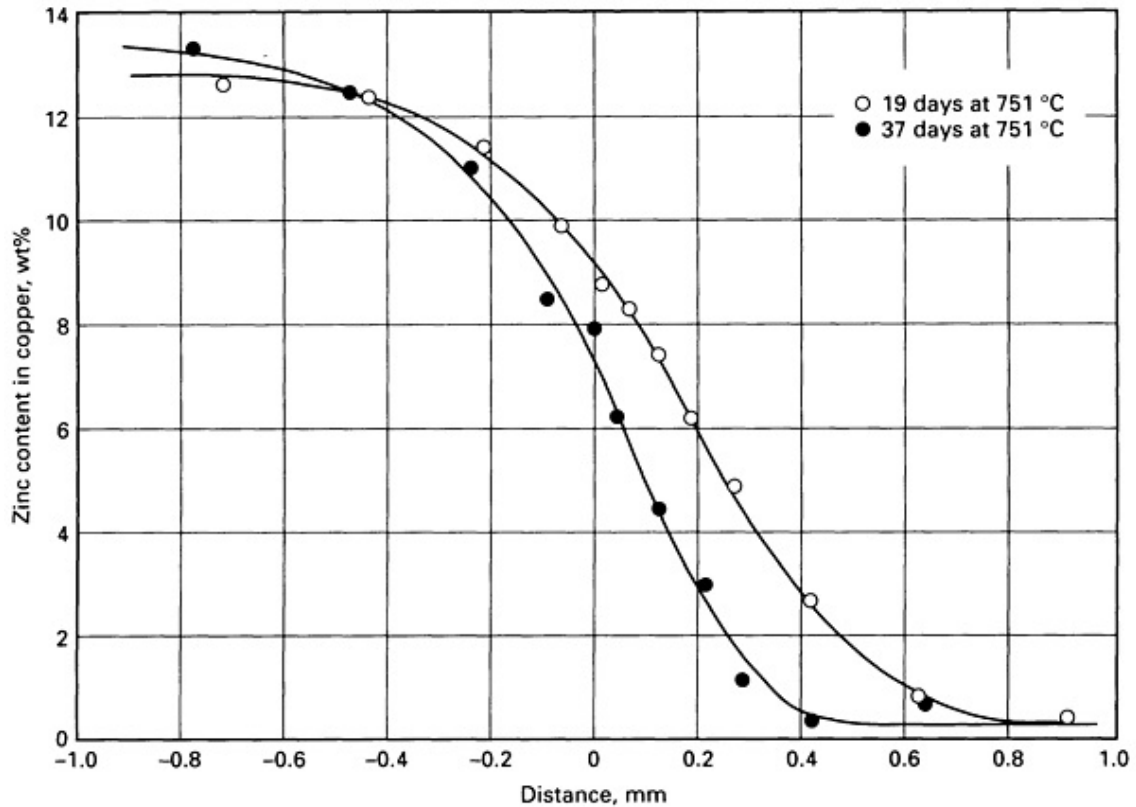


FIGURA 9 - OS DADOS DE PERFIL DE CONCENTRAÇÃO TÍPICA DE METAIS OBTIDOS A PARTIR DE UM PAR DE DIFUSÕES, QUE NESTE CASO FOI DE COBRE-ZINCO. CADA PONTO REPRESENTA A ANÁLISE QUÍMICA DE UMA CAMADA FINA USINADA A PARTIR DA AMOSTRA.

O efeito do tempo, t , para o fluxo é incorporado na segunda lei de Fick (mais uma vez, para uma difusão unidimensional):

$$\frac{C - C_A}{C_B - C_A} = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right)$$

Se o par de difusão é constituída por dois metais puros A e B que são completamente solúveis um no outro, a solução para esta equação é a seguinte:

$$C = \frac{1}{2} (C_A + C_B) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) + C_A$$

onde f é a função de erro de Gauss e C_A é a concentração de A a distância x é a interface original. (Expressões semelhantes são obtidos para diferentes condições de partida -. Por exemplo, uma liga acoplada contra um metal puro, e assim por diante. Para extrair D , então, para um tempo de difusão dado t a uma dada distância x , o valor

de CA é obtido (por exemplo, lido a partir da Fig. 9). Isto permite que um valor de $\frac{\phi}{2\sqrt{t}}$, para ser obtida. Em seguida, tabelas de funções de erro são utilizadas para determinar o argumento de $\frac{\phi}{2\sqrt{t}}$ - isto é, para determinar um valor para $\frac{\phi}{2\sqrt{t}}$. Então D é obtido.

Tal procedimento deverá produzir o mesmo valor de D não importa o valor de x escolhido. No entanto, descobriu-se que D irá geralmente variar, o que significa que ele é uma função da composição. Neste caso, a equação a usar é a seguinte:

$$\frac{\phi}{2\sqrt{t}} = - \left(\frac{\phi}{2\sqrt{t}} \right)$$

A solução é mais complicada, mas permite a determinar o coeficiente de difusão como uma função da composição.

Uma relação prática importante evolui a partir da solução com a segunda lei de Fick - isto é, que a relação de distância-tempo para uma dada concentração C é \cong . Isto significa, por exemplo, que durante um tratamento de homogeneização concebido para eliminar os efeitos de segregação dendrítica (perfuração), o tempo é proporcional a x^2 em que x é aproximadamente o espaçamento dendríticos. Esta expressão é uma aproximação conservadora, e soluções mais exatas estão disponíveis no texto por Shewmon.(Shewmon, 1989)

Dependência da temperatura da taxa de difusão - A dependência da velocidade de difusão da temperatura encontra-se a ser exponencial, o que não é surpreendente, porque muitas reações obedecem tal dependência. Assim, D é dado por:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{B}{T} \right)$$

onde D_0 e B são constantes e T é a temperatura absoluta. Tratamentos teóricos mostram que esta deve ser escrita como:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

onde R é a constante dos gases ideais e Q é a energia de ativação para o processo de difusão. Q reflete a energia necessária para mover um átomo sobre uma barreira a partir de uma rede local para outro, a barreira está associado com o requisito de que o átomo deve vibrar com uma amplitude suficiente para quebrar as ligações vizinhas mais próximas a fim de se deslocar para os novos locais.(Brooks, Heat Treating, 1982)

Os coeficientes de difusão intrínseca. Se a interface original do par de difusões é identificável, em seguida, as experiências mostram que o local onde a metade das espécies de difusão terá movido de um lado para o outro, não coincida com a interface original. Isto é por vezes referido como o efeito Kirkendall, e é tomada como uma forte evidência experimental do mecanismo vaga de difusão em metais. Darken mostrou que a relação entre o coeficiente de difusão medido (como descrito acima) e as difusividades de difusão intrínseca das espécies atômicas individuais (por um sistema binário de átomos de A e B) é:

$$= \quad +$$

Aqui C_A e C_B são as frações molares de A e B, respectivamente, e D_A e D_B são as difusividades intrínsecas de A e B, respectivamente. D_A e D_B é dependente da concentração. (Brooks, Heat Treating, 1982)

Difusão intersticial. Se o átomo de soluto é suficientemente pequeno, ele localizará no interstício entre os átomos de solventes maiores, formando uma solução sólida intersticial. A difusão de átomos intersticiais ocorre, não por um mecanismo de vaga, mas por átomos que saltam de um local intersticial para o outro. (Ainda se aplicam as leis de Fick.) Como os átomos de soluto intersticial aumenta de tamanho, os aumentos da energia de ativação, mostra que se torna mais difícil para o átomo do soluto se mover entre os átomos de solvente a um local intersticial vizinho. Em geral, a energia de ativação para a difusão intersticial é menor do que para a difusão de substituição. (Brooks, Heat Treating, 1982)

Difusão no contorno do Grão. Estudos experimentais têm demonstrado que a difusão ao longo das fronteiras de grão, ao longo do núcleo e dos deslocamentos em superfícies livres é consideravelmente mais rápida do que a difusão através do interior de um cristal. De particular interesse aqui é a difusão no contorno do grão, o que influencia a fase de precipitação e mudanças no contorno. Estudos mostram que para a autodifusão em prata, a difusividade no contorno do grão é de várias ordens de magnitude maior do que a difusão em massa. Além disso, como a temperatura diminui, a difusão em massa torna-se mais lento e a difusão no contorno do grão torna-se mais importante. (Brooks, Heat Treating, 1982)

2.3 HOMOGENEIZAÇÕES DE FUNDIDOS

Uma dos mais importantes tratamentos térmicos comerciais é a homogeneização de peças fundidas. Tal tratamento é usado antes do processamento mecânico do lingote fundido, e muitas vezes é usado até mesmo quando um objeto é lançado, essencialmente, a forma final. As temperaturas e os tempos utilizados dependem da taxa de difusão e a estrutura de partida (o último dita os gradientes de concentração e do caminho de difusão). Para compreender como esta entra na situação, é importante saber como ocorre a solidificação nas ligas, e especialmente como a segregação química desenvolve durante a solidificação. (Brooks, Heat Treating, 1982)

Formação de dendritas. Nos metais e ligas metálicas, os cristais que se formam no líquido durante a solidificação possuem geralmente uma configuração que consiste de um ramo principal com diversos apêndices. Um cristal de tal morfologia é chamado um dendrítico ("Fern-like"), e a sua formação está representada esquematicamente na Fig. 10. Durante o congelamento, muitos cristais formam, geralmente nas paredes laterais do molde frio, mas também no centro da peça de fundição. Como esses cristais dendríticos

crescer, eles eventualmente se tornam grande o suficiente para que ocorra choque. Em seguida, o restante do líquido solidifica, com um limite formado entre os grãos orientados de forma diferente. O padrão dendrítico inicial pode não ser evidente pela observação de apenas a geometria dos grãos que se resumem nos limites dos grãos.

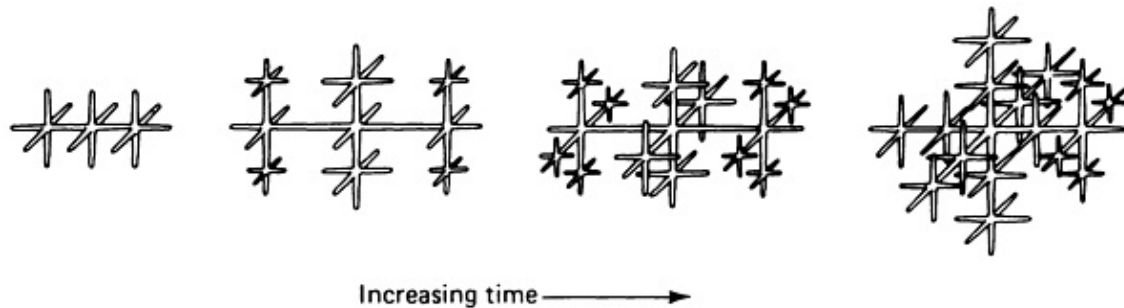


FIGURA 10 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM CRISTAL DENDRÍTICO FORMADO EM UM LÍQUIDO. (Hurd, 1968)

Segregação dendrítica. Na maioria das ligas solidificadas, a segregação química intrinsecamente acompanha a formação da dendrita. Para ver como este se desenvolve, considere uma liga hipotética cujo diagrama de fase é mostrada na FIG. 11. Por arrefecimento lento de uma liga líquida contendo 30 % de B, a cristalização começa em temperatura T_0 . A composição química deste cristal será de 10% B. Como continua arrefecimento, o cristal pode crescer de tamanho (como uma dendrita). O diagrama de fases que mostra a composição de equilíbrio do cristal deve seguir a linha de solidificação (linha ABC na Fig. 21.). Assim, o cristal muda continuamente a sua composição química, aproximando-se de 30 % de B, com a conclusão da temperatura até a conclusão da solidificação, T_2 . Em T_2 , o metal é constituído de cristais contendo cada um uniformemente 30 % de B. Note-se que o centro de cada cristal corresponde ao núcleo original, que tinha apenas 10 % de B, quando iniciou a solidificação. Assim, com o arrefecimento, as dendritas aumentam de tamanho, a partir de cada camada congelada sobre o cristal de alguns átomos de B devem se mover ao longo do cristal, incluindo alguns com o centro, para manter a composição química uniforme no valor dado pela solidificação em qualquer temperatura.

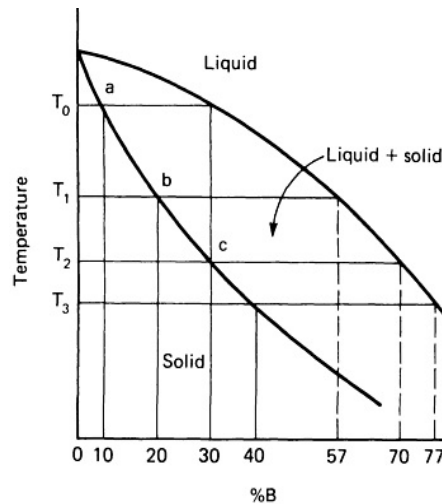


FIGURA 11 - DIAGRAMA DE FASES HIPOTÉTICO DE SISTEMA AB, MOSTRANDO A COMPOSIÇÃO DO SÓLIDO COMO UMA LIGA DE 30% DE B

É evidente que tais movimentos atômicos exigem tempo finito, e a questão de saber o que, naturalmente, como os desvios de equilíbrio vão ocorrer se a liga é arrefecida rapidamente a partir do líquido. Uma imagem simplificada do que ocorre é o seguinte. Por arrefecimento rápido, os primeiros cristais que se formam possui uma composição de 10% de B. Como estes crescem, a interface entre o líquido e os cristais sólidos mantém a composição química indicada no diagrama de fases. Assim, quando o cristal cresce à medida que a temperatura diminui de T_0 a T_1 , o exterior do cristal irá ter uma composição de 20% de B. No entanto, devido ao arrefecimento rápido, o centro do cristal irá ainda ser de 10% de B. Entre o centro e o lado de fora, a composição varia suavemente entre 10 e 20% de B. O rápido arrefecimento não tem permitido tempo suficiente para que ocorra a difusão significativa neste gradiente de composição. Por arrefecimento lento, a solidificação seria completa quando a temperatura chegou a T_2 . No entanto, a esta temperatura, a parte externa do cristal tem uma composição de 30% de B, mas o único centro de 10% de B. Deste modo, a composição média do cristal é, entre 10 e 30% de B. A solidificação não pode ser completa até que atinja a média da composição de 30% de B (porque esta é a composição da liga), e, portanto ocorre sobarrefecimento. Camadas continuam a acrescentam as dendritas, até que os braços laterais colidam e, finalmente, todas as dendritas se interpenetram, e a solidificação está completa. No exemplo aqui utilizado, a última camada de congelamento, quando os braços laterais fazem contato, contém 40% de B (Fig. 11).

A estrutura solidificada consiste de dendritas em que as regiões centrais do ramo principal dos braços laterais contêm cerca de 10% B, e as regiões onde os braços laterais se encontraram no fim da solidificação contêm cerca de 40% B. Se for utilizado um produto corrosivo para os quais a taxa de ataque no metal é sensível a esta diferença de composição, em seguida, determinadas regiões serão dissolvidos ou atacados mais facilmente do que outros. A superfície será então constituída por regiões de baixa e alta, que refletem a luz de forma diferente, fazendo com que o contraste o aspecto da microestrutura. Um exemplo é mostrado na FIG. 12 para uma liga de Ni-Cu, contendo 30% de Cu. Note-se que a baixa ampliação da gravura desigual revelou a estrutura dendrítica dos cristais.

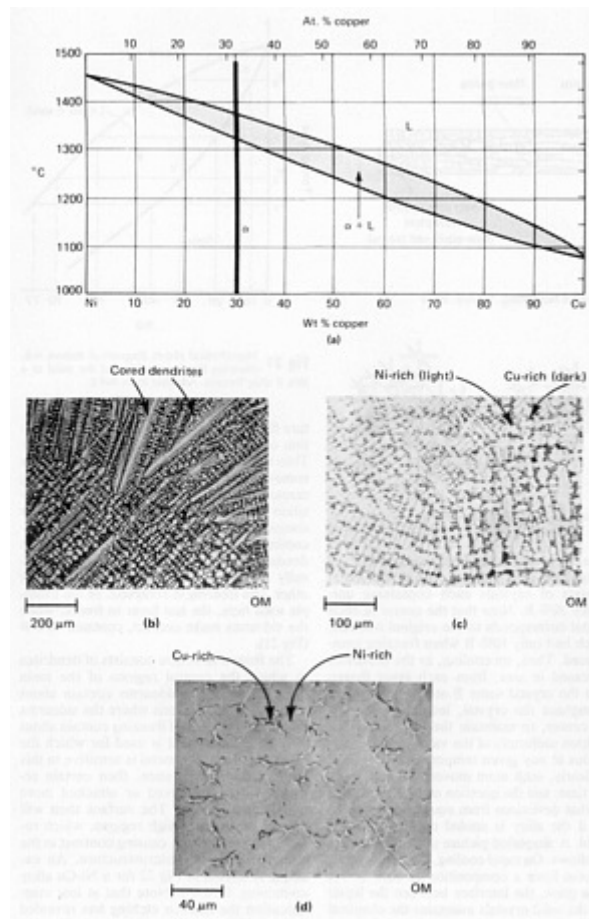


FIGURA 12 - O DIAGRAMA DE NI-CU FASE E A MICROESTRUTURA DE UMA LIGA DE NI-30CU QUE FOI ARREFECIDA RAPIDAMENTE A PARTIR DO LÍQUIDO, O DESENVOLVIMENTO DE UMA ESTRUTURA TUBULAR DE NÃO EQUILÍBIO. (A) DIAGRAMA DE FASES NI-CU. (B), (C), (D) A MICROESTRUTURA COM AMPLIAÇÕES CADA VEZ MAIS ELEVADAS. NOTE-SE QUE AS CÉLULAS DENDRÍTICAS SÃO DE APROXIMADAMENTE 40 μm DE DIÂMETRO (D).

Isso quimicamente segregada, a estrutura dendrítica é referida como o núcleo, e o processo da sua formação são chamados de descaroçamento.

Recozimento de homogeneização química. Os gradientes químicos numa estrutura dendrítica tubular pode ser reduzido para um nível aceitável por recozimento a uma temperatura suficientemente elevada durante um tempo suficiente. A taxa de difusão é dada por uma solução adequada para a lei de Fick. Como uma aproximação conservadora, o tempo necessário é $\cong \frac{x^2}{D}$, onde x é a distância entre as regiões de baixa e de alta concentração na zona dendrítica, que é metade do tamanho da célula. Como um exemplo, na FIG. 12 (d) o tamanho da célula é de cerca de 40 μm , então $x = 20 \mu\text{m}$. Tomando $D = 2 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ a 1000 °C (1.273 K) para uma liga de Ni-30CU, então o tempo de homogeneização requerido é de cerca de 6 h. Em 1100 °C (1373 K), $D = 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, e o tempo requerido é de 1 h. Obviamente, altas temperaturas baixa consideravelmente o tempo necessário, mas outros fatores como a oxidação excessiva, deve ser considerada.

Se um lingote tubular, com uma estrutura fundida, tal como a mostrada na FIG. 12, é reduzido a sua espessura por laminação em 50%, em seguida, as células dendrítica que (em média) esta alongada na direção dos roletes, mas reduzido em espessura de 50% na direção através da espessura da chapa laminada. Assim, a distância x eficaz de difusão torna-se cerca de 10 μm (0,4 mil). Em seguida, a 1000 °C (1830 °F), o tempo de homogeneização de recozimento necessária torna-se cerca de 1 h, em vez de 6 h para a estrutura de solidificação. Em seguida, a 1000 °C (1830 °F), o tempo de homogeneização de recozimento necessária torna-se cerca de 1 h, em vez de 6 h para a estrutura de solidificação. Isto salienta a vantagem no processamento de acoplamento de um recozimento de homogeneização com deformação plástica para remover descaroçamento presente na estrutura de solidificação.

Em muitos lingotes de ligas, também ocorre solidificação grosseira e segregação, em que a composição química do lado de fora do lingote pode ser diferente do que ao longo da sua linha central, aqui o líquido solidifica-se por ultimo, há rejeição de elementos de soluto (muitas vezes impurezas) a partir da frente de avanço dos cristais solidificado, em que eles têm uma baixa solubilidade, resulta em uma região rica nesses elementos, perto do centro. Contudo, um cálculo semelhante ao de cima mostra que a distância de

difusão para este tipo de heterogeneidade química é demasiado grande para ser reduzida apreciavelmente por homogeneização de recozimento.

Em muitas ligas comerciais não ferrosas, a estrutura de solidificação não será apenas tubular no núcleo, mas também irá estar fora de equilíbrio, partículas de segunda fase. Em tais sistemas, por arrefecimento lento, em que a solidificação se completa em uma fase sólida única presente (como descrito acima). No entanto, o arrefecimento rápido em que ocorre nucleação, a composição líquida pode aumentar para o valor da eutética antes da solidificação ser completada. Em seguida, o líquido congela em uma estrutura sólida eutética. A microestrutura consiste então de uma matriz tubular dendrítica contendo pequenas regiões de múltiplas fases, sólida eutética. Estas regiões irão dissolver-se na solução de tratamento adequado de calor e, portanto, serão removidas juntamente com o descarçamento. (Brooks, Heat Treating, 1982)

2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

Na concepção de ligas resistente, uma abordagem é frequentemente feita para desenvolver uma liga em que a estrutura é constituída por partículas que impedem o movimento de deslocamento disperso numa matriz dúctil. Quanto melhor for a dispersão, para a mesma quantidade de partículas, mais forte é o material.

Esta dispersão pode ser obtida pela escolha de uma liga que, a uma temperatura elevada, uma única fase, mas que ao arrefecer irá precipitar outra fase na matriz. Um tratamento térmico é, então, desenvolvido para dar a distribuição desejada de precipitado na matriz. Se o endurecimento ocorre a partir desta estrutura, em seguida, o processo é chamado de endurecimento por precipitação ou endurecimento por envelhecimento. É de notar que nem todas as ligas em que tal dispersão desenvolvida irá endurecer.

O mecanismo de reforço por endurecimento por precipitação envolve a formação de aglomerados de átomos coerentes de soluto (isto é, os átomos de soluto foram coletadas em zonas, mas ainda tem a mesma estrutura cristalina que a fase de solvente). Isto faz com que uma grande quantidade de esforço devido à disparidade no tamanho entre os átomos de solvente e soluto. O aglomerado estabiliza luxações, porque deslocamentos tendem a reduzir a tensão, semelhante à redução em energia de deformação de um único átomo de soluto por uma perturbação. Quando deslocamentos são ancoradas ou presas

por aglomerados de soluto coerentes, a liga é consideravelmente reforçada e endurecido.

No entanto, se os precipitados são semicoerente (partilhando uma interface de deslocamento contendo, com a matriz), incoerente (partilhando uma interface desordenada, semelhante a um limite de grão de ângulo grande, com a matriz), ou são incapazes de reduzir o comportamento de deformação, porque eles são muito forte, uma luxação podem contornar as partículas apenas curvando-se em uma forma aproximadamente semicircular entre eles sob a ação de uma tensão de cisalhamento aplicada. Consequentemente, a presença das partículas precipitadas e, ainda mais importante, os campos de deformação na matriz em torno das partículas coerentes, fornece maior resistência ao obstruir e retardar o movimento dos deslocamentos. A característica que determina se uma fase de precipitado é coerente ou não coerente é a proximidade da correspondência ou do grau de discordâncias entre os espaçamentos atômicos na estrutura da matriz e nos precipitado. (Brooks, Heat Treating, 1982)

Solução de tratamento térmico. Um pré-requisito para o endurecimento por precipitação é a capacidade de aquecer a liga a uma gama de temperatura em que todo o soluto está dissolvido, de modo a que uma estrutura de fase única seja atingida. Isto é mostrado esquematicamente na FIG. 13 para uma liga de 10% de B, em um sistema hipotético AB. Aquecimento acima da temperatura $T_{2\text{solvus}}$ para esta liga, e segurando na faixa α por tempo suficiente, irá formar a α monofásica. Esta é a solução de tratamento de calor desejado. Esta estrutura é então mantida à temperatura ambiente por arrefecimento rápido (por exemplo, têmpera em água) a partir do intervalo α para impedir a formação de precipitado. A estrutura é supersaturada com respeito ao soluto e, portanto, é instável.

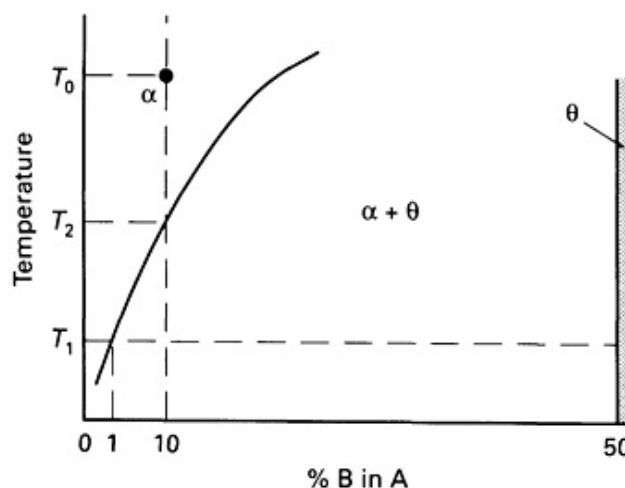


FIGURA 13 -DIAGRAMA DE FASES HIPOTÉTICO DE SISTEMA A-B. A DIMINUIÇÃO DA SOLUBILIDADE DE B EM A COM DIMINUIÇÃO DA TEMPERATURA PERMITE UMA LIGA CONTENDO 10% DE B PARA SER DE FASE ÚNICA A ALTA TEMPERATURA (ISTO É, ACIMA DE T_2), MAS DE DUAS FASES A BAIXA TEMPERATURA (T_1). (Brooks, Heat Treating, 1982)

O processo de precipitação. Após extinção da região de α (fig. 13), a precipitação é realizada por reaquecimento a liga abaixo da solvus (T_2 na Fig. 13). A uma temperatura adequada durante um tempo apropriado. Durante este tempo, em regiões localizadas (por exemplo, limites de grão), os precipitados nucleiam. Porque estes precipitados têm um teor maior do que o soluto da matriz, a matriz na região em torno deles é reduzida em conteúdo de solutos. Isto forma um gradiente de concentração de tal forma que os átomos de soluto difundam a partir da matriz para as partículas adjacentes, permitindo que os precipitados continuem a crescer. A taxa de crescimento é controlada por difusão e é dada por uma solução adequada para a lei de Fick. O processo de precipitação é representado esquematicamente na Fig. 24. Aqui, o precipitado contém 50% de B (ver Fig. 13.).

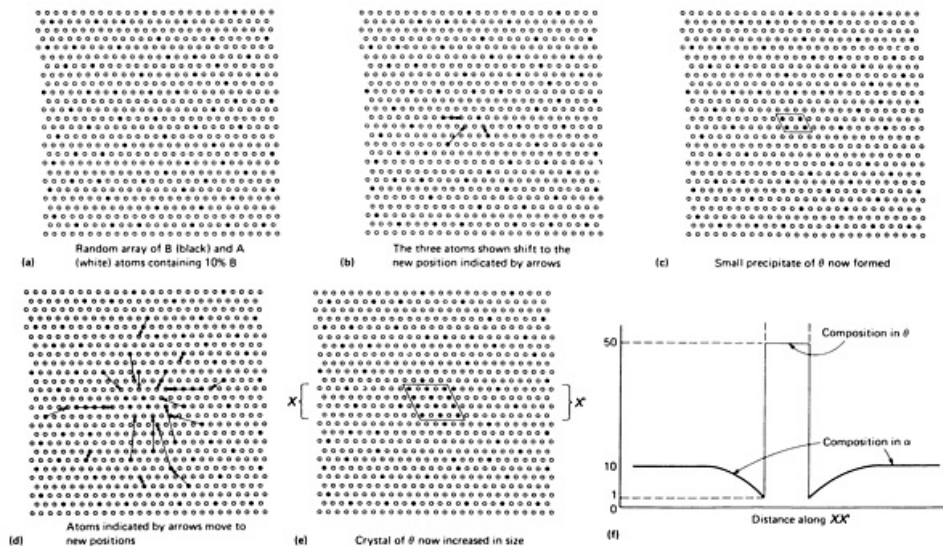


FIGURA 14 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DE UM PRECIPITADO NA MATRIZ SOBRESSATURADA. TEMPO ESTÁ A AUMENTAR A PARTIR DE (A) A (E), MAS EM (E), O EQUILÍBRIO NÃO É AINDA ATINGIDA. (F) POR MEIO DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO PRECIPITADO EM (E). (Brooks, Heat Treating, 1982)

A máxima quantidade de precipitado que se pode formar é dado pela quantidade de equilíbrio, o que pode ser calculado a partir de um balanço de massa (regra de alavanca). Uma vez que esta quantidade de precipitado em equilíbrio for alcançada, uma mudança dos precipitados é provocada pela tendência do sistema em reduzir o precipitado da área interfacial da matriz. Assim, com o tempo a uma dada temperatura de envelhecimento, os precipitados menores dissolvem-se, com o soluto difundindo através da matriz, contribuindo para o crescimento de partículas maiores. Isso resulta em uma microestrutura contendo maiores, mas em menor número, de partículas. Um efeito equivalente é obtido pela utilização de uma elevada temperatura de envelhecimento durante um determinado tempo. Estas alterações estão representadas esquematicamente nas fig. 15.

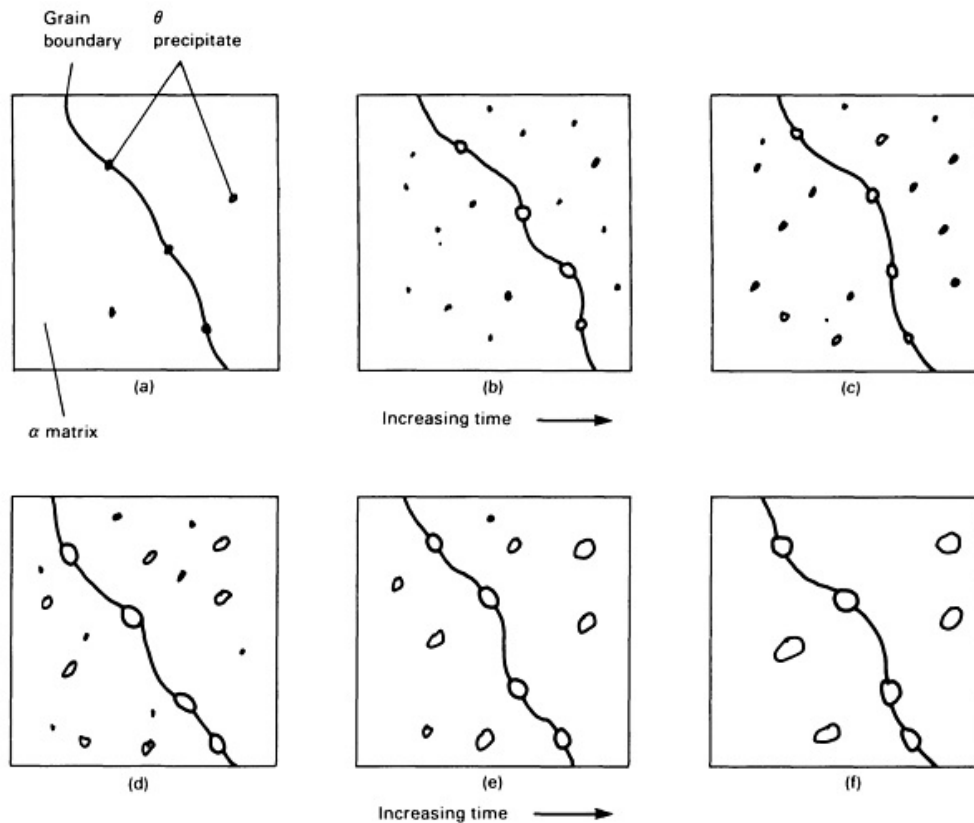


FIGURA 15 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DE θ PRECIPITADOS NA MATRIZ A (A E B) E SEU ENGROSSAMENTO (C A F) (Brooks, Heat Treating, 1982)

Controle de precipitação através de tratamento térmico. O tratamento térmico de precipitação para atingir as propriedades desejadas é determinado empiricamente. O aumento da temperatura de precipitação está geralmente associado a uma taxa mais baixa de nucleação e, portanto, uma distribuição mais grosseira de precipitado. Além disso, como a temperatura de precipitação usada aproxima do solvus, diminui a quantidade de precipitado (desaparecendo nas solvus).

Os efeitos microestruturais vão ser demonstrados por referência ao envelhecimento de uma liga de Al-5Cu. A Figura 16 mostra que esta liga tem de estar tratada por aquecimento em solução a temperaturas entre 530 ° C (solvus) e 560 ° C (solidificação). Se esta liga é temperada a partir de 545 ° C (após 1 semana) e, em seguida envelhecida durante 12 horas a 400 ° C, a estrutura obtida será aquela mostrada na FIG. 17 (a). Os precipitados são uniformemente distribuídos, e são possuem cerca de 1 μ m de tamanho. Se uma temperatura de envelhecimento a 300 ° C é utilizado (por 12 h), em seguida, a

estrutura na FIG. 17 (b) é obtida. Pode ser visto que esta temperatura de envelhecimento superior produziu uma distribuição um pouco mais grossa do que a de θ a 300 ° C.

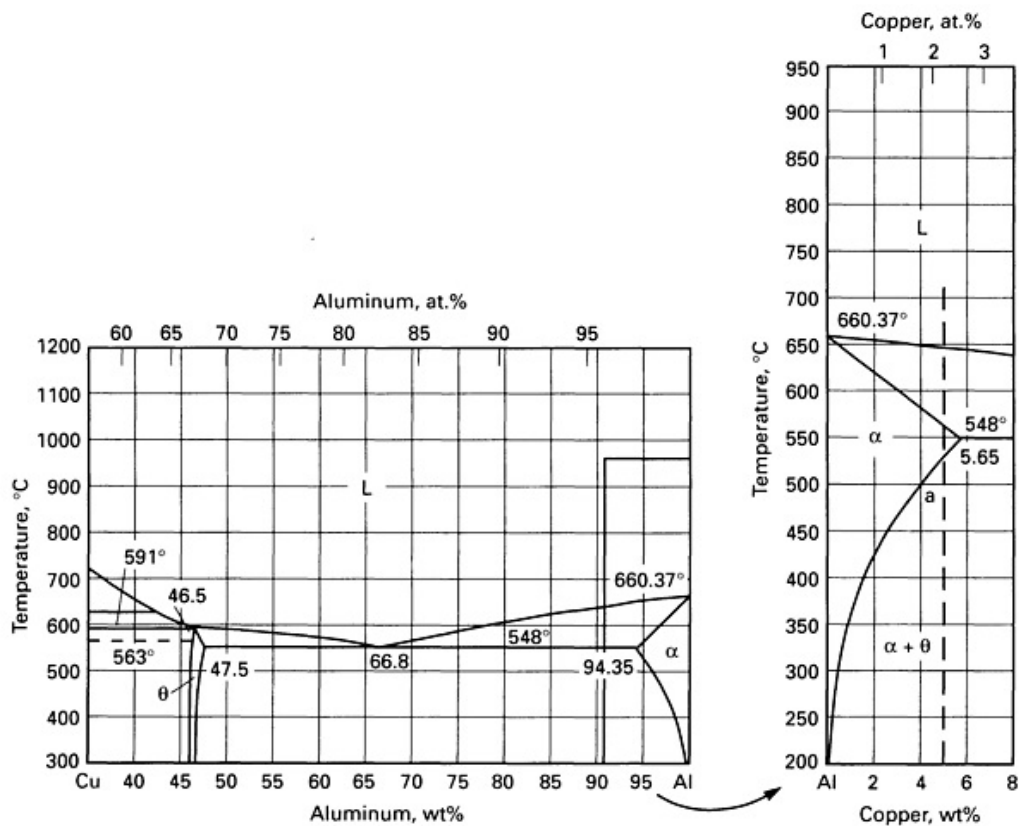


FIGURA 16 - A FASE RICA EM ALUMÍNIO FINAL DO DIAGRAMA DE FASES AL-CU, MOSTRANDO A LINHA CU 5%

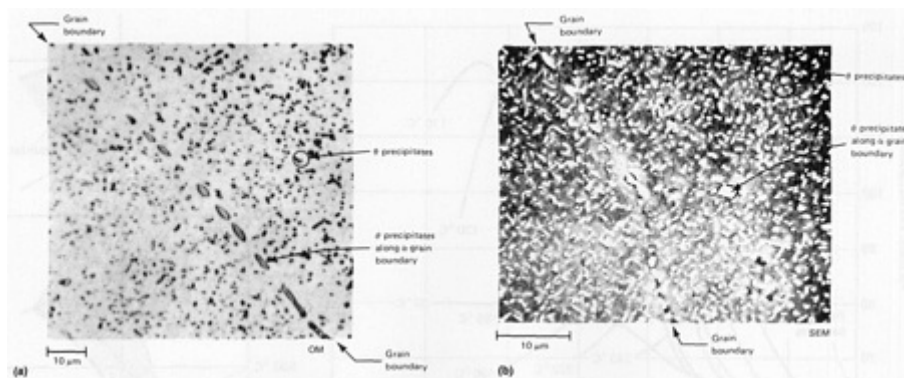


FIGURA 17 - A MICROESTRUTURA DA LIGA DE AL-5Cu AQUECIDA DURANTE 1 SEMANA A 545 ° C ARREFECE-SE RAPIDAMENTE ATÉ 25 ° C E, EM SEGUIDA, REALIZADA DE 12 H NO (A) 400 ° C E (B) 300 ° C. (A) MICROGRAFIA ÓPTICA (OM). (B) MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV). (Brooks, Heat Treating, 1982)

Nas ligas de Al-5Cu (e na maioria das outras ligas endurecíveis por precipitação), o processo de precipitação não é tão simples como aquele representado esquematicamente na Fig. 14. Em vez disso, a formação do precipitado em equilíbrio (θ na liga de Al-Cu) é precedida pela formação de uma ou mais configurações de precipitados fora do equilíbrio. Para uma liga de Al-6Cu, este é mostrado na FIG. 18.

No estágio inicial, forma zonas de Cu-rico (chamado Guinier-Preston Zones), seguido por dois metaestáveis precipita (θ'' e θ'), antes do equilíbrio θ'' aparece. Note como bem essas fases metaestáveis são. Na fig. 28, as partículas são θ cerca de $0,01\mu\text{m}$ de tamanho de partículas, o que corresponde a cerca de 50 átomos de tamanho.

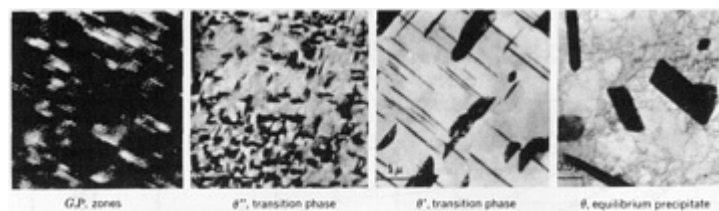


FIGURA 18 -MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE PRECIPITADOS FORMADOS EM UMA LIGA AL-4.6Cu COM O AUMENTO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO (DA ESQUERDA PARA A DIREITA). A MICROGRAFIA NA EXTREMIDADE DIREITA MOSTRA θ PRECIPITADOS SEMELHANTES EM TAMANHO AOS MOSTRADOS NA FIG. 17 (B). (GUY, 1979)

Endurecimento por precipitação. A elevada resistência é produzida pela dispersão de finos precipitados que se formam durante o tratamento de precipitação (que pode incluir tanto envelhecimento naturais, o envelhecimento à temperatura ambiente, ou o envelhecimento artificial, a temperaturas elevadas). O reforço, que ocorre durante o envelhecimento de uma liga de Al-4Cu é ilustrado na FIG. 19. Note-se que a dureza máxima é de cerca do dobro que na condição como temperado (supersaturada α). De referir ainda que a dureza máxima não corresponde à formação do equilíbrio da fase θ , mas, para as fases de transição metaestáveis, que formam em uma distribuição consideravelmente mais fina do que a θ (comparar com fig. 18 e 17).

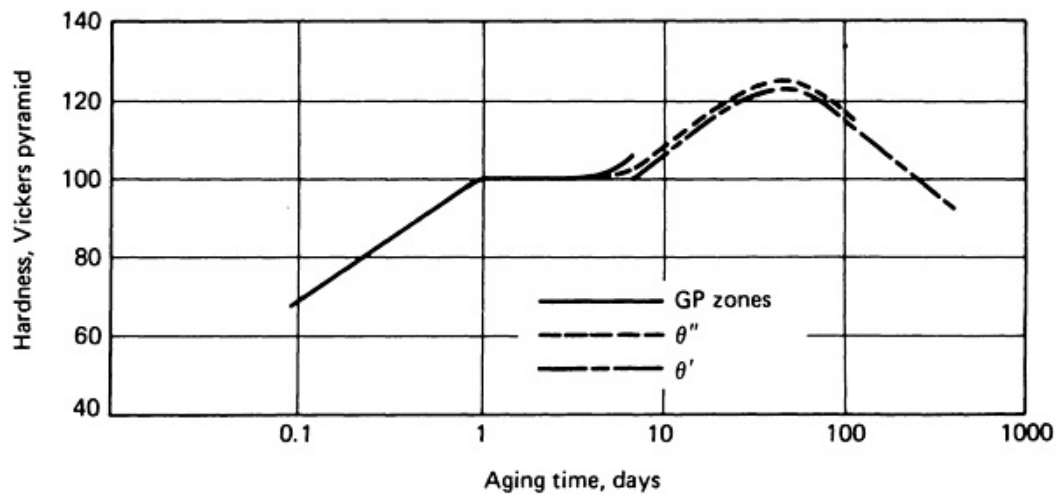


FIGURA 19 -CURVA DE DUREZA PARA UMA LIGA DE AL-4Cu MOSTRANDO A RELAÇÃO ENTRE OS VÁRIOS PRECIPITADOS FORMADOS POR ENVELHECIMENTO A 130 ° C E A DUREZA. COMPARE ESTA CURVA PARA AS ESTRUTURAS MOSTRADAS NA FIG. 18. (Brooks, Heat Treating, 1982)

O efeito da temperatura e do tempo de envelhecimento é ilustrado pelos dados apresentados no fig. 20. Como salientado anteriormente, quanto maior a temperatura de precipitação, menor a máxima dureza, porque menos precipitado formam com a temperatura é aproximada da solvus. No entanto, quanto maior a temperatura, maior é a taxa de precipitação, e, consequentemente, a dureza máxima é atingida em menos tempo.

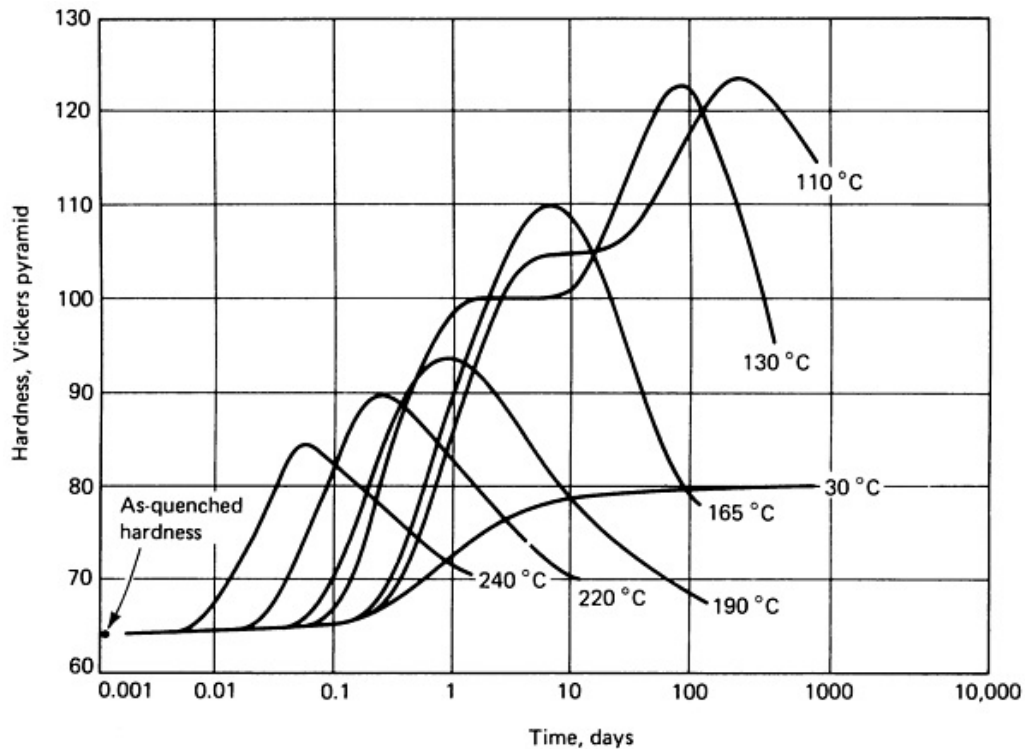


FIGURA 20 - DUREZA COMO UMA FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO PARA UMA LIGA DE AL-4Cu. A LIGA FOI RECOZIDA EM SOLUÇÃO DURANTE PELO MENOS 48 H A 520 ° C (970 ° F), EM SEGUIDA, RAPIDAMENTE ARREFECIDA (TEMPERADA ÁGUA) A 25 ° C. (Hardy, 1951)

Na maioria das ligas comerciais endurecíveis por precipitação, a taxa de precipitação é baixa, à temperatura ambiente, embora suficientemente rápida para provocar alterações mensuráveis na dureza de um tempo razoável, tal como mostrado na FIG. 20 para o envelhecimento a 30 ° C. Se o endurecimento ocorre à temperatura ambiente ou próxima, é denominado endurecimento por envelhecimento; envelhecimento a outras temperaturas é chamado endurecimento por precipitação.

Ligas comerciais normalmente contêm múltiplos elementos, de modo que a temperatura necessária de tratamento nem sempre pode ser deduzida a partir de uma análise dos diagramas de fase binária relacionados. Em muitas ligas que contêm principalmente, duas adições de liga, o diagrama de fases ternário pode ser usado como um guia para determinar a temperatura de tratamento requerida. Por exemplo, considere a liga à base de alumínio 2024. Ela contém cerca de 4% de cobre e 1% de Mg, com menores quantidades de manganês, silício, ferro, cromo e zinco. Considerando-se a liga ser uma liga ternária de Cu-Al-Mg e utilizando 4% de Cu e 1% de Mg para representar às

concentrações médias destes elementos, em seguida, a extremidade rica em alumínio do diagrama de fases ternário pode ser usado para ilustrar o tratamento térmico necessário. Isto é mostrado na FIG. 21. A liquefação é de cerca de 650 ° C, a 570 ° C de solidificação, e o solvus 500 ° C. Assim, a temperatura da solução de recozimento deve estar entre 500 e 570 ° C. Quando considerações são dadas a gama permissível de quantidades de cobre e magnésio na liga 2024, então o intervalo de solubilização é estreitado. Evitando aquecimento acima da liquidus é de particular importância, porque isso irá permitir a formação de pequenas regiões do líquido na estrutura, em que formam compostos de arrefecimento, e pode conduzir a problemas em alcançar as propriedades desejadas. A especificação para a solução a temperatura de recozimento para a liga 2024 é 488-499 °C, a apenas 11 ° C de propagação. Assim, se a 494 ° C é usada, apenas um desvio de cerca de ± 5 °C é permitido.

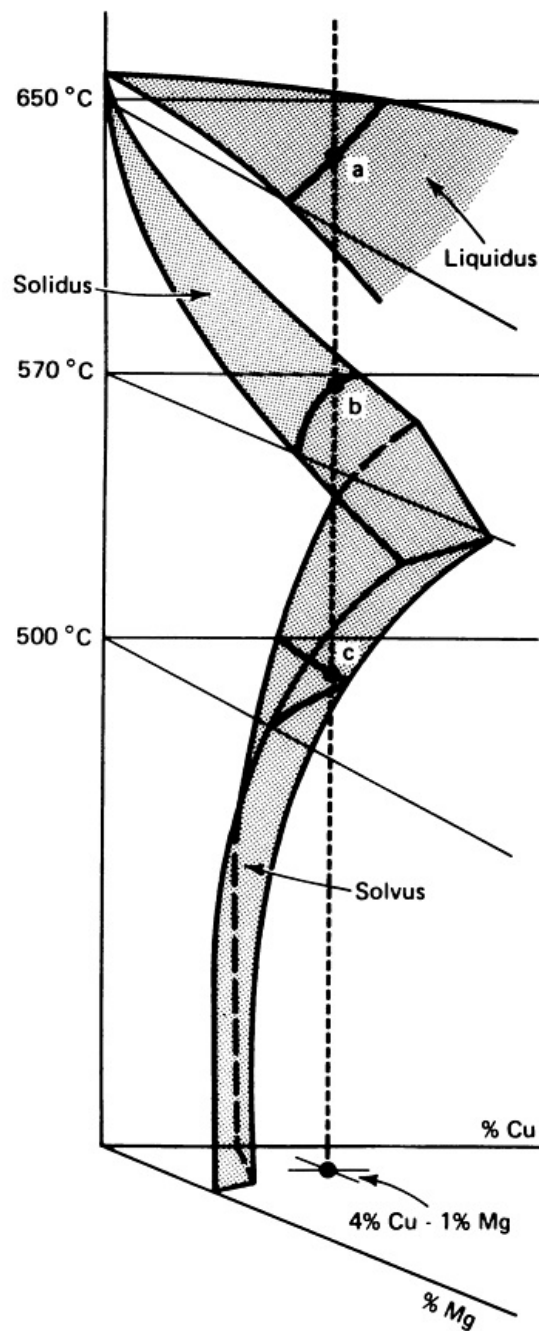


FIGURA 21 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA EXTREMIDADE RICA EM ALUMÍNIO DO DIAGRAMA DE FASES AL-CU-MG, COM AS LIQUIDUS, SOLIDUS E SOLVUS MOSTRADO PARA A LIGA DE 4Cu-1Mg

O envelhecimento da liga 2024 tem de ser efetuada abaixo dos solvus, cerca de 500 ° C. A resposta ao envelhecimento para esta liga é caracterizada pelos dados na FIG. 22. Note-se que há uma variedade de combinações de temperatura e tempo que ele vai fornecer sobre mesmas ótimas propriedades mecânicas.

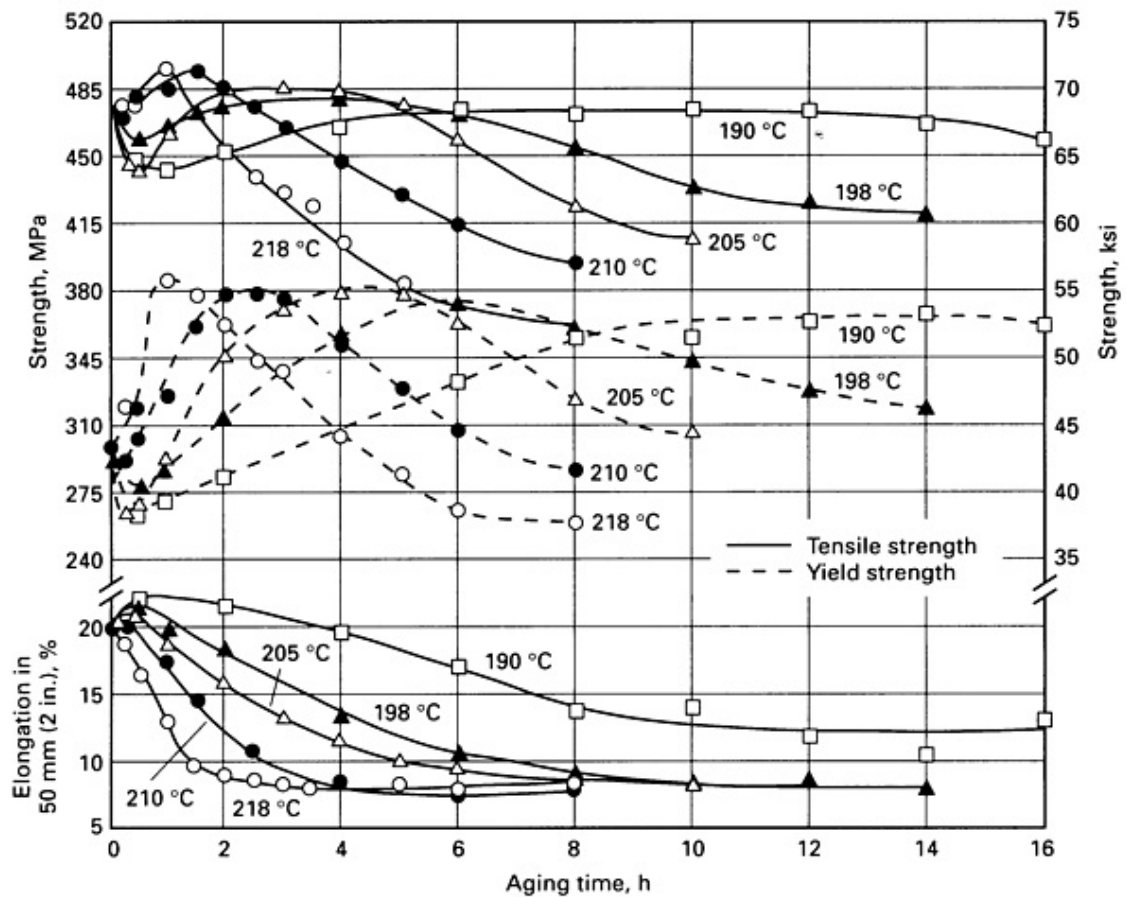


FIGURA 22 - EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO E DA TEMPERATURA SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA À BASE DE ALUMÍNIO 2024. A CONDIÇÃO INICIAL FOI O ESTADO DE ENVELHECIMENTO (REVENIDO T4). (Anderson, 1958)

2.4.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

Processos de tratamentos térmicos que são aplicados às ligas com memória de forma, no presente estudo incluem a homogeneização, tratamento de solubilização, endurecimento por precipitação (envelhecimento), endurecimento por têmpera e revenimento.

Homogeneização - É um processo no qual consiste na imersão prolongada à alta temperatura é usado para reduzir a segregação química ou metalúrgica vulgarmente conhecida como zoneamento, a qual ocorre como um resultado natural da solidificação em algumas ligas. Homogeneização é aplicada às ligas de cobre para melhorar a ductilidade a quente e a frio de lingotes fundidos para processamento de laminação, e, ocasionalmente, é aplicado a peças fundidas para atender a dureza especificada, ductilidade, ou os requisitos de tenacidade.

Uma característica de altas taxas de arrefecimento é a distribuição irregular dos elementos de liga no interior da microestrutura dendrítica. Estas diferenças aumentam com velocidades de arrefecimento mais elevadas e maiores diferenças na composição da fase entre sólido e fundido no início da cristalização. Esta diferença pode ser compensada em algumas ligas por homogeneização de tempo longo, como resultado de processos de difusão, tendo lugar na fase sólida.

O tempo e a temperatura necessária para o processo de homogeneização pode variar com a liga, o tamanho de grão do fundido, bem como o grau desejado de homogeneização. Típicos períodos de imersão podem variar de 3 para mais 10 horas. As temperaturas estão normalmente são acima da gama de recozimento superior, para dentro de 50 ° C da temperatura de solidificação.

Homogeneização altera as propriedades mecânicas: resistência à tração, dureza e rendimento (prova) força toda diminuir lentamente, enquanto o alongamento na ruptura e estiramento aumenta em até duas vezes o valor inicial.

As precauções normais que se aplicam ao recozimento devem ser usadas para a homogeneização de uma liga em particular. A atmosfera do forno deve ser selecionada para o controle tanto da superfície e da oxidação interna. Em caso de perigo apreciável de liquefação de fases segregadas, os materiais, particularmente os fundidos, deve ser bem apoiado e aquecido lentamente até 100 ° C.

Recozimento - O recozimento é um tratamento térmico destinado a amolecer e para aumentar a ductilidade e / ou dureza de metais e ligas. O recozimento é aplicado a produtos forjados, durante e após o processamento do moinho, e fundição. O processo inclui aquecimento, exploração, e refrigeração, e uma boa descrição processo deve incluir a taxa de aquecimento, temperatura, tempo à temperatura, atmosfera e velocidade de resfriamento, onde cada um pode afetar os resultados.

Endurecimento por Tempera e revenimento - Endurecimento por Tempera e revenimento é usado principalmente para bronze ao alumínio e ligas de bronze ao níquel-alumínio, e, ocasionalmente, para algumas ligas de bronze ao manganês fundido com zinco equivalentes de 37 a 41%. Bronzes ao alumínio, com 9 a 11,5% de Al, bem como bronzes ao níquel-alumínio com 8,5 a 11,5% de Al, responde de uma maneira prática o endurecimento por temperacom um tipo reação martensítica. Geralmente ligas

com teor de alumínio mais elevado são muito susceptíveis a fissuras de resfriamento, enquanto que aqueles com menor teor de alumínio não contêm fase β suficiente, em alta temperatura, para responder aos tratamentos de têmpera.

2.5 ESTRUTURAS MARTENSÍTICA

Martensita é uma estrutura metaestável que se forma durante condições atérmicas. Diferentemente da decomposição isotérmica dos constituintes de fase (que abordam as condições de equilíbrio por mecanismos controlados por difusão), a martensita não aparece no diagrama de fases de equilíbrio. O mecanismo de transformação martensítica é um processo adifusional, onde as mudanças bruscas de temperatura causam deslocamento de átomos e movimentos atômico individual inferior de um espaçamento interatômico. A transformação também depende da temperatura: a martensita começa a formar-se em uma temperatura de início da martensita (M_s), e transformação cessa quando o material atinge a temperatura final de transformação da martensita (M_f). As temperaturas M_s e M_f dependem da liga do metal. Em geral, a transformação martensítica pode ocorrer em muitos tipos de materiais metálicos e não metálicos, cristais, minerais e compostos (Easterling, 1992), se a taxa de arrefecimento ou de aquecimento é suficientemente rápida. O exemplo mais comum é a martensita do aço, quando a fase austenítica mais densamente (cúbica de face centrada, ou CFC) se transforma em ferrita uma estrutura cristalina menos densa cúbica de corpo centrado (CCC) ou em martensita tetragonal de corpo centrado (TCC) (fig. 23). Quando o aço é lentamente arrefecido desde a fase de austenítica, a estrutura cristalina transforma-se na fase ferrítica menos densamente. A velocidade de arrefecimento mais rápida, a formação de ferrita é reprimida, enquanto que a formação de martensita é reforçada pelo deslocamento de cisalhamento de átomos de ferro em uma intersticial, solução sólida supersaturada de ferro e de carbono. Este estado metaestável tem estrutura tcc, que é ainda menos densa que a austenita. Isto resulta na distorção da estrutura (que fornece resistência e dureza por impedir os movimentos de deslocamento) e uma expansão volumétrica na temperatura M_s (fig. 24). Durante o arrefecimento, quando o aço atinge a temperatura M_f , a transformação martensítica se cessa qualquer fase γ restante é referido como austenita retida. (Brooks, Metallography and Microstructures, 2004)

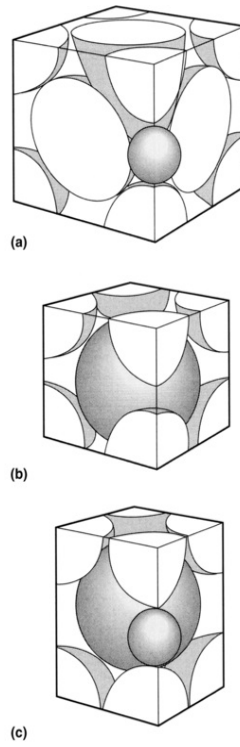


FIGURA 23 - **ESTRUTURA CRISTALINA AUSTENITA (FCC) (A). FERRITA (BCC) (B) MARTENSITA (BCT) (C).**

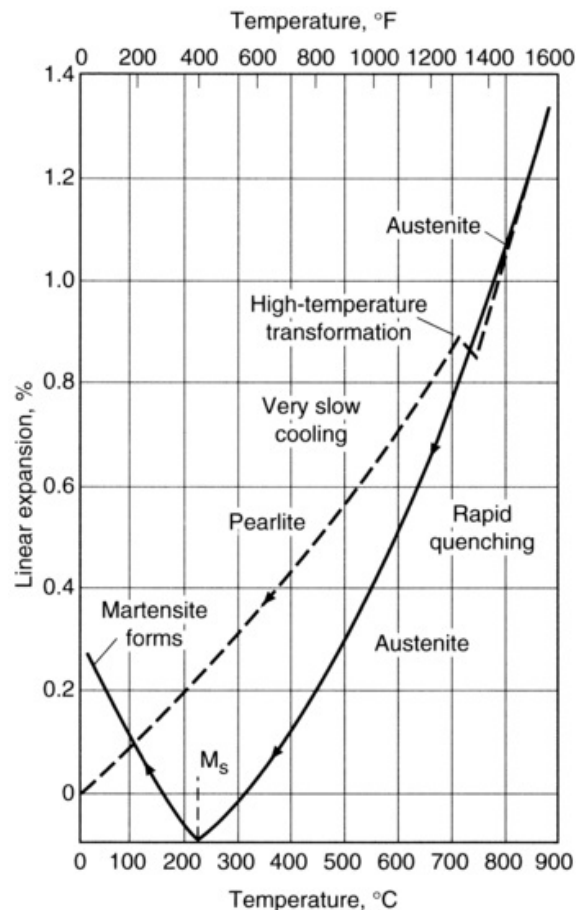


FIGURA 24 - EXPANSÃO E CONTRAÇÃO DE AÇO EM AQUECIMENTO E ARREFECIMENTO

2.5.1 ESTRUTURA MARTENSÍTICA EM LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

O efeito de memória de forma ocorre quando o material é deformado a uma temperatura baixa, em um estado martensítico e recupera a sua forma quando aquecidas a uma temperatura mais elevada, e volta para a fase inicial. Este é o resultado de uma transformação martensítica termoelástica. A transformação martensítica em ligas com memória de forma é cooperativa, adifusional, e resulta em um relevo de superfície microscópica (Wayman, 1993).

Existem várias características das ligas com memória de forma (LMF) que as tornam únicas de outras ligas que exibem transformações martensíticas. Em primeiro lugar, a grande maioria de ligas com memória de forma usados em aplicações de engenharia tem uma estrutura ordenada, o que aumenta a reversibilidade cristalográfica por minimização do número de trajetos de cristalografia para a fase principal ao mesmo tempo em que a deformação por deslizamento seja um mecanismo menos

favorável(Wayman K. O., 1998). Em segundo lugar, a martensita de uma forma auto-acomoda-se pela formação de maclas. Em terceiro lugar, a martensita formada é termoelástica cristalograficamente reversível, e consiste em uma grande mobilidade de interface dupla. Martensita termoelástica exibe um pequeno diferencial de temperatura após a transformação como se vê na fig. 25.

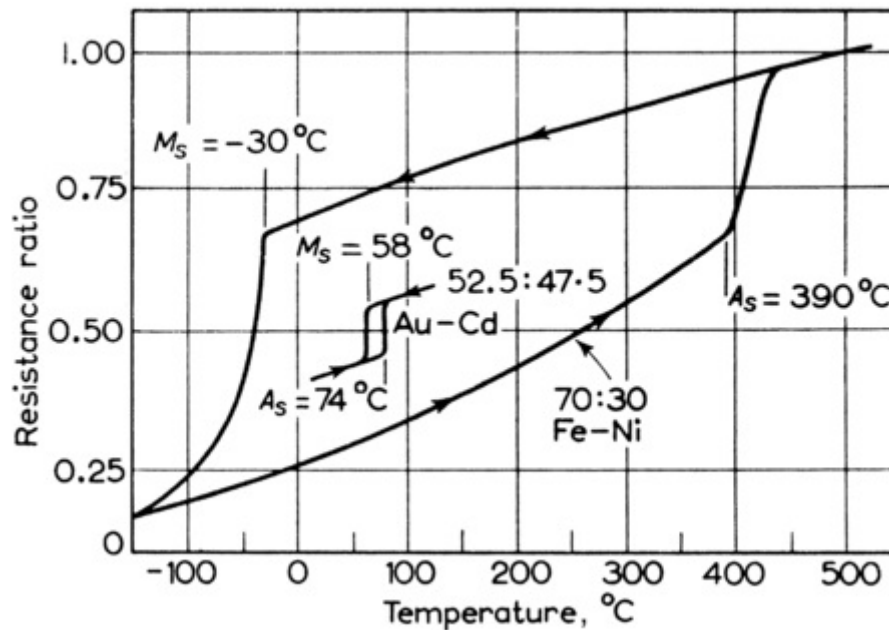


FIGURA 25 - HISTERESE DA TEMPERATURA DE TRANSFORMAÇÃO DA MARTENSITA TERMOELÁSTICO EM OURO-CÁDMIO E NÃO TERMOELÁSTICA FERRO NÍQUEL.(Wayman K. O., 1998)

Na fig. 25, Fe-30Ni (wt%) exibe uma histerese grande, de aproximadamente 400 K, característica de uma transformação martensítica não termoelástica, enquanto a histerese de Au-47.5Cd (at.%), uma martensita termoelástica, é de apenas 15 K (Wayman K. O., 1998). A histerese é definida pela medição da mudança de uma propriedade física (por exemplo, resistência mecânica) contra a temperatura. Há quatro temperaturas que definem a histerese, M_s e M_f , o início da martensita e temperatura final com o resfriamento, respectivamente, A_s e A_f , a austenita inicial e temperatura final após aquecimento. A maioria das transformações martensítica termoelásticos, assim, quase todas as ligas com memória de forma, exibem uma histerese de cerca de 20 K(Brooks, Metallography and Microstructures, 2004).Como pode ser visto na fig. 25, martensita termoelástico e reversibilidade cristalográfica são conjugados. Uma diminuição de temperatura entre M_s e M_f resulta em um ligeiro crescimento das placas de martensita,

que define a martensita termelástica, enquanto que um aumento suplementar da temperatura resulta na inversão da transformação da martensita pela formação da fase-mãe entre A_s e A_f , que define a reversibilidade cristalográfica.

Em geral, estrutura de cisalhamento invariante na transformação de martensita pode ocorrer por qualquer deslize e / ou de geminação. Como pode ser visto na fig. 25, ambos os mecanismos de produção de uma mudança de forma cristalográfica localizada, no entanto, o LIS em mais LMF é a geminação. Geminação é a chave para a redução da tensão formada pela formação de martensita, que é necessário para a continuação da nucleação e crescimento durante a transformação da martensítica. Porque a fase mãe tem maior simetria do que a fase do produto da martensita, várias variantes cristalográficas, ou domínios, pode formar a partir do mesmo material de origem. Em geral, quando um SMA é resfriado abaixo M_f , um único cristal irá produzir 24 cristais equivalentes, como previsto pela teoria fenomenológica de martensita cristalografia. Martensita formada por uma dupla tensão que produzirá plano invariante que consistem em duas regiões martensita que são gêmeos relacionados com uma correspondente rede cristalográfica específica para a rede principal. Essas regiões são conhecidas como variantes de correspondência.

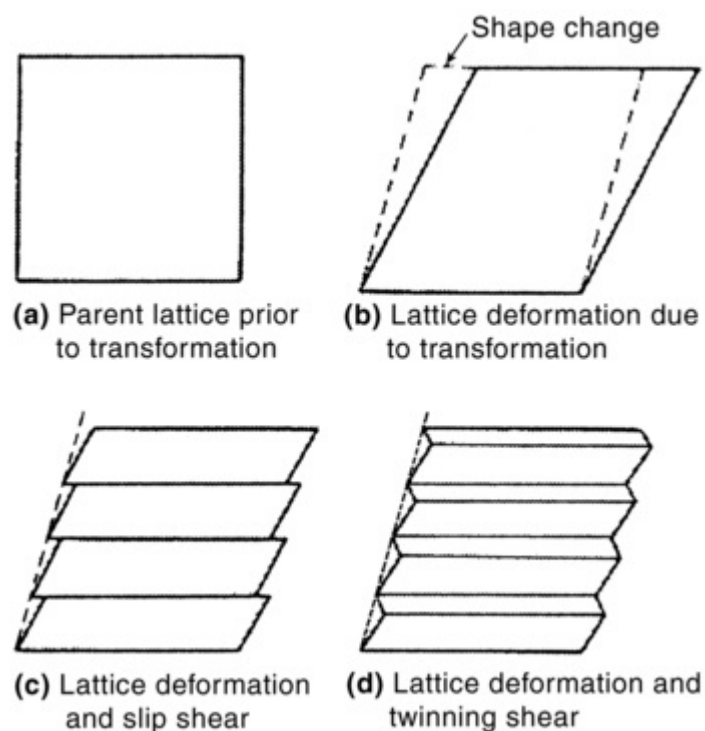


FIGURA 26 - MECANISMOS DE CORTE DA MARTENSITA. (A) REDE PRINCIPAL ANTES DA TRANSFORMAÇÃO. (B) DEFORMAÇÃO DA ESTRUTURA, DEVIDO À TRANSFORMAÇÃO. (C) DEFORMAÇÃO DA ESTRUTURA E DESLIZAMENTO DE CISALHAMENTO. (D) A DEFORMAÇÃO DA ESTRUTURA E DE GEMINAÇÃO DE CISALHAMENTO.

Figura 27 (a) é uma micrografia eletrônica de varredura de B2-7R (14M) transformação da martensita em um Ni-37Al (at.%) SMA. Análise de rastreo identificou a presença de quatro planos variante, cada gêmeo é relacionado com os outros. Existem três tipos de interfaces geminadas nesta micrografia, identificados por 1, 2, 3 e na fig. 27 (b). Tipos I e II, ambos têm uma lança como interface com um limite de comprimento e são formadas entre AC ou BD e AB ou pares variantes CD, respectivamente, que são mostrados na fig. 27 (c). Tipo III interfaces geminadas produziram uma morfologia de garfo de pontas, com uma pequena fronteira na interface e é formado entre pares variante AD ou BC.

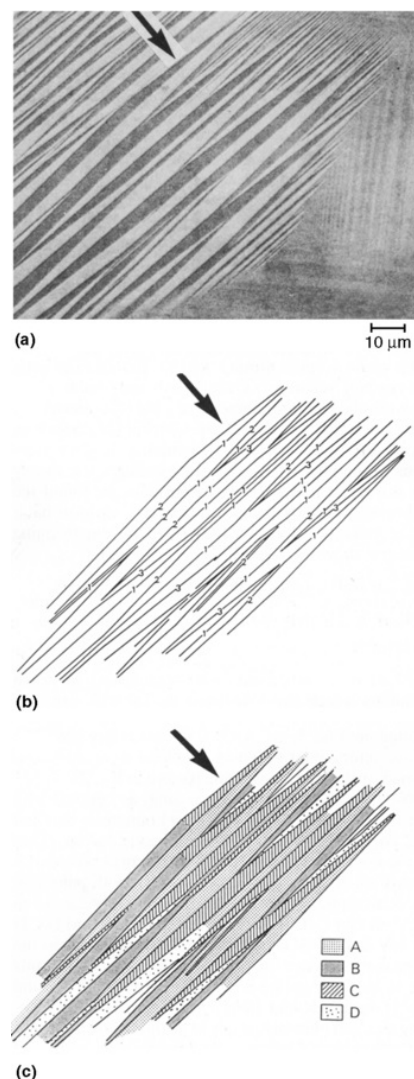


FIGURA 27 - (A) MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE B2-7R (14M) É UMA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DO NÍQUEL-ALUMÍNIO. (B) OS TIPOS DE LIMITES INDIVIDUAIS. (C) VARIANTES GÊMEAS.

Os três modos de geminação visto na fig. 27 pode ser explicada com o auxílio da fig. 28, que mostra graficamente os quatro elementos de geminação K_1 , K_2 , η_1 e η_2 (Mahajan, 1995). K_1 e η_1 são os planos invariantes de cisalhamento e direção de cisalhamento, respectivamente. K_2 é o sem distorções, ou um plano conjugado e η_2 é a direção de cisalhamento conjugado formado pela intersecção do plano de cisalhamento, P , com K_2 (Mahajan, 1995). Tipo I é definido por cristais geminados relacionados por simetria de espelho em relação ao plano de K_1 (Wayman K. O., 1998). Gêmeos Tipo II são definidos por uma rotação eixo π em torno do η_1 . Tipo III, também conhecido como composto ou geminação de modo misto é uma combinação de tipos I e II (Wayman K. O., 1998). A relação dos limites individuais na fig. 27 é mostrada na fig. 29 (Murakami, 1994), em que quatro paralelogramos adjacentes são gêmeos relacionados (Wayman K. O., 1998).

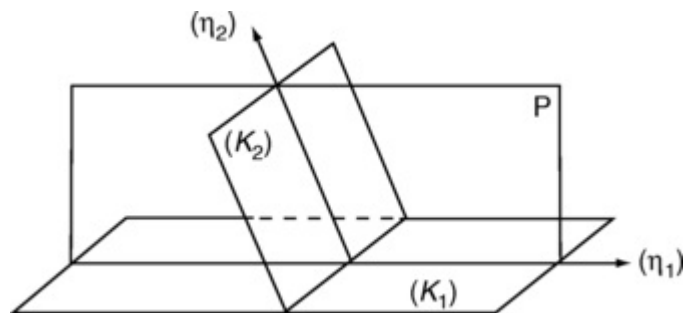


FIGURA 28 - QUATRO ELEMENTOS DE GEMINAÇÃO: K_1 E K_2 , PLANOS E DIREÇÕES η_1 E η_2 , QUE SÃO TODOS CONTIDOS EM P , O PLANO DE CORTE.

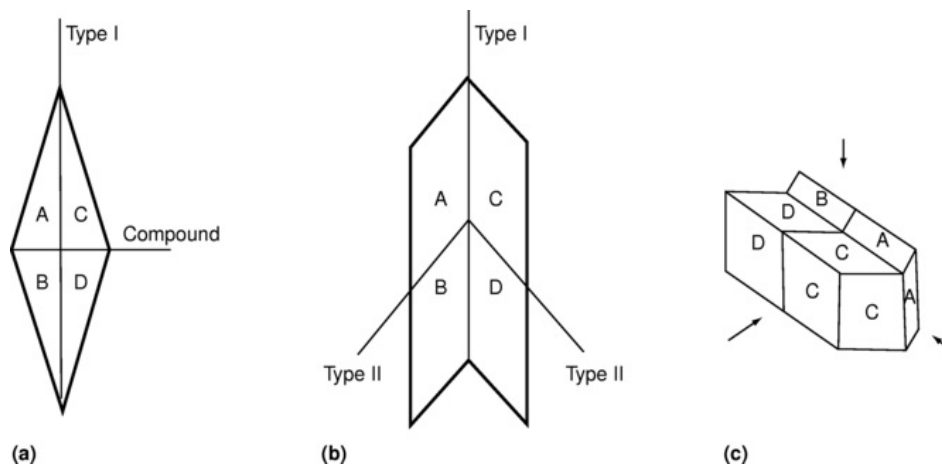


FIGURA 29 - MORFOLOGIA LIMITE GÊMEO QUE RESULTA EM AUTO-ACOMODAÇÃO. (A) DO DIAMANTE (B) DE PARALELOGRAMO EM DUAS DIMENSÕES. (C) DE PARALELOGRAMO EM TRÊS DIMENSÕES.

Em LMF, tensões são acomodadas no estado martensítico por coalescência de variantes correspondentes (Funakubo, 1987). Quando o estresse é aplicado em temperaturas abaixo de M_f , variante de coalescência terá lugar até que toda a amostra é constituída por uma única variante. Esta é dominante variante porque produz a maior alongamento para qualquer tensão aplicada (Funakubo, 1987).

Variante de Coalescência é a causa cristalográfica do efeito de memória de forma. Todos os resultados de deformação apenas no movimento das fronteiras entre as variantes gêmeas serão recuperados mediante a transformação inversa da fase-mãe a temperaturas superiores a A_f .

Deformação pesado ou repetida no estado martensítico produz deslocamentos e defeitos que estabilizam certas variantes (Wayman K. O., 1998). Se estes defeitos permanecem após a amostra ser aquecida acima de A_f , resultará na nucleação e crescimento de variantes preferidas, após arrefecimento abaixo M_f (Wayman C., 1993). Isto ocorre porque a nucleação da martensita é muito sensível a campos de tensão causados por defeitos de estrutura e / ou precipitados (Kakeshita, 2002).

A formação preferencial de certas variantes durante a transformação da martensita é o mecanismo que resulta em dois sentidos de efeito de memória de forma (two-way shape memory hifen, TWSME). Uma exposições SMA TWSME quando é deformado numa forma inicial a temperaturas abaixo de M_f , reaquecido acima A_f recuperado a forma da

fase-mãe, então posteriormente arrefecida abaixo de M_f , reformando a forma inicial (Wayman K. O., 1998). Dois sentidos de efeito de memória de forma torna-se possível através da formação de um sentido de memória de forma, one-way SMA, através do uso de repetidas (muitas vezes > 6) Tratamentos termomecânicos em que cada ciclo é composto da amostra a ser resfriado abaixo de M_f , deformada, e, posteriormente, reaquecido acima A_f (Wayman K. O., 1998). Cada ciclo induz defeitos de estrutura e micro stresses resultantes na forma de ambos os pais e as fases de martensita para ser lembrado (Wayman K. O., 1998). (Brooks, Metallography and Microstructures, 2004)

Características gerais- A transformação martensítica, que ocorre nas ligas com memória de forma produz uma martensita termoelástica e se desenvolve a partir de uma fase de austenítica de alta temperatura com a ordem de longo alcance. A martensita normalmente ocorre como plaquetas alternadamente cortadas, que são vistos como uma estrutura de espinha de peixe, quando vistos metalograficamente. A transformação, embora seja uma mudança de fase de primeira ordem, não ocorre a uma única temperatura, mas ao longo de um intervalo de temperaturas que varia de acordo com cada sistema de liga metálica. A maneira usual de caracterizar a transformação é nomeando cada ponto do ciclo que está representado na fig. 30. A maior parte da transformação ocorre ao longo de um intervalo de temperatura relativamente estreito, embora o início e fim da transformação, durante o aquecimento ou arrefecimento, na verdade, se estende ao longo de um intervalo de temperatura muito mais ampla. A transformação também exhibe histerese em que a transformação em aquecimento e em arrefecimento não se sobrepõe (fig. 30). Esta histerese de transformação (mostrado como o t em Fig. 30) varia de acordo com o sistema da liga tabela 1. (Brooks, PROPERTIES AND SELECTION NONFERROUS ALLOYS AND SPECIAL PURPOSE MATERIALS, 1982)

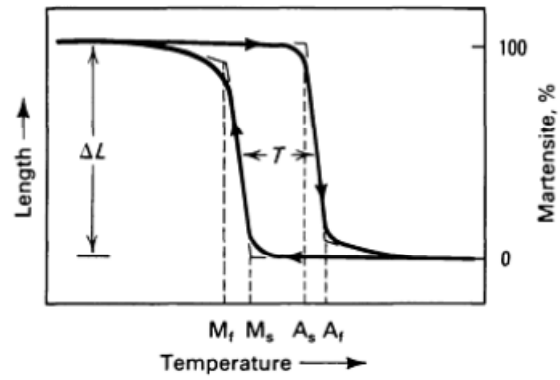


FIGURA 30 - TÍPICA TRANSFORMAÇÃO EM FUNÇÃO DA CURVA DE TEMPERATURA PARA UMA AMOSTRA SOB UMA CARGA CONSTANTE (STRESS), UMA VEZ QUE É ESFRIADA E AQUECIDA. T, HISTERESE Detransformação. Mi, martensita início t; Mf, martensita final, como, início austenita, Ai, final da austenita, Af.(Brooks, PROPERTIES AND SELECTION NONFERROUS ALLOYS AND SPECIAL PURPOSE MATERIALS, 1982)

Tabela 1 ligas com efeito de memória de forma

Ligas	composição	Faixa de temperatura de transformação		Histerese de transformação	
		°C	°F	Δ°C	Δ°F
Ag-Cd	44/49 at.% Cd	-190 a -50	-310 a -60	≈15	≈25
Au-Cd	46.5/50 at.%Cd	30 a 100	85 a 212	≈15	≈25
Cu-Al-Ni	12/14.5 wt% Al	-140 a 100	-220 a 212	≈35	≈65
	3/4.5 wt% Ni				
	3/4.5 wt% Ni				
Cu-Sn	≈15 at.% Sn	-120 a 30	-185 a 85		
Cu-Zn	38.5/41.5 wt% Zn	-180 a -10	-290 a 15	≈10	≈20
Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al)	alguma % de X	-180 a 200	-290 a 390	≈10	≈20
In-Ti	18/23 at.% Ti	60 a 100	140 a 212	≈4	≈7
Ni-Al	36/38 at.% Al	-180 a 100	-290 a 212	≈10	≈20
Ni-Ti	49/51 at.% Ni	-50 a 110	-60 a 230	≈30	≈55
Fe-Pt	≈25 at.% Pt	≈-130	≈-200	≈4	≈7

Fe-Mn-Si	32 wt% Mn, 6wt% Si	-200 a 150	-330 a 300	≈100	≈180
----------	-----------------------	------------	------------	------	------

Cristalografia de Ligas de Memória de Forma – Martensita termoelástica é caracterizado pelo seu baixo consumo de energia e as interfaces capaz de deslizar usando um deslocamento ou outra falha num cristal (glissile), que podem ser acionados por pequenas mudanças de temperatura ou estresse. Como consequência disso, e da restrição devido à perda de simetria durante a transformação, martensitas termoelásticas são cristalograficamente reversível.

A martensita atérmica essencialmente consiste em uma estrutura parecida com espinha de peixe, maclas relacionadas, variantes auto eficiente (Fig. 31b). A alteração da forma entre as variantes tende a fazer com que eles eliminam uns aos outros. Como um resultado, pouco esforço macroscópico é gerado. No caso de martensitas induzida por tensão, ou quando salientando uma estrutura auto eficiente, a variante que pode transformar e produzir a maior alteração da forma na direção da tensão aplicada é estabilizado e torna-se dominante na configuração (fig. 31c). Este processo cria uma tensão macroscópica, que é recuperável quando a estrutura cristalina reverte para austenita durante a transformação inversa.(Brooks, PROPERTIES AND SELECTION NONFERROUS ALLOYS AND SPECIAL PURPOSE MATERIALS, 1982)

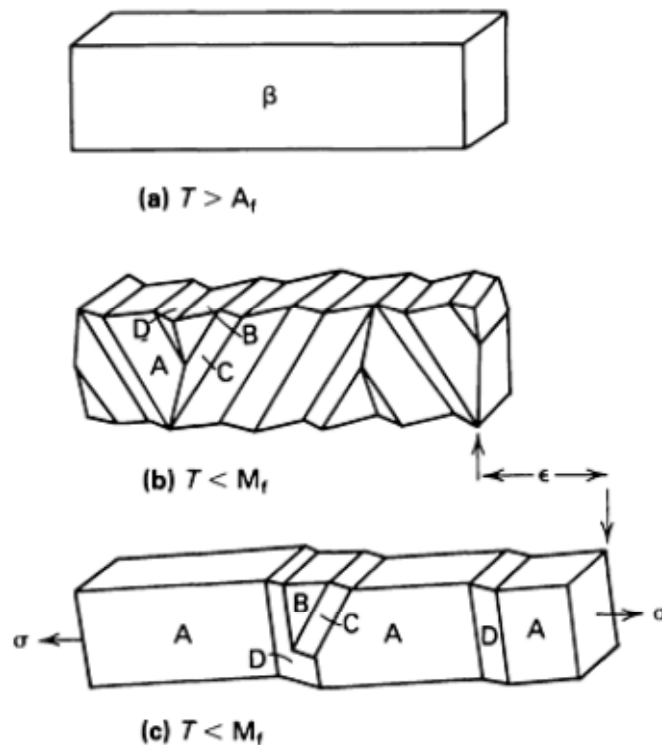


FIGURA 31 - (A) UMA FASE DE CRISTAL B. (B) VARIANTE AUTOEFICIENTE, MACLAS RELACIONADAS À, B, C E D, APÓS O ESFRIAMENTO E TRANSFORMAÇÃO PARA MARTENSITA. (C) A VARIANTE TORNA-SE DOMINANTE QUANDO O ESTRESSE É APLICADO.

Comportamento termomecânico - As propriedades mecânicas das ligas com memória de forma variam muito ao longo do intervalo de temperatura que mede a sua transformação. Isto é visto na figura. 32, em que as curvas de tensão-deformação estão expostas para uma liga de níquel-titânio, que foi testado em tensão abaixo, no meio e acima do seu intervalo de transformação da temperatura. A martensita é facilmente deformada a vários pontos percentuais de tensão, enquanto a austenita (fase de alta temperatura) tem muito maior rendimento e tensões de fluxo. A linha pontilhada na curva martensita indica que após aquecimento depois de remover a tensão, a amostra "memorizada" a sua forma sem tensão e revertida como o material transformado para austenita. Tal recuperação de forma não é encontrada na fase de austenita em cima da deformação e de aquecimento, porque não ocorre mudança de fase

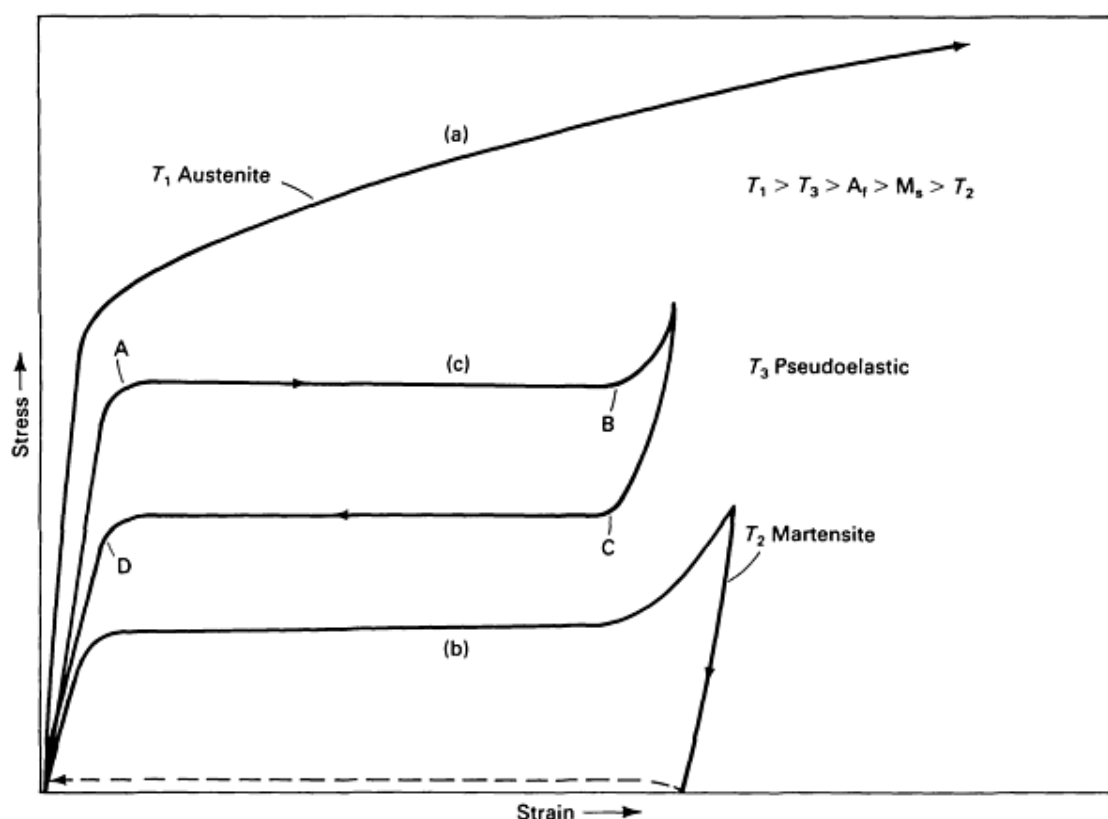


FIGURA 32 - CURVAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS TÍPICAS RELATIVAS À TRANSFORMAÇÃO, QUE MOSTRA (A) AUSTENITA. (B) MARTENSITA. (C) COMPORTAMENTO PSEUDOELÁSTICO.

Uma característica interessante do comportamento de tensão-deformação é visto na Fig. 32 (c), onde o material é testado ligeiramente acima da sua temperatura de transformação. A esta temperatura, pode ser martensita por tensão induzida. Em seguida, ele imediatamente não progride e exibe a tensão crescente no comportamento de tensão constante, visto na AB. Após a descarga, no entanto, o material será revertido para austenita em uma baixa tensão, como se vê na linha CD, e a recuperação de forma ocorrem, não mediante a aplicação de calor, mas mediante uma redução de tensão. Este efeito, que faz com que o material a ser extremamente elástico, é conhecido como pseudoelasticidade. A Pseudoelasticidade é não linear. O módulo de Young é, portanto, difícil de definir, neste intervalo de temperatura, uma vez que exibe tanto a dependência de temperatura e de tensão.

Na maioria dos casos, o efeito de memória de forma é de um sentido. Isto é, após o resfriamento, uma liga com memória de forma não sofre qualquer mudança de forma,

mesmo que a estrutura mude para martensita. Quando a martensita é esticado até vários por cento, no entanto, a tensão que é mantida até que o material seja aquecido, na temperatura em que ocorre a recuperação de forma. Após resfriamento, o material faz não espontaneamente mudar de forma, mas deve ser deliberadamente tencionado se a recuperação de forma é novamente desejada.

É possível que em algumas das ligas com memória de forma pode haver a memória de forma nos dois sentidos. Isto é, a mudança em forma ocorre no aquecimento e no resfriamento. O valor desta alteração da forma é sempre significativamente menor do que a obtida com a memória em um sentido, e muito pouco de tensão pode ser exercida pela liga, enquanto ele tenta assumir a sua forma de baixa temperatura. O aquecimento que causa a mudança de forma pode ainda exercer forças muito elevadas, como acontece com a da memória.

Certo número de tratamento térmico e métodos de deformação mecânica têm sido propostos para criar o efeito de memória forma bidirecionais. Todos contam com a introdução de concentrações de tensão microestruturais, que causam as placas de martensita para iniciar em direções particulares quando se formam durante o arrefecimento, resultando numa mudança global líquido-forma na pretendida direção.

2.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Existem quatro principais métodos de caracterização da transformação em LMF e um grande número de métodos que são menores só raramente usados e não será discutido.

O método mais direto é através da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esta técnica mede o calor absorvido ou emitido por uma pequena amostra do material, uma vez que é aquecida e arrefecida ao longo do intervalo de temperatura-transformação. A amostra pode ser muito pequena, tal como alguns miligramas, e, porque a amostra é distendida este não é um fator na medição. Os picos endotérmicos e exotérmicos como a amostra absorve ou emite energia, devido à transformação, são facilmente mensuráveis para o início, do pico, e no fim da mudança de fase em cada direção.

O segundo método é geralmente utilizado para medir a resistividade da amostra tal como ela é aquecida e arrefecida. As ligas exibem alterações interessantes e picos na resistividade (até 20%) para a gama de temperatura de transformação, no entanto,

correlacionando essas alterações com mudanças de fase medidas ou propriedades mecânicas nem sempre tem sido muito bem sucedida.

Além disso, há muitas vezes grandes mudanças na curva de resistividade depois da ciclagem de amostras, através da transformação de um número vezes. Assim, a resistividade é frequentemente medida como um fenômeno em si mesmo, mas raramente é usada para caracterizar definitivamente uma liga em relação à outra.

O método mais direto de caracterizar uma liga é mecanicamente para preparar uma amostra adequada, em seguida, aplicar uma constante força a amostra e reciclá-lo através da transformação, enquanto a medição da tensão que ocorre durante a transformação em ambas as direções. A curva mostrada na FIG. 30 representa a informação direta que se obtém a partir deste teste. Os valores obtidos para os pontos de transformação, tais como a M_s e A_f , a partir deste método, são ligeiramente mais elevados para compensar a temperaturas a partir dos valores obtidos a partir dos testes de DSC. Isso acontece porque o teste DSC ocorre sem tensão aplicada, e a transformação não é a tensão induzida e, portanto, o aumento da tensão do teste levará ao aumento da temperatura de transformação. Este teste é diretamente indicativo da propriedade que se pode esperar de um dispositivo mecânico usado para executar alguma função com memória de forma. Suas desvantagens são que as amostras são muitas vezes difíceis de fazer, e os resultados são bastante suscetíveis à forma como o ensaio é realizado.

Finalmente, as propriedades de tensão-deformação podem ser medidas num ensaio de tensão normal para um número de temperaturas em toda a faixa de transformação temperatura, e da modificação das propriedades dos valores aproximados de transformação de temperatura podem ser interpolados. Isto é muito impreciso, através de, e é muito melhor aplicada como uma medida da alteração nas propriedades de cada fase, devido a coisas como encruamento ou diferentes tratamentos térmicos.

3. METODOLOGIA

3.1 FUSÃO DA LIGA CU-AL-NI

Para fusão da liga foi utilizado um forno de cadinho a gás, similar ao apresentado na figura 3, após ligar o maçarico e posicioná-lo no bocal de entrada do forno, lingotes de cobre foram acondicionados no interior do forno. Após a fusão do metal, foi aumentada a temperatura do forno para 1100 °C com o objetivo de proporcionar um superaquecimento do líquido, em seguida alumínio granulado foi adicionado, em parcelas, minimizando o efeito da reação exotérmica, após 15 minutos, para total homogeneização, retirou-se uma amostra para verificação do teor de alumínio na liga. Após verificar que o teor de alumínio estava dentro do desejado, foi adicionado o níquel em forma de pequenos cubos ao banho em uma temperatura de 1180 °C. Por se tratar de um forno a gás que oferece baixa ou nenhuma agitação, foi necessário um maior tempo de espera para total incorporação do níquel (cerca de 45 minutos). Outra amostra foi retirada e feita análise química, onde foi acusada que o níquel estava dentro do especificado na literatura (entre 3 e 4,5). Por fim, a liga foi vazada a 1150 °C direto do cadinho para a cavidade do molde de em areia resinada.

Após o lingote ter solidificado uma amostra foi retirada para ser caracterizada. Em seguida amostras de 30x30x10 milímetros foram retiradas para fazer diferentes tratamentos térmicos seguido de caracterização.

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Cinco amostras de 30x30x10 milímetros foram submetidas à homogeneização, têmpera e envelhecimento por precipitação em um forno elétrico.

3.2.1 HOMOGENEIZAÇÃO

Todas as amostras foram homogeneizadas no forno a uma temperatura de 900 °C após 1 hora de permanência, as amostras foram retiradas e esfriadas ao ar. Em seguida foi caracterização, inicialmente á análise química de umas das amostras, com o intuito de verificar a composição química da liga, micrografia e ensaio de dureza vikers.

3.2.2 TÊMPERA

As amostras permaneceram no forno a 900 °C durante 1h, seguida por esfriamento brusco em água a temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram caracterizadas com ensaio micrográfico e ensaio de dureza vickers.

3.2.2 ENVELHECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO

Três amostras foram ao forno em uma temperatura de 550 °C, variando o tempo de permanência de cada uma, a primeira permaneceu por 15 minutos, a segunda por 30 minutos e a terceira por 60 minutos, seguidas de resfriamento em água a temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram caracterizadas com ensaio micrográfico e de microdureza vickers.

3.3 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas com o intuito de comparação entre os diferentes tipos de tratamentos térmicos e do material fundido, além de verificar a suas propriedades mecânicas.

3.3.1 ANALISE QUÍMICA

A amostra foi desbastada em uma lixa cinquenta, com o intuito de retirar qualquer contaminação que possa ter na superfície. Em seguida foram feitas três queimas em um espectrômetro de emissão óptica (figura 33), que indica a percentagem de cada elemento que constitui a liga.

3.3.2 MACROGRAFIA

Uma amostra do lingote foi retirada, seguida por desbaste em lixadeira mecânica, devidamente polida, e atacada com um reagente de Cloreto férrico por um tempo adequado (aproximadamente 10s, seguida de inspeção visual do material, com o intuito de analisar a qualidade da fundição.

3.3.3 MICROGRAFIA

Todas as amostras foram desbastadas em uma lixadeira mecânica e devidamente polida, sua microestrutura foi revelada por imersão em um reagente de cloreto férrico por um tempo de 2 a 6 segundos, e analisada em um microscópio ótico com 500x de aumento.

3.3.4 MICRODUREZA VICKERS

As amostras foram preparadas da mesma forma que para análise micrográfica, e em seguida foi utilizado um microdurômetro com carga de 500 gramas, com penetrador de diamante, foram feitos três impressões em todas as amostras e calculada à média entre os valores.

3.3.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

No calorímetro foi colocada uma pequena quantidade do material (peso Máximo 10 mg) foi escolhida uma faixa de temperatura de 20 °C a 200 °C com uma taxa de 10 °C por minuto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MACROGRAFIA

O intuito de analisar macrograficamente um material fundido é para avaliar a qualidade da fundição de um material. A figura 33 é uma macrografia com resolução de 1:1 do lingote da liga com memória de forma apresentada no presente trabalho.



FIGURA 33 -MACROGRAFIA DO LINGOTE FUNDIDO DA LMF

Na Figura 33 a região em torno da superfície observa-se cristais equiaxiais, chamada de zona coquilhada, partindo das extremidades para o centro encontra-se a zona colunar com cristais mais alongados e na região central com grãos mais refinados e equiaxiais, isento de trincas, poros e outras discontinuidades que possam prejudicar a integridade do material. Este aspecto é característico de um material proveniente de uma excelente fundição. Embora o material apresente um ótimo aspecto, em toda sua seção o material esta com a composição química e estrutura heterogenias, não possuindo propriedade de memória de forma, necessitando assim tratamento térmico posterior.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA

Como uma liga em seu estado bruto de fusão, apresenta uma variação química ao longo de sua seção, antes de analisa-la quimicamente é recomendado homogeneizar o material para que não ocorram variações da composição na análise. A tabela 2 apresenta a composição nominal e a composição da liga fundida.

Tabela 2 composição da liga da liga utilizada neste trabalho

Elemento	Cu (% peso)	Al (% peso)	Ni (% peso)
Nominal	Base	12 – 14,5	3 – 4,5
Encontrada	79,64	12,97	6.44

A composição química encontrada do material também serve para nos guiar no diagrama de fases do material como representado na figura 34.(Brooks C. , 2004)

Guiando também como definir a qual temperatura de tratamento térmico mais adequada para se obter a fase desejada.

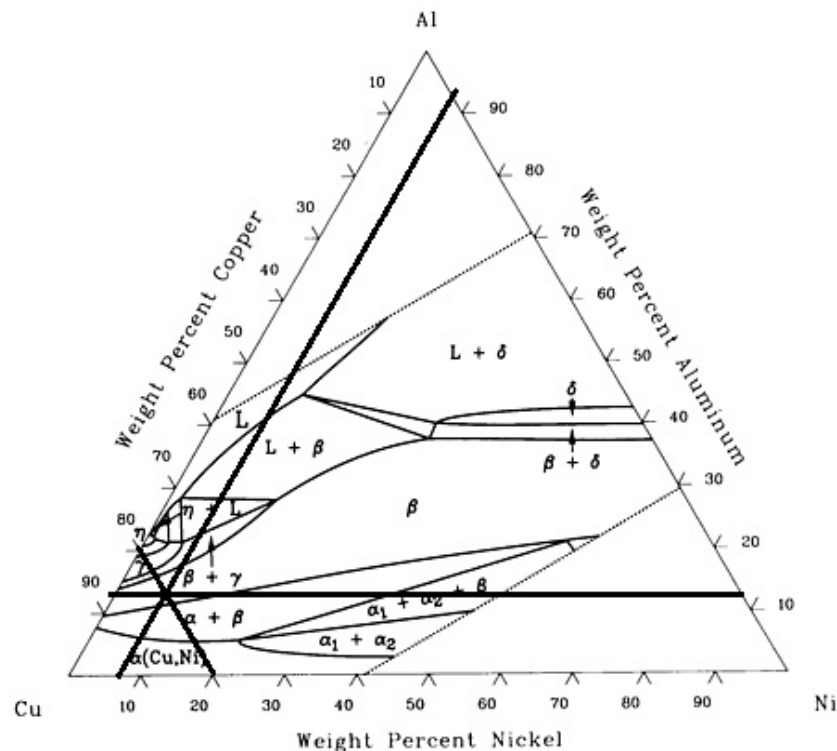


FIGURA 34 - DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO ISOTERMAS A 900°

Na figura 34 foram traçadas três linhas correspondentes às concentrações definidas na análise química, e o ponto de cruzamento das linhas representa a fase formada. Neste caso, a fase β , é a fase de onde provêm a fase β'_1 , que possui a característica de memória de forma. Por esse motivo manteve-se a liga mesmo com o níquel fora do especificado pela literatura.

4.3 MICROSCOPIA ÓTICA

A microscopia ótica tem como objetivo analisar a morfologia da estrutura do material. As figuras a seguir mostram as micrografias do material estudado em suas diferentes morfologias, provenientes dos diferentes estágios dos processos, desde a micrografia da estrutura bruta de fusão até as micrografias dos diferentes tipos de tratamentos térmicos que a liga sofreu.

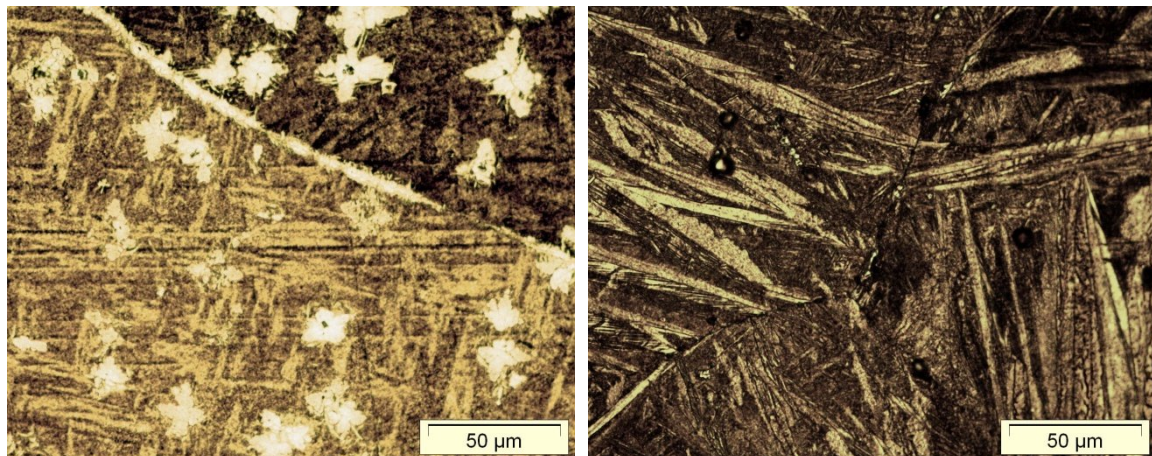
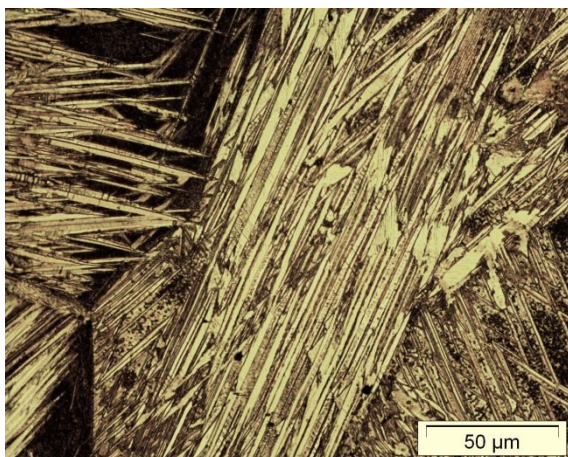
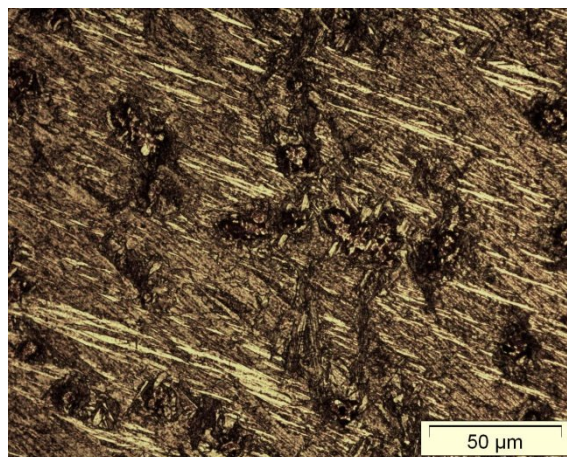


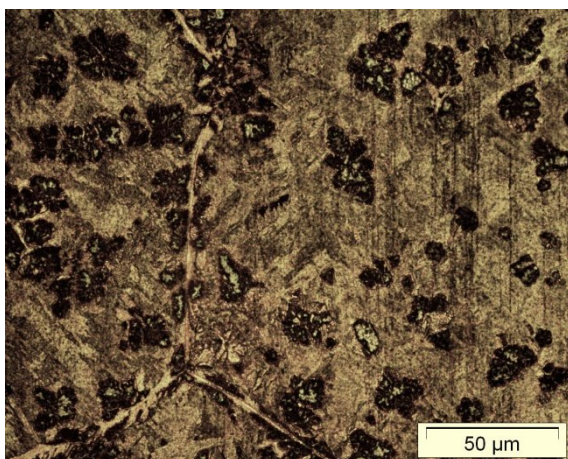
FIGURA 35 - (A) ESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO (B) HOMOGENEIZADO



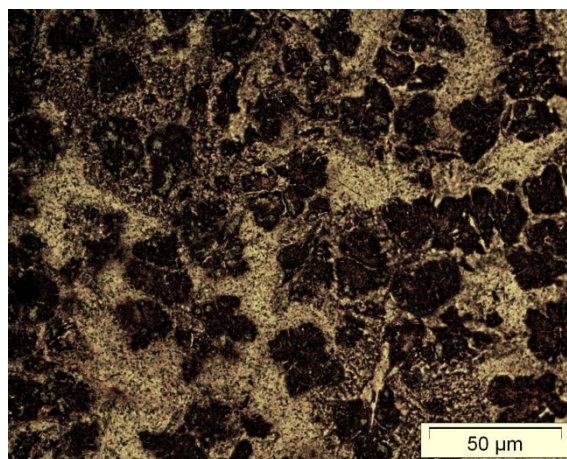
(C) TEMPERADO



(D) PRECIPITAÇÃO POR 15 MIN.



(E) PRECIPITAÇÃO POR 30 MIN.



(F) PRECIPITAÇÃO POR 60 MIN.

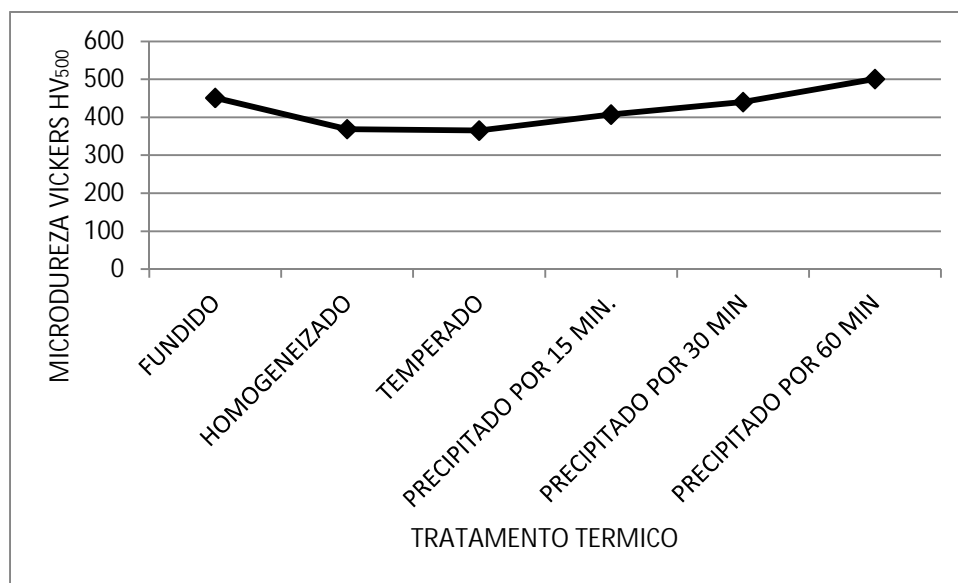
Na figura 35 (a) podem-se observar evidências de estruturas dendríticas na microestrutura, características de uma estrutura bruta de fusão. A microestrutura consiste de uma matriz de solução sólida β , a fase branca em forma de glóbulos e nos contornos de grão indica ser fase α acicular. Na figura 35 (b) observa-se uma matriz de solução sólida β , já com formação de β'_1 , a martensita termoelástica que possui formato de agulhas, com fase α acicular residual no contorno de grão e disperso na matriz. A figura 35 (c) consiste totalmente de fase β'_1 , com agulhas de martensita mais grosseiras, e os pontos pretos dispersos sugerem ser γ_2 ou NiAl. Já na figura 35 (d) observamos a fase β'_1 , com agulhas de martensita mais refinadas devido ao início de precipitação da fase α , que na imagem se parece com borrões. Na figura 35 (e) ainda podemos

evidenciar poucos resquícios de fase β'_1 , e tanto a quantidade como o tamanho de fase α acicular precipitado, dispersa na matriz e nos contornos de grãos, aumentaram na estrutura, assim como as fases γ_2 e NiAl. Já a figura 35 (f) aparentemente não apresenta vestígios de fase β'_1 , porém a quantidade e o tamanho dos precipitados de fase α aumentou.

4.4 MICRODUREZA VICKERS

No ensaio de microdureza vickers foram feitas 3 impressões e foi calculada a média dos valores obtidos, no ensaio de dureza notou-se que o material possui característica frágil, devido seu alto valor de dureza. No gráfico1 esta plotado a média dos valores obtidos no ensaio de dureza, no eixo da ordenada estão os valores de microdureza HV_{500} e no eixo da abscissa estão às ligas com seus diferentes tipos de tratamento térmico.

Figura 36 - Dureza x tratamento térmico



Com a figura 36 podemos observar o comportamento da dureza do material, tem um leve caimento de dureza após o material receber os tratamentos térmico de homogeneização e têmpera a dureza apresenta um aumento após os tratamentos de precipitação.

4.5 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O intuito de analisar termicamente a liga foi para obter a temperatura na qual o efeito de memória de forma esta se comportando. Nos gráficos abaixo estão os resultados da

análise térmica, no eixo da ordenada estão os valores de fluxo de calor e no eixo da abscissa a temperatura.

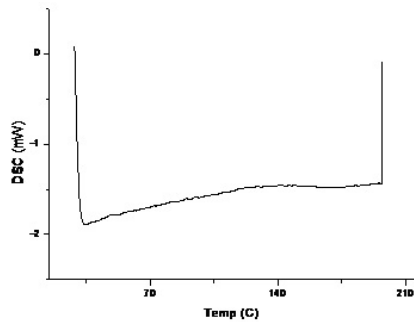
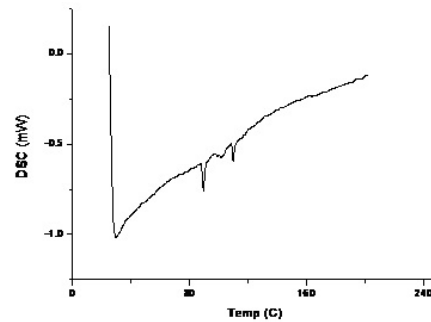
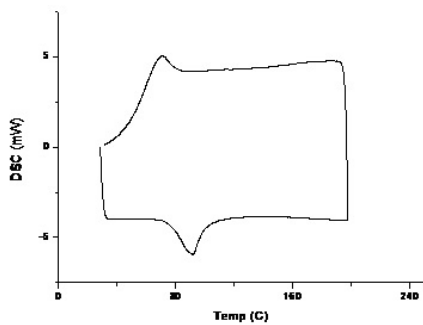


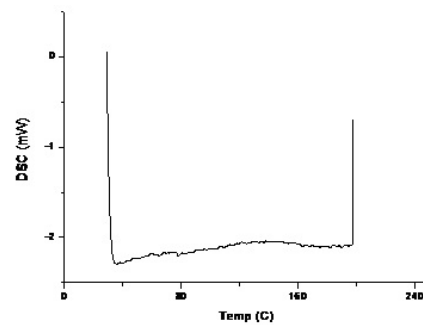
Figura 37 (a) - Homogeneizada



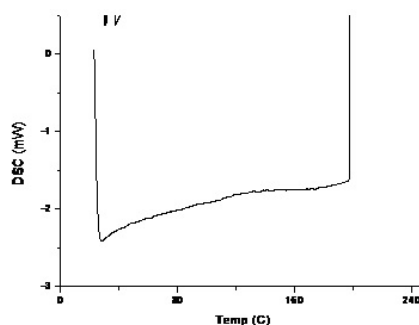
(b) - Temperado



(c) – precipitado por 15 minutos



(d) – precipitado por 30 minutos



(e) – precipitado por 60 minutos

Nas figuras 37 (a), (d) e (e) a liga não teve nenhuma alteração em sua estrutura que indique a presença de memória de forma, embora a liga que passou por homogeneização tenha presença de martensita, tudo nos leva a entender que não se trata de uma

martensita termoelástica. Já nas ligas que passaram por precipitação durante o tempo de 30 e 60 minutos, já quase não havia presença de martensita em sua estrutura, por ter precipitado muito a fase α na matriz da liga que não possui essa propriedade de memória de forma.

Já na figura 37 (c) da liga temperada obteve-se 2 picos , que indicam a presença de mudança de fase de a estrutura tempera apresentar 100% de sua estrutura de fase β'_1 , martensitatermoelástica, embora não apresentou nenhuma pico no esfriamento, esse resultado é satisfatório pois a liga esta com memória de forma em um sentido.

Já na figura 37 (b) apresentou um pico no aquecimento e outro pico no resfriamento, característico de uma liga com memória de forma nos dois sentido, devido à precipitação ter sido feita a partir da liga temperada, provavelmente no aquecimento a fase α precipitada se dissolveu na matriz modificando a morfologia da fase β'_1 deixando-a mais parecida com a morfologia da fase β'_1 do material temperado dando o indício de mudança de forma no aquecimento, provavelmente no resfriamento esses precipitados de fase α voltaram a se formar modificando novamente a morfologia da fase β'_1 dando o indício da mudança de forma no arrefecimento.

5. CONCLUSÃO

Embora a liga apresentada esteja com um valor de níquel alto, fora do encontrado na literatura, ela apresentou indícios de memória de forma, tanto em um sentido como nos dois sentidos, indicando que o tratamento térmico influencia na característica da propriedade de memória de forma, devido aos tratamentos térmicos influenciarem na microestrutura do material. Outro fator importante para uma liga com memória de forma é obter uma liga maleável, característica que não obtivemos nesta liga em estudo, que os valores de dureza ficaram entre 360 e 500 HV um valor muito alto característico de um material frágil, que só é possível de deformar muito pouco sem ocorrer à ruptura do material.

6.PERSPECTIVAS FUTURAS

Para a melhoria das propriedades mecânicas da liga desenvolvida propõe-se:

- ✓ Obter uma liga mais maleável que possibilite a deformação mecânica visível.
- ✓ Laminação do lingote após tratamento de homogeneização
- ✓ Uma tempera mais branda, como por exemplo, em óleo.
- ✓ Ensaios mecânicos diversificados, tais como resistência a tração, etc. para determinar uma melhor aplicação prática da liga.
- ✓ Tentar controlar a temperatura de resposta da memória de forma.
- ✓ Determinar a percentagem máxima de deformação que a liga resiste sem perder a propriedade de memória de forma.

BIBLIOGRAFIA

- Anderson, W. A. (1958). Precipitation from Solid Solution. American Society for Metals.
- BASSELINK, P. e. (1995). Applications of shape memory effect. Journal de Physique IV , 111-116.
- Brooks, C. (2004). Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals.
- Brooks, C. R. (1982). Casting. American Society for Metals.
- Brooks, C. R. (1982). Heat Treating (Vol. 4). American Society for Metals.
- Brooks, C. R. (2004). Metallography and Microstructures. American Society for Metals.
- Brooks, C. R. (1982). PROPERTIES AND SELECTION NONFERROUS ALLOYS AND SPECIAL PURPOSE MATERIALS (10 ed., Vol. 2). American Society for Metals.
- Buehler, W. (1963). J.V. Gilfrich, and R.C. Wiley (Vol. 34). J. Appl. Phys.
- D.E. Hodgson. (1988). Using Shape Memory Alloys, Shape Memory Applications.
- Easterling, D. P. (1992). Phase Transformations in. Chapman & Hall.
- Funakubo, H. (1987). Shape Memory Alloys. Gordon and Breach Science Publishers.
- Gama, J. L. (2003). Transformações de fase em ligas com memória de forma.UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, Recife.
- Guy, A. G. (1979). Introduction to Materials Science. McGraw-Hill.
- Hardy, H. K. (1951). J. Inst. Met. 79, 321.
- HARRISON, J. e. (1975). Use of TiNi in mechanical and electrical connectors. In: Shape memory effect in alloys. (J. Perkins, Ed.) London.
- Hurd, P. S. (1968). Metallic Materials.Rinehart and Wilson.
- INTERNATIONAL, A. (2004). PROPERTIES AND SELECTION NONFERROUS ALLOYS AND SPECIAL PURPOSE MATERIALS. ASM INTERNATIONAL.
- Kakeshita, K. O. (2002). Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments.MRS Bull.
- Kondic, v. (1973). Principios metalurgicos de fundição. São Paulo: Polígono S.A.

Mahajan, J. C. (1995). Deformation Twinning. Prog. Mater. Sci.

Murakami, Y. (1994). et al. Self-Accommodation and Morphology of 14M (7R) Martensites in an Ni-. Mater. Sci. Eng. A.

Proceedings of Engineering Aspects of Shape Memory Alloys (Lansing, MI). (1988).

Read, L. C. (1951). Trans. AIME (Vol. 191).

shape memory. (dezembro de 2002). Fonte: shape memory: www.innovations.copper.org

Shewmon, P. (1989). Diffusion in Solids. The Minerals, Metals and Materials Society .

SMA. (dezembro de 2002). Fonte: www.aerofit.com

Wayman, C. (1993). Shape Memory Alloys. MRS Bull.

Wayman, K. O. (1998). Shape Memory Materials. Cambridge: Cambridge University Press.

www.aerofit.com. (dezembro de 2002).