

Avaliação dos efeitos de elementos de liga na transformação martensítica da liga $\text{Cu}_{81}\text{Al}_{19}$ por microscopia óptica quantitativa com luz polarizada

Rodolfo Dal Alva Pinto
Ricardo Alexandre Galdino da Silva

Universidade Federal de São Paulo – Unifesp,
Departamento de Química, Diadema, SP, Brasil

e-mail: rodolfo.dal@unifesp.br, galdino.ricardo@unifesp.br

In this chapter the authors intend to analyze the effects of the additions of Be, Mn, Co, Ni, Ga, Zr, and Ag on the martensitic phase formation in the $\text{Cu}_{81}\text{Al}_{19}$ alloy using quantitative optical microscopy with polarized light. The results obtained will be discussed based on the characteristics of the added atoms, mainly the difference in atomic radius between the added alloying element and the main constituents of the binary alloy. Furthermore, the interaction of alloying elements with Al will be considered.

As ligas Cu-Al podem apresentar elevada resistência à corrosão, limites de resistência à fadiga superiores aos das demais ligas à base de Cu, efeito de memória de forma e pseudoelasticidade, a depender dos elementos de liga adicionados. Estes materiais são utilizados, por exemplo, em componentes marinhos e na indústria aeroespacial [1]. Tais propriedades são atribuídas à presença de fases martensíticas, obtidas por meio de têmpera [2, 3]. A têmpera, por sua vez, consiste em um tratamento térmico no qual o metal é resfriado de forma suficientemente rápida para impedir a ocorrência de transformações de fases difusionais [4].

Diferentes tipos de martensita são esperados para ligas Cu-Al, dependendo de seu teor de Al. A liga $\text{Cu}_{81}\text{Al}_{19}$, por exemplo, apresenta a martensita β' [5], de estrutura ortorrômbica e, portanto, de baixa simetria, em contraste com a solução sólida terminal α , de estrutura cúbica de faces centradas (CFC) [6]. Fases martensíticas são anisotrópicas e exibem birrefringência [7]. Isso permite identificá-las utilizando-se microscopia com luz polarizada e discerni-las de outras fases com morfologia similar, como é o caso da fase α acicular. Adicionalmente, a realização de ataque químico da superfície polida pode melhorar o contraste durante a microscopia com luz polarizada [8].

No resfriamento de ligas Cu-Al hipoeutetoides (com o teor de Al menor que 23,9% at.), a fase β pode passar pelas seguintes reações competitivas: a reação eutetoide ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma_1$), a reação de ordenamento ($\beta \rightarrow \beta_1$) e a reação martensítica ($\beta \rightarrow \beta'$), a depender do teor de alumínio. Mesmo em ligas Cu-Al resfriadas lentamente é possível observar fases martensíticas devido a essa competição [6] e à taxa de resfriamento utilizada [9].

As propriedades de ligas Cu-Al cada vez mais complexas têm sido estudadas nos últimos anos [3, 10–14], mas até o momento não se sabe como os elementos de liga interferem nestas reações nem quais características estes elementos devem ter. Este capítulo pretende avaliar os efeitos da substituição de 2% at. de Cu por sete elementos (Be, Mn, Co, Ni, Ga, Zr ou Ag) na microestrutura da liga $\text{Cu}_{81}\text{Al}_{19}$ após têmpera por meio de microscopia óptica quantitativa com luz polarizada e explicar estes efeitos através das propriedades atômicas destes elementos, a fim de contribuir para uma formulação de ligas mais apoiada em conceitos químicos.

1. LIGAS HIPOEUTETOIDES DO SISTEMA Cu-Al

Na extremidade rica em Cu do sistema Cu-Al, há uma solução sólida com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), denominada fase β . Esta fase existe para teores de cobre situados entre 70,6 at.% e 82 at.%, fundindo-se congruentemente (isto é, resultando em um líquido de mesma composição do sólido) a $(1049 \pm 1)^\circ\text{C}$ para teores de cobre ao redor de (75 ± 1) at.% [6]. Em alusão aos aços, ligas Fe-C que apresentam comportamento metalúrgico bastante similar ao das ligas Cu-Al, esta fase também é chamada de austenita [2].

A fase β sofre uma decomposição eutetoide formando outras duas fases, α (solução sólida terminal CFC, rica em Cu) e γ_1 (composto intermetálico de solubilidade ampla, com estequiometria Cu_9Al_4 , e estrutura cúbica complexa similar à dos chamados latões γ). Esta transformação de fases é representada pela equação $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_1$. O ponto eutetoide desta reação, isto é, aquele onde a mesma ocorre na menor temperatura possível, é observado para o teor de cobre igual a 76,1 at.%, à temperatura de $(567 \pm 2)^\circ\text{C}$ [6]. Por esta razão, ligas Cu-Al que apresentam teor de cobre superior a 76,1 at.% são denominadas ligas hipoeutetoides, sendo essas o foco deste estudo.

A reação eutetoide é muito lenta para se completar em tratamentos térmicos convencionais. Com efeito, há quase sempre uma fração de fase β residual que não se decompõe em produtos eutetoides e que permanece na microestrutura da liga a temperaturas inferiores à da transformação eutetoide, mesmo durante resfriamentos lentos. Como a fase β não é estável à temperatura ambiente na ausência de outros elementos de liga, ela pode sofrer outras transformações de fases. Uma delas é a transformação martensítica [2, 6].

Para teores de Al inferiores a 23,9 at.%, é prevista a formação da fase martensítica β' [5], representada pela equação $\beta \rightarrow \beta'$. A estrutura de β' , de simetria ortorrômbica, pode ser descrita como uma alternância de empilhamentos dos planos compactos das estruturas CFC e hexagonais compactas (HC) [6].

2. ASPECTOS GERAIS DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

Transformações martensíticas em diversos sistemas metalúrgicos apresentam um conjunto de características em comum: a fase produto herda a composição química da fase original, mas adquire uma estrutura

cristalina diferente. As fases originais e seus produtos apresentam relações de orientação cristalográfica bem definidas. A nucleação de fases martensíticas é heterogênea e pode, em alguns casos, envolver temperatura, enquanto o crescimento não depende de ativação térmica. Essa transformação de fases se dá pela movimentação simultânea e ordenada de um grande conjunto de átomos a distâncias da ordem de uma distância interatômica, não havendo, portanto, a ocorrência de difusão [15, 16].

A transformação martensítica possui algumas semelhanças com o processo de deformação por maclação: 1) ambos os processos ocorrem por meio de tensões de cisalhamento; 2) a velocidade de propagação é alta (da ordem da velocidade do som no ar); 3) há formação de um plano cristalino comum à região original e à região resultante. Adicionalmente, tanto fases martensíticas quanto maclas apresentam morfologias lenticulares, paralelas ao plano cristalino comum às duas regiões, e que não atravessam os contornos do grão onde se formaram. Nas transformações martensíticas, este plano cristalino comum é denominado plano de hábito [16].

Por outro lado, a força motriz para a transformação martensítica é a diminuição da energia de Gibbs, enquanto que na deformação por maclação é uma tensão mecânica aplicada. Outra diferença importante entre estes fenômenos é que, na deformação por maclação, a estrutura cristalina da matriz se conserva. A transformação de austenita em martensita é possível termodinamicamente se a parcela negativa de variação de energia de Gibbs superar a parcela positiva nesta reação. A parcela negativa é atribuída à energia de volume, enquanto a parcela positiva é atribuída à energia de formação de superfícies entre as duas fases e à energia de deformação. A temperatura a partir da qual é possível, no resfriamento, iniciar essa diminuição da energia de Gibbs, resultando em uma igualdade das energias de Gibbs da austenita e da martensita, é denominada M_s (*martensite start*) [16].

A transformação martensítica pode ser encarada como uma deformação por cisalhamento da matriz, em uma direção paralela ao plano de hábito, combinada com uma expansão ou contração normal ao plano de hábito [15]. É interessante notar que, em temperaturas acima de M_s , até mesmo tensões no limite elástico podem provocar a transformação da austenita em martensita. A razão provável para a ocorrência desse tipo de transformação é que as tensões aplica-

das aumentam as deformações internas e, portanto, as distorções da rede cristalina, facilitando a formação da martensita [16]. Sabe-se também que átomos de soluto distorcem a rede cristalina do solvente [15]. Isso sugere que tensões pré-existent na rede cristalina da austenita, causadas pela presença de elementos de liga, poderiam também auxiliar na formação de martensita.

3. AVALIAÇÃO DA RESPOSTA À TÊMPERA EM LIGAS Cu-Al

Conhecer a influência de elementos de liga na resposta à têmpera de ligas Cu-Al, bem como as propriedades atômicas por trás de sua efetividade e que facilitariam sua seleção, é altamente desejável, uma vez que isso permitiria uma formulação de ligas menos baseada em tentativa e erro, resultando em economia de tempo e insumos. Adicionalmente, muitos dos elementos químicos utilizados para se melhorar o desempenho de ligas Cu-Al são considerados ou podem se tornar materiais críticos, isto é, os minérios dos quais são originários estão mal distribuídos na crosta terrestre, estes elementos podem não possuir substitutos imediatos em suas respectivas aplicações e/ou não podem ser reciclados atualmente [17], de tal modo que há uma necessidade crescente de justificativa para seu uso.

A possibilidade de se realizar experimentos em pequena escala para se obter tal conhecimento colaboraria para tornar a pesquisa em metalurgia menos nociva para o meio ambiente. Nesse sentido, a realização de um estudo usando microscopia óptica quantitativa com luz polarizada comparando amostras extraídas de pequenos lingotes de ligas com composições controladas poderia atingir esse objetivo.

3.1. Microscopia quantitativa com luz polarizada

Sabe-se que a luz natural consiste em uma radiação eletromagnética que oscila em várias direções. Quando ela atravessa um filtro polarizador, ela passa a se propagar em uma única direção. Esta é, então, denominada luz plano-polarizada. Quando este tipo de luz atinge superfícies metálicas anisotrópicas (tal como aquelas constituídas por fases cristalinas não cúbicas, que não terão células unitárias com arestas de mesmas dimensões), ela se decompõe em duas componentes perpendiculares e defasadas entre si. Diz-se que a luz plano-polarizada foi birrefratada e que esta

superfície é birrefringente. Isso significa que o índice de refração do material que constitui essa superfície depende da direção de propagação da luz e que os dois raios refletidos atravessaram regiões da fase anisotrópica com índices de refração diferentes [8].

Se um segundo filtro polarizador estiver na direção de propagação destes raios refletidos e for rotacionado em noventa graus em relação ao primeiro, haverá extinção de parte da luz refletida. O restante consiste em luz elipticamente polarizada, resultante da sobreposição das componentes refletidas descritas anteriormente. Como a fase martensítica β' é ortorrômbica e, portanto, anisotrópica, ela pode ser mais bem revelada por meio do uso de luz polarizada [8].

Uma das formas de se avaliar a fração volumétrica de uma fase ou microconstituintes presentes na sua microestrutura é por meio de contagem manual sistemática de pontos. Este método consiste em sobrepor uma malha quadriculada sobre a micrografia com auxílio de um computador. As interseções entre as linhas dessa malha são denominadas pontos. Conta-se a quantidade de vezes que a fase ou microconstituente de interesse da micrografia foi observada sob os pontos e divide-se esta quantidade pelo número total de pontos da malha, obtendo-se assim uma porcentagem de pontos da malha que foram contados. Este procedimento é repetido para uma determinada quantidade de campos da microestrutura. De acordo com princípios estereológicos, o valor médio obtido a partir das medições realizadas nesses campos fornece uma estimativa da fração volumétrica da fase de interesse [18].

A Figura 1 mostra algumas das micrografias ópticas obtidas com luz polarizada de uma liga $\text{Cu}_{81}\text{Al}_{19}$ e de sete ligas $\text{Cu}_{79}\text{Al}_{19}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Be}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Zr}$ ou Ag), todas submetidas à têmpera em gelo fundente após aquecimento a 850°C por 1 h. É possível observar que as micrografias ópticas apresentam uma fase clara, birrefringente (fase martensítica β' , ortorrômbica), e fases escuras (cúbicas). Estas micrografias foram submetidas à análise quantitativa por meio do método de contagem manual sistemática de pontos, realizado também em outros quatro campos da microestrutura de cada liga, com ampliação de 500X e malha de 204 pontos. Os teores médios de fase β' por liga também são mostrados nas micrografias da Figura 1. É possível observar que ligas compostas por elementos tão diferentes entre si como Be e Zr apresentaram teores próximos de fase β' (83,9% e 78,8%,

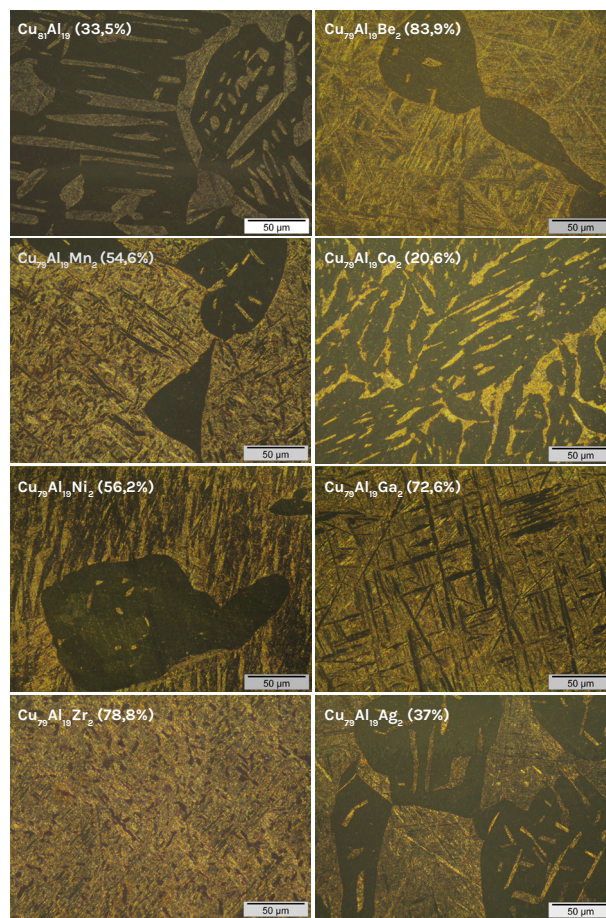


Figura 1. Micrografias ópticas com luz polarizada obtidas a partir de amostras submetidas à têmpera das ligas $\text{Cu}_{81}\text{Al}_{19}$ e $\text{Cu}_{79}\text{Al}_{19}\text{X}_2$. As porcentagens correspondem às frações volumétricas de fase martensítica identificadas em cada liga por microscopia quantitativa com luz polarizada.

respectivamente). A fim de compreender esta similaridade de efeitos sobre a transformação martensítica da liga $\text{Cu}_{81}\text{Al}_{19}$, é preciso analisar com maior profundidade a estrutura da fase β , que se transforma em β' , e avaliar se estes elementos possuem alguma propriedade atômica comum.

3.2. A influência do raio atômico do elemento de liga na liga ternária

A fase β possui estrutura cristalina desordenada CCC, com estequiometria aproximada igual a Cu_3Al [6]. Consequentemente, ela possui número de coordenação (NC) igual a oito [19]. Em outras palavras, cada um de seus átomos possui outros oito átomos como vizinhos próximos. Tal como exposto na seção 2 deste capítulo, a presença de tensões na estrutura cristalina da fase original pode favorecer o cisalhamento necessário para a ocorrência da transformação mar-

tensítica. Logo, átomos de elementos de liga que deformam mais intensamente a estrutura cristalina da fase β podem facilitar sua transformação em β' durante a têmpera. Isso pode ser mensurado pela diferença percentual absoluta de raio atômico entre o elemento de liga e os átomos presentes na fase β ($|\Delta r_\beta|$), dada por:

$$|\Delta r_\beta| = |r_\beta - r_x| / r_\beta \cdot 100\% \quad (1)$$

onde r_β e r_x são os raios atômicos dos elementos presentes em β e de X, respectivamente. No entanto, há diversas definições para o raio atômico. Neste capítulo, será levado em consideração o raio atômico metálico, isto é, aquele que corresponde à metade do comprimento da ligação em um cristal do elemento puro [20]. A vantagem de se utilizar um parâmetro em módulo como $|\Delta r_\beta|$ é que ele leva em conta a deformação causada independente de o átomo de elemento de liga ser maior ou menor que aqueles presentes na fase β .

Normalmente, os valores para este tipo de raio atômico se referem ao NC = 12, um dos mais comuns observados para elementos metálicos, que corresponde a estruturas compactas (com a maior quantidade possível de átomos vizinhos). Ao estudar distâncias interatômicas em metais e ligas, Goldschmidt constatou que o raio atômico muda dependendo do NC. Com efeito, serão considerados neste capítulo os raios atômicos metálicos para NC = 8, o mesmo da fase β . Isso é obtido multiplicando-se o valor de raio atômico metálico para NC = 12 por um fator de correção igual a 0,97 [20].

Como a estrutura de β é CCC, há nove posições possíveis de serem ocupadas pelos átomos que constituem as ligas. Como ela é desordenada, não há uma posição preferencial para os átomos de Cu e de Al na célula unitária. Como ela possui estequiometria aproximada Cu_3Al , cada sítio possui cerca de 75% de chance de ser ocupado por átomos de cobre e 25% de chance de ser ocupado por átomos de Al. Logo, sendo r_{Cu} e r_{Al} os raios atômicos dos átomos de Cu e Al, respectivamente, o raio atômico metálico dos átomos presentes na fase β pode ser estimado pela seguinte média ponderada:

$$r_\beta = 0,75(r_{\text{Cu}} \times 0,97) + 0,25(r_{\text{Al}} \times 0,97) = 127,798 \text{ pm} \approx 128 \text{ pm} \quad (2)$$

Este valor é muito próximo do raio atômico metálico do cobre para NC = 12 (128 pm), de tal modo que é possível utilizá-lo como r_β ao se avaliar a deformação imposta por X na rede cristalina de β . A Figura 2-a mostra as variações do teor de β' das ligas $\text{Cu}_{79}\text{Al}_{19}\text{X}_2$ em função do elemento de liga X e o parâmetro $|\Delta r_\beta|$. Uma linha descontínua horizontal mostra o teor de β' da liga $\text{Cu}_{81}\text{Al}_{19}$. É possível notar que apenas a liga com Co apresentou diminuição do teor de β' . Nota-se também que parece haver uma correlação entre as variações do teor de β' e do parâmetro $|\Delta r_\beta|$. Mesmo as microestruturas das ligas com Mn e Ni, que apresentaram teores muito próximos de β' (54,6% e 56,2%, respectivamente), parecem obedecer proporcionalmente a pequenas variações de Δr_β (3,98% e 5,12%, respectivamente). Possivelmente as distorções impostas pelos átomos X que estão substituindo átomos de Cu facilitam

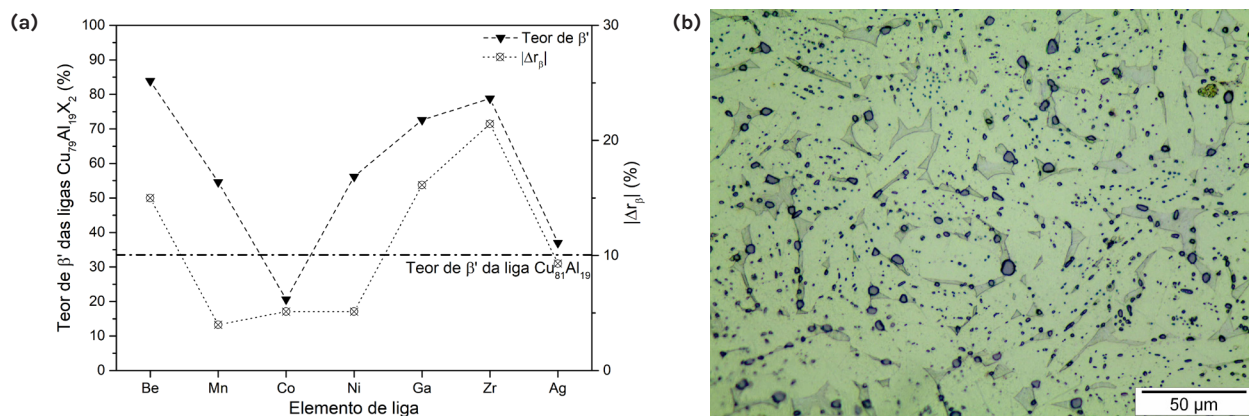


Figura 2. (a) Correlação entre variação do teor de β' e do parâmetro $|\Delta r_\beta|$. (b) Micrografia óptica obtida com luz não polarizada da liga $\text{Cu}_{79}\text{Al}_{19}\text{Co}_2$ submetida à têmpera.

tam a ocorrência dessa transformação de fases. Essas distorções são mais acentuadas para elementos com elevados valores de $|\Delta r_\beta|$. Isso pode explicar porque a adição de átomos de tamanhos tão diferentes entre si como Be e Zr resultaram em teores similares de β' .

3.3. A influência da formação de compostos intermetálicos ricos em Al

O comportamento peculiar da liga $\text{Cu}_{79}\text{Al}_{19}\text{Co}_2$ já foi observado neste material após recozimento e provavelmente está relacionado com a captura de átomos de Al pelo Co, resultando na formação do composto intermetálico AlCo durante a solidificação da liga [9]. Uma menor quantidade de Al disponível para a formação de fase-reagente β em alta temperatura resulta, conseqüentemente, em menores quantidades da fase-produto β' após têmpera. A Figura 2-b mostra uma micrografia óptica deste material obtida com luz não polarizada. É possível observar a presença de partículas maiores de AlCo (fases escuras) justamente sobre as fases martensíticas. Elas provavelmente crescem por meio da difusão de átomos de Al através da interface entre AlCo e fase β . Considerando as temperaturas de fusão de AlCo [21] e β [6], provavelmente há ocorrência da seguinte sequência de transformações de fases, representada pela equação:



CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adição de elementos de liga favorece a reação martensítica na liga $\text{Cu}_{81}\text{Al}_{19}$, desde que eles não se combinem com os átomos de Al. O efeito se torna mais pronunciado para elementos cujos átomos são muito maiores ou muito menores que os átomos de Cu. Isso se deve ao fato de a transformação martensítica ser auxiliada por deformações na rede cristalina e pela necessidade de átomos de Al disponíveis para a formação de β em temperaturas mais elevadas.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela CAPES (código 001), CNPq e FAPESP (Proc. 2012/050570-5, 2019/06717-0 e 2022/04262-9). Os autores agradecem ao Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas – ICAQF pelo suporte técnico-experimental.

REFERÊNCIAS

- [1] ASM International, Properties and selection: non-ferrous alloy and special purpose materials, ASM International, Materials Park, Ohio, 2001.
- [2] P. Brezina, Heat treatment of complex aluminium bronzes, *Int. Met. Rev.* 27 (1982) 77–120. <https://doi.org/10.1179/imr.1982.27.1.77>.
- [3] E.M. Mazzer, M.R. da Silva, P. Gargarella, Revisiting Cu-based shape memory alloys: recent developments and new perspectives, *J. Mater. Res.* 37 (2022) 162–182. <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00444-7>.
- [4] A.L.V.C. Silva, P.R. Mei, Aços e ligas especiais, 3. Ed., Blücher, São Paulo, 2010.
- [5] P.R. Swann, H. Warlimont, The electron-metallography and crystallography of copper-aluminum martensites, *Acta Metall.* 11 (1963) 511–527. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90086-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90086-5).
- [6] J.L. Murray, The aluminium-copper system, *Int. Met. Rev.* 30 (1985) 211–233. <https://doi.org/10.1179/imtr.1985.30.1.211>.
- [7] T. Kaaden, P. Wutzler, S. Lippmann, Occurrence and morphology of martensite in β -Cu-Zn Alloys with minor Al additions, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 51 (2020) 3403–3409. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05769-2>.
- [8] ASM International, Metallography and Microstructures 2004, ASM International, Materials Park, Ohio, 2004.
- [9] R.D.A. Pinto, L.D.R. Ferreira, R.A.G. Silva, Effects of Co and Zr additions on the thermal behavior of the $\text{Cu}_{81}\text{Al}_{19}$ alloy, *J. Therm. Anal. Calorim.* 138 (2019) 3525–3533. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08452-w>.
- [10] B.H.S. Andrade, D.D.S. Silva, I.C.A. Brito, R.E. Caluête, A.R.R. Sousa, R.M. Gomes, D.F. Oliveira, Influence of strain rate on mechanical properties of a CuAlMnTiB shape memory alloy, *J. Mater. Res. Technol.* 16 (2022) 1667–1672. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.100>.
- [11] B.N. Guniputi, S.M. Murigendrappa, Effect of quenchant on the phase transformation of Cu–Al–Be–B shape memory alloys, *Trans. Indian Inst. Met.* 76 (2023) 2131–2139. <https://doi.org/10.1007/s12666-023-02939-9>.
- [12] S. Singh, I.A. Palani, S. Dehgahi, A.J. Qureshi, A.N. Jinoop, C.P. Paul, K.G. Prashanth, 2023. Development of Cu-based shape memory alloy through selective laser melting from elemental powder mixture: Processing and characterization, *J. Alloys Compd.* 961, 171029. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171029>.
- [13] H. Wang, D. Xu, J. Feng, S. Chao, H. Sun, Shape memory properties of additive manufacturing Cu–Al–Mn–Ni alloys with different Ni contents, *MRS Commun.* 13 (2023) 526–530. <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00361-2>.

- [14] Q. Wang, C. Yao, D. Lu, F. Yin, 2023. Effect of combined use of inoculation and hot rolling on microstructures and damping property of a Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy, *Mater. Lett.* 330, 133392. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133392>.
- [15] D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, *Phase transformations in metals and alloys*, 3 ed., CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [16] R.G. dos Santos, *Transformações de fases em materiais metálicos*, Editora da Unicamp, Campinas, 2006.
- [17] G. Gunn, *Critical Metals Handbook*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118755341>.
- [18] G.F. Vander Voort, *Metallography: principles and practice*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1999.
- [19] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: an introduction*, 9 ed., Wiley, Hoboken, 2014.
- [20] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4 ed., Clarendon, Oxford, 1975.
- [21] Y. Kimura, H. Kuriyama, T. Suzuki, Y. Mishima, Microstructure control and mechanical properties of binary Co-Al alloys based on B2 Intermetallic Compound CoAl, *Mater. Trans. JIM.* 35 (1994) 182–188. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.35.182>.