



PROPRIEDADES ELETRO-TERMOMECAÑICAS DE LIGAS MONOCRISTALINAS COM MEMÓRIA DE FORMA A BASE DE COBRE

C. H. GONZALEZ¹, N. F. QUADROS¹, C. J. DE ARAÚJO², G. GUÉNIN³ E M. MORIN³

¹ Universidade Federal de Pernambuco - CTG - Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, Cidade Universitária, CEP 50740-530, Recife-PE, Brasil

² Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Aprígio Veloso 882, Caixa Postal 10069, CEP 58109-970, Campina Grande-PB, Brasil

³ Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, GEMPPM, UMR CNRS 5510, Bâtiment Blaise Pascal, 7 Avenue Jean Capelle, 69621 – Villeurbanne, France

(Recibido 5 de abril de 2004, para publicación 1 de febrero de 2006)

Resumo – As propriedades eletro-termomecânicas das ligas com memória de forma (*LMF*) são investigadas neste trabalho pela técnica de medições de resistividade elétrica (*RE*) acopladas aos ensaios de tração em função da deformação durante a execução dos fenômenos de memória de forma. Os comportamentos destas propriedades são relacionados com as modificações da estrutura cristalina, processo de reorientação das variantes de martensita e movimento das interfaces. Medições acopladas de resistividade e de tensão podem ser utilizadas para programar, monitorar e intervir no material a partir de um controle eletro-eletrônico. Assim, as informações deste estudo poderão ser aplicadas ao controle das *LMF* quando utilizadas como atuadores térmicos, mecânicos e/ou elétricos. Neste trabalho as medições de *RE* são aplicadas simultaneamente aos testes de tração num monocristal da liga de memória de forma Cu-Zn-Al. Os testes foram conduzidos nas fases austenítica e martensítica. Nos testes de superelasticidade, as variações de *RE* dependem diretamente da quantidade de martensita induzida por tensão. A curva da *RE* em função da deformação apresenta uma relação linear e sem histerese, independente da temperatura. O teste na fase martensítica mostra uma variação de *RE* que foi atribuída ao processo de reorientação das variantes de martensita. Uma correspondência para as medições de *RE* foi estabelecida para a formação de um monovariante de martensita. Este resultado pode ser interpretado como uma dependência da *RE* com a direção da medição (anisotropia de resistividade).

Palavras chave – Liga com memória de forma, transformação martensítica termoelástica, anisotropia de resistividade.

1. INTRODUÇÃO

Os avanços das aplicações tecnológicas no campo de controle de sistemas dinâmicos conduziram as pesquisas da área de materiais para o desenvolvimento de metais e ligas capazes de realizarem funções de sensores e de atuadores. Esta nova classe de materiais é conhecida como materiais inteligentes, na qual se destacam as ligas de memória de forma (*LMF*). Estas ligas possuem a incomum habilidade de recuperar uma deformação pseudoplástica que tenha sido produzida por temperatura e/ou por tensão. Esta capacidade é devida às propriedades termomecânicas da transformação martensítica. Estas propriedades formam um conjunto de fenômenos conhecidos por efeito memória de forma (*EMF*) e que são classificados em: efeito memória de forma simples, efeito memória de forma reversível, superelasticidade e comportamento tipo borracha. Estes eventos têm atraído as *LMF* para aplicações tecnológicas, principalmente como elementos de sensores e de atuadores térmicos, mecânicos e/ou elétricos. No entanto, as aplicações do *EMF* não podem ser realizadas diretamente pelos métodos convencionais. O principal motivo está nas alterações que ocorrem durante a transformação martensítica, que afetam as propriedades físicas do material, tornando difícil o dimensionamento e o controle da performance das ligas durante as aplicações tecnológicas.

Alguns procedimentos experimentais têm sido utilizados com a finalidade de estudar as ligas durante a execução dos fenômenos de memória de forma. Recentemente, medições de resistividade elétrica (RE) foram acopladas ao comportamento mecânico no estudo das ligas policristalinas Ti-Ni e Ti-Ni-Cu quando submetidas aos fenômenos do EMF [1,2,3]. Durante a evolução destes fenômenos ocorrem variações de temperatura e de deformação, que provocam modificações na estrutura cristalina, deslocamento das interfaces, processo de reorientação das variantes de martensita e micromecanismos relacionados com a introdução e/ou rearranjo dos defeitos cristalinos [4]. Os comportamentos das propriedades eletromecânicas das LMF podem ser utilizados nos estudos dos fenômenos físicos e nas aplicações tecnológicas para controlar, monitorar e/ou intervir no material a partir de um sistema eletro-eletrônico.

Este trabalho realiza testes no domínio tensão-deformação (σ - ε) acoplado as medições de resistividade elétrica com um monocristal da LMF Cu-Zn-Al, com o corpo de prova nas fases austenítica e martensítica. Os comportamentos apresentados pelas propriedades são analisados segundo os mecanismos ativados em cada teste.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Uma liga de composição nominal Cu- 8wt% Zn- 15,4wt% Al foi elaborada num forno de indução a 1100°C. O monocristal foi preparado pelo método de Bridgman modificado. Os corpos de prova foram confeccionados por eletro-erosão com as seguintes dimensões: comprimento útil = 10 mm, largura = 4 mm e espessura = 1,2 mm. As amostras foram submetidas ao seguinte tratamento térmico: 850°C por 15 min e resfriado em água a 25°C (têmpera), seguido por revenido em água a 100°C durante 1h, com o objetivo de eliminar lacunas em supersaturação introduzidas pela têmpera e estabilizar a ordem da fase austenítica (β_1).

Testes de tração foram realizados numa máquina de tração servo-pneumática confeccionada nos laboratórios do *INSA* de Lyon. A Fig. 1 mostra detalhes desta máquina que foi especialmente concebida para estudos específicos dos fenômenos de memória de forma [5]. O motor pneumático aplica a carga diretamente sobre o corpo de prova sem atritos externos. A máquina é equipada com célula de carga de 1000N (incerteza de 1%) e um extensômetro com incerteza da medição de 0,02%. Os testes foram conduzidos a uma taxa de deformação constante de 0,2%.min⁻¹. A temperatura da amostra é mantida homogênea e constante por um sistema de controle, com variação máxima de temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

As medições de resistividade elétrica acoplada ao ensaio de tração foram realizadas pelo método dos quatro terminais, no qual uma corrente estabilizada (0,5A) passa através da amostra e a diferença de potencial (ΔV) é medida no comprimento útil do corpo de prova (Fig. 2). Os terminais foram fixados ao corpo de prova por solda ponto. As variações de RE são atribuídas às alterações geométricas do corpo de prova e aos processos relacionados às transformações de fases. A contribuição das alterações geométricas provocadas pela deformação pode ser eliminada admitindo-se que a transformação martensítica termoe-lástica se processa a volume constante. A resistência elétrica (R) é dada por:

$$R = \rho \cdot \left(\frac{l}{s}\right) \quad (1)$$

onde ρ é a resistividade elétrica, l e s são o comprimento e a secção da amostra, respectivamente. A variação da resistência é expressa pela derivada da equação (2):

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dl}{l} - \frac{ds}{s} \quad (2)$$

O volume da amostra é $v = l \cdot s$, cuja variação durante a transformação é a derivada: $\frac{dv}{v} = \frac{dl}{l} + \frac{ds}{s}$.

A condição de transformação a volume invariável impõe: $\frac{dv}{v} = 0$, assim: $\frac{dl}{l} = -\frac{ds}{s}$, onde $\frac{dl}{l}$ corresponde

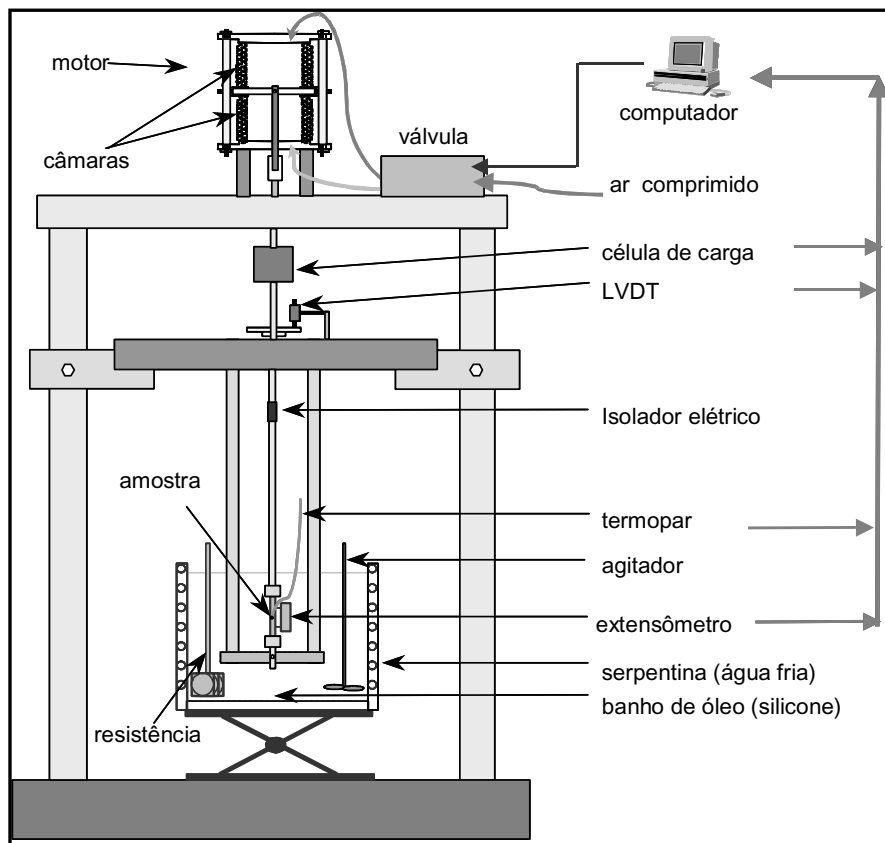


Fig. 1. Representação esquemática da máquina de tração servo-pneumática.

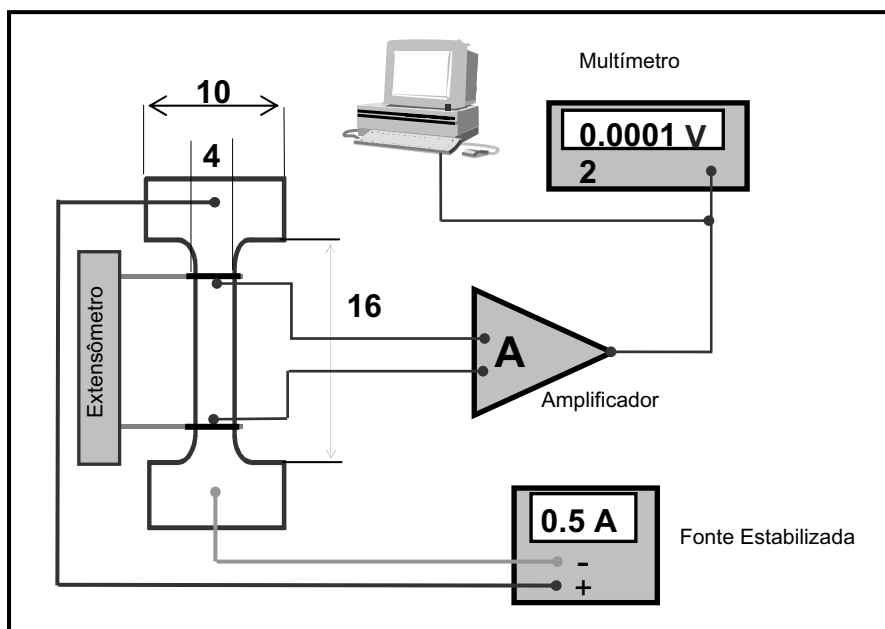


Fig. 2. Esquema de montagem para medição da RE nos corpos de prova (dimensões em mm).

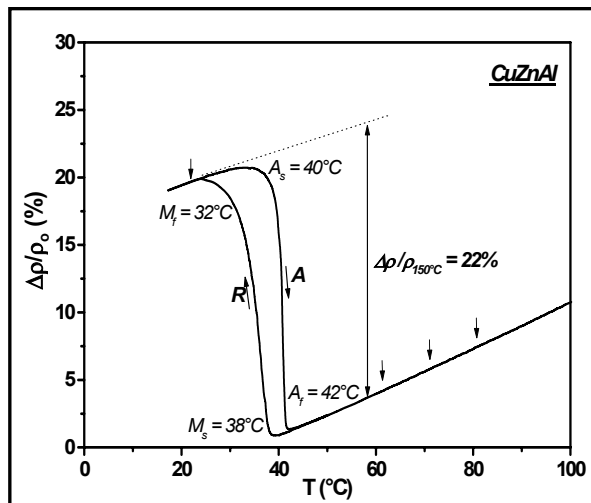
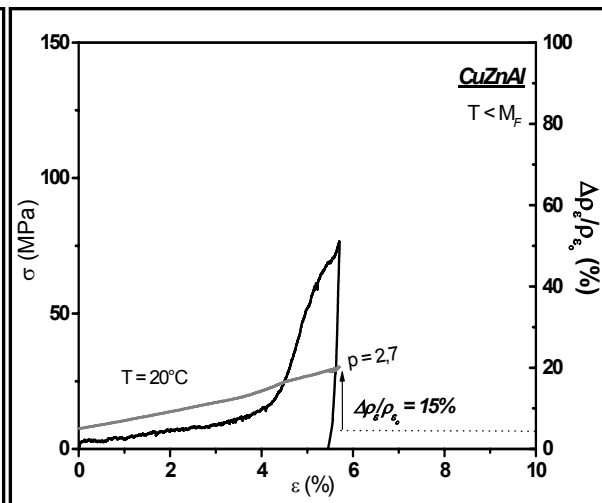


Fig. 3. Transformação térmica da liga Cu-Zn-Al.

Fig. 4. Curvas σ e ρ_e/ρ_o versus ε na fase martensítica.

a deformação longitudinal da amostra (ε). Substituindo estas considerações na equação (2), obtemos a equação da variação de RE ($\frac{\Delta\rho_\varepsilon}{\rho_{\varepsilon o}}$):

$$\frac{\Delta\rho_\varepsilon}{\rho_{\varepsilon o}} = \frac{\Delta R_\varepsilon}{R_{\varepsilon o}} - 2 \cdot \varepsilon \quad (3)$$

onde os índices de ρ e R representam os valores a uma deformação ε e para a deformação nula ε_o na temperatura do ensaio [2,4].

3. RESULTADOS

As medições de RE foram empregadas no estudo da transformação martensítica por indução térmica e por tensão ($T > A_F$), e para a deformação da fase martensítica ($T < M_F$). As setas na Fig. 3 indicam as temperaturas dos testes executados no domínio tensão-deformação (σ - ε). Após cada teste, o corpo de prova foi aquecido a 150°C para eliminar a deformação residual.

3.1. Transformação térmica

A Fig. 3 mostra a variação de RE do monocristal da liga Cu-Zn-Al quando submetido a transformação por temperatura, representada pela curva $\Delta\rho/\rho_o$ - T , onde ρ_o é a RE da amostra a 100°C. Quando a amostra atinge a temperatura M_S durante o resfriamento, tem início a transformação martensítica que ocorre pelo processo de auto-acomodação das variantes. As plaquetas de martensita (variantes), podem se formar em 24 diferentes orientações cristalográficas de maneira a acomodar as deformações entre elas [6,7]. Ao atingir a temperatura M_F , o cristal formado é chamado de polivariante de martensita. A estrutura martensítica desta liga é ortorrômbica e representada por β'_1 . No aquecimento ocorre a transformação inversa, cujas temperaturas do início e final de transformação são representadas por A_S e A_F , respectivamente. A fase austenítica possui estrutura CCC do tipo super-rede DO_3 e designada por β_1 . A curva da Fig. 3 indica que a resistividade do polivariante de martensita apresenta uma variação de cerca de 22% em relação a fase austenítica, com as seguintes temperaturas críticas: $M_S = 38^\circ\text{C}$, $M_F = 32^\circ\text{C}$, $A_S = 40^\circ\text{C}$ e $A_F = 42^\circ\text{C}$ e histerese térmica de 6°C ($H_T = M_S - A_S$). As temperaturas foram determinadas pela regra das tangentes aplicada a curva da Fig. 3, cujos valores foram confirmados por análise térmica diferencial (calorimetria).

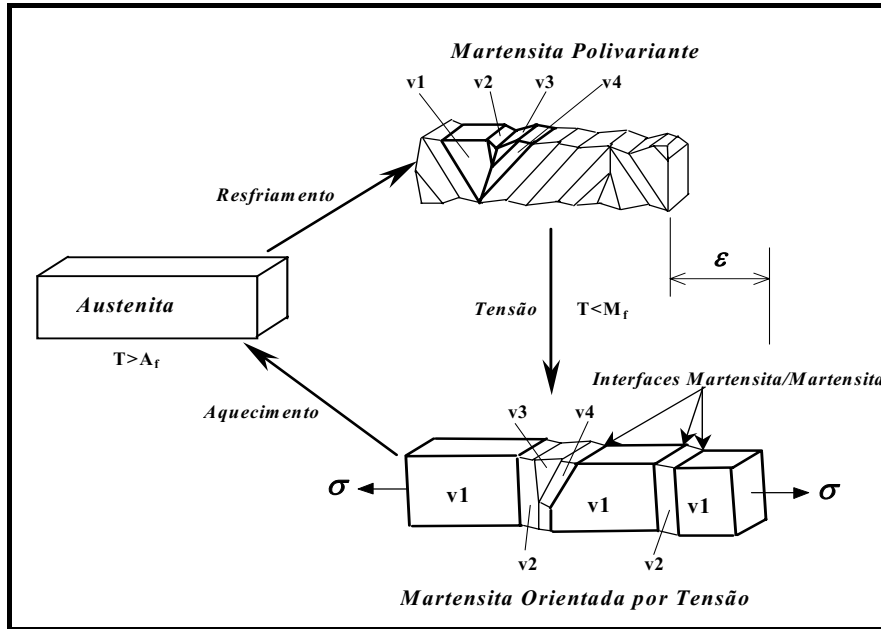


Fig. 5. Representação do efeito memória de forma simples.

3.2. Teste na fase martensítica

Neste teste, a amostra é inicialmente transformada termicamente na fase martensítica (polivariante), e em seguida deformada. A Fig. 4 apresenta os gráficos σ e $\Delta\rho_\varepsilon/\rho_{\varepsilon 0}$ em função da deformação no teste realizado a 20°C. A amostra foi deformada de 5,8%, apresentando uma variação de resistividade de 15%, a

uma taxa linear p de 2,7 ($p = \frac{d(\Delta\rho_\varepsilon / \rho_{\varepsilon 0})}{d\varepsilon}$). No descarregamento, a amostra apresenta uma deformação

residual de 5,3%. Esta deformação é recuperada durante o aquecimento da amostra acima de A_F . Este mecanismo conhecido por efeito memória de forma simples é representado na Fig. 5. Inicialmente, a martensita é formada termicamente por auto-acomodação das variantes, sem deformação macroscópica. A aplicação da tensão promove o crescimento da variante favorecida pelas configurações geométricas em detrimento das demais [6,7]. O processo de reorientação das variantes de martensita é realizado pelo movimento das interfaces martensita/martensita, onde a variante “v1” torna-se dominante na configuração da Fig. 5. Após a retirada da carga, o cristal torna-se deformado e orientado no sentido da tensão, resultando num monovariante de martensita. O processo de reorientação torna as variantes estabilizadas, resultando na deformação residual ou pseudoplástica, que é recuperada por aquecimento durante a transformação inversa a fase austenítica. Portanto, a variação de resistividade elétrica observada no teste da Fig. 4 corresponde ao processo de reorientação das variantes.

3.3. Teste na fase austenítica

A fase austenítica das LMF quando solicitada por tensão pode se transformar na fase martensítica. A tensão provoca instabilidade no equilíbrio termodinâmico das fases de equilíbrio, resultando na diminuição do M_S . Quando a tensão atinge um ponto crítico a transformação tem lugar provocando uma deformação superelástica. Para completar a transformação, esta deformação pode atingir nos policristais cerca de 6% e nos monocristais 10%. Esta deformação é completamente recuperada no descarregamento. Esta superelasticidade é denominada de transformação martensítica induzida por tensão (MIT). A morfologia da seqüência da transformação é apresentada nas micrografias da Fig. 6. Inicialmente são formadas finas plaquetas de martensita que crescem e coalescem durante a aplicação da tensão. As interfaces austeni-

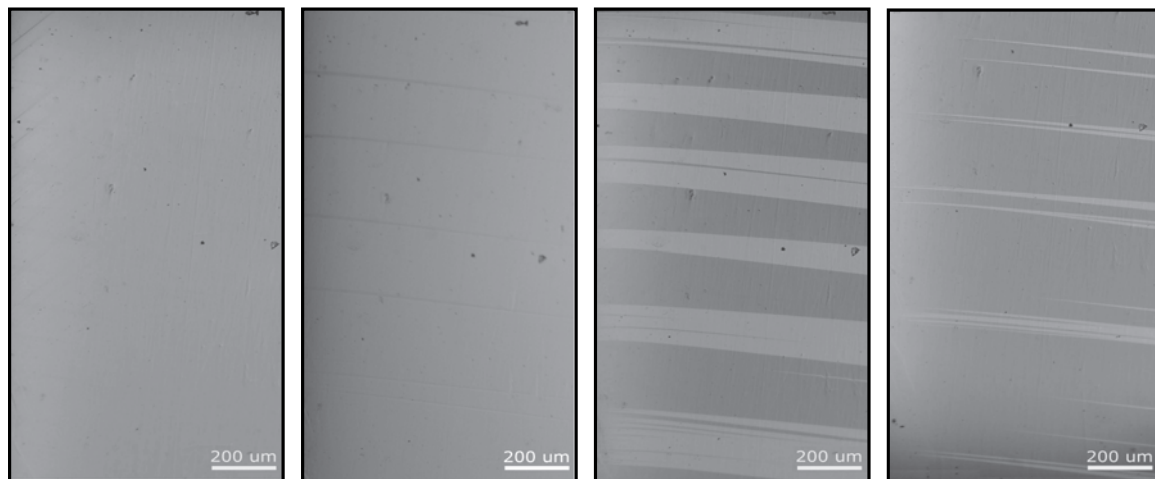


Fig. 6. Micrografias da transformação martensítica induzida por tensão na liga Cu-Zn-Al.

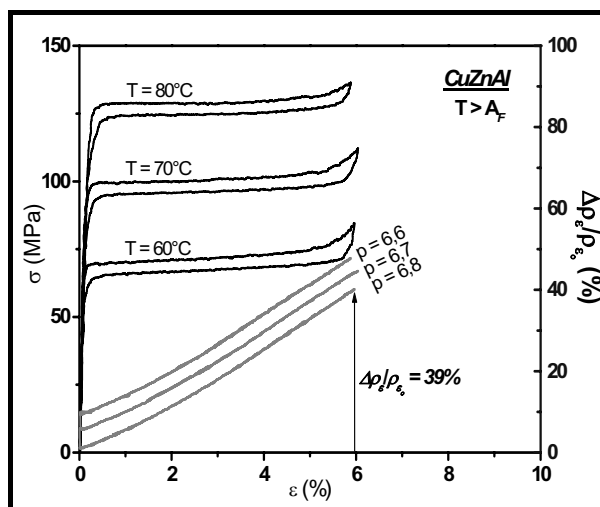
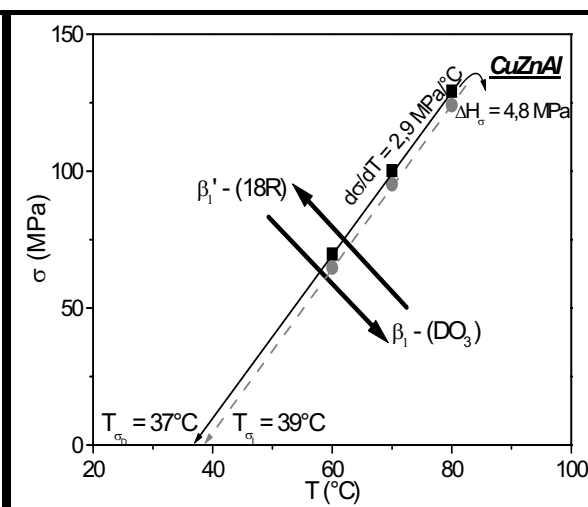


Fig. 7. Testes superelásticos da liga Cu-Zn-Al.

Fig. 8. Diagrama de fase σ -T para MIT do Cu-Zn-Al.

ta/martensita possuem a mesma direção, indicando que apenas uma variante de martensita é acionada (monovariante). A orientação cristalográfica desta variante depende da relação de *Schmid* (teoria da tensão de cisalhamento crítica) [6,7,8].

A Fig. 7 apresenta as curvas σ e $\Delta\rho_\varepsilon/\rho_{\varepsilon 0}$ versus ε dos testes superelásticos realizados na liga Cu-Zn-Al às temperaturas de 60, 70 e 80°C. O comportamento linear inicial nas curvas σ - ε corresponde à deformação elástica da fase austenítica. Quando a tensão crítica de indução da transformação é alcançada, a amostra começa a apresentar uma deformação pseudoplástica. A região do plateau de tensão ($\sigma \approx$ constante) corresponde ao deslocamento das interfaces para formar o monovariante de martensita. No caso dos monocristais apenas um sistema de cisalhamento é ativado, cuja deformação máxima de transformação também depende da orientação cristalográfica do cristal [7,8]. No descarregamento ocorre a transformação inversa que apresenta duas características: histerese de tensão (diferença entre as transformações direta e inversa - H_σ), e ausência de deformação residual aparente.

A tensão para induzir a martensita aumenta com a temperatura do teste, mas a histerese de tensão permanece constante. Este comportamento da tensão em função da temperatura é deduzido através de uma equação termodinâmica do tipo *Claussius-Clapeyron* adaptada aos fenômenos do EMF [9]:

Tabela 1. Variações de resistividade elétrica dos processos.

Operação	Processo	$\Delta\rho/\rho_o$ (%)
A	Transformação Térmica (austenita $\Rightarrow$ martensita polivariante)	22
B	Processo de Reorientação das Variantes (polivariante $\Rightarrow$ martensita orientada por tensão)	15
C	Superelásticidade (austenita $\Rightarrow$ monovariante de martensita)	39
D	$A + B \approx C$ (monovariante de martensita)	37

$$\frac{d\sigma_a}{dT} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} \cdot \nu_{tr}}{T_o \cdot \varepsilon_{tr}} \quad (4)$$

onde σ_a é a tensão crítica para indução da martensita, $\Delta H^{A \rightarrow M}$ é o calor latente da transformação (entalpia), ν_{tr} é a massa volumétrica específica, T_o é a temperatura de equilíbrio da transformação e ε_{tr} é a deformação de transformação.

A Fig. 8 apresenta o diagrama de fase do tipo tensão versus temperatura (σ - T) das transformações martensíticas induzidas por tensão, a partir dos testes realizados na liga Cu-Zn-Al. A relação termodinâmica para a transformação austenita (β_1) $\Leftrightarrow$ martensita (β'_1) é de 4,8 MPa/°C. A extrapolação da reta das tensões críticas fornece uma temperatura de 37°C, que corresponde ao M_s estabelecido na transformação térmica (seção 3.1).

A variação de resistividade elétrica obtida nos testes foi de 39% para a deformação reversível da MIT ($\varepsilon_{tr} = 5,9\%$), com uma taxa p de 6,7. As curvas de RE variam linearmente com a deformação nos testes da Fig. 7. Esta proporcionalidade da RE com a deformação para a formação do monovariante de martensita pode ser representada pela equação (5):

$$\frac{\Delta\rho_\varepsilon}{\rho_{\varepsilon_o}} = \frac{(\rho_a - \rho_m)}{\rho_a} = p \cdot \varepsilon \quad (5)$$

onde ρ_a e ρ_m representam respectivamente as resistividades das fases austenítica e martensítica, ε é a deformação e p é a taxa característica.

Ao contrário do comportamento mecânico, as curvas de RE não apresentam histerese entre as transformações direta e inversa, e as taxas não variam com a temperatura do teste. As curvas apresentadas na Fig. 7 foram deslocadas ao longo do eixo y , uma vez que elas se superpõem. O efeito da temperatura consiste essencialmente na alteração do valor de referência (ρ_{ε_o}), sem afetar a variação de RE da transformação. Assim, as características elétricas dos testes superelásticos são praticamente constantes e independem da temperatura.

4. DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o resumo dos resultados das medições de RE dos testes de transformação térmica, de deformação da fase martensítica e de superelasticidade. A operação **A** corresponde à formação da martensita polivariante a partir do monocristal de austenita. A deformação deste polivariante corresponde à operação **B**, cujo resultado é a formação de um monovariante de martensita orientado pela tensão através do processo de reorientação das variantes. Este monovariante pode ser obtido diretamente pela aplicação de tensão num monocristal de austenita, como ocorre nos testes superelásticos (operação **C**). Portanto, existem dois caminhos para produzir um monovariante de martensita, como ilustra a Fig. 9.

Uma correspondência é evidenciada pela análise das variações de RE das operações que resultam na formação do monovariante de martensita. A variação de RE da operação **D**, que representa a soma das

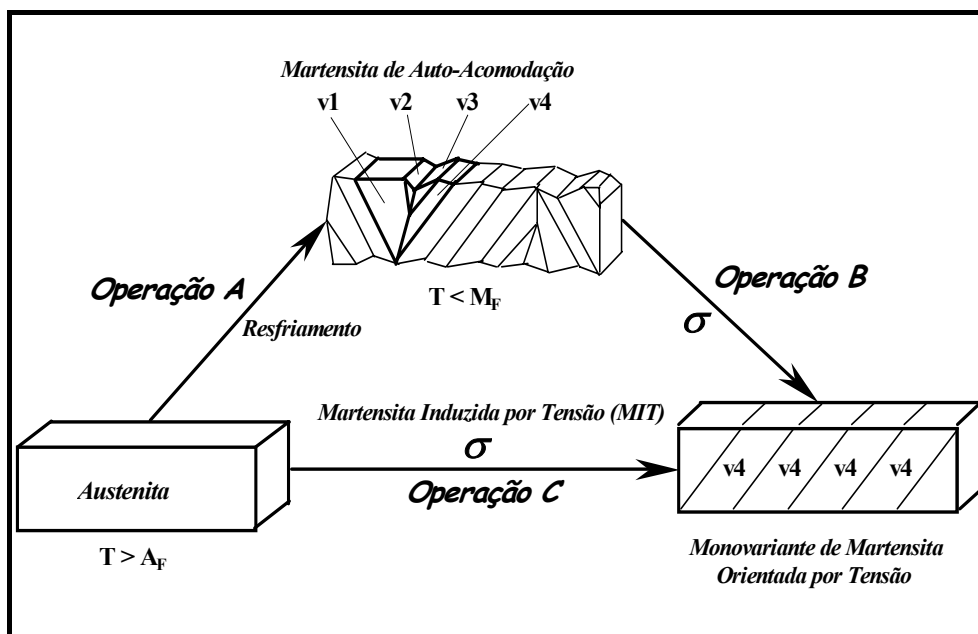


Fig. 9. Esquema dos processos para formação de um monovariante de martensita.

operações **A+B** na Tabela 1, é equivalente à variação de resistividade registrada nos ensaios superelásticos (operação **C**). As diferenças dos valores podem ser devidas ao fato que a sucessão das operações **A+B** não resulte num monovariante perfeito, com algumas interfaces e variantes com orientação diferente daquela da variante preferencial. Esta análise mostra que a resistividade da amostra no estado martensítico polivariante é diferente para a mesma amostra no estado monovariante. Este fato pode ser interpretado como a dependência da resistividade com a direção de medição na fase martensítica (anisotropia de resistividade elétrica).

5. CONCLUSÕES

Os comportamentos eletro-termomecânicos de um monocristal da liga com memória de forma Cu-Zn-Al foram analisados através de testes sob condições específicas. As curvas da variação de resistividade elétrica nos testes superelásticos possuem comportamento linear e sem histerese, independente da temperatura do ensaio. Os testes mostraram que a variação de resistividade obtida para formação de um polivariante de martensita é diferente daquela do monovariante induzido por tensão na mesma amostra. As variações de resistividade elétrica para a formação de um monocristal de martensita obtido por processos distintos (teste superelástico ou a soma dos processos de transformação térmica e do teste na fase martensítica) apresentam valores equivalentes. Estes resultados indicam que o cristal de martensita apresenta anisotropia de resistividade elétrica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido para a realização desta pesquisa das agências: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Airoldi, T. Ranucci, G. Riva, "Electrical resistance as a function of deformation in shape memory alloys", *Transactions Materials Research Society Japanese*, **18B**, 1109-1112 (1994)
- [2] G. Airoldi, T. Ranucci, G. Riva, A. Sciacca, A., "The Two-way Memory Effect in a 50at.% Ti – 40at.% Ni – 10at.% Cu Alloy", *Journal de Physique: Condensed Matter*, **7**, 3709-3720 (1995)
- [3] C.J. De Araujo, C.H. Gonzalez, M. Morin, G. Guénin, "Influence of the mechanical loading history on the stress assisted two way memory effect in a Ti-Ni-Cu alloy", *Materials Research*, **4**(3), 181-188 (2001)
- [4] M. Pozzi, G. Airoldi, "The electrical resistance of shape memory alloys in the pseudoelastic regime", *Materials Science Engineer*, A273-275, 300-304 (1999)
- [5] M.J. Bignon, M. Morin, M., "Etude thermomécanique de fils fins d'alliages à mémoire de forme", *Journal de Physique*, **IV**, C2, 385-390 (1995)
- [6] L. Delaey, R.V. Krishnan, H. Tas, H. Warlimont, "Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations - part 1", *Journal Materials Science*, **9**, 1521-1535 (1974)
- [7] K. Otsuka, K. Shimizu, "Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys", *International Metals Reviews*, **31**(3), 93-114 (1986)
- [8] T.A. Schroeder, C.M. Wayman, "Pseudoelastic Effects in Cu-Zn Single Crystals", *Acta Metallurgical*, **27**, 405-417 (1979)
- [9] H. Warlimont, L. Delaey, R.V. Krishnan, H. Tas, "Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations – part 3", *Journal Materials Science*, **9**, 1545-1555 (1974)

ELECTRO-THERMOMECHANICAL PROPERTIES IN SINGLE CRYSTALS SHAPE MEMORY ALLOYS

Abstract – The coupled stress-strain and electrical resistivity measurements technique is utilised to investigate shape memory phenomena. In these events the resistivity and stress curves are affected by structural modifications, interfaces movements, martensite variant reorientation process and micromechanisms related to introduction of defects. The shape memory alloys are utilised as active elements in thermal, mechanical and/or electrical actuators. Thus, the knowledge of electro-thermomechanical behaviours has special relevance for technological applications. In this work, electrical resistivity measurement is applied in simultaneously with mechanical tests in a single crystal of Cu-Zn-Al shape memory alloy. The samples were tested at different temperatures (martensitic and austenitic phases) to analyse the behaviour of the stress and *ER* versus ϵ curves. In the superelastic tests, resistivity variations depend directly on the amount of stress-induced martensite. A linear relationship between electrical resistivity and strain (ϵ) is obtained for all the temperature tests. No hysteresis between these properties was observed. During deformation of martensitic phase, variants reorientation process promotes a variation of electrical resistivity with strain. A relationship between the resistivity variations in the tests of thermal transformation, superelasticity and martensitic reorientation process is obtained. These results can be interpreted as a dependence of resistivity with the direction of measurement in the martensitic phase therefore the martensite variants present a resistivity anisotropy.

Keywords – Shape memory alloy, thermoelastic martensitic transformation, anisotropy resistivity.

