



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
Ministério da Indústria, do Comércio e do Turismo
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

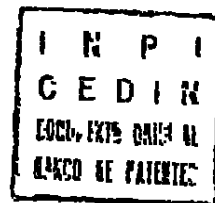
(11) (21) **PI 9502356-9 A**

(51) Int. Cl.²..
C22C 21/00

19

(22) Data de Depósito. 14/07/95

(43) Data de Publicação. 18/06/96 (RPI 1333)



(30) Prioridade Unionista: 27/07/94 ES P9401789

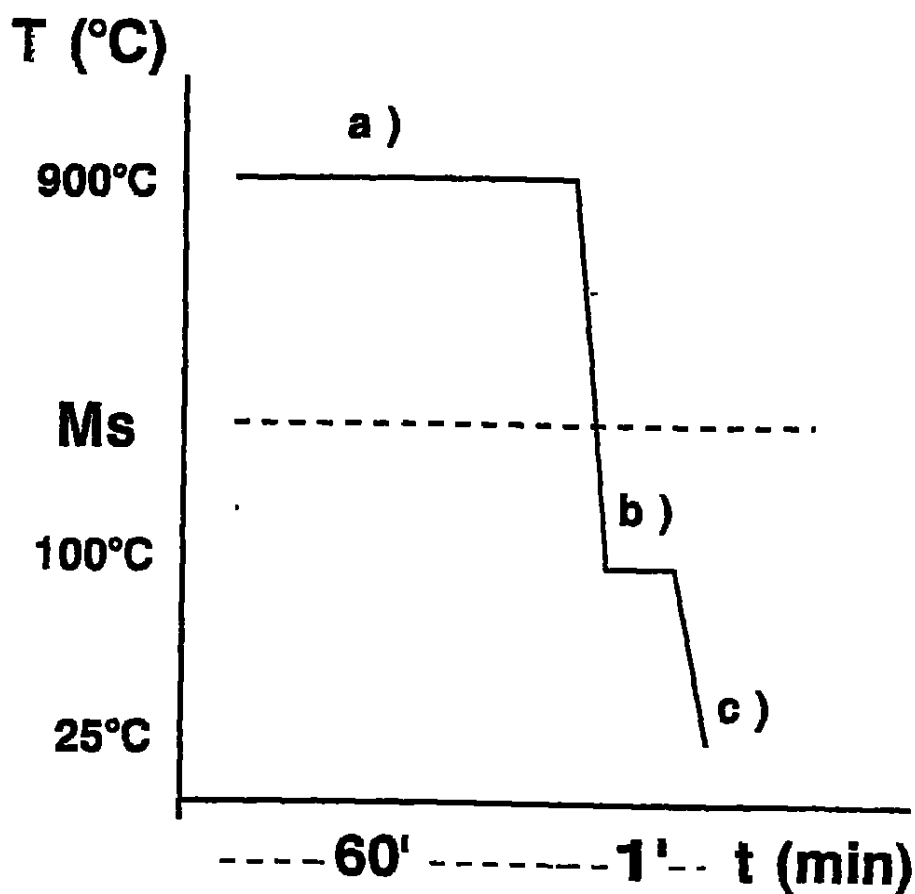
(54) Título. Ligas inteligentes com efeito memória de forma aplicáveis em um grande intervalo de temperaturas, e particularmente superior a 200°C

(71) Depositante(s): Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho - UNESP (BR/SP)

(72) Inventor(es): Assis Vicente Benedetti, Antonio Tallarico Vicente Adorno.; Raimond Franch Maestro., Javier Fernandez González; Jose Maria Guillemany Casademont

(74) Procurador: Cruzado/Newmarc Patentes e Marcas Ltda

(57) Resumo: Patente de Invenção LIGAS INTELIGENTES COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA APLICÁVEIS EM UM GRANDE INTERVALO DE TEMPERATURAS, E PARTICULARMENTE SUPERIOR A 200°C. Ligas que compreendem quantidades de metais expressas como porcentagens em peso, incluídas dentro dos seguintes intervalos: 8-20% de Al, 1-20% de Ag, 0-2% (de preferência 0,5-1%) de um metal minoritário (de preferência Co), e o resto até 100% de Cu. As suas transformações martensíticas têm lugar a temperaturas superiores e aproximadamente 200°C, e próximas aos 400°C em alguns casos, sendo habituais as próximas aos 350°C. Possuem maior resistência a corrosão que as ligas convencionais. São úteis em novos campos de aplicação industrial como, por exemplo, no controle de temperatura em óleos de alto ponto de ebulição e em situações de grande desprendimento de calor por reações exotérmicas ou por grande roçamento.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção "LIGAS INTELIGENTES COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA APLICÁVEIS EM UM GRANDE INTERVALO DE TEMPERATURAS, E PARTICULARMENTE SUPERIOR A 200°C".

5 A presente invenção refere-se a ligas com memória de forma cuja temperatura de transformação martensítica ocorre a temperaturas notavelmente superiores às correspondentes às conhecidas ligas. Isto as fazem utilizáveis em muitas novas aplicações nas quais são
10 atingidas temperaturas superiores a 200°C.

 Uma liga apresenta efeito memória de forma se, após ter sido provocada uma deformação a uma temperatura baixa (abaixo da temperatura de transformação martensítica), a liga recupera a sua forma original quando se aquece a uma
15 alta temperatura (superior à temperatura da transformação martensítica). Daí também serem chamadas de ligas inteligentes. Por cima da temperatura de transformação martensítica, o material tem a estrutura chamada β (beta); por debaixo, tem a estrutura chamada martensita.

20 Os primeiros materiais com efeito memória de forma foram dos tipos Ni-Ti e Cu-Zn. As mais usadas atualmente são as dos tipos Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni e Cu-Al-Mn, bem como

as de Ni-Ti (sobre tudo em biomedicina, pela sua biocompatibilidade).

O esfriamento para passar da estrutura β à estrutura martensita (ou transformação martensítica) ocorre em um
5 intervalo de temperatura caracterizado pela sua temperatura de início (M_s) e a sua temperatura final (M_f). O aquecimento da estrutura martensita para dar lugar à estrutura β (ou retransformação martensítica) ocorre em um intervalo de temperatura caracterizado pela
10 sua temperatura de início (A_s) e a sua temperatura final (A_f).

Das quatro temperaturas que definem a transformação, geralmente utiliza-se a temperatura M_s de início da transformação martensítica como parâmetro de definição à
15 hora de caracterizar o material nas suas diferentes possibilidades de utilização industrial.

Os materiais com efeito memória de forma abriram muitas expectativas desde o ponto de vista de sua aplicação industrial e, de fato, já se utilizam por
20 exemplo em aparelhos de ar condicionado, sistemas de redução de ruídos em máquinas, segurança em conectores de tubulações ou arames elétricos, continentes herméticos, válvulas e relés térmicos, detectores de incêndios, interruptores, comutadores e numerosos componentes do
25 automóvel (a suspensão, o controle da temperatura da água do radiador, a transmissão, o limpador de parabrisas, as luzes, etc. É ilustrativo assinalar que já são fabricados

automóveis com mais de uma centena de dispositivos baseados neste tipo de materiais.

Uma das principais limitações no uso industrial dos materiais com memória de forma até agora conhecidos reside em que, devido a que a sua temperatura de transformação martensítica M_s é menor que aproximadamente 150°C, a sua utilização está impedida em situações que implicariam temperaturas de trabalho mais altas, e nas que os materiais com memória de forma poderiam ser muito úteis. Tais situações, relativamente frequentes, dão-se, por exemplo, no controle de temperatura em óleos de alto ponto de ebulição, em situações de grande desprendimento de calor por reações exotérmicas ou por grande roçamento, etc. Portanto, existe o problema técnico de conseguir materiais economicamente viáveis e com efeito memória de forma, que tenham temperaturas de transformação martensítica superiores a aproximadamente 150°C, melhor ainda, superiores a 200°C.

Este problema, que já foi assinalado nos meios técnicos, é objetivo de intensa pesquisa. De fato, a liga Cu-Al-Ni apareceu como resultado de uma pesquisa realizada neste sentido. Ademais, nos últimos anos desenvolveram-se ligas mais complexas do tipo Cu-Al-Ni-Mn-Ti (CANTIM) que chegam possuir temperaturas M_s de até 172°C (K. Sugimoto et al, "Engineering Aspects of Shape Memory Alloys"; CIDADE-1990, Butterworth-Heinemann Ltd; pág. 89-95). Em qualquer caso, na técnica não é conhecida

nenhuma liga, ou outro tipo de material, com efeito memória de forma e com temperatura de transformação martensítica M_s próxima ou superior a 200°C.

A presente invenção resolve o problema antes
5 referido ao proporcionar ligas com memória de forma e temperaturas martensíticas, não somente superiores a 200°C, se não que inclusive se aproximam a 400°C em alguns casos.

Assim, são objetivos da presente invenção as ligas
10 metálicas com efeito memória de forma caracterizadas devido a que compreendem quantidades de metais, expressos como porcentagens em peso, incluídas dentro dos seguintes intervalos: 8-20% de Al; 1-20% de Ag; 0-2% (de preferência 0,5-1%) de um metal minoritário selecionado
15 entre o grupo constituído por Co, Zr, Cr, V, B, Zn, Ni, Mn, Ti, Cd e Au; e o resto até 100% de Cu. São preferidas as ligas nas quais a quantidade de Al é de 8-15%, e a de Ag é de 1-15%. Ainda são mais preferidas as ligas com 8-12% de Al e 1-9% de Ag.

20 Em uma realização particular da presente invenção o metal minoritário é Co. Em outra realização particular, a quantidade de metal minoritário é nula, com o que a liga em questão, que resulta ser do tipo Cu-Al-Ag, não coadjuva o custo adicional que significa a adição de
25 metais minoritários, geralmente mais caros.

Como é habitual na tecnologia de ligas metálicas com efeito memória de forma, para obter este efeito é

P 19502355

aconselhável submeter o material a um tratamento térmico, do tipo têmpera, consistente em um aquecimento prolongado a uma temperatura suficientemente alta para que a liga adquira a sua estrutura β , seguido de um esfriamento
5 rápido. Este tipo de tratamento térmico é também recomendável nas ligas objetivo da presente invenção. A temperatura suficientemente alta que se prefere é de 900°C aproximadamente.

Também é objetivo da presente invenção a utilização
10 como material com efeito memória de forma, referida aqui pela primeira vez, das ligas metálicas que compreendem quantidades de metais, expressas como porcentagens em peso, incluídas dentro dos seguintes intervalos: 8-20% de Al; 1-20% de Ag; 0-2% de um metal minoritário selecionado
15 entre o grupo constituído por Co, Zr, Cr, V, B, Zn, Ni, Mn, Ti, Cd e Au; e o resto até 100% de Cu. Igualmente é objetivo da invenção a utilização como materiais com efeito memória de forma, das particulares ligas assinaladas anteriormente.

20 O metal minoritário opcionalmente adicionado à liga base de Cu-Al-Ag se incorpora à mesma, ou bem para controlar o crescimento do grão (coisa que sucede por exemplo com Co, Zr, B, V e Cr), ou bem para melhorar a estabilidade das estruturas obtidas (coisa que acontece
25 por exemplo com Zn, Ni, Mn, Ti, Cd e Au).

Os exemplos 1-4 mostram que as transformações martensíticas das ligas objetivo da presente invenção

ocorrem a temperaturas superiores a aproximadamente 200°C, e próximas aos 400°C em alguns casos, sendo habituais as próximas aos 300°C. Esta temperatura martensítica de 300°C significa um incremento de 100°C com relação aos 200°C habitualmente referidos como objetivo a atingir para ligas com efeito memória de forma. Este surpreendente resultado abre novos campos de aplicação industrial para este tipo de ligas, tais como, por exemplo, no controle de temperatura em óleos de alto ponto de ebulição e em situações de grande desprendimento de calor por reações exotérmicas ou por grande roçamento.

Por outro lado, a presença da prata na composição da liga melhora a resistência à corrosão das ligas da invenção, com relação às ligas convencionais, como ilustrado no exemplo 6. Isto, em combinação com as altas temperaturas martensíticas, faz com que as ligas objetivo da presente invenção apresentem notáveis vantagens com relação às conhecidas atualmente na técnica, ampliando enormemente o campo de aplicações industriais.

Figura 1: Tratamento térmico de têmpera: a) um aquecimento a 900°C durante 60 min. para levar a liga a sua estrutura β ; b) esfriamento muito rápido até 100°C, por imersão do lingote quente em água em ebulição, mantido durante 1 min.; c) esfriamento até a temperatura ambiente.

Figura 2: Curva calorimétrica DSC (Differential Scanning Calorimetry) correspondente ao aquecimento de

PLANO DE

uma mostra de liga, mostrando uma retransformação martensítica com uma temperatura de início $A_s = 306^{\circ}\text{C}$ e uma temperatura final $A_f = 369^{\circ}\text{C}$.

Figura 3: Curva calorimétrica DSC correspondente ao
5 esfriamento da mesma amostra, mostrando uma transformação martensítica com uma temperatura de início $M_s = 274^{\circ}\text{C}$, e uma temperatura final $M_f = 194^{\circ}\text{C}$.

Figura 4: Curvas de polarização de duas ligas, no meio NaCl 0,5 M, mostrando que o potencial de corrosão
10 (valor do potencial E na ponta da respectiva curva) é de -270 mV no caso (1), liga Cu-Al-Ag-Co, e de -292 mV no caso (2), liga Cu-Zn-Al.

EXEMPLO:

Exemplo 1: Transformação martensítica da liga Cu-
15 9.6% Al-3.2% Ag.

Em um forno de indução foram fundidas as quantidades necessárias dos diferentes metais para obter 500 g de liga Cu-9,6% Al-3,2% Ag (as porcentagens são em peso, e o de Cu é o necessário para somar 100%). Uma vez fundido e
20 homogenizado o material foi esfriado até a temperatura ambiente em um molde cilíndrico de grafite.

Uma parte do lingote obtido foi submetido ao tratamento térmico de têmpera esquematizado na figura 1, consistente em: a) um aquecimento a 900°C durante 60 min.
25 para levar a liga a sua estrutura β ; b) um esfriamento muito rápido até 100°C , por imersão do lingote quente em água em ebulição, mantido durante 1 min.; c) e um

esfriamento até a temperatura ambiente, tirando o lingote fora da água e deixando-o esfriar ao ar livre.

Do pedaço do lingote assim tratado foram cortadas peças quadradas de 4 mm de lado e 0,5 mm de espessura. Estas peças foram estudadas mediante a técnica analítica calorimétrica diferencial de varrido (DSC, do seu nome inglês Differential Scanning Calorimetry).

A figura 2 mostra a curva calorimétrica DSC correspondente ao aquecimento de uma amostra da liga do título, a uma velocidade de 10°C/min. Observa-se a existência de uma retransformação martensítica com uma temperatura de início $A_s = 306^\circ\text{C}$ e uma temperatura final $A_f = 369^\circ\text{C}$.

A figura 3 mostra a curva calorimétrica DSC correspondente ao esfriamento da mesma amostra à mesma velocidade. Observa-se a existência de uma transformação martensítica com uma temperatura de início $M_s = 274^\circ\text{C}$, e uma temperatura final $M_f = 194^\circ\text{C}$.

Por outro lado, em um teste análogo ao descrito no exemplo 5, verificou-se que esta liga apresentava o efeito memória de forma.

Exemplo 2: Transformação martensítica da liga Cu-12.8% Al-8.0% Ag.

De forma análoga à descrita no exemplo 1, preparou-se e analisou-se uma liga Cu-12,8% Al-8,0% Ag, a qual apresentou uma transformação martensítica com uma temperatura $M_s = 196^\circ\text{C}$. Verificou-se também a presença do

efeito memória de forma.

Exemplo 3: Transformação martensítica da liga Cu-9,8% Al-2,7% Ag.

De forma análoga à descrita no exemplo 1, preparou-se e analisou-se uma liga Cu-9,8% Al-2,7% Ag, a qual apresentou uma transformação martensítica com uma temperatura $M_s = 376^\circ\text{C}$. Verificou-se também a presença do efeito memória de forma.

Exemplo 4: Transformação martensítica da liga Cu-11,2% Al-3,8% Ag-0,6% Co.

De forma análoga à descrita no exemplo 1, preparou-se e analisou uma liga Cu-11,2% Al-3,8% Ag-0,6% Co, a qual apresentou uma transformação martensítica com uma temperatura $M_s = 264^\circ\text{C}$. Verificou-se também a presença do efeito memória de forma.

Exemplo 5: Teste de verificação de efeito memória de forma.

Realizou-se um teste para verificar o efeito memória de forma que apresentam estas ligas de Cu-Al-Ag; para isto deformou-se mecanicamente a uma temperatura abaixo da temperatura de transformação martensítica.

À temperatura ambiente preparou-se uma lâmina com dimensões de 25 mm x 5 mm x 0,5 mm, de uma liga Cu-11,3% Al-14,9% Ag obtida analogamente às descritas nos exemplos 1-4. À mesma temperatura deformou-se mecanicamente a lâmina, dobrando os seus extremos em 30 graus. A seguir, a lâmina se aqueceu em um forno até 500°C , observando que

recuperou completamente a sua forma original.

Exemplo 6: Teste de corrosão.

O comportamento com relação à corrosão de: (1) uma
liga Cu-18,7% Zn-5,8% Al convencional, e (2) uma liga Cu-
5 12,0% Al-4,0% Ag-0,7% Co preparada analogamente à do
exemplo 4. Ambas as ligas apresentavam efeito memória de
forma e foram estudadas mediante testes
potenciodinâmicos. Na figura 4 são representadas as
curvas habituais de polarização, no meio NaCl 0,5 M que é
10 um dos meios mais agressivos para os materiais metálicos.
Das curvas desta figura se desprende que o potencial de
corrosão (valor do potencial E na ponta da curva
respectiva) é de -270 mV no caso (1), liga Cu-Al-Ag-Co, e
de -292 mV no caso (2), liga Cu-Zn-Al. Isto significa que
15 a liga estudada de Cu-Al-Ag-Co é mais resistente à
corrosão que a Cu-Zn-Al, neste meio. Também depreende-se
dos resultados da figura 4 que, para um mesmo potencial,
a intensidade de corrente resultante é maior no caso (1),
liga de Cu-Zn-Al, que no caso (2), liga Cu-Al-Ag-Co, o
20 que quer dizer que em todo momento a liga de Cu-Zn-Al é
corroída com maior intensidade que a liga de Cu-Al-Ag-Co.

P 13502355

REIVINDICAÇÕES

1. "LIGAS INTELIGENTES COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA APLICÁVEIS EM UM GRANDE INTERVALO DE TEMPERATURAS, E PARTICULARMENTE SUPERIOR A 200°C", liga metálica com
5 efeito memória de forma caracterizada por compreender quantidades de metais, expressas como porcentagens em peso, incluídas dentro dos seguintes intervalos: 8-20% de Al; 1-20% de Ag; 0-2% de um metal minoritário selecionado entre o grupo constituído por Co, Zr, Cr, V, B, Zn, Ni,
10 Mn, Ti, Cd e Au; e o resto até 100% de Cu.

2. "LIGAS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelos intervalos serem 8-15% de Al e 1-15% de Ag.

3. "LIGAS", de acordo com qualquer das
15 reivindicações 1-2, caracterizadas pelos intervalos serem 8-12% de Al e 1-9% de Ag.

4. "LIGAS", de acordo com qualquer das reivindicações 1-3, caracterizadas pelo metal minoritário ser Co.

20 5. "LIGAS", de acordo com qualquer das reivindicações 1-4, caracterizadas pela quantidade de metal minoritário ser nula (0%).

P 19502356

6. "LIGAS", de acordo com qualquer das reivindicações 1-4, caracterizadas pela quantidade de metal minoritário estar incluída no intervalo 0,5-1%.

7. "LIGAS", de acordo com qualquer das
5 reivindicações 1-6, caracterizadas pelo fato da correspondente mistura homogênea de metais se submeter a uma têmpera consistente em um aquecimento prolongado a uma temperatura suficientemente alta para que a liga adquira a sua estrutura β , seguido de um esfriamento
10 rápido.

8. "LIGAS", de acordo com a reivindicação 7, caracterizadas pela temperatura suficientemente alta ser de 900°C aproximadamente.

9. "LIGAS INTELIGENTES COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA
15 APLICÁVEIS EM UM GRANDE INTERVALO DE TEMPERATURAS, E PARTICULARMENTE SUPERIOR A 200°C", caracterizadas por compreenderem em quantidades de metais, expressas como porcentagens em peso, incluídas dentro dos seguintes intervalos: 8-20% de Al; 1-20% de Ag; 0-2% de um metal
20 minoritário selecionado entre o grupo constituído por Co, Zr, Cr, V, B, Zn, Ni, Mn, Ti, Cd e Au; e o resto até 100% de Cu.

10. "LIGAS", de acordo com a reivindicação 9, caracterizadas pelos intervalos serem 8-15% de Al e 1-15%
25 de Ag.

11. "LIGAS", de acordo com qualquer das reivindicações 9-10, caracterizadas pelos os intervalos

P19502356

serem 8-12% de Al e 1-9% de Ag.

12. "LIGAS", de acordo com as reivindicações 9-11, caracterizadas pelo metal minoritário ser Co.

13. "LIGAS", de acordo com qualquer das
5 reivindicações 9-12, caracterizadas pela quantidade de metal minoritário ser nula (0%).

14. "LIGAS", de acordo com qualquer das reivindicações 9-12, caracterizadas pela quantidade de metal minoritário estar incluída no intervalo 0,5-1%.

PI 9502356
P19502356

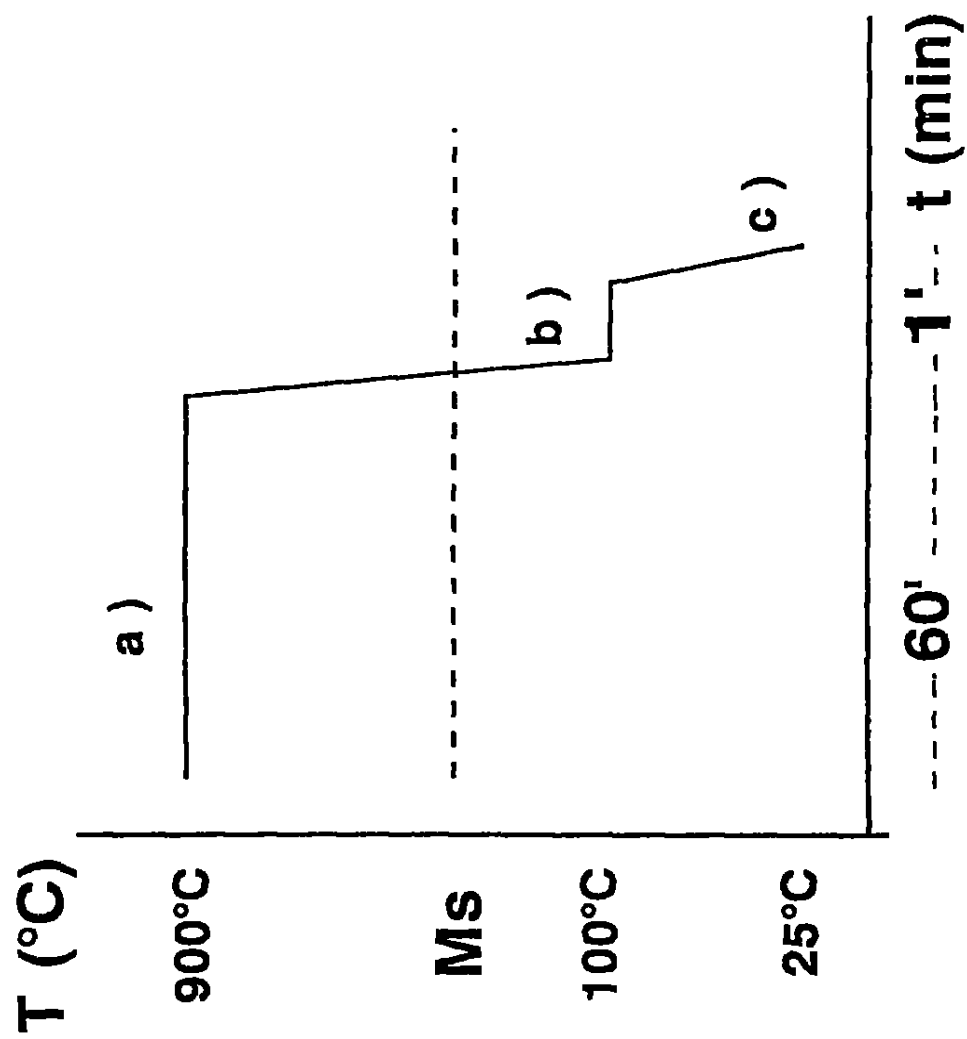


Fig. 1

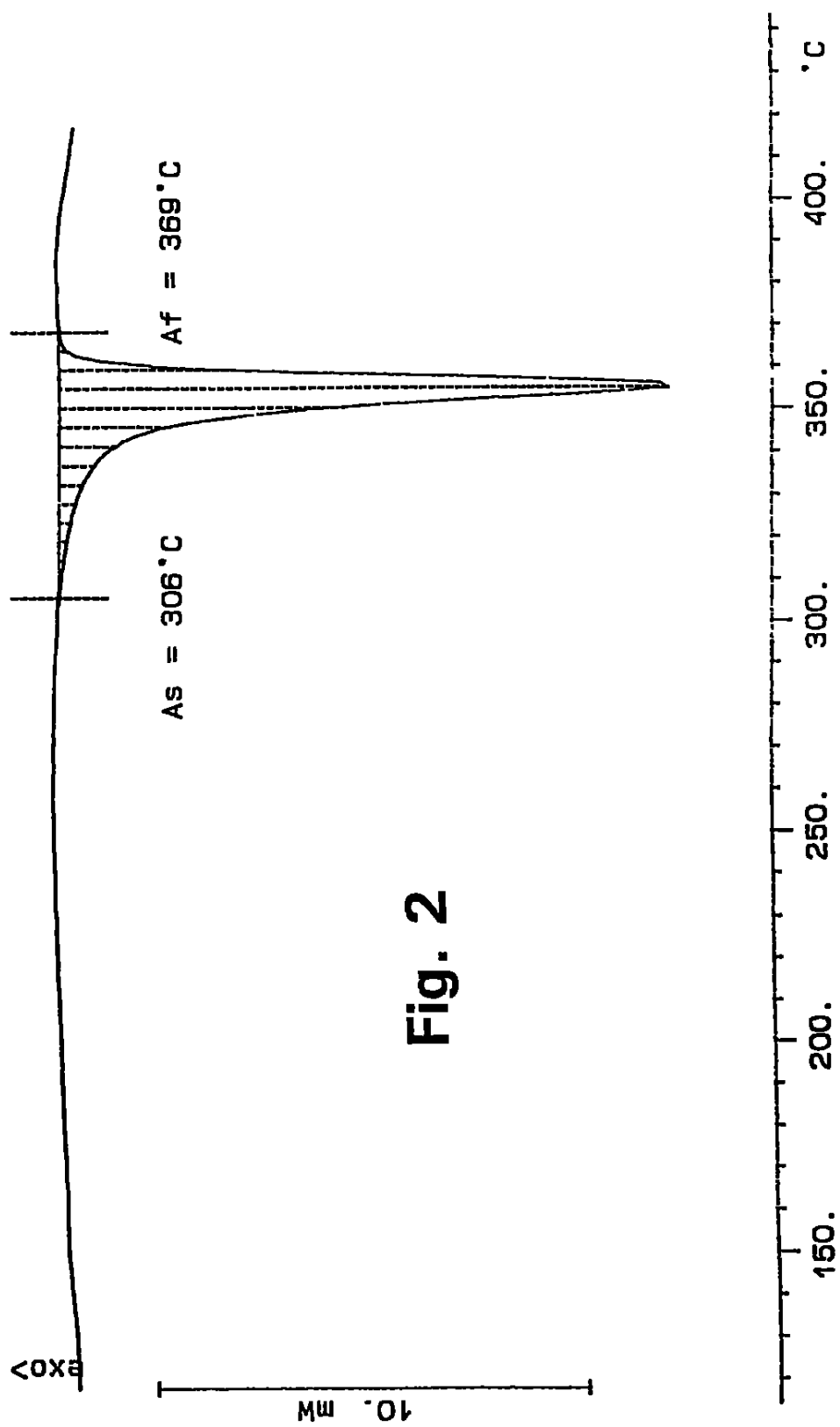


Fig. 2

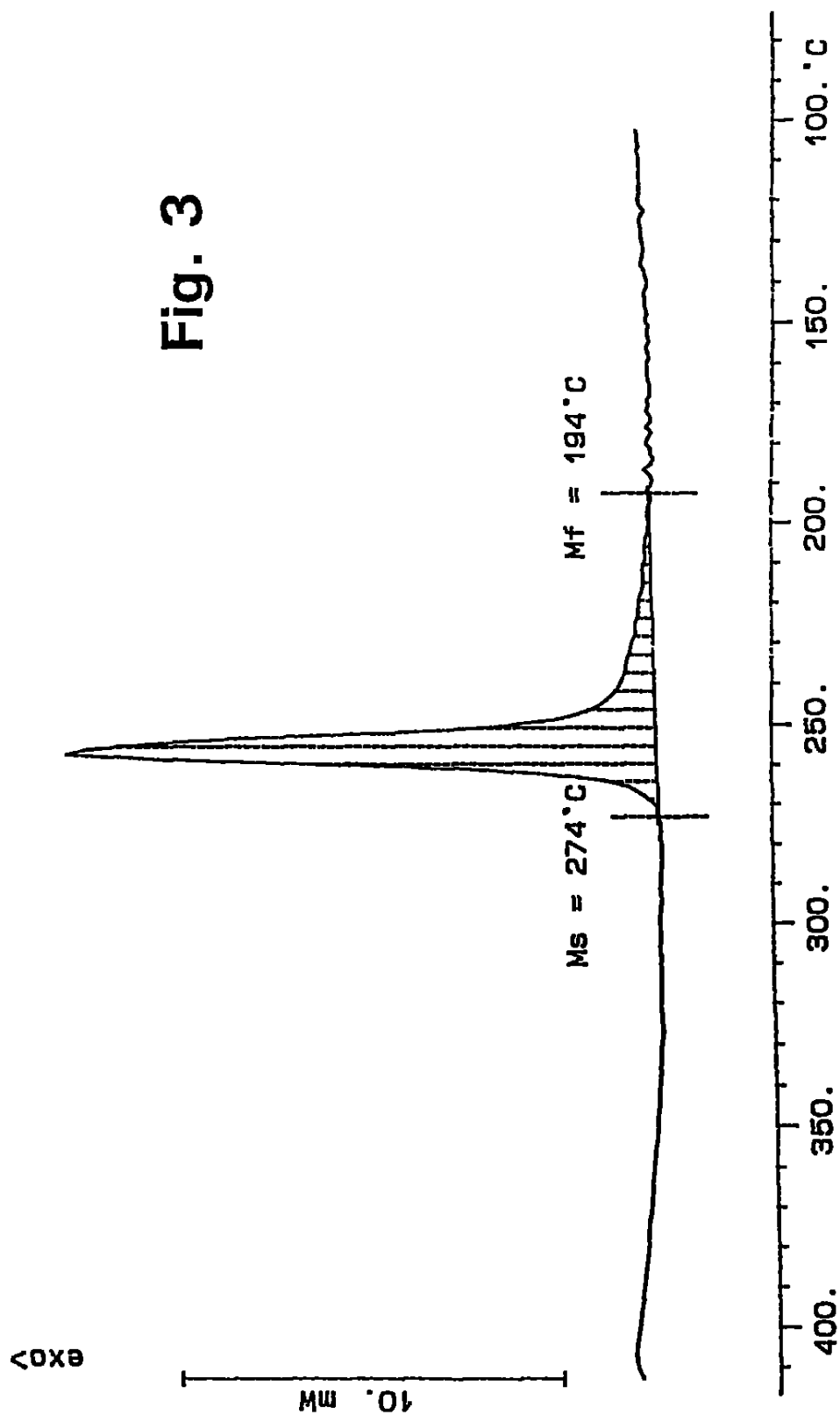


Fig. 3

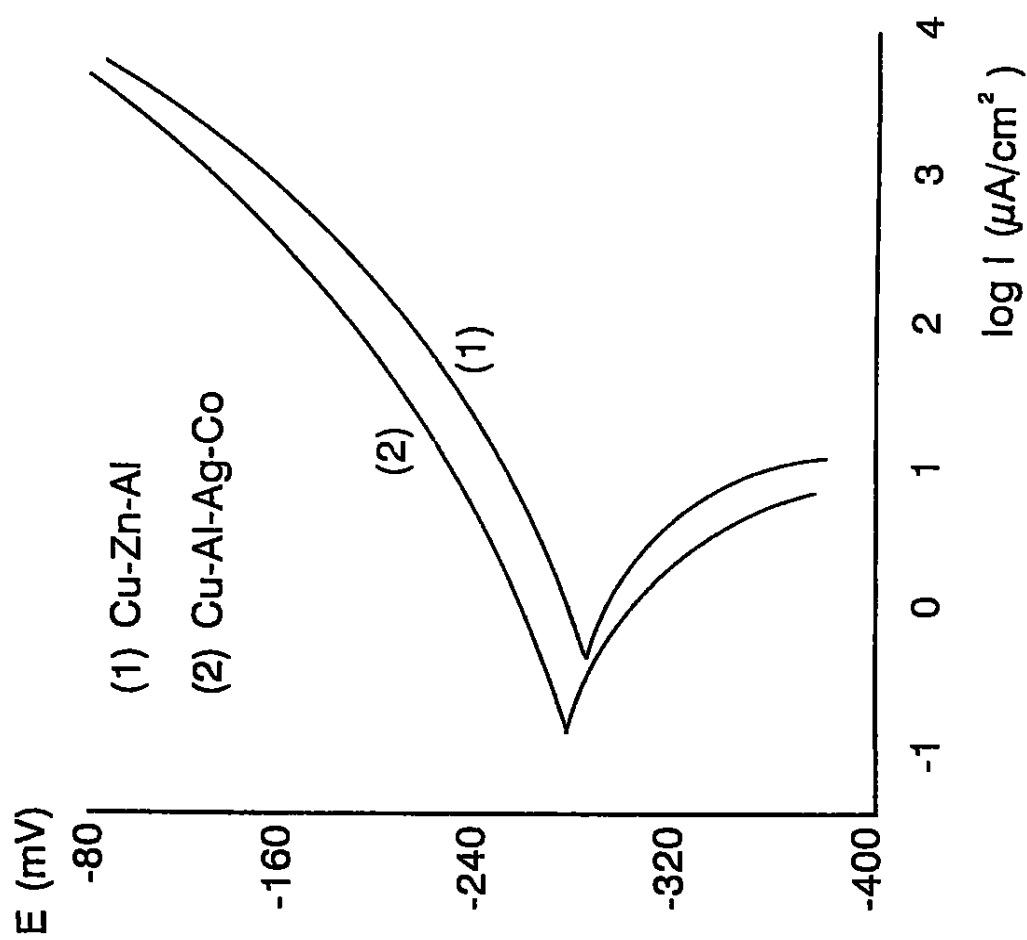


Fig. 4

R E S U M O

Patente de Invenção "LIGAS INTELIGENTES COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA APLICÁVEIS EM UM GRANDE INTERVALO DE TEMPERATURAS, E PARTICULARMENTE SUPERIOR A 200°C".

5 Ligas que compreendem quantidades de metais expressas como porcentagens em peso, incluídas dentro dos seguintes intervalos: 8-20% de Al; 1-20% de Ag; 0-2% (de preferência 0,5-1%) de um metal minoritário (de preferência Co); e o resto até 100% de Cu. As suas

10 transformações martensíticas têm lugar a temperaturas superiores a aproximadamente 200°C, e próximas aos 400°C em alguns casos, sendo habituais as próximas aos 300°C. Possuem maior resistência à corrosão que as ligas convencionais. São úteis em novos campos de aplicação

15 industrial como, por exemplo, no controle de temperatura em óleos de alto ponto de ebulição e em situações de grande desprendimento de calor por reações exotérmicas ou por grande roçamento.