

INOX 96

**LIGAS INOXIDÁVEIS COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA:
RELAÇÃO ENTRE TRATAMENTO TERMO-MECÂNICO,
TEOR DE MARTENSITA E DUREZA**

Jorge Otubo e Paulo Roberto Mei
DEMA/FEM/UNICAMP, CP 6122, CEP 13083-970, Campinas, SP
Sadamu Koshimizu e Luis Gallego Martinez
IPEN/CNEN, CP 11049, CEP 05422-970, S. Paulo, SP

RESUMO

Ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma (EMF) desenvolvidas por japoneses a partir de 1990, e por este grupo no Brasil a partir de 1994, têm apresentado recuperação de forma superior às tradicionais ligas de Fe-Mn-Si. Além disso, apresentam ótima resistência à corrosão, podendo portanto abrir um leque maior de aplicações práticas. Neste trabalho, será analisado a relação entre o tratamento termomecânico (como por exemplo a solubilização e a ciclagem térmica para melhorar o EMF), o teor de martensita e a dureza, para duas ligas inoxidáveis: uma com e outra sem adição de cobalto. Os resultados indicam que as variações na dureza são muito mais dependentes dos defeitos na matriz austenítica que do teor de martensita e.

INTRODUÇÃO

O termo Efeito de Memória de Forma (EMF) é usado para descrever a capacidade de certos materiais, após serem deformados plasticamente, voltarem ao seu estado ou forma original com o aquecimento. Ligas normais quando deformadas além do seu limite elástico apresentam deformação plástica permanente. Fisicamente, o EMF está relacionado à transformação martensítica metalograficamente reversível.

Na década de 90, foi verificado que ligas inoxidáveis do tipo Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) [1-5] apresentavam o fenômeno do EMF associado à transformação martensítica não termoelástica γ (CFC) \rightarrow ϵ (HIC) e próximo da temperatura M_1 (temperatura de início da transformação martensítica), a martensita poderia também ser induzida por tensão mecânica. A reversão dessa martensita, induzida por tensão, no aquecimento, é que proporcionaria à liga a recuperação de forma. São considerados fatores favoráveis ao EMF: a) alta resistência mecânica ou alta tensão do limite de escoamento da matriz austenítica; b) pequena variação volumétrica na transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$ e c) baixa energia de falha de empilhamento. Na realidade, as condições acima fazem com que a deformação por escorregamento de discordâncias perfeitadas seja dificultada evitando portanto deformação permanente, o que degradaria o EMF. Além dos fatores citados, uma técnica que faz melhorar o EMF é o treinamento [1, 3, 4 e 6] que consiste em, deformar a amostra (por exemplo por tração a temperatura ambiente) e em seguida aquecê-la até uma temperatura acima de A_1 (temperatura de fim da transformação da martensita em austenita) e posteriormente,

resfriá-la até a temperatura na qual foi deformada. Esta operação repetida várias vezes, denominada de treinamento, pode aumentar em até 50 % a recuperação de forma total [3, 4 e 6].

Trabalhos pioneiros envolvendo ligas inoxidáveis foram feitos por Otsuka e colaboradores [1 e 2] da Nippon Steel Corp e Moriya e colaboradores [3] e Inagaki [4] da NKK Corp. do Japão e por Yang e colaboradores [5] nos Estados Unidos. Mais recentemente, foram iniciados também no Brasil, pesquisas nessa linha por autores deste trabalho [7 e 8] e por Andrade e colaboradores [9].

Nos dois primeiros trabalhos dos autores [7 e 8] foram apresentados resultados de elaboração e conformação de duas ligas inoxidáveis com algumas considerações sobre o EMF. Posteriormente foram apresentados mais dois trabalhos [10 e 11] sobre as mesmas ligas onde se verificou que o desempenho em termos de EMF era dependente da composição e da temperatura de aquecimento para a recuperação da forma. Foi verificado também que a ciclagem termomecânica ou o treinamento utilizado era adequado para as ligas em questão e os resultados de recuperação de forma foram tão bons ou melhores que os dados até então encontrados na literatura [3-5]. Mais detalhes sobre a influência do treinamento no EMF serão apresentados no 12^o CBECIMAT [12]. Neste trabalho será analisado as relações entre tratamento termomecânico, teor de martensita ϵ e dureza.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram elaborados dois lingotes em um forno de indução a vácuo (VIM) e cada lingote correspondendo a uma composição conforme segue: a) 0,039% C, 13,41% Mn, 5,07% Si, 8,83% Cr e 4,54% Ni denominada de liga CrNi e b) 0,044% C, 7,81% Mn, 5,16% Si, 13,02% Cr, 5,74% Ni e 11,85% Co denominada de liga CrNiCo (as porcentagens são em peso).

Os detalhes do desenvolvimento da liga quanto a elaboração e conformação mecânica podem ser encontrados nos trabalhos anteriores dos autores [7 e 8]. Estes lingotes foram forjados a quente em forma de barra, solubilizadas a 1050 °C por uma hora e resfriadas em água.

As barras solubilizadas serviram de material de partida para diferentes tratamentos termomecânicos: a) amostra simplesmente solubilizada; b) solubilizada e imersa em N₂ líquido; c) solubilizada e deformada a 4 % por tração e por último, d) treinamento a 450 e 600 °C (repetição de vários ciclos de deformação a 4 % por tração, seguido de alívio da carga até zero, aquecimento até uma temperatura pré-determinada e resfriamento até a temperatura ambiente).

Os efeitos do tratamento termomecânico foram avaliados através de medidas de dureza Vickers com carga de 5 kg e a fração volumétrica da fase martensítica e por difração de Raio-X.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 resume os dados obtidos a partir dos ensaios acima mencionados para as ligas CrNi e CrNiCo nas várias condições de tratamento termomecânico relacionando valores de dureza e fração volumétrica da martensita ϵ .

Nos trabalhos anteriores [7,10], por ensaios de dilatométrica e metalografia, havia sido mostrado que a temperatura M_s para as duas ligas se situava um pouco acima da temperatura ambiente e portanto apresentando a martensita ϵ (martensita térmica) em amostras solubilizadas. Este fato foi comprovado com a difração de Raio-X onde, as duas ligas, após solubilização a 1050 °C, apresentaram martensita ϵ à temperatura ambiente. Os teores obtidos foram em torno de 5% para a liga CrNi (AM10A), e da ordem de 3% para a liga CrNiCo (AM20A) com valores de dureza de 207 e 194 HV respectivamente.

Tabela 1. Relação entre dureza e fração volumétrica da martensita ϵ em função do tratamento termomecânico para as ligas CrNi e CrNiCo

LIGA	amostra	tratamento termomecânico	C _v (%)	dureza (HV 5)
CrNi	AM10A	1050 °C/1 h/água	5,0±1,0	207,4±2,4
	AM10	1050 °C/1 h/água + N ₂ líquido	47,6±3,7	253,8±2,5
	AM17	4 % de deformação	9,2±1,5	249,0±0
	AM15	5 ciclos a 450 °C	20,6±1,9	242,6±2,9
	AM16	6 ciclos a 600 °C	4,7±0,8	235,5±7,0
CrNiCo	AM20A	1050 °C/1 h/água	3,2±0,4	194,2±2,8
	AM20	1050 °C/1 h/água + N ₂ líquido	30,5±5,5	227,4±15,8
	AM22	4 % de deformação	7,5±2,5	268,8±11,4
	AM21	5 ciclos a 450 °C	19,7±5,7	285,2±20,1
	AM241	6 ciclos a 600 °C	3,2±1,0	259,6±5,9

A inersão dessas duas amostras em banho de N_2 líquido, aumentou o teor de martensita térmica por um fator de dez. No entanto, em valores absolutos, as diferenças foram bastante significativas. Enquanto a fração volumétrica da liga CrNi (AM10) chegou a praticamente 48 %, a da liga CrNiCo (AM20) chegou a ~30%. Isto é, a liga CrNi apresentou uma capacidade maior de induzir a martensita termicamente. A este aumento nos teores de martensita térmica, correspondeu também um aumento nos valores de dureza. Comprovando o aumento maior no teor de martensita térmica, o aumento de dureza foi maior na liga CrNi cujo valor passou de ~207 HV no estado simplesmente solubilizado para ~253 HV após imersão no N_2 líquido enquanto, nas mesmas condições, a liga CrNiCo passou de ~194 para ~227 HV.

A deformação de 4 % por tração fez induzir martensita mecânica nas duas ligas provocando um aumento de aproximadamente 4 % no teor final. A liga CrNi (AM17) passou de 5 % no estado solubilizado para 9,2 % após a deformação e a liga CrNiCo (AM22), nas mesmas condições, passou de 3,2 % para 7,5 %. Apesar do mesmo teor de martensita induzida mecanicamente, a liga CrNiCo apresentou um aumento de dureza maior passando de 194 HV no estado solubilizado para ~269 HV, isto é, um incremento de 75 HV. Nas mesmas condições, o aumento de dureza na liga CrNi foi de 42 HV passando de 207 HV para 249 HV. Estes dados mostram que a liga CrNiCo apresenta uma tendência de encruamento maior que a liga CrNi.

Após treinamento a 450 °C, isto é, após cinco ciclos completos de 4 % de deformação e aquecimento a 450 °C e posterior resfriamento até a temperatura ambiente, as duas ligas, CrNi (AM15) e CrNiCo (AM21), apresentaram aumento no teor de martensita em relação ao estado solubilizado, atingindo valores finais próximo de 20 %. Isto é, as duas ligas apresentaram martensita retida (~15 % para a liga CrNi e 16,5 % para a liga CrNiCo) mostrando que os ciclos de aquecimento a 450 °C não foram suficientes para que a transformação inversa $\epsilon \rightarrow \gamma$ fosse completa. Vale destacar novamente que, apesar de apresentarem praticamente o mesmo teor de martensita retida, o aumento da dureza foi bem maior para a liga CrNiCo (AM21) (91 HV) que para a liga CrNi (AM15) (-35 HV). Conforme mostrado em trabalhos anteriores [10,11], as recuperações de forma total nessas ligas, após cinco ciclos completos de 4 % de deformação e aquecimento a 450 °C, foram incompletas apresentando deformações residuais de 14 % para a liga CrNi e de 27 % CrNiCo. A presença de martensita retida mostrada acima justificaria parcialmente a deformação residual ou a recuperação de forma incompleta das duas ligas.

Após seis ciclos completos a 600 °C, o teor de martensita das duas ligas foram semelhantes aos valores apresentados no estado simplesmente solubilizado, isto é, 4,7 % para a liga CrNi (AM16) e 3,2 % para a liga CrNiCo (AM241). Isto significa que no treinamento a 600 °C, a reversão da martensita induzida mecanicamente foi completa. No entanto, as recuperações de forma total, como no caso de ciclagem a 450 °C, também foram incompletas com deformações residuais de 5 % para a liga CrNi e de 11 % para a liga CrNiCo [10,11]. Como no caso de ciclagem a 450 °C, o aumento da dureza em relação ao estado solubilizado também foi maior na liga CrNiCo (~65 HV) que na liga CrNi (28 HV).

Na realidade, deformação residual está associado a dois fatores: deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas (deformação plástica permanente) da matriz austenítica e à falta de reversibilidade da martensita induzida mecanicamente. Isto significa que nas duas ligas, no treinamento a 450 °C, os dois fatores acima ocorreram. Já a 600 °C, como a reversibilidade da martensita induzida mecanicamente foi completa nas duas ligas, a deformação residual foi causada simplesmente por deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas. No entanto, pelos dados mostrados acima, independente da temperatura de treinamento, a deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas foi sempre mais pronunciada na liga CrNiCo traduzido por uma deformação residual maior e consequentemente um encruamento maior que na liga CrNi.

Um outro fato que deve ser levado em conta é a capacidade de uma liga de induzir a martensita termicamente. Otsuka e colaboradores [2], trabalhando com uma série de ligas, mostraram que a capacidade de recuperação de forma era tanto maior quanto maior fosse a capacidade de induzir a martensita termicamente (por imersão em N_2). Infelizmente, as razões dessa melhora não ficaram claras no trabalho apresentado mas, pode se supor que, se uma liga possui maior capacidade de induzir a martensita termicamente, em princípio isto poderia ser um indicativo de que haveria também uma facilidade maior de induzir a martensita mecanicamente e consequentemente, a sua reversão no aquecimento, favorecendo o EMF.

A capacidade maior de induzir a martensita termicamente e o menor grau de encruamento da liga CrNi sejam as possíveis razões da melhor performance dessa liga em termos de EMF frente a liga CrNiCo.

CONCLUSÕES

A liga CrNi apresentou uma maior capacidade de induzir a martensita termicamente quando imersa em N_2 líquido com consequente aumento de dureza maior em relação a liga CrNiCo.

As duas ligas apresentaram martensita retida no treinamento a 450 °C e apesar dos teores finais serem as mesmas, o encruamento foi maior na liga CrNiCo.

No treinamento a 600 °C, a reversão da martensita induzida mecanicamente foi completa nas duas ligas. No entanto, as duas ligas apresentaram um aumento de dureza sendo mais pronunciado na liga CrNiCo.

As possíveis razões de uma melhor performance em termos de EMF da liga CrNi sejam a maior capacidade de induzir a martensita termicamente e menor tendência de encruamento em comparação a liga CrNiCo.

AGRADECIMENTOS

A Villares Metals S.A (ex-Eletrometal) pelo fornecimento, conformação mecânica e análise química das ligas;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro a um dos autores (J. O)

Ao IPEN/CNEN/SP pelos ensaios de difração de Raios-X

BIBLIOGRAFIA

1. OTSUKA, H.; Yamada, H.; Maruyama, T.; Tanahashi, H.; Matsuda, S.; Murakami, M.; "Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys", ISIJ International, 30, 674-679, 1990.
2. OTSUKA, H.; Yamada, H.; Tanahashi, H.; Maruyama, T.; "Shape memory effect in Fe-Mn-Si-Cr-Ni polycrystalline alloys", Materials Science Forum, 56/58, 655-660, 1990.
3. MORIYA, Y.; Kimura, H.; Hashizume, S.; Suzuki, S.; Suzuki, H.; Sampei, T.; "Properties of Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys", Journal de Physique IV, Colloque C4, supplément au Journal de Physique III, 1, 433-437, 1991.
4. INAGAKI, H.; "Shape memory effect of Fe-14%Mn-6%Si-9%Cr-6%Ni alloy polycrystals", Zeitschrift für Metallkunde, 83, 90-96, 1992.
5. YANG, J. H.; Chen, H.; Wayman, C. M.; "Development of Fe-based shape memory alloys associated with FCC/HCP martensitic transformations: Part I. Shape memory behavior", Metallurgical Transactions A, 23A, 1431-1437, 1992.
6. WATANABE, Y.; Mori, Y.; Sato, A.; "Training effect in Fe-Mn-Si shape memory alloys", Journal of Materials Science, 28, 1509-1514, 1993.
7. OTUBO, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S.; "Desenvolvimento de novos aços inoxidáveis com efeito de memória de forma", Anais do IV Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, INOX'94, 23 a 25 de nov. de 1994, S. Paulo, SP, 131-136.
8. OTUBO, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S.; "Caracterização de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma", Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT, 11 a 14 de dez. de 1994, Águas de S. Pedro, S.P., 219-222.
9. ANDRADE, M. S.; Lima, M. M. F.; Lima, T. M.; Dias, A.; "Caracterização da estrutura bruta de fusão de ligas a base de Fe-Mn-Si com efeito de memória de forma", Metalurgia & Materiais, V. 51, p. 716-721, 1995.
10. OTUBO, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S.; "Desenvolvimento de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma", Anais do 50º Congresso Anual da ABM, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Pedro, SP, 01 a 04 Agosto de 1995, 1, 15-27.
11. OTUBO, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S.; "Production and characterization of stainless steel based Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys", International Conference on Martensitic Transformation, ICOMAT'95, Aug. 20 - Aug. 25, 1995, Lausanne, Switzerland e publicado no Journal de Physique IV, Colloque C8, 5, 427-432, 1995.
12. OTUBO, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S. e Martinez, I. G.; 1996, "Influência da temperatura de treinamento no efeito de memória de forma e na resistência mecânica da liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co", A ser apresentado no 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 8 a 12 de dez. 1996, Águas de Lindóia, SP.