

# EVOLUÇÃO DAS FASES FORMADAS DURANTE TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS EM LIGAS INOXIDÁVEIS COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

**Fabiana Cristina Nascimento**<sup>(1)</sup>

**Odair Dona Rigo**<sup>(1)</sup>

**Jorge Otubo**<sup>(1, 2)</sup>

**Paulo Roberto Mei**<sup>(1)</sup>

**Carlos de Moura Neto**<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais. 13083-970-Campinas, SP, Brasil. E-mail:fabcris@fem.unicamp.br

<sup>(2)</sup>Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, 12228-900, São José dos Campos, I SP, Brasil.

**Resumo:** Os materiais com Efeito de Memória de Forma (EMF) apresentam a capacidade de recuperar sua forma original quando aquecidos depois de terem sido deformados além de seu limite elástico. As ligas inoxidáveis, Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com (EMF), começaram a ser estudadas a partir da década de 90 sendo que no Brasil os primeiros trabalhos surgem em 1994 dando início a um estudo que vai desde a elaboração das ligas até resultados que relacionam a evolução das fases a medida em que se alteram os tratamentos térmicos. Neste trabalho, ligas inoxidáveis com (EMF) foram submetidas a diferentes tempos de tratamento térmico a temperatura constante com o objetivo de se obter uma microestrutura inicial diferente. As amostras com tamanho de grão austenítico menor apresentaram bandas de martensita- $\epsilon$  com orientação única no interior do grão. Propriedades como dureza e limite de escoamento  $\sigma_{0,2\%}$  também foram alterados em função do tamanho de grão inicial.

**Palavras chave:** Efeito de Memória de Forma, Ligas Inoxidáveis, Transformação Martensítica, Tratamento Termomecânico, Microestrutura.

## INTRODUÇÃO

Diferente das ligas convencionais, que apresentam deformação plástica permanente, os materiais com Efeito de Memória de Forma (EMF) apresentam a capacidade de recuperar sua forma original quando aquecidas acima da temperatura  $A_F$  (temperatura de fim da transformação da martensita para austenita) após terem sido deformadas além do seu limite elástico. Em particular, nas ligas inoxidáveis a base de Fe, esse efeito está associado a transformação martensítica cristalograficamente reversível não termoelástica (Yang & Chen, 1992a) e (Otubo, 1996).

A transformação  $\gamma$  (CFC)  $\leftrightarrow$   $\epsilon$  (HC) ocorre em materiais com baixa energia de defeito de empilhamento (Yang & Chen, 1992b) (Kajiwara & Kikuchi, 1983) que segundo (Bergeon & Guenin, 1997a-b) e (Bohong & Tsgio, 1997), é uma consequência da introdução de defeitos de empilhamento que surgem com o movimento de discordâncias parciais de Shockley durante o aquecimento. O produto das transformações  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ ,  $\gamma \leftrightarrow \alpha'$ ,  $\epsilon \leftrightarrow \alpha'$ , é fortemente afetado pela composição química da liga e também pelo tratamento termomecânico a que esta é submetida, (Ohtsuka &

kajiwara, 1994) e (Zhang & Chen, 1998). Segundo (Garcia & Medrano, 1996), elementos como Cr e Mo aumentam a temperatura da transformação  $CFC \rightarrow HC$ . A presença do Si na composição da liga reduz a energia de defeito de empilhamento da austenita, facilitando a reversão da martensita, (Murakami & Suzuki, 1987).

A martensita- $\alpha'$  aparece a medida em que o material é deformado (Jang & Gu, 1995) e (Otubo & Mei, 1998). De acordo com alguns autores, dependendo do tipo de tratamento termomecânico aplicado a presença da martensita- $\alpha'$  resulta em um fator negativo na recuperação de forma do material (Jang & Gu, 1995).

Variáveis como composição química e tratamento termomecânico atuam como fatores diretos na recuperação de forma, morfologia e evolução das fases. O objetivo desse trabalho é verificar a influência do tamanho de grão na evolução das fases e nas propriedades mecânicas, como limite de escoamento  $\sigma_{0,2\%}$  e dureza, em função dos ciclos de tratamento termomecânicos para a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co).

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho utilizou-se a liga inoxidável com (EMF) obtida por (Otubo & Mei, 1994a-b) em um forno de indução a vácuo (VIM), cuja composição química do material está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química (% em peso) da liga inoxidável com EMF.

<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>
0,044	7,81	5,16	13,02	5,74	11,85

O lingote obtido foi forjado a quente em forma de barra com posterior solubilização a 1050°C durante uma hora com resfriamento em água. Com o objetivo de se obter uma microestrutura inicial diferenciada, a barra solubilizada foi laminada a frio com uma redução em área de aproximadamente 40% sendo posteriormente dividida em várias partes. Todas as amostras foram tratadas a 1050°C em tempos diferentes: 10 minutos, 1, 2, 5, 8 e 16 horas com posterior resfriamento em H<sub>2</sub>O. Neste estágio foram realizados ensaios de dureza Vickers com carga de 5N.

O ciclo de tratamento termomecânico aplicado a todas as amostras consistiu de: deformação de 4% por compressão, seguido de aquecimento a 600°C por 30 minutos para recuperação de forma. Todas as amostras foram submetidas a cinco ciclos e meio de tratamento termomecânico, ou seja: no sexto ciclo as amostras foram apenas deformadas. Durante a realização dos ensaios de compressão foram mantidas as seguintes condições:  $1,4 \times 10^{-4}$ s e 0,075mm/minuto. O tamanho inicial das amostras foi de 9mm de comprimento por 6mm de diâmetro.

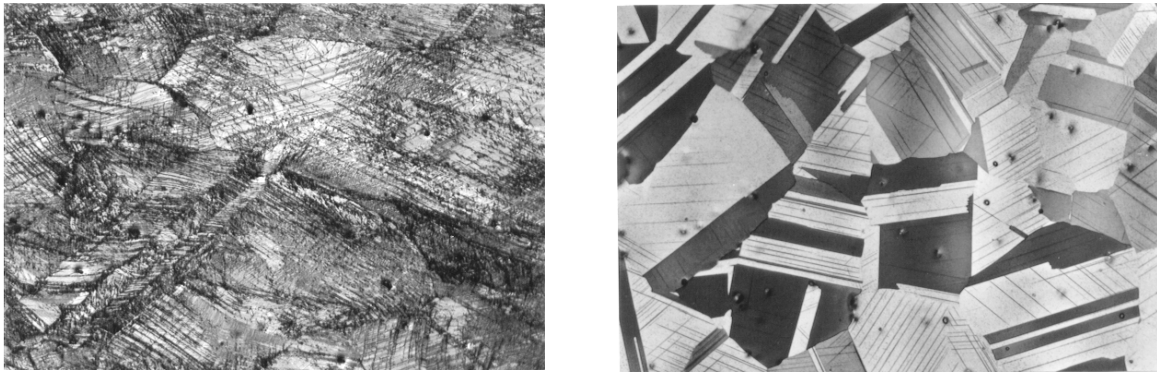
Para a análise da morfologia das fases presentes durante o tratamento termomecânico, a superfície das amostras foram preparadas com polimento mecânico seguido de polimento químico proposto por (Kounick'y, 1968). Posteriormente as amostras foram atacadas com o reagente: 2ml HCl + 2ml HNO<sub>3</sub> e analisadas por microscopia eletrônica de varredura. A análise por metalografia ótica foi em amostras polidas eletroliticamente e atacadas com 100ml H<sub>2</sub>O + 15ml HCl + 15gr K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 5gr HN<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> + 10gr Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A microscopia ótica foi utilizada para analisar a evolução das fases a partir da amostra deformada, solubilizada a 1050°C em diversos tempos e por fim no último ciclo de tratamento termomecânico. A estimativa do diâmetro de grão foi obtida utilizando a técnica da intersecção linear sendo posteriormente comparada com o método de Hilliard

(círculo). A partir das curvas obtidas nos ensaios de compressão foi estimado o limite de escoamento  $\sigma_{0,2\%}$  para todas as condições.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A deformação de aproximadamente 40%, após a solubilização da barra, resultou em uma estrutura de grãos totalmente deformados no sentido da laminação, como pode ser visto na Figura 1a.



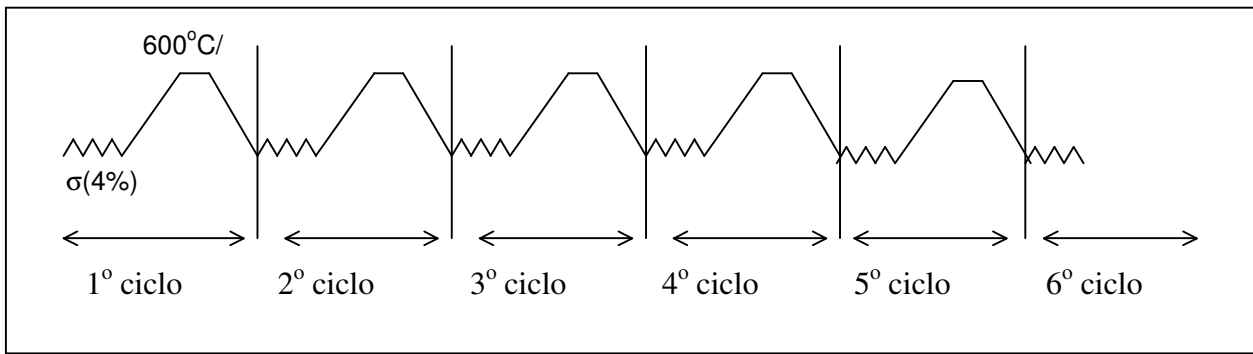
(a) (b)  
**Figura 1.** Micrografia ótica- 400X: (a)- após a laminação, (b)- após tratamento térmico a 1050°C/2horas/H<sub>2</sub>O.

Com o material no estado apresentado na Figura 1a, iniciou-se a segunda etapa do procedimento experimental, que resultou em amostras iniciais com diferentes microestruturas servindo como material de partida para o tratamento termomecânico. A Figura 1b, apresenta uma micrografia ótica da amostra após o tratamento térmico de 1050°C por 2 horas. Microestruturas semelhantes foram obtidas nas amostras submetidas a outros tempos de tratamento a esta temperatura, exceto com relação ao tamanho de grão que cresceu para tempos maiores de tratamento. A Figura 1b, apresenta maclas de recozimento, característica de materiais com baixa energia de defeito de empilhamento. O contraste das cores é devido a diferença de orientação dos grãos austeníticos.

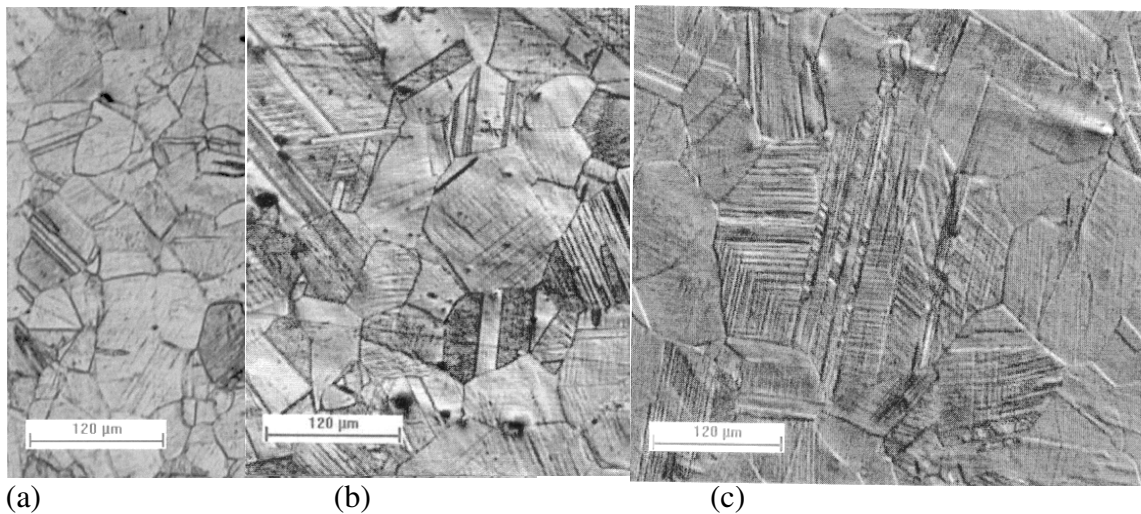
A Figura 2 apresenta o esquema do tratamento termomecânico utilizado, e a Figura 3 a microestrutura das amostras após o sexto ciclo incompleto.

Na Figura 3 (referente ao sexto ciclo incompleto) pode-se observar o crescimento do tamanho do grão a medida em que se aumenta o tempo de tratamento a 1050°C. O tamanho de grão mínimo foi de 35µm para a amostra tratada por 10 minutos (Figura 3a), 71µm para a amostra tratada por 8 horas (Figura 3b) e 88µm para o maior tempo de tratamento térmico, Figura 3c.

A influência do tamanho de grão na morfologia da martensita-ε induzida mecânicamente é bastante visível.



**Figura 2.** Diagrama esquemático dos ciclos de tratamento termomecânico.



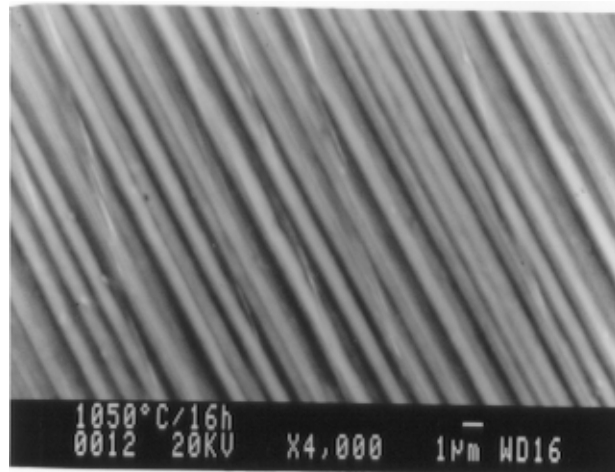
**Figura 3.** Micrografia ótica referente ao último ciclo de tratamento termomecânico, 100X. (a)- 10 minutos, (b)- 5 horas e (d)- 16 horas.

Na Figura 3a (tamanho de grão menor) observa-se que as bandas de martensita tem orientação única no interior dos grãos. A medida em que o tamanho de grão aumenta, observa-se o aparecimento de bandas de martensita-ε em diferentes orientações no mesmo grão. Esta tendência é tanto maior quanto maior for o tamanho de grão como pode ser observado na Figura 3c. Isto significa que a acomodação da martensita-ε induzida mecânicamente é mais difícil quanto maior for o tamanho do grão, o que leva a multi-orientação das bandas de martensita em único grão, Figura 3c.

Em nenhuma das amostras observou-se modificação no tamanho de grão inicial austenítico com os ciclos de tratamento termomecânico, o que significa que o tratamento a 600°C por 30 minutos não é suficiente para recrystalizar esse material.

Segundo resultados mostrados por (Ohtuska & Kajiwara, 1994) e (Tsuzaki & Ikegami, 1992) em ligas semelhantes, a quantidade de martensita-ε aumenta a medida em que o material é submetido á vários ciclos de tratamento termomecânico ocorrendo então um processo acumulativo resultando em uma quantidade maior de martensita-ε para ser transformada e conseqüentemente melhorando o (EMF) com a ciclagem.

Em nenhum dos casos foi observada a presença da martensita-α' após o último ciclo de tratamento termomecânico, o que nos leva a supor que estamos com uma fração volumétrica muito pequena dessa fase. Segundo (Gu & Humbeeck, 1994) a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$  depende muito da composição do material e da deformação aplicada a cada ciclo.



**Figura 4.** Micrografia Eletrônica de Varredura referente ao último ciclo incompleto de tratamento termomecânico com tratamento inicial de 1050°C por 16 horas.

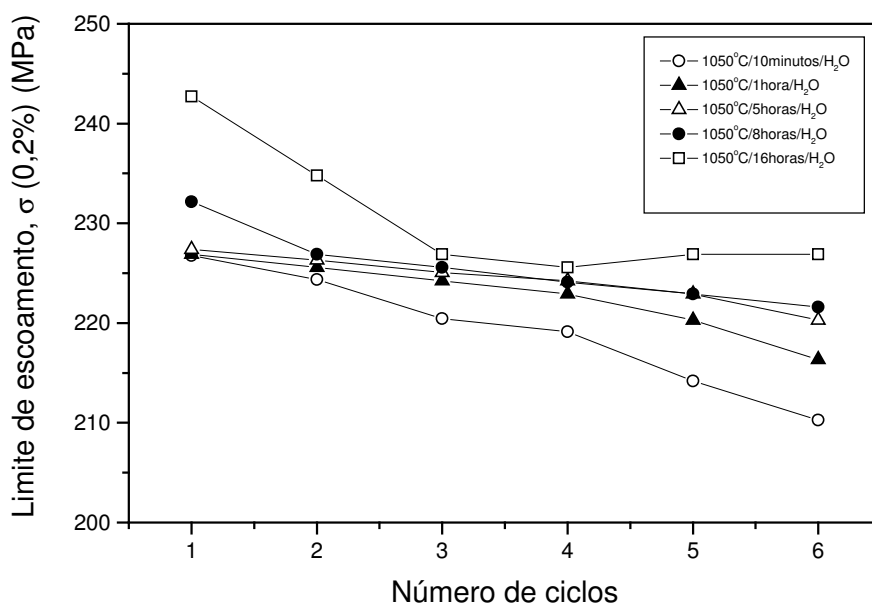
Todas as amostras apresentam uma estrutura semelhante à Figura 4, onde se observa uma estrutura lamelar com bandas de martensita- $\epsilon$  vista com aumento de 4000X para a amostra com tamanho de grão austenítico de 88 $\mu\text{m}$ . As bandas de martensita- $\epsilon$  apresentaram-se com largura da ordem de  $\mu\text{m}$ .

A Figura 5 apresenta a variação nos valores de limite de escoamento  $\sigma_{0,2\%}$  em função do número de ciclos para amostras tratadas em tempos diferentes a temperatura de 1050°C. Observa-se que para um menor ciclo, essa taxa de escoamento a 0,2% de deformação é tanto menor quanto menor for o tamanho do grão. O decréscimo na tensão de escoamento significa que a indução de martensita- $\epsilon$  torna-se mais fácil com o aumento no número de ciclos. Resultados semelhantes foram obtidos por (Otubo, 1996), onde esse processo é conhecido como treinamento.

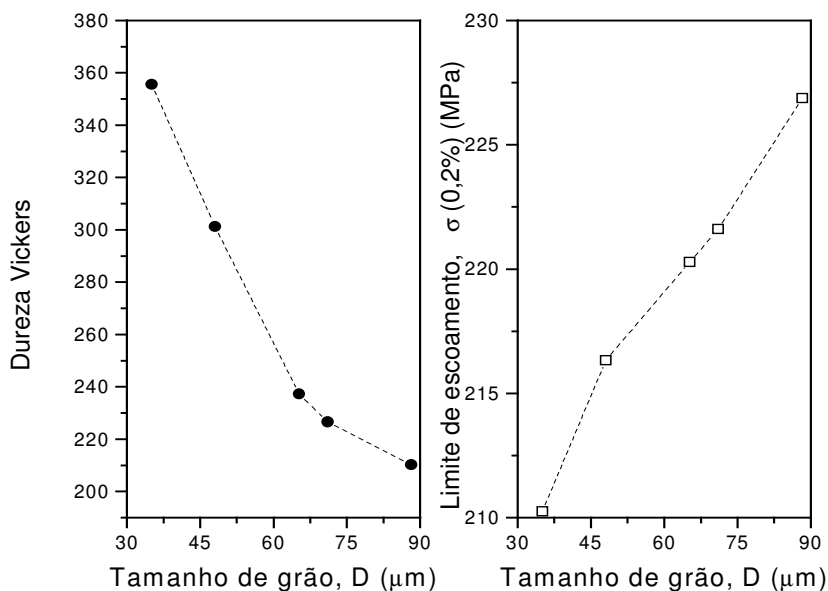
Já o decréscimo na tensão de escoamento com diminuição no tamanho do grão, vem a confirmar a hipótese inicial. A tensão necessária para induzir a transformação martensítica  $\gamma \rightarrow \epsilon$  decresce a medida em que o grão austenítico é menor. Isso significa que a transformação é favorecida quando a estrutura apresenta um número maior de contornos de grão.

Isto pode ser mostrado mais claramente na Figura 6, em que a tensão limite de escoamento no sexto ciclo incompleto está apresentado em função do tamanho do grão.

Este resultado quando comparado com a metalografia ótica (Figura 3) vem a confirmar que um tamanho de grão menor, apresenta uma melhor acomodação das bandas de martensita, apresentando um limite de escoamento menor. A multi-orientação da fase  $\epsilon$  requer uma tensão limite de escoamento maior, tornando a formação da martensita- $\epsilon$  mais difícil.



**Figura 5.** Limite de escoamento  $\sigma$  (0,2%) para amostras tratadas com diferentes tempos de tratamento térmico a temperatura de 1050°C em função do número de ciclos de tratamento termomecânico.



**Figura 6.** Variação do limite de escoamento (para o último ciclo) e da dureza (antes do tratamento termomecânico) em função do diâmetro do grão.

Já em termos de dureza que reflete a deformação plástica da matriz austenítica como um todo, o comportamento foi clássico, diminuição da resistência mecânica com o aumento do tamanho de grão, obedecendo a relação de Hall-Petch (Dieter, 1988).

Quanto maior o tamanho de grão menor é a área de contornos de grão que favorecem a movimentação de discordâncias perfeitas. Mais trabalhos estão sendo realizados no sentido de verificar qual é o efeito do tamanho do grão na recuperação e forma dessas ligas.

## CONCLUSÕES

1. Análises feitas no último ciclo incompleto indicam que amostra com tamanho de grão menor apresenta bandas de martensita com orientação única e que a medida em que o tamanho de grão aumenta outras orientações começam a aparecer no interior do grão austenítico.
2. A tensão de escoamento que produz a transformação  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  diminuí com a diminuição no tamanho de grão austenítico.
3. A dureza decresce com o aumento do tamanho de grão e obedece aproximadamente a relação clássica de Hall-Petch.

## AGRADECIMENTOS

- Ao CNPq, pelo auxílio financeiro a Nascimento, F. C., processo n°:14353/98-3
- Á FAPESP, pelo auxílio financeiro a Otubo, J., processo n°: 98/10971-1
- Á Agência Espacial Brasileira (convênio FUNCAMP/AEB n°2053), a Villares Metals SA, ao Instituto Tecnológico da Aeronáutica e ao Instituto de Pesquisas Espaciais pelo apoio ao projeto de desenvolvimento de ligas com Efeito de Memória de Forma.

## BIBLIOGRAFIA

- Bergeon, N.; Guenin, G.; Esnouf, C., (1997a), "*Characterization of the stress-induced  $\varepsilon$  martensite in a Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy: microstructural observation at different scales, mechanism of formation and growth*". Materials Science and Engineering, Vol. A238, pp-309-316.
- Bergeon, N.; Guenin, G.; Esnouf, C., (1997b), "*Study of the faults stackings in the  $\gamma$ (f.c.c)  $\leftrightarrow$   $\varepsilon$ (h.c.p) martensite transformation*", J. Phys., Vol. IV, N. 7, pp.125-130.
- Dieter, G. E. (1988), "*Mechanical Metallurgy*". SI Metric ed.
- Garcia, A .J.S.; Medrano, A. M.; Rodríguez, A S. (1996), "Effect of solution treatments on the FCC/HCP isothermal martensitic transformation in CO-27Cr-5Mo-0,05C aged at 800°C.", Scripta Materialia, Vol. 40, N. 6, pp. 717-722.
- Gu, Q.; Humbeeck, J. V; Delaey, L., (1994), "*A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys*", Journal de Physique IV, Vol. 4, pp. 135-144.
- Jang, W. Y.; GU, Q.; Humbeeck, J. V.; Delaey, L., (1995), "*Microscopic Observation of  $\gamma$  phase and  $\varepsilon$ - and  $\alpha$ -martensite in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys.*", Materials Characterization, Vol. 34, pp. 67-72.
- Kajiwara, S.; Kikutchi, T., (1983), "*Reversible movement of the austenite-martensite interface and dislocation structures in reverse-transformed austenite in Fe-Ni-C alloys.*", Philosophical Magazine, A, Vol. 48, N. 4, pp. 509-526.
- Kajiwara, S., (1999), "*Characteristic features of shape memory effect and related transformation behavior in Fe-based alloys.*" Materials Science and Engineering, vol. A 273, pp. 67-88.

- Kounick'y, J., (1968), "*Deformation twinning in austenite Fe-Ni-C alloys at room temperature*", Phil. Mag, 18, pp. 205.
- Murakami, M.; Suzuki, H.; Nakamura, Y., (1987) "*Effect of Si on the shape memory effect of polycrystalline Fe-Mn-Si alloys*", Transaction ISIJ, Vol. 27, pp. 87.
- Ohtsuka, H.; Kajiwara, S.; Ishihara, T., (1994), "*Effect of  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$  cyclic transformations on the shape memory characteristics of an Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy.*", Materials Characterization, Vol. 32, pp. 229-235.
- Otubo, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S., (1994a), "*Desenvolvimento de novos aços inoxidáveis com efeito de memória de forma*", Anais do IV Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, INOX'94, São Paulo, SP, Brasil, pp. 131-136.
- Otubo, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S., (1994b) "*Caracterização de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma*", Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, CBCIMAT, Águas de São Pedro, SP, Brasil, pp. 219-222.
- Otubo, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S.; Shinohara, A. H.; Suzuki, C. K., (1998). "*Relations between thermomechanical treatment, microstructure and  $\alpha'$  martensite in Fe based stainless shape memory alloys*", International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT'98, pp. 2-10.
- Otubo, J., (1996), "*Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização*", Tese de doutorado, Unicamp.
- Tsuzaki, K.; Ikegami, M.; Tomota, Y.; Kurokawa, Y.; Nakagawara, W.; Maki, T., (1992), "*Effect of thermal cycling on the martensitic transformation in an Fe-24Mn-6Si shape memory alloy*". Materials Transactions, JIM, Vol. 33, N. 3, pp.263-270.
- Yang, J. H.; Chen, H.; Wayman, C. M., (1992a), "*Development of Fe-based shape memory alloys associated with face-centered cubic-hexagonal close packed martensitic transformations: part I. Shape memory behavior*", Metallurgical Transactions, Vol. 23A, pp. 1431-1437.
- Yang, J. H.; Chen, H.; Wayman, C. M., (1992b), "*Development of Fe-based shape memory alloys associated with face-centered cubic-hexagonal close packed martensitic transformations: part II. Shape memory behavior*", Metallurgical Transactions, Vol. 23A, pp. 1439-1444.
- Zhang, J.; Chen, Shuchuan.; Li, L.; Hsu, T. Y. "*Analysis of the stress-strain curves of a Fe-Mn-Si shape memory alloy*", (1998), Materials Characterization, Vol. 40, pp. 37-41.