

DETERMINAÇÃO DAS FASES γ , ϵ E α' POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM LIGAS INOXIDÁVEIS COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA⁽¹⁾

Fabiana Cristina Nascimento⁽²⁾

Jorge Otubo^(2, 3)

Paulo Roberto Mei⁽²⁾

Lisandro Pavie Cardoso⁽⁴⁾

Resumo: O estudo em ligas inoxidáveis a base de Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co com Efeito de Memória (EMF) foram iniciadas na UNICAMP a partir de 1994. São ligas que apresentam resistência à corrosão comparável aos inoxidáveis da série 300 e também tem uma boa recuperação de forma associada à transformação martensítica γ (CFC) \leftrightarrow ϵ (HC). O EMF é dependente da microestrutura inicial, da composição e do tratamento termomecânico. Técnicas de difração de raios X foram utilizadas para estimar a fração volumétrica das fases presentes em amostras com granulometria inicial diferenciada após alguns ciclos de compressão e recuperação de forma. Os resultados indicam que a fração volumétrica da martensita- ϵ no estado deformado é maior quando o tamanho de grão austenítico é menor. Após a recuperação de forma no último ciclo, a fração volumétrica da fase ϵ (HC) tende a aumentar com o aumento do tamanho de grão austenítico.

Palavra chaves: Efeito de Memória de Forma, Ligas inoxidáveis, Transformação Martensítica, Difração de Raios X.

⁽¹⁾ Contribuição técnica ao 55^o Congresso da ABM, 16 a 20 de julho de 2000, Rio de Janeiro-RJ.

⁽²⁾ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, 13083-970-Campinas, SP – Brasil, fabcris@fem.unicamp.br

⁽³⁾ Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, 12228-900, S. J. dos Campos, SP-Brasil.

⁽⁴⁾ Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, 13083-970, Campinas, SP-Brasil.

I- INTRODUÇÃO

As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) que começaram a ser estudadas por este grupo partir de 1994 Otubo, *et al.* (1994a-b), apresentam o Efeito de Memória de Forma (EMF) associado à transformação martensítica $\gamma(\text{CFC}) \rightarrow \epsilon$ (HC) cristalograficamente reversível resultante do movimento reverso de discordâncias parciais de Shockley, Bergeon *et al.* (1997) e Kajiwara *et al.* (1983-1999).

Segundo Ohtsuka, *et al.* (1992-1994) e Jang, *et al.* (1995), composição química, tratamento termomecânico e morfologia das fases, são algumas das variáveis que afetam o desempenho em termos de recuperação de forma desses materiais. O tamanho de grão austenítico ainda é um ponto contraditório no que se refere à influência no (EMF). Murakami *et al.* (1987) observaram que tamanhos de grãos diferentes para a liga Fe-Mn-Si não apresentaram alterações na recuperação de forma, porém Shiming *et al.* (1991), afirmam que o contrário é verdadeiro. Segundo pesquisas recentes, estruturas com tamanho de grão maior apresentam regiões mais favoráveis à precipitação da martensita- α' (devido ao acúmulo de tensões), dificultando o (EMF) Otubo, *et al.* (1999).

Em trabalho recente realizado pelo grupo, Nascimento, *et al.* (2000), mostram a influência do tamanho de grão austenítico na evolução da martensita- ϵ e na tensão do limite de escoamento $\sigma_{0,2\%}$. Concluiu-se que as amostras da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com granulometria fina apresentam bandas de martensita ϵ com orientação única enquanto que aquelas com granulometria grosseira apresentam multiorientações. Observou-se também, que a tensão do limite de escoamento decresce com o decréscimo do tamanho de grão austenítico.

A literatura relacionando tamanho de grão austenítico e fração volumétrica das fases presentes principalmente na recuperação de forma é escassa Jun, *et al.* (1998), Chanda *et al.* (1999) e Pal *et al.* (1998).

Nesse trabalho foi utilizada a difração de raios X para determinação das fases presentes em amostras que sofreram ciclos de compressão e recuperação de forma variando-se a granulometria inicial dos materiais de partida.

II- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a)- Preparação das amostras

Neste trabalho foi utilizada a liga 0,044%C; 7,81%Mn; 5,16%Si;13,03%Cr; 5,74%Ni;11,85%Co inoxidável com (EMF) obtida em forno de indução à vácuo (VIM) por Otubo, *et al.* (1994b). Depois de forjado à quente e solubilizado a 1050°C, o lingote foi laminado à frio com redução de 40% de área, sendo posteriormente dividido em várias partes que foram tratadas a 1050°C nos respectivos tempos: 10 minutos; 1, 5, 8 e 16 horas com posterior resfriamento em água.

b)- Tratamento termomecânico

As amostras com tamanho de grão austenítico diferentes foram submetidas a seis ciclos de tratamento termomecânico. Cada ciclo corresponde à deformação de 4% por compressão e aquecimento a 600°C por 30 minutos após o alívio de carga para recuperação de forma.

c)- Determinação das frações volumétricas das fases

Após o último ciclo de tratamento termomecânico, as amostras com dimensões iniciais de 9mm de comprimento por 6mm de diâmetro foram divididas ao meio. Metade foi mantida no estado deformado no sexto ciclo (sem recuperação de forma) e a outra metade foi recuperada. A difração de raios X foi realizada na região central de cada amostra para cada condição.

Para acompanhar a evolução das fases no estado deformado e recuperado após o último ciclo de tratamento termomecânico foi utilizada a técnica de difração de raios X com radiação de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}}=1,5406\text{\AA}$). A fração volumétrica das fases foi obtida utilizando-se o método da "Comparação Direta", Cullity (1978) e Otubo, J. (1996), que relaciona o parâmetro de reflexão das fases com as intensidades dos picos.

III- RESULTADOS E DISCUSSÕES

a)- Efeito do tratamento térmico inicial

Após a solubilização, as amostras apresentaram tamanhos de grãos diferentes com o aumento do tempo de tratamento térmico a 1050°C , como mostra a Figura 1. As amostras tratadas por 10 minutos, 1, 5, 8 e 16 horas apresentaram tamanhos de grãos aproximados de 35, 48, 65, 71 e $88\mu\text{m}$ respectivamente, Nascimento, *et al.* (2000).

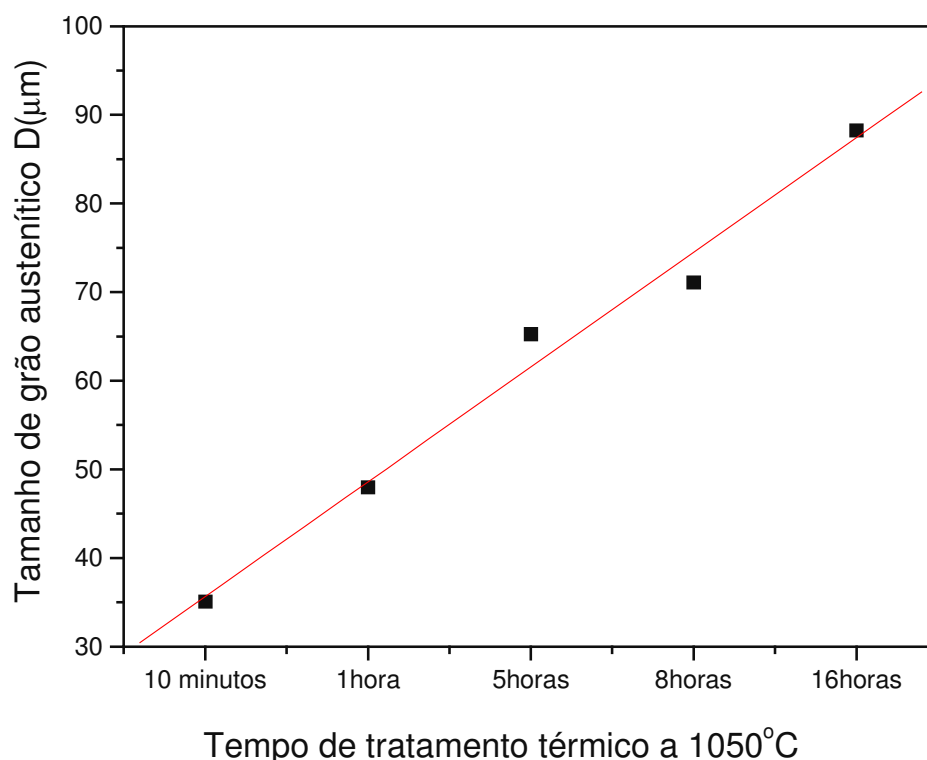


Figura 1. Variação do tamanho de grão austenítico inicial com o tempo de tratamento térmico a 1050°C .

A dependência linear entre tamanho e grão austenítico e tempo de tratamento térmico, observada na Figura 1, se manteve após os ciclos de tratamento termomecânico (compressão seguido de tratamento de recuperação de forma).

b)- Análise de difração de raios X.

Como descrito no procedimento experimental, a metade da amostra que corresponde ao estado deformado no sexto ciclo incompleto foi submetida à difração de raios X na região central. O espectro que corresponde a esta situação está apresentada na Figura 2.

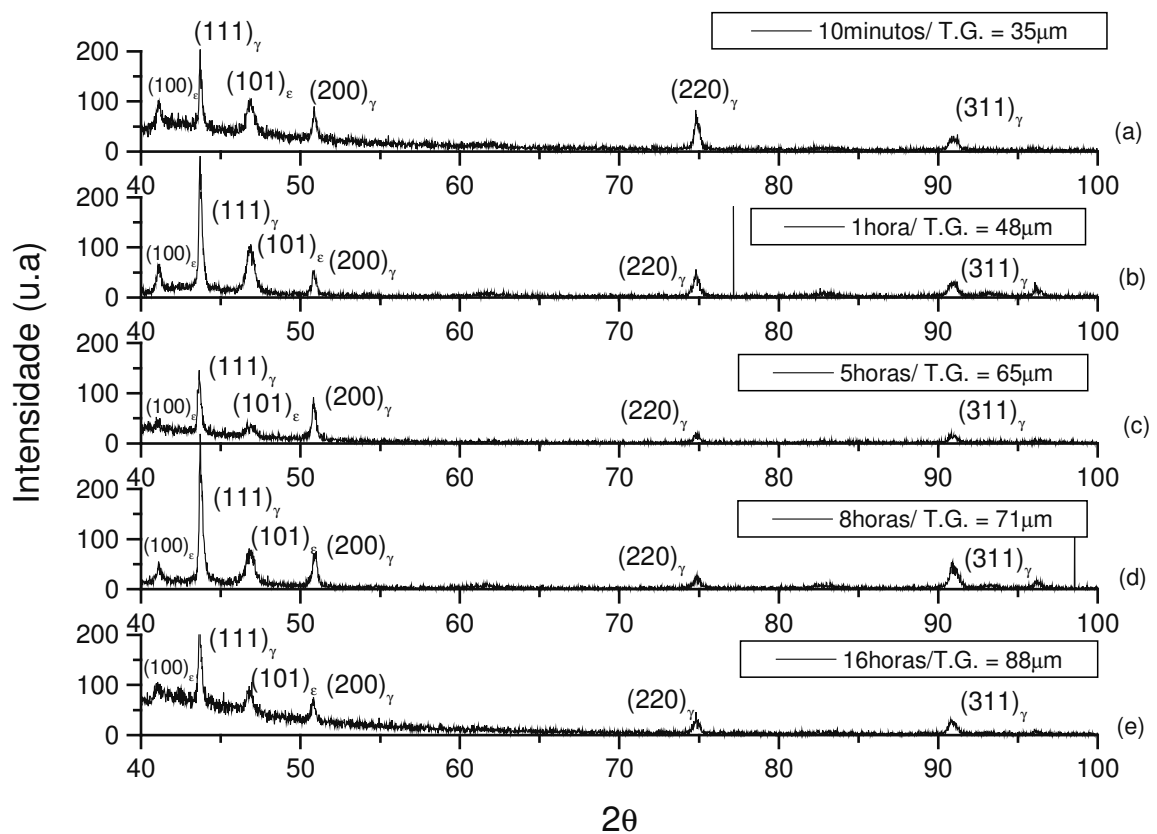


Figura 2. Efeito do tamanho de grão austenítico nas intensidades integradas dos picos referentes às fases ϵ e γ no último ciclo incompleto (estado deformado).

A identificação dos picos $(111)_{\gamma}$, $(200)_{\gamma}$, $(220)_{\gamma}$, $(311)_{\gamma}$, $(10.0)_{\epsilon}$ e $(10.1)_{\epsilon}$ foi feita mediante comparação com dados de espectros apresentados na literatura para radiação $\text{CuK}\alpha$ em ligas com composição semelhantes a trabalho Jee, *et al.* (1995), Yang, *et al.* (1995) e Ariapour, *et al.* (1999). A identificação dos picos confirma a presença da martensita- ϵ e da fase austenítica- γ .

Em todas as condições apresentadas na Figura 2, observa-se a presença de dos picos (10.0) e (10.1) referentes à fase ϵ . Os demais picos correspondem à fase austenítica- γ . Observa-se que a intensidade do pico $(111)_{\gamma}$, mais intenso da fase- γ ,

diminui com o aumento do tempo à temperatura de tratamento inicial de 1050°C, isto é, diminui com o aumento do tamanho do grão austenítico.

A outra metade das amostras que foram recuperadas após a compressão, apresentam o espectro raios X como visto na Figura 3.

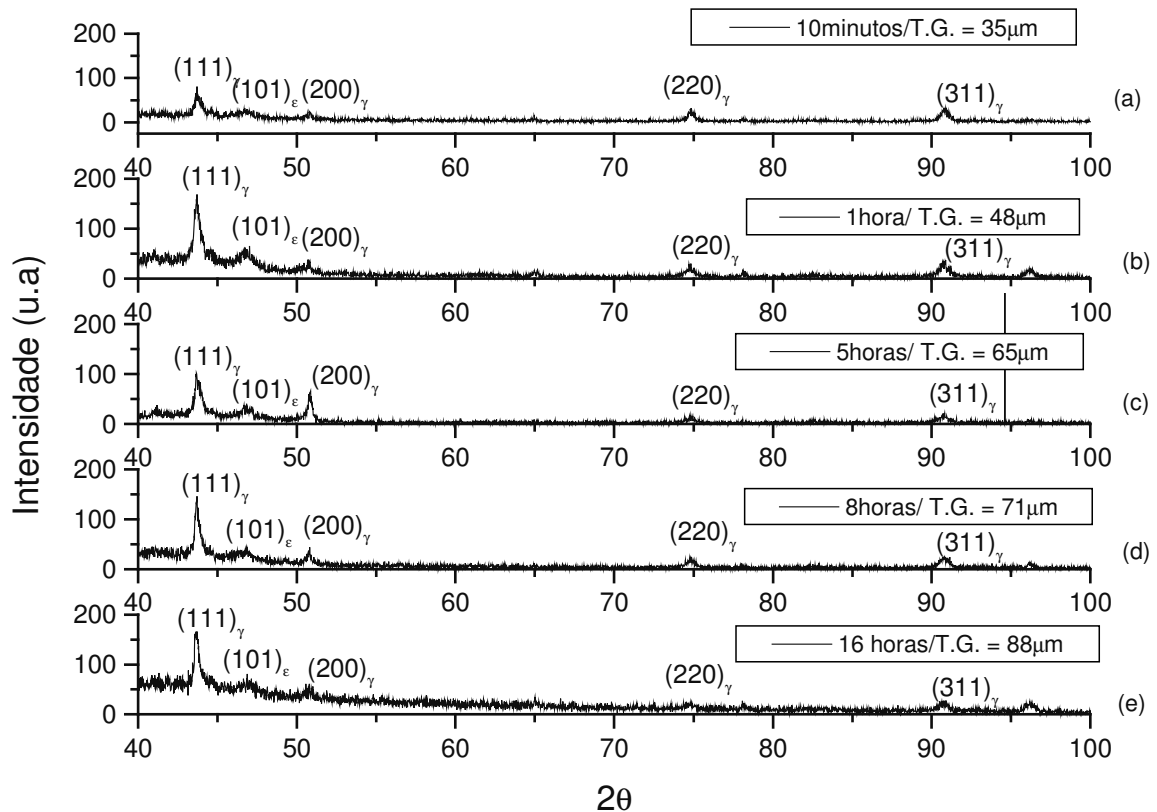


Figura 3. Efeito do tamanho de grão austenítico nas intensidades integradas dos picos referentes as fases ϵ e γ no último ciclo completo (estado recuperado).

Comparando a Figura 2 (estado deformado) com a Figura 3 (estado recuperado) observa-se que a martensita ϵ induzida durante a deformação praticamente desaparece após a recuperação de forma. Este fato é mais claro quando a comparação é feita para o plano $(10.0)_\epsilon$ na Figura 3.

A fração volumétrica das fases foi estimada utilizando-se a média integrada da intensidade de todos os picos apresentadas nas Figuras 2 e 3. Os resultados obtidos da fração volumétrica da fase- ϵ para os estados deformado e recuperado estão apresentados na Figura 4 em função do tamanho de grão austenítico inicial.

No estado deformado, a amostra com granulometria mais fina apresentou maior fração volumétrica de martensita ϵ induzida mecanicamente e decrescendo com o aumento do tamanho de grão austenítico. Isto significa que a indução da martensita mecanicamente é mais fácil para amostras com granulometria mais fina. Esse fato vem de encontro com resultados anteriores onde se verificou que tensão

do limite de escoamento, $\sigma_{0,2\%}$, decresce com a diminuição do tamanho de grão. Como para esse tipo de liga, a tensão do limite de escoamento é a tensão mecânica necessária para induzir a transformação martensítica $\gamma \rightarrow \epsilon$, a diminuição no valor desse parâmetro significa facilitar esse tipo de transformação.

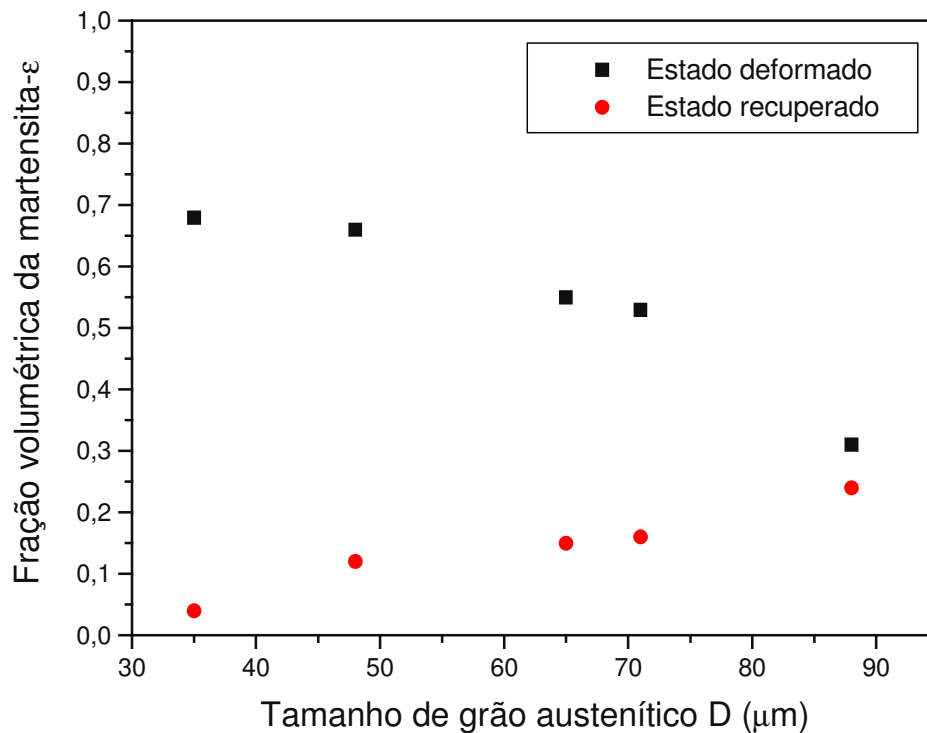


Figura 4. Fração volumétrica da martensita-ε para as amostras no estado deformado e recuperado no último ciclo de compressão em função do tamanho de grão austenítico inicial.

Após a recuperação de forma, as amostras apresentam comportamento reverso como mostrado na Figura 4. Observa-se que a transformação martensítica reversa, $\epsilon \rightarrow \gamma$ é tanto maior quanto menor o tamanho de grão. Por exemplo, para amostra com tamanho de grão de $35\mu\text{m}$ que apresentava fração volumétrica de martensita ϵ em torno de 0,68 (68%) no estado deformado, após a recuperação passou a apresentar em torno de 0,04 (4%), ou seja, reversão de 62%. Já para a amostra com tamanho de grão de $88\mu\text{m}$ a fração volumétrica de martensita ϵ passou de 0,31 (31%) no estado deformado para 0,24 (24%) após a recuperação. Isto é, uma reversão de apenas 7%. Estes resultados mostram que amostras com granulometria mais fina favorecem tanto a transformação martensítica direta como a reversa. Teoricamente, o efeito de memória de forma, ou seja, o desempenho da recuperação de forma deve ser tanto melhor quanto menor o tamanho de grão. Conforme será mostrado em outro trabalho, Nascimento, *et al.* (2000), verificou-se que amostras com tamanho de grão menor apresentam as bandas de martensita- ϵ orientadas em uma única direção no interior dos grãos. Isto pode ser indicação de maior facilidade de acomodação da martensita induzida mecanicamente. Na

transformação reversa ε (HC) \rightarrow γ (CFC), essa orientação unidirecional pode também favorecer a mobilidade da interface martensita-austenita, dando portanto uma reversão maior. Para amostras com granulometria grosseira que apresentam bandas de martensita ε multiorientadas após a deformação, a reversão seria dificultada apresentando no final alta fração volumétrica de martensita residual após o aquecimento de recuperação de forma. Isto é, baixo efeito de memória de forma. Nas amostras analisadas não foi detectada a segunda fase martensítica α' com a técnica utilizada. Metalograficamente também não foi observada essa fase.

Mais estudos estão sendo realizados pelo grupo com o objetivo de avaliar qual a influência do tamanho de grão austenítico na recuperação de forma dessas ligas.

IV- CONCLUSÃO

As seguintes conclusões sobre o efeito do tamanho de grão na liga inoxidável Fe-Mn-Cr-Ni-(Co) com efeito de memória de forma podem ser tiradas:

- A fração volumétrica da martensita induzida mecanicamente (estado deformado) é tanto maior quanto menor o tamanho de grão.
- A transformação reversa ε (HC) \rightarrow γ (CFC) é tanto maior quanto menor o tamanho de grão observado após a recuperação de forma no último ciclo.
- A fração volumétrica da martensita residual é tanto maior quanto maior o tamanho de grão.
- Teoricamente, em termos de efeito de memória de forma, o desempenho deverá ser tanto melhor quanto menor o tamanho de grão.

V- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ariapour, A.; Yakubtsov, I.; Perovic, D.D., (1999), "Effect of nitrogen on shape memory effect of a Fe-Mn-based alloy", *Materials Science and Engineering*, Vol. A 262, pp. 39-49.
- Bergeon, N.; Guenin, G.; Esnouf, C., (1997a), "Characterization of the stress induced ε 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.
- Chanda, A; Pal, H.; De, M.; Kajiwara, S.; Kikuchi, T. (1999), "Characterization of microstructure of isothermal martensite formed at low temperature in powder of Fe-23Ni-3,3Mn alloy by Rietveld method" , *Materials Science and Engineering*, Vol. A265, pp. 110-116.
- Cullity, B. D., (1978), "Elements of X-ray diffraction", Second Ed.
- Jang, W. Y.; Gu, Q.; Humbeeck, J. V.; Delaey, L., (1995), "Microscopic Observation of γ -phase and ε - and α' -martensite in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys. *Materials Characterization*, Vol. 34, pp. 67-72.
- Jee, K.K.; Baik, S. H.; Lee, B. J.; Shin, M. C.; Choi, C. S. "Measurement of volume fraction of stress-induced ε martensite in Fe-32Mn-6Si alloy" *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 33, N. 12, pp. 1901-1905.
- Jun, J. H.; Choi, C. S., (1998), "Variation of stacking fault energy with austenite grain

- size and its effect on the Ms temperature of $\gamma \rightarrow \varepsilon$ martensitic transformation in Fe-Mn alloy”, Materials Science and Engineering, Vol. A 257, pp. 353-356.
- Kajiwara, S.; Kikuchi, 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.
- Murakami, M.; Otsuka, H.; Matsuda, S., (1987) “Improvement in shape memory effect for Fe-Mn-Si alloys”. Materials Transactions, ISIJ, 27-20.
- Nascimento, F. C.; Rigo, O.D.; Otubo, J.; Mei, P. R.; Moura, C.M., (2000) “Evolução das fases formadas durante tratamentos termomecânicos em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma”, aceito para publicação no Congresso Nacional de Engenharia Mecânica-CONEM2000, 07 a 11 de agosto, Natal, RN.
- 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) “*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., (1994b), “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. (1996), “Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização”, (tese de doutorado), Unicamp, Campinas.
- Otubo, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S.; Shinohara, A.H.; Suzuki, C.K., (1999) “Relationship between thermomechanical treatment, microstructure and α' martensite in stainless Fe-based shape memory alloys”, Materials Science and Engineering, Vol. A273, pp. 533-537.
- Pal, H.; Chanda, A.; De, M., (1998), “Characterization of microstructure of isothermal martensite in Fe-23Ni-3,8Mn by Rietveld method”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 278, pp. 209-215.
- Shiming, T.; Jinhai, L.; Shiwei, Y., (1991), “Influence of grain size on shape memory effect of polycrystalline Fe-Mn-Si alloys”, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 25, pp. 2613-2615.
- Yang, W. Y.; Gu, Q.; Humbeeck, J. V.; Delaey, L., (1995), Microscopic Observation of γ -phase and ε - and α' -martensite in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys. Materials Characterization, Vol. 34, pp. 67-72.

DETERMINATION OF γ , ϵ AND α' PHASES BY X-RAY DIFFRACTION IN SHAPE MEMORY ALLOYS

Abstract: The study of Fe-Mn-Si-Cr-Ni(Co)-type stainless alloys with shape memory effect (SME) started in UNICAMP since 1994. These alloys have a good corrosion resistance and are similar 300 type stainless and also have a good recuperation shape associated with martensitic transformation γ (FCC) \leftrightarrow ϵ (HCP). The (SME) depends of initial microstructure, chemical composition, and thermomechanical treatment. X-ray diffraction technical was used for to obtain the volume fraction of present phases with differents initials grain sizes after the compression cycles and shape recovery. The results show that volume fraction of ϵ martensite in the deformed state is major when the austenitic grain size is smaller. After shape recuperation in the last cycle, the volume fraction of ϵ (HC) phase is increased with the increase of austenitic grain size.

Key words: Shape Memory Alloys, Stainless alloys, Martensitic Transformation, X-ray Diffraction