

Estudo estrutural de aço inoxidável com Efeito de Memória de Forma (EMF) utilizando o Método Rietveld

Fabiana Cristina Nascimento^{1,2}, Lisandro Pavie Cardoso², Paulo Roberto Mei² e Jorge Otubo³

¹Laboratório de Difração de Raios-X, Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil. fabcris@ifi.unicamp.br

²Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons e Tratamentos Termomecânicos, Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

³ITA- Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.

Resumo. Neste trabalho, o Método de Rietveld é utilizado para o refinamento da estrutura de ligas com Efeito de Memória de Forma (EMF), cujo objetivo é avaliar a variação da razão c/a da fase martensítica induzida mecanicamente para diferentes condições de tamanho de grão (TG) e ciclos de treinamento. Essa razão é importante, pois sua variação pode induzir o aumento no desempenho de recuperação de forma nas ligas com EMF, promovendo uma maior reversão martensítica. A difração de raios-X permitiu identificar e quantificar a martensita (hc), a fase matriz austenita (cfc), avaliar a variação da célula unitária e observar a orientação preferencial sob as condições citadas acima. Os resultados indicam que os parâmetros estruturais da liga analisada independem da presença do EMF, e ela se comporta como um aço austenítico da série AISI 340. A maior variação da razão c/a (0,80%) foi observada para a amostra com menor TG (75 μm).

Palavra-chave: Difração de Raios-X, Método de Rietveld, Efeito de Memória de Forma.

1. Introdução

O Efeito de Memória de Forma (EMF) é uma característica de materiais que apresentam a capacidade de recuperar sua forma inicial com o aquecimento, após terem sido deformados plasticamente, Funakubo (1987). Existem diversos sistemas que apresentam o EMF, sendo os de maior interesse as ligas inoxidáveis à base de Cu-Zn-Al e também Ni-Ti. Esses três sistemas apresentam uma boa combinação entre propriedades mecânicas e de recuperação de forma o que os torna bastante atrativos nas áreas científica e tecnológica.

O estudo estrutural relacionado à capacidade de recuperação de forma desses materiais é extremamente importante, uma vez que o EMF está relacionado à transformação e reversão cristalográfica $\gamma(\text{cfc}) \leftrightarrow \epsilon(\text{hc})$. Particularmente nas ligas à base de Fe, quando o material (no estado austenítico, estrutura cúbica) é submetido a uma pequena deformação, parte de sua estrutura é transformada de cúbica para hexagonal, Miyazaki et al. (1989) e Kajiwara (1999). Com o aquecimento, parte desta estrutura volta a ser cúbica promovendo o EMF, diferente dos materiais convencionais que apresentam deformação plástica permanente. O desempenho de recuperação de forma está diretamente relacionado à capacidade de reversão da fase martensítica, que por sua vez é influenciada por outros fatores como: composição química, ciclos de treinamento (estágios de deformação seguidos de aquecimento) e temperatura de reversão das fases.

A variação nos parâmetros de rede da fase martensítica também pode influenciar na reversão desta fase. De acordo com a literatura o aumento da razão c/a , pode alterar as propriedades de recuperação de forma em algumas ligas à base de Fe, Otubo (1996) e Ariapour et al. (1999). Uma liga convencional, que não apresenta o EMF, na fase martensítica apresenta uma razão c/a da ordem de 1,633 Cullity (1978). Porém quando se trata de um material que apresenta o EMF, os resultados indicam que um aumento na razão c/a pode contribuir para uma melhora na recuperação de forma, facilitada pela reversão da fase martensítica.

Geralmente as alterações nos parâmetros de rede que levam a um aumento da razão c/a são fortemente influenciados pela composição química da liga. Resultados apresentados por Sato et al (1986) indicaram que o aumento da adição de Si em ligas à base de Fe-Mn-Si resultou em um aumento da razão c/a , além de contribuir para abaixar a energia de defeito de empilhamento, que é uma característica de materiais que apresentam o EMF. De acordo com uma revisão bibliográfica feita por Otubo, J. (1996), uma das condições para se obter um bom desempenho em termos de recuperação de forma é que as martensitas apresentem uma morfologia em forma de placas, cuja interface austenita-martensita seja móvel. A mobilidade da interface seria favorecida com o aumento da razão c/a (indicativo da tetragonalidade da amostra) e também poderia favorecer a maclação, uma das condições para a acomodação da deformação. A influência da composição química na variação dos parâmetros de rede da fase martensítica e a relação com a recuperação de forma foram observadas por Rong et al (1995) estudando a liga à base de Fe-30Mn-6Si. Para esta composição obteve-se c/a da ordem de 1,620 e uma recuperação de forma de 40%. Porém quando se adicionou Ni e Cr a esta composição a razão c/a passou para 1,656 e correspondeu a 58% de recuperação de forma.

Neste trabalho, apresentamos o estudo estrutural de aço inoxidável com Efeito de Memória de Forma (EMF), feito através da análise da variação da razão c/a para a liga inoxidável à base de Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co em função da microestrutura inicial (tamanho de grão) e também em função do número de ciclos de treinamento. Esta análise foi baseada na utilização do Método Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas com difração de raios-X.

2. O Método de Rietveld

O Método de Rietveld é uma importante ferramenta da difração de raios-X no estudo da variação de parâmetros estruturais de diversos materiais. O método consiste em aproximar o difratograma de uma amostra policristalina obtido experimentalmente de um difratograma simulado com base em funções de perfil e dados estruturais da amostra e das condições experimentais utilizadas.

Cada reflexão que forma o padrão de intensidades obtido experimentalmente, possui um determinado perfil, que varia com a altura, posição, largura, forma e área do pico. Todas essas variações deverão ser ajustadas com este método, que se baseia em uma equação do tipo, Young, R.A (1993)

$$y_{ci} = \phi_{ci} S J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (1)$$

onde para cada ponto do difratograma é calculada uma intensidade y_{ci} que é comparada com a intensidade observada. A rugosidade superficial calculada no ponto i é ϕ_{ci} , S é o fator de escala, J_h é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são respectivamente os valores da função de perfil e da função de assimetria. P_h é uma função para corrigir uma eventual orientação preferencial e y_{bi} é a radiação de fundo, em outras palavras, o background. G_{hi} é uma função de perfil que tem por finalidade ajustar os picos dos difratogramas calculado e obtido experimentalmente. Existem várias funções de perfil que podem ser utilizadas. Geralmente emprega-se a função de pseudo-Voigt (pV), que associa uma Gaussiana e uma Lorentziana resultando em um melhor ajuste dos picos Young, R.A (1993)

$$p - V = \eta L + (1 - \eta) G \quad (2)$$

L e G são respectivamente a função de Lorentz e a função de Gauss, e η que define a fração lorentziana é dada por

$$\eta = NA + NB * 2\theta. \quad (3)$$

NA e NB são parâmetros ajustáveis com valores positivos para descrever satisfatoriamente o aumento da característica lorentziana na forma do pico para altos ângulos de espalhamento.

O ajuste dos picos, além de utilizar a função de perfil apresentada na equação (2), também é uma função da largura a meia altura do pico H descrita em função dos parâmetros refináveis U , V e W como

$$H = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \right)^2. \quad (4)$$

A partir das equações apresentadas acima, o método Rietveld altera os parâmetros refináveis de modo a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre as intensidades calculada e observada atinjam um valor mínimo. Este ajuste progressivo é acompanhado a partir da análise dos parâmetros R_{wp} , R_{exp} e R_{Bragg} . Young (1993). O parâmetro $R_{wp}(\%)$ é analisado para verificar a convergência do processo de refinamento da estrutura, e é dado por:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oi} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right). \quad (5)$$

O valor esperado a ser obtido pelo refinamento é determinado pelo parâmetro $R_{exp}(\%)$ que é calculado como

$$R_{exp} = 100 \left[(N - P) / \sum_j w_j (y_{oj})^2 \right]^{1/2}. \quad (6)$$

O número de pontos P utilizado durante o refinamento e o número N de parâmetros refinados também são levados em consideração nesta última relação.

Como a intensidade integrada mostra a contribuição ao espalhamento da estrutura cristalina, o parâmetro $R_{Bragg}(\%)$ é analisado para avaliar a qualidade do modelo refinado associado à estrutura cristalina pela expressão

$$R_{Bragg} = 100 \left[\frac{(\sum |I_o - I_c|)}{(\sum I_o)} \right]. \quad (7)$$

A vantagem em utilizar o Método de Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas, consiste na facilidade de se obter informações simultâneas a respeito do material. A partir do difratograma de raios-X e de algumas informações básicas a respeito da estrutura do material (grupo espacial, posições atômicas, fator de ocupação e parâmetro de rede), é possível analisar variações nos parâmetros de rede, no volume da célula unitária e também análises quantitativas para o caso de mais de uma fase. No entanto, sempre que possível, para se obter um bom refinamento faz-se necessário um difratograma de raios-X de boa resolução que apresente os picos bem definidos e um grande intervalo angular medido.

Compostos mais complexos sugerem uma atenção maior, pois a estrutura das fases a ser analisada deve ser bem conhecida. No caso das *ligas inoxidáveis com EMF*, existem somente dois artigos na literatura que apresentam resultados de refinamento Rietveld para as fases martensítica e austenítica, Pal et al (1998) e Chanda et al (1999). Porém, esses autores não apresentam um estudo detalhado da estrutura martensítica a partir dos dados de refinamento. Um dos motivos é que se trata de uma liga com muitos elementos em solução sólida, sendo, portanto difícil determinar a posição atômica de cada elemento na estrutura cristalina. Esse é um dado importante, pois é um dos parâmetros de entrada nos programas de refinamento que utilizam o Método de Rietveld. Resultados de refinamento Rietveld para outros tipos de ligas com EMF são mais comuns de serem encontrados, principalmente para ligas à base de Ni-Ti, onde somente são considerados dois tipos de átomos na estrutura cristalina.

3. Procedimento Experimental

A liga inoxidável (0,009C-5,25Si-8,26Mn-0,002P-0,006S-11,84Co-12,81Cr-5,81Ni-0,001Mo-0,16Cu) com EMF foi obtida em um forno de indução à vácuo. Após uma solubilização de 1050°C por 1 hora, o material foi seqüencialmente submetido a uma redução de área de aproximadamente 40% (laminação a quente). Novamente solubilizado a 1050°C (para homogeneizar a microestrutura) e posteriormente tratado nessa temperatura por 10, 60 e 480 minutos. Esse tratamento resultou em amostras com respectivos tamanhos de grãos (TG): 75, 106 e 129µm. Maiores detalhes podem ser encontrados em outra publicação Nascimento, F.C. (2002a).

Cada amostra foi submetida a seis ciclos de treinamento, sendo que cada ciclo correspondeu à deformação de 4% por compressão (para induzir a fase martensítica) e aquecimento a 600°C por 30 minutos (para recuperação de forma). As propriedades mecânicas, propriedades de recuperação de forma e morfologia das fases utilizando microscopia óptica, já foram analisadas em trabalhos anteriores, (Nascimento, F.C. 2002a; Nascimento et al 2002b; Otubo et al 2000 e Nascimento et al 2000).

A fase martensítica (Nascimento, F.C. (2002a) e Nascimento et al.(2000b)) foi identificada utilizando um difratômetro Philips PW1710 com radiação CuK α e monocromador de grafite para feixe secundário, com as condições de operação 40kV e 30mA. As medidas com varredura $\theta:2\theta$ foram feitas no intervalo de 2θ entre 20 e 55° onde foram observados e refinados os dois picos significativos da fase martensítica. $\theta = 20-55^\circ$. Foram analisados a tendência de variação dos parâmetros de rede com a microestrutura inicial (tamanho de grão) e os ciclos de treinamento neste intervalo. As possíveis deformações induzidas durante o corte foram removidas com o lixamento da superfície seguidas de polimento com pasta de diamante. A identificação das amostras analisadas para o estado deformado estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Identificação das amostras analisadas pelo Método de Rietveld, estado deformado.

TG = tamanho de grão, NC = número de ciclos

Nome da Amostra	Tempo de tratamento térmico (minutos) 1050°C	TG (µm)	NC
10M1	10	75	01
10M3	10	75	03
10M6	10	75	06
60M1	60	106	01
60M3	60	106	03
60M6	60	106	06
480M1	480	129	01
480M3	480	129	03
480M6	480	129	06

O refinamento da estrutura foi realizado usando o Método de Rietveld com o programa X'PertPlus, da Philips. Os dados cristalográficos de ambas as fases utilizadas para o refinamento estão apresentados na Tabela 2, onde foram consideradas somente as amostras no estado deformado, pois com a recuperação de forma, o pico principal e mais definido da fase martensítica, praticamente desaparece. Nesta análise foram considerados os picos principais das fases

austenítica- γ [(111) $_{\gamma}$ e (200) $_{\gamma}$] e martensítica- ϵ [(10.0) $_{\epsilon}$ e (10.1) $_{\epsilon}$]. Durante o refinamento foram considerados apenas os átomos de ferro e carbono fundamentais para a formação da fase martensítica pois como a liga é policristalina a contribuição destes é mais significativa nas propriedades mecânicas e de recuperação de forma. A consideração de todos os elementos da liga se torna complexa devido ao fato de estarmos estudando uma liga com muitos elementos, estando alguns em solução sólida e outros em solução substitucional. Isto torna difícil a determinação da posição atômica de cada átomo na estrutura cristalina.

O refinamento estrutural para todas as amostras foi feito utilizando a função de perfil pseudo-Voigt apresentada na equação (1) e os parâmetros U , V e W foram ajustados a partir da equação (4). Os índices analisados durante o refinamento R_{wp} , R_{exp} e R_p foram obtidos das equações (5), (6) e (7).

Tabela 2. Dados cristalográficos para as fases martensítica e austenítica.

Fase	a (Å)	c (Å)	c/a	V	Grupo Espacial	Coordenadas Atômicas
Martensita- ϵ	2,553	4,186	1,633	23,640	P3	Fe (1a) (0,0,1/4) C (1a) (0,0,0)
Austenita- γ	3,600	-	-	46,660	Fm-3m	Fe (4a) (0,0,0) C (8c) (1/4, 1/4, 1/4)

(Cullity, B.D. 1978; Mirkin, L.I. 1964; Zhang et al 2003 e International Tables for Crystallography, 1983).

4. Resultados e Discussão

A Figura 1a apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para amostras com TG=75 μ m, sexto ciclo de treinamento, estados deformado e recuperado. Nesta figura podemos observar a identificação das fases martensita- ϵ e austenita- γ . Além da identificação das fases, também se pode observar uma diminuição na intensidade integrada dos picos que correspondem à fase martensítica, estado recuperado. Este decréscimo na intensidade está relacionado à reversão da martensita durante o aquecimento, resultando na recuperação de forma do material. O primeiro pico (10.0) $_{\epsilon}$ praticamente desaparece com o aquecimento quando comparado com o estado deformado. Para as outras condições de TG e de ciclos de treinamento, os difratogramas obtidos foram similares ao apresentado na Figura 1a, diferenciando apenas na intensidade integrada de cada pico.

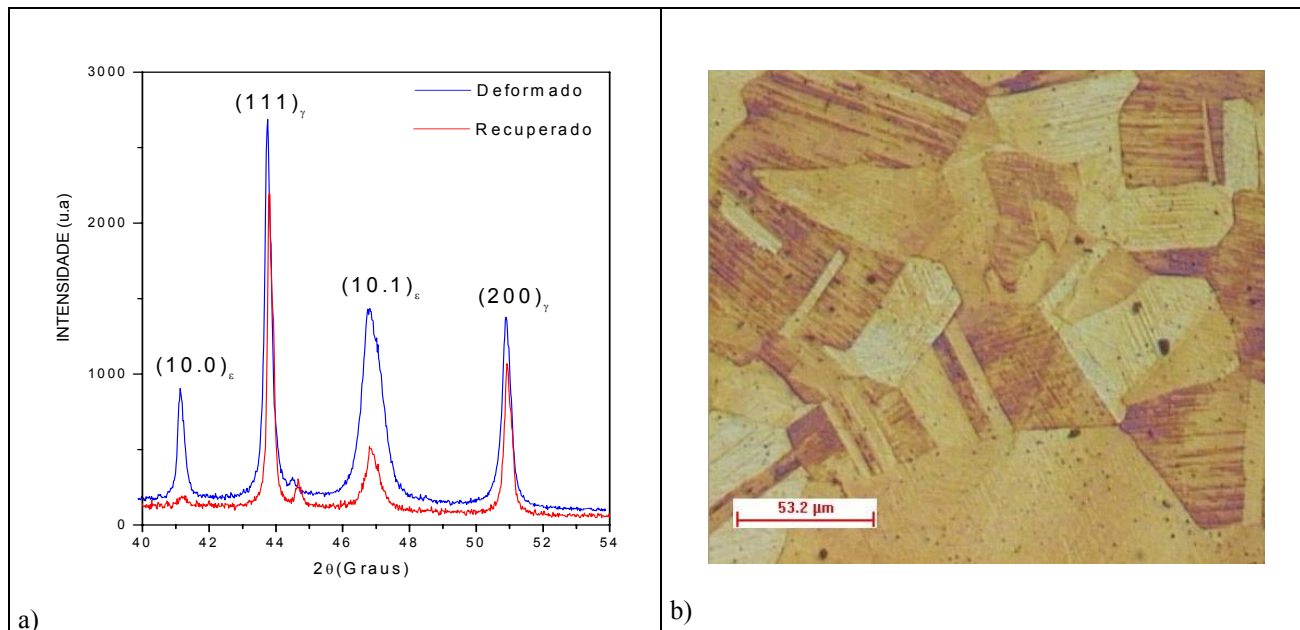


Figura 1. Caracterização das fases martensita- ϵ e austenita- γ por: a) difração de raios-X (estado deformado e recuperado) Nascimento (2002) e b) metalografia óptica (Bueno (2003).

A Figura 1b apresenta a identificação de ambas as fases para a amostra com menor TG. As regiões mais escuras correspondem à fase martensítica induzida mecanicamente. As regiões mais claras correspondem à fase austenítica.

O refinamento obtido para a amostra na menor condição de TG, submetido a três ciclos de treinamento, está apresentado na Figura 2. Os pontos em vermelho representam o difratograma obtido experimentalmente e a linha em azul o difratograma refinado. O gráfico abaixo apresenta a diferença entre os dois difratogramas. Os picos mais intensos da fase austenítica (111) e martensítica (10.1) podem ser observados na Figura 3.

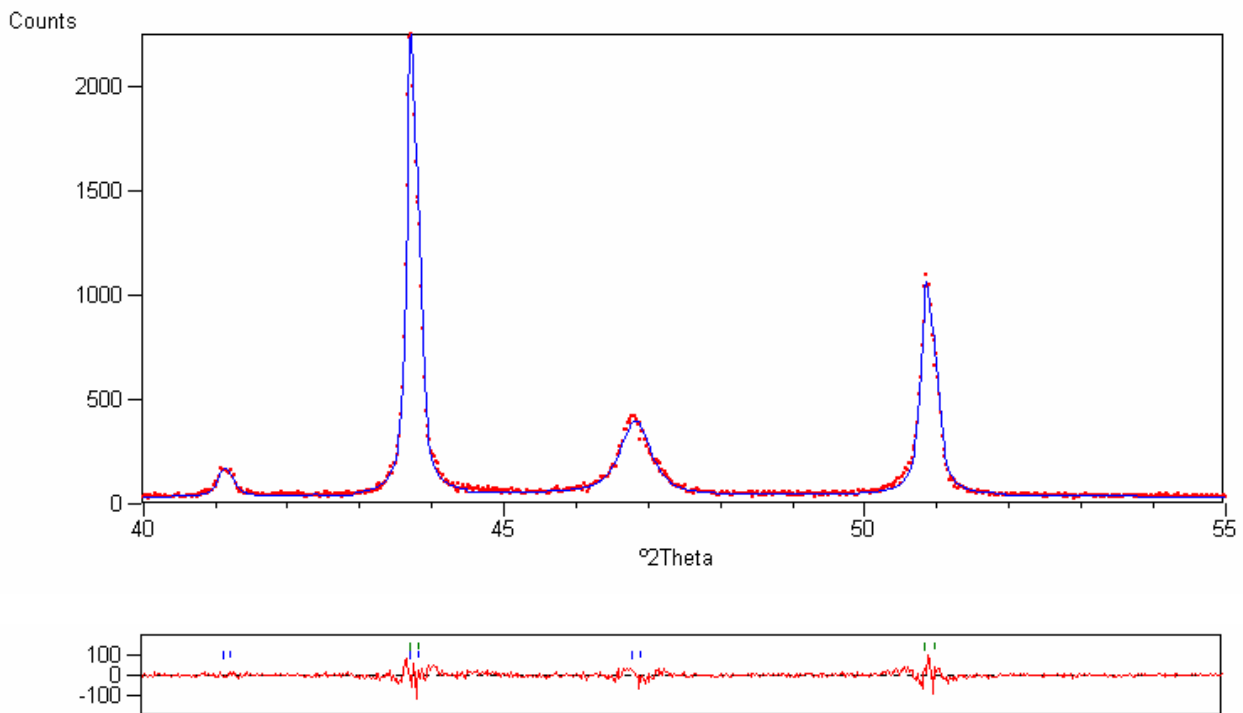


Figura 2. Refinamento Rietveld, amostra com TG=75µm, terceiro ciclo de treinamento, estado deformado.

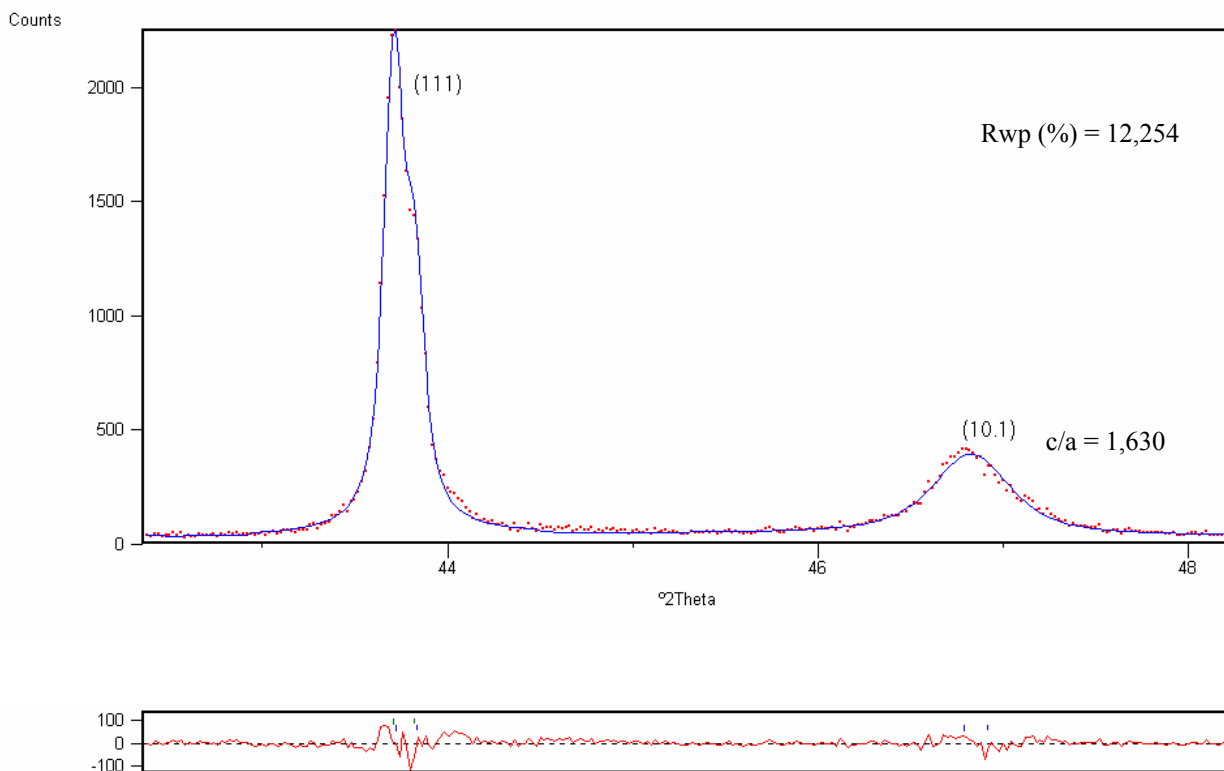


Figura 3. Ampliação dos picos mais intensos das fases austenítica e martensítica, estado deforma do refinamento Rietveld que aparece na fig. 2.

Na Figura 4, também se pode observar o resultado do refinamento obtido para a amostra com maior TG. Em torno de $2\theta = 44,68^\circ$ tem-se a presença de um pico, de baixa intensidade, que não pertence a nenhuma das fases estudadas, e que não foi refinado, motivo pelo qual o Rwp (%) correspondente a este refinamento foi maior quando

comparado ao resultado anterior, na Figura 3. De acordo com alguns autores, este pico é identificado como sendo da fase martensítica- α' (ccc), Peters et al (1997). Esta fase é indesejável quando se pretende obter um bom desempenho em termos de recuperação de forma, pois contribui de forma negativa para a reversão da fase martensítica- ϵ . Fatores como alta deformação e possivelmente uma estrutura mais grosseira (tamanho de grão maior) contribuem para a precipitação da fase α' , que foi identificada por difração de raios-X e metalografia em amostras com maior TG (Nascimento, 2002a).

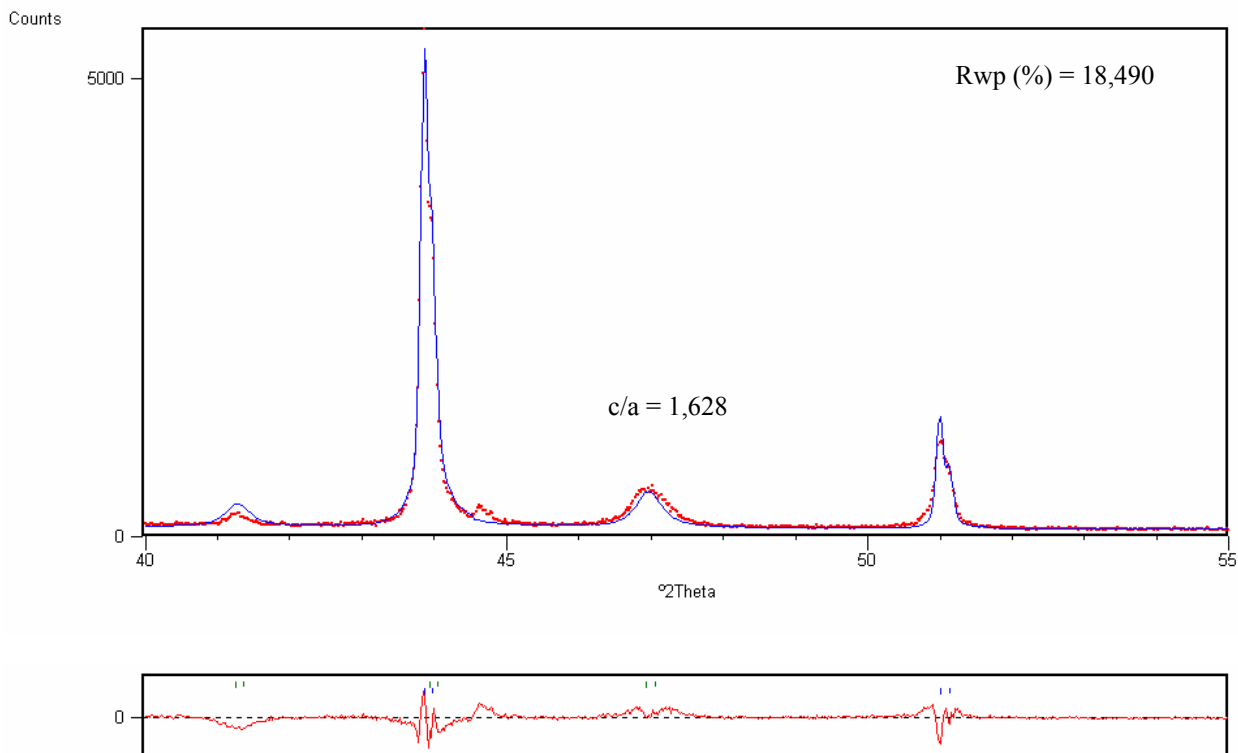


Figura 4. Refinamento Rietveld, amostra com TG =129 μ m, sexto ciclo de treinamento, estado deformado.

Em todas as condições estudadas, a tendência da variação da razão c/a foi somente analisada para o estado deformado. Este procedimento foi adotado porque quando as amostras foram recuperadas os picos de difração que correspondem à fase martensítica, praticamente desapareceram, como observado na Figura 1a. As outras amostras analisadas apresentam resultados semelhantes aos das Figuras 2, 3 e 4.

A Tabela 3 apresenta o resultado do refinamento para todas as amostras e também a variação da razão c/a para a fase martensítica, em função do TG e do número de ciclos de treinamento.

Tabela 3. Resultado do refinamento Rietveld para a fase martensítica.

TG (μ m)	NC	a = b	c	c/a	V	R _{Bragg} (%)	Rwp(%)	Rexp(%)	c/a (%)
75	01	2,559(1)	4,145(2)	1,620	23,505	11,479	15,861	12,769	0,80
	03	2,553(3)	4,169(2)	1,634	23,539	8,277	12,254	9,675	-
	06	2,551(2)	4,165(4)	1,633	23,476	10,395	14,167	8,058	-
106	01	2,545(2)	4,151(4)	1,631	23,286	3,472	13,258	7,852	0,12
	03	2,566(7)	4,159(5)	1,621	23,717	2,125	10,386	7,125	0,75
	06	2,565(7)	4,180(4)	1,630	23,825	1,772	12,209	7,440	-
129	01	2,565(6)	4,159(4)	1,621	23,699	9,558	12,542	6,742	0,73
	03	2,565(3)	4,165(1)	1,624	23,560	10,314	17,308	8,163	0,55
	06	2,557(9)	4,163(2)	1,628	23,572	12,875	18,490	6,922	0,30

TG = tamanho de grão, NC = número de ciclos, V = volume da célula unitária.

Em todas as condições analisadas, observou-se variação <1% da razão c/a para a fase martensítica quando comparada com a literatura para um aço inoxidável sem EMF, Tabela 3. A maior variação observada foi para TG = 75 μm , que apresentou uma razão c/a 0,80% menor.

Em função do número ciclos e do TG, podemos afirmar que existe uma tendência da razão c/a se manter constante, ou seja, a redução no tamanho de grão e os ciclos de treinamento não afetaram os parâmetros de rede de modo a mudar essa razão, influenciando nas propriedades de recuperação de forma. Portanto, independente da microestrutura inicial (tamanho de grão) ou do tratamento termomecânico a que seja submetida a liga, os parâmetros de rede estarão em torno de $c/a=1,633$ que são comparáveis aos valores de um aço inoxidável sem EMF. Este valor somente será alterado e comprometerá os resultados de recuperação de forma quando a composição química for alterada.

Outro detalhe a ser observado na Tabela 3 refere-se a variação no volume da célula unitária, que em alguns casos aumentou com o NC. Esta tendência é observada para TG = 106 μm e pode estar relacionada ao fato de que com o aumento do número de ciclos ocorre um aumento na fração volumétrica da martensita (Nascimento, 2000a). A variação no volume da célula unitária para a fase martensítica manteve-se menor que 1% (independente do TG e do NC) quando comparada com o valor encontrado na literatura, Cullity (1978).

Quando se compara as Figuras 2, 3 e 4 com os dados apresentados na Tabela 3, podemos afirmar que a análise da razão c/a em função do TG e do NC levou a resultados com boa precisão obtidos do refinamento, mesmo utilizando poucas reflexões. Provavelmente, os valores obtidos de R_{wp} (%) estariam mais próximos dos valores esperados R_{exp} (%) se fossem considerados todos os átomos da composição, se nos casos de maior TG fosse considerada a presença da fase martensítica- α' e se aparecessem mais picos da fase martensítica- ϵ ao longo do difratograma. Por esses motivos, não são apresentados neste trabalho valores exatos dos parâmetros de rede e da razão c/a , mas sim um estudo da tendência de variação desses parâmetros com o refinamento da microestrutura (tamanho de grão) e ciclos de treinamento.

Observou-se em alguns casos, principalmente para as amostras com maior TG ou maior NC que alguns picos não se ajustaram perfeitamente, podendo indicar um possível efeito de orientação preferencial em uma das fases, como mostra a Figura 5. Como a diferença é muito pequena, se realmente houver orientação preferencial de algum plano, provavelmente esta poderá ter sido induzida durante a preparação da amostra.

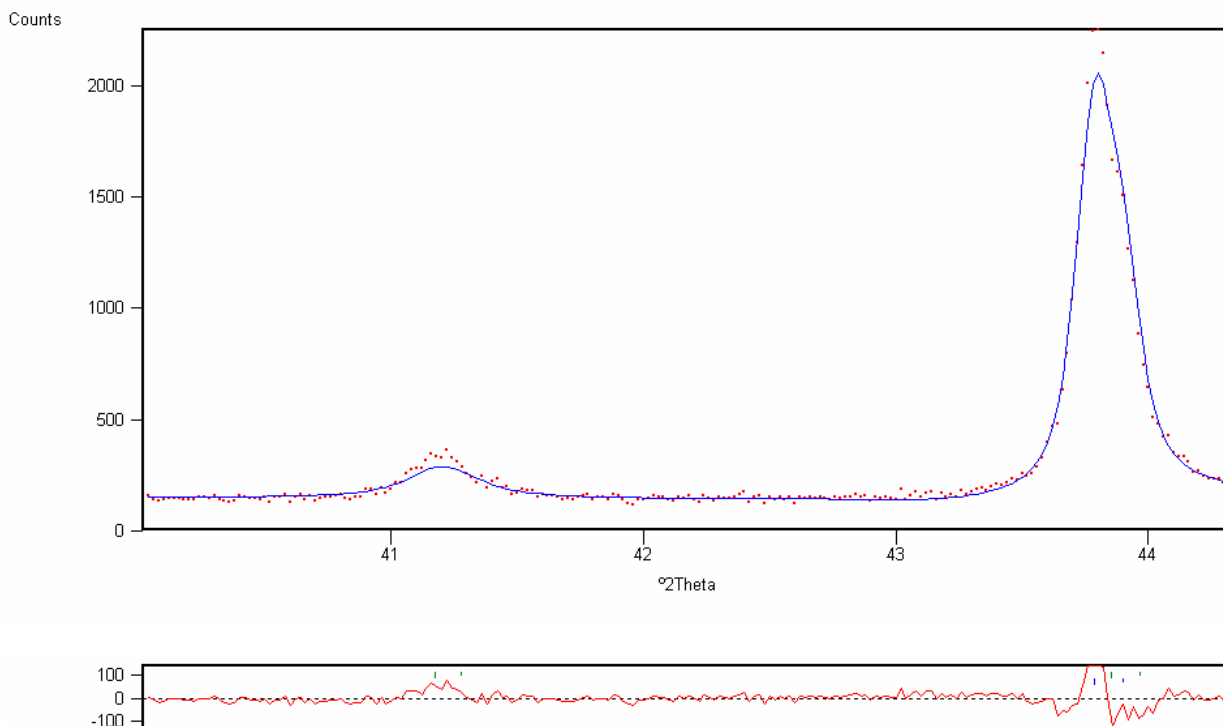


Figura 5. Refinamento Rietveld para amostra com TG = 106 μm submetida a seis ciclos de treinamento.

Com relação a fase austenítica, os valores dos refinamentos estão apresentados na Tabela 4. Neste caso, quando se compara os valores obtidos pelo refinamento com o parâmetro de rede encontrado na literatura a diferença é menor que 1%, sendo a maior variação encontrada de 0,69%. Com base nos dados apresentados na Tabela 4, podemos afirmar que a liga com EMF estudada apresenta um parâmetro de rede muito próximo ao encontrado para um aço austenítico da série AISI 304 (Zhang et al.,2003). A mesma observação é válida com relação ao volume da célula unitária.

Tabela 4. Resultado do refinamento Rietveld para a fase austenítica.

TG (μm)	NC	a = b=c	V	R _{Bragg} (%)	Rwp(%)	Rexp(%)	%
75	01	3,617(2)	47,507	11,479	15,861	12,769	0,47
	03	3,611(6)		8,277	12,254	9,675	0,30
	06	3,607(3)	46,948	10,395	14,167	8,058	0,19
106	01	3,598(2)	46,571	3,472	13,258	7,852	0,05
	03	3,625(9)	47,612	2,125	10,386	7,125	0,69
	06	3,625(7)	47,665	1,772	12,209	7,440	0,69
129	01	3,622(1)	47,543	9,558	12,542	6,742	0,61
	03	3,625(9)	47,672	10,314	17,308	8,163	0,69
	06	3,625(6)	47,672	12,875	18,490	6,922	0,69

TG = tamanho de grão, N.C. = número de ciclos, V = volume da célula unitária.

De acordo com resultados obtidos anteriormente (Nascimento,2000a), o decréscimo do tamanho de grão resultou em um aumento na recuperação de forma que está associado a vários fatores, podendo ser um deles o aumento da razão c/a da fase martensítica. Analisando os resultados obtidos pelo refinamento Rietveld, para todas as amostras estudadas, podemos afirmar que os valores dos parâmetros de rede permaneceram próximos aos valores encontrados na literatura não havendo nenhuma alteração significativa na razão c/a . Portanto, as propriedades de recuperação de forma não foram afetadas. O aumento desta razão poderá ser analisado com outra composição química que tenha efeito nos parâmetros de rede.

5. Conclusões

O estudo estrutural da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co realizado através do Método de Rietveld utilizado para refinamento de estruturas cristalinas com difração de raios-X, permitiu afirmar que a redução do tamanho de grão nas amostras e o aumento do número de ciclos de treinamento não alterou os parâmetros de rede da fase martensítica de forma significativa estando a razão c/a sempre próxima de 1,633 – que é o valor encontrado na literatura para um aço inoxidável comum. Isto significa que para a composição química estudada, o aumento da recuperação de forma com o refinamento da microestrutura que aparece com o decréscimo do tamanho de grão, não está relacionado a possíveis variações nos parâmetros de rede da fase martensítica.

Outra conclusão que podemos chegar se refere aos parâmetros de rede da fase austenítica, que para a composição estudada, ficaram próximos aos de uma liga inoxidável sem EMF, e portanto a mesma conclusão é válida para o volume da célula unitária de ambas as fases. Podemos afirmar que independentemente do material apresentar ou não o EMF (para composições semelhantes da liga estudada) os valores dos parâmetros são bem próximos aos encontrados nos aços da série AISI 304.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela FAPESP (Proc. nº 02/10440-3) e CNPq, que permitiu a realização desse trabalho.

7. Referências

- 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. A262, pp. 39-49.
- Bueno, J.C.; Nascimento, F.C.; Mei, P.R.; Otubo, J., 2003, Effect of training and the reduction of the austenitic grain size on the morphology of the stress-induced ϵ martensite in stainless SMAs, trabalho aceito para publicação no congresso internacional de engenharia – Cobem2003, pp. 01-07.
- Chanda, A; Pal, H.; De, M.; Kajiwara, S.; Kikuchi, T., 1999, “Characterisation 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 Edition.
- Funakubo, H., “Shape memory alloys”, 1987, Ed. Hiroyasu Funakubo, University of Tokyo.
- International tables for crystallography, 1983, Space-group symmetry, vol. 4, Edited by Theo Hahn.
- Jee, K.K.; Baik, S.H.; Lee, B.J.; Shin, M.C.; Choi, C.S., 1995, “Measurement of volume fraction os stress-induced ϵ martensite in Fe-32Mn-6Si alloy”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, n. 12, pp. 1901-1905.

- Kajiwara, S., 1999, Characteristic features of shape memory effect and related transformation behaviour in Fe-based alloys, *Materials Science and Engineering*, vol. A273, pp. 67-88.
- Mirkin, L.I, 1964, *Handbook of X-ray analysis of polycrystalline materials*, Consultants Bureau, New York.
- Miyazaki, S.; Otsuka, K., 1989, "Development of shape memory alloys", *ISIJ International*, vol. 29, n. 05, pp. 353-377.
- Nascimento, F.C., 2002a, Tese de doutorado, Unicamp, Campinas, Brasil.
- Nascimento, F.C.; Otubo, J.; Sorrila, F.V.; Mei, P.R., 2002b, "Stainless shape memory alloys microstructure analysis by optical microscopy using different etchants", *Acta Microscopica, Supplement A*, Brazil, pp. 177-178.
- Nascimento, F.C.; Rigo, OD.; Otubo, J.; Mei, P.R.; Moura, C.M., 2000a, "Evolução das fases formadas durante tratamentos termomecânicos em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma", Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, CONEM2000, Natal, Brazil, pp. 01-05, publicado em CD-ROM.
- Nascimento, F.C.; Otubo, J.; Mei, P.R.; Cardoso, L.P., 2000b, "Determinação das fases γ , ϵ , e α' por difração de raios X em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma, *Anais do 55º Congresso da ABM*, Rio de Janeiro, Brasil, pp. 01-04, publicado em CD_ROM.
- Otubo, J., 1996, tese de doutorado, Unicamp, Campinas, Brasil.
- Otubo, J.; Nascimento, F.C.; Mei, P.R.; Cardoso, L. P. and Kaufman, M., 2000, "Influence of austenite grain size on mechanical properties of stainless alloy, *Materials Transactions*", vol. 43, n.5, pp. 916-919.
- Pal, H.; Chanda, A; De, M., 1998, "Characterisation of microstructure of isothermal martensite in Fe-23Ni-3.8Mn by Rietveld method", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 278, pp. 209-215.
- Peters, M.A., King, H.W., 1997, Composition limits of the shape memory γ -phase in the system Fe-Mn-Si, *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 36, pp. 01-06.
- Zhang, H.W.; Hei, Z.K.; Liu, G.; Lu, J.; Lu, K., 2003, Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment, *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 1871-1881.
- Young, R.A; "Introduction to the Rietveld method", *The Rietveld method*, Young, R.A, 1993, New York, pp. 01-38.