

RELAÇÃO ENTRE TAMANHO DE GRÃO E ORIENTAÇÃO DAS VARIANTES DE MARTENSITA EM LIGAS INOXIDÁVEIS COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA.

Jorge Otubo

ITA/CTA, 12228-900, S. J. dos Campos, SP. jotubo@mec.ita.br

Juliana Cristina Bueno

UNICAMP/FEM/DEMA, 13083-970, Campinas, SP.

Fabiana Cristina Nascimento

UNICAMP/Instituto de Física, 13083-970, Campinas, SP.

Paulo Roberto Mei

UNICAMP/FEM/DEMA, 13083-970, Campinas, SP.

Nelson Batista de Lima

IPEN/CCTM, 05508-000, S. Paulo, SP. nblima@ipen.br

Marilene Morelli Serna

IPEN/CCTM, 05508-000, S. Paulo, SP. mmserna@ipen.br

Eguiberto Galego

IPEN/CCTM, 05508-000, S. Paulo, SP. egalego@ipen.br

Resumo. O Efeito de Memória de Forma em ligas inoxidáveis está associado à transformação martensítica não termoelástica γ (cfc) \leftrightarrow ϵ (hc). Trabalhos recentes do grupo têm demonstrado que o tamanho de grão da fase austenítica é um dos parâmetros importantes no grau de recuperação de forma bem como em outras propriedades como a tensão de escoamento, dureza, teor de martensita induzida, etc. Outra indicação é de que o número de orientações das variantes da martensita decresce com o decréscimo do tamanho de grão. Este aspecto será analisado principalmente pela técnica de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) em amostras com granulometria diferenciada.

Palavra Chave: Ligas Inoxidáveis, Tamanho de Grão, Efeito de Memória de Forma, Retro-espalhamento de Elétrons.

1. Introdução

O desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma (EMF) iniciou-se na década de 90 baseado em trabalhos anteriores sobre Fe-Mn [Enami, 1975] e Fe-Mn-Si [Sato, 1982, 1986 e 1988]. De comum essas ligas apresentam a transformação martensítica não termoelástica γ (cfc) \leftrightarrow ϵ (hc) que é a base do EMF. A liga Fe-Mn-Si é uma liga de baixo custo com recuperação de forma em torno de 2% e portanto apenas razoável. Além disso tem a desvantagem de difícil trabalhabilidade e baixa resistência a corrosão o que inviabiliza muitas aplicações. Na década de 90 iniciaram-se as pesquisas no desenvolvimento de ligas inoxidáveis no sentido de sanar os problemas acima citados a um custo razoável [Moriya, 1991, Inagaki, 1992, Yang, 1992a, 1992b e 1992c]. No Brasil, o estudo de ligas inoxidáveis com EMF iniciou-se em meados de 94 na Unicamp tendo gerado duas teses de doutorado [Otubo, 1996c e Nascimento, 2002] e inúmeros trabalhos [Otubo, 1994a, 1994b, 1995a, 1995b, 1996a, 1996b, 1999 e 2002, Nascimento, 1999 e 2003]. Otubo em sua tese de doutorado verificou que a recuperação de forma e outras propriedades mecânicas eram muito dependentes do tamanho de grão. Para um mesmo tratamento termomecânico, o material com tamanho de grão menor sempre apresentava melhor recuperação de forma. Para uma deformação inicial de 4% por tração, a recuperação de forma do material com menor tamanho de grão era de praticamente 80% enquanto a liga com granulometria grosseira, a recuperação de forma, para a mesma porcentagem de deformação, era de 65%. Após alguns ciclos de treinamento, o primeiro apresentava uma recuperação de forma de 95%, comparável aos melhores resultados publicados na literatura mundial e a segunda de 90%, que também pode ser considerado um bom resultado. Posteriormente, para confirmar as hipóteses do efeito do tamanho de grão nas propriedades acima citadas, uma série de trabalhos foram feitos, desta feita fixando-se a composição química. Verificou-se que quanto menor o tamanho de grão, maior era a recuperação de forma após deformação e aquecimento. A fração volumétrica da martensita ϵ induzida mecanicamente era tanto maior quanto menor o tamanho de grão e que após o aquecimento para recuperação de forma, a fração volumétrica da martensita residual era tanto maior quanto maior o tamanho de grão. Além disso, verificou-se que a tensão de escoamento a 0,2% de deformação decrescia com o decréscimo no tamanho de grão. Isto é, apresenta o comportamento inverso dos materiais convencionais ditadas pela equação de Hall-Pech. Estes fatos levam a concluir que a indução e a conseqüente reversão da martensita ϵ é facilitada com a diminuição do tamanho de grão comprovando as hipóteses iniciais [Nascimento, 2002 e 2003 e Otubo, 2002]. Neste trabalho pretende-se comprovar a hipótese de que a facilidade ou não de induzir a martensita termicamente ou mecanicamente está relacionada ao aparecimento ou não de

várias variantes de martensita dentro de um mesmo grão e que o número de variantes está relacionado do tamanho de grão.

2. Procedimento Experimental

Para este trabalho foram utilizadas duas composições: Amostra A – Fe-9Cr-5Ni-14Mn-5,5Si e amostra B – Fe-13Cr-6Ni-8Mn-5,5Si-12Co. Os lingotes de dimensões 65x65mm² foram elaborados em um forno de indução a vácuo, aquecidos a 1180°C/2h e forjados a quente para 40x40mm², seccionados longitudinalmente para 20x20mm², reaquecidos a 1100°C/1h e laminados a quente para vergalhão de 6x6mm² de cantos arredondados. Após a laminação, os vergalhões foram solubilizados a 1050°C por 40 minutos e resfriados em água. Os detalhes da elaboração e conformação mecânica podem ser vistos na referência [Otubo, 1996c].

Os materiais de partida para este trabalho são os vergalhões no estado solubilizado a 1040°C/40min. e retirados na suas secções transversais para análise microestrutural.

Para análise metalográfica, as amostras foram polidas em pasta de diamante até 1µm, atacadas em solução de HNO₃ + HF + H₂O. Posteriormente, para aumentar a fração volumétrica da martensita ϵ induzida termicamente, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido por 1h e polidas em sílica coloidal para a análise por difração de raios X e por elétrons retro-espalhados.

A difração de raios X para determinação das frações volumétricas das fases γ e ϵ foi realizada em um difratômetro Rigaku, modelo Multiplex utilizando radiação CuK α com monocromador de Si.

A análise por difração de elétrons retro-espalhados foi realizada com sistema de aquisição e identificação desenvolvido pela TexSEM Laboratories Inc e acoplado ao microscópio de varredura modelo XL-30 da Fei-Philips utilizando tensão de aceleração de 20kV. A varredura para amostra A foi de 1µm/passos com a média de índice de confiança da imagem de 0,33 e média de índice de qualidade de 107,96 e para a amostra B foi de 2µm/passos com a média de índice de confiança da imagem de 0,58 e média de índice de qualidade de 140,32.

3. Resultados e discussões

As figuras 1 e 2 apresentam micrografias de amostras simplesmente solubilizadas a 1040°C por 40 minutos com tamanho médio de grãos de 60µm e 180µm respectivamente para as amostras A e B, evidenciando uma primeira diferença. A amostra A é aquela que em trabalhos anteriores sempre apresentou melhor recuperação de forma em comparação com a amostra B para um mesmo tratamento térmico. Resultados anteriores mostraram que as frações volumétricas medidas por difração de raios X da martensita ϵ eram de 5% e 3% respectivamente para as amostras A e B [Otubo, 1996c].

A figura 3 apresenta o mapa de grãos obtido por EBSD para a amostra A, após imersão em nitrogênio líquido por uma hora, apresentando fração volumétrica de martensita ϵ induzida termicamente de 67% e austenita γ residual de 33% medida por difração de raios X. As fases ϵ (hc) e γ (cfc) estão também indicadas simbolicamente com suas respectivas orientações. A figura 4 corresponde à amostra B cujo teor de martensita ϵ induzida termicamente é da ordem de 22% e austenita não transformada de 78% denotando uma segunda grande diferença. Isto é, material de granulometria mais fina, amostra A, com tamanho de grão médio de 60µm apresenta uma transformação martensítica muito mais pronunciada que a amostra B. Uma terceira observação, objeto desse trabalho, se refere aos modos da transformação martensítica. Como previsto anteriormente [Otubo, 2002], na amostra A quando um grão se transforma, a transformação é geralmente completa e o grão como um todo apresenta orientação única, isto é, uma única variante de martensita aparece como indicado pela coloração uniforme. Já a amostra B, de granulometria mais grossa, com tamanho de grão médio de 180µm, além de induzir menos martensita, quando induz apresenta várias variantes em um mesmo grão, principalmente naqueles maiores. Por exemplo, o grão de cor alaranjado, próximo ao canto superior direito, com dimensão maior da ordem de 200µm, apresenta três variantes de martensita de cores lilás, rosa e vermelha e com fundo alaranjado de austenita não transformada com as respectivas estruturas cristalinas associadas. Além disso, as variantes de martensita ϵ não “varrem” toda a extensão do grão e apresentado-se truncadas. Outros grãos maiores, dessa mesma amostra, apresentam também várias variantes de martensita em direções diferenciadas e truncadas. Poucas são as variantes de martensita que atravessam de um contorno a outro. Por outro lado, a amostra A, cujo maior grão (na área analisada), de cor lilás localizada na região central inferior, de dimensões da ordem de 45µm, apresenta-se completamente transformada e com uma única orientação (cor única). O grão vizinho superior, um pouco menor, apresenta duas variantes de martensita (lilás escura e rosa) estendendo-se praticamente de um contorno a outro. Outros grãos menores nessa mesma amostra apresentam-se completamente transformados, cada um com uma única orientação. Um outro fato que pode ser observado a partir das figuras geométricas de estrutura cristalina associada é a relação de orientação entre as duas fases γ (cfc) e ϵ (hc). A interface entre as duas fases apresenta a relação de Shoji-Nishiyama, ou seja, a direção $\langle 111 \rangle // \langle 0001 \rangle$, isto é, o plano {111} da estrutura CFC coincide com o plano basal {0001} da estrutura HC justificando a formação da estrutura hexagonal a partir da estrutura CFC através da passagem das discordâncias parciais de Schockley a cada dois planos atômicos [Nishiyama, 1978].



Figura 1. Amostra A, 1050°C/40min.; TG=60μm

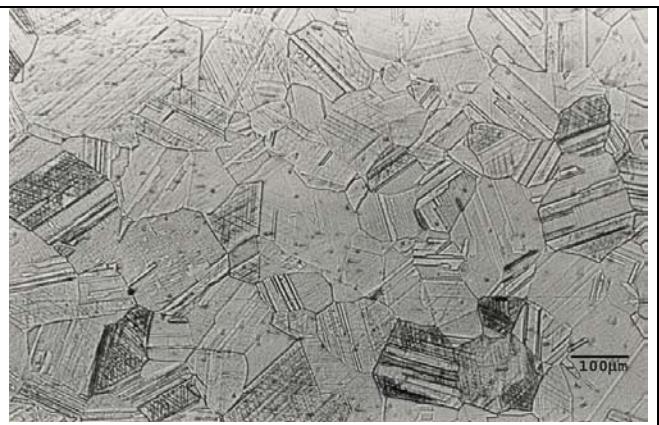


Figura 2. Amostra B, 1050°C/40min.; TG=180μm.

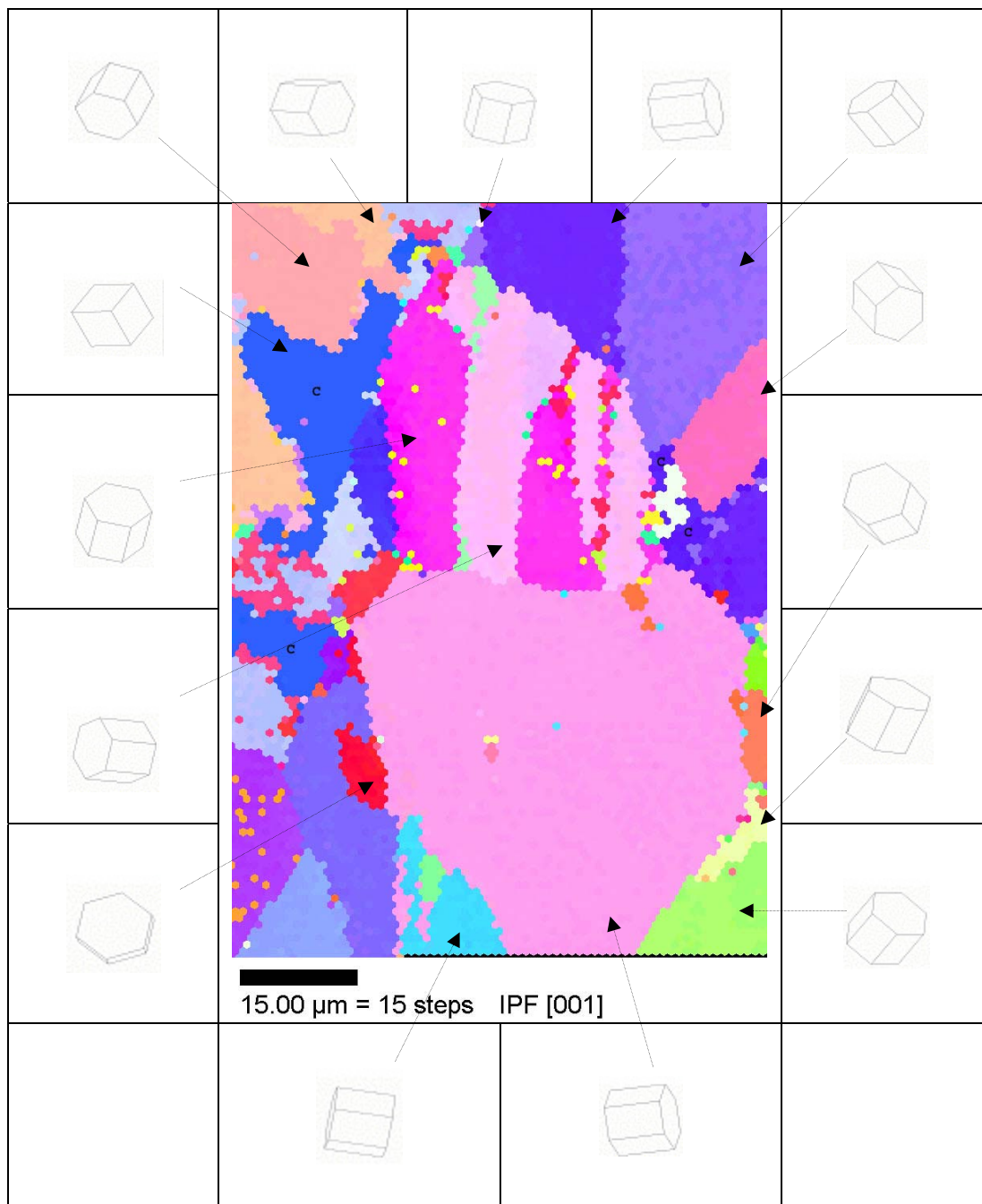


Figura 2. Amostra A, imagens de elétrons retro-espalhados, Tamanho de Grão 60μ

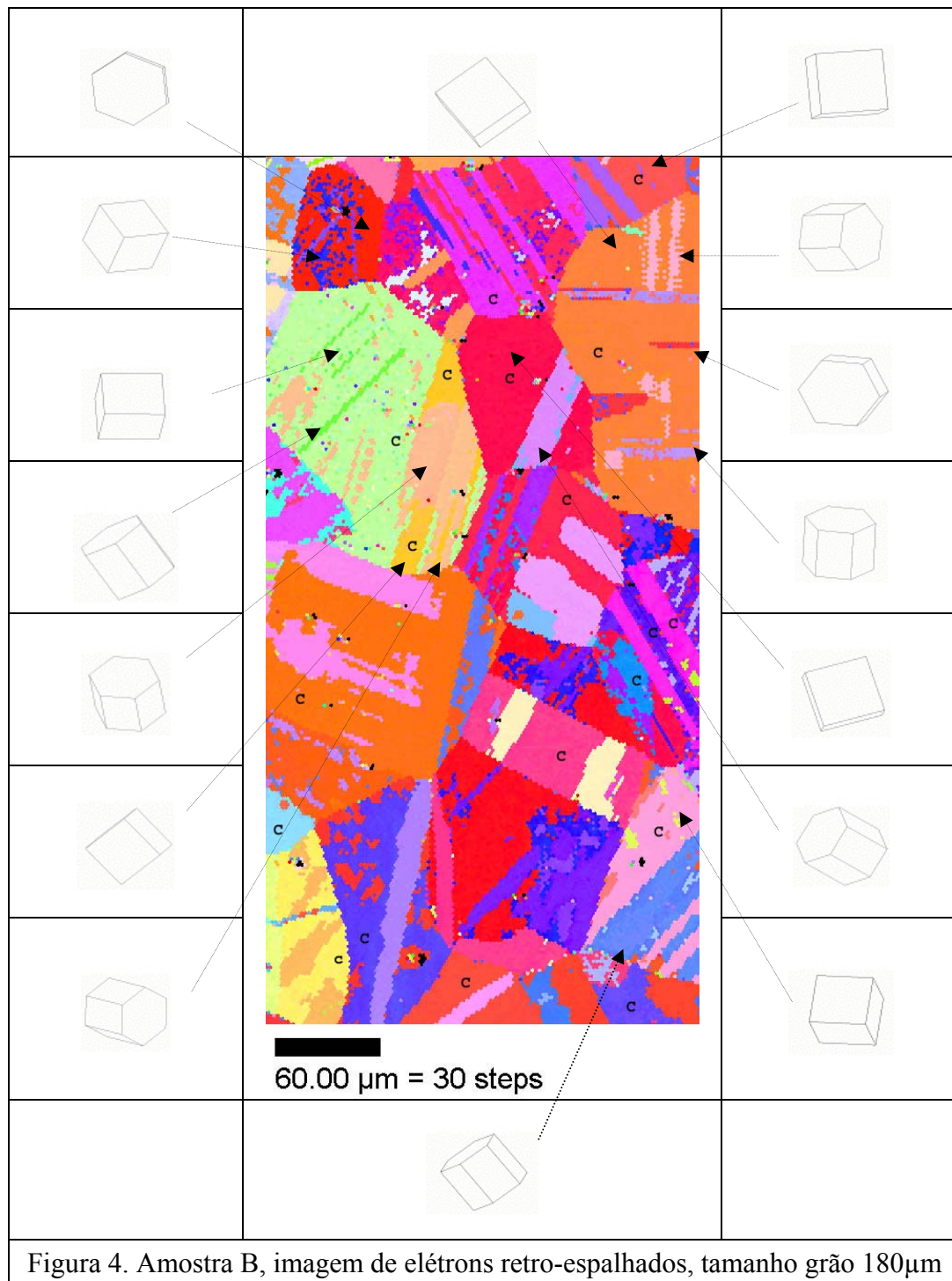


Figura 4. Amostra B, imagem de elétrons retro-espalhados, tamanho grão 180µm

Em trabalhos anteriores havia sido mostrado que materiais com granulometria mais fina comparadas àquelas com granulometria grosseira apresentavam: (1) a tensão de escoamento a 0,2% de deformação (tensão necessária para induzir a martensita mecanicamente) era tanto menor quanto menor o tamanho de grão; (2) a fração volumétrica da martensita ϵ induzida mecanicamente para uma mesma quantidade de deformação macroscópica era tanto maior quanto menor o tamanho de grão e que a reversão dessa martensita no aquecimento (para recuperação de forma) era tanto maior quanto menor o tamanho de grão e (3) sem contar o efeito do treinamento, tinha-se uma recuperação de forma, após 4% de deformação por tração e posterior aquecimento, de praticamente 80% e 65% respectivamente para as amostras A e B [Otubo, 1995a, 1995b, 1996c, 2002 e Nascimento, 2002]. A esses dados vem se somar os dados apresentados neste trabalho mostrando que a amostra A com granulometria menor (média de 60µm) apresenta fração de martensita térmica induzida termicamente, após imersão em nitrogênio líquido, 3 vezes superior que a amostra B de granulometria grosseira (média de 180µm). Ogawa e Kajiwara [Ogawa, 1993] trabalhando com liga similar a amostra A, através de um tratamento termomecânico especial, obteve recuperação de forma de 80% após deformação de 4% por tração e atribuiu o bom resultado à formação de defeitos de empilhamento de estrutura hc, em escala nanométrica, espalhados de maneira uniforme dentro do grão que funcionariam como núcleos de estrutura hc durante a deformação

mecânica. Otubo trabalhando com amostras simplesmente solubilizadas, sem o tratamento termomecânico especial citado por Ogawa e Kajiwara, obteve os mesmos resultados para a amostra A. Uma das razões para esse bom desempenho, além da composição química, seria a amostra A apresentar granulometria fina [Otubo, 1996c]. Posteriormente, fixando-se a composição química e variando-se a granulometria do material, para uma amostra com adição de cobalto, semelhante a amostra B, os resultados se repetiram, isto é, amostras com granulometria mais fina apresentaram melhores resultados em termos de indução da martensita mecanicamente, melhor recuperação de forma, etc. [Nascimento, 2002].

A transformação martensítica direta se dá pela movimentação das discordâncias parciais de Shockley que geram deformações de cisalhamento que devem ser acomodadas elasticamente nos contornos de grão. Essa acomodação pode ser favorecida em amostras com granulometria mais fina que disponibiliza maior área superficial. Além disso, para que a transformação ocorra, as parciais de Shockley devem varrer de um contorno a outro e se espalhar lateralmente. Segundo Otubo, quanto menor o tamanho de grão, menor é a distância que as parciais de Shockley devem percorrer para atingir os contornos de grãos. Se a granulometria é grosseira, a distância a ser percorrida pelas parciais de Shockley é maior e muitas vezes, é energeticamente favorável nuclear uma outra variante para aliviar a tensão de deformação gerada pela transformação [Otubo, 2002]. Os resultados obtidos neste trabalho comprovam essas hipóteses preliminares. A amostra A, com granulometria média de 60 μ m, apresenta-se com quase 70% de transformação, com a maioria dos grãos apresentando variante com orientação única enquanto, aquela com granulometria grosseira, amostra B com 180 μ m, apresentam grãos, principalmente os maiores, com regiões com diferentes orientações e, muitas vezes sem atingir o contorno de grão. Além disso, a fração volumétrica de martensita induzida termicamente foi apenas de 22%. Pode-se concluir portanto que granulometria fina favorece o movimento de ida e volta das discordâncias parciais de Shockley, favorecendo portanto uma melhor recuperação de forma.

4. Conclusões

Utilizando a técnica de EBSD, microscopia ótica e difração de raios X, pôde-se complementar e comprovar hipóteses levantadas em trabalhos anteriores explicando as razões do melhor ou pior desempenho em termos de efeito de memória de forma em função do tamanho de grão do material.

Amostra de granulometria mais fina, amostra A, apresentou fração volumétrica de martensita ϵ induzida termicamente por imersão em nitrogênio líquido de 67% contra 22% da amostra B de granulometria mais grosseira

Dentro de um mesmo grão, quando ocorre, a transformação martensítica geralmente é completa e com a variante apresentando uma única orientação para material com granulometria fina enquanto aquela com granulometria grosseira, quando se transforma, aparecem várias variantes e as mesmas muitas vezes são truncadas não alcançando o contorno de grão.

Observou-se também que a interface austenita/martensita obedece a relação de Shoji-Nishiyama, ou seja, $\langle 111 \rangle // \langle 0001 \rangle$. A movimentação dessa interface faz aparecer ou desaparecer a fase martensítica, seja ela induzida termicamente ou mecanicamente.

5. Agradecimentos

À FAPEPSP pelo apoio financeiro a esse projeto, processo 00/09730-1

Ao CNPq, à Villares Metals SA, à UNICAMP e ao CTA/IAE/MR pelo apoio ao desenvolvimento de ligas com Efeito de Memória de Forma.

6. Referências

- Enami, K., Nagasawa, A. e Nenno, S.; 1975, "Reversible shape memory effect in Fe-base alloys", *Scripta Metallurgica*, 9, 941-948.
- Inagaki, H.; 1992, "Shape memory effect of Fe-14%Mn-6%Si-9%Cr-6%Ni alloy polycrystals", *Zeitschrift für Metallkunde*, 83, 90-96.
- Moriya, Y.; Kimura, H.; Hashizume, S.; Suzuki, S.; Suzuki, H. e Sampei, T.; 1991, "Properties of Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys", *Journal de Physique IV, Colloque C4*, 1, 433-437.
- Nascimento, F. C., Otubo, J., Lepienski, C. M. e Mei, P. R., 1999, "Nanoindentação em amostras inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma", 15^o Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, COBEM'99, 22 a 26 de Novembro de 1999, Águas de Lindóia, SP
- Nascimento, F. C.; 2002, "Efeito do tamanho de grão nas propriedades mecânicas e na recuperação de forma de ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma", Tese de Doutorado, FEM/DEMA/UNICAMP, Junho de 2002.
- Nascimento, F. C., Mei, P. R., and Otubo, J., "Effects of grain size on the shape recovering properties of a stainless SMA". Proc. of International Conference on Advances in Materials and Processing Technology, AMPT2003, Dublin, Ireland, July 8-11, 2003, vol. 2, p. 1436-1439.
- Nishiyama, Z.; 1978, *Martensitic Transformation*, Editores: Morris E. Fine, M. Meshii e C. M. Wayman, Academic Press.
- Ogawa, K. and Kajiwara, S.; 1993, "HREM study of stress-induced transformation structures in Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy", *Materials Transactions, JIM*, 34, 1169-1176.

- Otubo, J.; Mei, P. R. e Koshimizu S.; 1994a, “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.
- Otubo, J.; Mei, P. R. e Koshimizu, S.; 1994b, “Caracterização de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma”, Anais do *11^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT*, 11 a 14 de dez. de 1994, Águas de S. Pedro, S.P., 219-222.
- Otubo, J.; Mei, P. R. e Koshimizu, S.; 1995a, “Desenvolvimento de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma”, Anais do *50^o Congresso Anual da ABM*, São Pedro, SP, 01 a 04 de agosto de 1995, 1, 15-27.
- Otubo, J.; Mei, P. R. and Koshimizu, S.; 1995b, “Production and characterization of stainless steel based Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys”, *Journal de Physique IV, Colloque C8*, 5, 427-432.
- Otubo, J.; Mei, P. R. Koshimizu, S. e Martinez, L. G.; 1996a, “Ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: relação entre tratamento termomecânico, teor de martensita ε e dureza” Anais do *V Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, Inox'96*, 20 a 22 de nov. de 1996, S. Paulo, S.P., 27-33.
- Otubo, J.; Mei, P. R. Koshimizu, S. e Martinez, L. G.; 1996b, “Influência da temperatura de treinamento no efeito de memória de forma e na resistência mecânica da liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-NiCo”, *12^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT*, 8 a 11 de dez. de 1996, Águas de Lindóia, SP.
- Otubo, J.; 1996c, “Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma: Elaboração e caracterização”, Tese de Doutorado, FEM/DEMA/UNICAMP, Dezembro de 1996.
- Otubo, J., Mei, P. R., Shinohara, A. H., Suzuki, C. K. and Koshimizu, S., 1999, “Relationship between thermomechanical treatment, microstructure and α' martensite in Fe based stainless shape memory alloys”, *Materials Science and Engineering A273-275*, 533-537;
- Otubo, J., Nascimento, F. C., Mei, P. R., Pavie L. P., and Kaufman, M. J., 2002, “The influence of austenite grain size on the mechanical properties of stainless SMA”, *Materials Transactions, JIM*, vol. 43, no. 5, 2002, pp. 916 to 919. **(Invited paper).**
- Sato, A., Chishima, E., Soma, K. and Mori, T.; 1982, “Shape memory effect in $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals”, *Acta Metallurgica*, 30, 1177-183.
- Sato, A., Yamaji, Y. and Mori, T.; 1986, “Physical properties controlling shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys”, *Acta Metallurgica*, 34, 287-294.
- Sato, A.; 1988, “Shape memory and physical properties fo Fe-Mn-Si alloys”, *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials - Shape Memory Materials*, May 31-June 3, 1988, Sunshine City, Ikebukuro, Tokyo, Japan, 9, 431-445.
- Shiming, T., Jinhai, L. e Shiwei, Y.; 1991, “Influence of grain size on shape memory effect of polycrystalline Fe-Mn-Si alloys”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25, 2613-2615.
- Yang, J. H., Chen, H. e Wayman, C. M.; 1992a, “Development of iron based shape memory alloys associated with FCC to HCP martensitic transformations: Part I, Shape memory behavior”, *Metallurgical Transactions A*, 23A, 1431-1437.
- Yang, J. H., Chen, H. e Wayman, C. M.; 1992b, “Development of iron based shape memory alloys associated with FCC to HCP martensitic transformations: Part II, Transformation behavior”, *Metallurgical Transactions A*, 23A, 1439-1444.
- Yang, J. H. e Wayman, C. M.; 1992c, “Development of iron based shape memory alloys associated with FCC to HCP martensitic transformations: Part III, Microstructures”, *Metallurgical Transactions A*, 23A, 1445-1454.