

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS INOXIDÁVEIS COM  
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA:  
ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

**Autor: JORGE OTUBO  
Orientadores: PROF. DR. PAULO ROBERTO MEI  
DR. SADAMU KOSHIMIZU**

**Dezembro, 1996  
Campinas, SP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS INOXIDÁVEIS COM  
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA:  
ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

**Autor: JORGE OTUBO  
Orientadores: PROF. DR. PAULO ROBERTO MEI  
DR. SADAMU KOSHIMIZU**

Dezembro, 1996  
Campinas, SP



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS INOXIDÁVEIS COM  
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA:  
ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

**Autor: JORGE OTUBO**

**Orientadores: PROF. DR. PAULO ROBERTO MEI  
DR. SADAMU KOSHIMIZU**

**Curso: Engenharia Mecânica**

**Área de Concentração: Engenharia de Materiais**

**Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica - Departamento de Engenharia de Materiais, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de DOUTOR em ENGENHARIA MECÂNICA**

**Campinas, 1996  
S.P. - Brasil**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

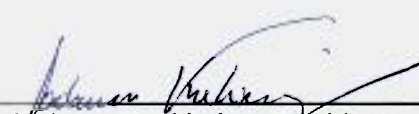
**TESE DE DOUTORADO**

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS INOXIDÁVEIS COM  
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA:  
ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**


**Autor: Jorge Otubo**

**Orientadores: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei**

**Dr. Sadamu Koshimizu**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Sadamu Koshimizu, Presidente

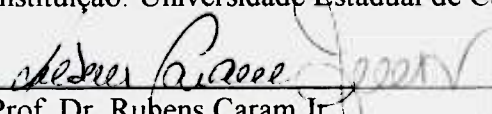
Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - São Paulo, S.P.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo

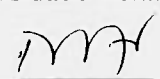
Instituição: Universidade de São Paulo - USP - São Carlos, S.P.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sérgio Gama

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas, S.P.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rubens Caram Jr.

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - Campinas, S.P.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas, S.P.

Campinas, 19 de dezembro de 1996

## **Dedicatória**

**Aos meus filhos Fábio e Larissa e  
à minha esposa Lúcia,  
com muito carinho,  
dedico este trabalho.**

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer à pessoas e entidades que de alguma forma contribuíram para que trabalho pudesse ser concluído:

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa concedida;

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Mei e ao Dr. Sadamu Koshimizu, pela orientação, apoio e amizade ao longo deste trabalho;

Ao Dr. José Diniz de Souza da ex-Eletrometal, hoje Villares, pelo apoio e fornecimento das amostras;

Aos Senhores Dr. Alain Jean Isoré, Eugênio José de Almeida, Vagner Luiz Faustino, João Luz, Sérgio Luz, Nilson C. Oliveira e Ismael Politoro pela ajuda na elaboração e ensaios de laboratório e também pela discussão e amizade;

Ao Dr. Marcelo Gonçalves e sua equipe do IPT pela ajuda na laminação das barras;

Aos Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo e Sr. Pedro Dilorenzo da USP - São Carlos, aos Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin, Prof. Dr. Helio Goldstein e ao Sr. Juan Manuel Velez da EPUSP - São Paulo, pelos ensaios de dilatométrica e interpretação de resultados;

Ao Sr. Luis Gallego Martínez do IPEN, pelos ensaios e interpretação dos resultados de difração de raios X;

Ao Prof. Dr. Sérgio Gama do Instituto de Física da UNICAMP, pelo apoio técnico, pela amizade e discussão dos resultados;

Aos Prof. Dr. Rezende, Dr. Kamal, Dra. Cecília, Dr. Geraldo e a toda equipe da CPG/SCPG da FEM-UNICAMP, pelo apoio irrestrito durante o decorrer deste trabalho;

Aos Senhores, Rita Helena Buso Jacon, Claudia S. Catani Aoki, José Luiz, Paulo Bonafé, Emilcio Cardoso, Fábio, Laerte, Daniel, Maria do Carmo, D<sup>a</sup> Iracema e Jonas da FEM-UNICAMP pelo apoio técnico e amizade;

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Lúcia Mei pelo apoio e amizade;

À Professora Dra. Elza Doi do IEL-UNICAMP pela correção final do trabalho;

À Adriana Braga pela ajuda, amizade e muita paciência em ouvir e,

Aos demais colegas do curso de Pós-Graduação e à todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho,

O meu muito obrigado.

## **Sumário**

<b>RESUMO</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>3</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES</b>	<b>14</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>21</b>
<b>CAPÍTULO 1 - TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA</b>	
<b>1.1 Características Gerais</b>	<b>24</b>
<b>1.2 Cristalografia da transformação martensítica</b>	<b>27</b>
1.2.1 Evidências experimentais que caracterizam a transformação martensítica	27

1.2.2	Teoria cristalográfica da transformação martensítica	31
1.2.2.1	Correspondência de rede ou correspondência de Bain	32
<b>1.3</b>	<b>Termodinâmica da transformação martensítica</b>	<b>36</b>
1.3.1	Variação da energia livre na transformação martensítica	36
<b>1.4</b>	<b>Tipos de transformação martensítica</b>	<b>40</b>
1.4.1	Transformação martensítica não termoelástica	40
1.4.1.1	Transformação martensítica não termoelástica atérmica	40
1.4.1.2	Transformação martensítica não termoelástica isotérmica	41
1.4.2	Transformação martensítica termoelástica	42
<b>1.5</b>	<b>Reversibilidade cristalográfica da transformação martensítica</b>	<b>44</b>

## **CAPÍTULO 2 - CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DO FENÔMENO DO EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA (EMF) E APLICAÇÕES**

<b>2.1</b>	<b>Introdução</b>	<b>46</b>
<b>2.2</b>	<b>O Efeito de Memória de Forma</b>	<b>48</b>
<b>2.3</b>	<b>Efeito de memória de forma unidirecional (one way shape memory effect) e bidirecional (two way shape memory effect)</b>	<b>50</b>
<b>2.4</b>	<b>Efeito pseudoelástico ou pseudoelasticidade</b>	<b>54</b>

<b>2.5</b>	<b>Aplicações com o uso do EMF e da pseudoelasticidade</b>	<b>58</b>
2.5.1	recuperação livre	59
2.5.2	recuperação vinculada	59
2.5.3	atuadores	61
2.5.3.1	atuadores elétricos	61
2.5.3.2	atuadores térmicos	63
2.5.4	pseudoelasticidade	65

### **CAPÍTULO 3 - LIGAS FERROSAS COM EMF**

<b>3.1</b>	<b>Introdução geral</b>	<b>68</b>
<b>3.2</b>	<b>Ligas ferrosas com EMF</b>	<b>70</b>
3.2.1	Ligas Fe-Ni-Co-Ti	73
3.2.2	Ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si(-Cr-Ni-Co)	75
3.2.2.1	Cristalografia da transformação martensítica $\gamma$ (CFC) $\rightarrow$ $\epsilon$ (HC)	76
3.2.2.2	Desenvolvimento de ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si(-Cr-Ni-Co)	82

## **CAPÍTULO 4 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DAS LIGAS INOXIDÁVEIS COM EMF**

<b>4.1</b>	<b>Métodos e procedimentos experimentais</b>	<b>95</b>
4.1.1	Elaboração das ligas	95
4.1.2	Conformação mecânica	100
4.1.2.1	Forjamento dos lingotes	100
4.1.2.2	Laminação a quente	100
4.1.2.3	Solubilização dos vergalhões	101
4.1.2.4	Trefilação dos vergalhões para fio de diâmetro final 1,20 mm	101
<b>4.2</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>102</b>
4.2.1	Elaboração das ligas/lingotes	102
4.2.2	Conformação mecânica	105
4.2.2.1	Forjamento a quente	105
4.2.2.2	Laminação a quente	111
4.2.2.3	Trefilação	111
4.2.3	Coefficiente de dilatação térmica linear e resistividade elétrica	119
4.2.4	Verificação preliminar do EMF - Ensaio de dobramento	120

## **CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS CrNi E CrNiCo QUANTO AO EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

<b>5.1</b>	<b>Introdução</b>	<b>123</b>
<b>5.2</b>	<b>Métodos e procedimentos experimentais</b>	<b>124</b>
5.2.1	Ensaio de tração	124
5.2.2	Medidas de dilatométrica	126
5.2.3	Difração de raios X	126
5.2.3.1	Indexação dos planos {hkl} e determinação do parâmetro de rede $a$ da fase austenítica $\gamma$ , CFC	128
5.2.3.2	Indexação dos planos {hkl} e determinação do parâmetro de rede $a$ e $c$ da fase martensítica $\epsilon$ , hexagonal	128
5.2.3.3	Determinação das frações volumétricas das fases austenítica $\gamma$ e martensítica $\epsilon$ para as diversas condições de tratamento termo-mecânico	130
5.2.4	Metalografia	133
5.2.5	Ensaio de Dureza	133
<b>5.3</b>	<b>Resultados e discussões parciais</b>	<b>134</b>
5.3.1	Ensaio de tração e recuperação de forma.	134
5.3.1.1	Influência da ciclagem térmica ou treinamento sobre a recuperação de forma	139

5.3.1.2	Influência da temperatura de treinamento sobre a recuperação de forma.	142
5.3.1.3	Influência do treinamento e da temperatura de treinamento nas propriedades mecânicas	149
5.3.2	Outros tratamentos termomecânicos - medidas de dureza	155
5.3.3	Determinação dos parâmetros de rede e da fração volumétrica das fases austenítica $\gamma$ e martensítica $\varepsilon$ por difração de raios X	158
5.3.4	Temperaturas de transformações de fase $M_I$ , $A_I$ e $A_F$ em função do tratamento termo-mecânico para as ligas CrNi e CrNiCo obtidas através de ensaios de dilatométrica	161
5.3.5	Metalografia ótica das ligas CrNi e CrNiCo de algumas amostras relevantes	164
5.3.5.1	Martensita $\varepsilon$ , térmica ou mecanicamente induzida e microestrutura	164
5.3.5.2	Aparecimento de uma segunda fase martensítica $\alpha'$ com estrutura CCC.	171
5.3.5.3	Aparecimento de carboneto de cromo na liga CrNiCo ciclada a 680 e 630°C	173
<b>5.4</b>	<b>Discussão geral dos resultados</b>	<b>175</b>
5.4.1	Introdução	175
5.4.2	Efeito do treinamento no EMF e nas propriedades mecânicas das ligas CrNi e CrNiCo	176

5.4.3	Efeito da temperatura de treinamento no EMF e nas propriedades mecânicas das ligas CrNi e CrNiCo	179
5.4.4	Influência dos parâmetros de rede $c$ e $a$ e da relação $c/a$ da fase martensítica $\epsilon$ sobre o EMF	185
5.4.5	Possíveis razões para o melhor desempenho da liga CrNi frente a liga CrNiCo	186
5.4.5.1	Teor de martensita $\epsilon$ térmica. Um paralelo com a dureza	187
5.4.5.2	Influência do tamanho de grão no EMF	188
5.4.5.3	Relações entre EMF e temperatura de transformação $M_I$ , $A_I$ , $A_F$ e $T_N$	189
5.4.5.4	Aparecimento de uma segunda fase martensítica $\alpha'$ com estrutura CCC	190

## **CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

<b>6.1</b>	<b>Elaboração, conformação mecânica e algumas propriedades físicas</b>	<b>192</b>
6.1.1	Elaboração dos lingotes	192
6.1.2	Conformação mecânica (trabalhabilidade)	193
6.1.3	Propriedades físicas	193
<b>6.2</b>	<b>Caracterização do EMF</b>	<b>194</b>
6.2.1	Sobre os métodos de ensaios	194

6.2.2	Efeito da temperatura de treinamento	194
6.2.2.1	Sobre o EMF	194
6.2.2.2	Sobre resistência à tração	195
6.2.3	Efeito da relação c/a no EMF	195
6.2.4	Temperatura de transformação $M_I$ , $A_I$ , $A_F$ e $T_N$	196
6.2.5	Precipitação de uma segunda fase martensítica $\alpha'$	196
6.2.6	Possíveis razões para o melhor desempenho da liga CrNi frente a CrNiCo	197
6.2.6.1	Teor de martensita térmica	197
6.2.6.2	Tamanho de grão	197
<b>6.3</b>	<b>Sugestões para futuros trabalhos</b>	<b>198</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>199</b>

## Resumo

OTUBO, Jorge, *Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma: Elaboração e Caracterização*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 212 p. Tese (Doutorado)

É apresentado neste trabalho, pioneiro no Brasil, o desenvolvimento de ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma (EMF) assistido por transformação martensítica não termoelástica. Mostrou-se que a fusão por indução à vácuo é uma técnica adequada e que tanto o trabalho a quente como o trabalho a frio são perfeitamente possíveis nas ligas em questão à medida que os parâmetros operacionais como temperatura de aquecimento, redução por passe, etc., sejam controlados. A eficiência da técnica de treinamento na melhora do Efeito de Memória de Forma foi comprovada com a recuperação de forma em torno de 95 % da liga CrNi e de 89 % da liga CrNiCo após 5 ciclos com pré-deformação de 4% e aquecimento a 600 °C. Estes resultados são bastante promissores e comparáveis aos melhores resultados encontrados na literatura. O caráter inoxidável e a recuperação de forma de praticamente 4% das ligas desenvolvidas promovem-nas para aplicações práticas como conexões de tubo sem solda e mecanismo para liberação de painéis solares de satélite. Considerações sobre processamento, propriedades mecânicas e microestruturais são também analisadas.

*Palavras chave:* ligas inoxidáveis, efeito de memória de forma, treinamento, transformação martensítica, martensita, austenita

## **Abstract**

OTUBO, Jorge, *Development of stainless alloys with Shape Memory Effect: Production and characterization*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 212 p. Tese (Doutorado)

It is presented in this work, pioneer in Brazil, the development of stainless alloys with shape memory effect assisted by non thermoelastic martensitic transformation. It was shown that Vacuum Induction Melting (VIM) is a suitable technique for melting these alloys and that hot working or cold working are perfectly possible as long as the heating temperature, reduction per pass, etc. are controlled. The efficiency of training technique in improving the Shape Memory Effect was shown by the 95 % shape recovery of the CrNi alloy and by 89 % of shape recovery of the CrNiCo alloy after five training cycles of 4 % pre-strain and annealing at 600 °C. These results are very promising and comparable to the best ones published in the literature. The stainless character and the shape recovery of almost 4% promote these alloys for practical applications such as for pipe fitting and for satellite solar panel release mechanism. The alloys' processing, mechanical and microstructural properties are also analyzed.

*Key words:* stainless alloys, shape memory effect, training, martensitic transformation, martensite, austenite

## Lista de Figuras

### Capítulo 1

**Figura 1.1** Relevo de superfície produzido pela formação da placa de martensita

**Figura 1.2** (a) deformação de cisalhamento simples por maclação e (b) deformação de plano invariante da martensita [Verhoeven, 1975]

**Figura 1.3** Representação tridimensional da deformação de plano invariante. O plano invariante é o plano ABCD e  $\mathbf{d}$  o vetor deslocamento que apresenta componente normal e de cisalhamento [Wayman, 1994]

**Figura 1.4** Micrografia eletrônica de transmissão mostrando uma placa de martensita com maclas de transformação interna [Wayman, 1994]

**Figura 1.5** Correspondência de rede ou correspondência de Bain [Verhoeven, 1975]

**Figura 1.6** Distorção de Bain ou deformação de Bain [Verhoeven, 1975]

**Figura 1.7** Representação bidimensional da estrutura cristalina: (a) fase matriz antes da transformação, (b) nova fase martensítica produzida pela deformação de rede, (c) deformação de rede invariante por escorregamento e (d) por maclação para se conformar ao cristal original (a) [Krauss, 1990]

**Figura 1.8** Diagrama esquemático da variação da energia livre em função da temperatura

**Figura 1.9** Curva de transformação martensítica isotérmica da liga Fe-23Ni-3.6Mn [Krauss, 1990]. O trabalho original foi feito por [Shih e colaboradores, 1955]

**Figura 1.10** Fração volumétrica da martensita em função da temperatura para as ligas Au-Cd (termoelástica) e Fe-Ni (não termoelástica) [Verhoeven, 1975]

## **Capítulo 2**

**Figura 2.1** Representação esquemática do Efeito Memória de Forma [Jackson, 1972]

**Figura 2.2** Representação esquemática do processo de deformação associado com EMF [Wayman, 1983]

**Figura 2.3** Representação esquemática bidimensional da coalescência das variantes da martensita e transformação inversa com o aquecimento

**Figura 2.4** (a) representação esquemática do EMF unidirecional e (b) bidirecional forçado e (c) bidirecional [Stoeckel, 1989]

**Figura 2.5** Curva de tensão em função da deformação de uma amostra de Cu-39,8%Zn tracionada acima da temperatura  $M_f$  [Schroeder e Wayman, 1979]

**Figura 2.6** Curva de histerese pseudoelástico em função da temperatura para um monocristal de Cu-1,5Zn-7,1Al [Müller e Xu, 1991]

**Figura 2.7** Comportamento sob tração de uma liga binária NiTi a diferentes temperaturas: 200 e 160 °C curva de deformação plástica convencional; 100 °C, martensita induzida parcialmente; 50 e 10 °C, comportamento pseudoelástico e -40 °C, efeito memória de forma [Stoeckel e Yu, 1991]

**Figura 2.8** Representação esquemática de emendas de tubos utilizando bucha com EMF [Suzuki e colaboradores, 1992]

**Figura 2.9** Representação esquemática de um micromanipulador feito de fio de NiTi [Suzuki, 1990]

**Figura 2.10** Protótipo de mão robotizada com 17 graus de liberdade da Furukawa [Bowyer, 1988]

**Figura 2.11** Diagrama esquemático de uma válvula térmica hidráulica [Stoeckel, 1989]

**Figura 2.12** Dispositivo para liberação de painel solar atuado por uma bucha com EMF [Busch, 1992]

**Figura 2.13** Dispositivo após ruptura do parafuso no entalhe após atuação do atuador [Busch, 1992]

**Figura 2.14** Fio ortodôntico de NiTi em forma de arco para correção da arcada dentária [catálogo, AMT]

**Figura 2.15** Fio ortodôntico após aplicação na arcada dentária [Catálogo, Furukawa]

**Figura 2.16** Curvas de tensão em função da deformação para liga Cr-Co-Ni, aço inoxidável e Ni-Ti nos estados encruado e recozido<sup>15</sup> [Miura e colaboradores, 1988a]

### **Capítulo 3**

**Figura 3.1** Estrutura CFC: a) célula unitária; b) planos compactos  $\{111\}$  ; c) Interstício octaédrico e d) interstício tetraédrico [King, 1983]

**Figura 3.2** Estrutura HC: a) célula unitária; b) empilhamento dos planos compactos (0001) e (111); c) interstício octaédrico e d) interstício tetraédrico [King, 1983]

**Figura 3.3** Representação esquemática tridimensional da estruturas CFC (a) e HC (b)  
[Cullity, 1978]

**Figura 3.4** a) Plano (111) da estrutura CFC e b) dissociação de uma discordância perfeita em duas discordâncias de Shockley [Verhoeven, 1975]

**Figura 3.5** Deslocamento dos átomos devido à passagem de uma discordância parcial de Shockley,  $\frac{a}{2}[11\bar{2}]$  [Verhoeven, 1975]

**Figura 3.6** Mecanismo de polo segundo Seeger para transformação da estrutura CFC em HC. O desenho esquemático foi retirado da referência [Nishiyama, 1978]. O original se encontra na referência [Seeger, 1953]

**Figura 3.7** Diagrama de fase Fe-Mn baseado no trabalho original de (Schumann, H.; Arch. Eisenhütt, 38, 647, 1967 e 40, 1027, 1969) conforme citado por [Nishiyama, 1978]

**Figura 3.8** a) tensão no limite de escoamento em função da temperatura e b) susceptibilidade magnética em função da temperatura [Sato e colaboradores, 1986]

**Figura 3.9** Super-resfriamento  $T_E - M_I$  e EMF em função da temperatura de Néel  $T_N$

**Figura 3.10** Efeito do teor de Mn e Si no grau de recuperação de forma da liga Fe-Mn-Si

**Figura 3.11** Curva de polarização anódica das ligas 9Cr, 13Cr e ABNT 304

## Capítulo 4

**Figura 4.1** Vista geral do forno de indução a vácuo da marca Leybold Heraeus

**Figura 4.2** Lingoteira de ferro fundido (centro) com base de cobre (esquerdo) e cabeça quente (direito)

**Figura 4.3** Lingoteira montada, pronta para ser colocada na câmara de fusão

**Figura 4.4** Aspecto superficial dos três lingotes, vistos de perfil

**Figura 4.5** Vista de topo dos três lingotes

**Figura 4.6** Aspecto das barras forjadas

**Figura 4.7** Micrografia ótica da barra forjada da liga CrNi mostrando recristalização parcial, aumento: 125X, ataque: Glicerégia. (14/0484)

**Figura 4.8** Micrografia da barra da liga CrNi tirada a meio raio, aumento: 500X, ataque: Glicerégia. (13/0484)

**Figura 4.9** Micrografia ótica da barra forjada da liga CrNiCo mostrando recristalização parcial, aumento: 125X, ataque: Glicerégia. (6/0484)

**Figura 4.10** Micrografia da barra da liga CrNiCo tirada a meio raio, aumento: 500X, ataque: Glicerégia. (6/0484)

**Figura 4.11** Micrografia da barra da liga CrNiCoTi mostrando microtrincas, aumento: 64X. (9/0484)

**Figura 4.12** Ídem acima, mostrando detalhes da região da trinca, aumento: 250X (10/0484)

**Figura 4.13** Seção transversal do fio de diâmetro 5,00 mm da liga CrNi recozida a 1050°C por 40 min., aumento: 100X; ataque: Glicerégia. (18/445)

**Figura 4.14** Seção transversal do fio de diâmetro 5,65 mm da liga CrNiCo recozida a 1050°C por 40 min., aumento: 100X; ataque: Glicerégia. (14/445)

**Figura 4.15** Variação da resistência mecânica a tração em função da redução de área na trefilação para a liga CrNi e aço E 302 (ABNT 302), corrida 205569 da ex-Eletrometal.

**Figura 4.16** Dureza em função da redução de área da liga CrNiCo com as respectivas microestruturas. A direção horizontal é a direção de trefilação, aumento: 500X; ataque: Glicerégia .

**Figura 4.17** Liga CrNi após redução de área por laminação superior a 50% de redução de área apresentado trincas, aumento: 64X; ataque: Glicerégia. (5/0484)

## **Capítulo 5**

**Figura 5.1** Esquema de montagem do ensaio de tração mostrando detalhes da amostra, termopar e extensômetro

**Figura 5.2** Gráfico esquemático do ciclo utilizado para verificação do EMF

**Figura 5.3** Exemplo de difratograma utilizado para cálculo dos parâmetros de rede e indexação dos índices  $\{hkl\}$  das estruturas analisadas

**Figura 5.4** Gráfico do fator de espalhamento atômico  $f_n$ , em função de  $\sin\theta/\lambda$ , obtido a partir da tabela do apêndice 12, referência [Cullity, 1978]

**Figura 5.5** Curva típica do ensaio de tração com os respectivos parâmetros

**Figura 5.6** Curva típica de recuperação de forma com a temperatura após ensaio de tração

**Figura 5.7** Curvas de recuperação de forma em função da temperatura para diferentes ciclos à 450 °C na liga CrNi (AM15)

**Figura 5.8** Recuperação de forma em função do número de ciclos para a liga CrNi (AM15), cicladas a 450 °C

**Figura 5.9** Recuperação de forma em função do número de ciclos para as ligas CrNi (AM15) e CrNiCo (AM21) cicladas a 450 °C

**Figura 5.10** Curvas de recuperação de forma em função da temperatura para a ligas CrNi (AM15) e CrNiCo (AM21) no quinto ciclo para a temperatura de patamar de 450 °C

**Figura 5.11** Recuperação de forma em função do número de ciclos para a liga CrNi cicladas a 450 °C (AM15) e 600 °C (AM16)

**Figura 5.12** Curvas de recuperação de forma em função da temperatura para a liga CrNi (AM16), cicladas a 600 °C

**Figura 5.13** Recuperação de forma da liga CrNiCo em função do número de ciclos a 450 (AM21) e 600 °C (AM241)

**Figura 5.14** Recuperação de forma em função do número de ciclos para as ligas CrNi (AM16) e CrNiCo (AM241), cicladas a 600 °C

**Figura 5.15** Curvas de recuperação de forma em função da temperatura para a liga CrNiCo, (AM241), ciclada a 600 °C

**Figura 5.16** Curvas de recuperação de forma no quinto ciclo em função da temperatura para as ligas CrNi e CrNiCo, cicladas a 600 °C

**Figura 5.17** Recuperação de forma em função do número de ciclos para a liga CrNiCo cicladas a 600 °C, AM241, e 680/630 °C. AM25

**Figura 5.18** Recuperação de forma total  $R_T$  para a liga CrNiCo, em função do número de ciclos a 450 (AM21), 600 °C (AM241) e 680/630 °C (AM25)

**Figura 5.19** Variação da resistência à tração em função do número de ciclos para as ligas CrNi (AM15) e CrNiCo (AM21) cicladas a 450 °C

**Figura 5.20** Curvas de resistência à tração (carga) em função da deformação para o primeiro, terceiro e quinto ciclos da liga CrNiCo (AM21), cicladas a 450 °C.

**Figura 5.21** Curvas de resistência à tração (carga) em função da deformação para o primeiro, terceiro e quinto ciclos da liga CrNi (AM15), cicladas a 450 °C

**Figura 5.22** Variação da resistência à tração em função do número de ciclos para as ligas CrNi (AM16) e CrNiCo (AM241) cicladas a 600 °C

**Figura 5.23** Curvas de resistência à tração (carga) em função da deformação para o primeiro, terceiro e quinto ciclos da liga CrNi (AM16) cicladas a 600 °C

**Figura 5.24** Curvas de resistência à tração (carga) em função da deformação para o primeiro, terceiro e quinto ciclos da liga CrNiCo (AM241) cicladas a 600 °C

**Figura 5.25** Resistência à tração da liga CrNiCo em função do número de ciclos a 450 °C (AM21), 600 °C (AM241) e 680/630 °C (AM25)

**Figura 5.26** Variação de dureza em função do tipo de tratamento termomecânico

**Figura 5.27** Variação da dilatação térmica em função da temperatura para liga CrNi (AM17), deformada a 4 %

**Figura 5.28** Liga CrNiCo, AM20A, solubilizada a 1050 °C por 1h e resfriada em água, ataque: Glicerégia; aumento: 55X (4/16493)

**Figura 5.29** Liga CrNiCo, AM20, solubilizada e imersa em N<sub>2</sub> líquido por 5 minutos, ataque: Glicerégia; aumento: 55X (2/16493)

**Figura 5.30** Liga CrNiCo, AM20A, solubilizada a 1050 °C por 1h e resfriada em água, ataque: Glicerégia; aumento: 220X (5/16493)

**Figura 5.31** Liga CrNiCo, AM20, solubilizada e imersa em N<sub>2</sub> líquido por 5 minutos, ataque: Glicerégia; aumento: 220X (3/16493)

**Figura 5.32** Liga CrNi (AM10A), solubilizada a 1050 °C por 1h e resfriada em água, ataque: Glicerégia; aumento: 220X (8/16493)

**Figura 5.33** Liga CrNi (AM10), solubilizada e imersa em N<sub>2</sub> líquido por 5 minutos, ataque: Glicerégia; aumento: 220X (6/16493)

**Figura 5.34** Liga CrNiCo (AM22), pré-deformada 4 %, ataque: Glicerégia; aumento: 125X (21/0484)

**Figura 5.35** Liga CrNiCo (AM21), após 5 ciclos a 450 °C, ataque: Glicerégia; aumento: 125X (22/0484)

**Figura 5.36** Liga CrNiCo (AM241), após 6 ciclos a 600 °C, ataque: Glicerégia; aumento: 125X (19/0484)

**Figura 5.37** Liga CrNi, AM10, solubilizada a 1050 °C e imersa em N<sub>2</sub> líquido por 5 minutos, ataque: Glicerégia; aumento: 220X (7/16493)

**Figura 5.38** Liga CrNi, AM16, após 6 ciclos a 600 °C, mostrando precipitação de martensita  $\alpha'$ , ataque: Glicerégia; aumento: 1000X (3/0445)

**Figura 5.39** Liga CrNi, AM15, após 5 ciclos a 450 °C, mostrando precipitação de martensita  $\alpha'$  e diferença de granulometria, ataque: Glicerégia; aumento: 125X (0855)

**Figura 5.40** Liga CrNiCo, AM25, após 3 ciclos a 680 °C + 3 ciclos a 630 °C, mostrando precipitação de carboneto de cromo em contorno de grão, ataque: Glicerégia; aumento: 500X (24/0484)

**Figura 5.41** Ídem acima, ataque eletrolítico com ácido oxálico, aumento: 500X (0855)

## **Lista de tabelas**

### **Capítulo 1**

**Tabela 1.1** Materiais ou ligas não ferrosas que apresentam transformação martensítica [Verhoeven, 1975]

### **Capítulo 3**

**Tabela 3.1** Ligas não ferrosas que apresentam o EMF [Miyazaki, 1989]

**Tabela 3.2** Ligas ferrosas que apresentam o fenômeno do EMF [Maki, 1986 e 1989]

### **Capítulo 4**

**Tabela 4.1.** Pureza dos elementos utilizados

**Tabela 4.2.** Temperatura Liquidus ( $T_L$ ) e faixa de Temperatura de Vazamento ( $T_V$ )

**Tabela 4.3.** Composições químicas das ligas CrNi, CrNiCo e CrNiCoTi visadas e obtidas

## Capítulo 4

**Tabela 4.1.** Pureza dos elementos utilizados

**Tabela 4.2.** Temperatura Liquidus ( $T_L$ ) e faixa de Temperatura de Vazamento ( $T_V$ )

**Tabela 4.3.** Composições químicas das ligas CrNi, CrNiCo e CrNiCoTi visadas e obtidas

**Tabela 4.4.** Dados de dureza para barras forjadas

**Tabela 4.5.** Resultados dos ensaios de tração das ligas CrNi e CrNiCo nos diâmetros 5,00 e 5,65 mm, solubilizadas a 1050 °C por 40 min. e da liga 9Cr da [NKK Technical Bulletin]

**Tabela 4.6.** Variação de resistência mecânica da liga CrNi em função da redução de área na trefilação e comparada a liga E 302

## Capítulo 5

**Tabela 5.1** Dados de recuperação de forma e resistência à tração das ligas CrNi e CrNiCo ensaiadas em diferentes condições de temperatura

**Tabela 5.2** Dureza em função dos tratamentos termomecânicos das ligas CrNi e CrNiCo

**Tabela 5.3** Valores de parâmetros de rede das ligas CrNi e CrNiCo

**Tabela 5.4** Fração volumétrica da martensita  $\varepsilon$  em função do tratamento termomecânico para as ligas CrNi e CrNiCo e respectivos valores de dureza

**Tabela 5.5** Temperaturas de transição  $M_I$ ,  $A_I$  e  $A_F$  em função do tratamento termomecânico para as ligas CrNi e CrNiCo

## Lista de símbolos e abreviações

### Letras latinas

- $a$  distância interatômica na estrutura cúbica
- $a'$  distância entre átomos de camadas adjacentes na estrutura HC
- $A$  austenita, cristal de austenita ou fase austenítica (normal, superescrito ou subescrito)
- $A_I$  temperatura de início da transformação da martensita em austenita
- $A_F$  temperatura de fim da transformação da martensita em austenita
- ABABAB.. seqüência de empilhamento dos planos atômicos na estrutura HC
- ABCABC.. seqüência de empilhamento dos planos atômicos na estrutura CFC
- $A \frac{t}{r}$  energia de deformação elástica por unidade de volume
- $B \frac{t}{r}$  energia de deformação plástica por unidade de volume

<b>b</b>	vetor de Burgers
<b>B<sub>2</sub></b>	tipo de super-rede
<b>c</b>	distância entre dois planos basais na estrutura HC
<b>C<sub>γ</sub></b>	fração volumétrica da fase γ
<b>C<sub>ε</sub></b>	fração volumétrica da fase ε
<b>d</b>	vetor deslocamento de plano
<b>d, d<sub>hkl</sub></b>	distância interplanar
<b>D</b>	diâmetro do mandril (ensaio de dobramento)
<b>D<sub>FO</sub></b>	diâmetro original da bucha
<b>D<sub>F1</sub></b>	diâmetro da bucha após expansão mecânica
<b>D<sub>P</sub></b>	diâmetro do tubo a ser emendado
<b>D<sub>R</sub></b>	deformação residual
<b>DO<sub>3</sub></b>	tipo de super-rede
<b>e<sup>-2M</sup></b>	fator de temperatura
<b>F; F<sub>hkl</sub></b>	fator de estrutura
<b>f<sub>n</sub></b>	fator de espalhamento atômico
<b>f<sub>RE</sub></b>	fração de recuperação de forma elástica (ensaio de dobramento)
<b>f<sub>EM</sub></b>	fração de recuperação de forma devido ao aquecimento (ensaio de dobramento)

G	energia livre
g	energia livre por unidade de volume
$I_\gamma$	intensidade do feixe difratado pela fase $\gamma$
$I_\varepsilon$	intensidade do feixe difratado pela fase $\varepsilon$
$L_0$	comprimento do fio no estado austenítico
$L_1$	comprimento do fio no estado martensítico (deformado)
$L_2$	comprimento do fio no estado martensítico após adquirir memória de forma bidirecional
M	martensita, cristal de martensita ou fase martensítica (normal, superescrito ou subescrito )
$M_D$	temperatura máxima acima da $M_I$ na qual a martensita pode ser induzida mecanicamente
$M_I$	temperatura de início da transformação da austenita em martensita
$M_F$	temperatura de fim da transformação da austenita em martensita
NQ	não químico (energia livre)
p; $p_{hkl}$	fator de multiplicidade
Q	químico (energia livre)
R	raio do átomo (modelo de esfera rígida)
r	raio da placa de martensita em forma de lente

$R_E$	recuperação de forma elástica
$R_{EM}$	recuperação de forma após aquecimento e resfriamento
$R_T$	recuperação de forma total
$t$	semi-espessura da placa de martensita em forma de lente ou espessura da fita (ensaio de dobramento)
$T$	temperatura
$T_E$	temperatura de equilíbrio termodinâmico
$T_L$	temperatura do Liquidus
$T_N$	temperatura de Néel (temperatura de transição entre estado paramagnético / antiferromagnético)
$T_N^\gamma$	temperatura de Néel da fase $\gamma$
$V$	volume da célula unitária
$V_{CFC}$	volume da célula unitária da estrutura CFC
$V_{HC}$	volume da célula unitária da estrutura HC

## **Letras gregas**

$\alpha$ ;  $\beta$ ;  $\delta$  e  $\gamma$  denominação das discordâncias parciais (mecanismo de polo segundo Seeger)

$\alpha'$  martensita CCC ou TCC

$\beta$	fase austenítica ordenada de super-rede CCC
$\beta_1$	super-rede $DO_3$ do tipo $Fe_3Al$
$\beta_2$	super-rede $B_2$ do tipo CICs
$\Delta$	diferença ou variação de algum parâmetro
$\Delta G^{A \rightarrow M}$	variação da energia livre associada à transformação martensítica
$\Delta G_{NQ}^{A \rightarrow M}$	variação da energia livre não químico associada à transformação martensítica
$\Delta G_Q^{A \rightarrow M}$	variação da energia livre química associada à transformação martensítica
$\Delta g_Q$	variação da energia livre química por unidade de volume associada à transformação martensítica
$\Delta S$	variação de entropia associada à transformação martensítica
$\gamma$	fase austenítica de estrutura CFC
$\gamma'$	fase intermetálica $Ni_3Ti$
$\varepsilon$	fase martensítica de estrutura hexagonal compacta; taxa de deformação
$\sigma$	energia de interface por unidade área, tensão mecânica
$\sigma_{0,2\%}$	tensão de escoamento a 0,2 % de deformação
$\sigma_{4,0\%}$	tensão mecânica a 4 % de deformação
$\Gamma$	componente de deformação de cisalhamento
$\lambda$	comprimento de onda do Raio-X incidente

$2\theta$	ângulo de difração do Raio-X
$\theta_E$	ângulo de recuperação de forma elástica (ensaio de dobramento)
$\theta_{EM}$	ângulo de recuperação de forma após aquecimento (ensaio de dobramento)

## **Abreviações**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing Materials
AM10A	amostra da liga CrNi solubilizada a 1050 °C por 1 hora
AM10	amostra da liga CrNi solubilizada a 1050 °C por 1 hora e imersa em N <sub>2</sub> líquido
AM15	amostra da liga CrNi ciclada a 450 °C
AM16	amostra da liga CrNi ciclada a 600 °C
AM17	amostra da liga CrNi com 4% de deformação
AM20A	amostra da liga CrNi Co solubilizada a 1050 °C por 1 hora
AM20	amostra da liga CrNiCo solubilizada a 1050 °C por 1 hora e imersa em N <sub>2</sub> líquido
AM21	amostra da liga CrNiCo ciclada a 450 °C
AM22	amostra da liga CrNiCo com 4% de deformação
AM241	amostra da liga CrNiCo ciclada a 600 °C

AM25	amostra da liga CrNiCo cicladas a 680 e 630 °C
CCC	cubo de corpo centrado
CFC	cubo de face centrada
CrNi	liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni
CrNiCo	liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co
CrNiCoTi	liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co-Ti
EMF	efeito de memória de forma
HC	hexagonal compacto
LE	limite de escoamento
MBP	mais baixo possível
MET	microscópio eletrônico de transmissão ou microscopia eletrônica de transmissão
NITINOL	iniciais da Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory
NTE	não termo-elástico
RA	redução de área
RT	resistência à tração
TCC	tetragonal de corpo centrado
TFC	estrutura tetragonal de face centrada
T-T-T	tempo-temperatura-transformação

## **Introdução Geral**

### **Escolha do tema da tese:**

Dentro do tema Ligas com Efeito de Memória de Forma existiam duas possibilidades. O primeiro seria o desenvolvimento da liga NiTi, que apesar de conhecida desde a década de 70, pouco havia sido feito no Brasil. É uma liga de alta performance com aplicações em vários campos como por exemplo nas indústrias naval, aeronáutica, nuclear, eletrônica, médico-hospitalares, etc.. No entanto, no que se refere a sua produção, é uma liga difícil de ser fabricada tanto do ponto de vista de fusão como também a conseqüente conformação mecânica e as propriedades de Efeito de Memória de Forma são altamente dependentes da composição e do tratamento termomecânico. O interesse maior, além da produção da liga de maneira consistente, residia na possibilidade de aplicações futuras. Uma segunda possibilidade para o tema do trabalho seria o desenvolvimento de ligas Inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma. É um desenvolvimento que ao nível mundial começou na década de 90 e portanto bastante recente e no Brasil seria um trabalho pioneiro. Optou-se pelo segundo pelo ineditismo do assunto e pela facilidade na infra-estrutura básica oferecida pela Eletrometal ( hoje Villares Metals S.A.) para a elaboração e conformação mecânica inicial dos lingotes. Além disso, como produtora de aços inoxidáveis e de ligas especiais, a Eletrometal tinha um interesse especial em desenvolver um produto que poderia futuramente ser agregado à sua linha de produção. Por outro lado, por ser um desenvolvimento bastante recente, as possibilidades de contribuição do ponto de vista técnico-científico seriam maiores se comparadas às ligas de NiTi.

### **Esquema de trabalho:**

Sendo este um trabalho pioneiro na UNICAMP envolvendo pesquisa em Efeito de Memória de Forma e talvez a primeira no Brasil em termos de ligas inoxidáveis, far-se-á, nos três primeiros capítulos, uma abordagem mais geral no sentido de proporcionar uma melhor compreensão do fenômeno.

Por ser a transformação martensítica a base do fenômeno Efeito de Memória de Forma, o capítulo 1 será dedicado a uma revisão geral dos principais aspectos dessa transformação tentando inclusive reorientar aquela idéia de que transformação martensítica só ocorre nos aços e com resfriamento rápido.

No capítulo 2, serão enfatizadas as características principais do fenômeno Efeito Memória de Forma e suas aplicações.

No capítulo 3 será feita a revisão bibliográfica das ligas de ferro com Efeito de Memória de Forma, principalmente do sistema Fe-Mn-Si e sua evolução para as ligas Inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni(-Co).

A parte experimental será dividida em duas: no capítulo 4 será apresentada a elaboração e conformação mecânica das ligas e caracterização quanto à trabalhabilidade e principais propriedades mecânicas e físicas; no capítulo 5 será feita a caracterização das ligas quanto ao Efeito de Memória de Forma em que o instrumento principal é o ensaio de tração. Complementação das análises com ensaios de dilatométrica, metalografia ótica e difração de raios X serão também utilizadas.

O capítulo 6 tratará das conclusões e sugestões para os futuros trabalhos.

**Objetivos do trabalho:**

Iniciar um novo campo de pesquisa e desenvolvimento na UNICAMP vislumbrando inclusive possíveis aplicações futuras para as ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma.

Elaboração e conformação mecânica dos lingotes visando a caracterização quanto a trabalhabilidade e principais propriedades mecânicas e físicas;

Caracterização das ligas desenvolvidas quanto ao Efeito de Memória de Forma e comparação de seu desempenho com os dados de outras ligas semelhantes existentes na literatura.

## Capítulo 1

### Transformação martensítica

#### 1.1 Características Gerais

Neste primeiro capítulo, será dada uma introdução geral sobre *transformação martensítica e martensita* (produto da transformação martensítica), com suas características principais. A finalidade é apresentar os conceitos básicos para a compreensão do fenômeno *Efeito de Memória de Forma (EMF)*.

Conforme Christian [Christian, 1975], dentro da metalurgia física, duas divisões relativamente distintas envolvendo transformações de fase no estado sólido podem ser feitas:

1. Transformação de fase que envolve *difusão*, cuja taxa de transformação volumétrica pode ser descrita por uma equação cinética do tipo *Avrami*. Envolve a maioria das transformações de fase no estado sólido como recuperação e recristalização, tratamentos de envelhecimento, etc. São transformações que envolvem estágios de *nucleação e crescimento*.

2. Uma outra classe de transformação de fase no estado sólido muito importante é a *transformação martensítica*. É um processo que ocorre *sem difusão*, cujo movimento de átomos é menor do que uma distância interatômica. Não obedece, geralmente, a

equação cinética de Avrami e as transformações não são classificadas como sendo de nucleação e crescimento. Fisicamente, no entanto, existe um estágio de nucleação e um estágio de crescimento na transformação martensítica, mas a velocidade de crescimento é, geralmente, tão alta que a transformação é controlada praticamente pelo estágio de nucleação. Mais detalhes envolvendo a classificação de processos com e sem difusão atômica podem ser encontrados no capítulo 1 da referência [Christian, 1975].

Antigamente, o termo *martensita* era utilizado para designar a *microestrutura extremamente fina* e de *alta dureza* que se obtinha em aços carbono resfriados rapidamente (têmpera) a partir da *fase austenítica* (fase de alta temperatura). O produto da transformação martensítica é denominado de *martensita* (fase de baixa temperatura). Essa denominação foi dada por Floris Osmond em 1895 em tributo ao Prof. Adolf Martens (1850-1914), um dos grandes precursores da moderna metalografia. (Recentemente, Adolf Martens foi mais uma vez homenageado sendo tema de abertura na “International Conference on Martensitic Transformations” de 1992 [Czichos, 1992]).

Atualmente, o termo *martensita* ou *transformação martensítica*, ou ainda, *transformação displaciva* ou *de cisalhamento*, tem sido usado de maneira mais abrangente para designar um tipo de transformação de fase no estado sólido que ocorre, não só nos aços resfriados rapidamente, mas também em ligas não ferrosas, metais puros, compostos inorgânicos, cerâmicos, minerais, gases solidificados e polímeros [Chou, 1992; Kim, 1991].

É reconhecido que o processo ocorre *sem difusão* visto que muitas transformações martensíticas são observadas mesmo em temperaturas tão baixas quanto  $-173^{\circ}\text{C}$  (100K), onde o movimento atômico por difusão é insignificante. cisalhamento

Temperatura baixa e resfriamento rápido não são condições necessárias para uma série de ligas e alguns elementos puros cuja transformação martensítica ocorre naturalmente. A transformação é denominada de *transformação martensítica termoelástica* e é uma característica de ligas que apresentam o fenômeno do *Efeito de Memória de Forma*. O fato de a transformação ser termoelástica não é uma condição necessária para que se tenha o EMF, como é o caso das ligas ferrosas, objeto deste trabalho. As características das transformações

martensíticas termoelásticas e das não-termolelásticas serão apresentadas posteriormente no estudo da cinética da transformação.

A tabela 1.1 apresenta alguns materiais no estado puro e ligas não ferrosas que apresentam transformação martensítica.

Tabela 1.1 Materiais ou ligas não ferrosas que apresentam transformação martensítica [Verhoeven, 1975]

<b>Material e composição</b>	<b>Mudança estrutural</b>	<b>Plano de hábito*</b>
<b>Ti puro</b>	ccc → hc	{8 8 11} ou {8 9 12}
<b>Ti-11%Mo</b>	ccc → hc	{334} e {344}
<b>Ti-5%Mn</b>	ccc → hc	{334} e {344}
<b>Zr puro</b>	ccc → hc	
<b>Zr-2,5%Nb</b>	ccc → hc	
<b>Li puro</b>	ccc → hc	{144}
<b>Na puro</b>	ccc → hc	
<b>Cu-40%Zn</b>	ccc → tcc	~{155}
<b>Cu-11a13.1%Al</b>	ccc → cfc	~{133}
<b>Cu-12.9 a 14.9%Al</b>	ccc → ortorrômico	~{122}
<b>Au-47.5%Cd</b>	ccc → ortorrômico	{133}
<b>Co puro</b>	cfc → hc	{111}
<b>In-18 a 20%TI</b>	cfc → tfc	{011}
<b>Au-50at%Cu</b>	cfc → ortorrômico complexo (ordem ↔ desordem)	

(\*) Plano de hábito é o plano que separa as fases austenita e martensita. Mais detalhes serão dados posteriormente.

## 1.2 Cristalografia da transformação martensítica.

Funakubo [Funakubo, 1987], define transformação martensítica como: “*uma transformação de rede envolvendo deformação por cisalhamento resultante do movimento cooperativo de átomos*”. Os átomos dentro de áreas em forma de lentes ou placas na fase matriz não são deslocados independentemente, mas executam uma deformação de cisalhamento como uma unidade enquanto mantêm uma coordenação do tipo dominó, até que a rede matriz se transforma em martensita. Com este tipo de movimento cooperativo dos átomos, existe uma correspondência 1 para 1, entre os pontos de rede matriz e pontos da rede da fase martensítica, denominada *correspondência de rede* (mais detalhes serão dados posteriormente). Então, se a fase matriz tem estrutura de *super-rede*, isto garante que a fase martensítica, obtida da transformação, com manutenção de tal correspondência de rede, tenha também uma *super-rede* específica.

### 1.2.1 Evidências experimentais que caracterizam a transformação martensítica

Como foi dito acima, a fase martensítica apresenta uma morfologia em forma de placas, distintas, dentro da matriz austenítica. Quando essas placas afloram na superfície livre apresentam relevo (surface relief) como mostrado na figura 1.1. Se ainda na fase austenítica, um traço reto é feito sobre a superfície, pode se verificar que, após a transformação:

- o traço na fase matriz continua na mesma orientação mas deslocado em relação a direção original (o deslocamento está relacionado à formação da placa de martensita por cisalhamento);

- com 1000X de aumento, não se observa descontinuidade do traço na interface entre as duas fases. Isto significa que macroscopicamente, a interface é coerente. A partir das observações acima, conclui-se que:

1. *Em escala macroscópica, o plano de hábito é um plano invariante ou, um plano de distorção zero e rotação zero.*

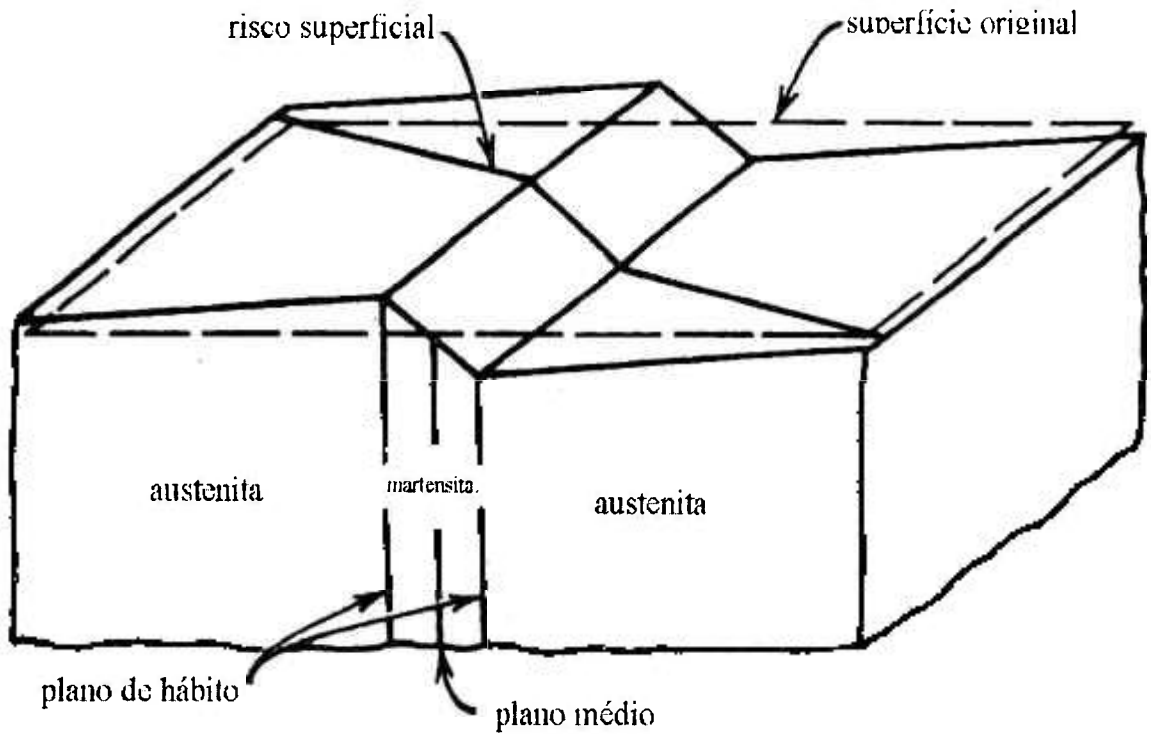


Figura 1.1 Relevo de superfície produzido pela formação da placa de martensita [Verhoeven, 1975].

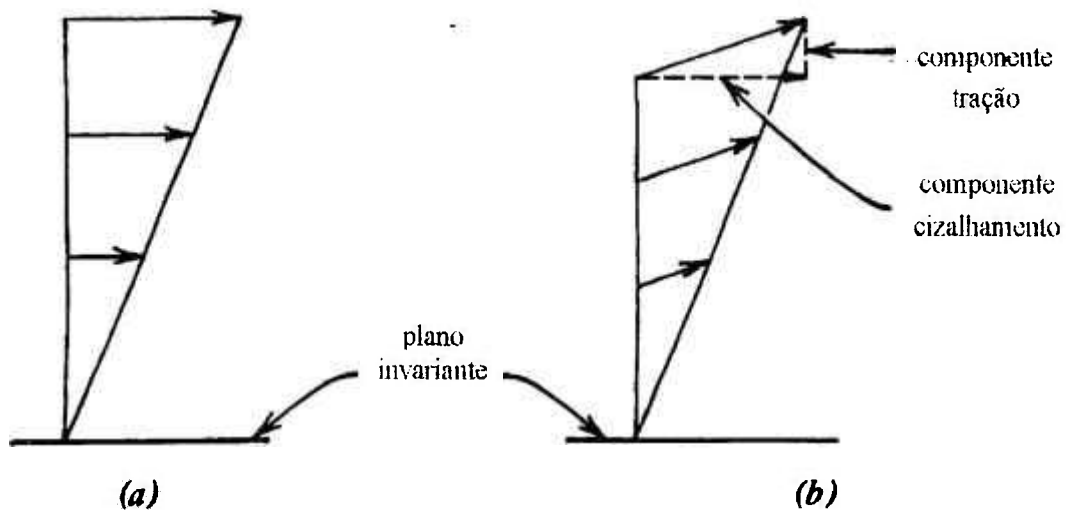


Figura 1.2 (a) deformação de cisalhamento simples por maclação e (b) deformação de plano invariante da martensita [Verhoeven, 1975].

- uma outra observação se refere ao fato de que o traço que era reto permanece reto e a superfície livre que era plana permanece plana dentro da placa de martensita. Tal transformação é denominada de *transformação homogênea* e a deformação que deixa um plano de hábito invariante é chamada de *deformação de plano invariante*. Neste tipo de deformação, o deslocamento de qualquer ponto é uma função linear da distância deste ponto ao plano invariante. A figura 1.2a mostra o cisalhamento simples que ocorre na maclação e é um exemplo de deformação de plano invariante. A transformação martensítica envolve geralmente uma deformação de plano invariante mais complicada e o deslocamento apresenta um determinado ângulo com o plano invariante como mostrado na figura 1.2b. Portanto, a transformação martensítica envolve o cisalhamento simples combinado com tensão uniaxial ou compressão normal ao plano de hábito. Na realidade, isto significa que está havendo variação de volume na transformação martensítica.

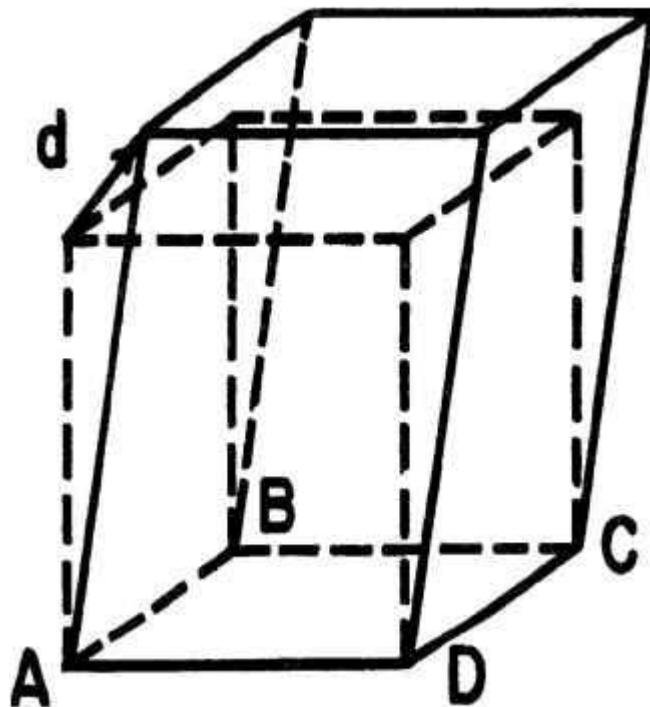


Figura 1.3 Representação tridimensional da deformação de plano invariante. O plano invariante é o plano ABCD e  $d$  o vetor deslocamento que apresenta componente normal e de cisalhamento [Wayman, 1994].

A figura 1.3 apresenta em três dimensões uma deformação de plano invariante na qual o cubo é transformado em um paralelepípedo. O plano ABCD é o plano invariante e a direção do deslocamento é dado pelo vetor  $d$  que possui um componente paralelo e outro normal. Pode se

ver claramente que houve variação volumétrica dada pelo componente normal do deslocamento.

As mudanças de forma que acompanham a transformação martensítica tem um papel muito importante no mecanismo de deformação do EMF como será descrito posteriormente.

Das observações acima uma segunda afirmação pode ser feita:

*2. Em escala macroscópica, a deformação de forma na martensita é uma deformação de plano invariante.*

O plano que separa a martensita da austenita é denominado de *plano de hábito*. É normalmente especificado em relação ao plano  $\{hkl\}$  da fase matriz que é paralela ao plano físico da martensita. Isto é, o plano de hábito é o plano ao longo do qual o cisalhamento ocorre durante a transformação.

Extensivas experiências levaram a concluir que:

*3. O plano de hábito da martensita é em geral irracional.*

Por último, deve se atentar para a subestrutura da martensita em que duas morfologias distintas são observadas: morfologia em forma de ripa (lath martensite) e morfologia em forma de placa (plate martensite).

Visto no microscópio ótico, as placas são homogêneas aparentando monocristal mas ao nível de microscópio eletrônico, estas apresentam uma subestrutura de macla bastante fina como pode ser observado na figura 1.4 [Wayman, 1994]. Os espaçamentos entre as maclas são da ordem de 15 a 200 Å [Verhoeven, 1975]. Já as martensitas em forma de ripa não contém maclas mas apresentam uma alta densidade de discordâncias. Logo:

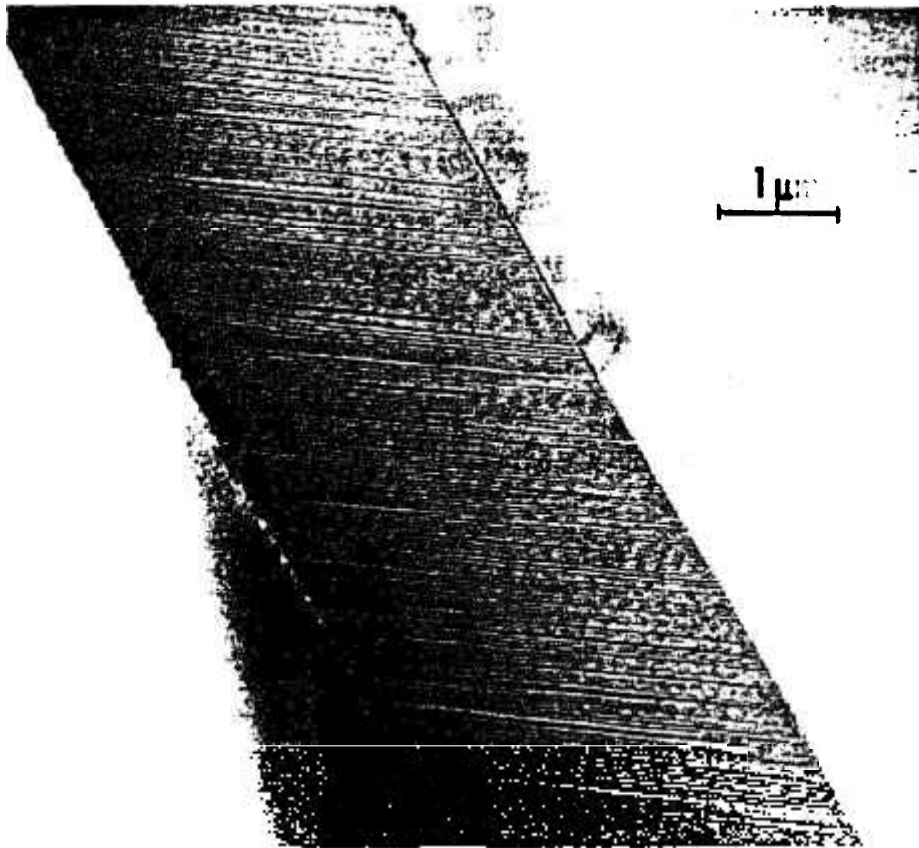


Figura 1.4 Micrografia eletrônica de transmissão mostrando uma placa de martensita com maclas de transformação interna [Wayman, 1994].

*4. Em escala microscópica, as placas de martensita seriam compostas de maclas bem finas enquanto as martensitas em forma de ripa apresentariam uma alta densidade de discordâncias.*

### **1.2.2 Teoria cristalográfica da transformação martensítica**

A seguir será apresentada uma abordagem simples sobre a teoria cristalográfica da transformação martensítica.

### 1.2.2.1 Correspondência de rede ou correspondência de Bain

Toda transformação martensítica envolve uma correspondência de rede por meio da qual os pontos da rede da fase matriz (austenita) estão univocamente relacionados aos pontos da rede da fase produto (martensita). Conforme citado por Verhoeven [Verhoeven, 1975], a proposição original foi feita por Bain em 1924.

Bain propôs um esquema através do qual uma célula unitária CFC poderia ser transformada numa célula unitária TCC. A figura 1.5 mostra duas células unitárias CFC unidas pelo plano comum (010). O átomo central dessa face (010) é também o centro da célula unitária tetragonal como indicado na figura. Essa célula unitária tetragonal é redesenhada na figura 1.6 onde pode se ver que forma uma célula unitária TCC com  $c/a$  igual a  $1/\sqrt{2}$ . Se esta célula unitária é contraída de 18 % ao longo da direção  $(x_3)_M$  e expandida em 12 % nas direções  $(x_1)_M$  e  $(x_2)_M$  obtém-se a célula unitária correta da martensita TCC da liga Fe-C.

Essa combinação de expansão e contração é frequentemente denominada de *distorção de Bain* ou *deformação de Bain* e a relação de estrutura entre as duas fases de *correspondência de rede* ou algumas vezes de *correspondência de Bain*.

Uma dada direção na fase austenítica  $[xyz]_A$  corresponderá a uma direção específica na fase martensítica  $[x'y'z']_M$ .

A partir da figura 1.5 e 1.6 observa-se que a correspondência de Bain requer:

$$[100]_M \rightarrow [1\bar{1}0]_A$$

$$[010]_M \rightarrow [110]_A$$

$$[001]_M \rightarrow [001]_A$$

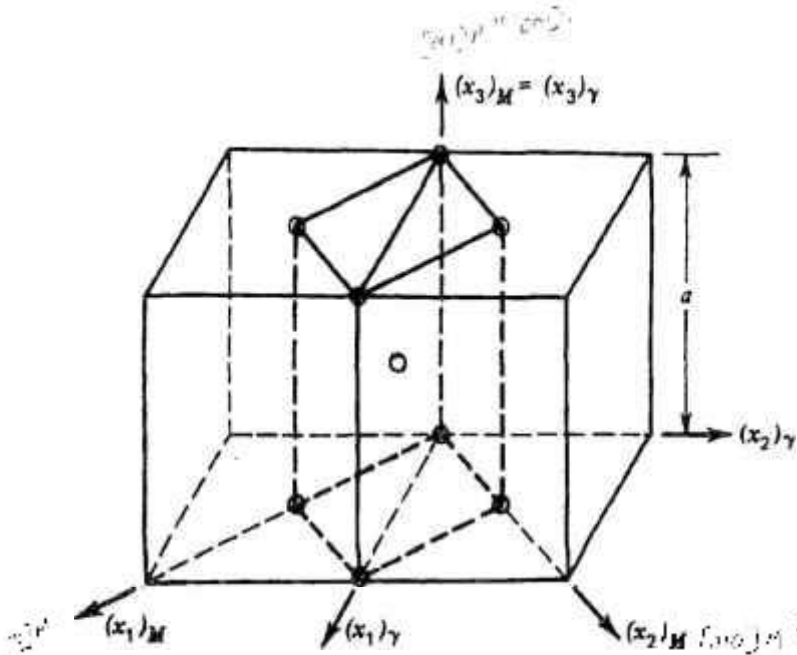


Figura 1.5 Correspondência de rede ou correspondência de Bain [Verhoeven, 1975]

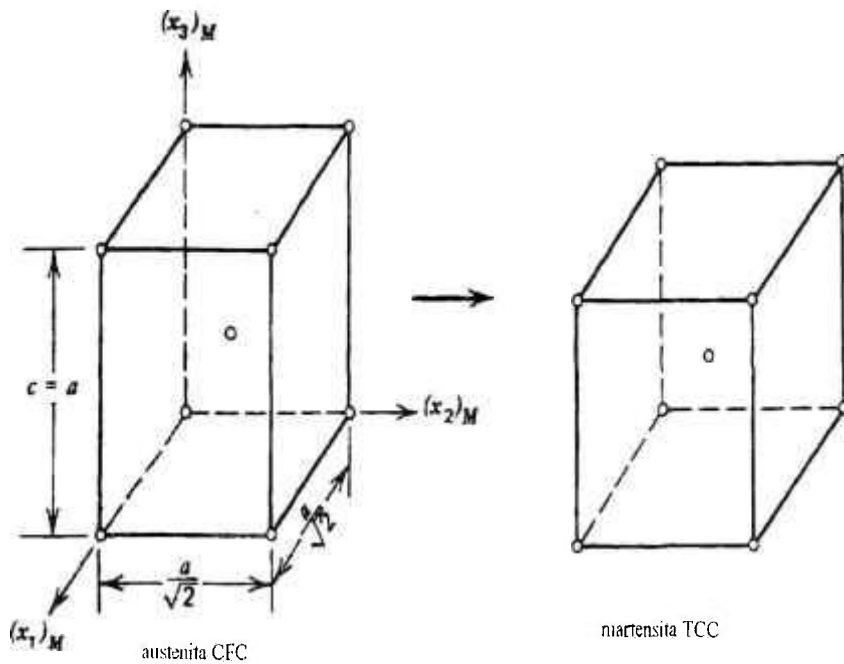


Figura 1.6 Distorção de Bain ou deformação de Bain [Verhoeven, 1975]

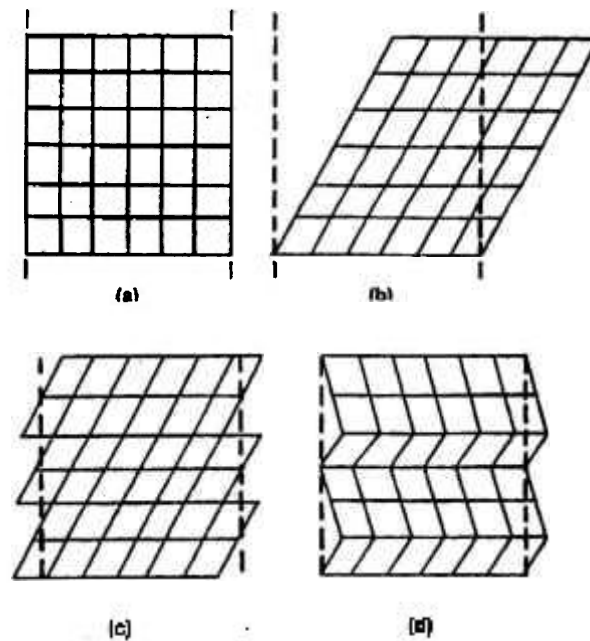


Figura 1.7 Representação bidimensional da estrutura cristalina: (a) fase matriz antes da transformação, (b) nova fase martensítica produzida pela deformação de rede, (c) deformação de rede invariante por escorregamento e (d) por maclação para se conformar ao cristal original (a) [Krauss, 1990].

Analogamente, um dado plano na fase austenítica  $(hkl)_A$  corresponderá a um plano específico na fase martensítica  $(h'k'l')_M$ ,

$$(112)_M \rightarrow (101)_A$$

Geometricamente pode provar-se que somente a deformação de Bain não produz uma transformação de plano de hábito não distorcido e não girado conforme afirmação 1 do item 1.2.1.

Em geral, a deformação de rede causará rotação em relação ao plano de hábito como mostrado na figura 1.7a e 1.7b na qual a linha vertical pontilhada representa o plano de hábito não girado e não distorcido. No entanto, os vínculos com a fase matriz vizinha fazem com que a unidade martensítica se acomode ou se deforme por *deformação de rede invariante* (*deformação com invariância da rede*) aos contornos originais como imposto pela teoria cristalográfica. Existem duas condições que possibilitam essa acomodação. A primeira seria

por *deformação da martensita por escorregamento de discordâncias perfeitas* como está mostrado na figura 1.7c e a segunda por *maclação interna*, figura 1.7d. Essas mudanças a nível microscópico satisfazem a condição macroscópica de plano não girado e não distorcido.

Fisicamente, pode-se imaginar que a deformação como a da figura 1.7b está criando um vazio volumétrico do lado esquerdo e tensões contrárias devidos a matriz circunvizinha que estaria agindo no sentido de impedir essa mudança de forma. Como as deformações elásticas não são suficientes para relaxar essa tensão, a região transformada deve sofrer uma quantidade considerável de deformação plástica complementar. Tal deformação complementar é denominada *deformação de rede invariante* e traços tais como discordâncias e falhas de macla ou falhas de empilhamento têm sido observados através da microscopia eletrônica de transmissão (MET). As falhas de macla, especificamente, têm um papel muito importante no *efeito de memória de forma*, principalmente em ligas ferrosas e também no fenômeno da *pseudoelasticidade* como será visto posteriormente.

Demonstração teórica de como se obter um plano não girado e não distorcido podem ser encontrados em [Verhoeven, 1975 e Wayman, 1994] e nas referências ali citadas. Detalhes sobre a teoria cristalográfica da transformação martensítica podem ser encontrados no capítulo 6 do livro “Martensitic Transformation” [Nishiyama, 1978], onde é feita uma abordagem baseada em álgebra matricial.

Resumidamente a martensita ou a transformação martensítica poderia ser caracterizado por:

- *é uma transformação sem difusão*. A concentração de átomos de soluto dissolvidos na fase martensítica é igual a da fase matriz. Não existe difusão de longo alcance.

- *apresenta relevo de superfície e*,

- *presença de imperfeições na rede*.

Outras características como alta dureza, alta velocidade de transformação, adotadas antigamente, não são critérios suficientes para definir uma transformação martensítica.

Características como a existência de plano de hábito e relações de orientações entre planos e pontos da rede, não são também critérios suficientes embora seja uma consequência necessária para a existência da transformação martensítica. Existem alguns precipitados que não são definitivamente martensita mas que apresentam tais características [Nishiyama, 1978].

### **1.3 Termodinâmica da transformação martensítica**

Antes de se discutir sobre termodinâmica da transformação martensítica é necessário definir os parâmetros de temperaturas de transformações de fase envolvidos:

$M_I$  - temperatura de início da transformação da austenita em martensita no resfriamento,

$M_F$  - temperatura de fim da transformação martensítica,

$A_I$  - temperatura de início da reversão da martensita em austenita no aquecimento e,

$A_F$  - temperatura de fim da reversão da martensita em austenita.

O termo martensita e austenita será usado indistintamente no lugar de fase martensítica e fase austenítica, respectivamente.

#### **1.3.1 Variação da energia livre na transformação martensítica**

Para que ocorra a transformação, a energia livre química da martensita deve ser menor do que a da austenita.

A figura 1.8 dá o diagrama esquemático da energia livre em função da temperatura para as duas fases.  $T_E$  indica a temperatura na qual as duas fases estão em equilíbrio termodinâmico.

Como existe barreira para a nucleação da martensita, há a necessidade de super-resfriamento até a temperatura  $M_I$  para que se inicie a transformação.

A variação da energia livre associada com a transformação martensítica seria dada por:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta G_Q^{A \rightarrow M} + \Delta G_{NQ}^{A \rightarrow M} \quad \text{eq. 1.1}$$

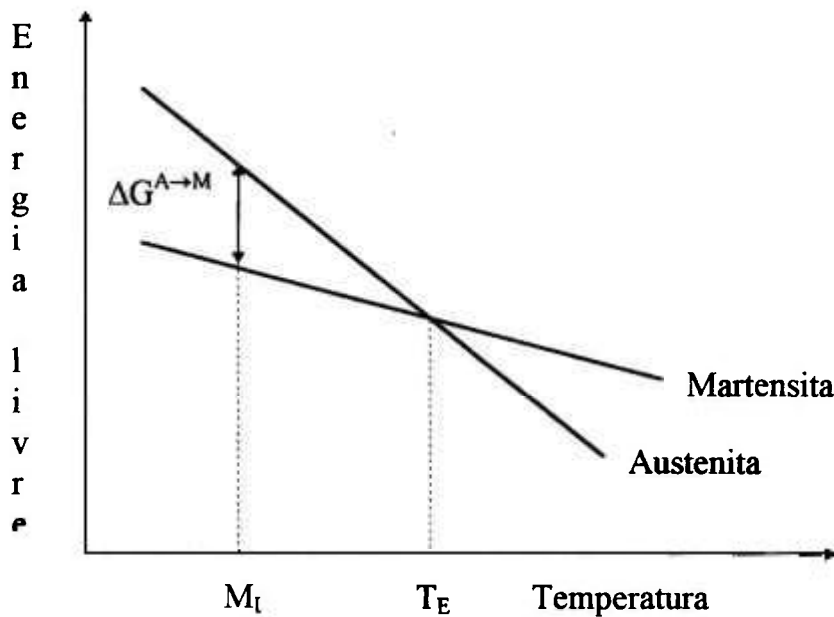


Figura 1.8 Diagrama esquemático da variação da energia livre em função da temperatura [Verhoeven, 1975].

O primeiro termo da eq. 1.1,  $\Delta G_Q^{A \rightarrow M}$ , seria a variação de energia livre química associada com a transformação da austenita em martensita e é proporcional a quantidade de martensita formada. O segundo termo,  $\Delta G_{NQ}^{A \rightarrow M}$ , está associado à energia livre não química que se opõe à transformação tais como a energia de deformação elástica, a energia de deformação plástica e a energia de interface entre as duas fases.

É interessante colocar de forma explícita os termos da energia livre pois, futuramente, serão de grande ajuda na compreensão da cinética da transformação martensítica.

As considerações serão baseadas assumindo-se um núcleo de cristal de martensita M em forma de lente com raio  $r$  e espessura média  $2t$  com  $r \gg t$ .

*- energia de interface*

A energia de interface é expressa por:

$$2\pi r^2 \sigma \quad \text{eq. 1.2}$$

Aqui,  $2\pi r^2$  é a área superficial e  $\sigma$  indica a energia de interface por unidade de área. O valor da expressão acima varia muito de acordo com o grau de coerência da interface entre as duas fases. Para se ter uma idéia, se a interface envolvesse discordâncias em forma de anéis de Frank,  $\sigma$  variaria entre  $(1.2 \text{ a } 2.4) \times 10^{-5} \text{ cal/cm}^2$ .

*- energia de deformação elástica*

A energia de deformação elástica pode ser dada por:

$$\pi r^2 t \left( A \frac{t}{r} \right) = \pi t^2 A \quad \text{eq. 1.3}$$

$\pi r^2 t$  é o volume aproximado do cristal M e  $A(t/r)$  é a energia de deformação elástica por unidade de volume. A estimativa dessa energia é da ordem de  $500 \text{ cal/cm}^3$  a  $25^\circ \text{C}$ . Normalmente, valores dessa ordem de grandeza não promovem a transformação inversa, exceto na maioria das ligas que apresentam a transformação martensítica termoelástica como será visto posteriormente.

*- energia de deformação plástica*

A deformação plástica envolve escorregamento de discordâncias ou maclação na forma de deformação invariante de rede como foi visto no item sobre a cristalografia da transformação martensítica. Assumindo que ocorra deformação plástica somente dentro do cristal M (geralmente ocorre deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas da

matriz circunvizinha), por analogia com a energia de deformação elástica, a energia de deformação plástica seria dada por:

$$\pi r^2 t \left( B \frac{t}{r} \right) = \pi r t^2 B \quad \text{eq. 1.4}$$

Logo, a variação total na energia livre associada à nucleação do cristal M seria:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \pi r^2 t \Delta g_Q + 2\pi r^2 \sigma + \pi r t^2 (A + B) \quad \text{eq. 1.5}$$

$\Delta g_Q$  na eq. 1.5 é a variação da energia livre química por unidade de volume.

Na temperatura  $M_I$ , quando o raio  $r$  do núcleo do cristal M exceder o valor crítico, a variação na energia livre química (o primeiro termo da eq. 1.5) superaria a soma das energias livres não químicas, o núcleo cresceria e a transformação prosseguiria.

#### - *super-resfriamento*

A variação da energia livre necessária para a formação da martensita poderia ser escrita também como

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta S (T_E - M_I) \quad \text{eq. 1.6}$$

$\Delta S$  se refere à variação de entropia da transformação da austenita para a martensita.

A diferença de temperatura,  $T_E - M_I$ , é o super-resfriamento necessário para que a transformação ocorra e depende tanto da energia de interface  $\sigma$  quanto do termo  $(A+B)$ . É proporcional à magnitude da variação estrutural entre as duas fases. Em ligas ferrosas o super-resfriamento pode chegar a 200 °C, mas em ligas que apresentam o efeito de memória de forma via transformação martensítica termoelástica, as diferenças entre as duas temperaturas varia de 5 a 30 °C.

## 1.4 Tipos de transformação martensítica

As transformações martensíticas podem ser classificadas em dois tipos: *transformação martensítica não termoelástica* e *transformação martensítica termoelástica*.

### 1.4.1 Transformação martensítica não termoelástica

A transformação martensítica não termoelástica, por sua vez, pode ser dividida em duas subclasses: *atérmica* e *isotérmica* e ocorre principalmente em ligas ferrosas.

#### 1.4.1.1 Transformação martensítica não termoelástica atérmica

Em muitas transformações martensíticas, a reação começa na temperatura  $M_I$  e prossegue à medida que a temperatura é baixada. Se o resfriamento é interrompido, a reação cessa, e se o resfriamento é reassumido, a reação recomeça. A quantidade transformada é função da temperatura  $T$ , abaixo de  $M_I$ , para a qual o material foi resfriado. Atingida a temperatura, a transformação ocorre em microsegundos e a manutenção isotérmica não produzirá mais martensita. Transformação adicional ocorrerá somente com mais abaixamento da temperatura.

Fisicamente, significa que para cada temperatura de resfriamento, existe a formação de uma determinada quantidade de núcleos que crescem rapidamente para o formato final. A manutenção dessa temperatura não provocará nem o aparecimento de mais núcleos de martensita e nem o crescimento dos já existentes. Transformação adicional ocorrerá somente com o decréscimo da temperatura onde mais núcleos seriam formados com subsequente rápido crescimento. A velocidade de avanço da interface austenita/martensita neste tipo de transformação seria da ordem de um terço da velocidade das ondas elásticas nos sólidos [Funakubo, 1987].

Este tipo de transformação é denominada de *transformação martensítica não termoelástica atérmica* e o produto de *martensita atérmica*.

Deve se tomar o cuidado com o termo atérmico. Na realidade, a fração volumétrica transformada é dependente da temperatura. Atérmico é a velocidade de avanço da interface austenita/martensita.

#### 1.4.1.2 Transformação martensítica não termoelástica isotérmica

Existem casos, onde a transformação martensítica ocorre isotermicamente, acima ou abaixo da temperatura  $M_I$  e a fração volumétrica transformada é dependente da temperatura e do tempo com equação cinética do tipo Avrami [Verhoeven, 1975]. Nestes materiais, se a temperatura é mantida, a fase martensítica continua a aparecer e apresenta diagrama T-T-T típico em forma de C como pode ser visto na figura 1.9 [Krauss, 1990] onde a velocidade de transformação é máxima no cotovelo da curva. Esse tipo de transformação é denominada de *transformação martensítica não termoelástica isotérmica* e o seu produto de *martensita isotérmica*.

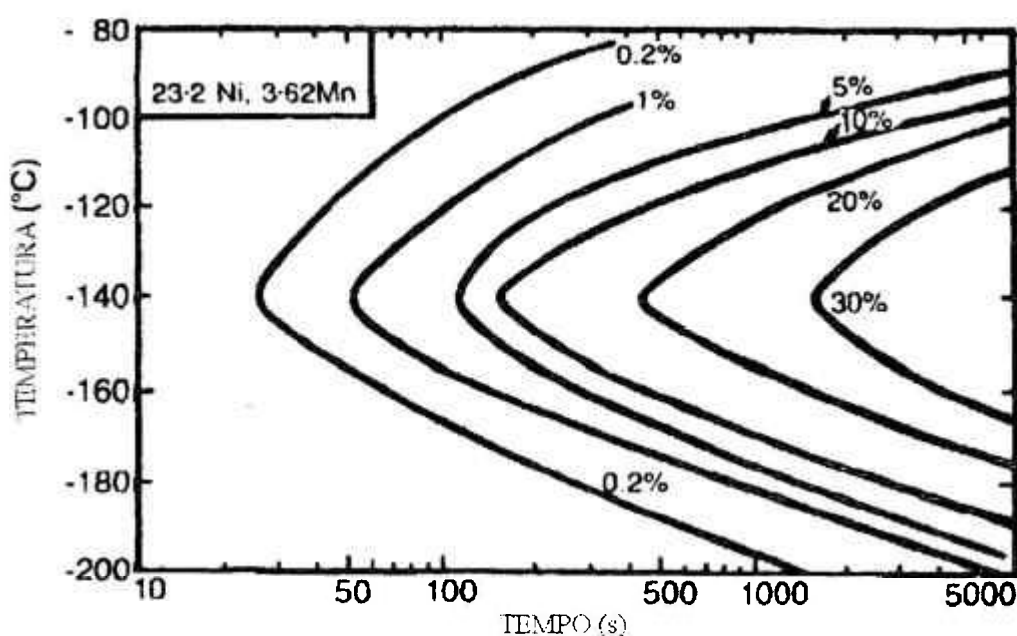


Figura 1.9 Curva de transformação martensítica isotérmica da liga Fe-23Ni-3.6Mn [Krauss, 1990]. O trabalho original foi feito por Shih, Averbach e Cohen em 1955 [Shih, 1955].

Apesar da menor taxa de transformação volumétrica, uma vez nucleada, o movimento da interface austenita/martensita da martensita isotérmica se torna tão alto quanto a da martensita atérmica e atinge rapidamente o tamanho final. Semelhante à martensita atérmica, a manutenção isotérmica não provocará crescimento adicional dos cristais de martensita já existentes. Portanto, a transformação contínua que ocorre na martensita isotérmica seria devida a nucleação contínua de novos cristais ou placas de martensita.

Na transformação martensítica isotérmica, a velocidade de transformação inicial é alta, passando por um estágio intermediário e decrescendo na fase final. Segundo Raghavan e Cohen [Raghavan, 1971], a alta velocidade de transformação inicial seria devida a uma nucleação autocatalítica onde um cristal de martensita tocava em um outro cristal de martensita gerando condições de nuclear mais cristais de martensita. O decréscimo na fase final seria devido ao efeito de partição, isto é, a fração volumétrica por evento de nucleação decresceria progressivamente à medida que a matriz austenítica fosse sendo subdividida cada vez mais em regiões menores.

Independentemente da transformação ser atérmica ou isotérmica, a cinética é controlada pela taxa de nucleação e não pela taxa de crescimento. A diferença reside no fato de que na transformação martensítica atérmica a nucleação depende somente da temperatura enquanto que na isotérmica depende da temperatura e do tempo.

#### **1.4.2 Transformação martensítica termoelástica**

Na transformação martensítica não termoelástica, os cristais individuais M aparecem e crescem rapidamente para o tamanho final cessando o seu crescimento mesmo que a temperatura seja abaixada ou o tempo passe.

Na transformação martensítica termoelástica, os cristais M uma vez nucleados, estes crescem com a velocidade proporcional à taxa de resfriamento. Da mesma forma, se o calor for fornecido os cristais M decrescem (encolhem). Esse tipo de comportamento é fundamental para a ocorrência do efeito de memória de forma em algumas ligas.

As duas classes de transformações martensíticas acima podem ser diferenciadas pela ordem de grandeza da componente de cisalhamento da deformação. Por exemplo, ligas Fe-C e Fe-30%Ni, que são não termoelásticas, apresentam respectivamente, componentes de cisalhamento da deformação de  $\Gamma = 0.19$  e  $\Gamma = 0.20$ . Já as ligas Au-Cd e In-Tl que são termoelásticas, apresentam componentes de cisalhamento da deformação de  $\Gamma = 0.05$  e  $\Gamma = 0.02$  respectivamente [Verhoeven, 1975].

As ligas com transformação martensítica termoelástica apresentam pequena componente de cisalhamento da deformação quando comparadas com as não termoelásticas. Isto se traduz também na magnitude da histerese de transformação  $A_I - M_I$  como pode ser observado na figura 1.10 [Verhoeven, 1975], em que mostra a fração volumétrica da martensita em função da temperatura para as ligas Au-Cd (termoelástica) e Fe-Ni (não termoelástica). Enquanto a histerese para a liga Fe-Ni é da ordem de 420 °C, para a liga Au-Cd é de apenas 16 °C. Deve-se observar que no gráfico a histerese foi medida em relação ao ponto médio da fração volumétrica e não em relação a diferença  $A_I - M_I$  como é geralmente apresentado na literatura.

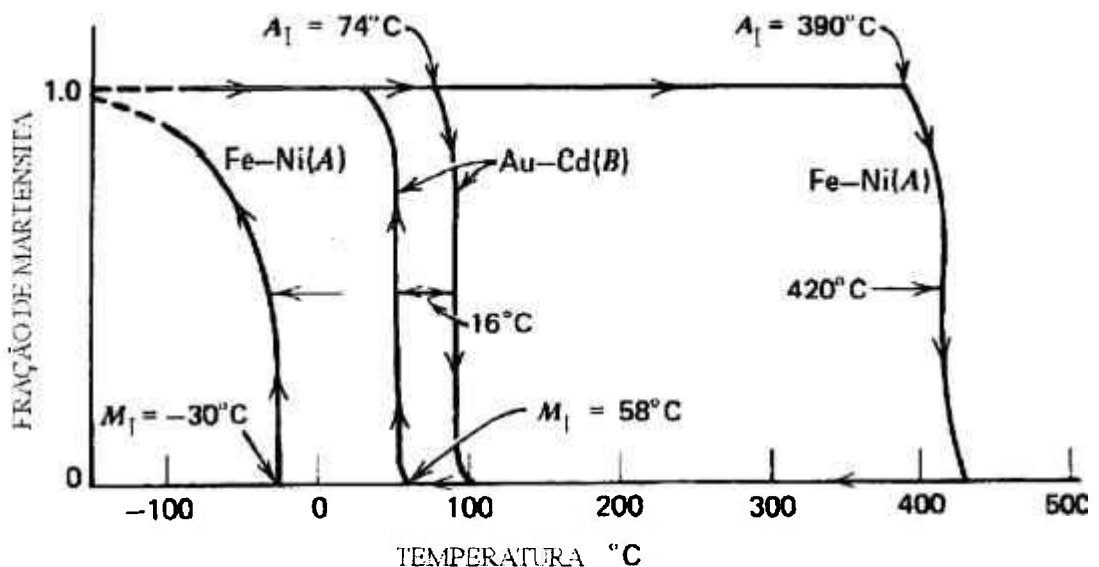


Figura 1.10 Fração volumétrica da martensita em função da temperatura para as ligas Au-Cd (termoelástica) e Fe-Ni (não termoelástica) [Verhoeven, 1975].

A magnitude da histerese está diretamente relacionada com a força motriz da transformação. Isto significa que a energia livre não química para a liga Fe-Ni é grande e para a liga AuCd é pequena. Na realidade, a transformação apresentar pequena energia livre não

química significa que a energia de interface e a energia de deformação plástica são tão pequenas que podem ser desprezadas. Então a eq. 1.5 ficaria,

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \pi r^2 t \Delta g_Q + \pi r t^2 A \quad \text{eq. 1.7}$$

Isto é, a caracterização seria feita somente pelos termos térmico (primeiro termo) e elástico (segundo termo). Como foi dito anteriormente, em temperaturas abaixo de  $M_I$ , o cristal M cresce à medida que a amostra é resfriada. No entanto, após este alcançar um certo tamanho, no instante em que a soma do decréscimo na energia livre química e o aumento na energia livre não química se aproxima de um valor mínimo, o crescimento é interrompido. Esse equilíbrio só é rompido se a amostra for aquecida ou resfriada ou se uma tensão externa for aplicada a ela.

O equilíbrio entre a parte térmica e a elástica é que dá o nome *termoelasticidade* e a transformação de *transformação martensítica termoelástica* e o seu produto de *martensita termoelástica*.

O fato de a energia de interface e a energia de deformação plástica serem tão pequenas que podem ser desprezadas significa que a mudança estrutural e, conseqüentemente, a variação de volume são pequenas por causa de uma boa coerência entre as redes das duas fases.

### 1.5 Reversibilidade cristalográfica da transformação martensítica

Uma outra diferença que existe entre a transformação martensítica termoelástica e a não termoelástica é quanto a reversibilidade cristalográfica das mesmas.

Na maioria das transformações martensíticas não termoelástica, sejam elas atérmicas ou isotérmicas, uma vez que a placa tenha atingido o seu tamanho final, a interface martensita-austenita se torna imóvel e ao ser aquecida, ela não executa o movimento reverso. Em vez disso, a reversão da martensita em austenita ocorre pela nucleação de pequenas placas de austenita dentro das placas de martensita.

Na transformação martensítica termoelástica, a interface austenita-martensita é móvel e, ao ser aquecida, a reversão da martensita em austenita ocorre pelo movimento em sentido contrário a essa interface.

A diferença entre os dois tipos de transformações estaria relacionada com a histerese térmica. Ligas com transformação martensítica não termoelástica apresentam grande histerese e conseqüentemente, grande variação estrutural e volumétrica, as quais, por sua vez, causariam deformação plástica na matriz bloqueando a interface austenita-martensita. Já nas ligas termoelásticas, a variação estrutural é pequena e a interface entre as duas fases é coerente facilitando a movimentação da mesma. Esta é uma das características de ligas que apresentam o fenômeno do Efeito de Memória de Forma.

## Capítulo 2

### Características principais do fenômeno do efeito de memória de forma (EMF) e suas aplicações

#### 2.1 Introdução

O EMF poderia ser definido da seguinte forma:

*O EMF é a capacidade de certos materiais voltarem ao estado ou à forma original com o aquecimento em temperaturas acima de  $A_F$  após serem deformados plasticamente no estado martensítico.*

Ligas convencionais quando deformadas além do seu limite elástico apresentam deformação plástica permanente.

A figura 2.1 [Jackson, 1972] mostra esquematicamente um material que apresenta o fenômeno do EMF com as respectivas etapas de processamento. Inicialmente, o material é obtido em forma de fio, barra, chapa, tubo, etc.. Em seguida, este é moldado no formato que se deseja “memorizar”. O passo seguinte é a memorização da forma com o tratamento térmico à temperatura na qual o material em equilíbrio termodinâmico se encontraria na fase austenítica e, posteriormente, resfriado. Após a configuração do formato, o material é esticado

(deformado plasticamente). Se após a deformação o material for aquecido acima da temperatura  $A_1$  (conforme definido no capítulo 1,  $A_1$  é a temperatura na qual se inicia a reversão da martensita em austenita), este começará a voltar ao formato memorizado e na temperatura  $A_F$  (temperatura de fim da transformação da martensita em austenita) o processo estará terminado como mostrado na etapa 4. Durante a recuperação de forma (passo 4) a liga exerce uma força e portanto pode realizar um trabalho mecânico. O passo seguinte é o esfriamento do material para a temperatura ambiente. O ciclo constituído pelos passos 3, 4 e 5 pode ser repetido várias vezes e esta “repetibilidade” junto com a capacidade de realizar trabalho mecânico constituem a base para aplicações peculiares inusitadas destas ligas.

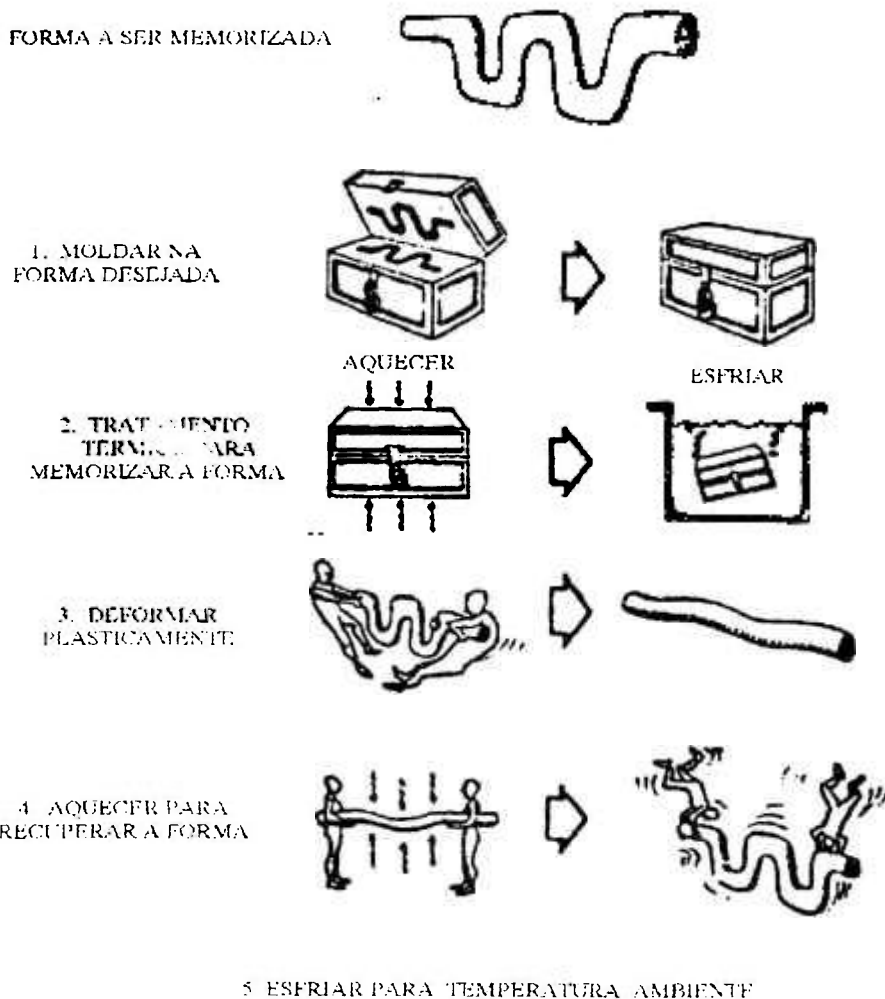


Figura 2.1 Representação esquemática do Efeito Memória de Forma [Jackson, 1972].

Os mecanismos principais que regem o fenômeno macroscópico visto nesta introdução serão apresentados a seguir.

## **2.2 O Efeito de Memória de Forma**

Fisicamente, o EMF está relacionado à transformação martensítica cristalograficamente reversível. Apesar de não ser uma condição necessária, a transformação martensítica associada ao EMF é geralmente termoelástica. Ligas a base de ferro que apresentam o EMF são geralmente do tipo não termoelástico.

Se um monocristal na fase austenítica for resfriado abaixo de  $M_F$ , este se transformará em até 24 variantes (24 planos de hábito cristalograficamente equivalentes) de martensita auto-acomodante, sem mudança de forma macroscópica. No entanto, se uma tensão (por exemplo, tração) for aplicada, essa multi-orientação tenderá a desaparecer resultando em uma martensita de orientação única. Schroeder e Wayman [Schroeder, 1977a], estudando monocristal de Cu-Zn, mostraram que isto era causado pela reorientação das maclas em direção preferencial e também, devido à conversão de certas placas de martensita orientadas desfavoravelmente para aquelas orientadas favoravelmente. Isto é, a placa com orientação preferencial cresce às custas de outra com a movimentação da interface martensita-martensita.

Como resultado final, das 24 variantes, restará aquela cuja componente de cisalhamento da deformação de forma, permite o máximo de alongamento da amostra como um todo na direção do eixo de tração.

O monocristal de martensita obtido com a deformação em temperatura abaixo da temperatura  $M_F$ , transforma-se em monocristal de austenita de orientação única durante o aquecimento restaurando a forma ou o tamanho original. A figura 2.2 [Wayman, 1983] mostra esquematicamente todo o processo de transformação.

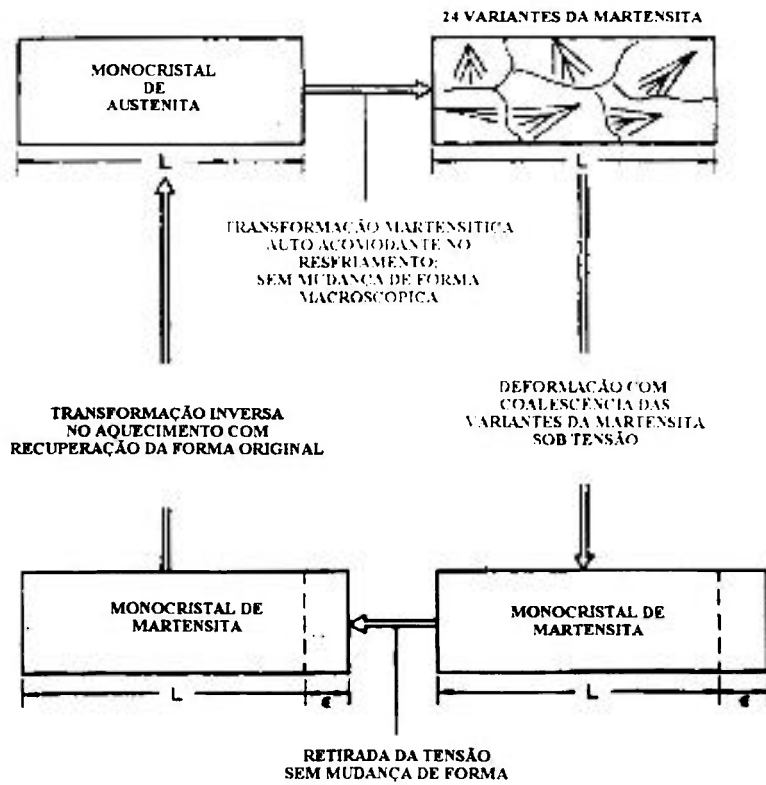


Figura 2.2 Representação esquemática do processo de deformação associado com EMF [Wayman, 1983].

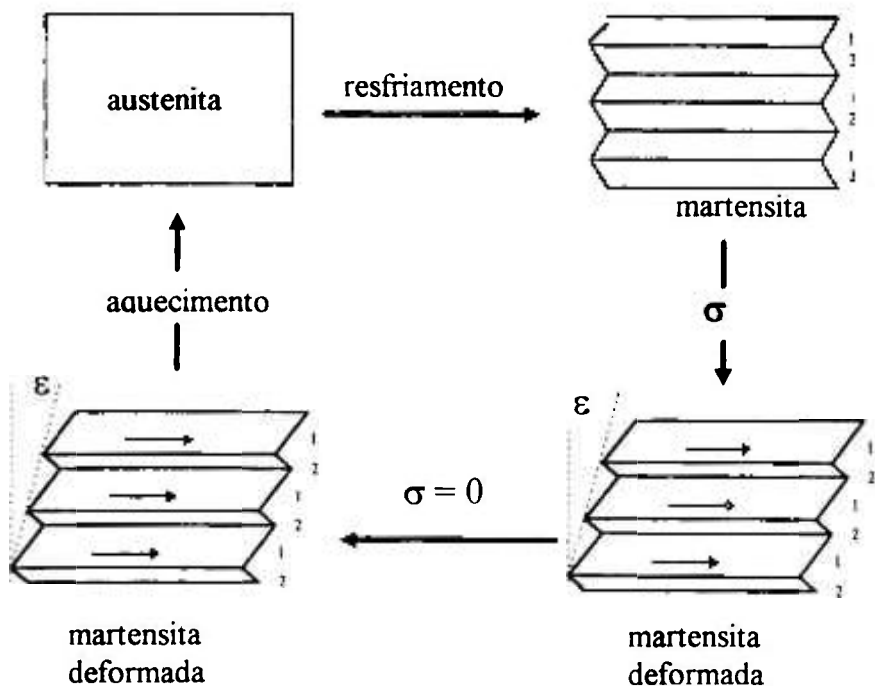


Figura 2.3 Representação esquemática bidimensional da coalescência das variantes da martensita e transformação inversa com o aquecimento.

A figura 2.3 mostra esquematicamente o ciclo completo de transformação baseado num hipotético cristal bidimensional. Na parte superior à esquerda, tem-se o monocristal no estado austenítico de alta temperatura. Ao ser esfriado, cria-se um monocristal de martensita com duas variantes, 1 e 2 como mostrado no canto direito superior. Nesta etapa não ocorre mudança de forma macroscópica. Com a aplicação da tensão, há a movimentação da interface entre as duas variantes e a variante 1 cresce às expensas da variante 2. O resultado é uma deformação  $\varepsilon$ , como mostrado no lado direito inferior da figura 2.3. O alívio da tensão praticamente não provoca mudança de forma mantendo as variantes da martensita 1 e 2 inalteradas como se verifica no canto esquerdo inferior. Com o aquecimento acima da temperatura  $A_i$ , tem-se início a reversão da martensita para austenita e, na temperatura  $A_F$ , a recuperação de forma é completa e a estrutura é totalmente austenítica. A esta recuperação de forma é dado o nome *Efeito de Memória de Forma*.

Mais detalhes sobre coalescência de variantes da martensita sob tensão podem ser encontrados nos trabalhos de Schroeder e Wayman [Schroeder, 1977a] e de Saburi e Wayman [Saburi, 1980a e 1980b] baseados em monocristais de Ag-45Cd, Cu-Zn-Ga e Cu-Al-Zn.

### **2.3 Efeito de memória de forma unidirecional (one way shape memory effect) e bidirecional (two way shape memory effect)**

Deve se observar que, geralmente, após a recuperação de forma a alta temperatura, o posterior resfriamento não traz o material ao estado deformado. Isto é, o material não “lembra” o estado da forma a baixa temperatura. O efeito memória de forma é irreversível no sentido de que novo ciclo se consegue somente com nova deformação no estado martensítico e novo aquecimento em temperatura acima de  $A_F$ .

Estes materiais que apresentam memória em um único sentido são denominados de “ligas com memória de forma unidirecional” ou “one way shape memory alloys”.

A figura 2.4a [Stoeckel, 1989], apresenta esquematicamente o efeito de memória de forma unidirecional e para facilitar a visualização, é mostrado como exemplo, um fio. O

comprimento inicial  $L_0$  (comprimento memorizado) no estado austenítico, é tracionado para comprimento  $L_1$  no estado martensítico. Como visto no item anterior, a martensita deforma plasticamente e o alívio da carga, não devolve o comprimento original do fio. O comprimento original é restaurado somente com o aquecimento. Posterior resfriamento mantém o fio no comprimento  $L_0$ .

Agora, se uma carga externa for aplicada a cada ciclo, como mostrado na figura 2.4b [Stoeckel, 1989], ter-se-á o *efeito memória de forma bidirecional forçado* como acontece em muitas aplicações práticas. Isto será visto posteriormente quando da apresentação sobre aplicações práticas no parágrafo 2.5.

Várias ligas que apresentam memória de forma unidirecional podem ser condicionadas ou treinadas a possuírem memória de forma reversível. Isto é, atingido este condicionamento, o objeto “estica” quando ocorre a transformação austenita  $\rightarrow$  martensita e “encurta” quando ocorre a transformação inversa martensita  $\rightarrow$  austenita, podendo repetir o processo a cada ciclo. É dito que essas ligas possuem “*memória de forma bidirecional*” ou “*two way shape memory*”. Isto é, tanto a forma a alta temperatura como aquela a baixa temperatura é memorizado. A figura 2.4c [Stoeckel, 1989] mostra esquematicamente este efeito. Após o treinamento, o fio apresentará comprimentos  $L_0$  na fase austenítica e  $L_2$  na fase martensítica quando submetido à ciclagem térmica.

Segundo Schroeder e Wayman [Schroeder, 1977b], que trabalharam com monocristal de Cu-39,8Zn, existem duas maneiras de condicionar ou treinar as ligas a terem um EMF bidirecional: a primeira consiste em esfriar a amostra abaixo da temperatura  $M_F$  (temperatura de fim da transformação martensítica conforme definido no capítulo 1) e deformá-la (por tração, compressão, torção, etc.) para produzir uma variante de martensita preferencial, como descrito anteriormente. Posteriormente, aquecê-la acima da temperatura  $A_F$  (temperatura de fim da reversão da martensita em austenita) para a recuperação da deformação. Este processo é repetido várias vezes com a deformação da amostra no estado martensítico sempre feita da mesma forma; uma outra maneira envolve a deformação da amostra entre temperaturas  $M_I$  e  $M_D$  (temperatura máxima na qual a martensita pode ser induzida mecanicamente) a fim de se obter a martensita induzida por tensão. Em seguida, a tensão é aliviada para que a reversão da martensita ocorra. Este processo é também repetido várias vezes, sempre da mesma forma.

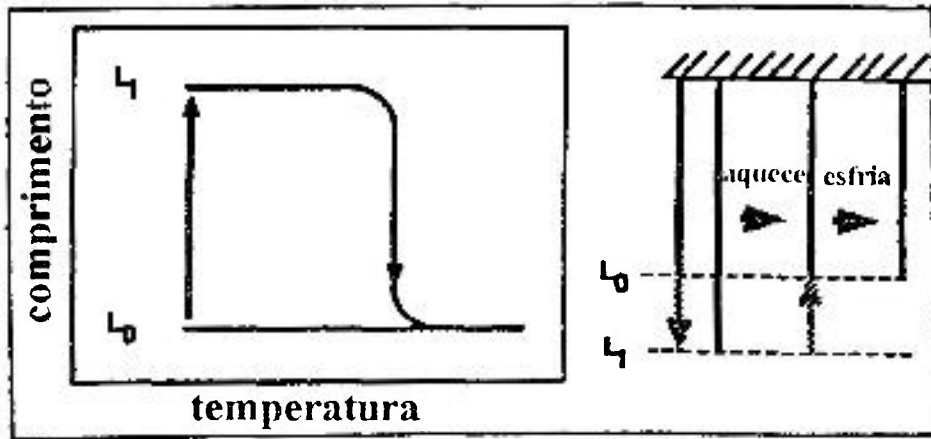
Neste caso, o treinamento é feito na região de temperatura onde ocorre a pseudoelasticidade (pseudoelasticidade será vista posteriormente).

Em qualquer um dos casos, após um certo número de ciclos ou treinamento, o comportamento bidirecional aparece na amostra em consequência da formação e reversão de uma variante preferencial da martensita “treinada”. Isto é, o treinamento de uma amostra para formar uma variante preferencial no resfriamento até  $M_F$  ocorre ou por deformação a priori da martensita térmica seguido de aquecimento ou por ciclagem com martensita induzida por tensão mecânica acima da temperatura  $M_I$ .

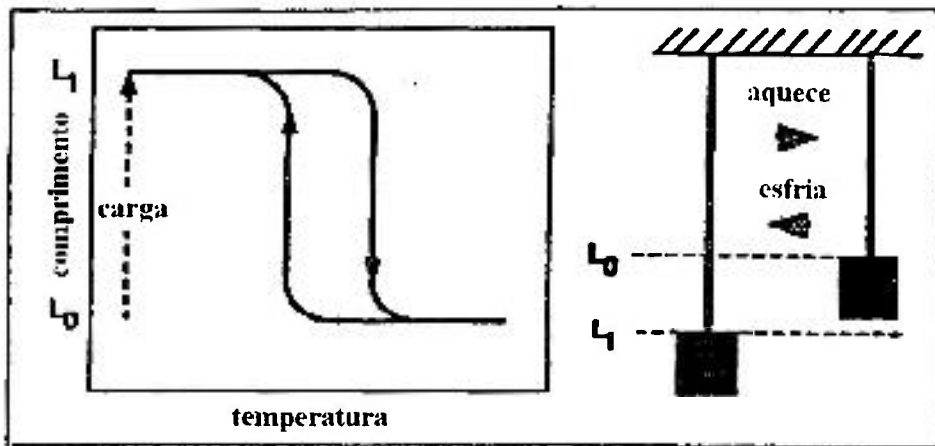
Independentemente do processo, o comportamento bidirecional apareceria em consequência da geração de um padrão de campo de tensões ou defeitos como consequência do processo de ciclagem ou treinamento. Esse campo de tensões favoreceria o crescimento e a reversão da variante preferencial da martensita durante os ciclos posteriores de aquecimento e resfriamento.

No exemplo da figura 2.4c, o comportamento espontâneo bidirecional corresponderia, ao comprimento  $L_0$  quando aquecido e,  $L_2$  quando esfriado.

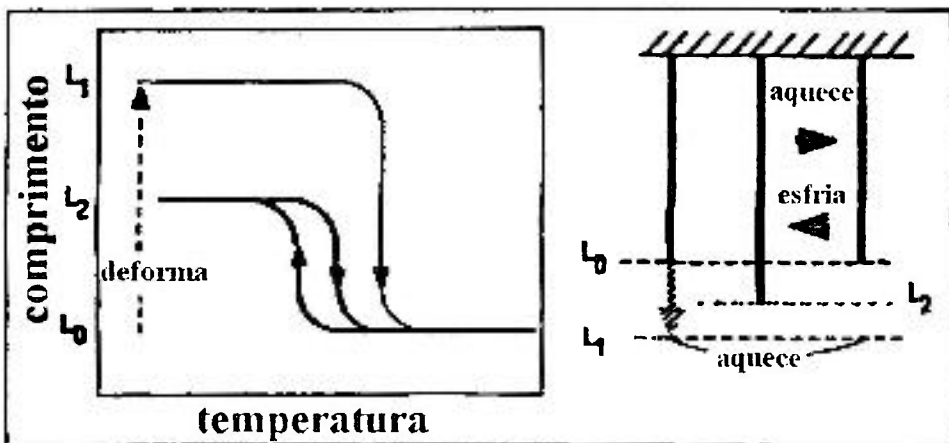
Uma proposta de modelamento matemático visando principalmente aplicações práticas pode ser encontrado em um trabalho apresentado por Zhang e colaboradores [Zhang, 1991]. É um modelo constitutivo termomecânico para materiais que apresentam transformação martensítica termoelástica.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.4 (a) representação esquemática do EMF unidirecional e (b) bidirecional forçado e (c) bidirecional [Stoeckel, 1989].

## 2.4 Efeito pseudoelástico ou pseudoelasticidade

*Efeito pseudoelástico* ou *pseudoelasticidade* se refere à capacidade de certos materiais recuperarem a forma original, após serem deformados muito além do limite elástico, quando o vínculo é removido (por exemplo, tensão de tração). Diferentemente do EMF, a recuperação de forma acontece em temperatura constante. Essa deformação recuperável pode ser superior a 10%. Como será visto adiante, é um efeito elástico não linear.

Pseudoelasticidade pode ser dividido em duas categorias, dependendo do tipo de força motriz e do mecanismo envolvido: *superelasticidade* quando a martensita é induzida por uma tensão mecânica em temperaturas onde a austenita é normalmente estável e *efeito tipo borracha "rubberlike"* quando envolve deformação da própria martensita. Este último está relacionado com o movimento reversível dos contornos de macla ou dos contornos da martensita mas, a natureza da força restauradora ainda não é bem conhecida [Schroeder, 1979].

Na maioria das ligas termoelásticas que apresentam o fenômeno da superelasticidade, quando uma tensão é aplicada em uma temperatura entre  $M_I$  e  $M_D$ , portanto na fase austenítica, a martensita elástica pode ser induzida. Essa martensita induzida mecanicamente desaparece quando a tensão é removida. Esse comportamento poderia ser descrito como *efeito de memória de forma mecânica*.

Uma curva típica de comportamento superelástico é mostrado na figura 2.5 onde é apresentada a tensão em função da deformação para um monocristal de Cu-39,8Zn [Schroeder, 1979]. O gráfico apresenta dois platôs: o platô superior corresponde à formação das placas de martensita induzida por tensão (transformação austenita  $\rightarrow$  martensita) e o platô inferior, à transformação inversa (martensita  $\rightarrow$  austenita). Foi verificado que, no tracionamento, dentre as 24 possíveis variantes, somente uma foi formada sendo esta a variante preferencial que permitiu o máximo de alongamento na direção do eixo de tensão. As placas paralelas nucleadas alongam na direção do eixo de tração e na região final do platô coalescem e eventualmente resultando em um monocristal de martensita. Com o alívio da tensão, a curva

segue o platô inferior, nucleando placas paralelas de uma única variante da fase mãe austenítica e recuperando no final, a forma original. A recuperação de forma ou a volta à estrutura original ocorre porque na temperatura de ensaio, a fase estável é a austenítica.

A tensão do platô depende da temperatura de teste e na temperatura  $M_f$ , seu valor é zero.

O abaixamento da tensão do platô com a diminuição da temperatura de ensaio foi mostrado por Müller e Xu [Müller, 1991] que trabalharam com um monocristal de Cu-1,5Zn-7,1Al conforme pode ser visto na figura 2.6. Diminuição da temperatura em direção a  $M_f$  significa ir em direção ao estado onde a fase estável é a martensita. Em oposição a isso, com o aumento da temperatura e acima da temperatura  $M_D$ , a fase estável é a austenita e o comportamento da curva de tensão em função da deformação é a curva normal da deformação da austenita. Isto é, no início, a curva obedece a lei de Hooke e após o limite de escoamento a deformação se processa por escorregamento de discordâncias perfeitas.

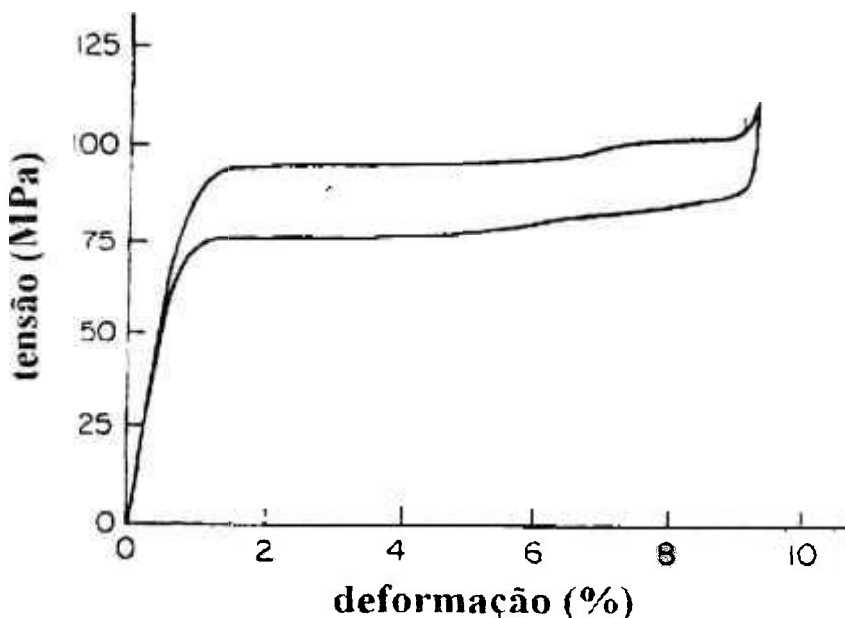


Figura 2.5 Curva de tensão em função da deformação de uma amostra de Cu-39,8Zn tracionada acima da temperatura  $M_f$  [Schroeder, 1979].

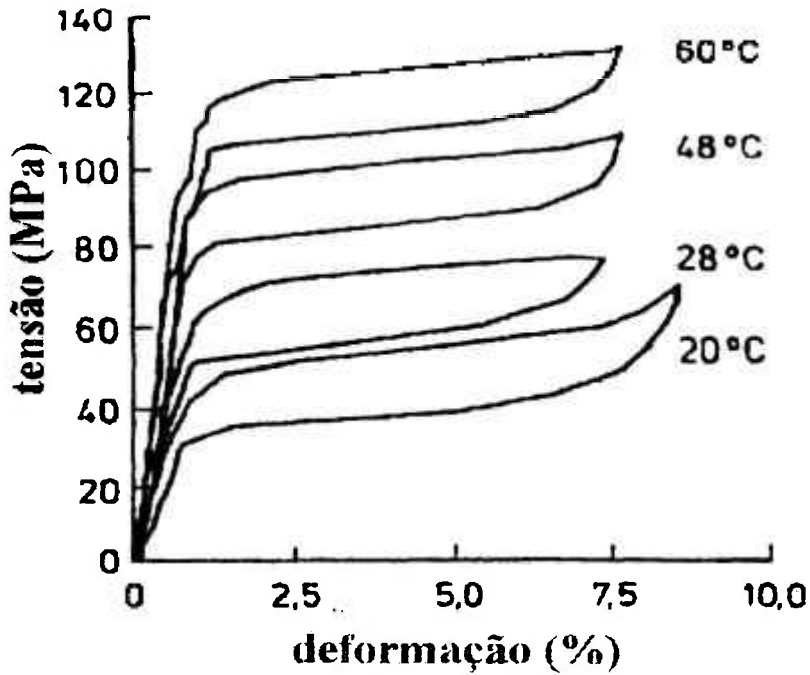


Figura 2.6 Curva de histerese pseudoelástico em função da temperatura para um monocristal de Cu-1,5Zn-7,1Al [Müller, 1991]

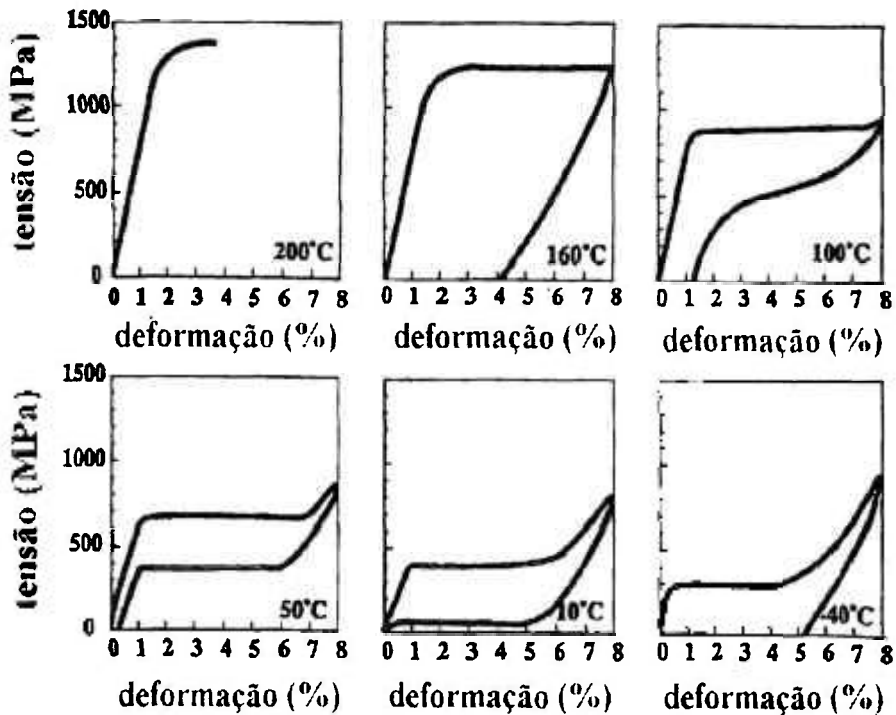


Figura 2.7 Comportamento sob tração de uma liga binária NiTi a diferentes temperaturas: 200 e 160 °C curva de deformação plástica convencional; 100 °C, martensita induzida parcialmente; 50 e 10 °C, comportamento pseudoelástico e -40 °C, efeito memória de forma [Stoeckel, 1991].

A figura 2.7 [Stoeckel, 1991] resume o que foi dito até o momento em termos de EMF e superelasticidade. Ela mostra a influência da temperatura de ensaio na curva de tensão em função da deformação para liga binária Ni-Ti. A 200 e 160 °C seria a curva normal da deformação da austenita. Já a 100 °C estaria ocorrendo o estado misto onde uma parte da austenita deformaria de forma convencional e outra parte estaria sendo transformada em martensita. A 50 e 10 °C o comportamento é completamente superelástico e a -40 °C, a recuperação só é possível com o aquecimento, isto é, temperatura na qual o material apresenta somente o EMF.

Apesar de a pseudoelasticidade ser considerada um processo isotérmico, na realidade, quando a interface austenita-martensita se propaga gera-se calor alterando a estabilidade relativa das duas fases que por sua vez interfere no crescimento da mesma.

Hornbogen [Hornbogen, 1995], sugere que se use o termo *pseudoelasticidade de transformação* no lugar de superelasticidade quando envolve transformação de fase e *pseudoelasticidade de maclação* no lugar de “rubberlike” quando a transformação ocorre dentro da fase martensítica. Isto é, usar sempre o termo *pseudoelasticidade* caracterizando a não linearidade da curva tensão em função da deformação.

## 2.5 Aplicações com o uso do EMF e da pseudoelasticidade

Tendo em vista o que foi apresentado a respeito do EMF e da pseudoelasticidade, é interessante mostrar também como essas propriedades podem ser aplicadas.

As aplicações práticas começaram realmente na década de 70 com a descoberta da liga NiTi, mais especificamente o Nitinol [Jackson, 1972]. No início, as principais aplicações com essa liga se destinavam a acoplamento de tubos hidráulicos de aviões, navios e submarinos e confecção de conectores para cabos elétricos. Desde então, o avanço tecnológico tem sido grande e aplicações sofisticadas têm sido desenvolvidas.

Na área industrial, além do acoplamento sem solda de tubos (importante nos setores nuclear e naval), vários dispositivos de EMF e pseudoelasticidade foram desenvolvidos: grampos, rebites, molas, fixadores, dispositivos para irradiação, controladores de janela de estufa, válvulas de radiador termostáticas, vários dispositivos termomecânicos e termostáticos no setor automotivo, etc. [Humbrecht, 1992].

Uma grande variedade de aplicações é encontrada na medicina e na odontologia: implantes dentários ajustáveis, fios ortodônticos pseudoelásticos, sistema de correção da escoliose pseudoelástica, guia fio para catéteres, sistema de montagem para lentes intra-oculares, etc.. [Humbrecht, 1992].

Os modos como são utilizados se encaixam em quatro categorias: *recuperação livre*; *recuperação vinculada*; *atuadores* e *deformação pseudoelástica* [Friend, 1991].

### 2.5.1 Recuperação livre

Existem poucas aplicações nessa modalidade, pois ligas com EMF operam normalmente contra cargas resistivas. Uma aplicação de sucesso comercial é o seu uso para haste de óculos. A liga de NiTi no estado martensítico torna o seu uso bastante confortável por causa da sua baixa tensão mecânica (a resistência mecânica da liga NiTi no estado martensítico é mais baixa

do que no estado austenítico). Quando amassado acidentalmente, basta que se coloque em água morna para que a forma original seja restaurada. A haste poderia ser construída também com a liga que apresente pseudoelasticidade no intervalo de temperatura de uso. Neste caso, não haveria necessidade de aquecimento caso deforme, pois a tendência é sempre voltar à forma original.

### **2.5.2 Recuperação vinculada**

Recuperação vinculada inclui aplicações na qual o elemento de memória é impedido de mudar de forma desenvolvendo portanto uma tensão mecânica. Como dito anteriormente, tem sido usado para acoplamento de tubos, conectores elétricos e abraçadeiras [Melton, 1990 e Borden, 1991].

A figura 2.8 [Suzuki, 1992], apresenta esquematicamente todo o processo de acoplamento ou a emenda de dois tubos via uso de uma bucha com efeito de memória de forma. Inicialmente, usina-se uma bucha ou um anel com diâmetro interno  $D_{F0}$  (figura 2.8a) que seria o diâmetro memorizado. Em seguida a bucha é expandida mecanicamente para um diâmetro interno  $D_{F1}$  (figura 2.8b), tal que  $D_{F1} > D_P$ , diâmetro dos tubos a serem acoplados. Uma vez alinhados os dois tubos, os mesmos são inseridos de topo dentro da bucha expandida como mostra a figura 2.8c. O passo final é o aquecimento da bucha acima de  $A_F$  para que a mesma contraia selando a emenda. A figura 2.8d mostra os dois tubos já emendados.

Deve-se observar que no caso de ligas que apresentam transformação martensítica termoelástica, o diâmetro  $D_{F1}$  é obtido deformando-se a martensita já existente. No caso de ligas que apresentam transformação martensítica não termoelástica, a expansão do diâmetro  $D_{F0}$  para  $D_{F1}$  é feita induzindo-se a martensita mecanicamente próximo da temperatura  $M_I$ . Este é o caso de ligas ferrosas. As ligas inoxidáveis, objeto deste trabalho, serviriam muito bem para este tipo de aplicação que necessitam uma recuperação de forma de 2 a 3%. Como será mostrado futuramente, conseguiu-se neste trabalho uma recuperação de forma próxima de 4%.

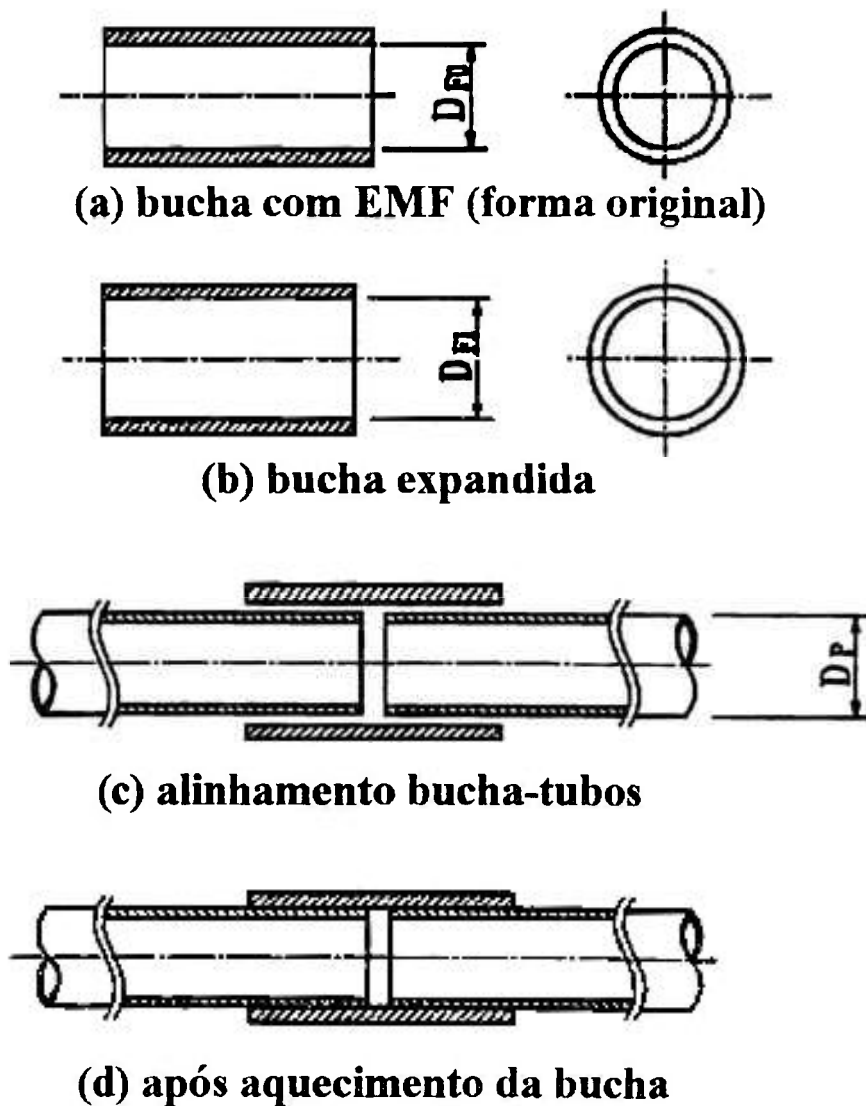


Figura 2.8 Representação esquemática de emendas de tubos utilizando bucha com EMF [Suzuki, 1992].

### 2.5.3 Atuadores

Atuadores de memória de forma são utilizados em uma grande gama de aplicações, pois nestes sistemas existe movimento resultante da tensão aplicada e, portanto, o trabalho mecânico pode ser realizado quando da recuperação do elemento. São basicamente de dois tipos: aqueles ativados por aquecimento resistivo do elemento (*atuadores elétricos*) e aqueles ativados por mudança na temperatura ambiente (*atuadores térmicos*).

### 2.5.3.1 Atuadores elétricos

A figura 2.9 [Suzuki, 1990] mostra um diagrama esquemático de um micro manipulador de dois “dedos” feito com um fio de NiTi de 0,2 mm de diâmetro. O fio é memorizado na forma circular. Uma capa protetora de borracha silicone é colocada sobre o fio de tal sorte que à baixa temperatura mantém os dedos na posição aberta. Isto é, à baixa temperatura na qual o fio está no estado martensítico de baixa resistência mecânica ( a resistência mecânica da liga de NiTi no estado martensítico é mais baixa que quando no estado austenítico), obedece a forma imposta pela capa de borracha silicone. Com o aquecimento resistivo, o fio passa para o estado austenítico de maior resistência mecânica superando a força contrária da capa, possibilitando o fechamento dos dedos, que é a forma memorizada. A pressão que os “dedos” exercem pode ser controlada, dimensionando-se adequadamente a espessura da capa e o diâmetro do fio.

A figura 2.10 mostra um protótipo de um braço robotizado desenvolvido pela The Furukawa Electric Co [Bowyer, 1988] possuindo 17 graus de liberdade sendo 14 na mão e 3 no punho. Utiliza como elemento de memória, fio em forma de fita para aumentar a eficiência da troca térmica. Na verdade, este é um exemplo de memória de forma bidirecional forçado.

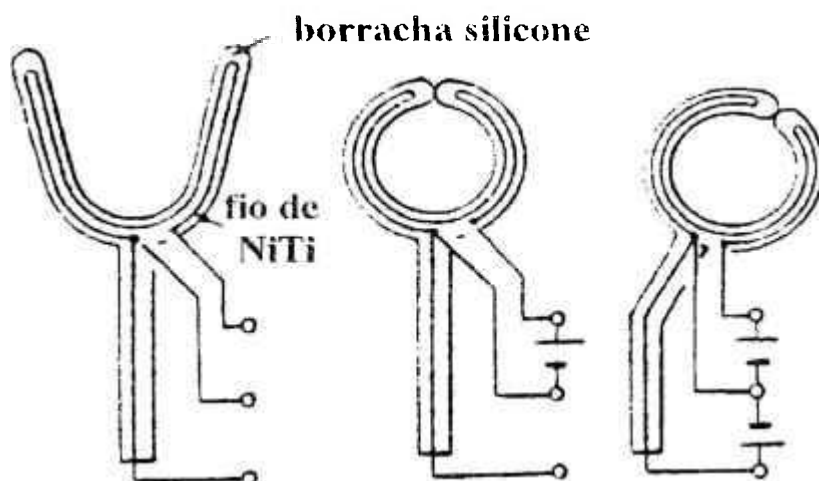


Figura 2.9 Representação esquemática de um micromanipulador feito de fio de NiTi [Suzuki, 1990].

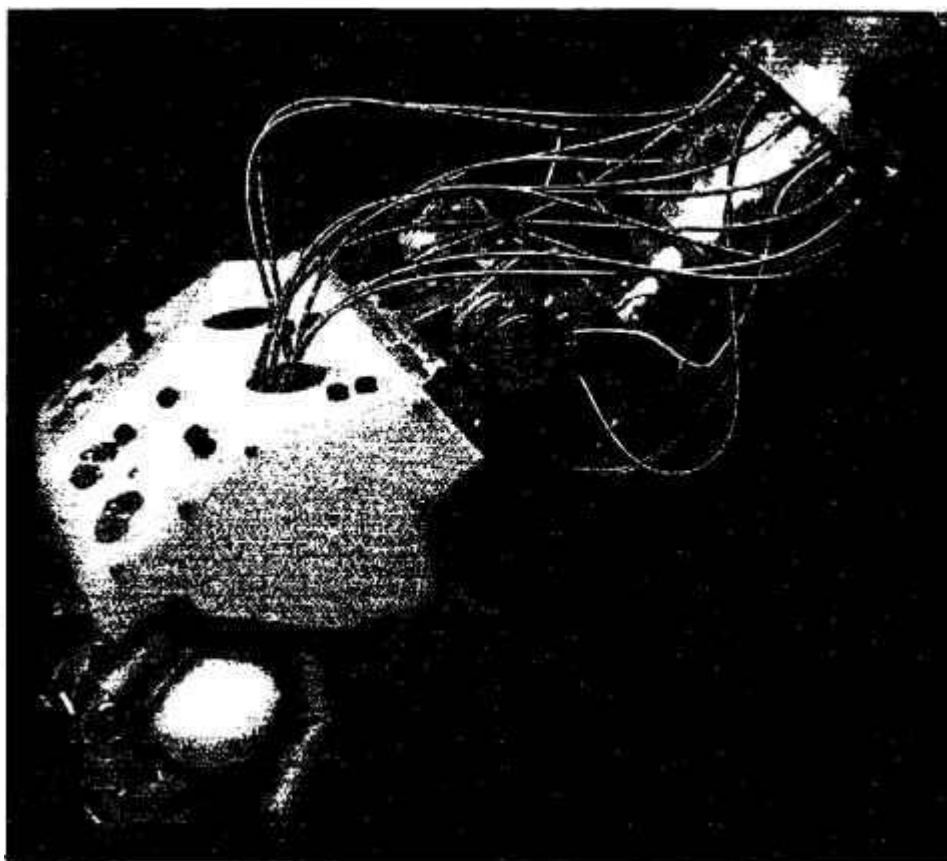


Figura 2.10 Protótipo de mão robotizada com 17 graus de liberdade da Furukawa [Bowyer, 1988].

### 2.5.3.2 Atuadores térmicos

Como atuadores térmicos, vários exemplos podem ser citados: dispositivos para proteção contra incêndio, aparelhos para abertura de janelas, direcionador de ar para aparelhos de ar condicionado, etc.. A indústria automobilística tem uma série de aplicações onde os atuadores são utilizados para compensar diferenças na viscosidade do óleo e diferenças na expansão térmica de materiais dissimilares (exemplo: aço e alumínio) com a temperatura; para controlar a injeção de combustível em motores a óleo diesel no estágio de aquecimento inicial; para descongelar automaticamente o sistema de ar-condicionado, etc..

A figura 2.11 [Stoeckel, 1989], apresenta um exemplo de uma válvula de controle da pressão do óleo usado em transmissão automática. O sistema consta de duas molas de expansão helicoidais sendo a da esquerda em NiTi e a da direita em aço. As duas molas são projetadas de tal modo que quando a temperatura está baixa, a mola de NiTi apresenta

resistência mecânica menor que a do aço abrindo totalmente a válvula. A medida que a temperatura se eleva, a resistência mecânica da mola de NiTi aumenta e o sentido do movimento das molas se inverte e a válvula tende a ser fechada. Dessa forma, o fluxo do óleo pode ser controlado. A mola de aço é projetada para ter o valor de resistência mecânica entre o máximo e o mínimo daquele apresentados pela liga de NiTi. A figura 2.11 apresenta os dois extremos: a válvula totalmente aberta e totalmente fechada. A mola de NiTi é memorizada no estado expandido.

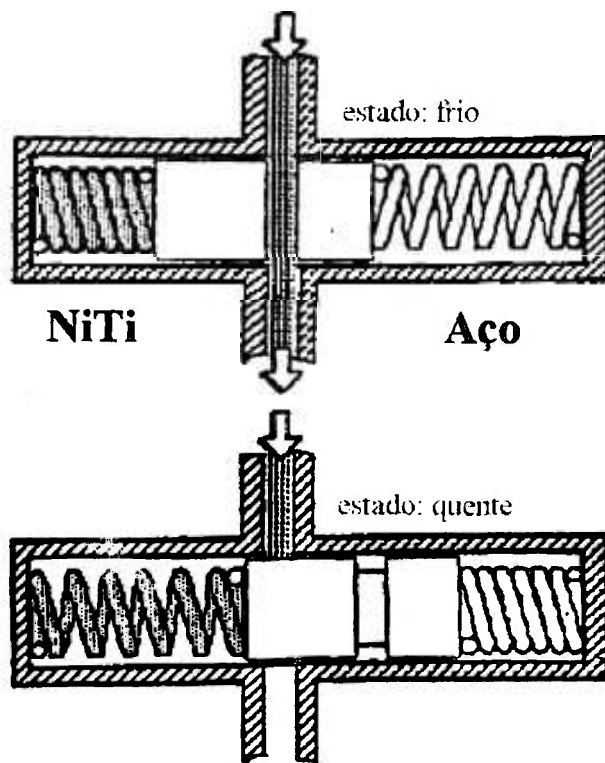


Figura 2.11 Diagrama esquemático de uma válvula térmica hidráulica [Stoeckel, 989]

Um outro exemplo de atuador térmico encontra-se na área espacial [Busch, 1992]. Trata-se de um dispositivo para liberação de painéis solares de satélite e está sendo desenvolvido no sentido de substituir o método tradicional que é por explosivos. Quando do lançamento, os painéis solares sobem presos no corpo do satélite (como se fossem borboletas antes de saírem do casulo) e uma vez em órbita, estes devem ser abertos (como se fossem asas da borboleta após saírem do casulo) para absorver plenamente a energia solar.

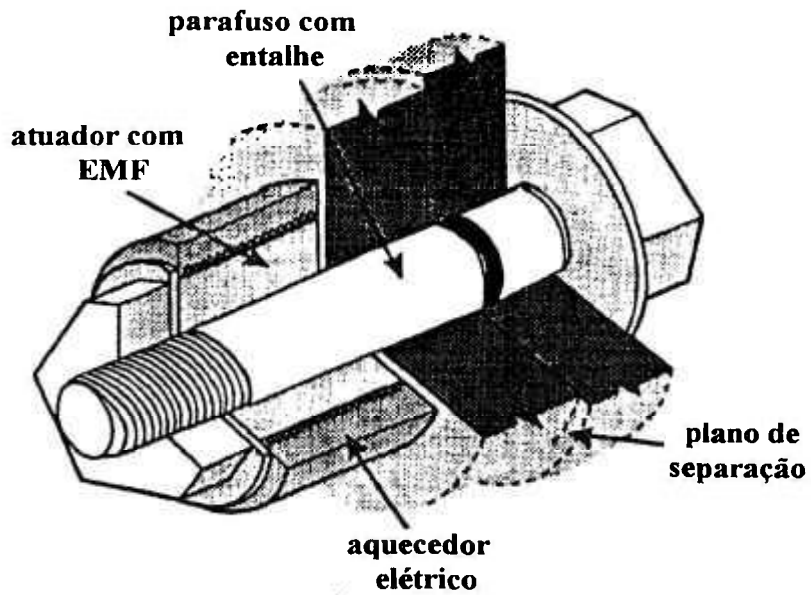


Figura 2.12 Dispositivo para liberação de painel solar atuado por uma bucha com EMF [Busch, 1992]

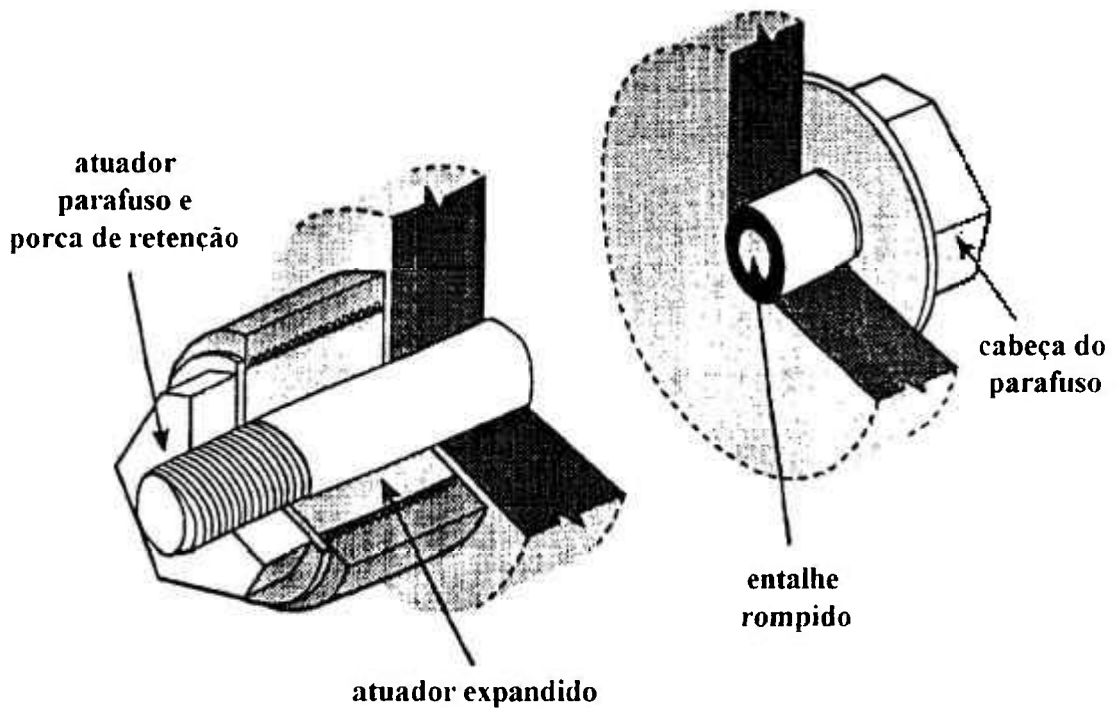


Figura 2.13 Dispositivo após ruptura do parafuso no entalhe após atuação do atuador [Busch, 1992]

A figura 2.12 [Busch, 1992] mostra o dispositivo esquematicamente. Internamente, tem-se um parafuso com entalhe onde deve ocorrer a ruptura. São montadas duas placas ao redor do parafuso que após o rompimento (no entalhe) permite que uma fique presa ao corpo do satélite e a outra ao painel. Este parafuso atravessa uma bucha cilíndrica feita de um material com memória de forma montada na forma comprimida e envolvida com um aquecedor elétrico. Todo o conjunto é preso por uma porca e uma vez em órbita, o dispositivo de aquecimento é acionado e a bucha que se encontrava no estado comprimido (estado martensítico) se expande, ultrapassa o limite de resistência à ruptura do parafuso e este se rompe na região entalhada, liberando dessa forma o painel solar, figura 2.13. Para este tipo de aplicação é necessária uma recuperação de forma da ordem de 3%. Portanto, mais uma vez, as ligas inoxidáveis desenvolvidas neste trabalho poderiam ser candidatas para tal uso. Nesse sentido, a viabilização de projetos conjuntos com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais de São José dos Campos estão em andamento com o objetivo de desenvolver o dispositivo acima para satélites nacionais.

#### **2.5.4 Pseudoelasticidade**

As ligas com EMF tem aplicações também nas áreas da medicina e da odontologia. Muitas aplicações práticas nestas áreas utilizam a potencialidade do fenômeno da pseudoelasticidade. Dentre as inúmeras ligas que apresentam pseudoelasticidade, somente a liga de NiTi é utilizada em consequência de sua biocompatibilidade [Oshida, 1991 e Dutta, 1993].

O uso mais conhecido é na ortodontia para a correção da arcada dentária [Burstone, 1985; Miura, 1986, 1988a e 1988b e Humbeeck, 1992]. Neste tipo de aplicação é utilizado um fio com perfil redondo ou retangular formando um arco conforme mostrado na figura 2.14 [AMT, Catálogo]. A figura 2.15 mostra o fio já adaptado sobre os dentes [Furukawa, Catálogo]. Conforme apresentado anteriormente (figuras 2.5 a 2.7), a grande vantagem desse fio com pseudoelasticidade é a possibilidade de se ter alta deformação recuperável (até 8%). Além disso, comparados com materiais tradicionais como o aço inoxidável e liga Cr-Co-Ni, o fio de NiTi apresenta baixa tensão mecânica e praticamente constante em função da

deformação imposta como mostra a figura 2.16 [Miura, 1988a]. As vantagens são evidentes: menor tensão mecânica aplicada significa maior conforto para o paciente, atuação com tensão constante por um período superior significando menos ida ao ortodontista para a manutenção e, o mais importante, diminui o tempo total de tratamento.

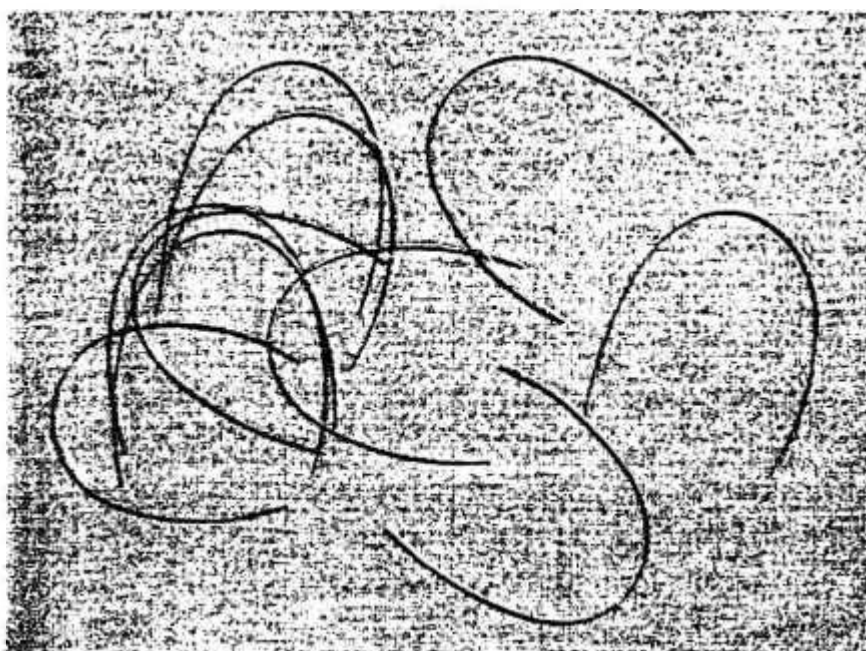


Figura 2.14 Fio ortodôntico de NiTi em forma de arco para correção da arcada dentária [catálogo, AMT]



Figura 2.15 Fio ortodôntico após aplicação na arcada dentária [Catálogo, Furukawa]

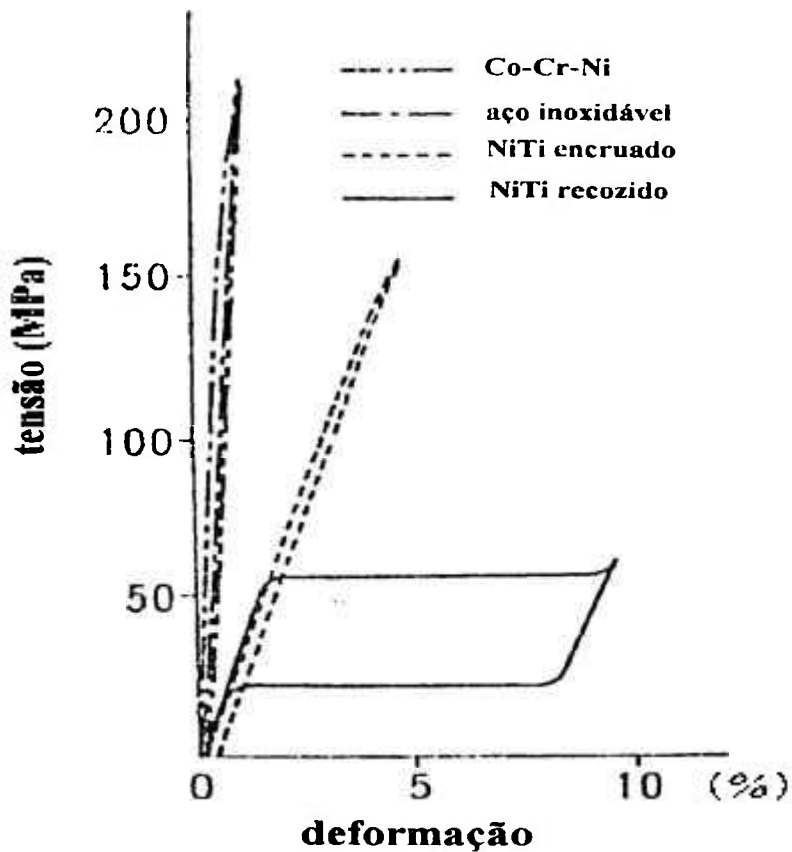


Figura 2.16 Curvas de tensão em função da deformação para liga Cr-Co-Ni, aço inoxidável e Ni-Ti nos estados encruado e recozido<sup>15</sup> [Miura, 1988a].

Outras aplicações que envolvem pseudoelasticidade são: marcador de tumor em seios para posterior cirurgia, guia fio para catéteres, implantes para correção da escoliose, âncoras para suturas, etc. [Humbrecht, 1992; Stoeckel, 1989 e Stoeckel, 1991].

Finalmente, como foi dito anteriormente, hastes para óculos podem também ser confeccionados utilizando se o material com EMF na região de temperatura onde este é pseudoelástico. Neste caso, a deformação é recuperável e não há necessidade de aquecimento.

## **Capítulo 3**

### **Ligas ferrosas com EMF**

#### **3.1 Introdução geral**

No capítulo 2 foram mencionadas algumas ligas que apresentam o EMF.

As primeiras ligas com o fenômeno do EMF como Au-Cd [Chang, 1951] e In-Tl [Burkart, 1953] foram descobertas na década de 50, mas o avanço maior se deu na década de 60 com a descoberta da liga de Ni-Ti [Buehler, 1963] e ligas à base de Cu como por exemplo a liga Cu-Al-Ni [Arbuzova, 1964]. Nos meados da década de 70, descobriu-se também que ligas ferrosas apresentavam o EMF.

No Brasil, os primeiros trabalhos sobre ligas com EMF foram realizados por Koshimizu e Benoit [Koshimizu, 1982], Koshimizu [Koshimizu, 1982], Koshimizu e Yamamoto [Koshimizu, 1992 e 1993] e por Andrade e colaboradores [Andrade, 1988] que trabalharam com Cu-Zn-Al e Ni-Ti. Uma referência bastante completa sobre a liga Cu-Zn-Al pode ser encontrada no relatório feito por Delaey e colaboradores [Delaey, 1978].

Miyazaki e Otsuka [Miyazaki, 1989] fizeram uma revisão bastante completa das principais ligas com efeito de memória de forma conforme mostrado na tabela 3.1. A maioria apresenta fase austenítica ordenada com super-rede de estrutura CCC, classificadas como ligas de fase  $\beta$ . Estas (ligas de fase  $\beta$ ) podem por sua vez ser divididas em dois grupos de acordo com o tipo de super-rede ou composição. Uma é a fase  $\beta_2$  que apresenta super-rede B2, do tipo CsCl, cuja razão de composição atômica é da ordem de 50:50 %. A outra é a fase  $\beta_1$  com super-rede  $DO_3$ , do tipo  $Fe_3Al$ , com razão de composição atômica em torno de 75:25 %. Nestas ligas, o EMF está associado à transformação martensítica do tipo termoelástico, cuja característica principal é apresentar pequena histerese térmica de transformação, conforme vistos no capítulo 2 e também, na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Ligas não ferrosas que apresentam o EMF [Miyazaki, 1989]

LIGA	COMPOSIÇÃO (% at.)	ESTRUTURA FASE AUSTEN.	HISTERESE $A_r-M_f$ ( $^{\circ}C$ )	ORDEM
Ag-Cd	44 a 49Cd	B2	~15	ordenado
Cu-Zn	38,5-41,5Zn	B2	~10	ordenado
Cu-Zn-X (X=Si, Sn, Al, Ga)	poucos %	B2 ( $DO_3$ )	~10	ordenado
Cu-Al-Ni	28-29Al; 3-4,5Ni	$DO_3$	~35	ordenado
Cu-Sn	~15Sn	$DO_3$	-	ordenado
Ni-Al	36-38Al	B2	~10	ordenado
Ni-Ti	49-51Ni	B2	20-100	ordenado
In-Tl	18-23Tl	CFC	~4	desordenado
In-Cd	4-5Cd	CFC	~3	desordenado
Mn-Cu	5-35Cu	CFC	-	desordenado

Entre as ligas não ferrosas que apresentam o fenômeno do EMF, a mais famosa é a liga Ni-Ti com composição atômica em torno do estequiométrico: 50:50%. Desenvolvida inicialmente pela NASA [Jackson, 1972] para acoplamentos de tubos hidráulicos, possui um dos melhores desempenhos tanto em termos de recuperação de forma (da ordem de 7 a 8 %) como em termos de resistência à corrosão e resistência à fadiga. Apresenta ainda a propriedade de ser biocompatível, podendo, portanto, ser usada em aplicações médicas como visto no capítulo anterior. A temperatura na qual ocorre a recuperação de forma pode ser variada desde -50 °C até +110 °C, dependendo da composição química da liga. A largura da histerese pode também ser variada com a adição de terceiros elementos como o Nb e o Fe. No entanto, é uma liga bastante difícil de ser elaborada devido a facilidade de contaminação por carbono e oxigênio. Apresenta também dificuldades na conformação mecânica necessitando de procedimentos especiais. Devido a essas dificuldades, seu custo é alto (US\$800,00/kg) [NKK, cat. 400-055].

Já as ligas policristalinas à base de cobre, apesar da facilidade na elaboração, são geralmente frágeis e, portanto, difíceis de serem processadas mecanicamente. Apresentam também uma recuperação de forma menor (~ 4 %) e as resistências, tanto à corrosão como à fadiga, não são boas. Por serem ligas à base de cobre, apresentam boa condutividade tanto térmica quanto elétrica.

### **3.2 Ligas ferrosas com EMF**

A partir da década de 70, os estudos mostraram que ligas à base de Fe como Fe-Pt [Waymann, 1971 e Dunne, 1973], Fe-Ni e Fe-Mn [Enami, 1975], Fe-Pd [Sohmura, 1980 e Oshima, 1981], Fe-Ni-Co-Ti [Koval, 1981 e Maki, 1984], Fe-Mn-Si [Sato, 1982], Fe-Ni-C [Kajiwara, 1985], etc., apresentavam o fenômeno do EMF. A tabela 3.2 [Maki, 1989] apresenta as principais ligas ferrosas, caracterizando-as quanto à composição química, ao tipo de transformação martensítica e às temperaturas de transformação.

Nas ligas ferrosas, a austenita  $\gamma$  (CFC) transforma-se em três tipos de martensita quanto à estrutura, dependendo da composição e dos elementos de liga: martensita  $\alpha'$  (CCC ou TCC) como é o caso das ligas Fe-Ni-C, Fe-Pt e Fe-Ni-Co-Ti; martensita TFC, Fe-Pd e martensita  $\epsilon$  (HC) representada pelas ligas à base de Fe-Mn como a Fe-Mn-Si e as ligas inoxidáveis, tema deste trabalho. Com exceção da liga Fe-Pt, todas as ligas ferrosas têm estrutura desordenada na fase austenítica.

Tabela 3.2 Ligas ferrosas que apresentam o fenômeno do EMF [Maki, 1986 e 1989]

LIGA	composição (*)	martensita (**)	$M_f(^{\circ}\text{C})$	$A_f(^{\circ}\text{C})$	$A_f(^{\circ}\text{C})$
Fe-Pt	25at%Pt	TE	-142	---	-125
Fe-Pd	30at%Pd	TE	-94	---	-90
Fe-Ni-Co-Ti	23Ni-10Co-10Ti	---	-100	-30	~170
	33Ni-10Co-4Ti	TE	-127	-151	-54
	31Ni-10Co-3Ti	NTE	-80	-70	235
Fe-Ni-C	31Ni-0,4C	NTE	<196	---	~127
Fe-Mn-Si	30Mn-1Si	NTE	~27	~137	---
	28-33Mn/4-6Si	NTE	~47	~117	~177

(\*) porcentagem em peso exceto Fe-Pt e Fe-Pd; (\*\*) TE = termoelástica e NTE = não termoelástica.

Uma característica importante das ligas ferrosas é a dependência do EMF quanto à morfologia da martensita  $\alpha'$ . A martensita  $\alpha'$  pode apresentar quatro tipos de morfologias, quais sejam: em forma de ripa (lath), borboleta (butterfly), lenticular e placa fina. Nas ligas Fe-Ni-C [Wayman, 1983 e Maki, 1986] podem ser encontradas todas as morfologias na seqüência acima, em temperaturas de resfriamento decrescentes. As martensitas em forma de ripa e a lenticular são bastante comuns em aços. Como visto no capítulo 1, a martensita em forma de ripa apresenta uma alta densidade de discordâncias enquanto a lenticular e a borboleta (butterfly) apresentam-se parcialmente macladas. A martensita em forma de placa ou placa fina, também enunciada no capítulo 1, é completamente maclada (cisalhamento de rede invariante). Das quatro morfologias, somente a martensita em forma de placa fina apresenta o

EMF [Maki, 1990]. Todas as ligas apresentadas na tabela 3.2, incluindo aquelas de estrutura hexagonal compacta, apresentam essa característica de martensita de placa fina, independentemente de serem termoelásticas ou não.

Alguns aspectos caracterizam a martensita em forma de placa. Apresenta uma interface austenita/martensita plana, uma ausência do plano médio (midrib = plano de hábito onde se iniciou a propagação da martensita) e, as maclas de transformação se estendem de uma interface a outra. Outra característica é que a austenita na vizinhança da placa de martensita raramente apresenta discordâncias. Isto significa que não ocorre acomodação por escorregamento de discordâncias perfeitas e a deformação durante a transformação martensítica é absorvida elasticamente pela austenita. Maki e Tamura [Maki, 1986] trabalhando com a liga Fe-31Ni-10Co-3Ti envelhecida a 600 °C por uma hora, mostraram que a espessura da placa de martensita aumentava ou diminuía, respectivamente, à medida que a amostra era resfriada ou aquecida. Isto indica que a interface entre a martensita  $\alpha'$  e a austenita  $\gamma$  é bastante móvel independentemente da histerese térmica. Deve se observar que em outros tipos de morfologia, o tamanho final do cristal de martensita é alcançado instantaneamente e resfriamento adicional não provoca o seu crescimento (martensita atérmica). Na lenticular, a reversão ocorre com nucleação da austenita dentro da própria martensita. A existência de maclas de transformação juntamente com a interface planar são consideradas como fatores principais para a reversibilidade da interface austenita/martensita e portanto corroborando para o EMF.

A origem do EMF associada com a transformação martensítica não termoelástica é a transformação inversa da martensita induzida mecanicamente. Neste caso, existem duas condições necessárias a fim de se obter um EMF completo:

- que a deformação ocorra somente pela transformação martensítica induzida por tensão mecânica sem a ocorrência simultânea de escorregamento de discordâncias perfeitas sendo, portanto, desejável que a tensão do limite de escoamento da matriz austenítica seja alta;

- que a deformação de forma da martensita induzida por tensão mecânica seja completamente reversível necessitando para tanto que a interface entre a martensita e a

austenita permaneça móvel e a transformação, tanto em um sentido como em outro, ocorra pelo movimento dessa interface. Segundo Maki [Maki, 1989] essas condições são preenchidas pelas martensita em forma de placa.

Outros fatores considerados favoráveis à formação das placas (finas) de martensita e portanto ao EMF seriam:

- variação de volume e componente de cisalhamento na transformação pequenas;

- tetragonalidade  $c/a$  da martensita alta (a componente de cisalhamento por maclação e a energia do contorno de macla diminuem com o aumento da tetragonalidade, fatores estes que facilitam a maclação) e,

- baixa temperatura  $M_f$ . A maclação torna-se preferencial, comparada à deformação por escorregamento de discordâncias com o abaixamento da temperatura.

As condições acima, mais a condição de tensão de escoamento alta, na realidade, fazem com que a deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas seja dificultada. Deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas significa deformação plástica permanente que degrada o EMF.

A seguir será feita uma apresentação um pouco mais detalhada das ligas Fe-Ni-Co-Ti e principalmente da liga Fe-Mn-Si, que é a base do desenvolvimento das ligas inoxidáveis com EMF, objeto deste trabalho.

### 3.2.1 Ligas Fe-Ni-Co-Ti

A liga Fe-Ni-Co-Ti pode ou não apresentar transformação martensítica termoelástica dependendo da composição química e do tratamento térmico (envelhecimento na fase austenítica ou “ausaging”).

Koval e colaboradores [Koval, 1981] trabalhando com ligas Fe-25Ni-5Co-7Ti e Fe-23Ni-10Co-10Ti (% em peso) demonstraram que o envelhecimento entre 450 e 700 °C, após tratamento de solubilização a 1100 °C, diminuía a histerese de transformação e melhorava a recuperação de forma.

Maki e Tamura [Maki, 1986] e Maki [Maki, 1989] trabalhando com uma liga de Fe-31Ni-10Co-3Ti (% em peso), solubilizada e envelhecida a 600 °C por uma hora, mostraram que a precipitação da fase  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ) ocorria homogênea e coerentemente na matriz e a martensita era do tipo placa fina. Embora a histerese térmica fosse relativamente grande (~150 °C), o movimento da interface austenita/martensita era reversível, semelhante à transformação martensítica termoelástica. Foi verificado também que quando a liga era deformada em torno da temperatura  $M_I$ , a martensita em forma de placa poderia ser induzida mecanicamente e, posterior aquecimento acima da temperatura  $A_F$  provocava a recuperação total da forma. No caso de deformação a temperatura abaixo da  $M_I$ , além da indução de novas placas de martensita, foram observados também o crescimento das placas de martensita já existentes (martensitas térmicas) e também a movimentação das interfaces martensita/martensita (coalescência das placas de martensita na direção de maior deformação).

Jost [Jost, 1990 e 1991], trabalhando com duas ligas, Fe-25Ni-20Co-4Ti e Fe-32Ni-12Co-4Ti (% em peso), homogeneizadas a 1250 °C por 25 h, laminadas a quente a 1150 °C com redução na espessura de 0 %, 30 % e 70 %, resfriadas em água e posteriormente envelhecidas a 600 °C por tempos variados, mostrou que a histerese térmica podia ser diminuída drasticamente com o envelhecimento. De 500 °C no estado não envelhecido, passava para 180 °C após o envelhecimento por 10 minutos havendo um decréscimo muito grande tanto na temperatura  $A_I$  como na  $A_F$ , principalmente na fase inicial. Neste mesmo intervalo de tempo inicial, a temperatura  $M_I$  praticamente mantinha-se constante. Com tempo de envelhecimento maior, as três temperaturas de transformação acima aumentaram devido à precipitação da fase intermetálica  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ).

As vantagens das ligas à base de Fe-Ni-Co-Ti são as possibilidades de alterações das temperaturas de transformação e, em particular, da temperatura  $M_I$  e da histerese térmica, através do ajuste da composição química e do tratamento termomecânico (envelhecimento ou deformação mecânica seguida de envelhecimento). A influência de cada elemento seria

[Hornbogen, 1991]: alto teor de Ni faz decrescer a temperatura  $M_f$  (Ni é elemento estabilizador da austenita); adição de Ti faz precipitar uma fase ordenada  $\gamma'$ ,  $Ni_3Ti$  ou  $(Ni, Fe, Co)_3Ti$  no envelhecimento, resultando no aumento da tensão do limite de escoamento que favorece a transformação inversa. A adição de Co faz aumentar a temperatura Curie,  $T_C$ , resultando em uma pequena variação de volume e também na diminuição no módulo elástico na transformação martensítica [Magee, 1972]. Além disso, a adição de Co diminui a solubilidade do Ti na austenita, favorecendo a formação do precipitado  $Ni_3Ti$ . Como consequência dessa precipitação, a temperatura  $M_f$  aumenta devido à diminuição do Ni na matriz. Estes fatores favorecem a reversibilidade da transformação martensítica.

Maki [Maki, 1988] cita alguns outros fatores: a adição de Co favorece a formação da martensita de placa fina, produz um decréscimo na variação volumétrica na transformação (possivelmente devido ao efeito Invar), aumenta a tetragonalidade e aumenta a dureza na matriz austenítica. Um outro fator (o mais importante) se refere ao precipitado  $\gamma'$ . Além de precipitar coerentemente na matriz austenítica, na transformação para a estrutura TCC martensítica, o precipitado deve permanecer coerente para proporcionar a tetragonalidade e, participar da reversão da martensita, dando o caráter termoelástico. Acima de um tamanho crítico, os precipitados perdem a coerência e a fase martensítica perde a tetragonalidade e as maclas de transformação são suprimidas. Nestas ligas a base de Fe-Ni-Co-Ti, o controle do tempo e temperatura de envelhecimento é muito importante.

Todos os fatores acima, favorecem a formação de martensita de placa fina e portanto melhora o EMF. Para que o EMF seja completo, é necessário que a deformação plástica na amostra seja introduzida somente pela martensita induzida por tensão mecânica sem concomitante escorregamento de discordâncias perfeitas na austenita.

### 3.2.2 Ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si(-Cr-Ni-Co)

Antes de se iniciar a abordagem a respeito das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si(-Cr-Ni-Co) com EMF, é interessante que se faça uma rápida revisão sobre a cristalografia das estruturas cristalinas envolvidas: CFC (cubo de face centrada) e HC (hexagonal compacto). Nas ligas em

questão, a estrutura da fase austenítica é a CFC e a da fase martensítica é HC. Nos aços, o mais comum é a transformação da austenita CFC para martensita TCC ou CCC. Como visto anteriormente, as estruturas CFC, HC e TCC ou CCC são denominadas respectivamente de fases  $\gamma$ ,  $\epsilon$  e  $\alpha'$ .

### 3.2.2.1 Cristalografia da transformação martensítica $\gamma$ (CFC) $\rightarrow$ $\epsilon$ (HC)

Na estrutura CFC, os átomos estão situados nos vértices e nos centros das faces da célula unitária como mostrado na figura 3.1a. Portanto, apresenta 4 átomos por célula unitária. Possui número de coordenação igual a 12, isto é, cada átomo possui 12 vizinhos mais próximos cuja distância é  $a/\sqrt{2}$  onde  $a$  é o lado da célula unitária. Possui duas posições intersticiais, uma maior octaédrica, figura 3.1c e outra menor tetraédrica, figura 3.1d. Se os átomos da estrutura CFC forem considerados esferas rígidas de raio  $R$  em contato uns com os outros, o tamanho máximo do átomo intersticial octaédrico seria  $0,41R$  e do tetraédrico  $0,225R$ . Os planos mais compactos da estrutura CFC são os planos  $\{111\}$  dentro dos quais os átomos estão situados nos vértices do triângulo equilátero como mostrado na figura 3.1b. Cada um desses planos possui três direções compactas  $\langle 110 \rangle$  ao longo das quais, os átomos estão em contato.

A estrutura hexagonal compacta tem seus átomos arranjados em camadas hexagonais. Cada átomo possui 6 vizinhos equidistantes na mesma camada e mais 6, sendo 3 na camada superior e 3 na camada inferior, como mostrado na figura 3.2a. A distância entre os átomos da camada hexagonal é  $a$  e a altura da célula é  $c$ . Os 6 vizinhos mais próximos das camadas adjacentes estão separados por uma distância  $a'$  dado por  $(1/3)a^2 + (1/4)c^2$ . Se a estrutura for ideal,  $a'$  será igual  $a$  e a relação  $c/a$  será  $\sqrt{\frac{8}{3}}$  ou 1,633 e o número de coordenação 12 como no caso da estrutura CFC. A estrutura HC possui também interstícios octaédrico e tetraédrico como mostrado nas figuras 3.2c e 3.2d com respectivos raios,  $0,41R$  e  $0,225R$ .

A estrutura HC possui dois átomos por célula unitária sendo um na posição  $0\ 0\ 0$  e outro na posição  $1/3\ 2/3\ 1/2$ .

A relação  $c/a$  de metais HC pode variar de 1,58 (Be) a 1,89 (Cd).

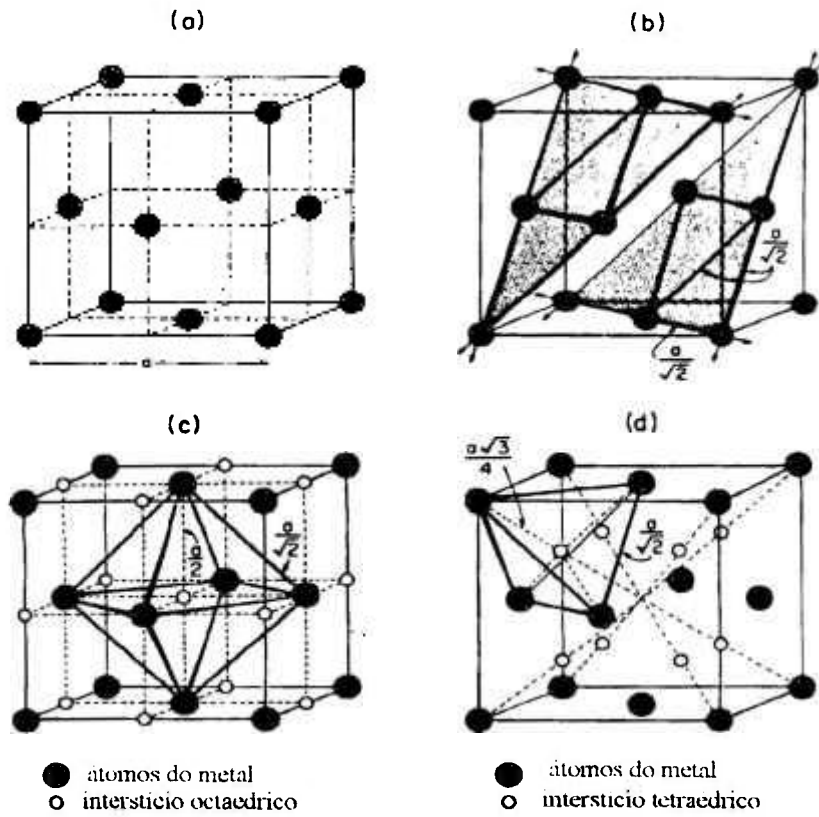


Figura 3.1 Estrutura CFC: a) célula unitária; b) planos compactos {111} ; c) Interstício octaédrico e d) interstício tetraédrico [King, 1983].

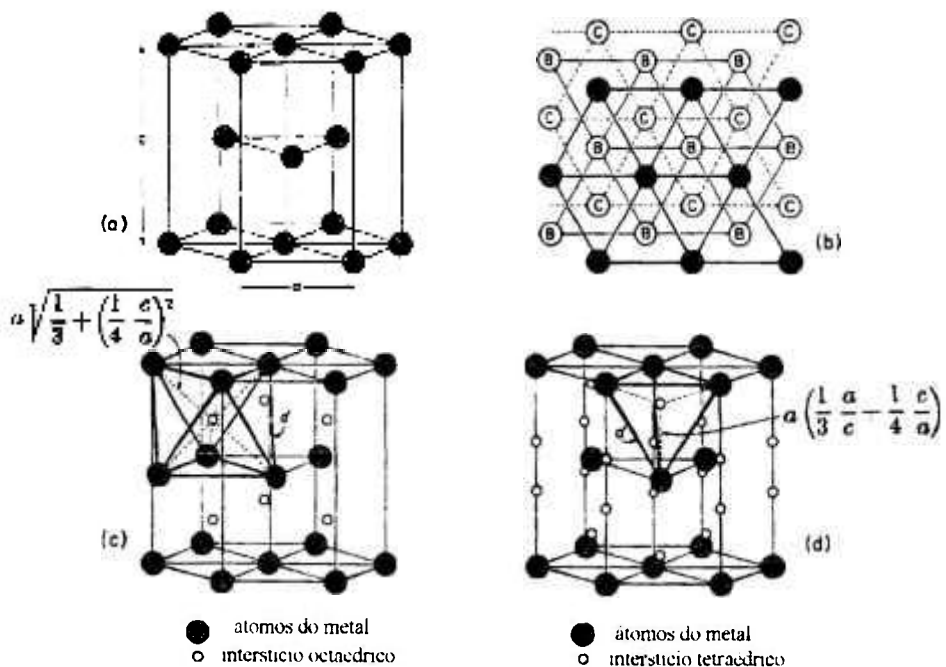


Figura 3.2 Estrutura HC: a) célula unitária; b) empilhamento dos planos compactos (0001) e (111); c) interstício octaédrico e d) interstício tetraédrico [King, 1983].

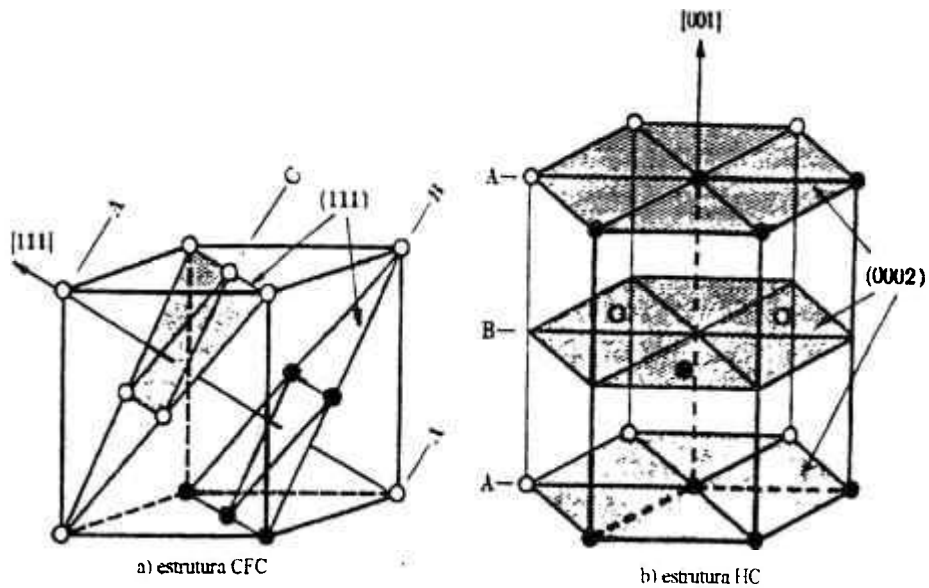


Figura 3.3 Representação esquemática tridimensional da estruturas CFC (a) e HC (b) [Cullity, 1978].

Como mostrado na figura 3.2b, existem outras semelhanças entre as duas estruturas. Os planos  $\{111\}$  da estrutura CFC têm o mesmo empacotamento que o plano basal  $\{0001\}$  da estrutura HC. Na realidade, a diferença entre as duas estruturas está no empilhamento tridimensional das camadas atômicas. Na estrutura CFC, a seqüência de empilhamento dos planos segue a ordem ABCABCABC... enquanto que na HC a seqüência seria ABABAB... Isto é, enquanto no metal HC os átomos da terceira camada estão posicionados sobre os átomos da primeira camada, no metal CFC os átomos da terceira camada estão situados sobre os buracos da segunda. A figura 3.3a, uma representação tridimensional do plano (111) da estrutura CFC e a figura 3.3b, o plano basal da estrutura HC, mostram as respectivas correspondências.

Considerando que a transformação martensítica tenha ocorrido, existe uma relação de orientação entre a fase matriz CFC e a fase produto HC (supondo que a transformação não seja completa, isto é, haja austenita retida):

$$(111)_{\text{CFC}} \parallel (0001)_{\text{HC}} \quad \text{e} \quad [11\bar{2}]_{\text{CFC}} \parallel [\bar{1}100]_{\text{HC}} \quad \text{ou} \quad [1\bar{1}0]_{\text{CFC}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{HC}}$$

As relações acima são denominadas de “*relação de Shoji-Nishiyama*” [Nishiyama, 1978]. Portanto, o plano de hábito na transformação martensítica é o plano (111) da estrutura CFC.

A questão agora é saber como poderia ocorrer essa mudança de estrutura CFC para HC ou vice-versa. Isto é, mudar a sequência ABCABCABC... para ABABABAB... se não na totalidade, pelo menos localmente.

A figura 3.4a mostra a projeção dos planos compactos {111} da estrutura CFC com as respectivas camadas de átomos A, B e C. Considere uma discordância móvel entre os planos B e C com vetor de Burger  $\mathbf{b}$  se estendendo de C' a C. Este vetor de Burger seria da forma  $\frac{a}{2}\langle 10\bar{1} \rangle$ . A passagem dessa discordância, faz com que todos os átomos acima desse plano sejam deslocados de  $\mathbf{b}$  em relação ao plano inferior de modo que o átomo na posição C' passará para a posição C. Em vez da passagem direta de C' para C, uma outra alternativa seria ir de C' para A e de A para C. Se essa alternativa ocorrer, a discordância perfeita poderia se degenerar em duas discordâncias parciais, figura 3.4b. Ou seja,

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[11\bar{2}] + \frac{a}{6}[2\bar{1}1] + \text{falha}$$

As duas discordâncias parciais são denominadas de *discordâncias parciais de Shockley* e formam uma discordância estendida.

Suponha agora uma discordância parcial de Shockley  $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$  escorregando ao longo do plano entre B e C. Este movimento faz com que todo o cristal acima do plano de escorregamento seja deslocado de  $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$ . Isto é, os átomos na posição C se deslocam para a posição A, os da posição A para B e B para C como mostrado na figura 3.5.

Do exposto observa-se que a passagem de uma discordância parcial de Shockley provoca uma falha de empilhamento intrínseca, ABCAB↓ABC, e localmente forma uma camada de estrutura HC. Essa falha de empilhamento possui uma energia de superfície

impedindo que as duas discordâncias parciais se separem demasiadamente como resultado das forças de repulsão elástica entre as mesmas [Haasen, 1974].

A existência ou não dessa discordância estendida, depende da energia da falha de empilhamento. A largura das falhas de empilhamento pode ser medida no microscópio eletrônico de transmissão e as mesmas se apresentam com padrão em forma de franjas entre as duas discordâncias parciais de Shockley.

Foi visto acima que a passagem de uma discordância parcial de Shockley provoca o aparecimento de uma camada de estrutura HC. Conforme Olson [Olson, 1976a], essa falha de empilhamento intrínseca poderia ser considerada um embrião para a nucleação da segunda fase  $\epsilon$ , e a passagem de uma discordância parcial de Shockley a cada dois planos compactos formaria um núcleo de estrutura HC.

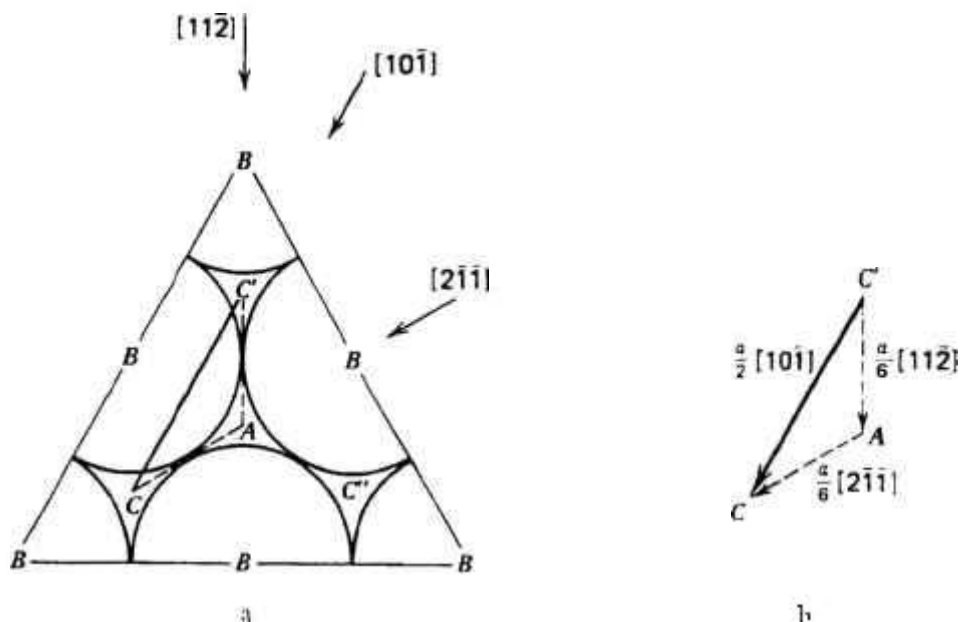


Figura 3.4 a) Plano (111) da estrutura CFC e b) dissociação de uma discordância perfeita em duas discordâncias de Shockley [Verhoeven, 1975].

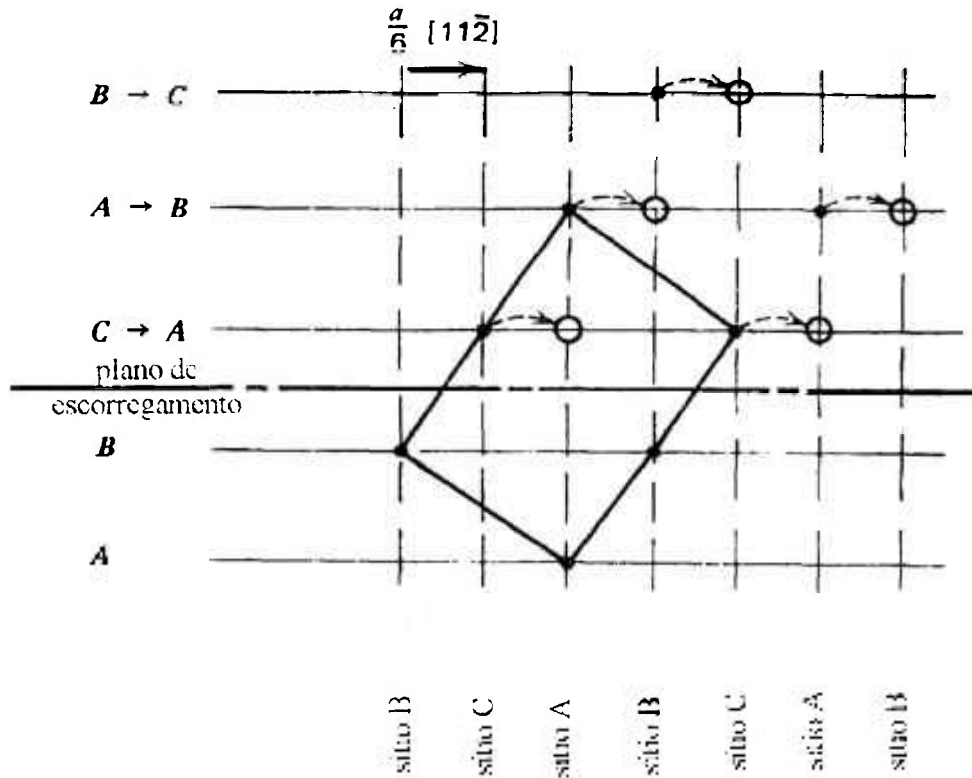


Figura 3.5 Deslocamento dos átomos devido à passagem de uma discordância parcial de Shockley,  $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$  [Verhoeven, 1975].

Uma outra teoria para a geração de uma estrutura HC a partir da CFC é o *mecanismo de polo* proposto inicialmente por Seeger [Seeger, 1953]. Neste mecanismo supõe-se que suposto que uma discordância perfeita  $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$  pertencente ao plano (111) da fase matriz CFC se dissocia em duas parciais  $\alpha: \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$  e  $\beta: \frac{a}{6}[\bar{2}1\bar{1}]$ . Essas parciais formariam um nó em  $O$ , como visto na figura 3.6, interceptando as discordâncias  $\gamma$  e  $\delta$  as quais possuem os seguintes vetores de Burger:

$$\gamma: \frac{a}{2}[211] = \frac{2a}{3}[111] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \quad \text{e} \quad \delta: \frac{a}{2}[121] = \frac{2a}{3}[111] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$$

Em tal situação, se a discordância parcial  $\alpha$  girar no sentido horário em torno da discordância  $\gamma$ , a primeira seria deslocada de  $\frac{2a}{3}[111]$  no sentido positivo, isto é, a parcial escalaria duas camadas atômicas. A repetição dessa operação faz com que a parte superior do

plano (111) seja transformado na estrutura HC. A discordância  $\gamma$  é denominada de *discordância de polo* e a discordância  $\alpha$  de *discordância de varredura*. Analogamente,  $\delta$  e  $\beta$  são respectivamente discordâncias de polo e varredura, e se  $\beta$  girar em torno de  $\delta$  no sentido anti-horário, a parte inferior ao plano também se torna HC. De acordo com Nishiyama [Nishiyama, 1978], a teoria é plausível para a formação da estrutura HC ressaltando, no entanto, que a mesma não explica qual é o mecanismo para a formação das discordâncias  $\gamma$  e  $\delta$ .

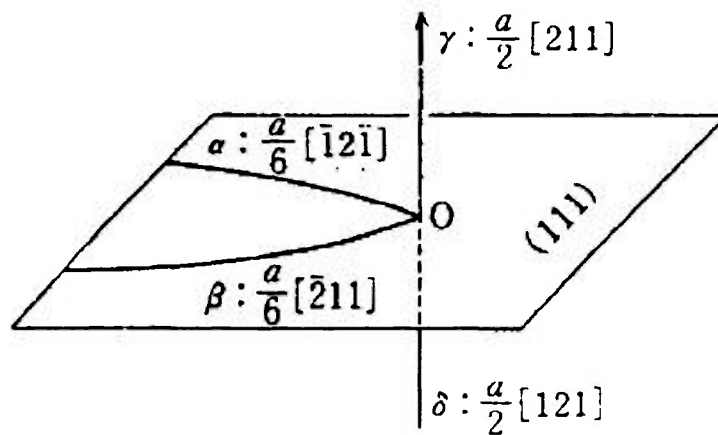


Figura 3.6 Mecanismo de polo segundo Seeger para transformação da estrutura CFC em HC. O desenho esquemático foi retirado da referência [Nishiyama, 1978]. O original se encontra na referência [Seeger, 1953].

### 3.2.2.2 Desenvolvimento das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si(-Cr-Ni-Co) com EMF

Será dado a seguir, um pequeno histórico das etapas de desenvolvimento até se chegar às ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si(-Cr-Ni-Co) que apresentam o fenômeno do EMF. Todas as ligas a serem discutidas, têm em comum o seu EMF associado à transformação martensítica  $\gamma$  (CFC)  $\rightarrow$   $\epsilon$  (HC), não termoelástica.

A evolução até se chegar às ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si(-Cr-Ni-Co) com EMF, conhecidas atualmente, começou na década de 70. Os primeiros estudos foram feitos por Enami e colaboradores [Enami, 1975] mostrando que a liga binária Fe-18,5Mn (% em peso), policristalina, apresentava o fenômeno do EMF através de ensaios de dobramento a temperatura ambiente em amostras laminadas e solubilizadas a 1050 °C por 1h. Apesar de não ter sido quantificada a recuperação de forma, os resultados foram bastante inferiores aos

conhecidos atualmente nas ligas não ferrosas. À pequena reversibilidade de forma, foi atribuída a ocorrência de deformação por escorregamento de discordâncias da matriz austenítica, provocando, portanto, a deformação permanente. Na faixa de 18,5 % de Mn, ocorre a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$ . Por ser a liga binária Fe-Mn a base para o desenvolvimento das ligas Fe-Mn-Si e posteriormente das inoxidáveis Fe-Mn-Si(-Cr-Ni-Co), é interessante que se faça uma pequena análise do seu diagrama de fase.

Conforme Nishiyama [Nishiyama, 1978], dependendo do teor de Mn (os dados são em porcentagem atômica), a liga pode apresentar a fase  $\alpha'$ , ou uma mistura de fases  $\alpha' + \epsilon$  ou simplesmente a fase  $\epsilon$  quando da transformação martensítica como mostrado na figura 3.7 (o trabalho original é de autoria de Schumann conforme referência acima). Abaixo de 10 % a transformação é  $\gamma \rightarrow \alpha'$ . Entre 10 e 14,5 %, existe a possibilidade de formação das duas fases na sequência  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ , e entre 14,5 e ~28 % somente a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$ . A temperatura  $M_f$  decresce drasticamente com o aumento do teor de Mn, na faixa de transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$ . A liga em questão com 18,5 % de Mn, e portanto na faixa de transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$ , apresenta a temperatura  $M_f$  entre 100 a 150 °C. Ainda de acordo com Nishiyama [Nishiyama, 1978], a precipitação de  $\alpha'$  ocorre sempre sobre as placas de martensita  $\epsilon$  demonstrando que a sequência de transformação é realmente  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ .

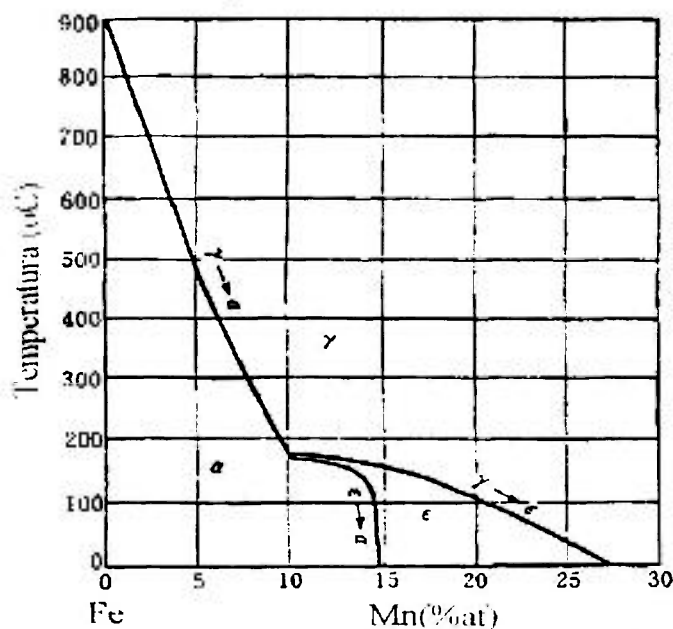


Figura 3.7 Diagrama de fase Fe-Mn baseado no trabalho original de (Schumann, H.; Arch. Eisenhütt, 38, 647, 1967 e 40, 1027, 1969) conforme citado por [Nishiyama, 1978].

Garststein e Rabinkin [Garststein, 1979], trabalhando com duas composições, Fe-30Mn e Fe-37Mn, mostraram que a deformação a frio ou a aplicação de uma grande pressão hidrostática (~90GPa), poderia induzir a transformação martensítica  $\gamma \rightarrow \epsilon$  em composições acima daquela estabelecida no diagrama de fase da figura 3.7. Mesmo o simples resfriamento, à temperatura ambiente, também provocava o aparecimento de traços da fase  $\epsilon$ . Observaram também que para as duas ligas em questão, a relação de orientação observada entre as duas fases, obedecia a relação de Shoji-Nishiyama, ou seja,  $(\bar{1}11)_\gamma \parallel (0001)_\epsilon$  e  $[10\bar{1}]_\gamma \parallel [11\bar{2}0]_\epsilon$ .

Corroborando os resultados de Gartstein e Rabinkin [Gartstein, 1979], através da teoria das soluções regulares, Breedis e Kaufman [Breedis, 1971] previram que a fase  $\epsilon$  poderia ser estendida até o limite de 50% de Mn à temperatura ambiente. Deve-se observar que as técnicas utilizadas para a detecção das fases foram diferentes. Enquanto Schumann usou técnicas indiretas de medidas magnéticas e dilatométrica, que possivelmente pode não detectar pequenas frações volumétricas, Gartstein e Rabinkin fizeram observações diretas via microscópio eletrônico de transmissão.

Ainda segundo Gartstein e Rabinkin [Gartstein, 1979], a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$  começa na temperatura  $M_f$  e termina próxima da temperatura de Néel,  $T_N$  [ $T_N$  é a temperatura de transição magnética na qual um material passa do estado paramagnético (momento magnético distribuído aleatoriamente) para o estado antiferromagnético (momento magnético antiparalelo) no resfriamento]. Em princípio, isto contrasta com a visão usual de transformação martensítica cuja a fração volumétrica da martensita aumenta com a diminuição da temperatura de resfriamento. A adição de Si ou Co pode aumentar a faixa de temperatura da transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$ . Na realidade, estes elementos abaixam a temperatura de transição  $T_N$  sem concomitante alteração na temperatura  $M_f$ . O antiferromagnetismo estabiliza a fase austenítica  $\gamma$ .

Um dos primeiros trabalhos com a liga Fe-Mn-Si foi feito por Sato e colaboradores [Sato, 1982] baseado nos trabalhos de Enami e colaboradores [Enami, 1975] e Gartstein e Rabinkin [Gartstein, 1979]. Tinha como objetivo melhorar o resultado obtido tanto por Enami [Enami, 1971] com a liga Fe-18,5Mn (% em peso) cuja recuperação de forma era da ordem de 10 % quanto aquele obtido pelo próprio grupo [Sato, 1977] que havia trabalhado com a liga monocristalina Fe-18Cr-14Ni (% atômica) com recuperação de forma da ordem de 40 %.

A diferença de desempenho entre as ligas Fe-18,5Mn e Fe-18Cr-14Ni foi atribuída à ativação de vários planos de cisalhamento na primeira enquanto que no monocristal, com uma escolha adequada do eixo de tração, estaria sendo ativada somente o sistema de cisalhamento primário na deformação. Observaram no entanto que a liga Fe-18Cr-14Ni, após certa deformação, apresentava um grande encruamento e que a sua estrutura era alterada com o aparecimento de uma segunda fase martensítica  $\epsilon \rightarrow \alpha'$ . No estudo posterior de Sato e colaboradores [Sato, 1982] foi utilizado monocristal de Fe-30Mn-1Si (% atômica) tendo verificado que a adição de 1 % de Si à liga Fe-30Mn proporcionava somente a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$ , suprimindo o aparecimento da fase  $\alpha'$ . Os autores verificaram também que a aplicação da tensão de tração ao longo da direção  $\langle 414 \rangle$  induzia somente uma variante da martensita  $\epsilon$ . O fator de Schmid é 0,500 (máximo) na direção  $\langle 414 \rangle$  para o sistema de cisalhamento primário  $\langle 112 \rangle \{111\}$ . Verificaram que na liga Fe-30Mn-1Si, a dependência da tensão de cisalhamento crítico em função da temperatura era positiva no intervalo de temperatura de ambiente até  $\sim 80^\circ\text{C}$  ( $=M_D$ ) (temperatura máxima acima de  $M_I$  na qual a martensita  $\epsilon$  pode ser induzida mecanicamente) e, acima dessa temperatura, a dependência era negativa. Isto significa que até  $80^\circ\text{C}$  operam as discordâncias parciais de Shockley, induzindo placas de martensita  $\epsilon$ , e acima, o comportamento é o usual com deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas. Já na liga Fe-30Mn, nesta mesma faixa, a dependência da tensão crítica de cisalhamento com a temperatura é negativa. A explicação para isto seria que, na faixa de temperatura de deformação, o material se encontra no estado de ordenamento antiferromagnético, isto é, abaixo da temperatura de Néel,  $T_N$ . O ordenamento antiferromagnético, como visto anteriormente, estabiliza a fase austenítica  $\gamma$ . Baseados na análise por MET, os autores verificaram que para a liga Fe-30Mn, o número de partículas da fase  $\epsilon$ , que já existiam no estado solubilizado, não aumentava com a aplicação da tensão mecânica e que, a adição de apenas 1 % de Si modificava drasticamente o comportamento à tração induzindo a martensita  $\epsilon$ . Através do ensaio de tração, verificaram que o EMF era praticamente completo até uma deformação de 9 %. Acima desse valor, a recuperação era incompleta e permanecia em torno de 9% indicando que a deformação era causada por escorregamento de discordâncias perfeitas na matriz austenítica  $\gamma$  ou na martensítica  $\epsilon$ . A recuperação máxima nessa liga foi de 97 %. O EMF foi atribuído à multiplicação preferencial de um tipo de discordância parcial de Shockley durante a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$  e a conseqüente reversão destas durante o aquecimento.

O efeito da transição magnética na transformação martensítica  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  pode ser visualizado através da curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura conforme mostrada na figura 3.8b [Sato, 1986]. A figura se refere a uma liga Fe-27Mn-3,4Si (% em peso). Na mesma figura, 3.8a, é apresentada também a curva da tensão do limite de escoamento (na mesma escala de temperatura). Entre as temperaturas  $M_I$  e  $M_D$ , onde a dependência é positiva, ocorre a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$  pela ativação das discordâncias parciais de Shockley e, acima de  $M_D$ , onde a dependência é negativa, por escorregamento de discordâncias perfeitas. A susceptibilidade magnética apresenta histerese e as temperaturas de transformação podem ser identificadas como seguem:  $T_N^\gamma$  é a temperatura de Néel da fase  $\gamma$  e as demais temperaturas são como definidas anteriormente no capítulo 1. Aqui está se levando em conta que a fase  $\epsilon$  apresenta pequeno momento magnético em comparação com a fase  $\gamma$  e que a dependência da susceptibilidade magnética da fase  $\gamma$  em função da temperatura muda de positiva para negativa quando passa de antiferromagnético para paramagnético no aquecimento [Cullity, 1972]. Logo, a evolução da histerese da susceptibilidade no aquecimento e no resfriamento é devido às transformações magnética e martensítica do material. As respectivas temperaturas de transição  $T_N^\gamma$ ,  $M_I$ ,  $A_I$  e  $A_F$  para esta liga são: 30, 75, 120 e 140 °C. Portanto, na temperatura ambiente, o material consiste de fase  $\epsilon$  e fase  $\gamma$  residual sendo a segunda no estado antiferromagnético. Com o aquecimento, a fase  $\gamma$  que se encontrava no estado antiferromagnético de dependência positiva, ao atingir a temperatura de Néel,  $T_N^\gamma$ , passa a ter uma dependência negativa no estado paramagnético até a temperatura  $A_I$ . Entre  $A_I$  e  $A_F$ , a susceptibilidade aumenta devido a transformação inversa  $\epsilon \rightarrow \gamma$  e, acima de  $A_F$ , decresce novamente com o comportamento normal do estado paramagnético. No resfriamento, a susceptibilidade aumenta gradualmente até a temperatura  $M_I$  e a partir deste ponto, começa a decrescer devido a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$ . Comparando as figuras 3.8a e 3.8b pode-se observar a coincidência da temperatura  $M_I$  medida pelos dois métodos, indicando a importância de uma segunda técnica indireta para obtenção ou confirmação de dados. Deve-se observar também que a temperatura  $M_D$ , para esta liga, está acima da temperatura  $A_I$ . Neste mesmo trabalho, Sato e colaboradores [Sato, 1986] produziram uma série de ligas variando-se os teores de Mn (de 21 a 32 % em peso) e Si de (1 a 6,5 % em peso). Comprovaram que o aumento do teor de Mn fazia decrescer a temperatura  $M_I$  e que o aumento do teor de Si fazia decrescer a temperatura  $T_N$  sem interferir na temperatura  $M_I$ . Com 1 % de Si a temperatura  $T_N$  que era de 100 °C e com 6,5 % baixou para próximo da temperatura ambiente. notou-se também que o

aumento do teor de Si diminuía o super-resfriamento necessário para a transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$ . A consequência é uma melhora no EMF. Como visto nos capítulos 1 e 2, a reversibilidade da transformação é tanto maior quanto menor o super-resfriamento necessário. De fato, as ligas Fe-27Mn-3,4Si e Fe-30,5Mn-6,5Si apresentaram uma recuperação de memória de forma de 100 %. Além disso, essas duas ligas apresentaram a temperatura  $T_N^\gamma$  abaixo da  $M_I$ . A figura 3.9 resume estes fatos relacionando super-resfriamento ( $T_E - M_I$ ) e EMF em função da diferença ( $M_I - T_N^\gamma$ ). Enquanto a diferença  $M_I - T_N^\gamma < 0$  e o super-resfriamento é grande, o EMF é praticamente nulo. À medida que a diferença passa a ser positiva e o super-resfriamento diminui, o EMF ou a recuperação de forma tende para 100 %. Observaram também que o aumento no teor de Si provocava um pequeno aumento na relação c/a da fase  $\epsilon$ .

Neste ponto, é interessante que se faça um resumo do efeito da temperatura de Néel sobre a transformação martensítica. Na realidade, a transição do estado paramagnético para o estado antiferromagnético definido pela temperatura de Néel,  $T_N$ , faz decrescer a energia livre da fase  $\gamma$  austenítica e portanto:

- a) Se  $T_N > M_I$ , a transição magnética dificultaria a transformação martensítica estabilizando a fase austenítica;
- b) Se  $M_F < T_N < M_I$ , a transformação martensítica poderia ser bloqueada antes do seu término e,
- c) Se  $T_N < M_F$  não haveria interação entre transição magnética e transformação martensítica.

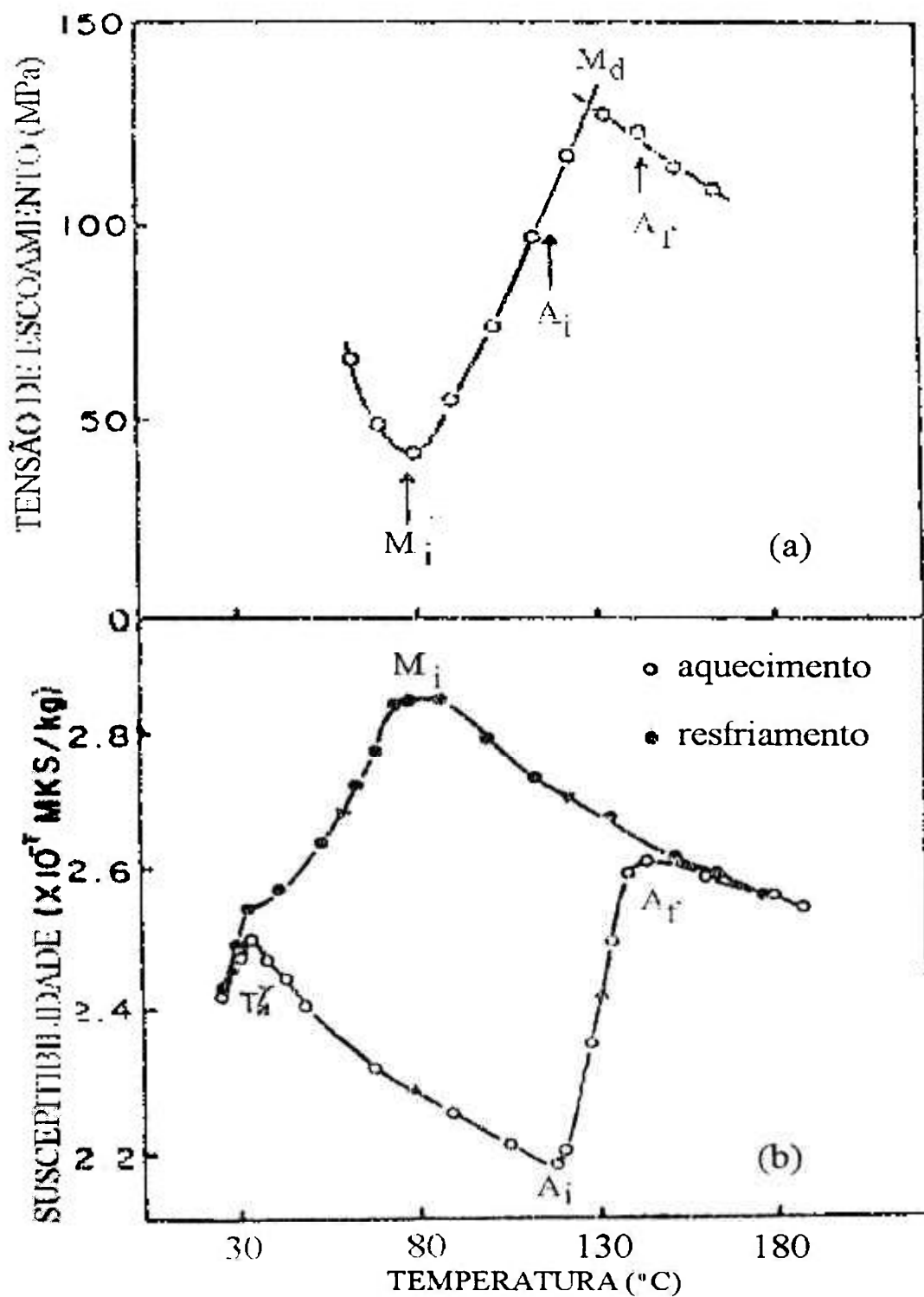


Figura 3.8 a) tensão no limite de escoamento em função da temperatura e b) susceptibilidade magnética em função da temperatura [Sato, 1986].

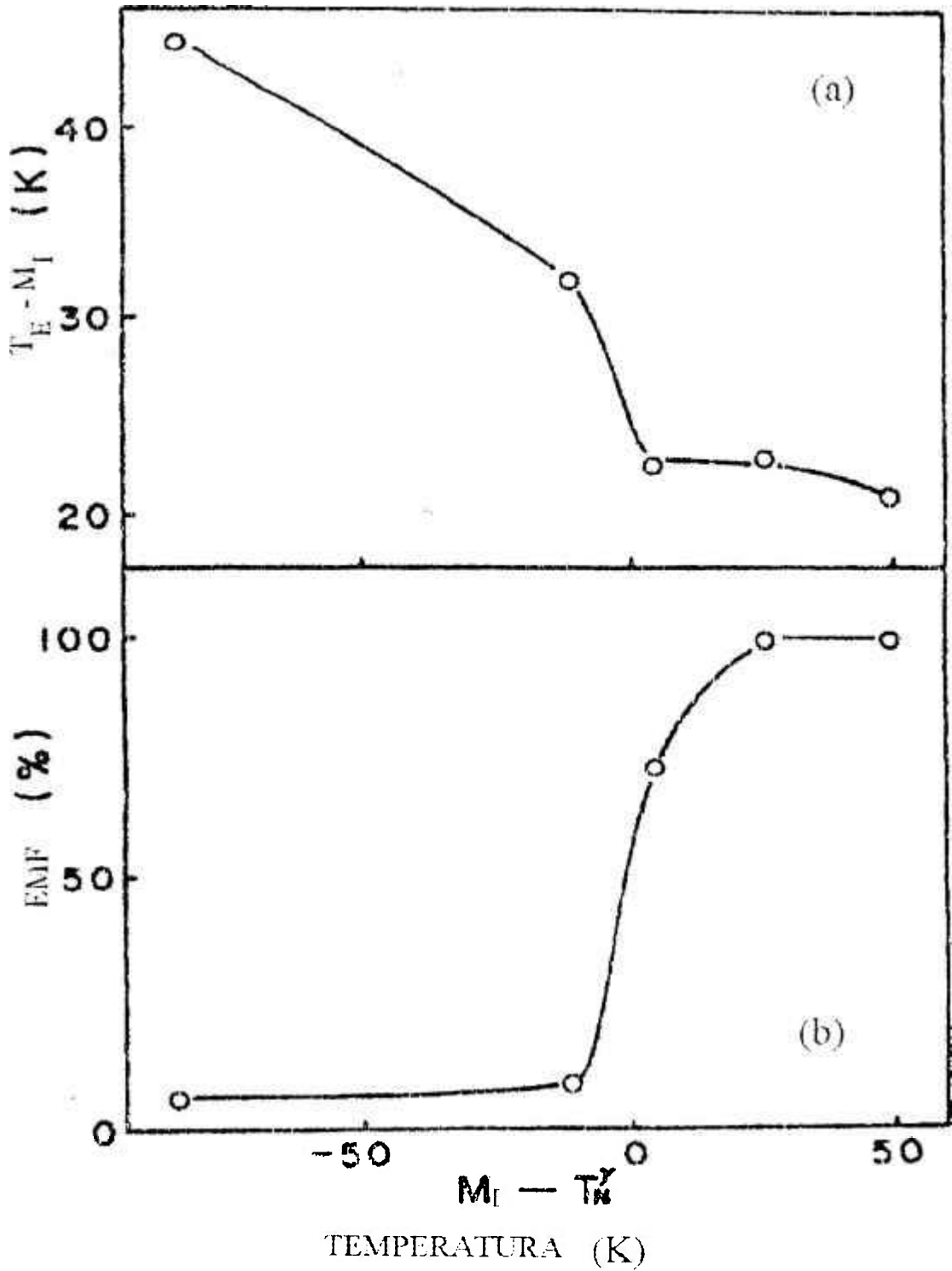


Figura 3.9 Super-resfriamento  $T_E - M_I$  e EMF em função da temperatura de Néel  $T_N^\gamma$ .

Murakami e colaboradores [Murakami, 1986] produziram uma série de ligas Fe-Mn-Si variando as concentrações de Si e Mn e através dos ensaios de dobramento verificaram que em termos de EMF, os melhores resultados foram com o Si na faixa de 4 a 6 % e o Mn entre 28 e 33 % em peso. A figura 3.10 resume estes dados.

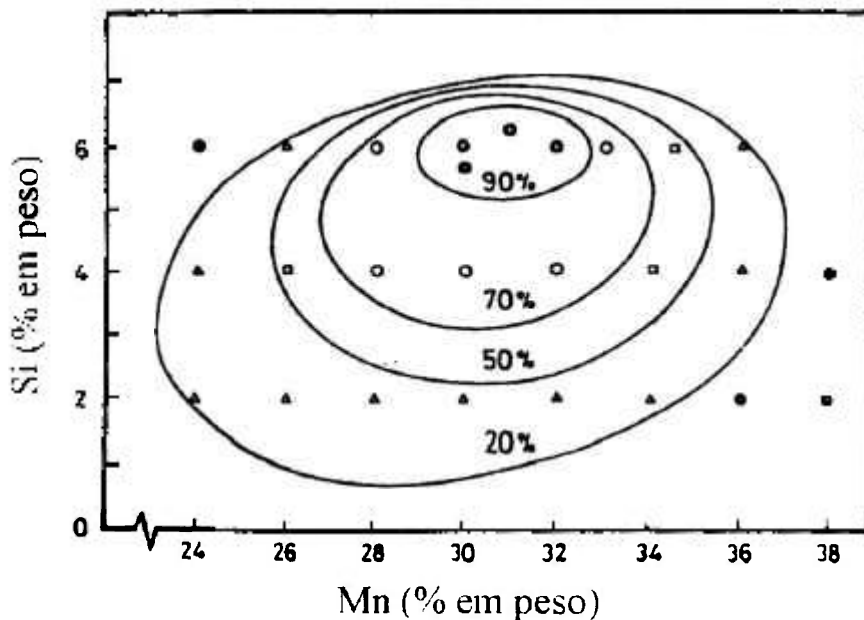


Figura 3.10 Efeito dos teores de Mn e Si no grau de recuperação de forma da liga Fe-Mn-Si [Murakami, 1986].

Do exposto até aqui, pode-se verificar que uma série de parâmetros como temperaturas de transformação  $T_N$ ,  $M_I$ ,  $A_I$ , composição, orientação cristalográfica (nos monocristais), etc., devem ser ajustados para que se tenha um bom EMF na liga Fe-Mn-Si. Essa liga, como mostrado anteriormente, apresenta transformação martensítica não termoelástica passando da fase  $\gamma$ (CFC) para a fase  $\epsilon$ (HC). Próximo da temperatura  $M_I$ , a martensita  $\epsilon$  pode também ser induzida por tensão mecânica. A reversão dessa martensita induzida por tensão no aquecimento é o que proporciona a recuperação de forma ou o EMF. Em primeiro lugar, a temperatura  $M_I$  deve estar em torno da temperatura de deformação. Se a temperatura  $M_I$  for muito acima da temperatura de deformação, pode haver a formação de martensita (térmica) em volume razoável que suprimiria parte da transformação induzida por tensão mecânica. Por outro lado, se a temperatura  $M_I$  for muito abaixo da temperatura de deformação, a transformação martensítica é dificultada, necessitando-se de uma grande tensão mecânica para formar a martensita (desde que a temperatura de deformação esteja abaixo de  $M_D$ ).

Resumindo, o controle da temperatura  $M_I$  pode ser feito variando-se o teor de Mn. Se a temperatura  $M_I$  estiver muito acima da temperatura de deformação, deve-se aumentar o teor de Mn. Para compensar o aumento na temperatura de Néel,  $T_N$ , devido ao aumento na concentração de Mn (que estabiliza a fase austenítica  $\gamma$ ), adiciona-se Si que age em sentido contrário sem interferir na temperatura  $M_I$ . A adição de Si tem outras duas vantagens: aumenta a resistência mecânica da fase matriz dificultando, portanto, a deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas e diminui a energia de falha de empilhamento favorecendo a formação de discordâncias parciais de Shockley. Todos os fatores acima corroboram no sentido de melhorar o EMF resultando em transformação induzida por tensão sem concomitante deformação permanente.

A liga Fe-Mn-Si é uma liga de baixo custo com recuperação de forma em torno de 2% e portanto apenas razoável. Tem como desvantagens a difícil trabalhabilidade e a baixa resistência à corrosão o que inviabilizaria para muitas aplicações práticas.

*O desenvolvimento de ligas inoxidáveis tem por objetivo sanar os problemas acima mantendo ou melhorando o EMF com custo razoável e permitir aplicações práticas.*

Trabalhos pioneiros nesta área foram feitas por dois grupos de pesquisadores japoneses: Otsuka e colaboradores [Otsuka, 1990a e 1990b] da Nippon Steel Corp. e Moriya e colaboradores [Moriya, 1991] e Inagaki [Inagaki, 1992] da NKK Corp.. Trabalhos paralelos usando a liga produzida pela NKK Corp. foram também realizados por Yang e colaboradores [Yang, 1992a, 1992b] e Yang e Wayman [Yang, 1992c] nos Estados Unidos pelo grupo do Prof. C. M. Wayman da Universidade de Illinois, Urbana. No Brasil, as pesquisas com ligas inoxidáveis com EMF começaram com o presente trabalho em julho de 94 e resultados preliminares foram apresentados em cinco congressos nacionais [Otubo, 1994a, 1994b, 1995a, 1996a e 1996b] e um em congresso internacional específico sobre transformação martensítica que posteriormente foi publicado no Journal de Physique IV [Otubo, 1995b].

A liga básica utilizada para adições de outros elementos como o Cr, Ni e o Co é a liga Fe-Mn-Si. A temperatura  $M_I$  pode ser controlada através da composição química.

O efeito de cada elemento pode assim ser descrito: o cromo é adicionado para proporcionar resistência a corrosão ou o caráter inoxidável à liga. No entanto, o cromo interfere nas temperaturas  $M_I$  e  $T_N$ . Otsuka e colaboradores [Otsuka, 1990] mostraram que para manter a  $M_I$  constante, ou próximo da temperatura ambiente, o teor de manganês deveria ser decrescido para compensar a adição de cromo. É que os dois elementos fazem baixar a temperatura  $M_I$  estabilizando a austenita. Como a temperatura de Néel,  $T_N$ , decresce com o aumento no teor de cromo, este não interfere em termos de estabilização da austenita. Foi verificado também que teor de cromo acima de 7 % fragilizava o material em consequência do aparecimento da fase  $\sigma$ , reduzindo sua tenacidade à fratura. Para tanto é adicionado o níquel que suprime a fase  $\sigma$ . O nitrogênio e o carbono fazem também a função de suprimir a fase  $\sigma$ . No entanto, estes elementos devem ser evitados pois podem formar carbonetos e nitretos que dificultam a trabalhabilidade. Além dos elementos acima Moriya e colaboradores [Moriya, 1991] adicionaram cobalto em algumas ligas. Segundo Miyazaki e Otsuka [Miyazaki, 1989], Davies e Magee [Davies, 1970] e Magee e Davies [Magee, 1972], o cobalto aumenta a temperatura Curie, resultando em pequena mudança de volume e baixo módulo de elasticidade após transformação martensítica, o que acentuaria o EMF. O cobalto também aumenta a temperatura  $M_I$ . Em termos práticos, a adição de cobalto melhora a forjabilidade da liga [Shiming, 1992].

Além dos fatores expostos acima, a adição dos elementos de liga tem outras implicações que são favoráveis ao EMF. O aumento da tensão de escoamento da fase matriz através de endurecimento por solução sólida seriam em ordem crescente: elementos dissolvidos substitucionalmente como o níquel e o manganês; elementos dissolvidos substitucionalmente e formadores de ferrita como o silício e o cromo e elementos dissolvidos intersticialmente como o carbono e o nitrogênio (o carbono e o nitrogênio devem ser mantidos em baixos teores pelo motivo citado acima). Além do cromo, o silício também melhora a resistência à corrosão e os dois elementos agem no sentido de diminuir a energia de falha de empilhamento da matriz [Gu, 1994].

Moriya e colaboradores [Moriya, 1991] trabalharam com duas ligas: Fe-14Mn-6Si-9Cr-5,5Ni e Fe-8Mn-6Si-13Cr-6Ni-12Co denominadas respectivamente de 9Cr, resistente à corrosão e 13Cr, altamente resistente à corrosão. A figura 3.11 mostra a curva de polarização anódica para as ligas 9Cr e 13Cr numa solução aquosa de 5 % de  $H_2SO_4$  a 30 °C

comparadas ao aço inoxidável ABNT 304. A densidade de corrente passiva das ligas, que é o índice de formação de filme passivo estável, apresentou os mesmos níveis da liga ABNT 304. Isto sugere que o filme passivo de óxido de cromo formado é tão estável quanto o da liga em comparação nas condições testadas. Para verificar a trabalhabilidade das ligas Moriya e colaboradores [Moriya, 1991] realizaram ensaios de laminação em função da temperatura. O teste consistia em determinar a redução máxima na espessura possível sem a ocorrência de trinca visível. À temperatura ambiente, a redução máxima foi da ordem de 30 %, à 280 °C de ~50 % e à 350 °C de 80 %. Estes valores podem ser considerados baixos se comparados aos aços inoxidáveis do tipo ABNT 304 mas são muito melhores que as ligas não ferrosas que apresentam o EMF. As dificuldades podem ser superadas com a laminação ou deformação mecânica a temperaturas elevadas conforme será visto no capítulo 4 deste trabalho. A usinabilidade, quando a liga possui baixos teores de S, foi semelhante a da liga ABNT 304. Com pequenas adições de S, da ordem de 500 ppm, aumentou drasticamente a vida útil das ferramentas.

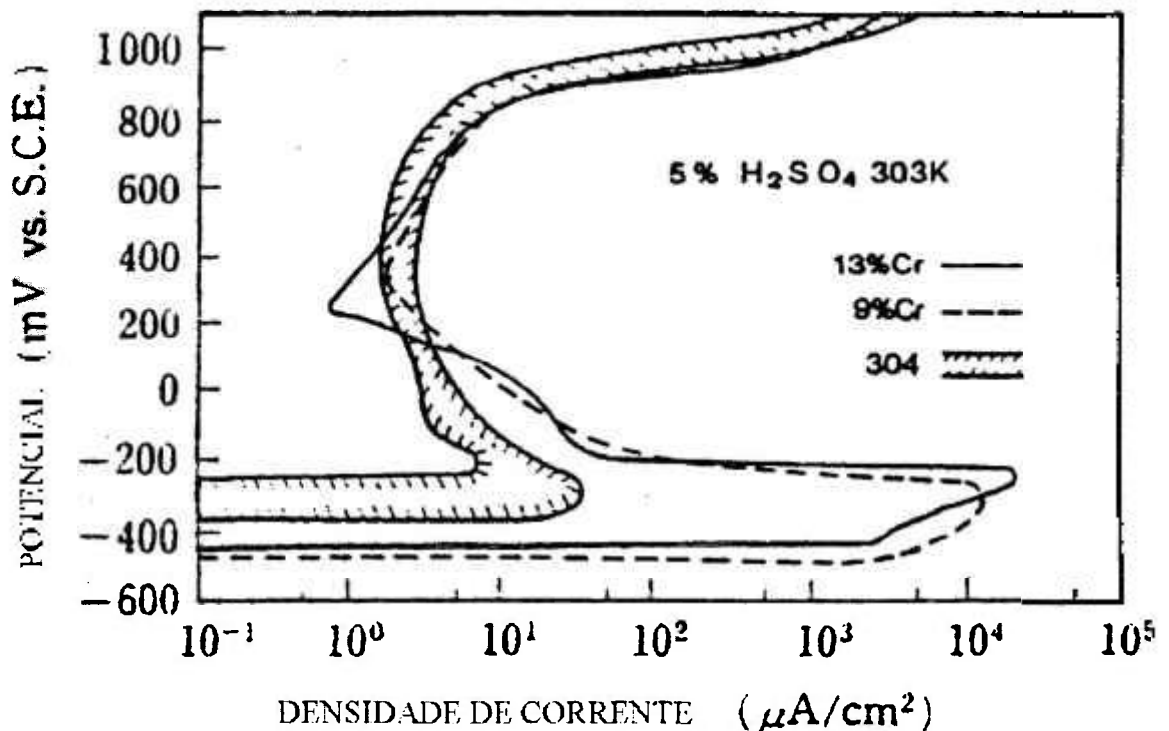


Figura 3.11 Curva de polarização anódica das ligas 9Cr, 13Cr e ABNT 304 [Moriya, 1991]

Os últimos tópicos abordados: resistência à corrosão, trabalhabilidade, usinabilidade, etc. são muito importantes quando se pensa em aplicações práticas e devem ser levados em conta nos projetos de desenvolvimento tecnológico. Isso foi feito neste trabalho onde o capítulo 4 é dedicado inteiramente à elaboração das ligas, verificação da trabalhabilidade e determinação dos principais parâmetros físicos. A caracterização quanto ao EMF será feita no capítulo 5.

Adiantando, foram elaboradas três ligas inoxidáveis de composições:

- Fe-14Mn-5,5Si(-9Cr-5Ni) denominada de liga CrNi e resistente à corrosão;
- Fe-8Mn-5,5Si(-13Cr-6Ni-12Co) denominada de CrNiCo e altamente resistente à corrosão e,
- Fe-8Mn-5,5Si(-13Cr-6Ni-12Co-1,5Ti) denominada de CrNiCoTi e com alta resistência mecânica.

## **Capítulo 4**

# **Produção e caracterização preliminar das ligas inoxidáveis com EMF**

### **4.1 Métodos e procedimentos experimentais**

#### **4.1.1 Elaboração das ligas**

As ligas foram elaboradas em um forno de indução a vácuo em escala de laboratório, na Eletrometal.

As características principais do forno, figura 4.1, fabricado pela Leybold-Heraeus são:

- Potência de 10 kW.
- Frequência de 10 kHz.
- Vácuo mecânico através de uma bomba de palheta de duplo estágio D60A e uma bomba roots WA250 com pressão mínima de  $4 \times 10^{-1}$  Pa ( $3 \times 10^{-3}$  torr)

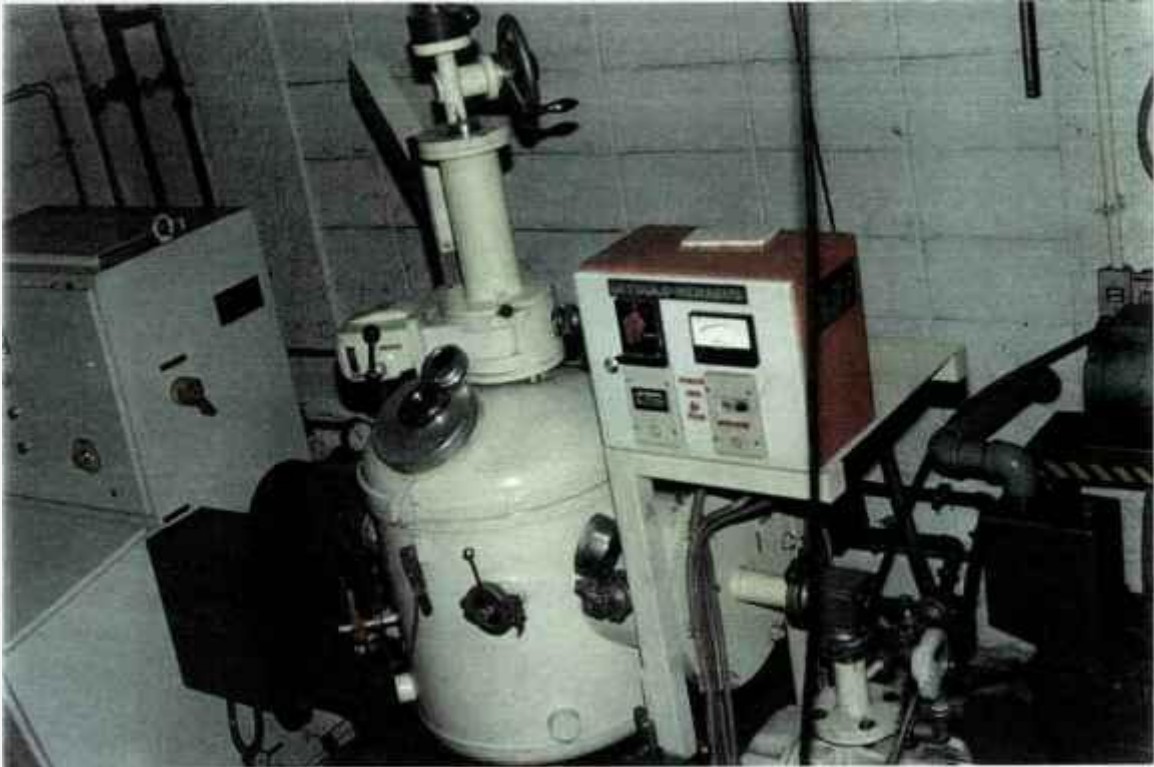


Figura 4.1 Vista geral do forno de indução a vácuo da marca Leybold Heraeus.

Câmara de fusão de 143,5 litros dotada de bobina de indução com cadinho, braço móvel para apoio do medidor de temperatura, suporte para a lingoteira e duto para vácuo com filtro. Possui também uma antecâmara onde são colocados elementos de ligas para adições futuras.

A temperatura é medida através de um termopar Pt-PtRh10 % encapsulado em um tubo de quartzo e acoplado a um indicador digital com escala de 0 a 1700 °C.

A câmara de fusão com a respectiva tampa, a bobina de indução e a fonte de potência são refrigeradas a água.

O cadinho é feito em Spinel, uma massa refratária cuja composição básica é: 62 % de  $Al_2O_3$ , 35 % de  $MgO$ , 2 % de  $SiO_2$  e 1 % de  $CaO$ . É moldado diretamente sobre a bobina de indução apoiado em tubo cilíndrico de Fiber Frax com fundo fechado. Internamente, é colocado um tarugo de grafite centrado que serve de macho durante a socagem da massa refratária e posteriormente, atua como núcleo da bobina no aquecimento do cadinho para a

sinterização. A capacidade do cadinho é para aproximadamente 7 kg de aço com dimensões de 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura.

- A lingoteira (figura 4.2) é confeccionada em ferro fundido e internamente revestida com papel Fiber Frax para evitar a aderência do metal e melhorar o acabamento superficial dos lingotes. A vedação inferior da lingoteira é feita por uma placa de cobre que, por sua vez, possui uma cavidade de 40 mm de diâmetro por 20 mm de altura (figura 4.2). O material solidificado nessa cavidade é posteriormente utilizado como amostra para análise química. A alta condutividade do cobre permite uma elevada taxa de extração de calor do metal vazado impedindo o caldeamento do mesmo na base e produzindo uma estrutura bastante fina, ideal para posterior análise química. À lingoteira é também acoplada uma cabeça quente, figura 4.2. Esta é moldada em Alfrax 66F, um concreto de óxido de alumínio eletrofundido com 96 % de  $Al_2O_3$ , 3,6 % de CaO e 0,4 % de  $Na_2O$  e MgO. A cabeça quente serve para minimizar o rechupe durante a solidificação. A figura 4.3 mostra a lingoteira montada cujas dimensões são:  $60 \times 60 \text{ mm}^2$  na base,  $70 \times 70 \text{ mm}^2$  no topo e 200 mm de altura.

Foram elaborados três lingotes, cada lingote correspondendo a uma liga com composição química diferente. As ligas foram denominadas de: 1) CrNi composta dos elementos Cr, Ni, Mn, Si e base Fe; 2) CrNiCo com adições de Cr, Ni, Mn, Si, Co e base Fe e, 3) CrNiCoTi que é a liga CrNiCo com adição de Ti.

As ligas foram elaboradas a partir de matéria prima virgem. A pureza dos elementos utilizados estão na tabela 4.1.

Inicialmente, carregou-se o cadinho com elementos pouco voláteis como Fe, Cr, Ni e Co, fechou-se a câmara de fusão, fez-se vácuo e, então, iniciou-se a fusão. Paralelamente, carregou-se a câmara de adição com elementos que volatilizam com maior facilidade como Si, Mn e Ti. Uma vez formado o banho, o vácuo foi quebrado com injeção de Argônio, a comporta da câmara de adição foi aberta e os elementos mais voláteis adicionados. Atingida a temperatura de vazamento,  $T_V$ , a liga foi vazada no cadinho ainda sob atmosfera de Argônio.

A temperatura de vazamento  $T_V$ , foi mantida em torno de 100 °C acima da temperatura Liquidus,  $T_L$ , tabela 4.2.



Figura 4.2 Lingoteira de ferro fundido (centro) com base de cobre (esquerda) e cabeça quente (direita).



Figura 4.3 Lingoteira montada, pronta para ser colocada na câmara de fusão.

Tabela 4.1. Pureza dos elementos utilizados

<b>ELEMENTO</b>	<b>PUREZA (% EM PESO)</b>
Cromo	99,95
Ferro	99,51
Manganês	99,70
Níquel	99,96
Silício	99,57
Cobalto	99,94
Titânio	99,84
Grafite	99,86

Tabela 4.2. Temperatura Liquidus ( $T_L$ ) e faixa de Temperatura de Vazamento ( $T_V$ )

<b>LIGA</b>	<b>CrNi</b>	<b>CrNiCo</b>	<b>CrNiCoTi</b>
$T_L(^{\circ}\text{C})$	1360	1390	1370
$T_V(^{\circ}\text{C})$	1450-1460	1480-1490	1460-1470

## **4.1.2 Conformação Mecânica**

A conformação mecânica foi feita via forjamento e laminação a quente, e via trefilação.

### **4.1.2.1 Forjamento dos lingotes**

Os lingotes de dimensões finais  $70 \times 70 \text{ mm}^2$  na cabeça e  $60 \times 60 \text{ mm}^2$  no pé foram aquecidos a  $1180 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h num forno a óleo e, em seguida forjados numa prensa de 1000 t para barras de seção quadrada de  $40 \times 40 \text{ mm}^2$ . A taxa de redução foi de 5 mm por passe perfazendo uma redução de área média total de 62 %.

Posteriormente, as barras foram inspecionadas por ultra-som e a parte referente à cabeça quente foi descartada. Em seguida, cada uma das barras foi seccionada longitudinalmente obtendo-se quatro barras de seção reta  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ .

Para cada liga, duas barras foram utilizadas para teste de trabalhabilidade via laminação a quente e trefilação, e duas barras foram deixadas para preparação de amostras para ensaios de tração e outros ensaios.

Nesta etapa, a liga CrNiCoTi foi abandonada devido ao aparecimento de trincas longitudinais como será mostrado na seção de resultados e discussões.

### **4.1.2.2 Laminação a quente**

A laminação a quente foi feita no Laboratório de Transformação Mecânica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo utilizando-se de um laminador Duo modelo TA-315 da Stanat. Esse laminador possui cilindros de laminação intercambiáveis podendo obter-se produtos em forma de tira ou vergalhão (as vezes denominados de fio máquina). No caso, foi utilizado o par de cilindros com canais em forma de V aberto, com fundo arredondado para a produção do vergalhão. O aquecimento foi feito num forno Pyro, tipo mufla.

Inicialmente, as barras de 20x20 mm<sup>2</sup> foram aquecidas a 1100 °C com patamar de 1 h e laminadas a quente para vergalhões de 5,60x5,15 mm<sup>2</sup> (CrNi) e de 6,75x6,75 mm<sup>2</sup> (CrNiCo) com cantos arredondados. Durante a laminação, as barras foram reaquecidas toda vez que a temperatura chegava a 900 °C para evitar aparecimento de trincas. Foram laminadas duas barras para cada liga.

#### **4.1.2.3 Solubilização dos vergalhões**

Após a etapa de laminação a quente, os vergalhões foram solubilizados em um forno Tipo Box a 1050 °C por 40 minutos com resfriamento rápido em água. Posteriormente foram decapados em uma solução de HNO<sub>3</sub> com HF e lavados em jato de água.

#### **4.1.2.4 Trefilação dos vergalhões para fio de diâmetro final 1,20 mm**

Após a solubilização, dos dois vergalhões laminados para cada liga, um foi deixado em estoque e outro utilizado para trefilação. A seguir é descrito o roteiro para a trefilação até se chegar ao fio de diâmetro 1,20 mm.

A trefilação foi feita numa máquina monobloco de 20 Hp utilizando-se feiras de carboneto de tungstênio e como lubrificante, bissulfeto de molibdênio em pó. O apontamento dos fios para introdução na feira foi feita mediante o uso de um pequeno laminador.

A redução de área por passe variou entre 17 e 24 % e a redução total entre recozimentos variou entre 40 e 50 %.

Como os vergalhões das duas ligas estavam com perfil irregular, isto é, quadrado de cantos arredondados, os mesmos foram calibrados para perfil redondo de 5,00 mm (CrNi) e 5,65 mm (CrNiCo). Após a calibração, os vergalhões foram novamente solubilizados a 1050 °C por 40 minutos para homogeneização da estrutura e permitir posterior trefilação.

Os recozimentos intermediários foram efetuados em um forno contínuo a 1050 °C, em atmosfera protetora de 60 % N<sub>2</sub> + 40 % H<sub>2</sub>. A velocidade de passagem do fio foi variada de acordo com o diâmetro do fio a ser recozido sendo crescente para dimensões menores.

## **4.2 Resultados e discussões**

### **4.2.1 Elaboração das ligas/lingotes**

A elaboração de ligas via forno de indução à vácuo é um processo bastante conhecido, utilizado principalmente para produção de aços especiais, superligas, ligas para aplicações elétricas e eletrônicas, etc., onde se requer alta pureza e homogeneidade de composição como os produtos dirigidos para a indústria nuclear, aeroespacial, elétrica e eletrônica e aços inoxidáveis para implantes cirúrgicos, etc.

As principais características do processo são:

- isolamento do metal contra o ambiente externo evitando contaminação da atmosfera;
- controle de pressão permitindo excelente degaseificação, descarburização e desoxidação pelo carbono;
- refino a baixíssimas pressões;
- agitação por indução magnética proporcionando uma rápida transferência de massa e homogeneização completa dos elementos;
- fonte de aquecimento sem contato com o metal permitindo alto grau de controle da temperatura;
- realização do ciclo de operação desde a fusão da carga até o vazamento e posterior solidificação do lingote, sob vácuo ou em atmosfera controlada.

Como consequência, os produtos fabricados via forno de indução à vácuo se caracterizam por:

- baixo teor de gases e impurezas voláteis;
- baixo teor de inclusões;
- alta reprodutibilidade de composição química e,
- propriedades mecânicas muito superiores quando comparados aos materiais produzidos ao ar.

A figura 4.4 mostra a foto dos três lingotes de perfil e a figura 4.5, de topo, após desmoldagem e retirada da amostra para análise química.

Aqui, dois fatores devem ser observados: 1) a excelente qualidade superficial dos três lingotes produzidos não tendo sido necessário o esmerilhamento para posterior forjamento e, 2) o rechupe foi mínimo e se localizou principalmente na cabeça quente mostrando a eficiência da mesma.

A tabela 4.3, apresenta a composição química das ligas com faixa de variação mínima e máxima, os teores visados e também os teores obtidos. O teor de carbono obtido das ligas CrNi e CrNiCo foi praticamente o dobro do valor visado. Já para a liga CrNiCoTi o teor de carbono obtido foi praticamente o visado. O alto teor de carbono para as duas primeiras ligas significa que praticamente todo o carbono adicionado ficou no banho havendo pouco consumo como elemento desoxidante. A respeito, os teores de oxigênio residual, considerados baixos, foram de 27 e 74 ppm e os de nitrogênio 85 e 75 ppm respectivamente para as ligas CrNi e CrNiCo. Os demais elementos deram ou iguais ou abaixo do valor visado. Os teores de silício e do manganês ficaram um pouco abaixo dos valores mínimos, possivelmente, devido a facilidade de volatilização desses elementos.



Figura 4.4 Aspecto superficial dos três lingotes, vistos de perfil



Figura 4.5 Vista de topo dos três lingotes

Tabela 4.3. Composições químicas das ligas CrNi, CrNiCo e CrNiCoTi visadas e obtidas

Elemento	LIGAS (% em peso)											
	CrNi				CrNiCo				CrNiCoTi			
	min.	máx.	visada	obtida	min.	máx.	visada	obtida	min.	máx.	visada	obtida
<b>C</b>	0,010	0,030	0,020	<b>0,039</b>	0,010	0,030	0,020	<b>0,044</b>	0,010	0,030	0,020	<b>0,025</b>
<b>Si</b>	5,30	5,70	5,50	<b>5,07</b>	5,30	5,70	5,50	<b>5,11</b>	5,30	5,70	5,50	<b>5,11</b>
<b>Mn</b>	13,50	14,50	14,00	<b>13,41</b>	7,80	8,20	8,00	<b>7,79</b>	7,80	8,20	8,00	<b>7,78</b>
<b>Cr</b>	8,80	9,20	9,00	<b>8,83</b>	12,50	13,50	13,00	<b>13,04</b>	12,50	13,50	13,00	<b>13,04</b>
<b>Ni</b>	4,80	5,20	5,00	<b>4,54</b>	5,80	6,20	6,00	<b>5,90</b>	5,80	6,20	6,00	<b>5,80</b>
<b>Co</b>	-	-	mbp*	<b>0,25</b>	11,5	12,50	12,00	<b>11,90</b>	11,50	12,50	12,00	<b>11,90</b>
<b>Ti</b>	-	-	mbp	-	-	-	mbp	-	1,30	1,70	1,50	<b>1,59</b>
<b>Fe</b>	-	-	base	-	-	-	base	-	-	-	base	-
<b>S</b>	-	-	mbp	<b>0,003</b>	-	-	mbp	<b>&lt;0,003</b>	-	-	mbp	<b>0,007</b>
<b>P</b>	-	-	mbp	<b>0,009</b>	-	-	mbp	<b>0,007</b>	-	-	mbp	
<b>Mo</b>	-	-	mbp	<b>&lt;0,01</b>	-	-	mbp	<b>&lt;0,01</b>	-	-	mbp	
<b>Cu</b>	-	-	mbp	<b>0,03</b>	-	-	mbp	<b>0,33</b>	-	-	mbp	
<b>O<sub>2</sub></b>	-	-	mbp	<b>27ppm</b>	-	-	mbp	<b>74ppm</b>	-	-	mbp	
<b>N<sub>2</sub></b>	-	-	mbp	<b>85ppm</b>	-	-	mbp	<b>75ppm</b>	-	-	mbp	

(\*) mbp = mais baixa possível

#### 4.2.2 Conformação mecânica

A conformação mecânica visou, além da colocação dos lingotes em dimensões adequadas e refino da microestrutura, verificar a trabalhabilidade desses materiais. A deformação dos lingotes foi feita via forjamento e laminação a quente e posterior trefilação a frio cujos resultados serão discutidos a seguir.

##### 4.2.2.1 Forjamento a quente

Em termos de forjamento a quente, a maior dificuldade concentrou-se na manipulação dos lingotes durante a operação. A prensa de 1000 t mostrou-se inadequada para forjamento

de pequenos lingotes de laboratório impossibilitando a manipulação mecânica. A manipulação foi feita manualmente através do uso da tenaz.

O aquecimento a 1180 °C por duas horas foi suficiente para a redução dos lingotes de dimensões iniciais de 60x60 mm<sup>2</sup> no pé e 70x70 mm<sup>2</sup> no topo para barras quadradas de 40x40 mm<sup>2</sup>. A taxa de redução de 5 mm/passe também foi adequada obtendo-se barras sem trincas superficiais como pode ser visto na figura 4.6.

A partir das barras forjadas foram retiradas amostras para análise metalográfica e ensaios de dureza.

A metalografia mostrou que as ligas CrNi e CrNiCo, após forjamento, apresentavam gradiente de recristalização. Isto é, no centro da barra a recristalização era total e movendo-se em direção à superfície houve um aumento gradual de região não recristalizada. Isto pode ser observado nas figura 4.7 e com mais detalhes na figura 4.8, tirada a meio raio da barra para a liga CrNi. As figuras 4.9 e 4.10 mostram micrografias nas mesmas condições para a liga CrNiCo. A explicação para isto seria o rápido esfriamento da superfície em comparação com a região central da barra. Já a liga CrNiCoTi apresentou micro trincas na direção longitudinal da barra como pode ser visto na figura 4.11, e com maior aumento na figura 4.12. As trincas ocorreram dentro de grandes precipitados, e a análise por microsonda eletrônica mostrou que nesta região, a concentração de titânio era de 10 a 20 vezes superior que a da matriz. Esses precipitados podem possivelmente ser carbonetos ou carbonitretos de titânio.

de pequenos lingotes de laboratório impossibilitando a manipulação mecânica. A manipulação foi feita manualmente através do uso da tenaz.

O aquecimento a 1180 °C por duas horas foi suficiente para a redução dos lingotes de dimensões iniciais de 60x60 mm<sup>2</sup> no pé e 70x70 mm<sup>2</sup> no topo para barras quadradas de 40x40 mm<sup>2</sup>. A taxa de redução de 5 mm/passe também foi adequada obtendo-se barras sem trincas superficiais como pode ser visto na figura 4.6.

A partir das barras forjadas foram retiradas amostras para análise metalográfica e ensaios de dureza.

A metalografia mostrou que as ligas CrNi e CrNiCo após forjamento, apresentavam gradiente de recristalização. Isto é, no centro da barra a recristalização era total e movendo-se em direção a superfície houve um aumento gradual de região não recristalizada. Isto pode ser observada nas figura 4.7 e com mais detalhes na figura 4.8, tirada a meio raio da barra para a liga CrNi. As figuras 4.9 e 4.10 mostram micrografias nas mesmas condições para a liga CrNiCo. A explicação para isto seria o rápido esfriamento da superfície em comparação com a região central da barra. Já a liga CrNiCoTi, apresentou micro trincas na direção longitudinal da barra como pode ser visto na figura 4.11 e com maior aumento na figura 4.12. As trincas ocorreram dentro de grandes precipitados e, análise por microsonda eletrônica mostrou que nesta região, a concentração de titânio era de 10 a 20 vezes superior que a da matriz. Esses precipitados podem possivelmente ser carbonetos ou carbonitretos de titânio.



Figura 4.6 Aspecto das barras forjadas

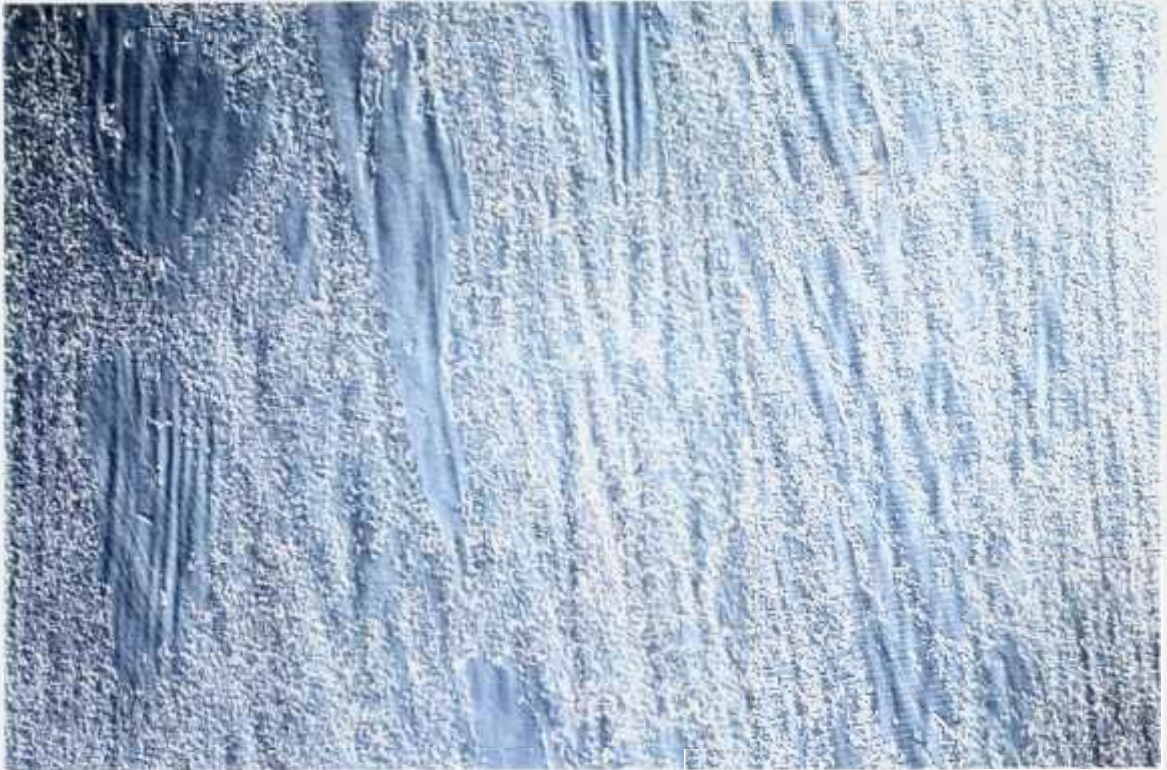


Figura 4.7 Micrografia ótica da barra forjada da liga CrNi mostrando recristalização parcial, aumento: 125X, ataque: Glicerégia. (14/0484)



Figura 4.8 Micrografia da barra da liga CrNi tirada a meio raio, aumento: 500X, ataque: Glicerégia. (13/0484)



Figura 4.9 Micrografia ótica da barra forjada da liga CrNiCo mostrando recristalização parcial, aumento: 125X, ataque: Glicerégia. (6/0484)



Figura 4.10 Micrografia da barra da liga CrNiCo tirada a meio raio, aumento: 500X, ataque: Glicerégia. (6/0484)



Figura 4.11 Micrografia da barra da liga CrNiCoTi mostrando microtrincas, aumento: 64X. (9/0484)



Figura 4.12 Ídem acima, mostrando detalhes da região da trinca, aumento: 250X (10/0484)

A Tabela 4.4 mostra dados de dureza das amostras utilizadas para ensaios metalográficos na região do núcleo, meio raio e superfície da barra. Os dados das três primeiras colunas foram obtidos em escala Rockwell B ou C, com uma ou duas medidas, utilizando-se de um aparelho da linha de produção e posteriormente transformados em dureza Vickers. Os dados da quarta coluna foram medidos diretamente na escala Vickers com carga de 5 kg, sendo que foram realizadas cinco medidas por amostra, no laboratório. Para uma mesma liga, considerando-se a dureza em função da posição, as ligas CrNi e CrNiCoTi apresentaram tendência de aumento de dureza em direção à superfície da amostra corroborando a idéia de uma região com menor fração recristalizada. A liga CrNiCo apresentou dureza maior no centro e a meio raio, em comparação à superfície. A diferença pode ser devido à heterogeneidade da microestrutura. Comparando-se as ligas entre si, conforme a última coluna da tabela 4.4, relativo à dureza medida a meio raio, pode-se observar que o menor valor foi apresentada pela liga CrNi seguida pela liga CrNiCo e por último pela liga CrNiCoTi. Essa última apresentou valores de dureza que atingiram praticamente o dobro das duas primeiras. A diferença de dureza entre a liga CrNi e a liga CrNiCo se deveu essencialmente à heterogeneidade da microestrutura neste estágio, pois, dados posteriores mostraram que quando as duas ligas estão completamente recristalizadas, apresentam a mesma resistência mecânica.

Devido a sua alta dureza e por apresentar microtrincas após o forjamento, a pesquisa com a liga CrNiCoTi foi descontinuada neste ponto. A dureza de 420 HV dessa liga é semelhante à da liga CrNi ou CrNiCo após redução de área de quase 50 % como será visto quando da análise de material trefilado. Como foi discutido anteriormente, a adição do titânio foi feita no sentido de aumentar a resistência mecânica da matriz minimizando a deformação por escorregamento de discordância e, conseqüentemente, melhorar as propriedades de EMF. Pretende-se, futuramente, elaborar novas composições diminuindo-se o teor de titânio.

Tabela 4.4 Dados de dureza para barras forjadas.

liga/posição	núcleo*	meio raio*	superfície*	meio raio**
CrNi	196	243	243	240 +/- 4
CrNiCo	272	279	243	264 +/- 11
CrNiCoTi	382	423	434	391 +/- 10

(\*) dados de dureza Rockwell B e C e convertidos para a dureza Vickers conforme norma ASTM E-140 e (\*\*) resultado de cinco medidas de dureza Vickers HV 5 a meio raio com desvio padrão

#### **4.2.2.2 Laminação a quente**

A análise que se segue a respeito de laminação a quente é qualitativa pois o controle de redução por passe foi somente visual por duas razões: a) perfil irregular e, b) processamento a quente com operação de alimentação manual, onde a parada para medida de dimensões significava perda de calor.

Observou-se que reduções excessivas, como por exemplo, um passe por canal provocavam o aparecimento de rebarbas laterais, as quais em passes seguintes ou formavam dobras ou nucleavam trincas. Estes fatores eram agravados com abaixamento da temperatura de laminação. Uma laminação razoável sem rebarbas ou trincas foi conseguida fazendo-se três passagens por canal e, em cada passagem, girando-se a barra de 90° com redução de área por passe de no máximo 25 % e mantendo-se o vergalhão acima de 900 °C, através de aquecimentos intermediários.

#### **4.2.2.3 Trefilação**

Em termos de avaliação da trabalhabilidade das ligas, o processo de trefilação mostrou ser o mais adequado. Neste processo, as reduções de área podem ser controladas através do ajuste preciso dos diâmetros das feiras.

Operacionalmente, para as duas ligas, verificou-se que a redução de área total máxima entre recozimentos intermediários situava-se entre 45 e 50 %. Reduções maiores tornavam os materiais frágeis e quebradiços. Já a redução de área máxima entre passes situou-se em torno de 25 %. Reduções maiores provocavam a ruptura da ponta, principalmente a partir do segundo passe após o recozimento, devido ao alto grau de encruamento dessas duas ligas. O problema do encruamento será analisado posteriormente.

Outra dificuldade operacional foi notada durante o afinamento das pontas do fio via laminador, para introdução na feira. A ponta rompia também devido ao encruamento excessivo. A solução foi soldar aproximadamente 1 m de um fio de aço inoxidável ABNT 302, de mesmo diâmetro que o fio a ser trefilado e então utilizá-lo como ponta. É necessário que a

ponta a ser soldada apresente uma taxa de encruamento menor e que a resistência a tração seja compatível com o material a ser trefilado.

As figuras 4.13 e 4.14 mostram a microestrutura das ligas CrNi e CrNiCo respectivamente nos diâmetros 5,00 e 5,65 mm após calibração inicial, e nova solubilização a 1050°C por 40 minutos e resfriamento brusco em água. Apesar do mesmo tratamento térmico, a liga CrNi apresentou tamanho de grão médio de 65  $\mu\text{m}$  contra 180  $\mu\text{m}$  da liga CrNiCo. Observações em outras amostras retiradas após recozimento intermediário ao longo do processo de trefilação, também confirmam que sempre o tamanho de grão da liga CrNi foi menor que o da liga CrNiCo. Outra característica observada nas amostras tratadas das duas ligas foi o aparecimento bastante pronunciado das maclas de recozimento. Macla de recozimento é característica de materiais com baixa energia de falha de empilhamento o que favorece em termos de EMF. As micrografias mostradas nas figuras 4.13 e 4.14 indicam as condições de partida das duas ligas para posterior etapa de trefilação. Observe-se a homogeneidade das microestruturas.

Ainda nas amostras de diâmetro 5,00 e 5,65 mm, respectivamente CrNi e CrNiCo, foram realizados ensaios de tração como parte da caracterização inicial dos materiais de partida. O comprimento útil das amostras de tração foi de 100 mm. Na tabela 4.5 estão apresentados os resultados do ensaio juntamente com dados da liga 9Cr da [NKK Technical Bulletin] para comparação, pois sua composição é similar à da liga CrNi. Em termos de resistência à tração, o valor apresentado pela liga CrNi foi praticamente igual ao da liga CrNiCo e cerca de 50 MPa maior quando comparado ao da 9Cr. A diferença foi bem maior quando se compararam os valores do limite de escoamento a 0,2 %, com 130 MPa a mais para a liga CrNi em relação a liga 9Cr. Em termos de alongamento, as comparações ficaram prejudicadas pois o comprimento útil das amostras eram diferentes. Já em termos de redução de área (medido em relação ao diâmetro da região da fratura da amostra no ensaio de tração), o melhor resultado foi apresentado pela liga CrNi seguido da liga CrNiCo e por fim da liga 9Cr. Isto é, as duas ligas desenvolvidas neste trabalho apresentaram uma maior resistência mecânica e um pequeno aumento de ductilidade em relação à liga obtida pelos pesquisadores da NKK.



Figura 4.13. Seção transversal do fio de diâmetro 5,00 mm da liga CrNi recozida a 1050 °C por 40 min., aumento: 100X; ataque: Glicerégia. (18/445)

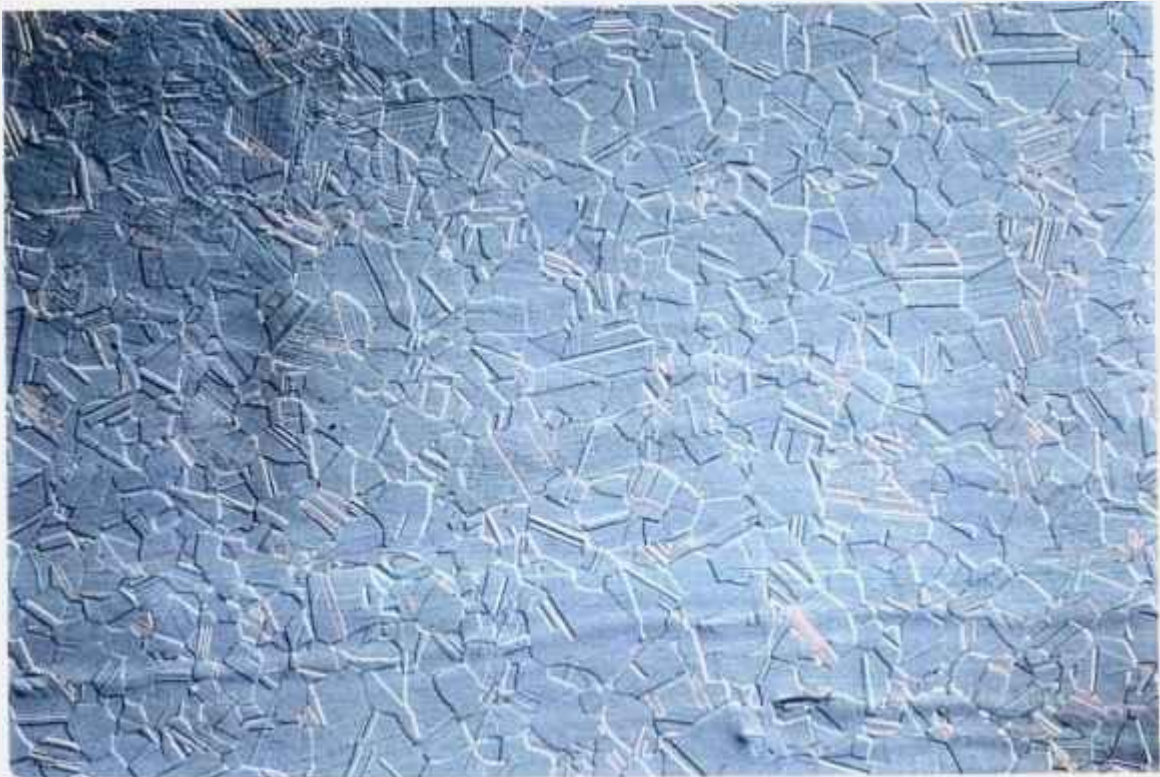


Figura 4.14. Seção transversal do fio de diâmetro 5,65 mm da liga CrNiCo recozida a 1050 °C por 40 min., aumento: 100X; ataque: Glicerégia. (14/445)

Tabela 4.5. Resultados dos ensaios de tração das ligas CrNi e CrNiCo nos diâmetros 5,00 e 5,65 mm, solubilizadas a 1050 °C por 40 min. e da liga 9Cr da [NKK Technical Bulletin].

<b>LIGA</b>	<b>CrNi</b>	<b>CrNiCo</b>	<b>9Cr</b>
<b>RT(MPa)</b>	865,8	852,0	816
<b>LE(MPa)</b>	321,1	309,2	187
<b>Along. (%)</b>	52,8(100mm)	61,2(100mm)	72 (30mm)
<b>Red. Área(%)</b>	72,0	69,4	61

Durante a trefilação, amostras foram retiradas a cada passe para avaliação da evolução da microestrutura, dureza e resistência à tração. As medidas de dureza e resistência à tração serviram para levantamento das curvas de encruamento das duas ligas.

Para avaliação da trabalhabilidade das duas ligas, a comparação foi feita em relação a liga E 302, um material para mola produzido pela ex-Eletrometal, equivalente a liga ABNT 302. Esta liga foi escolhida porque seu comportamento mecânico é bastante conhecido e, entre os aços inoxidáveis da série 3XX, é o que apresenta a maior taxa de encruamento e a maior resistência mecânica. Para a validade da comparação, procurou-se um material de partida da liga E 302, semelhante ao da liga CrNi: um vergalhão de diâmetro 5,50 mm, solubilizado a 1050°C por 1 h e resfriado em água. A tabela 4.6 mostra os dados de resistência mecânica à tração (RT) e limite de escoamento a 0,2 % (LE) em função da redução de área para a liga CrNi e somente RT para a liga E302.

A figura 4.15 mostra as respectivas curvas de encruamento para os dois materiais. Em termos de RT, enquanto a liga CrNi apresentou uma pequena tendência de crescimento na inclinação da curva, a liga E 302 mostrou praticamente um comportamento linear em função do aumento da redução de área. No estado recozido, os valores de RT foram respectivamente, 867 e 690 MPa para as ligas CrNi e E302, uma diferença de quase 180 MPa a mais para a primeira. Já a 49,5 % de redução de área, os valores foram respectivamente de 1773 e

1359 MPa, uma diferença de 414 MPa mais para a liga CrNi, evidenciando um maior grau de encruamento da última. Outro fator relevante foram os valores do LE da liga CrNi que praticamente alcançaram os de RT com o aumento da redução de área. O alongamento que era em torno de 55 % (medido em 100 mm de comprimento útil e não apresentado na tabela 4.6) no estado solubilizado, caiu para praticamente zero após o primeiro passe de trefilação. Esses dados indicam que as ligas apresentam um alto grau de encruamento o que reduz a trabalhabilidade. Como foi dito anteriormente, a redução de área máxima entre recozimentos se situou em torno de 50 % para a liga CrNi, enquanto que para a liga E302, é possível obter-se reduções de área de até 95 % .

Os dados da liga CrNiCo não foram apresentados pois os resultados foram semelhantes aos da liga CrNi.

Tabela 4.6. Variação de resistência mecânica da liga CrNi em função da redução de área na trefilação e comparada à liga E 302

REDUÇÃO DE ÁREA	LIGAS		
	CrNi		E 302*
	RT (MPa)	LE (MPa)	RT (MPa)
0	867	325	690
9,5	985	610	827
18,0	1120	857	945
26,0	1250	1083	1044
33,5	1379	1280	1152
39,5	1526	1428	1231
45,0	1654	1576	1300
49,5	1773	-	1359

(\*) Vergalhão do aço inoxidável para mola produzido pela ex-Eletrometal conforme corrida 205569 semelhante ao ABNT 302.

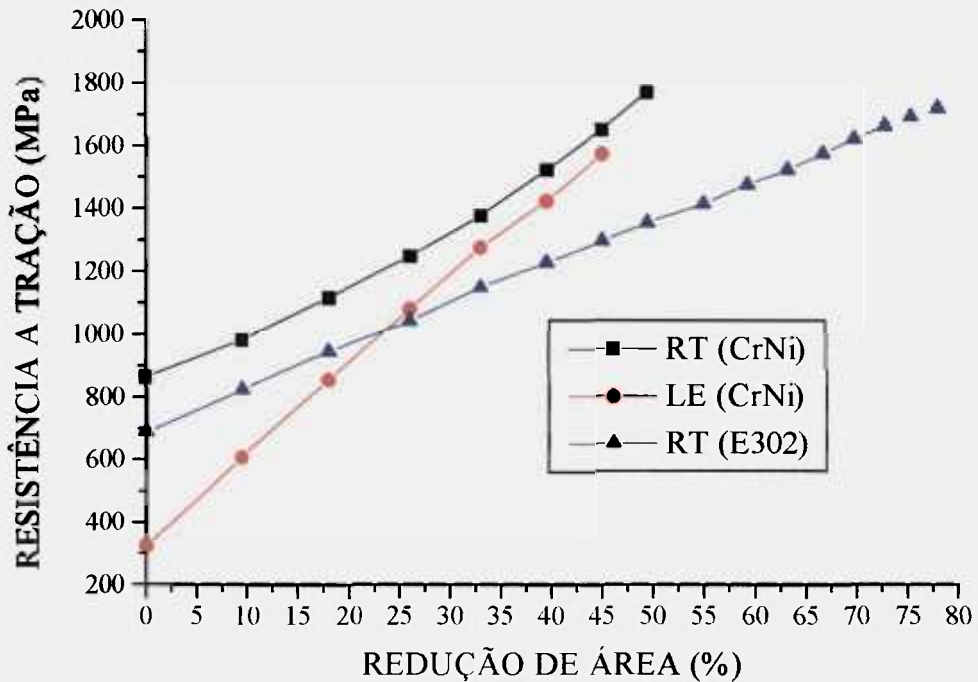


Figura 4.15 Variação da resistência mecânica à tração em função da redução de área na trefilação para a liga CrNi e aço E 302 (ABNT 302), corrida 205569 da ex-Eletrometal.

A figura 4.16 mostra resultados de dureza em função da redução de área, RA, para a liga CrNiCo associando a cada ponto sua respectiva microestrutura. A direção horizontal é a direção de trefilação. Observa-se que o material de partida de diâmetro 5,65 mm, solubilizado e com RA = 0 % estava completamente recristalizado com maclas de recozimento e martensita  $\epsilon$ , induzida térmicamente, em alguns grãos. O valor de dureza neste estado foi em torno de 200 HV. Os valores de RA = 19,0; 35,7 e 48,7 % correspondem respectivamente ao 1º, 2º e 3º passes de trefilação. As RA são cumulativas a partir do segundo passe. No primeiro passe, apesar da estrutura apresentar-se praticamente martensítica, os grãos são aparentemente equiaxiais com uma dureza em torno de 320 HV, um aumento de 60% em relação ao material não deformado. Já no segundo passe após uma RA acumulada de 35,7 %, as placas de martensita são mais finas e alongadas na direção de trefilação. Este fato é mais pronunciado no terceiro passe cuja dureza chegou a 450 HV, um valor 2,25 vezes superior ao do estado completamente recozido.

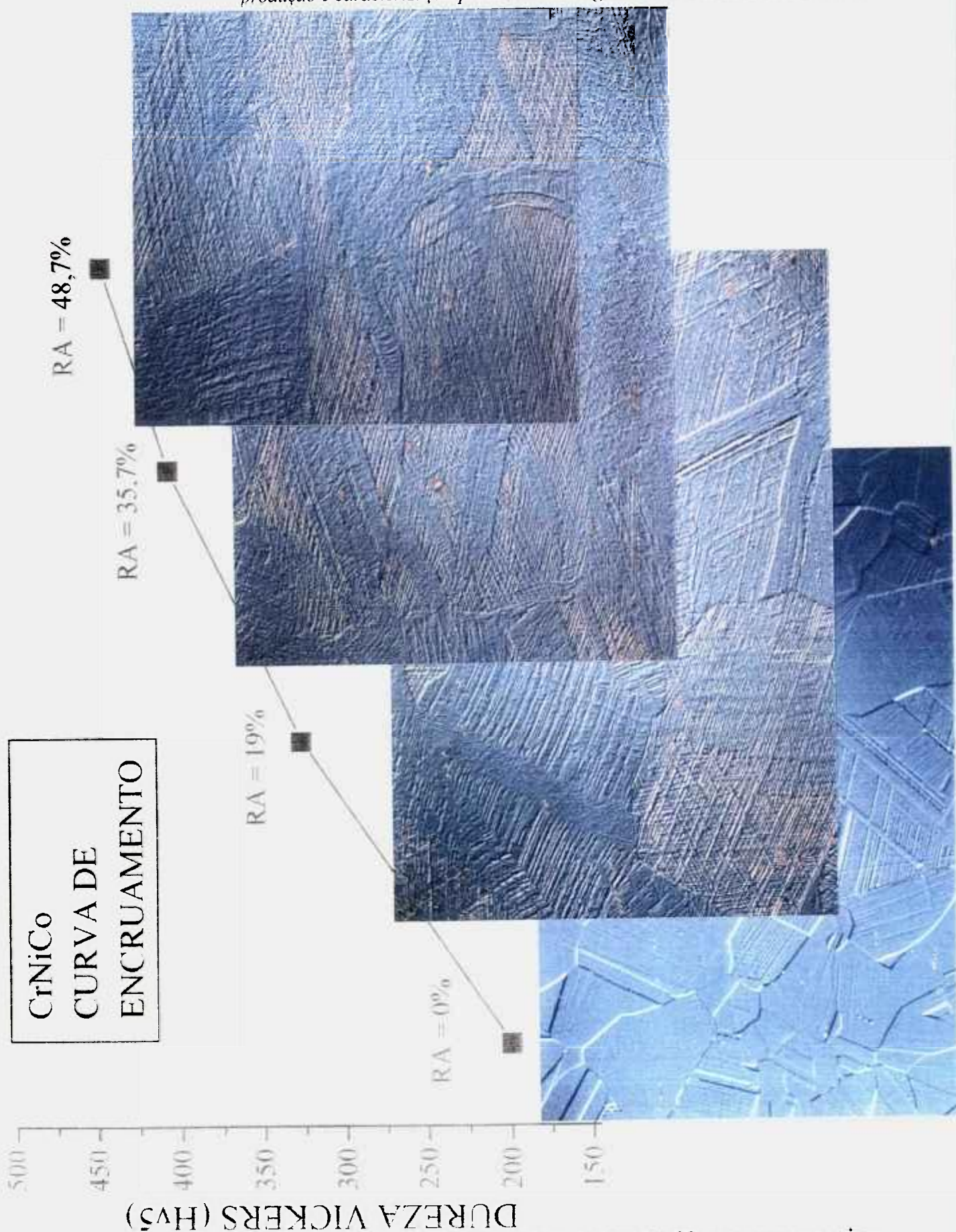


Figura 4.16 Dureza em função da redução de área da liga CrNiCo com as respectivas microestruturas. A direção horizontal é a direção de trefilação, aumento: 500X; ataque: Glicerégia.

O comportamento da liga CrNi foi similar ao da liga CrNiCo.

O alto grau de encruamento dessas duas ligas foi o fator limitante para maiores deformações. Reduções acima de 50 % fragilizavam os materiais. A figura 4.17 apresenta a micrografia da seção reta do fio da liga CrNi mostrando o aparecimento de trincas após uma redução superior a 50 %. As trincas se propagam geralmente a 45° em relação a direção de laminação ou de trefilação. As razões dessa direção preferencial de propagação de trincas não foram analisadas podendo ser objeto de trabalhos futuros



Figura 4.17 Liga CrNi após redução de área por laminação superior a 50 % de redução de área apresentado trincas, aumento: 64X; ataque: Glicerégia. (5/0484)

#### 4.2.3 Coeficiente de dilatação térmica linear e resistividade elétrica

No sentido de melhor caracterizar as ligas, foram feitas também medidas do coeficiente de dilatação térmica e de resistividade elétrica.

As medidas do coeficiente de dilatação térmica foram feitas em amostras com diâmetro de 2,0 mm retiradas durante a trefilação e após recozimento a 1050 °C em forno contínuo. O equipamento utilizado foi o dilatômetro Adamel Lhomargy da ex-Eletrometal. A tabela 4.7 mostra os resultados do ensaio e compara-os com os dados obtidos pela NKK [NKK, Technical Bulletin] em ligas semelhantes. A liga da NKK, 9Cr, é semelhante à liga CrNi e a 13Cr à CrNiCo. Na faixa de 25 a 600 °C os valores foram praticamente os mesmos para as ligas comparadas. Na faixa de baixa temperatura, 25 a 300 °C e na de alta temperatura, 25 a 1200 °C, os valores não puderam ser comparados e foram colocados mais no sentido de permitir consultas futuras.

No diâmetro de 1,20 mm, também após recozimento contínuo, foram retiradas amostras para medidas de resistividade elétrica conforme pode ser visto na tabela 4.8, também comparando às similares da [NKK, Technical Bulletin].

Tabela 4.7. Resultados do coeficiente de dilatação térmica ( $\alpha \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ).

FAIXA (°C)	CrNi	CrNiCo	9Cr	13Cr
25 - 300	-	-	15,6	17,7
25 - 600	20,0	18,8	18,4	18,8
25 - 1200	21,9	20,5	-	-

Tabela 4.8. Medidas de resistividade elétrica ( $\mu\Omega\text{cm}$ ) a 25 °C

LIGA	CrNi	CrNiCo	9Cr	13Cr
resistividade	102,92	98,73	103	201

As ligas CrNi, CrNiCo e 9Cr apresentaram valores de resistividade elétrica semelhantes. No entanto, a liga CrNiCo quando comparada à similar da NKK, 13Cr, apresentou metade do valor: 98,73  $\mu\Omega\text{cm}$  para a primeira e 201  $\mu\Omega\text{cm}$  para a segunda. As medidas foram repetidas três vezes em trechos diferentes obtendo-se sempre valores similares. Como a resistividade elétrica varia bastante em função do encruamento do material e também em função dos elementos de liga e impurezas, os valores acima devem ser tomados como indicativos.

#### **4.2.4 Verificação preliminar do EMF - Ensaio de Dobramento**

Para a verificação preliminar do EMF, fios no diâmetro 1,20 mm das duas ligas foram laminados a frio para fitas de espessura 0,22 mm, as quais foram recozidas à 1050 °C por 15 min.. Estas amostras foram usadas para ensaios de dobramento [Yang, 1992a].

O ensaio de dobramento consiste em dobrar um fio ou uma fita em torno de um mandril até um ângulo de 180°, em seguida, soltá-lo (a) para se obter a recuperação elástica  $\theta_E$  e finalmente, aquecê-lo (a) para obter a recuperação  $\theta_M$  devido ao EMF. O esquema do ensaio está mostrado na figura 4.18. A taxa de pré-deformação pode ser variada mudando-se o diâmetro  $d$  do mandril ou a espessura  $t$  da fita ou do fio. Para este ensaio foi utilizado uma pré-deformação de 4 % à temperatura ambiente e o aquecimento para verificação do EMF foi feito em chama de maçarico. Os detalhes do ensaio e as equações envolvidas estão apresentadas na sequência da figura 4.18.

A tabela 4.9, apresenta os resultados do ensaio de dobramento para as ligas deste trabalho e os obtidos por Yang e colaboradores [Yang, 1992a] que utilizaram uma liga, denominada de liga 8, fornecida pela NKK. Sua composição é similar à liga 9Cr. Em termos de recuperação instantânea ou recuperação elástica, o melhor resultado foi apresentado pela liga CrNiCo, seguido da liga 8 e por fim da liga CrNi. Após aquecimento, a recuperação de forma maior foi apresentada pela liga 8, seguida de CrNi e por último a CrNiCo. Em termos de recuperação de forma total ( $f_{RE} + f_{EM}$ ), em relação a 4% de pré-deformação, foram 87 % para a liga 8, 81 % para a liga CrNi e 80 % para a liga CrNiCo. Estes resultados podem ser

considerados muito bons pois estão próximos dos valores encontrados na literatura, sem que se tenha tido a preocupação de otimizá-los.

Os bons resultados preliminares de EMF obtidos neste ensaio de dobramento motivaram o prosseguimento de uma caracterização mais detalhada como será visto no próximo capítulo. Parte dos resultados deste capítulo foram apresentados no Seminário INOX'94 [Otubo, 1994a] e também no 11<sup>o</sup> CBECIMAT [Otubo, 1994b].

Tabela 4.9. Recuperação de forma após pré-deformação de 4 %

LIGA	$f_{RE}$	$f_{EM}$	$f_{RE} + f_{EM}$	% em rel. a 4 %
<b>8</b>	0,80	2,70	3,50	<b>87</b>
<b>CrNi</b>	0,77	2,43	3,20	80
<b>CrNiCo</b>	0,88	2,36	3,24	81

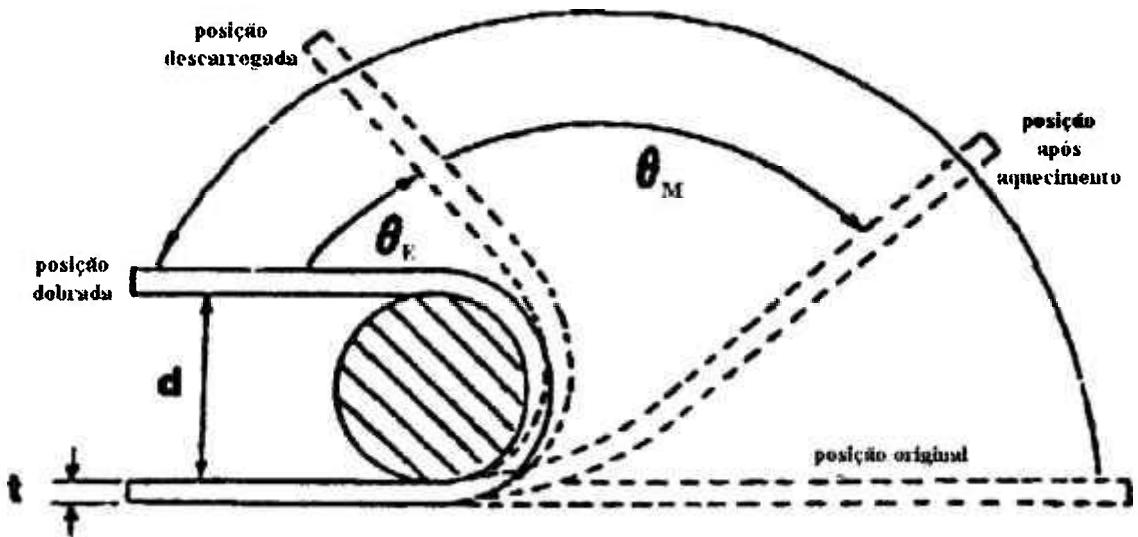


Figura 4.18. Ilustração esquemática do ensaio de dobramento [Yang e colaboradores, 1992a].

A pré-deformação é definida por:

$$\varepsilon = \frac{t}{d} \quad \text{eq. 4.1}$$

onde  $t$  é a espessura da fita ou diâmetro do fio e  $d$  o diâmetro do mandril.

A fração recuperada no descarregamento ou recuperação elástica é dada por:

$$f_{RE} = \frac{\theta_E}{180^\circ} \quad \text{eq. 4.2}$$

onde  $\theta_E$  é o ângulo de recuperação elástica e,

a fração recuperada com o aquecimento devido ao EMF por:

$$f_{EM} = \frac{\theta_M}{(180^\circ - \theta_E)} \quad \text{eq. 4.3}$$

e  $\theta_M$  é o ângulo formado após o ciclo de aquecimento e resfriamento.

## **Capítulo 5**

### **Caracterização das ligas CrNi e CrNiCo quanto ao Efeito de Memória de Forma e discussão dos resultados.**

#### **5.1 Introdução**

No capítulo 4 foi descrita a parte experimental sobre a elaboração e a conformação mecânica. Algumas propriedades mecânicas e físicas foram determinadas no sentido de se ter uma caracterização preliminar das ligas produzidas. Foi feita também uma avaliação preliminar do EMF.

Neste capítulo o enfoque será a avaliação do EMF baseado principalmente no ensaio de tração.

Ensaio complementares de dureza, dilatométrica, metalografia ótica e difração de raios X também serão utilizados.

Serão avaliados principalmente os efeitos dos ciclos termomecânicos, normalmente denominado na literatura de treinamento, e da temperatura de ciclagem sobre o EMF, propriedades mecânicas e microestrutura.

## **5.2 Métodos e procedimentos experimentais**

### **5.2.1 Ensaio de tração**

As amostras para ensaios de tração foram usinadas a partir de barras forjadas de 20x20 mm<sup>2</sup> de seção. Antes da usinagem, as amostras foram solubilizadas em um forno tipo mufla a 1050 °C durante 1 hora e imersas em água. As dimensões dos corpos de prova foram: diâmetro de 6,2 mm e, comprimento útil de 25,0 mm. Os ensaios foram feitos numa máquina MTS 810 acoplada a um forno elétrico. A taxa de deformação foi de  $1,4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . As medidas da variação no comprimento útil e o controle de temperatura na amostra durante os ciclos de tração e recuperação de forma por aquecimento foram feitas com extensômetro e termopar acoplados à amostra. A figura 5.1 ilustra os detalhes do ensaio.

O ciclo usado para se avaliar o efeito de memória de forma foi: tração à temperatura ambiente (25 °C) até uma deformação de 4%, alívio da tensão até zero, aquecimento até 450 ou 600 °C, manutenção por 10 minutos e finalmente, resfriamento até a temperatura ambiente.

As velocidades de aquecimento e de resfriamento não foram controladas.

A figura 5.2 mostra esquematicamente o ciclo utilizado. Apesar de ser um gráfico tridimensional, esta curva é levantada em duas etapas. A primeira etapa é o tensionamento versus deformação ( $\sigma \times \epsilon$ ) e a segunda é a recuperação dessa deformação com o aquecimento ( $\epsilon \times T$ ).

O ciclo acima foi repetido até sete vezes em algumas amostras para verificar a influência do treinamento no EMF.

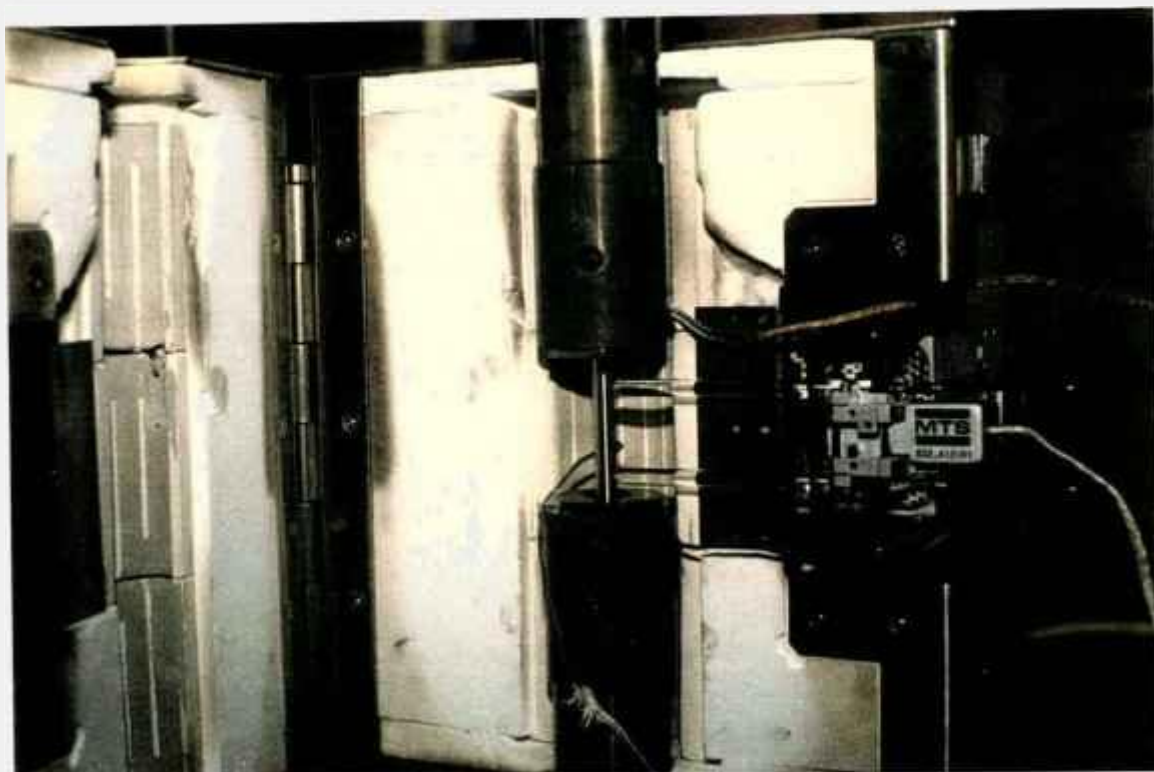


Figura 5.1 Esquema de montagem do ensaio de tração mostrando detalhes da amostra, termopar e extensômetro.

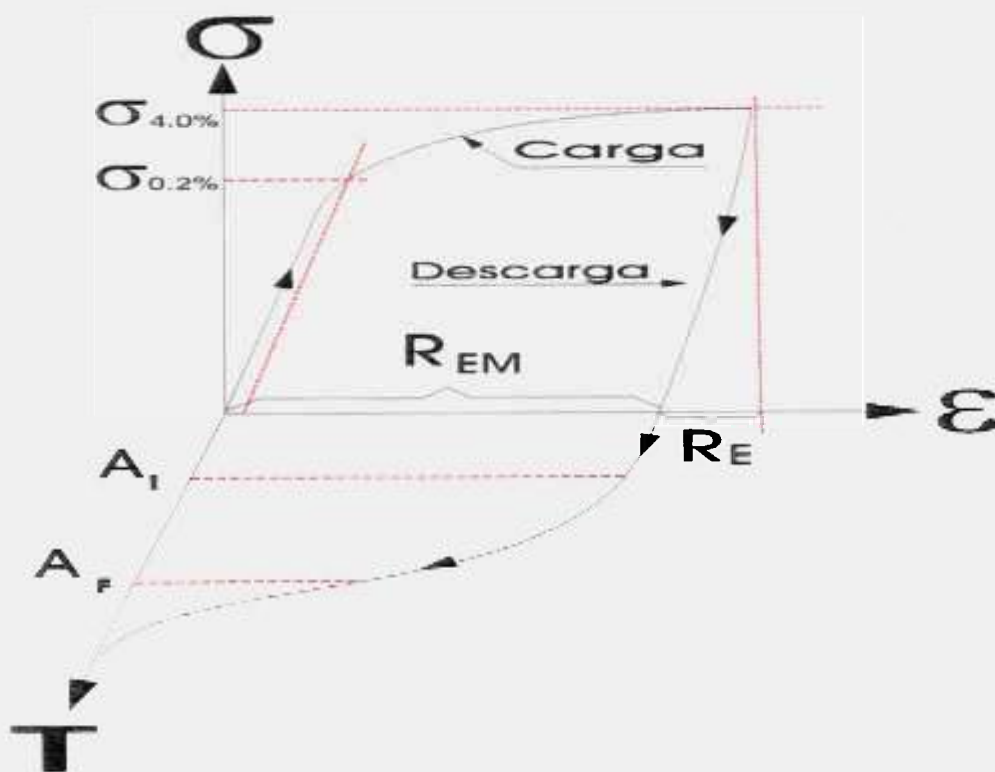


Figura 5.2 Gráfico esquemático do ciclo utilizado para verificação do EMF

Dos ensaios de tração, os seguintes parâmetros puderam ser obtidos: tensão de tração a 4 % de deformação,  $\sigma_{4\%}$ , tensão no limite de escoamento a 0,2 % de deformação,  $\sigma_{0,2\%}$ , recuperação de forma elástica (recuperação após o alívio da tensão) denominada de  $R_E$ , recuperação de forma devido ao aquecimento e posterior resfriamento até a temperatura ambiente (recuperação devido ao EMF) denominada de  $R_{EM}$  e, finalmente, a recuperação de forma total  $R_T (=R_E + R_{EM})$ . No aquecimento poderiam ser obtidas também as temperaturas de início e de fim da reversão da martensita em austenita,  $A_I$  e  $A_F$ , se a taxa de aquecimento fosse controlada.

Mais detalhes sobre o ensaio de tração serão fornecidos durante a apresentação dos resultados.

### **5.2.2 Medidas de dilatométrica**

As temperaturas de transição,  $M_I$  (temperatura de início da transformação da austenita em martensita),  $A_I$  e  $A_F$  (temperaturas de início e fim da reversão da martensita em austenita) foram obtidas através de medidas de dilatométrica com o uso do dilatômetro “High Speed Quenching Dilatometer DT 1000”, Adamel Lhomargy. A velocidade de aquecimento e de resfriamento foi de 10 °C/min. Parte dos ensaios foi realizado no Depto. de Engenharia Metalúrgica e Materiais da EPUSP e parte no Depto. de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia São Carlos, USP.

### **5.2.3 Difração de raios X**

Os ensaios de difração de raios X foram feitos no IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Os primeiros ensaios foram feitos com aparelho Geigerflex Rigaku com goniômetro SG-8. Utilizou-se radiação  $Mo K\alpha$  com filtro de Zr e detetor de cintilação com cristal de NaI(Tl). Posteriormente foi utilizado um aparelho mais moderno, Rigaku D-MAX 2000, recém instalado, com monocromador de grafite, radiação de  $Cu K\alpha_1$  e também com detetor de cintilação de cristal de NaI(Tl). Em todos os ensaios, as

amostras foram montadas sobre um dispositivo giratório (spinner) para minimizar o efeito da textura ou orientação preferencial de grãos. As amostras para difração de raios X foram retiradas da seção reta de corpos de prova de tração já ensaiados, no ponto médio do comprimento útil e também de barras solubilizadas que serviram de material de partida para confecção de amostras dos ensaios de tração.

A seguir será apresentado o procedimento experimental e os cálculos utilizados para a determinação dos parâmetros.

O trabalho com difração de raios X teve basicamente dois objetivos: determinação dos parâmetros de rede das duas fases e quantificação das frações volumétricas das mesmas. Sem o conhecimento dos parâmetros de rede e dos índices de Miller das raiais de difração das respectivas fases, não se pode quantificar as frações volumétricas das mesmas [Cullity, 1978]. Além disso, o conhecimento dos valores de  $c$  e  $a$ , mais especificamente da relação  $c/a$ , para o sistema hexagonal é importante para a interpretação do EMF.

A figura 5.3 mostra um exemplo do difratograma utilizado neste trabalho.

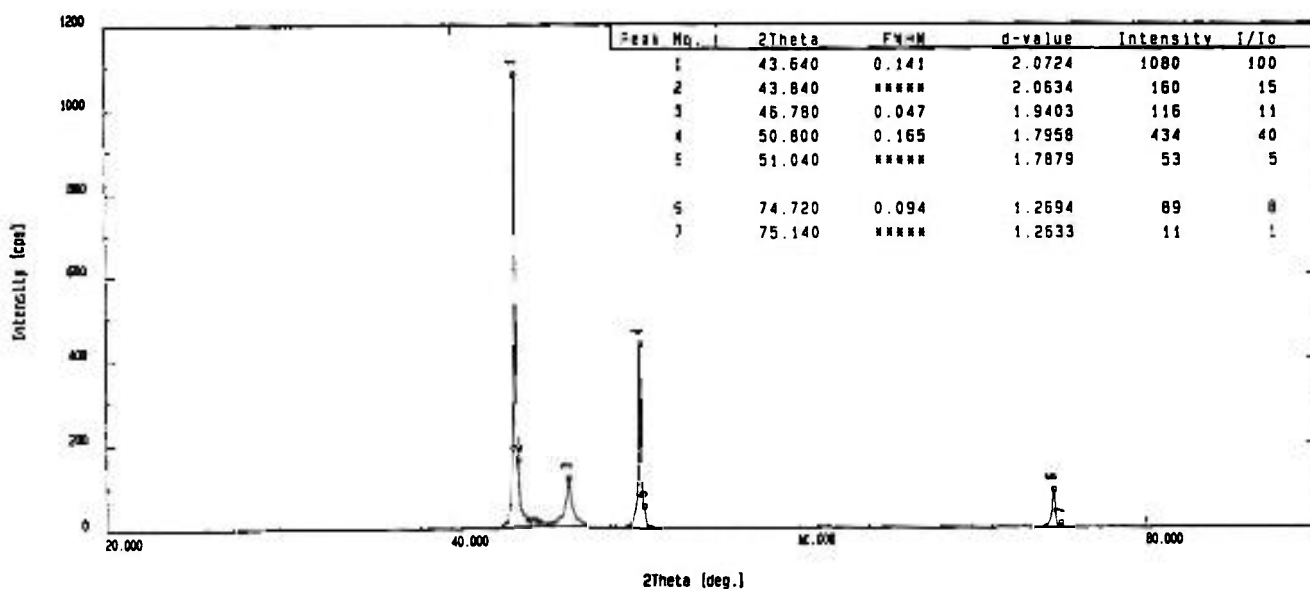


Figura 5.3 Exemplo de difratograma utilizado para cálculo dos parâmetros de rede e indexação dos índices  $\{hkl\}$  das estruturas analisadas.

Como foi dito anteriormente, foram utilizados dois aparelhos: o primeiro, mais antigo, Geigerflex Rigaku, para a determinação das frações volumétricas das fases; enquanto o segundo, recém instalado, Rigaku D-Max 2000, para a indexação dos planos {hkl} pois o mesmo dá automaticamente os valores do ângulo  $2\theta$  e os respectivos valores da distância interplanar  $d$ .

### 5.2.3.1 Indexação dos planos {hkl} e determinação do parâmetro de rede $a$ da fase austenítica $\gamma$ , CFC.

A determinação dos índices de Miller para a fase austenítica CFC foi feita através da comparação dos valores de  $d$  obtidos, com valores tabelados no [PDF] que relaciona a distância interplanar ao respectivo plano. Levou-se em conta também o conhecimento dos possíveis planos de reflexão e dos necessariamente ausentes.

Uma vez conhecidos os planos {hkl}, calculou-se também o parâmetro de rede  $a$  da fase austenítica CFC através de uma das equações abaixo,

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\text{sen}^2 \theta}{s} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad \text{eq. 5.1}$$

$$e \quad \frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad \text{eq. 5.2}$$

pois se conhecem tanto  $2\theta$ ,  $\lambda$  (comprimento de onda da radiação incidente) bem como a distância  $d_{hkl}$ . No caso foi utilizado a eq. 5.2 que reescrita se transforma em:

$$a = \left( \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right) d_{hkl} \quad \text{eq. 5.3}$$

Conhecido  $a$ , foi calculado também o volume da célula unitária da estrutura CFC:

$$V_{\text{CFC}} = a^3 \quad \text{eq. 5.4}$$

### 5.2.3.2 Indexação dos planos {hk.l} e determinação dos parâmetros de rede $a$ e $c$ para a fase martensítica $\epsilon$ , hexagonal

Para o sistema hexagonal, a indexação poderia ser feita analiticamente através de tentativas escolhendo-se os possíveis índices de Miller e, determinando-se os valores de  $A$  e  $C$  a partir de:

$$\text{sen}^2\theta = A (h^2 + hk + k^2) + Cl^2 \quad \text{eq. 5.5}$$

Em vez disso, tomou-se um caminho alternativo. Buscou-se na literatura [Breedis, 1962, Rong, 1994, Rong, 1995, Sade, 1988, Sato, 1986 e Cullity, 1978], dados de difratograma do sistema hexagonal que fornecessem os valores de  $a$  e  $c$ . Com estes valores e conhecendo-se os possíveis planos de reflexão (as reflexões ausentes são todos os planos  $\{hk.l\}$  cujos valores  $h+2k$  são inteiros e múltiplos de 3 e  $l$  ímpar), calcularam-se os valores da distância interplanar  $d_{hkl}$  através da equação, abaixo:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{eq. 5.6}$$

Uma vez que o difratograma fornece os valores de  $d$ , estes foram relacionados com os valores calculados a partir da literatura e as respectivas raías, indexadas.

Conhecidos os valores de  $\{hk.l\}$  pode-se voltar à eq. 5.5 ou a eq. 5.6 e calcular os valores reais de  $a$  e  $c$  para os materiais em análise.

No caso, foi utilizado a eq. 5.5 onde, primeiramente, determinaram-se os valores dos parâmetros  $A$  e  $C$  e, posteriormente, através das equações abaixo, foram determinados os valores de  $a$  e  $c$ .

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3A}} \quad \text{eq. 5.7}$$

$$c = \frac{\lambda}{2\sqrt{C}} \quad \text{eq. 5.8}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente que, para o Mo, vale 0.71069 Å.

Foi calculado também o volume da célula unitária para o sistema hexagonal a partir da equação abaixo,

$$V_{\text{HCP}} = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \quad \text{eq. 5.9}$$

Os dados de parâmetros de rede das duas fases serão utilizados para o cálculo das frações volumétricas das respectivas fases.

### 5.2.3.3 Determinação das frações volumétricas das fases austenítica $\gamma$ e martensítica $\varepsilon$ para as diversas condições de tratamento termomecânico

A fração volumétrica das fases pode ser calculada através da equação:

$$\frac{I_{\gamma}}{I_{\varepsilon}} = \frac{R_{\gamma} C_{\gamma}}{R_{\varepsilon} C_{\varepsilon}} \quad \text{eq. 5.10}$$

onde  $I_{\gamma}$  e  $I_{\varepsilon}$  e  $C_{\gamma}$  e  $C_{\varepsilon}$  são as intensidades do feixe difratado e concentrações da fase austenítica  $\gamma$  e martensítica  $\varepsilon$  respectivamente.

Os valores de  $C_{\gamma} / C_{\varepsilon}$  podem, portanto, ser obtidos a partir da medida de  $I_{\gamma} / I_{\varepsilon}$  e do cálculo de  $R_{\gamma}$  e  $R_{\varepsilon}$ .

Uma vez conhecidos os valores de  $C_{\gamma} / C_{\varepsilon}$ , o valor de  $C_{\gamma}$  ou  $C_{\varepsilon}$  pode ser obtido através de uma relação adicional,

$$C_{\gamma} + C_{\varepsilon} = 1 \quad \text{eq. 5.11}$$

Para o cálculo das concentrações requer-se então o conhecimento de  $R$  que, por sua vez, depende da estrutura cristalina e dos parâmetros de rede das duas fases.

O parâmetro  $R$  é dado por:

$$R = \left( \frac{1}{V^2} \right) \left[ |F|^2 p \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right] e^{-2M} \quad \text{eq. 5.12}$$

quando não se usa o monocromador ou,

$$R = \left( \frac{1}{V^2} \right) \left[ |F|^2 p \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right] e^{-2M} \quad \text{eq. 5.13}$$

quando se usa o monocromador [Cullity, 1978]

Explicitamente, para o cálculo do fator  $R$ , deve-se conhecer o volume da célula unitária  $V$ , o fator de estrutura  $F_{hkl}$ , o fator de multiplicidade  $p_{hkl}$  e o ângulo  $2\theta$  para a linha ou plano de difração  $\{hkl\}$  em questão. Isto deve ser conhecido para cada par de intensidades que se tome para a relação das fases.

O fator de temperatura  $e^{-2M}$  não é necessário ser calculado (para cada par em questão) pois, no intervalo dos ângulos  $2\theta$  considerado, a relação entre eles é próximo de 1.

O fator de multiplicidade encontra-se tabelado para cada família de planos, tanto para a estrutura CFC como para a estrutura HC, no apêndice 13 da referência [Cullity, 1978].

O ângulo  $2\theta$  é obtido diretamente do difratograma e o ângulo  $2\alpha$  do monocromador é constante e no caso, da grafita, vale  $26,508^\circ$ .

Para a determinação de  $R$  deve-se então calcular o fator de estrutura  $F$  para cada raia utilizada que, por sua vez, tem a fórmula,

$$F_{hkl} = \sum_{\mathbf{n}} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad \text{eq. 5.14}$$

e depende do fator de espalhamento atômico  $f_n$ , da posição do átomo na célula unitária,  $u_n, v_n, w_n$  e dos índices da raia  $\{hkl\}$ .

O fator de espalhamento atômico  $f_n$ , encontra-se tabelado no apêndice 12 da referência [Cullity, 1978] para cada tipo de átomo e varia em função do  $\sin\theta/\lambda$  onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente. No caso de ligas,  $f_n$  deve ser calculado levando-se em conta a concentração de cada elemento na liga, isto é,

$$f_n = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + \dots \quad \text{eq. 5.15}$$

onde  $c_1, c_2, c_3$ , etc. são as concentrações em peso dos elementos constituintes.

Para a estrutura CFC, onde a célula unitária possui quatro átomos nas posições  $0\ 0\ 0$ ;  $1/2\ 1/2\ 0$ ;  $1/2\ 0\ 1/2$  e  $0\ 1/2\ 1/2$ , levando-se em conta somente as reflexões possíveis,  $F$  é dado por:

$$F = 4f_n \quad \text{ou mais especificamente,}$$

$$|F|^2 = 16f_n^2 \quad \text{eq. 5.16}$$

Para a estrutura CFC, fase austenítica, basta que se calcule o valor de  $f_n$  para a raia em questão e voltar as eqs. 5.12 ou 5.13 para o cálculo do respectivo  $R$ .

No caso da estrutura HC, onde os átomos da célula unitária estão nas posições 0 0 0 e 2/3 1/3 1/2, pode se chegar às seguintes relações:

- para os planos (10.0) e (10.2),  $|F|^2 = f_c^2$  eq. 5.17

e,

- para os planos (10.1) e (10.3)  $|F|^2 = 3f_n^2$  eq. 5.18

Logo, calculando se o valor de  $f_n$  para cada situação e substituindo-o na eq. 5.12 ou eq. 5.13, pode se obter o valor do respectivo  $R$ . Como a tabela do apêndice 12 não fornecia os pontos necessários para a interpolação, a mesma foi transformada em gráfico conforme apresentado na figura 5.4.

Para o cálculo das concentrações foi utilizado a intensidade máxima e não a intensidade integrada por dois motivos: primeiro, pela dificuldade de se calcular a área sob a curva a partir do gráfico gerado pelo equipamento antigo e segundo, porque, praticamente não houve alargamento dos picos, e neste caso pode-se considerar que a altura dos mesmos é proporcional à área sob a curva.

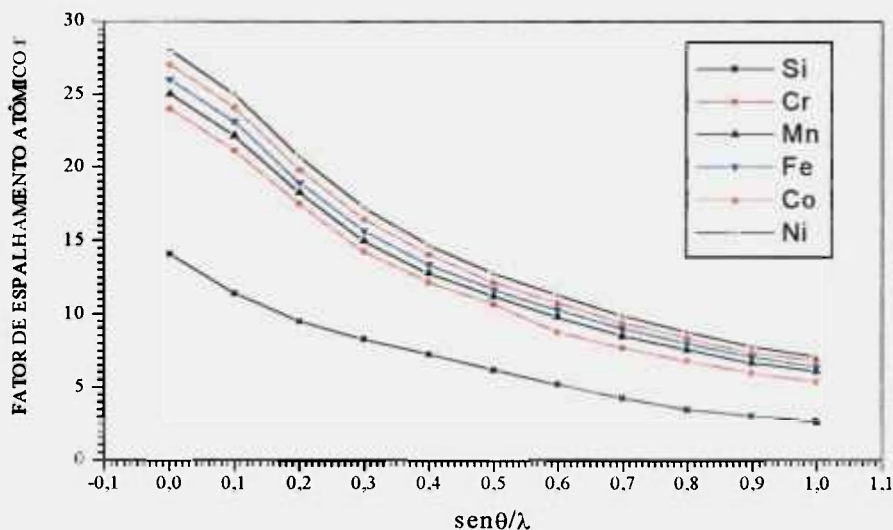


Figura 5.4 Gráfico do fator de espalhamento atômico  $f_n$ , em função de  $\text{sen}\theta/\lambda$ , obtido a partir da tabela do apêndice 12, referência [Cullity, 1978].

Como foi dito anteriormente, um outro cuidado tomado foi a montagem das amostras em suporte giratório (spinner), para minimizar o efeito de orientações preferenciais.

Além dos cuidados acima, na determinação das concentrações utilizou-se a média de pelo menos quatro pares de raias distintas e no cálculo das intensidades eliminou-se a radiação de fundo (background).

#### **5.2.4 Metalografia**

Assim como na etapa preliminar, todas as etapas dos ensaios para caracterização do EMF foram acompanhados por análise metalográfica. Para minimizar a introdução de tensões mecânicas, as amostras foram cortadas na cortadeira ISOMET 2000 com disco adiamantado. Foi utilizado carga de 350 g e rotação de 4000 rpm. Para evitar aquecimento, as amostras foram embutidas a frio em resina Epox (EpoFix da Struers) cuja temperatura máxima de polimerização é da ordem de 75 °C. Como será visto posteriormente, 75 °C está abaixo da temperatura  $A_1$ , temperatura de início da reversão da martensita em austenita. Após o embutimento, as amostras foram lixadas com lixas 320, 400, 600, 1000 e 1200. Posteriormente foram polidas em pasta de diamante de 6, 1 e 0,25  $\mu\text{m}$ . O ataque principal para revelar a microestrutura foi a solução de Glicerégia, uma mistura de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e Glicerol. As amostras foram analisadas no microscópio ótico, Neophot 32 da Carl Zeiss usando recursos de contraste de interferência e polarização.

#### **5.2.5 Ensaio de Dureza**

Nas amostras utilizadas para a análise metalográfica foram realizados também ensaios de dureza. A escala utilizada foi a Vickers com carga de 5 kg com cinco medidas para cada ponto e o equipamento utilizado foi o Durômetro Heckert WPM do DEMA/FEM/UNICAMP.

### **5.3 Resultados e discussões parciais**

Passar-se-á agora à apresentação dos resultados e, na medida do possível, os mesmos serão parcialmente discutidos principalmente do ponto de vista de comparações entre as duas ligas. A discussão geral será feita após a apresentação de todos os resultados onde os dados deste trabalho serão comparados principalmente com aqueles existentes na literatura.

#### **5.3.1 Ensaios de tração e recuperação de forma.**

Os primeiros resultados do EMF foram mostrados no capítulo anterior e também apresentados no 11<sup>o</sup> CBECIMAT, [Otubo, 1994b]. O método utilizado foi o do ensaio de dobramento realizado em fitas de 0,22 mm de espessura com uma pré-deformação de 4 %. A recuperação de forma total foi da ordem de 80 % para as duas ligas. Yang e colaboradores [Yang, 1992a], fazendo ensaios de dobramento em uma liga similar à CrNi fornecida pela NKK, obtiveram 87 % de recuperação de forma total.

Para a caracterização efetiva do EMF, em vez do ensaio de dobramento, optou-se pelo ensaio de tração por ser este um método mais preciso em que a variação dimensional, tensão mecânica e temperatura impostas à amostra podem ser acompanhadas continuamente através do extensômetro e do termopar acoplados à amostra.

A figura 5.5 apresenta uma curva típica de tração versus deformação que fornece, além dos respectivos valores de tensão no limite de escoamento a 0,2 % de deformação,  $\sigma_{0,2\%}$ , e tensão a 4 % de deformação,  $\sigma_{4\%}$ , os parâmetros,  $R_E$ ,  $R_{EM}$  e  $R_T$ .

A figura 5.6 mostra a segunda etapa que é a evolução da curva de recuperação durante o ciclo de aquecimento e resfriamento. Este tipo de abordagem em que se acompanha a evolução durante o tensionamento e posterior recuperação da forma no aquecimento e resfriamento é bastante raro na literatura. Normalmente, a deformação mecânica, seja de tração ou de

compressão, é feita em separadamente da etapa de recuperação. Após a tração ou a compressão, a amostra é retirada da máquina e, posteriormente, levada ao forno com temperatura e tempo de patamar preestabelecidos para recuperação de forma. O parâmetro medido se refere geralmente à recuperação de forma total,  $R_T$ . Isto é, não se faz uma análise separada da recuperação elástica,  $R_E$ , e da recuperação decorrente do aquecimento e resfriamento,  $R_{EM}$ . Como será visto posteriormente, o acompanhamento contínuo é importante pois todos os parâmetros acima variam com o número de ciclos térmicos ou de treinamento e com a temperatura de ciclagem.

Referindo-se ainda a figura 5.6, no eixo da ordenada que representa a recuperação de forma, 100 % corresponde a 4 % de deformação. A escala foi mudada para facilitar a interpretação.

Como a amostra foi tracionada, contração significa então, recuperação de forma.

Como explicado anteriormente, com o alívio da carga (tensão mecânica), existe uma recuperação espontânea de forma que corresponde à recuperação elástica,  $R_E$ .

Uma vez aliviada a carga, começa a etapa de aquecimento.

No estágio inicial, até próximo de 100 °C, não existe recuperação de forma. A partir deste ponto, a medida que a temperatura sobe, a curva se desvia da tangente 1 e começa a haver recuperação de forma. Ou seja, tem-se início a reversão da martensita, tanto térmica como aquela induzida mecanicamente, em austenita. A temperatura na qual a curva se desvia da tangente corresponde à temperatura  $A_I$ .

A medida que a temperatura aumenta, a recuperação de forma continua até se chegar a um ponto em que novamente a curva se desvia de uma segunda tangente 2. Esse ponto assinala o fim da reversão da martensita em austenita e corresponde a temperatura  $A_F$ . A partir desse ponto, em vez de contração, tem-se a dilatação da amostra.

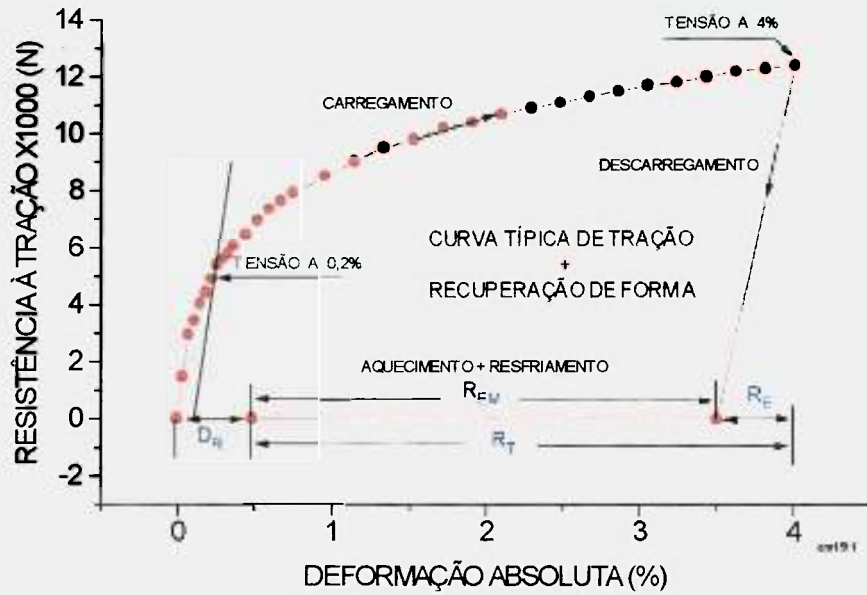


Figura 5.5 Curva típica do ensaio de tração com os respectivos parâmetros.

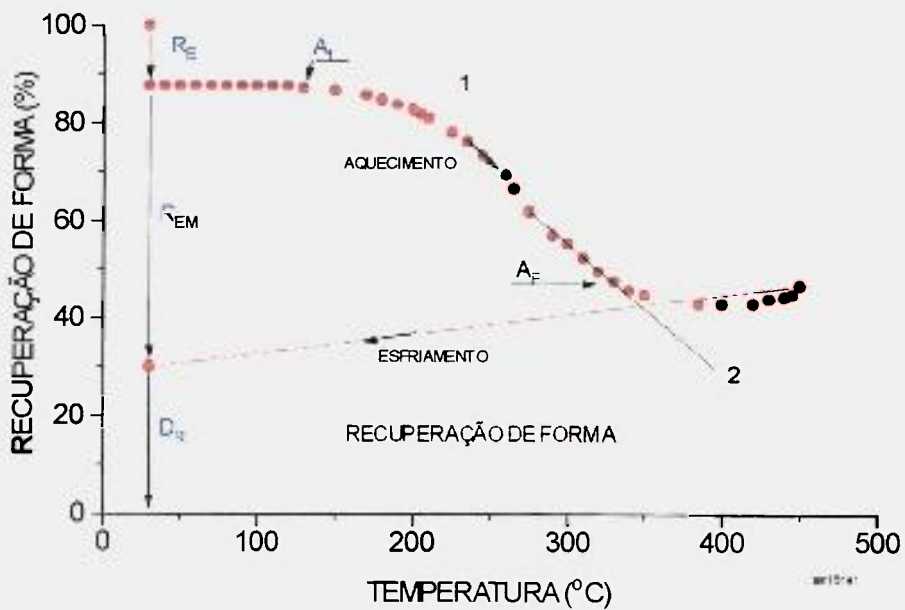


Figura 5.6 Curva típica de recuperação de forma com a temperatura após ensaio de tração.

Na realidade, durante toda a fase de aquecimento, a amostra está sujeita também à dilatação térmica usual, com coeficiente de expansão conforme determinado no capítulo anterior. Daí o aumento do comprimento a partir de  $A_F$ .

Atingida a temperatura preestabelecida de 450 °C ou 600 °C, a amostra é mantida por 10 minutos neste patamar. A partir daí, começa-se então a etapa de resfriamento, completando o ciclo de recuperação de forma, quando se atinge a temperatura ambiente.

Esta recuperação de forma, obtida a partir do aquecimento e posterior resfriamento, é devido ao EMF ou  $R_{EM}$ .

O que falta para completar 100 % de recuperação, é a deformação não recuperada ou deformação residual,  $D_R$ .

Se os ciclos de tração, aquecimento e resfriamento são repetidos várias vezes, além da análise da evolução das curvas de recuperação, pode-se observar também a variação de  $R_E$ ,  $R_{EM}$  e  $R_T$  em função do número de ciclos, ou seja, em função do efeito do treinamento.

A visão conjunta da recuperação de forma, levando-se em conta a dilatação térmica do material, só é possível quando se faz o acompanhamento contínuo da evolução da curva de recuperação em função da temperatura. Isto é importante pois o formato da curva também muda com a ciclagem termomecânica. Como foi apresentado anteriormente, esse tipo de abordagem é raramente visto na literatura.

Como foi mostrado anteriormente, poderia se obter também os valores das temperaturas de transição  $A_I$  e  $A_F$  a partir dessas curvas de recuperação. No entanto, como não se teve condição de controlar a taxa de aquecimento, os valores, quando considerados, serão somente indicativos.

Com as explicações preliminares acima de sobre a maneira como os parâmetros principais foram obtidos, passar-se-á à apresentação dos resultados propriamente ditos e, na medida do possível, serão feitas comparações entre as duas ligas, que é um dos objetivos deste trabalho.

Tabela 5.1 Dados de recuperação de forma e resistência à tração das ligas CrNi e CrNiCo ensaiadas em diferentes condições de temperatura.

liga	temp. (°C)	amostra	ciclo nº	R <sub>E</sub> (%)	R <sub>EM</sub> (%)	R <sub>T</sub> (%)	σ <sub>0,2%</sub> (MPa)	σ <sub>4,0%</sub> (MPa)
CrNi	450	AM15	1	12,4	58,1	70,5	194,1	420,5
			2	13,3	67,6	80,9	177,2	442,0
			3	14,3	71,4	85,7	175,3	465,6
			4	16,2	70,4	86,6	173,0	488,4
			5	16,2	70,5	86,7	170,6	504,7
	600	AM16	1	12,9	65,1	78,0	198,0	445,2
			2	12,9	76,2	89,1	199,0	450,7
			3	13,8	79,2	93,0	200,0	446,0
			4	13,8	80,2	94,0	200,4	447,0
			5	12,8	82,2	95,0	200,9	444,8
			6	13,8	81,2	95,0	201,1	448,8
	CrNiCo	450	AM21	1	10,5	54,3	64,8	232,6
2				13,3	56,2	69,5	206,4	476,8
3				16,2	57,1	73,3	185,6	523,5
4				18,1	55,2	73,4	184,2	576,7
5				19,0	54,3	73,3	179,5	625,4
600		AM241	1	11,7	47,1	58,8	251,1	463,1
			2	15,3	60,5	75,9	240,8	490,2
			3	15,3	70,2	85,5	231,1	495,7
			4	15,7	72,1	87,8	221,1	503,1
			5	16,6	72,5	89,1	222,6	502,8
			6	-	-	-	223,4	504,5
680		AM25	1	9,8	54,2	64,0	238,6	413,0
			2	12,4	61,9	74,3	241,8	463,9
			3	15,7	58,6	74,3	244,2	472,4
630		AM25	4	15,7	71,0	86,7	246,7	493,9
			5	17,3	69,4	86,7	247,1	504,6
			6	16,1	70,6	86,7	249,2	510,1

Como foi mostrado no capítulo anterior, das três composições preparadas, somente duas foram levadas a cabo em termos de análise do EMF, quais sejam: CrNi e CrNiCo. Essas duas ligas foram cicladas entre a temperatura ambiente (25 °C) e 450 ou 600 °C. A liga CrNiCo foi ciclada também a temperaturas mais elevadas, 630 e 680 °C.

A tabela 5.1 apresenta o sumário dos resultados obtidos a partir dos ensaios de tração. Para uma melhor visualização, os dados serão analisados graficamente. Além disso, as análises serão separadas por tópicos tais como: efeito da ciclagem termomecânica ou treinamento na recuperação de forma, efeito da temperatura de ciclagem na recuperação de forma, etc..

### **5.3.1.1 Influência da ciclagem térmica ou treinamento sobre a recuperação de forma**

A figura 5.7 mostra a evolução das curvas de recuperação de forma em função da temperatura para diferentes números de ciclos a 450 °C na liga CrNi (AM15). Como pode ser visto, o aumento da recuperação de forma foi bastante sensível nos três primeiros ciclos. A partir do terceiro ciclo, a recuperação estabilizou-se e as curvas praticamente coincidiram no estágio de resfriamento.

Uma análise mais detalhada pode ser feita através da figura 5.8 onde a variação de cada parâmetro de recuperação foi relacionada ao número de ciclos. A recuperação elástica  $R_E$  cresceu com o aumento do número de ciclos, passando de 12,4 % no primeiro ciclo para 16,2 % no quinto ciclo, um aumento de aproximadamente 4%. No entanto, a variação maior foi apresentada pela  $R_{EM}$  que passou de 58,1 % no primeiro ciclo para 71,4 % no terceiro ciclo e estabilizando-se a seguir. Em termos de recuperação total  $R_T$ , levando-se em conta os dois termos anteriores, os valores obtidos foram 70,5 % no primeiro ciclo e 85,7 % no terceiro ciclo com uma variação de aproximadamente 15 %. A partir do terceiro ciclo, a  $R_T$  praticamente se estabilizou com recuperação máxima de 86,7 %.

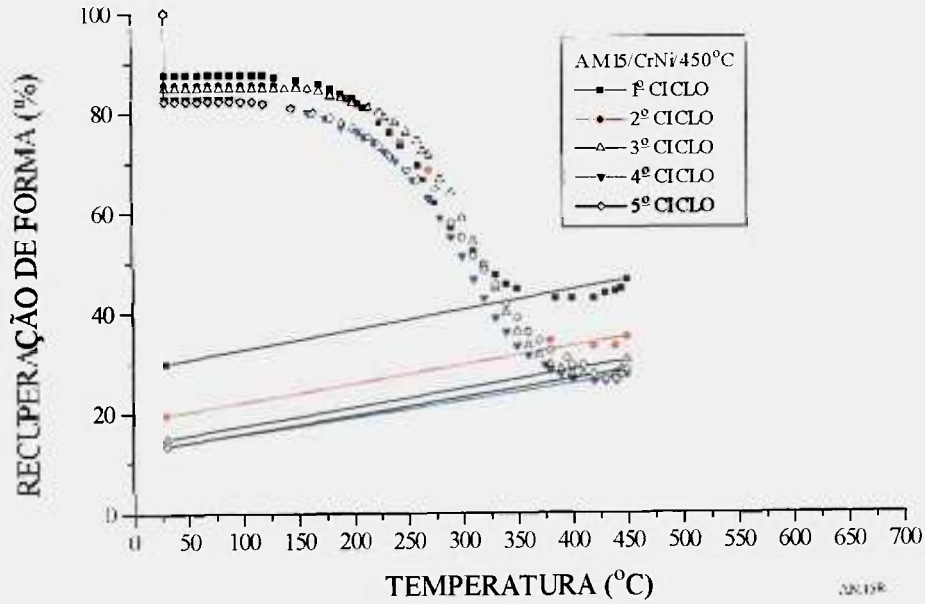


Figura 5.7 Curvas de recuperação de forma em função da temperatura para diferentes ciclos à 450 °C na liga CrNi (AM15).

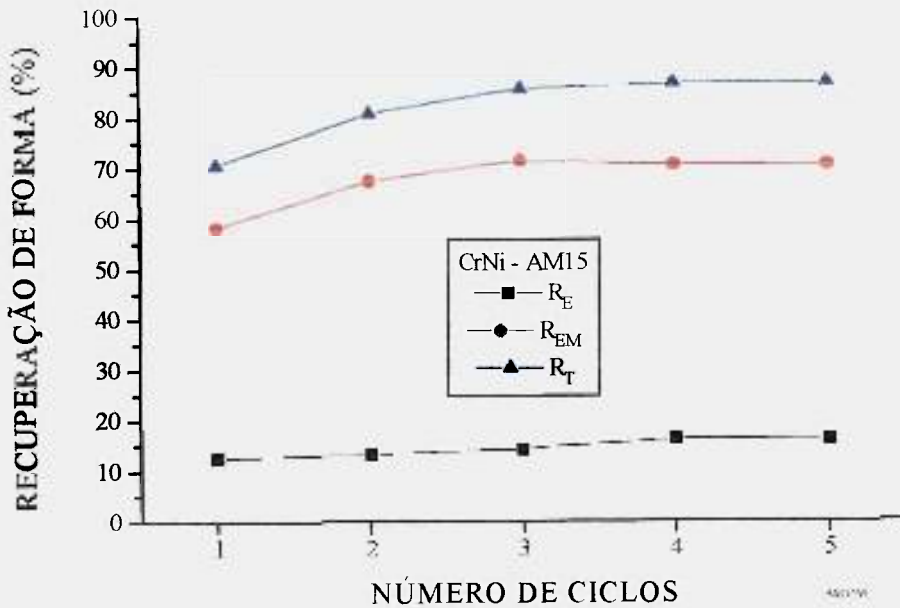


Figura 5.8 Recuperação de forma em função do número de ciclos para a liga CrNi (AM15), cicladas a 450 °C.

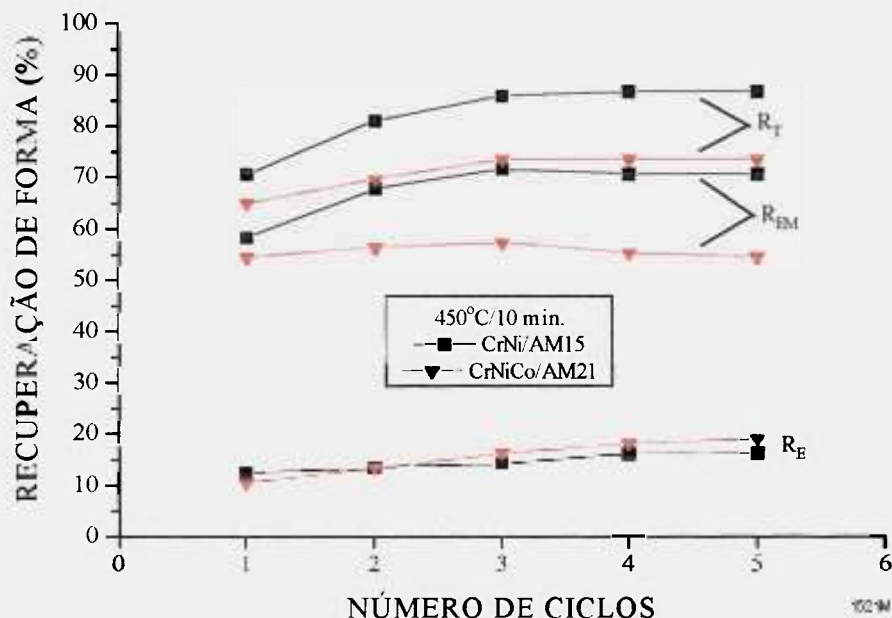


Figura 5.9 Recuperação de forma em função do número de ciclos para as ligas CrNi (AM15) e CrNiCo (AM21) cicladas a 450 °C.

Na figura 5.9 são comparados dados das ligas CrNiCo (AM21) e CrNi (AM15), cicladas nas mesmas condições a 450 °C por 10 min. de patamar. Ao contrario da liga CrNi (AM15), para esta temperatura, a CrNiCo (AM21) apresentou  $R_{EM}$  praticamente constante ao longo dos ciclos com seu valor em torno de 55 %. A maior contribuição para o aumento da  $R_T$  foi devido à recuperação elástica  $R_E$  que passou de 10,5 % no primeiro ciclo para 19,0 % no quinto ciclo, isto é, dobrando praticamente de valor. Semelhante à liga CrNi, os valores de  $R_T$  da liga CrNiCo, estabilizaram-se também no terceiro ciclo, mas em valores inferiores: 86,7 % para a liga CrNi e 73,3 % de recuperação para a liga CrNiCo no quinto ciclo, uma diferença de 13,4 %. Os valores apresentados acima mostram que somente a recuperação por EMF ( $R_{EM}$ ) da liga CrNi é equivalente a soma das recuperações ( $R_E + R_{EM}$ ) da liga CrNiCo.

A figura 5.10 apresenta as curvas de recuperação de forma em função da temperatura para as amostras acima no último ciclo de treinamento mostrando que, para a temperatura de tratamento de 450 °C, o efeito do treinamento foi maior para a liga CrNi do que para a liga CrNiCo.

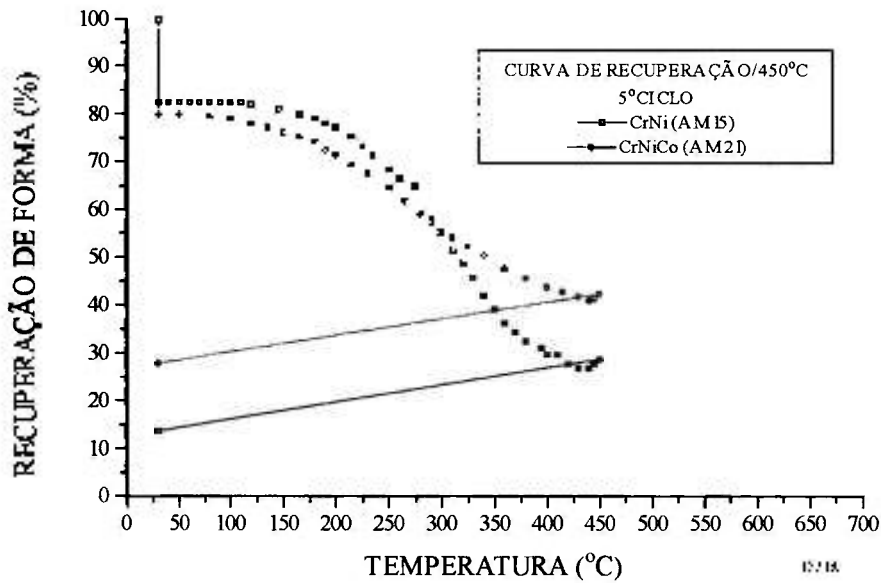


Figura 5.10 Curvas de recuperação de forma em função da temperatura para a ligas CrNi (AM15) e CrNiCo (AM21) no quinto ciclo para a temperatura de patamar de 450 °C.

### 5.3.1.2 Influência da temperatura de treinamento sobre a recuperação de forma.

A figura 5.11 compara a variação da recuperação de forma em função do número de ciclos para a liga CrNi cicladas a 450 °C (AM15) e 600 °C (AM16).

A recuperação elástica  $R_E$ , da amostra treinada a 600 °C (AM16), praticamente não se modificou ao longo dos ciclos com a variação entre um mínimo de 12,9 % e um máximo de 13,8 %. Se a recuperação elástica foi praticamente constante, a variação da recuperação devida ao aquecimento e resfriamento,  $R_{EM}$ , foi bastante significativa principalmente nos três primeiros ciclos. Isto se refletiu na recuperação total  $R_T$ , que passou de 78,0 % no primeiro ciclo para 93,0 % no terceiro ciclo e terminando com 95,0 % no quinto e sexto ciclos contra os 86,7 % da amostra ciclada a 450 °C. Estes dados mostraram a eficiência do treinamento ou da ciclagem térmica a 600 °C. Em valores absolutos, 95 % significa que, dos 4 % de deformação, 3,8 % ( $4\% \times 0,95 = 3,8\%$ ) foram recuperados.

Para as duas amostras da liga CrNi, independentemente da temperatura de ciclagem, a variação da recuperação devida ao EMF  $R_{EM}$ , foi grande nos três primeiros ciclos. No entanto,

essa variação é mais drástica quando a ciclagem é feita a 600 °C (AM16) como mostrado nas curvas de recuperação da figura 5.12. A partir do terceiro ciclo, as curvas praticamente se confundiram mostrando que a recuperação de forma se estabilizou. A figura 5.12 deve ser comparada com a figura 5.7, que mostra a mesma liga (AM15), ciclada a 450 °C.

A liga CrNiCo apresentou um comportamento similar à CrNi em relação aos treinamentos a 450 °C (AM21) e 600 °C (AM241), como pode ser visto na figura 5.13. Aqui também se verificou a maior eficiência do tratamento em temperatura superior. No treinamento a 600 °C, ao contrario do que aconteceu na ciclagem a 450 °C em que a contribuição ao aumento da recuperação total  $R_T$  era devida praticamente ao aumento da recuperação elástica, o fator que mais contribuiu foi a variação do termo  $R_{EM}$ . Enquanto a  $R_{EM}$  da amostra tratada a 450 °C (AM21) era praticamente constante ao longo dos ciclos, com seu valor em torno de 55 %, a amostra tratada a 600 °C (AM241) passou de 47,1 % no primeiro ciclo para 72,5 % no quinto ciclo, significando um aumento de 25,4 %. Os valores da recuperação total  $R_T$  no quinto ciclo foram respectivamente de 73,3 % e 89,1 % respectivamente para as amostras tratadas a 450 °C e 600 °C, isto é, um aumento na recuperação total  $R_T$  de quase 16 %.

Comparando-se as duas ligas, a diferença na recuperação de forma total,  $R_T$ , que a 450 °C era de ~ 13 %, a 600 °C, caiu para ~6 % com vantagens para a liga CrNi. Isto é, a passagem da temperatura de treinamento de 450 para 600 °C, apesar de ter permitido um crescimento relativamente maior da recuperação de forma da liga CrNiCo, não foi suficiente para alcançar os valores obtidos pela liga CrNi.

A figura 5.14 compara as duas ligas treinadas à 600 °C evidenciando o que foi dito acima. Isto é, a superioridade da liga CrNi, (AM16), cuja recuperação total  $R_T$ , no quinto ciclo foi de 95 % contra 89,1 % da liga CrNiCo, (AM241) no mesmo ciclo.

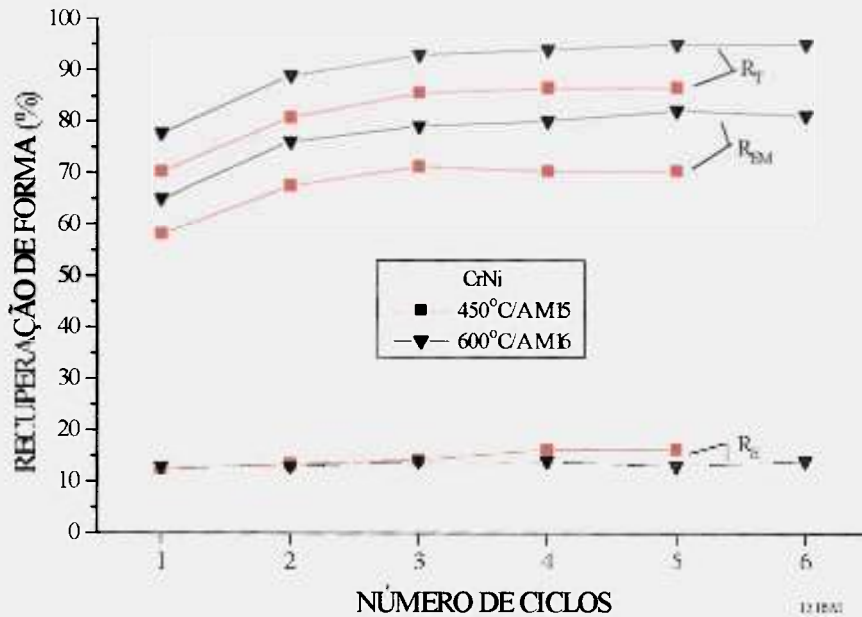


Figura 5.11 Recuperação de forma em função do número de ciclos para a liga CrNi cicladas a 450 °C (AM15) e 600 °C (AM16).

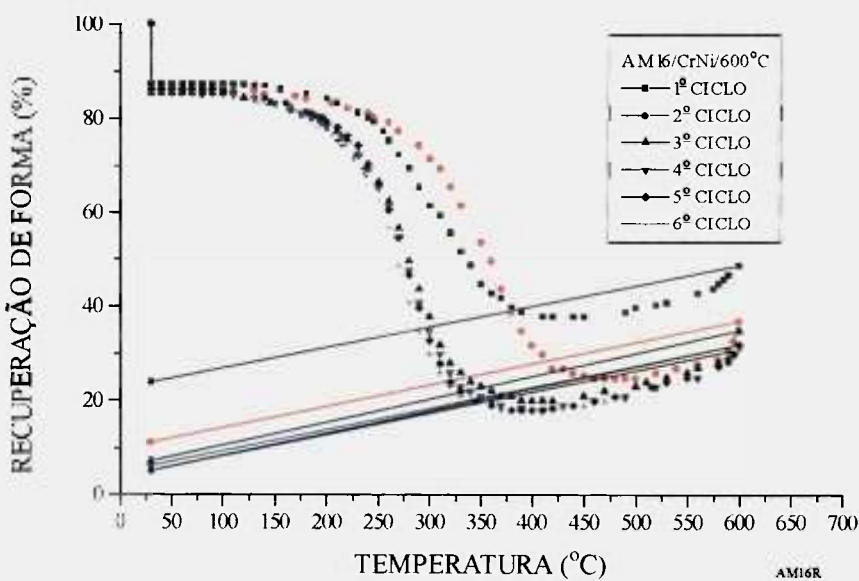


Figura 5.12 Curvas de recuperação de forma em função da temperatura para a liga CrNi (AM16), cicladas a 600 °C.

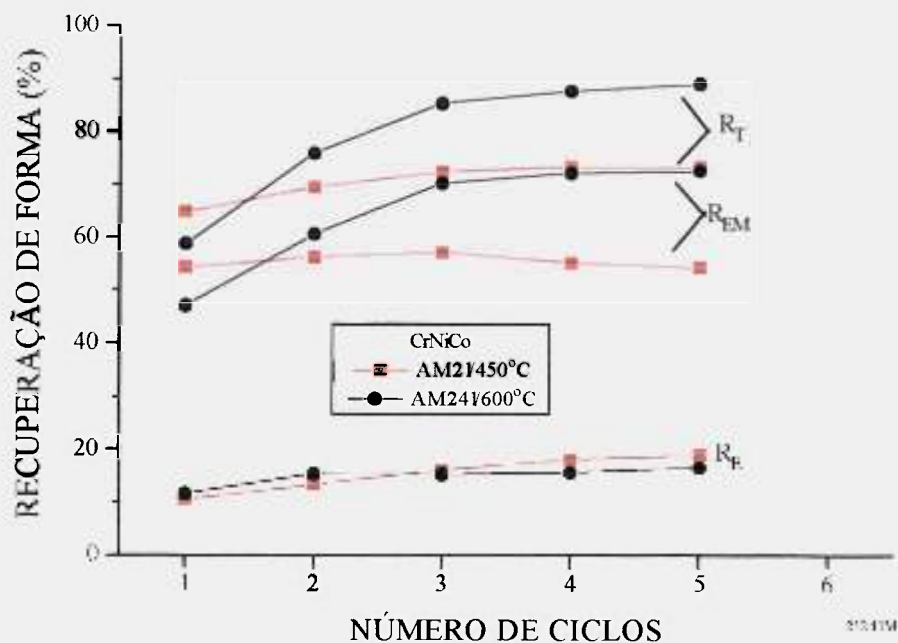


Figura 5.13 Recuperação de forma da liga CrNiCo em função do número de ciclos a 450 (AM21) e 600 °C (AM241).

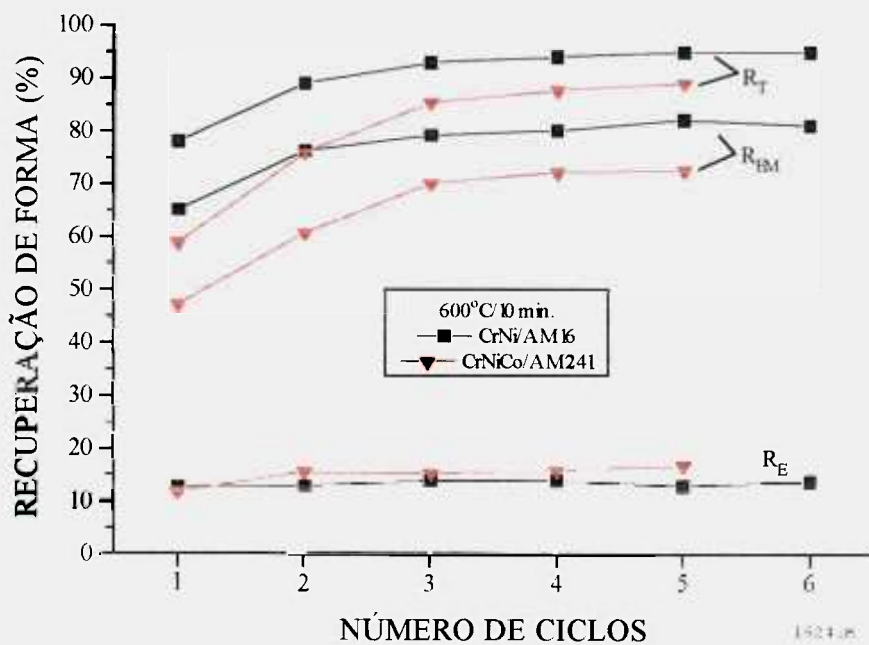


Figura 5.14 Recuperação de forma em função do número de ciclos para as ligas CrNi (AM16) e CrNiCo (AM241), cicladas a 600 °C.

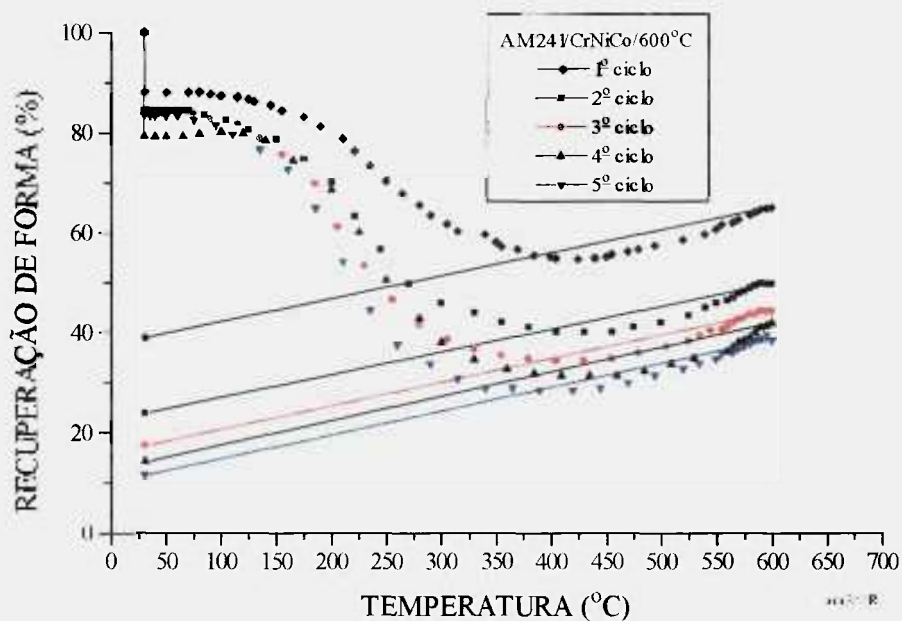


Figura 5.15 Curvas de recuperação de forma em função da temperatura para a liga CrNiCo, (AM241), ciclada a 600 °C

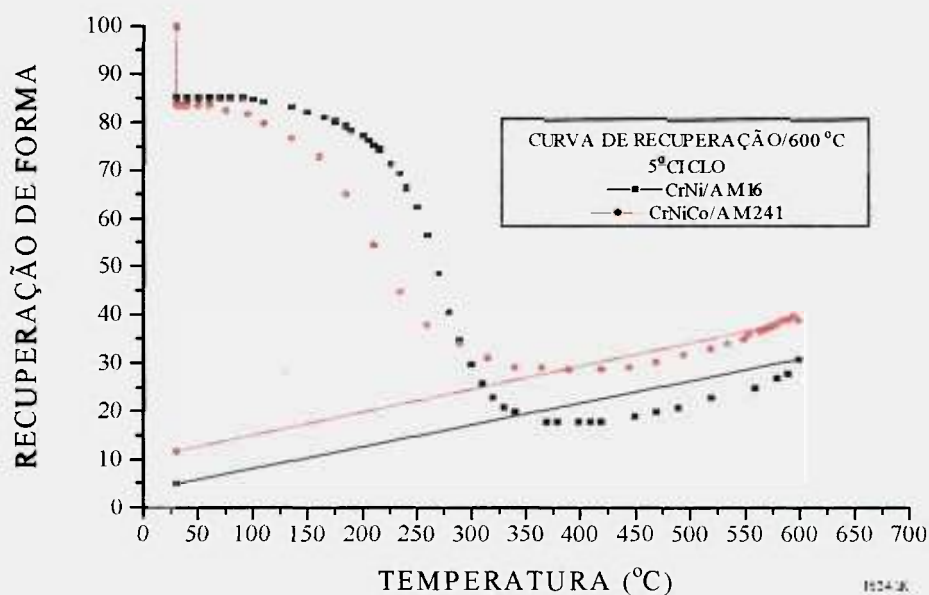


Figura 5.16 Curvas de recuperação de forma no quinto ciclo em função da temperatura para as ligas CrNi e CrNiCo, cicladas a 600 °C

Ainda da figura 5.14 pode-se observar que recuperação de forma total da liga CrNiCo treinada a 600 °C não se estabilizou até o quinto ciclo, apresentando tendência de crescimento, ainda que pequeno. Essa não estabilização pode ser visualizado melhor na figura 5.15 em que as curvas de recuperação de forma em função da temperatura são distintas para os diferentes ciclos. Esta figura deve ser comparada à figura 5.12 que apresentou a liga CrNi nas mesmas condições de ensaio onde as curvas de recuperação de forma praticamente coincidiram a partir do terceiro ciclo. O sexto ciclo não pôde ser completado devido à interrupção de energia quando se iniciava a fase de aquecimento e resfriamento.

A figura 5.16 compara as curvas de recuperação de forma em função da temperatura das duas ligas no quinto ciclo cicladas a 600 °C mostrando a melhor performance da liga CrNi.

A liga CrNiCo foi testada também a temperaturas mais elevadas. A amostra AM25 foi ensaiada nos três primeiros ciclos a 680 °C e nos três últimos a 630 °C conforme mostrado na figura 5.17. Na mesma figura, para comparação é apresentada também a amostra ciclada a 600 °C. Em termos de recuperação de forma elástica,  $R_E$ , o treinamento a temperaturas mais elevadas praticamente não alterou o comportamento, sendo semelhante àquela ciclada a 600 °C, isto é, apresentou um pequeno crescimento até o terceiro ciclo e estabilizou-se a seguir.

Já o efeito na recuperação de forma devido ao aquecimento,  $R_{EM}$ , foi bastante drástico. Diferentemente da amostra ciclada a 600 °C (AM241) que apresentou uma recuperação crescente até o terceiro ciclo e posteriormente um crescimento menos acentuado, a amostra AM25, enquanto ciclada a 680 °C, apresentou um crescimento do primeiro para o segundo ciclo, seguida de uma diminuição. Com o abaixamento da temperatura de 680 °C para 630°C, houve um aumento sensível na recuperação, passando de 58,6 % no terceiro ciclo para 71 % no quarto ciclo, estabilizando-se a partir desse ciclo. Em termos de recuperação de forma total, para a liga ciclada a 680 e 630 °C, houve um crescimento do primeiro para o segundo ciclo e manteve-se constante do segundo para o terceiro ciclo com  $R_T$  de 74,3 %. Se comparada àquela ciclada a 600 °C, no mesmo ciclo, a diferença para menos foi superior a 10 %. Isto é bastante visível na figura 5.17. Quando a ciclagem passou a ser feita a 630 °C, houve um aumento de recuperação do terceiro para o quarto ciclo e então se estabilizando com  $R_T$  de 86,7%, muito próximo do valor de 89,1 % alcançando pela amostra ciclada a 600 °C (AM241).

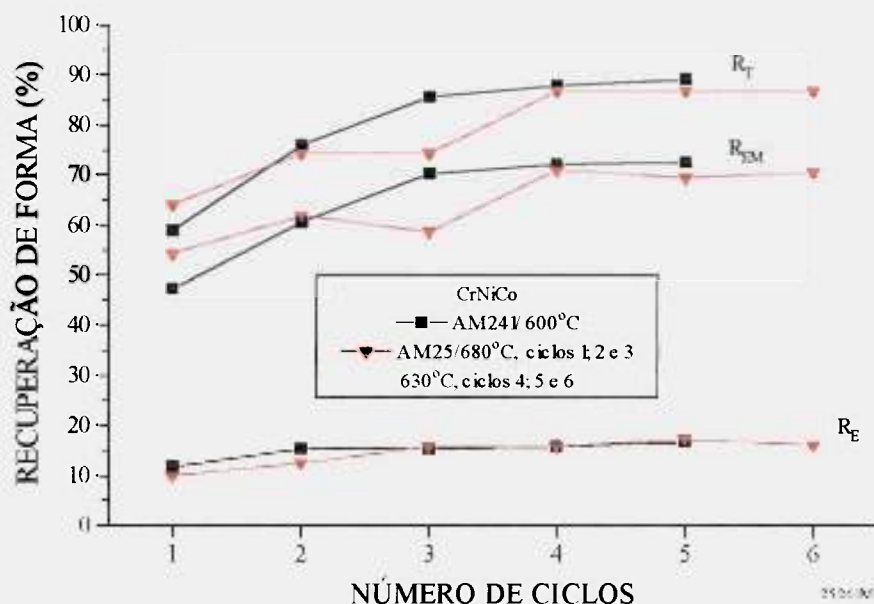


Figura 5.17 Recuperação de forma em função do número de ciclos para a liga CrNiCo cicladas a 600 °C, AM241 e 680 e 630 °C, AM25.

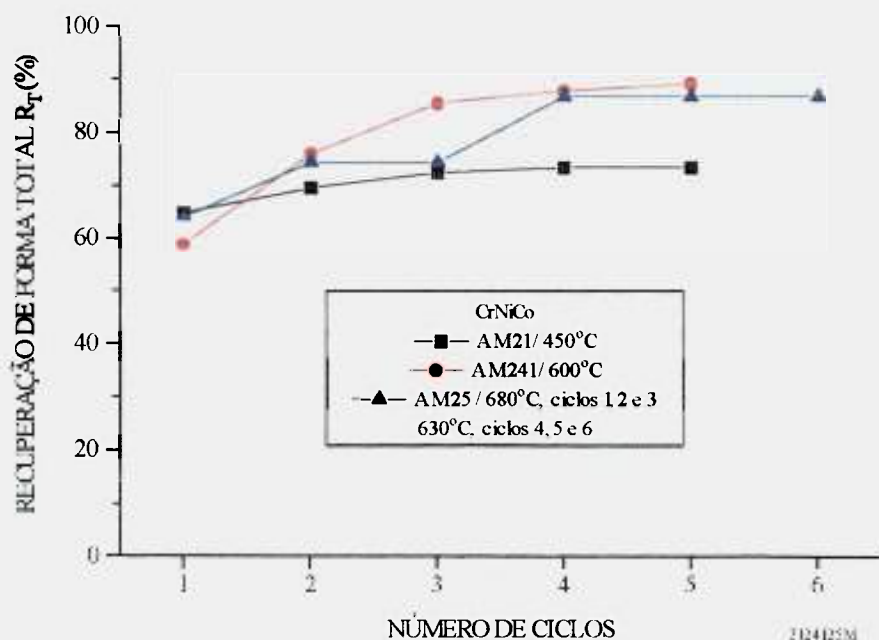


Figura 5.18 Recuperação de forma total  $R_T$  para a liga CrNiCo, em função do número de ciclos a 450 (AM21), 600 °C (AM241) e 680 e 630 °C (AM25).

Na figura 5.18, comparam-se os valores de recuperação total,  $R_T$ , das amostras cicladas a temperaturas de 450, 600, 680 e 630 °C. A amostra ciclada a 680 e 630 °C teve uma performance intermediária aproximando-se dos valores a 450 °C enquanto nos três primeiros ciclos (680 °C) e daqueles a 600 °C nos últimos ciclos (630 °C). A 450 °C, houve um aumento da recuperação total até o terceiro ciclo e se estabilizou a seguir. Já a 600 °C, houve um crescimento mais rápido até o terceiro ciclo e a partir daí, um aumento bem menos acentuado mas a estabilização não ocorreu até o quinto ciclo.

### 5.3.1.3 Influência do treinamento e da temperatura de treinamento nas propriedades mecânicas.

Assim como o treinamento e a temperatura de treinamento tiveram efeitos sobre a recuperação de forma das duas ligas, eles também influenciaram sobre as propriedades mecânicas.

A figura 5.19, obtida a partir da tabela 5.1, apresenta a variação da resistência à tração a 4 % de deformação,  $\sigma_{4\%}$ , e a tensão do limite de escoamento a 0,2 % de deformação,  $\sigma_{0,2\%}$ , em função do número de ciclos para a liga CrNi (AM15) e CrNiCo (AM21), cicladas a 450 °C. Ambas as amostras apresentaram comportamento semelhante: queda da  $\sigma_{0,2\%}$  e aumento da  $\sigma_{4\%}$  com o aumento do número de ciclos. Nas duas amostras, a queda da tensão do limite de escoamento,  $\sigma_{0,2\%}$ , foi mais acentuada nos primeiros ciclos enquanto que a tensão mecânica  $\sigma_{4\%}$  teve um aumento linear. No entanto, a liga CrNi (AM15) apresentou uma variação menos acentuada nos dois parâmetros principalmente na resistência à tração a 4 %. No quinto ciclo os valores de  $\sigma_{4\%}$  foram 504,7 e 625,4 MPa respectivamente para as ligas CrNi (AM15) e CrNiCo (AM21), isto é, uma diferença para mais da ordem de 120 MPa para a liga CrNiCo. Na mesma ordem, os valores no primeiro ciclo foram respectivamente 420,5 e 429,9 MPa. Para a temperatura de treinamento de 450 °C, a liga CrNiCo apresentou um encruamento cumulativo maior.

A figura 5.20 mostra a variação das curvas de resistência à tração (carga) em função da deformação para o primeiro, terceiro e quinto ciclos para a liga CrNiCo (AM21) corroborando os dados mostrados na figura 5.19, ou seja, as tensões de escoamento a 0,2 % são decrescentes e as tensões a 4 % são crescentes com o aumento do número de ciclos. É

interessante notar que, em torno de 1,2 % de deformação, as três curvas se cruzaram apresentando portanto os mesmos valores de carga sob tração.

O aspecto das curvas de tensão (carga) em função da deformação da liga CrNi (AM15) foi semelhante ao da liga CrNiCo (AM21) conforme pode ser visto na figura 5.21. No entanto, duas diferenças são visíveis com o cruzamento das curvas em torno de 1,7 % de deformação e como não poderia deixar de ser, a separação entre as curvas é menor tanto antes, como após o ponto de coincidência, denotando uma menor variação da resistência mecânica com o número de ciclos da liga CrNi.

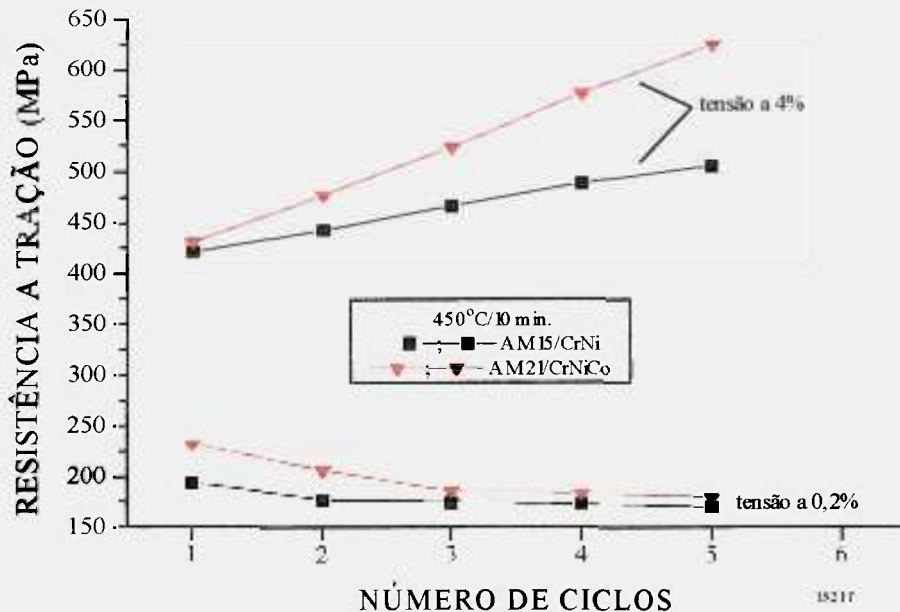


Figura 5.19 Variação da resistência à tração em função do número de ciclos para as ligas CrNi (AM15) e CrNiCo (AM21) cicladas a 450 °C.

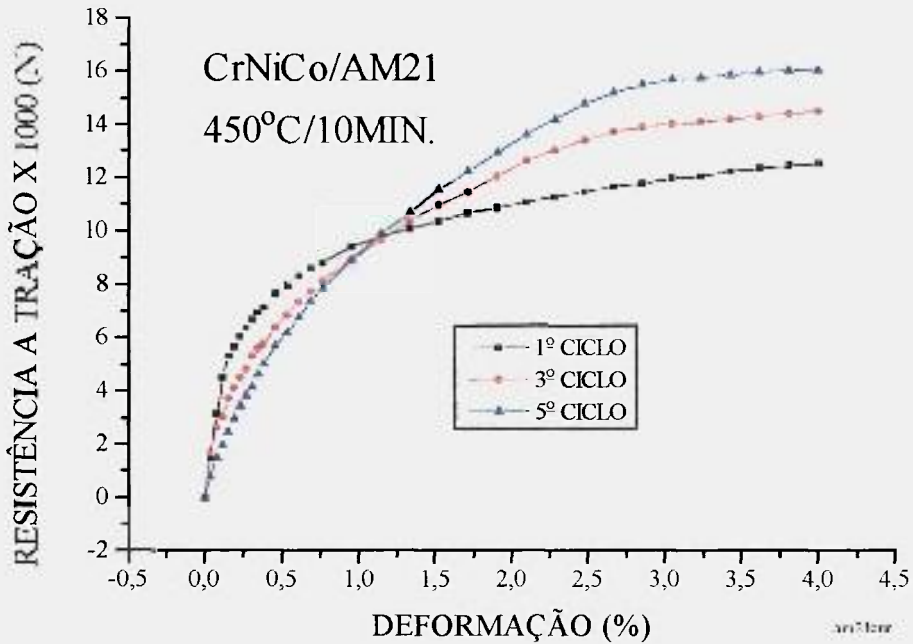


Figura 5.20 Curvas de resistência à tração (carga) em função da deformação para o primeiro, terceiro e quinto ciclos da liga CrNiCo (AM21), cicladas a 450 °C.

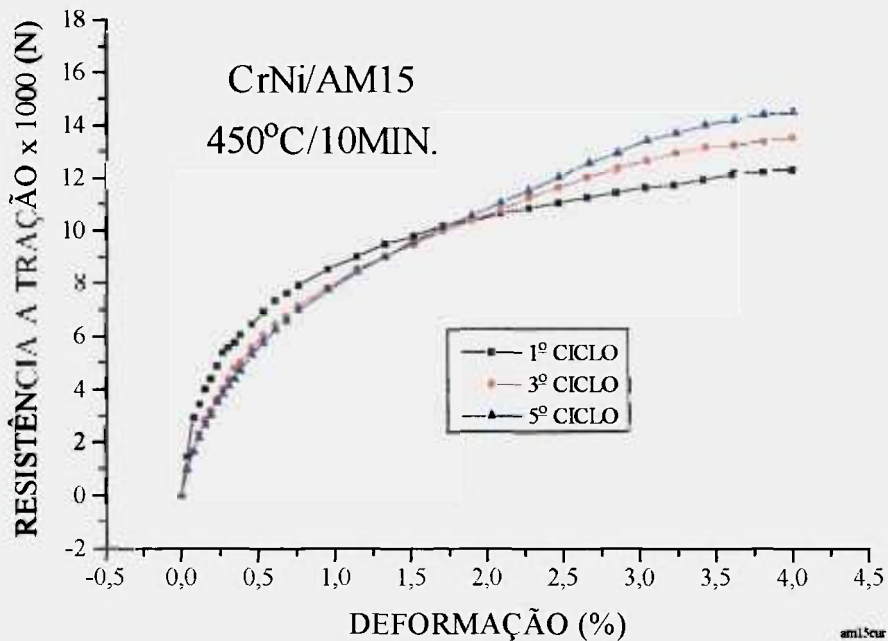


Figura 5.21 Curvas de resistência à tração (carga) em função da deformação para o primeiro, terceiro e quinto ciclos da liga CrNi (AM15), cicladas a 450 °C.

As propriedades mecânicas das duas ligas foram comparadas também para o treinamento a 600 °C, como mostrado na figura 5.22. O comportamento foi bastante distinto daquele apresentado a 450 °C. A liga CrNi (AM16) apresentou  $\sigma_{0,2\%}$  praticamente constante ao longo dos ciclos com seus valores em torno de 200 MPa enquanto  $\sigma_{4\%}$  apresentou pequena variação (~6 MPa) com um máximo de 450,7 MPa e um mínimo de 444,8 MPa. Já a liga CrNiCo (AM241), apresentou uma tendência de queda nos valores de  $\sigma_{0,2\%}$  nos três primeiros ciclos e estabilizando-se a seguir. Passou de ~ 250 MPa no primeiro ciclo para ~ 220 MPa nos três últimos ciclos. Ao contrário, os valores de  $\sigma_{4\%}$ , cresceram ligeiramente nos primeiros ciclos e praticamente se estabilizaram a partir do terceiro ciclo. Os valores de tensão do primeiro e do quinto ciclos foram respectivamente de 463,1 e 504,5 MPa, um aumento de 40,4 MPa. Ainda pela figura 5.22, pode se verificar também que os valores da  $\sigma_{4\%}$  apresentados pela liga CrNiCo (AM241) foram sempre superiores do que a da liga CrNi (AM16), denotando um encruamento maior para a primeira.

A figura 5.23 apresenta as curvas de resistência à tração, no caso, a carga, em função da deformação para o primeiro, terceiro e quinto ciclos para a liga CrNi (AM16) cicladas a 600 °C. Retratando o que foi observado na figura 5.22, onde os valores das tensões eram constantes ao longo dos ciclos, as curvas praticamente coincidiram, ao contrario daquela ciclada a 450 °C, figura 5.21, onde as curvas eram completamente distintas, com exceção do ponto de cruzamento.

Já a liga CrNiCo (AM241), ciclada a 600 °C, apresentou um comportamento intermediário entre as amostras da liga CrNi (AM15) ciclada a 450 °C e àquela ciclada a 600 °C, (AM16), como pode ser verificado na figura 5.24. Somente a curva do primeiro ciclo de tração ficou distinta enquanto que as curvas do terceiro e quinto ciclos coincidiram entre si. Isto confirma os fatos do decréscimo na tensão do limite de escoamento,  $\sigma_{0,2\%}$ , e aumento na tensão a 4 %,  $\sigma_{4\%}$ , nos primeiros ciclos, e posterior tendência à estabilização nos ciclos finais.

Diferentemente do que aconteceu com a recuperação de forma da liga CrNiCo (AM25), que apresentou variações bruscas (figuras 5.17 e 5.18), a passagem da temperatura de ciclagem de 600 para 680 e 630 °C, pouco alterou o comportamento em termos de resistência à tração como pode ser observado na figura 5.25. A tensão no limite de escoamento  $\sigma_{0,2\%}$ ,

apresentou uma pequena tendência de aumento independente da amostra ser ciclada a 680 °C (primeiros três ciclos) ou 630 °C (três últimos ciclos) com sua variação entre 238,6 MPa (primeiro ciclo) e 249,2 MPa (sexto ciclo). Já a tensão a 4 % de deformação, apresentou uma elevação maior nos três primeiros ciclos a 680 °C, e posteriormente nos três últimos ciclos a 630 °C praticamente coincidiu com os valores apresentados pela amostra cicladas a 600 °C. Para comparação foi colocada também na mesma figura, a curva da amostra ciclada a 450 °C, já comentada anteriormente.

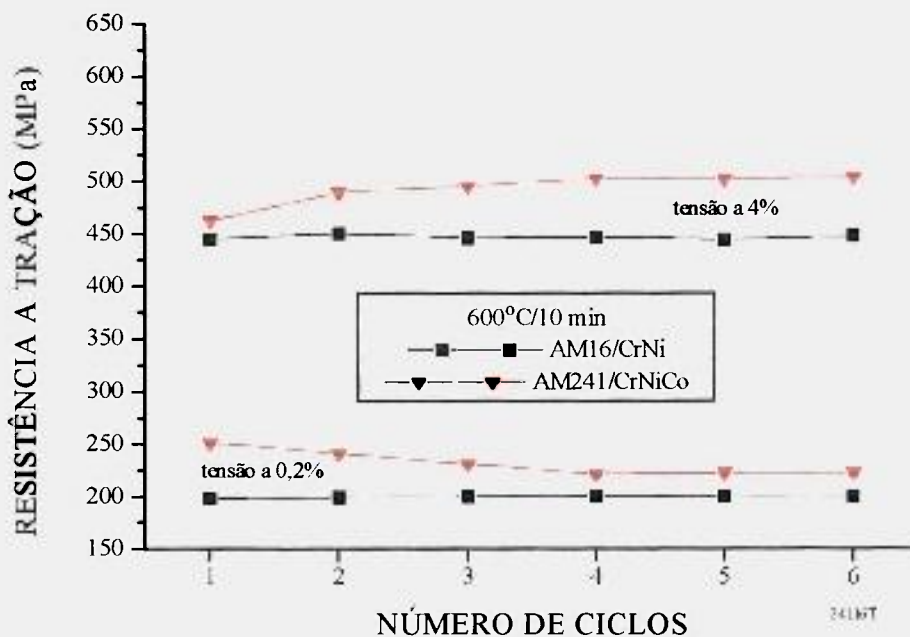


Figura 5.22 Variação da resistência à tração em função do número de ciclos para as ligas CrNi (AM16) e CrNiCo (AM241) cicladas a 600 °C.

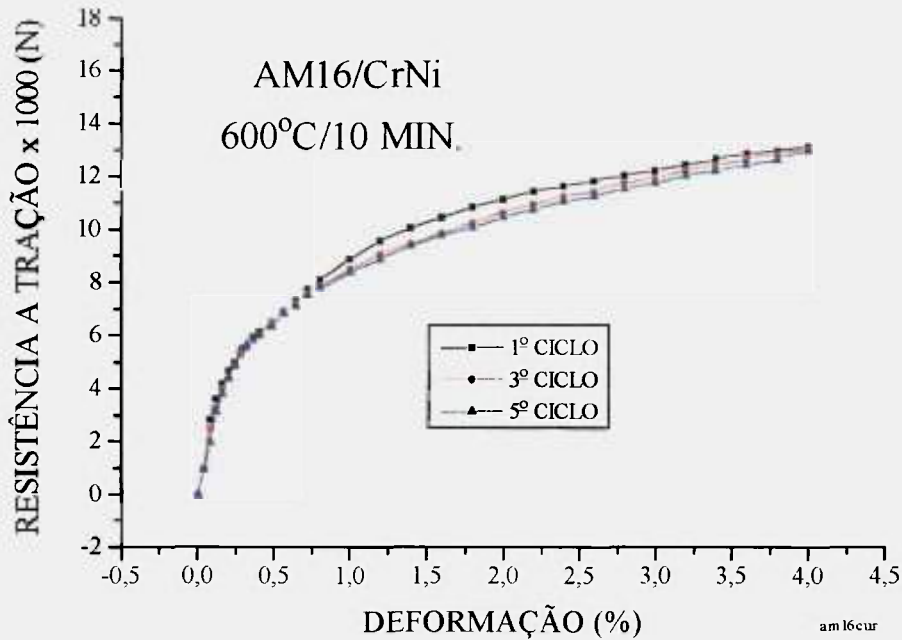


Figura 5.23 Curvas de resistência à tração (carga) em função da deformação para o primeiro, terceiro e quinto ciclos da liga CrNi (AM16) cicladas a 600 °C.

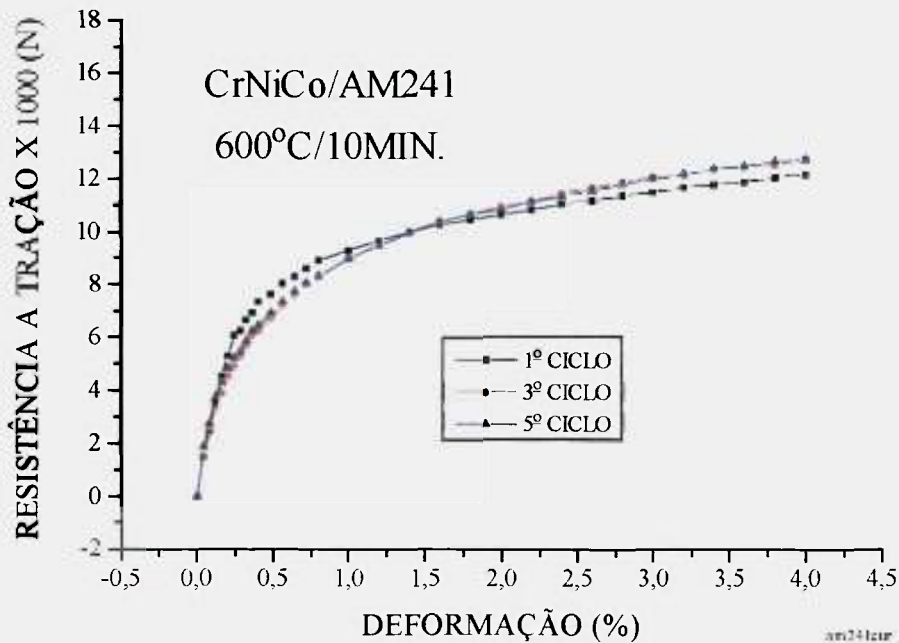


Figura 5.24 Curvas de resistência à tração (carga) em função da deformação para o primeiro, terceiro e quinto ciclos da liga CrNiCo (AM241) cicladas a 600 °C.

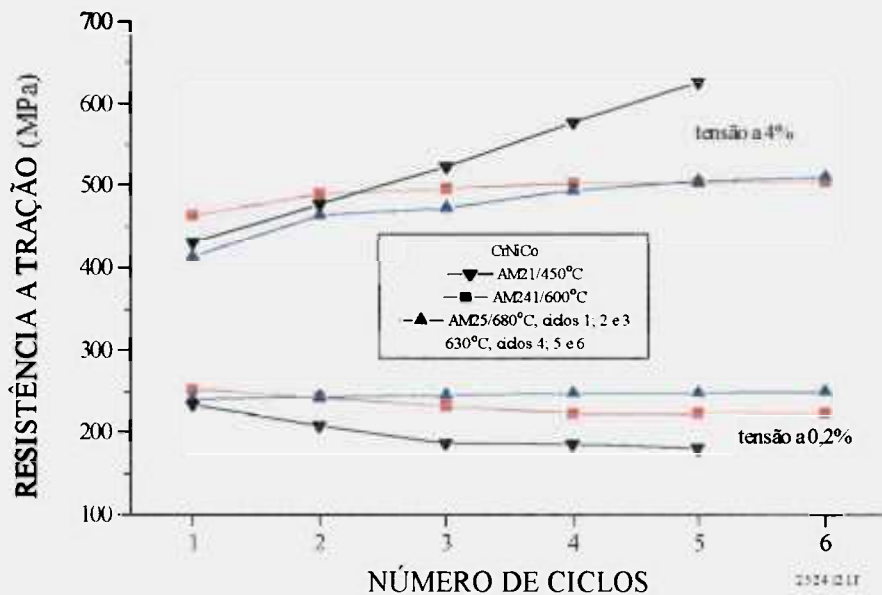


Figura 5.25 Resistência à tração da liga CrNiCo em função do número de ciclos a 450 °C (AM21), 600 °C (AM241) e 680 e 630 °C (AM25).

### 5.3.2 Outros tratamentos termomecânicos - medidas de dureza

Para uma melhor caracterização das ligas, outros tratamentos termomecânicos foram efetuados conforme mostrados na tabela 5.2. Para efeito de comparação, nesta mesma tabela estão também amostras já apresentadas anteriormente. A variação da propriedade mecânica para cada tipo de tratamento termomecânico foi verificado através do ensaio de dureza.

As amostras AM10A, liga CrNi e AM20A, liga CrNiCo, foram retiradas de barras solubilizadas a 1050 °C por 1 hora e imersas em água, que serviram também para preparação dos corpos de prova para ensaios de tração. Nestas amostras, além do ensaio de dureza, foram feitas também análise metalográfica e difração de raios X para caracterização microestrutural das mesmas. Posteriormente essas mesmas amostras foram imersas em N<sub>2</sub> líquido por 5 minutos denominadas respectivamente de AM10 (ex-AM10A) e AM20 (ex-AM20A) e nova caracterização de raios X, metalografia e dureza foram efetuadas. A imersão no N<sub>2</sub> líquido teve

o intuito de aumentar o teor de martensita térmica. As demais amostras foram retiradas de corpos de prova de tração após os ensaios, conforme resumidos na tabela 5.2.

Comparando-se as duas ligas, as diferenças nos valores de dureza para as mesmas condições de tratamento termomecânico foram bastante distintas conforme mostrado na figura 5.26.

Começando pelas amostras de partida, isto é, solubilizadas, a liga CrNi (AM10A), teve um aumento de dureza de quase 50 HV após imersão no N<sub>2</sub> líquido, (AM10), enquanto que a liga CrNiCo (AM20A), nas mesmas condições teve um aumento de 30 HV, (AM20). No entanto, para todas as demais amostras que sofreram tratamentos termomecânicos, o aumento de dureza foi sempre maior para a liga CrNiCo, quando comparada nas mesmas condições com a liga CrNi.

Para a liga CrNi, a dureza da amostra, deformada a 4% (AM17) ficou abaixo daquela apresentada pela amostra imersa em N<sub>2</sub> líquido (AM10) respectivamente, 249 e 253,8 HV. Para a liga CrNiCo o resultado foi o inverso. A dureza da amostra deformada a 4 % (AM22), ficou aproximadamente 40 HV acima daquela imersa em N<sub>2</sub> líquido, isto é, 268,8 HV para a primeira e 227,4 HV para a segunda.

Os valores de dureza para as duas ligas foram maiores na temperatura de ciclagem a 450 °C do que a 600 °C, mas a diferença foi mais pronunciada na liga CrNiCo. Enquanto para a liga CrNi a diferença foi de apenas 7 HV (242,6 HV (AM15) e 235,5 HV (AM16)), para a liga CrNiCo foi de aproximadamente 25 HV (285,2 HV (AM21) e 259,6 HV (AM241)).

Os dados de dureza, confirmam os resultados anteriores de ensaios de tração, mostrando que o encruamento cumulativo da liga CrNiCo é bem mais acentuado que o da liga CrNi, exceto, quando a martensita é induzida termicamente com a imersão das amostras em N<sub>2</sub> líquido.

Os resultados de difração de raios X e metalografia serão apresentados posteriormente.

Tabela 5.2 Dureza em função dos tratamentos termomecânicos das ligas CrNi e CrNiCo

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

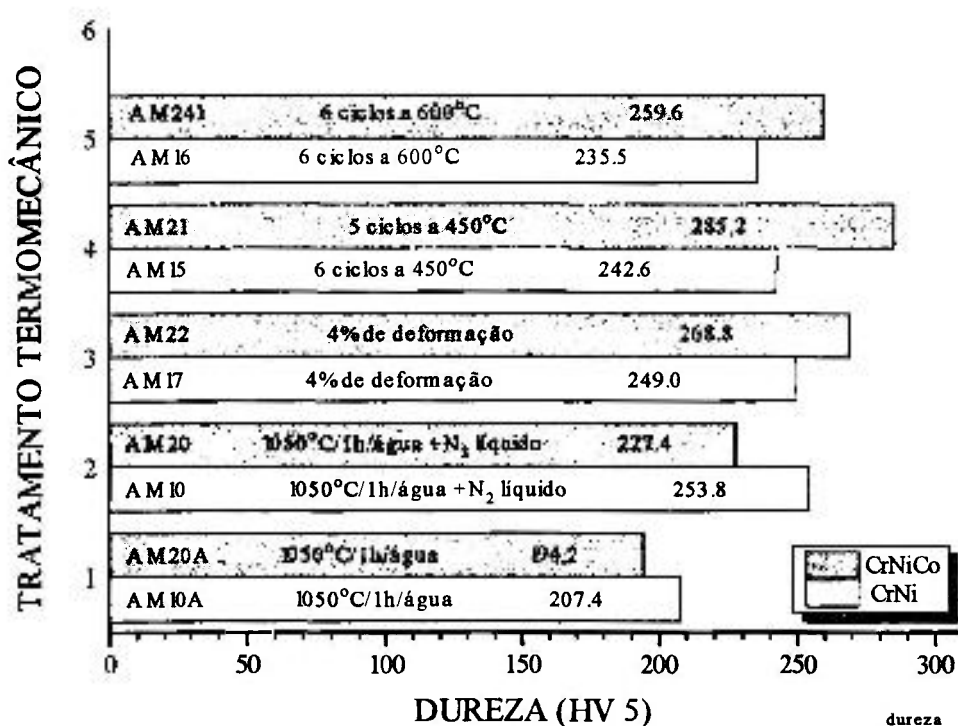


Figura 5.26 Variação de dureza em função do tipo de tratamento termomecânico.

### 5.3.3 Determinação dos parâmetros de rede e da fração volumétrica das fases austenítica $\gamma$ e martensítica $\epsilon$ por difração de raios X

O trabalho com difração de raios X teve basicamente dois objetivos: determinação dos parâmetros de rede das duas fases e quantificação das frações volumétricas das mesmas. Inicialmente foram calculados os parâmetros de rede das duas fases e com o auxílio destes dados foram calculados as frações volumétricas das mesmas, conforme metodologia apresentado no parágrafo 5.1.3.

A tabela 5.3 resume os dados obtidos para as duas ligas. Os parâmetros foram calculados para duas condições: estado simplesmente solubilizado (AM10A/CrNi e AM20A/CrNiCo) e estado solubilizado e imerso em  $N_2$  líquido (AM10/CrNi e AM20/CrNiCo). Para as duas ligas nas duas condições, a relação  $c/a$  da fase martensítica  $\epsilon$  foi um pouco superior à relação ideal de 1,633 com seus valores em torno de 1,64. O conhecimento dos valores de  $c$  e  $a$ , mais especificamente da relação  $c/a$ , para o sistema hexagonal é importante também na interpretação do EMF como será visto posteriormente.

Tabela 5.3 Valores de parâmetros de rede das ligas CrNi e CrNiCo

		AUSTENITA $\gamma$ (CFC)		MARTENSITA $\epsilon$ (HC)			
liga	amostra	$a_{CFC}(\text{Å})$	$V_{CFC}(\text{Å}^3)$	$a_{HCP}(\text{Å})$	$c_{HCP}(\text{Å})$	$V_{HCP}(\text{Å}^3)$	$c/a$
CrNi	AM10A	3,591	46,307	2,539	4,173	23,299	1,643
	AM10	3,593	46,384	2,538	4,180	23,327	1,647
CrNiCo	AM20A	3,588	46,191	2,536	4,175	23,560	1,646
	AM20	3,594	46,423	2,534	4,158	23,131	1,640

Conforme dito anteriormente, no cálculo das frações volumétricas foi utilizada a intensidade máxima e não a intensidade integrada, pois praticamente não houve alargamento dos picos, e nestes casos pode-se considerar que a altura dos mesmos é proporcional à área sob a curva. Para minimizar ou mesmo eliminar o efeito de orientações preferenciais, as amostras foram montadas em um suporte giratório. Além disso, na determinação das concentrações utilizou-se a média de pelo menos quatro pares de planos distintos tomando-se o cuidado de eliminar a radiação de fundo (background).

A tabela 5.4 apresenta a fração volumétrica da fase martensítica  $\varepsilon$ , em função do tipo de tratamento termomecânico que a amostra sofreu. Como existe uma correlação direta entre fração volumétrica da martensita  $\varepsilon$  e dureza, seus valores foram colocados lado a lado.

No capítulo anterior, metalograficamente verificou-se que, em amostras solubilizadas, as duas ligas apresentavam martensita  $\varepsilon$  à temperatura ambiente. Este fato pôde agora ser comprovado com a difração de raios X onde, as duas ligas, após solubilização a 1050°C, apresentaram martensita  $\varepsilon$  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).

A imersão dessas duas amostras em N<sub>2</sub> líquido aumentou o teor de martensita térmica por um fator de dez. No entanto, em termos de valores absolutos, as diferenças são bastante significativas: a liga CrNi (AM10) apresentou teor de martensita de quase 50% contra 30% da liga CrNiCo (AM20). Isto é, a liga CrNi tem uma capacidade de induzir a martensita termicamente muito maior. Estes dados estão perfeitamente de acordo com resultados de dureza apresentados no item 5.2.2, onde se verificou que, após imersão em N<sub>2</sub> líquido, o aumento da dureza da liga CrNi (AM10) era maior do que a da liga CrNiCo (AM20). Como será visto posteriormente, a capacidade maior de induzir a martensita termicamente da liga CrNi seria uma das razões do melhor desempenho em termos de recuperação de forma em relação a liga CrNiCo.

Tabela 5.4 Fração volumétrica da martensita  $\varepsilon$  em função do tratamento termomecânico para as ligas CrNi e CrNiCo e respectivos valores de dureza.

LIGA	amostra	tratamento termomecânico	$C_{\varepsilon}$ (%)	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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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 indução mecânica da martensita por uma deformação de 4 % praticamente dobrou o teor de martensita para as duas ligas: 9,2 % e 7,5 % respectivamente para as ligas CrNi (AM17) e CrNiCo (AM22). Já em termos de dureza, apesar de menor teor de martensita da liga CrNiCo, esta apresentou um valor de dureza relativamente maior. Isto é, esta liga tem a tendência de encruamento maior que a liga CrNi.

Após cinco ciclos completos a 450 °C, as duas ligas, CrNi (AM15) e CrNiCo (AM21), apresentaram praticamente os mesmos teores de martensita que girou em torno de 20 %. Isto é, a ciclagem a esta temperatura provocou uma certa retenção da martensita induzida mecanicamente. Vale destacar novamente que, apesar do mesmo teor de martensita retida nas duas amostras, o aumento da dureza foi bem superior para a liga CrNiCo (tabela 5.2). A presença de martensita retida justificaria parcialmente a deformação residual ou a recuperação de forma incompleta apresentada por estas duas ligas.

Após treinamento a 600 °C, o teor de martensita das duas ligas foi 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 na ciclagem a 600 °C, a reversão da martensita induzida mecanicamente foi completa. Como visto anteriormente, apesar dessa reversão total, a recuperação de forma também foi incompleta para as duas ligas com deformação residual maior na liga CrNiCo. Paralelamente, houve também um aumento maior de dureza. As possíveis razões desse comportamento serão discutidas quando da discussão geral.

#### **5.3.4 Temperaturas de transformações de fases $M_I$ , $A_I$ e $A_F$ em função do tratamento termomecânico para as ligas CrNi e CrNiCo obtidas através de ensaios de dilatométrica.**

Foram realizados ensaios de dilatométrica no sentido de caracterizar as duas ligas quanto às temperaturas de transformações de fase  $M_I$  (temperatura de início da transformação da austenita  $\gamma$  em martensita  $\varepsilon$  no resfriamento),  $A_I$  (temperatura de início da reversão da martensita  $\varepsilon$  em austenita  $\gamma$  no aquecimento) e  $A_F$  (temperatura de fim da reversão da martensita em austenita no aquecimento),.

Para cada liga, foram ensaiadas três amostras, cada uma caracterizando uma condição de microestrutura especial, quais sejam: simplesmente solubilizadas (1050 °C por 1 h e imersa em água) com pouca martensita térmica, amostras AM10A (CrNi) e AM20A (CrNiCo); solubilizadas e imersas em  $N_2$  líquido com alto teor de martensita térmica, amostras AM10 (CrNi) e AM20 (CrNiCo) e, com martensita induzida mecanicamente (4 % de deformação), amostras AM17 (CrNi) e AM22 (CrNiCo). Para as duas últimas condições, não foram medidas as temperaturas  $M_I$ .

A temperatura de transformação foi tomada no ponto onde a tangente se separa da curva conforme mostrado na figura 5.27. A tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos e como referência, foram colocados também os teores de martensita  $\varepsilon$  para as condições citadas.

Para as duas ligas, as temperaturas de início da transformação da austenita em martensita,  $M_I$ , foram praticamente iguais, com seu valor em torno de 50 °C, isto é, acima da temperatura ambiente. Isso já havia sido previsto por difração de raios X (tabela 5.4), e metalografia ótica de amostras solubilizadas (capítulo 4, figuras 4.13 e 4.14) que apresentavam martensita térmica a temperatura ambiente. A temperatura  $M_I$  obtida por Yang e colaboradores [Yang, 1992a] numa liga similar a CrNi foi de ~ 67 °C enquanto Moriya e colaboradores [Moriya, 1991] obtiveram ~10 e ~12 °C respectivamente para as ligas similares a CrNi e a CrNiCo. Essas diferenças podem ocorrer decorrentes de pequenas diferenças na composição química das ligas.

A temperatura  $M_F$  para as duas ligas é certamente menor do que -60 °C pois até a esta temperatura ( temperatura mínima conseguida no dilatômetro) não houve deflexão da curva de dilatação térmica em função da temperatura. Os trabalhos consultados também não apresentam valores de  $M_F$ .

Para as duas ligas, independentemente das condições de microestrutura, isto é, nas três condições ensaiadas, a temperatura de início da reversão da martensita em austenita,  $A_I$ , foi praticamente constante. Em torno de 90 °C para a liga CrNi e 95 °C para a liga CrNiCo, enquanto Yang e colaboradores [Yang, 1992a] obtiveram ~102 °C para a liga similar a CrNi (no estado solubilizado).

O aumento do teor de martensita térmica em dez vezes (condições solubilizada e solubilizada mais imersas em N<sub>2</sub> líquido) pouco alterou os valores de temperatura de fim da reversão da martensita em austenita,  $A_F$ . Ambas as ligas apresentaram valores próximos de 205 °C.

A quantidade de martensita induzida mecanicamente (por deformação de 4 %), que foi pequena se comparada àquela induzida termicamente (por imersão em N<sub>2</sub> líquido), apresentou um efeito bastante pronunciado na temperatura  $A_F$ . Os valores passaram de aproximadamente 207 °C para 330 °C na liga CrNi (AM17) e de 205 °C para 345 °C na liga CrNiCo (AM22), isto é, um aumento de 123 °C para a primeira e de 140 °C para a segunda. Este aumento na temperatura  $A_F$  foi, qualitativamente, observado também nas curvas de recuperação de forma em função da temperatura conforme mostrados anteriormente (figuras 5.7, 5.10, 5.12, 5.15 e

5.16). Isto é, a martensita induzida mecanicamente necessitou de uma temperatura maior para a transformação inversa. Como será visto posteriormente, a alteração ou não na temperatura  $A_F$  está intimamente relacionada com o tipo de martensita induzida, térmica ou mecânica e principalmente à microestrutura.

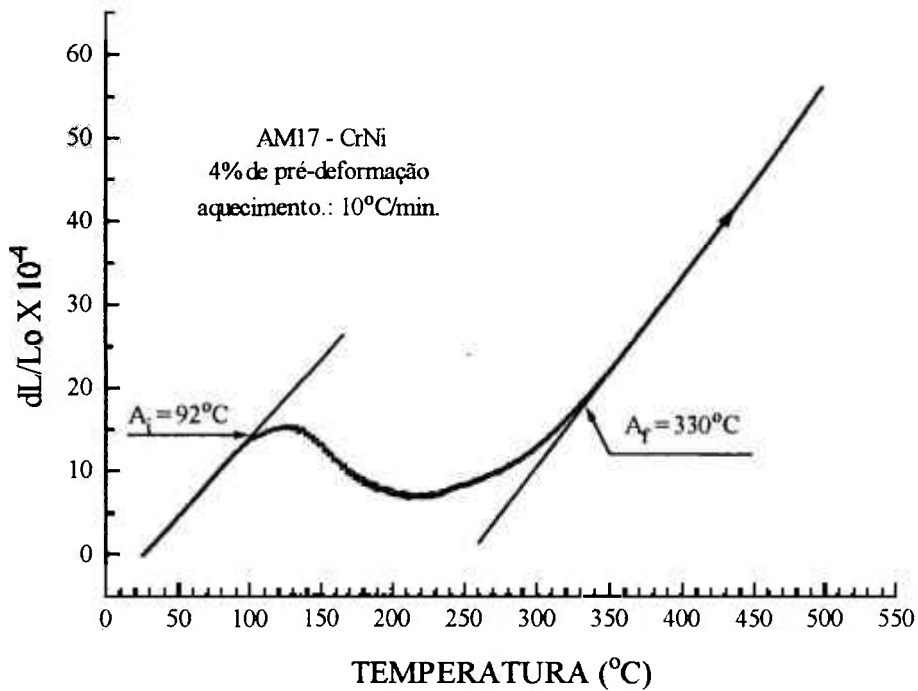


Figura 5.27 Variação da dilatação térmica em função da temperatura para liga CrNi (AM17), deformada a 4 %.

Tabela 5.5 Temperaturas de transição  $M_I$ ,  $A_I$  e  $A_F$  em função do tratamento termomecânico para as ligas CrNi e CrNiCo.

LIGA	AMOSTRA	CONDIÇÕES	$M_I$ ( $^\circ\text{C}$ )	$M_F$ ( $^\circ\text{C}$ )	$A_I$ ( $^\circ\text{C}$ )	$A_F$ ( $^\circ\text{C}$ )	$C_e$ (%)
CrNi	AM10A	1050 $^\circ\text{C}$ /1 h/água	50	< - 60	90	203	5,0
	AM10	1050 $^\circ\text{C}$ /1 h/água + N <sub>2</sub> líquido	-	"	92	207	47,6
	AM17	4 % de deformação	-	"	92	330	9,2
CrNiCo	AM20A	1050 $^\circ\text{C}$ /1 h/água	49	< - 60	95	205	3,2
	AM20	1050 $^\circ\text{C}$ /1 h/água + N <sub>2</sub> líquido	-	"	96	209	30,5
	AM22	4 % de deformação	-	"	95	345	7,5

### **5.3.5 Metalografia ótica das ligas CrNi e CrNiCo de algumas amostras relevantes**

Após a apresentação dos principais resultados quanto às características de Efeito de Memória de Forma, resistência mecânica, dureza e fração volumétrica das fases austenítica e martensítica das duas ligas, é interessante que se faça também, uma caracterização dos principais aspectos microestruturais, em função dos tratamentos termomecânicos para as mesmas.

#### **5.3.5.1 Martensita $\epsilon$ , térmica ou mecanicamente induzida e microestrutura**

Metalograficamente, no capítulo 4 ( figuras 4.13 e 4.14), já havia sido mostrado que as duas ligas, no estado solubilizado, apresentavam martensita induzida termicamente à temperatura ambiente. Foi verificado também que, estas mesmas amostras, quando imersas em  $N_2$  líquido tinham o seu teor de martensita multiplicado por um fator de dez, conforme apresentado na tabela 5.4. Foi verificado também que se tratava de martensita  $\epsilon$  de estrutura hexagonal compacta. A diferença no teor de martensita foi bastante visível também na metalografia ótica.

As figuras 5.28 e 5.29 apresentam micrografias da liga CrNiCo respectivamente no estado solubilizado (AM20A) e após solubilização e imersão em  $N_2$  líquido (AM20). A primeira apresentou somente alguns grãos com martensita induzida enquanto a segunda, após imersão em  $N_2$ , a densidade de grãos martensíticos aumentou consideravelmente. As duas amostras apresentaram também muitos grãos com maclas de recozimento. O aparecimento de maclas de recozimento é sinal de que a energia de falha de empilhamento é baixa o que favorece em termos de EMF.

As figuras 5.30 e 5.31 apresentam as mesmas amostras com maior aumento em que dois aspectos foram observados:

a) a martensita  $\epsilon$  apresenta-se em forma de placas ou bandas (região central da micrografia) e,

b) as placas em amostra simplesmente solubilizada (figura 5.30) são grosseiras, enquanto aquela solubilizada e imersa em  $N_2$  (figura 5.31) são finas e em maior número. Essa diferença na morfologia das placas de martensita pôde ser observado também na liga CrNi conforme mostrados na figura 5.32, simplesmente solubilizada (AM10A) e na figura 5.33, após solubilização e imersão no  $N_2$  líquido (AM10). Como mencionado no capítulo anterior (figuras 4.13 e 4.14), comparando se as duas ligas, por exemplo no estado solubilizado, figuras 5.30 (CrNiCo) e 5.32 (CrNi), o tamanho de grão da primeira liga foi sempre maior do que a da segunda.

As diferenças nas frações volumétricas de martensita  $\varepsilon$  observadas por difração de raios X (tabela 5.4) fez-se notar também nas micrografias de amostras tracionadas/cicladas. A figura 5.34 apresenta a microestrutura da liga CrNiCo (AM22) tracionada com 4 % de deformação cuja fração volumétrica de martensita  $\varepsilon$  foi de 7,5 % e na figura 5.35, a mesma liga, que apresentou fração volumétrica de martensita  $\varepsilon$  acumulada de praticamente 20 % após sofrer cinco ciclos a 450 °C (AM21). O aumento da densidade de martensita  $\varepsilon$  da primeira para a segunda foi bastante visível.

Ainda com relação a liga CrNiCo (AM241), quando ciclada a 600 °C, apresentou apenas traços de martensita após último recozimento como mostrado na figura 5.36. Deve ser lembrado que o teor de martensita  $\varepsilon$  foi da ordem de 3,2 % para esta amostra.

Em termos de microestrutura geral, a liga CrNi apresentou granulometria bastante irregular como mostrado na figura 5.37. Algumas regiões apresentaram granulometria bastante grosseira (parte inferior esquerda) enquanto outras apresentaram granulometria bastante fina (parte superior direita). Essa granulometria irregular desaparece após intercalar deformação mecânica e recozimento intermediário como foi mostrado no capítulo anterior, figura 4.13.



Figura 5.28 Liga CrNiCo, AM20A, solubilizada a 1050 °C por 1h e resfriada em água, ataque: Glicerégia; aumento: 55X (4/16493)



Figura 5.29 Liga CrNiCo, AM20, solubilizada e imersa em N<sub>2</sub> líquido por 5 minutos, ataque: Glicerégia; aumento: 55X (2/16493)

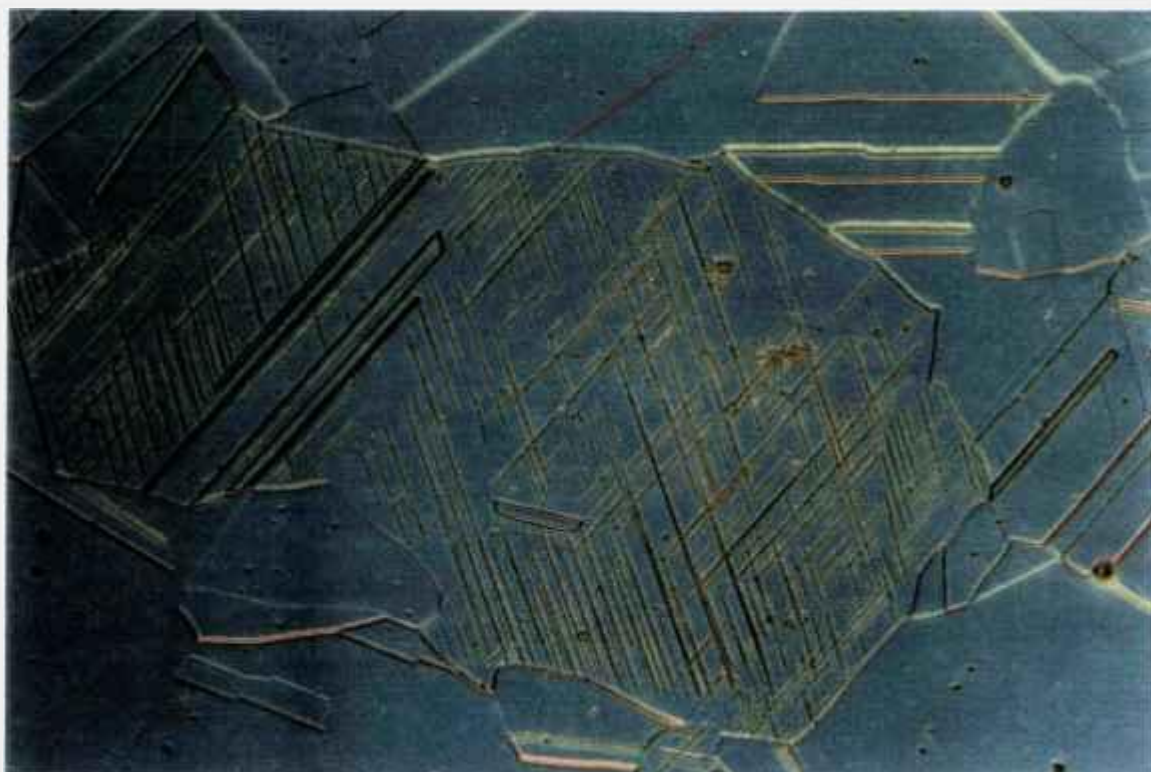


Figura 5.30 Liga CrNiCo, AM20A, solubilizada a 1050 °C por 1h e resfriada em água, ataque :Glicerégia; aumento: 220X (5/16493)

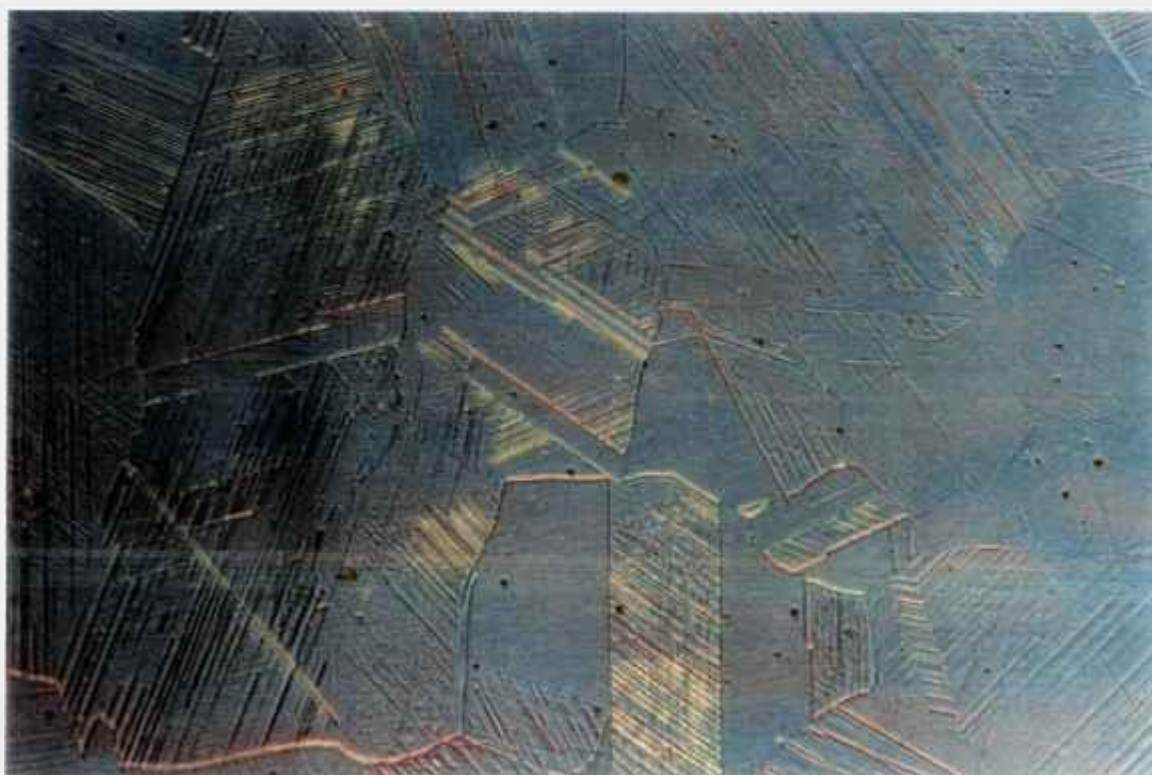


Figura 5.31 Liga CrNiCo, AM20, solubilizada e imersa em N<sub>2</sub> líquido por 5 minutos, ataque: Glicerégia; aumento :220X (3/16493)

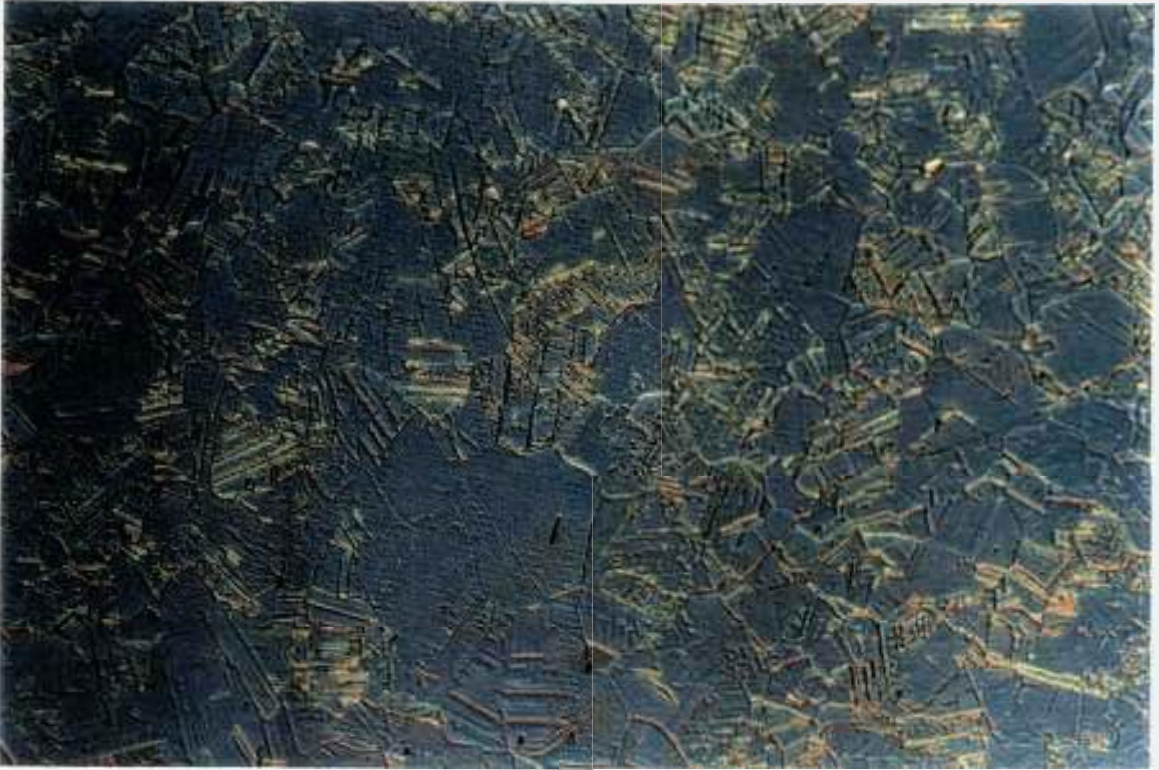


Figura 5.32 Liga CrNi (AM10A), solubilizada a 1050 °C por 1h e resfriada em água, ataque :Glicerégia; aumento: 220X (8/16493)

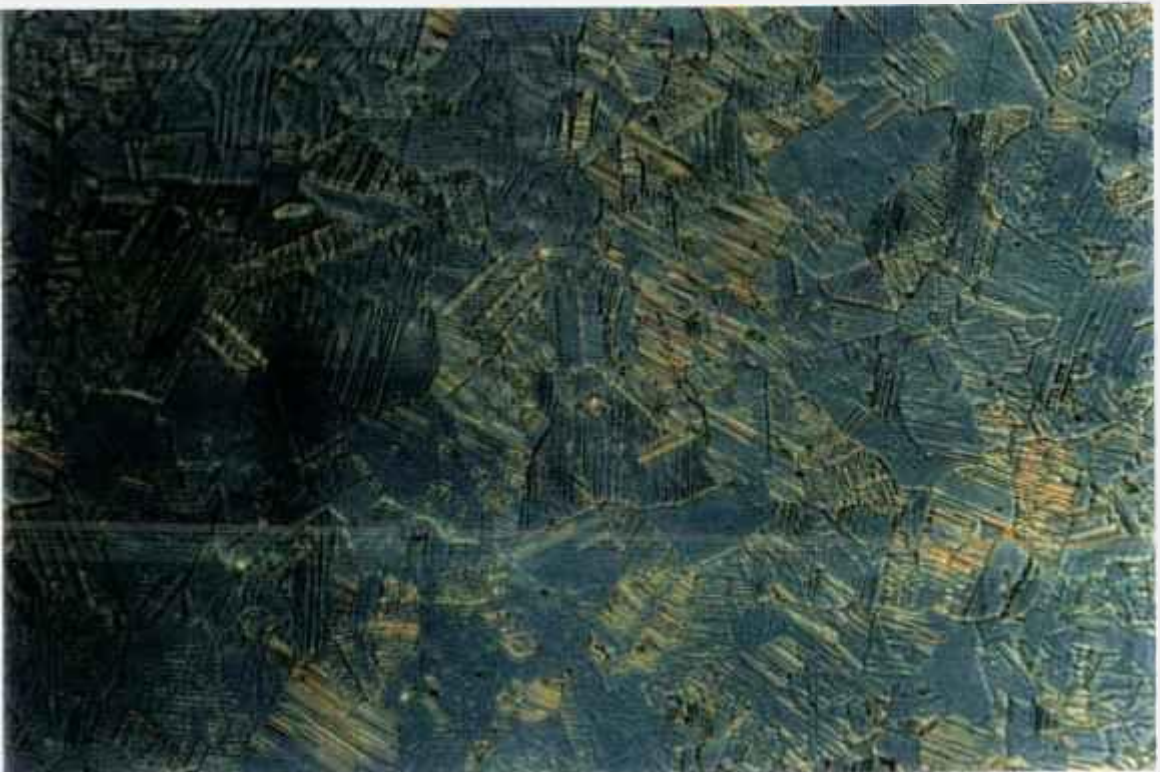


Figura 5.33 Liga CrNi (AM10), solubilizada e imersa em N<sub>2</sub> líquido por 5 minutos, ataque: Glicerégia; aumento: 220X (6/16493)



Figura 5.34 Liga CrNiCo (AM22), pré-deformada 4 %, ataque: Glicerégia; aumento: 125X (21/0484)



Figura 5.35 Liga CrNiCo (AM21), após 5 ciclos a 450 °C, ataque: Glicerégia; aumento: 125X (22/0484)



Figura 5.36 Liga CrNiCo (AM241), após 6 ciclos a 600 °C, ataque :Glicerégia; aumento: 125X (19/0484)



Figura 5.37 Liga CrNi, AM10, solubilizada a 1050 °C e imersa em N<sub>2</sub> líquido por 5 minutos, ataque: Glicerégia; aumento: 220X (7/16493)

### **5.3.5.2 Aparecimento de uma segunda fase martensítica $\alpha'$ com estrutura CCC.**

Além das diferenças acima citadas em termos de microestrutura das duas ligas, um outro fato interessante verificado foi o aparecimento de uma segunda fase martensítica denominada na literatura de martensita  $\alpha'$  conforme vistos no capítulo 1 e capítulo 3.

Essa martensita apareceu na liga CrNi na amostra após o treinamento a temperatura de 450 °C (AM15) e também após o treinamento a 600 °C (AM16). A martensita  $\alpha'$  apareceu principalmente sobre as placas ou bandas da martensita  $\epsilon$  com morfologia em forma de bastonete como pode ser observado na figura 5.38 (AM16). Nas duas temperaturas, o aparecimento ou a precipitação da martensita  $\alpha'$  se deu principalmente em regiões localizadas onde a granulometria era grosseira, como pode ser observado na figura 5.39 (AM15). Regiões de granulometria fina como a parte inferior e a esquerda da figura 5.39 não apresentou a precipitação da martensita  $\alpha'$ . Além disso, observou-se que a amostra treinada a temperatura mais baixa (AM15) apresentou uma fração volumétrica maior de martensita  $\alpha'$  e, em média, o tamanho dos bastonetes foi também maior: enquanto para a amostra AM16 treinada a 600 °C, o tamanho dos bastonetes maiores giravam em torno de  $1 \times 10 \mu\text{m}^2$ , o da amostra AM15 se situava em torno de  $8 \times 40 \mu\text{m}^2$ .

De qualquer forma, deve-se ressaltar que a fração volumétrica foi muito pequena pois, nas amostras analisadas não foi possível a sua detecção por difração de raios X. A fase martensítica  $\alpha'$  foi notada por difração de raios X somente em uma amostra da liga CrNiCo após laminação a frio feito no IPEN. Esta amostra apresentou um pico de difração em  $2\theta$  próximo de  $28,7^\circ$  o que resulta em  $d_{hkl}$  em torno de  $1.43 \text{ \AA}$ , ou seja, o plano (200) da estrutura CCC. Nas duas ligas, em amostras simplesmente tracionadas com pré-deformação de 4%, AM17 e AM22, não se notou a presença dessa segunda fase martensítica. A relação entre martensita  $\alpha'$  e EMF será discutido posteriormente.



Figura 5.38 Liga CrNi, AM16, após 6 ciclos a 600 °C, mostrando precipitação de martensita  $\alpha'$ , ataque: Glicerégia; aumento: 1000X (3/0445)

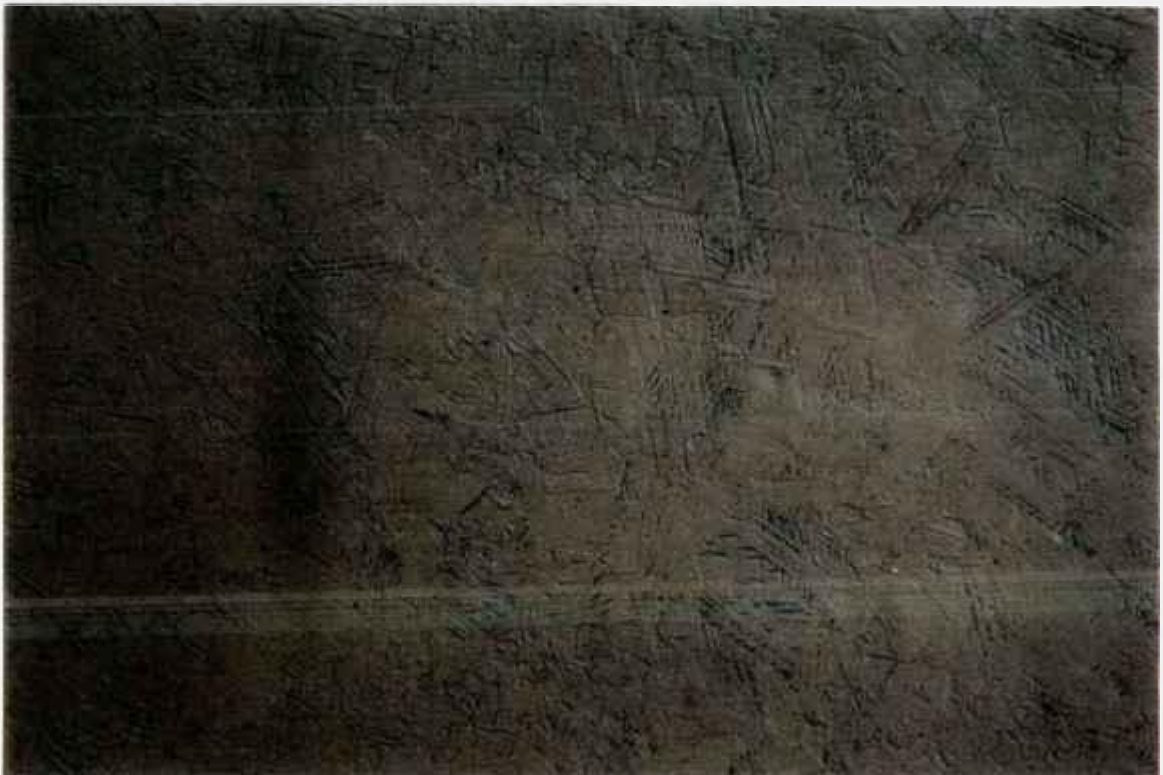


Figura 5.39 Liga CrNi, AM15, após 5 ciclos a 450 °C, mostrando precipitação de martensita  $\alpha'$  e diferença de granulometria, ataque: Glicerégia; aumento: 125X (0855)

### **5.3.5.3 Aparecimento de carboneto de cromo na liga CrNiCo ciclada a 680 e 630°C**

Como foi mostrado nos parágrafos 5.2.1.2 e 5.2.1.3, o intuito da ciclagem à temperatura mais alta de 680 e 630 °C era no sentido de melhorar a recuperação de forma. No entanto, os resultados não foram bons.

Além da desvantagem em termos de recuperação de forma, surgiu um outro problema, a saber, a ciclagem a alta temperatura precipitou carboneto de cromo nos contornos de grãos e nos cruzamentos dos traços deixados pelas bandas de martensita  $\epsilon$ .

A figura 5.40 é uma micrografia cuja amostra foi atacada com Glicerégia onde pode-se notar a precipitação nos contornos de grão. Aliás, foi a diferença notada nessa micrografia em relação as demais até aqui apresentadas, também atacadas com o mesmo reagente, que fez levantar a suspeita de que fosse precipitação de carboneto de cromo em contorno de grão.

A suspeita foi confirmada fazendo-se ataque eletrolítico com ácido oxálico, próprio para revelar a precipitação de carboneto de cromo, como pode ser observado na figura 5.41. Esse ataque mostrou que a precipitação, além de ocorrer nos contornos de grão, ocorria também nos traços onde antes havia os cruzamentos das placas ou bandas de martensita  $\epsilon$ .



Figura 5.40 Liga CrNiCo, AM25, após 3 ciclos a 680 °C + 3 ciclos a 630 °C, mostrando precipitação de carboneto de cromo em contorno de grão, ataque: Glicerégia; aumento: 500X (24/0484)

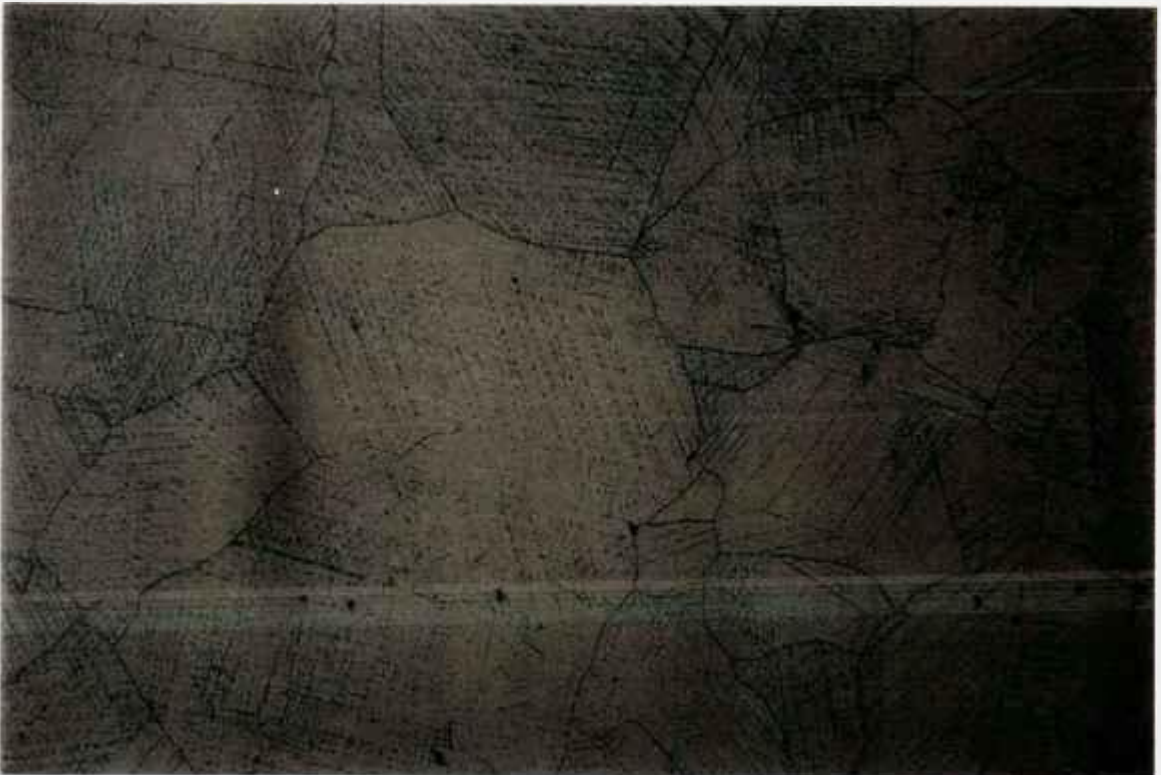


Figura 5.41 Ídem acima, ataque eletrolítico com ácido oxálico, aumento: 500X (0855)

## 5.4 Discussão geral dos resultados

### 5.4.1 Introdução

No capítulo 3, foi mostrado que uma série de parâmetros como temperaturas de transformação  $T_N$ ,  $M_I$ ,  $A_I$ , composição, etc., estavam inter-relacionados e que os mesmos devem ser ajustados para que se tenha um bom EMF. Além disso, nas ligas em questão, o EMF está relacionado à transformação martensítica não termoelástica passando da fase  $\gamma$ (CFC) para a fase  $\epsilon$ (HC) e próximo da temperatura  $M_I$ , a martensita  $\epsilon$  pode também ser induzida por tensão mecânica. A recuperação de forma da liga é proporcionada pela reversão dessa martensita induzida por tensão no aquecimento. Outros fatores considerados favoráveis ao EMF seriam: a) alta resistência mecânica ou alta tensão do limite de escoamento da matriz austenítica; b) pequena variação de volume e pequeno componente de cisalhamento da deformação na transformação; c) relação  $c/a$  alta e d) baixa energia de falha de empilhamento.

Na realidade, as quatro condições acima fazem com que a deformação por escorregamento de discordâncias seja dificultada. Deformação por escorregamento de discordâncias significa deformação plástica permanente e portanto degrada o EMF.

Os resultados apresentados nos itens 5.1 e 5.2 mostraram que, além dos parâmetros acima, outros como ciclagem termomecânica ou treinamento, temperatura de treinamento, composição química, tamanho de grão, etc., influenciavam sobremaneira o EMF.

Tendo em vista os resultados apresentados, os quais já foram parcialmente discutidos, passar-se-á à uma discussão mais geral mostrando a interdependência dos vários parâmetros envolvidos.

#### **5.4.2 Efeito do treinamento no EMF e nas propriedades mecânicas das ligas CrNi e CrNiCo**

Nos parágrafos 5.2.1.1 e 5.2.1.2 foi mostrado que, independentemente da composição ou da temperatura de aquecimento (após o tracionamento da amostra), um dos fatores fundamentais para a melhoria do EMF ou para a recuperação de forma era o treinamento ou a ciclagem termomecânica. Isto é, deformação por tração seguida de aquecimento e resfriamento, executado várias vezes. Nas ligas em estudo, o aumento da recuperação de forma com o treinamento foi bastante visível, principalmente nos ciclos iniciais e, posteriormente, tendendo a estabilizar-se, como mostrados nas curvas de recuperação de forma em função do número de ciclos (figuras 5.8, 5.9, 5.11, 5.13, 5.14, 5.17 e 5.18).

A melhoria da recuperação de forma com o treinamento foi mostrado por inúmeros autores. Otsuka e colaboradores [Otsuka, 1988] da Nippon Steel trabalharam com uma liga Fe-32Mn-6Si (em peso), policristalina, cujos ciclos consistiam em deformação de 2,5 % por tração e aquecimento a posteriori a 600 °C por 10 minutos. A recuperação de forma total ( $R_T$ ) passou de 60 % no primeiro ciclo para 100 % no quinto ciclo. Em valor absoluto, 2,5 % é pequeno comparado com os 3,8 % de recuperação obtido neste trabalho com a liga CrNi ciclada a 600 °C mas, em termos de resposta ao treinamento, o comportamento foi semelhante. Este aumento da recuperação de forma total com o treinamento foi verificado também em ligas inoxidáveis. Entre as inúmeras composições testadas Otsuka e colaboradores [Otsuka, 1991a] fizeram ensaios de treinamento (2,5 % de deformação por tração seguido de aquecimento a 600 °C por 10 minutos) em duas ligas: Fe-20Mn-5Si-8Cr-5Ni e Fe-16Mn-5Si-12Cr-7,5Ni (em peso). A recuperação de forma total ( $R_T$ ) da primeira liga passou de 80 % no início para praticamente 100 % no quinto ciclo, enquanto que a segunda liga passou de 40 % para 90 % nos mesmos ciclos. Moriya e colaboradores [Moriya, 1991] da NKK trabalhando com duas ligas, uma com composição similar a CrNi e outra, similar a CrNiCo deste trabalho, obtiveram também melhoria no EMF aplicando à amostra deformação de 4% por tração e recozimento a 600 °C. Infelizmente, o tempo de patamar a 600 °C não foi mencionado no trabalho. Para a liga similar a CrNi, a recuperação de forma total ( $R_T$ ) passou de 47 % no primeiro ciclo para 88 % no quinto ciclo enquanto que aquela similar a CrNiCo passou de 45 % para 80 % de recuperação nos mesmos ciclos. Os dois resultados são inferiores aos obtidos neste trabalho, os quais para as melhores condições (4 % de deformação seguido de aquecimento a 600 °C

por 10 minutos) foram 95 % de recuperação total para a liga CrNi e 89 % para a liga CrNiCo. De comum, tanto o trabalho apresentado por Moriya como este mostraram que, a liga com adição de Co é inferior em termos de EMF. Um fato curioso a ser assinalado é que, com exceção da referência acima, a liga com adição de Co nunca mais foi citado em trabalhos posteriores. Posteriormente, Inagaki [Inagaki, 1992], também da NKK, trabalhando com uma liga similar a liga CrNi obteve 48,2 % de recuperação total no primeiro ciclo e 98,2 % no quarto ciclo com treinamento a 4 % de deformação por tração e aquecimento a 600 °C por 30 minutos. Com o aumento do número de ciclos, houve uma pequena deterioração no EMF e a recuperação total caiu para 92 % no sexto ciclo.

A explicação para a melhora do EMF com o treinamento é atribuída à introdução de falhas de empilhamento (de estrutura HC) na fase matriz que atuariam como sítios para a nucleação da martensita  $\epsilon$  e à supressão da deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas devido ao encruamento da matriz austenítica (aumento da resistência mecânica da matriz). Como consequência ter-se-ia uma diminuição da tensão de escoamento a 0,2 % e um aumento da tensão a 4 % de deformação. Em seu trabalho, analisando as curvas de tensão em função da deformação para vários ciclos, Inagaki verificou que tanto a tensão de escoamento a 0,2 % como a 4% de deformação, decresciam com o aumento do número de ciclos. Com exceção do trabalho acima [Inagaki, 1992], na maioria dos trabalhos, a afirmação de que a tensão de escoamento decresce e que a resistência mecânica da fase matriz aumenta com o aumento no número de ciclos é tomada como uma condição que sempre acontece quando a amostra é sujeita aos ciclos termomecânicos. No entanto, isto deve ser tomado com ressalvas. Os resultados deste trabalho indicam que nem sempre a afirmação acima é verdadeira. Como mostrados anteriormente, tanto a recuperação de forma como os dois parâmetros de resistência a tração são dependentes da temperatura de treinamento e também da composição da liga. E mais, como frisado no início deste capítulo, em todos os trabalhos acima citados e em outros consultados mas não referenciados, leva-se em conta somente a recuperação de forma total ( $R_T$ ) quando, na realidade, esta se compõe de dois termos: recuperação de forma elástica ( $R_E$ ) e recuperação de forma devido ao aquecimento e resfriamento ( $R_{EM}$ ) os quais, por sua vez, dependem da composição, da temperatura de treinamento e logicamente, do número de ciclos termomecânicos, como foi mostrado neste trabalho.

Na liga CrNiCo, à temperatura de treinamento de 450 °C (figura 5.9), a contribuição para o aumento da  $R_T$  veio principalmente do aumento da recuperação elástica  $R_E$  que praticamente dobrou de valor (10,5 % no primeiro ciclo para 19,0 % no quinto) enquanto que a recuperação de forma devido ao EMF  $R_{EM}$ , permaneceu praticamente constante (~55%) ao longo dos ciclos. Já para a liga CrNi, a contribuição maior veio do termo  $R_{EM}$  que apresentou um crescimento de ~12 % (passou de 58 % no primeiro ciclo para 70,5 % no quinto ciclo) enquanto a recuperação elástica teve um aumento de apenas ~4% (passou de 12,4 % para 16,2 % no quinto ciclo). A recuperação de forma total  $R_T$ , das duas ligas estabilizou a partir do terceiro ciclo e com valores superiores para a liga CrNi (~86,5% para a liga CrNi e ~73,5 % para a liga CrNiCo).

Ainda na temperatura de treinamento a 450 °C, diferentemente dos resultados de Inagaki [Inagaki, 1992] que observou o abaixamento tanto da tensão de escoamento como da tensão a 4% de deformação com o aumento do número de ciclos, os ensaios de tração (figura 5.19) indicaram que a resistência a tração a 4% de deformação crescia com o aumento do número de ciclos para as duas ligas e com maior intensidade para a CrNiCo enquanto que a tensão de escoamento a 0,2 % decrescia, principalmente nos três primeiros ciclos e, tendendo a estabilizar nos ciclos seguintes. Novamente, a queda maior foi apresentada pela liga CrNiCo mas ainda, com os valores superiores que a da liga CrNi. Isto foi bastante visível nas curvas de resistência à tração em função da deformação com o cruzamento das mesmas em pontos intermediários (figuras 5.20 para a liga CrNiCo e 5.21 para a liga CrNi). A tendência de queda da tensão de escoamento reflete a facilidade com que a martensita  $\epsilon$  pode ser induzida com o aumento do número de ciclos e o aumento na tensão a 4% de deformação significa que houve encruamento do material. O encruamento maior da liga CrNiCo foi comprovado também nos valores de dureza (tabela 5.2, figura 5.26) que passou de ~194 HV no estado solubilizado para ~285 HV após cinco ciclos a 450 °C, enquanto que na liga CrNi nas mesmas condições, passou de ~207 HV para ~243 HV. Este aumento maior da resistência mecânica da liga CrNiCo com o aumento do número de ciclos poderia ter sido um dos fatores que contribuíram para o maior aumento da recuperação elástica ( $R_E$ ) em consequência da criação de campos de tensões mecânicas ou tensão à ré favorecendo a recuperação de forma instantânea. Além disso, encruamento do material significa deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas e portanto implica a ocorrência de deformação permanente ou residual. De fato, a deformação

residual para a liga CrNi foi de  $\sim 13\%$  ( $R_T \sim 87\%$ ) e a da CrNiCo foi de  $\sim 27\%$  ( $R_T \sim 73\%$ ), isto é, mais do que o dobro. Os teores de martensita  $\epsilon$  medidos após o último ciclo de aquecimento a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  comprovam os fatos acima. De acordo com a tabela 5.4, a liga CrNi apresentou um acúmulo de martensita retida de  $\sim 15\%$  (passou de  $5\%$  de martensita  $\epsilon$  no estado solubilizado para  $\sim 20\%$  no quinto ciclo) enquanto a liga CrNiCo apresentou um acúmulo de  $\sim 17\%$  (passou de  $\sim 3\%$  para  $\sim 20\%$ ). Isto significa que os ciclos de aquecimento a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  não foram suficientes para reverter por completo a martensita induzida mecanicamente sendo o problema mais acentuado na liga CrNiCo. Esse aumento da martensita retida foi bastante visível também na metalografia ótica como mostrado na figura 5.35 (CrNiCo após 5 ciclos a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### **5.4.3 Efeito da temperatura de treinamento no EMF e nas propriedades mecânicas das ligas CrNi e CrNiCo**

A mudança da temperatura de treinamento de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  para  $600\text{ }^\circ\text{C}$  foi bastante significativa para as duas ligas tanto em termos de EMF como em termos de propriedades mecânicas.

Para a liga CrNi, se no treinamento à  $450\text{ }^\circ\text{C}$  o aumento na recuperação elástica ( $R_E$ ) ao longo dos ciclos era da ordem de  $4\%$ , à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  foi de apenas  $1\%$  (passou de  $\sim 13\%$  no primeiro ciclo para  $\sim 14\%$  nos últimos quatro ciclos). A contribuição para o aumento da recuperação de forma total ( $R_T$ ) veio quase totalmente da recuperação devido ao aquecimento e resfriamento, isto é, devido ao EMF,  $R_{EM}$  (passou de  $\sim 65\%$  no primeiro ciclo para  $\sim 81\%$  no sexto ciclo, figura 5.11). Isto representou uma recuperação de forma total ( $R_T$ ) de  $95\%$ , ou seja,  $3,8\%$  de recuperação absoluta, comparáveis aos melhores resultados encontrados na literatura [Inagaki, 1992 e Moriya, 1991]. Um outro fato a ser observado na liga CrNi se refere à estabilização da recuperação de forma que ocorreu de maneira mais acentuada com a coincidência das curvas de recuperação a partir do terceiro ciclo e em toda extensão do intervalo de aquecimento, isto é, da temperatura ambiente até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , como mostrado pela figura 5.12 (para comparação veja a figura 5.7 onde foi mostrado as curvas de recuperação para o treinamento a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Em termos de recuperação de forma total, a mudança na temperatura de treinamento foi muito mais significativa para a liga CrNiCo cuja  $R_T$ , no quinto ciclo, passou de  $\sim 73,5\%$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  para  $\sim 89\%$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (figura 5.13). Isto significa um aumento de  $\sim 15,5\%$  contra  $8,5\%$  da liga CrNi na mesma situação. Além disso, a liga CrNiCo apresentou outras peculiaridades. Se a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  a maior contribuição para o aumento da recuperação de forma total ( $R_T$ ) com o treinamento advinha do termo elástico  $R_E$  (que praticamente dobrou), a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , a maior contribuição adveio dos ciclos de aquecimento e resfriamento,  $R_{EM}$  cujo acréscimo foi de  $\sim 25,5\%$  (passou de  $\sim 47\%$  no primeiro ciclo para  $72,5\%$  no quinto ciclo). Um outro fato notado é que, apesar da recuperação de forma ter sido maior nos primeiros três ciclos, mesmo no quinto, os dois termos,  $R_E$  e  $R_{EM}$ , ainda continuaram aumentando (figura 5.14 e tabela 5.1). Essa não estabilização da recuperação de forma pode ser melhor visualizado nas curvas de recuperação de forma em função da temperatura que permaneceram distintas até o último ciclo de treinamento (figura 5.15). Ainda, observando-se as curvas de recuperação de forma para os vários ciclos, tem-se a impressão de que, para a liga CrNiCo, a taxa de reversão da martensita em austenita é lenta e diluída ao longo do intervalo de aquecimento enquanto que, na liga CrNi, uma vez iniciada, essa reversão ocorre com uma taxa maior terminando de uma maneira mais nítida (figura 5.12), possibilitando uma definição melhor das temperaturas  $A_I$  e  $A_F$ . No entanto, isto deve ser tomado apenas como indicativo pois, como foi dito anteriormente, as taxas de aquecimento e resfriamento não foram controladas ao longo dos ensaios. Por outro lado, medidas de dilatométrica mostraram que a temperatura de fim da transformação da martensita em austenita ( $A_F$ ) da liga CrNiCo era superior à da liga CrNi após deformação a  $4\%$  o que corrobora as observações acima. Mais comentários a respeito das temperaturas de transformação serão feitos posteriormente. A melhor performance da liga CrNi frente a liga CrNiCo pode ser constatada pelos valores de deformação residual que foram respectivamente de  $5$  e  $11\%$  (figura 5.16).

O efeito da mudança na temperatura de treinamento também foi bastante visível nas propriedades mecânicas de resistência a tração e dureza, figura 5.22.

Enquanto no treinamento a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , as duas ligas apresentavam um aumento da resistência a tração a  $4\%$  e queda da tensão de escoamento a  $0,2\%$  de deformação com o aumento do número de ciclos (concordando com afirmações normalmente encontradas na literatura), a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , somente a liga CrNiCo mostrou este comportamento mas com duas

diferenças: tanto a queda na tensão de escoamento,  $\sigma_{0,2\%}$ , como o aumento na tensão,  $\sigma_{4\%}$ , ocorreram somente nos quatro ciclos iniciais e nos seguintes foram praticamente constantes (figura 5.22). Comprovando este fato, as curvas de resistência à tração do terceiro e quinto ciclos em função da deformação praticamente coincidiram (figura 5.24). Se na liga CrNiCo houve estabilização nos ciclos finais de treinamento, na liga CrNi tanto a tensão de escoamento,  $\sigma_{0,2\%}$ , como a tensão,  $\sigma_{4\%}$ , foram constantes ao longo dos ciclos (figura 5.22) com a coincidência das curvas de resistência a tração do primeiro, terceiro e quinto ciclos em função da deformação (figura 5.23). Comparando-se as duas ligas, novamente, os valores, tanto da tensão de escoamento como da tensão a 4 % de deformação, foram superiores na liga CrNiCo.

Os gráficos de resistência à tração, seja em função do número de ciclos ou em função da deformação, evidenciaram que a liga CrNiCo sofreu um certo grau de encruamento com a ciclagem termomecânica a 600 °C. Medidas de dureza comprovaram também este fato (tabela 5.2 e figura 5.26) onde a dureza teve um aumento de 66 HV (passou de ~194 HV no estado solubilizado para ~260 HV após seis ciclos de treinamento a 600 °C). Já para a liga CrNi, isto não foi tão evidente. Observando-se somente os dados de ensaios de tração, poder-se-ia concluir que esta liga não sofreu encruamento pois os valores, tanto de  $\sigma_{4\%}$  bem como o de  $\sigma_{0,2\%}$ , foram constantes ao longo dos ciclos. No entanto, medidas de dureza indicaram que, apesar de ser em menor grau, a liga CrNi também sofreu encruamento com um aumento de dureza de ~28 HV (passou de ~207 HV no estado solubilizado para ~235 HV após seis ciclos a 600 °C), isto é, menos da metade do aumento sofrido pela liga CrNiCo. Sade e colaboradores [Sade, 1988], trabalhando com uma série de ligas Fe-Mn-Si, mostraram que, mesmo a simples ciclagem térmica (sem deformação) entre temperaturas abaixo de  $M_f$  e acima de  $A_f$ , provocava o aumento de dureza com o aumento do número de ciclos. Este aumento da dureza foi atribuído à introdução de defeitos na rede do tipo “sessile” (defeitos não móveis) que dificultariam a movimentação das discordâncias parciais. Tsuzaki e colaboradores [Tsuzaki, 1990] trabalhando com ligas Fe-17Mn e Fe-25Mn (em peso) observaram via microscopia eletrônica de transmissão que a densidade de discordâncias aumentava consideravelmente após alguns ciclos térmicos assim como a dureza. Estes dados justificam o aumento de dureza apresentado pela liga CrNi. Um outro fato observado neste trabalho se refere ao teor de martensita  $\epsilon$ . Medidas feitas após seis ciclos a 600 °C mostraram que a fração

volumétrica era a mesma do estado simplesmente solubilizado para as duas ligas. Isto significa que toda a martensita induzida mecanicamente foi revertida durante o aquecimento a 600 °C. No entanto, como foi mostrado anteriormente, a liga CrNiCo apresentou uma deformação residual de 11 % enquanto a CrNi de 5 %, significando que houve deformação plástica permanente (deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas) traduzido pelo aumento de dureza com o treinamento.

Pelos dados até aqui apresentados, o comportamento da liga CrNiCo com o treinamento a 600 °C se assemelha mais com o comportamento da liga CrNi ciclada a 450 °C. Por isto e também pelo fato da liga CrNiCo, após 5 ciclos termomecânicos a 600 °C, não ter atingido o patamar de estabilização na recuperação de forma, ter apresentado uma deformação residual de 11 % e ainda ter apresentado um aumento de dureza maior que a da liga CrNi, pensou-se na possibilidade de melhorar o EMF fazendo-se ensaios de treinamento a temperaturas mais elevadas. Uma outra possibilidade seria aumentar o número de ciclos no sentido de verificar se haveria estabilização ou não da recuperação de forma. No entanto, como se dispunha de material para somente um ensaio, optou-se pela primeira alternativa. O ensaio foi iniciado com temperatura de aquecimento de 680 °C. Como se notou nos três primeiros ciclos que o treinamento a 680 °C deteriorava o EMF, passou-se então para uma temperatura intermediária de 630 °C. O treinamento nesta temperatura melhorou a recuperação de forma mas ainda foi inferior àquela obtida a 600 °C (figura 5.17). Na realidade, os resultados de recuperação de forma, quando considerados os seis ciclos, ficaram num patamar intermediário entre aqueles obtidos a 600 °C e aqueles obtidos a 450 °C (figura 5.18). Com exceção da tensão de escoamento que apresentou uma pequena tendência de aumento, o comportamento da tensão a 4% de deformação foi semelhante à da liga quando ciclada a 600 °C com um pequeno aumento nos primeiros ciclos e estabilizando-se posteriormente (figura 5.25). Estes resultados mostraram que as temperaturas de 680 e 630 °C foram excessivamente altas anulando ou modificando aquela estrutura de discordâncias criada pelo treinamento, favorável à formação e reversão de martensita induzida por tensão mecânica. Nas referidas temperaturas poderia estar havendo recuperação ou um princípio de recristalização ou até mesmo nucleação de grãos austeníticos dentro dos grãos martensíticos. Tsuzaki e colaboradores [Tsuzaki, 1992a] estudando a liga Fe-24Mn-6Si (em peso) por simples ciclagem térmica encontraram resultados semelhantes. Verificaram que quando a temperatura de treinamento era muito alta (no caso

600 °C) ocorria alterações na microestrutura ao longo dos ciclos. Isto é, a memória microestrutural era deteriorada e atribuíram como causa provável a recuperação da austenita e o rearranjo de discordâncias parciais que não moveriam necessariamente no mesmo plano em que foram geradas. Neste trabalho verificou-se que, além de não melhorar o EMF, o treinamento nas temperaturas de 680 e 630 °C fez precipitar carboneto de cromo nos contornos de grãos e nos locais correspondentes aos cruzamentos das placas de martensita  $\epsilon$  (figuras 5.40 e 5.41). Essa precipitação poderia ser uma das causas para a deterioração do EMF provocando bloqueio à movimentação das placas de martensita e portanto à sua reversão. Por outro lado, a precipitação de carboneto torna a matriz pobre em cromo e portanto mais susceptível à corrosão, limitando portanto aplicações práticas que é um dos objetivos do desenvolvimento de ligas inoxidáveis.

Nos parágrafos precedentes discutiram-se os vários efeitos do treinamento e da temperatura de treinamento no EMF e na propriedade mecânica os quais, por sua vez, dependiam da composição química da liga. No entanto, existe uma característica geral, anunciada várias vezes mas não discutida que é a seguinte: a recuperação de forma ou o EMF tende a se estabilizar com o aumento do número de ciclos termomecânico. Nas duas ligas estudadas, essa estabilização ocorreu geralmente a partir do terceiro ciclo. Em termos lógicos, a recuperação de forma é dependente da temperatura e da composição mas não o aspecto geral da curva. Além da criação de falhas de empilhamento que agiriam como núcleos para formação da martensita  $\epsilon$  induzida por tensão, existiria uma espécie de homogeneização da estrutura interna que levaria à estabilização do EMF com o treinamento. Uma das razões dessa estabilização foi dada recentemente por Watanabe e colaboradores [Watanabe, 1993] que realizaram o treinamento em monocristal de Fe-31Mn-6Si (em peso) por ensaio de tração. A direção de tração escolhida foi a  $\langle 121 \rangle$  cujo o fator de Schmid é 0,5 para o sistema de escorregamento primário  $[121](\bar{1}\bar{1}1)$ . A deformação imposta à amostra foi de 1 a 6 % com patamar de recozimento a 400 °C por 20 minutos. Analisando a posição das indentações feitas sobre a superfície da amostra com espaçamento definido (via aparelho de microdureza Vickers), puderam observar que a deformação não era uniforme ao longo da amostra variando de posição para posição e que a região não deformada tendia a deformar preferencialmente no ciclo seguinte. Isto significa que as discordâncias introduzidas numa determinada região num determinado ciclo não contribuem necessariamente, de maneira significativa, na deformação no

ciclo seguinte. Dessa maneira, a repetição dos ciclos de deformação e aquecimento contribuiria para a homogeneização da estrutura interna. Metalograficamente, Watanabe e colaboradores verificaram que algumas variantes da martensita  $\epsilon$ , preexistentes, desapareciam mas que outras novas apareciam em número maior tendendo a cobrir toda a área homogeneamente com a repetição dos ciclos de deformação e aquecimento. O efeito do treinamento estaria então relacionado com a introdução de novas variantes da martensita  $\epsilon$  favoráveis ao EMF e a eliminação daquelas não favoráveis. As observações seriam válidas também para policristal onde cada grão é um monocristal e a tendência à estabilização da recuperação de forma com o treinamento seria uma consequência da homogeneização da estrutura interna do material. Wang e Zhao [Wang, 1992b] fizeram ensaios de treinamento em uma liga policristalina Fe-25,5Mn-5Si-4Ni-1,8Co (em peso) impondo à amostra deformação de 3 % à temperatura ambiente e aquecimento a 600 °C por 3 minutos. A recuperação de forma total passou de 30 % no primeiro ciclo para 90 % após treze ciclos. Metalograficamente observaram que a densidade das placas de martensita aumentava com o aumento do número de ciclos havendo portanto um refino da microestrutura. Além disso, as placas de martensita que nos estágios iniciais apresentavam duas orientações distribuídas de maneira equitativa dentro de um grão, começavam a formar domínios de orientações preferenciais a medida que se aumentava o número de ciclos de treinamento e, na fase final, praticamente uma única orientação dominava o grão. Mais recentemente, na ICOMAT 95, Tsuzaki e colaboradores [Tsuzaki, 1995] apresentaram um trabalho sobre uma liga Fe-33Mn-6Si (em peso) policristalina tentando elucidar a questão da deformação residual. Como foi visto anteriormente, a deformação residual pode advir de dois fatores: deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas ou a falta de reversibilidade da martensita induzida por tensão mecânica. Estes autores notaram que mesmo uma pequena deformação de 0,7 % apresentava deformação residual após aquecimento a 600 °C e que, entre as placas de martensita de mesmo plano de hábito dentro de um mesmo grão austenítico, algumas revertiam e outras não. Portanto neste caso, a deformação residual seria resultante da falta de reversibilidade da martensita induzida por tensão mecânica. Verificaram também que em alguns grãos essa reversibilidade era completa e que placas de martensitas mais finas revertiam com maior facilidade e o refino da estrutura era conseguida com o treinamento. Isto explica a melhora na reversibilidade e portanto na recuperação de forma com o treinamento e vai ao encontro aos resultados de homogeneização descritos por Watanabe e colaboradores [Watanabe, 1993] e também por Wang e Zhao

[Wang, 1992b]. Voltando ainda à questão da deformação residual, pelo fato de, após cinco ciclos de 2,5 % de deformação e aquecimento a 600 °C, não ter sido observado relevo de superfície, característica da presença de martensita, Tsuzaki e colaboradores consideraram que a deformação residual era devido somente à falta de reversibilidade da martensita induzida mecanicamente. No entanto, este trabalho mostrou que isto não é uma condição suficiente. Como foi visto anteriormente no treinamento a 600 °C, apesar da reversão da martensita ter sido completa, as duas ligas apresentaram deformação residual e isto seria certamente devido à deformação por escorregamento de discordâncias perfeitas e a 450 °C ocorreria, além disso, uma reversão incompleta da martensita comprovada pela existência de martensita retida após o último ciclo de aquecimento.

Neste trabalho verificou-se que, no treinamento a 600 °C, houve estabilização também dos parâmetros de resistência à tração e em especial na liga CrNi (tanto a tensão a 4 %,  $\sigma_{4\%}$ , como a tensão de escoamento,  $\sigma_{0,2\%}$ , foram praticamente constantes ao longo dos ciclos) criando-se portanto uma espécie de memória mecânica.

#### **5.4.4 Influência dos parâmetros de rede $c$ e $a$ e da relação $c/a$ da fase martensítica $\epsilon$ sobre o EMF**

Ao longo da apresentação dos resultados foram feitas comparações com dados existentes na literatura comprovando que o desempenho, em termos de EMF, das ligas desenvolvidas neste trabalho, principalmente a liga CrNi, mesmo sem considerar o efeito do treinamento, era superior. Enquanto a maioria dos dados [Inagaki, 1992; Moriya, 1992; Ogawa, 1993 e Shiming, 1992] sobre a recuperação de forma total ( $R_T$ ) (para uma pré-deformação de 4 %) se situam entre 40 e 50 %, a liga CrNi apresentou recuperação de 78 % e a liga CrNiCo de 64 % no primeiro ciclo, portando bem acima dos valores encontrados na literatura. Rong e colaboradores [Rong, 1995] trabalhando com a liga tradicional Fe-30Mn-6Si e uma outra, inoxidável, Fe-20Mn-5Si-8Cr-5Ni (similar à liga CrNi com exceção do teor de Mn que é um pouco mais elevado) obtiveram recuperação de forma total de 40 % na primeira e de 58 % na segunda após 4 % de deformação e aquecimento a 500 °C por trinta minutos. Essa melhora foi atribuída principalmente ao aumento na relação  $c/a$  que passou de 1,620 da liga Fe-Mn-Si para

1,656 com a adição do Cr e do Ni. Conforme mostrado por Sato e colaboradores [Sato, 1986], a própria liga Fe-Mn-Si apresenta melhores resultados no EMF com o aumento na relação c/a devido ao aumento do teor de Si (além disso, a adição de Si contribui para o abaixamento da energia de falha de empilhamento que favoreceria o EMF). Conforme visto na tabela 5.3, os valores de c/a da ordem de 1,64 apresentados pelas ligas CrNi e CrNiCo se situam acima daquele obtido para a liga Fe-30Mn-6Si e acima também da relação ideal de 1,633. Talvez esta seja uma das razões para o bom desempenho das duas ligas. No entanto, o porquê da melhora do EMF com o aumento na relação c/a, ainda não está completamente esclarecido. Como foi visto no capítulo 3, nas ligas que apresentavam a transformação martensítica  $\gamma \rightarrow \alpha'$  (CFC  $\rightarrow$  TCC), uma das condições para que se tivesse um bom EMF consistia em que as martensitas fossem em forma de placas e que a interface entre a austenita e a martensita fosse móvel, e isto seria favorecido pelo aumento da tetragonalidade. O aumento da tetragonalidade favorece a maclação pois a energia do contorno de macla é decrescida. A maclação é uma das condições para a acomodação da deformação de Bain conforme visto no capítulo 1, que de outra forma seria por escorregamento de discordâncias. Além disso, conforme Ohtsuka e Kajiwara [Ohtsuka, 1994], o abaixamento da energia do contorno de macla contribui para a diminuição da espessura da macla possibilitando uma melhor acomodação da deformação elástica. Conseqüentemente, a mobilidade da interface  $\gamma / \alpha'$  é aumentada. Analogamente, na transformação martensítica  $\gamma \rightarrow \epsilon$  o aumento na relação c/a teria os mesmos efeitos favorecendo portanto a formação de placas de martensita com a interface  $\gamma / \epsilon$  acomodada elasticamente e bastante móvel.

#### **5.4.5 Possíveis razões para o melhor desempenho da liga CrNi frente à liga CrNiCo**

Nas discussões feitas até o momento foram comparados os dados das duas ligas do presente trabalho com os dados da literatura. No entanto, quando se comparam as duas ligas entre si em termos de EMF nas mesmas condições de ensaio, fica patente o melhor desempenho da liga CrNi frente a liga CrNiCo. As possíveis razões dessa diferença de comportamento serão discutidas a seguir.

#### 5.4.5.1 Teor de martensita $\epsilon$ térmica. Um paralelo com a dureza

Apesar de já ter sido parcialmente discutido nos parágrafos precedentes, é interessante que se faça um paralelo entre dureza e fração volumétrica da martensita  $\epsilon$ . A primeira diferença visível se refere à capacidade de indução da martensita, seja ela térmica ou mecânica, que foi sempre maior na liga CrNi exceto quando treinada a 450 °C, onde o valor foi praticamente o mesmo da liga CrNiCo. Por outro lado, nas mesmas condições de tratamento termomecânico, os valores de dureza foram sempre superiores para a liga CrNiCo, exceto no estado solubilizado quando a liga CrNi apresentou dureza um pouco maior. Em relação à martensita térmica, a passagem do estado simplesmente solubilizado para o de solubilizado mais imerso em N<sub>2</sub> líquido, multiplicou por um fator de dez a fração volumétrica da martensita  $\epsilon$  nas duas ligas. No entanto, como o valor inicial era maior na liga CrNi, em termos absolutos os respectivos valores foram de ~30,0 % para a liga CrNiCo e de ~47,5 % para a liga CrNi. Isto é, a fração volumétrica de martensita  $\epsilon$  na liga CrNi foi da ordem de 55 % superior. Isto explica o valor de dureza maior da liga CrNi frente a liga CrNiCo nesta condição. Nas demais condições de tratamento termomecânico, os valores de dureza mais elevados da liga CrNiCo seriam devidos a uma deformação residual maior por escorregamento de discordâncias perfeitas. Essa capacidade maior, ou a facilidade de induzir a martensita termicamente poderia ser uma das razões do melhor desempenho da liga CrNi em termos de EMF. Otsuka e colaboradores [Otsuka, 1990b] trabalhando com uma série de ligas mostrou que a capacidade de recuperação de forma era tanto maior quanto maior fosse a capacidade de induzir a martensita termicamente por imersão no N<sub>2</sub> líquido. 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 seria um indicativo de que haveria também facilidade maior para induzir a martensita mecanicamente e conseqüentemente, a sua reversão, traduzindo em um bom EMF.

No parágrafo anterior foi discutida a capacidade das ligas de induzirem a martensita termicamente quando imersos no N<sub>2</sub>. Agora, na temperatura de deformação, a quantidade de martensita térmica tem efeito diverso. Federzoni e Guénin [Federzoni, 1994] trabalhando com uma liga similar à liga CrNi mostraram que a recuperação de forma crescia até um máximo de 10 % de martensita térmica e a partir daí decrescia lentamente, e a 60 %, o valor de

recuperação de forma era semelhante àquela quando a amostra apresentava zero de martensita térmica. A explicação para isto seria de que até próximo de 10 % de martensita térmica, as interfaces martensita-austenita preexistentes atuariam como locais para a nucleação de martensitas induzidas mecanicamente e nas placas de martensita preexistentes, aquelas com orientações favoráveis, poderiam ocorrer o crescimento das mesmas, suprimindo a necessidade de nucleação. Acima desse teor, haveria uma diminuição desse efeito positivo e as placas de martensita preexistentes funcionariam como barreiras para a nucleação de novas placas de martensita. Na temperatura de deformação, a liga CrNi possui ~5 % de martensita térmica contra os 3 % da liga CrNiCo. As duas ligas estariam com teor de martensita térmica na faixa onde a recuperação de forma é ascendente mas com vantagens para a liga CrNi. Isto poderia ser mais uma razão para o melhor desempenho da liga CrNi.

#### **5.4.5.2 Influência do tamanho de grão no EMF**

Como frisado no capítulo 4 e também neste capítulo, uma diferença bastante nítida foi verificada com relação ao tamanho de grão. Nas mesmas condições de tratamento termomecânico, a liga CrNi sempre apresentou tamanho de grão menor. Foram encontrados somente dois trabalhos relacionados à influência do tamanho de grão no EMF e com resultados conflitantes. Murakami e colaboradores [Murakami, 1987] trabalhando com a liga policristalina Fe-32Mn-6Si (em peso) mostraram que não houve diferença perceptível na recuperação de forma variando-se o tamanho de grão de 20 a 200  $\mu\text{m}$ . Posteriormente Shiming e colaboradores [Shiming, 1991] fazendo ensaios de dobramento em uma liga policristalina, Fe-30Mn-6Si (em peso), mostraram que o EMF decrescia com o aumento do tamanho de grão. A recuperação de forma que era de 75 % para amostra com tamanho de grão de 10  $\mu\text{m}$ , caía para 20 %, para aquela com 60  $\mu\text{m}$ . Como se sabe, a transformação martensítica nessa liga e nas ligas inoxidáveis desse trabalho se dá com a passagem das discordâncias parciais de Shockley  $\frac{a}{6}\langle 121 \rangle$  a cada dois planos  $\{111\}$  transformando a austenita em martensita  $\epsilon$ . Normalmente, essa martensita não pode ultrapassar o contorno de grão, havendo, portanto, concentração de tensão junto ao mesmo e na deformação: quanto maior for o tamanho de grão, maior será essa concentração de tensão. Quando a tensão local junto ao contorno de grão excede a tensão de cisalhamento crítica resolvida, discordâncias perfeitas do tipo  $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$

serão geradas na austenita. Análise por microscopia eletrônica de transmissão em amostras pré-deformadas 3 % revelaram que aquelas com tamanho de grão de 10  $\mu\text{m}$  não apresentava discordâncias perfeitas enquanto que aquela com 40  $\mu\text{m}$  a presença das mesmas era bastante visível. Discordâncias perfeitas significam deformação plástica permanente e portanto, degradação no EMF. Partindo-se do ponto de vista de que as martensitas são em forma de placas de interface planar, é intuitivo que a deformação é minimizada reduzindo-se o tamanho de grão, ou seja, a deformação pode ser melhor acomodada elasticamente. O espaço percorrido pelas discordâncias parciais de Shockley seria menor. Partindo-se desse pressuposto, o tamanho de grão menor da liga CrNi poderia ser mais uma das razões do melhor desempenho em termos de EMF frente a liga CrNiCo. Apesar disso, uma análise mais conclusiva só poderá ser feita fazendo-se medidas de recuperação de forma e variando-se o tamanho de grão para cada liga, separadamente.

#### 5.4.5.3 Relação entre EMF e temperaturas de transformação $M_I$ , $A_I$ , $A_F$ e $T_N$

Como as temperaturas de transformação já foram parcialmente discutidas far-se-á agora somente alguns comentários complementares.

O primeiro se refere à temperatura de transição magnética  $T_N$  (temperatura de Néel, temperatura na qual o material passa do estado paramagnético para antiferromagnético). Esse parâmetro não foi medido mas de acordo com Yang e colaboradores [Yang, 1992a] que trabalharam com uma composição similar a da liga CrNi, a temperatura  $T_N$  estaria em torno de  $-180\text{ }^\circ\text{C}$ , o que não influiria em termos de estabilização da fase austenítica. Isto é, a temperatura de transição magnética estaria bem abaixo da temperatura  $M_I$ , que para a liga CrNi é da ordem de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . No caso da liga CrNiCo supõe-se que a temperatura  $T_N$  seja até mais baixa pois, nessa liga, o teor de silício é o mesmo, o de manganês que atua no sentido de aumentar a temperatura de  $T_N$  foi reduzido de 13,4 para 7,8 %, o de cromo que atua no sentido inverso foi aumentado de 8,8 para 13,8 % e ainda foi adicionado o cobalto que também favorece o abaixamento dessa temperatura. Portanto, a capacidade menor de induzir a martensita da liga CrNiCo não poderia ser atribuída à transição magnética. Uma resposta definitiva será possível com a medida da temperatura de transição para as duas ligas.

Um outro fato observado, válido para as duas ligas, se refere à temperatura  $A_F$  que pouco foi alterada com o aumento da fração volumétrica da martensita térmica por imersão em  $N_2$  (tabela 5.5). Isto acontece porque as placas de martensita induzidas termicamente são autoacomodantes pois as doze variantes (quatro planos  $\{111\}$ , cada plano com três direções  $\langle 121 \rangle$  de escorregamento) são equiprováveis introduzindo-se portanto pouca deformação, como mostrado por Bergeon e Guénin [Bergeon, 1995]. Neste sentido, a maior ou menor teor de martensita térmica pouco altera a temperatura de fim da reversão martensita em austenita. A situação é bastante diferente quando a martensita é induzida mecanicamente, havendo um aumento drástico na temperatura  $A_F$ . A liga CrNi sofreu um aumento na temperatura  $A_F$  de  $\sim 130^\circ C$  e a liga CrNiCo, de  $\sim 140^\circ C$  em relação ao estado solubilizado (tabela 5.5). Observe-se que o teor de martensita induzida termicamente foi muito maior que a induzida mecanicamente para as duas ligas (a relação é de 5:1 na liga CrNi e de 4:1 na liga CrNiCo). Isto significa que a reversão da martensita quando induzida mecanicamente é muito mais difícil, necessitando, portanto, de uma temperatura maior. Shiming e Shiwei [Shiming, 1992] e Wang e Zhao [Wang, 1992a] mostraram que dependendo do grau de deformação, ocorre interação entre as placas de martensita de diferentes orientações podendo, inclusive, se interceptarem. Essas interseções dificultariam o movimento a ré das discordâncias parciais de Shockley no aquecimento necessitando, portanto, de uma temperatura maior para a reversão da martensita em austenita. Maior variação da temperatura  $A_F$  para a liga CrNiCo significa que a reversibilidade da martensita nessa liga é menor, justificando uma recuperação de forma menor comparada à liga CrNi. Se reversibilidade menor é uma propriedade intrínseca dessa composição ou está relacionada, por exemplo, ao tamanho de grão é questão a ser analisada futuramente.

#### **5.4.5.4 Aparecimento de uma segunda fase martensítica $\alpha'$ com estrutura CCC.**

O último tópico a ser comentado se refere ao aparecimento de uma segunda fase martensítica  $\alpha'$  com estrutura CCC. Esta martensita apareceu principalmente na liga CrNi ciclada a  $450^\circ C$  e a  $600^\circ C$ . O fato da martensita  $\alpha'$  ter aparecido sobre as placas ou bandas da martensita  $\varepsilon$  sugere que a sequência de aparecimento seja  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ . A literatura [Jang, 1995] indica que, quanto maior a deformação, maior é a ocorrência e mais grosseira é a martensita  $\alpha'$ , o que está de acordo com os resultados deste trabalho onde, o treinamento em temperatura mais baixa (deformação residual maior) produziu bastonetes maiores. No entanto,

alguns pontos são controversos: o primeiro se refere ao efeito sobre o EMF. Segundo a literatura [Yang, 1992c, Gu, 1994b e Jang, 1995], a martensita  $\alpha'$  tem o efeito de bloquear a reversão da martensita  $\epsilon$  e além disso, a reversão em austenita, quando ocorre, é direta, ou seja,  $\alpha' \rightarrow \gamma$ , degradando, portanto, o EMF. Num trabalho recente, apresentado no ICOMAT 95, Tomota e Yamaguchi [Tomota, 1995] mostraram que a fração volumétrica de martensita  $\alpha'$  até da ordem de 4 % não interferia em termos de EMF. Isto está de acordo com os resultados obtidos com a liga CrNi treinada a 600 °C onde o desempenho em termos de EMF foi ótimo apesar da presença de martensita  $\alpha'$ . Um outro ponto a ser notado se refere a relação entre o aparecimento da martensita  $\alpha'$  e o treinamento. Segundo Gu e colaboradores [Gu, 1994b], a martensita  $\alpha'$  desaparece com o treinamento, o que está em desacordo com as observações deste trabalho, onde a segunda fase martensítica foi observada após o último ciclo de treinamento. Um outro fato observado neste trabalho e não comentado em outros consultados, se refere a tendência do aparecimento dessa segunda fase martensítica em regiões localizadas onde a granulometria é grosseira. Intuitivamente, parece lógico que a precipitação ocorra nos pontos de granulometria grosseira pois, como visto anteriormente, nessas regiões, a concentração de tensão é maior e conseqüentemente poderia gerar maior deformação que é uma das condições para o aparecimento da martensita  $\alpha'$ . No entanto isto ainda é especulativo.

Pelo exposto, existem ainda muitas dúvidas a respeito necessitando-se, portanto, de estudos mais detalhados envolvendo parâmetros como composição química, grau de deformação, fração volumétrica da martensita  $\alpha'$ , temperatura, efeito do treinamento, tamanho de grão, etc., no sentido de se obter resultados mais conclusivos. As propostas para futuros trabalhos são apresentadas no capítulo 6.

## **Capítulo 6**

### **Conclusões e sugestões para futuros trabalhos**

#### **6.1. Elaboração, conformação mecânica e algumas propriedades físicas**

##### **6.1.1 Elaboração dos lingotes**

A fusão via forno de indução à vácuo mostrou-se adequada. A qualidade superficial dos lingotes foi boa e o rechupe se concentrou na cabeça quente mostrando a eficiência da mesma.

Os teores dos elementos estiveram próximos dos valores visados com exceção do carbono, que praticamente dobrou, para as ligas CrNi e CrNiCo.

### **6.1.2 Conformação mecânica (trabalhabilidade)**

O forjamento de pequenos lingotes em prensa de 1000 t mostrou-se inadequado apresentando dificuldades de manipulação.

A qualidade superficial das barras forjadas foi excelente não apresentando trincas ou dobras.

As barras forjadas apresentaram recristalização parcial principalmente próxima à superfície.

A liga CrNiCoTi apresentou trincas internas longitudinais em cima de precipitados.

A laminação com redução de área máxima entre passes de 25 % e a manutenção da temperatura acima de 900 °C resultou em vergalhões ou fio máquina sem rebarbas ou dobras.

Na trefilação a frio a redução de área máxima entre passes deve ser mantida em torno de 25 % e a redução de área total entre recozimentos de, no máximo, 50 %.

A tensão do limite de escoamento se aproxima da tensão de ruptura com o aumento da redução de área para as duas ligas.

### **6.1.3 Propriedades físicas**

Na faixa de 25 a 600 °C o coeficiente de dilatação térmica foi semelhante aos valores apresentados pelas ligas similares da NKK.

Em termos de resistividade elétrica, a liga CrNiCo, a CrNi e 9Cr (similar a CrNi da NKK) apresentaram valores próximos. Já a liga CrNiCo apresentou a metade do valor quando comparada a similar da NKK.

## 6.2 Caracterização do EMF

### 6.2.1 Sobre os métodos dos ensaios

O ensaio de tração com controle da deformação e registro da temperatura mostrou ser uma técnica adequada para o estudo das propriedades de EMF. Técnicas complementares como a difração de raios X, ensaios de dureza, metalografia e dilatométrica são indispensáveis para uma caracterização mais rigorosa dos parâmetros envolvidos.

### 6.2.2 Efeito da temperatura de treinamento

#### 6.2.2.1 Sobre o EMF

Em termos de recuperação de forma, para as duas ligas, o treinamento a 600 °C mostrou-se mais efetivo que a 450 °C.

A mudança da temperatura de treinamento de 450 para 600 °C fez passar a recuperação de forma total  $R_T$ , no quinto ciclo de ~87 para 95 % na liga CrNi e de ~73 para ~89 % na liga CrNiCo. Recuperação de forma total de 95 % para uma pré-deformação de 4 % significa recuperação de forma absoluta de 3,8 % que é comparável aos melhores resultados encontrados na literatura.

À 450 °C, o aumento na recuperação elástica,  $R_E$ , com o treinamento teve um peso significativo no aumento da recuperação de forma total  $R_T$ , principalmente para a liga CrNiCo cujos valores de  $R_E$  praticamente dobraram. As duas ligas apresentaram deformação residual e martensita  $\epsilon$  retida.

À 600 °C, a contribuição maior para a recuperação de forma total  $R_T$ , adveio principalmente do termo,  $R_{EM}$  (EMF). As duas ligas apresentaram deformação residual mas não martensita retida.

As temperaturas de treinamento de 680 e 630 °C mostraram-se excessivamente altas deteriorando tanto o EMF como o caráter inoxidável da liga CrNiCo.

#### **6.2.2.2 Sobre a resistência à tração**

À 450 °C, para as duas ligas, a tensão de tração a 4 % de deformação teve comportamento ascendente com o aumento do número de ciclos, sendo mais acentuado na liga CrNiCo. Já a tensão de escoamento a 0,2 % apresentou queda nos ciclos iniciais e tendendo a se estabilizar nos ciclos seguintes.

À 600 °C somente a liga CrNiCo apresentou a curva de tensão a 4 % de deformação ascendente, porém, com menor intensidade que à 450 °C enquanto que a tensão a 0,2 % apresentou queda nos três primeiros ciclos e posterior estabilização. Já a liga CrNi teve seus valores de tensão de tração, tanto a 4% como a 0,2 % de deformação, constantes ao longo dos ciclos de treinamento.

#### **6.2.3 Efeito da relação c/a no EMF**

A relação c/a da fase martensítica  $\epsilon$  se situou em torno de 1,645 para a liga CrNi e 1,643 para a liga CrNiCo (os valores são a média aritmética entre os estados solubilizado e solubilizado e imerso em N<sub>2</sub> líquido) e portanto superior a relação ideal de 1,633.

#### **6.2.4 Temperaturas de transformação $M_I$ , $A_I$ , $A_F$ e $T_N$**

A maior ou menor fração volumétrica de martensita térmica ou mecânica não alterou os valores de temperatura de início da reversão da martensita em austenita,  $A_I$ , para as duas ligas.

A maior ou menor fração volumétrica de martensita térmica também praticamente não alterou a temperatura do fim da reversão da martensita em austenita  $A_F$  mas teve seu valor aumentado quando a martensita foi induzida mecanicamente sendo este aumento maior na liga CrNiCo.

A temperatura  $T_N$  certamente não influenciou na estabilização da fase  $\gamma$  austenítica da liga CrNiCo pois a mesma deve estar abaixo daquela apresentada pela liga CrNi e esta de acordo com a literatura apresenta  $T_N$  em torno de  $-180\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **6.2.5 Precipitação de uma segunda fase martensítica $\alpha'$**

A liga CrNi apresentou precipitação de uma segunda fase martensítica  $\alpha'$  principalmente em regiões de granulometria grosseira em amostras cicladas a 450 e 600  $^\circ\text{C}$ . Aparentemente, a precipitação em baixos teores não afetou em termos de EMF.

## **6.2.6 Possíveis razões para o melhor desempenho da liga CrNi frente a CrNiCo**

### **6.2.6.1 Teor de martensita térmica**

Uma maior capacidade de induzir a martensita termicamente da liga CrNi (~55 % superior que a da liga CrNiCo).

Maior teor de martensita térmica da liga CrNi na temperatura de ensaio (dentro da faixa onde o EMF é crescente com o aumento do teor de martensita térmica).

### **6.2.6.2 Tamanho de grão**

Nas mesmas condições de tratamento termomecânico, a liga CrNi sempre apresentou tamanho de grão menor do que a liga CrNiCo.

### 6.3 Sugestões para futuros trabalhos

Elaboração de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co-Ti com teores de Ti decrescentes.

Refusão, via fusão por feixe de elétrons, da liga CrNiCoTi existente para redissolução dos carbonitretos.

Estudar o efeito do tamanho de grão no EMF para cada liga em separado.

Estudar o problema da precipitação da segunda fase martensítica  $\alpha'$  em função da deformação, do treinamento, da temperatura de treinamento, etc..

Estudar a variação na microestrutura em função do tratamento termomecânico via microscopia de transmissão e metalografia ótica.

Estudar a liga CrNiCo elevando-se o número de ciclos ou o tempo de patamar a 600 °C para verificar a ocorrência ou não da estabilização da recuperação de forma.

Viabilizar aplicações práticas como emenda de tubo sem solda e confecções de dispositivo para liberação de painel solar de satélites onde se exige recuperação de forma da ordem de 2,5 a 3 %.

Verificar possibilidades de outras aplicações.

## Referências bibliográficas

- AMT - Advanced Materials and Technologies, *Swissmetal*, 1995, catálogo: Orthodontic Wire.
- ANDRADE, M. S., Silva, J. E. e Lara, M. H. S.; 1988, “Estudo de ligas de Ti-Ni e Cu-Zn-Al com efeito de memória de forma”, *Anais do 8º CBECIMAT*, UNICAMP, Campinas, SP, Dez. 1988, 256-259.
- ARBUZOVA, I. A. e Khandros, L. G.; 1964, “Abnormal elongation and reduced resistance to plastic deformation due to the martensitic transformation in the alloy Cu-Al-Ni”, *The Physics of Metals and Metallography*, 17, 68-74.
- BORDEN, T.; 1991, “Shape memory alloys: Forming a tight fit”, *Mechanical Engineering*, October, 67-72.
- BOWYER, M. J.; 1988, “See wider NiTi shape memory alloy use”, *Nickel*, 4, 2-3.
- BREEDIS, J. F. e Kaufman, L.; 1971, “Formation of HCP and BCC phases in austenitic iron alloys”, *Metallurgical Transactions*, 2, 2359-2371.

- BUEHLER, W. J., Gilfrich, J. V. e Willey, R. C.; 1963, "Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi", *Journal of Applied Physics*, 34, 1475, 1477.
- BURKART, M. W. e Read, T. A.; 1953, "Diffusionless phase change in the Indium-Thallium system", *Transactions AIME*, 197, 1516-1524.
- BURSTONE, C. J., Qin, B. e Morton, J. Y.; 1985, "Chinese NiTi wire - A new orthodontic alloy", *American Journal of Orthodontics*, 87, 445-452.
- BUSCH, J. D., Purdy, W. E. e Johnson, A. D.; 1992, "Development of a non-explosive device for aerospace applications", *26<sup>th</sup> aerospace mechanisms symposium*, 1-16.
- CHANG, L. C. e Read, T. A.; 1951, "Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals - The Gold-Cadmium beta phase", *Transactions AIME*, 191, 47-52.
- CHRISTIAN, J. W.; 1975, *The theory of transformations in metals and alloys*, 2<sup>nd</sup> edition, Pergamon Press, Parte I, Capítulo 1.
- CHOU, C., Wakassa, K. e Wayman, C. M.; 1992, "Crystallography of the cubic to tetragonal transformation in lead titanate single crystals", *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-92*, 20-24 July 1992, Monterey, California, USA, Ed. C. M. Wayman e J. Perkins, 695-700.
- CULLITY, B. D.; 1978, *Elements of X-Ray diffraction*, 2<sup>a</sup> edição, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- CULLITY, B. D.; 1972, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, Capítulo 5: Antiferromagnetism, 156.

- CZICHOS, H.; 1992, "A tribute to Adolf Martens", *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-92*, 20-24 July 1992, Monterey, California, USA, Ed. C. M. Wayman e J. Perkins, 1-12.
- DAVIES, R. G. e Magee, C. L.; 1970, "Austenite ferromagnetism and martensite morphology", *Metallurgical Transactions*, 1, 2927-2931.
- DELAEY, L. Deruyttere, A., Aernoudt, E. e Roos, J. R.; 1978, "Shape memory effect, super-elasticity and damping in Copper-Zinc-Aluminium alloys", *Report 78R1*, Katholieke Universitet Leuven, Belgium.
- DUNNE, D. P. e Wayman C.M.; 1973, "The effect of austenite ordering on the martensite transformation in Fe-Pt alloys near the composition Fe<sub>3</sub>Pt: I. Morphology and Transformation Characteristics", *Metallurgical Transactions*, 4, 137-145.
- DUTTA, R. S., Madangopal, K. Gadiyar, H. S. e Banerjee, S.; 1993, "Biocompatibility of NiTi shape memory alloy", *British Corrosion Journal*, 28, 217-221.
- ENAMI, K., Nagasawa, A. e Nenno, S.; 1975, "Reversible shape memory effect in Fe-base alloys", *Scripta Metallurgica*, 9, 941-948.
- FEDERZONI, L. e Guénin, G.; 1994, "Influence of the presence of pre-existing thermal  $\epsilon$  martensite on the formation of stress-induced  $\epsilon$  martensite and on the shape memory effect of a Fe-Mn-Cr-Si-Ni shape memory alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31, 25-30.
- FRIEND, C. M.; 1991, "Have memory alloys been forgotten?", *Materials & Progress*, 7, 376-377.
- FUNAKUBO, H.; 1987, *Shape Memory Alloys*, Ed. Hiroyasu Funakubo, University of Tokyo, Capítulo 1.

FURUKAWA NT ALLOYS; catálogo, 1995, *The Furukawa Electric Co. Ltd.*

GARTSTEIN, E. e Rabinkin, A.; 1979, "On the FCC→HCP phase transformation in high manganese-iron alloys", *Acta Metallurgica*, 27, 1053-1064.

GU, Q., Humbeeck, J. Van e Delaey, L.; 1994a, "A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys", *Journal de Physique IV*, Colloque C3, 4, 135-144.

GU, Q., Humbeeck, J. Van e Delaey, L.; 1994b, "On the improvement of shape memory effect in Fe-16Mn-5Si-9Cr-4Ni alloys by thermomechanical treatment", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 30, 1587-1592.

HAASEN, P.; 1978, "Line defects - Dislocations", *Physical Metallurgy*, Cambridge University Press, Capítulo 11.

HORNBOGEN, E. e Jost, N.; 1991, "Alloys of iron and reversibility of martensitic transformations", *Journal de Physique IV*, Colloque C4, 1, 199-210.

HORNBOGEN, E.; 1995, "On the term pseudoelasticity", *Zeitschrift für Metallkunde*, 86, 341-344.

HUMBEECK, J. Van; 1992, "From a seed to a need: The growth of the shape memory applications in Europe", *Material Research Society Proceedings*, 246, 377-387.

INAGAKI, H.; 1992, "Shape memory effect of Fe-14%Mn-6%Si-9%Cr-6%Ni alloy polycrystals", *Zeitschrift für Metallkunde*, 83, 90-96.

JACKSON, C. M., Wagner, H. J. e Wasilewski, R. J.; 1972, "55-Nitinol - The alloy with memory: its physical metallurgy, properties, and applications", *NASA-SP 5110*.

- JANG, W. Y., Gu, Q., Humbeeck, J. Van e Delaey, L.; 1995, "Microscopic observation of  $\gamma$ -phase and  $\varepsilon$ -phase and  $\alpha'$ -martensite in Fe-Mn-Si based shape memory alloys", *Materials Characterization*, 34, 67-72.
- JOST, N.; 1990, "Reversible transformation and shape memory effects due to thermomechanical treatments of Fe-Ni-Co-based austenites", *Materials Science Forum*, 56-58, 667-672.
- JOST, N.; 1991, "Microstructure and shape memory properties of thermomechanical treated Fe-Ni-Co-Ti alloys", *Journal de Physique IV*, Colloque, C4, 1, 445-450.
- KAJIWARA, S.; 1985, "Nearly perfect shape memory effect in Fe-Ni-C alloys", *Trans of the Japan Institute of Metals, JIM*, 26, 595-596.
- KIM, Y. D. e Wayman, C. M.; 1991, "Shape recovery and phase transformation behavior in Ni-Al alloys", *Metallurgical Transactions A*, 23A, 2981-2986.
- KING, H. W.; 1983, "Structure of the pure metals", *Physical Metallurgy*, Ed. R. W. Cahn e P. Haasen, North -Holland Physics Publishing, Capítulo 2.
- KOSHIMIZU, S. e Benoit, W.; 1982, "Internal friction measurements and thermodynamical analysis of a martensitic transformation", *Journal de Physique*, Colloque C4, 43, 679-684.
- KOSHIMIZU, S.; 1982, "Estudo de uma transformação martensítica através da medida de atrito interno", *Anais do 5º CBECIMAT*, Porto Alegre, RS, Dez. 1982, 173-182.
- KOSHIMIZU, S. e Yamamoto, C. S.; 1992, "Transformação martensítica da liga com efeito de memória de forma NiTi", *Anais do 10º CBECIMAT*, Águas de Lindóia, SP, Dez. 1992, 449-451.

- KOSHIMIZU, S. e Yamamoto, C. S.; 1993, "Fabricação de fio da liga NiTi equiatômica com efeito de memória de forma", *REM: R. Esc. Minas*, Ouro Preto, MG, 46 (1/3): 40-7, jan. set. 1993.
- KOVAL, Yu. N., Kokorin, V. V. e Khandros, L. G.; 1981, "Shape memory effect in Fe-Ni-Co-Ti alloys", *The Physics of Metals and Metallography*, 48, 162-164.
- KRAUSS, G.; 1990, "Martensite and bainite", *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*, ASM International, Capítulo 3.
- MAGEE, C. L. e Davies, R. G.; 1972, "On the volume expansion accompanying the FCC to BCC transformation in ferrous alloys", *Acta Metallurgica*, 20, 1031-1043.
- MAKI, T., Kobayashi, K., Minato, M. e Tamura, I.; 1984, "Thermoelastic martensite in ausaged Fe-Ni -Ti-Co alloy", *Scripta Metallurgica*, 18, 1105-1109.
- MAKI, T. e Tamura, I.; 1986, "Shape Memory effect in ferrous alloys", *Proceedings of The International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT 86*, The Japan Institute for Metals, 963-970.
- MAKI, T.; 1988, "Martensitic transformation and shape memory effect in ausaged Fe-Ni-Co-Ti alloys", *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials - Shape Memory Materials*, May 31-June 3, 1988, Sunshine City, Ikebukuro, Tokyo, Japan, 9, 415-429.
- MAKI, T.; 1989, "Recent development in Fe-based shape memory alloys", *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Japan International SAMPE Symposium*, Nov. 28-Dec.1, 225-230.
- MAKI, T.; 1990, "Microstructure and mechanical behaviour of ferrous martensite", *Materials Science Forum*, 56-58, 157-168.

- MELTON, K. e Duerig, T.; 1990, "Shape memory alloys for connectors and couplings", *Advanced Materials Technology International*, Ed. Greville e Brook, 165-166
- MIURA, F., Mogi, M., Ohura, Y. e Hamanaka, H.; 1986, "The super-elastic property of the Japanese NiTi alloy wire for use in orthodontics", *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 90, 1-10.
- MIURA, F., Mogi, M., Ohura, Y. e Karibe, M.; 1988a, "The super-elastic Japanese NiTi alloy wire for use in orthodontics", *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 94, 89-96.
- MIURA, F., Mogi, M. e Ohura, Y.; 1988b, "Japanese NiTi alloy wire: use of direct electric resistance heat treatment method", *European Journal of Orthodontics*, 10, 187-191.
- MIYAZAKI, S e Otsuka, K.; 1989, "Development of shape memory alloys", *ISIJ International*, 29, 353-377.
- 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.
- MÜLLER, I. e Xu, H.; 1991, "On the pseudo-elastic hysteresis", *Acta metall. mater.* 39, 263-271.
- MURAKAMI, M., Otsuka, H., Suzuki, H. G. e Matsuda, S.; 1986, "Complete shape memory effect in polycrystalline Fe-Mn-Si alloys", *Proceedings of The International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT 86, The Japan Institute of Metals*, 985-990.
- MURAKAMI, M., Otsuka e Matsuda, S.; 1987, "Improvement in shape memory effect for Fe-Mn-Si alloy", *Transactions ISIJ*, 27, 89.

- NISHIYAMA, Z.; 1978, *Martensitic Transformation*, Editores: Morris E. Fine, M. Meshii e C. M. Wayman, Academic Press.
- NKK - *Tecnical Bulletin*, CAT 400-055; "Stainless steel based shape memory alloy.
- OGAWA, K. e 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.
- OHTSUKA, H. e Kajiwara, S.; 1994, "Effects of carbon content and aging on  $\gamma \rightarrow \alpha'$  transformation behavior and reverse-transformed structure in Fe-Ni-Co-Al-C alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25A, 63-71.
- OLSON, G. B. e Cohen, M.; 1975, "A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC $\rightarrow$ HCP transformation", *Metallurgical Transactions A*, 7A, 1897-1904.
- OSHIDA, Y. e Miyazaki, S.; 1991, "Corrosion and biocompatibility of shape memory alloys", *Corrosion Engineering*, 40, 1009-1025.
- OSHIMA, R.; 1981, "Successive martensitic transformations in Fe-Pd alloys", *Scripta Metallurgica*, 15, 829-833.
- OTSUKA, H., Murakami, M. e Matsuda, S.; 1988, "Improvement in the shape memory effect of Fe-Mn-Si alloys by the thermomechanical treatment", *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials - Shape Memory Materials*, May 31-June 3, 1988, Sunshine City, Tokyo, Japan, 9, 451-456.
- OTSUKA, H.; Yamada, H.; Maruyama, T.; Tanahashi, H.; Matsuda, S. and Murakami, M.; 1990a, "Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys", *ISIJ International*, 30, 674-679.

- OTSUKA, H.; Yamada, H.; Tanahashi, H. and Maruyama, T.; 1990b, "Shape memory effect in Fe-Mn-Si-Cr-Ni polycrystalline alloys", *Materials Science Forum*, 56-58, 655-660.
- 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 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.
- OTUBO, J.; Mei, P. R. e Koshimizu, S.; 1995a, "Desenvolvimento de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma", *Anais do 50º 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", *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.
- 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  $\epsilon$  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", *12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT*, 8 a 11 de dez. de 1996, Águas de Lindóia, S.P..
- RAGHAVAN, V. e Cohen, M.; 1971, "Measurement and interpretation of isothermal martensitic kinetics", *Metallurgical Transactions*, 2, 2409-2418.
- REYHANI, M. M. e McCormick, P. G.; 1993, "Mechanical and shape memory behaviour in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy", *Materials Science and Engineering*, A160, 57-61.
- REYHANI, M. M. e McCormick, P. G.; 1994, "Effect of thermomechanical cycling in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31, 875-878.
- ROBINSON, J. S. e McCormick, P. G.; 1989, "Factors influencing shape memory behaviour in an Fe-Mn-Si alloy", *Scripta Metallurgica*, 23, 1975-1978.
- RONG, L. J., Ping, D. H., Li, Y. Y. e Shi, C. X.; 1995, "Improvement of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloy by Cr and Ni addition", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32, 1905-1909.
- SABURI, T e Wayman, C. M.; 1980a, "The shape memory mechanism and related phenomena in Ag-45at%Cd", *Acta Metallurgica*, 28, 1-14.
- SABURI, T e Wayman, C. M.; 1980b, "The shape memory mechanism in 18R martensitic alloys", *Acta Metallurgica*, 28, 15-32.
- SADE, M., Halter, K. e Hornbogen, E.; 1988, "The effect of thermal cycling on the transformation behaviour of Fe-Mn-Si shape memory alloys", *Zeitschrift für Metallkunde*, 79, 487-491.

- SATO, A., Sunaga, Y. e Mori, T.; 1977, "Contribution of the  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation to the plastic deformation of stainless steel single crystals", *Acta Metallurgica*, 25, 627-634.
- SATO, A., Chishima, E., Soma, K. e Mori, T.; 1982, "Shape memory effect in  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals", *Acta Metallurgica*, 30, 1177-183.
- SATO, A., Yamaji, Y. e 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.
- SCHROEDER, T. A. e Wayman, C. M.; 1977a, "The formation of martensite and the mechanism of the shape memory effect in single crystal of Cu-Zn alloys", *Acta Metallurgica*, 25, 1375-1391.
- SCHROEDER, T. A. e Wayman, C. M.; 1977b, "The two-way shape memory effect and other "training" phenomena in Cu-Zn single crystal", *Scripta Metallurgica*, 11, 225-250.
- SCHROEDER, T. A. e Wayman, C. M.; 1979, "Pseudoelastic effect in Cu-Zn single crystals", *Acta Metallurgica*, 27, 405-417.
- SEEGER, A.; 1953, "Versetzungen und allotrope Umwandlungen", *Zeitschrift für Metallkunde*, 44, 247-255.
- SHIH, C. H., Averbach, B. L. e Cohen M.; 1955, "Some characteristics of the isothermal martensitic transformation", *Transactions AIME*, 203, 183-187.

- 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.
- SHIMING, T. e Shiwei, Y.; 1992, "Effect of pre-strain on shape memory behaviour on an Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27, 229-232.
- SOHMURA, T., Oshima, R. e Fujita, F. E.; 1980, "Thermoelastic FCC-FCT martensitic transformation in Fe-Pd alloy", *Scripta Metallurgica*, 14, 855-856
- STOECKEL, D.; 1989, "Fabrication and properties of Ni-Ti shape memory alloy wires", *Wire Journal International*, abril, 30-40.
- STOECKEL, D. e Yu, W.; 1991, "Superelastic Ni-Ti wire", *Wire Journal International*, 24, 45-50.
- SUZUKI, N., Ono, Y., Homma, H., Moriya, Y. e Morioka, Y.; 1992, "Development of pipe fittings using stainless steel based shape memory alloy", *NKK Technical Review*, 66, 25-34.
- SUZUKI, Y.; 1990, "Shape memory alloy actuators", *Advanced Materials Technology International*, ed. Greville & Brook, 153-156.
- TOMOTA, Y. e Yamaguchi, K.; 1995, "Influence of  $\alpha'$  martensite on shape memory in Fe-Mn-based alloys", *Journal de Physique IV*, Colloque C8, 5, 421-426 (ICOMAT 95).
- TSUZAKI, K., Ikegami, M., Tomota, Y. e Maki, T.; 1990, "Effect of transformation cycling on the  $\epsilon$  martensitic transformation in Fe-Mn alloys", *ISIJ International*, 30, 666-673.

- TSUZAKI, K., Natsune, Y. e Maki, T.; 1995, "Transformation reversibility in Fe-Mn-Si shape memory alloy", *Journal de Physique IV*, Colloque C8, 5, 409-414, (ICOMAT 95).
- VERHOEVEN, J. D.; 1975, "Martensitic Transformation", *Fundamentals of Physical Metallurgy*, John Wiley & Sons, New York, Capítulo 13.
- WANG, X. X. e Zhao, L. C.; 1992a, "The stabilization of deformed stress-induced  $\epsilon$  martensite and its effect on shape memory effect in an Fe-Mn-Si-Ni-Co alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26, 303-307.
- WANG, X. X. e Zhao, L. C.; 1992b, "The effect of thermal-mechanical training on the formation of stress-induced  $\epsilon$  martensite in Fe-Mn-Si-Ni-Co alloy", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26, 1451-1456.
- WATANABE, Y., Mory, Y. e Sato, A.; 1993, "Training effect in Fe-Mn-Si shape memory alloys", *Journal of Materials Science*, 28, 1509-1514.
- WAYMAN, C. M.; 1971, "On memory effects related to martensitic transformations and observations in  $\beta$  brass and Fe<sub>3</sub>Pt", *Scripta Metallurgica*, 5, 489-492.
- WAYMAN, C. M.; 1983 "Phase transformations, nondiffusive", *Physical Metallurgy*, editores: R. W. Cahn e P. Haasen, North-Holland Physics Publishing, Parte II, Capítulo 15.
- WAYMAN, C. M.; 1994, "The phenomenological theory of martensite crystallography: Interrelations", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25A, 1787-1795.
- ZHANG, X. D., Rogers, C. A. e Liang, C.; 1991, "Modeling of two way shape memory effect", *Smart Structure and Materials - ASME*, AD-vol. 24/AMD-vol. 123, 79-89.

- 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.