

## O efeito do tamanho de grão austenítico no número de orientações das variantes de martensita em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma

Jorge Otubo

Doutor, Professor Adjunto, ITA/CTA  
E-mail: jotubo@ita.br

Paulo Roberto Mei

Doutor, Professor Titular, UNICAMP/FEM/DEMA  
E-mail: pmei@fem.unicamp.br

Nelson Batista de Lima

Doutor, IPEN/CCTM  
E-mail: nblima@ipen.br

Marilene Morelli Serna

Doutora, CCTM/IPEN. E-mail:

Eguiberto Gallego

Doutor, CCTM/IPEN. E-mail:

### Resumo

O Efeito de Memória de Forma em ligas inoxidáveis está associado à transformação martensítica não termoe-lástica  $\gamma$ (cfc)  $\leftrightarrow$   $\epsilon$ (hc). Trabalhos recentes do grupo têm demonstrado que o tamanho de grão da fase austenítica é um dos parâmetros importantes no grau de recuperação de forma bem como em outras propriedades como a tensão de escoamento, dureza e teor de martensita induzida. Usando a técnica de EBSD, esse trabalho mostra que, além dos parâmetros anteriormente mencionados, o número de orientações das variantes da martensita decresce com o decréscimo do tamanho de grão.

**Palavras-chave:** Ligas inoxidáveis, tamanho de grão, efeito de memória de forma, difração de elétrons retroespalhados, EBSD.

### Abstract

*The shape memory effect of stainless shape memory alloy is associated to non-thermoe-lastic  $\gamma$ (CFC)  $\leftrightarrow$   $\epsilon$ (HCP) martensitic transformation. Recent results generated by our group have demonstrated that the parent austenite grain size is an important parameter for the degree of shape recovery and also in some others properties such as yield stress, hardness and volume fraction of thermal martensite. Using EBSD, this work shows that besides the above-mentioned parameters, the number of martensite orientation variants decreases when the grain size decreases.*

**Keywords:** Stainless shape memory alloy, grain size, shape memory, electron back scattering diffraction, EBSD.

## 1. Introdução

O desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma (EMF) iniciou-se na década de 90 tendo como base trabalhos anteriores sobre Fe-Mn e Fe-Mn-Si [Sato, 1982, 1986 e 1988, Enami, 1975 e Shiming, 1991]. Em comum, essas ligas apresentam a transformação martensítica não termoelástica  $\gamma$  (cfc)  $\leftrightarrow$   $\epsilon$  (hc), que é a base do EMF. A liga Fe-Mn-Si é uma liga de baixo custo com recuperação de forma em torno de 2% e, portanto, apenas razoável. Além disso, tem a desvantagem de difícil trabalhabilidade e baixa resistência à corrosão, o que inviabiliza muitas aplicações. Na década de 90, iniciaram-se as pesquisas no desenvolvimento de ligas inoxidáveis, no sentido de sanar os problemas anteriormente citados a um custo razoável [Inagaki, 1992, Moriya, 1991 e Yang, 1992a, 1992b e 1992c]. No Brasil, o estudo de ligas inoxidáveis com EMF iniciou-se em meados de 90, tendo gerado inúmeros trabalhos [Otubo, 1994a, 1994b, 1995a, 1995b, 1996a, 1996b, 1996c, 1999 e 2002, Nascimento, 1999, 2002 e 2003 e Bueno, 2006].

Otubo, na sua tese de doutorado, verificou que a recuperação de forma e outras propriedades mecânicas eram muito dependentes do tamanho de grão. Para um mesmo tratamento termomecânico, o material com tamanho de grão menor sempre apresentava melhor recuperação de forma. Para uma deformação inicial de 4% por tração, a recuperação de forma do material com menor tamanho de grão era de, praticamente, 80% enquanto que, para a liga com granulometria grosseira, a recuperação de forma, para a mesma porcentagem de deformação, era de 65%. Após alguns ciclos de treinamento, o primeiro apresentava uma recuperação de forma de 95%, comparável aos melhores resultados publicados na literatura, e a segunda de 90%, que, também, pode ser considerado um bom resultado. Posteriormente, para confirmar as hipóteses do efeito do tamanho de grão nas propriedades anteriormente citadas, uma série de trabalhos foram feitos, desta feita fixando-se a composição química. Verificou-se que, quan-

to menor o tamanho de grão, maior era a recuperação de forma após deformação e posterior aquecimento. Também foi observado que a fração volumétrica da martensita  $\epsilon$  induzida mecanicamente era tanto maior quanto menor o tamanho de grão e que, após o aquecimento para recuperação de forma, a fração volumétrica da martensita residual era tanto maior quanto maior o tamanho de grão. Além disso, verificou-se que a tensão de escoamento a 0,2% de deformação decrescia com o decréscimo no tamanho de grão. Isto é, apresenta o comportamento inverso dos materiais convencionais ditadas pela equação de Hall-Pech. Esses fatos levam a concluir que a indução e a conseqüente reversão da martensita  $\epsilon$  são facilitadas com a diminuição do tamanho de grão, comprovando as hipóteses iniciais [Nascimento, 2002 e 2003 e Otubo, 2002]. Nesse trabalho, comprovava-se a hipótese de que a facilidade ou não de induzir a martensita termicamente ou mecanicamente está relacionada ao aparecimento ou não de diversas variantes de martensita dentro de um mesmo grão e de que o número de variantes depende do tamanho de grão.

## 2. Procedimento experimental

Para esse trabalho, foram utilizadas duas composições:

Amostra A - Fe-9Cr-5Ni-14Mn-5,5Si.

Amostra B - Fe-13Cr-6Ni-8Mn-5,5Si-12Co.

Os lingotes de dimensões 65x65mm<sup>2</sup> foram elaborados em um forno de indução a vácuo, aquecidos a 1180°C/2h e forjados a quente para 40x40mm<sup>2</sup>, seccionados, longitudinalmente, para 20x20mm<sup>2</sup>, reaquecidos a 1100°C/1h e laminados a quente para vergalhão de 6x6mm<sup>2</sup> de cantos arredondados. Após a laminação, os vergalhões foram solubilizados a 1050°C por 40 minutos e resfriados em água.

Os materiais de partida, para esse trabalho, são os vergalhões no estado solubilizado a 1040°C/40min. e amostras retiradas nas suas secções transversais para análise microestrutural.

Para análise metalográfica, as amostras foram polidas, em pasta de diamante até 1 $\mu$ m, e atacadas em solução de HNO<sub>3</sub> + HF + H<sub>2</sub>O. Posteriormente, para aumentar a fração volumétrica da martensita  $\epsilon$  induzida termicamente, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido por 1h e polidas em sílica coloidal para difração de raios X e análise por elétrons retroespalhados.

A difração de raios X, para determinação das frações volumétricas das fases  $\gamma$  e  $\epsilon$ , foi realizada em um difratômetro Rigaku, modelo Multitplex, com radiação CuK $\alpha$  com monocromador de Si.

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

## 3. Resultados e discussões

As Figuras 1 e 2 apresentam micrografias de amostras simplesmente solubilizadas a 1050°C por 40 minutos com tamanho médio de grãos de 60 $\mu$ m e 180 $\mu$ m, respectivamente, para as amostras A e B, evidenciando uma primeira diferença. A amostra A é aquela que, em trabalhos anteriores, sempre apresentou melhor recuperação de forma em comparação com a amostra B, para um mesmo tratamento termomecânico. Resultados anteriores mostraram que as frações volumétricas medidas por difração de raios X da martensita  $\epsilon$  eram de 5% e 3%, respectivamente, para as amostras A e B [Otubo, 1996c].

A Figura 3 apresenta imagens de elétrons retroespalhados para a amostra A, após imersão em nitrogênio líquido por uma hora, apresentando fração vo-



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

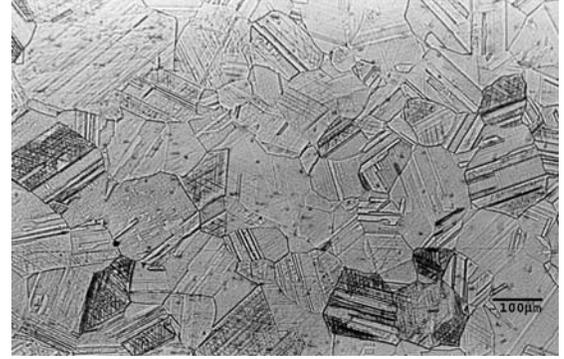


Figura 2 - Amostra B, 1050°C/40min., TG=180µm.

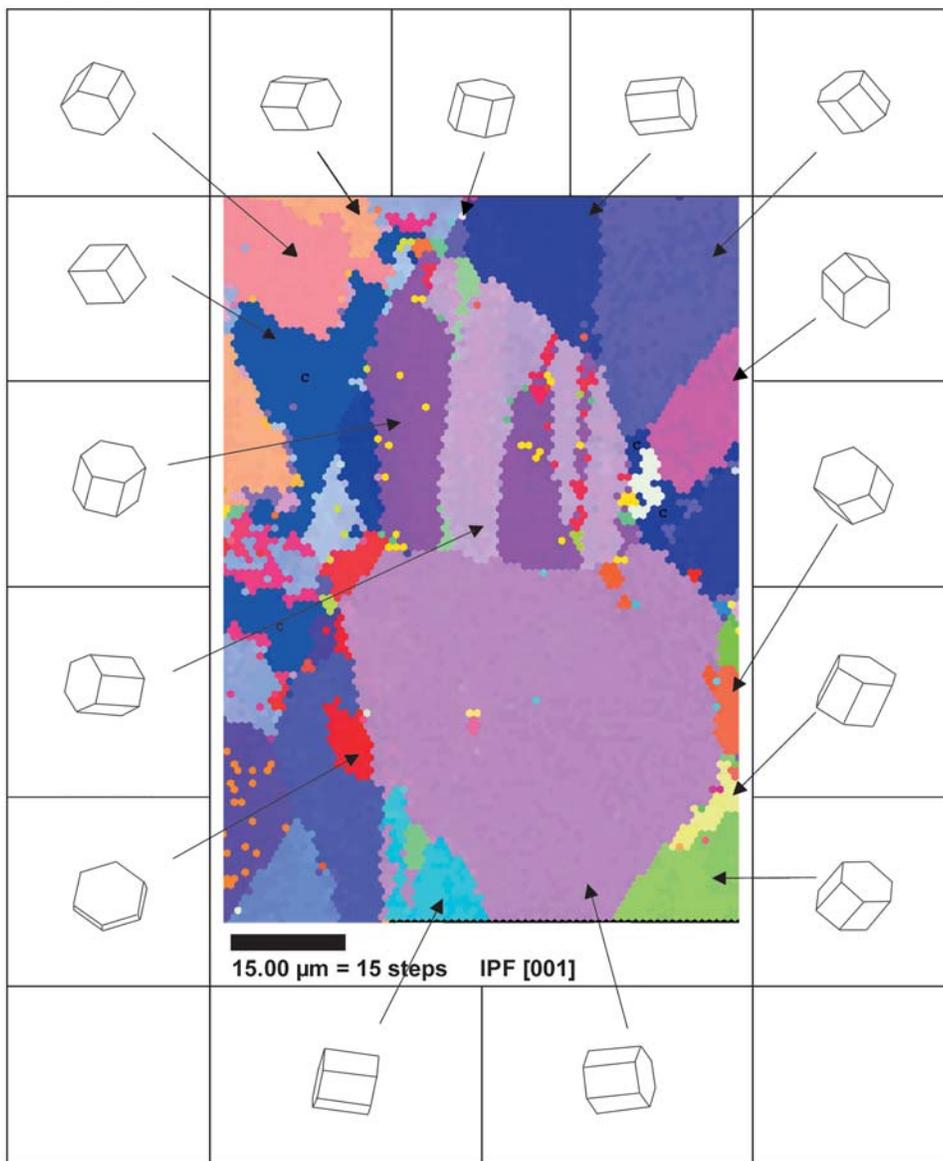


Figura 3 - Amostra A, imagens de elétrons retroespalhados, tamanho de grão 60µm.

lumétrica de martensita  $\epsilon$  induzida termicamente de 67% e austenita  $\gamma$  residual de 33% medida por difração de raios X. As fases  $\epsilon$  (hc) e  $\gamma$  (cfc) estão, também, indicadas, simbolicamente, com suas respectivas orientações. A Figura 4 corresponde à amostra B cujo teor de martensita  $\epsilon$  induzida termicamente é da ordem de 22% e austenita não transformada de 78%, denotando uma segunda grande diferença, isto é, material de granulometria mais fina, amostra A, com tamanho de grão médio de 60µm, apresenta uma transformação martensítica muito mais pronunciada que a amostra B. Uma terceira observação, objeto desse trabalho, se refere aos modos da transformação martensítica. Como previsto anteriormente [Otubo, 2002], na amostra A, quando um grão se transforma, a transformação é, geralmente, completa e o grão como um todo apresenta orientação única, isto é, uma única variante de martensita aparece como indicado pela coloração uniforme. Já a amostra B, de granulometria mais grossseira, com tamanho de grão médio de 180µm, além de induzir menos martensita, quando induz, apresenta diversas variantes num mesmo grão, principalmente naqueles maiores. Por exemplo, o grão de cor ala-

ranjada, próximo ao canto superior direito, com dimensão maior da ordem de 200µm, apresenta três variantes de martensita de cores lilás, rosa e vermelha e com fundo alaranjado de austenita não transformada com as respectivas estruturas cristalinas associadas. Além disso, as variantes de martensita ε não “varrem” toda a extensão do grão e apresentam-se truncadas. Outros grãos maiores, dessa mesma amostra, apresentam, também, diversas variantes de martensita em direções diferenciadas e truncadas. Poucas são as variantes de martensita que

atravessam de um contorno a outro. Por outro lado, a amostra A, possui o maior grão (na área analisada), o qual é de cor lilás, localizada na região central inferior, e de dimensões da ordem de 45µm. Tal amostra apresenta-se, completamente, transformada e com uma única orientação (cor única). O grão vizinho superior, um pouco menor, apresenta duas variantes de martensita (lilás-escuro e rosa), estendendo-se, praticamente, de um contorno a outro. Outros grãos menores, nessa mesma amostra, apresentam-se, completamente, transformados, cada um

com uma única orientação. Um outro fato que pode ser observado, a partir das figuras geométricas da estrutura cristalina associada, é a relação de orientação entre as duas fases γ (cfc) e ε (hc). A interface entre as duas fases apresenta a relação de Shoji-Nishiyama, ou seja, a direção  $\langle 111 \rangle // \langle 0001 \rangle$ , isto é, o plano {111} da estrutura CFC coincide com o plano basal {0001} da estrutura HC, justificando a formação da estrutura hexagonal, a partir da estrutura CFC, através da passagem das discordâncias parciais de Schockley a cada dois planos atômicos [Nishiyama, 1978].

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

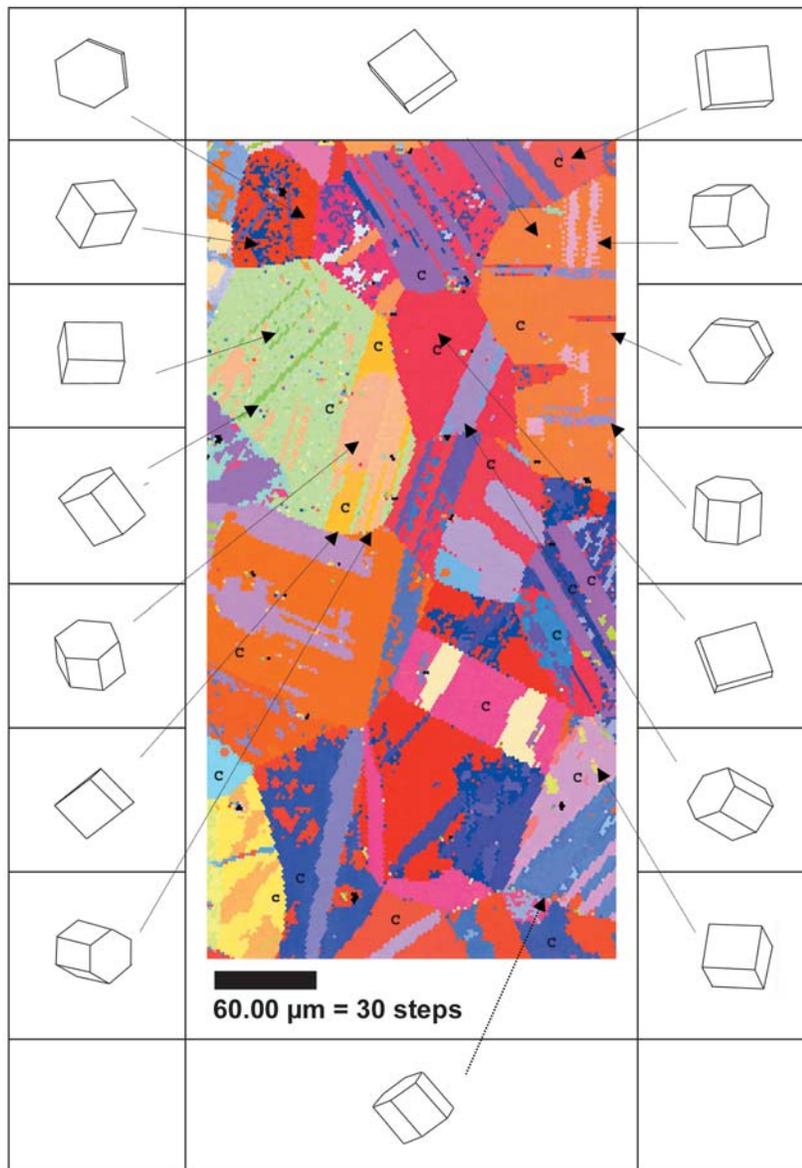


Figura 4 - Amostra B, imagem de elétrons retroespalhados, tamanho grão 180µm.

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

A transformação martensítica direta se dá pela movimentação das discordâncias parciais de Shockley, que geram deformações de cisalhamento, que devem ser acomodadas elasticamente nos contornos de grão. Essa acomodação pode ser favorecida em amostras com granulometria mais fina que disponibiliza maior área superficial. Além disso, para que a transformação ocorra, as parciais de Shockley devem percorrer de um contorno a outro e se varrerem lateralmente. Segundo Otubo, quanto menor o tamanho de grão, menor é a distância que as parciais de Shockley devem percorrer para atingir os contornos de grãos. Se a granulometria é grosseira, a distância a ser percorrida pelas parciais de Shockley é maior e, muitas vezes, é energeticamente favorável nuclear uma outra variante para aliviar a tensão de deformação gerada pela transformação [Otubo, 2002]. Os resultados obtidos nesse trabalho comprovam essas hipóteses preliminares. A amostra A, com granulometria média de 60 $\mu$ m, apresenta-se com quase 70% de martensita induzida termicamente, com a maioria dos grãos apresentando variante com orientação única, enquanto aquela com granulometria grosseira, amostra B com 180 $\mu$ m, apresenta grãos, principalmente os maiores, com várias variantes de martensita

de diferentes orientações e, muitas vezes, sem atingir o contorno de grão. Além disso, a fração volumétrica de martensita induzida termicamente foi apenas de 22%. Pode-se concluir, portanto, que granulometria fina favorece o movimento de ida e volta das discordâncias parciais de Shockley, portanto favorecendo uma melhor recuperação de forma.

## 4. Conclusões

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

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

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

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

## 5. Agradecimentos

À FAPEPSP pelo apoio financeiro a esse projeto, processo 00/09730-1, CT INFRA 03/2003, CT PROINFRA 01/2005/153. Ao CNPq, à Villares Metals SA, à UNICAMP e ao CTA/ITA pelo apoio ao desenvolvimento de ligas com Efeito de

Memória de Forma.

## 6. Referências bibliográficas

- BUENO, J. C., NASCIMENTO, F. C., OTUBO, J., LEPIENSKI, C. M., MEI, P. R. Phase identification by optical metallography with nanoindentation in stainless shape memory alloys. *Advances in Materials and Processing Technologies - AMPT 2006*. Las Vegas, Nevada, USA. July 30 - August 03, 2006.
- ENAMI, K., NAGASAWA, A., NENNO, S. Reversible shape memory effect in Fe-base alloys. *Scripta Metallurgica*, 9, p.941-948, 1975.
- INAGAKI, H. Shape memory effect of Fe-14% Mn-6% Si-9% Cr-6% Ni alloy polycrystals. *Zeitschrift für Metallkunde*, 83, p. 90-96, 1992.
- MORIYA, Y., KIMURA, H., HASHIZUME, S., SUZUKI, S., SUZUKI, H., SAMPEI, T. Properties of Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys. *Journal de Physique IV*, Colloque C4, 1, p. 433-437, 1991.
- NASCIMENTO, F. C., OTUBO, J., LEPIENSKI, C. M., MEI, P. R. Nanoindentação em amostras inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA - COBEM'99, 15. *Anais...* Águas de Lindóia: 22 a 26 de novembro de 1999.
- NASCIMENTO, F. C. *Efeito do tamanho de grão nas propriedades mecânicas e na recuperação de forma de ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma*. FEM/DEMA/UNICAMP, Junho de 2002. (Tese de Doutorado).
- NASCIMENTO, F. C., MEI, P. R., OTUBO, J. Effects of grain size on the shape recovering properties of a stainless SMA. Proc. of International Conference on Advances in Materials and Processing Technology, AMPT2003, Dublin, Ireland, v. 2, p. 1436-1439. July 8-11, 2003.
- NISHIYAMA, Z. *Martensitic Transformation*. In: MORRIS, E. Fine, MESHIL, M., WAYMAN, C. M. (Ed.) Academic Press, 1978.
- OGAWA, K., KAJIWARA, S. HREM study of stress-induced transformation structures in Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy. *Materials Transactions, JIM*, 34, p.1169-1176, 1993.
- OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU S.

- Desenvolvimento de novos aços inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE AÇO INOXIDÁVEL - INOX'94, 4. *Anais...* São Paulo: 23 a 25 de nov. de 1994, p.131-136.
- OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S. Caracterização de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 11. *Anais...* Águas de São Pedro, São Paulo: 11 a 14 de dezembro de 1994, p. 219-222.
- OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S. Desenvolvimento de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 50. *Anais...* São Pedro: 01 a 04 de agosto de 1995, 1, p. 15-27.
- OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S. Production and characterization of stainless steel based Fe-Cr-Ni-Mn-Si(-Co) shape memory alloys. *Journal de Physique IV*, Colloque C8, 5, p. 427-432. 1995b.
- OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S., MARTINEZ, L. G. Ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma: relação entre tratamento termomecânico, teor de martensita e dureza. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE AÇO INOXIDÁVEL - INOX'96, 5. *Anais...* São Paulo: 20 a 22 de nov. de 1996, p. 27-33.
- OTUBO, J., MEI, P. R., KOSHIMIZU, S., 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. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 12. *Anais...* Águas de Lindóia, São Paulo: 8 a 11 de dez. de 1996.
- OTUBO, J. *Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização*. FEM/DEMA/UNICAMP, Dezembro de 1996. (Tese de Doutorado).
- OTUBO, J., MEI, P. R., SHINOHARA, A. H., SUZUKI, C. K., KOSHIMIZU, S. Relationship between thermomechanical treatment, microstructure and  $\alpha$  martensite in Fe based stainless shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, 273-275, 533-537, 1999.
- OTUBO, J., NASCIMENTO, F. C., MEI, P. R., PAVIE L. P., KAUFMAN, M. J. The influence of austenite grain size on the mechanical properties of stainless SMA. *Materials Transactions, JIM*, v.43, n. 5, 2002, p. 916-919, 2002.
- SATO, A., CHISHIMA, E., SOMA, K. and MORI, T. Shape memory effect in  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. *Acta Metallurgica*, 30, p. 1177-183, 1982.
- SATO, A., YAMAJI, Y., MORI, T. Physical properties controlling shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys. *Acta Metallurgica*, 34, p. 287-294, 1986.
- SATO, A. 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, 1988.
- SHIMING, T., JINHAI, L., SHIWEI, Y. Influence of grain size on shape memory effect of polycrystalline Fe-Mn-Si alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25, p. 2613-2615, 1991.
- YANG, J. H., CHEN, H. e WAYMAN, C. M. 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, 1992a.
- YANG, J. H., CHEN, H., WAYMAN, C. M. Development of iron based shape memory alloys associated with FCC to HCP martensitic transformations: Part II, Transformation behavior. *Metallurgical Transactions A*, 23A, p.1439-1444, 1992b.
- YANG, J. H., WAYMAN, C. M. Development of iron based shape memory alloys associated with FCC to HCP martensitic transformations: Part III, Microstructures. *Metallurgical Transactions A*, 23A, p.1445-1454, 1992c.

Artigo recebido em 30/07/2006 e  
aprovado em 05/10/2006.

\*\*\*\*\*

Rem - Revista Escola de Minas  
71 anos divulgando CIÊNCIA.

\*\*\*\*\*

[www.rem.com.br](http://www.rem.com.br)

\*\*\*\*\*