

## Determinação das propriedades mecânicas da martensita- $\epsilon$ por indentação instrumentada em ligas inoxidáveis com memória de forma

Determination of the mechanical properties of epsilon martensite by nanoindentation in shape memory stainless alloys

### Resumo

Esse trabalho apresenta um estudo da dureza e do módulo de elasticidade das fases martensita- $\epsilon$  e austenita- $\gamma$  da liga inoxidável à base de ferro com efeito de memória de forma. Utilizando indentação instrumentada, foi possível determinar a dureza e o módulo de elasticidade das fases austenita- $\gamma$  e martensita- $\epsilon$  separadamente. A fase martensítica apresentou uma dureza de 7,0 GPa, enquanto que a dureza da fase austenítica foi de 3,0 GPa. Os valores de módulo de elasticidade foram 202 e 137 GPa, para as fases martensita e austenita, respectivamente.

**Palavras-chave:** Ligas austeníticas, efeito de memória de forma, indentação instrumentada.

### Abstract

*This work presents a hardness study and elastic modulus for the  $\epsilon$ -martensite and  $\gamma$ -austenite phases of an iron based shape memory alloy. Using instrumented indentation, it was possible to determine the hardness and elasticity modulus of these phases separately. The martensitic phase presented a hardness of 7.0 GPa and the austenitic phase presented a hardness of 3.0 GPa. The elastic modulus values were 202 and 137 GPa for the martensitic and austenitic phases, respectively.*

**Keywords:** Stainless alloys, shape memory effect, instrumented indentation.

### 1. Introdução

As ligas que apresentam o efeito de memória de forma (EMF) possuem a capacidade de recuperar sua forma original após terem sido deformadas plasticamente [Funakubo, 1987]. As aplicações tecnológicas dessas ligas abrangem as mais diversas áreas como aeroespacial, petrolífera e médica [Zhao, 2001]. Existem diversas variações na composição das ligas à base de ferro que apresentam o EMF. Em particular, a composição da liga inoxidável estudada nesse trabalho foi desenvolvida em trabalhos anteriores [Otubo, 1996]. Estudos recentes mostraram uma recuperação de forma em torno de 90%: um bom desempenho em termos de recuperação de forma, quando comparado com o de outros materiais. Esse resultado foi obtido a partir da redução do tamanho de grão austenítico, facilitando a reversão da martensita- $\epsilon$  [Nascimento, 2002 e 2008].

Fabiana Cristina Nascimento

UEPG-DEFIS, Universidade Estadual  
de Ponta Grossa  
Ponta Grossa, PR, Brasil  
E-mail: fabianacristina@uepg.br

Juliana Cristina Bueno

DEMA-FEM-UNCIAMP  
Campinas, SP, Brasil  
E-mail: jubueno@fem.unicamp.br

Carlos Maurício Lepiensi

UFPR-DFIS, Universidade Federal do  
Paraná, Curitiba, PR, Brasil  
E-mail: lepiensm@fisica.ufpr.br

Jorge Otubo

ITA, São José dos Campos, SP, Brasil  
E-mail: jotubo@ita.br

Paulo Roberto Mei

DEMA-FEM-UNICAMP  
Campinas, SP, Brasil  
E-mail: pmei@fem.unicamp.br

Como o EMF, nessas ligas, está diretamente relacionado com a reversão  $\epsilon \rightarrow \gamma$  durante o aquecimento, é importante conhecer os mecanismos, propriedades e a morfologia da martensita-ε. Estudos de microscopia ótica e MEV realizados em composições similares indicaram que a fase martensítica é induzida na forma de lamelas da ordem de nanômetros dentro do grão austenítico [Bergeon, 1997-1998a-b]. Em termos de propriedades mecânicas, existem ensaios de dureza Vickers e outros testes convencionais que permitem avaliar a variação das propriedades mecânicas em função de diversos parâmetros, mas não permitem estimar a dureza de cada fase separadamente. Na década de 90, foi feito um dos primeiros trabalhos utilizando a técnica de nanoindentação em ligas à base de ferro, com EMF objetivando avaliar a dureza superficial dessas ligas [Nascimento, 1999]. No entanto, era necessário identificar, claramente, as fases martensita e austenita. Essa identificação é feita a partir do uso de um reagente específico, que revela cada fase com uma coloração diferente [Bergeon, 1997; Bergeon, 1998a-b; Gu, 1994-1995; Jang, 1995]. Em particular, para essas ligas inoxidáveis com EMF submetidas a diversos ciclos de treinamento e com diferentes tamanhos de grão, foi necessária uma adaptação do reagente em função desses parâmetros [Nascimento, 2002, 2003 e 2008; Bueno, 2005].

Esse trabalho objetiva, através do uso de indentação instrumentada, medir a dureza e o módulo de elasticidade das fases martensítica e austenítica, após diversos ciclos de tratamento termomecânico.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Preparação do material

A liga utilizada nesse trabalho foi fundida em um forno de indução a vácuo [Otubo, 1996] e apresenta a seguinte composição (% em peso): 0,009C - 5,25Si - 8,26Mn - 0,002P - 0,006S - 11,84Co - 12,81Cr - 5,81Ni - 0,001Mo

- 0,16Cu - 50O<sub>2</sub>\* - 52N<sub>2</sub>\* (\* teor em ppm). Depois de várias etapas de tratamentos termomecânicos, foram obtidas barras cilíndricas com 8 mm de diâmetro. Posteriormente as amostras foram tratadas a 1050°C em diferentes tempos (10 min., 1 h e 8 h), resultando em amostras com tamanhos de grão entre 123 e 197 μm. Depois da usinagem, as amostras, com dimensões de 20 mm de comprimento por 6 mm de diâmetro, foram submetidas a seis ciclos de treinamento. Cada ciclo correspondeu a 4% de deformação por compressão (para induzir a formação de martensita-ε), seguido de aquecimento a 600°C por 30 minutos (para induzir a recuperação de forma). Os ensaios de compressão foram feitos seguindo a norma ASTM E 9-89, mantendo-se as seguintes condições: velocidade de 0,075 mm/min e taxa de deformação de  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [Bueno, 2005]. Foram obtidas amostras no estado deformado (D) e recuperado (R). A seguinte identificação de amostras foi adotada: XXX-YD - amostras no estado deformado, e XXX-YR - amostras no estado recuperado, onde XXX = DGA (diâmetro do grão austenítico) e Y = número de ciclos.

### Preparação metalográfica

Quando necessário, foi realizado polimento eletrolítico para se remover a martensita induzida durante o polimento mecânico da superfície da amostra. A identificação das fases martensita-ε e austenita-γ foi feita utilizando o reagente K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> [Bergeon, 1997]. A preparação metalográfica foi um estágio essencial nesse trabalho para a correta identificação das fases, sendo baseado em condições especiais apresentadas na literatura [Nascimento, 2003 e 2008; Vander, 1985; Bergeon, 1997].

### Nanoindentação

Os testes de nanoindentação foram realizados em um Nanoindenter XP (MTS) instalado nas dependências do Departamento de Física da UFPR com resolução de carga de 1 μN. Após o ataque químico, para revelação das fases,

foram realizadas 20 medidas em cada amostra, utilizando as cargas: 0,3; 0,6; 1,3; 2,5; 5; 10; 20 e 40 mN aplicadas durante 15 segundos. As indentações foram realizadas em diferentes regiões nas fases austenita e martensita, identificadas utilizando um microscópio óptico acoplado ao equipamento. A Figura 1 apresenta o mapeamento das medidas realizadas. A distinção das fases foi feita pela diferença entre regiões claras e escuras, conforme indica a Figura 1. As medidas de dureza e do módulo de elasticidade foram analisadas utilizando o método de Oliver e Pharr a partir das curvas de carregamento e descarregamento obtidas durante o ensaio [Oliver, 1992; Lepienski, 2003].

### Dureza

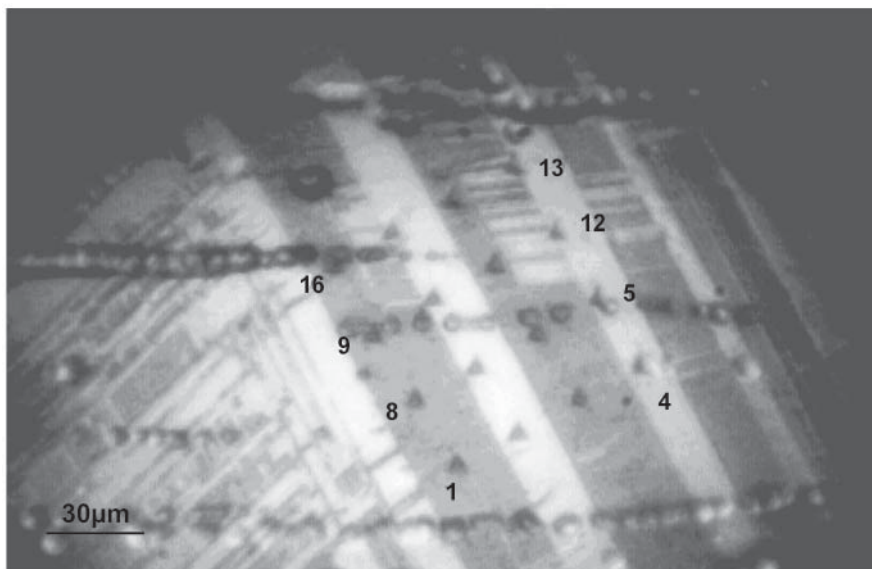
As medidas de dureza convencional Vickers foram feitas, utilizando um microdurômetro Heckert WPM instalado no DEMA-FEM-UNICAMP. As medidas foram feitas com carga de 49 N e o tempo de carga aplicada foi de 15 segundos.

## 3. Resultados e discussão

Após o tratamento térmico a 1050°C por diferentes tempos, obtiveram-se amostras com diferentes tamanhos de grão, como mostra a Figura 2. O tratamento resultou em amostras com tamanhos de grão de 123, 151 e 197 μm. Em todas as condições foi observada uma microestrutura heterogênea contendo maclas distribuídas dentro do grão austenítico.

Na Figura 3, são identificadas as placas de martensita-ε (regiões claras) distribuídas dentro do grão austenítico (regiões escuras) para os três tamanhos de grão. Essa característica foi observada durante todos os ciclos de treinamento. Em particular, na Figura 3, são mostradas as imagens das amostras 123-1D, 151-1D e 197-1D. A partir dessas identificações, foram elaborados os testes de nanoindentação.



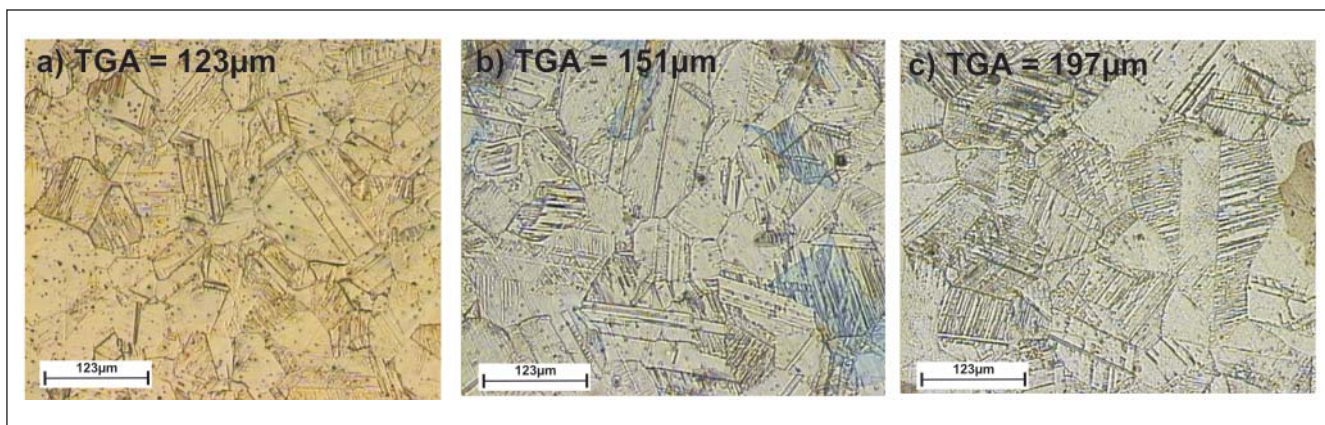


**Figura 1** - Mapeamento das imagens coletadas utilizando microscopia óptica acoplado ao Nanoindentador. Aumento: 1.000X. Amostra: 197-1D. Reagente: 1,2 g  $K_2S_2O_5$  + 0,8 g  $NH_4HF_2$  + 100 ml  $H_2O$ .

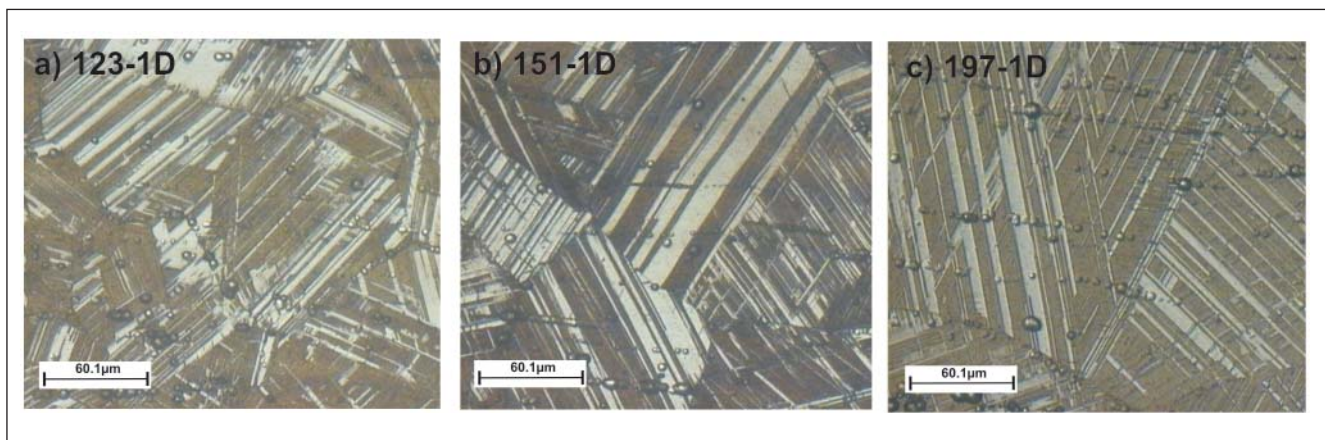
Na Figura 4a, a imagem de microscopia óptica mostra as impressões deixadas pelos testes de nanoindentação. A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra as indentações em cada fase (Figura 4b). Na região clara, é mostrada uma indentação realizada na fase austenítica e, na região escura, é mostrada a indentação na fase martensítica.

A Figura 5a mostra a curva de carga (GPa) versus profundidade de contato (nm), para as fases martensítica e austenítica, obtida durante os testes de nanoindentação para a amostra 197-1D.

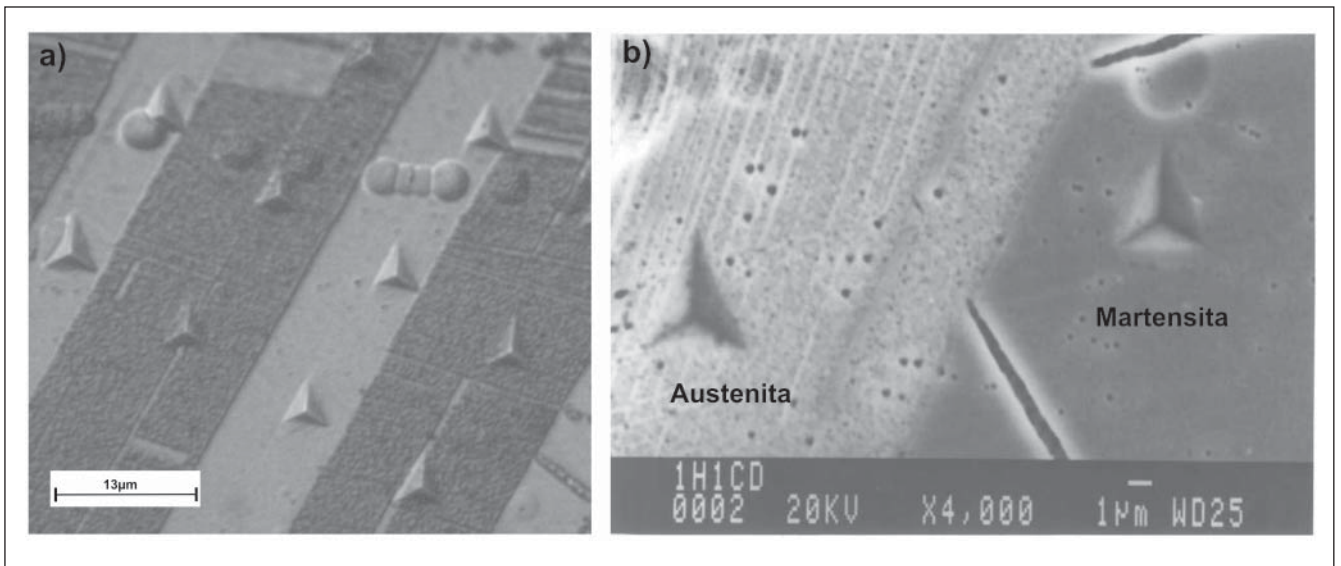
A região tracejada na Figura 5a destaca as curvas para as menores cargas, melhor visualizadas na Figura 5b, onde pode-se perceber que a profundidade de contato para a fase austenítica é maior



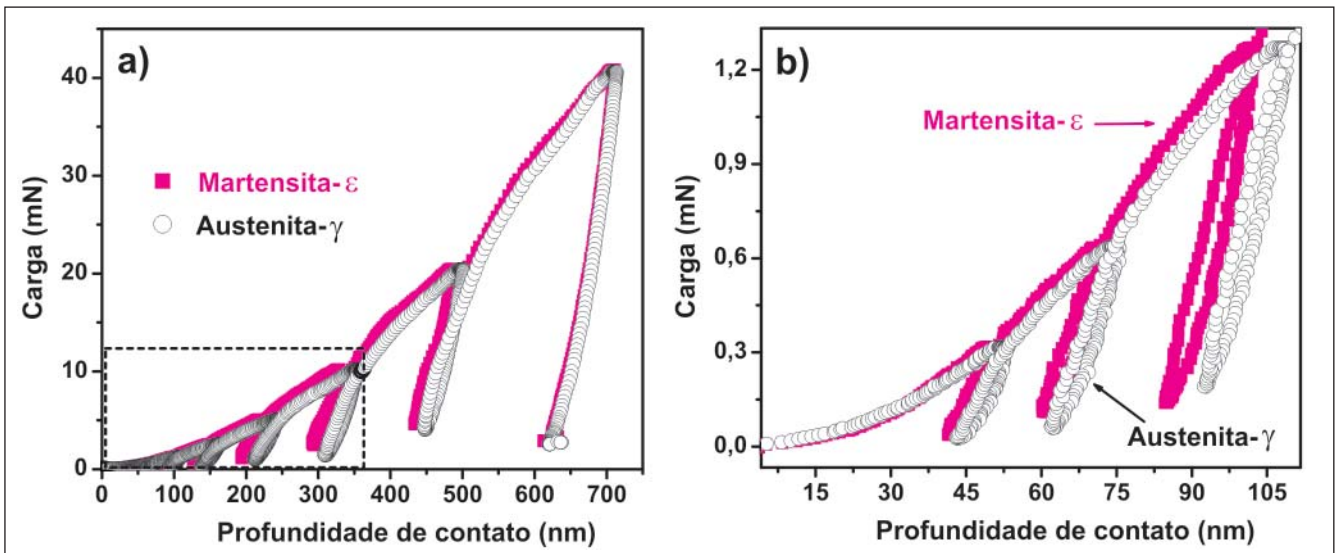
**Figura 2** - Microscopia óptica mostrando os diferentes tamanhos de grãos austeníticos obtidos. Reagente: 1,2 g  $K_2S_2O_5$  + 0,8 g  $NH_4HF_2$  + 100 ml  $H_2O$ .



**Figura 3** - Microscopia óptica mostrando as placas de martensita- $\epsilon$  dentro do grão austenítico. Reagente: 1,2 g  $K_2S_2O_5$  + 0,8 g  $NH_4HF_2$  + 100 ml  $H_2O$ .



**Figura 4 -** a) Microscopia óptica mostrando as indentações realizadas em diferentes regiões, b) MEV das indentações em cada fase. Reagente: 1,2 g  $K_2S_2O_5$  + 0,8 g  $NH_4HF_2$  + 100 ml  $H_2O$ .



**Figura 5 -** Curva da carga (mN) em função da profundidade de contato (nm) para as fases martensítica e austenítica. Amostra: 197-6D.

quando comparada a fase martensítica, indicando que a martensita-ε foi mais resistente à penetração do indentador e, portanto, mais dura que a fase austenítica.

Na Tabela 1, pode ser observado que as durezas da martensita e da austenita praticamente não foram afetadas pela diferença de tamanho de grão austenítico. Esse comportamento já era esperado, pois com a técnica da nanoindentação foi possível estimar a dureza das fases sem a influência do grão

austenítico. Na Tabela 1, não foi observado um efeito significativo do número de ciclos de treinamento nas durezas dessas fases. A relação entre as durezas da martensita e da austenita encontrada nesse trabalho foi de  $7,0/3,0 = 2,3$ , que é muito próximo da relação para aços comerciais na escala de dureza Vickers  $550/210=2,6$  [ASM-Handbook, 1995].

O módulo de elasticidade das fases martensítica e austenítica, Tabela 2, não foi afetado pela diferença de tamanho de grão austenítico e nem pelo número de ciclos de treinamento. A relação do mó-

dulo de elasticidade encontrada nessas fases foi de  $202/137 = 1.5$ .

Os valores de módulo de elasticidade obtidos nesse trabalho para ambas as fases devem ser analisados comparativamente, uma vez que os testes de nanoindentação foram realizados com as amostras embutidas em resina (embutimento a frio, evitando transformação de fase). Para embutimento a frio, a resposta elástica, tanto da amostra, quanto da resina, implica uma pequena diminuição dos valores medidos para o módulo de elasticidade por nanoindentação. Assim,



**Tabela 1** - Valores de dureza para as fases martensítica e austenítica em função do tamanho de grão e do número de ciclos.

TGA ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (GPa)			
	Martensita		Austenita	
	1 NC	3 NC	1 NC	3 NC
123	6,6 $\pm$ 0,8	6,9 $\pm$ 1,1	3,0 $\pm$ 0,8	3,0 $\pm$ 1,2
151	7,1 $\pm$ 1,4	6,9 $\pm$ 1,0	3,3 $\pm$ 1,1	3,3 $\pm$ 1,1
197	7,6 $\pm$ 1,2	6,5 $\pm$ 1,2	2,8 $\pm$ 1,0	2,8 $\pm$ 1,0
<b>Média</b>	7,0 $\pm$ 1,1		3,0 $\pm$ 1,1	

NC = Número de ciclos.

**Tabela 2** - Módulo de elasticidade para as fases austenítica e martensítica.

TGA ( $\mu\text{m}$ )	Módulo de elasticidade (GPa)			
	Martensita		Austenita	
	1 NC	3 NC	1 NC	3 NC
123	192 $\pm$ 35	199 $\pm$ 40	151 $\pm$ 46	127 $\pm$ 36
151	191 $\pm$ 26	219 $\pm$ 41	141 $\pm$ 38	141 $\pm$ 55
197	207 $\pm$ 35	200 $\pm$ 30	132 $\pm$ 44	132 $\pm$ 44
	202 $\pm$ 35		137 $\pm$ 44	

NC = Número de ciclos.

**Tabela 3** - Dureza Vickers para diferentes tamanhos de grão austenítico em amostras recozidas.

TGA ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (Vickers)
123	210 $\pm$ 10
151	204 $\pm$ 20
197	199 $\pm$ 12
<b>Média</b>	<b>203</b>

apesar de os valores obtidos serem menores que os do aço austeníticos comercial, os valores medidos para as duas fases podem ser comparados, já que as mesmas são contíguas nas amostras. Os valores de dureza não são afetados da mesma forma, pois estão relacionados com a impressão residual, que não é afetada pela presença da resina [Lepienski, 2003].

O módulo de elasticidade está relacionado à tensão necessária para deslocar os átomos da posição primitiva na estrutura. Removendo a carga aplicada, os átomos retornam a posição original. Para aços austeníticos recozidos (séries 200, 300 e 400), o

módulo de elasticidade varia entre 193 a 200 GPa [ASM-Handbook, 1995], mas não existem dados na literatura apresentando o módulo de elasticidade para aços austeníticos com EMF após os ciclos de treinamento.

A dureza ou microindentação Vickers foi analisada em função do tamanho de grão austenítico antes dos ciclos de treinamento, ou seja, na condição em que as amostras apresentavam uma estrutura totalmente austenítica.

Os resultados apresentados na Tabela 3 indicaram uma redução de dureza com o aumento do tamanho de grão austenítico. O resultado é esperado, uma vez que os contornos de grão atuam como barreira aos planos de escorregamento aumentando a resistência e, conseqüentemente, a dureza para amostras com menores tamanhos de grão.

O tamanho da impressão da dureza Vickers para carga de 49 N foi de 140 x 140  $\mu\text{m}$ . Como as amostras apresentaram tamanhos de grão entre 120 e 200  $\mu\text{m}$ , freqüentemente as indentações atravessavam o contorno de grão.

Os valores encontrados na Tabela 3 foram similares aos encontrados na literatura para aços austeníticos, cujos valores estão entre 200 a 220 Vickers [ASM-Handbook, 1995]. A relação entre os resultados de dureza de nanoindentação e microindentação Vickers encontrada para a austenita nesse trabalho foi  $H_V = 68 \times H_{\text{GPa}}$ .

## 4. Conclusões

Para a liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co com efeito de memória de forma podemos concluir que:

- A dureza medida por indentação instrumentada foi de 7,0 GPa para a fase martensítica e 3,0 GPa para a fase austenítica. O módulo de elasticidade foi, em média, de 202 GPa para a fase martensítica, e de 137 GPa para a fase austenítica.
- A relação de dureza entre as fases martensítica e austenítica encontrada

nesse trabalho foi de  $7,0/3,0 = 2,3$ , o que é um valor muito próximo para a relação para aços comerciais na escala de dureza Vickers,  $550/210 = 2,6$ .

- c) Os valores encontrados de dureza Vickers (199 e 210) nas amostras austeníticas recozidas foram similares aos valores encontrados na literatura para os aços austeníticos: entre 200 e 220 Vickers [ASM-Handbook, 1995].
- d) A relação entre dureza por nanoindentação e por microindentação Vickers encontrada para a austenita foi de  $H_V = 68 \times H_{GPa}$ .
- e) O módulo de elasticidade da fase martensítica foi, aproximadamente, 1,5 vezes maior que o da fase austenítica adjacente.

## 5. Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP, CNPq, Villares Metals, UFPR e UNICAMP pelo suporte ao projeto.

## 6. Referências bibliográficas

- ASM-HANDBOOK. *Alloy Phase Diagrams*, v. 3, 1995.
- BERGEON, N., GUENIN, G., ESNOUF, C. Characterization of the stress-induced ε martensite in a Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy: microstructural observation at different scales, mechanism of formation and growth. *Mat. Sci. Eng. A*, 238, p. 309-316, 1997.
- BERGEON, N., GUENIN, G., ESNOUF, C. Microstructural analysis of the stress-induced ε-martensite in a Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy: Part I - calculated description of the microstructure. *Mat. Sci. Eng. A*, 242, p. 77-86, 1998a.
- BERGEON, N., GUENIN, G., ESNOUF, C. Microstructural analysis of the stress-induced ε-martensite in a Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy: Part II - transformation reversibility. *Mat. Sci. Eng. A*, 242, p. 87-95, 1998b.
- BUENO, J. C. *Desenvolvimento da técnica de identificação de fases por metalografia óptica com nanoindentação em liga inoxidável com efeito de memória de forma*. Campinas: DEMA-FEM-UNICAMP, 2005. p. 01-60. (Dissertação de Mestrado).
- FUNAKUBO, H. *Shape memory alloys*. Ed. Hiroyasu Funakubo, University of Tokyo, 1987. Chapter 1.
- GU, Q., VAN HUMBEECK, J., DELAEY, L. A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys. *Journal de Physique IV*, Colloque C3, v. 4, p. 135-144, 1994.
- GU, Q., VAN HUMBEECK, J., DELAEY, L., FEDERZONI, L., GUÉNIN G., GEX D. Effect of amount of deformation on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si based shape memory steel. *Journal de Physique IV*, Colloque C2, v. 5, p. 311-315, 1995.
- JANG, W. Y., GU, Q., VAN HUMBEECK, J., DELAEY, L. Microscopic observation of γ-phase and ε- and α'- martensite in Fe-Mn-Si based shape memory alloys. *Mater. Charact.*, v. 34, p. 67-72, 1995.
- LEPIENSKI, C. M., FOERSTER, C. E. In: NALWA, H.S. (Ed.) *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, v. 7, p. 1-20, 2003.
- NASCIMENTO, F. C. *Ligas austeníticas com memória de forma: influência da microestrutura nas propriedades mecânicas e na recuperação de forma*. São Paulo: Edgar Blucher, 2008. p. 172.
- NASCIMENTO, F. C., OTUBO, J., NETO, C. M., LEPIENSKI, C. M., MEI, P. R. Nanoindentação em amostras inoxidáveis com efeito de memória de forma. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 15. COBEM'1999. *Anais...* Águas de Lindóia, SP, 1999. p. 01-09.
- 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. Campinas: DEMA/FEM/UNICAMP, 2002. p. 01-157. (Tese de Doutorado).
- NASCIMENTO, F. C., SORRILA, F. V., OTUBO, J., MEI, P. R. Stainless shape memory alloys microstructure analysis by optical microscopy using different etchings. *Acta Microscopica*, 1, v. 12, p. 99-102, 2003.
- OLIVER, W. C., PHARR, G. M. *J. Mater. Res.* v. 7, p. 1564, 1992.
- OTUBO, J. Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização. Campinas: DEMA/FEM/UNICAMP, 1996. p.01-160. (Tese de Doutorado).
- VANDER VOORT, G. F. Tint etching. *Metal Progress*, 127, p. 31-41, 1985.
- ZHAO, L. C. Research and applications of shape memory and superelastic alloys. *Rare Metal Materials and Engineering*, 30, Suppl. S., 2001.

Artigo recebido em 09/06/2009 e aprovado em 18/01/2010.

**A REM tem novo endereço:  
FUNDAÇÃO GORCEIX - REM  
Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57  
Bairro: Vila Itacolomy  
35400-000 - Ouro Preto - MG  
(31) 3551-4730 (31) 3559-7408**