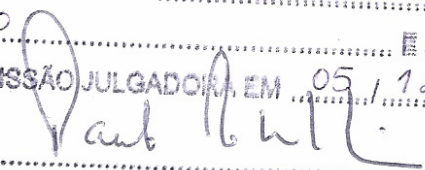


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR JULIANA CRISTINA
BUENO E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 05 / 12 / 2005

ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Juliana Cristina Bueno

**Desenvolvimento da Técnica de Identificação
de Fases por Metalografia Óptica com
Nanoindentação em Liga Inoxidável com Efeito
de Memória de Forma**

Campinas, 2005.

Juliana Cristina Bueno

Desenvolvimento da Técnica de Identificação de Fases por Metalografia Óptica com Nanoindentação em Liga Inoxidável com Efeito de Memória de Forma

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Campinas
2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B862d Bueno, Juliana Cristina
Desenvolvimento da técnica de identificação de fases
por metalografia óptica com nanoindentação em liga
inoxidável com efeito de memória de forma / Juliana
Cristina Bueno. --Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Paulo Roberto Mei.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de aço. 2. Aço inoxidável. 3. Efeito de
memória de forma. 4. Microestrutura - Metalografia. 5.
Nanoindentação. I. Mei, Paulo Roberto. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Development of phase identification technique by optic
metallography with nanoindentation in stainless alloys with
shape memory effect

Palavras-chave em Inglês: Alloy steel, Stainless steel, Shape memory effect,
Microstructure - Metallography, Nanoindentation

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Clara Filippini Ierardi, Jorge Otubo

Data da defesa: 05/12/2005

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

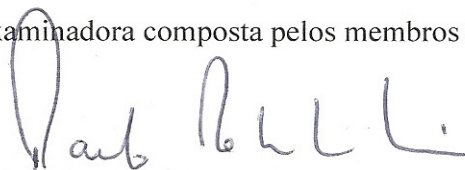
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Desenvolvimento da Técnica de Identificação de
Fases por Metalografia Óptica com
Nanoindentação em Liga Inoxidável com Efeito de
Memória de Forma**

Autor: Juliana Cristina Bueno

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



**Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, Presidente
Universidade Estadual de Campinas**



**Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi
Universidade Estadual de Campinas**



**Prof. Dr. Jorge Otubo
Instituto Tecnológico de Aeronáutica**

Campinas, 05 de dezembro de 2005.

Dedicatória:

Aos meus pais Aparecida e Flávio

Agradecimentos:

Aos meus pais, Flávio e Aparecida, à minha irmã Janaina, ao meu irmão, Julio e sua esposa Kelly, e à minha madrinha, Tereza, pelo apoio a todas as escolhas que faço na vida. E aos meus sobrinhos, Bruno e Bianca, pelo carinho e compreensão da minha ausência.

Ao orientador Prof. Dr. Paulo Roberto Mei pela orientação e apoio ao longo deste trabalho.

À Prof^a. Dra. Fabiana Cristina Nascimento, pela orientação científica, discussões e apoio que foram responsáveis pelo resultado deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski (UFPR) que gentilmente cedeu o uso do Nanoindentador e pela orientação durante os ensaios de nanoindentação.

Ao Prof. Dr. Jorge Otubo (ITA) pelo material utilizado neste trabalho e pela colaboração no procedimento experimental e discussão dos resultados.

Ao grande amigo Prof. Dr. Roberto Ricardo Panepucci pela amizade, pelos conselhos e pela força, sempre presente.

À grande amiga Michele pela presença nos momentos difíceis e, principalmente, pelos momentos de alegria.

Ao grande amigo Alan sempre presente, me apoiando em todos os momentos.

Aos grandes amigos Magnus, Daniel, Albanin, Helka, Helena, Márcio Godoi, Márcio Antunes, Jason, Fábio, Donga, Sérgio, Dorotéia, Luciana, Lilian, Celina, Amanda, Daniela, Melina e Fernanda pela paciência e amizade.

Aos colegas: Emílio Cardoso, Claudinete, Serginho, Giomar e José Luiz por todo apoio técnico durante a realização dos experimentos.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de mestrado concedida para que esse trabalho pudesse ser realizado.

E, finalmente, a todos os professores, alunos, funcionários e colegas que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Resumo

BUENO, Juliana Cristina; *Desenvolvimento da Técnica de Identificação de Fases por Metalografia Óptica com Nanoindentação em Liga Inoxidável com Efeito de Memória de Forma*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005. SP. 69 p. Dissertação (Mestrado)

Neste trabalho foi estudada uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co com efeito de memória de forma (EMF) e os objetivos principais foram otimizar a técnica de coloração por ataque químico (*color etching*) para identificação e análise das fases presentes na microestrutura, o que permitiu a determinação da dureza da martensita- ϵ e da austenita- γ através da técnica de nanoindentação. O desenvolvimento deste processo também permitiu a quantificação das fases ϵ e γ por microscopia óptica. A técnica de coloração por ataque químico consiste na utilização de reagentes específicos que resultam em uma microestrutura composta por várias colorações, o que permite identificar fases por microscopia óptica. Os resultados de dureza obtidos por nanoindentação foram de 7,0 GPa para a martensita- ϵ e de 3,0 GPa para a austenita- γ . Já para a fração volumétrica da martensita- ϵ , os resultados obtidos por microscopia óptica variaram de 33 a 40 % para amostras no estado deformado. Para amostras de tamanho de grão 123 μm e 3º ciclo de treinamento, os resultados foram coerentes com os obtidos por difração de raios X de trabalhos anteriores para a mesma liga.

Palavras-chave: ligas inoxidáveis, efeito de memória de forma, color etching, nanoindentação, fração volumétrica das fases

Abstract

BUENO, Juliana Cristina; Development of Phase Identification Technique by Optic Metallography with Nanoindentation in Stainless Alloys with Shape Memory Effect, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005. SP, 69 p. Dissertação (Mestrado)

In this work a Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co stainless alloy with shape memory effect (SME) was studied and the main objectives were to optimize the technique of coloration by chemical attack (color etching) for identification and analysis of the phases in the microstructure, allowing the determination of the ϵ -martensite and the γ -austenite hardness by nanoindentation technique. The development of this process also allowed the quantification of the ϵ - and γ - phases by optical microscopy. The technique of coloration by chemical attack consists in the use of specific reagents to identify phases by color using optic microscopy. The hardness obtained was 7.0 GPa for ϵ -martensite and 3.0 GPa for γ -austenite. The volume fraction of the ϵ -martensite, measured with optical microscopy varied from 33 to 40 % for samples in the deformed state. For samples with grain size of 123 μm and after the 3^o training cycle, the results were coherent with the obtained by X ray diffraction of previous works for the same alloy.

Key words: stainless alloys, shape memory effect, color etching, nanoindentation, volume fraction of phases

Lista de Ilustrações

CAPÍTULO 2

2.1	Efeito de Memória de Forma (EMF)	21
2.2	Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis. [ASM-Handbook, 1995]	24
2.3	Aparência após coloração por ataque químico em uma liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni com efeito de memória de forma. Reagente: $K_2S_2O_5 + NH_4HF_2 + \text{água}$ [Bergeon, 1997]	26
2.4	Perfil simplificado do processo de nanoindentação	27
2.5	(a) Geometria do indentador; (b) Perfil da superfície durante o processo de nanoindentação [Pharr, 1992a]	29
2.6	Curva de carregamento e descarregamento [Pharr, 1992a]	30
2.7	Esquema do perfil da superfície durante o ensaio de nanoindentação: sob carregamento e após remoção da carga [Oliver, 1992].	31

CAPÍTULO 3

3.1	(a) Diagrama Fe-Cr-Ni; (b) Diagrama Fe-Cr-Co [ASM-Handbook, 1995]	35
3.2	Diagrama Fe-Cr-C, com teor de cromo em 12% [Bain, 1966]	36
3.3	Procedimento realizado para obtenção dos corpos de prova	37
3.4	Esquema com as dimensões dos corpos de prova ($h_o = 20 \text{ mm}$)	38
3.5	Ciclos de treinamento para as 6 amostras de cada TG: CD amostra no estado apenas deformado (ciclo incompleto) e CR amostra no estado recuperado (ciclo completo).	39
3.6	Etapas do treinamento	40
3.7	Nanoindentador da Universidade Federal do Paraná	44
3.8	Representação esquemática do sistema de penetração controlada	46
3.9	Esquema do porta-amostras	47
3.10	Esquema das regiões de nanoindentação [Nascimento, 2002]	48

3.11	Seqüência de carregamentos para cada medida	49
------	---	----

CAPÍTULO 4

4.1	Aspecto da microestrutura após tratamento a 1050°C por diferentes períodos de tempo. Amostras antes do treinamento. Reagente: 2ml HCl + 2ml HNO ₃ + 1ml glicerina.	51
4.2	Microscopia óptica mostrando a morfologia da martensita-ε dentro do grão austenítico. Amostras: 1º ciclo – estado deformado. Reagente: 1,2g K ₂ S ₂ O ₅ + 0,8g NH ₄ HF ₂ + 100ml de água	53
4.3	Microscopia óptica mostrando a presença de maclas. Amostras antes do treinamento. Ataque: 2ml HCl + 2ml HNO ₃ + 1ml glicerina.	54
4.4	Microscopia óptica mostrando a mudança de orientação da martensita-ε ao ‘atravessar’ uma macla. Ataque: 1,2g K ₂ S ₂ O ₅ + 0,8g NH ₄ HF ₂ + 100ml de água	55
4.5.a	Recuperação total em função do tamanho de grão e ciclos de treinamento.	57
4.5.b	Recuperação de forma em função do tamanho de grão e ciclos de treinamento.	57
4.6	Comparação de resultados de recuperação total para diferentes TG e ciclos de treinamento [Otubo, 1996], [Nascimento, 2002]	58
4.7	Amostras com polimento mecânico, sem posterior polimento eletrolítico e com posterior polimento eletrolítico. Ataque: 1,2g K ₂ S ₂ O ₅ + 0,8g NH ₄ HF ₂ + 100ml de água	59
4.8	Aparência da superfície após <i>color etching</i> para diferentes tempos de ataque. Reagente: 1,2g de K ₂ S ₂ O ₅ + 0,8g de NH ₄ HF ₂ + 100ml de água	61
4.9	Indentação realizada para a calibração do indentador. Reagente: 1,2g de K ₂ S ₂ O ₅ + 0,8g de NH ₄ HF ₂ + 100ml de água	63
4.10	Imagens fornecidas pelo sistema de vídeo do nanoindentador de uma região onde foi realizado um conjunto de medidas (aumento 1000x). Amostra: TG=197μm – 1 ciclo – estado deformado. Reagente: 1,2g de K ₂ S ₂ O ₅ + 0,8g de NH ₄ HF ₂ + 100ml de água	65
4.11	Imagem obtida por microscopia óptica: região de nanoindentação com medidas precisas em fases distintas. Condição: 1 ciclo – estado deformado. Reagente: 1,2g de K ₂ S ₂ O ₅ + 0,8g de NH ₄ HF ₂ + 100ml de água	66

4.12	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV): impressão das indentações na austenita (região clara) e na martensita (região escura). Amostra: TG=151μm – 1 ciclo – estado deformado. Reagente: 1,2g de K ₂ S ₂ O ₅ + 0,8g de NH ₄ HF ₂ + 100ml de água	67
4.13	Gráfico carga versus deslocamento para martensita e austenita. Configuração do procedimento de nanoindentação com sucessivos carregamentos e descarregamentos e detalhe das diferentes curvas devido a diferença de dureza das fases. Amostra: 197μm – 6 ciclos – estado deformado	68
4.14	Dureza Vickers versus dureza em GPa. Condições: amostras após tratamento térmico a 1050°C por diferentes tempos para obtenção de diferentes tamanhos de grão. Estado austenítico	72
4.15	Fração volumétrica da martensita-ε em função do tamanho de grão para o 1° e 3° ciclos no estado deformado.	75
4.15	Comparação de resultados de fração volumétrica de martensita-ε para diferentes tamanhos de grão e ciclos de treinamento [Nascimento, 2002]	76

Lista de Tabelas

CAPÍTULO 3

3.1	Composição química (% em peso) da liga utilizada neste trabalho.	33
3.2	Condições das amostras obtidas após o treinamento	42

CAPÍTULO 4

4.1	Tamanho de grão em função do tempo de tratamento térmico	50
4.2a	Limite de escoamento a 0,2% de deformação ($\sigma_{0,2\%}$)	56
4.2b	Tensão a 4% de deformação por compressão ($\sigma_{4\%}$)	56
4.3	Parâmetros otimizados para o polimento eletrolítico	60
4.4	Dureza média das fases para cada tamanho de grão e ciclo de treinamento (estado deformado)	69
4.5	Módulo de elasticidade para cada tamanho de grão (estado recuperado)	70
4.6	Dureza Vickers (estado solubilizado)	73
4.7	Fração volumétrica da martensita- ϵ para o estado deformado (em %)	75

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

A_F	-	temperatura de fim da transformação da martensita em austenita	[K]
E	-	módulo de elasticidade ou módulo de Young	[GPa]
h	-	altura do corpo de prova	[m]
h_C	-	profundidade de contato	[m]
M_I	-	temperatura de início da transformação da austenita em martensita	[K]
$P_{MÁX}$	-	carga máxima durante o ensaio de nanoindentação	[N]
R	-	recuperação	

Letras Gregas

α'	-	martensita de estrutura cúbica de corpo centrado
Δ	-	variação de um parâmetro
ϵ	-	martensita de estrutura hexagonal compacta
γ	-	austenita de estrutura cúbica de face centrada

Subscritos

0	-	medida inicial
D	-	medida na deformação a 4%
E	-	medida após recuperação elástica
F	-	medida final
EL	-	medida após recuperação elástica
F	-	medida após recuperação de forma
T	-	medida após recuperação total

Siglas

ccc	-	estrutura cúbica de corpo centrado
cfc	-	estrutura cúbica de face centrada
EMF	-	efeito de memória de forma
hc	-	estrutura hexagonal compacta
HRA	-	dureza Rockwell A
HRC	-	dureza Rockwell C
TG	-	tamanho de grão austenítico

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução geral

1.1	Escolha do tema da dissertação	1
1.2	Objetivos	2
1.3	Apresentação	3

Capítulo 2 – Revisão da Literatura

2.1	O Efeito de Memória de Forma	4
2.2	Ligas inoxidáveis com EMF	5
2.2.1	Ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co	6
2.2.2	Influência da composição química	7
2.3	Análise da microestrutura	9
2.3.1	Coloração por ataque químico (<i>color etching</i>)	9
2.3.2	Nanoindentação	10

Capítulo 3 – Procedimento Experimental

3.1	Material	17
3.2	Preparação das amostras	17
3.2.1	Tratamento térmico para obtenção de diferentes tamanhos de grão (TG)	21
3.2.2	Preparação dos corpos de prova	22
3.2.3	Ensaio de dureza Vickers	23
3.2.4	Treinamento	23
3.3	Otimização do processo de ataque químico para coloração (<i>color etching</i>)	26
3.4	Nanoindentação	27
3.4.1	Apresentação do nanoindentador	27
3.4.2	Ensaio de nanoindentação	32

Capítulo 4 – Resultados e discussão	
4.1	Análise da microestrutura por microscopia óptica 34
4.1.1	Características gerais da martensita- ϵ 36
4.2	Limite de escoamento a 0,2% de deformação ($\sigma_{0,2\%}$) 39
4.3	Tensão a 4% de deformação por compressão ($\sigma_{4\%}$) 40
4.4	Recuperação de forma 40
4.5	Otimização do processo de ataque químico para coloração (color etching) 42
4.6	Nanoindentação 46
4.6.1	Módulo de elasticidade 54
4.7	Dureza Vickers 55
4.8	Fração volumétrica das fases 57
Capítulo 5 - Conclusões	61
Sugestões para trabalhos futuros	62
Referências bibliográficas	63
Apêndice – Trabalhos publicados	72

CAPÍTULO 1

Introdução geral

1.1 Escolha do tema da dissertação

Ligas com “efeito de memória de forma” (EMF) apresentam a capacidade de voltarem à forma original, após deformação plástica, através de aquecimento acima de A_F (temperatura de fim da transformação da martensita em austenita) [Funakubo, 1987]. Estas ligas apresentam aplicações em diferentes áreas, tais como: aeroespacial, petrolífera e biomédica [Zhao, 2001]. Alguns exemplos de materiais que podem apresentar o efeito de memória de forma são: ligas a base de Cu; ligas de NiTi, ligas ferrosas, cerâmicas e polímeros [Saadat, 2002].

O tema e os objetivos deste trabalho começaram a ser definidos a partir de resultados das pesquisas realizadas pelo grupo de memória de forma que existe desde o início da década de 90 no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas. Em 1996 foi concluída a primeira tese envolvendo este tema na Unicamp [Otubo, 1996] com a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co. A partir da mesma foram publicados vários artigos [Otubo, 1994a - b - 1999] [Nascimento, 1999] e uma tese de doutorado foi desenvolvida [Nascimento, 2002], propiciando grandes avanços no entendimento desta liga.

A liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co estudada neste trabalho foi desenvolvida por Otubo e colaboradores na Eletrometal (hoje Villares Metals) que, como produtora de aços inoxidáveis e de ligas especiais, tinha um interesse especial em desenvolver mais um produto que poderia, futuramente, ser agregado à sua linha de produção (maiores detalhes sobre o processo de produção desta liga podem ser encontrados na tese de doutorado de J. Otubo [Otubo, 1996]).

A recuperação de forma para a liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co em questão é de até 90% para 4% de deformação [Nascimento, 2002], o que é um bom desempenho em termos de efeito de memória de forma (EMF). Também já foi analisada para esta liga a influência do tamanho de grão (TG) e da ciclagem térmica na recuperação de forma. O teor de martensita- ϵ , parâmetro que

está diretamente relacionado ao EMF, também foi obtido através da técnica de difração de raios X [Nascimento, 2002].

Dando continuidade às pesquisas realizadas pelo grupo para esta liga, este trabalho dedica-se a análise da microestrutura utilizando a microscopia óptica, pois além de permitir a identificação das fases presentes na microestrutura, esta técnica possibilita também a determinação da fração volumétrica de martensita- ϵ e, conseqüentemente, de austenita γ .

Os dados de fração volumétrica das fases poderão ser obtidos por microscopia óptica estabelecendo-se assim o processo de metalografia por “color etching” [Bergeon, 1997-1998] [Qin, 1996] como uma ferramenta confiável para a quantificação de fases na liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co. A técnica de “color etching” já é muito utilizada para revelação de fases em ligas Fe-Mn-Si [Gu, 1994 e 1995] [Jang, 1995] [Bergeon, 1997 e 1998a-b] e sua otimização para variações de composição da liga consiste em ajustes na concentração dos reagentes e no tempo de ataque.

Uma boa qualidade na identificação das fases é importante, pois possibilita o estudo de propriedades mecânicas das fases com a utilização de técnicas adequadas, como a técnica de nanoindentação, que pode fornecer informações como módulo de elasticidade e dureza dentre outros parâmetros, de regiões próximas à superfície e da ordem de nanômetros. O estudo de algumas propriedades mecânicas como a dureza e o módulo de elasticidade pode trazer grandes contribuições na caracterização da liga considerando-se que na literatura não existem estudos específicos sobre a dureza da martensita- ϵ e da austenita para ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma (EMF).

1.2 Objetivos

Para uma liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co com EMF, os principais objetivos desta dissertação são:

- Otimizar a técnica de coloração por ataque químico (*color etching*) para a identificação e análise das fases presentes na microestrutura;
- Determinar a dureza da martensita- ϵ e da austenita- γ através da técnica de nanoindentação;

- Estimar a fração volumétrica das fases utilizando microscopia óptica e relacionar com dados obtidos por difração de raios X nos trabalhos anteriores do grupo [Nascimento, 2002].

1.3 Apresentação

O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura sobre o tema EMF em ligas inoxidáveis, além do estudo de medidas de dureza e módulo de elasticidade com o uso da técnica de nanoindentação e, finalizando, uma revisão sobre a análise de microestruturas através de técnicas de metalografia e microscopia ótica.

O procedimento experimental é descrito no capítulo 3, onde são relatadas a preparação dos corpos de prova com o processo de treinamento e a obtenção das amostras, as técnicas de metalografia e as medidas de dureza, onde a técnica de nanoindentação é abordada com detalhes com a apresentação do equipamento utilizado nos ensaios.

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 4 e no capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Revisão da Literatura

2.1 O Efeito de Memória de Forma

Os primeiros estudos sobre o fenômeno do Efeito de Memória de Forma (EMF) surgiram na década de 50 com ligas Au-Cd [Chang, 1951] e In-Tl [Burkart, 1953]; já na década de 60 aconteceu um grande avanço com o surgimento da liga Ni-Ti [Buehler, 1963] e ligas a base de Cu [Arbuzova, 1964]. Somente a partir da década de 70 surgiram as primeiras ligas a base de Fe [Waymann, 1971]; [Enami, 1975]. No Brasil os primeiros trabalhos datam do começo da década de 80 com Koshimizu [Koshimizu, 1982], [Andrade, 1988].

No EMF a recuperação de forma consiste na reversão da martensita induzida mecanicamente para austenita. A reversão ε (hc) $\rightarrow$ γ (cfc), que ocorre com o aquecimento, resulta na recuperação de forma após o material ter sido deformado plasticamente (Figura 2.1) [Nascimento, 2002]; [Otubo, 1996]; [Jost, 1999]; [Liu, 2000]. Os principais fatores que influenciam na recuperação de forma são: composição química [Airapour, 1999]; [Li, 1999], estrutura inicial [Jang, 1995]; [Bergeon, 1997 e 1998a-b], treinamento [Jiang, 1997]; [Bergeon, 2000]; [Arruda, 1999], tamanho de grão [Murakami, 1987]; [Shiming, 1991]; [Otubo, 1996 e 1999] e energia de defeito de empilhamento [Meng, 2001]; [Li, 1999].

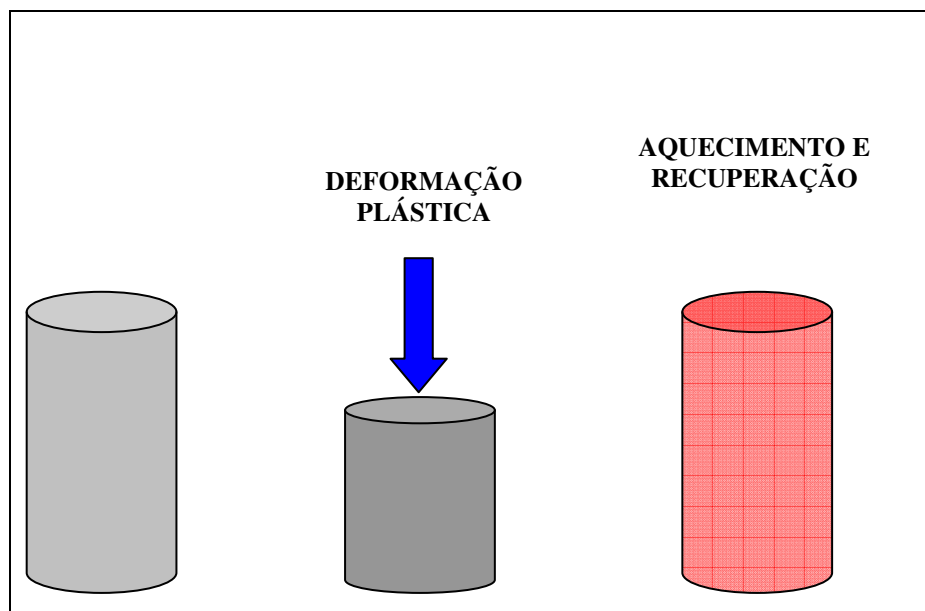


Figura 2.1 – Efeito de Memória de Forma (EMF)

2.2 Ligas inoxidáveis com EMF

A partir da década de 70, estudos mostraram que ligas a base de Fe apresentavam o fenômeno do EMF [Waymann, 1971]; [Dunne, 1973]; [Sato, 1982]; [Kajiwar, 1985].

Nos aços, a transformação mais comum é a da austenita cúbica de face centrada (CFC) para a martensita tetragonal de face centrada (TCC). Nas ligas ferrosas com EMF a austenita γ (CFC) transforma-se em três tipos de martensita quanto à estrutura, dependendo da composição e dos elementos de liga: martensita α' (CCC ou TCC) como é o caso das ligas Fe-Ni-C, Fe-Pt e Fe-Ni-Co-Ti; martensita TFC na liga Fe-Pd, e martensita ϵ (HC) nas ligas a base de Fe-Mn [Otubo, 1996]. Na liga deste trabalho, a estrutura da fase austenítica é a CFC e a da fase martensítica é a HC.

De um modo geral, a quantidade de martensita aumenta com o aumento do grau de deformação, com a diminuição da temperatura de deformação e com o aumento da velocidade de deformação. O estado de tensões aplicado também tem efeito na formação da martensita [Padilha, 1994]. Com o aumento na quantidade de deformação a transformação $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ é altamente

favorecida. Quando a deformação é pequena, apenas as variantes primárias ϵ são induzidas. Como a martensita- α' impede a transformação reversa para austenita (γ), a deformação deve ser limitada a 5% a fim de evitar a formação de martensita α' na estrutura [Jang, 1995]; [Gu, 1994 e 1995]. Como o tema deste trabalho é o estudo de uma liga inoxidável com EMF será tratada aqui apenas a transformação martensítica $\gamma \leftrightarrow \epsilon$.

2.2.1 Ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co

Na década de 90, com base em trabalhos realizados com a liga binária Fe-Mn, as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co com EMF começaram a ser investigadas [Shiming, 1991]; [Bergeon, 1997 e 1998a-b]; [Otubo, 1994a-b, 1996 e 1999]; [Arruda, 1999]; [Chanda, 1999]; [Kajiwara, 1999].

Apesar do EMF ser conhecido desde a década de 50, somente a partir da década de 70 surgiram as primeiras ligas a base de Fe [Waymann, 1971], [Enami, 1975]. Enami e colaboradores realizaram os primeiros estudos de EMF com uma liga binária policristalina Fe-18,5 Mn (% em peso) utilizando ensaios de dobramento na temperatura ambiente em amostras laminadas e solubilizadas a 1050°C por 1 hora [Enami, 1975]. Os resultados obtidos foram inferiores aos conhecidos atualmente para ligas não ferrosas.

Na década de 80 começaram a ser estudadas as ligas a base de Fe-Mn-Si [Sato, 1982] e, a partir de então, visando a melhora dos resultados de recuperação de forma, as ligas a base de Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co começaram a ser investigadas com base na influência dos novos elementos de liga como Cr, Ni e Co [Bergeon, 1997 E 1998A-B]; [Otubo, 1994A-B, 1996 e 1999]; [Arruda, 1999]; [Chanda, 1999]; [Kajiwara, 1999]; [Nascimento, 2002]. No Brasil, poucos pesquisadores trabalham com esse tipo de material, pois se trata de um estudo ainda muito recente, [Otubo, 1995-1997, 1999a-b, 2002, 2003], [Arruda, 1999-2000], [Nascimento, 1999, 2001, 2002, 2003a-b], [Bueno, 2002-2003].

2.2.2 Influência da composição química

A composição química é um fator determinante no efeito de memória de forma da liga, sendo que a atuação de alguns elementos químicos já é conhecida.

Para que a recuperação de forma seja otimizada é preciso evitar o escorregamento permanente das discordâncias durante a deformação. Para este fim alguns elementos são utilizados na liga para aumentar o limite de escoamento da fase matriz γ como os substitucionais Mn e Ni, Si, Cr e Al. Os intersticiais C e N, endurecem a matriz γ eficientemente, mas devem ser tão baixo quanto possível para evitar a formação de carbonetos e nitretos que dificultam o EMF [Gu, 1994]; [Padilha, 1994].

Elementos como cromo, silício e alumínio têm a função de melhorar a resistência da matriz γ à corrosão e à oxidação a altas temperaturas. Já o excesso de manganês pode deteriorar a resistência à corrosão e à oxidação a altas temperaturas. Por outro lado, um teor de manganês menor que 15% inibe a precipitação da fase sigma (σ), que fragiliza a estrutura. A quantidade de manganês pode ser reduzida para compensar um aumento no teor de cromo, pois estes elementos reduzem a temperatura de início da transformação da austenita em martensita (M_I) estabilizando a austenita [Padilha, 1994], [Gu, 1994], [Otubo, 1996].

O silício diminui a estabilidade da fase γ e reduz a energia de defeito de empilhamento na austenita. O excesso de silício reduz bastante a trabalhabilidade tanto a quente como a frio, além de reduzir a ductilidade. O teor de silício também é importante, pois tem grande influência no movimento de reversibilidade das discordâncias parciais de Shockley responsáveis pelo EMF [Murakami, 1987], [Kajiwara, 1999].

O teor de cromo define o caráter inoxidável de ligas ferrosas, resistentes à oxidação e corrosão, devendo conter, no mínimo, 12% de cromo [Padilha, 1994]. O cromo, além de melhorar a resistência a corrosão e a resistência à oxidação a altas temperaturas, também aumenta a tensão de escoamento. Porém, o excesso de cromo causa a formação da ferrita e reduz a energia de defeito de empilhamento [Gu, 1994], [Padilha, 1994].

A adição de níquel estabiliza a fase γ e inibe a formação de ferrita sem favorecer a precipitação da fase σ . Além destes aspectos específicos para EMF, a adição de níquel também

aumenta a tensão de escoamento da fase matriz, melhora a ductilidade, a resistência mecânica a quente e a soldabilidade [Padilha, 1994-1997].

A variação no teor de cobalto provoca pequena mudança de volume da célula unitária na transformação γ (CFC) $\leftrightarrow$ ϵ (HC) e reduz o módulo de elasticidade após a transformação martensítica, acentuando o EMF, além de aumentar a temperatura M_I e de melhorar a forjabilidade da liga [Otubo, 1996], [Padilha, 1997], [Jun, 1998], [Arruda, 2000], [Nascimento, 2002].

A figura 2.2 ilustra o diagrama de Schaeffler utilizado para classificação do tipo de liga com base no Cromo Equivalente e Níquel Equivalente calculados utilizando-se os teores de alguns elementos da liga [ASM-Handbook, 1995].

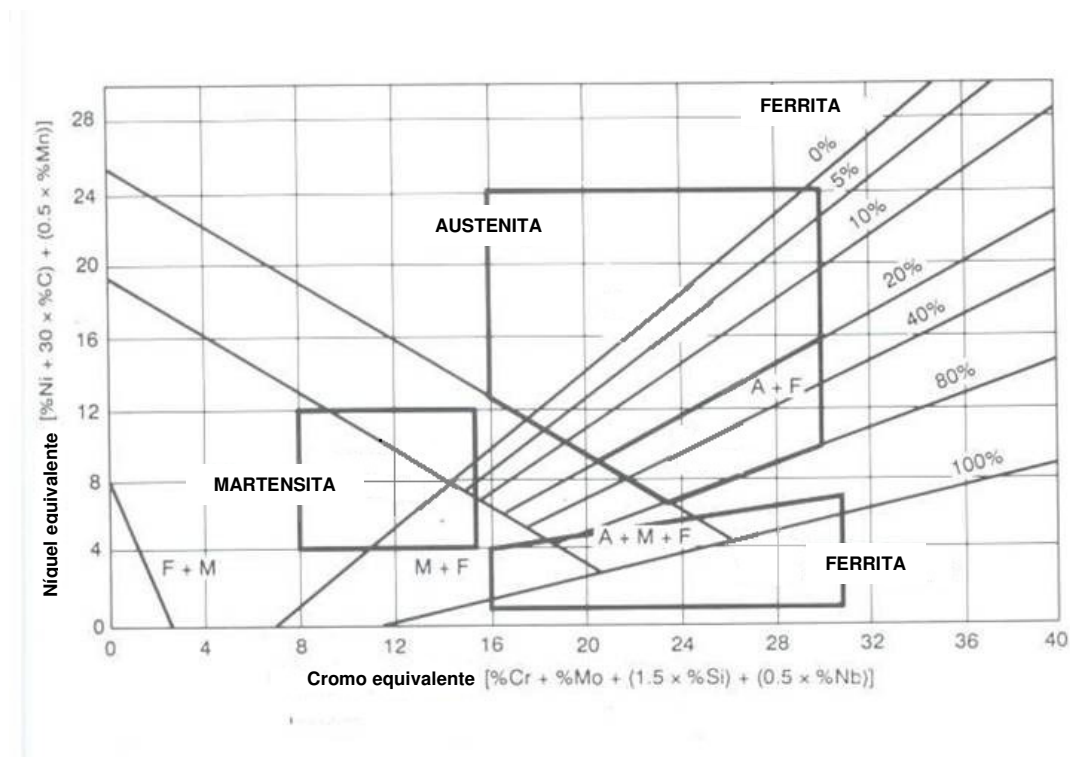


Figura 2.2 – Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis [ASM-Handbook, 1995]

2.3 Análise da Microestrutura

2.3.1 Coloração por ataque químico (*color etching*)

A identificação das fases presentes na estrutura é a base para um estudo mais completo da transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$ nas ligas com memória de forma. A análise da microestrutura é essencial na identificação destas fases e pode ser realizada por microscopia óptica.

A técnica de coloração por ataque químico consiste na realização de ataques químicos utilizando-se reagentes específicos que resultam em uma aparência da microestrutura composta por várias colorações, o que permite identificar diferentes fases através de análise por microscopia óptica. Aplicando-se o ataque químico adequado é possível, também, analisar o tamanho, a forma, a distribuição e a quantidade das fases presentes [Vander Voort, 1985].

Um reagente específico ($K_2S_2O_5 + NH_4HF_2$) que, segundo Bergeon e colaboradores [Bergeon, 1997], foi desenvolvido por Gu [Gu, 1994] para revelação das fases presentes no material, revela cada fase de uma cor e com base na literatura [Jang, 1995], [Bergeon, 1997, 1998a-b] e em estudos realizados por Nascimento [Nascimento, 2002] pode ser adaptado considerando-se os parâmetros específicos da liga, tais como: composição química, tamanho de grão, número de ciclos de treinamento e fração volumétrica das fases. A figura 2.3 mostra a revelação das fases com cores distintas para martensita induzida termicamente utilizando o reagente $K_2S_2O_5 + NH_4HF_2$ [Bergeon, 1997]. O uso de microscopia óptica é fundamental nesta análise, sendo complementar e decisivo nos resultados já obtidos [Otubo, 1996] [Nascimento, 2002].



Figura 2.3 – Aparência após coloração por ataque químico em uma liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni com efeito de memória de forma. Reagente: $K_2S_2O_5 + NH_4HF_2 + \text{água}$ [Bergeon, 1997]

2.3.2 Nanoindentação

O ensaio de nanoindentação é uma técnica largamente utilizada em materiais de microeletrônica (em geral, semicondutores) para medir propriedades mecânicas de filmes finos, mas, também é útil no estudo de revestimentos de materiais com superfícies modificadas por implantação iônica, tratadas a laser, revestimento óptico, solda, análise da interface filme-substrato, etc. [Pharr, 1992a-b], [Kuromoto, 1996], [Nascimento, 1998], [Maier, 2002], [Vieira, 2002].

A técnica de nanoindentação surgiu da necessidade de desenvolvimento de instrumentação adequada para a realização de medidas de propriedades mecânicas superficiais e de filmes finos [Doerner, 1986]. A utilização da nanoindentação para determinação de

propriedades mecânicas de filmes finos tem aumentado cada vez mais em anos recentes, tornando-se rapidamente a principal técnica também para determinação de propriedades mecânicas próximas à superfície [Pharr, 1992a-b], [Tsui, 1995]. Esta popularidade e a sua intensa utilização na caracterização de novos materiais não se deve apenas à alta resolução das indentações (menor que 10 nm), mas também à simplicidade com a qual as propriedades mecânicas podem ser determinadas, a boa reprodutibilidade dos testes, além de ser necessária pouca quantidade de material para a realização do teste e não existirem restrições quanto a forma das amostras [Brotzen, 1994], [Gubicza, 1996]. A nanoindentação também apresenta grande habilidade para medir propriedades mecânicas com alta resolução de carga e posição [Brotzen, 1994], [Pharr, 1992].

Uma vez identificada a fase ϵ , as medidas de nanoindentação permitem determinar com precisão a dureza da mesma [Bueno, 2002]. Neste trabalho as durezas da martensita- ϵ e da austenita- γ foram investigadas, dando continuidade a estudos já realizados pelo grupo com ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co [Nascimento, 1999]. A grande importância deste trabalho está no fato de não haver estudos na literatura sobre a dureza da martensita- ϵ e da austenita- γ para esta liga com EMF.

Um ensaio de nanoindentação consiste basicamente na aplicação de uma carga que aumenta progressivamente pressionando o indentador na superfície do material (Figura 2.4). Com a análise da curva carga-deslocamento são adquiridas informações não apenas da dureza, mas também do módulo de Young (E) [Pharr, 1992].

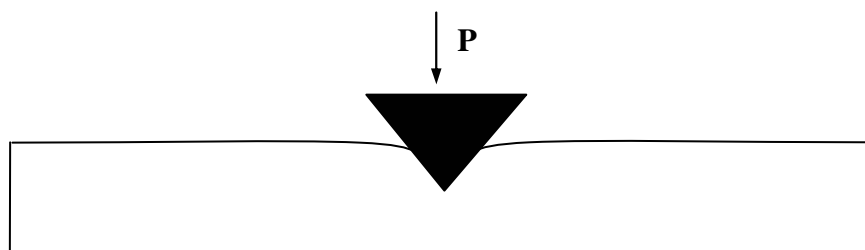


Figura 2.4 – Perfil simplificado do processo de nanoindentação

Da mesma forma que os ensaios mecânicos convencionais, a nanoindentação fornece as propriedades mecânicas mediante medidas de força, deslocamento e de tempo. Os dados de carga-deslocamento obtidos são muito similares e contêm muitas das mesmas informações que são obtidas em testes convencionais de compressão. A maior diferença reside na geometria do contato entre o sistema de carga e a amostra. No ensaio de compressão de uma amostra cilíndrica, por exemplo, a área de contato é considerada constante durante todo o teste, e durante a aplicação da carga, observa-se, inicialmente, uma fase de deformação elástica e posteriormente a fase de deformação plástica. Durante o descarregamento as deformações elásticas são recuperadas [Pharr, 1992], [Brotzen, 1994].

Já o ensaio de nanoindentação é diferente porque utiliza um indentador pontiagudo, fazendo com que a área de contato da ponta na superfície seja inicialmente pequena, e por não ser possível distinguir a região elástica no início do teste, ou seja, a deformação já a partir do início tem deslocamentos elástico e plástico. A área de contato varia continuamente quando o penetrador é introduzido ou retirado da amostra, complicando, assim, a análise dos resultados [Pharr, 1992]. Para indentadores com geometria planar este problema pode ser evitado, mas tais indentadores apresentam baixo grau de resolução espacial devido a grande área de contato, além de ser difícil assegurar o contato uniforme entre ele e a amostra devido à rugosidade da superfície. Por estas razões o penetrador mais frequentemente utilizado nos ensaios de nanopenetração é o de ponta de diamante do tipo Berkovich que possui uma geometria piramidal de três lados (Figura 2.5a), com mesma relação profundidade-área apresentada pelo tipo Vickers. O penetrador Berkovich é preferido em relação ao Vickers pela dificuldade de se conseguir durante a fabricação um bom acabamento nos quatro lados da ponta Vickers, resultando num único ponto [Brotzen, 1994]; [Kuromoto, 1996].

No entanto, testes tradicionais de dureza, que são baseados na área deixada pela indentação e, conseqüentemente, nas deformações plásticas permanentes, podem dar resultados que diferem dos obtidos pelos testes de nanoindentação nos quais a área considerada nos cálculos é aquela sob carga máxima ($P_{\text{máx}}$), podendo assim conter porções que não foram deformadas plasticamente [Brotzen, 1994].

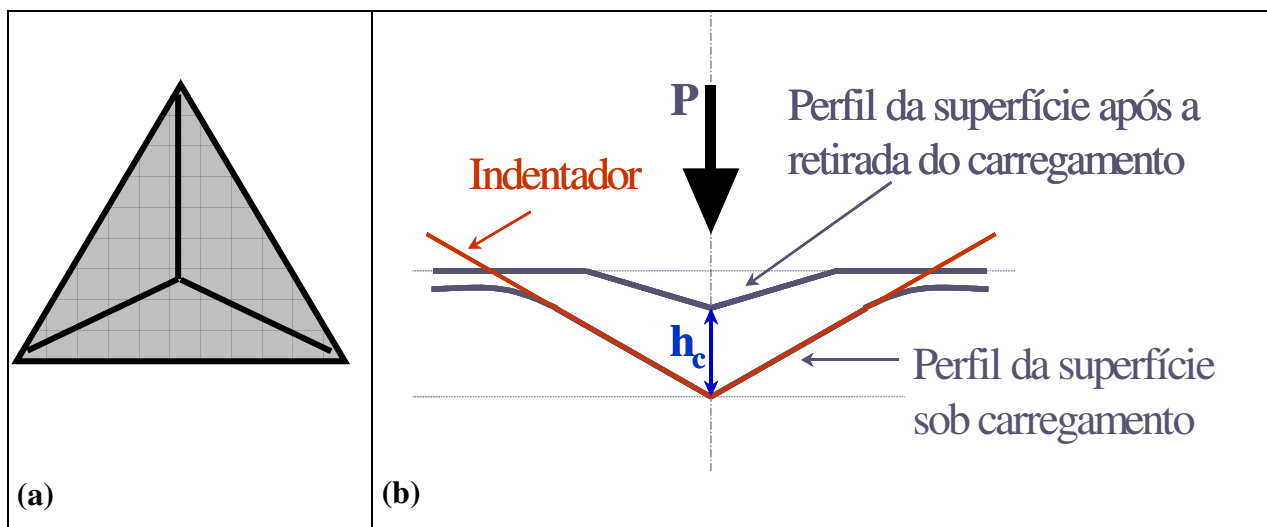


Figura 2.5 – (a) Geometria do indentador; (b) Perfil da superfície durante o processo de nanoindentação [Pharr, 1992a]

O cálculo direto da dureza para um teste de indentação contínua apresenta dificuldades de análise, pois geralmente não existe uma forma simples para a determinação da área de contato [Li, 1997]. Oliver e Pharr [Pharr, 1992a] elaboraram um procedimento iterativo para a determinação da área projetada da superfície de contato. Os parâmetros iniciais necessário são a máxima profundidade de penetração durante o contato, h_c , (Figura 2.5) e a inclinação da curva de descarregamento S (Figura 2.6) [Gubicza, 1996].

Muitos trabalhos foram realizados para o entendimento e análise da curva de descarregamento com o objetivo de obter dados da área de contato, dureza e módulo de elasticidade para pequenas escalas [Doerner, 1986], [Pharr, 1992]. O principal problema encontrado foi a determinação da área de contato verdadeira entre o indentador e a superfície do material quando, em materiais de alta dureza e alto módulo de elasticidade, a área de contato é pequena e onde uma possível deformação do próprio indentador é comum [Pharr, 1992a-b]. A redução da área de contato exige um ótimo conhecimento da geometria da ponta, levando em consideração as incertezas entre a calibração do formato da ponta e a área de contato efetiva para um dado deslocamento [Hainsworth, 1996].

Como a geometria do indentador pode ser descrita por uma função que relaciona a área da seção transversal do indentador com a distância a sua ponta, [Oliver, 1992]; e, considerando que

o indentedor não sofra deformação significativa, então a área de contato projetada durante a carga máxima $P_{\text{máx}}$, pode ser calculada em função da profundidade de contato h_c .

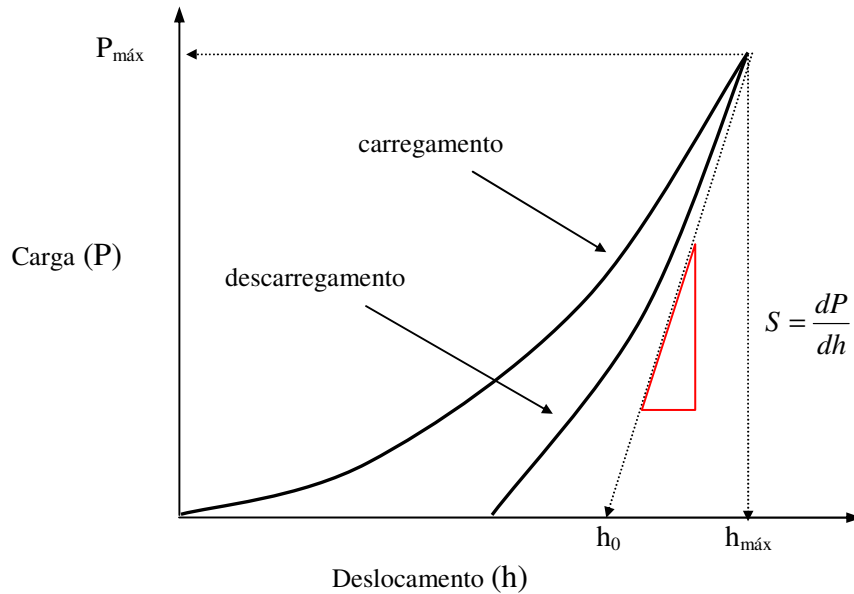


Figura 2.6 – Curva de carregamento e descarregamento [Pharr, 1992a]

O método mais comum para medida de dureza e módulo de elasticidade utilizando métodos de nanoindentação envolve fazer uma pequena indentação, usualmente com um indentador Berkovich. O teste prossegue com a penetração do indentador, sendo registrados a carga, P , e o deslocamento, h , durante um ciclo completo de carregamento e descarregamento. Uma seqüência típica de carga-deslocamento é mostrada na figura 2.6, a qual também serve para definir algumas das quantidades experimentais envolvidas na análise.

Os principais parâmetros das medidas são a carga máxima, $P_{\text{máx}}$, o deslocamento a carga máxima, $h_{\text{máx}}$, a inclinação de contato inicial do descarregamento, $S = \frac{dP}{dh}$ (isto é, a inclinação da porção inicial da curva de descarregamento. Em inglês, stiffness) e o deslocamento encontrado pela extrapolação linear da parte inicial da curva de descarregamento para a carga zero, h_0 . [Pharr, 1992a-b]; [Hainsworth, 1996]; [Gubicza, 1996]; [Li, 1997].

Quando o indentador é introduzido na superfície do material, ambas as deformações plástica e elástica ocorrem. A deformação plástica resulta na formação de uma impressão permanente que depende da geometria do indentador e da profundidade de contato, h_c . O processo elástico resulta em um componente adicional do deslocamento, visto que a superfície desloca-se uma quantidade h_s , além da borda do contato (Figura 2.7). O deslocamento total h do indentador é definido como:

$$h = h_c + h_s$$

onde, conforme descrito anteriormente, h_c é o deslocamento vertical durante o contato e h_s é o deslocamento da superfície (do ponto de fim do contato até a posição da superfície inicial).

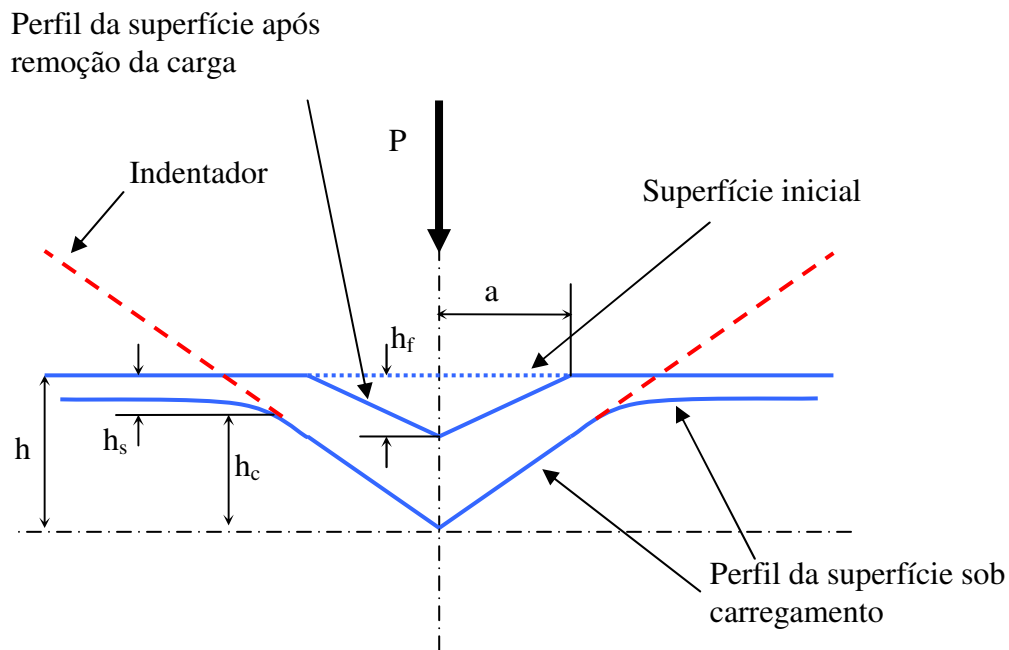


Figura 2.7 – Esquema do perfil da superfície durante o ensaio de nanoindentação: sob carregamento e após remoção da carga [Oliver, 1992].

Quando a carga máxima $P_{\text{máx}}$ é atingida, o respectivo deslocamento do indentador é definido como h e neste ponto o raio da superfície de contato é a . Após a remoção da carga, a profundidade final da impressão é h_f .

No processo de análise os dados de descarregamento elástico podem ser utilizados para relacionar quantidades medidas experimentalmente com a área de contato projetada, A , e um módulo elástico reduzido:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} ,$$

onde o módulo reduzido, E_r , leva em conta o fato de que as medidas do deslocamento elástico incluem contribuições da amostra e do indentador. O módulo reduzido é dado por

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_m^2)}{E_m} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} ,$$

onde E_m e ν_m são o módulo elástico e a razão de Poisson para o material, e E_i e ν_i são os mesmos parâmetros para o indentador (para o diamante, $E_i=1,141$ GPa e $\nu_i=0,07$) [Pharr, 1992b].

Concluindo, considerando o método descrito acima proposto por Oliver et al. [Oliver, 1992], e com base no fato de que nos ensaios de nanoindentação, da mesma forma que nos ensaios de compressão, a dureza é uma medida da resistência à deformação local, que pode ser definida pela razão:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A}$$

onde $P_{\text{máx}}$ é a carga máxima aplicada pelo indentador e A é a área projetada da impressão da dureza.

CAPÍTULO 3

Procedimento Experimental

3.1 Material

Neste trabalho foi utilizada uma liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co com memória de forma elaborada por Otubo [Otubo, 1994a e 1996] cuja composição química é mostrada na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Composição química (% em peso) da liga utilizada neste trabalho.

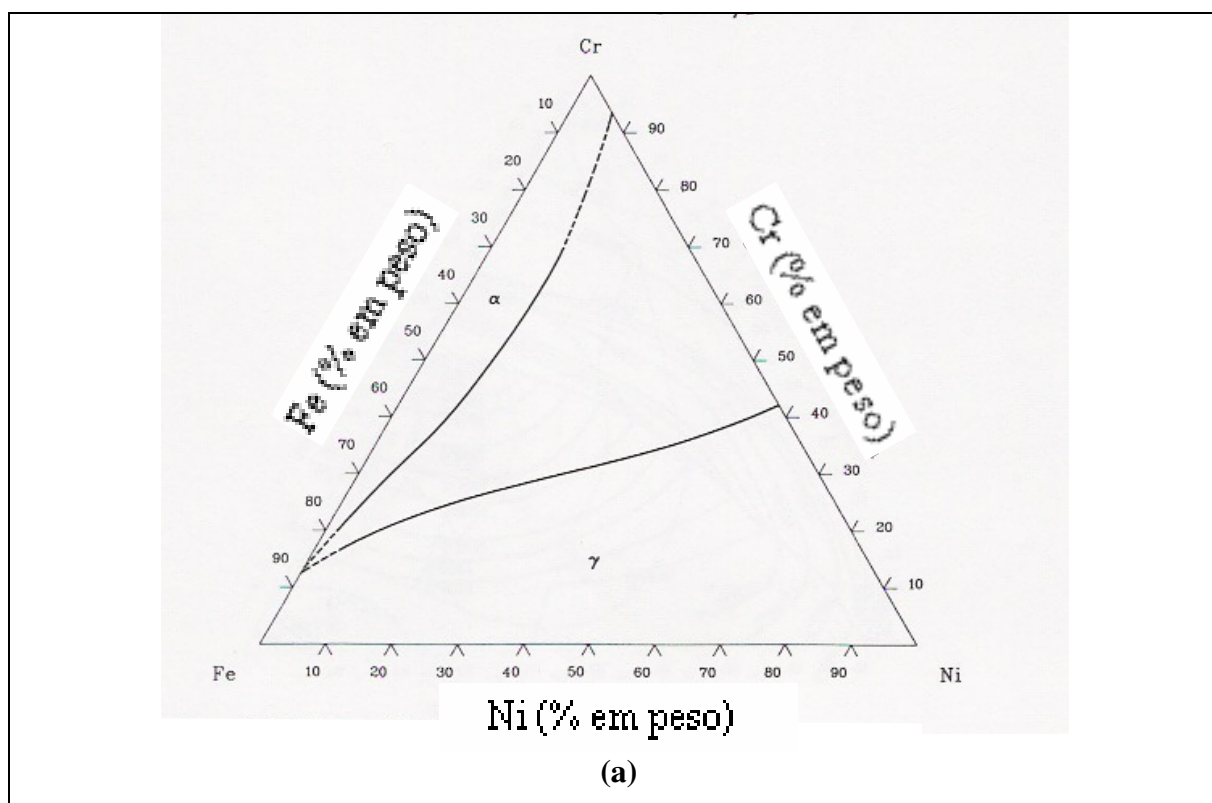
C	Si	Mn	P	S	Co	Cr	Ni	Mo	Cu	O ₂ *	N ₂ *
0,009	5,25	8,26	0,002	0,006	11,84	12,81	5,81	0,001	0,16	50	52
* teor em ppm											

Esta liga foi elaborada em um forno de indução a vácuo na Villares Metals S.A.. Maiores detalhes e informações sobre a elaboração e caracterização desta liga podem ser encontrados na tese de doutorado de Otubo [Otubo, 1996].

3.2 Preparação das amostras

Um grupo de amostras foi preparado seguindo o mesmo procedimento realizado em trabalho anterior de Nascimento [Nascimento, 2002]. A seguir, são apresentadas as etapas com os detalhes do processo.

Primeiramente a liga, em cilindros de aproximadamente 20mm de diâmetro foi austenitizada a 1050°C durante 1 hora, com posterior resfriamento em água. Como não existe na literatura o diagrama Fe-Cr-Ni-Co vamos analisar por partes. Pelo diagrama Fe-Cr-Ni (Fig. 3.1.a) observa-se que a 1000 °C uma liga de composição 5,8 % Ni, 12,8% Cr e 81,4% Fe é austenítica. Como o cobalto é um estabilizador da austenita a adição do mesmo só aumentaria o potencial de austenitização da liga, o que é confirmado pela figura 3.1.b. Uma liga sem níquel, de composição 12,8% Cr, 11,8% Co e 75,4% Fe aquecida a 1000°C será totalmente austenítica.



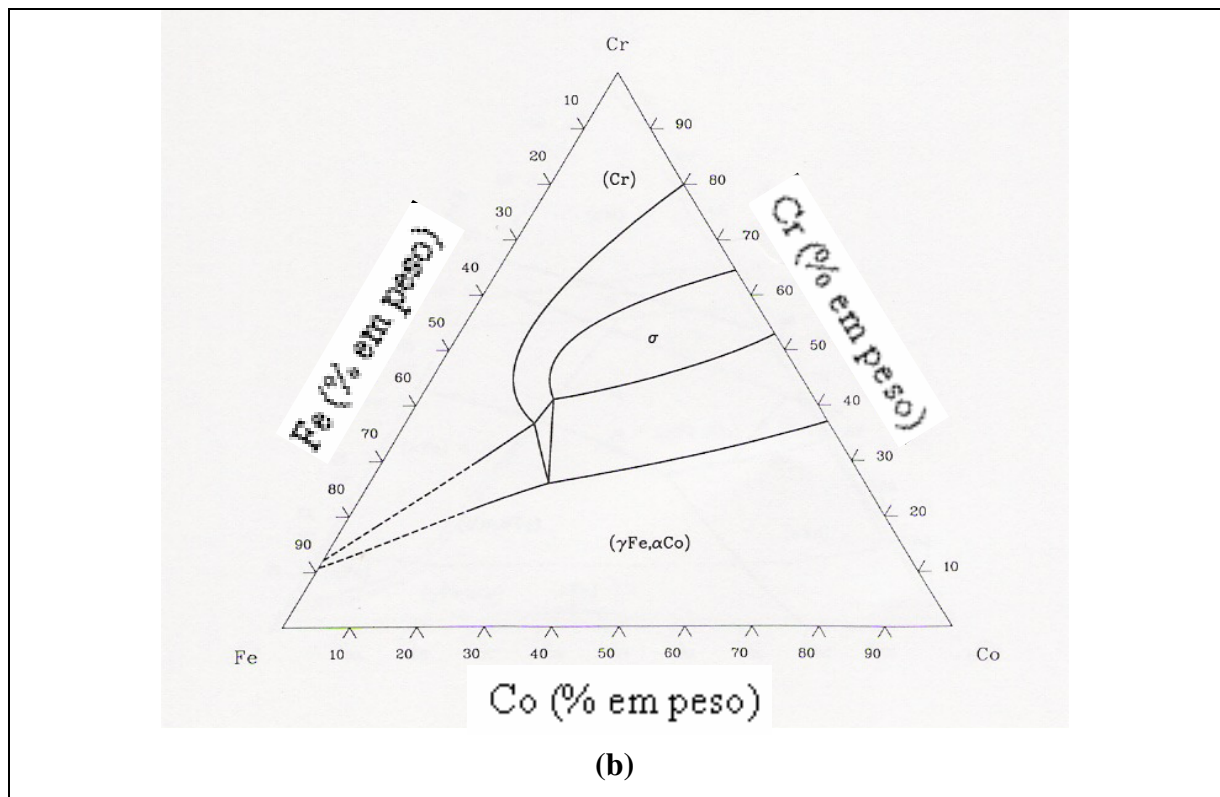


Figura 3.1 – (a) Diagrama Fe-Cr-Ni; (b) Diagrama Fe-Cr-Co [ASM-Handbook, 1995]

O resfriamento em água foi para prevenir possível formação de carbonetos de cromo, embora o teor de carbono da mesma fosse extremamente baixo (0,009 %C). Uma liga Fe-12 %Cr com esse teor de carbono teria seus possíveis carbonetos de cromo totalmente solubilizados a 1050 °C (Figura 3.2).

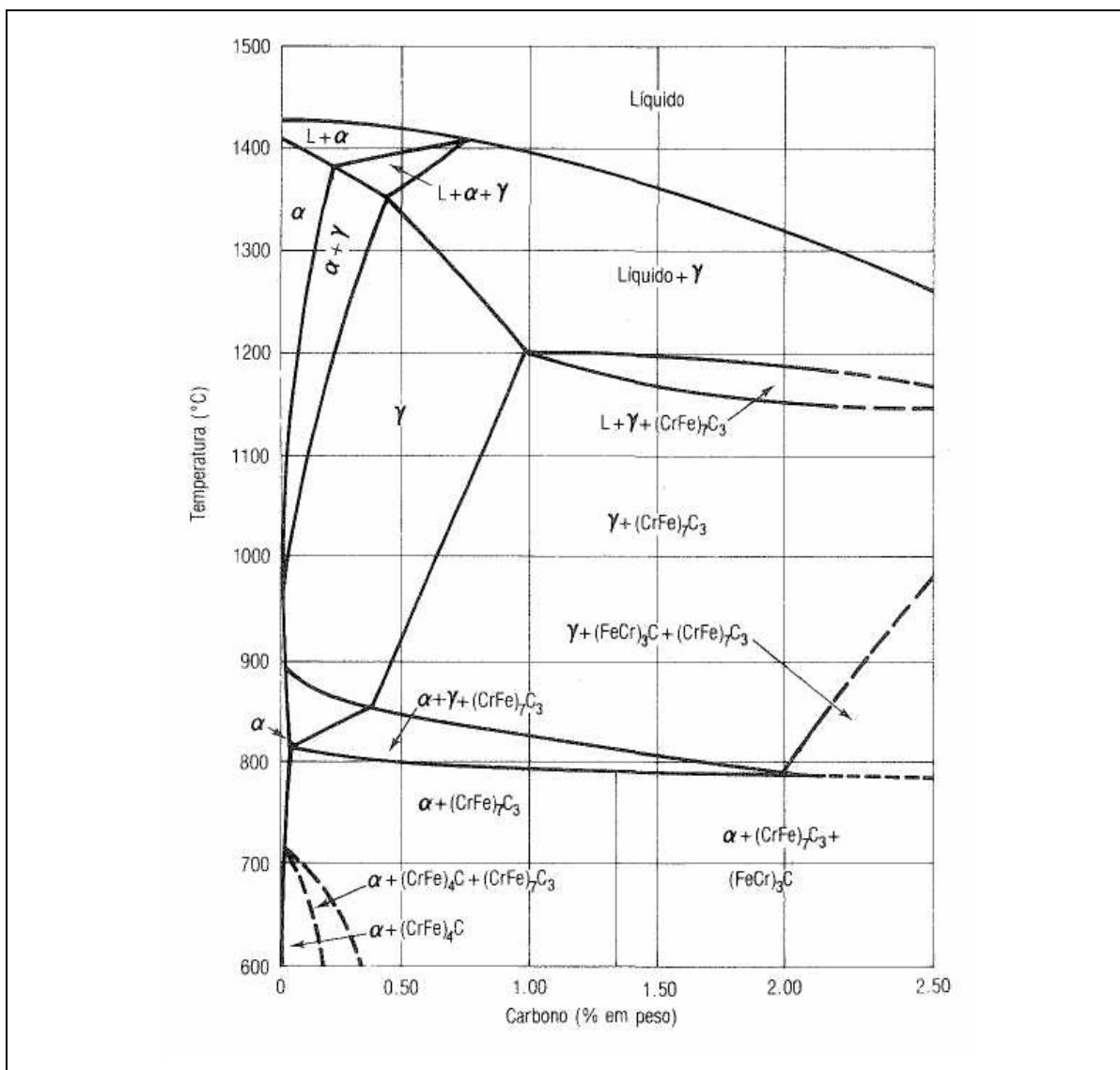


Figura 3.2 – Diagrama Fe-Cr-C, com teor de cromo em 12% [Bain, 1966]

Para a preparação de amostras para os ensaios de compressão e para a análise metalográfica foi necessária a redução do diâmetro da barra. Inicialmente foi realizado um torneamento resultando em barras cilíndricas de 18mm de diâmetro.

Estas barras foram submetidas ao forjamento rotativo a frio para a redução gradativa. Na primeira etapa de forjamento houve uma redução de área (R.A.) de 43%, resultando em um diâmetro de 14 mm, seguida de uma nova homogeneização a 1050°C por 1 hora para redução de dureza do material. Na segunda etapa do forjamento foi obtida uma RA de 49% com diâmetro de

10 mm, seguida de homogeneização a 1050°C por 30 minutos e, finalmente, a última etapa de forjamento com RA de 37% e diâmetro final de 8 mm. A figura 3.3 apresenta um esquema do procedimento experimental realizado para obtenção dos corpos de prova.

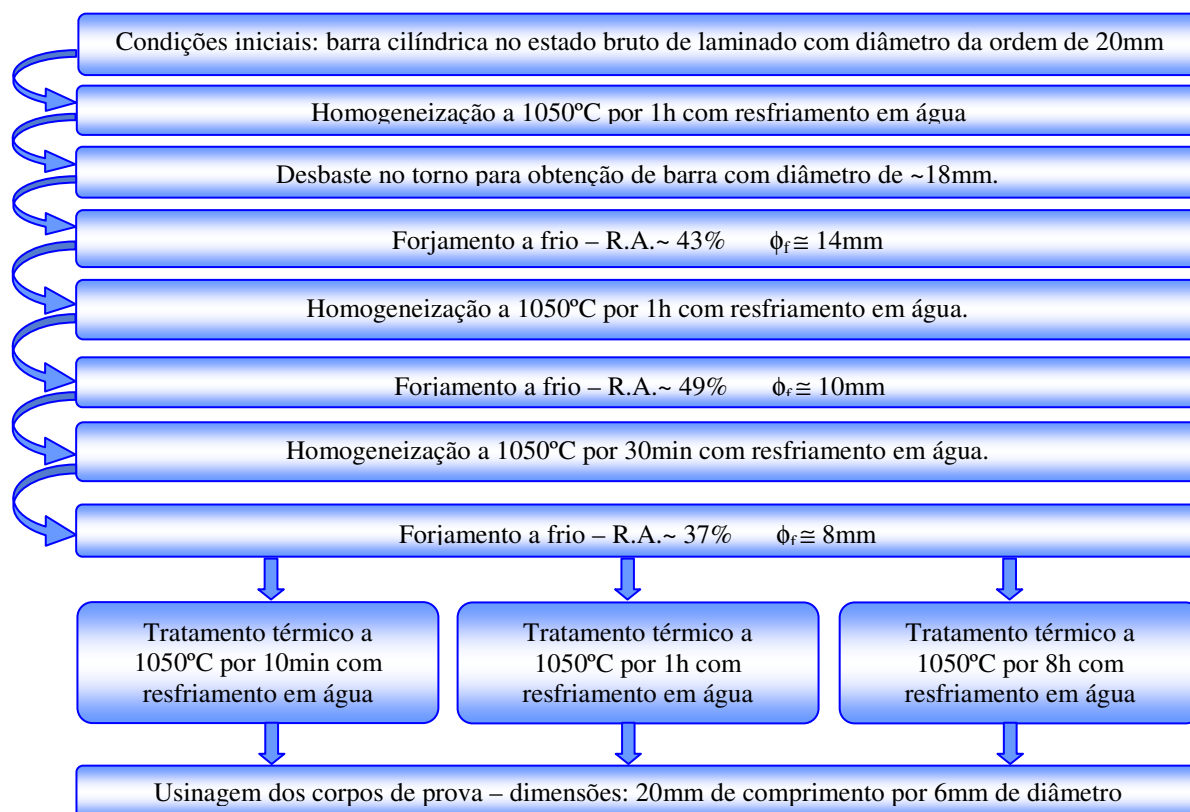


Figura 3.3 – Procedimento realizado para obtenção dos corpos de prova

3.2.1 Tratamento térmico para obtenção de diferentes tamanhos de grão (TG)

Após o forjamento a frio da barra de 8mm de diâmetro foram retiradas 3 amostras com 20mm de comprimento. As amostras foram aquecidas a 1050°C durante três diferentes períodos de tempo: 10 minutos, 1 hora e 8 horas, com posterior resfriamento em água. A microestrutura de

cada amostra foi analisada por microscopia óptica. Após as etapas de lixamento e polimento mecânico foi utilizado como reagente a glicerégia HCl:HNO₃:Glicerina e as imagens foram adquiridas utilizando-se o equipamento NEOPHOT. A determinação do tamanho de grão foi feita pelo “método de interceptação de Heyn” (baseado na norma ASTM E112-96). Neste método, efetua-se a contagem do número de contornos de grãos interceptados por uma linha de comprimento conhecido. Quando a micrografia tem um aumento m , tem-se:

$$N_L = \frac{\text{n}^\circ \text{ de intersecções} \times m}{\text{comprimento da linha}}$$

Pode-se obter o diâmetro médio dos grãos usando a relação:

$$d = \frac{1}{N_L}$$

3.2.2 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova para cada TG foram obtidos após a redução final do diâmetro por usinagem e corte das barras resultando em corpos de prova com dimensões 20x6mm (Figura 3.3 e Figura 3.4).

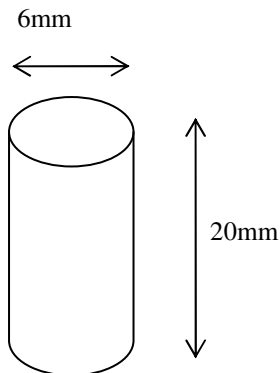


Figura 3.4 – Esquema com as dimensões dos corpos de prova ($h_0 = 20 \text{ mm}$)

3.2.3 Ensaios de dureza Vickers

As medidas de dureza Vickers foram realizadas com carga de 49N aplicadas por 15 segundos, num durômetro Heckert WPM do DEMA/FEM/UNICAMP.

3.2.4 Treinamento

O treinamento consistiu de ensaios de compressão para indução da martensita- ϵ , seguido de aquecimento para recuperação de forma (Figuras 3.5 e 3.6). O treinamento é também denominado “ciclagem termomecânica”, visto que cada procedimento de deformação e aquecimento consiste em um ciclo.

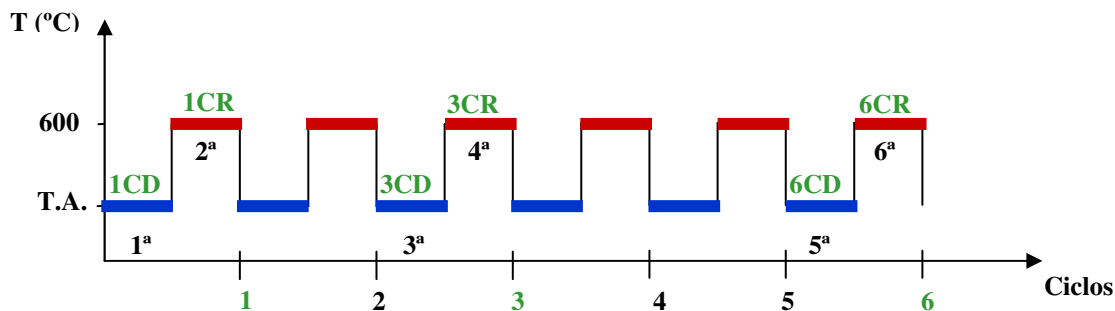


Figura 3.5 – Ciclos de treinamento para as 6 amostras de cada TG: CD amostra no estado apenas deformado (ciclo incompleto) e CR amostra no estado recuperado (ciclo completo).

Para cada TG foram preparadas 6 amostras:

- A primeira submetida a 1 ciclo de deformação.
- A segunda submetida a 1 ciclo de deformação e 1 ciclo de recuperação.
- A terceira submetida a 3 ciclos de deformação e 2 ciclos de recuperação.

- A quarta submetida a 3 ciclos de deformação e 3 ciclos de recuperação.
- A quinta submetida a 6 ciclos de deformação e 5 ciclos de recuperação.
- A sexta submetida a 6 ciclos de deformação e 6 ciclos de recuperação.

As amostras sofreram redução de 4% em altura (4% de h_0) e os ensaios de compressão foram realizados segundo a norma ASTM E 9-89a com velocidade de 0,075mm/minuto e $1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. O aquecimento para recuperação de forma foi realizado a uma temperatura de 600°C por 30 minutos, com resfriamento em água.

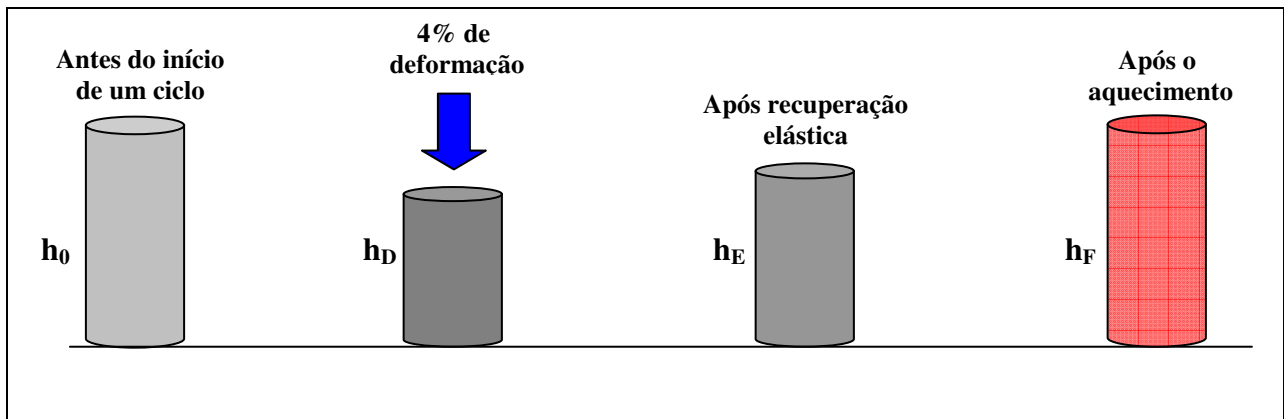


Figura 3.6 – Etapas do treinamento

Os cálculos de recuperação de forma e de recuperação total são feitos a partir dos valores de altura inicial (h_0), altura sob 4% de deformação (h_D), altura após recuperação elástica (h_E) e altura após o aquecimento (h_F).

A recuperação total (R_T) do material é a soma da recuperação de forma (R_F), que ocorre com o aquecimento, com a recuperação elástica (R_{EL}), que ocorre com a retirada do carregamento. A recuperação elástica (R_{EL}) é calculada por:

$$R_{EL} = h_E - h_D \quad (\text{em mm})$$

Analogamente, a recuperação de forma (R_F) é dada por:

$$R_F = h_F - h_E \quad (\text{em mm})$$

E, finalmente, a recuperação total (R_T) é:

$$R_T = h_F - h_D \quad (\text{em mm})$$

Já os valores percentuais de recuperação de forma e recuperação total, são obtidos a partir da relação dos valores de R_F e R_T em milímetros (mm) com o valor da deformação total (Δh) correspondente a 4% de deformação:

$$\Delta h = h_0 - h_D \quad (\text{em mm})$$

Assim, temos o valor de Δh (em mm) como sendo equivalente a 100% de recuperação e, relacionando com R_T (em mm) e R_F (em mm), é possível obter os correspondentes valores em porcentagem:

$$\Delta h \text{ (em mm)} = 100 \%$$

$$R_T \text{ (em mm)} = R_T (\%)$$

E

$$\Delta h \text{ (em mm)} = 100 \%$$

$$R_F \text{ (em mm)} = R_F (\%)$$

A tabela 3.2 apresenta as amostras obtidas após a etapa de treinamento.

Tabela 3.2 – Condições das amostras obtidas após o treinamento

TG (μm)	1 ciclo		3 ciclos		6 ciclos	
	D	R	D	R	D	R
123						
151						
197						
D – Deformada		R – Recuperada				

3.3 Otimização do processo de ataque químico para coloração (color etching)

Após o treinamento, iniciou-se a etapa de análise da microestrutura por microscopia óptica. Os objetivos foram identificar claramente as fases presentes na microestrutura para permitir a realização dos ensaios de nanoindentação, para a determinação da dureza de cada fase, e permitir a quantificação das fases por microscopia óptica.

Tal identificação foi possível otimizando-se o reagente [$K_2S_2O_5 + NH_4HF_2 + H_2O$] chamado de ataque químico para coloração (color etching ou tint etching) [Vander Voort, 1985]; [Bergeon, 1998] que, para ligas a base de ferro, revela uma microestrutura colorida permitindo a identificação das fases através da cor.

3.4 Nanoindentação

A técnica de nanoindentação [Nascimento, 1998]; [Michler, 2001] foi escolhida, pois possibilita a realização de medidas de dureza superficial na escala de nanômetros com profundidade de penetração de alguns décimos de micron [Michler, 2001], ou seja, permite medidas de dureza da martensita-ε sem influência de outras fases (desde que estas estejam claramente identificadas com o reagente adequado).

Como na microestrutura em questão as placas de martensita-ε são da ordem de nanômetros [Bergeon, 1997] a utilização da técnica de nanoindentação é necessária para a determinação da dureza e do módulo de elasticidade (módulo de Young).

Conforme exposto no capítulo 2, o sistema de nanoindentação é usado para se medir carga e deslocamento, de forma análoga a um sistema convencional de teste mecânico.

Em sistemas de nanoindentação usualmente a carga é aplicada através de um sistema magnético e de uma mola, sendo o carregamento controlado a partir da intensidade de corrente através da mola ou através de cristais piezoelétricos. O deslocamento geralmente é medido por sensores capacitivos. Em alguns dos melhores instrumentos as resoluções de carga e deslocamento chegam a 0,01 μN e 0,1 nm. Alguns sistemas de nanoindentação incluem um sistema de controle de feedback que possibilita uma maior variedade de condições de teste. [Pharr, 1992a-b].

3.4.1 Apresentação do nanoindentador

O equipamento utilizado foi um Nanoindenter XP do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná fabricado pela MTS (USA). É um equipamento para ensaios de penetração (ensaios de dureza e resistência ao risco), capaz de operar com cargas da ordem de μN e idealizado para medir propriedades mecânicas de filmes finos ou de materiais com superfícies modificadas, como por exemplo, por irradiação iônica, tratamentos a laser ou outros tipos de revestimentos. O Nanoindenter é composto por três partes principais: cabeçote indentador,

microscópio e mesa móvel. O equipamento foi escolhido por apresentar características que possibilitam uma variedade de seqüências de ensaios e resolução carga-deslocamento apropriada para os objetivos deste trabalho.

A figura 3.7 mostra uma imagem do dispositivo de ensaios onde se localizam os sistemas operacionais: o sistema de penetração controlada (cabecote penetrador), a mesa móvel, porta-amostras, microscópio óptico e microcâmera. O dispositivo de ensaios localiza-se em uma cabine isolada e o conjunto de programação e controle composto pela estação de trabalho localiza-se na parte externa a cabine.

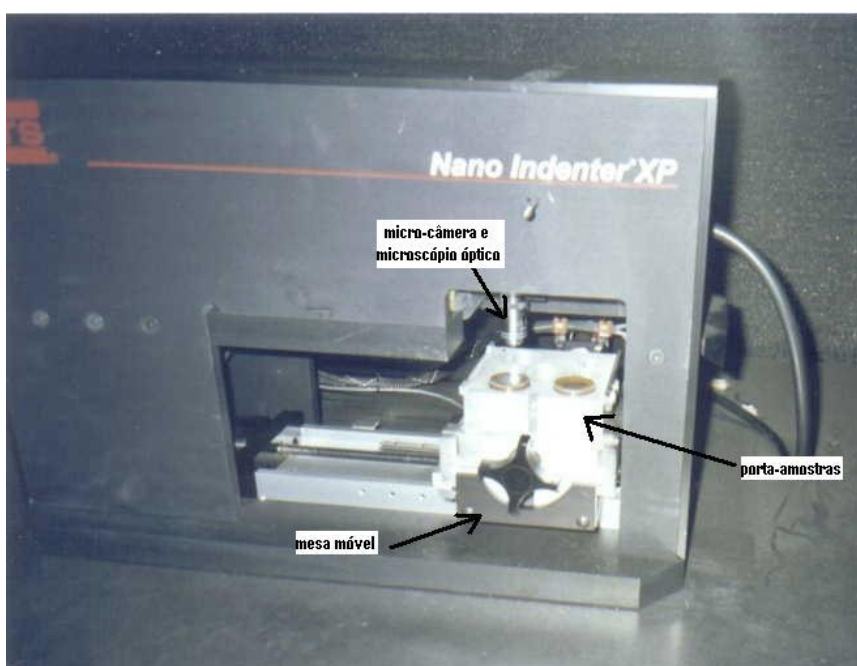


Figura 3.7 – Nanoindentador da Universidade Federal do Paraná

As operações do Nanoindenter XP são controladas por um sistema Workstation 4.0 instalado no computador fabricado pela Dell Computer Corporation. É possível controlar todas as funções do penetrador, incluindo a focalização e mudança de amplificação do microscópio, os movimentos dos estágios da amostra e a seleção dos locais de penetração.

As principais características são a resolução de carga de 75nN (5,1μg), sendo a carga máxima de 500mN (50,8g), com resolução de 200nN; a taxa de carregamento entre 1μN/s e

$7 \times 10^{10} \mu\text{N/s}$; a força de contato de $1,0 \mu\text{N}$; resolução de deslocamento de $0,04 \text{ nm}$ e profundidade máxima de indentação maior que $40 \mu\text{m}$.

Em um ensaio completo de nanoindentação, a ponta do indentador segue os seguintes passos: aproximação até o contato com a amostra, aplicação de carga a taxa constante, parada no ponto de maior deslocamento para a carga selecionada, retirada da carga a taxa constante e medição das variações térmicas sobre a amostra. Geralmente as indentações são feitas formando matrizes pré-determinadas nas regiões escolhidas, e em cada posição da matriz, uma indentação é feita com aplicações de carga, da mais leve à mais pesada.

O sistema de penetração controlada

O sistema de penetração controlada (Figura 3.8) é formado por uma haste rígida que pode movimentar-se verticalmente no interior de um tubo que lhe é concêntrico e está fixo na estrutura. Em uma das extremidades da haste existe uma bobina imersa num campo magnético, e na outra extremidade fica a ponta do penetrador. Assim, é possível estabelecer a intensidade da força aplicada pelo penetrador mediante a intensidade da corrente elétrica que passa no solenóide.

A medição dos deslocamentos é feita por um sistema capacitivo formado por três placas planas e paralelas onde a central está fixa no tubo e as demais, presas na estrutura do cabeçote. Este sistema proporciona o alinhamento da haste com o tubo e também pode medir qualquer deslocamento da placa central, pela variação da diferença de potencial deste capacitor.

As molas que acoplam o sistema móvel ao cabeçote do penetrador têm como objetivos alinhar e manter o sistema suspenso na ausência de cargas.

O microscópio

A posição de uma penetração na amostra é selecionada utilizando um microscópio óptico que faz parte do equipamento. Uma câmera CCD está montada no topo do microscópio a qual

permite visualizar a imagem da amostra. O microscópio produz ampliações de até 1000 X na tela do monitor.

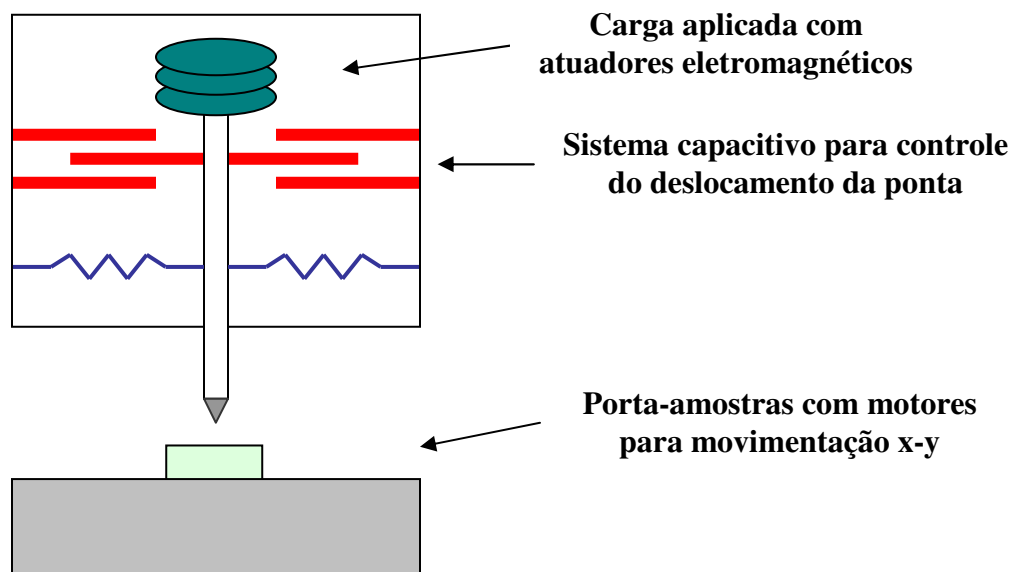


Figura 3.8 – Representação esquemática do sistema de penetração controlada

A mesa móvel

As amostras são fixas em um porta-amostras (Figura 3.9) situado sobre uma mesa que pode movimentar-se, em relação ao microscópio ou ao penetrador, segundo as direções x, y. Este movimento pode ser controlado pelo “mouse” durante a programação de um ensaio e é automático no decorrer do ensaio. O movimento em z é utilizado para focalizar a amostra. O processo de determinação da posição da superfície, que precede uma penetração, assim como o controle de todos os dados de uma penetração, são executados automaticamente, de acordo com a programação feita para o ensaio.

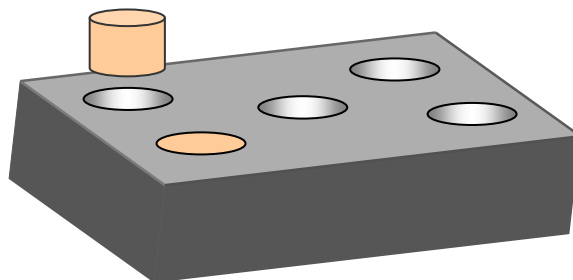


Figura 3.9 – Esquema do porta-amstras

O porta-amostra é uma placa quadrada de 225 cm^2 de área contendo 5 furos circulares de 1,25 polegadas de diâmetro como mostra a figura 3.9.

A cabine isolada

O penetrador, a mesa e o microscópio estão montados numa cabine que tem por objetivo assegurar a estabilidade térmica da amostra e evitar a transmissão de vibrações do local no qual está instalado o equipamento. Para tanto a cabine possui um isolamento térmico e o conjunto, cabeçote penetrador, microscópio, mesa móvel, está montado sobre uma plataforma pneumática que é mantida suspensa em relação ao solo por gás nitrogênio sob pressão.

Uma porta articulada na frente da cabine possibilita o acesso ao sistema. A fonte de luz do microscópio é também localizada fora da cabine. Como precaução contra rápidas mudanças térmicas a cabine do penetrador situa-se numa sala com temperatura controlada na faixa de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

3.4.2 Ensaio de nanoindentação

Para cada condição, foram selecionadas várias regiões da amostra onde foram realizadas as indentações. A figura 3.10 mostra um esquema simplificado das indentações. A análise final dos dados é baseada na análise estatística das medidas realizadas.

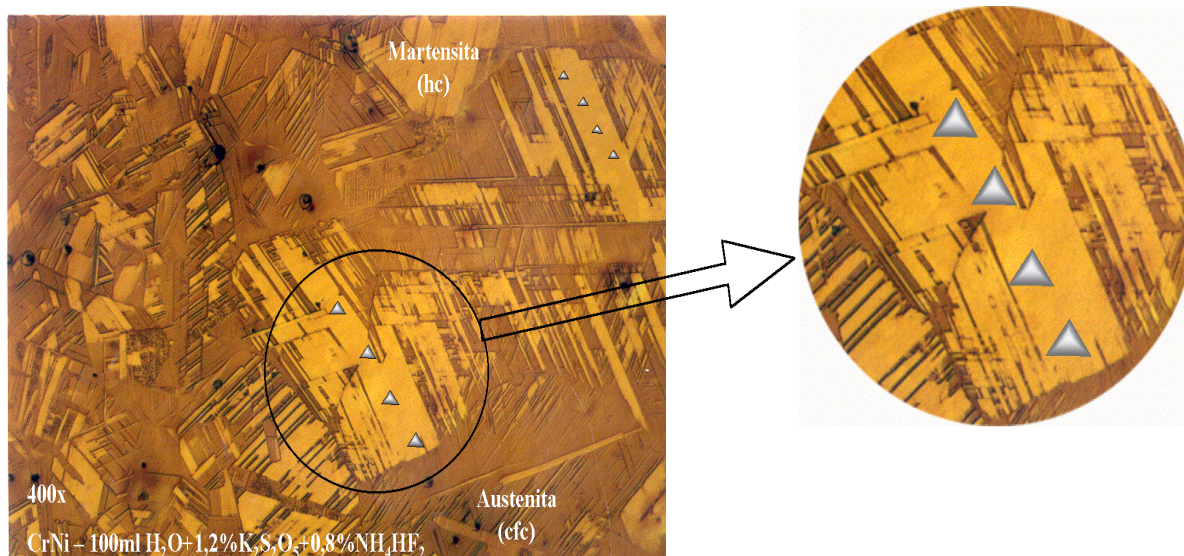


Figura 3.10 – Esquema das regiões de nanoindentação [Nascimento, 2002]

As medidas foram realizadas com 8 carregamentos usando cargas de 0,3; 0,6; 1,3; 2,5; 5; 10; 20 e 40mN. Para cada carregamento a carga foi aplicada por 15 segundos e em seguida descarregada. A figura 3.11 mostra a sequência de carregamento utilizada em cada medida.

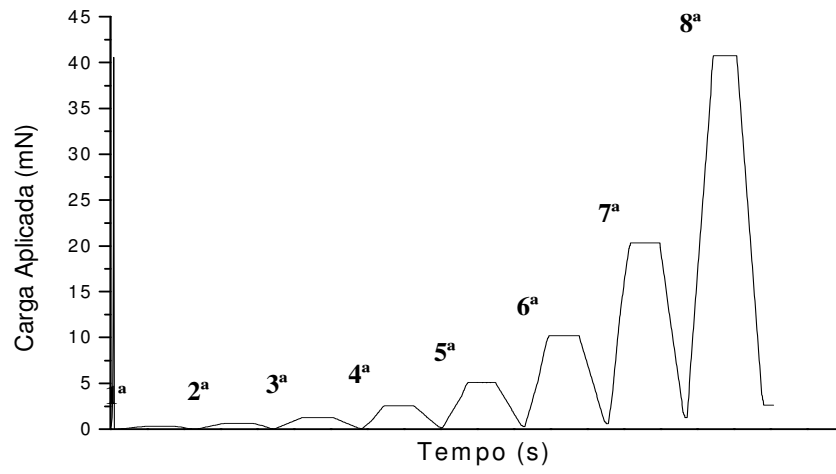


Figura 3.11 – Sequência de carregamentos para cada medida

CAPÍTULO 4

Resultados e discussão

4.1 Análise da microestrutura por microscopia óptica

A grande variação no tamanho do grão austenítico em uma mesma amostra, claramente notada na figura 4.1, explica os valores elevados do desvio padrão apresentados na tabela 4.1. A figura 4.1 mostra alguns aspectos da microestrutura após o aquecimento a 1050°C: a heterogeneidade do TG (tamanho do grão) e a grande quantidade de inclusões são características comuns em todas as amostras analisadas.

Tabela 4.1 – Tamanho de grão em função do tempo de tratamento térmico

Tempo de tratamento térmico a 1050°C (min)	10	60	480
Tamanho de Grão (µm)	123 +/- 24	151 +/- 30	197 +/- 40

As referências correspondentes aos três tamanhos de grão apresentados na tabela 4.1, a partir deste ponto, serão 123, 151 e 197 µm.

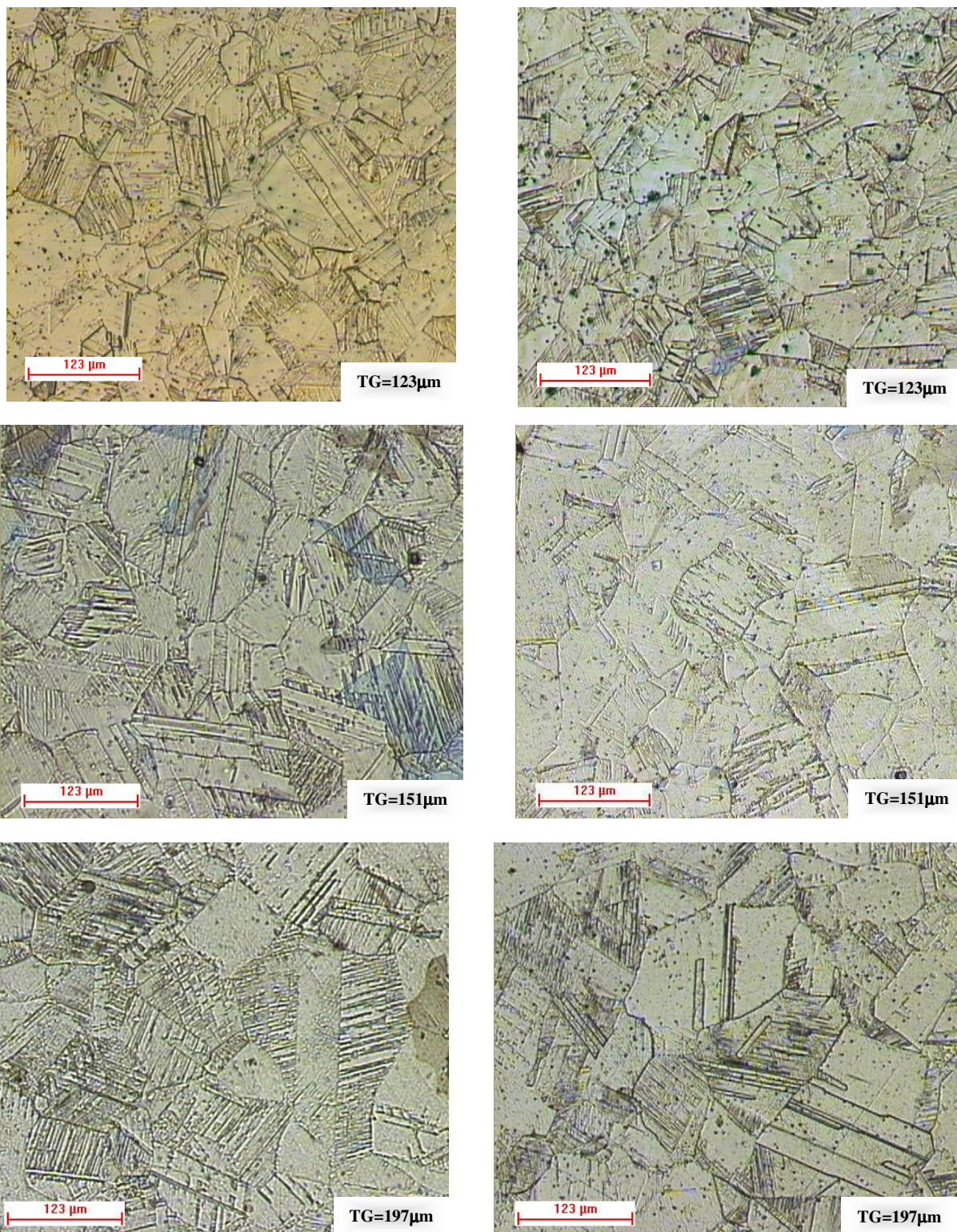


Figura 4.1 - Aspecto da microestrutura após tratamento a 1050°C por diferentes períodos de tempo. Amostras antes do treinamento. Reagente: 2ml HCl + 2ml HNO₃ + 1ml glicerina.

Uma análise do tamanho das inclusões, realizada em trabalho anterior do grupo [Nascimento, 2002], encontrou valores entre 2,5 e 5 μ m de diâmetro para as mesmas. Este parâmetro é importante, pois a grande quantidade de inclusões pode comprometer a análise da fração volumétrica das fases por microscopia óptica. No presente trabalho a técnica de ataque químico (color etching + polimento eletrolítico) não revela as inclusões, evitando que as mesmas possam ser quantificadas como uma das fases presentes (martensita e austenita).

4.1.1 Características gerais da martensita- ϵ

Na figura 4.2 observa-se que as placas de martensita- ϵ (aparecem como bandas claras) estão distribuídas no interior do grão austenítico, sendo esta característica independente do TG. Para outros ciclos de treinamento observou-se esta mesma morfologia.

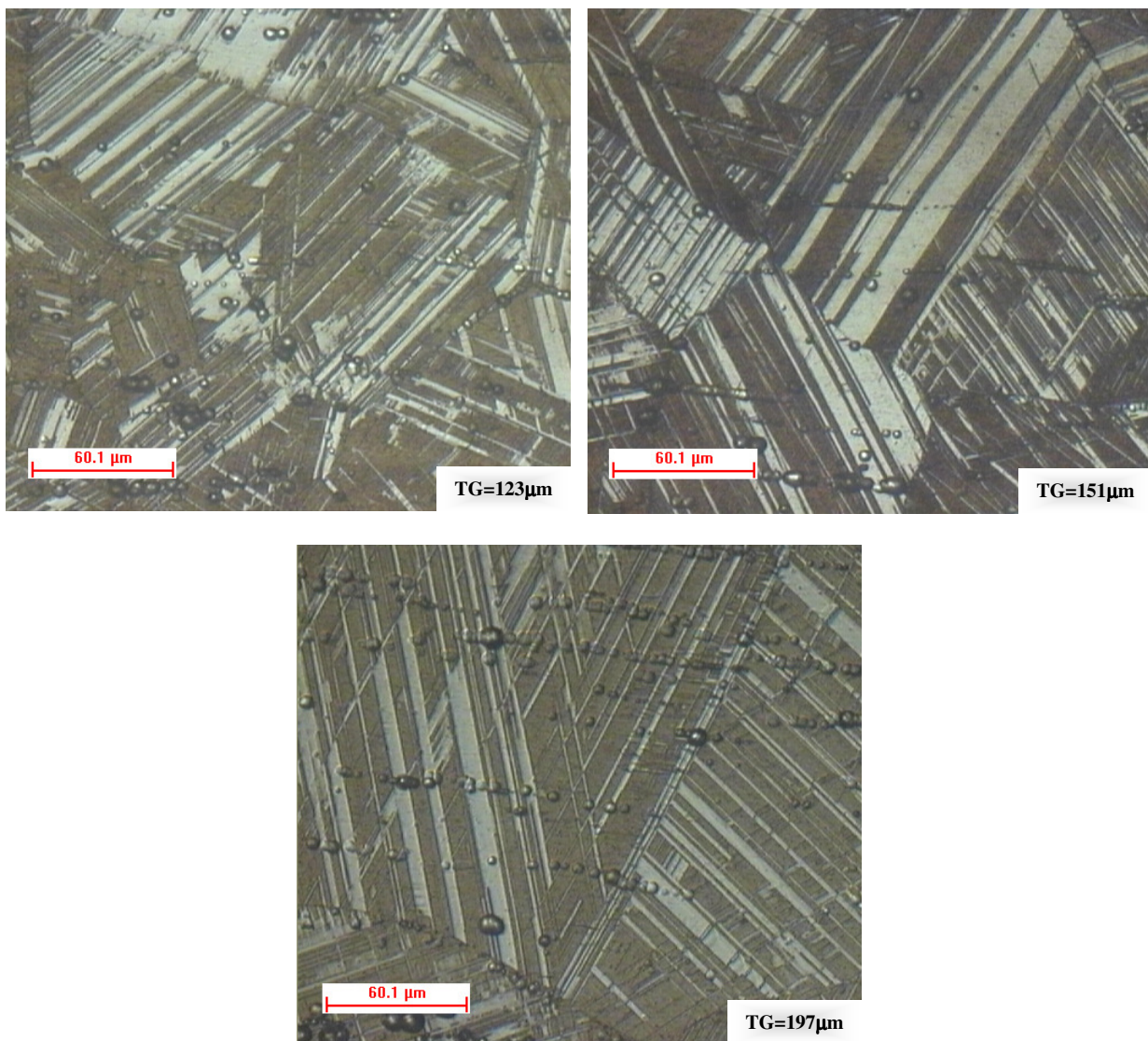


Figura 4.2 – Microscopia óptica mostrando a morfologia da martensita- ϵ dentro do grão austenítico. Amostras: 1º ciclo – estado deformado. Reagente: 1,2g $K_2S_2O_5$ + 0,8g NH_4HF_2 + 100ml de água

Outra característica da microestrutura das amostras analisadas é a grande quantidade de maclas, característica de materiais com baixa energia de defeito de empilhamento (Figura 4.3). Em ligas com EMF a baixa energia de defeito de empilhamento é essencial para o bom desempenho na recuperação de forma [Kajiwara, 1999].

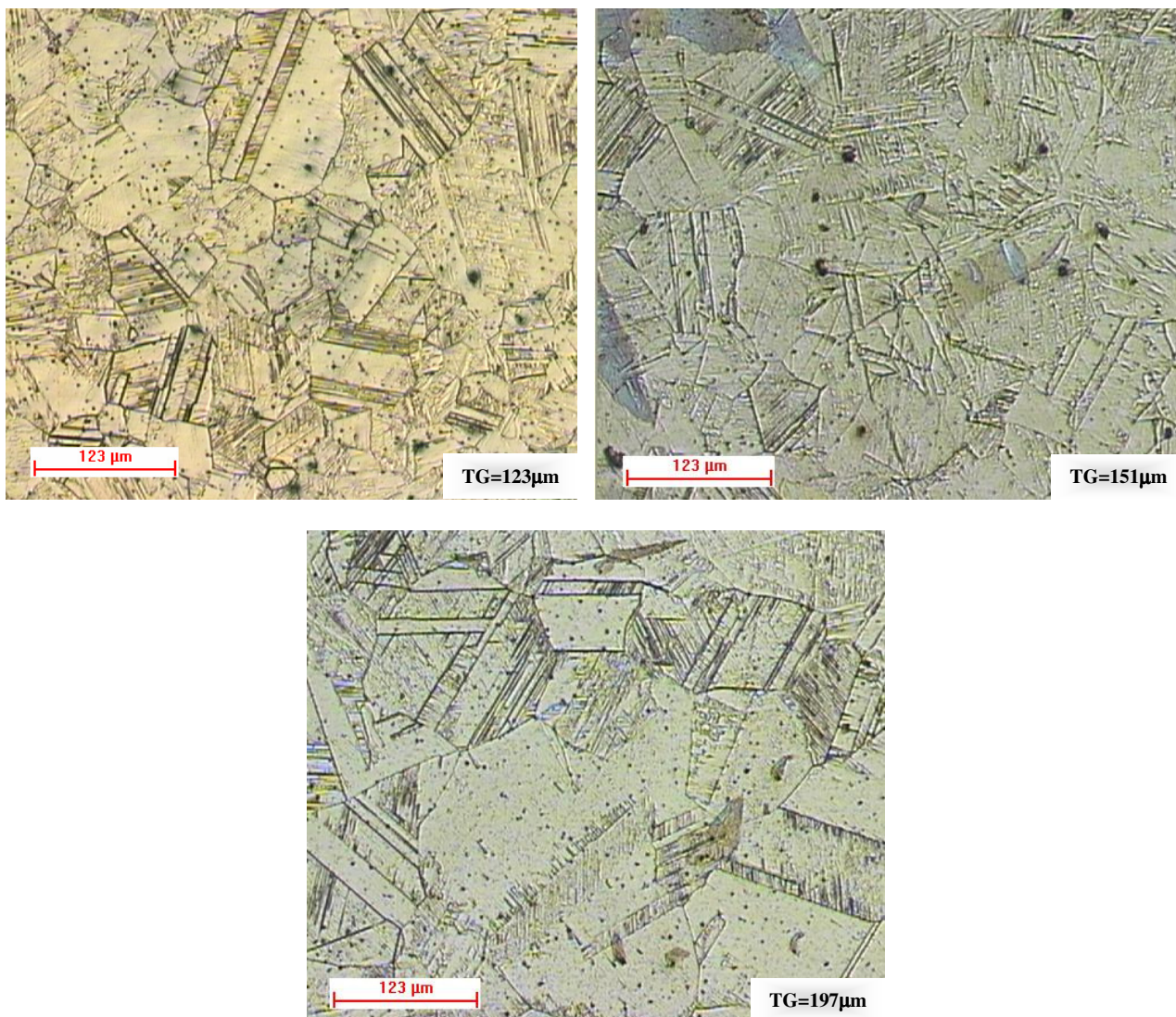
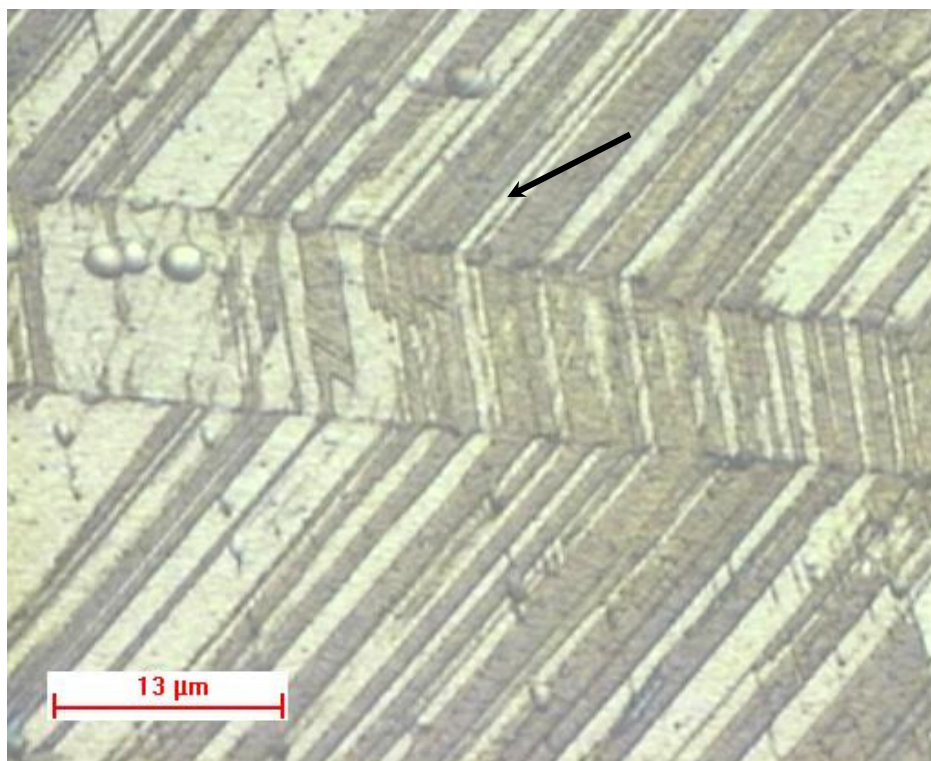


Figura 4.3 – Microscopia óptica mostrando a presença de maclas. Amostras antes do treinamento. Reagente: 2ml HCl + 2ml HNO₃ + 1ml glicerina.

Além das características gerais citadas anteriormente, observou-se também a acomodação das variantes da martensita- ϵ ao cruzar com uma macla (Figura 4.4). Isto ocorreu com maior frequência em amostras com maior TG.



TG=197μm – 6 ciclos – estado deformado

Figura 4.4 – Microscopia óptica mostrando a mudança de orientação da martensita-ε ao ‘atravessar’ uma macla. Reagente: 1,2g $K_2S_2O_5$ + 0,8g NH_4HF_2 + 100ml de água

4.2 Limite de escoamento a 0,2% de deformação ($\sigma_{0,2\%}$)

Os valores do limite de escoamento a 0,2% de deformação em função do tamanho de grão (TG) e dos ciclos de treinamento estão apresentados na tabela 4.2a. Os resultados foram obtidos a partir da curva carga-deformação.

Tabela 4.2a – Limite de escoamento a 0,2% de deformação ($\sigma_{0,2\%}$)

Tamanho de Grão (μm)	1 ciclo	3 ciclos	6 ciclos
123	282	268	286
151	281	250	287
197	265	284	261

4.3 Tensão a 4% de deformação por compressão ($\sigma_{4\%}$)

A tensão para 4% de compressão ($\sigma_{4\%}$) também foi analisada a partir dos dados de força-deformação para todos os tamanhos de grão e os resultados estão relacionados na tabela 4.2b.

Tabela 4.2b – Tensão a 4% de deformação por compressão ($\sigma_{4\%}$)

Tamanho de Grão (μm)	1 ciclo	3 ciclos	6 ciclos
123	521	471	482
151	478	474	471
197	464	469	459

4.4 Recuperação de forma

Os resultados de recuperação de forma apresentados na figura 4.5 foram obtidos através de ciclos completos de treinamento.

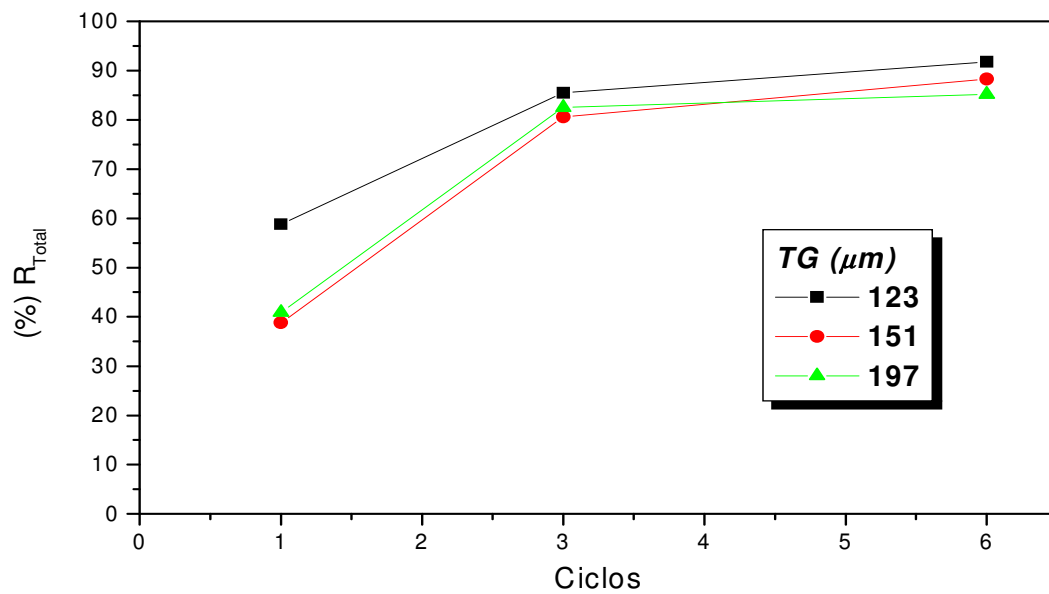


Figura 4.5.a – Recuperação total em função do tamanho de grão e ciclos de treinamento.

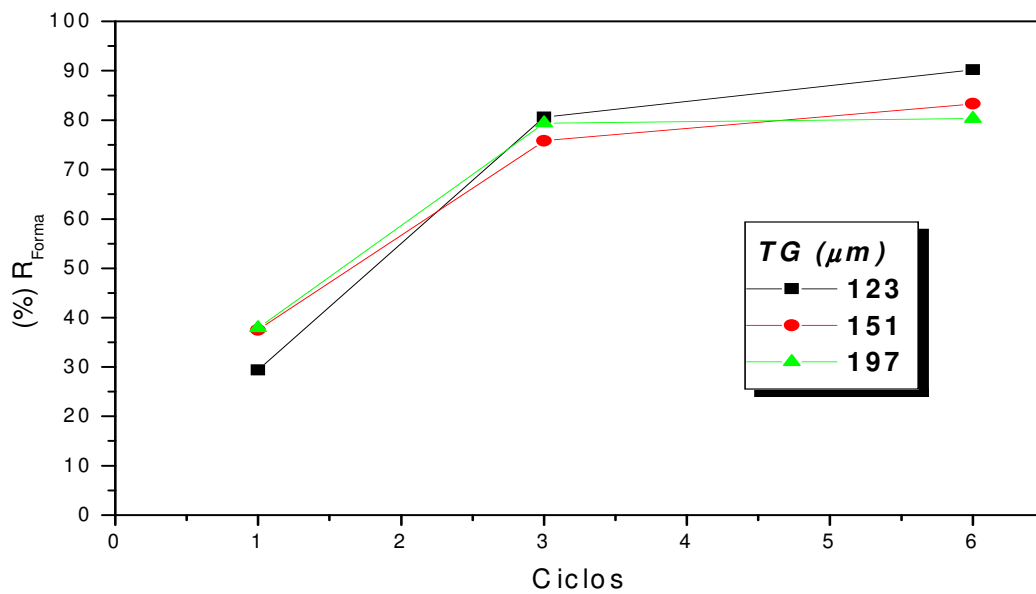


Figura 4.5.b – Recuperação de forma em função do tamanho de grão e ciclos de treinamento.

Confirmando resultados de estudos anteriores do grupo [Otubo, 1996], [Nascimento, 2002], a recuperação total e a recuperação de forma melhoram muito com o aumento da ciclagem termomecânica de 1 para 3 ciclos e depois mais lentamente com a elevação da ciclagem de 3 para 6 ciclos. A redução do tamanho médio de grão de 197 para 123 μm provocou uma discreta melhora na recuperação de forma e na recuperação total. O gráfico da figura 4.6 mostra a conformidade dos resultados anteriores com os resultados deste trabalho.

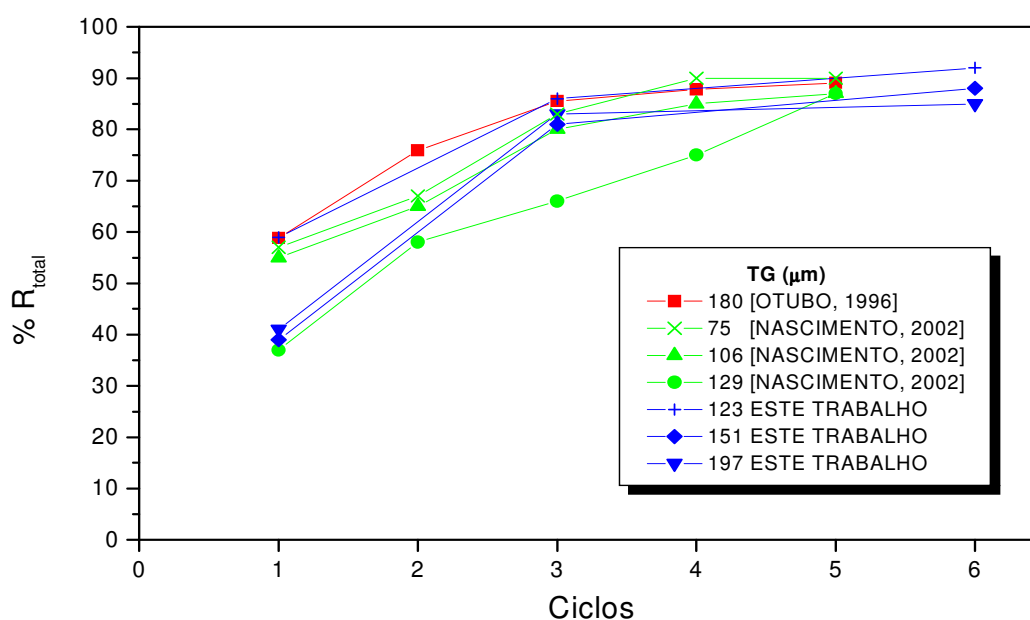
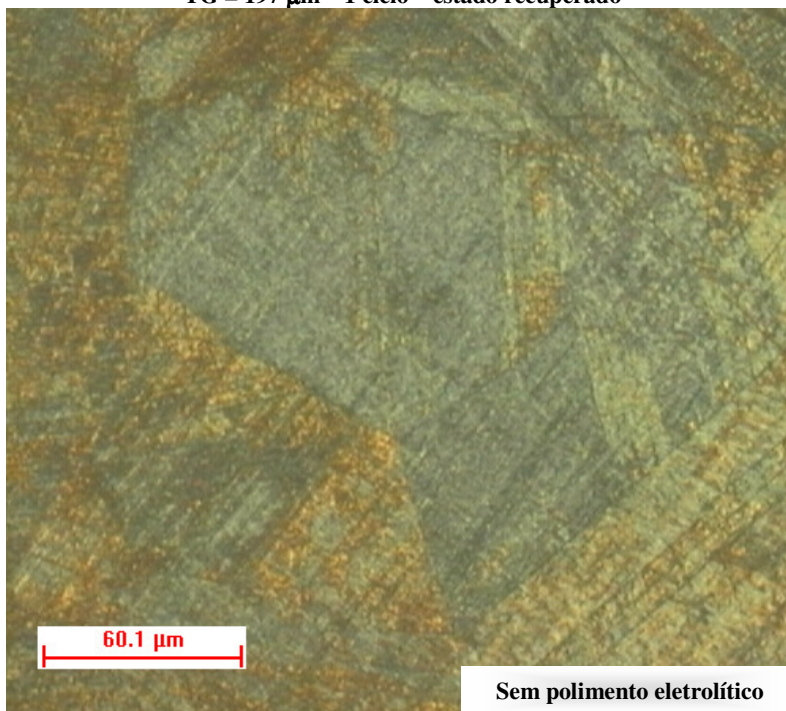


Figura 4.6 – Comparação de resultados de recuperação total para diferentes TG e ciclos de treinamento [Otubo, 1996], [Nascimento, 2002]

4.5 Otimização do processo de ataque químico para coloração (color etching)

Como o polimento mecânico induz martensita na amostra foi necessário utilizar o polimento eletrolítico após o polimento mecânico para retirar a martensita induzida (Figura 4.7).

TG = 197 μm – 1 ciclo – estado recuperado



TG = 197 μm – 1 ciclo – estado deformado

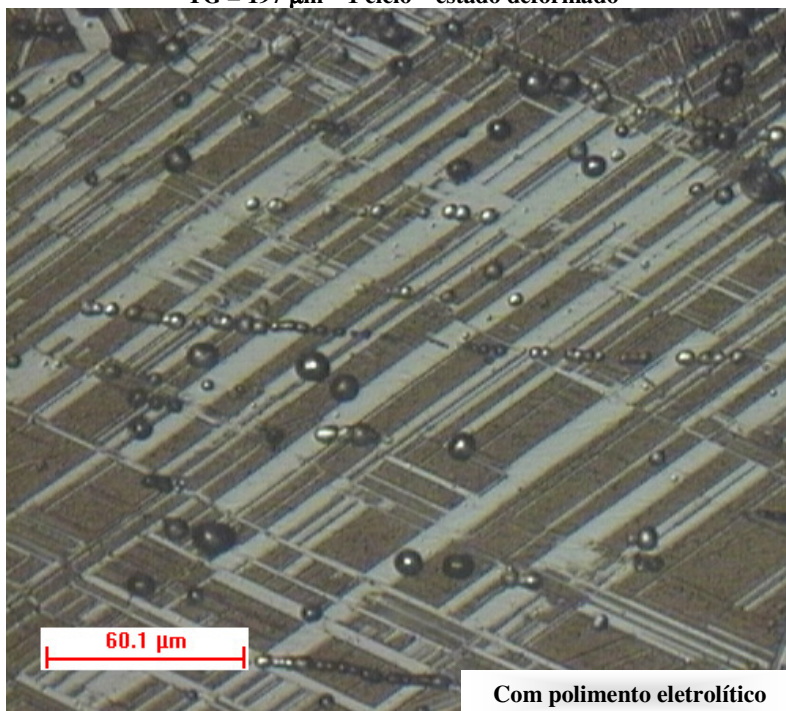


Figura 4.7- Amostras com polimento mecânico, sem posterior polimento eletrolítico e com posterior polimento eletrolítico. As bolhas que aparecem na foto inferior são devido a secagem incompleta da amostra. Reagente: 1,2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 0,8 g NH_4HF_2 + 100 ml de água

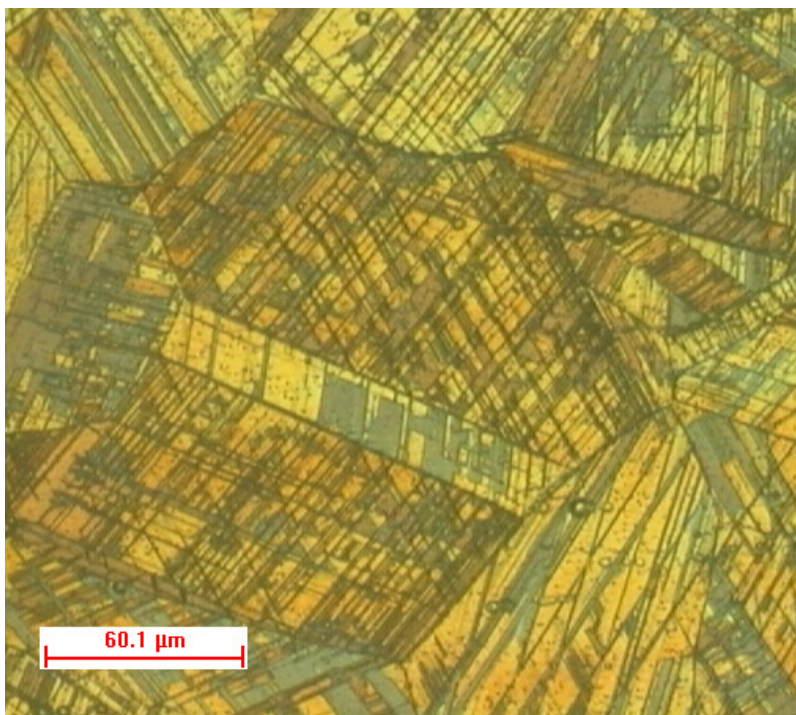
Os parâmetros otimizados para o polimento eletrolítico estão descritos na Tabela 4.3. Outro aspecto observado é que o polimento eletrolítico respondia melhor com o uso de soluções “novas” de ácido oxálico e assim toda vez que o polimento eletrolítico era aplicado preparava-se uma nova solução de ácido oxálico.

Tabela 4.3 – Parâmetros otimizados para o polimento eletrolítico

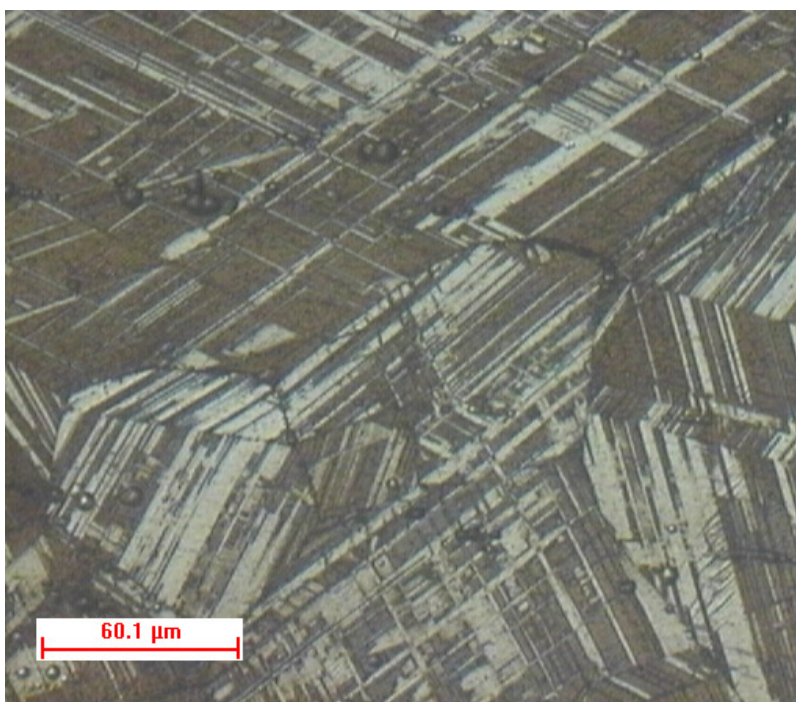
Reagente	Tensão (volts)	Tempo (minutos)
ácido oxálico 10 %	15	2

O trabalho de otimização do *color etching* iniciou-se com testes de diferentes concentrações do reagente $K_2S_2O_5 + NH_4HF_2$ em água, com base na literatura [Jang, 1995], [Bergeon, 1997, 1998a-b], [Nascimento, 2002]. O reagente que se mostrou mais adequado foi o de composição: 1,2g de $K_2S_2O_5$ + 0,8g de NH_4HF_2 + 100ml de água. Fixando-se esta composição, o próximo parâmetro analisado foi o tempo de ataque. Após repetições de bons resultados notou-se que, ao atingir o tempo ótimo de ataque, a superfície da amostra tornava-se amarelada. Neste ponto o ataque era interrompido. Em seguida a amostra era submetida a um enxágüe em água e seca por fluxo de ar, de maneira cuidadosa, para que não ocorresse acúmulo do reagente em algumas partes da superfície, causando manchas. Tais manchas comprometem a análise quantitativa da fração volumétrica as fases. A figura 4.8 mostra a diferença na qualidade final da imagem obtida por microscopia óptica para diferentes tempos de ataque. Nota-se que na figura 4.8a ocorreu super-ataque devido ao longo tempo de imersão no reagente. A perfeita identificação das fases na figura 4.8b ocorreu para um tempo de 20 segundos. A partir daí todos os ataques das amostras utilizadas nos ensaios de nanoindentação foram com solução de composição otimizada (1,2g de $K_2S_2O_5$ + 0,8g de NH_4HF_2 + 100ml de água) por um tempo otimizado (20 segundos), que serão referidos como *condição otimizada de ataque*.

TG=151 μ m – 1 ciclo – estado deformado



(a) t=60s



(b) t=20s

Figura 4.8 – Aparência da superfície após *color etching* para diferentes tempos de ataque. Reagente: 1,2g de $K_2S_2O_5$ + 0,8g de NH_4HF_2 + 100ml de água

A aplicação da *condição otimizada de ataque* também foi adequada para a observação das amostras utilizadas em todos os ciclos de treinamento. Conclui-se, então, que uma vez otimizados, tanto a concentração do reagente quanto o tempo de ataque são parâmetros que podem ser aplicados para amostras submetidas às diferentes condições de treinamento.

Por fim, foram realizados testes de durabilidade da qualidade da superfície submetida ao *color etching*. Em trabalhos anteriores do grupo e durante os primeiros testes com o reagente, notou-se que a superfície atacada ia se deteriorando com o passar do tempo, dificultando ou mesmo impossibilitando a observação das fases. Era necessário determinar a durabilidade do ataque químico, pois o mesmo era realizado na UNICAMP e a etapa posterior, o ensaio de nanoindentação, cuja confiabilidade depende totalmente da qualidade da superfície após o *color etching*, era realizada na Universidade Federal do Paraná. Chegou-se a conclusão de que a qualidade da superfície permanecia adequada até três dias após o ataque químico. Passado este tempo notava-se uma deterioração da superfície atacada comprometendo a análise por microscopia óptica.

4.6 Nanoindentação

Esta etapa iniciou-se com a calibração do nanoindentador (Figura 4.9) e posterior escolha das regiões para realização das medidas. Na figura 4.9 observa-se a geometria da indentação com a ponta Berkovich, conforme exposto em capítulo anterior.

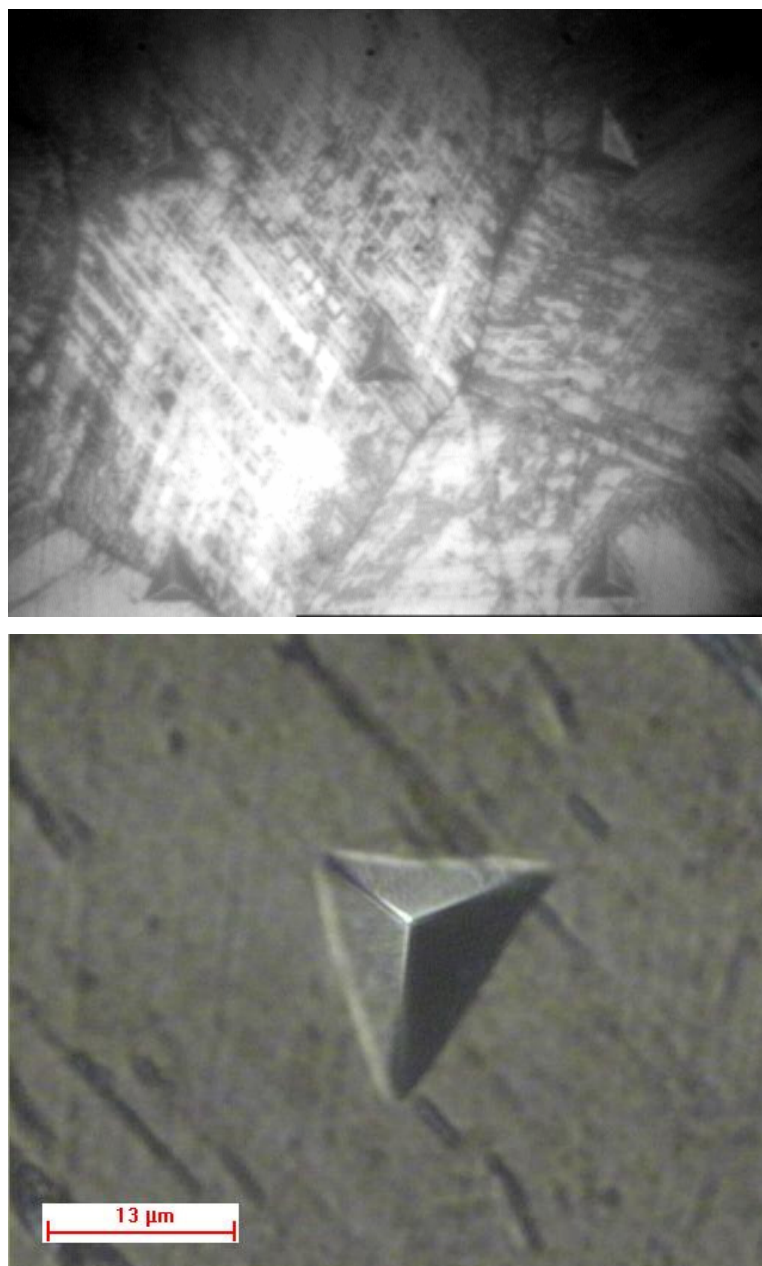


Figura 4.9 – Indentação realizada para a calibração do indentador. Reagente: 1,2g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 0,8g de NH_4HF_2 + 100ml de água

As indentações foram realizadas em diversas regiões escolhidas e programadas individualmente ou dispostas em matrizes regularmente, seguindo um padrão de linhas e colunas. Ao final do ensaio foi necessário um mapeamento com legenda de cada indentação pois, apesar da calibração, após alguns ensaios ocorre um desvio das posições pré-selecionadas dificultando a identificação a partir da posição original. A figura 4.10 mostra a disposição das indentações com a legenda de cada nanoindentação, o que permitiu a seleção precisa dos pontos e regiões cujas medidas apresentam total confiabilidade. A grande dificuldade encontrada neste procedimento devido ao desvio é a localização por imagem dos locais de ensaio, pois o sistema de vídeo e iluminação do equipamento fornecem imagens pouco nítidas, sendo necessário ajuste de intensidade de luz e de contraste. Além disso, o sistema de vídeo do nanoindentador fornece imagens em branco e preto o que exigiu uma ótima qualidade da superfície após o *color etching*, visto que as cores das fases passaram a ser cinza escuro e cinza claro.

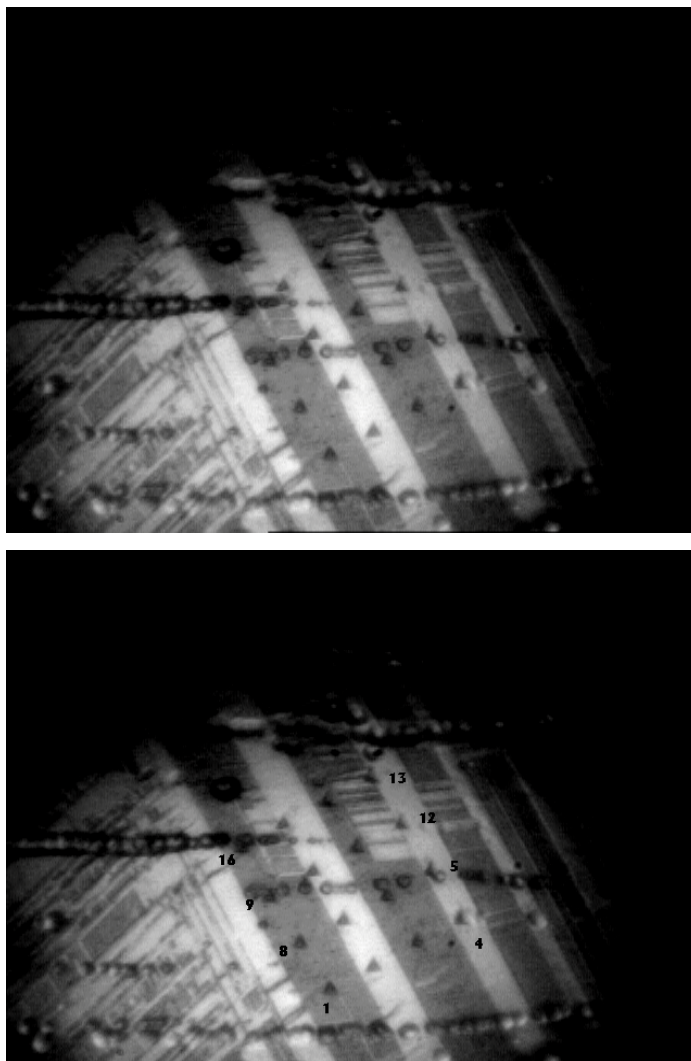
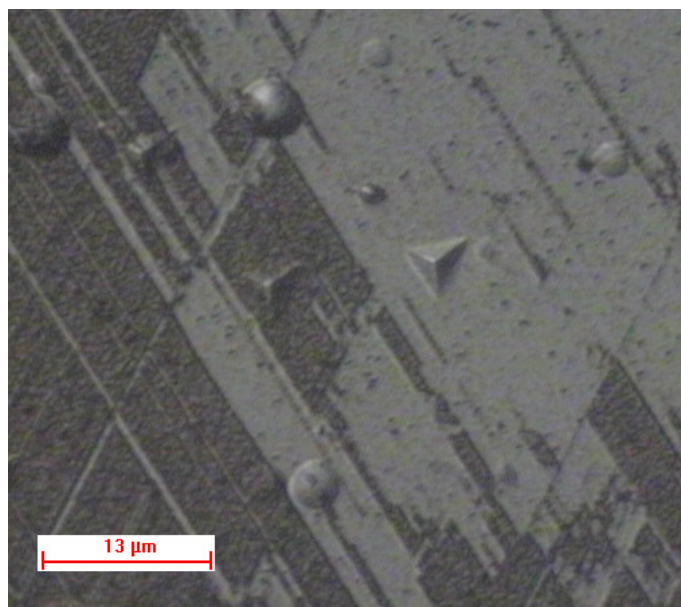
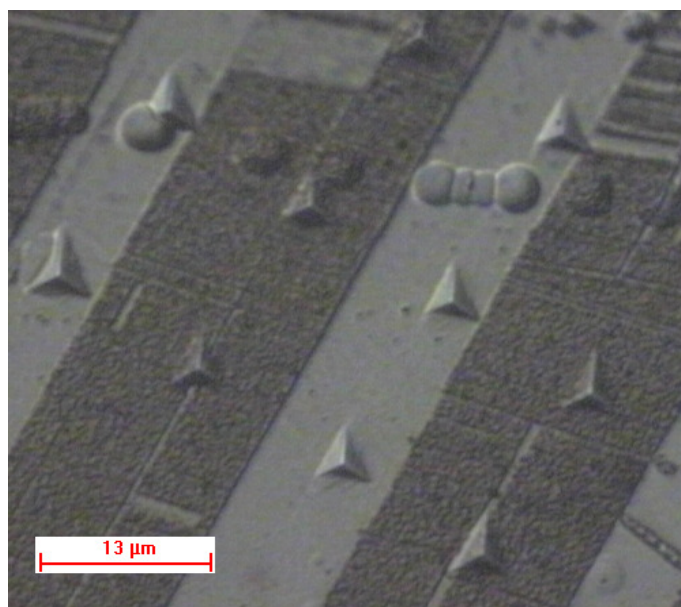


Figura 4.10 – Imagens fornecidas pelo sistema de vídeo do nanoindentador de uma região onde foi realizado um conjunto de medidas (aumento 1000x). Amostra: TG=197 μ m – 1 ciclo – estado deformado. Reagente: 1,2g de $K_2S_2O_5$ + 0,8g de NH_4HF_2 + 100ml de água

O mapeamento e legenda possibilitaram o descarte de medidas realizadas em regiões da superfície que apresentam problemas, como contornos de grão e fronteiras de fases (Figura 4.10). Outro procedimento adotado foi o descarte de algumas indentações em matrizes que abrangiam grãos diferentes.



TG=123μm



TG=197μm

Figura 4.11 – Imagem obtida por microscopia óptica: região de nanoindentação com medidas precisas em fases distintas. Condição: 1 ciclo – estado deformado. Reagente: 1,2g de $K_2S_2O_5$ + 0,8g de NH_4HF_2 + 100ml de água

Na figura 4.11 observou-se a presença de ‘bolhas’ possivelmente formadas durante o ataque químico para coloração. Como tais bolhas podem prejudicar a análise de dureza, as indentações realizadas sobre elas foram rejeitadas.

Como era esperado para esta liga inoxidável a base de ferro, a fase martensítica-ε apresenta uma dureza maior que a fase austenítica γ. Assim o indentador nas regiões de martensita alcança uma profundidade (deslocamento) menor para uma mesma carga (Figura 4.12).

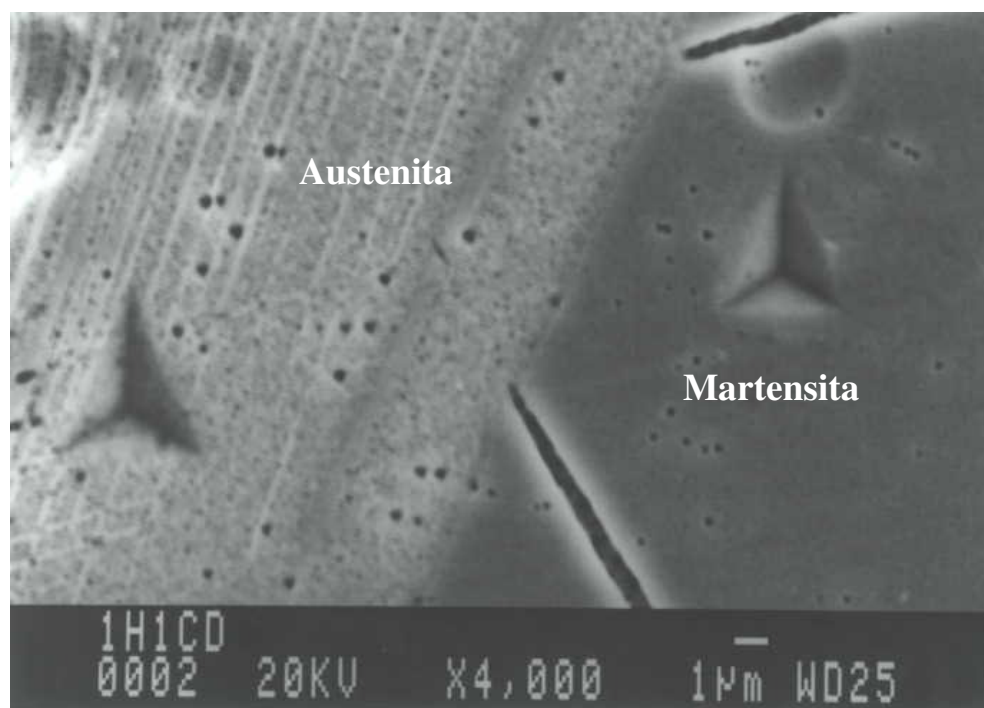


Figura 4.12 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV): impressão das indentações na austenita (região clara) e na martensita (região escura). Amostra: TG=151µm – 1 ciclo – estado deformado. Reagente: 1,2g de $K_2S_2O_5$ + 0,8g de NH_4HF_2 + 100ml de água

Com o método utilizado para as medidas de nanoindentação por carregamento e descarregamento, notou-se na figura 4.13 uma diferença nas curvas carga versus deslocamento

para a martensita e para a austenita. Para um mesmo valor de carga, as indentações realizadas nas regiões de martensita apresentaram menor deslocamento do indentador do que as indentações realizadas nas regiões de austenita, indicando a diferença de dureza entre as fases.

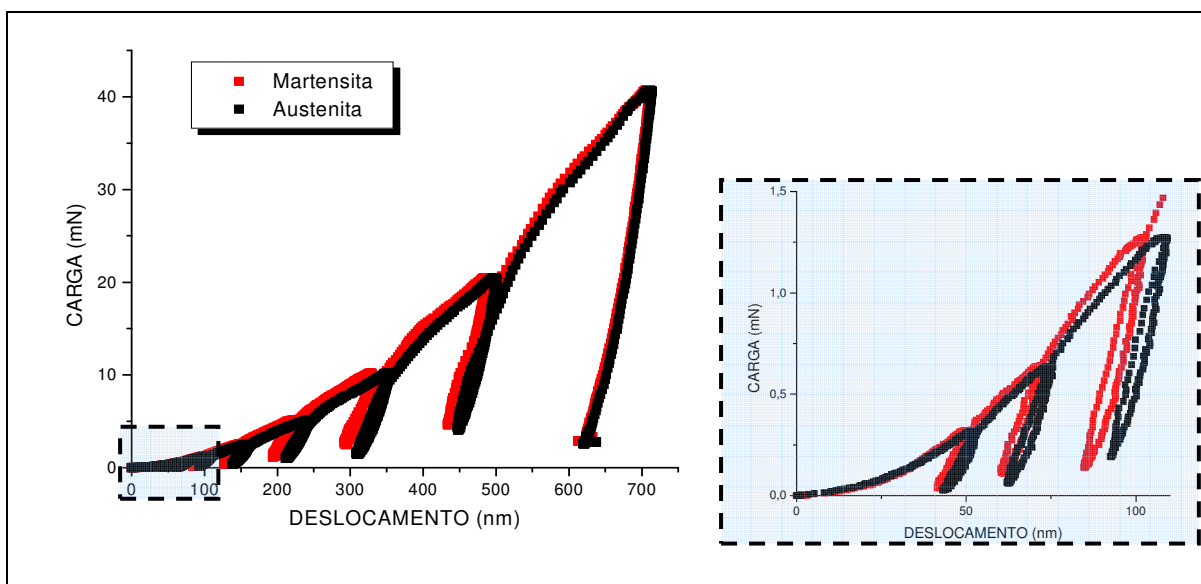


Figura 4.13 – Gráfico carga versus deslocamento para martensita e austenita. Configuração do procedimento de nanoindentação com sucessivos carregamentos e descarregamentos e detalhe das diferentes curvas devido a diferença de dureza das fases. Amostra: 197 μ m – 6 ciclos – estado deformado

Conforme descrito no capítulo 3, em cada local da amostra foram realizadas oito indentações com cargas crescentes (Figura 4.13). Porém, na análise dos dados, notou-se que a dureza da austenita- γ aumentava a cada indentação devido à transformação em martensita- ϵ que ocorre com a compressão para ligas com efeito de memória de forma. Portanto, para a determinação dos valores de dureza e módulo de elasticidade foram considerados apenas os dados obtidos com os três primeiros valores de carga: 0,3; 0,6 e 1,3mN.

Os valores médios de dureza encontrados para cada tamanho de grão e ciclos de treinamento são apresentados na Tabela 4.4. Os valores equivalentes em dureza Vickers (HV) foram calculados pela equação [fonte: <http://www.micromaterials.co.uk>]:

$$HV = 94,5 \times H(GPa)$$

Tabela 4.4 – Dureza média das fases para cada tamanho de grão e ciclo de treinamento (estado deformado)

TG (μm)	MARTENSITA (GPa)		AUSTENITA (GPa)	
	1 ciclo	3 ciclos	1 ciclo	3 ciclos
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
Média	7,1 $\pm$ 1,1	6,8 $\pm$ 1,1	3,0 $\pm$ 1,0	3,0 $\pm$ 1,1
Total	7,0 $\pm$ 1,1		3,0 $\pm$ 1,1	

Observa-se na tabela 4.4 que os valores de dureza da martensita e da austenita praticamente não foram influenciados pelos diferentes tamanhos de grão austenítico, o que era de se esperar visto que as medidas foram realizadas com indentações que não atravessavam o contorno de grão. Também não foi observada influência significativa da ciclagem nas durezas da austenita e da martensita. Os valores de dureza medidos para amostras submetidas a 6 ciclos não foram utilizados, pois apresentaram problemas de medição.

A dureza do aço AISI 420 (inoxidável martensítico) temperado a 20°C é de 52 HRC ou 545 Vickers [ASM, 1995], valor inferior ao encontrado para martensita da liga estudada neste trabalho, que foi de 6,8 a 7,1 GPa ou 643 a 671 Vickers (composição do aço 420: 0,15% C, 1% Mn, 1% Si, 12% Cr).

No caso da austenita a dureza dos aços inoxidáveis recozidos é da ordem de 58 HRA ou 200 a 220 Vickers [ASM, 1995]. Para a liga deste trabalho a dureza da austenita encontrada foi de 3,0 GPa ou 284 Vickers.

A relação entre as durezas da martensita e da austenita obtida em aços inoxidáveis é de $550/210 = 2,6$; próxima à encontrada neste trabalho que foi de $7,0/3,0 = 2,3$.

4.6.1 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade, ou módulo de Young, também foi medido para cada tamanho de grão e os valores obtidos estão listados na tabela 4.5. Da mesma forma que a dureza medida por nanoindentação, o módulo de elasticidade não foi afetado de maneira significativa pelo tamanho de grão austenítico ou pela ciclagem.

Tabela 4.5 – Módulo de elasticidade para cada tamanho de grão (estado recuperado)

TG (μm)	MARTENSITA (GPa)		AUSTENITA (GPa)	
	1 ciclo	3 ciclos	1 ciclo	3 ciclos
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
Média	197 $\pm$ 32	206 $\pm$ 37	141 $\pm$ 43	133 $\pm$ 45
Total	202 $\pm$ 35		137 $\pm$ 44	

Os resultados obtidos indicam uma relação entre os módulos de elasticidade da martensita e da austenita de $202/137=1,47$.

O módulo de elasticidade mede o esforço realizado para deslocar os átomos de suas posições primitivas dentro de uma estrutura. Ao se retirar a carga aplicada os átomos voltam às

suas posições originais, sem deixar qualquer deformação permanente, ou seja, o material encontra-se dentro de sua região elástica.

Para os aços inoxidáveis recozidos (séries 200, 300 e 400) o módulo de elasticidade varia entre 193 e 200 GPa [ASM, 1995]. Não foram encontrados na literatura dados do módulo de elasticidade para aços inoxidáveis temperados. Com o ensaio de nanoindentação foi possível medir o módulo de elasticidade das fases martensítica e austenítica isoladamente. Esta informação não estava disponível na literatura e também é uma contribuição original levantada por este trabalho.

4.7 Dureza Vickers

As medidas de dureza Vickers foram realizadas com amostras antes do treinamento, ou seja, com estrutura totalmente austenítica. Os resultados obtidos indicaram uma redução da dureza com o aumento do tamanho de grão (Figura 4.14), pois o contorno de grão funciona como uma barreira aumentando a resistência ao escoamento e consequentemente elevando a dureza do material.

As medidas de dureza Vickers com carga de 49N deixaram uma impressão da ordem de $140 \times 140 \mu\text{m}$. Como o tamanho de grão era da ordem de 120 a $200 \mu\text{m}$ a impressão era realizada em mais de um grão. Também neste caso não houve uma identificação visual da área selecionada para se evitar indentações em grãos distintos.

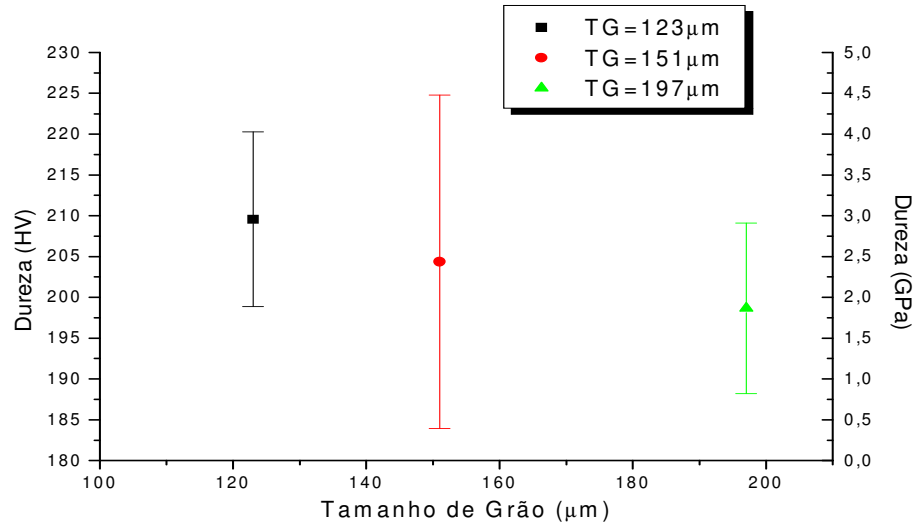


Figura 4.14 – Dureza Vickers versus dureza em GPa. Condições: amostras após tratamento térmico a 1050°C por diferentes tempos para obtenção de diferentes tamanhos de grão. Estado austenítico

Os valores da dureza Vickers encontrados (200 a 210 Vickers) ficaram próximos aos fornecidos pela literatura para aços inoxidáveis recozidos, que é de 200 a 220 Vickers [ASM, 1995].

Quando se compara a dureza da austenita medida por microindentação (carga de 49N) com a por nanoindentação (cargas de 0,3 a 1,3mN) observa-se que, em média a dureza é 203 Vickers para a microindentação (Tabela 4.6) e de 284 Vickers para a nanoindentação. Como na microindentação houve contribuição do contorno de grão austenítico, o que não ocorreu na nanoindentação, observa-se que os valores de nanoindentação foram maiores em aproximadamente 100 unidades na escala Vickers.

O mesmo ocorreu com a dureza da martensita-ε da liga estudada obtida por nanoindentação em comparação com a dureza da martensita-ε medida por microindentação em aços inoxidáveis, ou seja, ela foi em 100 unidades na escala Vickers maior na nanoindentação do que na medida de microindentação (dados da tabela 4.4).

Tabela 4.6 – Dureza Vickers (estado solubilizado)

Tamanho de grão (μm)	Dureza (Vickers)	Dureza (GPa)
123	210	2,2
151	204	2,2
197	199	2,1
MÉDIA	203	2,2

4.8 Fração volumétrica das fases

Conforme citado anteriormente, após a otimização do processo de ataque químico para coloração foi possível a quantificação das fases por microscopia óptica. As imagens obtidas foram convertidas para escala de cinza e, utilizando-se o programa QW500 do equipamento NEOPHOT, foi realizada a quantificação das fases (Figura 4.15).

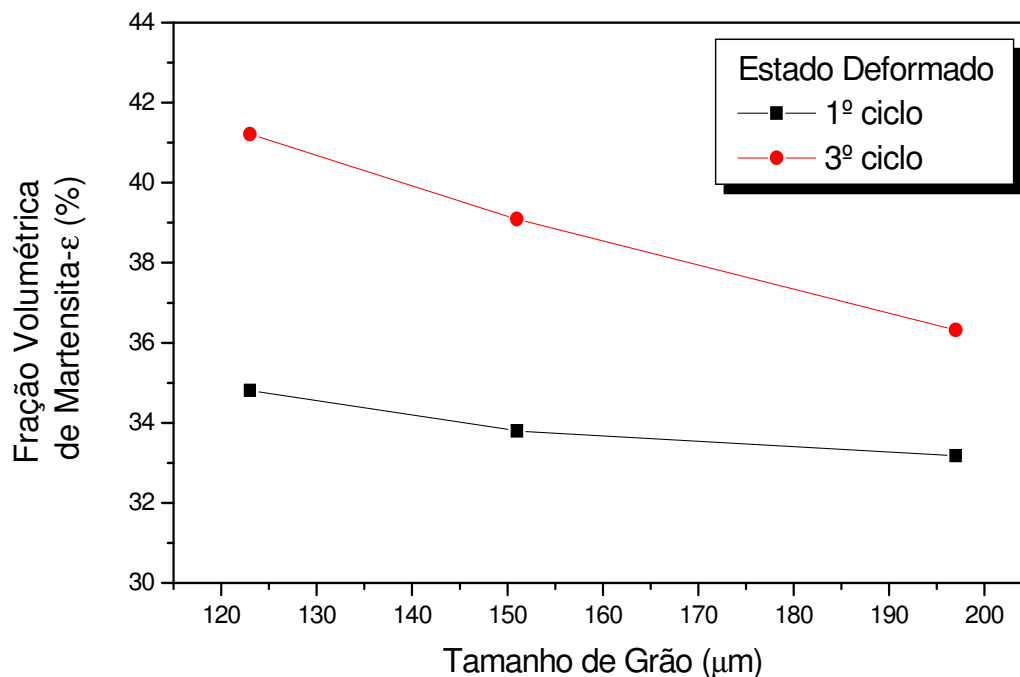


Figura 4.15 – Fração volumétrica da martensita-ε em função do tamanho de grão para o 1º e 3º ciclos no estado deformado.

Com o aumento do tamanho de grão observou-se uma redução da fração volumétrica de martensita-ε. Esta redução é maior para amostras submetidas a três ciclos de treinamento. Para explicar esses resultados podem ser consideradas duas hipóteses: que o contorno de grão atua como uma região de nucleação da martensita e de acomodação da deformação produzida pelo crescimento de placas de martensita [Nascimento, 2002]. Então, como as amostras com menor tamanho de grão apresentam mais contornos de grão resultariam em uma maior quantidade de martensita-ε.

Outra característica observada neste trabalho foi o aumento da fração volumétrica de martensita-ε com o aumento da ciclagem térmica (Tabela 4.7). O treinamento contribui para o surgimento de bandas da ordem de nanômetros com estrutura lamelar, formada por austenita e martensita-ε, que contribuem para a reversão da martensita [Bergeon, 2000]. Outro fator que

ocorre com o treinamento é a eliminação das variantes de martensita que não contribuem na direção de sollicitação, aumentando as que contribuem para a deformação [Nascimento, 2002].

Tabela 4.7 – Fração volumétrica da martensita-ε para o estado deformado (em %)

Tamanho de grão (μm)	1 ciclo	3 ciclos
123	34,8±4,6	41,2±3,0
151	33,8±2,7	39,1±5,2
197	33,2±4,7	36,3±2,5

Os resultados para fração volumétrica de martensita-ε obtidos neste trabalho, por microscopia óptica, coincidem com os resultados obtidos por Nascimento [Nascimento, 2002] para a mesma liga, utilizando o método de difração de raios X (Figura 4.16).

Para valores de tamanhos de grão próximos, 123 μm deste trabalho com 129 μm de Nascimento [Nascimento, 2002], e, especialmente para as amostras do 3º ciclo, obteve-se uma mesma fração volumétrica de martensita-ε, em torno de 40 %, tanto na caracterização por microscopia óptica como por difração de raios X. Isto mostra que o ataque químico desenvolvido permite distinguir claramente as duas fases (austenita e martensita-ε), possibilitando a quantificação das mesmas por análise de imagem.

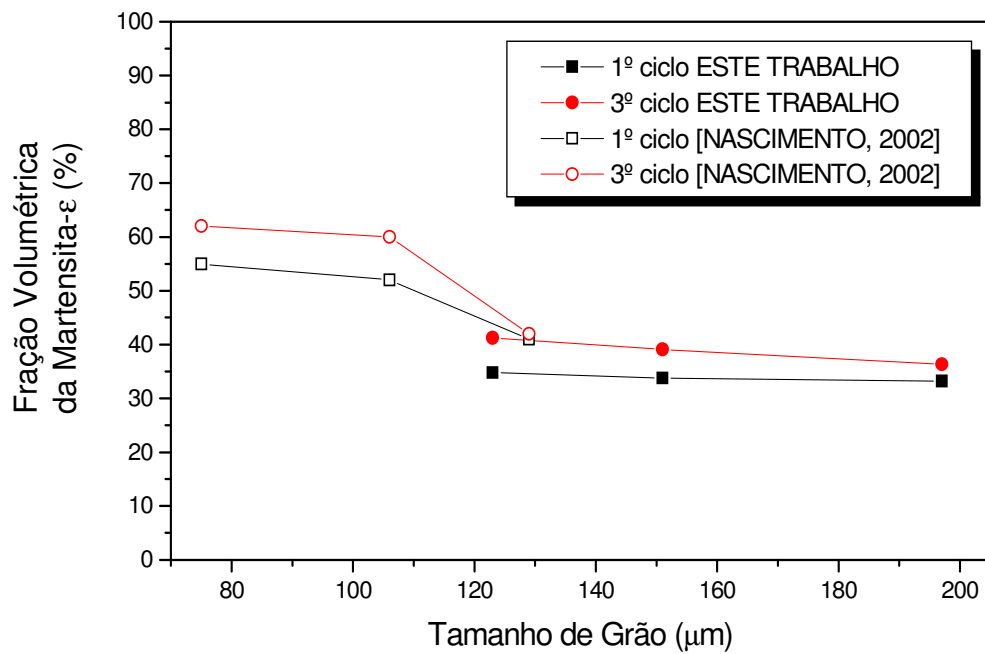


Figura 4.16 – Comparação de resultados de fração volumétrica de martensita-ε para diferentes tamanhos de grão e ciclos de treinamento [Nascimento, 2002]

CAPÍTULO 5

Conclusões

Os principais objetivos deste trabalho foram a análise da morfologia da martensita em função do tamanho de grão e dos ciclos de treinamento, a determinação da dureza da martensita-ε e da austenita através da técnica de nanoindentação e a determinação da fração volumétrica das fases utilizando-se microscopia óptica. Para a liga inoxidável com Efeito de Memória de Forma estudada cuja composição foi (0,009C-5,25Si-8,26Mn-11,84Co-12,81Cr-5,81Ni-0,16Cu - % em peso) com diâmetro médio de grão variando de 123 a 197 μm pode-se concluir que:

1) As condições otimizadas de ataque químico para coloração (*color etching*) foram 20 segundos para o tempo de ataque e uma composição do reagente de 1,2g de $K_2S_2O_5$ + 0,8g de NH_4HF_2 + 100ml de água. Comprovou-se ser necessário o polimento eletrolítico antes do ataque químico para coloração visando a remoção da martensita induzida no polimento mecânico.

2) Pela técnica de nanoindentação foi determinada a dureza da martensita-ε em 7,0 GPa ou 662 Vickers e da austenita em 3,0 GPa ou 284 Vickers. Os valores de módulo de elasticidade, também obtidos pela técnica de nanoindentação, foram de 202 GPa para a martensita-ε e de 137 GPa para a austenita. A ciclagem praticamente não alterou os valores de dureza medidos das duas fases.

3) Com o ataque químico para coloração otimizado, foi possível também a quantificação por microscopia óptica da martensita-ε presente na microestrutura. A fração volumétrica de martensita-ε variou de 33 a 40 % para amostras no estado deformado, sendo que a redução do tamanho de grão austenítico e o aumento do número de ciclos de treinamento elevaram a fração volumétrica da mesma. Tais resultados são coerentes com estudos anteriores realizados para esta mesma liga utilizando-se o método de difração por raios X para a quantificação da fração volumétrica da martensita-ε.

Sugestões para trabalhos futuros:

Realizar medidas de nanoindentação nas fases da liga, com procedimento diferente do utilizado neste trabalho, de modo que seja feito somente um carregamento e descarregamento em cada ponto, evitando-se a possível transformação de parte da austenita em martensita durante carregamentos e descarregamentos múltiplos em um mesmo ponto.

Medir a fração volumétrica por difração de raios X e comparar com os dados obtidos por análise de imagem.

Estudar o efeito de diferentes teores de cobalto (entre 0 e 15 %) nas propriedades mecânicas e de memória de forma das ligas.

Referências bibliográficas

Airapour, A.; Yakubtsov, I.; Perovic, D. D.; 1999, Effect of nitrogen on shape memory effect of a Fe-Mn-based alloy, *Materials Science and Engineering*, v. A262, pp. 39-49.

Andrade, M. S. 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, Dezembro de 1988, Campinas, SP*, pp. 256-259.

Arbuzova, I. A. e Khandros, L. G.; 1964, Abnormal elongation and reduced resistance to plastic deformation due to the martensite transformation in the alloy Cu-Al-Ni, *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 17, pp. 68-74.

Arruda, G. J.; Buono, V.T.L.; Andrade, M. S.; 1999, The influence of deformation on the microstructure and transformation temperatures of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloys, *Materials Science and Engineering*, vol. A273, pp. 528-532.

Arruda, G. J.; Buono, V. T. L.; Santos, L. C.; Silva, M. I. N.; Andrade, M. S., 2000, “Relação entre tratamento termomecânico, temperatura de transformação e microestrutura de ligas ferrosas com efeito de memória de forma”, *Anais do 55º Congresso da ABM, 24 a 28 de julho de 2000, Rio de Janeiro, RJ*, pp. 2270-2279.

ASM-Handbook; 1995, *Alloy Phase Diagrams*, v. 3

Bain, E. C, Paxton, H. M., 1966; *Alloying Elements in Steel*. 2 ed., ASM, Metals Park, pp. 88-248

Bergeon, N.; Guenin, G.; Esnouf, C.; 1997, 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. A238, pp. 309-316.

Bergeon, N.; Guenin, G.; Esnouf, C.; 1998a, 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. A242, pp. 77-86.

Bergeon, N.; Guenin, G.; Esnouf, C.; 1998b, 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. A242, pp. 87-95.

Bergeon, N.; Kajiwar, S.; Kikuchi, T.; 2000, Atomic force microscope study of stress-induced martensite formation and its reverse transformation in a thermomechanically treated Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy, Acta Metallurgica, vol. 48, pp. 4053-4064.

Brotzen, F. R., 1994, Mechanical testing of thin films, International Materials Reviews vol. 39 n° 1, pp. 24-45.

Bueno, J.C.; Nascimento, F.C.; Mei, P.R.; Otubo, J., 2002, Estudo das propriedades mecânicas em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma utilizando a técnica de nanoindentação, III Encontro dos Jovens Pesquisadores do IFGW, Campinas, SP, pp. 26.

Bueno, J. C.; Nascimento, F. C.; Otubo, J.; Mei, P.R, 2003, Stress induced epsilon martensite morphology in stainless shape memory alloys, Proc. of XIX Congress of Brazilian Society of

Microscopy and Microanalysis .Caxambu, MG, 21 a 24 de setembro de 2003, (pp. M0401- 002 publicado em CD-ROM).

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, vol. 34, pp. 1475-1477.

Burkart, M. W. e Read, T. A.; 1953, Diffusionless phase change in the indium-thallium system, Transactions AIME, vol. 197, pp. 1516-1524.

Chanda, A.; Pal, H.; De, M.; Kajiwarra, S.; Kikuchi, T.; 1999, Characterization of microstructure of isothermal martensite formed at low temperature in powder of Fe-23Ni-3,3Mn alloy by Rietveld Method, Materials Science and Engineering, vol. A265, pp.110-116.

Chang, L. C. e Read, T. A.; 1951, Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals – The gold-cadmium beta phase, Transactions AIME, vol. 191, pp. 47-52.

Doerner, M. F.; Nix, W. D.; 1986, A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, Journal of Materials Research vol. 1, nº 4, pp. 601 – 609.

Funakubo, H., 1987, Shape Memory Alloys, Ed. Hiroyasu Funakubo, University of Tokyo, Capítulo 1

Gu, Q; Van Humbeeck, J.; Delaey, L; 1994, A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys, Journal de Physique IV, Colloque C3, vol. 4, pp. 135-144

Gu, Q; Van Humbeeck, J.; Delaey, L; Federzoni, L.; Guénin, G.; Gex, D.; 1995; 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, vol. 5, pp. 311-315

Gubicza, J.; Juhász, A.; Tasnádi, P.; Arató, P.; Vörös, G.; 1996, Determination of the hardness and elastic modulus from continuous Vickers indentation testing, Journal of Materials Science, vol.31, pp. 3109 – 3114.

Hainsworth, S. V.; Chandler, H. W.; Page, T. F.; 1996, Analysis of nanoindentation load-displacement loading curves, Journal of Materials Research Vol. 11, n° 8, pp. 1987 – 1995.

Jang, W. Y.; Gu, Q.; Van Humbeeck, J.; Delaey, L; 1995, Microscopic observation of γ -phase and ϵ - and α' -martensite in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys, Mater Charact vol. 34: pp. 67-72.

Jost, N.; 1999, Thermal fatigue of Fe-Ni-Co-Ti shape memory alloys, Materials Science and Engineering A273-275, pp. 649-653

Jun, J. H.; Kong, D. K.; Choi, C. S., 1998, “The influence of Co damping capacity of Fe-Mn-Co alloys”, Materials Research Bulletin, vol. 33, pp. 1419-1425

Kajiwara, S.; 1999, Characteristic features of shape memory effect and related transformation behaviour in Fe-based alloys, *Materials Science and Engineering*, vol A273, pp.67-88.

Koshimizu, S. e Benoit, W.; 1982, Internal friction measurement and thermodynamical analysis of a martensitic transformation, *Journal de Physique, Colloque C4*, vol. 43, pp. 679-684.

Kuromoto, N. K.; Odo, G. Y.; Lepienski, C. M.; 1996, Utilização das técnicas de nanoindentação e de resistência ao risco (“nanoscratching”) no estudo de propriedades mecânicas de filmes finos e superfícies, *V SEMEL*, 1996. Anais do V seminário de materiais no setor elétrico. Curitiba. v. 1. pp. 353-362.

Li, J. C.; Zheng, W.; Jiang, Q.; 1999, Stacking fault energy of iron-based shape memory alloys, *Materials Letters*, v. 38, pp. 275-277.

Li, K.; Wu, T. W.; Li, J. C. M.; 1997, Contact area evolution during an indentation process, *Journal of Materials Research* Vol. 12, nº 8, pp. 2064 – 2071.

Liu, D. Z.; Kajiwara, S.; Kikuchi, T.; Shinya, N.; 2000, Semiquantitative analysis of surface relief due to martensite formation in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys by atomic force microscopy, *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 80, Nº 12, pp. 745-753

Maier, P.; Richter, A.; Faulkner, R. G.; Ries, R.; 2002, Application of nanoindentation technique for structural characterization of weld materials, *Materials Characterization* 48, pp. 329 – 339.

Meng, Q., Rong, Y., Chen, S., Hsu, T.Y., Zuyao, X., 2001, The relationship of the volume fraction of martensite vs. plastic strain in an Fe-Mn-Si-Cr-N shape memory alloy, *Materials Letters* 50, pp. 328-332

Michler, M., Dommann, A., 2001, Nanohardness Measurements for Industrial Applications, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 92, nº 9, pp. 1035-1039

Murakami, M.; Suzuki, H.; Nakamura, Y., 1987, Effect of Si on the shape memory effect of polycrystalline Fe-Mn-Si alloys, *Transactions ISIJ*, vol. 27, pp. 87

Nascimento, F. C.; 1998, Nanoindentação em superfícies de ferro e aço endurecidas por implantação de nitrogênio e pós bombardeadas com argônio. Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, PR.

Nascimento, F. C.; Mei, P. R.; Otubo, J.; Neto, C. M.; Lepienski, C. M.; 1999, Nanoindentação em amostras inoxidáveis com efeito de memória de forma, *Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, CONEM*, Águas de Lindóia, SP, 22 a 26 de nov. 1999.

Nascimento, F.C.; Otubo, J.; Sorrila, F. V.; Mei, P.R., 2001, Stainless shape memory alloys microstructure analysis by optical microscopy using different etchants, *Acta Microscopica*, Supplement A, pp.177-178

Nascimento, F. C., 2002, Efeito do Tamanho de Grão nas Propriedades Mecânicas e na Recuperação de Forma de Ligas Inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma, Tese de Doutorado, DEMA/FEM/UNICAMP, Campinas, SP.

Nascimento, F. C.; Cardoso, L. P.; Mei, P.R.; Otubo, J., 2003a, Estudo estrutural de aço inoxidável com Efeito de Memória de Forma (EMF) utilizando o Método Rietveld, Anais do II Workshop sobre Textura e Relações de Orientação. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP, 08 e 09 de Dezembro de 2003, (pp.01-09, publicado em CD-ROM)

Nascimento, F. C.; Mei, P.R.; Otubo, J., 2003b, “Effects of grain size on the shape recovering properties of a stainless SMA, Proc. of International Conference on Advances in Materials and Processing Technology, AMPT2003, Dublin, Ireland, July 8-11, 2003, vol.2, pp.1436-1439

Oliver, W. C.; Pharr, G. M.; 1992, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research Vol. 7, nº 6, pp. 1564–1583.

Otubo, J.; Mei, P. R.; Kohimizu, S.; 1994a, Desenvolvimento de novos aços inoxidáveis com efeito de memória de forma, Anais do IV Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, INOX'94, São Paulo-SP, Brasil, pp. 131-136.

Otubo, J.; Mei, P. R.; Kohimizu, S.; 1994b, Caracterização de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma, Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBCIMAT, Águas de São Pedro-SP, Brasil, pp. 219-222.

Otubo, J.; 1996, Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização, Tese de Doutorado, DEMA/FEM/UNICAMP, Campinas, SP.

Otubo, J.; Mei, P. R.; Kohimizu, S.; Shinohara, A. H.; Suzuki, C. K.; 1999, Relations between thermomechanical treatment, microstructure and α' martensite in Fe based stainless shape memory alloys, Materials Science and Engineering, vol. A273, pp.533-537.

Otubo, J.; Nascimento, F.C.; Mei, P.R.; Cardoso, L.P.; Kaufman, M., 2002, Influence of austenite grain size on mechanical properties of stainless shape memory alloy, Materials Transactions - JIM, vol. 43, No.5, pp.916-919.

Otubo, J.; Bueno, J. C.; Nascimento, F. C.; Mei, P.R.; Lima, N. B.; Serna, M. M.; Galego, E., 2003, Relação entre tamanho de grão e orientação das variantes de martensita em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma. Anais do II Workshop sobre Textura e Relações de Orientação. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP, 08 e 09 de Dezembro de 2003, (pp.01-06, publicado em CD-ROM)

Padilha, A. F.; Guedes, L. C.; 1994, Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades, Ed. Emus, São Paulo

Padilha, A. F., 1997, Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades, Ed. Emus, São Paulo.

Pharr, G. M.; OLIVER, W. C.; BROTZEN, F. R.; 1992a, On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, Journal of Materials Research Vol. 7, nº 3, pp. 613 – 617.

Pharr, G. M.; Oliver, W. C.; 1992b, Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation, MRS Bulletin vol. 17 n° 07, pp. 28 – 33.

Saadat, S.; Salichs, J.; Noori, M.; Hou, Z.; Davoodi, H.; Bar-on, I., Suzuki, Y.; Masuda, A.; 2002, An overview of vibration and seismic applications of NiTi shape memory alloy, Smart Mater. Struct. 11, pp. 218-229

Shiming, T.; Jinhai, L.; Shiwei, Y.; 1991, Influence of grain size on shape memory effect of polycrystalline Fe-Mn-Si alloys, Scripta Materialia, vol. 25, pp. 2613-2615.

Silva, A. L. C.; Mei, P. R.; 1981, Tecnologia dos aços, Eletrometal-Unicamp, Sumaré-SP

Tsui, T. Y.; Oliver, W. C.; Pharr, G. M.; 1995, Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: I. Experimental studies in an aluminum alloy, Journal of Materials Research, august, 1995.

Vander Voort, G. F.; 1989; The metallography of stainless steels, JOM-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, vol. 41, 3, pp. 6-11.

Vieira, R. A.; Nono, M. C. A.; Cruz, N. C.; 2002, Nanohardness of a Ti thin film and its interface deposited by an electron beam on a 304 SS substrate, Phys. Stat. Sol. (b) 232, n°1, pp. 116 – 120.

Zhao, L. C.; 2001, Research and applications of shape memory and superelastic alloys, Rare Metal Materials and Engineering, 30: Suppl. S.

APÊNDICE - Trabalhos publicados

Bueno, J.C.; Nascimento, F.C.; Mei, P.R.; Otubo, J., 2002, Estudo das propriedades mecânicas em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma utilizando a técnica de nanoindentação, III Encontro dos Jovens Pesquisadores do IFGW, Campinas, SP, pp.26.

Bueno, J. C.; Nascimento, F. C.; Otubo, J.; Mei, P.R, 2003, Stress induced epsilon martensite morphology in stainless shape memory alloys, Proc. of XIX Congress of Brazilian Society of Microscopy and Microanalysis .Caxambu, MG, 21 a 24 de setembro de 2003, (pp. M0401- 002 publicado em CD-ROM).

Otubo, J.; Bueno, J. C.; Nascimento, F. C.; Mei, P.R.; Lima, N. B.; Serna, M. M.; Galego, E., 2003, Relação entre tamanho de grão e orientação das variantes de martensita em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma. Anais do II Workshop sobre Textura e Relações de Orientação. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP, 08 e 09 de Dezembro de 2003, (pp.01-06, publicado em CD-ROM).