



NANOINDENTAÇÃO EM AMOSTRAS INOXIDÁVEIS COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

Fabiana C. Nascimento

Paulo R. Mei

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais
13083-970 - Campinas, SP, Brasil

Jorge Otubo

Carlos de Moura Neto

Instituto Tecnológico da Aeronáutica, Centro de Tecnologia Aeroespacial, 12228-900, S.J. dos Campos, SP.

Carlos Maurício Lepiensi

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Física, 81531-990, Curitiba, Pr, Brasil

RESUMO. *O desenvolvimento de ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma (EMF) é muito recente. O grupo tem trabalhado com ligas à base de Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) desde 1994 obtendo-se excelentes resultados de recuperação de forma. Neste trabalho apresenta-se resultados de medidas de dureza utilizando a técnica de nanoindentação em amostras que foram submetidas à diferentes ciclos de tratamento termomecânico. Analisa-se a dureza superficial e a relação entre as fases presentes comparando com os resultados obtidos por medidas de dureza convencional. O módulo elástico é também estimado usando esta técnica.*

Palavras chaves: *Ligas inoxidáveis, Efeito de Memória de Forma, Microestrutura, Nanoindentação, Tratamento Termomecânico*

1. INTRODUÇÃO

Uma liga com Efeito de Memória de Forma (EMF) apresenta a capacidade de recuperar o seu estado original quando aquecida acima da temperatura A_F (temperatura de fim da reversão da martensita em austenita) após ter sido deformada além de seu limite elástico. O efeito está relacionado à transformação martensítica cristalograficamente reversível, $\gamma(\text{cfc}) \rightarrow \epsilon(\text{hc})$, que é uma consequência da introdução de defeitos de empilhamento que surgem com o movimento de discordâncias parciais Shocley, Bohong, *et al* (1997) e Bergeon, *et al* (1997). O estudo de ligas inoxidáveis, Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co), com (EMF) iniciou-se a partir dos anos

90, mas no Brasil os primeiros trabalhos apresentados pelo grupo surgem a partir de 1994 onde Otubo *et al* (1994a-b) informam o processo utilizado para a elaboração e conformação das ligas. O desempenho desses materiais em termos de EMF foi discutido em trabalhos posteriores e os resultados obtidos superaram as expectativas, Otubo *et al* (1995a-b). Trabalhos mais recentes utilizando ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni e Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co relacionam o EMF com o tratamento termomecânico, teor de martensita ϵ e dureza, onde se concluiu que a liga sem adição de Co apresentou uma capacidade maior de induzir a martensita termicamente considerada uma das razões para um melhor desempenho em termos de EMF. Como o teor de martensita ϵ para cada ciclo de tratamento termomecânico é alterado, é de se esperar que algumas propriedades mecânicas como a dureza, por exemplo, também sejam alteradas Otubo, *et al* (1996,1998).

Outro fator importante que influencia a recuperação de forma de um material, diz respeito a microestrutura obtida após os tratamentos termomecânicos que tem sido motivo de resultados contraditórios. Murakami *et al* (1987) através de seu trabalho afirma que ligas de Fe-32Mn-6Si submetidas a diferentes ciclos termomecânicos não apresentam alteração na recuperação de forma quando tem-se tamanhos de grãos diferentes. Esta afirmação é contraditória quando os resultados são comparados com o trabalho de Shiming *et al* (1991) que utilizando o mesmo tipo de liga, afirma encontrar diferenças significativas quando compara-se os resultados de recuperação de forma para microestruturas com tamanhos de grãos diferentes. Esta última hipótese é reforçada por Jang *et al* (1994) que apesar de não ser o objetivo de seu trabalho, supõe que em ligas desse tipo a recuperação de forma do material pode ser alterada a medida em que o tamanho do grão é modificado, uma vez que observou-se em seu trabalho que a temperatura de início da transformação martensítica é alterada. Em trabalhos mais recentes Otubo *et al* (1998) discutem que o fato de se obter uma microestrutura com tamanho de grão maior, implica em uma região com maiores tensões, o que levaria a uma maior precipitação de martensita α' dificultando o EMF.

Como a recuperação de forma está relacionada com a transformação martensítica decorrente dos diversos tratamentos termomecânicos, o que se obtém é uma microestrutura composta por lamelas de austenita e martensita- ϵ distribuídas por todo o material. Estão também presentes nesse tipo de microestrutura maclas de recozimento e a martensita- ϵ obtidas durante a deformação e durante o tratamento térmico, Jang, *et al* (1995). Segundo estudos de Bergeon, *et al* (1997), a largura da martensita- ϵ e da austenita- γ presentes na estrutura lamelar, são da ordem de nm. Como no final do último ciclo de tratamento termomecânico a estrutura possivelmente terá a presença de todas essas fases, então é possível que a dureza superficial seja diferente em diferentes regiões da mesma amostra.

Dando continuidade a este estudo, neste trabalho são apresentados alguns resultados de medida de dureza e módulo de elasticidade utilizando se a técnica de nanoindentação procurando relacionar a dureza superficial com as fases presentes decorrentes dos diversos tratamentos termomecânicos a que as amostras foram submetidas.

Os ensaios de nanoindentação são semelhantes aos ensaios de compressão, onde a dureza é uma função da carga aplicada e da profundidade de contato do penetrador na amostra. Neste caso, o penetrador é uma ponta de diamante do tipo Berkovich. A diferença entre os penetradores convencionais e o penetrador utilizado no ensaio de nanoindentação, é que a ponta Berkovich apresenta uma geometria piramidal de três lados, sendo que cada lado forma um ângulo de 65.3° com o plano normal à base da pirâmide. Devido a configuração geométrica apresentada pela ponta, a projeção da impressão deixada na superfície do material após o ensaio assemelha-se a um triângulo equilátero. O tamanho dos lados da pirâmide de uma indentação é aproximadamente 7.4 vezes a sua profundidade. Este tipo de ponta apresenta uma relação entre a área projetada e a profundidade, semelhante ao penetrador

Vickers que apresenta uma impressão de projeção quadrada. Esta técnica é indicada para estimar a dureza em regiões muito próximas à superfície na escala de nanômetros (nm). Medidas de módulo de elasticidade, ensaios de resistência ao risco e coeficiente de atrito também podem ser avaliados utilizando-se o mesmo equipamento. Maiores detalhes sobre a técnica de nanoindentação podem ser encontrados no trabalho de Nascimento, *et al* (1998a).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparação das amostras

A composição da liga utilizada neste trabalho é apresentada na Tabela 1. Os detalhes com relação a elaboração do lingote utilizando um forno de indução a vácuo (VIM) pode ser encontrado em trabalho anterior, Otubo, *et al* (1994a-b).

Tabela 1. Composição química (% em peso) da liga inoxidável com EMF

C	Mn	Si	Cr	Ni
0,039	13,41	5,07	8,83	4,54

O lingote foi forjado a quente em forma de barra e solubilizado a 1050°C durante uma hora com posterior resfriamento em água, servindo como material de partida para os experimentos. As barras solubilizadas foram divididas em várias partes, sendo que cada parte foi submetida a um tratamento termomecânico diferente conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Ciclos de tratamento termomecânico

Nome da amostra	Tratamento termomecânico
A	1 ciclo completo a 450°C
B	5 ciclos completos a 450°C
D	½ ciclo (somente tração)
E	6 ciclos completos a 600°C

Cada ciclo de tratamento termomecânico consistiu de uma deformação de 4% por tração, seguido de alívio de carga até zero e posterior aquecimento (especificadas para cada amostra mencionadas na Tabela 2). Em seguida foi feito resfriamento até a temperatura ambiente. A exceção foi a mostra D que foi tracionada a 4% sem posterior aquecimento. O aquecimento é feito para proporcionar à amostra recuperação da forma.

1.2. Ensaio de nanoindentação

As amostras listadas na Tabela 1 foram submetidas à ensaios de nanoindentação, no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas (UFPR), utilizando o equipamento Nano Indenter II. Antes dos ensaios de nanoindentação as amostras foram previamente lixadas, polidas e atacadas por alguns segundos com a seguinte solução: 2ml de HCl, 2ml de HNO₃ e 2ml de glicerol. Cada ensaio foi realizado com um conjunto de três cargas (mN) sendo que o ensaio total é composto por dois conjuntos especificados na Tabela 3.

Tabela 3. Conjunto de cargas utilizadas para ensaios de nanoindentação

1º Conjunto (mN)	2º Conjunto (mN)
0,40	2,00
0,80	10,00
1,60	40,00

Com o primeiro conjunto de cargas pode-se estimar o valor da dureza na superfície da amostra onde as profundidades de penetração da ponta variam de 30 a 40nm, bem menores quando comparadas ao segundo conjunto que se refere as cargas mais elevadas onde a profundidade de penetração são da ordem de 600nm. Com esta técnica pode-se obter uma idéia da variação da dureza com a profundidade de penetração.

A dureza utilizando a técnica da nanoindentação é obtida relacionando-se a carga aplicada à profundidade de penetração da ponta através da relação:

$$Dureza = \frac{P}{A} = \frac{P_{max}}{24,5h_c^2} \quad (1)$$

onde P é a carga aplicada e A se refere a área projetada. Neste caso, a área é uma função da profundidade de contato h_c . Com esta mesma técnica é possível fazer uma estimativa do módulo de elasticidade das amostras. Os resultados são analisados relacionando-se o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do penetrador e da amostra, Nascimento *et al* (1998b).

2.- RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.1- Dureza e Módulo de Elasticidade

A Figura 1 apresenta a curva típica obtida em um ensaio de nanoindentação onde relaciona-se a carga aplicada (mN) em função da profundidade máxima de penetração (nm) e em função do tempo (segundos). A partir das curvas obtidas semelhantes à Figura 1, obteve-se os valores de dureza média (GPa) em função da profundidade máxima de penetração (nm) para todas as amostras conforme apresentado na Figura 2

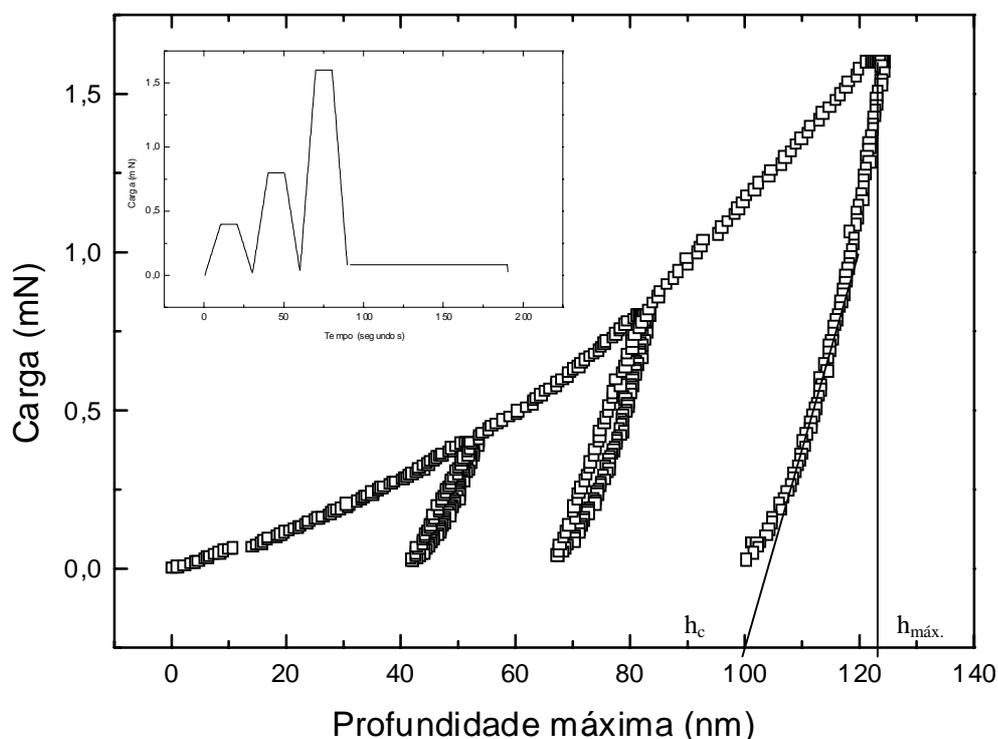


Figura 1. Curva típica da carga (mN) aplicada em função da profundidade máxima de penetração (nm)

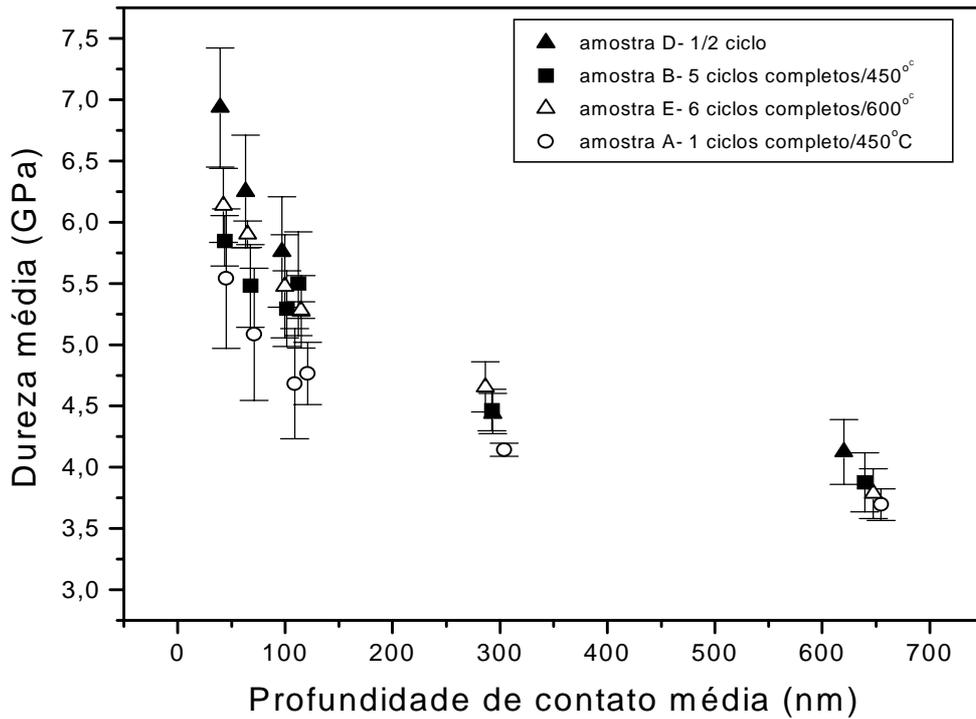


Figura 2. Dureza média (GPa) em função da profundidade média de contato (nm) para as amostras A, B, D e E apresentadas na Tabela 2.

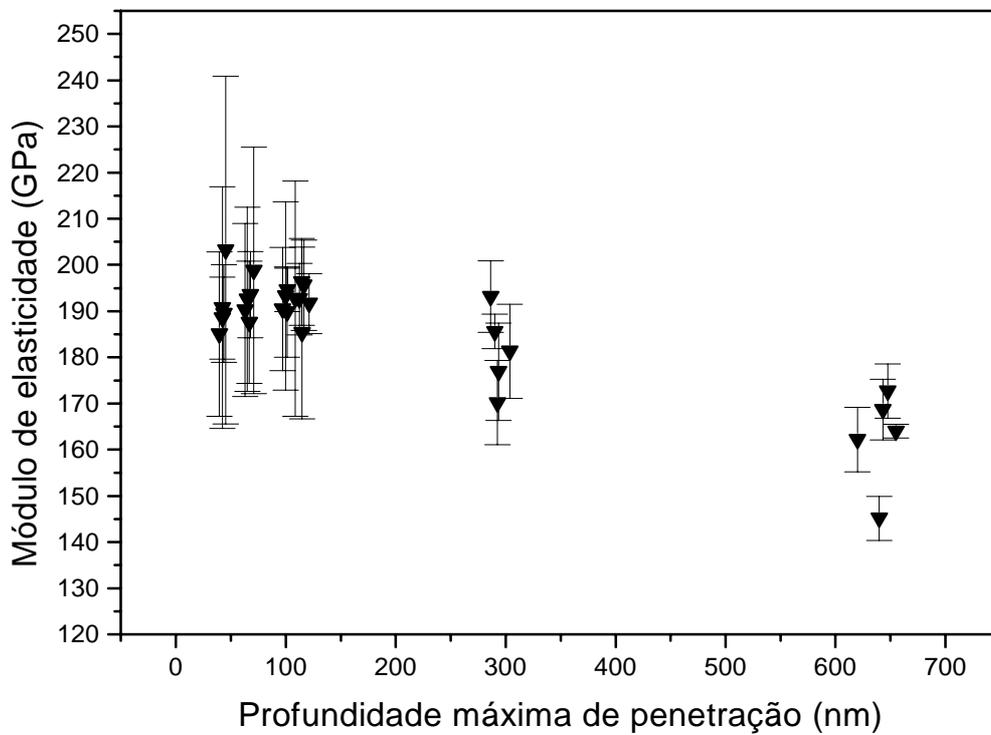


Figura 3. Ensaio de nanoindentação: Módulo de Elasticidade (GPa) em função da profundidade máxima de penetração (nm) para todas as amostras.

Com a técnica da nanoindentação foi possível estimar o módulo de elasticidade (GPa) de todas as amostras em função da profundidade máxima de penetração (nm), Figura 3.

Os resultados finais da dureza média e do módulo de elasticidade apresentados na Tabela 4, foram obtidos a partir do tratamento dos dados experimentais apresentado nas Figuras 1, 2, e 3.

Tabela 4. Resultados da dureza média (GPa) e do módulo de elasticidade (GPa) obtidos utilizando a técnica da nanoindentação com cargas da ordem de (mN) para amostras submetidas a diferentes ciclos de tratamento termomecânico.

Amostra	Tratamento Termomecânico	Dureza (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
A	1 ciclo completo 450°C	4,6 +/- 0,6	189 +/-14
B	5 ciclos completos 450°C	5,4 +/- 1,0	181 +/-19
E	6 ciclos completos 600°C	5,1 +/- 0,7	181 +/-19
D	½ ciclo (deformada)	5,2 +/- 0,8	190 +/-9

A Figura 1, é uma curva típica da carga aplicada em função da profundidade máxima de penetração. O ensaio de nanoindentação ocorre em três estágios distintos: a primeira etapa se refere ao carregamento quando a carga é aplicada segundo uma taxa de aumento até atingir o valor $P_{máx.}$ e a penetração $h_{máx.}$ Na segunda etapa a carga é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, gráfico no topo da Figura 1, durante o qual ocorre as relaxações no material. Finalmente a última etapa é a do descarregamento, quando a superfície do material se eleva até atingir um valor de profundidade final que é uma função das propriedades elásticas e plásticas da amostra.

Geralmente os resultados observados com o primeiro conjunto de cargas nos ensaios de nanoindentação, apresentam uma grande dispersão devido aos efeitos de superfície (condições de polimento, ataque químico, contaminações do ambiente, etc.) e de geometria do penetrador (calibração da ponta), Figura 2. Com o segundo conjunto de cargas obtém-se resultados de dureza com uma dispersão menor apresentando valores mais estáveis de dureza, Nascimento, *et al* (1998a).

Os resultados apresentados na Figura 2 foram analisados a partir da média estatística obtida de aproximadamente cinco nanoindentações para cada carga. Como era de se esperar, a dispersão dos resultados foi maior para as cargas menores. Com o segundo conjunto de cargas, os valores de dureza começam a ficar mais estáveis diminuindo a dispersão. Em média, a amostra apenas deformada, apresenta uma dureza maior quando comparada com as amostras A, e E. A medida em que se aumenta o número de ciclos para a temperatura de 450°C ocorre também um aumento na dureza. Isto é verificado quando se comparam as curvas para as amostras A e B na Figura 2. Como visto anteriormente, a amostra E (6 ciclos completos a 600°C) apresenta uma dureza menor quando comparada com a amostra B (5 ciclos completos a 450°C). Conforme mostrado em trabalho anterior, Otubo, *et al* (1996), o aquecimento a 450°C não é suficiente para que ocorra uma reversão completa da martensita induzida mecanicamente, havendo portanto um processo cumulativo de martensita a cada ciclo. Além disso foi verificado por Sade *et al.* (1988) que a simples ciclagem térmica poderia

induzir discordâncias perfeitas na rede produzindo-se portanto deformação permanente e um aumento de dureza por encruamento. No caso da amostra E a reversão da martensita induzida mecanicamente é total e o pequeno aumento na dureza se deve somente ao encruamento devido a ciclagem térmica.

Os resultados de nanoindentação estão de acordo com os resultados de dureza Vickers mostrados em trabalhos anteriores por Otubo, *et al* (1996), onde obteve-se um valor de $242,6 \pm 2,9HV$ para a amostra B, e $235,5 \pm 7,0HV$ para a amostra E. A justificativa para a amostra B apresentar dureza Vickers e dureza superficial (nanoindentação) maior, pode ser relacionada com o teor de martensita ϵ . Otubo, *et al* (1996) em trabalho anterior mostrou, por difração de raios X que a amostra B apresentava um teor de martensita ϵ aproximadamente cinco vezes maior do que a amostra E. A amostra D, que foi apenas deformada a 4% por tração, apresenta um estado mais encruado, e portanto com uma dureza maior quando comparada com a amostra A (1 ciclo completo a $450^\circ C$), Tabela 4.

O módulo de elasticidade do material está relacionado com o módulo reduzido E_r do penetrador através da equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2)$$

onde E e ν são o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson da amostra respectivamente, e E_i e ν_i se referem ao módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do penetrador. Maiores detalhes podem ser encontrados nos trabalhos de Oliver, *et al* (1992).

Como o módulo reduzido E_r está relacionado com a profundidade de penetração h e com a área projetada $A = F(h_c)$ que é uma função da profundidade de contato h_c , então através das curvas de carregamento X descarregamento foi possível fazer uma estimativa do módulo de elasticidade para todas as amostras citadas na Tabela 2, onde os resultados estão apresentados em forma de gráfico na Figura 3, e na Tabela 4.

Como o módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica característica do material ou da liga, sofre poucas alterações e, como era de se esperar, os valores ficaram bem próximos, independente do tratamento termomecânico a que foram submetidas e variando de 181 a $190GPa$, valores estes próximos dos inoxidáveis comuns.

4. CONCLUSÕES

- Os resultados de nanoindentação indicam que a amostra que foi apenas deformada por ensaio de tração, apresenta uma dureza maior (5,2 GPa estado mais encruado) quando comparada com as demais que foram submetidas a vários ciclos de tratamento termomecânico.
- A amostra submetida a seis ciclos de tratamento termomecânico a $600^\circ C$ (reversão completa da martensita), apresenta uma dureza aproximadamente 5% menor quando comparada com a amostra tratada a cinco ciclos completos a $450^\circ C$ (apresenta martensita retida)
- Com a técnica da nanoindentação foi possível fazer uma estimativa do módulo de elasticidade de todas as amostras apresentando um valor médio entre 181 e 190GPa.

Agradecimentos

- Ao CNPq, pelo auxílio financeiro a (F.C.N, processo n°: 14353/98-3);
- À FAPESP pelo bolsa de PD a J.Otubo (processo n° 98/10971-1);
- Ao laboratório de Propriedades Nanomecânicas da UFPR, onde foram realizados os ensaios de nanoindentação;
- À Agência Espacial Brasileira (convênio FUNCAMP/AEB n° 2053), a Villares Metals SA, ao Instituto Tecnológico da Aeronáutica e ao Instituto de Pesquisas Espaciais pelo apoio ao projeto de desenvolvimento de ligas com Efeito de Memória de Forma.

REFERÊNCIAS

- Bergeon, N.; Guenin, G.; Esnouf, C. Characterization of the stress-induced ϵ martensite in a Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy: microstructural observation at different scales, mechanism of formation and growth. *Materials Science and Engineering A238*, 309-316, 1997.
- Bergeon, N.; Guening, G.; Esnouf, C., Study of the faults stackings in the γ (f.c.c) $\leftrightarrow\epsilon$ (h.c.p) martensitic transformation. *J. Phys. IV. N. 7*, p. 125-130, 1997.
- Bohong, J.; Tsgio, T.; Hirotaro, M.; Hsu, T.Y., Transformation during tensile straining in a Fe-Mn-Si shape memory alloy, *Materials Transactions, JIM*, vol. 38, n.12, 1072-1077, 1997.
- Jang, W.Y.; GU, Q.; Humbeeck, J. V.; Delaye, L. Microscopic observation of γ -phase and ϵ - and α' -martensite in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys. *Materials Scharacterization*, v.34, 67-72, 1995.
- Murakami, M.; Otsuka, H.; Matsuda, S. Improvement in shape memory effect for Fe-Mn-Si alloys. *Materials Transactions, ISIJ*, 27-20, 1987.
- Nascimento, F. C., Nanoindentação em superfícies de ferro e aço endurecidas por implantação iônica de nitrogênio e pós-bombardeadas com argônio, *Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, Pr*, 1998a.
- Nascimento, F. C.; Lepiński, C. M.; Foerster, C. E., Utilização da Técnica da Nanoindentação para Caracterização de Propriedades Mecânicas em Regiões próximas à Superfície, *XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Hotel Glória - Caxambu- Minas Gerais*, 06-1998b.
- Oliver, W.C.; Pharr, G.M., Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation, *Mrs. Bulletin*, p. 28-32, 1992.
- Otubo, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S., Desenvolvimento de novos aços inoxidáveis com efeito de memória de forma, *Anais do IV Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, INOX'94*, 23 a 25 de nov. de 1994a, S. Paulo, SP, 131-136.
- Otubo, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S., Caracterização de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma, *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBCIMAT*, 11 a 14 de dez. de 1994b, Águas de S. Pedro, S.P, 219-222.
- Otubo, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S., Desenvolvimento de aços inoxidáveis com efeito de memória de forma, *Anais do 50º Congresso Anual da ABM, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Pedro, S.P.*, 01 a 04 Agosto de 1995a, 15-27.
- Otubo, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S., Production and characterization of stainless steel based Fe-Cr-Ni-Mn-Si-(Co) shape memory alloys, *Journal de Physique IV, Colloque C8*, 5, 427-432, 1995b.
- Otubo, J.; Mei, P. R. Ligas inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma: relação entre

- tratamento termomecânico, teor de martensita ϵ e dureza., V Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 20 a 22 de novembro, São Paulo, SP., 1996.
- Otubo, J.; Mei, P. R.; Koshimizu, S.; Shinohara, A. H.; Suzuki, C. K., Relations between thermomechanical treatment, microstructure and α' martensite in Fe based stainless shape memory alloys, International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT' 98, December 7-11, 2.10, 1998 (to be published in Materials Science Engineering).
- Sade, M., K. Halter and E. Hornbogen, The effect of thermal cycling on the transformation behavior of Fe-Mn-Si shape memory alloys, Zeitschrift für Metallkunde, 79 (1988) 487.
- Shiming, T.; Jinhai, L.; Shiwei, Y. Influence of grain size on shape memory effect of polycrystalline Fe-Mn-Si alloys. Scripta Metallurgica et Materialia, 25, 2613-2615, 1991.
- Yang, W. Y.; Gu, Q.; Humbeeck, J. V.; Delaey, L., Microscopic Observation of γ -phase and ϵ - and α' martensite in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys. Materials Characterization 34:67-72, 1995.

NANOINDENTATION IN INOXIDABLE SAMPLES WITH SHAPE MEMORY EFFECT

ABSTRACT. The development of stainless shape memory alloys is very recent. This group has been working with these kind of alloys since 1994 and the results obtained are very promising. In this work it is shown the results of hardness measurement using the nanoindentation technique in samples that were submitted to different thermomechanical treatment cycles. It is analyzed the surface hardness and its relation to the presence of different phases and comparing to hardness measured by conventional technique. The elastic modulus is also estimated using the same technique.

Key words: *Stainless Shape Memory Alloys, Nanoindentation, Microstructure, Thermomechanical Treatments.*