

Estudo da Transformação Martensítica em Ligas Inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma

Fabiana Cristina Nascimento

Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons e Tratamentos Termomecânicos, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, DEMA/FEM/UNICAMP, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil
fabcris@ifi.unicamp.br

Resumo

O artigo em questão tem a finalidade de apresentar ao leitor os mecanismos básicos de cristalografia que promovem o Efeito de Memória de Forma (EMF). O fenômeno físico que resulta na recuperação do estado inicial com o aquecimento de materiais que foram submetidos à deformação plástica é a transformação martensítica cristalograficamente reversível $\gamma(cfc) \rightarrow \epsilon(hc)$. Durante a deformação o material no estado inicial com estrutura cúbica de face centrada (cfc), é parcialmente transformado para estrutura hexagonal compacta (hc). A interface formada entre as estruturas cfc e hc é móvel durante o aquecimento e o movimento reverso das discordâncias parciais de Shockley promovem a reversão para a fase cúbica. Como resultado temos a recuperação de forma. Além disso, vários princípios termodinâmicos estão envolvidos para que se torne possível o efeito de recuperação de forma. Neste trabalho serão apresentados alguns mecanismos responsáveis pelo EMF bem como a termodinâmica básica envolvida, processos de memorização de forma e algumas aplicações práticas.

1 Introdução

Os materiais com Efeito de Memória de Forma (EMF) apresentam a característica de recuperar seu estado original após terem sido deformados além do seu limite elástico, diferindo dos materiais em geral, que apresentam deformação plástica permanente [1]. Devido à rara propriedade desse material lembrar a forma na qual foi treinado, também é conhecido popularmente como materiais inteligentes (*smart materials*). As ligas com EMF fazem parte de uma nova classe de materiais que são caracterizados por possuir uma função “inteligente”, da qual também fazem parte materiais orgânicos, biológicos, dentre outros.

Segundo consta, as propriedades relacionadas ao EMF foram observadas por Olander em 1932, porém, os artigos mais importantes desta área atribuem esta descoberta aos pesquisadores Chang e Read, que na década de 50 demonstraram na Feira Mundial de Bruxelas um sistema cíclico que levantava um peso utilizando a liga Au-Cd com EMF [2-3]. A partir da década de 60, com a descoberta das ligas Ni-Ti – conhecidas como Nitinol¹ [4], houve um maior avanço nas pesquisas envolvendo este tipo de material visando diversas aplicações práticas. Aproximadamente 10 anos mais tarde as ligas à base de Fe com EMF foram descobertas [5-7] iniciando-se o estudo com uma nova classe de materiais que apresentam recuperação de forma.

Particularmente na Unicamp, as ligas ferrosas com EMF começaram a ser estudadas nos anos 90. Desde então, vários trabalhos têm sido publicados visando um melhor entendimento dos mecanismos que promovem a recuperação de forma em função da composição química, limite de escoamento, fração volumétrica das fases, ciclos de

treinamento², tamanho de grão, dentre outras [8-12]. Além desses processos o EMF também está relacionado com princípios termodinâmicos gerais de transformações de fases.

O fenômeno físico (*transformação martensítica cristalograficamente reversível*) responsável pela recuperação de forma tem atraído a atenção de dois tipos de pesquisadores em particular: os físicos cujo interesse está voltado ao entendimento dos mecanismos básicos que promovem o EMF, e os engenheiros que objetivam explorar esta parte da física aplicada visando obter o máximo de desempenho de recuperação de forma para futuras aplicações tecnológicas. Assim, as informações a respeito dos mecanismos que resultam nessa nova classe de materiais geram uma contribuição tanto científica como tecnológica.

Este fato é refletido nos grupos de pesquisa que vem trabalhando com este tema. Atualmente no Brasil, segundo fontes do CNPq, estão cadastrados cerca de 06 grupos (além do grupo do DEMA/FEM/UNICAMP) [13].

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo apresentar o principal fenômeno físico responsável pelo EMF, bem como alguns fatores que podem atuar positiva ou negativamente neste efeito. Também estão apresentados os princípios termodinâmicos que tornam possível a transformação martensítica e algumas aplicações tecnológicas. Será dado um enfoque especial nas ligas inoxidáveis cujo material tem sido estudado desde a sua elaboração em 1994 na Unicamp, resultando na divulgação de uma série de trabalhos.

¹ O termo NITINOL se refere a liga de Ni -Ti com EMF que foi utilizada no submarino Nautilus (NOL - Naval Ordnance Laboratory) [23]

² O treinamento é um conjunto de ciclos de deformação (para induzir a fase martensítica- ϵ) seguidas de aquecimento para a reversão para fase matriz austenita (cfc).

2 Memorização

Existem diversas maneiras de se realizar a memorização em um material, vamos citar aqui um dos procedimentos: uma liga que apresente o EMF pode ser moldada em qualquer formato, desde que sejam seguidas as seguintes etapas de processamento [14], conforme apresentado na figura 1:

- primeiramente o material é obtido na forma de barra, fio, chapa, tubo ou outras formas;
- seqüencialmente escolhe-se o molde no qual se pretende memorizar a forma desejada;
- então, após a moldagem do material, faz-se à memorização da forma que consiste no tratamento térmico em uma temperatura na qual o material, em equilíbrio termodinâmico, deve estar na fase austenítica- γ^3 ;
- após o resfriamento, a forma que foi moldada é deformada plasticamente (nesta etapa, com a deformação, parte do material no estado austenítico passa a apresentar uma estrutura conhecida como martensita- ϵ^4);
- se um novo aquecimento for iniciado em uma temperatura A_s temos o início da reversão da fase hc (início de reversão da martensita para austenita, A_f)⁵.

Se após este procedimento o material retornar a forma memorizada que foi moldada então dizemos que o material apresenta o EMF e a forma desejada foi memorizada. A figura 1 ilustra as etapas descritas acima:

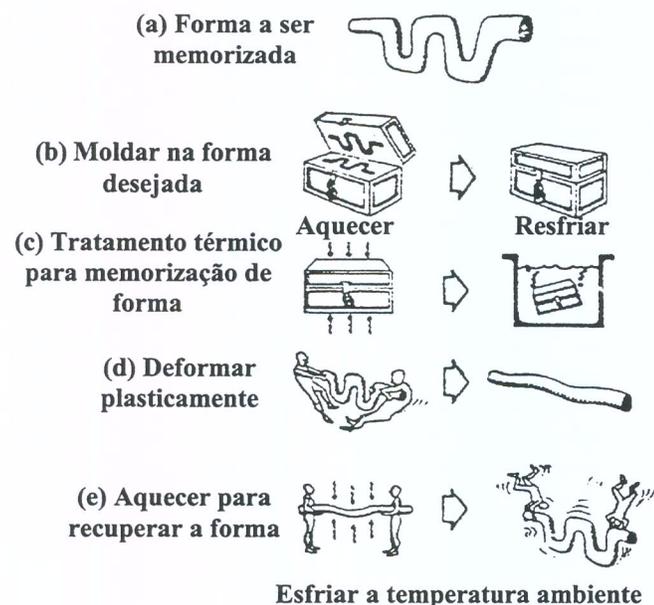


Figura 1: Representação esquemática do EMF [14].

³ Fase austenítica- γ (estrutura cúbica de face centrada - cfc)

⁴ Fase martensítica- ϵ (estrutura cristalina hexagonal compacta - hc)

⁵ A_s e A_f , temperaturas de início e fim da transformação cfc \rightarrow hc.

3 Qual o fenômeno físico que torna possível o EMF?

3.1 Transformação martensítica

Nos aços inoxidáveis com EMF, este efeito está diretamente relacionado a um tipo de *transformação martensítica não termoelástica cristalograficamente reversível*⁶, [transformação $\gamma(cfc) \rightarrow \epsilon(hc)$].

Os tipos de transformação que poderão ocorrer [$\gamma(cfc) \rightarrow \epsilon(hc)$, $\gamma(cfc) \rightarrow \epsilon(hc) \rightarrow \alpha'(tcc)$ ou $\gamma(cfc) \rightarrow \alpha'(tcc)$] são fortemente dependentes da composição química do material. A transformação $\epsilon(hc) \rightarrow \alpha'(tcc)$, conhecida como transformação martensítica sucessiva (transformação entre martensitas), geralmente ocorre com o aumento da deformação ou ciclos de treinamento. No caso das ligas inoxidáveis a base de Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co este tipo de transformação também pode ser observada.

Se considerarmos que um monocristal na fase austenítica (estrutura cfc) é resfriado, este poderá se transformar em até 24 variantes⁷ diferentes (polivariantes) de martensita (estrutura hc) auto-acomodante, sem mudança de forma macroscópica.

Quando uma tensão externa é aplicada ao polivariante de martensita, ele torna-se um cristal de martensita com orientação única (monovariante). Isto ocorre devido ao processo de reorientação das variantes numa direção preferencial.

3.2 Cristalografia da transformação martensítica

Existem algumas condições favoráveis para que se torne possível a transformação e reversão da martensita- ϵ . Uma dessas condições diz respeito a algumas semelhanças na cristalografia das estruturas cfc e hc.

Na estrutura cfc, os átomos encontram-se situados nos vértices e nos centros das faces da célula unitária apresentando portanto, 4 átomos por célula unitária. Já a estrutura hc apresenta os átomos arranjados em camadas hexagonais. Tanto na estrutura cfc quanto na hc o número de coordenação é 12. Assim, cada átomo possui 6 vizinhos equidistantes na mesma camada e mais 6 (3 na camada superior e 3 na inferior). Outra semelhança é que os planos {111} da estrutura cfc têm o mesmo empacotamento⁸ que o plano basal {0001} da estrutura hc.

⁶ A transformação martensítica não termoelástica pode ser atérmica ou isotérmica. A principal diferença é que na transformação atérmica a nucleação depende somente da temperatura, enquanto que na isotérmica a nucleação depende da temperatura e do tempo.

⁷ 24 planos de hábitos cristalograficamente equivalentes

⁸ O fator de empacotamento indica a densidade volumétrica da célula unitária, ou seja, a porcentagem do volume da célula que é efetivamente ocupada pelos átomos.

A principal diferença entre as estruturas está no empilhamento dos átomos. O material com estrutura cfc apresenta uma seqüência de empilhamento atômico ABCABC... Durante a deformação, falhas de empilhamento são criadas nesta estrutura. Tais falhas são consideradas embriões de nucleação para a martensita-ε que apresenta uma estrutura hexagonal compacta cuja seqüência de empilhamento é ABAB...

No material com estrutura hc, os átomos da terceira camada estão posicionados sobre os átomos da primeira camada, enquanto que na estrutura cfc os átomos da terceira camada estão situados sobre os vãos da segunda camada.

A figura 2 apresenta um esquema da seqüência de empilhamento atômico para ambas as estruturas cfc e hc. Supondo que uma transformação parcial $\gamma \rightarrow \epsilon$ ocorra, uma relação de orientação entre as duas fases é mantida: $\{111\}_{cfc} // \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$. Existem três direções de cisalhamento que são possíveis nesse sistema, figura 3:

$$1/6[\bar{1}\bar{1}2], 1/6[\bar{1}2\bar{1}] \text{ e } 1/6[2\bar{1}\bar{1}]$$

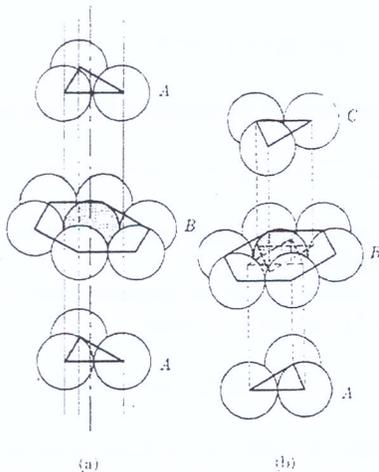


Figura 2. Seqüências de empilhamento atômico. a) estrutura hc com superposição de planos cristalinos (0001) e alternados na direção [0001], b) estrutura cfc com superposição de cada terceiro plano cristalino (111) na direção [111] [15].

Quando uma discordância se move em uma dessas direções de cisalhamento, uma falha é criada gerando então um embrião de estrutura hc [16]. Durante o aquecimento ocorre a reversão da fase hexagonal para a fase cúbica que se dá através do movimento reverso das discordâncias parciais de Shockley.

Como é possível gerar uma estrutura hc a partir de uma cfc e depois revertê-la?

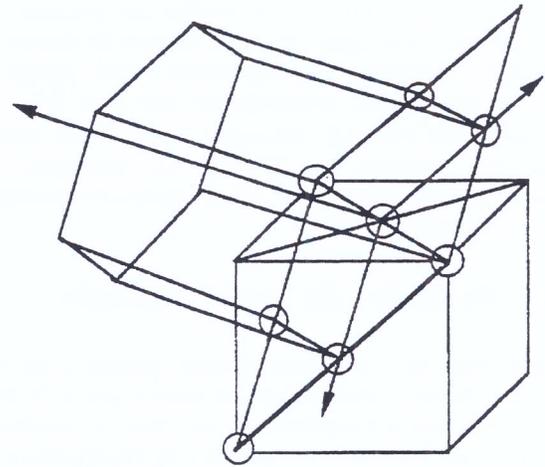


Figura 3. Relação de orientação entre as fases ε (hc) e γ (cfc), [17].

De acordo com uma recente revisão da literatura feita por Nascimento [12] existem alguns mecanismos propostos para explicar este fenômeno. Uma das primeiras teorias surgiu na década de 50 onde foi proposto o Mecanismo de Pólo [18]. Este mecanismo supõe que no plano $(111)_{cfc}$ existe uma discordância perfeita que se dissocia em duas discordâncias parciais α e β , como mostrado na figura 4.

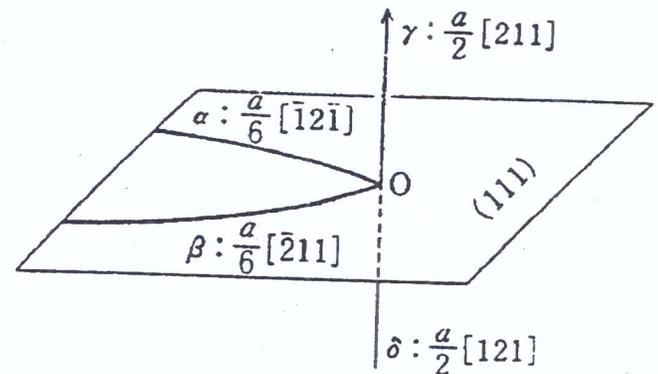


Figura 4. Mecanismo de Pólo segundo Seeger para a transformação cfc \rightarrow hc, [18].

As discordâncias parciais formam um nó interceptando as discordâncias perfeitas γ e δ (discordâncias de pólo). Supondo que a discordância α (discordância de varredura) gire no sentido horário em torno de γ , como resultado tem-se um deslocamento no sentido de α . Isto equivale a dizer que a discordância parcial se deslocou duas escalas atômicas. Sendo esta condição repetida várias vezes, a parte superior do plano (111) será transformada em uma estrutura hc. Com o aquecimento as discordâncias parciais se deslocam em sentido contrário e a fase hc é revertida para a fase matriz austenítica- γ .

Nas ligas com EMF, as discordâncias parciais de Shockley (presentes em ligas com baixa energia de defeito de empilhamento) assumem um importante papel porque a passagem de uma dessas discordâncias cria uma falha de empilhamento ABCAB↓AB, formando um embrião para a nucleação da estrutura hc [20-22]. A passagem da discordância parcial a cada dois planos compactos formaria um núcleo de estrutura hc.

4 Termodinâmica da transformação

A transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$ deverá ocorrer quando a energia livre química da fase martensítica for menor que a da fase austenítica. Para que a transformação se inicie, é necessário um super-resfriamento⁹ até a temperatura M_s (temperatura de início da transformação da austenita para martensita).

A variação da energia livre associada à transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$ é descrita através da relação¹⁰:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = (\Delta G_Q)^{A \rightarrow M} + (\Delta G_{NQ})^{A \rightarrow M} \quad (1)$$

onde o primeiro termo, $(\Delta G_Q)^{A \rightarrow M}$, da equação (1) está relacionado com a variação da energia livre química associada com a transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$. O segundo termo, $(\Delta G_{NQ})^{A \rightarrow M}$ refere-se à variação da energia livre não química que se opõe a transformação (energia de deformação elástica, energia de deformação plástica e energia de interface das duas fases).

A variação da energia livre em função da temperatura está apresentada em forma esquemática na figura 5.

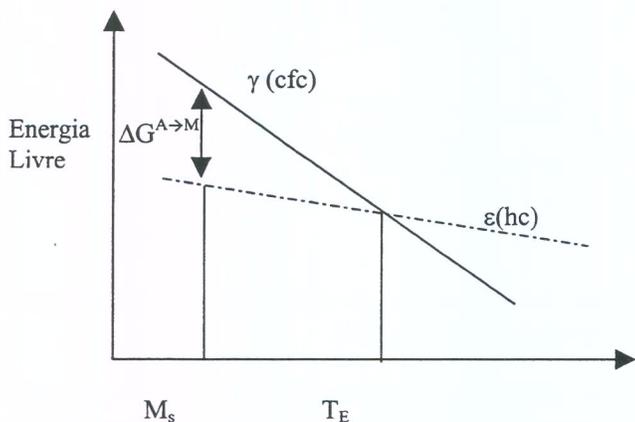


Figura 5. Variação da energia livre em função da temperatura [19], T_E - temperatura de equilíbrio termodinâmico.

⁹ Existe uma barreira para a nucleação da martensita que deverá ser vencida!

¹⁰ Quando se considera o movimento da interface em um monocristal, novos parâmetros no segundo termo da equação (1) devem ser levados em consideração, tais como defeitos lineares e planares da estrutura.

Existe uma interface entre as fases cfc e hc que é móvel durante o aquecimento. Esta interface também possui uma energia, expressa através da seguinte relação:

$$2\pi r^2 \sigma \quad (2)$$

onde σ se refere à energia de interface por unidade de área e $2\pi r^2$ é a área superficial do cristal de martensita M (supondo que este assuma a forma de lente com raio r e espessura média 2t com $r \gg t$).

A energia da deformação elástica relaciona o volume aproximado do cristal M com a energia da deformação elástica através da relação (3):

$$\pi r^2 t [A(t/r)] = \pi r^2 A \quad (3)$$

onde $\pi r^2 t$ se refere ao volume aproximado do cristal e $[A(t/r)]$ é a energia da deformação elástica por unidade de volume.

A deformação plástica está relacionada com o escorregamento de discordâncias ou maclação, tendo-se portanto a presença de discordâncias perfeitas. Por analogia à deformação elástica temos:

$$\pi r^2 t [B(t/r)] = \pi r^2 B \quad (4)$$

Portanto a variação total de energia no sistema será:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \pi r^2 t \Delta g_Q + 2\pi r^2 \sigma + \pi r t (A+B) \quad (5)$$

sendo que Δg_Q se refere à variação de energia livre química por unidade de volume.

A equação (1) ainda poderá ser expressa relacionando as temperaturas M_s e T_E através da relação:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta S (T_E - M_s) \quad (6)$$

onde ΔS é a variação de entropia da transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$. A diferença de temperaturas $(T_E - M_s)$ é o super-resfriamento necessário para que a transformação ocorra.

5 Algumas aplicações

As ligas com Memória de Forma apresentam uma grande variedade de aplicações. O EMF cria um chaveamento tipo liga-desliga bastante sensível à temperatura.

As ligas de Ni-Ti podem ser utilizadas em cafeteiras e em chuveiros. Esta mesma liga também tem sido utilizada na arte para criar esculturas com partes móveis. Oliveier Deschamps fabricou uma escultura chamada *Les Trois Mains* (As três mãos). Quando o tempo está frio, as mãos de Ni-Ti estão na fase martensítica, encontrando-se abaixadas. Se o dia está quente o material passa para a fase austenítica, como conseqüência as mãos se elevam. Da mesma maneira uma escultura, do mesmo artista, intitulada *Espoir-Desespoir* (Esperança-Desespero) mostra uma mulher de joelhos com

uma criança no chão (material na fase martensítica). Com o aquecimento a escultura se transforma e a mulher levanta a criança para o céu.

Estudos recentes [8] indicaram que as ligas inoxidáveis com EMF poderão ser utilizadas na área espacial em dispositivos para liberação de painéis solares de satélites, uma vez que para este tipo de aplicação faz-se necessário uma recuperação de forma da ordem de 3%. As ligas desenvolvidas na Unicamp têm demonstrado apresentar resultados de recuperação de forma, sendo portanto um material alternativo para este tipo de aplicação.

Outra aplicação na área espacial refere-se à construção de robôs [23-24]. Determinadas partes de robôs, utilizados na exploração espacial, são construídas com ligas com EMF, visando movimentos mais precisos em solos desconhecidos. Existem projetos, NIAC¹¹ por exemplo, que tem por finalidade utilizar diversos materiais, incluindo ligas com EMF, para este tipo de aplicação.

6 Alguns resultados obtidos pelo grupo

Uma das ligas estudadas pelo grupo de memória de forma da Unicamp refere-se à liga inoxidável Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co. Resultados recentes indicaram que o refinamento da microestrutura (redução do tamanho de grão - TG) influenciou tanto nas propriedades mecânicas (dureza Vickers, tensão a 4% de deformação e limite de escoamento) quanto nas de recuperação de forma dessa liga. Amostras com diâmetro médio de grão austenítico variando entre 75-129 μ m indicaram que após 6 ciclos de treinamento¹² as amostras com menor TG apresentaram uma maior fração volumétrica de martensita- ϵ induzida mecanicamente. Para esta mesma condição a reversão desta fase foi facilitada, melhorando o desempenho em termos de recuperação de forma desta liga quando comparada com a condição de maior TG. Uma das justificativas seria o fato de que amostras com menor TG, além de terem apresentado menor limite de escoamento ($\sigma_{0,2\%}$), também podem ter apresentado uma melhor acomodação das placas de martensita- ϵ durante a deformação, não apresentando, portanto, novas orientações desta fase.

Outros parâmetros que estão sendo investigados se referem à relação da variação do parâmetro de rede c/a da fase hexagonal, pois esta também pode influenciar na reversão da martensita- ϵ . A variação da energia de defeito de empilhamento em função do TG também está sendo analisada. Todos estes resultados serão correlacionados com os dados de cristalografia obtidos.

¹¹ NIAC – NASA INSTITUTE FOR ADVANCED CONCEPTS, Phase I Study of Self-Transforming Robotic Planetary Explores.

¹² Cada ciclo correspondeu a deformação de 4% por compressão (para induzir a martensita) seguida de aquecimento a 600°C/30minuto/H₂O (para recuperação de forma).

7 Conclusões

Este trabalho apresentou alguns princípios básicos de transformação martensítica que estão diretamente ligados ao EMF em ligas inoxidáveis. Formas de memorização, termodinâmica da transformação e reversão da martensita, cristalografia da transformação e algumas aplicações tecnológicas, também foram apresentadas neste documento.

Resultados recentes obtidos pelo grupo também foram citados. Os conceitos gerais apresentados são a base para explicar o aumento no desempenho da recuperação de forma, nas ligas a base de Fe, quando submetidas a qualquer tratamento termomecânico especial ou alteração na composição química.

Agradecimentos

O grupo de memória de forma da Unicamp agradece o investimento concedido pela FAPESP e CNPq do qual resultou o estudo, desenvolvimento e andamento de projetos relacionados ao tema.

Deixo registrado agradecimentos especiais ao amigo Prof. Dr. Paulo Roberto Mei (coordenador dos projetos) por todo o incentivo às pesquisas e ao apoio à minha permanência no grupo.

A equipe agradece ao Prof. Dr. Jorge Otubo pela elaboração das ligas inoxidáveis com EMF, que resultou em uma série de trabalhos publicados.

Referências

- [1] Funakubo, H., *Shape Memory Alloys*, Ed. Hiroyasu Funakubo, University of Tokyo, 1987.
- [2] L.C.Chang & T.A Read, *Transactions AIME*, **191**, 47 (1951).
- [3] M. W. Bukart & T.A Read, *Transactions AIME*, **197**, 1516 (1953).
- [4] W. J. Buehler, *Journal of Applied Physics*, **34**, 1475, (1953).
- [5] C. M. Wayman, *Scripta Metallurgical Transactions*, **5**, 489 (1971).
- [6] D.P. Dunne, C.M. Wayman, *Metallurgical Transaction*, **4**, 137 (1973).
- [7] K. Enami, A. Nagasawa, S. Nenno, *Scripta Metallurgica*, **9**, 941 (1975).

- [8] J. Otubo, Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização. Campinas: UNICAMP, DEMA/FEM/UNICAMP, 1996. (Tese de Doutorado).
- [9] J. Otubo, P. R. Mei, S. Koshimizu, Journal de Physique IV, **5**, 427 (1995).
- [10] J. Otubo, P. R. Mei, S. Koshimizu, A. H. Shinohara, C. K. Suzuki, Materials Science and Engineering, **A273**, 533 (1999).
- [11] J. Otubo, F. C. Nascimento, P. R. Mei, L. P. Cardoso, M. Kaufman, Materials Transactions AIME, **43**, 916 (2002).
- [12] F. C. Nascimento, Efeito do tamanho de grão nas propriedades mecânicas e de recuperação de forma de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma, Campinas: UNICAMP, DEMA/FEM/UNICAMP, 2002 (Tese de Doutorado).
- [13] Maiores informações podem ser obtidas no seguinte endereço: <http://www.fem.unicamp.br/%7E1ffe/INDEX.html>.
- [14] C. M. Jackson, H. J. Wagner, R. J. Wasilewski, NASA-SP, 5110 (1972).
- [15] L. H. Van Vlack, *Princípios de ciência dos materiais*, 378p (1998).
- [16] S. Kajiwara, Materials Science and Engineering, **A 273**, 67 (1999).
- [17] L. Huijun, N. Kennon, Materials Science and Engineering, **A 273**, 517 (1999).
- [18] A. Seeger, Versetzungen und allotrope Umwandlungen, Zeitschrift für Metallkunde, **44**, 247 (1953).
- [19] J. D. Verhoeven, *Martensitic Transformation, Fundamentals of Physical Metallurgy*, John & Sons, New York, (1975), chap. 13.
- [20] A. Melzer, D. Stockerl, Proceedings of SMST-94, The first international conference on shape memory and superelastic technologies, California, 401 (1994).
- [21] A. Starokha, V. Gunter, P. Sysoliatin, Proceedings of SMST-94, The first international conference on shape memory and superelastic technologies, California, 401 (1994).
- [22] G. B. Kauffman.; I. Mayo., The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Application, The Chemical Educator, ISSN: 1430-4171 (electronic version), 1997.
- [23] S. Dubowsky, NASA – Institute for advanced Concepts, pp. 1-83, 1998-1999.
- [24] F. C. Nascimento e P. R. Mei, Aplicações Tecnológicas de Ligas com Efeito de Memória de Forma, Seminário Conjunto Unicamp-Itautec, São Paulo, SP, p. 14-15, (2003).