

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGA Fe-Mn-Si-Cr-Ni COM
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

Rafael Wagner Simon

São Carlos
2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGA Fe-Mn-Si-Cr-Ni COM
EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA**

Rafael Wagner Simon

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sebastião Elias Kuri

Co-orientador: Dr. Enrico José Giordano

São Carlos
2014

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Elias José Simon, Maria Isolda Wagner Simon e minha irmã Juliana Wagner Simon, por sempre acreditarem em mim.

À minha noiva Renata Inah Tavares de Lacerda pelo companheirismo e suporte nos momentos difíceis.

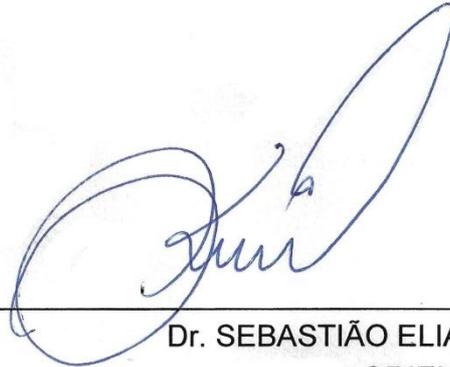
Aos amigos que sempre caminharam junto.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2011).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
RAFAEL WAGNER SIMON
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 29 DE AGOSTO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. SEBASTIÃO ELIAS KURI
ORIENTADOR
UFSCar



Dr. VITOR LUIZ SORDI
UFSCar



Dra. NEIDE APARECIDA MARIANO
UNIFAL

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de São Carlos, particularmente ao Departamento de Engenharia de Materiais, pela possibilidade de cursar um ensino de pós graduação de qualidade e referência.

Ao grupo do laboratório de corrosão do DEMa/UFSCAr, em especial ao meu orientador prof. Dr. Sebastião Elias Kuri, Dr. Carlos Alberto Della Rovere e Rodrigo Silva pela paciência, ajuda e bons momentos ao longo do planejamento e execução do trabalho.

Ao meu co-orientador Dr. Enrico José Giordano pela amizade e ensinamentos desde o começo de minha carreira.

Aos amigos Alexandre Cannataro, Jaderson Bianchin, Guilherme Zepon e Cleber Moretti que foram de fundamental importância e auxiliaram plenamente em todas as etapas deste estudo.

Aos funcionários e amigos do CCDM e do DEMa que também colaboraram direta ou indiretamente.

RESUMO

O efeito de memória de forma representa uma propriedade física dos materiais com grande potencial para aplicações em diversos setores da indústria. Nos materiais metálicos, trata-se de um fenômeno associado à transformação martensítica e seu processo de reversão no qual o material, após ser deformado acima de seu regime elástico, consegue reestabelecer sua forma original mediante aquecimento. Essa característica é interessante de ser explorada, pois possibilita a fabricação de junções e sistemas de acoplamento de tubulações sem solda. As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni que apresentam essa propriedade são candidatas em potencial para essa aplicação e têm atraído a atenção de pesquisadores por ser uma alternativa econômica e de fácil produção quando comparadas as ligas com memória de forma à base de cobre ou níquel-titânio. No entanto, essas ligas inoxidáveis ainda apresentam valores discretos de recuperação de forma e resistência à corrosão limitada. Além disso, os processos de fabricação de ligas dessa natureza relatados na literatura envolvem a produção em fornos de indução a vácuo, o que agrega alto custo ao produto final e implica em poucas aplicações de engenharia. Nesse tocante, o presente trabalho visou contribuir para o estudo de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com memória de forma elaborando e caracterizando uma liga obtida por meio de fusão em forno de indução sem atmosfera controlada, avaliando-se as diferentes condições de processamento do material em termos de microestrutura, propriedades mecânicas, grau de recuperação de forma e resistência à corrosão. A fusão da liga gerou um lingote com alto nível de inclusões e certa quantidade de porosidades interdendríticas, além da formação de fases secundárias na microestrutura. O tratamento de homogeneização eliminou algumas das fases secundárias, mas o resfriamento ao ar gerou a precipitação em contornos de grão. Na condição trabalhada a quente, a liga apresentou os melhores resultados em termos de recuperação de forma e resistência à corrosão.

Palavras-chaves: Efeito de memória de forma; Aço inoxidável; Corrosão.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF Fe-Mn-Si-Cr-Ni ALLOY WITH SHAPE MEMORY EFFECT

ABSTRACT

The shape memory effect represents a physical property of materials with great potential applications in several sectors of Industry. In metallic materials, it's a phenomenon associated to martensitic transformation and its reversion process in which the material, after being deformed over its elastic limit, can reestablish its original form through heat treatment. It's really worthwhile to explore this feature because it allows the fabrication of joints and pipe coupling joints without the use of welds. The stainless Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys which this property are potentially eligible for this application and thus have attracted attention of researchers because they're a cheap economical alternative and easy to be produced when compared to copper and Nickel-Titanium alloys with shape memory shape effect. However, these stainless alloys still feature discrete values of shape recovery and limited corrosion resistance. Besides that, the fabrication processes of this alloys reported in literature involve the production through induction vacuum furnaces that add great cost to the final product and imply few engineering applications. In this regard, the present work aimed to contribute to the study of Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys with shape memory effect and creating and characterizing an alloy obtained by fusion in inductions furnace without controlled atmosphere, assessing the different conditions of material processing when in terms of microstructure, mechanical properties, degree of shape recovery and corrosion resistance. The fusion of the alloy has generated an ingot with a high level of non-metallic inclusions and a certain amount of interdendritic porosity as well as the formation of secondary phases in the microstructure. The homogenization treatment has dropped some of the secondary phases, but the air cooling generated precipitation in grain boundaries. In the heat-treated condition, the alloy featured better results in terms of shape recovery and corrosion resistance.

Keywords: Shape memory effect; Stainless steel; Corrosion.

PUBLICAÇÕES

SIMON, R. W.; DELLA ROVERE, C. A.; GIORDANO, E. J.; KURI, S. E. Elaboration and microstructural characterization of a Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory stainless steel with low Mn content. In: XII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat). **Anais...** Campos do Jordão – SP. Setembro, 2013.

SIMON, R. W.; DELLA ROVERE, C.A.; KURI, S. E.; SILVA, R. Evaluation of shape memory effect and corrosion resistance of a Fe-14,5Mn-4Si-10Cr-4,5Ni-0,13N stainless steel alloy. In: XIV Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat). **Anais...** Rio de Janeiro – RJ. Setembro, 2015.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVISÕES.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Considerações básicas da transformação martensítica dos metais.....	5
3.1.1 Aspectos da cristalografia da transformação martensítica	5
3.1.2 Termodinâmica da transformação martensítica	10
3.1.3 Tipos de transformação martensítica	12
3.1.3.1 Transformação martensítica não termoelástica	12
3.1.3.2 Transformação martensítica termoelástica	13
3.2 Efeito Memória de Forma (EMF).....	15
3.2.1 Cristalografia da transformação associada ao EMF.....	19
3.2.2 Ligas Fe-Mn-Si com EMF.....	22
3.2.3 Principais fatores que influenciam o EMF.....	24
3.2.3.1 Composição química.....	25
3.2.3.2 Microestrutura	27
3.3 Resistência à corrosão de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	41
4.1 Elaboração da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni e processamento termomecânico	41
4.2 Avaliação do efeito memória de forma.....	47

4.3 Caracterização microestrutural	49
4.4 Caracterização térmica.....	50
4.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50
4.4.2 Dilatometria	51
4.5 Caracterização mecânica	51
4.6 Ensaio de dureza.....	52
4.7 Ensaio eletroquímico.....	53
4.7.1 Polarização potenciodinâmica em solução de H ₂ SO ₄ 0,5M	54
4.7.2 Polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 Caracterização microestrutural.....	55
5.1.1 Análise microestrutural da condição BF	58
5.1.2 Análise microestrutural da condição H	65
5.1.3 Análise microestrutural da condição LQ	68
5.2 Caracterização térmica.....	72
5.2.1 Calorimetria diferencial exploratória	72
5.2.2 Dilatometria	72
5.3 Caracterização mecânica	75
5.4 Avaliação da recuperação de forma	82
5.5 Ensaio potenciodinâmico	94
5.5.1 Polarização em solução de H ₂ SO ₄ 0,5M	94
5.5.2 Polarização em solução de NaCl 3,5%.....	99
6 CONCLUSÕES	105
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	107
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Composição nominal proposta para o presente trabalho	42
Tabela 4.2 Composições químicas quantitativas das matérias primas utilizadas na fusão da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF (% em massa)	43
Tabela 4.3 Composição da liga com EMF e valor calculado da EFE	44
Tabela 5.1 Composição química das inclusões, obtidas por EDS	58
Tabela 5.2 Equações empíricas para o cálculo dos valores de Cr e Ni equivalentes em aços inoxidáveis	59
Tabela 5.3 Resultados das microanálises realizados em pontos específicos da microestrutura, correspondentes aos números da Figura 5.4	63
Tabela 5.4 Resultados médios dos ensaios de tração para as diferentes condições da liga com EMF	76
Tabela 5.5 Variação da recuperação de forma em função da temperatura de aquecimento, após ensaio de dobramento	82
Tabela 5.6 Recuperação de forma das diferentes condições da liga	84
Tabela 5.7 Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica em H ₂ SO ₄ 0,5M	96
Tabela 5.8 Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Esquema do cisalhamento (setas vermelhas) e elevação da superfície associados a formação da martensita [11]	6
Figura 3.2 (a) Microscopia ótica mostrando a distorção de riscos inicialmente retos. As interfaces entre austenita e martensita são coerentes, pois os riscos, apesar de desviados, não apresentam descontinuidades; (b) Microscopia de força atômica mostrando o relevo das placas de martensita [13]	7
Figura 3.3 (a) estrutura TCC inscrita na estrutura CFC, (b) distorção ou deformação de Bain, (c) célula unitária TCC da martensita [17]	8
Figura 3.4 Representação esquemática da deformação de forma: (a) matriz antes da transformação, (b) deformação da rede produzindo martensita, (c) deformação de rede invariante por escorregamento e (d) por maclação mantendo a relação com o cristal original [8]	9
Figura 3.5 Variação da energia livre em função da temperatura [17]	11
Figura 3.6 Comparação da histerese de transformação para ligas termoelásticas (Au-Cd) e não termoelásticas (Fe-Ni) [17]	14
Figura 3.7 Ilustração esquemática do efeito de memória de forma	15
Figura 3.8 Representação esquemática do ciclo de histerese de transformações associadas ao EMF [8]	16
Figura 3.9 Esquema ilustrativo e imagem representativa [28] do acoplamento de tubulações utilizando uma conexão com EMF	18
Figura 3.10 Modelo de empilhamento hexagonal compacto (à esquerda) e cúbico de face centrado (à direita). O contorno de cada rede de <i>Bravais</i> (hexagonal e cúbica) respectiva é mostrado em vermelho [22]	20
Figura 3.11 (a) Representação do escorregamento do plano (111) da estrutura CFC; (b) discordância perfeita representada pelo vetor $\overline{C'C}$ e parciais de Shockley $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$ e $\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ [17] e (c) formação da estrutura HC após a passagem das discordâncias parciais [17,23]	21

Figura 3.12 Efeito da temperatura de envelhecimento na recuperação de forma para amostras processadas por ECA e posteriormente envelhecidas e amostras somente envelhecidas [47]	31
Figura 3.132 Precipitação de fases e partículas de segunda fase após pré-deformação seguido de envelhecimento. Os grãos austeníticos ficam subdivididos em domínios alinhados [42]	32
Figura 3.14 (a) Imagem esquemática das lamelas de ferrita- δ subdividindo o grão austenítico em domínios menores e a martensita- ϵ confinada no interior dessas regiões e (b) micrografia evidenciando os diferentes domínios I, II e III [44]	34
Figura 3.15 Curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M com diferentes condições de tratamento térmico (microestruturas) para três ligas com EMF [29]	37
Figura 3.16 Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M para três ligas com EMF e aço inoxidável AISI 304 [28]	39
Figura 3.173 (a) Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução de NaCl 3,5% para as ligas com EMF e o aço inoxidável AISI 304; (b) Imagem mostrando uma inclusão de MnS servindo como nucleação de um pite [28] ...	40
Figura 4.1 Lingote bruto de fusão. Observa-se o canal de alimentação ainda conectado ao lingote e a qualidade do acabamento superficial	45
Figura 4.2 Esquema da retirada de amostras nas diferentes condições do processamento da liga com EMF	46
Figura 4.3 (a) Esquema do ensaio de dobramento [28] e (b) aparato utilizado	48
Figura 4.4 Representação dos ensaios de microdureza conduzidos na liga com EMF para amostras após o dobramento e após a recuperação de forma	52
Figura 4.5 Esquema da célula eletrolítica e do eletrodo de trabalho [28]	53
Figura 5.1 Inclusões não metálicas e espectros de microanálise obtidos da seção polida da condição BF do material com EMF	56

Figura 5.2 Diagramas de Schaeffler (a), Hull (b) e DeLong (c) [59]. Os pontos vermelhos denotam a posição da liga com EMF, prevendo microestrutura monofásica austenítica à temperatura ambiente.....	59
Figura 5.3 Microestrutura observada na condição BF da liga com EMF. Nota-se fase clara distribuída preferencialmente em ilhas na matriz austenítica e uma fase escura disposta interdendriticamente. A micrografia colorida foi obtida com maior tempo de ataque e recursos de luz do microscópio ótico	61
Figura 5.4 Microestrutura da condição bruta de fusão da liga com EMF. (a) Imagens da microestrutura, com menor ampliação, mostrando a presença das fases secundárias e (b) imagem com maior aumento mostrando a formação de uma fase mais clara no interior da fase interdendrítica	62
Figura 5.5 Aspecto morfológico de fases secundárias formadas em ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni na condição fundida: (a) ferrita- δ e fase- σ ; (b) fase- χ e fase- σ [66]	64
Figura 5.6 Microestrutura da condição H da liga com EMF. (a) Imagens mostrando a presença de grãos grosseiros, com maclas de recozimento e inclusões; (b) as setas indicam a evidência da presença de precipitação nos contornos de grão austenítico	66
Figura 5.7 Imagens de MEV com maior ampliação evidenciando a presença de filme fino nas regiões dos contornos da fase austenítica da condição H da liga com EMF.....	67
Figura 5.8 Microestrutura da condição laminada a quente da liga com EMF. Grãos austeníticos recristalizados com tamanho médio ASTM 4 (diâmetro médio de grão 80 μm) e maclas oriundas do tratamento termomecânico, além de inclusões. (a) Seção transversal e (b) Seção longitudinal.....	69
Figura 5.9 Microestrutura das amostras evidenciando a formação de martensita- ϵ após imersão em nitrogênio líquido: (a) BF, (b) H e (c) LQ. Micrografias: à esquerda - Ataque: Vilella e à direita - Behara modificado	71
Figura 5.10 Curvas obtidas no ensaio de dilatométrica para as condições (a) BF, (b) H e (c) LQ da liga com EMF	74

Figura 5.11 Curvas tensão-deformação representativas dos ensaios de tração para as diferentes condições da liga com EMF	75
Figura 5.12 Superfície de fratura representativa dos corpos de prova ensaiados em tração da condição BF da liga com EMF. Clivagem das partículas de segunda fase e alvéolos na matriz austenítica	77
Figura 5.13 Micrografia junto da fratura evidenciando a clivagem das partículas de segunda fase do material na condição BF.....	78
Figura 5.14 Superfície de fratura representativa dos corpos de prova ensaiados em tração da condição H da liga com EMF. Fratura de aspecto intergranular com alvéolos.....	80
Figura 5.15 Superfície de fratura representativa dos corpos de prova ensaiados em tração da condição LQ da liga com EMF. Estricção e alvéolos de sobrecarga dúctil	81
Figura 5.16 Microestruturas no estado deformado e recuperado, após ensaios de dobramento, da condição BF da liga com EMF	86
Figura 5.17 Microestruturas no estado deformado e recuperado, após ensaios de dobramento, da condição H da liga com EMF	87
Figura 5.18 Evidência da formação de martensita- α' pela intersecção de placas de martensita- ϵ da condição H	87
Figura 5.19 Microestruturas no estado deformado e recuperado, após ensaios de dobramento, da condição LQ da liga com EMF.....	88
Figura 5.20 Medidas de dureza ao longo da seção transversal da região dobrada nos estados deformado e recuperado das condições (a) BF, (b) H e (c) LQ.....	91
Figura 5.21 Gráfico mostrando a diferença entre as durezas observadas nos estados iniciais, recuperados e deformados das condições BF, H e LQ da liga com EMF	93
Figura 5.22 Curvas de polarização potenciodinâmicas em H_2SO_4 0,5M das condições BF, H e LQ da liga com EMF e do aço inoxidável AISI 304 [30]	94

Figura 5.23 Comparativo entre as densidades de corrente crítica e passiva em solução de H_2SO_4 0,5M das diferentes condições da liga com EMF e do aço inoxidável AISI 304	97
Figura 5.24 Imagens das amostras submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M das condições (a) BF, (b) H e (c) LQ. Em (d) observa-se os espectros e resultados das microanálises dos pontos 1 e 2.....	98
Figura 5.25 Curvas do (a) potencial de circuito aberto em função do tempo e de (b) polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%, para as condições BF, H e LQ e para o aço inoxidável AISI 304 [30].....	101
Figura 5.26 Imagens das amostras submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% das condições (a) BF, (b) H e (c) LQ.....	103

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ABAB...	Sequência de empilhamento dos planos atômicos da estrutura HC
ABCABC...	Sequência de empilhamento dos planos atômicos da estrutura CFC
AISI 304	aço inoxidável austenítico 304
A_i	Temperatura de início da transformação da martensita em austenita no aquecimento
A_f	Temperatura de fim da transformação da martensita em austenita no aquecimento
BF	Condição bruta de fundição da liga
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
DPS	Deformação plástica severa
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
ECA	Extrusão em canal angular
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EFE	Energia de falha de empilhamento
EMF	Efeito de memória de forma
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{pp}	Potencial de passivação primário
H	Condição homogeneizada da liga
HC	Estrutura hexagonal compacta
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
$i_{crít}$	Densidade de corrente crítica
i_{pass}	Densidade de corrente passiva
LQ	Condição laminada a quente da liga
LRT	Limite de resistência à tração
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
M_i	Temperatura de início da transformação da austenita em martensita no resfriamento
MnS	Sulfeto de manganês
$\sigma_{0,2}$	Tensão de escoamento a 0,2% de deformação

1 INTRODUÇÃO

A evolução dos processos metalúrgicos possibilitou o desenvolvimento de materiais metálicos com características próprias, que conferem aplicações inovadoras em componentes utilizados nos mais diversos setores da indústria. Materiais que apresentam propriedades funcionais como o Efeito de Memória de Forma (EMF) são estudados desde a década de 1950, sendo o fenômeno observado pela primeira vez em ligas de Au-Cd [1]. As ligas que apresentam este fenômeno podem, após serem deformadas, ter sua forma original reestabelecida mediante ao aquecimento acima de uma determinada temperatura. Desta maneira, o material pode "memorizar" a forma original e recuperá-la caso seja deformado e posteriormente aquecido. Essa recuperação de forma está associada com a transformação martensítica induzida por deformação e a sua reação inversa [2].

Na década de 1960, os avanços em materiais dessa categoria foram amplos e protagonizados pelo desenvolvimento de ligas com proporções equiatômicas de níquel e titânio, designadas comumente na literatura como NiTi (nitinol) [3,4]. Essas ligas são principalmente destinadas a aplicações biomédicas e apresentam até hoje os melhores resultados em termos de recuperação de forma (8-9%), além de possuírem excelentes resistências à corrosão e mecânica. No entanto, a produção dessas ligas é bastante complexa e exige equipamentos sofisticados que agregam valor ao produto final, refletindo em custos elevados para sua obtenção [4].

As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-(Cr-Ni) com EMF são vistas como uma alternativa econômica para substituição das ligas Ni-Ti em aplicações de recuperação vinculada em diversos setores industriais, como nas indústrias química, petroquímica e de construção civil. Essa nova classe de materiais com EMF é candidata em potencial para aplicação no acoplamento de tubulações sem solda. Os estudos dessas ligas ganharam espaço na década de 1990 e numerosos trabalhos foram desenvolvidos com intuito de obter melhores resultados na recuperação de forma [5-7]. Essas ligas apresentam, em geral, grau de recuperação de forma da ordem de 2%, portanto apenas razoável. As tensões de recuperação vinculada e a resistência à corrosão para esses

materiais também exibem valores abaixo do esperado para aplicações práticas [6,7]. Esses fatores coagem para que a gama de aplicações deste tipo de material seja pequena, necessitando assim novos desenvolvimentos em ligas do sistema Fe-Mn-Si a fim de sanar as deficiências apresentadas.

Os estudos mais recentes, em sua maioria, têm como finalidade melhorar o grau de recuperação de forma na etapa de elaboração e ajuste da composição química da liga ou durante o processamento e tratamentos termomecânicos pelos quais o produto de fusão é submetido. Sabe-se que diversos fatores influenciam na recuperação de forma, tais como: composição química, estrutura inicial, tratamentos termomecânicos, microestrutura, tamanho de grão e energia de falha de empilhamento [5-9]. Dentre estes, o mais interessante de ser explorado é o ajuste da composição química e a modificação microestrutural, pois existem inúmeros processos, técnicas e tratamentos termomecânicos que podem ser empregados na indústria de forma a obter grãos extremamente finos ou microestruturas bem controladas. Contudo, tanto os tratamentos termomecânicos quanto os processos de fundição dessas ligas (normalmente à vácuo) demandam gastos significativos com infraestrutura, materiais de consumo e pessoal especializado, o que geralmente as torna pouco atrativas para aplicação industrial. Com isso fica clara a necessidade de novos estudos que viabilizem essa produção através de métodos convencionais de fabricação e rotas de processamento mais simples, garantindo que as propriedades de recuperação de forma e resistência à corrosão sejam compatíveis com aquelas esperadas para a aplicação no meio industrial.

2 OBJETIVOS

Com base nas perspectivas de aplicação das ligas ferrosas com EMF e a necessidade de novos estudos científicos sobre o tema, o presente trabalho visou a possibilidade de se obter uma liga com grau de recuperação de forma e resistência à corrosão apreciáveis para a aplicação industrial, sem a necessidade de técnicas sofisticadas de fusão e adição de elementos de liga de elevado grau de pureza ou complexos processamentos termomecânicos. Estes encarecem demasiadamente os processos de produção de ligas dessa natureza, o que, em muitos casos, inviabilizam suas aplicações. Nesse contexto, o objetivo do presente estudo foi obter uma liga ferrosa (Fe-Mn-Si-Cr-Ni) com EMF pela fusão de um aço inoxidável austenítico AISI 304, com adição de um aço de baixo carbono AISI 1010 e de elementos de liga como Mn e Si, em forno de indução sem atmosfera controlada e caracterizar seu comportamento mecânico, microestrutura, EMF e resistência à corrosão em diferentes condições das primeiras etapas do processamento termomecânico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Considerações básicas da transformação martensítica dos metais

No campo da metalurgia física, as transformações de fase no estado sólido para materiais metálicos ferrosos podem ser oriundas de dois mecanismos distintos. O primeiro é regido pelo fenômeno da difusão, cuja taxa de transformação pode ser descrita por uma equação do tipo de Avrami, em que os elementos constitucionais do material sofrem movimento atômico gradual com o passar do tempo. Esse processo abrange a maioria das transformações no estado sólido, como a recuperação e recristalização, e ocorre em dois estágios: nucleação e crescimento.

O segundo processo ocorre na ausência de difusão durante o resfriamento brusco do material a partir da fase austenítica. Desta forma, o processo ocorre sem que haja tempo suficiente para difusão dos elementos de liga (não há variação de composição química) e a transformação de fase se dá por cisalhamento de planos específicos da rede cristalina. A transformação martensítica, ou transformação displaciva, não se aplica apenas a aços, sendo observada em materiais não ferrosos, metais puros, compostos inorgânicos, entre outros [11]. Além do fenômeno térmico, a transformação martensítica pode ser induzida por deformação.

3.1.1 Aspectos da cristalografia da transformação martensítica

A cristalografia da transformação martensítica tem fundamental importância na compreensão do fenômeno e suas implicações para o efeito de memória de forma, objeto de estudo deste trabalho. Como o foco do trabalho não está na caracterização metalúrgica da transformação, algumas simplificações foram adotadas e apenas os aspectos básicos e fundamentos teóricos mais importantes foram discutidos.

De maneira geral, a transformação martensítica pode ser definida como uma modificação da rede cristalina envolvendo deformações do retículo pelo movimento cooperativo de átomos [11, 12, 18]. A Figura 3.1 ilustra esquematicamente algumas das características associadas à transformação da

fase austenítica para a fase martensítica. As flechas vermelhas indicam as direções de cisalhamento antiparalelas (paralelas com direções contrárias) atuantes em lados opostos do plano em que se inicia a transformação. Nota-se que a superfície horizontal do plano da martensita que se forma fica inclinada em relação a superfície original, de acordo com a direção do cisalhamento e esse fato acompanha uma ligeira deformação nas adjacências do plano que separa a fase martensítica da austenítica (plano ao longo do qual ocorre o cisalhamento, presente na interface entre as duas fases e também denominado *plano de hábito*). No entanto, o plano de hábito não sofre rotação nem distorção durante a transformação e a deformação associada é tratada como deformação de plano invariante.

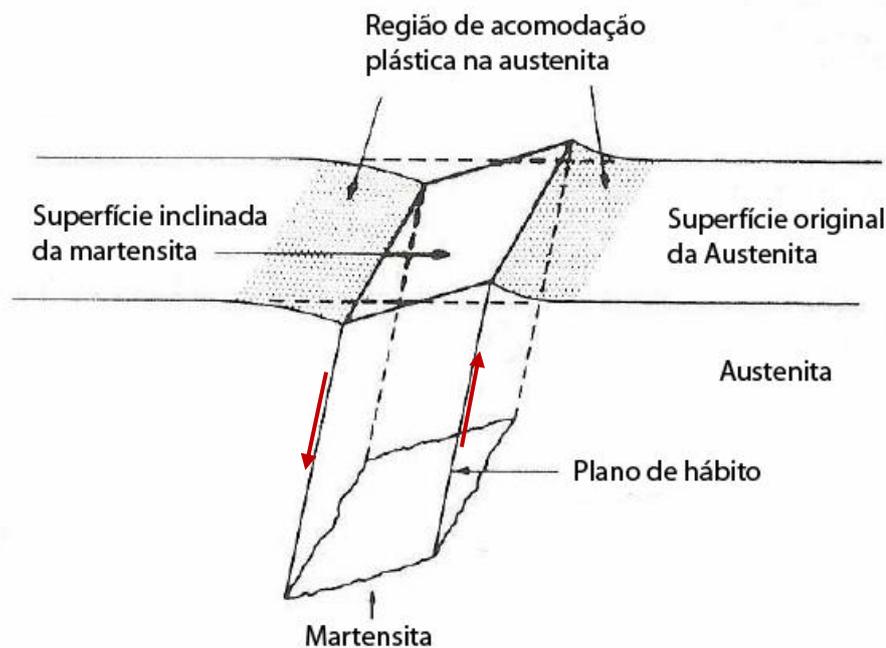


Figura 3.1 Esquema do cisalhamento (setas vermelhas) e elevação da superfície associados a formação da martensita [11].

A presença do plano invariante também pode ser ilustrada pela Figura 3.2 na qual é possível notar que as interfaces entre a austenita e a martensita são coerentes, pois não se observa descontinuidades no traço de riscos preexistentes na fase austenítica. Além disso, ocorre deformação da rede

(visível como relevo nas micrografias) sem que haja rotação do plano invariante. Se houvesse essa rotação, a distorção da austenita para a martensita deveria revelar-se como deslocamentos adicionais aos riscos superficiais.

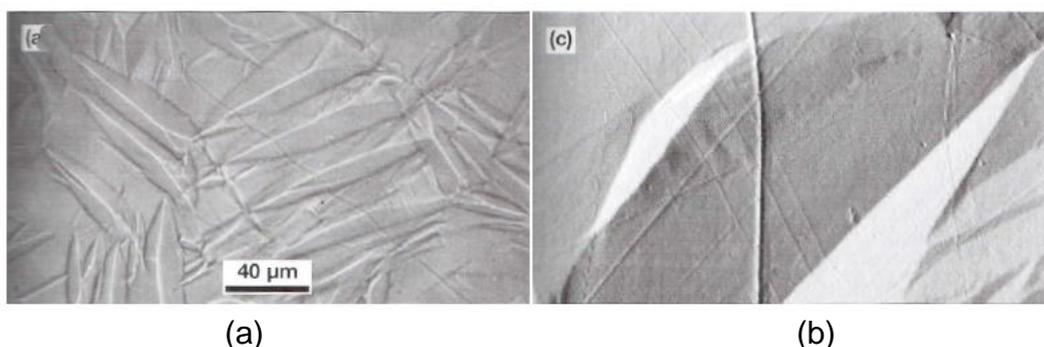


Figura 3.2 (a) Microscopia ótica mostrando a distorção de riscos inicialmente retos. As interfaces entre austenita e martensita são coerentes, pois os riscos, apesar de desviados, não apresentam descontinuidades; (b) Microscopia de força atômica mostrando o relevo das placas de martensita [13].

Uma das primeiras teorias formuladas para explicação da transformação martensítica é a proposta por Bain e citada por outros autores [11, 13-17]. Segundo o autor, existe uma correspondência de rede em que os pontos da rede de *Bravais* da fase austenítica estão diretamente relacionados a pontos únicos da rede martensítica, ou seja, uma dada direção na fase austenítica $[xyz]_A$ corresponderá a uma direção paralela específica na fase martensítica $[x'y'z']_M$. Essa relação entre os parâmetros de rede das duas estruturas é frequentemente denominada de correspondência de rede ou correspondência de Bain. Na Figura 3.2a, é possível observar duas células unitárias cúbicas de face centrada (CFC) unidas pelo plano comum (010) em que o átomo central é o centro da célula unitária tetragonal inscrita. Para que ocorresse a transformação da estrutura CFC da austenita para a estrutura tetragonal (TCC) da martensita, a deformação necessária deveria envolver a contração de aproximadamente 17% ao longo da direção $[001]_V$, correspondente ao eixo c , e a uma expansão uniforme de 12% no plano (001), ou seja, plano basal da célula unitária (Figura 3.2b). Essa deformação é denominada *deformação de*

Bain ou *deformação homogênea* e gera a estrutura TCC da martensita, representada na Figura 3.3.

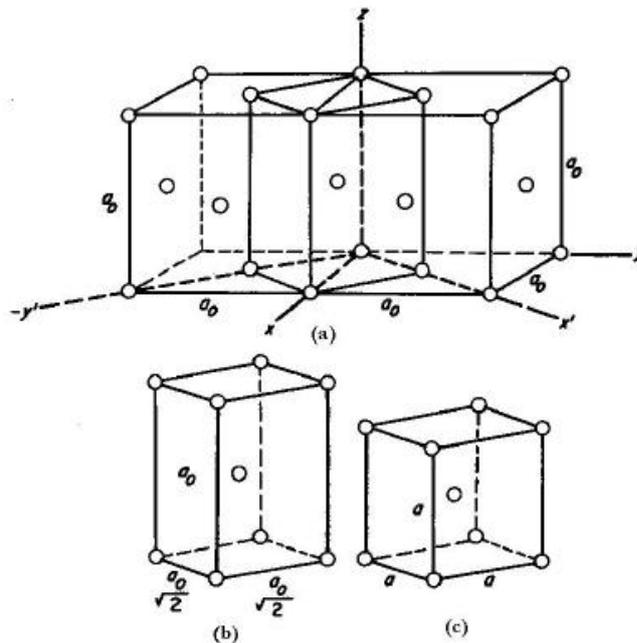


Figura 3.3 (a) estrutura TCC inscrita na estrutura CFC, (b) distorção ou deformação de Bain, (c) célula unitária TCC da martensita [17].

Com isso, para que a transformação martensítica ocorra, devem ser consideradas as duas características estruturais apontadas anteriormente: a presença de um plano invariante que não sofre rotação ou distorção (plano de hábito) e a mudança de forma oriunda da deformação homogênea. No entanto, a deformação homogênea sozinha não seria capaz de causar mudança de forma simplesmente pela alteração no parâmetro de rede. Além disso, o mecanismo proposto por *Bain* leva em consideração a distorção de vários planos atômicos e não há a manutenção de um plano de hábito. Outra deformação deve estar associada para satisfazer os requisitos de plano invariante e mudança de forma e possibilitar que a transformação ocorra [15-16].

Essa deformação adicional envolve a deformação do cristal tetragonal da martensita por escorregamento ou maclação de planos preferenciais da estrutura cristalina [16]. Geralmente, a deformação de rede causaria rotação

em relação ao plano de hábito como mostrado na Figura 3.4a e 3.4b, em que o plano é indicado pelas linhas tracejadas. No entanto, os vínculos (*constraints*) com as adjacências da fase matriz austenítica fazem com que a fase martensítica se acomode aos contornos originais do plano de hábito, por meio de deformações de rede invariantes, havendo assim duas possibilidades: por escorregamento de discordâncias perfeitas (Figura 3.4c) ou por maclação interna (Figura 3.4d). Essa deformação auxilia na acomodação das distorções necessárias para que a transformação martensítica ocorra e é denominada *deformação de forma* ou *deformação heterogênea*.

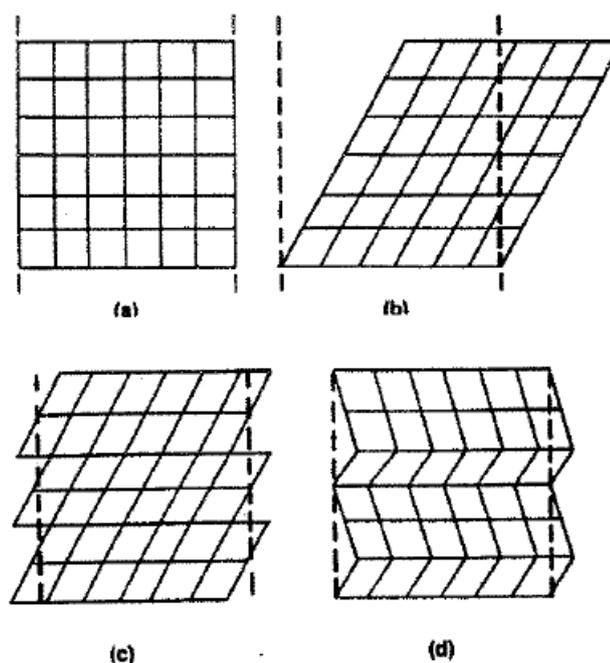


Figura 3.4 Representação esquemática da deformação de forma: (a) matriz antes da transformação, (b) deformação da rede produzindo martensita, (c) deformação de rede invariante por escorregamento e (d) por maclação mantendo a relação com o cristal original [8].

O escorregamento de discordâncias perfeitas, mecanismo de acomodação comum em muitas martensitas, é um processo permanente uma vez que ocorrem rearranjos e quebras de ligações atômicas. Por outro lado, as ligações atômicas permanecem intactas durante o processo de maclação, que é capaz de acomodar mudanças de forma de um modo reversível por ocorrer

com pequenos movimentos atômicos [15-17]. Para que o efeito de memória de forma ocorra, é necessário que a acomodação seja totalmente reversível, portanto, a maclação deve ser o principal mecanismo de acomodação das deformações geradas na transformação martensítica para essas ligas [17].

3.1.2 Termodinâmica da transformação martensítica

No aspecto termodinâmico e de maneira simplificada, a transformação martensítica pode ser melhor compreendida observando-se a Figura 3.5. Como é sabido, para que a transformação ocorra é necessário que a energia livre total da martensita seja menor que a da fase austenítica a certa temperatura. A variação da energia livre associada a transformação martensítica pode ser dada por:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta G_{\text{TRANSF.}}^{A \rightarrow M} + \Delta G_{\text{OPS.}}^{A \rightarrow M}$$

onde o primeiro termo à direita da equação ($\Delta G_{\text{TRANSF.}}^{A \rightarrow M}$) representa a variação da energia livre associada a transformação da austenita em martensita e o segundo termo ($\Delta G_{\text{OPS.}}^{A \rightarrow M}$) refere-se as energia que se opõem a transformação como, por exemplo, a energia de deformação plástica, deformação elástica e energia de interface entre as fases [17].

Observando-se o gráfico da Figura 3.5, acima de T_e a fase estável é a austenita por possuir a menor energia livre. Conforme a temperatura diminui, a austenita se torna instável e favorece a formação da perlita se houver tempo suficiente para ocorrer difusão (resfriamento lento). No entanto, se o abaixamento da temperatura para T_0 for brusco, haverá uma tendência em formar uma fase metaestável (martensita), que se pronunciará somente abaixo de T_{Mi} . Isto se dá devido à transformação martensítica envolver deformações do reticulo e necessitar de certa quantidade de energia elástica para sua formação [17]. A martensita se forma com taxas de resfriamento elevadas e a nucleação não necessita de ativação térmica dos átomos para ocorrer, sendo classificado geralmente como um processo atérmico. Mais adiante serão

discutidos os tipos de transformação martensítica que podem ocorrer durante o resfriamento rápido e qual sua relação com o EMF.

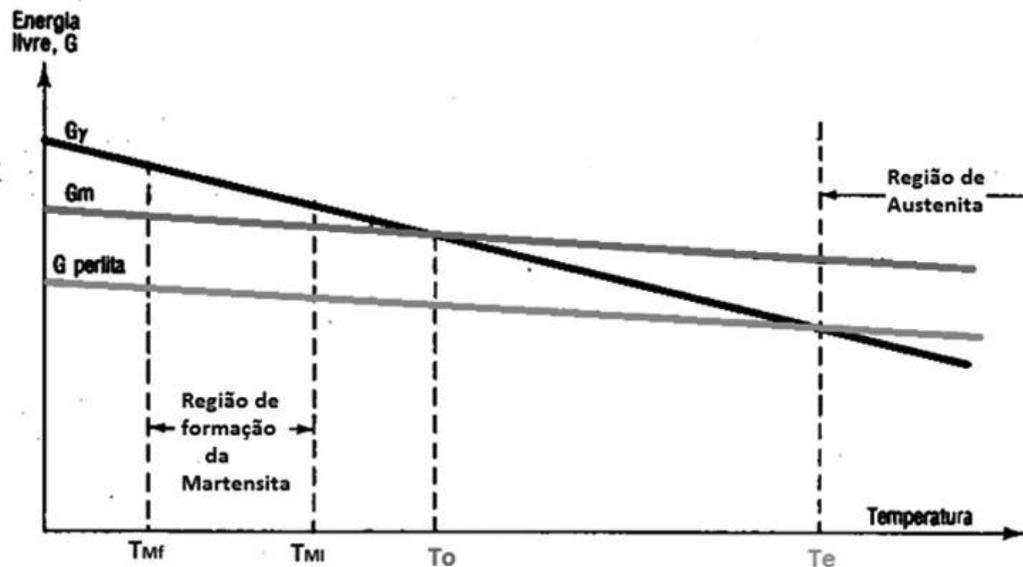


Figura 3.5 Variação da energia livre em função da temperatura [17]

A variação da energia livre necessária para a transformação martensítica também pode ser escrita como sendo a variação da entropia do sistema, desprezando-se a parcela de entalpia:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta S (T_{M1} - T_0)$$

A diferença $T_{M1} - T_0$ corresponde ao super-resfriamento necessário para que a transformação ocorra; T_0 corresponde a temperatura na qual as duas fases estão em equilíbrio termodinâmico e T_{M1} é a temperatura de início da transformação. Em ligas ferrosas, essa diferença pode chegar a 200°C enquanto ligas que apresentam o EMF, em virtude da transformação martensítica termoelástica, essa diferença varia da ordem de 5 a 30°C.

3.1.3 Tipos de transformação martensítica

As transformações martensíticas podem ser classificadas em dois tipos distintos: transformação martensítica não termoelástica e transformação martensítica termoelástica.

3.1.3.1 Transformação martensítica não termoelástica

Existem duas possibilidades para esse tipo de transformação: atérmica e isotérmica. As transformações martensíticas não termoelásticas atérmicas são aquelas em que a quantidade de martensita formada durante o resfriamento é função da temperatura na qual o material foi resfriado, abaixo da temperatura de início de transformação (M_i). A transformação ocorre com velocidade extremamente elevada e a manutenção isotérmica não provocará o aparecimento de novos núcleos de martensita, tão pouco o crescimento dos já existentes. Transformações adicionais somente ocorrerão com o decréscimo da temperatura. Vale ressaltar que a denominação atérmica deve ser cuidadosamente empregada, pois na realidade a fração volumétrica transformada depende da temperatura, porém a velocidade de avanço da interface austenita/martensita não [16].

Já para as transformações martensíticas isotérmicas, o tratamento depende da temperatura e do tempo. Em materiais que apresentam esse tipo de transformação, como por exemplo, a liga Fe-23Ni-3,6Cr, se a temperatura for mantida, a martensita continua a ser gerada na estrutura sem que haja o crescimento de cristais já existentes. Neste caso, a geração contínua da fase martensítica se dá devido a nucleação de novos cristais ou placas de martensita sobre as já existentes [17].

Geralmente nas transformações não termoelásticas tanto atérmica quanto isotérmica, uma vez que os cristais de martensita atingem seu tamanho final ocorre certa deformação permanente na matriz e a interface austenita/martensita se torna imóvel [16, 17]. Nestes casos, durante o aquecimento acima da temperatura de transformação, a reversão da estrutura

se dá pela nucleação de pequenas placas de austenita no interior das placas de martensita e não pela regressão da interface.

3.1.3.2 Transformação martensítica termoelástica

Na transformação martensítica termoelástica, as deformações associadas à transformação de fase são pequenas em virtude de apresentarem componentes de cisalhamento menores quando comparadas as transformações não termoelásticas [17]. Por essa razão, as tensões resultantes da transformação permanecem no campo elástico e os cristais de martensita uma vez nucleados, crescem com a velocidade proporcional à taxa de resfriamento imposta. A microestrutura formada é composta de placas alternadamente macladas, sendo a deformação macroscópica da fase matriz bastante reduzida em virtude da boa coerência entre as redes. Esta estrutura também recebe o nome de auto-acomodante.

Na transformação termoelástica, a interface da austenita/martensita é móvel e a reversão da martensita para austenita durante o aquecimento ocorre pelo deslocamento dessa interface no sentido contrário ao da formação. Essa mobilidade da transformação propicia a reversibilidade cristalográfica necessária para o surgimento do efeito de memória de forma de algumas ligas. Pode-se ilustrar a diferença entre as transformações avaliando as curvas de histerese térmica (existe uma defasagem nas temperaturas de transformação durante o aquecimento em relação ao resfriamento) para materiais que possuem transformações não termoelástica e termoelástica, apresentada na Figura 3.6.

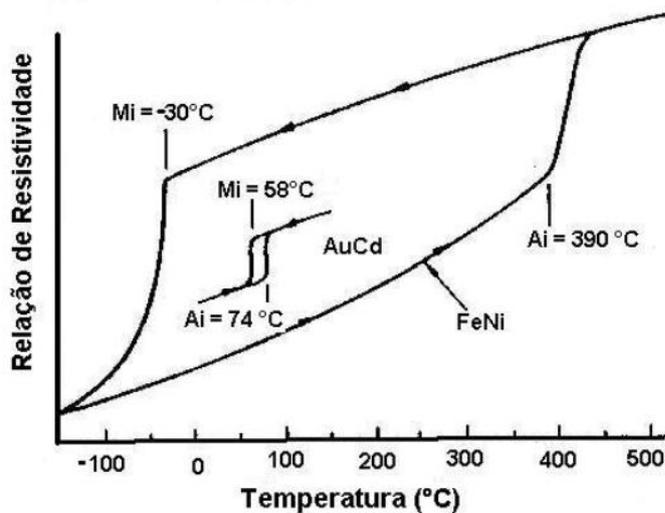


Figura 3.6 Comparação da histerese de transformação para ligas termoelásticas (Au-Cd) e não termoelásticas (Fe-Ni) [17].

Mi - temperatura de início de transformação da austenita em martensita durante o resfriamento;

Ai - temperatura de início da reversão da martensita em austenita durante o aquecimento.

Observando o gráfico da Figura 3.6, vemos que ligas com transformação não termoelástica apresentam grande área de histerese, indicada pela magnitude de $Ai - Mi$. Neste caso, materiais como Fe-Ni experimentam grande variação estrutural durante o ciclo térmico o que causa deformação plástica permanente da fase matriz, bloqueando a interface austenita/martensita. Em ligas termoelásticas como Au-Cd, a variação estrutural é pequena e a interface entre as duas fases é coerente, facilitando sua movimentação. Isto se traduz pela área de histerese menor e é uma das características de algumas ligas que possuem o EMF.

No entanto, este efeito (transformação termoelástica) não é condição necessária para que ocorra a reversão cristalográfica da martensita para a austenita, sendo que ligas ferrosas (Fe-Mn, Fe-Mn-Si-Cr-Ni) que apresentam o EMF, geralmente são do tipo não termoelásticas.

3.2 Efeito Memória de Forma (EMF)

Conforme descrito no capítulo introdutório, o EMF está associado à transformação martensítica induzida por deformação e seu processo de reversão. Para que isso ocorra, o material deve ser deformado além de seu limite elástico, induzindo desta maneira a transformação da austenita para martensita que pode ser revertida posteriormente mediante o aquecimento. Como ocorre variação estrutural pela transformação e regressão da martensita, pode-se dizer que materiais dessa natureza possuem a característica física de recuperar sua forma ou estado original.

A Figura 3.7 mostra de maneira simplificada as etapas de processamento de um material hipotético com memória de forma. Inicialmente o material é moldado no formato que se deseja “memorizar” por meio de tratamento térmico de austenitização, seguido de resfriamento. Em seguida, o material é deformado plasticamente e assume nova configuração. Se este mesmo material for aquecido acima da temperatura A_i , começará a recuperar a forma original até atingir A_f , quando o processo estará completo e o formato inicial é reestabelecido.

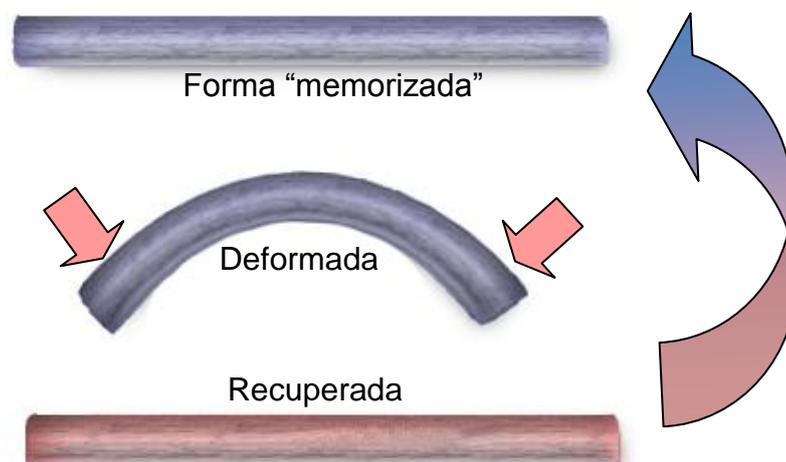


Figura 3.7 Ilustração esquemática do efeito de memória de forma.

Outra maneira de ilustrar o EMF é dada pela Figura 3.8 que mostra o ciclo de transformações que ocorrem durante a histerese do processo, baseado

em um cristal hipotético. Em temperatura ambiente, o material no estado martensítico apresenta duas variantes da martensita, 1 e 2 (Figura 3.8b) aproximadamente de mesma magnitude. Com a aplicação de uma tensão σ , ocorre uma deformação ϵ do retículo, com movimentação relativa entre as variantes da martensita de forma que a variante 1 cresce as custas da 2 (Figura 3.8c). Em outras palavras, nesta etapa ocorre a coalescência das variantes da martensita para aquela com orientação preferencial em função da carga aplicada. Com a retirada da tensão, praticamente não há mudança de forma, pois as variantes se mantêm imóveis e a estrutura da martensita permanece deformada (Figura 3.8d). Com o aquecimento acima da temperatura A_i , ocorre a reversão da transformação e a martensita deformada se transforma no monocristal de austenita, sem deformação e com mudança de forma macroscópica para a condição inicial (Figura 3.8a).

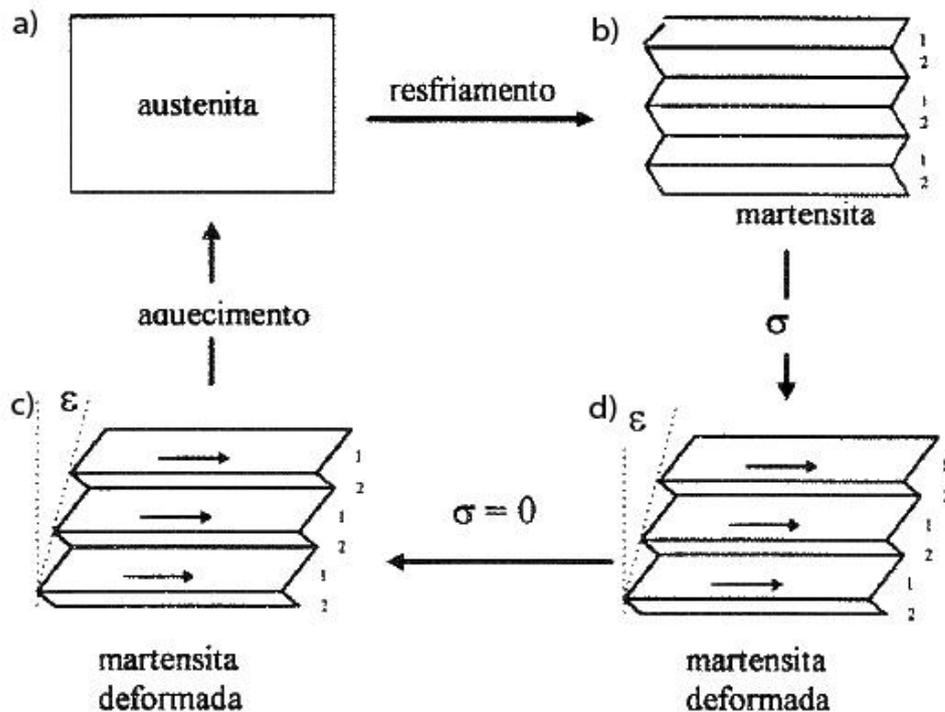


Figura 3.8 Representação esquemática do ciclo de histerese de transformações associadas ao EMF [8].

Durante a recuperação de forma, ou seja, durante a reversão da martensita para austenita, o material exerce uma força para reestabelecer a

forma e, portanto, pode realizar um trabalho mecânico. Neste sentido, esses materiais possuem potencial de aplicação em diversos setores da indústria como em junção de tubulações, conexões elétricas, atuadores elétricos e térmicos, amortecimento de vibrações, entre outros. Além disso, as ligas de NiTi com memória de forma e biocompatíveis, são empregadas na fabricação de endopróteses expansíveis (*stents*) utilizadas para prevenir ou impedir a constrição do fluxo sanguíneo em decorrência da obstrução de vasos ou artérias e também são utilizadas como fios ortodônticos em aparelhos bucais para tratamento de imperfeições da arcada dentária. No entanto, a produção e o processamento dessas ligas são complexos, o que eleva o valor agregado e conseqüentemente os custos desse material [19].

Em termos de aplicações mais usuais, a utilização de materiais dessa natureza como, por exemplo, no acoplamento de tubulações sem solda ou flange ainda é pouco expressiva, sendo promissora por se tratar de um procedimento relativamente simples e que não envolve processos que modificam a estrutura original do material ou geram gastos com elementos de fixação. Como no processo de soldagem ocorre a fusão dos materiais envolvidos, diversas alterações metalúrgicas indesejáveis podem ocorrer como, por exemplo, a sensitização (empobrecimento de elementos como o Cr nas adjacências dos contornos de grão), empenamentos e trincas térmicas que trazem conseqüências indesejáveis para aplicação. Além disso, galerias complexas dificultam a soldagem tanto para implantação quanto para manutenção e geram custos com consumíveis, energia e pessoal (soldador).

O princípio da aplicação de materiais com EMF em acoplamento de tubulações é semelhante ao funcional dos *stents*, mas no sentido contrário e está ilustrado na Figura 3.9. Enquanto os *stents*, comprimidos para um diâmetro reduzido, são introduzidos nos vasos sanguíneos e expandem com o calor do corpo aumentando o diâmetro do canal, no acoplamento de tubulações, uma luva ou bucha de diâmetro menor ou igual ao diâmetro dos tubos a serem conectados (Figura 3.9a) é, primeiramente, expandida para um diâmetro maior por meio de tensão mecânica. Este processo induz a formação de martensita- ϵ e possibilita colocar a conexão na junção dos tubos de maneira

sobreposta (Figura 3.9b). Em seguida o componente é aquecido (Figura 3.9c) e o corpo da bucha tende a reestabelecer seu diâmetro original, comprimindo os tubos e selando a junção (Figura 3.9d).

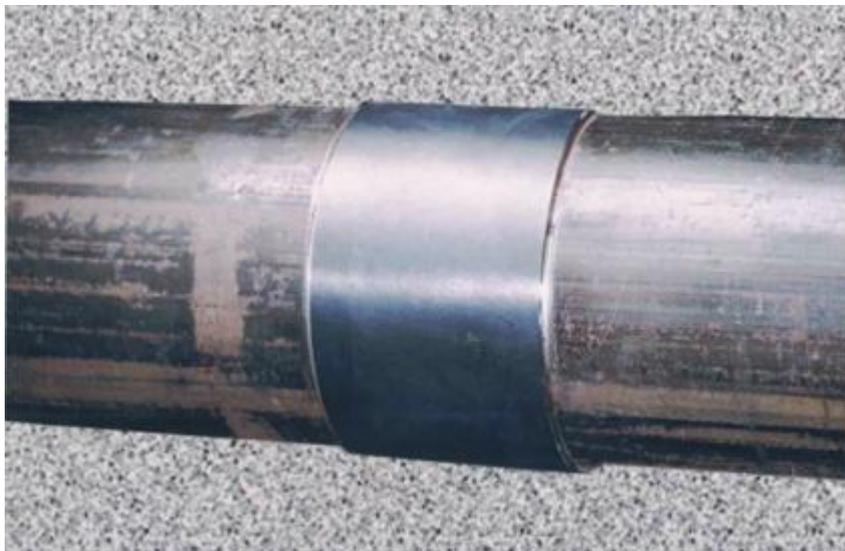
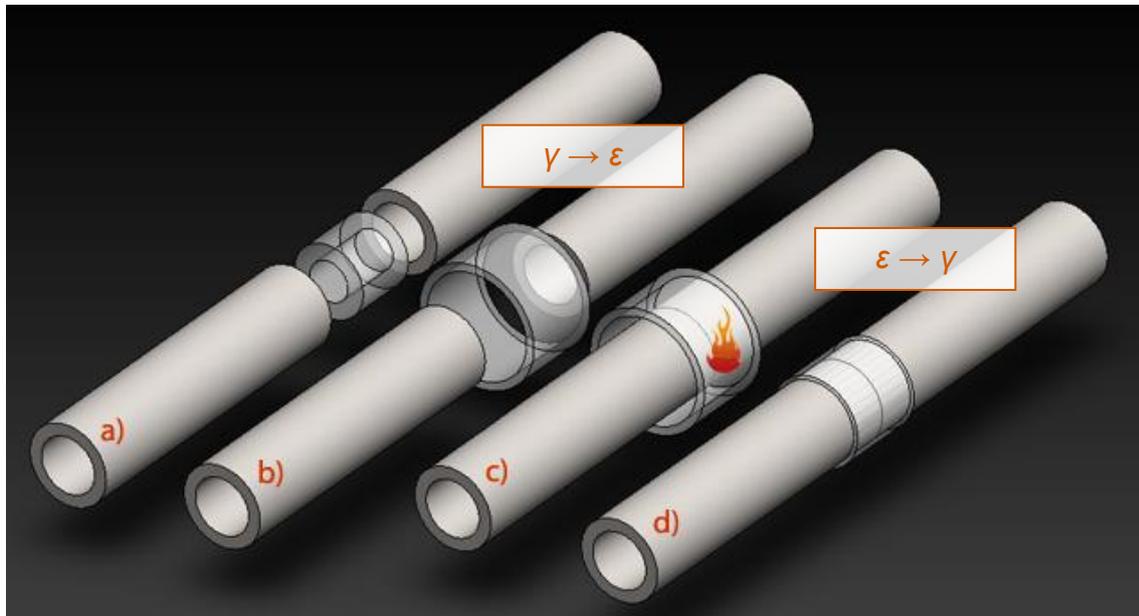


Figura 3.9 Esquema ilustrativo e imagem representativa [28] do acoplamento de tubulações utilizando uma conexão com EMF.

No entanto, a utilização de ligas de titânio e níquel com EMF em acoplamento de tubulações pode elevar significativamente os custos, tornando a técnica muitas vezes inviável financeiramente. Historicamente, a primeira

aplicação comercial nesse sentido se deu com o *CryoFit*, desenvolvido por Raychem [20] em 1970 para realizar junções do sistema hidráulico de aviões de combate do tipo F-14 da força aérea americana e empregados posteriormente na indústria aeroespacial. Esses materiais específicos são voltados para indústrias de alta tecnologia, que demandam por dispositivos de alto desempenho, nas quais os custos relativos não representam fatores críticos para implantação como ocorre na maioria dos seguimentos produtivos.

Ligas ferrosas com EMF, como as do sistema Fe-Mn-Si, são candidatas em potencial para aplicação no acoplamento de tubulações e em funções estruturais por apresentarem resultados promissores em termos de recuperação de forma e custos relativamente inferiores para fabricação e processamento. No entanto, algumas propriedades como a tensão de recuperação vinculada e a resistência à corrosão dessas ligas ainda são desafios para essa nova classe de materiais e devem ser melhor estudadas para otimizar e viabilizar tal procedimento.

3.2.1 Cristalografia da transformação associada ao EMF

Nas ligas Fe-Mn-Si, a transformação martensítica associada ao EMF ocorre pela formação de martensita ϵ , de estrutura hexagonal compacta (HC), a partir da austenita γ , de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e seu processo de reversão. Esse tipo de estrutura pode ser induzida mecanicamente por meio da aplicação de carga e possui reversibilidade mediante a aquecimento acima da temperatura A_i . No entanto, é preciso salientar que, em ligas desse sistema, dependendo das condições de composição química, processamento e tratamento térmico, pode ocorrer a formação de martensita α' , de estrutura CCC ou TCC, que apresenta, dependendo de sua morfologia, baixa reversibilidade. Geralmente a presença de martensita- α' na estrutura é indesejável, pois compromete negativamente o EMF [21-23].

Existem algumas correspondências e semelhanças entre as estruturas da austenita γ e da martensita ϵ , a saber: na estrutura CFC, os átomos estão

alocados nos vértices e nos centros das faces da célula unitária, apresentando 4 átomos em seu interior e número de coordenação 12, além de possuírem sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos. A estrutura HC também possui duas posições intersticiais e seus átomos se dispõem em camadas hexagonais, cujo número de coordenação também é 12. Desta maneira, cada átomo possui 6 vizinhos equidistantes na mesma camada e mais 6 (3 na camada superior e 3 na inferior). Além disso, os planos $\{111\}$ da estrutura CFC têm o mesmo empacotamento atômico que o plano basal $\{0001\}$ da estrutura HC [18,23,24].

Como as estruturas cristalinas também podem ser descritas em termos de planos compactos de átomos, a diferença entre as estruturas CFC e HC reside no empilhamento das camadas atômicas, especialmente onde o terceiro plano atômico está localizado. Enquanto para a estrutura HC, os planos compactos estão numa sequência do tipo ABABAB..., ou seja, os centros dos átomos no terceiro plano coincidem com os centros dos átomos do primeiro plano, na estrutura CFC, os átomos do terceiro plano estão dispostos entre os buracos formados pelos átomos do segundo plano, gerando a sequência ABCABC..., como pode ser observado na Figura 3.10.

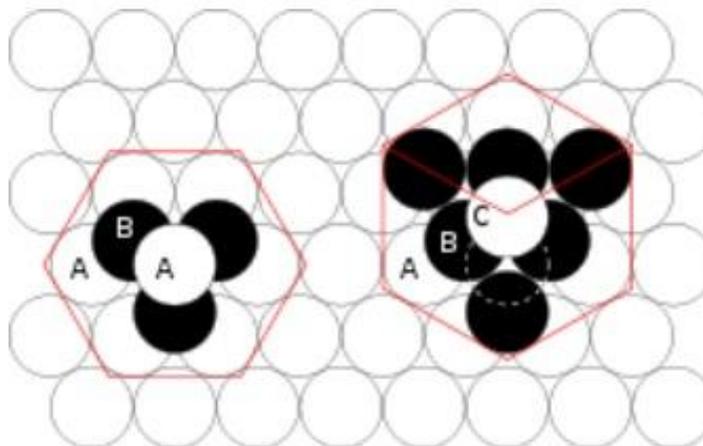


Figura 3.4 Modelo de empilhamento hexagonal compacto (à esquerda) e cúbico de face centrado (à direita). O contorno de cada rede de *Bravais* (hexagonal e cúbica) respectiva é mostrado em vermelho [22].

A transformação das estruturas pela mudança na sequência de empilhamento de ABCABC.. para ABAB... se dá pela passagem de uma discordância *parcial de Shockley* que provoca uma falha de empilhamento intrínseca na estrutura CFC do tipo ABCAB↓ABC, formando localmente a estrutura HC. Basicamente, uma discordância perfeita, representada pelo vetor de *burguers* $\overline{C'C}$ à direita na Figura 3.11, pode se movimentar entre os planos B e C e se dissociar em duas parciais. Neste caso, o deslocamento dos átomos não se daria diretamente de C' para C como no movimento da discordância perfeita, mas agora de C' para A e de A para C. Durante essa passagem, todos os átomos do cristal abaixo do plano de escorregamento são deslocados havendo a formação de uma falha no empilhamento em que os átomos na posição C estariam na posição A, os de A na posição B e os de B em C, formando a estrutura HC localmente [17,23].

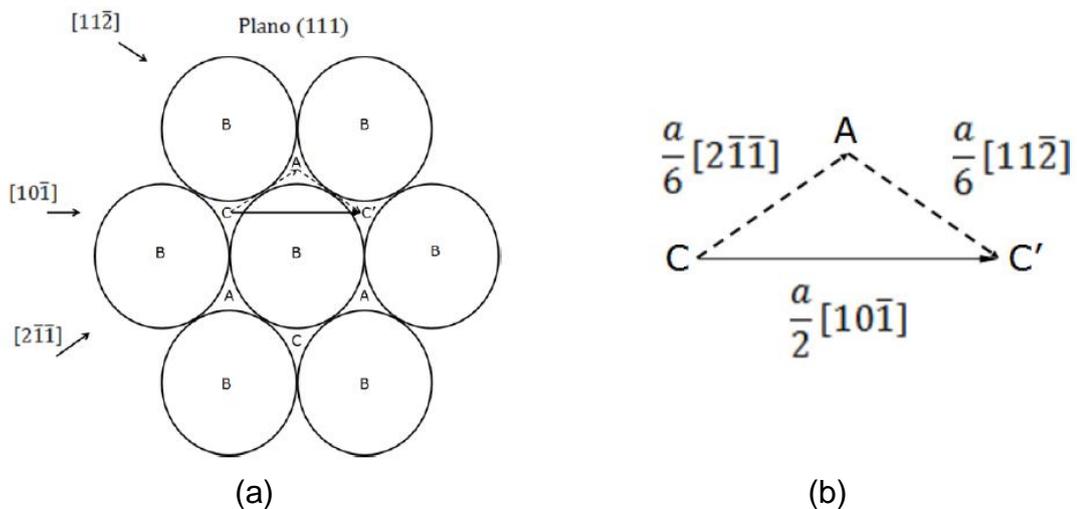


Figura 3.11 (a) Representação do escorregamento do plano (111) da estrutura CFC; (b) discordância perfeita representada pelo vetor $\overline{C'C}$ e parciais de Shockley $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$ e $\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ [17] e (c) formação da estrutura HC após a passagem das discordâncias parciais [17,23] (Continua).

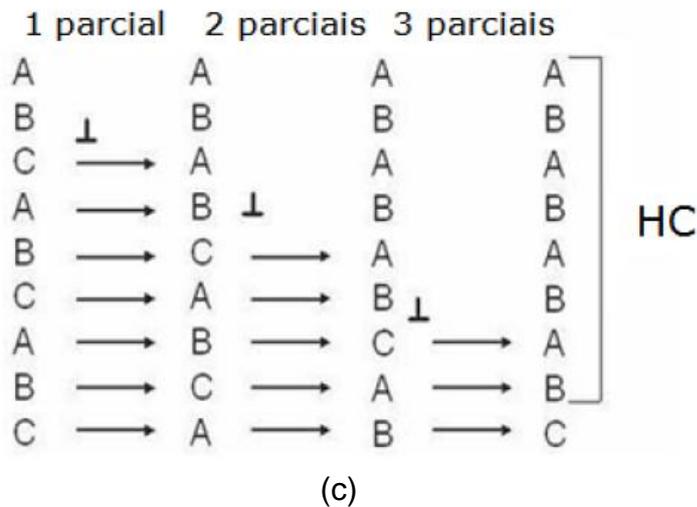


Figura 3.11 (a) Representação do escorregamento do plano (111) da estrutura CFC; (b) discordância perfeita representada pelo vetor $\overline{C}C$ e parciais de Shockley $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$ e $\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ [17] e (c) formação da estrutura HC após a passagem das discordâncias parciais [17,23].

Os estudos de Nishiyama [24], considerando a presença das fases austenítica (na forma de austenita retida) e martensítica simultaneamente, constataram que existe uma relação de orientação entre planos compactos para as estruturas CFC e HC, denominada *relação de Shoji-Nishiyama*, descrita por: $\{111\}_{\text{CFC}} // \{0001\}_{\text{HC}}$. A movimentação dessa interface é a responsável pela formação ou regressão da martensita, tanto induzida termicamente quanto mecanicamente.

3.2.2 Ligas Fe-Mn-Si com EMF

As primeiras ligas ferrosas com EMF foram desenvolvidas em meados da década de 1970 e alguns trabalhos foram publicados em ligas Fe-Pt e Fe-Pd, sem fins de aplicação em decorrência do elevado custo da matéria prima (Pt e Pd). As ligas Fe-Mn-Si com EMF representam uma alternativa interessante do ponto de vista econômico, pois, em comparação as ligas de NiTi, demandam custos relativamente baixos com matéria prima e produção. Essas ligas são estudadas desde meados de 1970, quando Enami e colaboradores [25] observaram o fenômeno de recuperação de forma em uma

liga binária Fe-18,5Mn (% em peso) policristalina, por meio de ensaios de dobramento. Os autores relataram baixa recuperação de forma em comparação com os resultados conhecidos das ligas não ferrosas e atribuíram a baixa reversibilidade à introdução de deformação plástica permanente na matriz austenítica. Em 1982, no mesmo grupo de pesquisas, Sato *et. al.* [5] relatou resultados positivos em termos da recuperação de forma em uma liga Fe-30Mn-1Si, alavancando os estudos e publicações em ligas desse sistema. No Brasil, os primeiros trabalhos relevantes com ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni foram realizados pelo Grupo de Memória de Forma do Departamento de Engenharia de Materiais da Unicamp, introduzidos pela tese de Otubo [8], com desmembramentos para demais trabalhos com foco na resistência à corrosão e refino de grão de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) [26,27]. Posteriormente, trabalhos de grande relevância foram desenvolvidos no Laboratório de Corrosão do DEMa/UFSCar, principalmente voltados à caracterização da resistência à corrosão dessas ligas [28-31].

Em comparação com as ligas de níquel e titânio, as ligas Fe-Mn-Si com EMF ainda apresentam baixo grau de recuperação de forma (2-3% para as ligas ferrosas e 7-8% para o nitinol). A literatura também indica valores baixos de tensão de recuperação vinculada para esse tipo de material, o que torna sua aplicação como acoplamento de tubulações sem solda ainda pouco expressiva [9,32]. Associado a isso ainda reside o problema da baixa resistência à corrosão localizada dessas ligas, principalmente devido ao elevado teor de Mn e a facilidade que esse elemento tem em formar óxidos e sulfetos que servem como sítios energeticamente favoráveis para a nucleação desse tipo de corrosão. Neste sentido, faz-se necessário investigar novos métodos para aumentar não só a recuperação de forma, mas também a tensão de recuperação vinculada e a resistência à corrosão de ligas do sistema Fe-Mn-Si de forma a ampliar o campo de aplicações para esses materiais.

3.2.3 Principais fatores que influenciam o EMF

De maneira geral, os fatores que influenciam positivamente o EMF estão associados àqueles que favorecem a transformação martensítica induzida por deformação e/ou facilitam seu processo de reversão. Além disso, é sabido que os elementos de liga [2,7], o nível de pré-deformação [33], a temperatura de deformação [3,33] e os tratamentos térmicos e termomecânicos [33] influenciam diretamente na recuperação de forma.

Em resumo, para obter um bom EMF, a deformação imposta mecanicamente ao material deve fornecer energia suficiente para que ocorra somente a transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \epsilon$), sem ocorrência de escorregamento de discordâncias perfeitas. Para isso, a matriz austenítica deve apresentar elevado limite de escoamento de modo a suprimir esse escorregamento e conseqüentemente, evitar a deformação plástica permanente (não reversível). No mesmo sentido, a diminuição da tensão crítica da transformação martensítica induzida por deformação também evita o escorregamento permanente, melhorando as propriedades de memória de forma desses materiais [4,8]. Do ponto de vista cristalográfico, a tetragonalidade c/a da martensita (razão entre arestas da célula unitária) também pode influenciar positivamente o EMF, no seguinte sentido: quanto maior for essa relação, menor será a componente de cisalhamento por maclação e também a energia do contorno de macla, facilitando para que as deformações associadas à transformação ocorram por maclação, que é reversível [8].

Do ponto de vista estrutural, Kajiwara e colaboradores [34], em seus estudos com ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni, concluíram que para obter um bom EMF, a austenita deveria conter alta densidade de falhas de empilhamento que serviriam como sítios preferenciais para nucleação de martensita- ϵ , produzindo placas finas com uma única variante da martensita e com boa reversibilidade. Eles concluíram que após ciclos de tratamentos termomecânicos (deformações à temperatura ambiente, seguido de tratamentos térmicos de recozimento), as bandas de martensita- ϵ induzida por deformação se formavam em domínios a

partir de falhas de empilhamento que se dispunham uniformemente sobre o sistema de escorregamento primário. Dessa forma, a fração volumétrica de martensita ϵ induzida mecanicamente aumentaria e, por consequência, melhoraria o EMF.

Esses ciclos de tratamentos termomecânicos são amplamente explorados na literatura e normalmente denominados por “treinamento” [35,36]. Esse método é considerado uma das maneiras mais efetivas de melhorar a recuperação de forma para ligas do sistema Fe-Mn-Si, pois após 3 a 4 ciclos de deformação e aquecimento, a recuperação de forma aumenta significativamente e fica em torno de 5-6% [35]. No entanto, esse procedimento eleva os custos e o tempo de produção, sendo difícil à aplicação em peças de grande porte ou com geometrias complexas.

Do ponto de vista prático e almejando a produção em larga escala, os parâmetros mais viáveis a serem investigados, de forma a suprir as deficiências de recuperação de forma e resistência à corrosão dessas ligas, estão associados às etapas de elaboração e processamento termomecânico para obtenção do produto final. A primeira etapa pode ser beneficiada pelo controle da composição química, conhecendo-se os elementos que atuam efetivamente no EMF e as proporções adequadas para obter um balanço positivo entre recuperação de forma e resistência à corrosão. Pelo processamento termomecânico, diferentes microestruturas são capazes de ser obtidas e otimizadas, aumentando os sítios de nucleação da martensita- ϵ e a resistência ao escoamento da matriz austenítica, melhorando a recuperação de forma.

3.2.3.1 Composição química

A composição química pode influenciar no EMF de maneira significativa, principalmente no controle da temperatura M_i e na redução da energia de falha de empilhamento (EFE). Os elementos gamagênicos como o C, Mn e Ni estabilizam a austenita, abaixando a temperatura M_i , o que possibilita a formação de martensita- ϵ induzida mecanicamente à temperatura ambiente,

em aços inoxidáveis de baixo teor de carbono. O Mn tem papel essencial nesse sistema de ligas, pois diminui efetivamente a M_i e favorece a formação (estabilização) da martensita- ϵ induzida, tanto termicamente quanto mecanicamente. Dependendo desse teor, a liga pode apresentar as fases α' (teores abaixo de 10%), $\alpha' + \epsilon$ (teores entre 10 e 14%, sendo que a transformação admite a sequência $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$) ou apenas ϵ (acima de 14%) quando da transformação martensítica [5,34]. Como a formação da martensita- ϵ e sua reversão dependem da expansão e contração de discordâncias parciais de Shockley, menores valores de EFE obtidos pela variação da composição química são desejáveis para melhorar o EMF das ligas inoxidáveis.

Outros elementos como o Si e Cr também influenciam o EMF. O Si em solução sólida aumenta a resistência mecânica da matriz austenítica, dificultando a deformação plástica por escorregamento permanente e ainda diminui a EFE, assim como o Cr, favorecendo a formação e movimentação de discordâncias parciais de Shockley. O aumento no teor de Si também provoca um pequeno aumento na relação c/a da martensita e com isso a variação volumétrica que ocorre na transformação é menor, evitando a ocorrência de deformação plástica, e ainda contribui para elevar a resistência à corrosão. Sato e colaboradores [5] observaram, trabalhando com um monocristal de Fe-30Mn-1Si, que a adição de 1% de Si suprimia o aparecimento da fase α' e a reação martensítica se dava apenas pela transformação ($\gamma \rightarrow \epsilon$). O Cr também é responsável pelo caráter inoxidável da liga e influencia de maneira mais branda a variação da temperatura M_i . No entanto, foi relatado que para teores acima de 9%, o material ficaria fragilizado pela formação de fase- σ na estrutura [7]. O Ni entra neste contexto de forma a suprimir essa reação, assim como o carbono e o nitrogênio.

Alguns estudos [37,38] levam em consideração a redução do teor de Mn em ligas Fe-Mn-Si sem que haja perda significativa no EMF. Essa redução objetiva melhorar a resistência à corrosão, pois o teor elevado de Mn em ligas dessa natureza, além de elevar os custos de produção (apresenta baixa pressão de vapor e por isso não se recomenda ser fundido em fornos

convencionais a arco elétrico), pode contribuir para a diminuição da resistência a corrosão por pites. Trabalhos realizados no Laboratório de Corrosão do DEMA/UFSCar [31] mostraram que quanto maior o teor de Mn na liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni, maior a taxa de corrosão desses materiais em meio ácido e observaram que a passividade dessas ligas torna-se significativamente degradada pela adição de Mn. Esse efeito deletério foi relacionado a características químicas do Mn como sua baixa eletronegatividade, ampla faixa de pH e potencial em que os íons Mn^{2+} são estáveis no diagrama de Pourbaix e alta tendência a formação de inclusões não metálicas que atuam como sítios preferenciais de nucleação da corrosão localizada [28]. No entanto, conforme exposto anteriormente, o decréscimo do teor de Mn aumenta a temperatura M_i e diminui a estabilidade da martensita ϵ , favorecendo a formação da martensita α' , prejudicando o EMF.

Considerando a aplicação no acoplamento de tubulações, a resistência à corrosão dessas ligas deve ser considerada para que se garanta o sucesso da aplicação, pois as tubulações geralmente transportam fluídos carregados em íons cloretos (Cl^-) e cátions hidrogênio (H^+), o que torna esses dispositivos particularmente sujeitos à corrosão, tanto generalizada quanto localizada. Além disso, a própria tensão de recuperação vinculada ou tensões oriundas de tratamentos térmicos, em conjunto a ambientes com pH ácido contendo cloretos, podem ocasionar falhas por mecanismo de corrosão sob tensão [8]. Nesse sentido, devem-se buscar alternativas de composição química que atendam as necessidades de resistência à corrosão, sem prejudicar o EMF.

3.2.3.2 Microestrutura

Dentre os fatores que influenciam o EMF, o mais interessante de ser explorado, principalmente por questões práticas e financeiras, é a modificação da microestrutura, em especial, o refinamento do tamanho médio de grão austenítico. Alguns autores [39,40] relataram efeito positivo no EMF em amostras com granulação fina em comparação a amostra com grãos

grosseiros, além de relatarem novos métodos de modificação da microestrutura que melhoram significativamente a recuperação de forma [41-44].

As pesquisas nesse sentido tiveram início no Brasil com Otubo [8], em que o autor levanta a hipótese de que o tamanho de grão interferiria de maneira significativa na recuperação de forma de ligas do sistema Fe-Mn-Si. Para um mesmo tratamento termomecânico, aquele material que apresentava menor tamanho de grão, a partir de uma deformação inicial de 4%, obtinha recuperação de forma de 80%, enquanto o material de granulação mais grosseira, com mesma pré-deformação, apresentava recuperação de apenas 65%. Segundo Otubo, ligas com granulação fina disponibilizam uma grande área superficial de contornos de grão em que as deformações associadas ao movimento das discordâncias parciais de Shockley e da transformação martensítica induzida por deformação são acomodadas elasticamente, favorecendo a transformação. Segundo o autor, para que a transformação ($\gamma \rightarrow \epsilon$) ocorra, as parciais devem percorrer de um contorno a outro e se varrerem lateralmente. Quanto menor o tamanho de grão, menor será a distância que as parciais de Shockley deverão percorrer para atingir os contornos de grão em comparação a amostras com granulometria grosseira. Neste último caso, devido a grande distância a ser percorrida, muitas vezes torna-se energeticamente favorável a nucleação de uma nova variante da martensita para aliviar a tensão de deformação imposta pela transformação.

Em outro trabalho, Otubo [26] mostrou que o decréscimo do tamanho de grão também diminuía o número de orientações das variantes da martensita, fator positivo para as propriedades de recuperação de forma. Utilizando a técnica de EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*), o autor mostrou que materiais com grãos finos, apresentavam martensita com apenas uma orientação ao contrário de materiais com grãos grosseiros em que identificaram diversas variantes, muitas vezes truncadas, não atravessando o grão. Nas regiões em que ocorre a colisão entre as bandas de martensita- ϵ há a formação de martensita- α' , não móvel, que degrada consideravelmente a recuperação de forma.

Nascimento [27], dando continuidade aos estudos de Otubo, verificou que a redução do tamanho de grão da austenita realmente influenciava positivamente na recuperação de forma de ligas do sistema Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co. Nascimento induziu a formação da martensita ϵ por meio de ensaios de compressão, adotando uma pré-deformação de 4% e constatou diferenças na recuperação de forma para amostras com diferentes tamanhos de grão e submetidas a ciclos de tratamentos termomecânicos. Considerando apenas o primeiro ciclo, amostras com tamanho médio de grãos da ordem de 75 μm apresentaram recuperação de forma total (fração recuperada elasticamente mais a fração recuperada pelo EMF) da ordem de 57%, em contrapartida a 37% para amostras com tamanho médio de grãos de 129 μm . A autora justificou essa melhora no comportamento afirmando que maior quantidade de martensita- ϵ era induzida durante a deformação nas amostras com menor tamanho de grão e que durante o aquecimento, a fração volumétrica revertida era maior, melhorando assim a recuperação de forma. Essa maior quantidade de martensita induzida ocorre devido ao abaixamento da tensão crítica para transformação martensítica em virtude da maior quantidade de contornos de grão, que atuam como sítios preferenciais para nucleação da martensita- ϵ .

Novos métodos de refinamento da microestrutura estão sendo utilizados no intuito de verificar as propriedades físicas em materiais com granulações extremamente finas, da ordem de poucos microns a centenas ou dezenas de nanômetros. Os métodos que envolvem DPS como o ECA ou torção sob alta pressão (HPT) são explorados na literatura e mostram resultados significativos quanto ao refinamento da microestrutura [10]. O interesse de obter estruturas de grãos ultrafinos se deve as propriedades físicas e mecânicas que proporcionam em materiais dessa natureza, como, por exemplo, elevada resistência associada a excelente ductilidade. Além de obter grãos finos, outra vantagem está relacionada à possibilidade de impor elevadas deformações sem que haja necessariamente redução de área como na maioria dos processos de deformação convencionais (deformações em torno de 2).

Em relação aos aços inoxidáveis com EMF, Zhang e colaboradores [45-47], trabalhando com ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(C), estudaram o efeito do

processamento por ECA, seguido de envelhecimento em diferentes temperaturas nas propriedades de memória de forma. Os autores obtiveram um grau de recuperação de forma da ordem de 4,1%, em amostras com pré-deformadas e posteriormente envelhecidas. Embora esse valor ainda seja relativamente baixo, nota-se um ganho significativo de recuperação de forma em comparação a amostras não processadas por esse método ($\approx 2\%$). Os autores verificaram que o processamento por ECA refinava a microestrutura, porém, introduzia um número significativo de discordâncias que deveriam ser eliminadas posteriormente por meio de tratamento térmico de envelhecimento. Para temperaturas de envelhecimento relativamente baixas, não há energia suficiente para dissipação das discordâncias, ou seja, elas permanecem na matriz e isso bloquearia o escorregamento das parciais de *Shockley*, dificultando a reversão da estrutura HC para CFC, diminuindo o EMF. Com o aumento da temperatura de envelhecimento, a densidade de discordâncias decresce e a movimentação das parciais é facilitada, melhorando o EMF. Além disso, durante o envelhecimento, a elevada densidade de discordâncias (oriundas do processamento por ECA) aumentou significativamente a cinética de precipitação de carbonetos, que, por sua vez, elevaram a resistência da matriz, contribuindo para o EMF. A Figura 3.12 mostra graficamente o resultado apresentado.

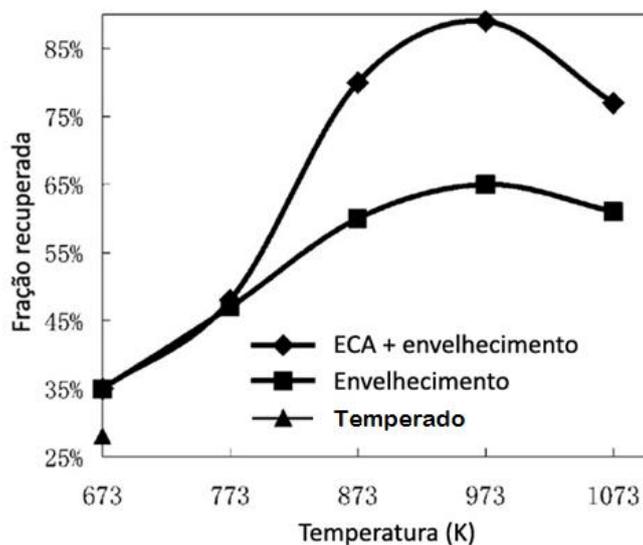


Figura 3.12 Efeito da temperatura de envelhecimento na recuperação de forma para amostras processadas por ECA e posteriormente envelhecidas e amostras somente envelhecidas [47].

Além do efeito positivo sobre a recuperação de forma, recentemente [45] foram obtidos valores significativos da ordem de 480 MPa de tensão de recuperação vinculada em ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF, deformadas por ECA e envelhecidas na temperatura de 600°C. Esses valores estão acima dos 250 MPa obtidos para amostras não deformadas e são compatíveis com as tensões necessárias para realizar a vedação correta no acoplamento de tubulações sem solda (aproximadamente 400 MPa). Esse fato mostra que o processamento por ECA é um método efetivo para aumentar não só a recuperação de forma como também a tensão de recuperação vinculada.

Em ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni contendo carbono, o efeito da deformação e subsequente envelhecimento pode, além de refinar a estrutura, precipitar carbonetos na estrutura. Embora em muitos casos seja interessante a precipitação, tendo em vista que os precipitados podem atuar como inibidores de crescimento de grão durante os recozimentos e endurecem a matriz, sua formação empobrece a matriz em elementos como Cr e Ni o que reduz significativamente a resistência à corrosão dessas ligas. De fato, esses precipitados, quando dispersos, podem melhorar o EMF pelo aumento da

resistência da matriz austenítica, reduzindo a possibilidade de escorregamento de discordâncias e conseqüente deformação plástica permanente. Recentemente, os estudos de Wen Y.H. *et. al.* [42] com uma liga Fe-14Mn-5Si-8Cr-4Ni-0,16C mostraram que, após deformação a frio seguido de tratamento térmico de envelhecimento, partículas de $Cr_{23}C_6$ podem precipitar alinhadamente dentro dos grãos austeníticos, formando pequenos domínios onde a martensita- ϵ pode ser induzida mecanicamente. Estes domínios diminuem e até mesmo previnem a colisão/intersecção entre as bandas de martensita- ϵ . Desta forma, não haverá formação de martensita α' nas regiões em que ocorre o truncamento, melhorando significativamente o EMF. A Figura 3.13a mostra a presença de defeitos ou fases secundárias dividindo o grão austenítico em domínios menores que servem de obstáculo para as colisões entre bandas de martensita pertencentes a outros domínios (Figura 3.13b). Se a precipitação de partículas for alinhada, isso torna a subdivisão dos grãos altamente ordenada, como mostrado na Figura 3.13c, melhorando significativamente o EMF.

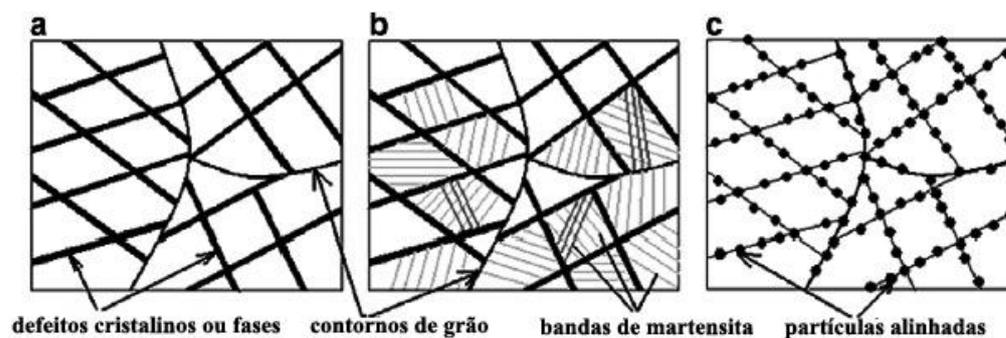


Figura 3.13 Precipitação de fases e partículas de segunda fase após pré-deformação seguido de envelhecimento. Os grãos austeníticos ficam subdivididos em domínios alinhados [42].

Trabalhando nesse sentido, Wen Y. *et. al.* [44] obtiveram uma liga com composição Fe-18Mn-5,5Si-9,5Cr-4Ni, que apresentava microestrutura austenítica com ferrita- δ residual na condição fundida. Essa liga apresentou recuperação de forma de aproximadamente 6,4% após envelhecimento e sem tratamentos termomecânicos, resultado muito promissor em relação a otimização da recuperação de forma. Segundo o autor, a ferrita- δ em forma de

lamelas (vermicular) no interior do grão atua de maneira similar aos precipitados alinhados, ou seja, formam subdomínios dentro dos grãos austeníticos em que a martensita- ϵ induzida por deformação pode se formar e se acomodar sem que haja truncamento e formação de martensita α' (Figura 3.14). Essa mistura de microconstituintes pode ser conseguida variando-se a composição química do material de modo a obter valores de Cr e Ni equivalentes e sua respectiva relação (Cr_{eq}/Ni_{eq}) condizentes com regiões do diagrama de *Schaeffler* em que há a formação de ferrita na matriz austenítica (região superior à direita do diagrama). No entanto, embora a presença de partículas de segunda fase dessa natureza seja indesejável do ponto de vista da corrosão, pois empobrece a matriz de elementos como Cr e Ni, o resultado da recuperação de forma para essa condição é atrativo e essa modificação microestrutural deve ser melhor investigada para que este artifício se torne viável, sem comprometer significativamente a resistência à corrosão.

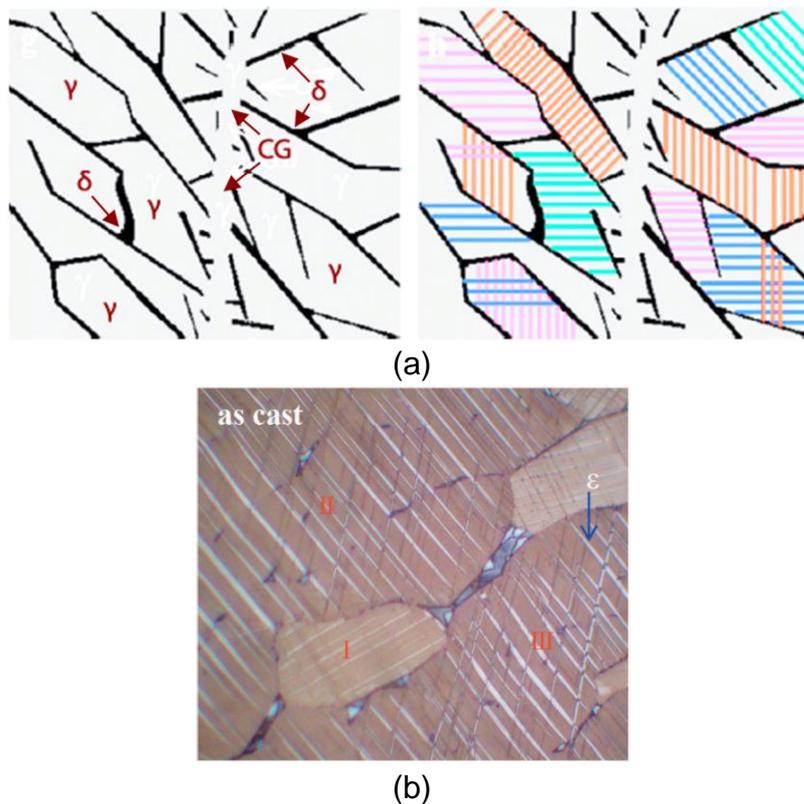


Figura 3.14 (a) Imagem esquemática das lamelas de ferrita- δ subdividindo o grão austenítico em domínios menores e a martensita- ϵ confinada no interior dessas regiões e (b) micrografia evidenciando os domínios I, II e III e a martensita- ϵ [44].

Do exposto anteriormente, fica notável a influência da modificação microestrutural na recuperação de forma e como este princípio pode contribuir para obtenção de ligas com baixo teor de Mn, mais resistentes à corrosão e que apresentem recuperação de forma significativa.

3.3 Resistência à corrosão de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF

A resistência à corrosão é de fundamental importância para a aplicação prática de qualquer tipo de material metálico exposto a ambientes propícios à ocorrência de fenômenos de natureza eletrolítica. Diversos estudos foram realizados sobre a resistência à corrosão de ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF e a seguir é feita uma breve revisão da literatura.

Dentre os fatores que influenciam na resistência à corrosão de ligas metálicas, o primeiro e mais conhecido é a composição química. Sabe-se que a

adição de elementos de liga como o Cr, Ni, Cu, Si, entre outros, em suas devidas proporções, altera significativamente o comportamento quanto à corrosão de ligas ferrosas em meios agressivos e oxidantes. Além disso, a estrutura do material, ou seja, sua composição volumétrica de fases e sua condição metalúrgica também afetam diretamente na resistência à corrosão [49].

Nas ligas à base de Fe-Mn-Si com EMF, além da composição química, os principais fatores que a literatura aponta como sendo importantes na caracterização da resistência à corrosão são a fração volumétrica de martensita- ϵ , microestrutura do material, levando em consideração a presença de fases/microconstituintes detrimenais, e o processamento termomecânico (encruamento e tensões residuais) [50].

Xuemei e Yansheng [51] em seu trabalho afirmaram por meio de ensaios de polarização anódica em soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4) 1M e de NaCl 3,5% que a resistência à corrosão das ligas ferrosas com EMF decai com o aumento da fração volumétrica de martensita- ϵ na estrutura do material. Os autores verificaram que quanto maior a fração de martensita- ϵ , maiores eram os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e mais ativo era o potencial de corrosão (E_{corr}). Os autores atribuíram tal efeito à dissolução preferencial da martensita- ϵ com alta densidade de falhas de empilhamento, além da formação de pares galvânicos entre as ripas de martensita e austenita. Entretanto, Charfi e colaboradores [52] publicaram estudos em liga Fe-32Mn-6Si indicando que a resistência à corrosão generalizada aumentaria em função do teor de martensita- ϵ induzida por deformação, observado pela perda de massa em ensaio de imersão em solução de Na_2SO_4 0,5M cerca de 30% menor para a condição da microestrutura com a presença de martensita- ϵ em comparação com aquela composta unicamente de austenita- γ .

A literatura também aponta que a variação microestrutural e o tratamento termomecânico tem pouca influência na resistência à corrosão das ligas a base de Fe-Mn-Si com EMF. Soderbeg et. al. [53] estudaram uma série de ligas ferrosas variando-se os teores de Mn, Cr, Ni e N, submetidas a tratamentos termomecânicos para a obtenção de três condições distintas:

solubilizadas, solubilizadas e deformadas e solubilizadas, deformadas e recuperadas. Os autores verificaram corrosão generalizada para todas as condições ensaiadas, por meio de polarização anódica em solução de NaCl 3,5%, sem identificação de patamar de passivação. A baixa resistência à corrosão foi atribuída ao elevado teor de Mn que, segundo os autores, impede que ocorra a formação do filme passivo.

Por meio de polarização anódica em soluções de NaCl 3,5% e H₂SO₄ 0,5M, Maji et.al. [54] investigaram a influencia da variação microestrutural na resistência a corrosão de liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-Ni. Por meio de diferentes tratamentos térmicos os autores obtiveram estruturas compostas por diferentes microconstituintes e praticamente não observaram diferenças significativas nas curvas de polarização, salvo por uma ligeira diferença no patamar de passivação. Rovere [29] também observou que para uma dada composição, a variação microestrutural (obtida a partir de diferentes tratamentos térmicos) tem efeito pouco significativo sobre os parâmetros medidos em ensaios de polarização em H₂SO₄ 0,5M para ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co), como pode ser observado na Figura 3.15, em que as curvas são praticamente coincidentes. Assim como Maji et. al., o autor justifica a pouca variação no comportamento anódico e na taxa de corrosão pela ausência de difusão durante a transformação martensítica e a pequena diferença de composição entre as fases presentes na microestrutura.

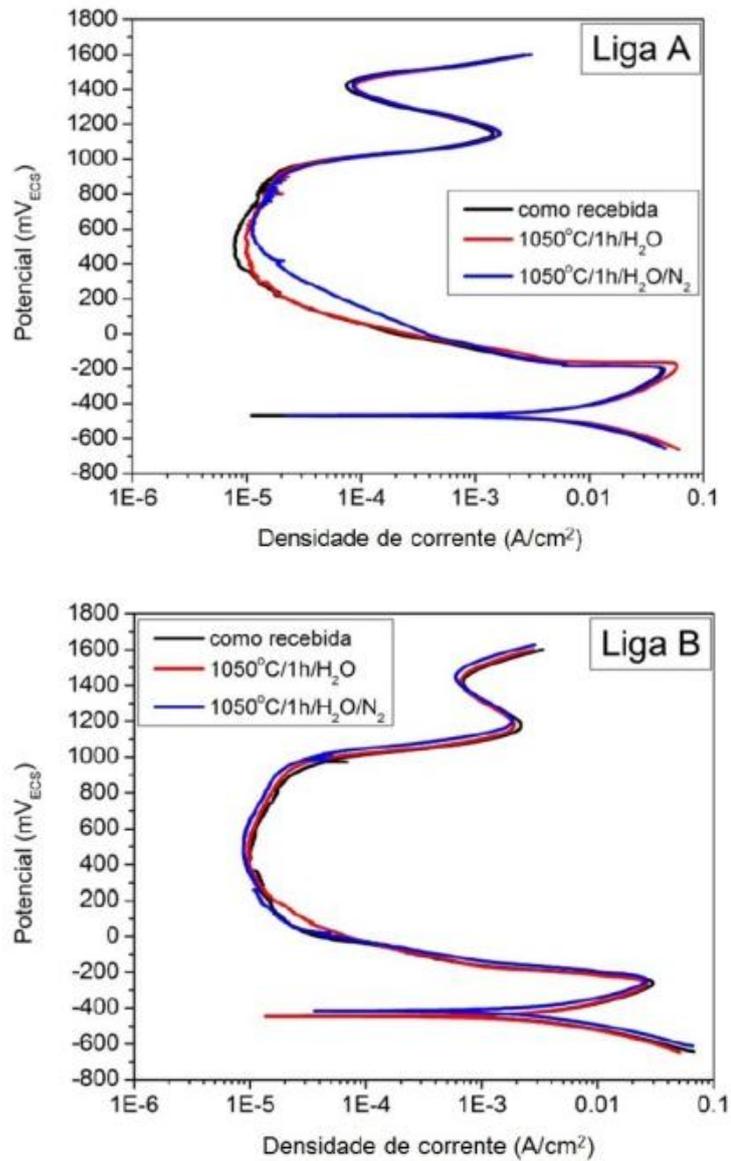


Figura 3.15 Curvas de polarização potenciodinâmica em H₂SO₄ 0,5M com diferentes condições de tratamento térmico (microestruturas) para três ligas com EMF [29] (Continua).

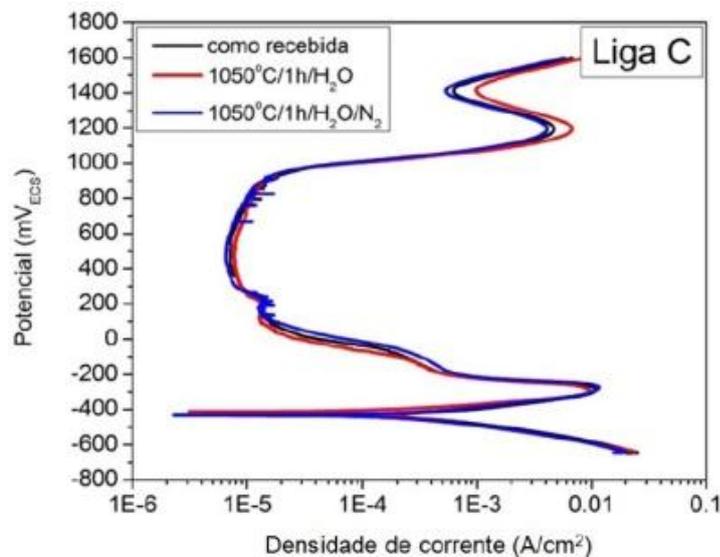


Figura 3.15 Curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M com diferentes condições de tratamento térmico (microestruturas) para três ligas com EMF [29].

Comparando as curvas de polarização potenciodinâmicas em solução H_2SO_4 0,5M das ligas com EMF entre si e também com a curva obtida para um aço inoxidável tipo AISI 304, Rovere [29] mostrou que todas as curvas apresentam regiões de transição ativo-passivo bem definidas, porém observou que o comportamento anódico das ligas na região de dissolução ativa é significativamente diferente, principalmente em termos do potencial de passivação primário (E_{pp}) e da densidade de corrente crítica para passivação (i_{crit}), como pode ser visto na Figura 3.16. O autor justifica o comportamento pela diferença de composição química entre as ligas estudadas. No entanto, embora a formação do filme passivo sobre a superfície das ligas com EMF seja mais difícil em comparação com a do aço inoxidável 304, os valores de densidade de corrente passiva (i_{pass}) mostram que as proteções dos filmes formados são semelhantes e o autor ressalta que essa proteção é bastante elevada levando em consideração a diferença dos teores de Cr das ligas com EMF quando comparadas ao aço inoxidável AISI 304 (9-13% em peso para as ligas com EMF contra 18% para o aço 304). Por meio de análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), o autor justifica que os filmes de elevada resistividade, formados anódicamente em solução de H_2SO_4 0,5M sobre as ligas com EMF, possuem composição de um oxi-

hidróxido de Cr^{3+} com cátions de Si^{4+} incorporados na forma química de silicatos, o que promove a boa resistência do filme passivo.

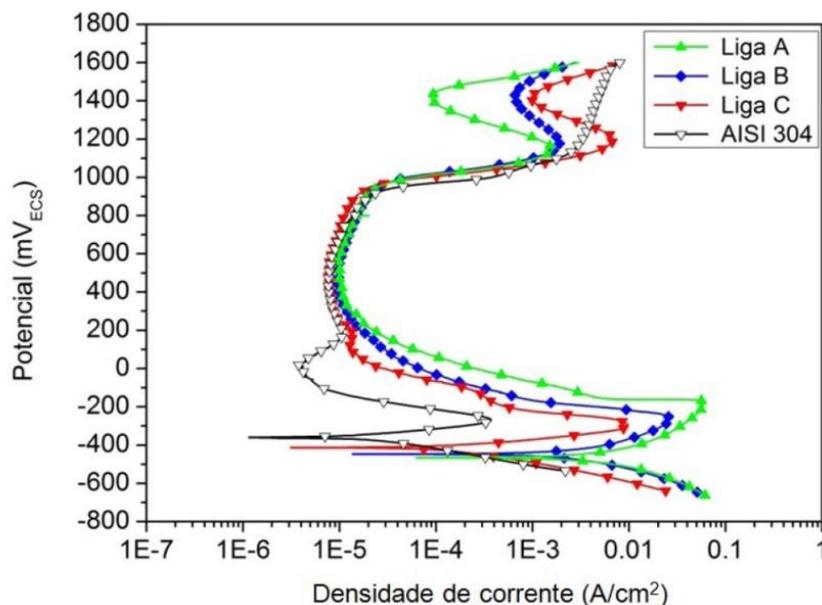
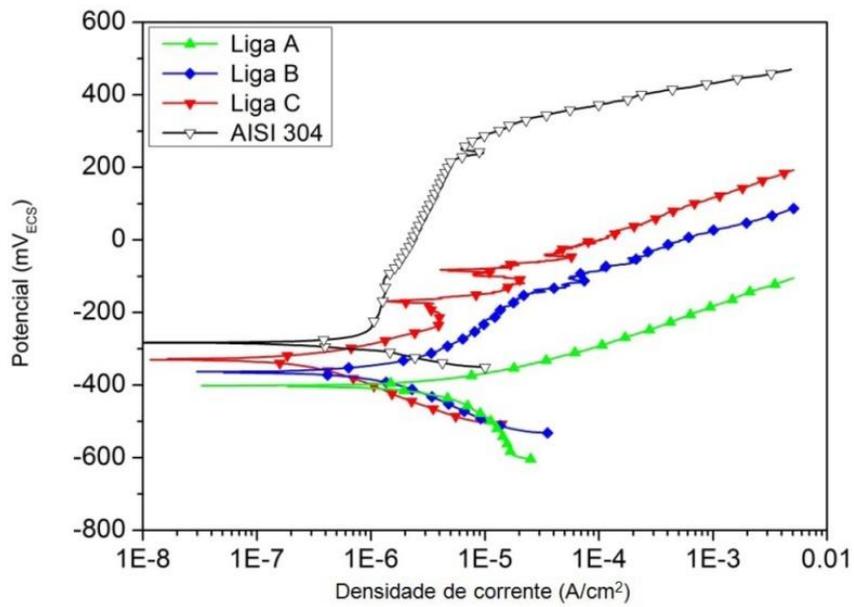
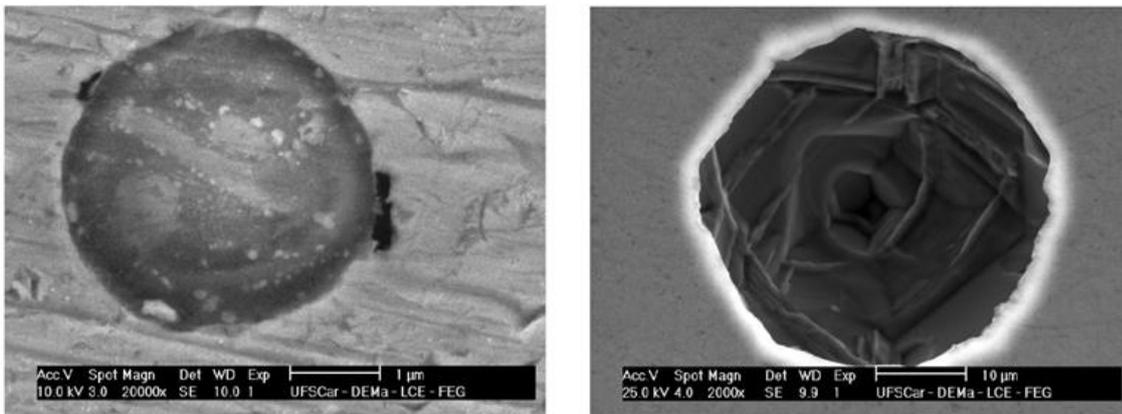


Figura 3.16 Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M para três ligas com EMF e aço inoxidável AISI 304 [28].

Em meios contendo cloretos (Cl^-) as ligas inoxidáveis com memória de forma normalmente apresentam menor resistência à corrosão por pites em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos. Por meio de ensaios de polarização potenciodinâmicas em solução de NaCl 3,5%, Rovere [28] observou que as ligas com EMF possuem o E_{corr} menor que o do aço inoxidável AISI 304, indicando que as ligas são mais ativas em virtude dos teores de Cr e Mn que deslocam o E_{corr} para potenciais mais ativos. O autor também observou que as ligas inoxidáveis com EMF não apresentam uma região passiva bem definida como a do aço inoxidável AISI 304, dificultando a determinação do potencial de pite como pode ser observado na Figura 3.17. Segundo Park e Know [55], o teor de Mn é responsável pela passividade limitada das ligas com EMF, pois quanto maior for este teor, maior serão os números e os tamanhos das inclusões de sulfetos e óxidos contendo Mn, que atuam como sítios preferenciais para a nucleação da corrosão por pite.



(a)



(b)

Figura 3.17 (a) Curvas de polarização potenciodinâmicas em solução de NaCl 3,5% para as ligas com EMF e o aço inoxidável AISI 304; (b) Imagem mostrando uma inclusão de MnS servindo como nucleação de um pite [28].

4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Elaboração da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni e processamento termomecânico

Conforme salientado nos capítulos iniciais do trabalho, os processos de fabricação de ligas inoxidáveis com EMF descritos na literatura envolvem técnicas onerosas que dificultam a obtenção desses materiais em escala produtiva e com baixo custo para aplicação industrial. A elaboração de ligas em fornos de indução a vácuo e os tratamentos termomecânicos subsequentes requerem cuidados e insumos que encarecem demasiadamente o produto final, muitas vezes tornando sua produção impraticável [8]. Além disso, poucos trabalhos foram desenvolvidos utilizando-se técnicas de fusão e processamento condizentes com a produção em larga escala. A proposta do presente trabalho engloba a produção da liga utilizando-se métodos convencionais de fundição, como a fundição em forno de indução sem atmosfera controlada.

A composição química nominal da liga foi planejada com base nas evidências teóricas e resultados experimentais de trabalhos com ligas do sistema Fe-Mn-Si para se obter um bom EMF, levando em consideração a redução da EFE, e também boa resistência à corrosão [48,56].

A alteração do valor da EFE proporciona a modificação dos mecanismos de deformação da estrutura cristalina. Para altos valores de EFE, a distribuição da estrutura de discordâncias na microestrutura do material é do tipo celular, devido à elevada mobilidade das discordâncias parciais pelos mecanismos de deslizamento cruzado e escalagem. Quando os valores de EFE são baixos, o espaçamento entre as parciais é grande, dificultando a ocorrência de deslizamento cruzado e escalagem. Neste último caso, a deformação da estrutura pode-se dar pela formação de maclas ou pela transformação de fase induzida pela deformação [57].

Pode-se calcular o valor teórico da EFE a partir da Equação 4.1 [58], proposta para ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EFE. A equação foi desenvolvida para

ligas semelhantes à descrita neste trabalho e pode ser utilizada para obter um resultado qualitativo aproximado.

$$EFE\left(\frac{mJ}{m^2}\right) = 28,87 + 1,64\%Ni - 1,1\%Cr + 0,21\%Mn - 4,45\%Si \quad \text{Eq. 4.1 [58]}$$

Observando a equação é possível analisar a contribuição de cada elemento químico na EFE. O Si reduz fortemente a EFE, porém é sabido que teores muito acima de 4% podem promover a formação de fases de baixo ponto de fusão e susceptíveis à formação de trincas, principalmente na presença de Ni. O Cr também é capaz de reduzir a EFE, porém de maneira menos efetiva em comparação ao Si e seu efeito é mais significativo para teores próximos de 9%. Acima desse valor, é necessário reduzir o teor de Si (e, por consequência, aumentar a EFE) para que não ocorra a formação de fase- σ . O Cr confere o caráter inoxidável da liga, aumentando a resistência à corrosão do material. O Ni também confere maior resistência à corrosão e estabilidade para a austenita, porém aumenta a EFE e normalmente é adicionado em pequenas proporções. Por último, o Mn tende a aumentar a EFE, mas é o principal elemento estabilizador da austenita em baixas temperaturas [48,59].

Com isso, foi proposta a composição designada na Tabela 4.1. O teor de carbono deve ser mantido o menor possível para evitar a formação de carbonetos que empobrecem a matriz em elementos que aumentam a resistência à corrosão [49]. Estudos de ligas com composições próximas à proposta, fabricadas em fornos de indução à vácuo e a partir de elementos de liga puros podem ser encontradas na literatura [9,40-45,61,62] e indicam bons resultados em termos de recuperação de forma e resistência à corrosão.

Tabela 4.1 Composição nominal proposta para o presente trabalho.

	C	Mn	Si	Cr	Ni
Composição Proposta	-	14	4	9	4

A fusão da liga foi realizada no laboratório de fundição do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar) em forno de indução sem gás de proteção, utilizando-se cadinho refratário de alumina e o vazamento por gravidade foi realizado em molde de areia com resina. No molde, foi confeccionado um canal de alimentação cilíndrico, com diâmetro de 19 mm e comprimento de 130 mm até o canal de ataque, correspondente a uma meia calha com 15 mm de largura e 60 mm de comprimento. As matérias primas utilizadas para obtenção da composição nominal da liga foram: um aço baixo carbono tipo AISI 1010, uma liga inoxidável austenítica tipo AISI 304 e elementos puros como o Mn e o Si. As matérias primas foram submetidas inicialmente a procedimento de decapagem com ácido nítrico para retirada de óxidos e impurezas superficiais antes da realização da fusão, fracionadas e pesadas nas proporções calculadas para obtenção da composição nominal. Foi obtido desta maneira, um lingote de aproximadamente 2,5 kg com dimensões de 150 mm de comprimento, 75 mm de largura e 25 mm de espessura.

As composições químicas das matérias primas utilizadas na fusão da liga com EMF foram determinadas pela técnica de espectrometria de emissão óptica por centelha, em equipamento SPECTROMAXx – Spectro, para todos os elementos, com exceção dos teores de C e S que foram determinados por combustão direta em equipamento LECO CS-444. O teor de nitrogênio foi determinado por diferença de termocondutividade em equipamento LECO ONH 836. Os valores de composição dos elementos puros foram tomados de acordo com a especificação do fabricante. Os resultados quantitativos estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Composições químicas quantitativas das matérias primas utilizadas na fusão da liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF (% em massa).

Material	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo	Cu	N
AISI 1010	0,12	0,31	0,09	0,115	0,049	0,024	0,03	0,011	0,068	-
AISI 304	0,037	1,55	0,34	17,97	8,64	0,02	0,03	0,297	0,62	0,20
Mn eletrolítico	-	99,9	-	-	-	-	-	-	-	-
Si eletrolítico	-	-	99,9	-	-	-	-	-	-	-

A Tabela 4.3 mostra a composição química da liga com EMF obtida e o valor da EFE calculado de acordo com a Equação 4.1. A diluição das matérias primas e a introdução dos elementos puros no banho, em proporções adequadas, gerou a composição da liga com desvio pouco significativo quanto ao proposto na composição nominal. Observaram-se teores de Mo, Cu e N, provenientes do aço inoxidável AISI 304, que acabaram sendo incorporados na liga com EMF.

Tabela 4.3 Composição da liga com EMF e valor calculado da EFE.										
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Cu	Mo	N
Composição da Liga	0,06	14,7	4,19	10,24	4,63	0,01	0,02	0,41	0,21	0,13
EFE	9,64 mJ/m ²									

O baixo valor de EFE obtido da liga com EMF, especificamente abaixo de 16mJ/m² [59] é o primeiro indicativo que a liga apresenta mecanismo de transformação de fase induzida por deformação.

A Figura 4.1 mostra a imagem do lingote após a fusão e retirada do molde de areia. É possível notar a qualidade do acabamento superficial do lingote após a desmoldagem, em que não foram observadas rebarbas, fissuras ou cavidades significativas. O resfriamento dentro do molde foi realizado para diminuir a oxidação superficial do lingote. Esse fato contribuiu para que não houvesse a necessidade de um desbaste acentuado das superfícies antes da etapa de laminação a quente. O canal de alimentação foi cortado e uma seção do lingote com aproximadamente 15 mm de espessura foi retirada para caracterização microestrutural, determinação das propriedades mecânicas, avaliação do efeito de memória de forma e da resistência à corrosão da liga na condição como fundida (BF).



Figura 4.1 Lingote bruto de fusão. Observa-se o canal de alimentação ainda conectado ao lingote e a qualidade do acabamento superficial.

Na sequência, o lingote foi submetido à homogeneização na temperatura de 1050°C durante 12 horas com posterior resfriamento ao ar, para eliminação de segregações oriundas do processo de fundição. Uma seção do lingote nessa condição foi separada para avaliação do EMF, caracterização microestrutural e da resistência à corrosão.

Após a homogeneização, o restante do lingote foi submetido ao processo de laminação a quente, na temperatura de 1100°C, com redução de área de 40% em 16 passes, sendo que no oitavo passe o lingote foi reinsertado no forno para que não houvesse perda significativa de temperatura durante o procedimento. Após o processo o lingote foi resfriado ao ar. A laminação foi realizada em laminador duo-reversível FENN 55DC2 do Laboratório de Tratamentos Termomecânicos do DEMa/UFSCar. Esse laminador possui os cilindros de laminação intercambiáveis podendo-se obter produtos na forma de chapas ou vergalhões. Utilizou-se o par de cilindros retos para obtenção de tiras e o aquecimento se deu em forno tipo Mufla. Desta condição, uma seção também foi retirada para a realização dos mesmos ensaios das demais. Outras duas seções foram separadas para posterior processamento de deformação plástica severa por extrusão em canal angular (ECA) e serão estudadas em trabalhos futuros.

Pode-se ilustrar a retirada de amostras nas diferentes condições do processamento da liga conforme a Figura 4.2.

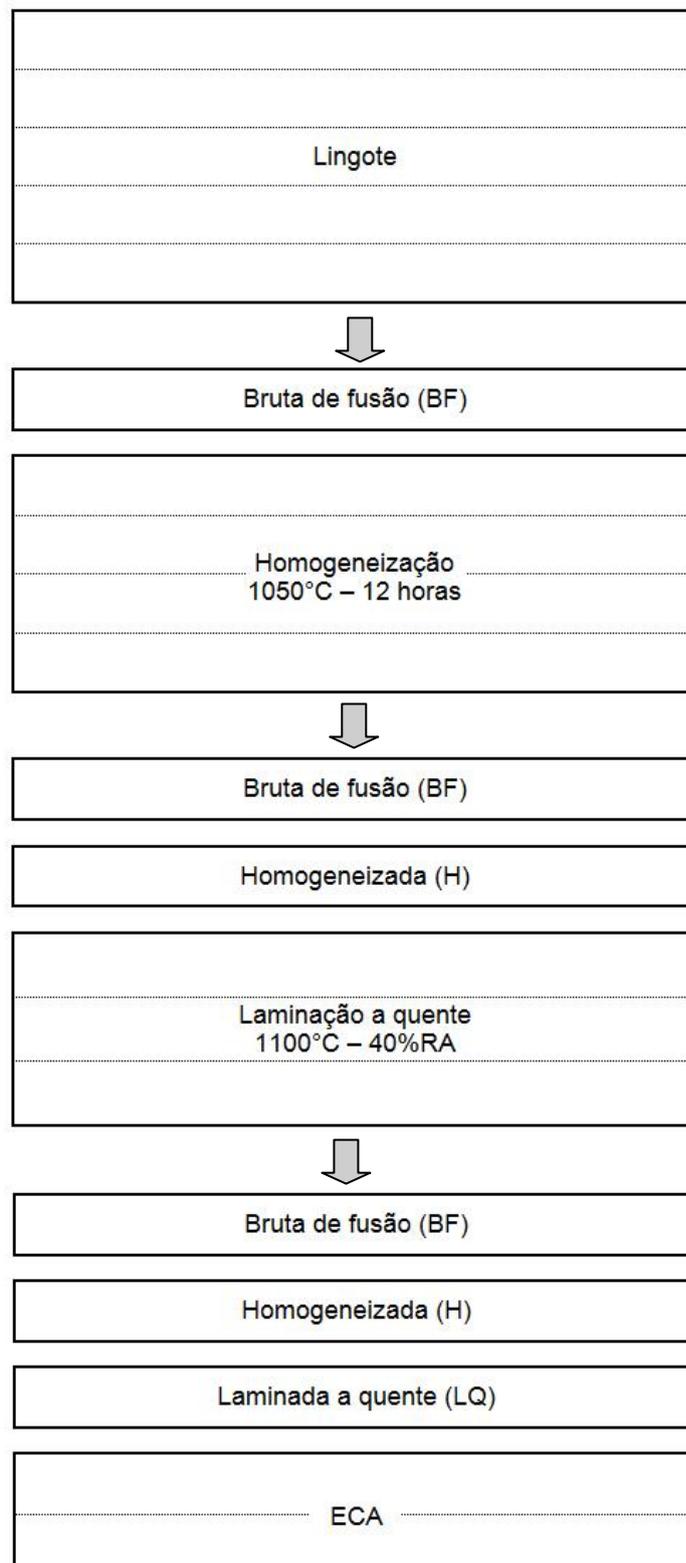


Figura 4.2 Esquema da retirada de amostras nas diferentes condições do processamento da liga com EMF.

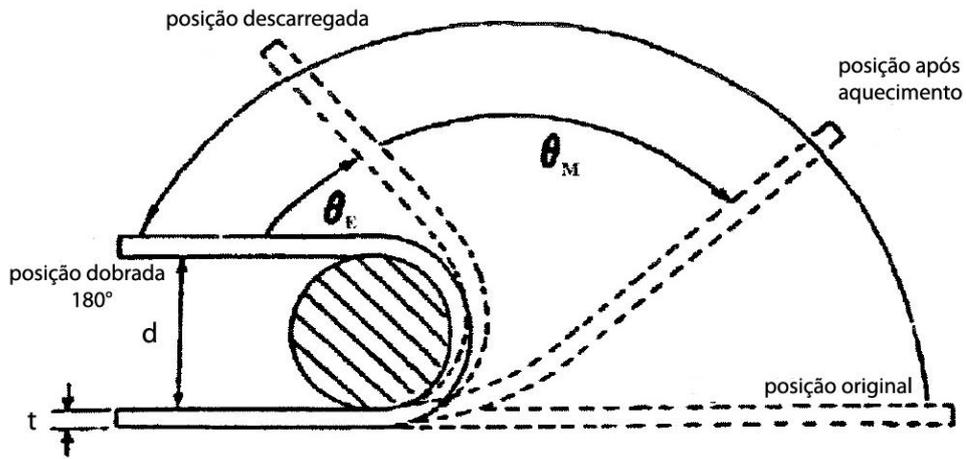
4.2 Avaliação do efeito memória de forma

Existem diversos ensaios na literatura que avaliam a recuperação de forma de ligas metálicas, os quais mais citados são: ensaios de tração [37,60], dobramento [22,61,62] e compressão [27]. O ensaio de tração é interessante para investigar o EMF, pois possibilita determinar o grau de recuperação de forma e a tensão de recuperação vinculada. No entanto, uma grande quantidade de material é necessária para retirada de corpos de prova adequados para a realização desses ensaios. Os ensaios de compressão são difíceis de realizar devido a problemas inerentes ao processo como o atrito entre os corpos de prova e os dispositivos de ensaio, flambagem e diferenças significativas de deformação na seção dos corpos de prova. Já o dobramento, embora não provoque deformação uniforme ao longo da seção transversal dos corpos de prova, é um ensaio simples, que produz resultados consistentes e permite obter deformações, na fibra externa, muito próximas entre os corpos de prova ensaiados da mesma maneira, apenas pela geometria do ensaio. Além disso, requerem pouco material para retirada de corpos de prova (fios de 0,1 a 1,0 mm de diâmetro) e muitos resultados são disponíveis na literatura para efeito de comparação.

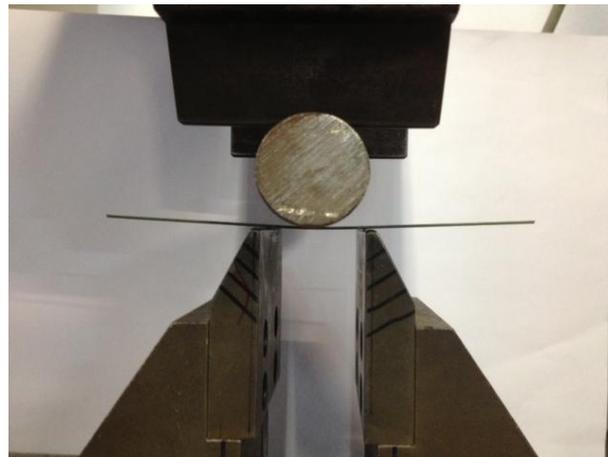
A Figura 4.3a apresenta o esquema do ensaio de dobramento realizados em fios com 1,0 mm de diâmetro, retirados por eletroerosão, nas condições: bruta de fusão, homogeneizada e laminada a quente da liga com EMF. A deformação aplicada aos fios foi de 4%, utilizando-se para isso um rolete com diâmetro de 24 mm, conforme a Equação 4.2 [8]. O ensaio consiste em dobrar o fio em torno do rolete até formar um ângulo de 180° (posição dobrada), gerando uma deformação na fibra externa de 4%. Em seguida o fio é solto (posição descarregada) e o ângulo correspondente à recuperação elástica é θ_E obtido. O fio então é aquecido para se obter o ângulo de recuperação devido ao EMF θ_M . Para aplicação da carga foi utilizada uma máquina universal de ensaios EMIC 10KN e dispositivo de ensaio de dobramento conforme mostra a Figura 4.3b, com velocidade de deslocamento do travessão de 5 mm por minuto.

$$\varepsilon = t / d$$

Eq. 4.2 [8]



(a)



(b)

Figura 4.3 (a) Esquema do ensaio de dobramento [8] e (b) aparato utilizado.

Utilizando um goniômetro medem-se os ângulos na posição descarregada (θ_E) e após aquecimento (θ_M), alimentando os valores na Equação 4.3 [8] para obter a respectiva fração recuperada pelo EMF:

$$f_{RM} = \theta_M / (180^\circ - \theta_E)$$

Eq. 4.3 [8]

O aquecimento foi realizado em forno MUFLA a 700°C durante 10 minutos. Foram avaliados os graus de recuperação de forma para cada condição do material: BF, H e LQ. Para isso, utilizou-se 6 fios de cada condição, a partir dos quais foram obtidos valores médios para a fração recuperada.

4.3 Caracterização microestrutural

Com o intuito de verificar as fases formadas e a evolução microestrutural decorrente das etapas do processamento da liga com EMF, a caracterização microestrutural foi realizada utilizando-se as técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Amostras de todas as condições foram preparadas, tomando-se os devidos cuidados para não induzir a martensita- ϵ durante a preparação, através das seguintes etapas:

1. Corte em cortadeira metalográfica BUEHLER ISOMET 4000, utilizando-se disco com borda diamantada. Este processo induz menor deformação localizada durante o corte em comparação a processos convencionais abrasivos;
2. Embutimento em resina poliéster com temperatura de cura máxima de 75°C para garantir que a temperatura não ultrapasse a temperatura A_i ;
3. Lixamento com lixas 400 até 1500, seguido de polimento mecânico com pasta de diamante de 1 μm e sílica coloidal;
4. Ataque químico com os reagentes:
 - a. Vilella: 1g. ácido Pícrico, 5ml HCl e 30ml álcool etílico;
 - b. Behara modificado: 30ml H_2O , 15ml HCl, 5g NH_4BF_2 , 15g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 15g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

O ataque com Behara modificado revela as placas de martensita- ϵ em coloração mais clara e a matriz austenítica em marrom. No entanto, os ataques com esse reagente não foram muito satisfatórios para a liga com EMF, provavelmente por não ter sido realizado polimento eletrolítico nas amostras metalográficas antes do ataque. De qualquer maneira as imagens obtidas

auxiliaram na análise microestrutural da liga, tendo em vista que nenhuma análise quantitativa das frações volumétricas de cada fase foi realizada.

As amostras polidas foram examinadas no microscópio com intuito de avaliar as possíveis inclusões inerentes ao processo de fundição da liga e os ataques químicos foram realizados para observar a evolução microestrutural ao longo das etapas do processamento.

As imagens das microestruturas foram obtidas por meio de um microscópio ótico Leitz Laborlux 12ME S – Leica, com sistema de aquisição de imagens composto por câmera Carl Zeiss AxioCam ERC 5s e software AxioVision Release 4.8. O tamanho médio de grão foi medido com base na norma ASTM E 112 – 13 (*Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*) [63]. A estimativa das frações volumétricas das fases formadas na solidificação do lingote foi realizada com base na norma ASTM E 562 – 11 (*Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count*) [64]. Ambas as quantificações foram realizadas com base nas medidas realizadas em 10 campos aleatórios para cada condição.

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) auxiliaram na identificação das inclusões e fases presentes no material na condição fundida. O equipamento utilizado foi um MEV da marca FEI modelo QUANTA 400, acoplado com sistema de microanálises por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) da marca Oxford modelo Inca Energy 250.

4.4 Caracterização térmica

4.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foram realizados ensaios de DSC (Differential scanning calorimetry) na tentativa de determinar as temperaturas de transformação martensítica. Foram retirados por corte, corpos de prova de cada uma das condições da liga, que foram lixados para obter aproximadamente 20mg de amostra. As amostras foram posteriormente imersas em nitrogênio líquido para formar uma quantidade razoável de martensita térmica, a fim de facilitar a visualização dos

fluxos de calor durante o ensaio. Os corpos de prova foram aquecidos até 500°C e resfriados até a temperatura ambiente. Foram utilizadas velocidades de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min e 40°C/min. Os dados foram obtidos por meio de calorímetro Netzsch, modelo DSC 200F3 Maia, acoplado a um computador com software Netzsch Proteus Thermal Analysis.

4.4.2 Dilatometria

Os ensaios de dilatometria foram realizados em amostras cilíndricas com 5 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento, retiradas por eletroerosão das diferentes condições da liga com EMF. O intuito do ensaio foi obter as temperaturas de reversão da martensita (A_i e A_f) pelo registro da variação que ocorre no comprimento do corpo de prova quando a temperatura se eleva durante o ensaio. Para isso, as amostras foram previamente deformadas por compressão, até 4% de deformação, a fim de induzir uma quantidade razoável de martensita- ϵ na microestrutura do material. A compressão foi realizada em uma máquina universal de ensaios EMIC DL1000. Foi utilizado um dilatômetro de haste horizontal à vácuo, modelo DIL 402 PC da marca NETZSCH, normalmente utilizado para amostras cerâmicas e vidros. O aquecimento das amostras foi realizado a partir da temperatura, com taxa de aquecimento de 10°C/min., até 500° C. Os dados foram registrados com auxílio do software Proteus.

4.5 Caracterização mecânica

Os ensaios de tração, com o objetivo de determinar as propriedades mecânicas de tensão de escoamento ($\sigma_{0,2}$), limite de resistência à tração (LRT) e alongamento porcentual (A), foram realizados em fios de 1,0 mm de diâmetro retirados por eletroerosão de cada condição do material, com comprimento útil de 10 mm. Não foi possível utilizar corpos de prova padronizados ou mesmo fios com maiores comprimentos devido a pouca disponibilidade de material.

Para a realização dos ensaios foi utilizada uma máquina universal de ensaios INSTRON, Modelo 5860H, com garras pneumáticas em cunha e célula de carga de 250kN. A velocidade de deslocamento do travessão utilizada foi de 0,3 mm/min. As superfícies de fratura foram, posteriormente, analisadas no MEV para observação do micromecanismo de fratura.

4.6 Ensaios de dureza

A resistência mecânica também foi acompanhada utilizando-se medidas de dureza em escala *Vickers*. Juntamente com as análises microestruturais, estes ensaios foram realizados para auxiliar no estudo da transformação de fase e do processo de recuperação de forma para cada condição da liga com EMF. Particularmente nos ensaios de dobramento, foram realizadas oito medidas ao longo da região dobrada dos fios no estado deformado e após o aquecimento, na direção da fibra externa para a fibra interna, como ilustrado pela Figura 4.4. Foram realizadas impressões utilizando-se um durômetro Shimadzu HMV-02, acoplado com sistema automatizado C.A.M.S (Computer Assisted Microhardness Testing System) e utilizando-se 100 gf de carga.

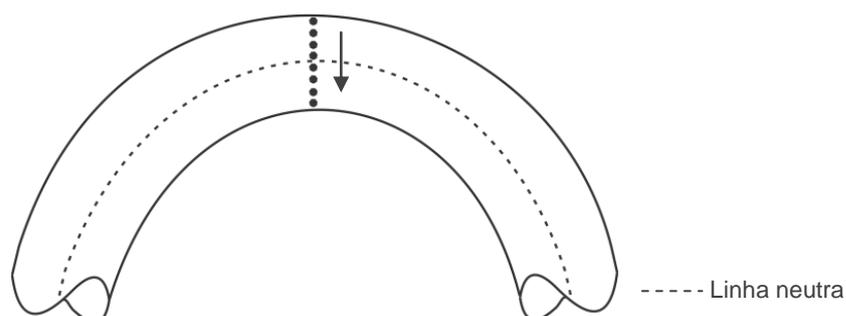


Figura 4.4 Representação dos ensaios de microdureza conduzidos na liga com EMF para amostras após o dobramento e após a recuperação de forma.

4.7 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos, para avaliação da resistência à corrosão em função da variação microestrutural ao longo das etapas do processamento termomecânico da liga, foram realizados no laboratório de corrosão do DEMa. Foram determinadas as curvas de polarização potenciodinâmica em soluções de H_2SO_4 0,5M e NaCl 3,5%, para estudo do comportamento anódico em meio ácido e para determinação do potencial de pite e estudo do comportamento anódico em meio contendo cloretos, respectivamente. Os resultados obtidos para a liga com EMF foram comparados com aqueles observados para um aço inoxidável AISI 304 solubilizado.

Para realização desses ensaios foi utilizada célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com contra-eletródo de platina (área > 5 cm²) e eletródo de referencia de calomelano saturado. Os eletrodos de trabalho foram construídos com os corpos de prova embutidos a frio em resina poliéster de alta fluidez para evitar a formação de bolhas e frestas, conforme ilustrado pela Figura 4.5.

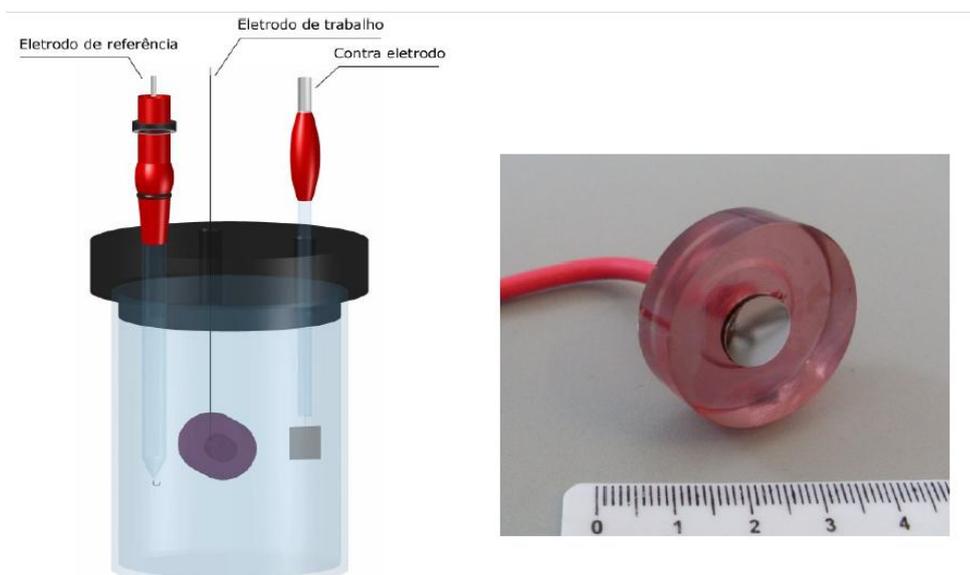


Figura 4.5 Esquema da célula eletrolítica e do eletrodo de trabalho [28].

Todas as medidas foram programadas para iniciarem ou após 30 minutos de estabilização no potencial de circuito aberto, ou então se não fosse registrado uma variação de 1 mV em 180s. Este potencial de início das medidas foi definido como potencial de corrosão, E_{corr} . Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em soluções naturalmente aeradas e em temperaturas próximas a 25°C. Além disso, antes de cada ensaio, os eletrodos de trabalho foram cuidadosamente lixados até granulação 600, limpos com água destilada e imersos em solução até que o E_{corr} fosse atingido.

4.7.1 Polarização potenciodinâmica em solução de H₂SO₄ 0,5M

Foi feita a varredura de potenciais em solução de H₂SO₄ 0,5 M no sentido anódico, com velocidades de varredura de 1 mV/s, partindo-se de um potencial 300 mV abaixo do potencial de corrosão até 1600 mVECS. Foram feitas 3 curvas para cada eletrodo de trabalho. Após os ensaios, a morfologia do processo corrosivo foi observada em um microscópio eletrônico de varredura.

4.7.2 Polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%

Foi feita a varredura de potenciais em solução de NaCl 3,5%, no sentido anódico, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, iniciando-se no potencial de corrosão e finalizando-se a medida quando a densidade de corrente de $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ fosse atingida. Foram feitas pelo menos 3 medidas para cada eletrodo de trabalho. Os locais preferenciais de nucleação e a morfologia dos pites após os ensaios foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão dos ensaios para caracterização da liga com EMF, nas condições: bruta de fusão (BF), homogeneizada (H) e laminada a quente (LQ). Primeiramente foi realizada a caracterização microestrutural, térmica e de propriedades mecânicas, seguido da avaliação do EMF e da resistência à corrosão.

5.1 Caracterização microestrutural

Na primeira análise microestrutural da liga com EMF foi avaliada a seção polida na condição BF, onde foi constatado grande nível de inclusões não metálicas, principalmente dos tipos sulfetos e óxidos. As inclusões de sulfetos são, em sua maioria, do tipo sulfeto de manganês (MnS) devido ao elevado teor de Mn da liga. O enxofre, de baixa solubilidade no aço, tem alta afinidade pelo Mn e forma inclusões com ponto de fusão e estabilidade suficientemente altos para evitar a precipitação em rede na forma de películas entre os espaçamentos interdendríticos, como ocorre no caso de inclusões de sulfeto de ferro (FeS) [13]. Estas inclusões possuem baixo ponto de fusão e podem ocasionar trincas a quente durante as etapas seguintes do processamento termomecânico do material.

As inclusões de óxidos são oriundas das reações de oxidação do banho metálico durante o processo de fundição em forno de indução sem atmosfera protetora, e também devido à decapagem pouco eficiente dos elementos químicos adicionados ao banho, principalmente o Mn eletrolítico que oxida facilmente quando exposto ao ar atmosférico. Além disso, foram observadas inclusões exógenas ricas em alumínio e silício, advindas de arraste de produtos de erosão do material refratário da parede do forno e do molde de areia durante o processo de vazamento da liga. Normalmente as inclusões não metálicas são indesejáveis do ponto de vista de desempenho mecânico dos materiais metálicos, pois podem afetar significativamente propriedades do material como a ductilidade, tenacidade, resistência à corrosão, vida em fadiga,

entre outras. As imagens da Figura 5.1, juntamente com os valores de composição da Tabela 5.1, ilustram o teor de inclusões observado na estrutura do material.

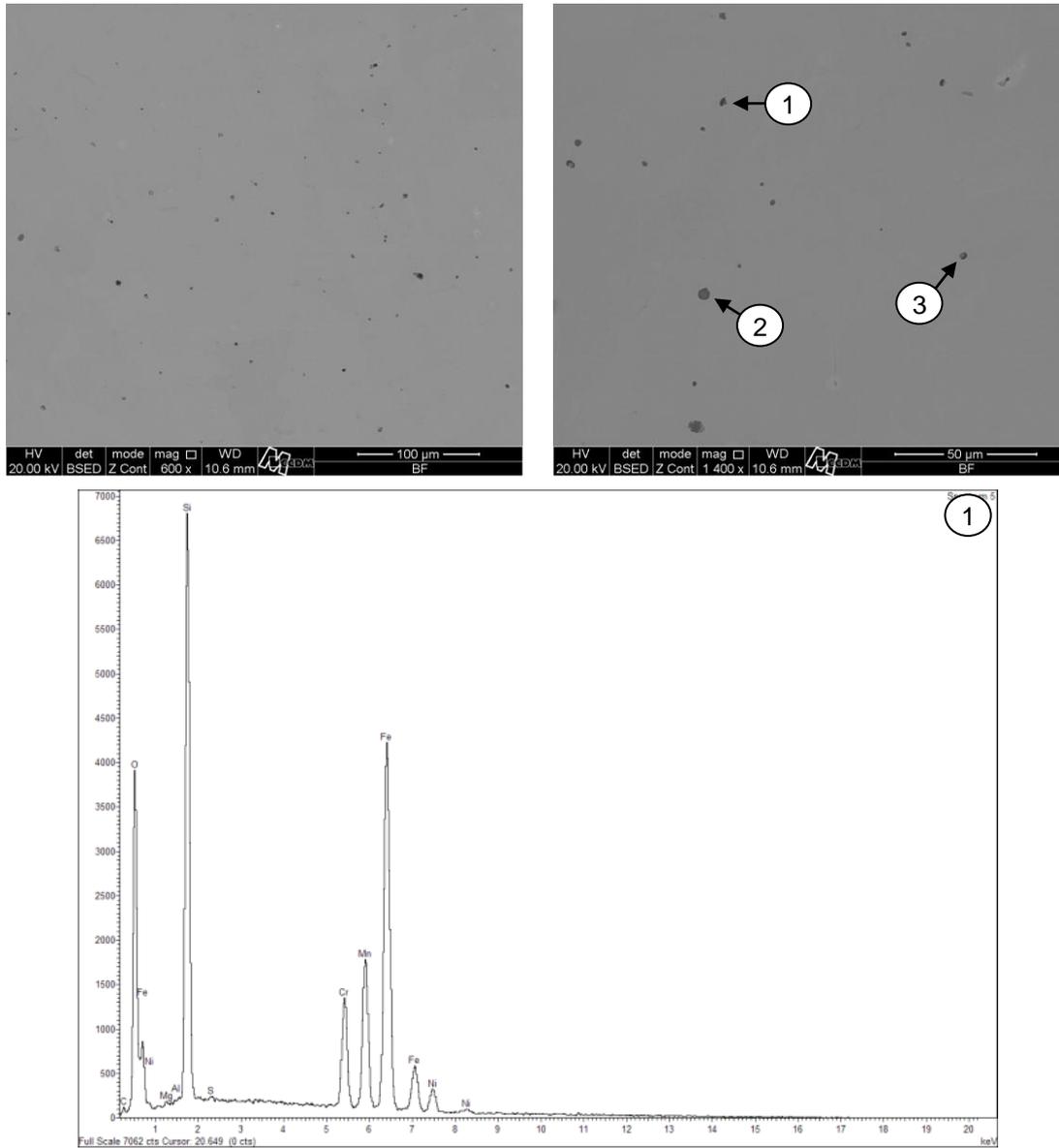


Figura 5.1 Inclusões não metálicas e espectros de microanálise obtidos da seção polida da condição bruta de fusão do material com EMF (Continua).

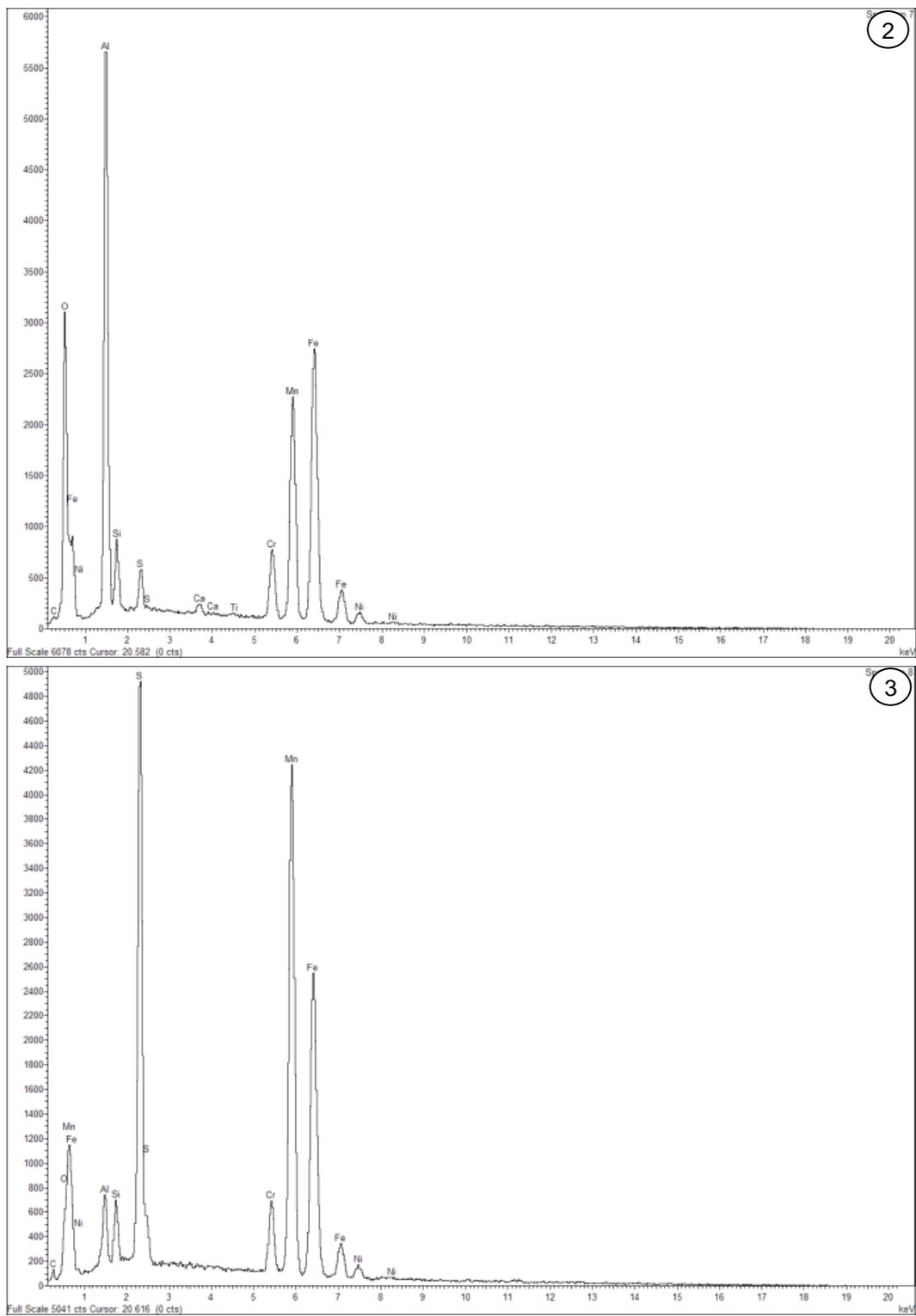


Figura 5.1 Inclusões não metálicas e espectros de microanálise obtidos da seção polida da condição BF do material com EMF.

Tabela 5.1 Composição química das inclusões, obtidas por EDS (% em peso).

	O	Al	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Outros
Ponto 1	21,81	0,06	17,84	0,14	6,94	11,83	34,81	3,63	2,94
Ponto 2	1,65	2,01	1,87	16,82	4,43	40,18	25,53	1,80	5,71
Ponto 3	22,92	18,81	2,59	1,35	4,74	10,40	26,76	1,79	10,64

O alto nível de inclusões está relacionado ao próprio processo de fundição adotado para o presente trabalho, mas deve ter sido agravado pelas condições locais na hora do vazamento como, por exemplo, deficiência na limpeza do cadinho e/ou temperatura excessiva do metal líquido durante o vazamento. Esse fato pode ter contribuído para que houvesse maior erosão do molde de areia, com arraste de inclusões exógenas para dentro do metal líquido e também para aumentar a cinética de oxidação do banho. Como não houve monitoramento da temperatura, não é possível afirmar que a mesma era excessiva na hora do vazamento.

Além das inclusões não metálicas, foi observada a presença de microporosidades interdendríticas resultantes do processo de contração durante a solidificação do material. Não foram detectadas durante os cortes e ensaios realizados no material, defeitos pronunciados como rechupes ou porosidades com característica de oclusão de gases.

5.1.1 Análise microestrutural da condição BF

Nos aços inoxidáveis de maneira geral, é possível prever a microestrutura que se formará durante a solidificação do material de duas maneiras. A primeira delas é por meio da relação entre os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} , calculados a partir de diversas equações empíricas propostas na literatura [59]. Estas equações, apesar de se tratarem de representações simplificadas das relações de fases em função da composição química, são importantes e fornecem boas previsões, principalmente em procedimentos de soldagem. As equações apresentadas na Tabela 5.2, que relacionam os principais elementos estabilizadores da estrutura CCC (ferrita), computados na forma de Cr_{eq} , e os elementos estabilizadores da estrutura CFC (austenita), na forma de Ni_{eq} , são

as mais utilizadas para esse fim e estão associadas a diagramas esquemáticos, podendo fornecer as proporções de cada fase formada.

A outra maneira de prever a formação das fases durante a solidificação é por meio de softwares de análise termodinâmica, que possibilitam o cálculo de diagramas de equilíbrio. No entanto, a predição por esta técnica depende de bases de dados termodinâmicos, que muitas vezes são incompletas ou não estão disponíveis para consulta [59].

Tabela 5.2 Equações empíricas para o cálculo dos valores de Cr e Ni equivalentes em aços inoxidáveis.

Equações	Cr _{eq}	Ni _{eq}
Schaeffler*	Cr + 1,5Si + Mo + 0,5Nb	Ni + 30C + 0,5Mn
DeLong*	Cr + 1,5Si + Mo + 0,5Nb	Ni + 0,5Mn + 30C + 30N
Hull*	Cr + 0,48Si + 0,14Nb + 2,2Ti	Ni + 0,11Mn - 0,0086Mn ² + 24,5C + 18,4N + 0,44Cu

* Referência: [59].

Para a liga com EMF foram calculados os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} segundo as equações de Schaeffler, DeLong e Hull. Pelos resultados obtidos e para todas as proposições é esperado que a microestrutura do material seja monofásica austenítica na temperatura ambiente, como demonstrado pelos gráficos da Figura 5.2. Essa microestrutura fornece bons resultados tanto em termos de recuperação de forma quanto de resistência à corrosão [22].

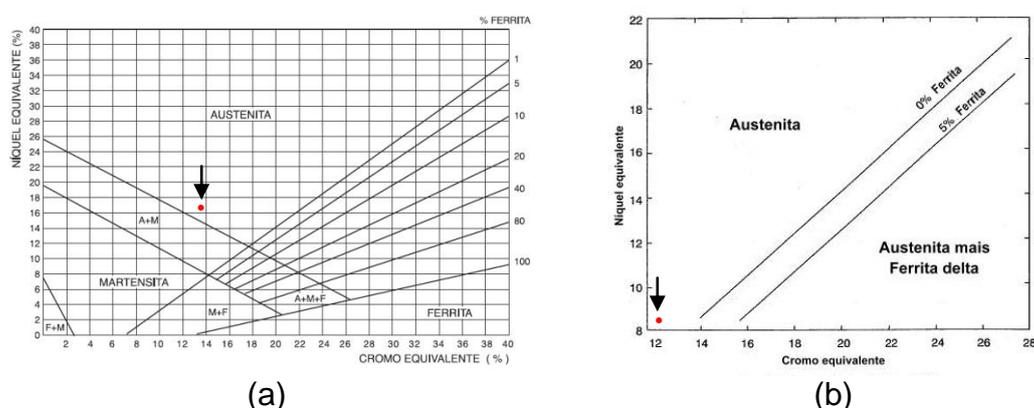
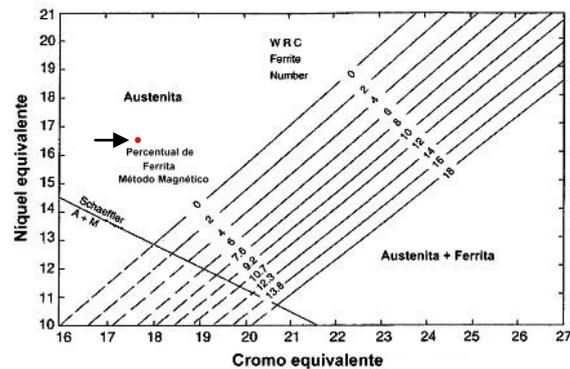


Figura 5.2 Diagramas de Schaeffler (a), Hull (b) e DeLong (c) [59]. Os pontos vermelhos denotam a posição da liga com EMF, prevendo microestrutura monofásica austenítica à temperatura ambiente (Continua).



(c)

Figura 5.2 Diagramas de Schaeffler (a), Hull (b) e DeLong (c) [59]. Os pontos vermelhos denotam a posição da liga com EMF, prevendo microestrutura monofásica austenítica à temperatura ambiente.

No entanto, esse fato não foi confirmado na análise metalográfica da liga na condição BF. Como é possível observar nas micrografias da Figura 5.3, a estrutura é típica de material fundido com a presença de, no mínimo, três fases distintas. Nota-se uma fase mais escura precipitada nos espaços interdendríticos da matriz austenítica (notam-se os contornos na micrografia colorida) e ilhas de uma fase clara, distribuídas no interior da matriz e também em regiões interdendríticas. Neste caso, a solidificação da matriz ocorreu primeiro, rejeitando elementos de baixa solubilidade para os espaços dendríticos, onde posteriormente as fases secundárias se solidificaram. Ainda na micrografia colorida é possível observar, no entorno das fases, mudança de coloração em relação à matriz, indicando possível segregação ou empobrecimento de elementos químicos localmente. As frações volumétricas das fases formadas, estimadas pelo método *Manual Point Count* [54], são 1,2% para a fase clara e 3,1% para a fase escura.

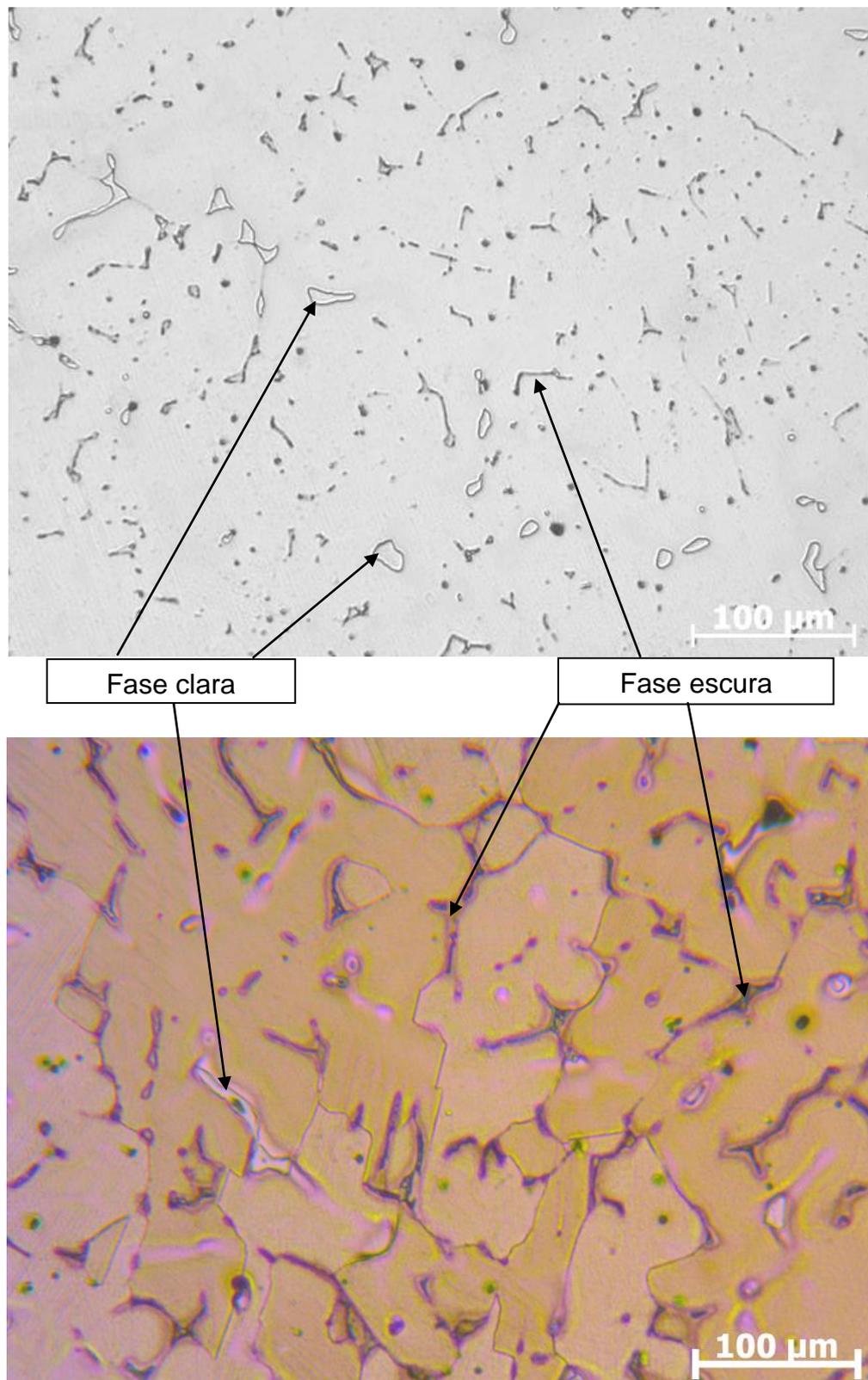


Figura 5.3 Microestrutura observada na condição BF da liga com EMF. Nota-se fase clara distribuída preferencialmente em ilhas na matriz austenítica e uma fase escura disposta interdendriticamente. A micrografia colorida foi obtida com maior tempo de ataque e recursos de luz do microscópio ótico.

Desta forma, as previsões das fases formadas tomando por base os diagramas da Figura 5.2, demonstram não ter validade para a liga com EMF. Recentemente Peng, H. e colaboradores [66] elaboraram uma série de ligas do sistema Fe-Mn-Si-Cr-Ni e analisando a microestrutura do material fundido verificaram não ser possível prever o modo de solidificação das ligas por meio das clássicas equações propostas empiricamente e disponíveis na literatura. Os autores concluíram que o efeito do Mn é complexo e que o mesmo, em determinadas condições, pode atuar estabilizando outras fases na microestrutura como, por exemplo, a ferrita- δ .

Analisando a microestrutura no MEV foi possível observar mais detalhes das fases formadas, como pode se ver na Figura 5.4. Foram realizadas microanálises por EDS nos pontos indicados na mesma Figura e que correspondem às fases observadas nas imagens de microscopia ótica, com adição de uma fase mais clara no interior da fase escura de aspecto interdendrítico (Figura 5.4b). É possível notar o crescimento dessa fase a partir da interface da fase escura com a matriz. Os resultados das microanálises, expressos em porcentagem em massa, são apresentados na Tabela 5.3.

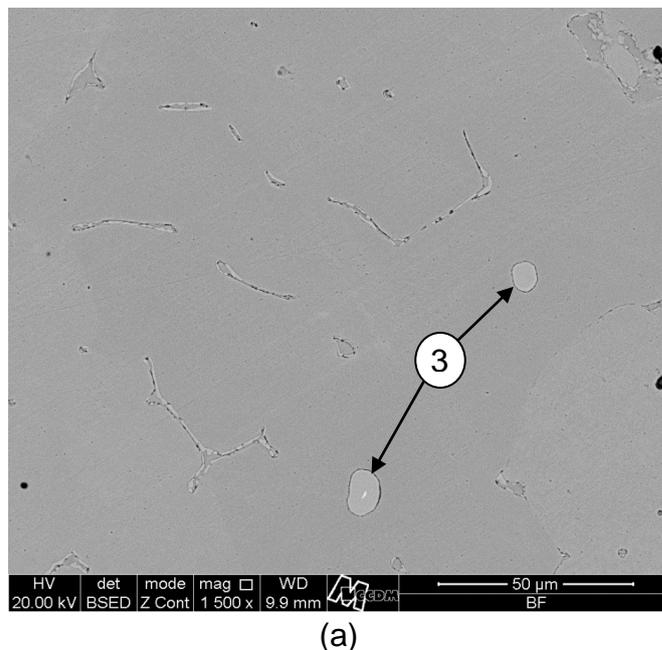
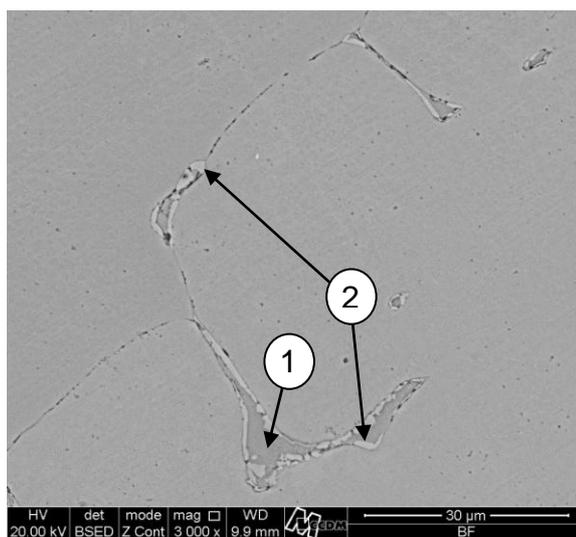


Figura 5.4 Microestrutura da condição bruta de fusão da liga com EMF. (a) Imagens da microestrutura, com menor ampliação, mostrando a presença das fases secundárias e (b) imagem com maior aumento mostrando a formação de uma fase mais clara no interior da fase interdendrítica (Continua).



(b)

Figura 5.4 Microestrutura da condição bruta de fusão da liga com EMF. (a) Imagens da microestrutura, com menor ampliação, mostrando a presença das fases secundárias e (b) imagem com maior aumento mostrando a formação de uma fase mais clara no interior da fase interdendrítica.

Tabela 5.3 Resultados das microanálises realizados em pontos específicos da microestrutura, correspondentes aos números da Figura 5.4 (% em massa).

	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	Fe
1	11,31	6,84	11,10	2,69	0,49	0,17	Balanço
Ferrita- δ Liga 15Mn*	11,39	7,18	12,22	2,96	-	-	Balanço
2	14,39	7,03	13,45	3,74	0,2	0,78	Balanço
Fase- σ Liga 15Mn*	16,04	8,58	14,54	4,48	-	-	Balanço
3	20,26	6,36	10,72	8,33	0,61	0,82	Balanço
Fase- χ Liga 25Mn*	31,60	8,90	6,97	11,25	-	-	Balanço

* Referência: [66].

Relacionando a Figura 5.4 com a Tabela 5.3 temos que a composição do ponto 1 (fase escura interdendrítica) apresenta elevado teor de Si e baixo teor de Ni, a composição do ponto 2 (fase clara no interior da fase escura) é rica em Cr e Si e a composição do ponto 3 (ilhas) possui teores significativos de Mn, Ni e Mo. Peng H. et. al. [66] realizaram análises por raios-X e MEV/EDS para determinar as características das fases presentes na microestrutura de uma liga Fe-15Mn-5,5Si-8,5Cr-5Ni na condição fundida e

observaram a presença de ferrita delta (δ) e fase sigma (σ) na microestrutura do material. Os aspectos morfológicos e as composições da (i) fase escura e da (ii) fase clara presente no interior da fase escura são muito próximos daquelas observadas para a ferrita- δ vermicular e fase- σ , respectivamente, no trabalho de Peng (Figura 5.5a) e sugerem tratar-se dos mesmos microconstituintes. A precipitação de ferrita- δ pode estar associada ao elevado teor de Si da liga [49].

Já os resultados para a fase clara distribuída em ilhas na microestrutura são distintos e mostram teores elevados de Mn e Ni, com traços significativos de Mo. No trabalho de Peng et. al. [66], os autores também observaram fases dispostas em ilhas na microestrutura, com aspecto muito similar ao observado para a liga com EMF (Figura 5.5b) e com teores relativamente elevados de Mn e Ni, com base na composição nominal da liga. Os autores realizaram microscopia eletrônica de transmissão (MET) e identificaram a fase como sendo fase Chi (χ). A presença de Mo na composição também pode ter contribuído para a formação dessa fase [68]. Com isso, as similaridades de composição química e aspecto morfológico sugerem que as ilhas presentes na microestrutura da liga com EMF na condição BF são fase- χ , embora seja necessária a análise por MET para a confirmação desse fato.

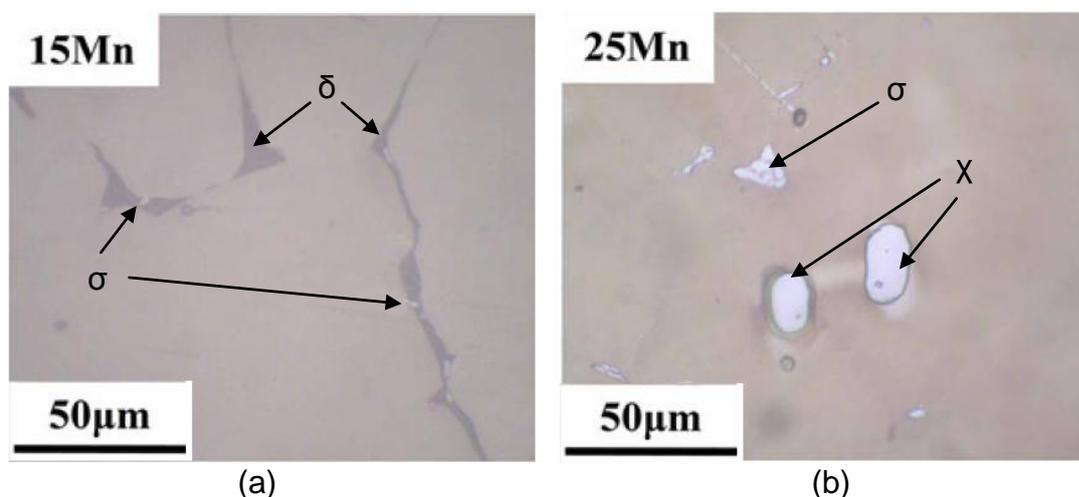


Figura 5.5 Aspecto morfológico de fases secundárias formadas em ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni na condição fundida: (a) ferrita- δ e fase- σ ; (b) fase- χ e fase- σ [66].

Ainda na Figura 5.4a é possível observar que houve a formação de fase- σ em praticamente toda a ferrita- δ da estrutura, com crescimento a partir da interface com a austenita. Esta região, de alta energia associada, é preferencial para a formação de estruturas por processos difusionais de nucleação e crescimento [67]. Além disso, a taxa de difusão dos elementos substitucionais como o Cr e o Mo, formadores da fase- σ , é sensivelmente mais elevada na ferrita do que na austenita, o que implica que a formação se dê preferencialmente a partir da ferrita e não da matriz austenítica. Em aços inoxidáveis austeníticos a formação de fase- σ é lenta, a não ser que o aço possua traços de ferrita em sua microestrutura [67]. No caso da liga com EMF, a formação de fase- σ se deve principalmente à presença de ferrita- δ na estrutura, associada à baixa taxa de resfriamento do lingote durante a solidificação dentro do molde de areia e grandes quantidades de Cr e Si no material. Além disso, a presença de Mo e Cu na composição do material pode ter contribuído para o aumento na cinética de precipitação da fase- σ [68]. Outro fator que possivelmente contribuiu para a formação dessas fases é a segregação de elementos químicos no lingote fundido.

5.1.2 Análise microestrutural da condição H

As imagens da Figura 5.6 representam a microestrutura da liga com EMF após o tratamento térmico de homogeneização. Notam-se, a priori, grãos austeníticos grosseiros, com a presença de maclas de recozimento, inclusões não metálicas e alguma evidência de martensita- ϵ térmica (Figura 5.6a). As fases secundárias presentes na condição BF (ferrita- δ , fases σ e χ) não são mais vistas na análise por microscopia ótica da liga na condição H, indicando que houve dissolução e reincorporação dos elementos químicos na matriz austenítica devido ao aquecimento em alta temperatura. Também nota-se a precipitação de microconstituintes ao longo dos contornos de grão austeníticos como mostrado na Figura 5.6b.

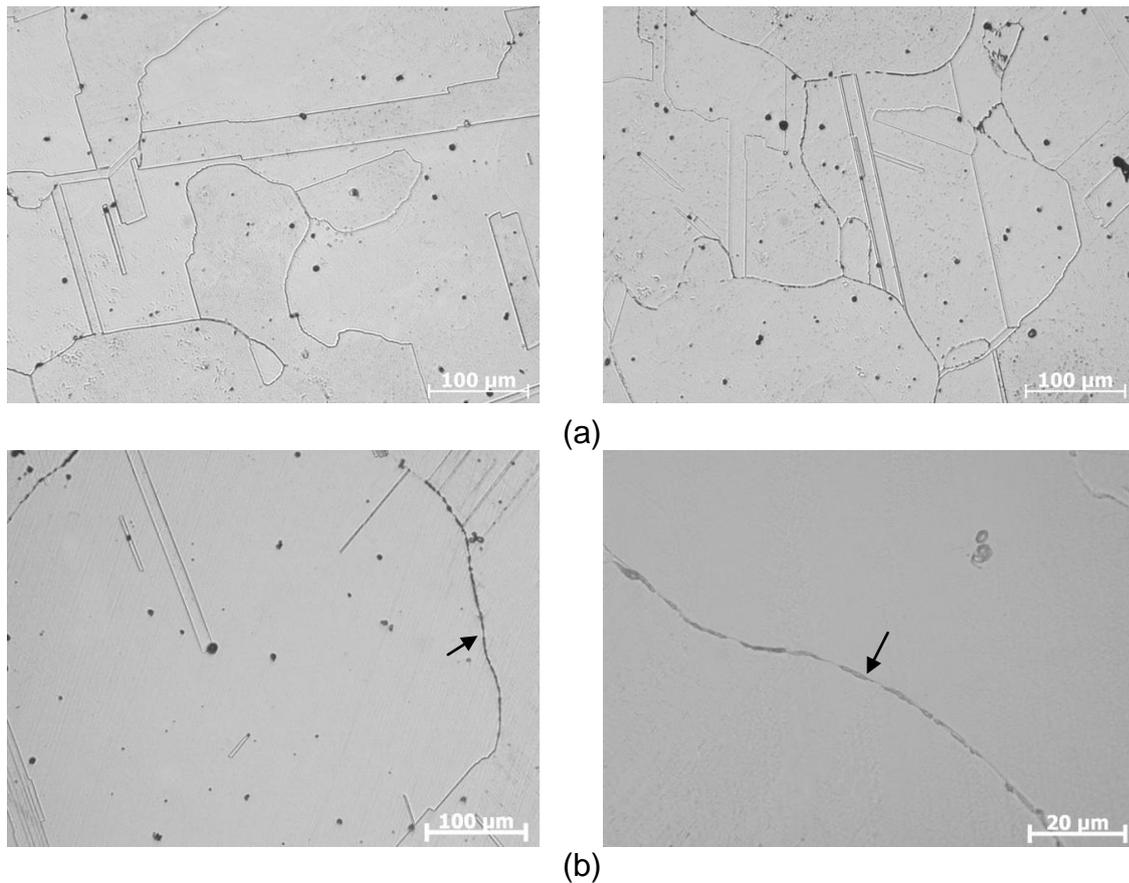


Figura 5.6 Microestrutura da condição H da liga com EMF. (a) Imagens mostrando a presença de grãos grosseiros, com maclas de recozimento e inclusões; (b) as setas indicam a evidência de precipitação nos contornos de grão austenítico.

Analisando com maior ampliação as regiões de contornos de grão no MEV é possível notar cavidades com a presença de partículas claras em forma de filme como se vê na Figura 5.7. Por se tratar de um filme muito fino, as microanálises por EDS não foram satisfatórias para determinar a composição química das partículas em virtude da interação do feixe de elétrons com as adjacências e a matriz das regiões analisadas, impossibilitando a caracterização por esta técnica.

A literatura aponta para diversos tipos de microconstituintes que podem precipitar nas regiões dos contornos de grão de aços inoxidáveis com EMF, submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento em diferentes temperaturas. Dentre eles se destacam precipitados do tipo $M_{23}C_6$ [43], fase- σ [44], fase- χ [41] e intermetálicos [69]. Analisando uma liga Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni com EMF, Maji B.C. e colaboradores [69] observaram a presença de

intermetálicos precipitados no interior e nos contornos dos grãos austeníticos em amostras tratadas termicamente entre 700°C e 1200°C e resfriadas em água. Com relação aos precipitados, os autores identificaram a presença de fase austenítica, ferrita- δ nas junções dos pontos triplos dos grãos austeníticos e intermetálicos do tipo $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}$ em amostras tratadas acima de 1100°C. Precipitados do tipo $\text{Fe}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$ foram observados nos contornos de grão em amostras tratadas entre 700 e 1000°C. Em todos os casos, as fraturas nos ensaios de tração exibiram caráter frágil (clivagem) nos exames fractográficos.

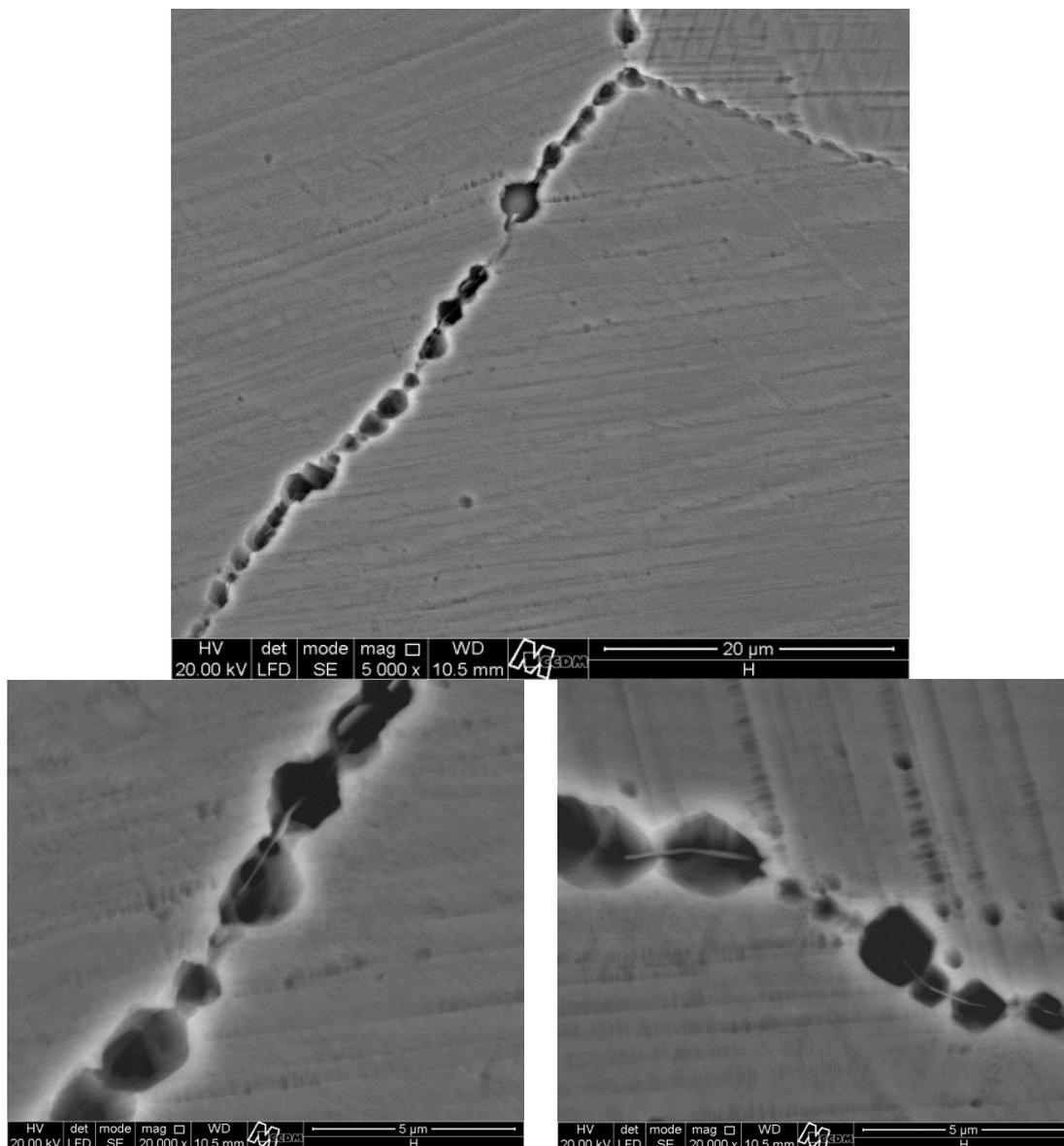


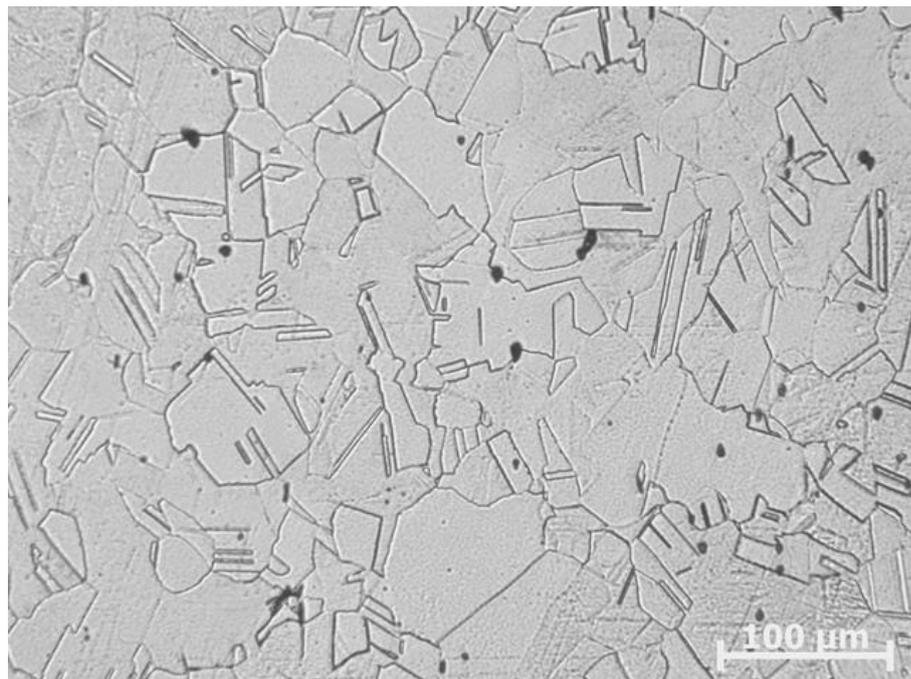
Figura 5.7 Imagens de MEV com maior ampliação evidenciando a presença de filme fino nas regiões dos contornos da fase austenítica da condição H da liga com EMF.

5.1.3 Análise microestrutural da condição LQ

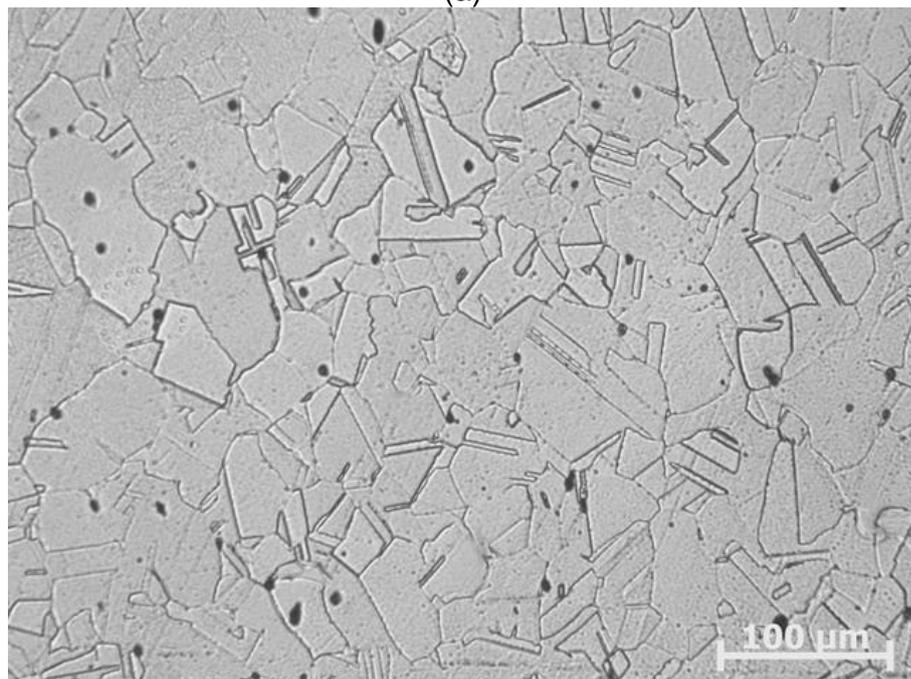
A microestrutura do material após a etapa de laminação a quente pode ser observada nas imagens da Figura 5.8. Tanto no sentido transversal quanto no longitudinal em relação à direção de laminação, os grãos austeníticos são irregulares com a presença de maclas e, em algumas regiões, não se observa os contornos de grão com clareza. É possível considerar a redução significativa no tamanho de grão em relação à condição H, indicando que houve recristalização dinâmica da microestrutura nas condições de processamento termomecânico adotadas para a liga com EMF. Também notam-se indícios de formação de martensita- ϵ térmica, o que indica que temperatura M_s está próxima e acima da temperatura ambiente.

A ocorrência de recristalização dinâmica está relacionada à baixa EFE do material. Neste caso, a cinética de recuperação (estática e dinâmica) é lenta, não havendo tempo suficiente para a eliminação de defeitos cristalinos na estrutura do material. Estes se multiplicam com o aumento da deformação, atingindo facilmente a deformação crítica para a recristalização [57]. Foram observadas regiões de martensita- ϵ no exame metalográfico após o trabalho mecânico da liga. Druker et. al [62,72] realizaram laminação a quente em ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com memória de forma e observaram diminuição drástica da presença de martensita- ϵ na microestrutura das ligas laminadas em temperaturas acima de 600°C. Acima dessa temperatura a liga deixa de apresentar evidências de encruamento devido ao processo de recristalização dinâmica.

O tamanho médio de grão determinado pelo método do intercepto [63] e medido em 10 campos aleatórios na seção transversal da amostra metalográfica foi de 80 μm (ASTM 4).



(a)



(b)

Figura 5.8 Microestrutura da condição laminada a quente da liga com EMF. Grãos austeníticos recristalizados com tamanho médio ASTM 4 (diâmetro médio de grão 80 μm) e maclas oriundas do tratamento termomecânico e inclusões. (a) Seção transversal e (b) Seção longitudinal.

Amostras das três condições da liga com EMF foram imersas em nitrogênio líquido para verificar a formação de martensita induzida pelo resfriamento. Na Figura 5.9 pode-se observar as microestruturas obtidas com dois ataques químicos distintos. Segundo Bergeon N. e colaboradores [70] as morfologias das martensitas- ϵ induzidas mecanicamente e termicamente são bem distintas. Em suas análises por MET observaram que a martensita induzida por deformação era constituída de bandas que se dispunham em placas finas de ϵ separadas por regiões de γ , formando lamelas submicrométricas, enquanto a martensita induzida pelo resfriamento se apresentava na forma de placas mais largas, estando presentes em maior ou menor quantidade dependendo das condições em que eram induzidas.

No caso da liga com EMF do presente trabalho é possível notar a diferença de distribuição das placas de martensita- ϵ na microestrutura de cada condição do material pelas imagens da Figura 5.9. Para a condição BF as placas estão distribuídas dentro dos domínios formados pela ferrita- δ e contornos da austenita, aparentemente apresentando algumas variantes. Já para a condição H as placas são mais largas e estão em menor quantidade, além de apresentarem mais variantes dentro de um mesmo grão. Como os grãos dessa condição são grosseiros é energeticamente favorável que ocorra a formação de novas variantes da martensita para acomodar a deformação em virtude das poucas regiões de contornos disponíveis para essa acomodação. Na condição LQ nota-se um aumento considerável nas áreas de martensita- ϵ formada na transformação, que apresentam em geral poucas variantes dentro de um mesmo grão. Neste caso as deformações elásticas são acomodadas pelos contornos de grão, facilitando a transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$ e gerando mais placas na microestrutura do material nessa condição. Essas observações indicam que o material na condição LQ apresenta a maior capacidade de formar martensita- ϵ com o resfriamento em comparação com as demais condições.

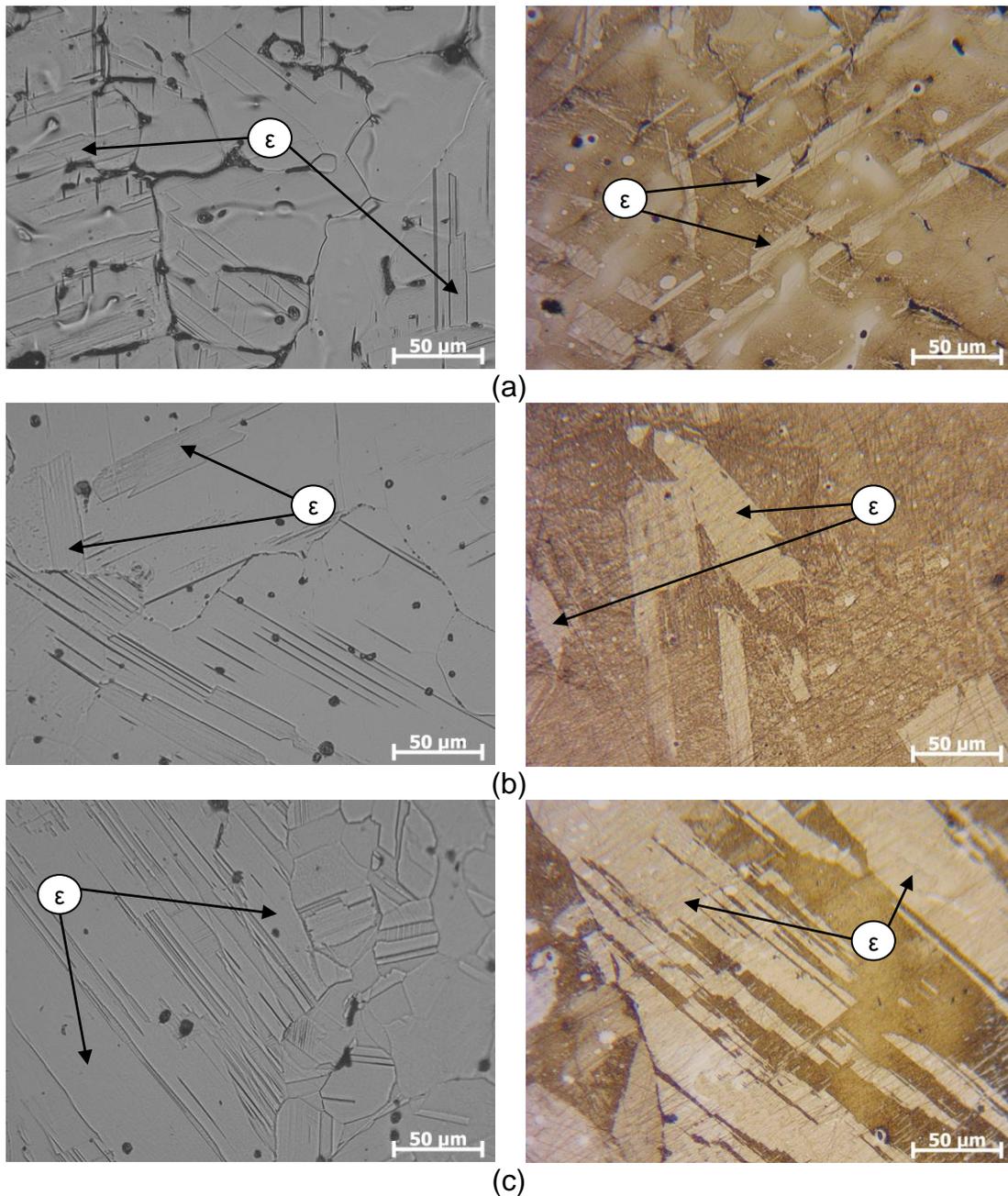


Figura 5.9 Microestrutura das amostras evidenciando a formação de martensita- ϵ após imersão em nitrogênio líquido: (a) BF, (b) H e (c) LQ. Micrografias: à esquerda - Ataque: Vilella e à direita - Behara modificado.

5.2 Caracterização térmica

5.2.1 Calorimetria diferencial exploratória

Os ensaios de DSC realizados para as condições BF, H e LQ após imersão em nitrogênio líquido não permitiram determinar as temperaturas de reversão da martensita da liga com EMF. As variações no fluxo de calor durante o ensaio não foram suficientemente sensíveis para detectar qualquer transformação, mesmo utilizando-se diferentes taxas de aquecimento e resfriamento. Esse fato pode estar associado à natureza não termoelástica da transformação martensítica da liga ou mesmo pela formação de grande quantidade martensita- α' durante a etapa de lixamento das amostras [28]. A partir disso, optou-se por realizar ensaios de dilatométrica na tentativa de determinar as temperaturas de reversão.

Vale ressaltar que a literatura [8,71] aponta para diferenças significativas nas temperaturas de transformação para amostras que tiveram a martensita- ϵ induzida pelo resfriamento em comparação com aquelas em que a transformação é induzida pela deformação. Otubo [8] observou um aumento de 207°C para 330°C na temperatura final de reversão da martensita (A_f) quando comparou amostras da mesma liga resfriadas em nitrogênio líquido com amostras com martensita induzida pela deformação (4%). Isto significa que a reversão da martensita quando induzida mecanicamente é mais difícil, necessitando, portanto, maior temperatura de aquecimento. Esse fato está relacionado à interação entre as placas de martensita- ϵ formadas com diferentes orientações, dificultando o movimento a ré das discordâncias parciais de Shockley no aquecimento, necessitando de uma temperatura maior para que ocorra a reversão.

5.2.2 Dilatometria

Os resultados dos ensaios de dilatométrica são apresentados na forma gráfica da variação da deformação do corpo de prova (dL/L_0) em função da

temperatura (T °C) de aquecimento, conforme a Figura 5.10. A temperatura de início de reversão da martensita- ϵ para a austenita (A_i) é determinada no ponto de inflexão da curva, ajustado na intersecção entre as retas paralelas aos declives das duas porções da curva.

Com os resultados negativos apontados pelas análises por DSC das amostras imergidas em nitrogênio líquido, para o ensaio de dilatométrica optou-se por deformar os corpos de prova em 4% por compressão para induzir a formação da martensita- ϵ . Arruda et. al. [71] realizaram ensaios de dilatométrica em uma liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni com martensita induzida termicamente e com martensita induzida pela deformação e demonstraram haver diferenças significativas nas temperaturas de reversão dependendo da forma como a martensita era induzida. Em alguns casos, não registraram inflexões nas curvas de aquecimento de amostras com martensita induzida pelo resfriamento.

No caso do ensaio para a liga do presente trabalho, não houve variação significativa da temperatura A_i entre as diferentes condições da liga com EMF, ficando em torno de 185 °C, como pode-se ver na Figura 5.10. Isso indica que a microestrutura e mesmo o trabalho mecânico em alta temperatura não influenciam significativamente na temperatura de início da transformação. A temperatura de final de transformação (A_f) não foi determinada, pois o aquecimento em temperatura muito elevada poderia ocasionar adesão dos corpos de prova no dispositivo de ensaio e comprometer o equipamento.

Como o aquecimento para a recuperação de forma após os ensaios de dobramento deve ser acima de A_f para garantir que toda a transformação reversa tenha ocorrido, adotou-se outra sistemática para determinar qual a temperatura de aquecimento, que será discutida posteriormente.

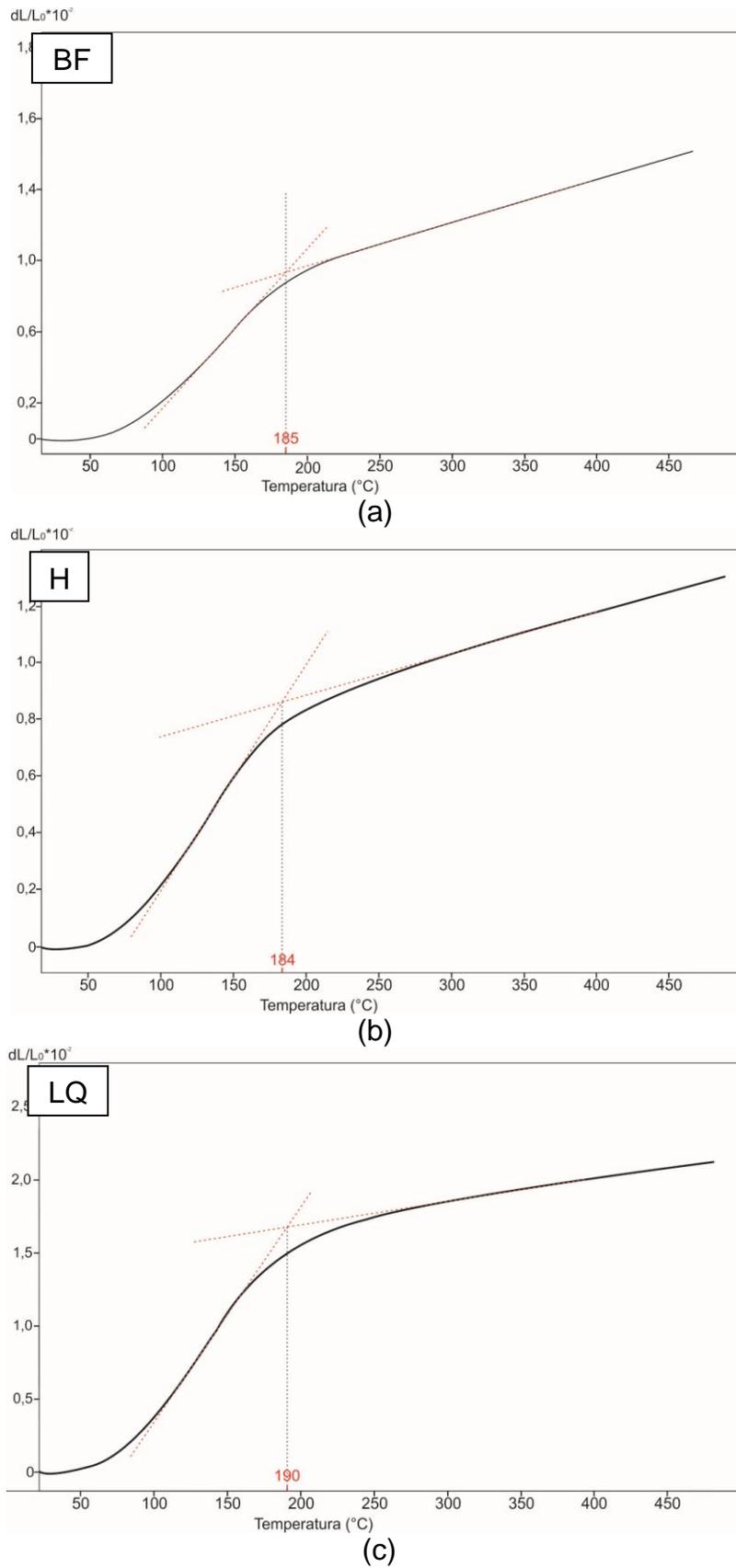


Figura 5.10 Curvas obtidas no ensaio de dilatometria para as condições (a) BF, (b) H e (c) LQ da liga com EMF.

5.3 Caracterização mecânica

Os resultados dos ensaios de tração para as três condições da liga com EMF são apresentados em conjunto na forma gráfica das curvas tensão-deformação da Figura 5.11 e nos resultados numéricos da Tabela 5.4.

As tensões de escoamento e os limites de resistência à tração das condições BF e H são bastante próximas (BF: $\sigma_{0,2} = 274$ MPa e LRT = 518 MPa e H: $\sigma_{0,2} = 298$ MPa e LRT = 578 MPa), mostrando que não houve alteração significativa dessas propriedades após a homogeneização do lingote na condição fundida. No entanto, o alongamento porcentual aumentou após o tratamento, passando de 25% para 41%. Esse resultado se deve à dissolução das fases secundárias da condição BF após o tratamento térmico. Na condição LQ o valor de $\sigma_{0,2}$ aumenta para 394 MPa e o limite de resistência ultrapassa 900 MPa. Este resultado foi alcançado com uma redução de área relativamente pequena (40%) na laminação do lingote homogeneizado o que indica que o material tem alta capacidade de endurecimento após trabalho mecânico. O alongamento porcentual também aumentou consideravelmente ($A = 62\%$) indicando boa ductilidade em comparação com as demais condições.

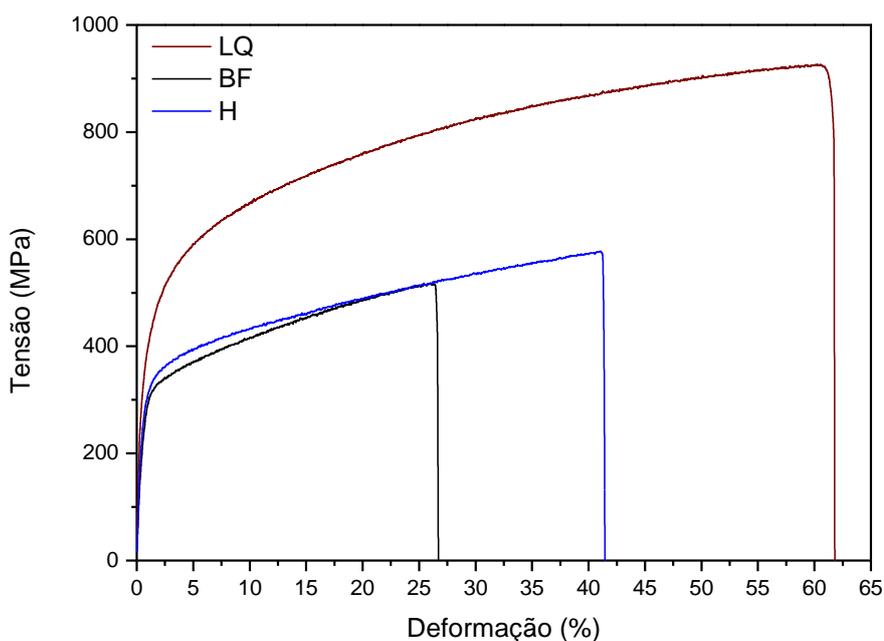


Figura 5.11 Curvas tensão-deformação representativas dos ensaios de tração para as diferentes condições da liga com EMF.

Tabela 5.4 Resultados médios dos ensaios de tração para as diferentes condições da liga com EMF.

Condição	Tensão de Escoamento $\sigma_{0,2}$ (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Alongamento em 10 mm (%)
BF	274 ± 8	518 ± 14	25 ± 6
H	298 ± 19	578 ± 14	41 ± 5
LQ	394 ± 16	925 ± 18	62 ± 3

A Figura 5.12 contém imagens representativas da fratura dos corpos e prova de tração da condição BF. Nota-se a presença de micromecanismos de dano distintos na superfície de fratura, a saber: alvéolos, típicos de fratura dúctil, e facetas de clivagem, típicas de fratura frágil. Os alvéolos são formados pelo crescimento e coalescimento de microcavidades formadas pela ruptura de partículas de segunda fase ou pela abertura da interface entre essas partículas e a matriz metálica da microestrutura do material. No caso do ensaio de tração em materiais metálicos dúcteis, a fratura se inicia a partir do centro do corpo de prova, onde a triaxialidade de tensões é máxima, e na seção transversal de menor diâmetro, onde a tensão principal é máxima. Já a fratura por clivagem ocorre pela rápida propagação de trincas ao longo de planos cristalográficos característicos denominados planos de clivagem, sob a ação de uma tensão normal crítica. Normalmente essa fratura está associada à dificuldade de ocorrência de deslizamento em planos orientados desfavoravelmente à aplicação da carga externa. No caso da liga com EMF na condição BF, a fratura por alvéolos é observada na matriz austenítica (CFC) enquanto a clivagem é oriunda das fraturas das fases secundárias como a ferrita- δ . A Figura 5.13 mostra uma micrografia em seção longitudinal da região junto da fratura evidenciando a ruptura das partículas de segunda fase. A clivagem dessas partículas diminui a capacidade de deformação plástica do material, o que justifica o baixo alongamento da condição BF em comparação com as demais.

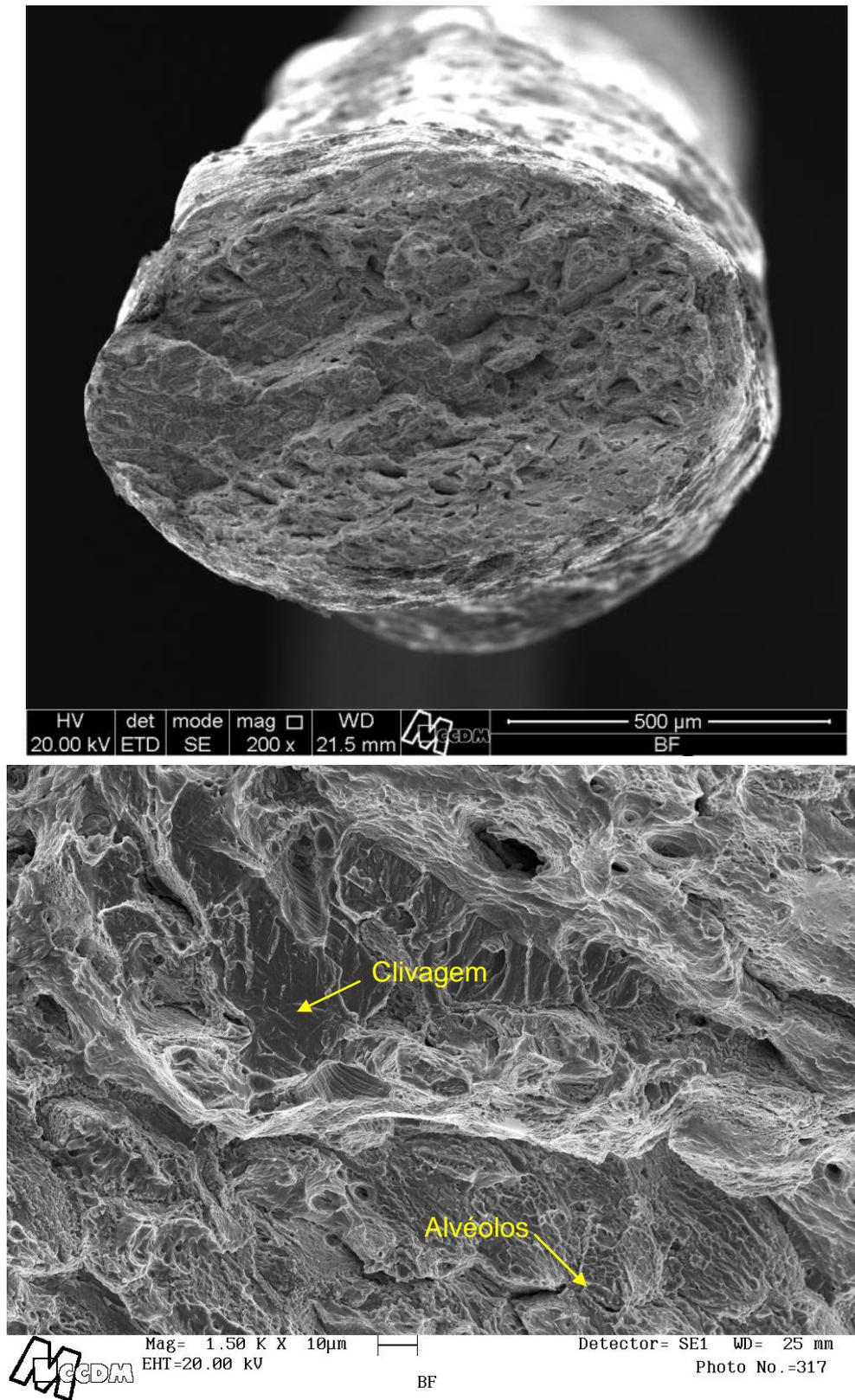


Figura 5.12 Superfície de fratura representativa dos corpos de prova ensaiados em tração da condição BF da liga com EMF. Clivagem das partículas de segunda fase e alvéolos na matriz austenítica.

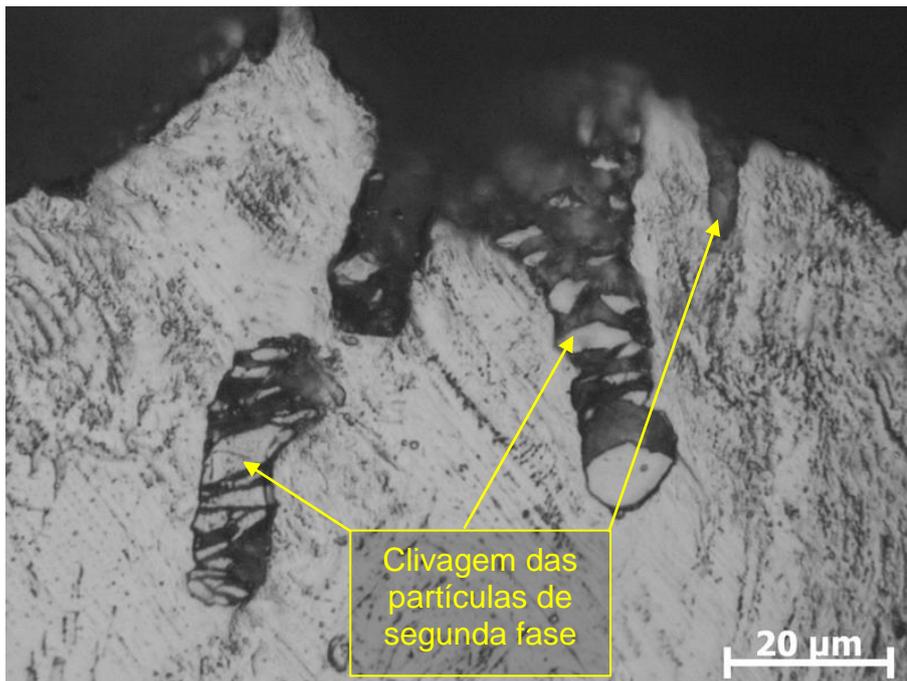


Figura 5.13 Micrografia junto da fratura evidenciando a clivagem das partículas de segunda fase do material na condição BF.

As imagens da superfície de fratura do corpo de prova ensaiado em tração e representativo da condição H da liga com EMF estão apresentadas na Figura 5.14. Nota-se no centro do corpo de prova aspecto morfológico de contornos de grãos, sugerindo fratura intergranular, enquanto na periferia se observa a presença de fratura alveolar, inclinada aproximadamente a 45°, característica da zona de cisalhamento.

Nas regiões de aspecto intergranular nota-se a presença de alvéolos rasos sobre as superfícies dos contornos de grão em virtude da presença de fases secundárias precipitadas ao longo dessas regiões, conforme evidenciado na análise metalográfica da condição H (ver Figuras 5.5 e 5.6). Fases formadas nos contornos de grão como carbonetos ou intermetálicos normalmente possuem efeito detrimental sobre as propriedades mecânicas do material, sendo também indesejáveis do ponto de vista de resistência à corrosão. No entanto, para o caso da liga com EMF, esse efeito sobre as propriedades mecânicas na condição H não foi significativo, tendo em vista que a tensão de escoamento, o limite de resistência à tração e alongamento porcentual são maiores em comparação com a condição BF. Stanford N. et. al. [41] realizaram ensaios mecânicos de tração em amostras de liga com composição similar à do

presente trabalho e com precipitação de fase- χ nos contornos de grão austeníticos e identificaram, na análise das superfícies de fratura, regiões de fratura intergranular com a presença de alvéolos. Os autores relataram não haver decréscimo das propriedades mecânicas e explicaram que isso pode estar associado à similaridade de composição química e de propriedades mecânicas entre os precipitados e a fase matriz. Os autores realizaram nano-identificações nas fases presentes nos contornos e na matriz austenítica e obtiveram durezas de 2,92 GPa (297,7 HV) e 2,94 GPa (299,8 HV), respectivamente, representando comportamento em deformação muito similar entre as duas regiões. Além disso, não encontraram diferenças significativas em termos de composição química nas análises por MEV/EDS.

As partículas precipitadas nos contornos de grão também podem ser do tipo $M_{23}C_6$ como consequência, por exemplo, do fenômeno de sensitização [41,49]. Embora a porcentagem de carbono da liga seja baixa, a precipitação de carbonetos pode acontecer quando o material é exposto a temperaturas entre 450°C e 850°C, por curto intervalo de tempo. Esse fenômeno empobrece as regiões adjacentes dos contornos de grão em elementos como o Cr, levando a uma redução da resistência à corrosão nessas regiões [49]. Como esses elementos (C, Cr) também aumentam a resistência por solução sólida da matriz austenítica, é razoável pensar que uma diminuição desses teores nas adjacências dos contornos leve a uma redução da resistência mecânica localizada do material e isso faria com que essas regiões escoassem primeiro quando da solicitação em tração, resultando em alvéolos de fratura dúctil em contornos de grão.

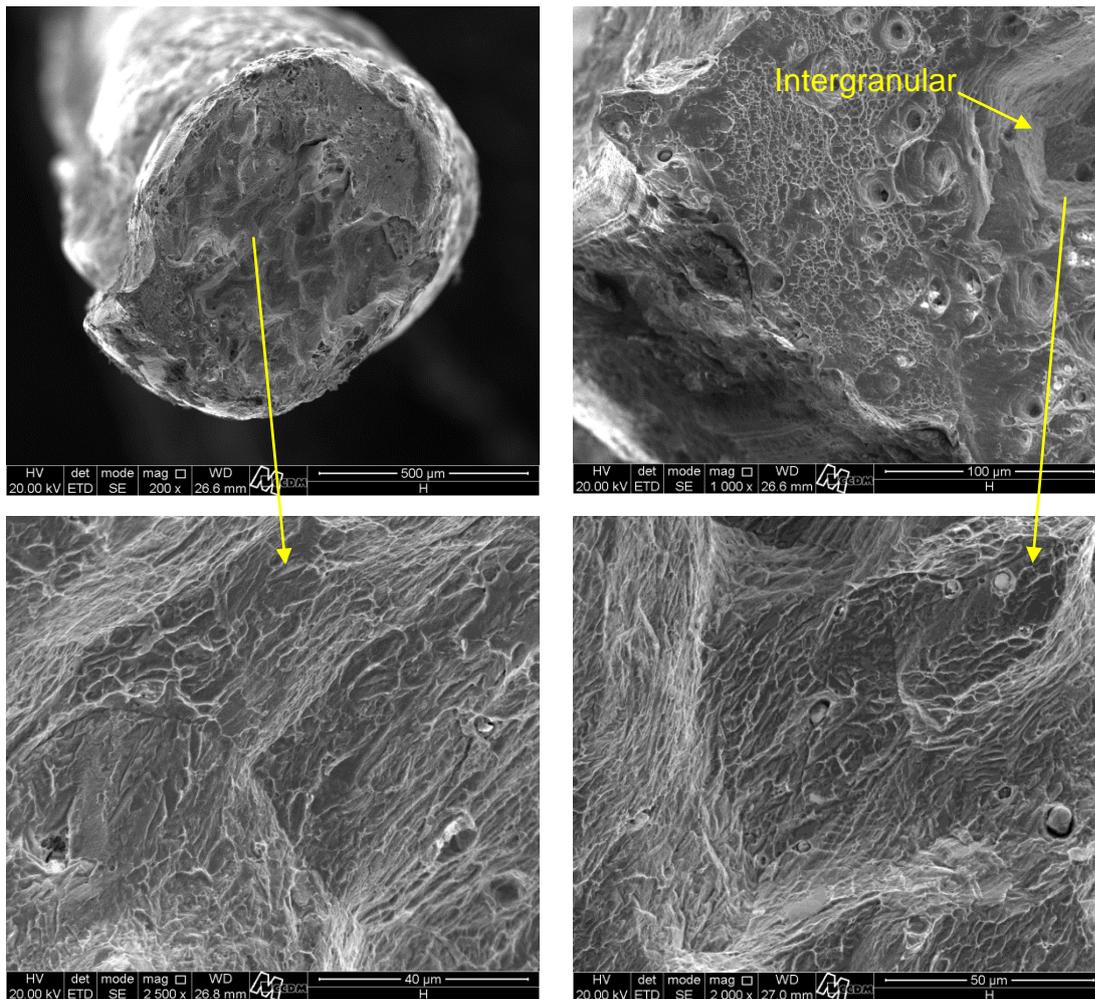


Figura 5.14 Superfície de fratura representativa dos corpos de prova ensaiados em tração da condição H da liga com EMF. Fratura de aspecto intergranular com alvéolos.

A Figura 5.15 mostra as imagens da fratura representativa dos ensaios de tração da condição LQ da liga com EMF. A fratura apresenta alvéolos característicos de fratura dúctil em condições normais de carregamento monotônico, com diferentes tamanhos e distribuição irregular, devido ao elevado grau de inclusões presentes na estrutura do material.

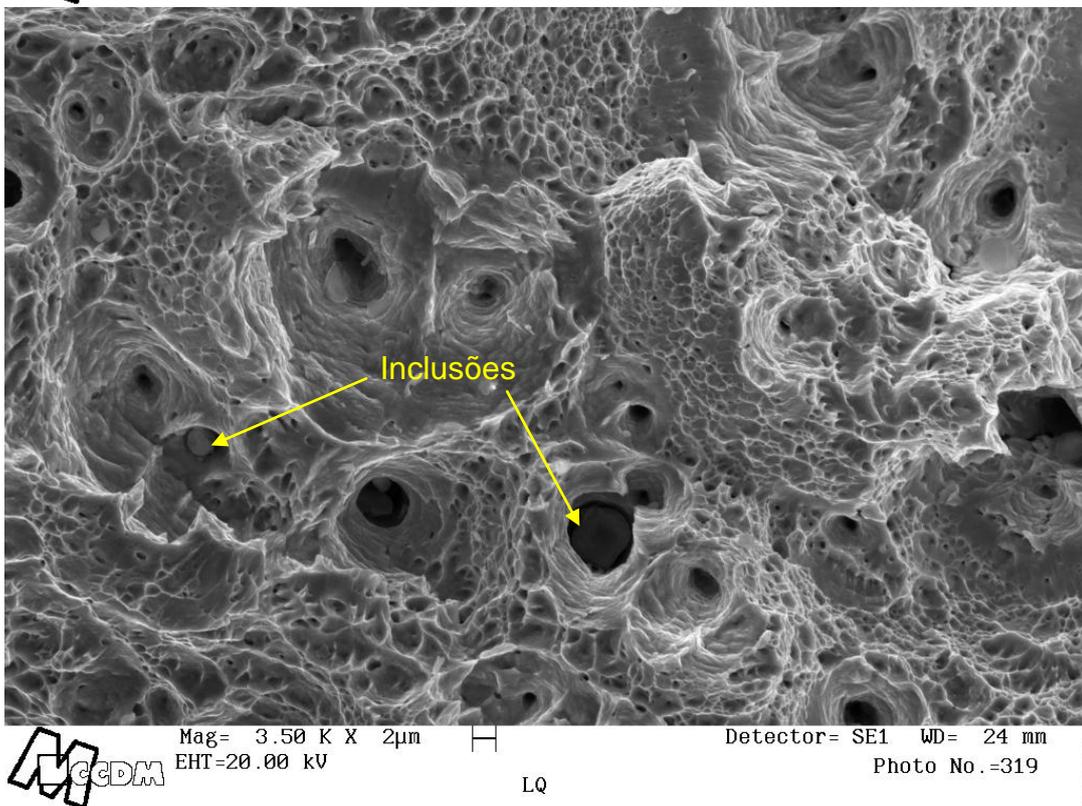
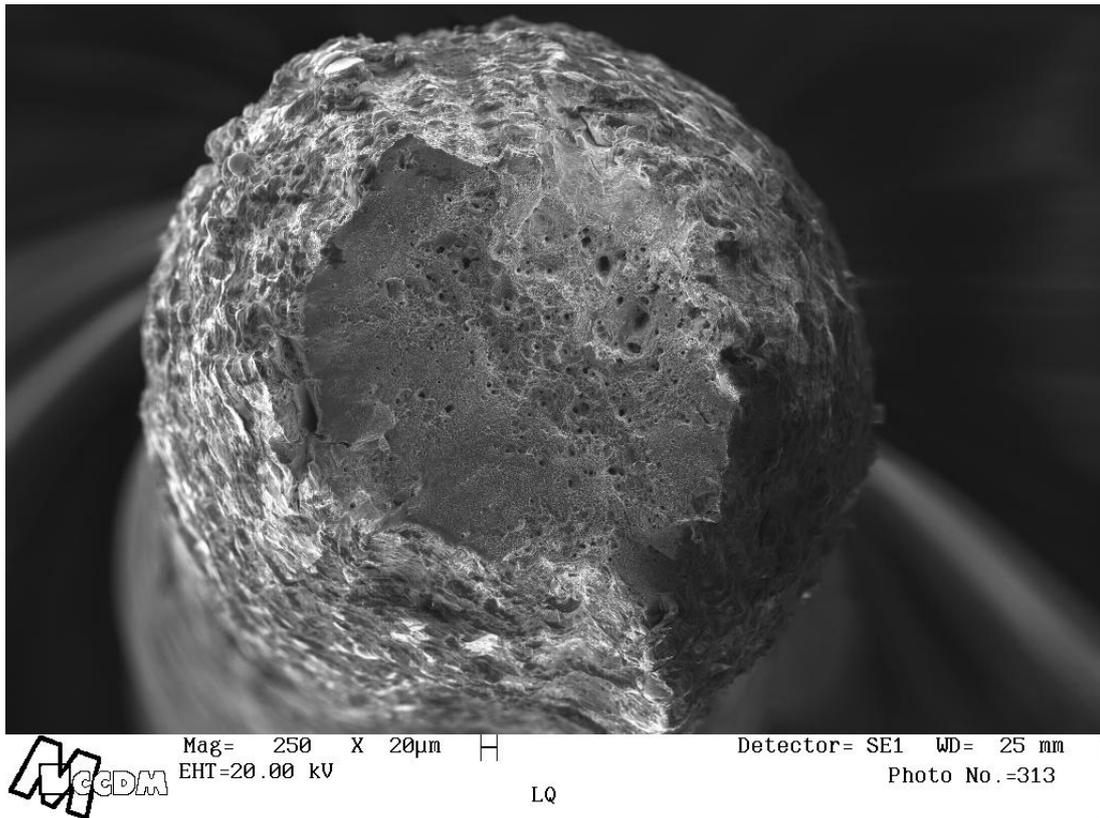


Figura 5.15 Superfície de fratura representativa dos corpos de prova ensaiados em tração da condição LQ da liga com EMF. Alvéolos de sobrecarga dúctil.

5.4 Avaliação da recuperação de forma

Conforme estabelecido no método para avaliação da recuperação de forma (item 4.2), o ensaio de dobramento consistiu em dobrar os fios 180° em torno de um rolete, estabelecendo uma deformação de 4% na fibra externa. Após o aquecimento acima de determinada temperatura, os corpos de prova teriam sua forma reestabelecida. Como não foi possível determinar a temperatura final da transformação $\epsilon \rightarrow \gamma$ (Af) das amostras pelos ensaios de dilatométrica, a fim de obter o máximo grau de recuperação, foram realizados ensaios de dobramento, com posterior aquecimento em diferentes temperaturas, registrando-se a recuperação de forma em cada etapa até que a recuperação se mantivesse constante. Os resultados da Tabela 5.5 mostram que a partir de 700°C a variação na recuperação de forma é mínima para todas as condições da liga com EMF, adotando-se essa temperatura para os ensaios subsequentes. Vale atentar que a temperatura em que houve estabilidade da recuperação de forma para a condição LQ é aparentemente menor (600 °C) que das demais condições (700° C).

Tabela 5.5 Variação da recuperação de forma em função da temperatura de aquecimento, após ensaio de dobramento.

Temperatura	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
BF	48%	55%	59%	63%	62%	62%
H	46%	50%	55%	58%	59%	58%
LQ	69%	78%	82%	83%	81%	85%

Em termos de recuperação de forma, os resultados dos ensaios de dobramento mostraram diferença significativa entre as três condições da liga com EMF, como mostrado na Tabela 5.6. A condição LQ apresentou o melhor resultado, recuperando quase completamente a deformação inicial de 4%, chegando a 84% de recuperação após o aquecimento. A condição H apresentou 58% de recuperação, resultado pouco inferior aos 62% de recuperação da condição BF.

Comparando os resultados da condição BF com aqueles obtidos por Wen Y. et. al. [44] em uma liga na condição fundida com estrutura similar contendo ferrita- δ vermicular na microestrutura, estão muito próximos entre si. Enquanto a liga na condição BF recuperou 62% a partir de 4% de deformação, a liga de Wen recuperou 83% em 3,6% de deformação. Esses resultados remetem a, respectivamente, 2,6% e 2,9% de recuperação total de forma, o que dá ligeira vantagem à liga de Wen. No entanto, como o aumento da deformação geralmente leva a diminuição da recuperação de forma [8,22,27], podemos dizer que as ligas tem comportamento similar. Resultados desse nível são observados na literatura para ligas trabalhadas e geralmente após 2 a 3 ciclos de treinamento [35], o que demonstra que a liga tem EMF considerável, mesmo sem a necessidade de tratamento termomecânico. Esse resultado é interessante do ponto de vista industrial, pois possibilita a produção de tubos, por exemplo, pela técnica de fundição por centrifugação, apresentando boa recuperação de forma, que podem ser seccionados em anéis e utilizados no acoplamento de tubulações [9,32]. A mesma liga reportada por Wen foi posteriormente submetida a envelhecimento na temperatura de 700°C por 30 minutos e apresentou recuperação de forma total de 6,4%.

O valor de 84% de recuperação de forma em 4% de deformação para a condição LQ da liga com EMF, sem treinamentos ou mesmo tratamento térmico de envelhecimento, é um bom resultado para ligas do sistema Fe-Mn-Si-Cr-Ni. Valores dessa magnitude são obtidos em ligas de elevada pureza, fundidas em fornos de indução a vácuo, submetidas a trabalho mecânico com grandes reduções de área e tratamentos térmicos [61]. Além disso, são necessários de 6 a 7 ciclos de treinamento para se alcançar esses resultados. O resultado mais próximo, em condições metalúrgicas similares entre os materiais (na condição como laminado a 1000°C e com redução de área de 50%), foi obtido por Druker et. al. [72], com 70% de recuperação de forma a partir de uma pré-deformação de 2,5%.

Tabela 5.6 Recuperação de forma das diferentes condições da liga.

Condição	% de recuperação de forma em 4% de deformação.	% total de recuperação
BF	62 ± 2	2,5
H	58 ± 2	2,3
LQ	84 ± 3	3,4

A Tabela 5.6 também mostra imagens dos fios de cada condição nas posições descarregada e recuperada do ensaio de dobramento, em que é possível observar os raios de curvatura e os ângulos formados das regiões dobradas. Aparentemente, a recuperação elástica da condição LQ, representada pela diferença no ângulo da posição dobrada a 180° e da posição após o descarregamento, é maior que a das demais condições. Esse fato pode estar associado à presença de alguma orientação cristalográfica preferencial da microestrutura desenvolvida após a etapa de laminação ou mesmo à diminuição de vazios e porosidades no interior do material que foram caldeados durante a laminação a quente. Esse último fato foi observado nas diversas análises metalográficas realizadas ao longo da caracterização microestrutural das diferentes condições da liga, pela redução da quantidade e do tamanho das porosidades.

As Figuras 5.16, 5.17 e 5.19 mostram, respectivamente, micrografias dos fios das condições BF, H e LQ nos estados deformado e recuperado após os ensaios de dobramento. As imagens foram obtidas junto da fibra externa dos fios, onde a deformação atinge 4%. Fica evidente pelas imagens a

diferença entre o estado deformado e recuperado das amostras da mesma condição, assim como das condições entre si.

Comparativamente, a condição H (Figura 5.17) apresentou menos evidências de deformação e de formação de martensita- ϵ no estado deformado que as demais condições da liga com EMF. Com o aquecimento, ainda se nota grande quantidade de martensita na microestrutura do material recuperado, o que indica que o material na condição H tem pouca capacidade tanto para induzir quanto para reverter a martensita formada durante a deformação. Nesta mesma condição, também foi possível identificar claramente a intersecção de diferentes variantes da martensita- ϵ pertencentes a um mesmo domínio, dando origem a martensita- α' , como se confirma na Figura 5.18. Portanto, é possível concluir que a condição H apresenta o pior comportamento em termos de recuperação de forma devido à ineficiência de formação e recuperação da martensita- ϵ , além da formação de martensita- α' na microestrutura do material.

Na condição BF (Figura 5.16) é possível notar o crescimento das placas de martensita- ϵ induzidas pela deformação a partir dos contornos austeníticos e fronteiras com a ferrita- δ , apresentando uma quantidade de placas ligeiramente maior em comparação com a condição H. Nesta mesma condição, ainda é possível notar algumas regiões em que o crescimento das placas se confina dentro dos domínios da microestrutura, diminuindo a possibilidade de ocorrência de cruzamento entre as placas de martensita- ϵ . Embora a formação da martensita tenha sido visualmente pouco maior em comparação com a condição H, ainda se nota uma quantidade razoável de martensita residual na microestrutura do material recuperado, que não foi transformada durante o aquecimento, refletindo em uma recuperação de forma moderada.

Já para a condição LQ (Figura 5.19), os sinais de deformação e de martensita- ϵ no estado deformado do material são sensivelmente maiores em comparação com as demais condições. Além disso, a martensita formada no interior dos grãos recristalizados apresenta poucas variantes que crescem de um contorno ao outro sem intersecção com outra variante, diminuindo a ocorrência de formação de martensita- α' . Após o aquecimento o material fica praticamente isento de deformação e de placas de martensita- ϵ na

microestrutura. Conclui-se que nessa condição o material tem alta capacidade de formar e reverter a martensita induzida na deformação.

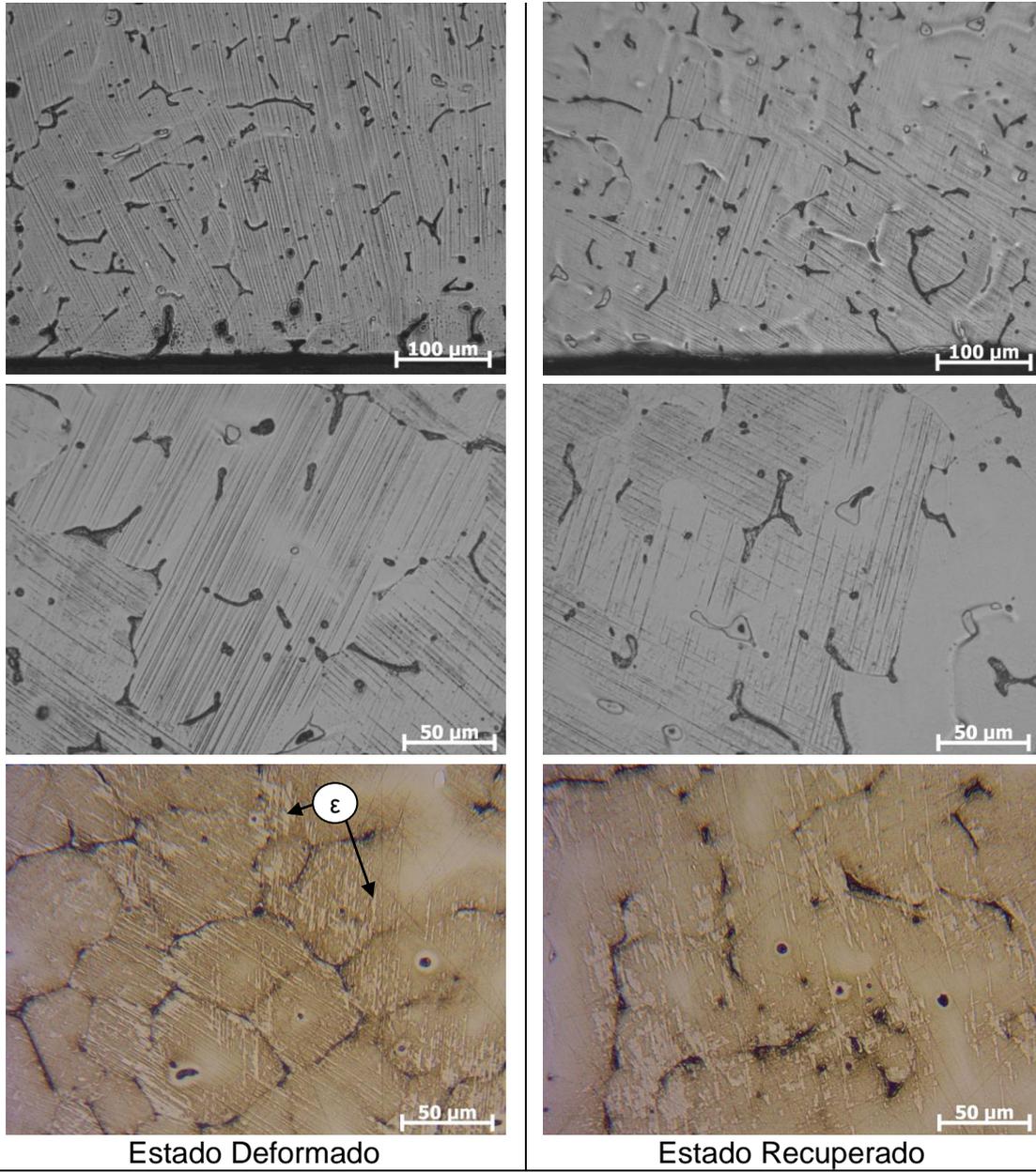


Figura 5.16 Microestruturas no estado deformado e recuperado, após ensaios de dobramento, da condição BF da liga com EMF.

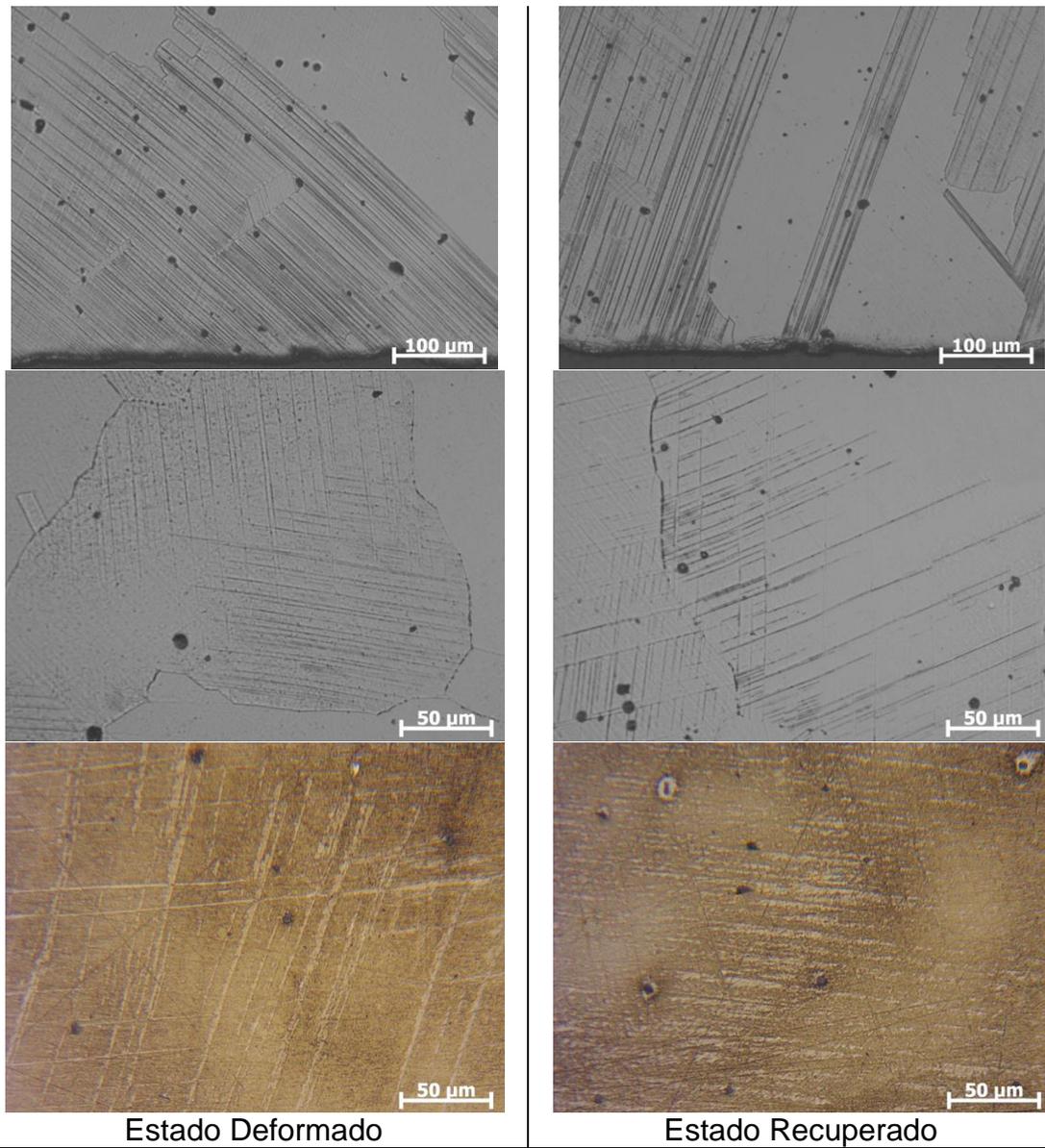


Figura 5.17 Microestruturas no estado deformado e recuperado, após ensaios de dobramento, da condição H da liga com EMF.

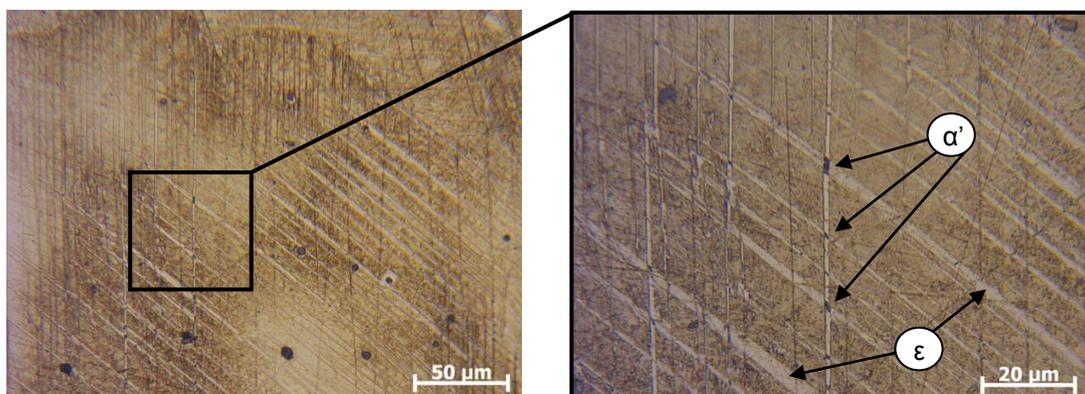


Figura 5.18 Evidência da formação de martensita- α' pela intersecção de placas de martensita- ϵ da condição H.

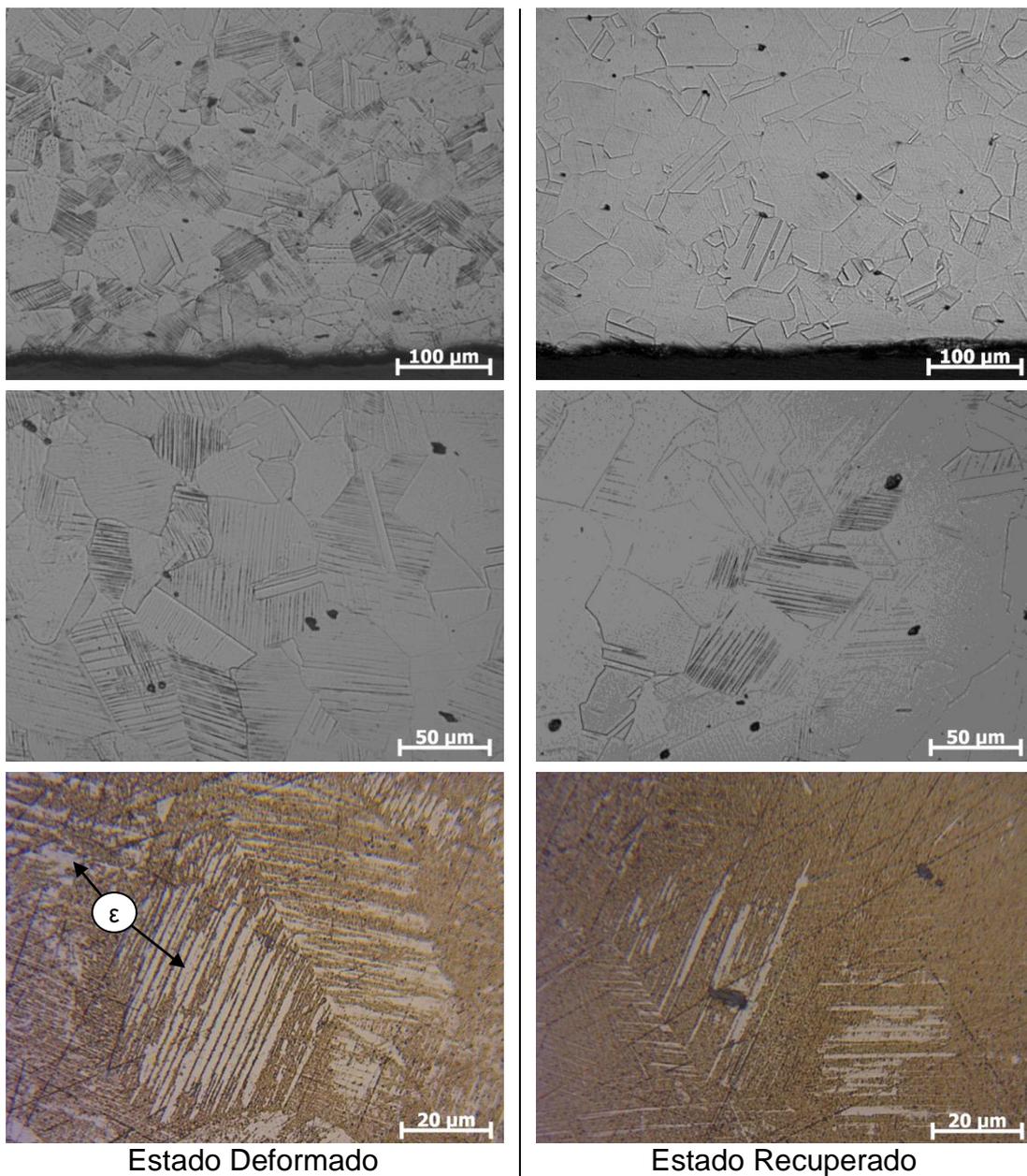


Figura 5.19 Microestruturas no estado deformado e recuperado, após ensaios de dobramento, da condição LQ da liga com EMF.

O trabalho mecânico normalmente realizado sobre os metais aumenta significativamente a resistência do material e introduz na microestrutura uma grande quantidade de defeitos e falhas de empilhamento que, no caso das ligas ferrosas com memória de forma, atuam ativamente como sítios de nucleação preferencial para a formação de martensita- ϵ induzida por deformação [72]. Mesmo sobre a microestrutura recristalizada do material na condição LQ, a quantidade de falhas de empilhamento é maior em comparação

com as demais condições não trabalhadas, uma vez que estas não sofreram deformações provocadas por agentes externos. Bergeon et. al. [70] indicaram que após tratamentos termomecânicos existiriam lamelas intercaladas de γ e ϵ (com largura da ordem de nm) distribuídas aleatoriamente no interior dos grãos onde, durante a deformação, as placas de martensita- ϵ cresceriam a partir das lamelas pré-existentes e as deformações de cisalhamento seriam acomodadas nos contornos de grão, facilitando a transformação.

O efeito do trabalho mecânico realizado a alta temperatura, como no caso da condição LQ, também é responsável pela eliminação de alguns defeitos, discordâncias e subestruturas que dificultam ou inibem a formação e o movimento das discordâncias parciais de Shockley, comprometendo negativamente o EMF [21,27]. Ao mesmo tempo, o aumento na tensão de escoamento da matriz austenítica, em comparação com as demais condições, tem efeito direto sobre as propriedades de memória de forma, prevenindo a ocorrência de escorregamento de discordâncias perfeitas que geram deformações não reversíveis mediante o aquecimento posterior.

Outra explicação para o melhor comportamento em termos de recuperação de forma da condição LQ é o tamanho de grão, ou em outras palavras, a subdivisão da estrutura em pequenos domínios. Alguns autores [27,40,61] afirmam que, além da nucleação sobre as falhas de empilhamento, a martensita- ϵ nas ligas com EMF se forma preferencialmente nas regiões de contornos de grão ou interfaces dispostas na microestrutura, compondo subdomínios. Neste caso, quanto menor o tamanho de grão maior será a superfície total de contornos por unidade de volume, contribuindo para que existam mais sítios de nucleação e acomodação para a transformação. Outro fato descrito na literatura é que na transformação ($\gamma \rightarrow \epsilon$) as parciais de Shockley devem percorrer de um contorno ao outro e se varrerem lateralmente, apresentando apenas uma variante com boa reversibilidade [8]. Quanto menor o tamanho de grão ou menor o tamanho dos domínios, menor é a distância que as parciais devem percorrer para atingir os contornos. Em muitos casos, se os grãos forem grosseiros, torna-se energeticamente favorável nuclear outra variante da martensita para aliviar a tensão de deformação gerada pela

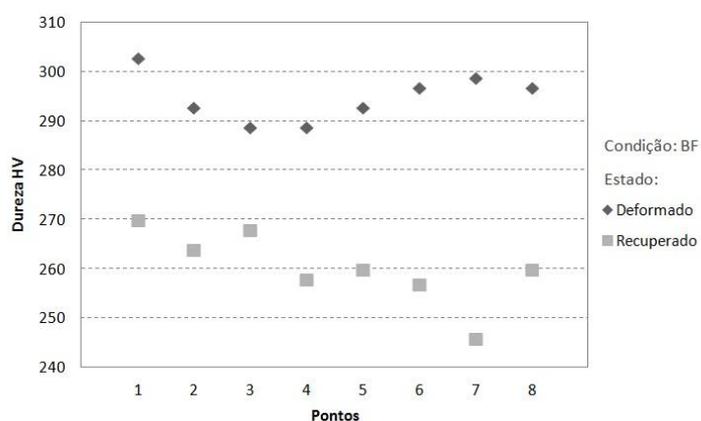
transformação. Neste caso, novas variantes podem ocasionar a interseção de bandas de martensita- ϵ , formando martensita- α' não reversível, que degrada consideravelmente o EMF.

Estas considerações também explicam as diferenças no grau de recuperação de forma entre as demais condições não trabalhadas da liga com EMF. A recuperação ligeiramente superior da condição BF em comparação com a condição H pode estar associada à maior quantidade de subestruturas presentes na microestrutura do material, como a ferrita- δ e contornos austeníticos, responsáveis pela nucleação e acomodação da deformação produzida pelo crescimento das placas de martensita. Esse fato também se reflete nos valores mais baixos da tensão de escoamento ($\sigma_{0,2}$) da condição BF em comparação com a condição H.

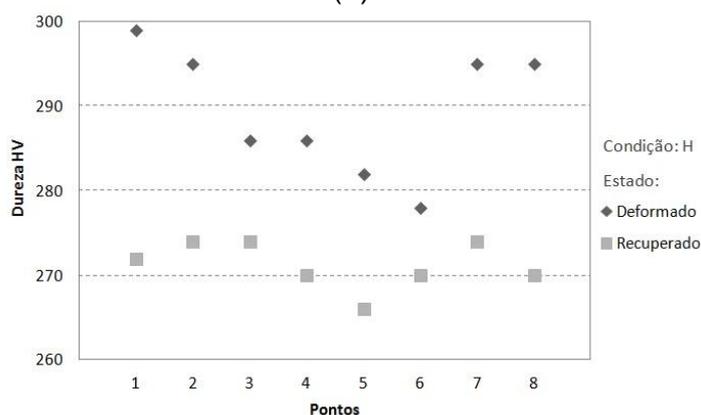
Nas ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF, a tensão de escoamento ($\sigma_{0,2}$) também representa a tensão necessária para o início da transformação ($\gamma \rightarrow \epsilon$) [27]. Neste caso, quanto mais regiões de contornos e interfaces dispostas na microestrutura melhor, pois estas são favoráveis à formação e acomodação das deformações da transformação. Nesse sentido, o abaixamento da tensão $\sigma_{0,2}$ significa maior facilidade de formação da martensita induzida por deformação, em virtude do exposto acima, e tem por consequência melhores características de recuperação de forma. O princípio dos treinamentos (tratamentos de deformações e recozimentos sucessivos) aplicados a ligas com EMF se baseia na formação de subestruturas (no caso, bandas em escala nanométrica contendo uma mistura das fases γ e ϵ) que facilitam a nucleação da martensita. Esse fato se traduz numa diminuição considerável da tensão $\sigma_{0,2}$ com o aumento no número de ciclos [27]. Como a microestrutura da condição BF apresenta mais domínios que a condição H, pela quantidade de contornos e subestruturas capazes de formar e acomodar a transformação martensítica induzida pela deformação, a tensão $\sigma_{0,2}$ da condição é menor e por consequência o EMF é melhor.

Os ensaios de dureza realizados nas regiões dobradas dos fios deformados e recuperados corroboram os resultados das análises metalográficas. Para todas as condições, as durezas obtidas nos estados

deformados foram maiores em comparação com aquelas obtidas para os estados recuperados, como ilustrado pelo gráfico da Figura 5.20. Além disso, a distribuição de dureza é heterogênea ao longo da seção transversal da região dobrada, sendo maior na fibra externa, sujeita a tensões trativas, decrescendo em direção à linha neutra e subindo novamente próximo da fibra interna, onde ocorrem tensões compressivas. Também, para todas as condições, se observa que a dureza na fibra externa é ligeiramente maior que na fibra interna. Essa distribuição de deformações é esperada para materiais sujeitos à flexão, como no ensaio de dobramento.

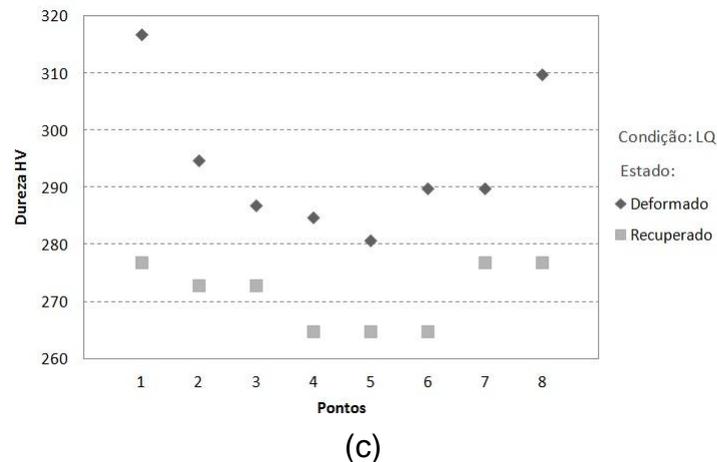


(a)



(b)

Figura 5.20 Medidas de dureza ao longo da seção transversal da região dobrada nos estados deformado e recuperado das condições (a) BF, (b) H e (c) LQ (Continua).



(c)
 Figura 5.20 Medidas de dureza ao longo da seção transversal da região dobrada nos estados deformado e recuperado das condições (a) BF, (b) H e (c) LQ.

Comparativamente e levando em consideração apenas a região junto da fibra externa das amostras ensaiadas em dobramento, na condição LQ as durezas no estado deformado em torno de 310 HV são maiores que na condição BF, seguido da condição H próxima de 290 HV, como pode-se ver na Figura 5.21. Supondo que o efeito do escorregamento de discordâncias para a mesma deformação seja igual para todas as condições e admitindo que a dureza da martensita- ϵ é 2,3 vezes maior que da austenita [73], podemos dizer que a maior dureza na condição LQ está ligada a maior formação de martensita induzida pela deformação, seguida da condição BF e por último a condição H. As durezas nos estados recuperados são menores com a reversão da martensita durante o aquecimento, porém estão acima das durezas dos estados iniciais de cada condição. Isso indica que mesmo após a recuperação de forma o material ainda apresenta certa deformação permanente.

Pelo gráfico da Figura 5.21 também é possível notar que a dureza do estado recuperado para a condição LQ é menor que aquelas obtidas para as demais condições e se aproxima bastante da dureza de seu estado inicial. Isso mostra que a condição LQ, além de induzir maior quantidade de martensita com a deformação também tem melhor capacidade de revertê-la em comparação com as demais condições. Esse fato está em acordo com os resultados da Tabela 5.5, que mostram que houve estabilidade no grau de recuperação de forma em temperatura mais baixa (600 °C) que as demais

condições (700 °C). Além disso, é possível observar na Figura 5.10 que a variação das deformações (dL/L_0) com a temperatura ocorrem de maneira mais sensível para a condição LQ, indicando que a reversão da transformação martensítica é mais efetiva para essa condição em comparação com as demais.

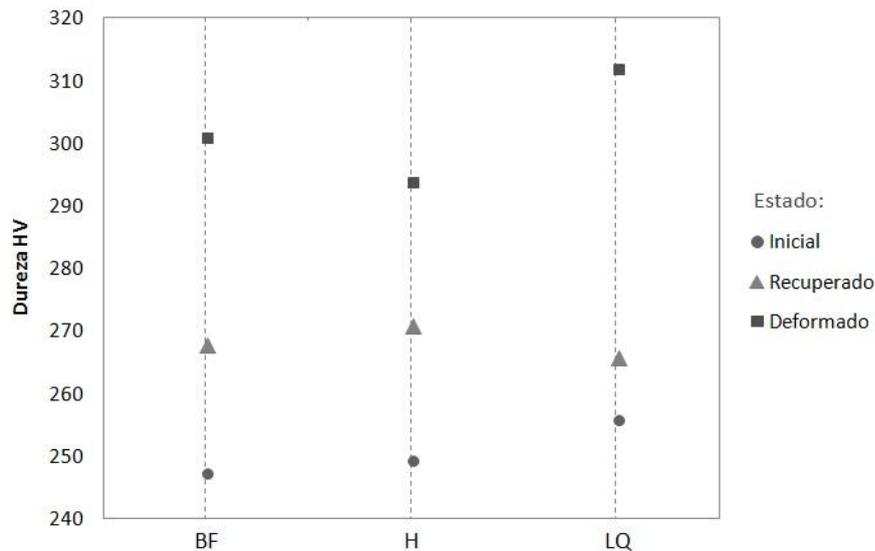


Figura 5.21 Gráfico mostrando a diferença entre as durezas observadas nos estados iniciais, recuperados e deformados das condições BF, H e LQ da liga com EMF.

Adicionalmente, a composição química da liga, levando em consideração o teor de nitrogênio, também pode ter influenciado no bom resultado de recuperação de forma. Embora não tenha sido prevista a adição de nitrogênio na composição nominal da liga, a incorporação de 0,13% em massa pode ter contribuído para um aumento da resistência por solução sólida intersticial da matriz austenítica, aumentando assim a tensão crítica para ocorrência de escorregamento de discordâncias perfeitas. Wan J. et. al. [60] obtiveram grau de recuperação de forma em torno de 85% no primeiro ciclo de treinamento com 3% de deformação de uma liga Fe-Mn-Si-Cr-Ni contendo frações de 0,05% de nitrogênio. O melhor resultado dos autores foi obtido na mesma porcentagem de nitrogênio da liga com EMF do presente trabalho, chegando a 100% de recuperação no primeiro ciclo. A mesma liga do trabalho de Wan J., sem a adição de nitrogênio, apresentou recuperação de forma

pouco além de 40%. Os autores justificaram tal melhora pelo aumento da resistência mecânica com o teor de nitrogênio da liga, sendo esta relação linear. Os autores observaram um incremento de mais de 100 MPa na tensão de escoamento $\sigma_{0,2}$ à temperatura ambiente para amostras contendo 0,1% de nitrogênio em comparação com aquela sem nitrogênio em sua composição.

5.5 Ensaios de polarização potenciodinâmica

5.5.1 Curvas de polarização em solução de H_2SO_4 0,5M

As curvas de polarização em H_2SO_4 0,5M das diferentes condições da liga com EMF são apresentadas na Figura 5.22. Para efeito de comparação, também são apresentadas as curvas obtidas no ensaio de polarização de um aço inoxidável AISI 304 como referência [30].

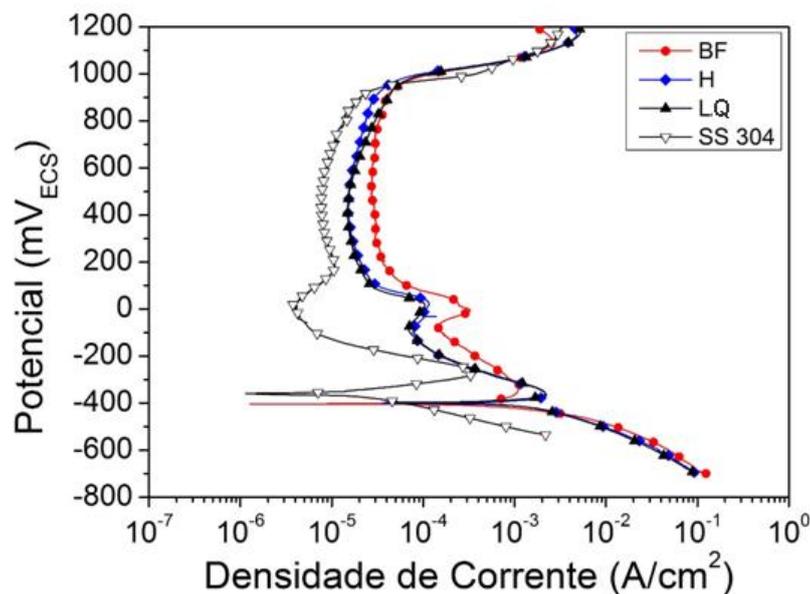


Figura 5.22 Curvas de polarização potenciodinâmicas em H_2SO_4 0,5M das condições BF, H e LQ da liga com EMF e do aço inoxidável AISI 304 [30].

Analisando as curvas de polarização é possível observar que a liga com EMF apresenta características de passivação em ambientes ácidos similares a do aço inoxidável AISI 304, com regiões de comportamento catódico e anódico

bem definidas. Observa-se claramente uma pequena diferença na região anódica ativa em termos de densidade de corrente crítica para passivação (i_{crit}) e densidade de corrente passiva (i_{pass}) entre as diferentes condições da liga. Em torno de 1000 mV_{ECS} o material entra na região de transpassivação primária, com aumento da corrente devido à oxidação do Cr presente no filme passivo e evolução de O₂.

Nas curvas de polarização também se nota, para todas as condições, um pico secundário de corrente anódica próximo do potencial de 0 mV_{ECS}. A literatura aponta inúmeras interpretações para explicar esse comportamento eletroquímico como, por exemplo, o enriquecimento superficial de níquel em ligas Fe-Cr-Ni, oxidação de hidrogênio adsorvido na superfície e efeito dos ions Fe²⁺ [75]. Em termos microestruturais, Rockel [76] mostrou que as zonas empobrecidas em Cr em amostras de aço com microestrutura martensítica, com ferrita- δ nos contornos de grãos e carbonetos precipitados na interface ferrita/martensita, eram responsáveis pelo surgimento de um segundo máximo de corrente anódica nas curvas de polarização em H₂SO₄. Magri e Alonso [77] também observaram o segundo pico em ensaios de polarização potenciodinâmica para o aço AISI 410, revenido por 2 horas a 550°C. Os autores atribuíram o aparecimento do pico ao ataque preferencial de zonas empobrecidas em Cr, devido à precipitação de carbonetos do tipo M₇C₃ e M₂₃C₆ nos contornos de grão.

A Tabela 5.7 mostra os resultados dos parâmetros eletroquímicos obtidos no ensaio. Os valores dos potenciais de circuito aberto (E_{OC}) para as diferentes condições da liga com EMF estão abaixo do valor do potencial de corrosão do aço AISI 304 (E_{CORR} = -356,5mV_{ECS}), indicando que o material da liga é mais ativo em comparação com o aço inoxidável. Esse fato está provavelmente ligado ao menor teor de Cr da liga com EMF [65]. Em contrapartida, os valores de i_{crit} de todas as condições são bastante próximos ao do aço 304, indicando uma boa capacidade do material em formar o filme passivo em meio ácido.

Comparando as diferentes condições da liga, nota-se que a maior diferença está no baixo valor de i_{crit} da condição BF, indicando que o material

nessa condição tem maior facilidade de formar o filme passivo que nas demais. Uma explicação para isso seria o material apresentar regiões da microestrutura que se passivam mais facilmente como, por exemplo, regiões ricas em Cr, em virtude das segregações de elementos no processo de fundição da liga [65].

Tabela 5.7 Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica em H₂SO₄ 0,5M.

Condição	E _{oc} (mV _{ECS})	E _{CORR} (mV _{ECS})	i _{crít} (mA/cm ²)	E _{pp} (mV _{ECS})	i _{pass} (μA/cm ²)
BF	-402,5 ± 1,1	-	1,20 ± 0,04	-332,7 ± 2,6	28,5 ± 2,4
H	-396,0 ± 0,5	-	2,17 ± 0,04	-362,7 ± 5,1	14,7 ± 2,2
LQ	-394,8 ± 0,5	-	2,18 ± 0,06	-359,1 ± 1,1	16,1 ± 1,2
SS304	-	-356,5	0,35	-265,64	3,0

Os dados de i_{crít} e i_{pass} são apresentados na forma de gráficos de colunas na Figura 5.23. Nota-se pelos valores de i_{crít} que o filme passivo é mais facilmente formado na seguinte ordem: 304SS > BF > H e LQ. Por sua vez, os valores de i_{pass} variam em ordem crescente da seguinte maneira: 304SS > H e LQ > BF. Esses resultados indicam que o comportamento em termos de resistência à corrosão em meio ácido das condições LQ e H é praticamente idêntico, enquanto a condição BF, embora tenha maior facilidade em formar o filme, apresenta uma proteção menos eficiente.

Embora os resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica para todas as condições da liga com EMF sejam piores quando comparados com o aço inoxidável AISI 304, pode-se dizer que a liga apresenta filme passivo de elevada proteção, uma vez que o teor de Cr é significativamente menor (10%) em comparação com o teor do aço SS304 (18%). Isso se deve ao elevado teor de Si na composição química do material e a sua conseqüente incorporação no filme passivo. Segundo Rovere [28], o filme passivo formado anodicamente sobre ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni com EMF em meio de H₂SO₄ 0,5M consiste num oxí-hidróxido de Cr^{III} com cátions de Si⁴⁺ incorporados na forma química de silicato. O Si⁴⁺ atua como dopante no filme passivo, aumentando sua

espessura e diminuindo a quantidade de defeitos em comparação com os filmes formados sobre o aço AISI 304.

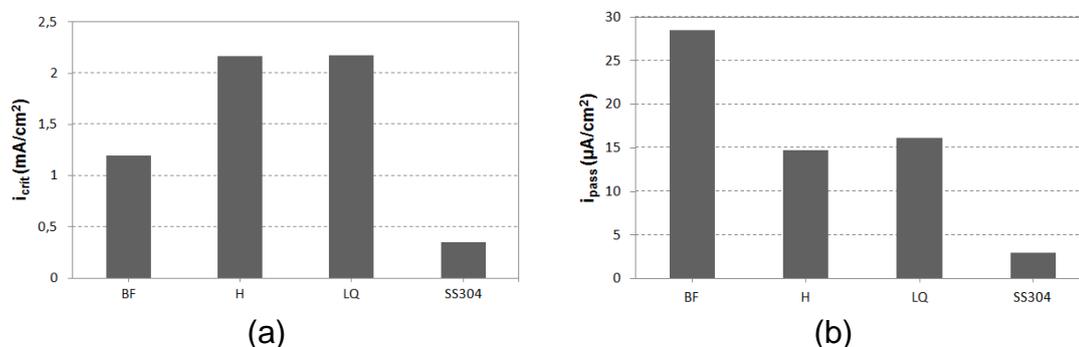


Figura 5.23 Comparativo entre as densidades de corrente crítica e passiva em solução de H_2SO_4 0,5M das diferentes condições da liga com EMF e do aço inoxidável AISI 304.

Imagens obtidas no MEV, que mostram as microestruturas das diferentes condições da liga com EMF após os ensaios de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 5.24. Todas as condições apresentaram leve corrosão generalizada da matriz austenítica, mas tiveram ataque significativo de algumas regiões em virtude de fases secundárias dispostas na microestrutura.

Na condição BF (Figura 5.24a) nota-se ataque intenso nas regiões de ferrita- δ , provavelmente devido à formação de fase- σ , o que pode justificar o maior valor de i_{pass} em comparação com as demais condições. Nessa mesma condição, algumas regiões da microestrutura ricas em Cr não apresentaram evidências de ataque corrosivo. Provavelmente essas regiões se tornaram passivas com potencial de passivação primário (E_{pp}) mais baixo que das demais condições, justificando o menor valor de i_{crit} obtido para essa condição.

Na análise das condições H (Figura 5.24b) e LQ (Figura 5.24c) foram evidenciadas fases secundárias ricas em Si, Cr e Mo que não foram observadas nas análises metalográficas anteriores. O ataque corrosivo nessas condições se deu preferencialmente na interface entre essas fases e a matriz austenítica. Microanálises realizadas na matriz, em regiões adjacentes a essas fases, mostram teores de Cr e Mo mais baixos em comparação às fases secundárias, como mostra a Figura 5.24d. Isso indica a presença de zonas da

microestrutura empobrecidas nesses elementos que podem dar origem à formação de pares galvânicos em nível microestrutural e conseqüentemente causar corrosão seletiva.

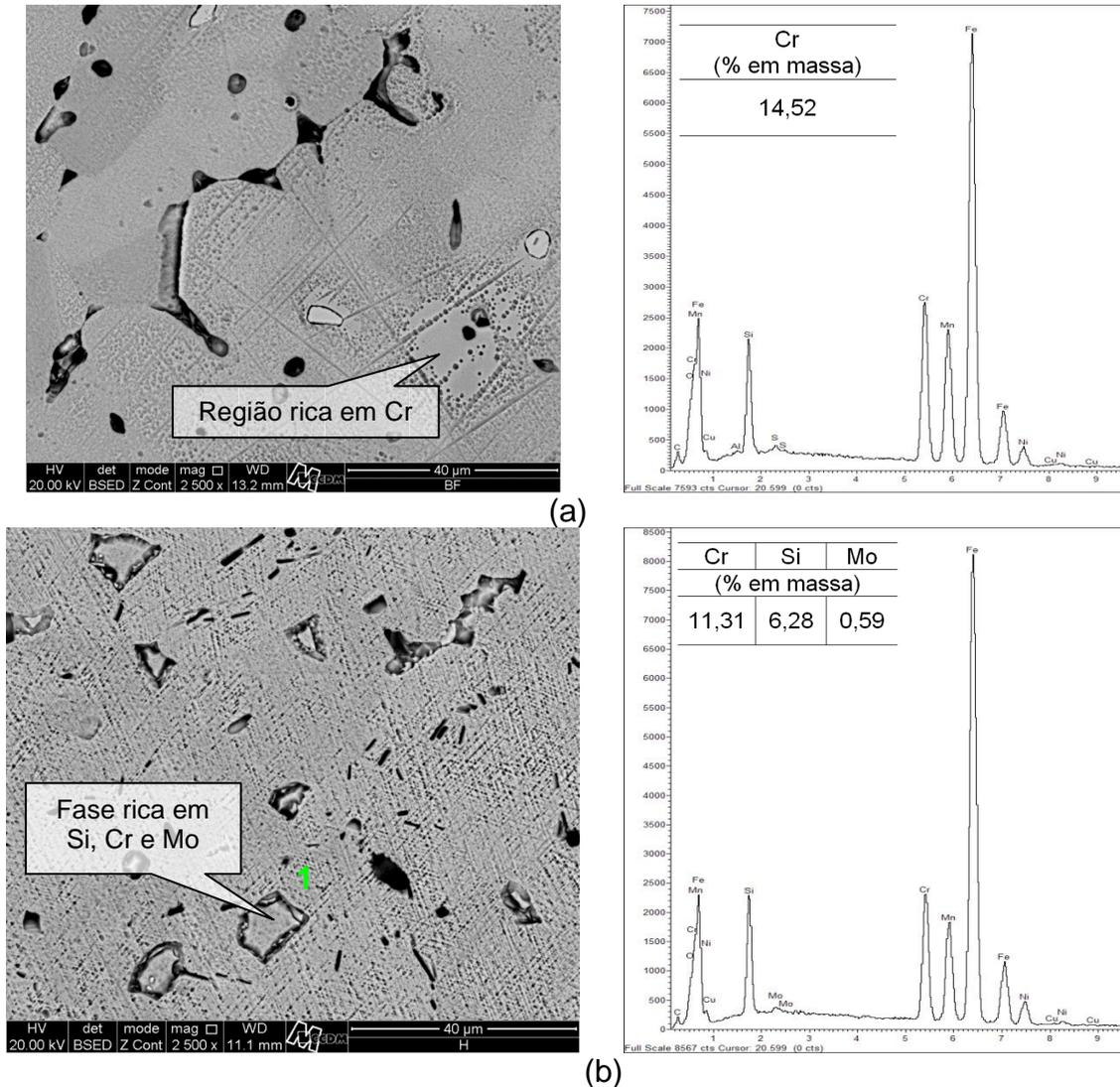


Figura 5.24 Imagens das amostras submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M das condições (a) BF, (b) H e (c) LQ. Em (d) observa-se os espectros e resultados das microanálises dos pontos 1 e 2 (Continua).

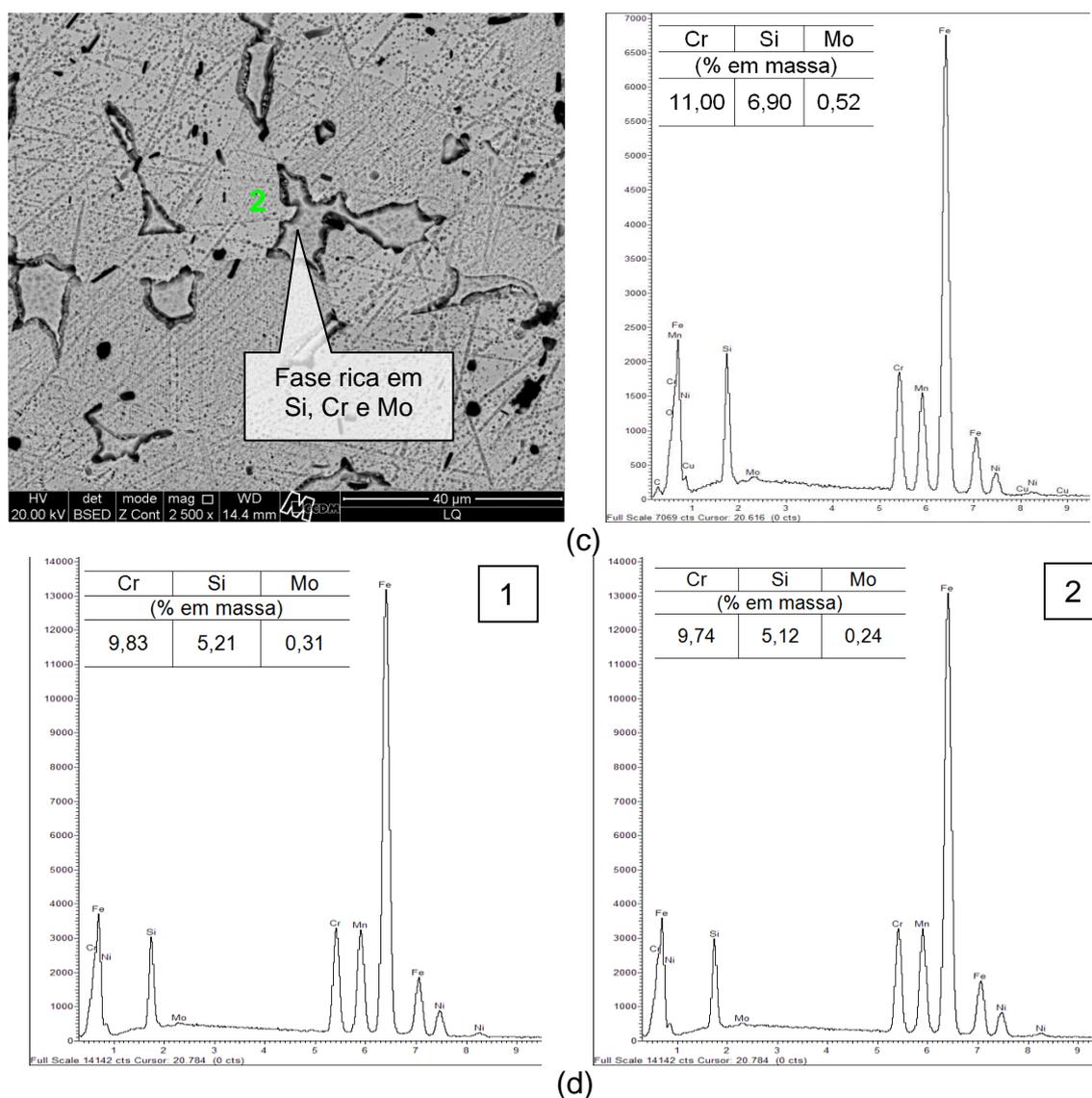


Figura 5.24 Imagens das amostras submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica em H_2SO_4 0,5M das condições (a) BF, (b) H e (c) LQ. Em (d) observa-se os espectros e resultados das microanálises dos pontos 1 e 2.

5.5.2 Polarização em solução de NaCl 3,5%

A Figura 5.25 (a) mostra as curvas do potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo em solução de NaCl 3,5% para as diferentes condições da liga com EMF. A Figura 5.25 (b) exhibe as curvas de polarização potenciodinâmicas em solução de NaCl 3,5% das diferentes condições da liga com EMF e para o aço inoxidável AISI 304. A Tabela 5.8 apresenta os resultados numéricos da determinação do E_{OC} e do potencial de pite (E_{PITE}) a

partir das curvas de polarização. Os valores de E_{pite} foram determinados para todas as condições, inclusive para o aço AISI 304, quando a densidade de corrente atingiu 10^{-4} A/cm².

Nota-se na Figura 5.25 e na Tabela 5.8, diferenças significativas no potencial de circuito aberto entre as condições H e LQ quando comparadas com a condição BF. Observam-se nos momentos iniciais de imersão valores de potenciais de aproximadamente -360 mV_{ECS} para a condição BF e potenciais de -320 mV_{ECS} e -285 mV_{ECS} para as condições H e LQ, respectivamente. Na condição BF ocorre decaimento do potencial com o passar do tempo, atingindo o potencial estacionário em $-424,4$ mV_{ECS} após aproximadamente 15 minutos de imersão. No mesmo intervalo de tempo as condições H e LQ assumem potenciais mais nobres, atingindo estado estacionário em $-179,4$ mV_{ECS} e $-199,0$ mV_{ECS}, respectivamente. Para essas duas condições a estabilização se dá de maneira consistente, com baixa variação da declividade em direção a potenciais mais nobres, indicando a tendência de formação de camada passiva [54]. Já para a condição BF, a curva se desenvolve no sentido contrário, em direção a potenciais mais ativos, demonstrando a tendência de dissolução do filme passivo no eletrólito. Além disso, notam-se nas curvas das condições H e LQ, flutuações do potencial ao longo do tempo indicando picos de corrente anódica em virtude da nucleação, formação e repassivação de pites metaestáveis [49]. Esse fato indica instabilidade do filme passivo formado na solução de NaCl 3,5% para essas condições. A razão do comportamento tão dispare entre as condições H e LQ em comparação à condição BF é provavelmente consequência da presença de segregações no lingote fundido.

Analisando as curvas de polarização potenciodinâmicas (Figura 5.25 (b)) fica evidente a limitação da resistência à corrosão da liga com EMF em meios contendo cloretos. A condição BF não apresenta quaisquer sinais de passividade ao longo dos potenciais varridos, enquanto as condições H e LQ apresentam apenas uma pequena região passiva de cerca de 160 mV e E_{pite} variando em torno do potencial de 0 mV. Já o aço inoxidável AISI 304 apresenta região passiva com mais de 500 mV e E_{pite} de 375,4 mV. Estes

resultados indicam que o material da liga possui baixa resistência à corrosão em meio de NaCl 3,5% quando comparada com o aço inoxidável AISI 304 e é susceptível à corrosão por pites.

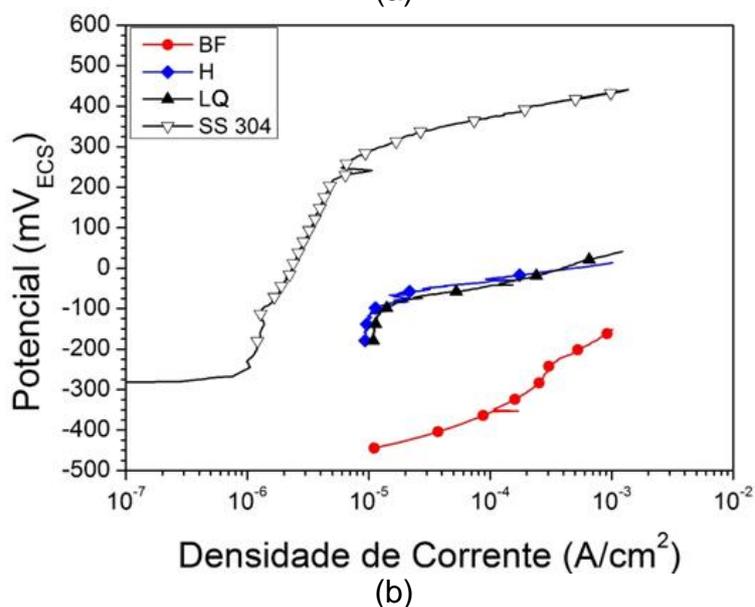
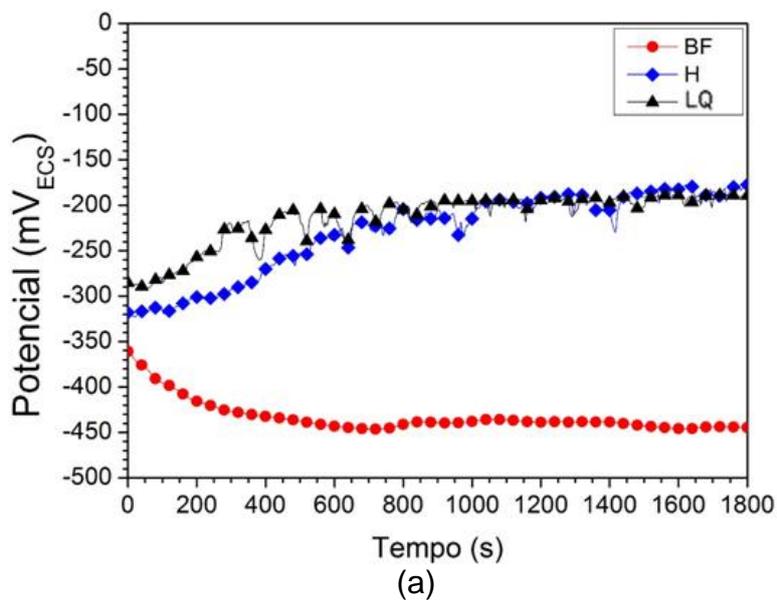


Figura 5.25 Curvas do (a) potencial de circuito aberto em função do tempo e de (b) polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%, para as condições BF, H e LQ e para o aço inoxidável AISI 304 [30].

Tabela 5.8 Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%.

Condição	E_{oc} (mV _{ECS})	E_{corr} (mV _{ECS})	E_{PITE} (mV _{ECS})
BF	- 424,4 ± 17,6	-	-
			-
			-
H	- 179,4 ± 2,1	-	57,8
			-71,9
			-25,8
LQ	- 199,0 ± 27,9	-	14,5
			-69,5
			-42,4
SS304	-	- 283	375,4

Na Figura 5.26 é possível observar a presença de pites nas superfícies submetidas ao ensaio de todas as condições da liga com EMF, nucleados preferencialmente nas periferias das inclusões de sulfetos de Mn e óxidos de Mn e Cr. O elevado teor de Mn da liga contribuiu para que houvesse um número significativo de inclusões de MnS e o processo de fundição sem atmosfera controlada propiciou a formação das inclusões de óxidos. Segundo Ryan M. et. al. [74] na interface entre as inclusões de óxidos e a matriz austenítica ocorre um empobrecimento significativo em Cr, tornando essas regiões propensas à elevadas taxas de dissolução e conseqüentemente à corrosão por pite. Além disso, de acordo com Park K. [55], a elevação no teor de Mn no aço inoxidável promove um aumento tanto no número quanto no tamanho das inclusões contendo Mn, que servem como sítios preferenciais para a corrosão por pites, degradando a resistência à corrosão em meio de cloretos. Vale ressaltar que a densidade de pites observados na condição BF é maior em comparação com as demais condições, sendo também observadas regiões com aparente ataque corrosivo próximas de porosidades interdendríticas.

Como todas as condições apresentaram pites após os ensaios de polarização em NaCl 3,5%, é muito provável que na condição BF os pites tenham se formado logo após a imersão na solução, justificando o comportamento mais ativo dessa condição em comparação com as demais.

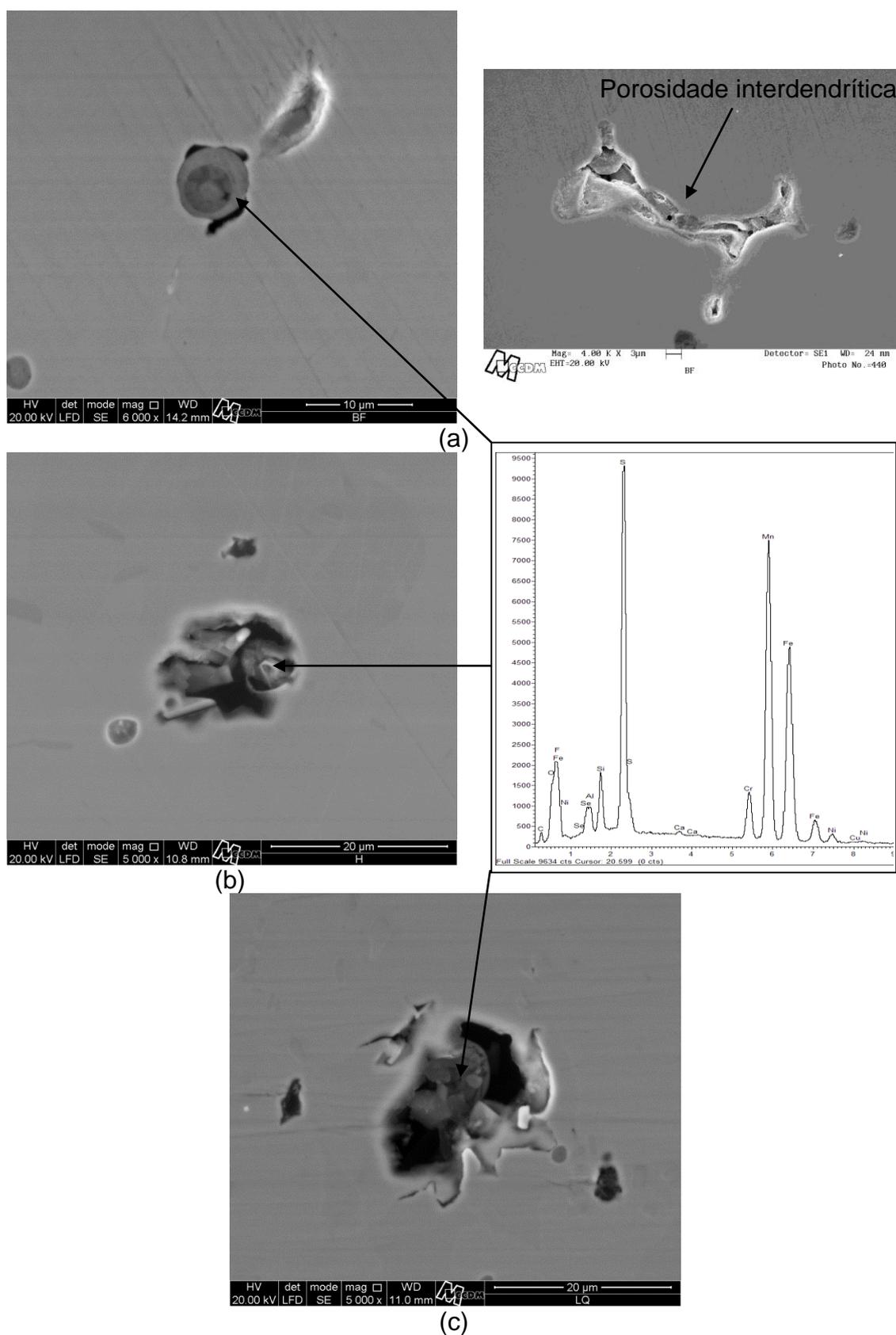


Figura 5.26 Imagens das amostras submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% das condições (a) BF, (b) H e (c) LQ.

6 CONCLUSÕES

1. Foi obtida experimentalmente uma liga Fe-14,5Mn-4Si-10Cr-4,5Ni-0,13N pela técnica de fundição em forno de indução sem atmosfera controlada, apresentando recuperação de forma apreciável nos ensaios de dobramento e boa resistência à corrosão em meios ácidos. Os resultados dos ensaios realizados ao longo do trabalho foram reprodutivos e satisfatoriamente representativos para as diferentes condições do tratamento termomecânico adotado.
2. A liga apresentou alto nível de inclusões não metálicas, principalmente do tipo sulfetos e óxidos, em virtude do método de fundição adotado e do elevado teor de Mn do material. Esse fato influenciou diretamente nos resultados dos ensaios potenciodinâmicos em NaCl 3,5%, indicando que a liga é susceptível à corrosão localizada por pites em ambientes contendo cloretos.
3. O material, devido à sua composição rica em elementos de liga, é propenso à formação de fases secundárias como ferrita- δ e fase- σ na condição fundida. O tratamento térmico de homogeneização, a princípio, eliminou algumas das fases secundárias da microestrutura, mas houve precipitação de filme fino nos contornos austeníticos, provavelmente em consequência do resfriamento lento. Após a laminação a quente o material apresentou grãos austeníticos recristalizados com tamanho médio ASTM 4.
4. A microestrutura e a resistência mecânica tem forte influência na recuperação de forma. O melhor resultado, com 84% de recuperação em 4% de pré-deformação, foi obtido para a condição trabalhada LQ de microestrutura mais refinada e resistência mecânica elevada. Nessa condição o material apresentou a melhor capacidade tanto para induzir quanto para reverter a martensita- ϵ , de acordo com os resultados de metalografia e dureza realizados em amostras deformadas e recuperadas do ensaio de dobramento. O pior resultado, atribuído à

condição H com 58% de recuperação com a mesma deformação, é consequência da microestrutura grosseira e formação de martensita- α' .

5. Os ensaios de polarização indicam que em meios ácidos (H_2SO_4 0,5M) a liga apresenta um comportamento anódico semelhante ao aço inoxidável AISI 304, devido aos valores de i_{crit} e i_{pass} serem bastante próximos, o que significa um comportamento passivo semelhante. Em solução de NaCl 3,5% a resistência à corrosão localizada por pites é bastante limitada a ponto de não se observar a região passiva, possivelmente pelo fato do potencial de pites estar abaixo do potencial de circuito aberto na condição BF. Nas condições H e LQ a região passiva é estreita, limitando-se à pouco mais de 160 mV a partir de valores do E_{OC} de 179 mV e 199 mV, respectivamente. Esse comportamento é consequência do elevado nível de inclusões do tipo óxidos e sulfetos de Mn presentes na microestrutura do material e que são responsáveis pela baixa resistência ao pite dessas ligas.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Realizar ensaios de dilatométrica em dilatômetro de t mpera para determina o das temperaturas M_i e A_f da liga.
2. Utilizar os recursos de microscopia eletr nica de transmiss o (MET) para identifica o exata das fases presentes na microestrutura das diferentes condi es do tratamento termomec nico adotado;
3. Determinar as fra es volum tricas de martensita- ϵ formada com a deforma o em cada condi o por meio de ensaios de difrac o de raio-X.
4. Realizar deforma o severa por extrus o em canal angular (ECA) para avaliar o efeito sobre a recupera o de forma e resist ncia   corros o do material.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CHANG, L.C.; READ, T.A. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals – The Gold-Cadmium beta phase. **Transactions AIME**, v.191, p.47-52, 1951.

[2] OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. 1ªed. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

[3] KOSHIMIZU, S.; YAMAMOTO, C.S. Transformação martensítica da liga com efeito de memória de forma NiTi. **Anais do 10º CBECIMAT**, Águas de Lindóia, SP, p.449-451, 1992.

[4] MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K. Development of shape memory alloys. **ISIJ International**, v.29, p.353-377, 1989.

[5] SATO, A. *et al.* Shape memory effect in $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. **Acta Metallurgica**, v.30, p.1177-1183, 1982.

[6] OTSUKA, H. *et al.* Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys. **ISIJ International**, v.30, n.8, p.674-679, 1990

[7] RONG, L. *et al.* Improvement of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloy by Cr and Ni addition. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.32, n.12, p.1905-1909, 1995

[8] OTUBO, J. **Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização**. Tese (Doutorado em Engenharia de Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996

[9] LI, J. C.; LU, X. X.; JIANG, Q. Shape memory effects in a Fe₁₄Mn₆Si₉Cr₅Ni alloy for joining pipe. **ISIJ International**, v.40, p.1124-1126, 2000.

[10] IWAHASHI, Y. *et al.* Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. **Scripta Materialia**, v. 35, p. 143-146, 1996.

[11] CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformation in metals and alloys**. 2nd edition, Pergamon Press, parte 1, cap. 1, 1975.

[12] FUNAKUBO, H. **Shape memory alloys**. Ed. Hiroyasu Funakubo, University of Tokyo, cap. 1, 1987.

[13] COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns / Hubertus Colpaert**; revisão técnica André Luiz V. da Costa e Silva, 4ª edição, Blucher, SP, 2008.

- [14] MEYRICK, G.; POWELL, G.W. **Phase transformations in metals and alloys**. 2nd edition, London: Chapman & Hall, 514, 1973.
- [15] RIOS, P.R.; PADILHA, A.F. **Transformações de fase**. São Paulo: Artliber, 2007.
- [16] KRAUSS, G. Steels: processing, structure and performance. **Materials Park: ASM International**, 2005.
- [17] VERHOEVEN, J.D. **Martensitic transformation. Fundamentals of physical metallurgy**. John Wiley & Sons, New York, capítulo 13, 1975.
- [18] CALLISTER, W. D. JR. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 4^a ed., John Wiley & Sons, New York, pp.38, 119, 1997.
- [19] DIAS R.F. **Efeito da deformação cíclica nas propriedades mecânicas de uma liga níquel-titânio superelástica**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- [20] Web site: www.aerofit.com/sma_Couplings.htm. Acessado em: 20/07/2012.
- [21] WANG, C.P. *et al.* Factors affecting recovery stress in Fe–Mn–Si–Cr–Ni–C shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p. 1125–1130, 2011.
- [22] MAJI, B. C.; KRISHNAN, M. The effect of microstructure on the shape recovery of a Fe–Mn–Si–Cr–Ni stainless steel shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v.48, p.289–294, 2003.
- [23] GU, Q.; HUMBEECK, J.V.; DELAEY, L. A review on the martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys. **Journal de Physique IV**, Coloque C3, n.4, p.135-144, 1994.
- [24] NISHIYAMA, Z. **Martensitic Transformation**. Editado por Morris E. Fine, M. Meshii, C. M. Wayman. 1^aed. New York: Academic Press, 1978.
- [25] ENAMI, K.; NAGASAWA, A.; NENNO, S. Reversible shape memory effect in Fe-base alloys. **Scripta Metallurgica**, v. 9, p. 941-948, 1975.
- [26] OTUBO, J. *et al.* O efeito do tamanho de grão austenítico no número de orientações das variantes de martensita em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma. **Revista Escola de Minas**, v.60(1), p.129-134, 2007.
- [27] NASCIMENTO, F. C. **Efeito do tamanho de grão nas propriedades mecânicas e na recuperação de forma de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma**. Tese (Doutorado em Engenharia de Mecânica) –

Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

[28] DELLA ROVERE, C. A. **Caracterização da resistência à corrosão de ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com efeito de memória de forma.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

[29] DELLA ROVERE, C. A. *et al.* Corrosion behavior of shape memory stainless steel in acid media. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 5376–5380, 2011.

[30] DELLA ROVERE, C. A. *et al.* Characterization of passive films on shape memory stainless steels. **Corrosion Science**, v. 57, p. 154-161, 2012.

[31] DELLA ROVERE, C. A. *et al.* Influence of alloying elements on the corrosion properties of shape memory stainless steels. **Materials Chemistry and Physics**, v.133, p. 668-673, 2012.

[32] DAI, P.; ZHOU, L. Investigation on the connecting strength of Fe-Mn-Si-C shape memory alloy pipe coupling. **Journal of Materials Science**, v.41, p.3441-3443, 2006.

[33] YANG, J. H.; CHEN, H.; WAYMAN, C. M. Development of iron based shape memory alloys associated with FCC to HCP martensitic transformations: Part I, Shape memory behavior. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, p.1431-1437, 1992.

[34] KAJIWARA, S. Characteristic features of shape memory effect and related transformation behaviour in Fe-based alloys. **Materials Science & Engineering A**, v.273, p.67-88, 1999.

[35] WANG, X. X.; ZHAO, L. C. The effect of thermal-mechanical training on the formation of stress-induced ϵ martensite in an Fe–Mn–Si–Ni–Co alloy. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 26, p.1451-1456, 1992.

[36] WANG, D. F.; CHEN, Y. R.; GONG, F. Y. LIU, D. Z.; LIU, W. X. The Effect of Thermomechanical Training on the Microstructures of Fe-Mn-Si Shape Memory Alloy. **Journal de Physique IV**, Colloque C8, 5, p.527-530, 1995.

[37] MIN, X. H. *et al.* Shape memory effect in Fe–Mn–Ni–Si–C alloys with low Mn contents. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p. 5251-5258, 2011.

[38] MIN, X. H. *et al.* An attempt to lower Mn content of Fe–17Mn–6Si–0.3C shape memory alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 2012, doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.140.

- [39] SATO, A. *et al.* Strengthening of Fe–Mn–Si based shape memory alloys by grain size refinement. . **Materials Science Forum 327/328**, p.223–226, 2000.
- [40] MASUYA, T. *et al.* Grain size effect on the microstructure of deformed Fe–Mn–Si based shape memory alloys. **Materials Science Forum 327/328**, p.267–270, 2000.
- [41] STANFORD, N.; DUNNE, D.P.; MONAGHAN, B.J. Austenite stability in Fe–Mn–Si based shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds v. 430**, p. 107-115, 2007.
- [42] WEN, Y. *et al.* Principle and realization of improving shape memory effect in Fe–Mn–Si–Cr–Ni alloy through aligned precipitations of second-phase particles. **Acta Materialia**, v.55, p.6526–6534, 2007.
- [43] WEN, Y. *et al.* Remarkable improvement of shape memory effect in an Fe–Mn–Si–Cr–Ni–C alloy through controlling precipitation direction of Cr₂₃C₆. **Materials Science and Engineering A**, v.474, p. 60–63, 2008.
- [44] WEN, Y. *et al.* A novel training-free cast Fe-18Mn-5.5Si-9.5Cr-4Ni shape memory alloy with lathy delta ferrite. **Scripta Materialia**, v.62, p. 55–58, 2010.
- [45] ZHANG, W. *et al.* Remarkable improvement of recovery stress of Fe–Mn–Si shape memory alloy fabricated by equal channel angular pressing. **Materials Science & Engineering A**, v.454–455, p.19-23, 2007.
- [46] ZHANG, W. *et al.* Improvement of shape memory effect in an Fe–Mn–Si–Cr–Ni alloy fabricated by equal channel angular pressing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 208, p.130–134, 2008.
- [47] ZHANG, W. *et al.* Grain refinement and carbide precipitation in Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy fabricated by equal channel angular pressing. **Materials Science and Technology**, v. 26, n. 6, p. 691-694, 2010.
- [48] LI, J.C.; LU, X. X.; JIANG, Q. Composition design of iron-base shape memory alloys. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, p.857–858, 1999.
- [49] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2aed. Nova lorque: John Wiley & Sons, 1996.
- [50] LIN, H. C.; LIN, K. M.; LIN, C. S.; OUYANG, T. M. The corrosion behavior of Fe-based shape memory alloys. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2013-2026, 2002.
- [51] XUEMEI, Z.; YANSHENG, Z. Effect of ϵ -martensite on the eletrochemical corrosion behavior of Fe-Mn-Si shape memory alloy in aqueous solutions. **Journal of Materials Science Chimie**, v. 12, p. 270-275, 2009.

- [52] CHARFI, A.; BOURAOUI, T.; FEKI, M.; BRADAI, C.; NORMAND, B. Surface treatment and corrosion behavior of Fe-32Mn-6Si shape memory alloy. **Comptes Rendus Chimie**, v. 12, p. 270-275, 2009.
- [53] SÖDEBERG, O.; LIU, X. W.; YAKOVENKO, P. G.; ULLAKKO, K.; LINDROOS, V. K. Corrosion behavior of Fe-Mn-Si based shape memory steels trained by cold rolling. **Materials Science and Engineering A**, v. 273-275, p. 542-548, 1999.
- [54] MAJI, B. C.; DAS, C. M.; KRISHNAN, M.; RAY, R. K. The corrosion behavior of Fe-15Mn-7Si-9Cr-5Ni shape memory alloy. **Corrosion Science**, v.48, p. 937-949, 2006.
- [55] PARK, K.; KWON, H. Effects of Mn on the localized corrosion behavior of Fe-18Cr alloys. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3421-3427, 2010.
- [56] LI, J. C.; ZHAO, M.; JIANG, Q. Alloy design of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape-memory alloys related to stacking-fault energy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, p. 581-584, 2000.
- [57] PADILHA, A. F.; SICILIANO Jr., F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. São Paulo: ABM, 1996.
- [58] LI, J. C.; ZHENG, W.; JIANG, Q. Stacking fault energy of iron-base shape memory alloys. **Materials Letters**, v. 38, p. 275-277, 1999.
- [59] PUKASIEWICZ, A. G. M. **Desenvolvimento de revestimentos Fe-Mn-Cr-Si-Ni resistentes à cavitação depositadas por aspersão ASP**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- [60] WAN, J.; HUANG, X.; CHEN, S.; HSU, T.Y. Effect of nitrogen addition on shape memory characteristics of Fe-Mn-Si-Cr-Ni. **Materials Transactions**, v. 43, n. 5, p. 920-925, 2002.
- [61] STANFORD, N. E.; DUNNE, D. P. Optimization of alloy design and hot rolling conditions for shape memory in Fe-Mn-Si based alloys. **ISIJ International**, v. 46, n. 11, p. 1703-1711, 2006.
- [62] DRUKER, A.; PEROTTI, A.; BARUJ, A.; MALARRÍA, J. Heat treatments of Fe-Mn-Si based alloys: mechanical properties and related shape memory phenomena. **J. ASTM Intl.**, v. 8, n. 4, 2011.
- [63] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. E112: Standard Test Method for Determining Average Grain Size.

[64] **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. E562: Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count.

[65] SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. **Corrosion**, v. 42, p. 376-389, 1986.

[66] PENG, H.; WEN, Y.; Du, Y.; YU, Q.; YANG, Q. Effect of manganese on microstructures and solidification modes of cast Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 44, n. 5, p. 1137-1143, 2013.

[67] CHUN, E.J.; BABA, H.; NISHIMOTO, K.; SAIDA, K. Precipitation of sigma and chi phases in δ -ferrite of type 316FR weld metals. **Materials Characterization**, v. 86, p. 152-166, 2013.

[68] GUIMARAES, R. F. et. al. Influência do teor de Mo na microestrutura de ligas Fe-9Cr-xMo. **Soldag. insp. (Impr.)**, São Paulo, v. 15, n. 4, 2010.

[69] MAJI, B. C.; KRISHNAN, M.; RAMA RAO, V.V. The microstructure of an Fe-Mn-Si-Cr-Ni stainless steel shape memory alloy. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 34A, p. 1029-1042, 2003.

[70] 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: A**, v. 238, p. 309-316, 1997.

[71] ARRUDA, G.J.; BUONO, V.T.L.; ANDRADE, M.S. The influence of deformation on the microstructure and transformation temperatures of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A273-275**, p. 528-532, 1999.

[72] DRUKER, A.; BARUJ, A.; MALARRÍA, J. Effect of rolling conditions on the structure and shape memory properties of Fe-Mn-Si alloys. **Materials Characterization**, v. 61, p. 603-612, 2010.

[73] NASCIMENTO, F.C.; BUENO, J.C.; LEPIENSKI, C.M.; OTUBO, J.; MEI, P.R. Determinação das propriedades mecânicas da martensita- ϵ por indentação instrumentada em ligas inoxidáveis com memória de forma. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 39-44, 2010.

[74] RYAN, M.; WILLIAMS, D. E.; CHATER, R. J.; HUTTON, B. M.; MCPHAIL, D.S. Whys stainless steel corrodes. **Nature**, v. 415, p. 770-774, 2002.

[75] AQUINO, J. M. **Avaliação do comportamento eletroquímico de juntas soldadas de aço inoxidável supermartensítico por feixe de elétrons baixo vácuo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

[76] ROCKEL, M. B. Interpretation of the second anodic current maximum on polarization curves of sensitized chromium steels in 1N H₂SO₄. **Corrosion**, v. 27, n. 3, p. 95-103, 1971.

[77] MAGRI, M.; ALONSO, N. Interpretações para o surgimento do segundo máximo de corrente anódica durante a polarização do aço AISI 410. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 17, Rio de Janeiro, 1993. **Anais ...** Rio de Janeiro, ABRACO, 1993, v. 1, p. 129-139.