

## **PROJETO DE GRADUAÇÃO**

# **EFEITO DE TRATAMENTO CRIOGÊNICO NA DUREZA DA LIGA $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{52}$**

Por  
**Diego Machado Furtado**

**Brasília, 9 de dezembro de 2020.**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECANICA

PROJETO DE GRADUAÇÃO

**EFEITO DE TRATAMENTO CRIOGÊNICO NA  
DUREZA DA LIGA  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{52}$**

POR

**Diego Machado Furtado**

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção  
do grau de Engenheiro Mecânico.

**Banca Examinadora**

Prof. Edson Paulo da Silva, UnB/ ENM (Orientador)

\_\_\_\_\_

Prof. Daniel Rosa Monteiro, UnB/ ENM

\_\_\_\_\_

Prof. Alysson Martins, UnB/ ENM

\_\_\_\_\_

Brasília, 9 de dezembro de 2020.

## DEDICATÓRIA

A meus pais.  
À minha esposa Ana Camila Furtado  
pelo incansável apoio e suporte  
por toda a jornada.

---

## RESUMO

Neste trabalho avalia-se a influência de tratamento criogênico na dureza da liga  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{52}$  com memória de forma. As ligas com memória de forma (LMF) possuem características de retornar, após uma deformação pseudoelástica ou quasiplástica, ao seu estado original após retirada da carga aplicada, ou aquecimento acima de determinada temperatura característica respectivamente. A essa recuperação de deformação com a retirada da carga dá-se o nome de Pseudoelasticidade, e à recuperação com aquecimento dá-se o nome de Efeito Memória de Forma. Esses dois fenômenos possibilitam o emprego das LMF no desenvolvimento de inúmeras aplicações em diversas áreas. Em algumas dessas aplicações, a dureza da liga precisa ser destacada. O objetivo desse trabalho é avaliar se, e como, tratamento criogênico afeta a dureza e microdureza da liga  $\text{Ni}_{58}\text{Ti}_{42}$  com memória de forma. A diretriz metodológica desse trabalho é baseada numa análise comparativa entre a dureza e microdureza da liga como recebida e tratada criogenicamente por diferentes tempos de imersão a  $-196^\circ\text{C}$ , além de realizar análises microscópicas dos mesmos materiais para explicar tais resultados. Este tratamento em específico utiliza-se de temperaturas a  $-196^\circ\text{C}$ , por imersão de nitrogênio líquido. Os resultados mostraram que, independentemente do tempo de resfriamento criogênico, a dureza da liga não sofreu modificação.

---

## ABSTRACT

This work investigates the influence of cryogenic treatment on the hardness of the shape memory  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{52}$  alloy. Shape memory alloys have the characteristics of returning, after pseudoelastic or quasiplastic deformation, to their original state after removal of the applied load or heating above a certain characteristic temperature respectively. This deformation recovery with the removal of the load is called pseudoelasticity, and the recovery with heating is called SME. These two phenomena enable the use of shape memory alloys in the development of numerous applications in various areas. In some of these applications the alloy hardness needs to be highlighted. The aim of this paper is to evaluate if and how cryogenic treatment affects the hardness of the shape memory  $\text{Ni}_{58}\text{Ti}_{42}$  alloy. The methodological guideline of this work is based on a comparison between the hardness of the alloy as received and cryogenically treated by different immersion times at  $-196^\circ\text{C}$ , besides performing microstructural analyzes of the same materials to explain such results. This specific treatment is used at temperatures of  $-196^\circ\text{C}$  by immersion of liquid nitrogen. The results showed that, regardless of the cryogenic cooling time, the hardness of the alloy did not change.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
1.1	CONTEXTO E MOTIVAÇÃO	10
1.2	OBJETIVO	11
1.3	METODOLOGIA	11
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	11
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>12</b>
2.1	LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA	12
2.2	CRISTALOGRAFIA DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	14
2.3	AS LIGAS NiTi	15
2.4	COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DAS SMA	16
2.4.1	QUASIPLASTICIDADE	16
2.4.2	PSEUDOELASTICIDADE	18
2.4.3	EFEITO MEMÓRIA DE FORMA	19
2.5	APLICAÇÕES DAS LIGAS NiTi	20
2.7	TÉCNICAS DOS ENSAIOS	23
2.7.1	ENSAIO DE DUREZA	23
2.7.2	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA	25
2.8	TRATAMENTOS CRIOGÊNICOS	26
2.8.1	OS PROCESSOS DE TRATAMENTO CRIOGÊNICO	27
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>30</b>
3.1	MATERIAL INVESTIGADO	30
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	30
3.3	TRATAMENTO CRIOGÊNICO	33
3.4	ENSAIO DE DUREZA	34
3.5	ENSAIO DE MICRODUREZA	35
3.6	ANÁLISE MICROSCÓPICA	35
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>38</b>
4.1	DUREZA – ROCKWELL C	38
4.2	MICRODUREZA – VICKERS	39
4.3	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA	42
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>46</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>48</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Evolução da fração volumétrica da martensita com a temperatura .....	13
Figura 2.2 - Estruturas das fases austenítica e martensítica do NiTi (Santos, 2008) .....	14
Figura 2.3 - Representação esquemática da Martensita – NiTi (a) maclada e (b) demaclada (Wayman, 1990 – Adaptado) .....	15
Figura 2.4 - Diagrama de fases da liga Ni-Ti (Otsuka, K. and X. Ren, 2005).....	16
Figura 2.5- Diagrama de quasilasticidade tensão-deformação (Popov, 2005. Modificado) .....	17
Figura 2.6 - Diagrama Tensão-deformação pseudoelástica (Lagoudas, 2008. Modificado).....	18
Figura 2.7 - Ciclo de carregamento pseudoelástico (Lagoudas,2008. Modificado).....	19
Figura 2.8 - Representação esquemática do SME.....	20
Figura 2.9 - Mecanismo do SME (Otsuka & Wayman, 1998, Modificado) .....	20
Figura 2.10 – Topografia da superfície e desgaste de ferramentas austeníticas e martensíticas de uma liga NiTi após microperfurações multiaxiais (Kaya,2018).....	21
Figura 2.11 - Micrografia mostrando a) a matriz da fase $\beta$ com precipitados $Ti_3Ni_4$ homogeneamente distribuídos no plano $[1\ 1\ 0]$ e b) nucleação de placas martensíticas com precipitados de $Ti_2Ni$ .....	22
Figura 2.12 - – a) Microdureza Vickers por tensão equivalente em diferentes números de voltas (N). b) Microdureza Vickers com relação a distância do centro do disco após 15 voltas (Shahmir, 2014). .....	23
Figura 2.13 – Identador Vickers. (ASTM E384-05).....	25
Figura 2.14 – a) Impressão perfeita, b) impressão com afundamento e c) impressão com aderência.....	25
Figura 2.15 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura .....	26
Figura 3.1 - Cortadeira elétrica Struers Secotom15 (Lab. de Metalurgia do ENM/UnB)..	31
Figura 3.2 – Lixadeira manual Polipan-U-Pantec. (Fonte autoral).....	31
Figura 3.3 – Paquímetro Digital em Aço 150mm Mtx - Zaas Precision. (Fonte autoral)...	32
Figura 3.4 – Corpos de Prova. a) Como recebido, b)12h de imersão, c)18 horas de imersão e d) 24h de imersão, respectivamente (Fonte autoral).....	32
Figura 3.5 – Históricos de temperatura do tratamento criogênico – Esquemático (fonte autoral).....	33
Figura 3.6 – Unidade de tratamento criogênico da Kryos Tecnologia (Da Cruz Filho (2016).....	34
Figura 3.7 - Durômetro Pantec - Modelo Rasn-Rs Panambra (ENM/UnB). (Fonte autoral).....	34
Figura 3.8 - Microdurômetro EMCOTEST DuraScan (ENM/UnB). (Fonte autoral).....	35
Figura 3.9 - MEV JSM7100F Jeol (ENM/UnB). (Fonte autoral).....	36
Figura 3.10- CP´s preparados para análise no MEV – NiTi_CR, NiTi_TC12, NiTi_TC18 e NiTi_TC24 (ENM/UnB). (Fonte-autoral).....	36
Figura 3.11- a) Microscópio confocal Olympus LEXT OST 4100 b) vista frontal (ENM/UnB). (Fonte-autoral).....	37
Figura 4.1 - Dureza em função do tempo de imersão para a liga Ni48Ti52. (Fonte autoral).....	39
Figura 4.2 - Microdureza em função do tempo de imersão para a liga Ni48Ti52. (Fonte autoral).....	40
Figura 4.3 – Liga Ni48Ti52 com a)12 horas de imersão, b) 18 horas de imersão e c) com 24 horas de imersão. (Fonte autoral).....	41

Figura 4.4 – Medição de microdureza na liga NiTi 24h de imersão com lente de aumento de 10x no microdurômetro. (Fonte autoral).....	41
Figura 4.5 – Liga Ni48Ti52 com a) 12 horas de imersão e b) 18 horas de imersão com imperfeições na penetração do indentador. (Fonte autoral).....	42
Figura 4.6 – a) Corpo de Prova como recebido. b) Corpo de prova com 12h de imersão. c) Corpo de prova com 18h de imersão. d) Corpo de prova com 24h de imersão (escala de 100µm).....	43
Figura 4.7 – Micrografia de aumento da nucleação da amostra NiTi_CR com ampliação de x1600 10µm 15kV.....	44
Figura 4.8 – Micrografia de aumento da nucleação da amostra NiTi_TC12 com ampliação de x2500 10µm 15kV.....	44
Figura 4.9 – Micrografia de aumento da nucleação da amostra NiTi_TC18 com ampliação de x1000 10µm 15kV.....	45
Figura 4.10 – Micrografia de aumento da nucleação da amostra NiTi_TC24 com ampliação de x1600 10µm 15kV.....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Técnicas de ensaio de dureza (Callister, 2007).....	24
Tabela 3.1 - Temperatura de transformação da Liga Ni48Ti52 (Da Cruz Filho, 2016).....	30
Tabela 3.2 - Composição Química da Liga Ni48Ti52 (Da Cruz Filho, 2016).....	30
Tabela 3.3 - Medidas das Ligas Ni48Ti52.....	32
Tabela 4.1 - Medidas de Dureza Rockwell C das amostras de Ni48Ti52.....	39
Tabela 4.2 - Microdureza Vickers das amostras de Ni48Ti52.....	39

# LISTA DE SÍMBOLOS

## Símbolos Latinos

$A$	Austenita
$A_f$	Temperatura final da transformação reversa da martensita em austenita
$A_s$	Temperatura de início da transformação reversa da martensita em austenita
$d'$	Capacidade de amortecimento por unidade de volume
$D_0$	Deformação quasiplástica
$M$	Martensita
$M_d$	Maior temperatura na qual a martensita será formada,
$M_f$	Final da transformação da austenita em martensita
$M_s$	Início da transformação direta da austenita em martensita
$R_i$	Temperatura de início da formação da fase $R$
$R_f$	Temperatura final da formação da fase $R$

## Símbolos Gregos

$\varepsilon$	Deformação
$\varepsilon'$	Deformação residual
$\varepsilon_L$	Deformação recuperável máxima
$\xi$	Fração volumétrica de martensita
$\sigma_{crit}$	Tensão crítica
$\sigma_f$	Tensão da martensita demaclada
$\sigma_{Ms}$	Tensão inicial da transformação da martensita induzida por tensão
$\sigma_{Mf}$	Tensão final da transformação da martensita induzida por tensão
$\sigma_{As}$	Tensão inicial da transformação da austenita induzida por tensão
$\sigma_{Af}$	Tensão final da transformação da austenita induzida por tensão
$\sigma_s$	Tensão da martensita maclada

## Subscritos

$M \rightarrow A$	Transformação da martensita para austenita
$A \rightarrow M$	Transformação da austenita para martensita
$ST$	Sem Tratamento
$mar$	martensita
$max$	máximo(a)
$r$	start
$TC$	Tratado Criogenicamente

## Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
AuCd	Cádmio-Ouro
B2	Fase Austenítica
B19'	Fase Martensítica
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Faces Centradas
CLSC	Confocal Laser Scanning Microscopy
CP	Corpo de Prova
CP's	Corpos de Provas
CuZn	Zinco-Cobre
DCT	Deep Cryogenic Treatment
DSC	Differential Scanning Calorimeter
DRX	Difração de Raio-X
EMF	Effect Memory Form
GPa	GigaPascal
HRB	Hardness Rockell B
HTP	High Temperature Pressure
LMF	Liga de Memória de Forma
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NBR	Normas Brasileiras
Niti_CR	Liga Níquel-Titânio como recebida
NiTi_TC12	Liga Níquel-Titânio Tratada Criogenicamente por 12 horas
NiTi_TC18	Liga Níquel-Titânio Tratada Criogenicamente por 18 horas
NiTi_TC24	Liga Níquel-Titânio Tratada Criogenicamente por 24 horas
NiTi	Níquel-Titânio
PE	Pseudoelasticidade
R	Fase Rombóédrica
SMA	Shape Memory Alloys
SME	Shape Memory Effect
SMST	International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies
TC	Tratamento Criogênico
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
TCP	Tratamento Criogênico Profundo
TCR	Tratamento Criogênico Raso
UnB	Universidade de Brasília

# 1 INTRODUÇÃO

*Neste capítulo, são apresentados os aspectos gerais sobre as ligas com memória de forma, contexto no qual o trabalho se insere, além das motivações para a sua realização. Os objetivos do trabalho são estabelecidos e a metodologia a ser usada para alcançá-los. Por fim, é apresentada a estrutura básica deste documento.*

## 1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

As ligas de memória de forma (LMF) são conhecidas como materiais inteligentes. São aqueles materiais que possuem propriedades (elétricas, mecânicas, óticas, entre outras) na qual reagem a estímulos externos de forma controlada. Em LMF, o efeito memória de forma (EMF) possibilita que deformações sejam recuperadas devido a estímulos térmicos. Mais que isso, essas ligas mostram também uma recuperação semelhante quando submetidas a uma aplicação ou retirada de uma carga/tensão por seu efeito pseudoelástico (Lagoudas, et al., 2008).

Assim que foi descoberta, as LMF tornaram-se um campo de estudo desafiador aos engenheiros explorando modos produtivos na capacidade de transformar a energia térmica em mecânica com possíveis memórias de forma. Aliás, a memória de forma é uma característica exclusiva dessas ligas. Nas aplicações industriais, pode-se ressaltar o uso como fixadores, união de tubos, atuadores, aplicações industriais, amortecedores, entre outros. (Lagoudas, et al., 2008; Van Der Wijst, 1992).

Existe uma inclinação para a escolha de ligas NiTi em relação a outras ligas (FeMnSi, CuZnAl) por ter uma maior estabilidade e um comportamento distinto sob carregamento termodinâmico (Jani, et al., 2014). A liga NiTi é bastante explorada em aplicações médicas e odontológicas por sua biocompatibilidade e resistência à corrosão. Seus efeitos memória de forma e pseudoelásticos são usados como brocas para realização de canais em dentes, arcos de aparelhos ortodônticos, tratamentos ortopédicos, procedimentos cirúrgicos menos invasivos (*stents*, balão intra-aórtico), entre outros (Lagoudas, et al., 2008; Otsuka e Wayman, 1998).

Tratamentos criogênicos foram propostos para melhorar as propriedades da liga NiTi em aparelhos endodônticos, pois a liga facilmente é danificada por obter baixa dureza em relação a aços inoxidáveis (Singh, et al., 2013). A vantagem desse tratamento é devido a sua fácil utilização em uma tecnologia não muito complexa ou cara, é benévolo ao meio ambiente, atóxico e não explosiva (Patil e Tated, 2012). Ensaio foram realizados por Kim et al. (2005), com brocas para procedimentos de canal em dentes reais, tendo como objetivo melhorias na eficiência de corte e resistência ao desgaste. O resultado desse estudo concluiu que o tratamento aumentou a microdureza, contudo não apresentou alterações na estrutura cristalina. Diferentes tempos de imersão ao tratamento criogênico apresentaram resultados distintos, mostrando que as amostras com maior tempo submersas em nitrogênio líquido tiveram maior

parcela de martensita e maior vida à fadiga, porém sem mudança no tamanho de grão (Vinothkumar et al., 2015).

Os resultados dos tempos de imersão para o tratamento térmico para ligas NiTi foram estudados por Da Cruz Filho (2016) e Castilho (2017) e, foram observados que a dureza, o módulo de elasticidade, e as fases presentes são independentes do tempo de imersão, porém que a histerese térmica, temperaturas de transformação de fase e o amortecimento aumentam com o tempo de imersão.

## **1.2 OBJETIVO**

O objetivo desse trabalho é avaliar se e como o Tratamento Criogênico Profundo a  $-196^{\circ}\text{C}$  afeta a dureza e microdureza da liga  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{52}$  com memória de forma.

## **1.3 METODOLOGIA**

Trata-se de um trabalho experimental que consiste, basicamente, de uma análise comparativa entre dureza e microdureza do material como recebido e tratado criogenicamente. Por meio de uma análise microscópica busca-se explicar eventuais alterações causadas pela imersão criogênica a  $-196^{\circ}\text{C}$  por diferentes durações.

## **1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO**

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre ligas de memória de forma, seus aspectos microestruturais e comportamento termomecânico. No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados para a realização do trabalho. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

*Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre propriedades termodinâmicas das ligas de memória de forma (SMA), tratamentos criogênicos e microscopia eletrônica por varredura. Bem como a descrição do estado da arte sobre o efeito de tratamento criogênico em propriedades de ligas NiTi.*

### 2.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

No ano de 1932 que o Físico sueco Arne Olander observou um interessante fenômeno na liga de AuCd, o efeito memória de forma (Otsuka & Wayman, 1998). Após seis anos, outros pesquisadores observaram em uma liga de CuZn, com a variação da temperatura, o surgimento e o desaparecimento da estrutura cristalina martensítica (Otsuka & Wayman, 1998; Ryhanen, 1999).

Após as primeiras descobertas, intensificaram-se as pesquisas sobre os mecanismos que explicitam o comportamento termomecânico desses materiais. Portanto, o interesse nesses materiais cresceu bastante de forma significativa levando a sua utilização nas mais diversas áreas, indo desde implantes na medicina a atuadores em estruturas adaptativas (Hodgson & Brown, 2000). Dada tanta importância, em 1994, houve a criação da *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies* (SMST), que é um fórum destinado, essencialmente, às tecnologias que estudam os efeitos memória de forma e pseudoelástico (Pelton et al., 1997).

Sobre a fenomenologia das fases de Transformação das ligas de memória de forma (Shape Memory Alloy – SMA) observa-se que dois elementos de concentração se tornam importantes variáveis para análises. Geralmente são usadas tensões e deformações nos gráficos comparativos, contudo outras variáveis também podem ser utilizadas como temperatura, campo elétrico, entre outros. Dentro de uma faixa de operação estudada, as SMA têm duas estruturas cristalinas diferentes, portanto, propriedades distintas. A fase de temperatura elevada é chamada de Austenita (*A*) tendo uma estrutura cristalina geralmente cúbica, e a fase de baixa temperatura chama-se de Martensita (*M*), possuindo estrutura tetragonal, monoclínica ou ortorrômbica (Lagoudas, 2008).

A transformação de uma estrutura cristalina ocorre por distorção da própria estrutura. As variantes martensíticas (nas quais cada cristal martensítico pode ter uma orientação distinta) podem existir de duas formas: a martensita maclada, formada por combinação de martensíticos “auto-acomodados” e a martensita reorientada a qual é uma variante específica dominante. Podem existir até 24 variantes martensíticas nas ligas NiTi (Lagoudas, 2008).

As ligas com memória de forma (Shape Memory Alloy – SMA) fazem parte de um conjunto de materiais metálicos que possuem a capacidade de resgatar uma configuração ou tamanho estabelecido inicialmente ao serem submetidas a um tratamento termomecânico apropriado. Os materiais inteligentes

possuem uma deformação recuperável em torno de 8%, enquanto materiais metálicos, como o aço, possuem uma deformação recuperável muito inferior, sendo menor que 0,2% (Wayman & Duerig, 1990). A habilidade de retornar à forma inicial desejada está diretamente relacionada às mudanças nas transformações das fases martensíticas e austeníticas, sendo provocado termicamente ou mecanicamente (Delaey et al, 1974). O comportamento do material está relacionado às mudanças na temperatura a qual o mesmo foi submetido, implicando, portanto, na alteração de fase do material e sua consequente modificação de forma.

Quatro temperaturas características estão relacionadas com a transformação de fase. A transformação martensítica direta ocorre durante o resfriamento, começando pela temperatura martensítica inicial ( $M_s$ ) e finalizando na temperatura martensítica final ( $M_f$ ). Nesta etapa é concluída a transformação da fase e o material é encontrado totalmente na forma martensítica maclada, ou autoacomodada. Já na temperatura inicial de formação da austenita ( $A_s$ ), inicia-se o processo inverso, concluindo na austenita final ( $A_f$ ). Ao aquecer o material partindo da fase martensítica, há uma transformação na estrutura cristalina retornando para austenita, portanto sendo chamado de transformação reversa. Nesta fase não há mudança de forma.

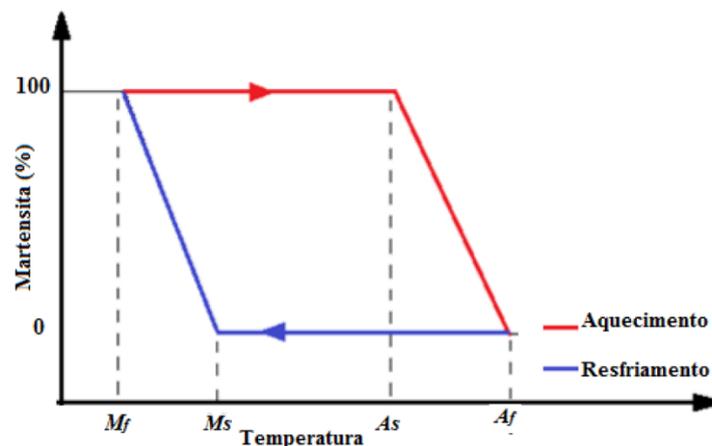


Figura 2.1 - Evolução da fração volumétrica de martensita com a temperatura - Esquemático.

As temperaturas de transformação dependem da intensidade da carga aplicada. Independente se a carga for comprimida ou tracionada, quanto maior for a aplicação da carga, maior será a temperatura de transformação.

Como observado na Figura 2.1, as transformações de fase não ocorrem em temperaturas determinadas, e sim, num intervalo de temperaturas. Também é possível notar que as transformações diretas e reversas ocorrem em caminhos distintos, sendo uma consequência da histerese de transformação. A magnitude dessa histerese depende do tipo de liga utilizado. Microscopicamente, essa histerese pode ser pensada como o atrito interno associado ao movimento dos contornos de macla e das interfaces martensita/austenita. Macroscopicamente, é uma aparição da energia dissipada no sistema

durante o ciclo de transformação martensítica e transformação reversa (Ortin & Delaey, 2002; Wayman & Duerig, 1990; Liang & Rogers, 1990). As temperaturas de transformação são variadas de acordo com a liga em função, essencialmente, da composição química e de tratamentos térmicos (Delaey, 1974).

As transformações de fase martensíticas são de importância primordial no comportamento termomecânico das SMA, em especial, as transformações martensíticas termoelásticas.

## 2.2 CRISTALOGRAFIA DA TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

A transformação martensítica é um fenômeno característico da transformação de fase que acontece no estado sólido, não havendo difusão, e dado pelo resultado da movimentação ordenada e cooperativa entre os átomos da interface que separa a fase matriz da fase produto (Nishiyama, 1978).

Para um detalhamento maior sobre as descrições de transformação nas SMA's, é essencial o entendimento da estrutura cristalina. A fase austenítica é tipicamente uma estrutura cúbica (B2). A martensita pode ter diferentes estruturas cristalográficas dependendo da adição dos elementos (Lagoudas, 2008).

A formação da fase martensítica pode ser dada mecanicamente com aplicações de carga, quando o material ainda se encontra na fase austenítica, ou por indução térmica, pelo resfriamento da fase austenítica. O crescimento de cristais é resultado de movimentos coordenados de diversos átomos do cristal matriz, originando assim uma estrutura monoclinica do tipo B19' para ligas NiTi, conforme a Figura 2.2 (Hodgson et al.,1990; Nishiyama, 1978).

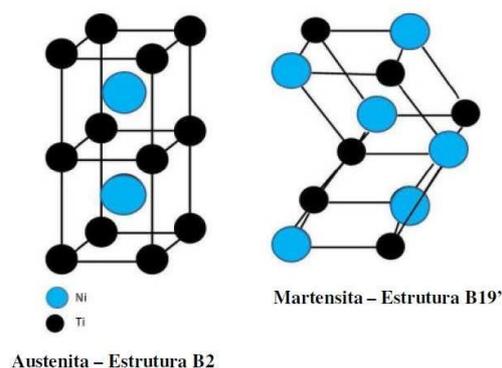


Figura 2.2 - Estruturas das fases austenítica e martensítica do NiTi (Santos, 2008).

Na estrutura B2, o Ti localiza-se nos vértices e o Ni no centro dos lados, ou no centro do corpo. Na estrutura B19' há um rearranjo dessas moléculas.

A fase martensítica, quando induzida termicamente e livre de tensão, é denominada maclada, ou martensita auto-acomodada (Otsuka & Ren, 2005). Nesta fase, vinte e quatro orientações

cristalográficas podem ser manifestadas em sua estrutura. A certos níveis de tensão, seus planos cristalográficos tendem se rearranjar, assumindo assim uma mesma direção de acordo com a orientação do carregamento, então, este processo é conhecido como “demaclagem” e origina-se à martensita demaclinada (Zhang et al, 1991).

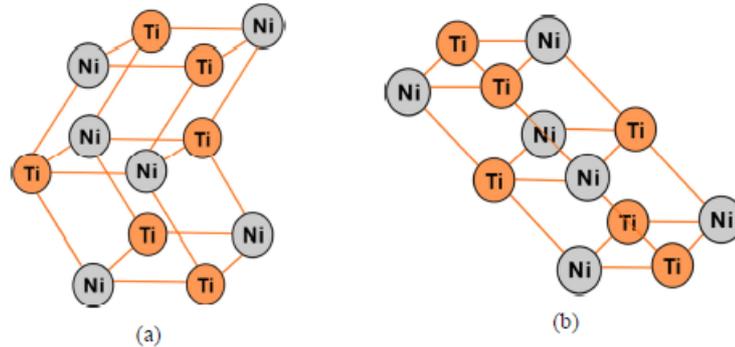


Figura 2.3- Representação esquemática da Martensita – NiTi (a) maclinada e (b) demaclinada (Wayman, 1990 – Adaptado).

As transformações martensíticas podem ser termoelásticas ou não-termoelásticas.

As transformações termoelásticas são, cristalograficamente, reversíveis, retornando à orientação inicial, por movimentos cooperativos de átomos. Já as transformações não-termoelásticas possuem interfaces entre as fases austenítica e martensítica imóveis, sendo que a martensita cresce rapidamente até um tamanho crítico e a transformação reversa ocorrerá somente por nucleação (Otsuka & Ren, 2005).

Entre a fase martensita (B19') e a fase austenita (B2), há a fase R (ou Romboédrica), que pode se formar em ligas NiTi aproximadamente equiatômicas sempre que for submetida a tratamentos térmicos de envelhecimento. Temperaturas em tempos adequados forma-se uma estrutura trigonal descrita por uma rede hexagonal (Otsuka & Ren, 2005). Nessa fase, são identificadas mais duas temperaturas características:  $R_i$ , temperatura de início da formação, e  $R_f$ , temperatura final da formação da fase R (Stróz et al., 2000).

Esta fase intermediária está relacionada com o teor de níquel e com a descrição térmica da liga (Buehler & Wang, 1968; Hodgson, et al., 2000; Stróz et al., 2000), e auxiliada pela adição de ligas metálicas, como ferro e alumínio (Otsuka & Ren, 2005).

## 2.3 AS LIGAS NiTi

As ligas NiTi são amplamente estudadas devido a sua boa combinação de propriedades e alta resistência mecânica, além de boa resistência a corrosão e aos efeitos de memória de forma explorados por diversas maneiras. Tais motivos tornam essa liga entre as ligas de memória de forma mais estudadas.

Pelo fato do elemento químico Titânio ter elevada reatividade, o vácuo (ou atmosfera inerte), é preferencialmente utilizado para realizar a fusão das ligas. Comercialmente são utilizadas técnicas como

a fusão de arco de plasma ou por feixe de elétrons, ou mesmo por indução sob vácuo (Frenzel et al, 2004).

As ligas NiTi com memória de forma são um composto intermetálico e apresentam uma solubilidade moderada de Níquel (Ni) e de Titânio (Ti), assim como de outros elementos metálicos (Krishnan et al, 1974). Essas ligas possuem uma composição química de aproximadamente 55% de Níquel e 45% de Titânio (Figura 2.4). A adição de elementos ocasiona uma mudança em suas propriedades mecânicas e nas temperaturas de transformação (Frenzel et al, 2004). O Cromo (Cr) e o Ferro (Fe) são adicionados a uma certa frequência para diminuir as temperaturas de transformação, assim como o Cobre (Cu) é utilizado para reduzir a histerese de transformação e a tensão de orientação da martensita. De modo inverso, alguns elementos podem ter efeitos negativos degradando as propriedades mecânicas, como o Oxigênio (O) e o Carbono (C), portanto, é desejável minorar a presença de elementos sempre que for viável (Fernandes, 2003).

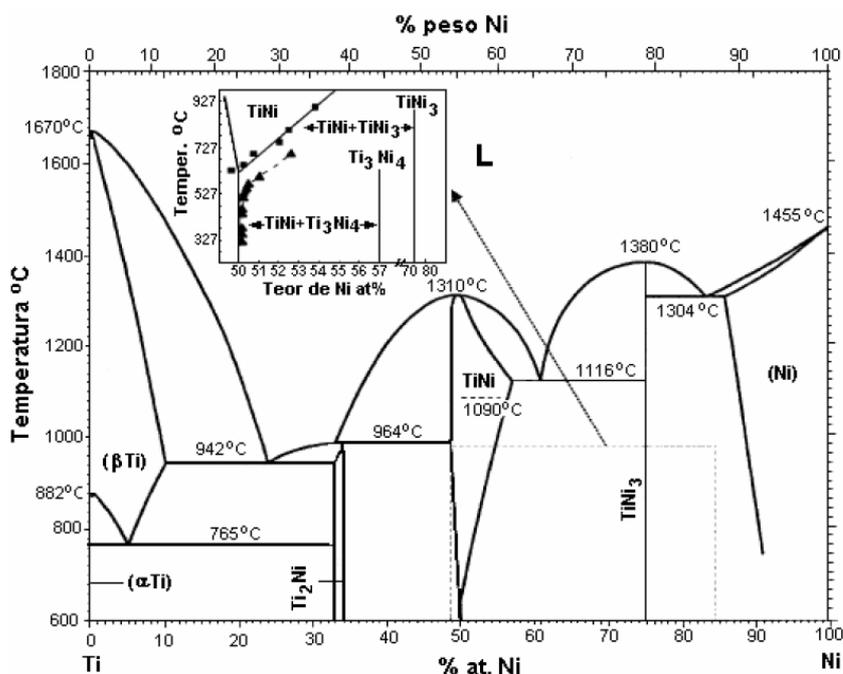


Figura 2.4 - Diagrama de fases da liga Ni-Ti (Otsuka, K. and X. Ren, 2005).

É possível obter crescimento por precipitação para ligas com composições próximas a equiatômicas com pequeno aumento percentual de Ni. Contudo, um pequeno enriquecimento de Ti, não é permitido a formação de precipitados, uma vez que a linha Solvus é praticamente vertical (Liu et al., 2003).

## 2.4 COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO DAS SMA

As SMA apresentam basicamente três comportamentos que estão associados a transformações de fase: quasiplasticidade, pseudoelasticidade e efeito memória de forma.

### 2.4.1 QUASIPLASTICIDADE

O fenômeno quasiplástico é observado em temperaturas inferiores a  $M_f$ . Este comportamento é caracterizado por uma enorme deformação residual devido a uma reorientação martensítica induzida mecanicamente. (Delaey et al, 1974).

Partindo de um monocristal de austenita livre de tensões, a essas temperaturas, há uma variante com orientações diferentes na fase martensítica nas ligas de memória de forma. Quando o monocristal na fase austenítica é resfriado abaixo de  $M_f$ , este pode se transformar em até 24 variantes de martensita auto acomodadas ou macladas, sem mudança de forma macroscópica (Otsuka & Wayman, 1998).

Um carregamento aplicado inicialmente a uma estrutura martensítica maclada é suficiente para o material apresentar um comportamento elástico linear. A contínua aplicação desse carregamento fará com que o material atinja uma tensão crítica,  $\sigma_{crit}$  (Figura 2.5). Acima de  $\sigma_{crit}$  observa-se uma deformação com uma tensão aproximadamente constante devido a reorientação da martensita, chamada de martensita demaçada (Lagoudas, 2008). A máxima tensão deste processo atingirá o limite de deformação da martensita ( $\epsilon_L$ ), também chamada de deformação máxima recuperável. Neste ponto, o material estará totalmente demaçada. Retirando o carregamento antes do limite de escoamento, o material comportar-se-á elasticamente até que todo o carregamento seja retirado, e o mesmo manterá a deformação residual, representada por  $\epsilon'$  na Figura 2.5. Essa deformação recebe o nome de quasiplástica. Se o material deformado quasiplasticamente for aquecido a temperaturas superiores a  $A_f$ , a deformação residual quasiplástica desaparece devido a transformação da martensita reorientada em austenita, caracterizando assim um material com efeito de memória de forma (Delaey et al, 1974).

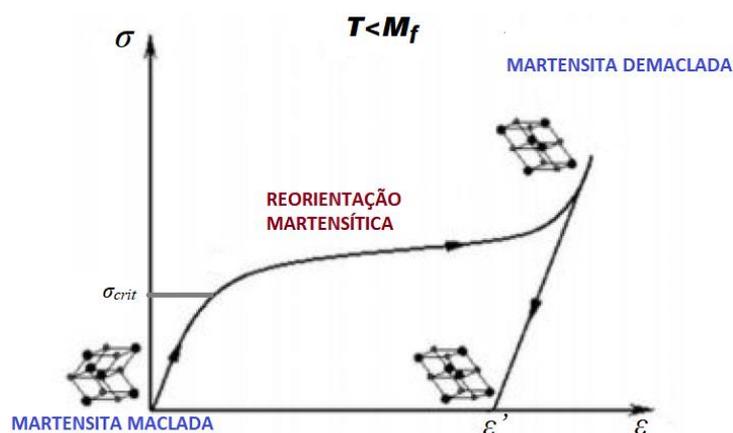


Figura 2.5 - Diagrama de quasiplasticidade tensão-deformação (Popov, 2005. Modificado).

Caso o carregamento seja mantido continuamente o material atingirá o limite de escoamento e, conseqüentemente, ao regime plástico como todo material.

## 2.4.2 PSEUDOELASTICIDADE

Além da transformação de fase induzida termicamente, a transformação pode ser também induzida pela aplicação de uma carga ao material suficientemente alta na fase austenítica. O resultado da aplicação dessa carga é uma martensita demaçada criada a partir de austenita. Caso a temperatura do material estiver acima de  $A_f$ , uma completa recuperação da forma é observada após a descarga na austenita. Este comportamento material é chamado de efeito pseudoelástico (Lagoudas, 2008).

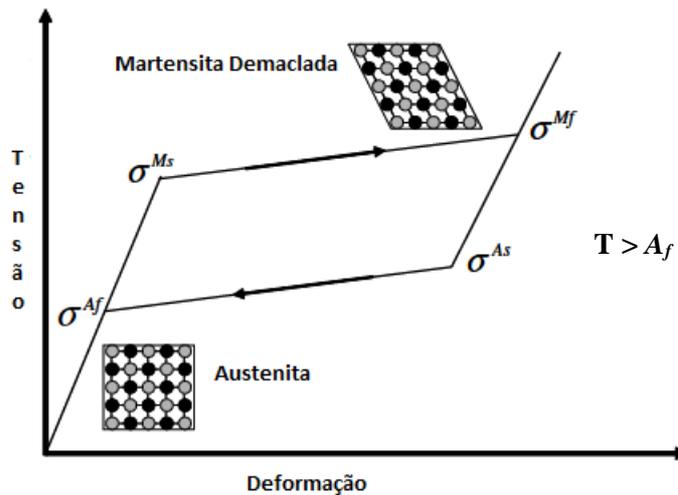


Figura 2.6 - Diagrama Tensão-deformação pseudoelástica (Lagoudas, 2008 Modificado)

Basicamente o fenômeno pseudoelástico está associado a uma reorientação da martensita causada por tensão gerando uma deformação durante o carregamento e, após o descarregamento, recupera sua forma a temperaturas acima de  $A_f$ .

A Figura 2.7 ilustra com mais detalhes como se comporta um material pseudoelástico e as fases envolvidas durante todo o processo. Considerando o caminho do carregamento termomecânico  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow A$ , em que inicialmente as tensões são nulas e com temperaturas acima da  $A_f$ , a fase austenítica sofre deformação elástica até o carregamento alcançar a tensão de início da transformação martensítica ( $\sigma^{Ms}$ ) ( $A \rightarrow B$ ). Uma deformação pseudoelástica ocorrerá em um nível de tensão contínuo de ( $B \rightarrow C$ ), quando a transformação é completada devido o carregamento atingir a tensão final de transformação martensítica ( $\sigma^{Mf}$ ). De ( $C \rightarrow D$ ), corresponde ao comportamento elástico da martensita demaçada. Caso ocorra um aumento de tensão a partir do ponto D, o material escoará, atingindo, portanto, seu limite de escoamento. O caminho a seguir ( $D \rightarrow E$ ), é a reversão da transformação martensítica em deformação elástica até atingir a tensão de início da transformação austenítica ( $\sigma^{As}$ ). O ponto E corresponde, portanto, ao início da fase austenítica. Na penúltima etapa do ciclo ( $E \rightarrow F$ ), o material apresenta uma recuperação pseudoelástica da deformação, recuperando sua forma devido a transformação de fase. A transformação é concluída em ( $F \rightarrow A$ ) e, portanto, o fim da transformação novamente para austenita  $\sigma^{Af}$  é identificado pelo ponto no qual a curva é descarregada e

a deformação reencontra a região elástica da austenita. O material retorna à posição inicial elasticamente. (Lagoudas, 2008).

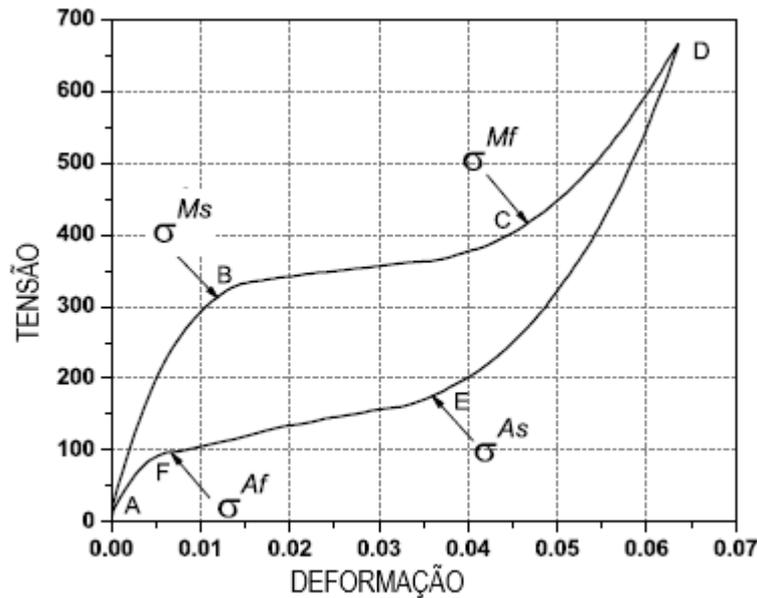


Figura 2.7 - Ciclo de carregamento pseudoelástico (Lagoudas,2008 Modificado).

### 2.4.3 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

O efeito memória de forma (Shape Memory Effect – SME) é um comportamento no qual há uma deformação de um material abaixo da temperatura  $M_f$ , e, quando aquecido, recupera a sua formação original em virtude da transformação reversa, que é acima da temperatura de  $A_f$  (Delaey et al, 1974).

De uma forma mais simples de ser compreendida, a Figura 2.8 mostra esquematicamente os passos da transformação. Quando a SMA está abaixo de  $M_f$ , o material pode ser facilmente deformado. Já quando o material for aquecido acima de  $A_f$ , tem-se uma transformação de fase esquematizada na Figura 2.8. Ao ser resfriada, o ciclo é retomado a condição inicial (Hodgson et al, 1990). Como já visto em quasiplasticidade, a base do efeito de memória de forma é a recuperação da deformação quasiplástica devido ao aumento de temperatura, causando uma transformação reversa de Martensita para Austenita.

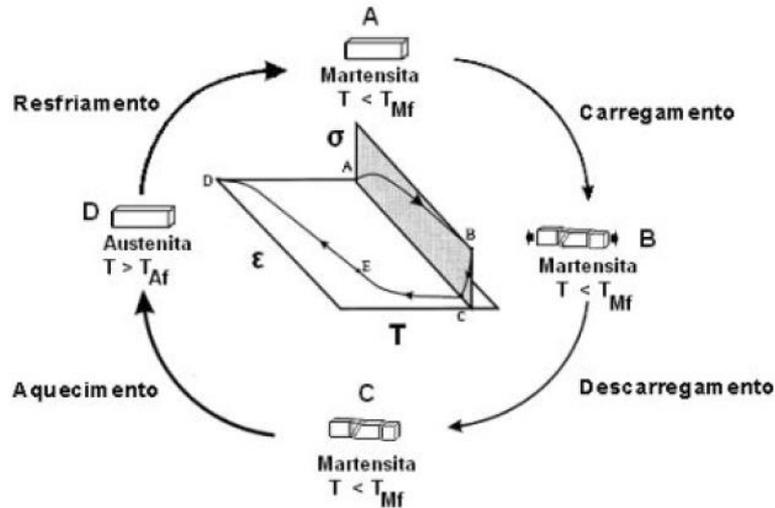


Figura 2.8 - Representação esquemática do SME.

Partindo-se do ponto A até o ponto C, na Figura 2.8, corresponde ao comportamento quasiplástico. Quando o material for submetido a um aquecimento e na ausência de tensão aplicada, inicia-se a transformação reversa. A temperatura alcança  $A_s$  (Ponto E) e se completa quando atinge a temperatura  $A_f$  (ponto D). Subsequentemente, com o resfriamento da SMA, ocorrerá a formação da fase martensítica maclada, podendo obter diversas variantes, mas sem apresentar variações na forma macroscópica. A Figura 2.9 mostra os mecanismos de uma SME.

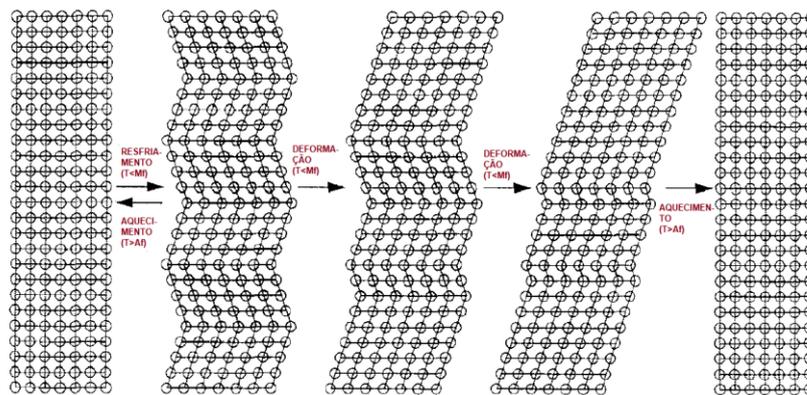


Figura 2.9: Mecanismo do SME (Otsuka & Wayman, 1998, Modificado).

## 2.5 APLICAÇÕES DAS LIGAS NiTi

Materiais com características singulares são amplamente utilizados na indústria e no comércio nas mais diversas aplicações devido a sua multifuncionalidade e confiabilidade. Nas últimas décadas, o estudo e as aplicações desses materiais ganharam ênfase entre engenheiros e designers para o desenvolvimento de produtos. Dentre as aplicações das SMA podemos destacar: aeronáutica,

aeroespacial, naval, instrumentos cirúrgicos e ortodônticos, implantes, acessórios médicos, entre outros (Lagoudas, 2008).

Mais aplicações podem ser adicionadas ao uso das SMA. Indústrias petrolíferas atuam com grande interesse em dispositivos com materiais inteligentes para a liberação dos sistemas de proteção para equipamentos de perfuração de poços de petróleo bruto. A vazão da água de uma torneira pode ser controlada utilizando material adequado numa mola com SME, mantendo a temperatura adequada para a utilização desejada. Desenvolvedores de dispositivos de controle de vibração em estruturas civis têm mostrado interesse no comportamento pseudoelástico do NiTi devido à sua capacidade de dissipar energia através de uma grande histerese. No comércio, materiais que tem comportamentos pseudoelásticos, encontrados nos óculos metálicos flexíveis e nos fones de ouvidos podem ser dobrados sem quebrar com facilidade (Lagoudas, 2008).

O custo das limas endodônticas de NiTi são altos em comparação as limas de aço inoxidável. Melhores desempenhos devem-se à uma maior flexibilidade, menor formação de defeitos no preparo dos canais e, com isso, reduzindo o tempo de tratamento comparado aos instrumentos feitos por aço. (Serene, 1995). Estudos recentes com aplicação de tratamento criogênico em instrumentos endodônticos de NiTi mostram um aumento de dureza e da eficiência de corte em valores na ordem de 5% e 20%, respectivamente. (Singh et al., 2013; Vinothekumar et al., 2007).

Com todas as aplicações possíveis para a Liga NiTi, métodos de usinagem convencionais são aplicados largamente. No entanto, esse método é caracterizado por severos desgastes da ferramenta, alta energia de corte específica e alto endurecimento por deformação. As pesquisas revelaram que o principal problema de desgaste de ferramenta, ao transformar esses materiais, é o desgaste ao entalhe devido ao endurecimento por esforços. Aplicações com tratamentos criogênicos resultaram em menor desgaste da ferramenta e menor tensão de escoamento da martensita. Contudo, foram observadas deformações plásticas permanentes, diminuição do volume material transformado, mudança de temperatura de transformação reversa, camada mais profunda induzida por usinagem e aumento do endurecimento da superfície do material. Portanto, a taxa de usinabilidade do NiTi deve ser avaliada por comportamentos funcionais pós-usinagem, e não apenas pelos fatores usuais de usinabilidade como forças de corte, desgaste da ferramenta, etc. (Kaya, 2018).

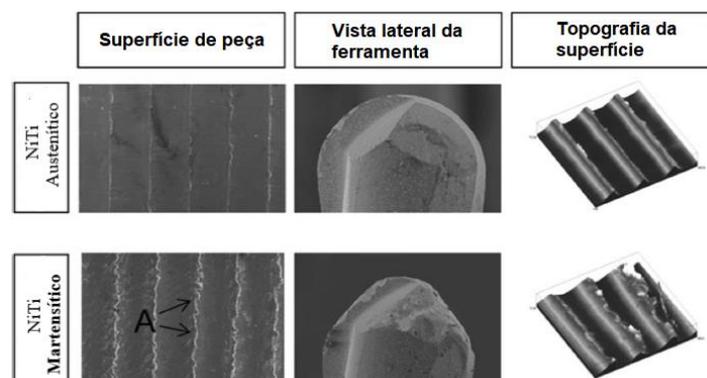


Figura 2.10 – Topografia da superfície e desgaste de ferramentas austeníticas e martensíticas de uma liga NiTi após microperfurações multiaxiais (Kaya,2018).

O tratamento criogênico profundo com imersão de 24 horas aumenta o teor de martensita da liga NiTi sem alterar o tamanho do grão. Ao correlacionar a experimentos anteriores e achados atuais, o TCP pode ser recomendado como método suplementar na fabricação do material a fim de prolongar a vida útil dos instrumentos endodônticos (Vinothkumar et al., 2015).

A adição de Boro na liga de Nitinol aumenta as propriedades de corte do material sem afetar suas propriedades mecânicas superelásticas de volume. A dureza superficial da liga de níquel-titânio foi melhorada pela modificação da superfície do feixe iônico apresentando uma dureza superficial  $7,6 \pm 0,2$  GPa, enquanto a liga pura apresentou uma dureza de  $3,2 \pm 0,2$  GPa. Esse resultado é superior à do aço inoxidável (Lee et al., 1996).

Cinco ligas de memória de Forma NiTi recozidas com variações de 49% a 51% em sua composição foram estudadas. As ligas de fase  $\beta$  apresentaram resistência ao desgaste condicionada a presença de precipitados  $Ti_3Ni_4$ , especialmente as ligas com alto teor de Ni. As ligas na fase martensítica apresentaram uma dureza e uma resistência ao desgaste influenciada pela facilidade ou dificuldade para reorientação das placas martensíticas. Observou-se que a presença de precipitados afetou fortemente a dureza no comportamento ao desgaste, pois restringiram a nucleação, crescimento livre, mobilidade e recolocação das placas de martensita, que era uma condicionante na capacidade de absorver energia, reduzindo assim, danos ao desgaste (Arciniegas et al., 2007).

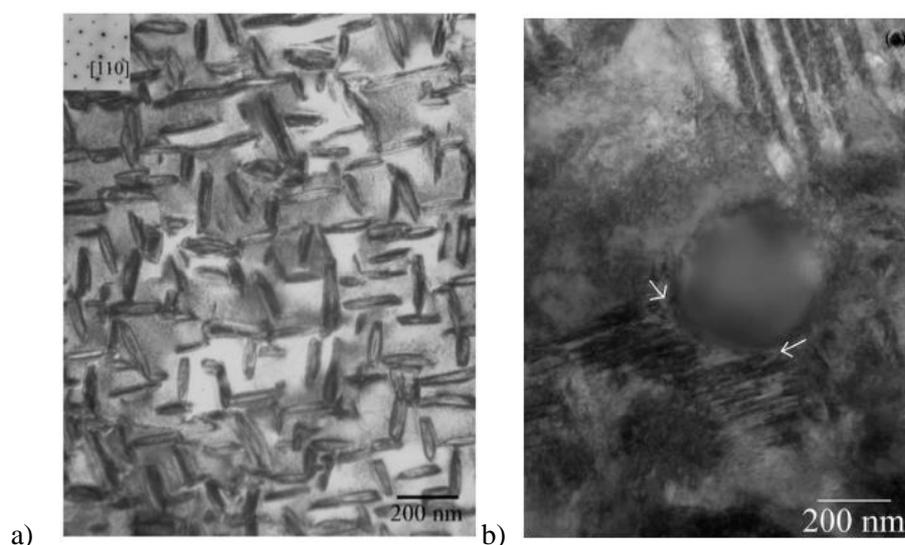


Figura 2.11 – Micrografia mostrando a) a matriz da fase  $\beta$  com precipitados  $Ti_3Ni_4$  homogeneamente distribuídos no plano [1 1 0] e b) nucleação de placas martensíticas com precipitados de  $Ti_2Ni$ .

Experimentos foram conduzidos em ligas Ni-50,2 at.% e Ni50 at.% Ti com o objetivo de examinar a dureza e a microestrutura por torção a alta pressão à temperatura ambiente (HTP). Os resultados

mostraram que a transformação de fase martensita-austenita ocorre nesse processo, aumentando sua microdureza. Além disso, uma menor temperatura de transformação de martensita para austenita é utilizada no processo de alta pressão. Há também alto nível de dureza nas bordas da liga em relação ao centro das mesmas, no início do processo (Shahmir, 2014).

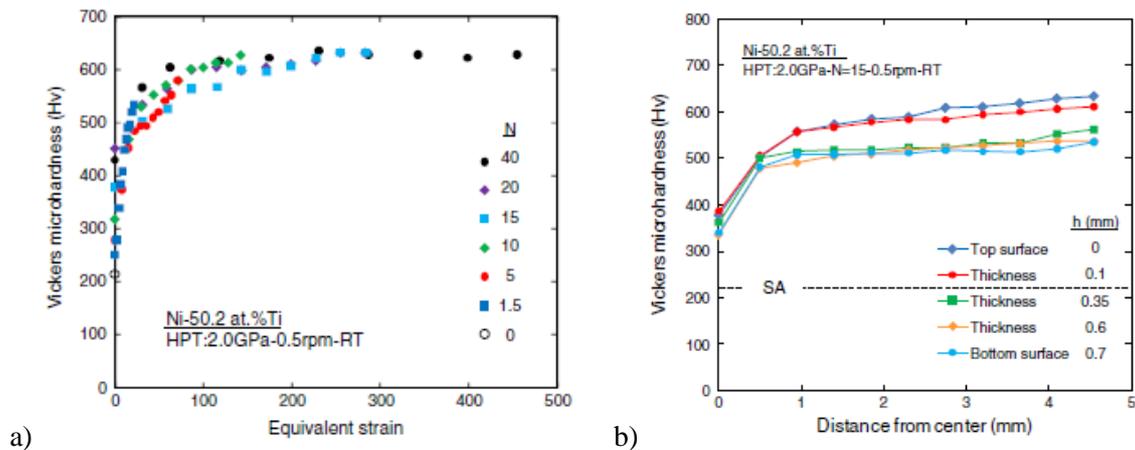


Figura 2.12 – a) Microdureza Vickers por tensão equivalente em diferentes números de voltas (N). b) Microdureza Vickers com relação a distância do centro do disco após 15 voltas (Shahmir, 2014).

## 2.7 TÉCNICAS DOS ENSAIOS

Descrevem-se neste item as técnicas que serão empregadas neste trabalho.

### 2.7.1 ENSAIO DE DUREZA

O ensaio de dureza é a propriedade mecânica na qual mede a resistência do material a uma deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena impressão ou risco). Os primeiros ensaios de dureza eram baseados em minerais naturais com escala única em que o material tem a habilidade de riscar outro material mais macio. Esta escala é conhecida como escala de Mohs, variando entre 1 e 10, sendo a menor a mais macia (talco), e 10 para o diamante (Callister, 1999).

Os ensaios de dureza são realizados com muita frequência por serem mais simples e baratos. São considerados não-destrutivos. Bem como, outras propriedades mecânicas podem ser estimadas a partir dos dados obtidos para esses ensaios (limite de resistência a tração) (Callister, 1999).

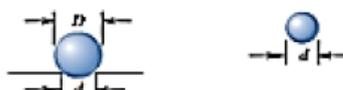
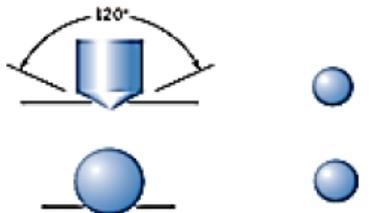
Nesta propriedade também é encontrado uma relação íntima com a resistência ao desgaste. Não há um aumento proporcional entre elas. Enquanto na resistência ao desgaste tem-se um aumento acima de 50%, na dureza os valores são menores que 10%.

Este fator representa grande importância, pois em aplicações reais o contato entre superfícies é inevitável. Por exemplo, em ferramentas de usinagem, engrenagens, rolamentos, frios, pistões, etc. Este fator está diretamente ligado a custo e por conta desse motivo existe tanta atenção no assunto.

Os principais ensaios de dureza são: Rockwell, Brinell, Vickers e Knoop (Callister, 1999). Na Tabela 2.1, pode-se visualizar as características de cada uma dessas técnicas. Os ensaios de dureza são fundamentados no princípio de penetração na superfície do material, através de aplicação de carga estática por um penetrador. A profundidade ou o tamanho da impressão medida estão associados a um número de dureza. Ou seja, quanto mais macio for o material, maior e mais profundo será a impressão e menor será o número de índice de dureza (Callister, 2007).

Realizando a medição da dureza no ensaio Vickers, em especial, não se inutiliza a peça na maioria dos casos, devido ao tamanho extremamente pequeno deixado em suas impressões. Em contrapartida, eventuais erros na medição podem ser apresentados facilmente.

Tabela 2.1 - Técnicas de ensaio de dureza (Callister, 2007).

	Forma do Indentador	Carga	Fórmula para o Número de Dureza
<b>Brinell</b>		$P$	$HB = \frac{2P}{\pi D [D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
<b>Vickers</b>		$P$	$HV = 1.854P/d_1^2$
<b>Knoop</b>		$P$	$HK = 14.21P/l^2$
<b>Rockwell</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>60 kg } <b>Rockwell Normal</b></li> <li>100 kg }</li> <li>150 kg }</li> <li>15 kg } <b>Rockwell Superficial</b></li> <li>30 kg }</li> <li>45 kg }</li> </ul>	

A dureza Vickers se baseia na resistência que o material fornece à penetração de uma pirâmide de base quadrada e ângulo entre faces de 136° (Figura 2.13), sob uma determinada carga. Conhecendo as medidas das diagonais, é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada. A microdureza Vickers utiliza o processo semelhante ao ensaio Vickers, com um diferencial de utilizar cargas menores que 1 kgf, podendo utilizar valores de 10gf. Nesse caso a impressão produzida é microscópica.

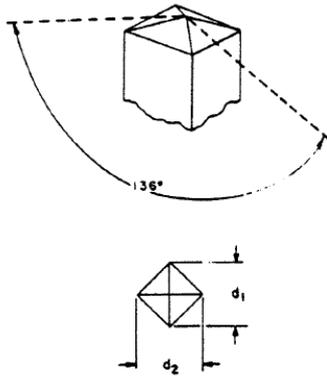


Figura 2.13 – Identador Vickers. (ASTM E384-05)

Uma impressão considerada perfeita deve ter seus lados retos. Os afundamentos ou à aderência da liga em volta das faces do penetrador causam defeitos de impressão. Apesar das medidas das diagonais serem iguais, uma impressão com afundamento resulta em um valor de dureza maior que o real, e com aderência um valor menor que o real – Figura 2.14.

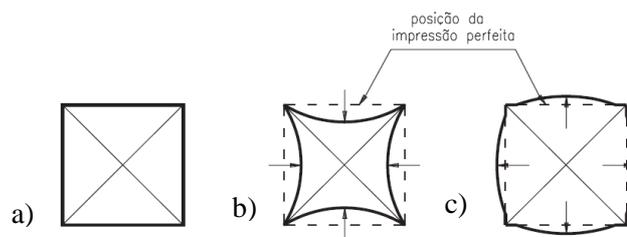


Figura 2.14 – a) Impressão perfeita, b) impressão com afundamento e c) impressão com aderência.

## 2.7.2 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

Realizar uma análise microestrutural é de suma importância, pois permite entender as correlações entre propriedades, microestrutura, defeitos, entre outros. Basicamente, duas técnicas são utilizadas para análises: Microscopia Ótica e Eletrônica. Neste último, há um maior alcance de detalhes estruturais, normalmente ordem de dez mil vezes, para análise de materiais (Maliska, 2019)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento utilizado nas mais diversas áreas: ciência e engenharia de materiais, geologia, eletrônica, etc. O uso deste equipamento está diretamente relacionado ao desenvolvimento de novos materiais devido a um estudo bastante detalhado das características microestruturais que só é possível ser visto com esse tipo de tecnologia.

No MEV, um fino feixe de elétrons é irradiado em um microvolume da superfície da amostra, e uma série de radiações são emitidas como: raios-X, elétrons AUGER, fótons, elétrons secundários, etc (Maliska, 2019).

O MEV é estruturado basicamente por uma coluna ótico-eletrônica, da unidade de varredura da câmara de amostra, do Sistema de detectores e do Sistema de visualização da imagem, conforme Figura 2.15.

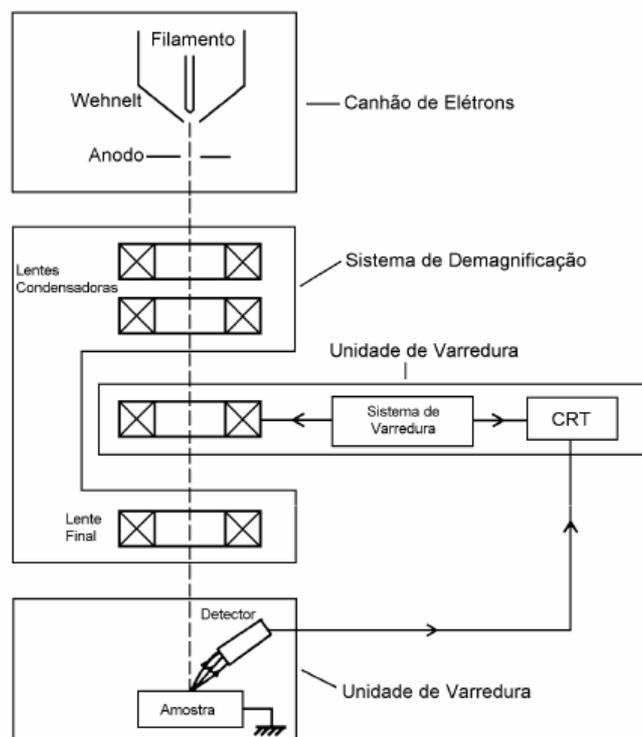


Figura 2.15 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Uma adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X é utilizada para um aumento da capacidade do MEV, permitindo a realização de análise química na amostra estudada. Do resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, obtêm-se informações quantitativas e qualitativas das composições da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Deste modo, facilita o reconhecimento de precipitados e a análise de variações da composição química dentro de um grão (Dedavid, 2007).

## 2.8 TRATAMENTOS CRIOGÊNICOS

A etimologia da palavra criogenia advém das palavras gregas “kryos”, que significa frio ou gelado, e “genes”, que quer dizer nascido ou gerado (Larrouse, 1992).

As primeiras tentativas de realização para tratamentos criogênicos foram no século XIX, porém alguns autores, acreditam que os suíços foram precursores neste processo. As temperaturas baixas dos Alpes foram diferenciais como forma primitiva de garantir uma excelente reputação dos aços helvéticos. No final do século XIX foram descobertas formas para liquefazer gases e, deste modo, permitiu ter um

acesso mais invasivo a temperaturas bem mais baixas alcançadas anteriormente. Estudos mais aprofundados foram realizados no período da Segunda Guerra Mundial, na qual um cientista chamado Clarence Zener, imergiu peças em nitrogênio líquido. Contudo, nesse primeiro momento foram encontrados muitas trincas e empenamentos nos materiais trabalhados devido ao choque térmico promovido pelo contato direto entre aço e gás liquefeito. (Wurzbach et.al. 2004)

O processo só se tornou industrial nos anos 80, no qual máquinas e dispositivos foram adaptados para processar uma diminuição de temperatura mais gradual, evitando assim os problemas causados por choques térmicos.

Com o avanço tecnológico, desenvolvendo melhores sistemas de controle de temperaturas e uma acessibilidade maior ao nitrogênio líquido, os tratamentos criogênicos tradicionais foram desenvolvendo pouco a pouco.

### 2.8.1 OS PROCESSOS DE TRATAMENTO CRIOGÊNICO

De modo geral, o tratamento criogênico requer submeter um material a temperaturas bem abaixo de zero graus durante um determinado tempo. Geralmente, este tratamento supera 48 horas.

Este processo é suplementar ao processo de tratamento térmico convencional em aços, atingindo todo o componente e não apenas sua superfície, diferentemente dos revestimentos. Além disso, apresenta um custo relativamente mais acessível (Mohan, 2001).

Tratamentos criogênicos são basicamente divididos em duas categorias. A temperatura de imersão dos componentes faz essa diferenciação. (Bensely,2006).

- Tratamento Criogênico Raso (TCR), conhecido também como sub zero: as amostras são expostas a temperaturas próximas a  $-80^{\circ}\text{C}$ , o qual corresponde a temperatura de gelo seco ou metanol.
- Tratamento Criogênico Profundo (TCP), conhecido também como *deep cryogenic treatment* (DCT): as amostras são refrigeradas a temperaturas próximas a  $-196^{\circ}\text{C}$ , por exposição lenta e controlada ao gás resfriado obtido da evaporação do  $\text{N}_2\text{L}$  e submetidas posteriormente ao aquecimento lento e monitorado.

A temperatura é de fundamental importância pelos diferentes resultados encontrados, sendo encontrado 72% de aumento na resistência ao desgaste, seguido por tempo de encharque (24%), taxa de resfriamento (10%) e temperatura da têmpera (2%) (Darwin et. al. 2007).

O TCP, fundamenta-se no resfriamento de uma peça estudada a uma taxa de  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a partir da temperatura ambiente até atingir a temperatura de trabalho (77K). Após esta etapa, o material permanece nessa temperatura por um período de tempo desejado, sendo aquecido controladamente até a

temperatura ambiente. (Mariante, 1999). O controle do retorno à temperatura ambiente é importante para evitar choques térmicos no material.

Destaca-se a redução da quantidade de austenita no tratamento criogênico raso. Já no tratamento criogênico profundo, além da redução austenítica, há também um aumento no número de precipitados finos (Benseley et.al 2005). Hoje, o tratamento sub-zero é o mais popular e conhecido dos tratamentos a frio, ele é utilizado na indústria para promover maior estabilidade dimensional e remover tensões residuais dos processos de laminação, extrusão, forja, austenitização, etc. É conhecida por complementar o revenimento e remover alterações dimensionais da têmpera. Esse tratamento também representa o de menor investimento inicial (Ashiuchi, 2009).

Falando um pouco sobre o estresse residual nas amostras, o tratamento criogênico tem o efeito de reduzir drasticamente os níveis de tensão (Benseley et al 2007). Próximo de 50% da tensão residual das amostras temperadas e revenidas, a precipitação de carbonetos alivia a tensão residual acumulada na martensita (reduzindo sua tetragonalidade).

O processo é realizado em atmosfera inerte e não há mudança de cor ou oxidação. As dimensões dos componentes e a aparência não são alteradas durante o processo. Por certo, uma das características singulares deste tratamento é não ser detectável. As alterações geradas são sutis o suficiente a ponto de não afetar à escala microestrutural (Silva, 1999).

É bom lembrar que o TCP não substitui os tratamentos térmicos utilizados normalmente sendo, portanto, uma prossecução dos mesmos.

Uma revisão versando sobre conceitos e aspectos gerais do tratamento criogênico em aços ferramentas, é que existem dois mecanismos distintos atuantes que produzem um aumento geral da resistência ao desgaste dos aços. Primeiramente é a transformação da austenita retida, fenômeno conhecido dado ao resfriamento em temperaturas próximas ou abaixo da temperatura  $M_f$ . Neste caso, grande parte da austenita residual transforma-se em martensita com um aumento de dureza (quanto maior for a austenita retida original, maior será a dureza do material). O segundo mecanismo ocorre em temperaturas próximas a  $-190^\circ\text{C}$  e períodos maiores de tratamento. É observado uma intensa precipitação de carbonetos extremamente finos quanto ao revenimento posterior dos aços. A teoria mais aceita para esta condicionante da martensita a baixa temperatura seria pelo fato de que um resfriamento contínuo ocasionasse uma elevação na energia de deformação da martensita, aumentando sua instabilidade e, possivelmente, atingindo sua estrutura de discordância à medida que a rede cristalina do ferro sofresse contração em diferentes direções atômicas. Átomos de carbono, para longos períodos de tempo, seriam forçados para fora das posições intersticiais originais devido à contração da rede. Novas posições seriam formadas à estrutura de um carboneto de transição de dimensões submicroscópicas. Essas estruturas formadas em grandes quantidades na matriz martensítica agem como núcleos para a formação de finos carbonetos estáveis quando do aquecimento a temperatura ambiente ou no revenimento. (Yun,1998; Huang, 2003)

Comumente são utilizados tratamentos térmicos onde são envolvidos aquecimentos, como a têmpera e o revenimento. Essas técnicas são bastante dominadas e estudadas por diversas maneiras e bons resultados foram obtidos, sendo utilizadas frequentemente e com custos menores nos dias atuais. O tratamento criogênico é um tratamento relativamente novo e foram obtidos resultados satisfatórios, sendo assim, uma diretriz de estudo nos últimos tempos.

As aplicações envolvendo tratamento criogênico profundo são praticamente interminável e têm desenvolvimento contínuo. Muitas situações em que circundam desgaste ou fadiga podem acrescentar uma oportunidade que esta tecnologia seja aplicada com êxito (Mariante, 1999).

Em diversos setores há uma oportunidade para aplicações desse tratamento: usinagem, estampagem, corte, injeção, soldagem, siderurgia, automação, indústria química, indústria papelreira, componentes eletrônicos, etc. As ferramentas nas quais o material é submetido ao tratamento possuem maior rendimento e os componentes apresentam uma vida útil mais elevada (Molinari, 2001)

Um estudo desenvolvido por Gobbi (2009) apresentou o desempenho de corpos de provas do aço AISI D2 criogenicamente em relação à resistência ao desgaste microabrasivo, a influência da temperatura de austenitização no ciclo de tratamento térmico e da ordem do revenimento em relação ao DCT. Análises microestruturais em microscópios óticos e eletrônicos de varredura (MEV), medidas de microdureza, difratometria de raios-X e técnicas de quantificação de carbonetos em software para analisar imagens foram realizadas. Concluiu-se então que, temperaturas elevadas de austenitização, não beneficiam a resistência ao desgaste abrasivo do material. Isto pode estar relacionado aos diferentes níveis de austenita residual na microestrutura do aço, na condição somente temperado. Contudo, para amostras austenitizadas a temperaturas mais baixas, os resultados revelaram que o DCT aumenta a resistência ao desgaste do aço AISI D2 em até 44%. Isso deve-se, principalmente, ao aumento da quantidade de finos carbonetos dispersos nas matrizes das amostras tratadas criogenicamente (Gobbi, 2009).

Foi verificado por Barron que, com tratamento criogênico, aços ferramentas tiveram um aumento de vida útil de lâminas de corte variando de 4 a 10 vezes, especialmente por conta do aumento da resistência ao desgaste. Além disso, menos reafiações de lâminas de corte foram realizadas para aqueles materiais que passaram pelo TCP, bem como uma menor manutenção do maquinário, já que envolve tempo de desmontagem das lâminas, substituição e reafiação. Como resultado, uma economia de 68% no custo de material (lâminas de corte) e de 75% no custo de mão-de-obra foi atingida, justificando perfeitamente o emprego desta técnica (Barron, 1982).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

*Neste capítulo, serão descritos os materiais ensaiados, o tratamento criogênico e os métodos utilizados para o desenvolvimento e execução dos ensaios de Dureza e de Microdureza.*

#### 3.1 MATERIAL INVESTIGADO

O material estudado neste trabalho é de uma liga Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub> com 47,72% at. Ni e 51,86% Ti martensítica a temperatura ambiente, Tabela 3.1. Esse material é fabricado pela empresa Nemesis. Os corpos de prova para os distintos ensaios realizados foram extraídos de uma barra cilíndrica, com dimensões de 9,55mm de diâmetro e 1500mm de comprimento. A composição química foi por Fluorescência de Raio X e é apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Temperatura de transformação da Liga Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub> (Da Cruz Filho, 2016).

Índice	Temperatura de Transformação (°C)
A <sub>s</sub>	57,74
A <sub>f</sub>	94,24
M <sub>s</sub>	62,32
M <sub>f</sub>	48,84

Tabela 3.2 – Composição Química da Liga Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub> (Da Cruz Filho, 2016).

Elemento	Ni	Ti	Residuais
% atômica	47,72	51,86	0,42

#### 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todos os CP's analisados foram cortados numa cortadeira de precisão automática Struers, modelo Secatom 15, disco de corte de óxido de Alumínio (código 30 A 20) com diâmetro de 200mm e espessura de 0,8mm e rotação de 3000rpm.



Figura 3.1 – Cortadeira elétrica Struers Secotom15 (ENM/UnB)

As dimensões geométricas e a massa dos CP's foram obtidas por meio de um paquímetro com incerteza 0,05mm e uma balança digital com incerteza de 0,0001g.

Para a análise microscópica, os corpos de provas foram lixados utilizando água corrente em temperatura ambiente durante todo o processo usando lixas de granulometrias de 240 até 2400, mudando a direção em um ângulo de 90° a cada troca de lixa. Após o lixamento, os CP'S foram polidos mecanicamente com um feltro, utilizando abrasivo de suspensão de alumina de cor branca com 0,03  $\mu$ , imediatamente desembutida e novamente polida com acabamento tipo espelho. O equipamento utilizado foi uma lixadeira manual Polipan-U – Pantec, a uma velocidade entre 250 e 300 rpm (Figura 3.3).



Figura 3.2 – Lixadeira manual Polipan-U-Pantec. (Fonte autoral).

Os corpos de prova foram medidos com um Paquímetro Digital em Aço 150mm Mtx-Zaas Precision.



Figura 3.3 – Paquímetro Digital em Aço 150mm Mtx - Zaas Precision. (Fonte autoral).

Tabela 3.3 – Medidas das Ligas Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub>.

Corpo de Prova	NiTi_CR	NiTi_TC12	NiTi_TC18	NiTi_TC24
Comprimento (mm)	29,55±0,05	19,21±0,05	19,23±0,05	18,63±0,05
Ø (mm)	9,52±0,05	9,53±0,05	9,52±0,05	9,55±0,05

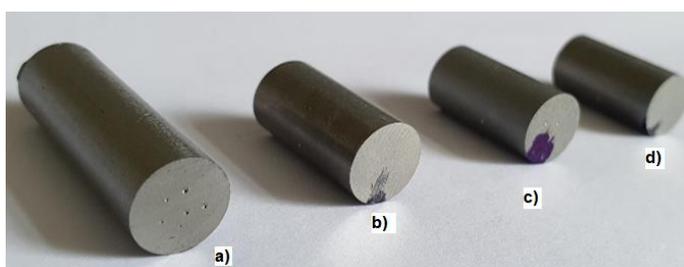


Figura 3.4 – Corpos de Prova. a) Como recebido, b)12h de imersão, c)18 horas de imersão e d) 24h de imersão, respectivamente. (Fonte autoral)

Para a análise microscópica via Microscópio Eletrônico de Varredura, os CP's foram atacados quimicamente durante 10s com a seguinte solução: 1 parte de ácido fluorídrico (HF), 2 partes de ácido acético (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H) e 3 partes de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), de acordo com a ASTM e407-07.

### 3.3 TRATAMENTO CRIOGÊNICO

O tratamento criogênico considerado neste trabalho consistiu de um resfriamento do corpo de prova da temperatura ambiente até  $-196^{\circ}\text{C}$ , e manutenção a esta temperatura por diferentes durações de 12, 18 e 24 horas. Os corpos de prova tratados foram então designados respectivamente por NiTi\_TC12, NiTi\_TC18 e NiTi\_TC24, sendo a numeração correspondente ao tempo em horas de imersão em criogenia.

O tratamento criogênico foi realizado pela empresa Kryos Tecnologia, que utiliza vapor de nitrogênio líquido como meio de resfriamento. Todo o processo, ou seja, a taxa de esfriamento, manutenção na temperatura criogênica e aquecimento de volta à temperatura ambiente de  $24^{\circ}\text{C}$  é controlado por *software* e *hardware* específicos desenvolvidos pela empresa. Na Figura 3.5, são apresentados os históricos de temperatura utilizados, e na Figura 3.6, o aparato experimental da Cyros, que é constituído de três subsistemas: câmara de criogenia (à esquerda), computador para controle e monitoramento (centro), e cilindro de armazenamento de nitrogênio líquido (à direita).

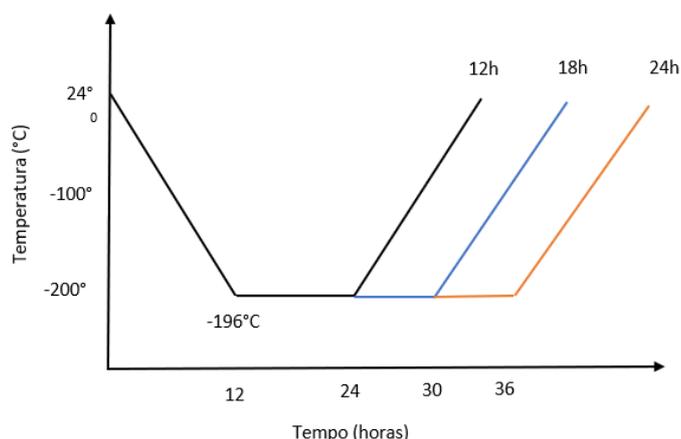


Figura 3.5 – Históricos de temperatura do tratamento criogênico – Esquemático (fonte autoral).

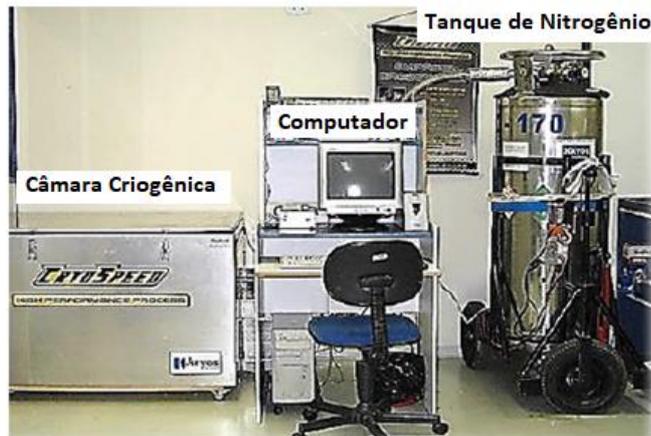


Figura 3.6 – Unidade de tratamento criogênico da Kryos Tecnologia (Da Cruz Filho (2016).

### 3.4 ENSAIO DE DUREZA

De acordo com a ABNT NBR ISO 6508-1:2019, utilizou-se um durômetro da marca *Rasn-Rs Panambra* (Figura 3.7), com carga de 150Kgf – HRC – Rockwell Normal, pré-carga de 10 kgf e penetrador tipo cone diamante de 120°. A leitura da dureza foi efetuada na escala preta, após realizar 2,5 voltas no volante do ponteiro mostrador de escala HRC.



Figura 3.7 - Durômetro Pantec - Modelo Rasn-Rs Panambra (ENM/UnB). (Fonte autoral)

Após a calibração do equipamento, foram selecionados dez pontos nos CP's para realização das medidas de dureza HRC. Três medidas foram feitas na parte superior dos Corpos de Prova, e sete medições axiais. O desvio-padrão, a dureza média e a variação ( $\Delta\%$ ) da dureza dos corpos de provas tratados em relação ao corpo de prova como recebido também foram calculados.

### 3.5 ENSAIO DE MICRODUREZA

Os ensaios de microdureza foram realizados no Durômetro EMCOTEST DuraScan (Figura 3.8), segundo a norma ASTM E384-05 que padroniza o procedimento de medição de microdureza. O indentador utilizado foi do tipo Vickers apresentado esquematicamente na Figura 3.9. A carga inicial aplicada foi de 500gf durante 10s. Foram efetuadas, assim como no ensaio de dureza, dez medidas de microdureza ao longo da seção transversal dos CP's.

Nesta etapa do trabalho foi necessário fazer uma adaptação na base da estrutura para manter o objeto de estudo estático, já que há uma limitação do material com relação ao tamanho, ou a sua forma geométrica. O aparelho dispõe de recurso de leitura das medições de forma automática. Contudo, poucas medições foram realizadas automaticamente, sendo necessário, portanto, uma medição manual para maioria das medidas encontradas. Tal imprecisão pode ser causada por falha na penetração do indentador na peça analisada, ou pelo local escolhido para o estudo da microdureza.



Figura 3.8 - Microdurômetro EMCOTEST DuraScan (ENM/UnB). (Fonte autoral)

### 3.6 ANÁLISE MICROSCÓPICA

Essa análise foi realizada num Microscópio Eletrônico de Varredura do tipo MEV JSM7100F Jeol Figura 3.10. Para essa análise, os corpos de prova foram limpados com álcool 99%. Fitas dupla face foram utilizadas para fixar os CP's na base metálica, como mostrado na Figura 3.11.

O referido MEV possibilita análises com aumentos superiores 100.000x com resoluções na ordem de 20nm. Feixe de elétrons de 5-50KeV permite fazer uma leitura da superfície do CP sob vácuo da ordem de  $3,6 \times 10^{-4}$ Pa.



Figura 3.9 - MEV JSM7100F Jeol (ENM/UnB). (Fonte autoral)



Figura 3.10- CP's preparados para análise no MEV – NiTi\_CR, NiTi\_TC12, NiTi\_TC18 e NiTi\_TC24 (ENM/UnB). (Fonte-autoral)

Como fonte adicional de análise das imagens, foi utilizado o microscópio confocal Olympus LEXT OST 4100. A microscopia confocal de varredura a laser (CLSM) é um microscópio óptico de imagem combinada que utiliza um conjunto de lentes ópticas e uma varredura pontual por feixe de laser monocromático. A imagem 2D e 3D da superfície é adquirida graças à varredura de ponto e princípio confocal. CLSM expande as possibilidades de microscópios ópticos simples, embora não exija preparação prévia da superfície e não seja tão limitada em termos de alcance de varredura quanto a microscopia eletrônica de varredura (MEV). É capaz de medir polímeros, compósitos, cerâmicas, madeira, ossos, dentes, etc., incluindo materiais degradados por vários meios, como microrganismos, radiação UV, carga mecânica, etc.



a)



b)

Figura 3.11 - a) Microscópio confocal Olympus LEXT OST 4100 b) vista frontal. (ENM/UnB). (Fonte-autoral)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

*Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de dureza e microdureza.*

Um breve resumo é apresentado sobre os valores calculados.

O valor médio é calculado pelo somatório das medidas obtidas dividido pela quantidade das mesmas. Na avaliação dos resultados a letra grega  $\Delta$  (delta) mostra a avaliação absoluta entre os dados obtidos com o Corpo de Prova Tratado com criogenia e sem criogenia, conforme a equação 4.1. O  $\Delta\%$  representa a variação de forma similar em percentual, conforme a equação 4.2

$$\Delta = \text{Média CP Tratado} - \text{Média CP como recebido} \quad (4.1)$$

$$\Delta\% = \left( \frac{\text{Média CP Tratado} - \text{Média CP como recebido}}{\text{Média CP Tratado}} \right) * 100 \quad (4.2)$$

O Desvio Padrão amostral também foi calculado. O Desvio Padrão amostral foi calculado conforme a fórmula apresentada na equação 4.3, sendo xi um valor de conjunto de dados,  $\mu$  a média de conjunto de dados e n a quantidade de amostras. Esse resultado é importante para analisar a homogeneidade dos dados obtidos. Quanto menor o desvio padrão calculado, mais homogênea é a amostra.

$$\text{Desvio Padrão} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (xi - \mu)^2}{n-1}} \quad (4.3)$$

### 4.1 DUREZA – ROCKWELL C

Na Tabela 4.1 e na Figura 4.1 são apresentadas as medidas de dureza Rockwell C obtidas para os cp's tratados e não tratados criogenicamente. Observa-se nos cp's tratados criogenicamente um aumento da dureza com o tempo de imersão. Os aumentos foram de 1,2078%, 5,7736% e 6,9284% respectivamente para os tempos de imersão de 12, 18 e 24 horas. Esses aumentos são em relação à dureza do material como recebido. Como a variação da dureza está na faixa de erro das medições, conforme apresentado na Figura 4.1, conclui-se que o efeito do tratamento criogênico na dureza da liga Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub> é desprezível.

Tabela 4.1 – Medidas de Dureza Rockwell C das amostras de Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub>.

	NiTi_CR	NiTi_TC12	NiTi_TC18	NiTi_TC24
Valor Médio (HRC)	43,3±0,26	45,1±0,21	45,8±0,25	46,3±0,32
Δ	0	1,8	2,5	3
Coefficiente de Δ%	0	+1,20785	+5,7736	+6,9284
Desvio Padrão	1,76698	1,44914	1,75119	2,21359

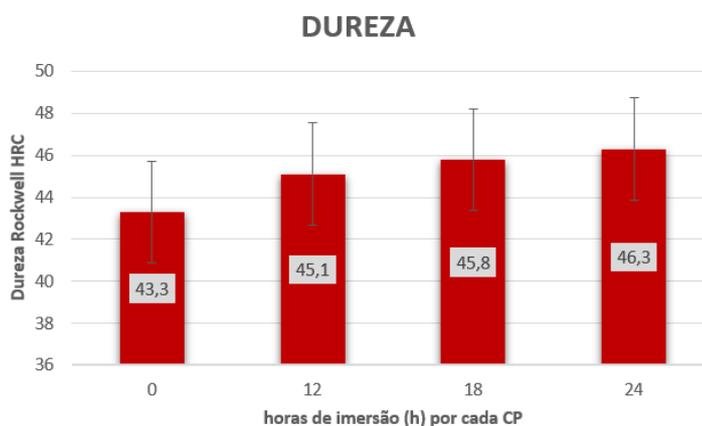


Figura 4.1 - Dureza em função do tempo de imersão para a liga Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub>. (Fonte autoral)

## 4.2 MICRODUREZA – VICKERS

Na Tabela 4.2 e na Figura 4.2 são apresentadas as medidas de microdureza obtidas para os cp's tratados e não tratados criogenicamente. Observa-se nos cp's tratados criogenicamente um aumento da microdureza com o tempo de imersão. Os aumentos foram 11,29%, 8,37% e 9,02%, respectivamente, para os tempos de imersão de 12, 18 e 24 horas. Esses dados mostram que o tratamento criogênico resultou num aumento absoluto da microdureza.

Tabela 4.2 – Microdureza Vickers das amostras de Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub>.

Corpos de Prova	NiTi_CR	NiTi_TC12	NiTi_TC18	NiTi_TC24
Valor Médio (HV)	308,2±0,64	343±0,47	334,1±0,68	336,2±0,42
Δ	0	34,8	33,2	28
Coefficiente de Δ%	0	11,2913	8,3711	9,02
Desvio Padrão	11,27239	8,768631	12,56494	7,786027

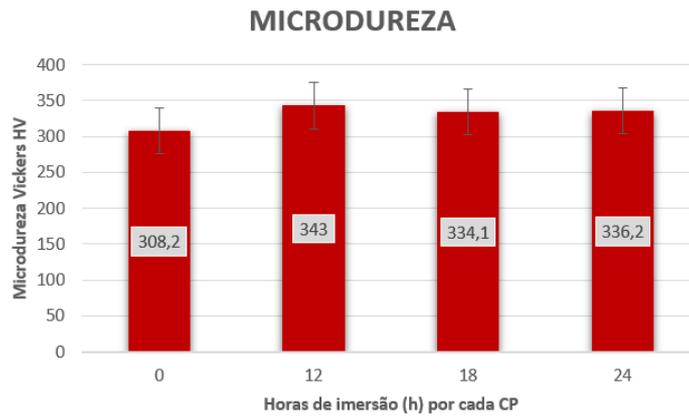
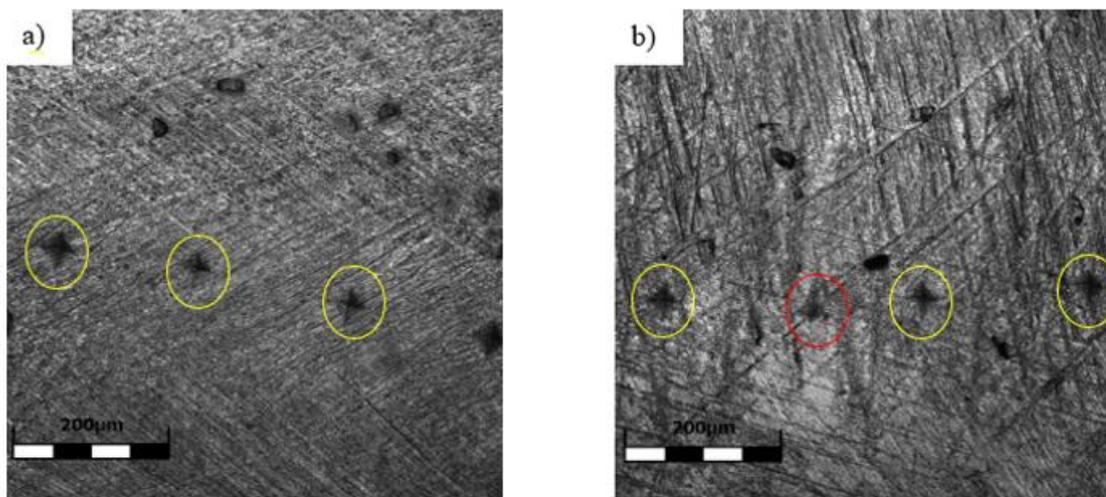


Figura 4.2 - Microdureza em função do tempo de imersão para a liga Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub>. (fonte autoral)

Em valores absolutos, um aumento de 34,8HV<sub>0,5</sub> foi encontrado na amostra NiTi\_TC12, sendo essa diferença a obtida dentre os corpos de prova tratados criogenicamente. As barras de erro apresentadas no gráfico da Figura 4.2 mostram que não houve um aumento real da dureza das amostras. O Desvio-Padrão calculado confirma que há uma dispersão não desprezível nos dados obtidos em todos os cp's.

Com o auxílio do microscópio confocal Olympus LEXT OST 4100, é possível observar a marcação do indentador Vickers. O diâmetro das medidas destacadas na Figura 4.3 possui valores entre 40µm e 53µm. Esses valores estão de acordo com a ASTM E384. Eventualmente pode-se obter impressões com aderência ou afundamento, podendo assim aumentar/diminuir a área a ser analisada, conforme Figura 4.5.



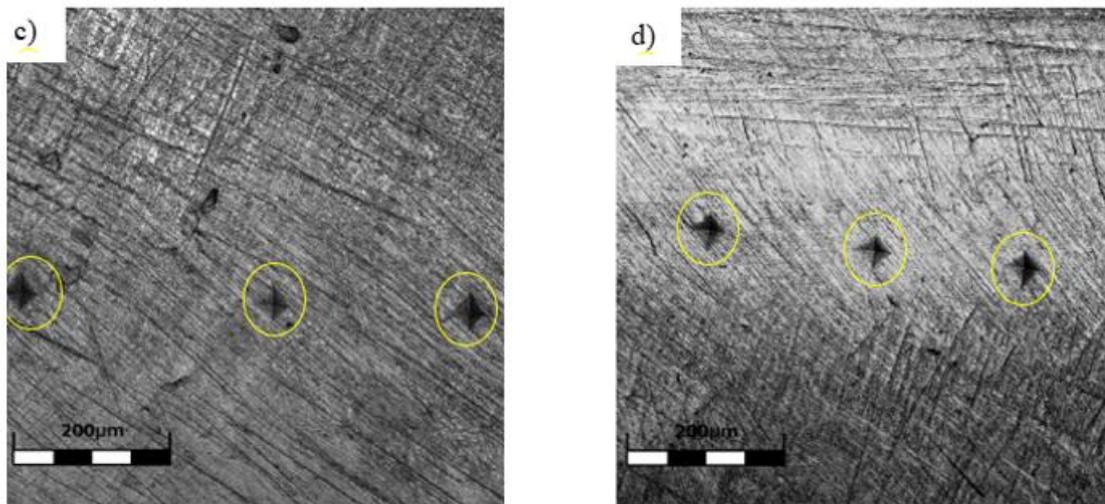


Figura 4.3 – Liga Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub> com a) 12 horas de imersão, b) 18 horas de imersão e c) com 24 horas de imersão. (fonte autoral)

As lentes disponíveis no microdurômetro – 10x e 40x – não permitem ter uma visualização dos precipitados. Não sendo possível, portanto, realizar o ensaio da microdureza com precisão, nesses pontos especificamente. A Figura 4.4 representa uma visualização com aumento de 10x mostrando a impossibilidade de observação de precipitados e uma medição consideração perfeita pelo aparelho. Somente as medidas sem erro de medição nas diagonais no microdurômetro foram utilizadas como referência nos cálculos.

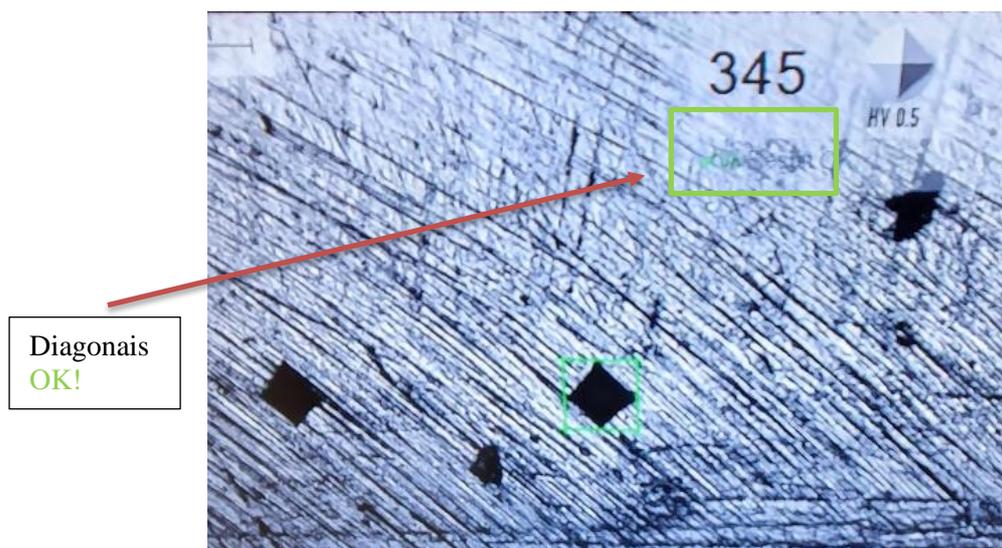


Figura 4.4 – Medição de microdureza na liga NiTi 24h de imersão com lente de aumento de 10x no microdurômetro. (fonte autoral)

Impressões com erro na penetração (Figura 4.5) foram desconsideradas no estudo. Um erro de 0,5% medido na diagonal é o suficiente para mensurar um erro de 1% na dureza Vickers (ASTM-E384-05a).

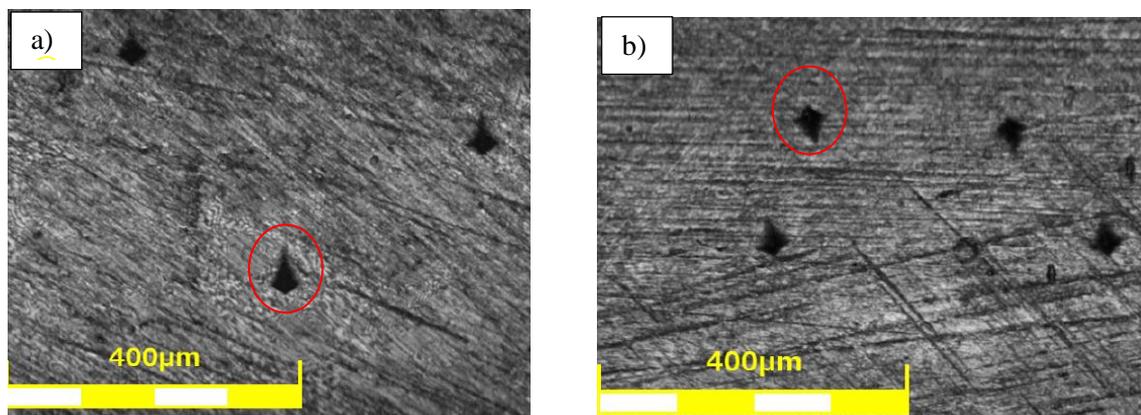


Figura 4.5 – Liga  $Ni_{48}Ti_{52}$  com a) 12 horas de imersão e b) 18 horas de imersão com imperfeições na penetração do indentador. (fonte autoral)

Por meio da caracterização microestrutural, os valores apresentados por Vinothkumar et al (2015) apresentam um aumento da fração martensítica após o uso do TCP a  $-196^{\circ}C$ , resultando na redução da dureza dos instrumentos endodônticos de NiTi, com efeito memória de forma. Por outro lado, instrumentos endodônticos de NiTi pseudoelásticos resultaram em um aumento da dureza após o TCP. Trabalhos semelhantes como de Kim (2005), Singh et al (2013), Kolisck (2013), Mohammadi et al (2014) obtiveram os mesmos resultados sob investigação do tratamento criogênico em NiTi. Castilho (2017) considerou inexpressivo o aumento de dureza em liga  $Ni_{55}Ti_{45}$  martensítica, pelos resultados estarem abaixo de 3%.

Da Cruz Filho (2016), afirmou que houve uma redução em seus resultados em 6,76% na dureza da liga  $Ni_{48}Ti_{52}$  tratada criogenicamente por 24h, possivelmente associado aos aumentos dos grãos.

Portanto, nessa análise, considerando as condições do equipamento e possíveis erros manuais operacionalizados durante a medição, como a fixação dos corpos de prova e posição radial para a perfeita medição do indentador, pode-se inferir que o aumento da microdureza é considerado desprezível, apesar de encontrar um aumento máximo próximo a 12%.

### 4.3 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

No MEV, foram analisando microestruturas com o objetivo de identificar possíveis precipitados que podem caracterizar um relativo aumento da dureza/microdureza das amostras. A figura a) é a liga como recebido, as figuras b), c), e d), apresentam um aumento visual da quantidade de possíveis precipitados nas amostras que foram expostas ao TC, todos na escala de 100  $\mu m$ . Nas mesmas imagens, não foram identificados

aumentos significativos no tamanho desses “resíduos”, com aumento de tempo de exposição das amostras ao Tratamento Criogênico. Mas é razoável afirmar que houve um aumento na quantidade desses pontos.

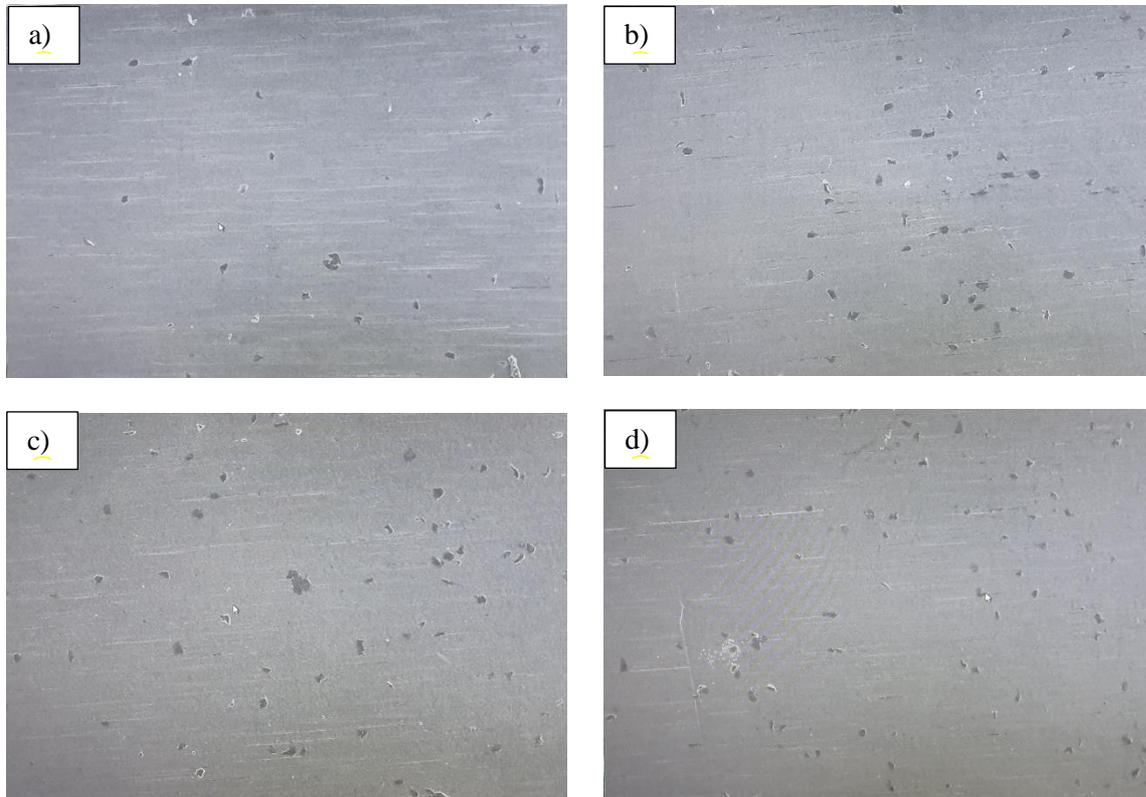


Figura 4.6 – a) Corpo de Prova como recebido. b) Corpo de prova com 12h de imersão. c) Corpo de prova com 18h de imersão. d) Corpo de prova com 24h de imersão (escala de 100 $\mu$ m).

É corriqueiro o surgimento de defeitos na estrutura cristalina do metal durante os processos de fabricação. Os defeitos mais habituais são lacunas, deslocamentos, falhas de empilhamento, entre outros. As falhas ocasionadas por fissuras ocorrem devido a um aumento de acúmulo de tensão ocasionado pelo espaçamento interatômico (Kalsi, 2010).

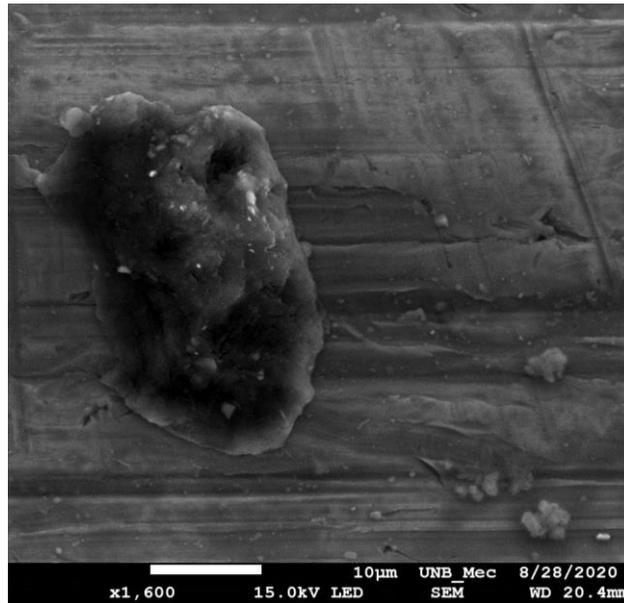


Figura 4.7 – Micrografia de aumento da nucleação da amostra NiTi\_CR com ampliação de x1600 10µm 15kV.

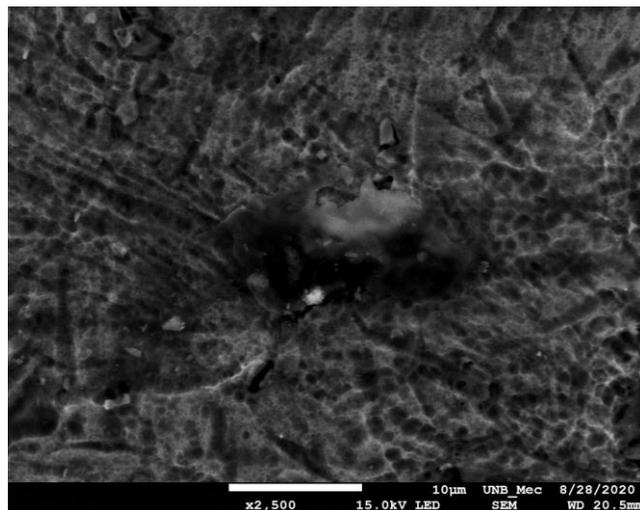


Figura 4.8 – Micrografia de aumento da nucleação da amostra NiTi\_TC12 com ampliação de x2500 10µm 15kV.

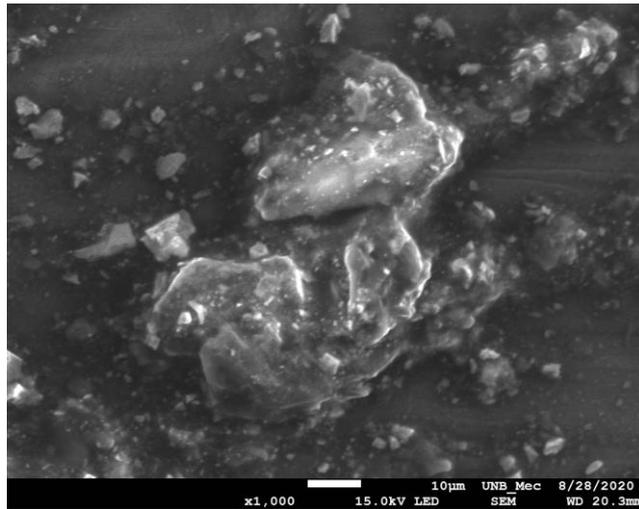


Figura 4.9 – Micrografia de aumento da nucleação da amostra NiTi\_TC18 com ampliação de x1000 10 $\mu$ m 15kV.

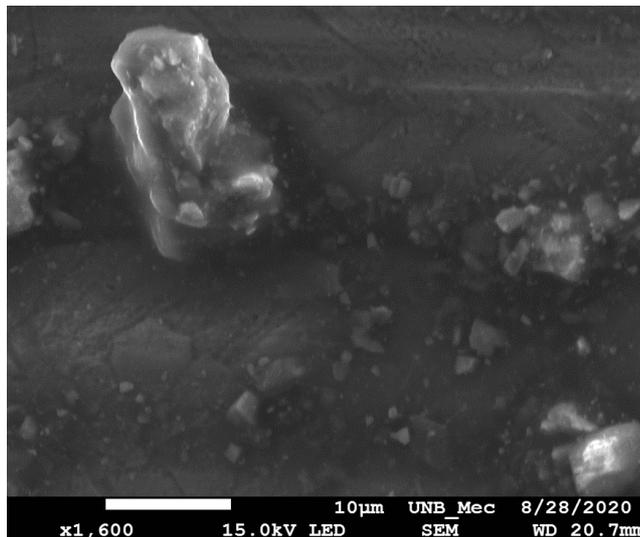


Figura 4.10 – Micrografia de aumento da nucleação da amostra NiTi\_TC24 com ampliação de x1600 10 $\mu$ m 15kV.

Apesar das análises serem realizadas com um aumento significativo – acima de x1600- não foi possível observar claramente uma microestrutura martensítica.

## 5 CONCLUSÕES

*Neste capítulo, serão apresentadas as considerações finais desta monografia.*

Nesse trabalho, a liga  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{52}$  foi submetida a um Tratamento Criogênico Profundo por três diferentes tempos de imersão – 12h, 18h e 24h. Em seguida, um ensaio comparativo de dureza e microdureza foi realizado entre o material como recebido e tratado criogenicamente. Assim como Castilho (2017), observou-se um aumento desprezível da dureza do material estudado.

## RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar ensaio de tração na liga  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{52}$ .
2. Avaliar a resistência à vida fadiga na liga  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{52}$ .

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREASEN, G., HILLEMANN, T., **An evaluation of 55 cobalt substituted nitinol wire for use in orthodontics**, Journal of the American Dental Association 82 1373–1375 (1971).
- ARCINIEGAS M.; CASALS J.; MANER J.M.; PEÑA J. GIL F.J. **Study of hardness and wear behaviour of NiTi shape memory alloys** **Biomaterials and Biomechanics Division**, Department of Materials Science and Metallurgy, Technical University of Catalonia (UPC), Barcelona, Espanha, p. 213-219, 2007.
- ASHIUCHI, E. S. **Influência do tratamento criogênico na fadiga sob condições de fretting no Al 7050-T7451**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- BALDISSERA, P.; DELPRETE, C. Deep Cryogenic treatment: a bibliographic review. **The Open Mechanical Engineering Journal**, v. 2, p. 1-11, 2008.
- BARRON, R.F., (1982). **“Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance”**. In: Cryogenics, v.22, p. 409-413.
- BARRON, R.F; Thompson, R.H. (1990). **“Effect of cryogenic treatment on corrosion resistance”**. Advances in Cryogenic Engineering, 36: 1375-1379.
- BENSELY, A. et al. **Enhancing the wear resistance of case carburized steel (En 353) by cryogenic treatment**. Cryogenics, v. 45, p. 747-754, 2006.
- BENSELY, A., A. PRABHAKARAN, A., MOHAN LAL, D. AND NAGARAJAN, G., **“Enhancing the wear resistance of case carburized steel (En 353) by cryogenic treatment”**, Cryogenics, vol. 45, pp. 747-754, (2005).
- BENSELY, A., D. SENTHILKUMAR, MOHAN LAL, D., NAGARAJAN, G. E A.RAJADURAI, **“Efeito do tratamento criogênico sobre o comportamento à tracção caso carburized aço-815M17”** **Mate. CHARACT**, Vol. 58, pp-485-491, (2007).
- BRYSON, W., E. (1999). **“Cryogenics”**, ed. Hansen Gardner Publications, 210p.
- BUEHLER, W. J.; WANG, F. E. **A Summary of Recent Research on the Nitinol Alloys and Their Potential Application in Ocean Engineering**. Ocean Engineering, v.1, n. 1, p.105-108, jul.1968.
- CALLISTER Jr., W. D.(2007). **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**, John Wiley & Sons, New York, – 4ª ed.
- CALLISTER Jr., W.D. **Ciencia e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5.ed., Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- CALLISTER, Jr., W.D. **Materials Science and Engineering**. 7º ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2007 ISBN 8-126-54160-1 Ber (em inglês)
- CASTILHO, W.S. **Contribuicao a influencia de tratamento criogenico em propriedades termicas e mecanicas das ligas niti austenitica e martensitica com memoria de forma**. 2017. Dissertação (Doutorado em Sistemas Mecatrônicos) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília.
- CHIAVERINI, Vicente (1986). **Tecnologia Mecânica**, 2ª Ed. – São Paulo: Pearson Education do Brasil.
- DA CRUZ FILHO, B. F. **Avaliação do Efeito de Tratamento Criogênico em Propriedades Mecânicas e Térmicas da liga Ni48Ti52**. Universidade de Brasília. Brasília, p. 104. 2016.
- DARWIN, J. D., MOHAN LAL D. AND NAGARAJAN, G., **“optimization of cryogenic treatment to maximize the wear resistance of 18% cr martensitic stainless steel by taguchi method”**, J. Mater. Process. Technol., Article in press, CorrectedProof, doi:10.1016/j.jmatpro- tec.2007.05.005 (2007).
- DEDAVID, B. A.; GOMES C.I.; MACHADO G.; **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. 1. ed. Porto Alegre - RS: ediPUCRS, ano. p. 9-25.
- DELAEY, L.; KRISHNAN, R. V.; TAS, H. **Thermoelasticity, pseudoelasticity, and the memory effects associated with martensitic transformations - Part 1: Structural and microstructural changes associated with the transformations**. Journal of Materials Science, v. 9, n. 9, p. 1521–1535, 1974
- DUERIG, T.W., MELTON, K.N., STOCKEL, D., WAYMAN, C.M. Butterworth-Heinemann. p. 3-20.
- FERNANDES, F. M. B (2003). **Ligas com memória de forma**. Departamento de Ciência dos Materiais / CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa.
- FERNANDES, F. M. B. **Ligas com Memória de Forma**. Departamento de Ciencia dos

- FILHO, B. F. C. **Avaliação do efeito de tratamento criogênico em propriedades mecânicas e térmicas da liga ni48-ti52**. 2016. Dissertação (Mestrado em Sistemas Mecatrônicos) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília.
- FRENZEL, J. et al (2004). “**High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles**”. *Materials science e engineering*, p. 299- 310.
- FUNAKUBO, H.. **Shape Memory Alloys. Precision Machinery and Robotics**. Versão Inglesa traduzida do Japonês por J. B. Kennedy. Gordon and Breach Science Publishers, 1987.
- GOBBI, S.J. (2009). **Influência do tratamento criogênico na resistência ao desgaste do aço para Trabalho a frio AISI D2**. Dissertação de Mestrado em Ciência Mecânicas, Publicação ENM.DM 132/09. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 96p.
- HERNANDEZ, A.H. (2009). **Estudo da influência da criogenia na resistência ao desgaste abrasivo do aço ASTM 743 tipo CA6NM**.
- HODGSON, D. E.; WU, M. H.; BIERMANN R. J. **Shape Memory Alloys, Metals Handbook**. V. 2. Ohio: ASM International, p. 897-902, 1990
- HODGSON, D.E.; BROWN, J.W. **Using nitinol alloys**. 2 ed. San Jose: Shape Memory Applications Inc. 2000.
- HODGSON, D.E.; WU, M.H.; Biermann, R.J (1999). **Shape memory alloys**. Shape memory application.
- HUANG, J.Y., ZHU, Y. T., LIAO, X. Z., BEYERLEIN, I. J., BOURKE, M. A., MITCHELL, T. E. (2003). **Microstructure of cryogenic treatem M2 tool steel**. *Materials*. In: Science and Engineering, V.339, p.241-244. *Intermetallics*, v.7, p. 511-528, 1999.
- IRWIN R.S.; RIPPE J.M. **Irwin & Rippe's Manual of Intensive Care Medicine** 6.ed Philadelphia – PA, Two Commerce Square ,2014.
- JANI, J. M. et al. **A review of shape memory alloy research, applications and opportunities**. *Materials & Design*, n. 56, p. 1078-1113, 2014.
- KALSI NS, SEHGAL R, SHARMA VS. **Cryogenic treatment of tool materials: a review**. *Mater Manuf Process*. 25(10):1077–100; 2010.
- KAYA E.; KAYA I. et al. **A review on machining of NiTi shape memory alloys: the process and post process perspective**. *The international Journal of Advanced Manufacturing Technology*, London, p 2046-2087, 2019.
- KIM J.W. et al. **Effect of cryogenic treatment on nickel-titanium endodontic instruments**. *National Institute of Health: NIH Public Acces*, Dallas, p. 1-14, dez./2005.
- KOZLICK S. B. **Effect of Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of Nickel- Titanium Shape Memory Alloys**. 113 f. Tese de Doutorado – Department of Mechanical and Industrial Engineering, College of Engineering at the University Montreal, Quebec, Canada, 2013.
- KRISHNAN, H.; DELAEY, R. E.; WARLIMONT, H. **Thermoelasticity, pseudoelasticity, and the memory effects associated with martensitic transformations - Part 2: The macroscopic mechanical behaviour**, *Journal of Materials Science*, v. 9, n. 9, p. 1521–1535, 1974.
- LAGOUDAS, D. C. et al. **Shape Memory Alloys. Modeling and Engineering Applications**. [S.l.]: Springer Science+Business Media, LLC, 2008.
- LAROUSSE (1992). **Dicionário da Língua Portuguesa**. 1.ed. São Paulo. Editora Nova Cultural.
- LIANG, C.; ROGERS, C. A. **One-dimensional thermomechanical constitutive relations of shape memory materials**. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 1, n. 2, p. 207-234, 1990.
- LIU, Y.; YANG, H.; VOIGT, A. **Thermal analysis of the effect of aging on the transformation behaviour of Ti- 50.9at.% Ni**. *Materials Science and Engineering: A*, v. 360, p. 350 - 355, 2003.
- MACHADO, L.G.; SAVI, M.A (2002). **Aplicações odontológicas das ligas com memória de forma**.
- MANTOVANI D. (2000). **Shape memory alloys: Properties and biomedical applications**. *Journal of the Minerals. Metals and Materials Society*, 52: 36-44.
- MARCHETTO, O.; RODRIGUES, G. V.. **Análises Térmicas**. Curso de graduação em Engenharia de Materiais III, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis,
- MARIANTE, G.R. (1999). **Efeito do tratamento Criogênico nas propriedades mecânicas do aço rápido AISI M2**, In: Dissertação de mestrado – PPGEM-UFRJ.
- MELTON, K.N., In: Otsuka, K., Wayman, C. M. (1998). **Shape Memory Materials**, Cambridge University Press, Cambridge UK, pag. 220.
- MIYAZAKI, S; OTSUKA, K. (1989). “Development of shape memory alloys”; *ISIJ International*, v.29, n.5, p.353-377.

- MOHAN LAL, D., RENGANARAYANAN, S., KALANIDHI (2001). “Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steel”, in: *Cryogenic*, v.41 p:149-155.
- MOLINARI, A., PELLIZZARI, M., GIALANELLA, S., STRAFFELINI, G., H.STIASNY, K. (2001); **Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels**. In: *Journal of Materials Processing Technology*, v. 118, p.350-355.
- MOREIRA et al (2009). **Influência do tratamento criogênico na usinabilidade do aço rolamento ABNT 52100 temperado**.
- MORRIS, C.; OLSON, G.B (1986). **Dislocation Theory of Martensitic Transformations in Dislocations in Solids**. Elsevier Science Publishers B. V.
- NCBI. **Microstructure of cryogenically treated martensitic shape memory nickel-titanium alloy**. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S009923999680015X> acesso em 16 de novembro.. Acesso em: 16 nov. 2019.
- NISHIYAMA, Z. **Martensitic transformation**, Academic Press, p.14-79, 1978.
- ORTIN, J.; DELAEY, L. **Hysteresis in shape-memory alloys**. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, v.37, p.1275-1281, 2002.
- OTSUKA K., REN X., **Recent developments in the research of shape memory alloys**, Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, 305- 8573, Japan. 1998
- OTSUKA K.; WAYMAN C. M., (1998). **”Shape Memory Materials”**, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- OTSUKA, K. et al. **Shape Memory Materials**. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 1998.
- OTSUKA, K.; REN, X. **Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys**. *Intermetallics*, n. 7, p. 511-528, 1999.
- OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **ShapeMemory Materials**, Cambridge: Cambridge Univ. Press, Inglaterra, 289p., 1998
- OTSUKA, K; REN, X. **Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys**. *Progress in Materials Science*, v.50, p. 511-678, 2005.
- OTUBO J, RIGO OD, MOURA NETO C, MEI, PR. **The effects of vacuum induction melting and electron beam melting techniques on the purity of NiTi shape memory alloys**. *Materials Science and Engineering A*. 2006;438-440:679-682. doi:10.1016/j.msea.02.171. 2006.
- PATIL, P. I.; TATED, R. G. **Comparison of Effects of Cryogenic Treatment on Different Types of Steels: A review**. *IJCA Proceedings on International Conference in Computational Intelligence (ICCIA 2012)*, n. 9, p. 10-29, Março 2012.
- PELTON, A., HODGSON, D., DUERIG, T. (eds.), **Proc. First Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST97)**, Pacific Grove, 1997.
- PEREIRA, A. H. A.; MUSOLINO, B.; MACIEL, C. D.; RODRIGUES, J. A (2012). **Algoritmo para determinação do amortecimento de materiais cerâmicos pela técnica das frequências naturais de vibração via excitação por impulse**. *Cerâmica* vol.58 no.346 São Paulo
- PERKIN ELMER (2009). **Technichal Specifications for the DSC 8000/8500 Differential Scanning Calorimeters**.
- PERKIN ELMER (2011). **DSC 4000/6000/800o/8500. Soluções Abrangentes para Calorimetria Exploratória Diferencial**.
- PICKETT, G. (1945). **Equations for computing elastic constants from flexural and torsional resonant frequencies of vibration of prisms and cylinders**. In *proceedings*, pp. 846-865.
- POPOV. P.A. (2005). **“Constitutive Modelling Of Shape Memory Alloys And Upscaling Of Deformable Porous Media”**. Texas A&M University.
- R. F. BARRON. (1982). **Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance**. In: *Cryogenics*, v.22, p.409-413.
- RAWLINSON, C (2006). **Differential Scanning Calorimetry, “Cooking with chemicals”** School of Pharmacy University of Bradford
- RUSIÑOL, D. M. (2004). **“Efecto del Tratamiento Criogénico en las Propiedades Mecánicas de los Aceros de Herramienta de Trabajo en Frio”**. 134 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Mecânica, Escola Tècnica Superior d’Enginyeria Industrial de Barcelona.
- RYHANEN, J. **Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy**. Tese (PhD thesis) - University of Oulu, Finland, 1999.
- SABURI, T. **TiNi shape memory alloys**.

- SANTOS, C. N. (2008). **Aspectos Cristalográficos da Transformação Martensítica de uma Liga Fe-27%Ni**, Rio de Janeiro
- SANTOS, C. N. **Aspectos cristalograficos da transformacao martensitica de uma liga Fe-27%Ni** Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia Instituto Militar de Engenharia Rio de Janeiro, 2008.
- SARTORI, C.H.; YOSHIDA, S.; FAGUNDES, M.G. (2006). **Efeito do tratamento criogênico na tenacidade à fratura dos aços AISI M2, AISI D2 e aço para trabalho a frio com 8% Cr.** In: 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro- RJ.
- SCIENCE DIRECT. **Enhanced surface hardness by boron implantation in nitinol alloy.** Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S009923999680015X> acesso em 16 de novembro.. Acesso em: 16 nov. 2019.
- SERENE, T.P; ADAMS, J.D.; SAXENA, A. **Nickel-Titanium instruments - Applications in endodontics.** St Louis: Ishiyaku EuroAmerica, p.113, 1995.
- SHAHMIR et al. **Evolution of microstructure and hardness in NiTi shape memory alloys processed by high-pressure torsion.** Springer Science-Business Media, New York, p. 2998-3009 ,2014.
- SILVA, C.W (2007). **Vibration Damping, control, and design.** Vancouver, Canada: Taylor & Francis Group.
- SILVA, E.P. (2011). Fenomenologia das Ligas com Memória de Forma: comportamento termomecânico.
- SILVA, E.P.; CASTILHO, W.S. (2011). **Algumas aplicações das ligas com memória de forma.** Shape memory alloys – SMA. Sinergia, São Paulo, v.12, n.1, p. 99-108.
- SILVA, F.J., (1999). **Influência do Tratamento Criogênico no Desempenho de Ferramentas de Aço Rápido.** In: Dissertação de Mestrado-UFU.
- SINGH, A.; CHANDAK, M. G.; SAXENA, A. **Effect of Cryogenic Treatment of Nickel-Titanium Endodontic Instruments.** International Journal of Dental Clinics, v. 5, n. 1, p. 4-7, 2013.
- SOUZA, M.M.D. (2005). **Caracterização de uma liga com efeito memória de forma.** Rio de Janeiro-RJ.
- STROZ, D.; GORYCZKA, T.; MORAWIEC, H. **Structure of the R phase in NiTi shape memory alloys.** In: Morawiec, H. (Ed.). Applied Crystallography: Proceedings of the XVI, 2000.
- SURBERG, C.H., STRATTON, P., LINGENHÖLE, K., (2008). **“The effect of some heat treatment parameters on the dimensional stability of AISI D2.** In: *Cryogenics*, v.48, p.42-47, p42-47.
- TURNER, T. L. (2000). **“SMA Hybrid Composites for Dynamic Response Abatement Applications”** in: 7th International Conference on Recent Advances in Structural Dynamics. University of Southampton, pp. 453-465. University Press, 1998.
- USP.BR. **Microscopia Eletrônica de Varredura.** Disponível em: [http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf). Acesso em: 30 out. 2019.
- VAN DER WIJST, M. W. M. **Shape Memory Alloys featuring Nitinol.** Veldhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1992.
- VILARINHO D.J. et al. **Liga Com Memória de Forma: Estudo preliminar do grampo de judet de nitinol e sua possível aplicação em tórax instável.** Artigo original, Porto Alegre – RS, p 44-47, 2010.
- VINOTHKUMAR TS, KANDASWAMY D, PRABHAKARAN G, RAJADURAI A. **Mechanical behavior of deep cryogenically treated martensitic shape memory nickeltitanium rotary endodontic instruments.** Eur J Dent.;10 (2):183-7, 2016.
- VINOTHKUMAR, B.D.S. **Cryogenic Treatment of Martensitic Shape Memory Nickel- Titanium Alloy for the Enhancement of Cyclic Fatigue Life of Rotary Endodontic Instruments.** 150 f. Tese de Doutorado - Department of Conservative Dentistry and Endodontics Faculty of Dental Sciences, Sri Ramachandra University, Porur, Chennai, India, 2016.
- VINOTHKUMAR, B.D.S. **Cryogenic Treatment of Martensitic Shape Memory Nickel-Titanium Alloy for the Enhancement of Cyclic Fatigue Life of Rotary Endodontic Instruments.** 150 f. Tese de Doutorado - Department of Conservative Dentistry and Endodontics Faculty of Dental Sciences, Sri Ramachandra University, Porur, Chennai, India, 2016.
- VINOTHKUMAR, T. S.; MIGLANI, R.; LAKSHMINARAYANANAN, L. **Influence of Deep Dry Cryogenic Treatment on Cutting Efficiency and Wear Resistance of Nickel–Titanium Rotary Endodontic Instruments.** JOE - Journal of Endodontics, v. 33, n. 11, p. 1355-1358, Novembro 2007.
- VINOTHKUMAR, T.S.; DEIVANAYAGAM K.; GOPALAKRISHNAN P.; ARUNACHALAM R.; **Microstructure of cryogenically treated martensitic shape memory nickel-titanium alloy.** Journal of Conservative Dentistry 18.4 2015.

- WAYMAN, C. M. **Engineering aspects of shape memory alloys**. Tiptree: Butterworth-Heinemann, 369-393, 1990.
- WAYMAN, C. M.; DUERIG, T. W. **An introduction to martensite and shape memory**. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1990.
- WAYMAN, C.M. & DUERIG, T.W. (1990). "Engineering Aspects of Shape Memory Alloys". Org.
- WURZBACH. R. N.; DEFELICE, W. **Improving component wear performance through cryogenic treatment**. In: **Lubrication Excellence**, Noria Corporation, 2004.
- YEN, P.L., (1997). "Formation of fine eta carbide in special cryogenic and tempering process key to improve properties of alloy steels. In: Industrial Heating, v.14, p.40-44.
- YUN, D., XIAOPING, L., HONGSHEN, X. (1998); **Deep Cryogenic treatment of high-speed steel and its mechanism**. In: **Heat Treatment of Metals**, v.3, p.55-59.
- ZHANG, X. D.; ROGERS, C. A.; LIANG, C. **Modeling of Two-Way Shape Memory Effect**. In: **Smart structures and materials; Proceedings of the Symposium**, 112th ASME Winter Annual Meeting, Atlanta, v. 24, p. 79-90, Dez.1991.
- ZHANG, X.; SEHITOGLU, H. (2004). "Chystallography of the B2-R-B19' phase transformations in Ni-Ti".