



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E FRACTOGRÁFICA
DA LIGA $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ COM MEMÓRIA DE FORMA TRATADA
CRIOGENICAMENTE E SUBMETIDA A CICLAGEM MECÂNICA**

BERNARDO JOSÉ LEITE DA SILVA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E FRACTOGRÁFICA
DA LIGA $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ COM MEMÓRIA DE FORMA TRATADA
CRIOGENICAMENTE E SUBMETIDA A CICLAGEM MECÂNICA**

BERNARDO JOSÉ LEITE DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. EDSON PAULO DA SILVA. DR.

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM SISTEMAS
MECATRÔNICOS**

Brasília-DF, 17 de Abril de 2020.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E FRACTOGRÁFICA
DA LIGA $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ COM MEMÓRIA DE FORMA TRATADA
CRIOGENICAMENTE E SUBMETIDA A CICLAGEM MECÂNICA**

BERNARDO JOSÉ LEITE DA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM SISTEMAS MECATRÔNICOS

Banca Examinadora

Prof. EDSON PAULO DA SILVA, Dr. ENM/FT/UnB (Orientador)

Prof. RODRIGO ARBEY MUÑOZ MENESES, Dr. FGA/UnB

Prof. DANIEL MONTEIRO ROSA, Dr., ENM/FT/UnB

Brasília- DF, 17 de Abril de 2020.

FICHA CATALOGRÁFICA

Bernardo José Leite da Silva

Caracterização Microestrutural e Fractográfica da liga $Ni_{57}Ti_{43}$ com Memória de Forma Tratada Criogenicamente e submetida a Ciclagem Mecânica. (Distrito Federal) 2020. 67p, 210x297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Sistemas Mecatrônicos, 2020).

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Ligas com Memória de Forma
3. Tratamento Criogênico Profundo
I. ENM/FT/UnB

2. Pseudoelasticidade
4. Caracterização Microestrutural
II. Título ENM.DM

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DA SILVA, Bernardo José Leite (2020). Caracterização Microestrutural e Fractográfica Da Liga $Ni_{57}Ti_{43}$ com Memória de Forma Tratada Criogenicamente e Submetida a Ciclagem Mecânica. Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 67p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Bernardo José Leite da Silva.

TÍTULO: Caracterização Microestrutural e Fractográfica Da Liga $Ni_{57}Ti_{43}$ com Memória de Forma Tratada Criogenicamente e Submetida a Ciclagem Mecânica.

GRAU: Mestre

ANO: 2020

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.



Bernardo José Leite da Silva

bernardoleitesilva@gmail.com

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me dar forças para enfrentar as dificuldades deparadas dentro e fora do mestrado.

Agradeço ao meu orientador, professor Edson Paulo da Silva, pela oportunidade, apoio e disponibilidade em dirimir qualquer dúvida ou problema encontrados no trabalho.

Agradeço à colega e amiga, Débora Bartasevicius, pelos meses de trabalho e discussão em conjunto. Agradeço, também, aos alunos e técnicos dos laboratórios do SG-9 que contribuíram para esse estudo.

Agradeço à minha família pelo suporte incondicional.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro concedido como bolsa pelo PPMEC, e à FAP-DF (Processo 0193.001351/2016), pelo apoio financeiro para custeio dessa pesquisa.

Bernardo José Leite da Silva

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E FRACTOGRÁFICA DA LIGA $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ COM MEMÓRIA DE FORMA TRATADA CRIOGENICAMENTE E SUBMETIDA A CICLAGEM MECÂNICA

Autor: Bernardo José Leite da Silva

Orientador: Prof. Dr. Edson Paulo da Silva

Brasília, 17 de Abril de 2020

O Efeito Memória de Forma (EMF) e a Pseudoelasticidade (PE) são os dois comportamentos termomecânicos típicos das Ligas com Memória de Forma (LMF), que compõem uma família de materiais classificados como materiais inteligentes. Em ambos os comportamentos, a principal característica é a capacidade do material sofrer deformações recuperáveis de até 10%. No caso da PE, essa recuperação acontece com a retirada da carga que induziu a deformação, e no caso do EMF, a recuperação se dá por meio do aquecimento do material acima de determinada temperatura característica e inerente ao material. Essa recuperação de deformação está associada a transformações martensíticas induzidas mecanicamente, na PE, e termicamente, no EMF. Esses dois comportamentos têm grande potencial em diversas áreas comerciais e de pesquisa. Em aplicações nas quais o material é submetido a carregamentos mecânicos (PE) ou termomecânicos (EMF) cíclicos, observa-se a ocorrência de fadiga estrutural e fadiga funcional, sendo a funcional caracterizada pela alteração de propriedades materiais ao longo da ciclagem. O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência do tratamento criogênico profundo do ponto de vista microestrutural da liga $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ submetida à ciclagem mecânica. Corpos de prova dessa liga não tratados e tratados criogenicamente, a -196°C por 24 horas, foram submetidos a carregamentos mecânicos cíclicos até a ruptura. No comportamento pseudoelástico, observou-se que o material tratado criogenicamente apresentou aumento na deformação residual e deformação recuperável quando comparado ao material considerado como recebido. Além disso, houve uma diminuição nos níveis de tensão de transformação ao longo das ciclagens tanto para os tratados quanto para os não tratados. Mas em relação à fadiga estrutural, os materiais tratados criogenicamente apresentaram vida à fadiga menor quando comparados aos corpos de prova do material como recebido. A partir desses resultados e, por meio de ensaios de microdureza, DRX e EDS buscou-se compreender nesse trabalho as alterações observadas. Observou-se que o tratamento criogênico não alterou a estrutura cristalina do material, mantendo a estrutura cúbica B2 com precipitados de mesma composição. Entretanto, observou-se a formação pontual de óxidos possivelmente associados ao TiNiO_3 e um aumento da microdureza em torno de 4% após o tratamento criogênico. Nas amostras tratadas e após cicladas, observou-se, a partir da morfologia microestrutural e ensaios DRX, a presença de martensita residual. Na análise de falha dos corpos de prova, verificou-se que tanto as amostras tratadas quanto as não tratadas apresentaram as mesmas características, isto é, presença de estrias de fadiga e *dimples*,

dando sinais de que a falha foi dúctil e ocorreu por sobrecarga da região. Da análise dos resultados, conclui-se que o comportamento pseudoelástico da liga Ni57Ti43 foi afetado pelo tratamento criogênico profundo, a -196°C por 24 horas, e que as alterações observadas devem estar associadas, principalmente, à formação dos óxidos identificados, de modo que podem justificar tanto a menor vida à fadiga quanto os comportamentos associados à deformação residual e diminuição das tensões de transformação.

Palavras-chave: Ligas com Memória de Forma, Pseudoelasticidade, Fadiga Funcional, Fadiga Estrutural, Comportamento Cíclico, Caracterização Microestrutural.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURAL AND FRACTOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF A CRYOGENICALLY TREATED $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ SHAPE MEMORY ALLOY SUBMITTED TO MECHANICAL CYCLING

Author: Bernardo José Leite da Silva

Supervisor: Prof. Dr. Edson Paulo da Silva

Brasília, April 17th, 2020

The Shape Memory Effect (SME) and Superelasticity (SE) are the two typical phenomena associated with Shape Memory Alloys (SMA), which are materials also known as smart materials. In both behaviors, SMA's present the capacity of strain recovery up to 10%. In the SE, this recovery happens with the removal of the initial applied load, and in the case of the SME, the recovery takes place by heating the material above its transformation temperature, confirming that this kind of alloys have great potential in several areas. In applications in which the material is submitted to mechanical (SE) or thermomechanical (EMF) cycling, structural fatigue and functional fatigue are observed, where the functional fatigue is characterized by the change in the material's properties throughout the cycling. The present work's objective is to evaluate the influence of deep cryogenic treatment (DCT) from a microstructural point of view of the $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ alloy submitted to fatigue testing. Cryogenically treated, at -196°C for 24 hours, and non treated test specimens were submitted to mechanical cycling until its rupture. In the superelastic behavior, it was observed that the cryogenically treated material showed an increase in residual and recoverable strain when compared to the as received material. In addition, it was observed a decrease at the transformation stress levels throughout the cycles for both treated and non treated samples. But when it comes to the structural fatigue, the cryogenically treated material showed a decrease in fatigue life when compared to the non treated test specimens. From these results and through microhardness, XRD and EDS tests, it was possible to identify eventual changes at the treated samples. It was observed that the cryogenic treatment did not cause changes in the material's crystal structure, maintaining the B2 cubic structure with precipitates of same atomic composition. However, treated specimens presented the formation of oxides possibly associated with TiNiO_3 and also an increase in microhardness of around 4%. In the treated samples and after its cycling,

it was observed, from the microstructural morphology and XRD tests, the presence of residual martensite. In the failure analysis of the specimens, it was found that both treated and non treated test specimens had the same characteristics, which was the presence of fatigue striations and dimples, showing that the failure was ductile and occurred due to its overload. From the results analysis, it is concluded that the superelastic behavior of the Ni₅₇Ti₄₃ alloy was affected by the deep cryogenic treatment, at -196°C for 24 hours, and that the observed changes must be associated, mainly, with the formation of oxides, so that they can justify both the decrease at the fatigue life and the behaviors associated with residual strain and decrease of transformation stress levels.

Keywords: Shape Memory Alloys, Superelasticity, Functional Fatigue, Structural Fatigue, Cyclic Behavior, Microstructural Characterization.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 DESCRIÇÃO DO ESTADO DA ARTE.....	2
1.3 OBJETIVOS.....	5
1.4 METODOLOGIA.....	5
1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 MATERIAIS INTELIGENTES.....	7
2.2 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA.....	8
2.3 FENOMENOLOGIA DAS LMF.....	9
2.3.1 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA.....	9
2.3.2 PSEUDOPLASTICIDADE (QUASIPLASTICIDADE).....	11
2.3.3 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA.....	11
2.3.4 PSEUDOELASTICIDADE.....	13
2.4 LIGAS NITI.....	13
2.5 COMPORTAMENTO CÍCLICO EM LMF.....	16
2.5.1 FADIGA FUNCIONAL EM LMF.....	16
2.5.2 FADIGA ESTRUTURAL EM LMF.....	18
2.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	19
2.6.1 TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO.....	19
2.6.2 ESTRUTURA CRISTALINA.....	20
2.7 ANÁLISE DA FALHA.....	20
2.7.1 FALHA POR FADIGA.....	20
2.7.2 FRACTOGRAFIA.....	24
2.8 TRATAMENTO CRIOGÊNICO.....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 MATERIAL.....	29
3.2 MÉTODOS.....	29

3.2.1 FLUXOGRAMA	29
3.2.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	31
3.2.3 TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO (TCP)	32
3.2.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO PSEUDOELÁSTICO.....	33
3.2.5 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	34
3.2.5.3 FRACTOGRAFIA E CARACTERIZAÇÃO DE PRECIPITADOS	36
4 RESULTADOS	38
4.1 TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO.....	38
4.2 COMPORTAMENTO PSEUDOELÁSTICO	39
4.3 MICROESTRUTURA.....	42
4.4 ESTRUTURA CRISTALINA.....	45
4.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PRECIPITADOS.....	47
4.6 MICRODUREZA.....	49
4.7 FRACTOGRAFIA	52
5 CONCLUSÕES.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de acoplamentos físicos (adaptado de Leo, 2007).	7
Figura 2. Esquema da fração volumétrica de martensita em função das temperaturas de transformação (Fonte: Própria).	8
Figura 3. Representação esquemática das fases austenita, fase R e martensita (adaptado de Shaw, 2000).	10
Figura 4. Esquema da formação da martensita maclada (a) e demaclada (b) (Fonte: Própria).	10
Figura 5. Esquema do fenômeno da quasiplasticidade em um diagrama tensão-deformação (Fonte: Própria).	11
Figura 6. Esquema do fenômeno EMF em um diagrama tensão-deformação-temperatura (Fonte: Própria).	12
Figura 7. Fenômeno da pseudoelasticidade em um diagrama tensão-deformação (Fonte: Própria).	13
Figura 8. Acoplamento do tipo Cryofit utilizado em tubulações de um submarino nuclear (adaptado de Hodgson e Brown, 2000).	14
Figura 9. Arcos ortodônticos de NiTi pseudoelásticos (Ducos, 2006).	15
Figura 10. Comparação esquemática do comportamento de uma liga NiTi e um aço inox em um diagrama tensão-deformação (Otsuka e Wayman, 1998).....	15
Figura 11. Diagrama tensão-deformação de uma liga NiTi pseudoelástica ciclada por controle de deformação (Wang et al., 2008).	16
Figura 12. Ensaio DSC do resultado da ciclagem térmica em uma liga NiTi (Pelton, 2011).	17
Figura 13. Ciclagem térmica de uma liga NiTi sob tensão constante de 150 MPa (Miller, 2000).	18
Figura 14. Curva de DSC de uma LMF (adaptado de Lagoudas, 2008).	19
Figura 15. Interferência construtiva (a) e destrutiva (b) no ensaio de DRX (Smith, 1998).	20

Figura 16. Ilustração esquemática das características gerais de uma fratura por fadiga (a) e marcas de catraca (b) (adaptado de ASM, Vol. 11, 2002).	21
Figura 17. Estágio I de uma superfície de fratura apresentando a formação de degraus (ASM, Vol. 11, 2002).	22
Figura 18. Estrias de fadiga na superfície de fratura de um corpo de prova de titânio puro (ASM, Vol. 12, 1992).	23
Figura 19. Morfologia do Estágio III apresentando características de clivagem (a) e dimple (b) (ASM, Vol. 12, 1992).	23
Figura 20. Fluxograma das atividades desenvolvidas.	30
Figura 21. Desenho técnico do corpo de prova com dimensões em mm (a) e corpos de prova após usinagem (b).	32
Figura 22. Dewar criogênico utilizado para o TCP (a) e histórico de temperatura do TCP (b) (adaptado de Castilho, 2017).	32
Figura 23. Máquinas de ensaio MTS 810 (a) e MTS 647 (b).	33
Figura 24. Microscópio Confocal (a) Microdurômetro (b) utilizados.	35
Figura 25. Difratômetro D8 Focus da marca Bruker (a) e porta amostra de resina utilizado (b).	35
Figura 26. Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado.	36
Figura 27. Curva de Calorimetria Diferencial de Varredura da liga NiTi pseudoelástica.	38
Figura 28. Comparação no milésimo ciclo do material tratado e não tratado criogenicamente sob tensão máxima de 400 Mpa (a) e 550 MPa (b) (Bartasevicius, 2019).	39
Figura 29. Níveis de deformação residual no material tratado e não tratado sob tensão máxima de 400 MPa (a) e 550 MPa (b) (Bartasevicius, 2019).	40
Figura 30. Comparação das tensões de transformação do material tratado e não tratado sob tensões máximas de 400 Mpa (a) e 550 MPa (b) (Bartasevicius, 2019).	41

Figura 31. Curva S-N do material tratado e não tratado criogenicamente (Bartasevicius, 2019).....	41
Figura 32. Amostra não tratada (a) e tratada (b) criogenicamente com aumento de 200X feita no Microscópio Confocal.	42
Figura 33. Amostras sem TCP retiradas dos corpos de prova ensaiados com aumento de 200X.	43
Figura 34. Amostras com TCP retiradas dos corpos de prova ensaiados com aumento de 200X.	44
Figura 35. Ensaios de DRX da amostra não tratada e tratada criogenicamente.	45
Figura 36. Difractogramas das amostras não tratadas (a) e tratadas (b) criogenicamente após ciclagem mecânica.	46
Figura 37. Pontos analisados no ensaio EDS da amostra não tratada (a) e tratada (b) criogenicamente com um aumento de 450X.....	47
Figura 38. Espectroscopia dos precipitados da amostra não tratada (a) e tratada criogenicamente (b).....	48
Figura 39. Espectroscopia da região escurecida da amostra tratada criogenicamente.	49
Figura 40. Comparação gráfica dos valores de microdureza das amostras com e sem TCP.	50
Figura 41. Comparação gráfica dos valores de microdureza das amostras com e sem TCP após ensaios.	51
Figura 42. Fractografias dos corpos de prova sem TCP ensaiados com tensão máxima de 400 (a), 450 (b), 500 (c) e 550 (d) MPa.	52
Figura 43. Fractografias dos corpos de prova com TCP ensaiados com tensão máxima de 400 (a), 450 (b), 500 (c) e 550 (d) MPa.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Legenda das amostras analisadas.....	31
Tabela 2. Temperaturas de Transformação da liga em estudo.....	38
Tabela 3. Valores de microdureza.	49
Tabela 4. Valores de microdureza nas amostras retiradas após os ensaios.....	51

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

A_f	Temperatura final de formação da austenita	[°C]
A_s	Temperatura inicial de formação da austenita	[°C]
M_f	Temperatura final de formação da martensita	[°C]
M_s	Temperatura inicial de formação ad martensita	[°C]
T	Temperatura	[°C]
t	Tempo	[s]

Símbolos Gregos

ξ	Fração volumétrica de martensita	
ε	Deformação	
$\varepsilon_{\text{resid}}$	Deformação Residual	
Δ	Variação	
σ	Tensão de Engenharia	[N/m ²]
$\sigma_{A \rightarrow MD}^f$	Tensão de transformação completa de austenita para martensita demaçada	[N/m ²]
$\sigma_{A \rightarrow MD}^s$	Tensão de início de transformação de austenita para martensita demaçada	[N/m ²]
$\sigma_{MD \rightarrow A}^f$	Tensão de transformação completa de martensita demaçada para austenita	[N/m ²]
$\sigma_{MD \rightarrow A}^s$	Tensão de início de transformação de martensita demaçada para austenita	[N/m ²]
$\sigma_{MM \rightarrow MD}^f$	Tensão de transformação completa de martensita maçada para demaçada	[N/m ²]
$\sigma_{MM \rightarrow MD}^s$	Tensão de início de transformação de martensita maçada para demaçada	[N/m ²]

Siglas

ASM	<i>American Society of Materials</i> , do inglês
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> , do inglês
DRX	Difração de Raios-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , do inglês
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> , do inglês
EMF	Efeito Memória de Forma
LMF	Ligas com Memória de Forma
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PE	Pseudoelasticidade
STCP	Amostras sem Tratamento Criogênico Profundo
CTCP	Amostras com Tratamento Criogênico Profundo
TCP	Tratamento Criogênico Profundo
TWSME	<i>Two Way Shape Memory Alloy</i> , do inglês

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

As Ligas com Memória de Forma - LMF - são uma classe de materiais que apresentam a capacidade de recuperar deformações a partir de seu aquecimento (Efeito Memória de Forma – EMF) ou da retirada do carregamento (Pseudoelasticidade - PE) (Leo, 2007; Lagoudas, 2008). O EMF é, de um modo geral, um comportamento onde o material, após deformação aparentemente permanente, ao ser aquecido recupera sua forma original. Já a PE é associada à recuperação da deformação, gerada por carregamento, após seu descarregamento (Delaey et al., 1974; Leo, 2007).

Atualmente, as LMF mais investigadas e com maior número de aplicações são as do sistema Ni-Ti com proporções aproximadamente equiatômicas de Ni e Ti. Essas ligas foram apelidadas de NiTiNoL em referência ao laboratório onde foram inicialmente desenvolvidas, no Naval Ordnance Laboratory (Leo, 2007). Duas importantes vantagens das ligas NiTi, em relação às demais ligas com memória de forma, é a sua biocompatibilidade, que possibilita a sua ampla aplicação na medicina e na odontologia, e a sua deformação recuperável, que em algumas ligas e sob certas condições, pode chegar a 10% (Otsuka e Wayman, 1998).

O Efeito Memória de Forma e a Pseudoelasticidade, juntamente com a biocompatibilidade, conferem às ligas NiTi um enorme potencial para aplicações médicas. Explorando-se essas características, foram desenvolvidos instrumentos ortodônticos e dispositivos cardiovasculares (Lagoudas, 2008). Aplicações em função do comportamento pseudoelástico e capacidade de dissipação de energia de ligas NiTi podem ser observados em aplicações pontuais como armações flexíveis, equipamentos esportivos assim como aplicações de maiores dimensões como cabos de amortecimento para pontes projetados para terremotos (Lagoudas, 2008; Torra et. al, 2009). Em função de sua fenomenologia, as LMF à base de NiTi são destinadas às aplicações de atuadores e sensores. Nesses casos, o material é submetido à múltiplos ciclos sendo importante o estudo do comportamento à fadiga. O tipo de carregamento, o processo de fabricação e as características microestruturais impactam na vida à fadiga de LMF (Lagoudas, 2008).

Inicialmente utilizado em aços, o tratamento criogênico é um tratamento térmico que proporciona melhorias em algumas propriedades mecânicas do material, como aumento da dureza, aumento da resistência ao desgaste e aumento da tenacidade (Barron, 1982; Collins, 1997; Pellizari, 2001).

Em aplicações nas quais as LMF são submetidas a carregamentos cíclicos observa-se uma variação de suas propriedades com a ciclagem (Lagoudas, 2008; Wang et al., 2008). A esse processo de alteração de propriedades com a ciclagem dá-se o nome de fadiga funcional, uma vez que essas alterações podem comprometer alguma funcionalidade de aplicações que as exploram. Neste trabalho será investigado se e como tratamento criogênico afeta o comportamento pseudoelástico sob carregamentos cíclicos, investigando, também, seus efeitos sob o ponto de vista microestrutural no material.

1.2 DESCRIÇÃO DO ESTADO DA ARTE

Melton (1979) realizou ensaios de fadiga em ligas NiTi martensíticas que apresentavam diferentes valores de M_s , onde concluiu que a diferença de temperaturas de início de transformação não afetava no crescimento da trinca, mas, sim, na vida à fadiga. Miyazaki et. al (1981) analisam que os modos de deformação de ligas NiTi são função das temperaturas de transformação e que estas são impactadas caso o material seja ciclado termomecanicamente. Mais tarde, Miyazaki et. al (1986) observam que, em uma liga NiTi pseudoelástica, as tensões de transformação para induzir a formação da martensita e o laço de histerese diminuem com o aumento do número de ciclos, além da deformação permanente se acumular e aumentar. Os pesquisadores concluem que a causa desse efeito é a geração de deslocamentos durante a fase martensítica.

Hornbogen (2004) avalia que a resistência à fadiga de LMF é afetada por uma série de propriedades físicas, como a presença da fase austenítica, a fragilidade dos contornos de grão e pequenas partículas. Pelton (2011) revisita a literatura relacionada à fadiga em Nitinol, onde fica demonstrado que as transformações cíclicas entre austenita e martensita são mais complicadas àquelas que as teorias cristalográficas prevêm. Um exemplo dessa complexidade é que a acumulação de deformações ao longo dos ciclos afeta no comportamento do material, impactando tanto nas temperaturas como nos

níveis de tensão/deformação de transformação. Pelton (2011) conclui que o processo de fabricação influencia de maneira incisiva na vida à fadiga do material.

McCormick (1994) faz uma análise termodinâmica da transformação martensítica ao longo da ciclagem térmica e mecânica (pseudoelástica) de uma liga NiTi, de modo que observa que as temperaturas de transformação decaem e a energia de deformação elástica aumenta, onde o pesquisador justifica a situação observada pelo acúmulo de martensita residual retida na estrutura austenítica.

Tabanlı et. al (1999) avalia o efeito da tensão média no comportamento à Fadiga de uma liga NiTi mostrando que, a uma deformação máxima fixa, os ciclos até a falha variam de maneira não linear com o aumento da tensão média.

Dolce (2001) estuda o comportamento mecânico de ligas NiTi pseudoelásticas observando a energia perdida por ciclo, deformações residuais e amortecimento. O pesquisador conclui que se a liga NiTi pseudoelástica for utilizada para uma aplicação de dissipação de energia, uma pré deformação, de no máximo metade da deformação máxima, deve ser aplicada.

A vida à fadiga de LMF é dependente de parâmetros de controle externos como temperatura, tensão e deformação de transformação. Do ponto de vista interno, a vida depende da composição da liga, o tipo de transformação e a estrutura cristalina do material. A avaliação da fadiga em LMF não são restritas às análises de falha tradicional, mas, também, deve-se considerar a perda da funcionalidade da liga com memória de forma (Humbrecht, 1991).

Lagoudas (2009) sugere que o comportamento de LMF em ensaios de fadiga depende do processamento do material (processo de fabricação, tratamentos térmicos), condições de carregamento e as características microestruturais induzidas (defeitos em contornos de grão).

A fadiga funcional e estrutural em ligas martensíticas de NiTi é avaliada por Mammano e Dragoni (2011), em dois cenários: à tensão constante e à deformação constante. Mais tarde, Mammano e Dragoni (2014) avaliam a fadiga funcional de fios de NiTi submetidas à variadas condições de carregamento. Em 2015, Mammano e

Dragoni avaliam o efeito da tensão, da taxa de aquecimento e o grau de transformação na fadiga funcional de fios martensíticos de NiTi.

Malleta (2012) realiza ensaios de fadiga por controle de deformação de uma liga pseudoelástica de NiTi estimando a vida à fadiga por uma abordagem aproximada de Coffin-Manson. Malleta avalia que as teorias de propagação de trinca mais consolidadas não podem ser aplicadas para ligas NiTi pelo fato desse material apresentar características e comportamentos particulares. Altos valores de tensão local próximos à descontinuidades geométricas podem causar mudanças microestruturais distintas, podendo ser, apenas, uma reorientação da fase martensítica ou uma transformação martensítica induzida por tensão.

Ramos (2012) realizou ensaios de fadiga em uma liga NiTi pseudoelástica, avaliando parâmetros como a energia dissipada, tensões de transformação, deformação acumulada e deformação pseudoelástica. Mais tarde, Ramos (2018) também avaliou, em curvas S-N, a vida à fadiga em ligas pseudoelásticas quando submetidas à variações dos valores de tensão e frequência acumulada, observando a fadiga funcional e estrutural do material.

Kang e Song (2015) observam que carregamentos cíclicos influenciaram no comportamento de ligas NiTi. Porém, modelos tradicionais e ensaios conhecidos não podem ser aplicados em LMF pela própria fenomenologia desses materiais, exigindo maior aprofundamento e entendimento (Malleta et. al, 2014; Kang e Song, 2015)

Kim et al (2005) estudaram o efeito do tratamento criogênico profundo em instrumentos endodônticos de NiTi analisando os valores de microdureza, presença de fases e eficiência de corte desses instrumentos, comparando os resultados do mesmo tratamento realizado em aços inoxidáveis. Segundo Kim et. Al (2005), a diferença entre aços inoxidáveis e ligas NiTi é a temperatura da fase martensita, onde os aços apresentam uma temperatura de transformação martensítica superior à ambiente enquanto a transformação em ligas NiTi acontecem abaixo da temperatura ambiente. Kim et. Al (2005) observou que os instrumentos endodônticos apresentaram um pequeno aumento na microdureza do material, mas que não observou mudança quantitativa na composição das fases do material assim como na estrutura cristalina.

Vinothkumar et al. (2015) correlacionaram o DCT com o comportamento mecânico de fios endodônticos fabricados com uma liga martensítica de Ni 51-Ti 49. Comparando dois tempos diferentes de imersão, 6 e 24h, foi observado que o tratamento criogênico de 24h apresentou uma maior fração da fase martensítica, menor dureza e uma maior vida à fadiga quando comparada com as mesmas propriedades do material exposto à 6 horas de tratamento. Uma possível explicação para esses resultados seria o surgimento de uma fase (martensita) que, quando comparada à austenita, apresenta menores módulos de Elasticidade, denotando que a martensita exige menores níveis de tensão para apresentar algum tipo de deformação.

Castilho (2017) estudou como o tempo de imersão em tratamento criogênico impactou uma liga austenítica e uma martensítica de NiTi, de modo que observou, de uma forma geral, um aumento no fator de amortecimento da liga com memória de forma submetida ao TCP.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é avaliar como o Tratamento Criogênico Profundo (TCP) realizado a -196°C por 24 horas afeta a microestrutura da liga $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ submetida a carregamentos mecânicos cíclicos por controle de tensão. Os objetivos específicos são:

- Investigar as eventuais alterações microestruturais devido ao tratamento criogênico e à ciclagem mecânica;
- Desenvolver uma análise da falha, observando eventuais mudanças nos corpos de prova comparando com as amostras tratadas e não tratadas.

1.4 METODOLOGIA

As diretrizes metodológicas para desenvolvimento desse trabalho são baseadas numa análise experimental comparativa entre os comportamentos mecânicos cíclicos (curvas tensão-deformação cíclicas) e das características microestruturais da liga tratada e não tratada criogenicamente.

A curva tensão-deformação cíclica é obtida por meio de um ensaio de fadiga seguindo procedimento adotado por Maletta et al. (2012). O tratamento criogênico é

feito por imersão dos corpos de prova em nitrogênio líquido -196°C por 24 horas. A análise microestrutural, após preparação metalográfica, é feita por meio Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Difratomia de Raio X (DRX) e ensaios de microdureza. As características da fratura dos corpos de prova são avaliadas por meio de uma análise fractográfica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre ligas com memória de forma, suas definições e fenomenologia associada. São revisados, também, conceitos relacionados à ensaios de fadiga, análise da falha e criogenia, de modo que todos os pontos discutidos apresentam importância no entendimento do trabalho realizado. No Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da pesquisa. O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões e o Capítulo 5 as conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS INTELIGENTES

Segundo Leo (2007) materiais inteligentes são aqueles que apresentam capacidade de acoplamento entre domínios físicos múltiplos. O domínio é definido como qualquer característica física descrita por duas variáveis de estado, podendo ser, por exemplo, domínio mecânico (tendo tensão e deformação como variáveis de estado), domínio térmico (com temperatura e entropia como as variáveis) etc. O acoplamento ocorre quando a alteração de uma variável de um domínio físico gera um efeito em outra variável de estado de outro domínio. Como exemplo, alterando-se a temperatura (domínio térmico) de um material com memória de forma, pode-se observar uma variação na variável deformação (domínio mecânico) desse material, caracterizando um acoplamento termomecânico. A Figura 1 mostra de forma esquemática os três tipos mais comuns de acoplamento entre os domínios térmicos, elétricos e mecânicos.

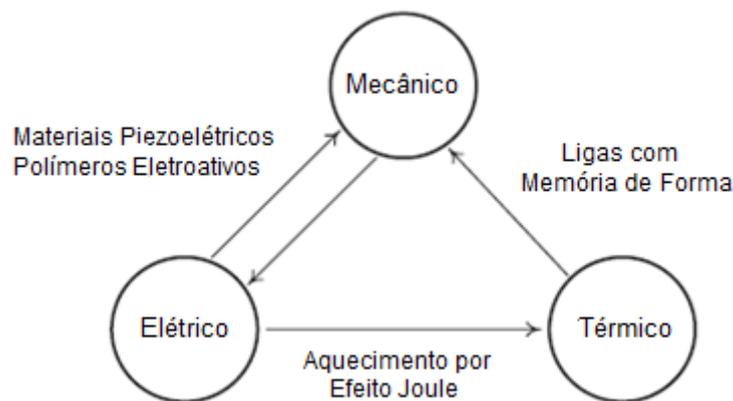


Figura 1. Tipos de acoplamentos físicos (adaptado de Leo, 2007).

Na Figura 1, os vértices representam os domínios e os vetores representam os acoplamentos. Nota-se, também, que o acoplamento eletromecânico é caracterizado pela capacidade de conversão de energia em dois sentidos, sinal elétrico para resposta mecânica ou estímulo mecânico resultando em uma resposta elétrica. Esse processo de acoplamento em duas vias é chamado de acoplamento bidirecional. Já o termomecânico e o termoelétrico são chamados de acoplamentos unidirecionais, onde há apenas, um sentido de atuação de transição entre esses domínios (Leo, 2007). Os materiais inteligentes são, também, chamados de materiais funcionais ativos onde podem

converter energia de uma forma para outra, podendo ser energia térmica, elétrica, magnética e mecânica. Esses materiais podem produzir uma vigorosa resposta à estímulos externos sem apresentar anomalias físicas. Para se caracterizar um material como funcional ativo, isto é, inteligente, a resposta aos estímulos externos deve ser acentuada (Janocha, 2007).

2.2 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

Lagoudas (2008) caracteriza as Ligas com Memória de Forma (LMF) como materiais que apresentam a propriedade de recuperar formatos quando submetidos à variações de temperatura. Lagoudas acrescenta que as LMF, sob certas condições, podem absorver e dissipar energia mecânica quando carregadas de forma cíclica. Portanto, essas propriedades fazem com que essa classe de materiais se popularize em aplicações de sensores e atuadores, assim como em amortecedores e dissipadores de vibrações e impactos.

As LMF apresentam duas fases, cada qual com uma estrutura cristalina diferente que ocasiona diferentes propriedades mecânicas. A fase de alta temperatura, também chamada de austenita, apresenta estrutura cristalina cúbica e a fase de baixa temperatura, martensita, que pode apresentar estruturas tetragonal, ortorrômbica ou monoclinica. A transformação entre as fases de LMF acontece de maneira que não há difusão de átomos, sendo dependente da temperatura que o material se encontra (Lagoudas, 2008). A Figura 2 ilustra de forma esquemática representada pela fração de martensita, ξ , induzida pela variação de temperatura, T , de uma LMF.

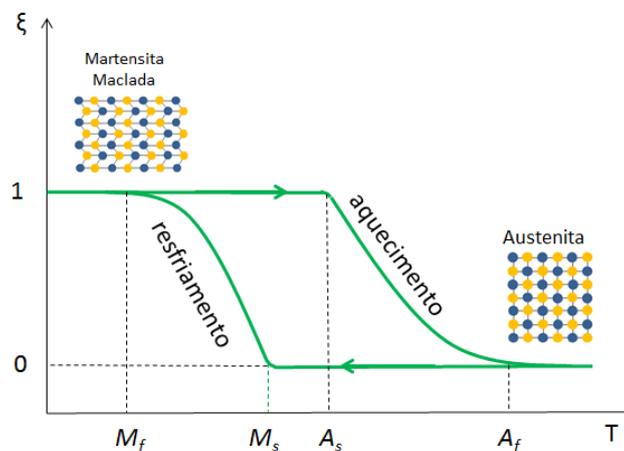


Figura 2. Esquema da fração volumétrica de martensita em função das temperaturas de transformação (Fonte: Própria).

Na Figura 2, observa-se que existem 4 temperaturas características associadas ao material. Durante a transformação de fase e partindo de uma estrutura austenítica, o material resfriado, sem aplicação de carga, começa a formar a estrutura martensítica, indicado pelo valor de M_s (*Martensite Start Temperature*) até a transformação total quando atingir o valor de M_f (*Martensite Finish Temperature*). Caso ocorra o aquecimento desse material, a austenita começará a se formar quando atingir o valor de A_s (*Austenite Start Temperature*) e retornará à condição de completamente austenita quando atingir o valor de A_f (*Austenite Finish Temperature*) (Lagoudas, 2008).

2.3 FENOMENOLOGIA DAS LMF

2.3.1 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

Nas ligas Fe-C, a transformação martensítica acontece quando o material está na fase austenítica (temperaturas altas) e é rapidamente resfriada até se atingir a fase martensita, processo conhecido como têmpera. Segundo Speich (1972), a fase mãe (austenita) é, normalmente, cúbica de face centrada (cfc) e a fase martensita pode apresentar estruturas cristalinas distintas como ccc, hcc variando de acordo com as concentrações de carbono. No processo de têmpera, acontece uma precipitação de carbono na estrutura cristalina austenítica, caracterizando o processo de têmpera como uma transformação por difusão de átomos na estrutura cristalina do material.

A transformação martensítica em ligas com memória de forma acontece de forma termoelástica ou não termoelástica. Segundo Delaey et al. (1974), a formação da martensita pode ser induzida termicamente ou por tensão. A fase mãe (austenita) apresenta, normalmente, estrutura cristalina cúbica de corpo centrado enquanto a fase martensita não apresenta grande simetria, sendo normalmente monoclínica ou ortorrômbica. Nas transformações martensíticas em ligas com memória de forma, não há difusão atômica e, devido à uma deformação cisalhante, há um reordenamento cooperativo dos átomos. Mostra-se, na Figura 3, representações esquemáticas das estruturas cristalinas observadas em ligas NiTi.

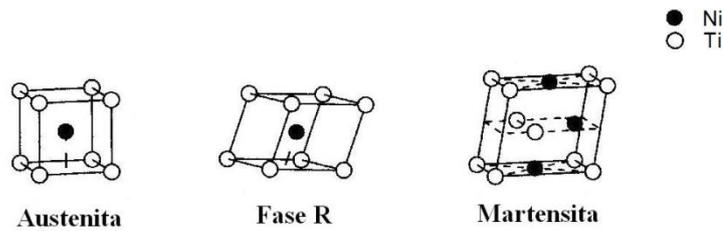


Figura 3. Representação esquemática das fases austenita, fase R e martensita (adaptado de Shaw, 2000).

A fase R é caracterizada como uma fase intermediária e sua presença está relacionada à composição química da liga, sendo favorecida pela presença de alumínio ou ferro (Stróž, 2002). A transformação intermediária ocorre, preferencialmente, em locais com concentração de tensões, tais como deslocamentos ou precipitados.

A transformação martensítica termoelástica é caracterizada pela nucleação e crescimento de forma contínua da martensita, podendo ser induzida de forma térmica ou mecânica. O crescimento da fase martensita, proveniente desse tipo de transformação, é caracterizada pelo aumento das tensões internas no material e a sua, consequente, diminuição dessa energia elástica na transformação reversa (martensita para a fase mãe). Essa transformação acontece no equilíbrio da energia de ativação da transformação e a energia resistiva, isto é, energia elástica (Delaey et al., 1974). Segundo Lagoudas (2008), cada cristal de martensita formado pode apresentar uma orientação diferente, chamada de variante. O conjunto das variantes pode existir em duas formas: i) Martensita Maclada (*Twinned Martensite*) e ii) Martensita Demaçada (*Detwinned Martensite*). A estrutura maclada é formada por uma auto acomodação das diferentes orientações de cada cristal de martensita, enquanto a martensita demaçada apresenta uma variante dominante que tem sua direção definida pela carga de atuação no material. Na Figura 4, é demonstrado como se dá o processo de formação da martensita maclada e demaçada.

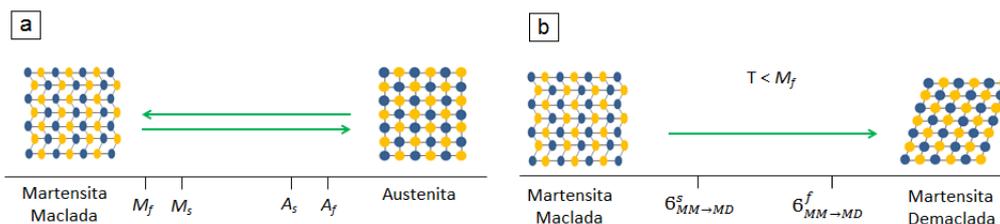


Figura 4. Esquema da formação da martensita maclada (a) e demaçada (b) (Fonte: Própria).

2.3.2 PSEUDOPLASTICIDADE (QUASIPLASTICIDADE)

A pseudoplasticidade, também denominada de quasiplasticidade, é um fenômeno observado em LMF que estão em temperaturas abaixo de M_f , isto é, encontram-se na fase martensítica composta por variantes com diferentes orientações (Krishnan et al., 1974; Otubo et. al; 2002). Mostra-se uma representação esquemática da quasiplasticidade em uma LMF na Figura 5.

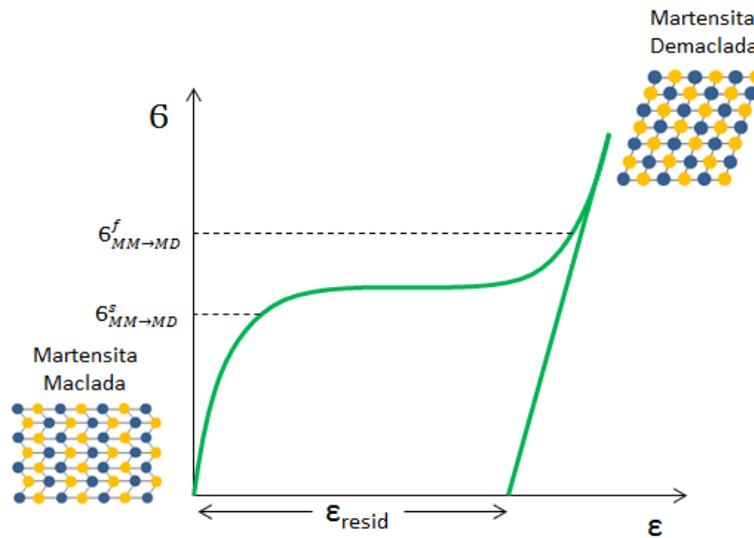


Figura 5. Esquema do fenômeno da quasiplasticidade em um diagrama tensão-deformação (Fonte: Própria).

O material, inicialmente na estrutura de martensita maclada, é carregada até atingir um nível de tensão de início de reorientação da martensita, $\sigma_{MM \rightarrow MD}^s$, autoacomodada até atingir o nível de reorientação completa, $\sigma_{MM \rightarrow MD}^f$, onde, ao final, o material ficará na condição de martensita demaçada. À medida em que se descarrega o material, observa-se que o material não retoma sua forma original, dando origem à uma deformação residual, ϵ_{resid} (Otubo et al., 2002). É importante destacar que a pseudoplasticidade ou quasiplasticidade é uma etapa do Efeito Memória de Forma.

2.3.3 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

O Efeito Memória de Forma (EMF) acontece se, ao induzir tensões, o espécime (inicialmente na fase martensita maclada) apresentar deformações aparentemente plásticas (quasiplasticidade) e não retornar ao formato original no seu descarregamento, sendo, somente, possível pelo posterior aquecimento do material (Delaey et al., 1974).

A Figura 6 apresenta um esquema de um corpo de prova de uma LMF ensaiado sob tensões uniaxiais σ e consequentes deformações ϵ , normalizadas pelo comprimento inicial.

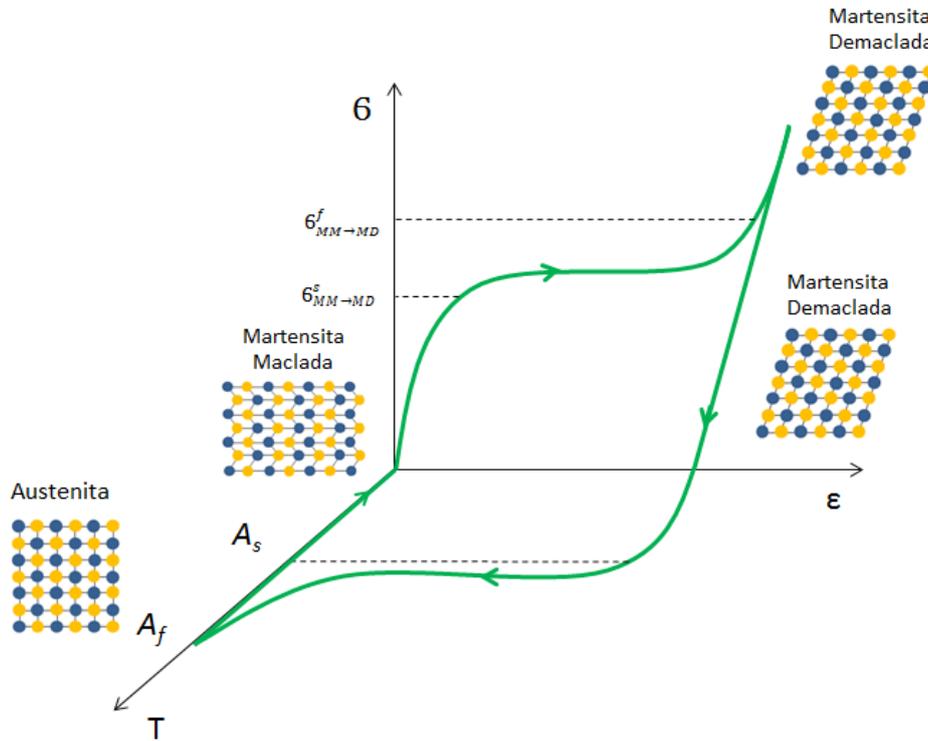


Figura 6. Esquema do fenômeno EMF em um diagrama tensão-deformação-temperatura (Fonte: Própria).

Quando a fase martensita maclada começa a ser carregada uniaxialmente, o processo de reorientação se inicia no nível de tensão $\sigma_{MM \rightarrow MD}^s$ e termina $\sigma_{MM \rightarrow MD}^f$, onde esses níveis de tensão são inferiores aos níveis de deformação plástica da martensita (Lagoudas, 2008). Segundo Delaey (1974), essas deformações permanentes são caracterizadas pela reorientação da martensita, inicialmente, maclada em demaçada. Segundo Lagoudas (2008), o processo de reorientação martensítica simboliza a evolução da variante favorecida pela indução de tensão no ensaio e está associada à deformação do material. Posteriormente, o material é descarregado, mas a fase martensítica demaçada (reorientada) é mantida. Ao se aquecer o material, sem condições de carregamento, até se atingir A_s , a transformação reversa se inicia e é completada quando o espécime atinge A_f e o material retorna ao formato original.

2.3.4 PSEUDOELASTICIDADE

Segundo Delaey et al. (1974), a pseudoelasticidade é um comportamento mecânico que acontece em ligas com memória de forma onde a transformação martensítica ocorre continuamente à medida em que se aumenta os níveis de tensão e as deformações internas. A Figura 7 mostra de forma esquemática o fenômeno da pseudoelasticidade. À uma temperatura acima de A_f , o corpo de prova é tensionado até atingir a tensão de início de transformação de austenita para martensita, $\sigma_{A \rightarrow MD}^s$. Nesse nível de tensão, uma deformação inelástica se inicia até atingir o nível de tensão $\sigma_{A \rightarrow MD}^f$, onde cessa a transformação. Ao passo que se realiza o descarregamento do espécime, atinge-se a tensão de transformação reversa, $\sigma_{MD \rightarrow A}^s$, onde a martensita começa a se transformar em austenita (recuperando a deformação inelástica observada no carregamento) e finaliza a transformação reversa no nível de tensão $\sigma_{MD \rightarrow A}^f$, onde o material volta à condição inicial do ensaio ao descarregar completamente o corpo de prova.

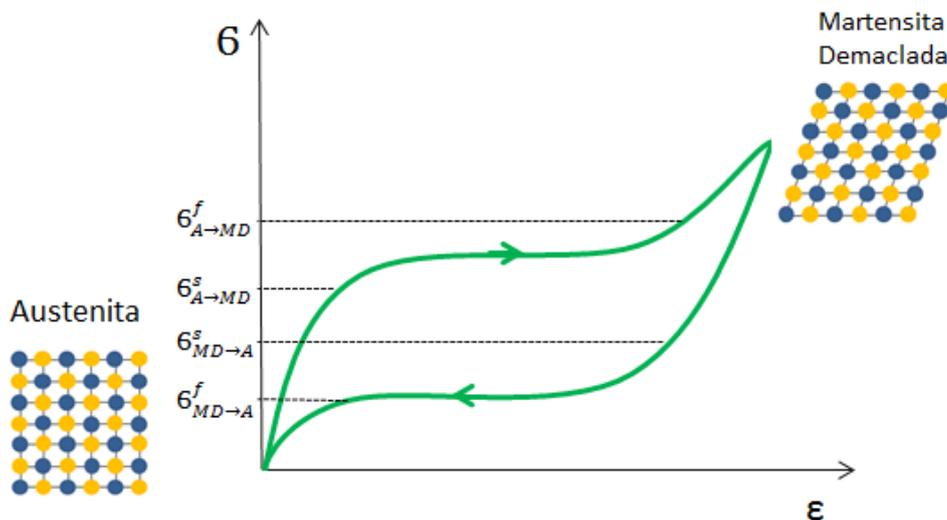


Figura 7. Fenômeno da pseudoelasticidade em um diagrama tensão-deformação (Fonte: Própria).

2.4 LIGAS NITI

As ligas NiTi têm sido extensivamente estudadas e utilizadas em uma série de aplicações comerciais. Essa LMF apresenta forte EMF, TWSME (*Two Way Shape Memory Effect*) e Pseudoelasticidade quando submetidas às condições específicas. Apresentam, também, resistência à corrosão e biocompatibilidade, tornando possível

sua aplicação na biomedicina (Lagoudas, 2008). Otsuka e Ren (2005) consideram que as ligas NiTi são as LMF mais importantes, também, pelas excelentes propriedades mecânicas.

Considerando que se observa o crescimento e desaparecimento da fase martensítica com a variação de temperatura nesse tipo de LMF, considera-se que a transformação martensítica é termoelástica. Em ligas NiTi, a fase de alta temperatura, austenita, é cúbica de corpo centrado, apresentando estrutura B2. A fase de baixa temperatura, martensita, apresenta estrutura monoclínica B19'. Além disso, pode-se observar a fase R, que pode aparecer previamente à martensita. Essa transformação intermediária é caracterizada pelo aumento da resistividade elétrica com baixa histerese térmica (Otsuka e Ren, 2005).

Ligas NiTi são utilizadas em função de sua fenomenologia, isto é, pelo Efeito Memória de Forma e Pseudoelasticidade. As aplicações que envolvem o EMF são, normalmente, aquelas relacionadas à atuadores, acoplamentos ou materiais inteligentes (Otsuka e Ren, 1998). Como exemplo, cita-se um acoplamento, CryOfit, de tubulação do submarino nuclear *Nautilus* que substituiu as soldas (Figura 8). Seu funcionamento depende do prévio alargamento mecânico do diâmetro e imersão do conector em nitrogênio líquido. Assim, após retirado do tratamento criogênico, monta-se rapidamente no sistema hidráulico e, à medida em que o material é reaquecido, o material recupera o diâmetro original (Hodgson e Brown, 2000).

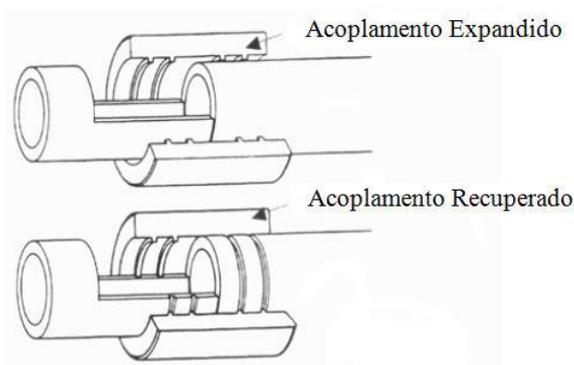


Figura 8. Acoplamento do tipo Cryofit utilizado em tubulações de um submarino nuclear (adaptado de Hodgson e Brown, 2000).

Em relação à Pseudoelasticidade, as ligas NiTi, por apresentarem biocompatibilidade, são utilizadas na medicina ou odontologia, como catéteres ou fios ortodônticos (Otsuka e Ren, 1998). Mais ainda, na construção civil, barras de NiTi podem ser utilizadas no reforço de estruturas com o objetivo de dissipar energia nos ciclos de oscilação Ramos (2012). Na Figura 9, mostra-se um fio ortodôntico pseudoelástico.



Figura 9. Arcos ortodônticos de NiTi pseudoelásticos (Ducos, 2006).

O princípio de funcionamento é baseado na manutenção de uma tensão sob grandes deformações, comportamento não observado em materiais comuns como o aço inox (Figura 10). A Figura 10 realiza uma comparação em um diagrama Tensão-Deformação, onde fica evidente que a liga NiTi, quando submetida à um determinado nível de tensão, apresenta grandes deformações que, por sua vez, são traduzidas nas correções dos dentes do paciente.

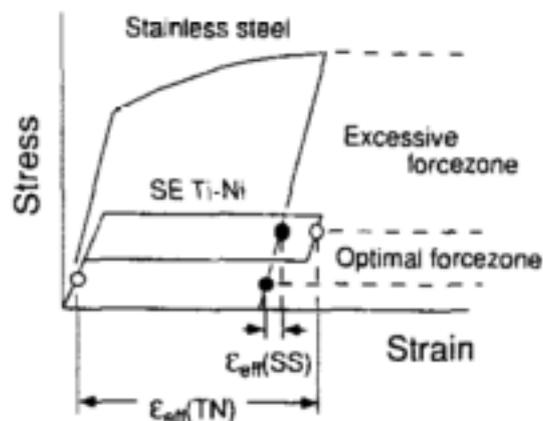


Figura 10. Comparação esquemática do comportamento de uma liga NiTi e um aço inox em um diagrama tensão-deformação (Otsuka e Wayman, 1998).

2.5 COMPORTAMENTO CÍCLICO EM LMF

2.5.1 FADIGA FUNCIONAL EM LMF

Ligas com memória de forma, em especial as ligas NiTi, têm sido utilizadas em dispositivos e implantes biomédicos, atuadores, protetores sísmicos e estruturas aeroespaciais em função de sua fenomenologia e biocompatibilidade (Otsuka e Wayman, 1999). Nessas aplicações, as LMF são, normalmente, submetidas à carregamentos cíclicos e repetitivos podendo ocasionar falhas, sendo, assim, importante o seu entendimento para que a vida à fadiga e a confiabilidade do material sejam corretamente previstas.

De uma forma geral, observa-se alterações no laço de histerese térmica, a degradação do efeito memória de forma e pseudoelasticidade com a estabilização do ciclo em uma curva tensão/deformação e a diminuição das temperaturas de transformação (Mahtabi et al., 2015). Observa-se, na Figura 11, um ensaio por controle de deformação em uma liga pseudoelástica, onde, à medida em que se cicla o material, o efeito da pseudoelasticidade vai se degradando pela acumulação de deformação residual e a alteração no laço de histerese. Na Figura 12, Pelton (2011) realizou uma ciclagem térmica em uma liga $Ni_{50,5}Ti_{49,5}$ utilizando DSC, onde fica evidente a diminuição das temperaturas de transformação ao longo dos ciclos.

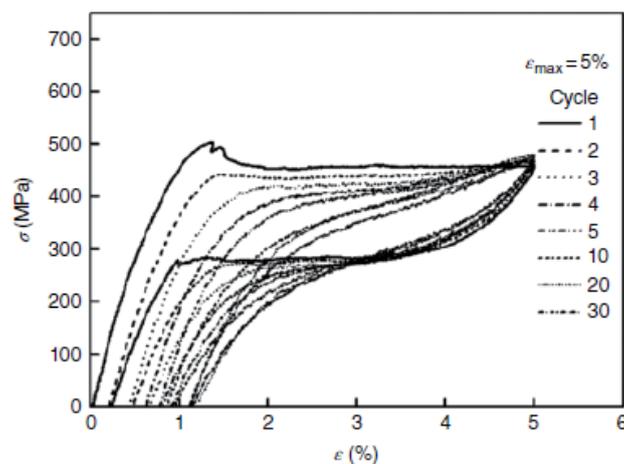


Figura 11. Diagrama tensão-deformação de uma liga NiTi pseudoelástica ciclada por controle de deformação (Wang et al., 2008).

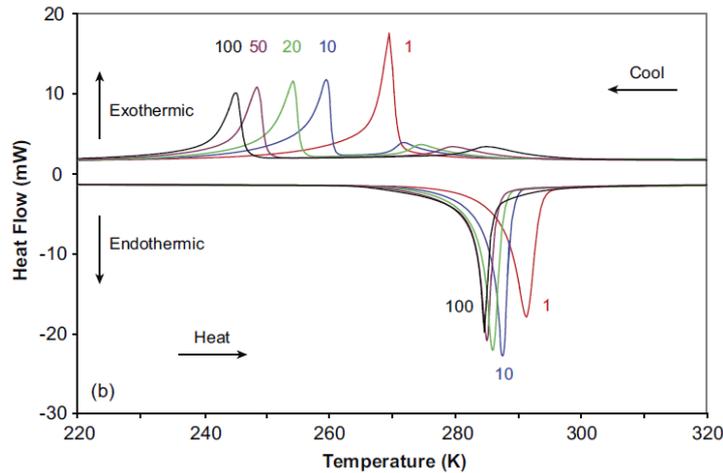


Figura 12. Ensaio DSC do resultado da ciclagem térmica em uma liga NiTi (Pelton, 2011).

Uma LMF pode apresentar mudanças de forma de maneira repetitiva sob tensão constante ou nula, mas apenas ciclagem térmica. Esse comportamento é conhecido como *Two Way Shape Memory Effect*, TWSME, (Figura 13). Esse processo de ciclagem termomecânica é denominado de *training* e que, quando realizado em um grande número de ciclos, pode induzir mudanças na microestrutura que, por sua vez, causam variações macroscópicas. O fenômeno do *training* é um processo cíclico de carregamento até o material apresentar uma estabilização do laço de histerese e a deformação permanente saturar. A cada ciclo realizado, apenas uma parte da deformação induzida, seja térmica ou mecanicamente, é recuperada. Essa recuperação parcial tem como consequência a acumulação de deformação residual que, por sua vez, cria tensões residuais facilitando a formação da fase martensítica (Lagoudas, 2009). O TWSME pode ser observado sob diferentes sequência de *training*, podendo ser por ciclagem térmica, mecânica ou termomecânica. Na Figura 13, mostra-se um processo de *training* realizando uma ciclagem térmica sob tensão constante.

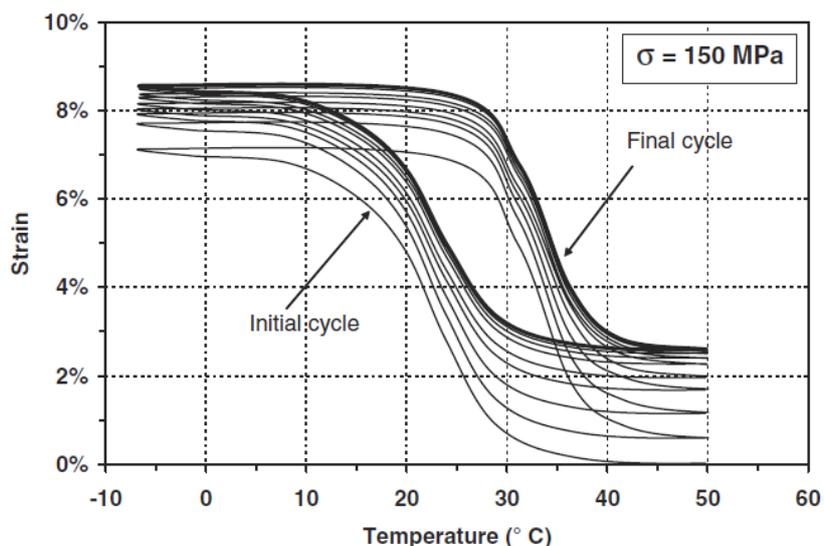


Figura 13. Ciclagem térmica de uma liga NiTi sob tensão constante de 150 MPa (Miller, 2000).

Nas Figuras 11 e 13, é evidenciado que o material, quando submetido ao processo de *training*, apresenta um acúmulo de deformações residuais. A cada ciclo de carregamento mecânico ou térmico, uma pequena deformação permanente remanesce até que, ao final do ciclo, o acúmulo de deformação plástica cessa e o laço de histerese se estabiliza. O TWSME é um resultado da introdução de defeitos, que criam tensões internas residuais, facilitando a formação de variantes da martensita (Lagoudas, 2009). Rodriguez (1989) menciona que qualquer variação no estado de tensões internas perturbam o TWSME.

2.5.2 FADIGA ESTRUTURAL EM LMF

A fadiga é definida como uma deterioração gradual e progressiva dos materiais sob carregamentos cíclicos, sendo que sua falha é inesperada e pode causar sérios danos para sistemas mecânicos e biomédicos. Por volta de 50 a 90% de todas as falhas mecânicas são causadas por fadiga (Stephens et al., 2001).

Wilkes e Liaw (2000) observam que ligas NiTi podem suportar maiores deformações anteriores à falha quando comparadas com outras ligas metálicas. Entretanto, mesmo suportando maiores deformações, o comportamento à fadiga de ligas NiTi apresentam grande complexidade em sua resposta mecânica, tornando uma área não completamente conhecida (Mahtabi et al., 2015). Robertson et. al (2012) analisa que a fadiga de ligas NiTi devem ser monitoradas, principalmente, no surgimento da

trinca e não na sua propagação. Isso acontece em função da falha nesses materiais ocorrerem logo após a nucleação da trinca.

Qualquer mudança na composição, tratamento térmico ou temperatura do ensaio pode afetar significativamente no comportamento à fadiga dessas ligas, sendo resultado da formação de martensita residual sob deformação mecânica (Maletta et al., 2012).

2.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

2.6.1 TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é a técnica utilizada para se identificar tanto as temperaturas de transformação do material em estudo quanto o calor latente de transformação. Esse ensaio consiste, de uma forma geral, na medição da diferença da energia calorífica entre um material de referência e o material em análise sabendo que ambos devem apresentar a mesma temperatura (Lagoudas, 2008).

O ensaio de DSC é representado em curvas (Figura 14) que relacionam o fluxo de calor e a temperatura do ensaio, de modo que a etapa de aquecimento é endotérmica e a de resfriamento, exotérmica.

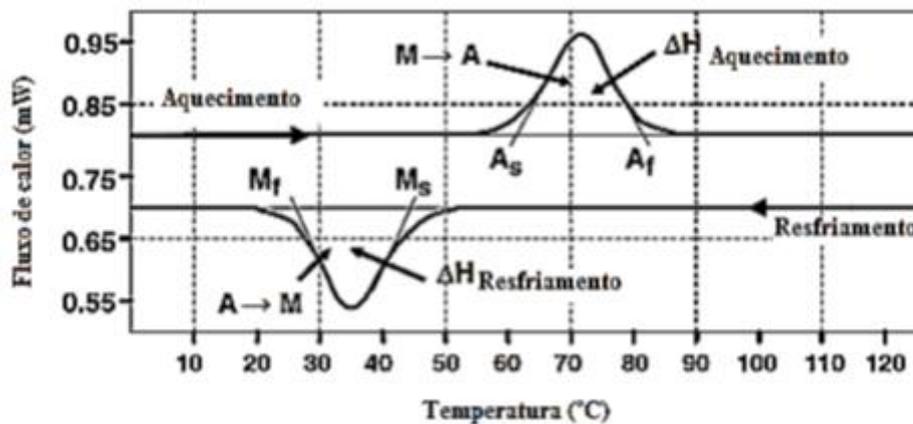


Figura 14. Curva de DSC de uma LMF (adaptado de Lagoudas, 2008).

No momento da transição de fase e sabendo que a temperatura das amostras devem se manter iguais, há uma necessidade de um fluxo maior de calor, que é representado como um pico na curva. A área desses picos representa o calor latente da

transformação de fase e a tangente nas regiões desses mesmos picos representam as temperaturas de transformação do material (Lagoudas, 2008).

2.6.2 ESTRUTURA CRISTALINA

A técnica de Difratometria de Raios-X (DRX) é utilizada na identificação da estrutura cristalina dos materiais. Esse ensaio consiste na medição da distância entre planos cristalinos, assim como na sua angulação (Figura 15). A partir da difração dos raios X pelos cristais, identifica-se essa distância a partir da Lei de Bragg que correlaciona o comprimento de onda, o ângulo de incidência e a distância interplanar (Callister, 1997).

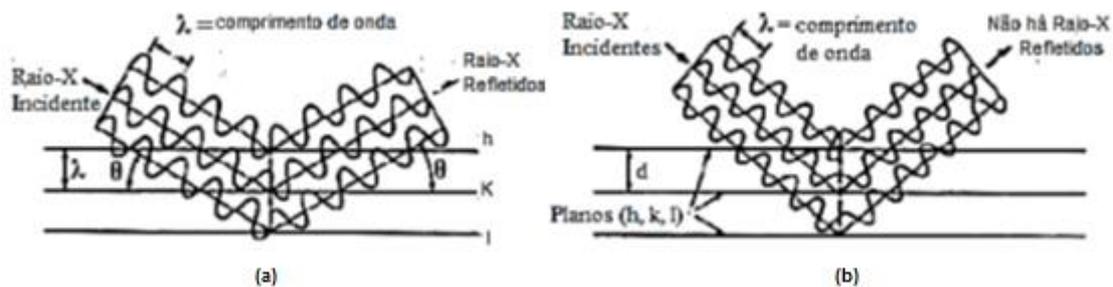


Figura 15. Interferência construtiva (a) e destrutiva (b) no ensaio de DRX (Smith, 1998).

Os feixes refletidos por dois planos de forma subsequente difratam e são traduzidos como picos nos ensaios que relacionam a intensidade em função do ângulo de incidência, configurando como uma superposição construtiva. Caso não haja essa difração, há uma superposição destrutiva, de modo que não é observado o pico característico da estrutura cristalina (Callister, 1997; Smith, 1998).

2.7 ANÁLISE DA FALHA

2.7.1 FALHA POR FADIGA

Ligas metálicas podem falhar por diferentes maneiras e por diferentes razões, onde a determinação de sua causa é vital para a prevenção de acidentes. Para se obter informações da falha, a análise da superfície de fratura tem grande importância, sendo fundamental para uma inspeção detalhada da origem e do trajeto da falha. O caminho de fratura de um material pode ser transgranular (entre os grãos) e intergranular (ao longo dos contornos de grão) (ASM Vol 12., 1992).

Uma fratura resultante de ciclos de carregamento repetitivos é denominada de fratura por fadiga. A magnitude de cada carregamento individual é muito pequena para causar a completa fratura do componente, mas a acumulação de inúmeros ciclos, normalmente da ordem de centenas de milhares e milhões, resultam no início da trinca e sua propagação (ASM Vol.11, 2002). Esse tipo de fratura, em geral, acontece em três estágios: o processo é iniciado no Estágio I, o defeito se propaga no Estágio II e vai à falha catastrófica no Estágio III (ASM Vol 12., 1992).

Na Figura 16-a, apresenta-se um exemplo esquemático de fratura por fadiga onde são representados os 3 estágios desse tipo de falha. A presença de uma ou mais origens microscópicas da trinca originando a marca de catraca (Figura 16-b), as marcas de praia e, por fim, a falha catastrófica do material.

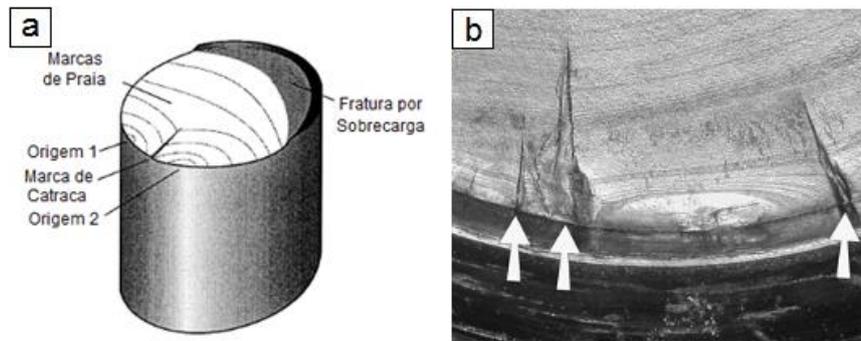


Figura 16. Ilustração esquemática das características gerais de uma fratura por fadiga (a) e marcas de catraca (b) (adaptado de ASM, Vol. 11, 2002).

A iniciação da trinca durante o Estágio I acontece pelo escorregamento de planos resultante de carregamentos alternados nos planos cristalográficos no material (Forsyth, 1963; Wood e Head, 1950; Cooper e Fine, 1985). O crescimento da trinca é fortemente influenciado pela microestrutura e tensão média (Ritchie, 1979). A trinca tem a tendência de se propagar ao longo dos planos cristalográficos, mas muda sua direção em descontinuidades como contornos de grão (ASM Vol 12., 1992). O Estágio I é caracterizado pela superfície facetada sem a presença de estrias, mostrado na Figura 17.



Figura 17. Estágio I de uma superfície de fratura apresentando a formação de degraus (ASM, Vol. 11, 2002).

Suresh (1998) separa o Estágio I em: i) acumulação de deformações plásticas irreversíveis, ii) nucleação de falhas microscópicas e iii) o crescimento e coalescência de falhas para a formação de trincas.

A propagação da trinca denota o Estágio II desse tipo de falha, onde geralmente acontece pela fratura transgranular e é mais influenciada pela magnitude da tensão alternada (Ritchie, 1979; Richards e Lindley, 1972). Esse estágio é caracterizado pelas estrias (Figura 18), que são uma representação visual da posição da trinca durante a sua propagação no material, onde o defeito se propaga perpendicularmente às estrias (ASM Vol 12., 1992). Pelloux (1969) e Neumann (1974) dizem que a concentração de tensão em uma trinca resulta em deformação plástica confinada em uma pequena região enquanto o resto do material é submetido à deformações elásticas. Cada estria é o resultado de um ciclo de carregamento, a partir do momento de formação da trinca. As marcas de praia indicam qualitativamente o caminho que a trinca seguiu.

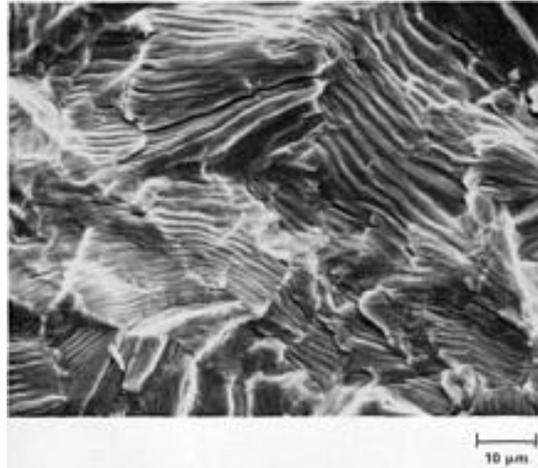


Figura 18. Estrias de fadiga na superfície de fratura de um corpo de prova de titânio puro (ASM, Vol. 12, 1992).

O Estágio III é a falha catastrófica do material, onde a formação de estrias é progressivamente substituída por modos de falha estática, isto é, falha por nucleação de microvazios (dimples) ou clivagem (Figura 19). Richards e Lindley (1972) mostram que o Estágio III é sensível à microestrutura e a tensão média do ensaio. Esse estágio final é caracterizado por ser dútil ou frágil, dependendo das propriedades do material (ASM Vol.11, 2002).

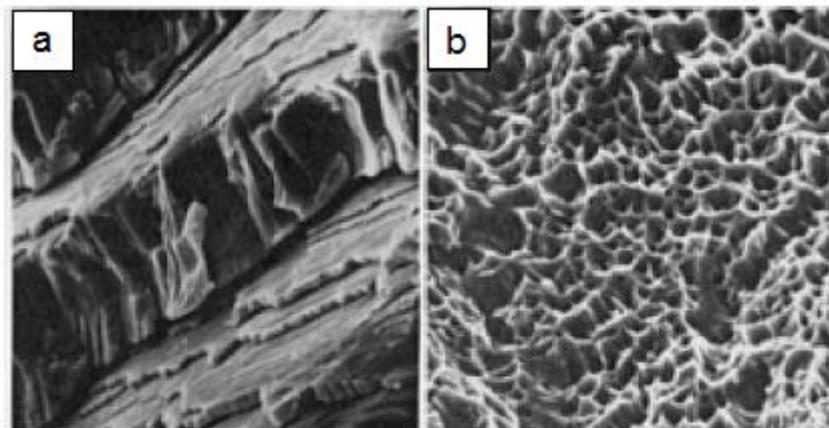


Figura 19. Morfologia do Estágio III apresentando características de clivagem (a) e dimple (b) (ASM, Vol. 12, 1992).

As falhas frágeis são caracterizadas pela aparência granular e brilhosa e pela rápida propagação de trinca sem deformação plástica aparente, não apresentando sinais de empescoamento. A ruptura por clivagem se propaga ao longo de planos cristalográficos específicos, os planos de clivagem. Em teoria, a fratura por clivagem apresentaria faces combinadas e planas. Entretanto, ligas metálicas que apresentem

grãos, inclusões e outras imperfeições afetam a propagação desse modo de fratura. Assim, esse modo de ruptura é observado como degraus ou marcas de rio (ASM Vol 12., 1992).

Já as falhas dúteis são caracterizadas pela aparência fibrosa e apresentam uma região de empescoamento. Sob uma perspectiva microscópica, a falha dútil é aquela que ocorre pela nucleação e coalescência de microvazios. Esses microvazios nucleam em regiões de descontinuidade de deformação como partículas, inclusões, contornos de grão. Esse tipo de fratura apresenta depressões em formato de taça, também chamados de dimples (ASM Vol 12., 1992).

2.7.2 FRACTOGRAFIA

A inspeção visual, sendo à olho nu ou à pequenos aumentos (inferiores à 50x), apresenta grande importância por ser o ponto de partida da análise geral da fratura, entendendo a origem e a sequência de fratura. Pode-se, também, detectar qualquer característica macroscópica relevante para a origem da falha (ASM Vol 12., 1992).

Entretanto, a inspeção da superfície de fratura é, normalmente, feita utilizando aumentos maiores no microscópio eletrônico de varredura (MEV), examinando a região da seção perpendicular à origem da fratura. Assim, a análise se torna mais detalhada, podendo determinar se houve alguma variação microestrutural que contribuiu para o início da falha, ou até mesmo o caminho da falha determinando se a fratura foi transgranular ou intergranular (ASM Vol 12., 1992).

A análise macroscópica tem, inicialmente, o objetivo de localizar a origem da fratura. O início da fratura e sua propagação produzem certas marcas na superfície, como estrias, linhas radiais, marcas de praia que indicam a direção do crescimento da trinca. Essas marcas macroscópicas são resultantes do modo de carregamento, isto é, se o material foi submetido à tração, cisalhamento, flexão, dentre outros.

Após a falha catastrófica, alguns passos devem ser seguidos afim de preservar a superfície de fratura (May, 1978). Caso haja algum tipo de interferência física na superfície de fratura, a inspeção visual ficará comprometida, podendo ocasionar em

conclusões equivocadas (ASM Vol 12., 1992). A sequência padrão para análise macroscópica segue:

- Inspeção geral do material
- Classificação da falha como fratura dútil, frágil, sob um ponto de vista macroscópico
- Determinação da origem da fratura
- Inspeção em microscópio ótico com aumentos de 50-100x para determinar o modo de fratura, observando algumas características como estrias e marcas de praia.

Para que as análises sejam corretamente feitas, deve-se evitar o manuseio excessivo do material, pois o contato pode contaminar a superfície.

Assim, a partir das condições de carregamento do material e da geometria do corpo, a superfície de fratura apresenta padrões característicos denotando o local de iniciação, a propagação até a falha catastrófica do material.

As análises microscópicas da região de fratura são facilitadas quando se utiliza o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Esse microscópio visualiza as superfícies por meio de um canhão de elétrons que incide na amostra que, por sua vez, é iluminada e revela sinais contendo informações composicionais e estruturais. Esse tipo de microscopia garante uma maior resolução quando comparada à microscópios óticos convencionais pelo fato de utilizarem elétrons e não fótons. Além disso, o MEV conta com uma gama de aumentos superior, indo de 10X à 30.000X, facilitando a observação e a correlação entre imagens macro e microscópicas (ASM Vol 12., 1992).

Nas análises microscópicas, apenas algumas regiões da superfície são analisadas em maior profundidade e detalhamento, como, por exemplo, a origem da trinca. As amostras a serem analisadas devem estar limpas, apresentar pequenas dimensões afim de facilitar a identificação no microscópio e serem condutoras (ASM Vol 12., 1992). A partir da análise das regiões de fratura utilizando o MEV, pode-se detectar algumas informações sobre o modo de carregamento do material, a direção de propagação e a ductilidade relativa do material (Williams, 1967; Law e Blackburn, 1980).

Em geral, as fraturas são divididas em dúteis e frágeis, isto é, são termos que descrevem a quantidade de deformação plástica que precede a falha. As falhas dúteis

são caracterizadas pela aparência fibrosa e apresentam uma região de empescoçamento. Já as falhas frágeis são caracterizadas pela aparência granular e brilhosa e pela rápida propagação de trinca sem deformação plástica aparente, não apresentando sinais de empescoçamento. Sob uma perspectiva microscópica, a falha dútil é aquela que ocorre pela nucleação e coalescência de microvazios, enquanto a fratura dútil pode ocorrer pela trinca transgranular ou intergranular, induzidas, por exemplo, por tratamentos térmicos específicos (ASM Vol 12., 1992).

2.8 TRATAMENTO CRIOGÊNICO

O tratamento criogênico é, de modo geral, um processo que consiste no resfriamento por meio da exposição ou imersão do material em ambientes à temperaturas baixas, mantendo-o por períodos determinados, seguidos de aquecimento até a temperatura ambiente.

Destaca-se três processos de tratamento criogênico: i) o Tratamento Subzero (Cold Treatment), ii) Tratamento Criogênico (Cryogenic Treatment) e iii) e o Tratamento Criogênico Profundo (Deep Cryogenic Treatment) . O tratamento sub-zero, CT, consiste na submersão por alguns minutos ou horas do material à temperaturas da ordem de -60 a -80°C, correspondente ao gelo seco ou metanol. Em seguida é reaquecido, por convecção natural, até a temperatura inicial (Barron, 1982; Bailey 1971). O tratamento criogênico é similar ao tratamento Subzero, apenas variando a faixa de temperaturas, indo de -125 a -196°C. O material é, também, reaquecido por convecção natural até a temperatura inicial (Collins, 1998). Já o tratamento criogênico profundo, TCP, se refere à imersão do material em nitrogênio líquido, à -196°C, e reaquecido posteriormente de forma lenta e controlada (Huang et. al, 2003).

Esse tipo de tratamento térmico vem sendo utilizado, normalmente, em aços ferramenta nos últimos anos. A exposição do aço à baixas temperaturas acarreta, em linhas gerais, um aumento da resistência ao desgaste do material (Barron, 1982). Não há consenso para o micromecanismo que ocorre no material para que se observe esse aumento na resistência. Barron (1982) acredita que é devido à completa transformação da austenita retida em martensita em temperaturas criogênicas. Já Meng (1994) acredita que esse incremento acontece devido à precipitação de carbonetos em temperaturas criogênicas.

Gobbi (2009) estudou o efeito do TCP no aço ferramenta AISI D2, onde foi observado um aumento da resistência ao desgaste nas amostras tratadas criogenicamente, onde a principal justificativa seria a formação de carbonetos dispersos na matriz do aço estudado. Farina (2011) avaliou o tratamento subzero e tratamento criogênico profundo em aços AISI D2, onde foi constatado que os tratamentos térmicos induziram a dispersão de finos carbonetos secundários na matriz.

Mohan et al. (2001) mencionam que o tratamento criogênico afeta permanentemente todo o volume do material tratado. Portanto, o material, após tratamento térmico, pode ser trabalhado sem que seja observada perda das características. Portanto, uma vez realizado o tratamento criogênico, não se faz necessário repetir o mesmo processo.

Kim et al (2005) estudaram o efeito do tratamento criogênico profundo em instrumentos endodônticos de NiTi analisando os valores de microdureza, presença de fases e eficiência de corte desses instrumentos, comparando os resultados do mesmo tratamento realizado em aços inoxidáveis. Segundo Kim et. Al (2005), a diferença entre aços inoxidáveis e ligas NiTi é a temperatura da fase martensita, onde os aços apresentam uma temperatura de transformação martensítica superior à ambiente enquanto a transformação em ligas NiTi acontecem abaixo da temperatura ambiente. Foi observado que os instrumentos endodônticos apresentaram um pequeno aumento na microdureza do material, mas que não observou mudança quantitativa na composição das fases do material.

Lemanski (2005) submeteu um dispositivo feito de uma liga NiTi martensítica a um tratamento criogênico à -153°C , onde observou que não houve diferenças significativas nas temperaturas de transformação de fase e nos valores de calor latente de transformação nas amostras tratadas. George et al. (2011) estudaram o efeito do tratamento criogênico profundo em instrumentos endodônticos de NiTi submetidos à ciclagem mecânica, onde foi constatado que houve um aumento da ordem de 12% na resistência à fadiga cíclica do material.

Kozlick (2013) estudou a influência de temperaturas criogênicas em tubos e feitos de uma liga NiTi, onde o material foi exposto à -60°C e foi observado um aumento da dureza do material, mas não houve diferença significativa quanto às

temperaturas de transformação e histerese térmica. Singh et al. (2013) avaliaram o comportamento de instrumentos endodônticos feitos de NiTi em função do TCP em diferentes tempos de imersão. Foi observada que os instrumentos de NiTi tratados criogenicamente apresentaram um aumento na eficiência de corte, microdureza e resistência ao desgaste.

Vinothkumar et al. (2015) avaliam a microestrutura de ligas martensíticas de NiTi de instrumentos endodônticos quando submetidas a diferentes tempos de TCP. Com um tempo de 24 horas de imersão, o material apresentou um aumento na concentração da fase martensita, quando comparado a outros tempos de imersão. Observou, também, que entre os tempos de imersão, não houve variação significativa do tamanho de grão do material. Cruz Filho (2016) estudou como o TCP com diferentes tempos de imersão influencia nas propriedades mecânicas e térmicas de uma liga NiTi. Observou-se que o calor latente de transformação diminuiu, mas que o fator de amortecimento aumentou.

Vinothkumar et al. (2016) correlacionaram o TCP com o comportamento mecânico de fios endodônticos fabricados com uma liga martensítica de Ni₅₁Ti₄₉. Comparando dois tempos diferentes de imersão, 6 e 24h, o pesquisador observou que o tratamento criogênico de 24h apresentou uma maior fração da fase martensítica, menor dureza e uma maior vida à fadiga quando comparada com as mesmas propriedades do material exposto à 6 horas de tratamento. Uma possível explicação para esses resultados seria o surgimento de uma fase (martensita) que, quando comparada à austenita, apresenta menores módulos de Elasticidade, denotando que a martensita exige menores níveis de tensão para apresentar algum tipo de deformação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O material em estudo é um fio de 57%Ni - 43%Ti de 3,81 mm de diâmetro e trefilado. Para induzir a formação de fase austenítica, a fabricante SAES Getters recomendou a manutenção, por 20 minutos, do material à 525°C seguida de têmpera em água à temperatura ambiente. Para esse tratamento térmico, utilizou-se o Forno Nabertherm com controlador P310 e, em seguida, fez-se um ensaio DSC com uma rampa de 10 °C/min para avaliação das temperaturas de transformação do material e constatar que o material apresenta, de fato, valor de A_f inferior à ambiente após o tratamento.

Para o ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura, utilizou-se o DSC 8500 da fabricante Perkin Elmer, do Laboratório de Materiais Inteligentes (LabMatI). Assim, o material trabalhado apresentou as seguintes temperaturas de transformação (mostrado no item 4.1): $A_s = -7,41^\circ C$, $A_f = 3,31^\circ C$, $M_s = -39,40^\circ C$, $M_f = -61,07^\circ C$. Portanto, sabendo que o material se encontra em fase austenítica à temperatura ambiente, espera-se que a liga apresente o fenômeno da pseudoelasticidade. A partir do ensaio de tração, discretizado em 3.2.4, foi observado que o módulo elástico do material considerado como recebido foi de 61 GPa, com uma tensão de transformação $\sigma_{A \rightarrow M}^s = 450 \text{ MPa}$. Nesse trabalho, considerou-se esse estado do material como a condição de recebido, isto é, sem submeter o material ao tratamento criogênico.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 FLUXOGRAMA

A Figura 20 apresenta as etapas realizadas nesse trabalho.

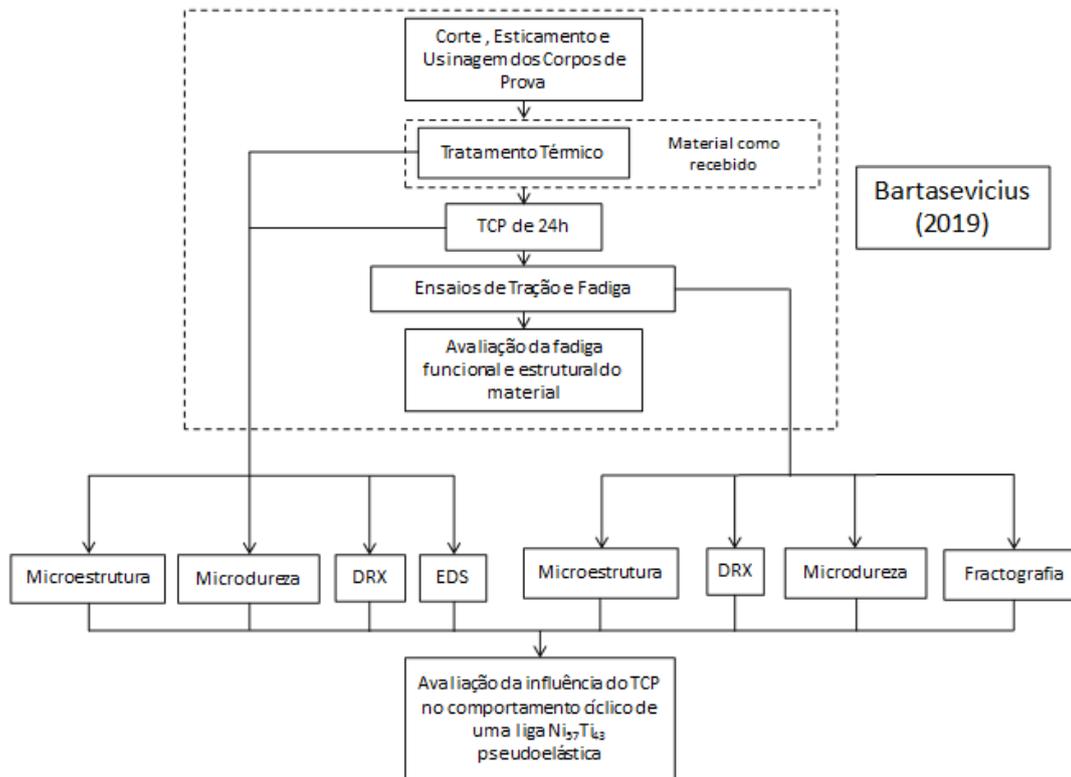


Figura 20. Fluxograma das atividades desenvolvidas.

O fluxograma apresenta as etapas que foram seguidas por Bartasevicius (2019) em sua dissertação de mestrado representada pela linha tracejada da Figura 20. A partir de seus resultados e procedimentos, fez-se a caracterização do material antes e depois dos ensaios de fadiga, sempre comparando a amostra como recebida com a amostra tratada criogenicamente.

A microestrutura, os ensaios de microdureza, os ensaios de DRX e EDS foram analisados com o objetivo de se investigar possíveis alterações morfológicas, estruturais e químicas causadas pelo TCP. Com esses resultados, têm-se um perspectiva geral do material tratado e não tratado antes de realizados os ensaios.

Após os ensaios de fadiga, fez-se a análise microestrutural e os ensaios de difratometria afim de se investigar a presença de estruturas ou precipitados induzidas ao longo da ciclagem. A fractografia foi feita para análise da região de falha, investigando características que possam justificar eventuais diferenças nos resultados relativos da fadiga funcional e estrutural do material. Portanto, ao final desse trabalho, têm-se um panorama geral de como o TCP influenciou a liga $Ni_{57}Ti_{43}$.

Para este trabalho, utilizou-se a nomenclatura STCP (*Sem Tratamento Criogênico Profundo*) para designar as amostras não submetidas ao tratamento criogênico, e, por conseguinte, as amostras tratadas criogenicamente foram designadas como CTCP (*Com Tratamento Criogênico Profundo*). Além disso, avaliou-se as amostras dos corpos de prova após os ensaios, denominando-as, primeiramente, se foram ou não tratadas criogenicamente, seguidas da tensão máxima utilizada no ensaio de fadiga em que foram retiradas. Portanto, as amostras analisadas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Legenda das amostras analisadas.

Nomenclatura	Condição
STCP	Amostra considerada como recebida
STCP_400	Amostra como recebida ensaiada com tensão máxima de 400 MPa
STCP_450	Amostra como recebida ensaiada com tensão máxima de 450 MPa
STCP_500	Amostra como recebida ensaiada com tensão máxima de 500 MPa
STCP_550	Amostra como recebida ensaiada com tensão máxima de 550 MPa
CTCP	Amostra tratada criogenicamente
CTCP_400	Amostra tratada criogenicamente ensaiada com tensão máxima de 400 MPa
CTCP_450	Amostra tratada criogenicamente ensaiada com tensão máxima de 450 MPa
CTCP_500	Amostra tratada criogenicamente ensaiada com tensão máxima de 500 MPa
CTCP_550	Amostra tratada criogenicamente ensaiada com tensão máxima de 550 MPa

3.2.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Afim de se obter corpos de prova para os ensaios de fadiga, o fio teve de ser esticado, utilizando a MTS 810, e usinado. Visto que não há norma para usinagem de fios para ensaios de fadiga, adaptou-se, mantendo as proporções, os requisitos dimensionais da norma ASTM E466-15, própria para ensaios de fadiga de materiais metálicos por controle de força. Portanto, adotando as dimensões do corpo de prova de seção circular com fillets tangenciais à seção útil (*Specimens with tangentially blended fillets between the test section and the ends*), o corpo de prova tem as dimensões apresentadas na Figura 21-a.

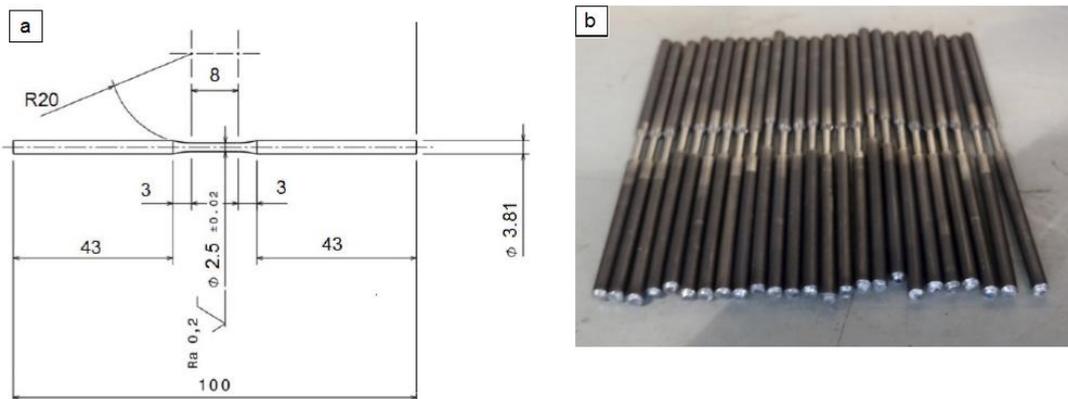


Figura 21. Desenho técnico do corpo de prova com dimensões em mm (a) e corpos de prova após usinagem (b).

Antes de realizar qualquer ensaio, os 26 corpos de prova foram lixados com lixas de granulometria 600, 800, 1000 e 2500 afim de se obter uma rugosidade superficial inferior a $0,2 \mu\text{m}$, prevista na norma ASTM E466-15. A rugosidade foi verificada no Microscópio Confocal LEXT OLS4100.

3.2.3 TRATAMENTO CRIOGÊNICO PROFUNDO (TCP)

Dentre os 26 corpos de prova, 13 foram imersos em nitrogênio líquido em um dewar criogênico durante um período de 24 horas (Figura 22-a), sendo 1 destinado ao ensaio de tração enquanto 12 foram destinados aos ensaios de fadiga. O período de 24 horas de imersão foi escolhido com base nos resultados de Castilho (2017). Mostra-se o histórico de temperatura do material do TCP na Figura 22-b.

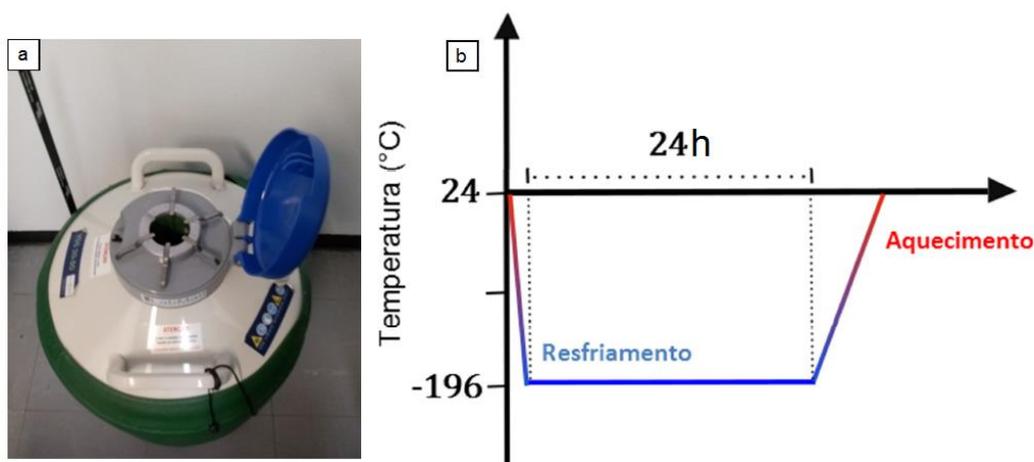


Figura 22. Dewar criogênico utilizado para o TCP (a) e histórico de temperatura do TCP (b) (adaptado de Castilho, 2017).

Além dos 13 corpos de prova, fez-se o tratamento térmico em uma amostra como recebida do material afim de se realizar a caracterização do material tratado criogenicamente sem que houvesse a ciclagem mecânica. Portanto, fez-se o TCP em 14 corpos de prova.

3.2.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO PSEUDOELÁSTICO

Para a determinação das tensões a serem adotadas nos ensaios de fadiga, fez-se um ensaio de tração para uma amostra tratada e outra não tratada. Tomando-se como base o procedimento previsto na norma ASTM F2516-06, própria para ensaios de tração de ligas NiTi pseudoelásticas, o processo consiste em dois grandes passos: i) tração do material até deformação de 6% seguido de descarregamento até atingir uma tensão de 7 MPa na seção útil seguido de ii) carregamento até a falha do material. Para o ensaio de tração, utilizou-se a MTS 810 mostrado na Figura 23-a.

A partir do gráfico de $\bar{\sigma}_{xe}$, pode-se obter informações relevantes como o módulo elástico do material tratado e não tratado criogenicamente, assim como definir as tensões que serão utilizadas nos ensaios à fadiga.

Para os ensaios de fadiga, adotou-se 4 níveis de tensão, onde, por análise das curvas $\bar{\sigma}_{xe}$, em teoria existiria os seguintes cenários: i) tensão na zona linear elástica austenítica, ii) dois níveis de tensão intermediários, isto é, apresentando proporções complementares das fases martensita e austenita e iii) tensão na zona linear elástica martensítica, isto é, considerando que o material inicialmente austenítico tivesse martensita induzida por tensão ao longo de todo o ensaio dinâmico.

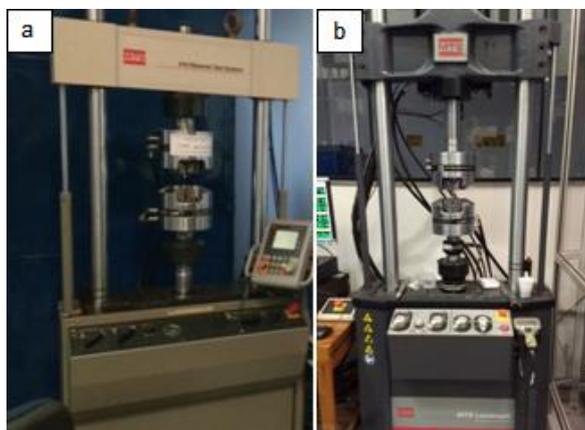


Figura 23. Máquinas de ensaio MTS 810 (a) e MTS 647 (b).

Portanto, fez-se 3 ensaios para cada um dos níveis de tensão, totalizando 12 ensaios para as amostras não tratadas criogenicamente e 12 ensaios para as amostras tratadas criogenicamente. Seguindo o procedimento de Maletta et al. (2012) os ensaios foram feitos utilizando uma frequência de 0,5 Hz. Para os ensaios de fadiga, utilizou-se a MTS 647 mostrado na Figura 23-b.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios dinâmicos, fez-se a caracterização do material tratado e não tratado criogenicamente com o objetivo de investigar e justificar as possíveis diferenças encontradas ao término dos ensaios. A metodologia exposta dos capítulos 3.2.2 até 3.2.4 foi utilizada no trabalho de Bartasevicius (2019). A metodologia do capítulo 3.2.5 foi utilizada nesse trabalho.

3.2.5 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Após realizados os ensaios de fadiga, foi retirada uma amostra de cada corpo de prova, tratado e não tratado criogenicamente. Além disso, retirou-se uma amostra do material tratado e não tratado que não foi submetido à nenhuma ciclagem mecânica. As amostras foram embutidas à frio em Resina Poliéster. Após embutidas, foram lixadas entre as granulometrias indo de 120 a 2500, polidas com Alumina de 1 a 0,3 μm utilizando a politriz Politec do laboratório de Metalografia, localizada no SG-9, Universidade de Brasília. Em seguida, as amostras foram imersas em álcool e submetidas a um banho de ultrassom de 10 minutos.

3.2.5.1 MICROESTRUTURA E MICRODUREZA

Para revelação da microestrutura, tomou-se como base a norma ASTM E407 – 99, própria para prática de ataques químicos de metais e ligas. O ataque químico foi feito utilizando Ácido Fluorídrico (HF), Ácido Nítrico (HNO_3) e Água Destilada na Proporção de 1:4:5. A amostra foi atacada durante 70 segundos. A microestrutura geral foi, então, analisada utilizando o Microscópio Confocal LEXT OLS4100 (Figura 24-a).

Para a realização dos ensaios de microdureza, seguiu-se o aquilo que é definido na norma ASTM E384-05, visto que padroniza o procedimento de determinação da microdureza. O ensaio foi feito com o microdurômetro da EmcoTest, modelo DuraScan 20, mostrado na Figura 24-b. No ensaio, foram feitas 5 indentações ao longo da amostra

com uma carga de 500 gf durante 10 s (Mahtabi et al., 2018). Pelo fato do ensaio de microdureza ter sido realizado ao longo de toda a amostra e, além disso, não ter sido feita em regiões específicas do material como precipitados e óxidos, considerou-se que a média das medidas de microdureza representou o valor dessa grandeza do material do ponto de vista geral.

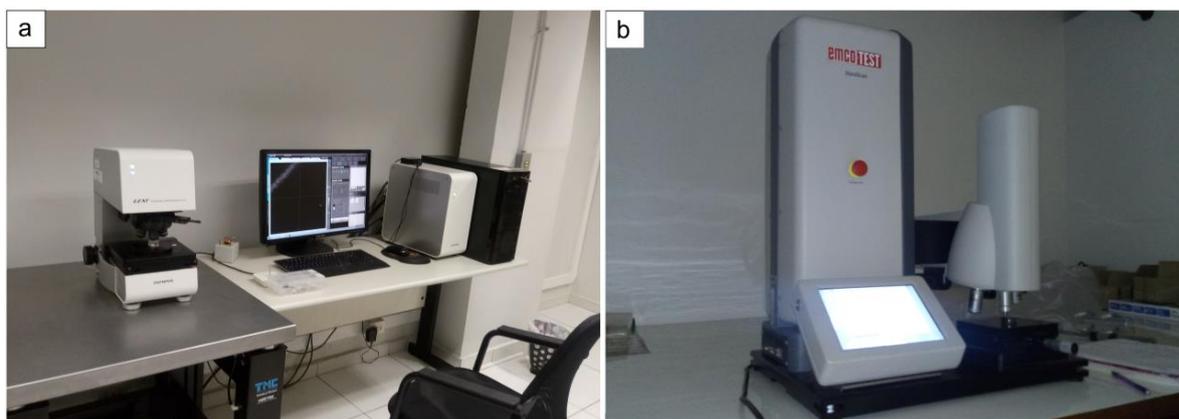


Figura 24. Microscópio Confocal (a) Microdurômetro (b) utilizados.

3.2.5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

Os ensaios de DRX foram feitos utilizando o Difratorômetro D8 Focus da marca Bruker (Figura 25-a) afim de se observar as fases presentes nas amostras analisadas e avaliar se o TCP impactou o material sob o ponto de vista estrutural. As amostras foram analisadas em uma faixa de leitura de 10° a 80° em 2Θ , com um incremento de 0.02° a uma velocidade de $1^{\circ}/\text{min}$ (Castilho, 2017). Utilizou-se software Match! para identificação das fases presentes no material a partir da base de dados COD (Crystallography Open Data Base).

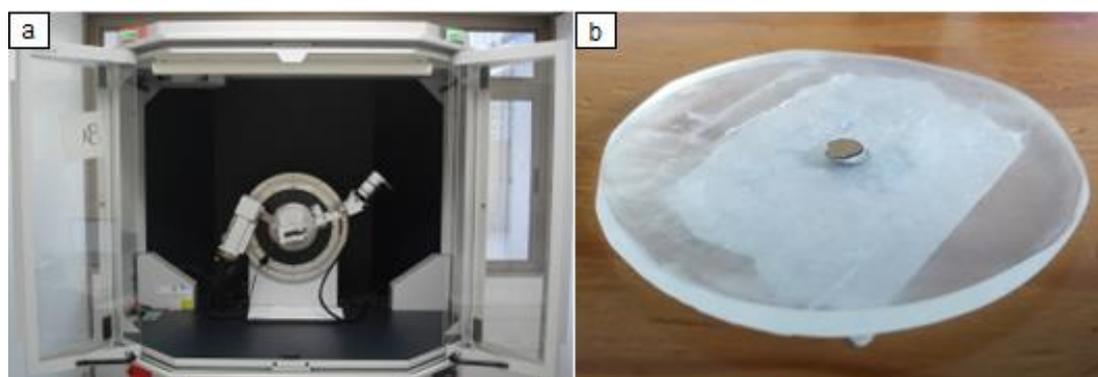


Figura 25. Difratorômetro D8 Focus da marca Bruker (a) e porta amostra de resina utilizado (b).

Para o posicionamento das amostras no equipamento de DRX, o material foi embutido em resina poliéster em formato de discos, mostrado na Figura 25-b. Por requisito do equipamento, o disco apresentou 45 mm de diâmetro e 4 mm de espessura. As amostras foram lixadas indo de granulometrias 120 a 1200 e em seguida foram imersas em álcool, mantidas por 10 minutos em banho de ultrassom para, então, realizar o ensaio de difratometria.

3.2.5.3 FRACTOGRAFIA E CARACTERIZAÇÃO DE PRECIPITADOS

No microscópio Eletrônico de Varredura (Figura 26) foram feitas duas análises: 1) Ensaio EDS em 5 pontos da amostra para a identificação de fases ou precipitados nas microestruturas tratadas e não tratadas e 2) Análise Fractográfica para a avaliação da falha dos ensaios de fadiga.

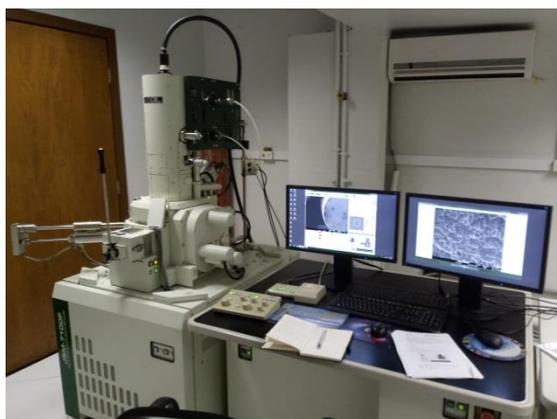


Figura 26. Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado.

Para a Fractografia, utilizou-se o MEV, onde optou-se por analisar três características gerais: i) vista superior com aumento da ordem de 30X para auxílio na identificação dos estágios de falha por fadiga e avaliação geral da região, ii) estrias para assegurar que o modo de falha do material foi por fadiga utilizando aumentos de 8.000 a 20.000X e iii) presença de dimples no estágio de falha, caracterizando a falha dúctil por sobrecarga do material utilizando aumentos de 1.800 X, situação vista por Ramos (2012) e Bahador (2018). Definiu-se que a região de nucleação da trinca, isto é, o Estágio I não seria analisada por não se poder assegurar com exatidão a localização

dessa região, visto que o material não apresentava nenhum tipo de concentrador de tensão ao longo da seção útil.

4 RESULTADOS

4.1 TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO

A partir do ensaio de DSC, chegou-se às temperaturas de transformação do material (Tabela 2 e Figura 27) após o tratamento térmico inicial, isto é, manutenção do material à 525 °C por 20 minutos, seguida de têmpera em água à temperatura ambiente.

Tabela 2. Temperaturas de Transformação da liga em estudo.

Índice	Temperatura de Transformação (°C)
A_s	-7,41
A_f	3,31
M_s	-39,40
M_f	-61,07

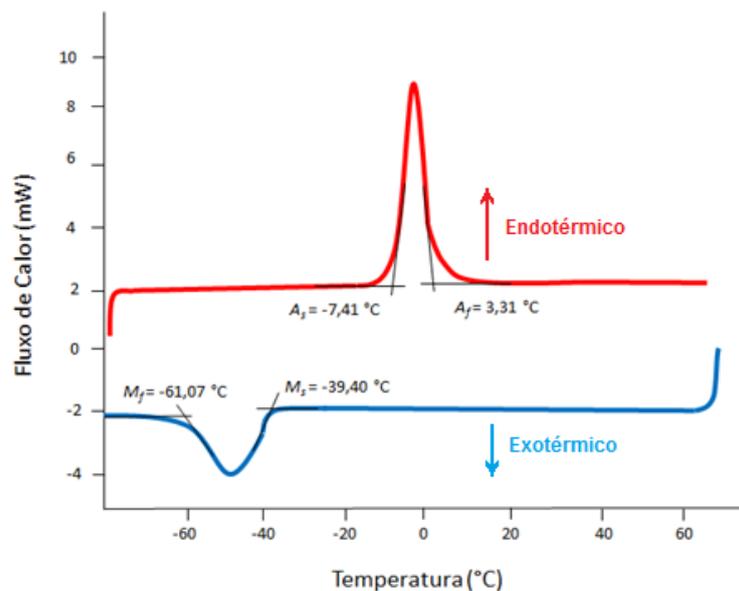


Figura 27. Curva de Calorimetria Diferencial de Varredura da liga NiTi pseudoelástica.

O material após o tratamento térmico apresentou temperatura final Austenítica (A_f) inferior à temperatura ambiente, sendo provavelmente austenítico e, assim, podendo apresentar o comportamento pseudoelástico. Essa condição do material foi considerada como recebido para condução do trabalho.

4.2 COMPORTAMENTO PSEUDOELÁSTICO

Bartasevicius (2019) realizou os ensaios dinâmicos na liga $Ni_{57}Ti_{43}$ submetida a um TCP de 24 horas, comparando os mesmos ensaios realizados no material como recebido, isto é, não tratado criogenicamente. O seu trabalho tinha como objetivo avaliar a influência do tratamento criogênico profundo na fadiga funcional e estrutural da liga pseudoelástica de NiTi.

A partir dos ensaios de tração, do item 3.2.4, de uma amostra tratada e outra não tratada, definiu-se que os níveis de tensão máxima seriam de 400, 450, 500, 550 MPa. Definiu-se, também, que a razão de tensão seria 0 para que fosse observada, apenas, tração no material. Mostra-se alguns resultados obtidos após a falha do material nas Figuras 28 a 31, comparando os dois extremos de tensão máxima a que o material tratado e não tratado foram submetidos, isto é, 400 e 550 MPa.

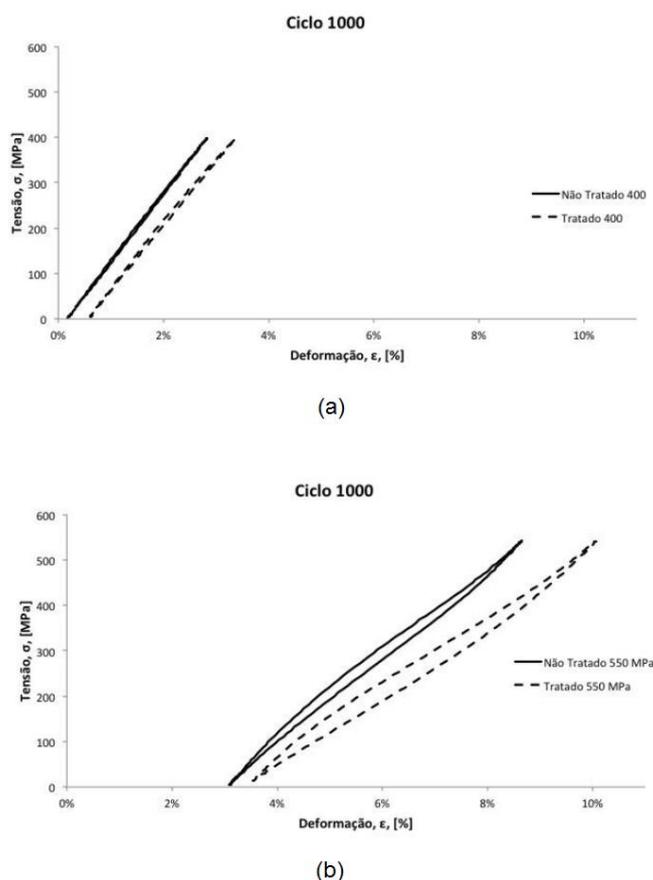


Figura 28. Comparação no milésimo ciclo do material tratado e não tratado criogenicamente sob tensão máxima de 400 Mpa (a) e 550 MPa (b) (Bartasevicius, 2019).

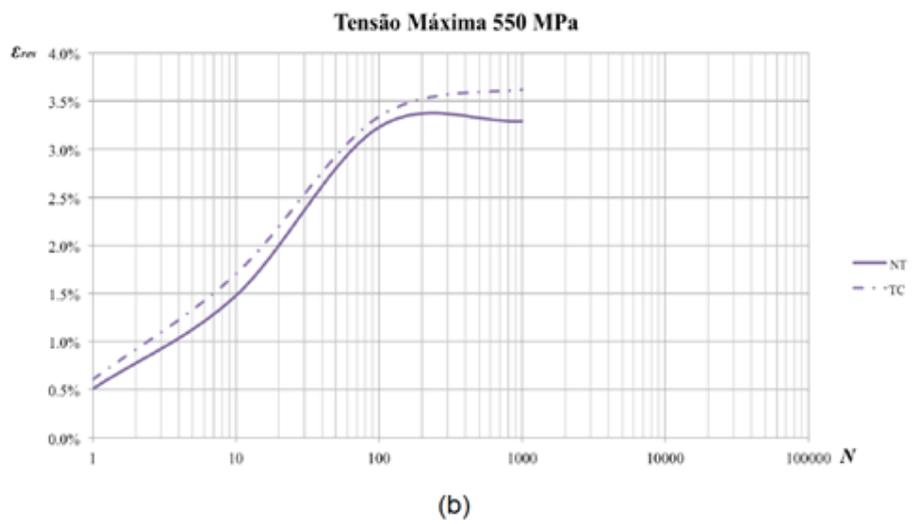
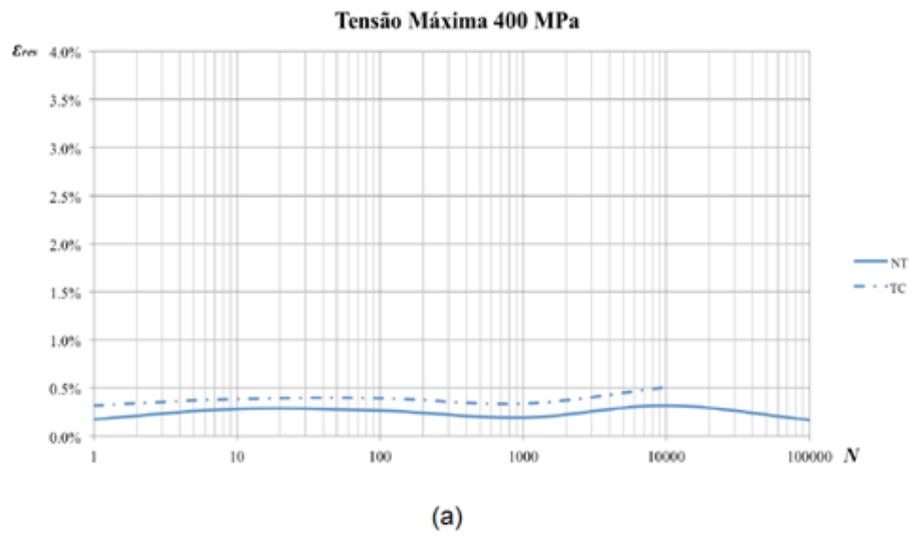


Figura 29. Níveis de deformação residual no material tratado e não tratado sob tensão máxima de 400 MPa (a) e 550 MPa (b) (Bartasevicius, 2019).

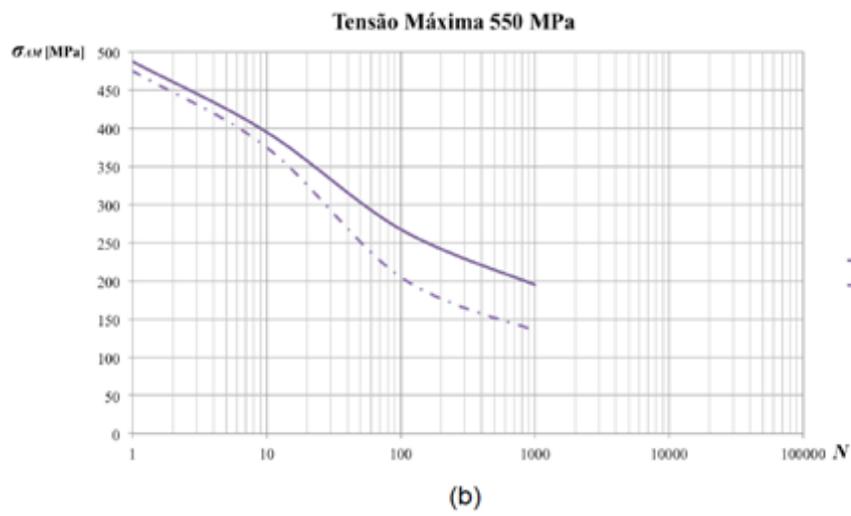
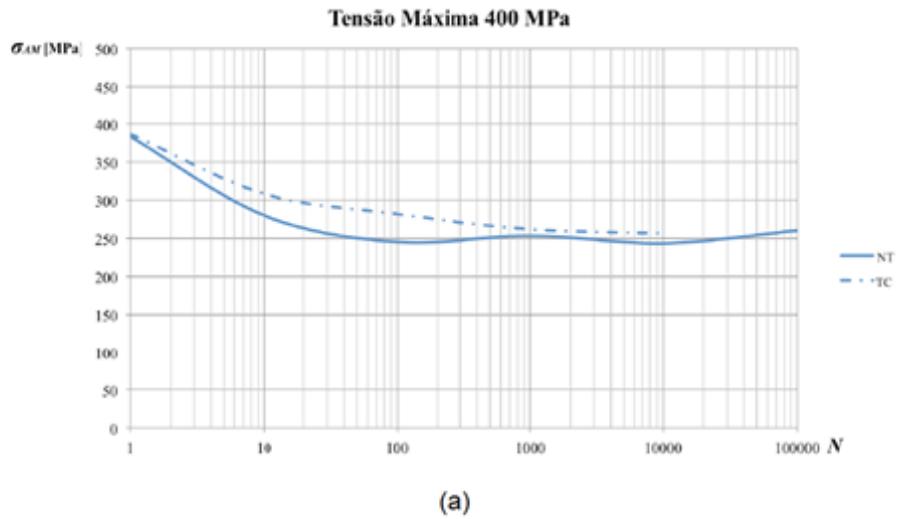


Figura 30. Comparação das tensões de transformação do material tratado e não tratado sob tensões máximas de 400 MPa (a) e 550 MPa (b) (Bartasevicius, 2019).

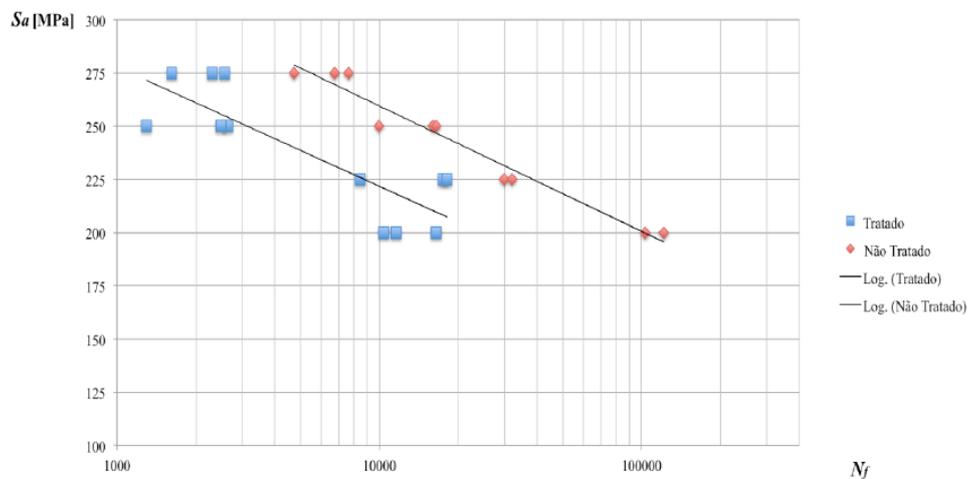


Figura 31. Curva S-N do material tratado e não tratado criogenicamente (Bartasevicius, 2019).

De uma forma geral, o material tratado criogenicamente apresentou maiores índices de deformações residuais quando comparados às deformações do material como recebido (Figura 29). Além disso, as tensões de transformação diminuíram ao longo da ciclagem (Figura 30), podendo ser, justamente, em função desse acúmulo dessa deformação residual. Já em relação à fadiga estrutural (Figura 31), Bartasevicius (2019) observou que o TCP pode ter induzido transformações no material que fizeram com que a vida à fadiga fosse diminuída. Portanto, é provável que o TCP tenha alterado alguma característica morfológica da liga NiTi em estudo. A partir desses resultados, a caracterização do material foi feita com o objetivo de investigar possíveis causas para justificar os fenômenos observados por Bartasevicius (2019).

4.3 MICROESTRUTURA

Na Figura 32, mostra-se as micrografias das amostras tratada e não tratada criogenicamente não submetidas à ciclagem. São apresentadas com um aumento de 200X.

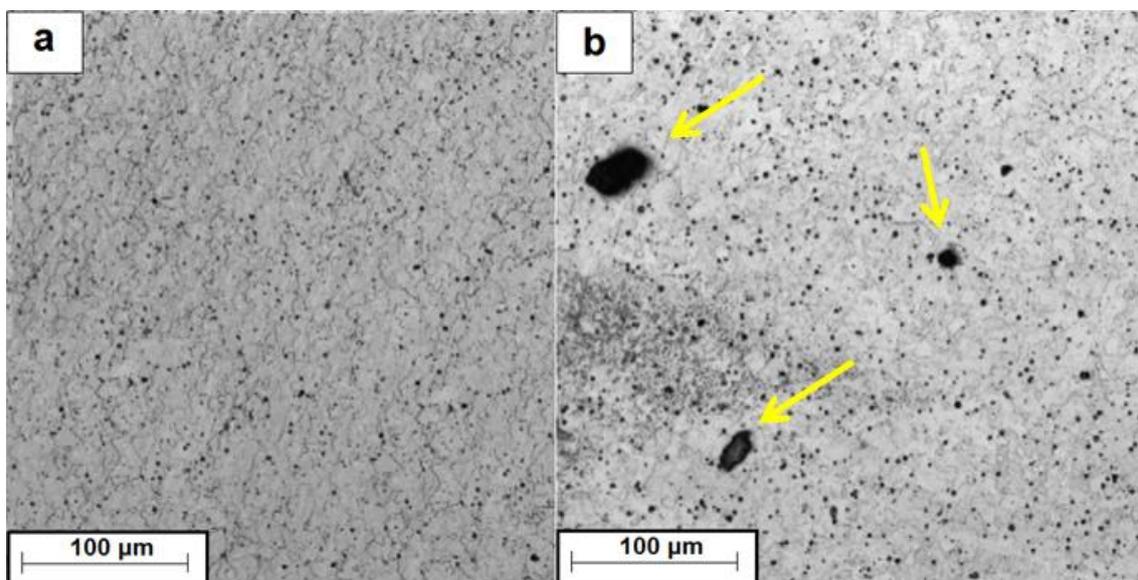


Figura 32. Amostra não tratada (a) e tratada (b) criogenicamente com aumento de 200X feita no Microscópio Confocal.

As imagens do microscópio confocal demonstraram que as amostras tratada e não tratada não apresentaram diferenças de uma forma geral. Ambas amostras revelaram a presença de precipitados $Ti_{11}Ni_{10}$, identificados no item 4.5, e morfologia característica de uma estrutura austenítica, assim como observado por Castilho (2017).

Não foi observada a presença de estruturas lamelares, típicas da martensita,

ratificando o resultado do ensaio de calorimetria que sinalizou que, à temperatura ambiente, não seria esperado observar a presença de uma estrutura cristalina martensítica.

A diferença notável entre as amostras foi a presença de pontos mais escurecidos e espaçados na amostra tratada criogenicamente (Figura 32-b), identificadas no item 4.5 como possivelmente óxidos $TiNiO_3$. Castilho (2017) realizou o mesmo tipo de tratamento térmico na liga pseudoelástica de NiTi e observou morfologia semelhante. A partir de ensaios EDS-MEV, regiões semelhantes às apresentadas foram identificadas por Castilho como óxidos Ti_4Ni_2O em sua tese de doutoradi.

Nas Figuras 33 e 34, são mostradas as micrografias de amostras retiradas dos corpos de prova ensaiados até a falha. Foram analisadas 8 amostras no total, sendo 4 tratadas e 4 não tratadas criogenicamente. São dispostas de acordo com a tensão máxima utilizada no ensaio e são apresentadas com um aumento de 200X.

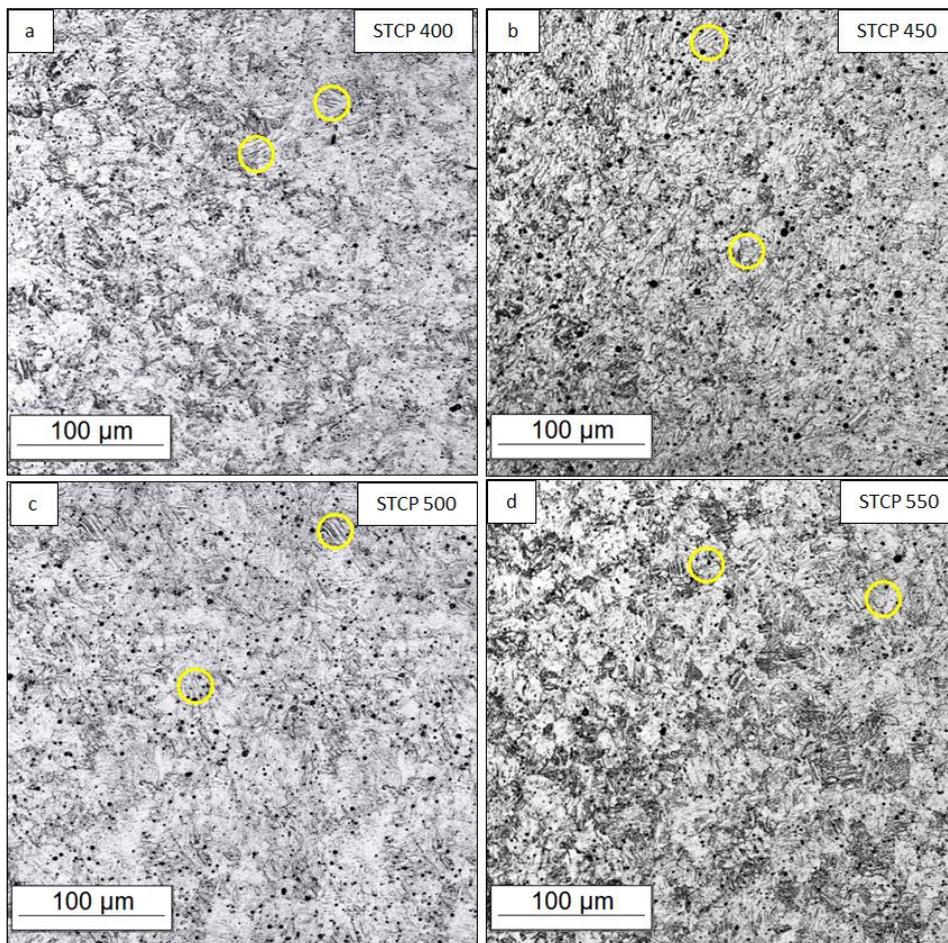


Figura 33. Amostras sem TCP retiradas dos corpos de prova ensaiados com aumento de 200X.

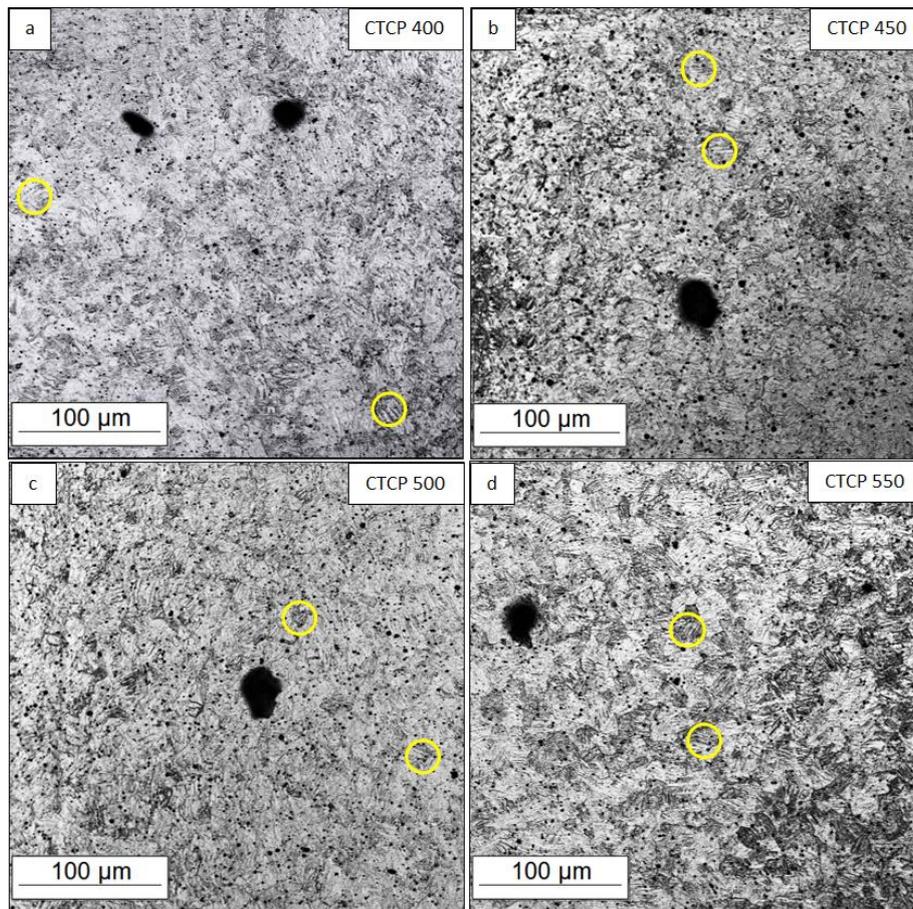


Figura 34. Amostras com TCP retiradas dos corpos de prova ensaiados com aumento de 200X.

A partir das micrografias apresentadas e em comparação com as amostras mostradas na Figura 32, pôde-se observar que todos os corpos de prova apresentaram a formação de estruturas lamelares. Segundo Miyazaki et. al (1986), a fase martensítica em uma liga à base de Ti é caracterizada pela presença de estruturas lamelares, com formato de agulha. Portanto, observa-se nas Figuras 33 e 34 que essas estruturas formadas após as ciclagens mecânicas podem ser associadas à fase martensítica induzida por tensão que não se transforma novamente em austenita quando ocorre o alívio do carregamento, acumulando-se, assim, ao longo do ensaio. Assim, esse acúmulo pode ter relação às deformações residuais observadas por Bartasevicius (2019) mostrado na Figura 29.

Outro fato que pode corroborar que as estruturas em formatos de agulha sejam estruturas martensíticas é pela diminuição das tensões de transformação do material mostrado na Figura 30. Assim, à medida em que o material fosse ciclado e, por

consequente, as tensões de transformação fossem diminuindo, não era necessário carregar o material com a mesma tensão inicial, $\sigma_{A \rightarrow M}^S = 450 \text{ MPa}$, para induzir a formação da martensita.

De uma forma geral, não ficaram evidentes diferenças quanto à morfologia do material em relação à variação de tensão máxima dos ensaios, isto é, de 400, 450 e 500 MPa, sendo que todas as microestruturas apresentaram características semelhantes. Em relação aos ensaios realizados com tensão máxima de 550 MPa, o material aparentemente apresentou uma maior concentração de estruturas de formato lamelar. Uma possível explicação para esse fenômeno seria pelo fato da tensão de 550 MPa estar na região de transformação completa do material, em acordo com os ensaios de tração feitos por Bartasevicius (2019).

4.4 ESTRUTURA CRISTALINA

A Figura 35 mostra o resultado dos ensaios de DRX na amostra tratada e não tratada criogenicamente não carregadas.

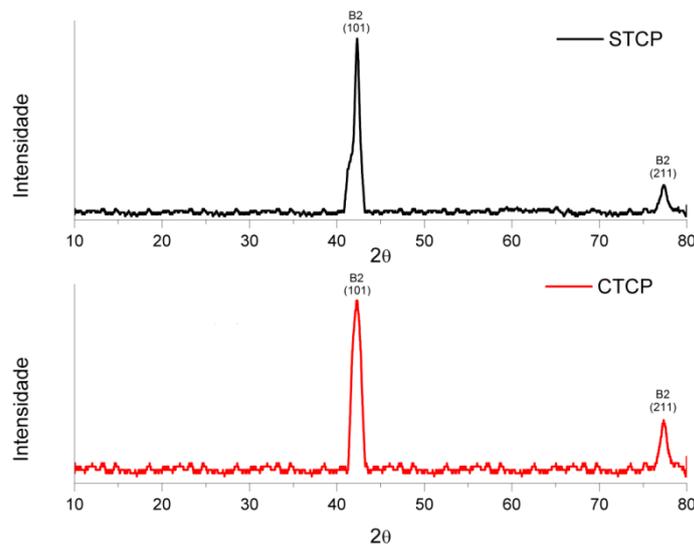


Figura 35. Ensaios de DRX da amostra não tratada e tratada criogenicamente.

A partir dos difratogramas, observou-se que, em $2\theta = 42,38^\circ$ e $2\theta = 77,56^\circ$, o material tratado e não tratado apresentaram picos associados à estrutura cristalina B2, denotando presença da fase austenítica. A presença da austenita corrobora o ensaio de DSC, pois, de acordo com o ensaio de calorimetria, o material apresentaria essa fase à temperatura ambiente.

Além disso, não ficou evidente que o TCP induziu formação de fases ou precipitados de maneira significativa para que pudessem ser identificados no ensaio de difratometria. Kim et. al (2005) observaram que o tratamento criogênico não alterou a estrutura cristalina nem induziu formação de precipitados de uma liga martensítica de NiTi utilizada em instrumentos endodônticos. Castilho (2017) realizou tratamento criogênico profundo por diferentes tempos de imersão na liga pseudoelástica de Ni₅₇Ti₄₃, onde constatou, também, que o TCP não alterou a estrutura cristalina do material.

Na Figura 36, mostra-se os difratogramas das amostras retiradas dos corpos de prova, tratados e não tratados, após ensaiados sob diferentes tensões máximas e comparadas com a condição de antes da ciclagem.

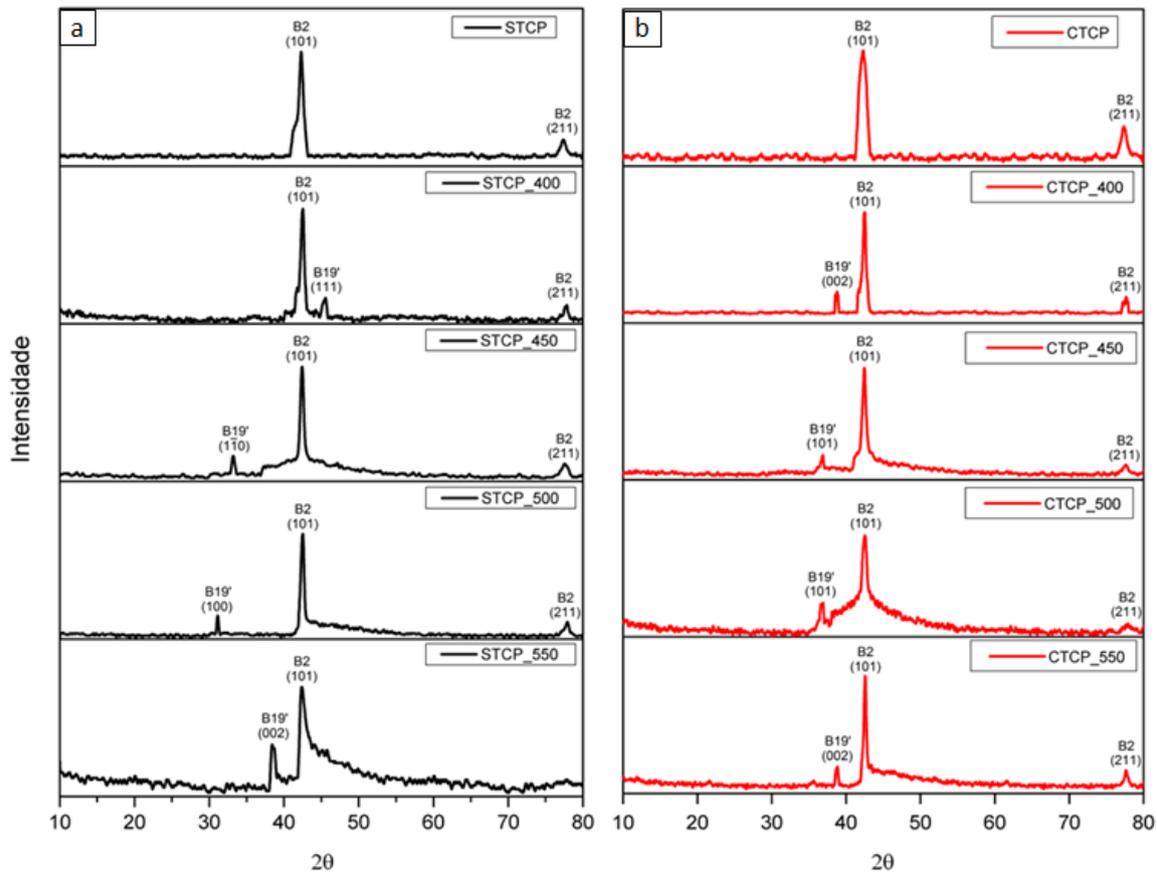


Figura 36. Difratogramas das amostras não tratadas (a) e tratadas (b) criogenicamente após ciclagem mecânica.

No material não submetido ao tratamento criogênico (Figura 36-a), observou-se que a liga Ni₅₇Ti₄₃ em estudo, após ciclada mecanicamente, em $2\theta = 35,96^\circ$, $2\theta = 38,88^\circ$ e $2\theta = 45,14^\circ$ apresentou picos associados à estrutura cristalina B19', denotando

formação da fase martensítica. Já no material submetido à criogenia (Figura 36-b), observou-se, em $2\theta = 36,84^\circ$ e $2\theta = 38,88^\circ$, a formação de estruturas B19'. A partir da análise dos difratogramas, observa-se que o material, inicialmente austenítico, apresentou a formação de variantes da fase martensítica tanto no material submetido ao TCP quanto ao material considerado como recebido após realizados os ensaios à fadiga. Porém, mesmo após a falha, o material apresentava estrutura cristalina B2, associada à austenita.

A formação das variantes martensíticas está em conformidade com os resultados de Bartasevicius (2019). Ela observa que, ao longo da ciclagem, ocorre a acumulação de deformação residual devido à formação da martensita que não se transforma novamente em austenita. Além disso, a presença dessa fase corrobora com o observado nas micrografias das amostras retiradas dos mesmos corpos de prova, após ciclagem, que apresentaram lamelas características. Entretanto, não se pode afirmar qual a influência do TCP na formação da martensita visto que não ficou evidente um padrão nas amostras quando realizada a comparação (Figura 36-b) das estruturas cristalinas presentes nas amostras não tratadas.

4.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PRECIPITADOS

A Figura 37 apresenta os pontos analisados no ensaio de EDS realizado no MEV com um aumento de 450X.

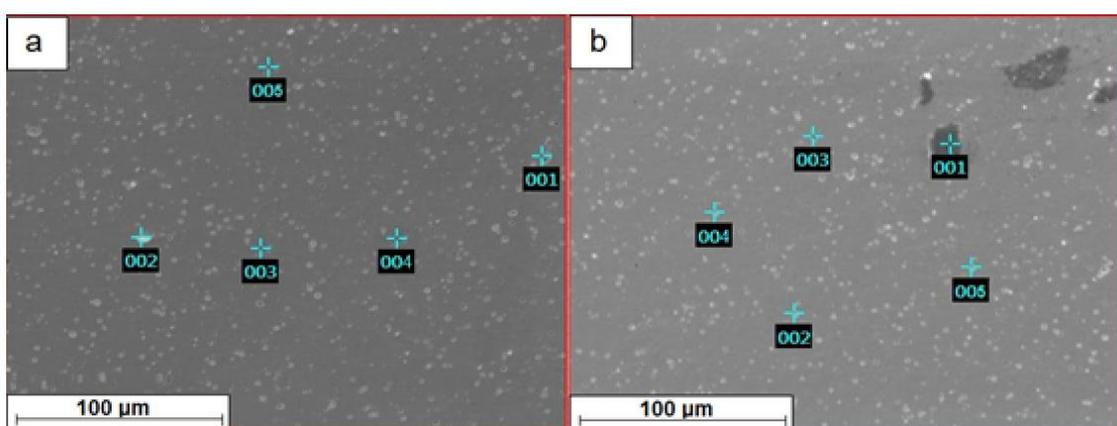


Figura 37. Pontos analisados no ensaio EDS da amostra não tratada (a) e tratada (b) criogenicamente com um aumento de 450X.

As imagens obtidas no microscópio confocal (Figura 32) demonstravam que as amostras submetidas ao TCP aparentemente não exibiam diferenças do ponto de vista morfológico quando comparadas ao material considerado como recebido. Os ensaios de DRX demonstraram, também, que o tratamento criogênico não alterou sua estrutura, isto é, o material continuou apresentando estrutura cristalina B2, associada à fase austenita (Figura 35). O ensaio de espectroscopia da amostra tratada e não tratada mostrou que as duas amostras apresentaram precipitados com proporções atômicas de 52,44% de Ti e 47,36% de Ni, podendo ser possivelmente associados aos precipitados $Ti_{11}Ni_{10}$ (Figura 38).

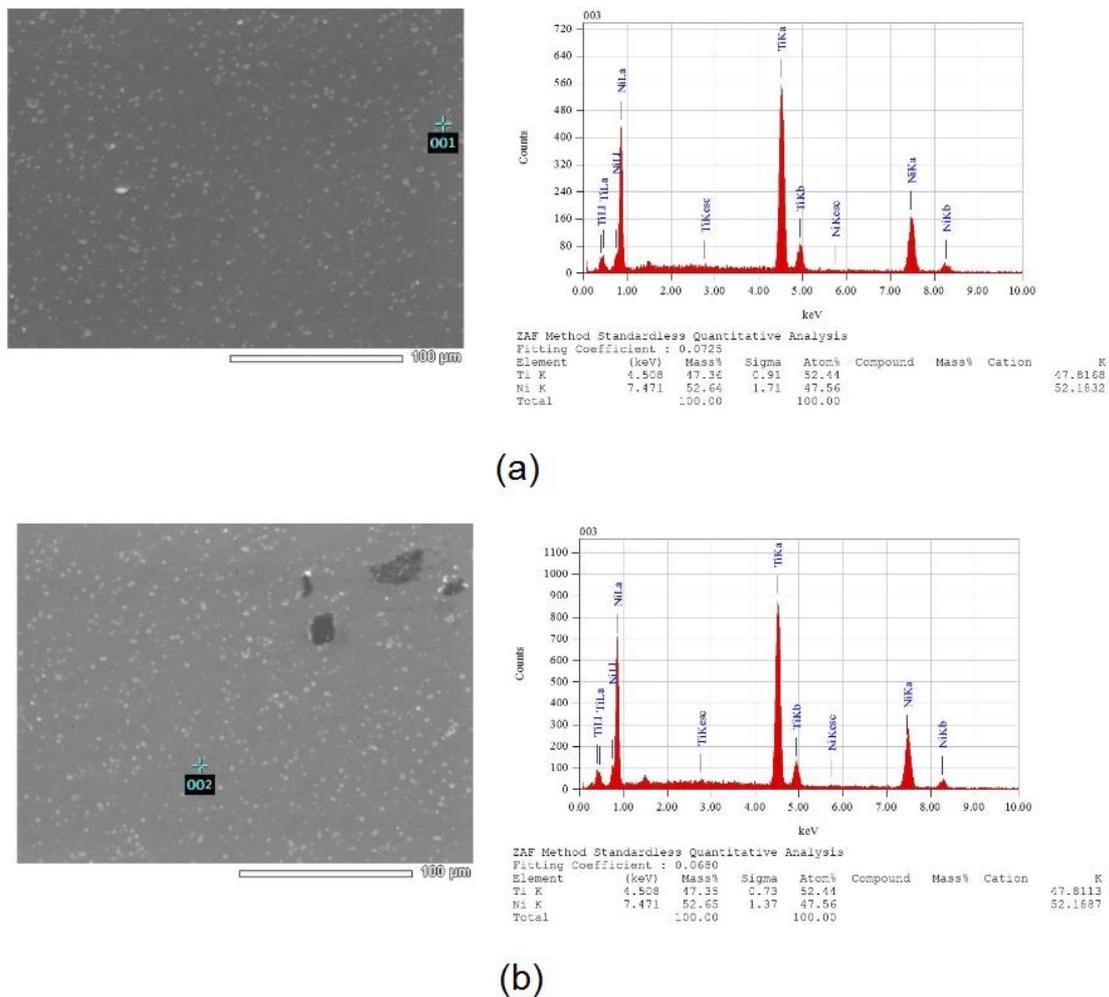


Figura 38. Espectroscopia dos precipitados da amostra não tratada (a) e tratada criogenicamente (b).

A diferença entre as amostras ficou restrita às regiões mais escurecidas do material tratado criogenicamente, destacada na Figura 37-b no ponto 001. Essa região foi identificada pelo ensaio EDS como tendo as proporções atômicas de 62,36% de O, 20,60% de Ti e 17,04% de Ni, possivelmente representando o óxido $TiNiO_3$ (Figura 39).

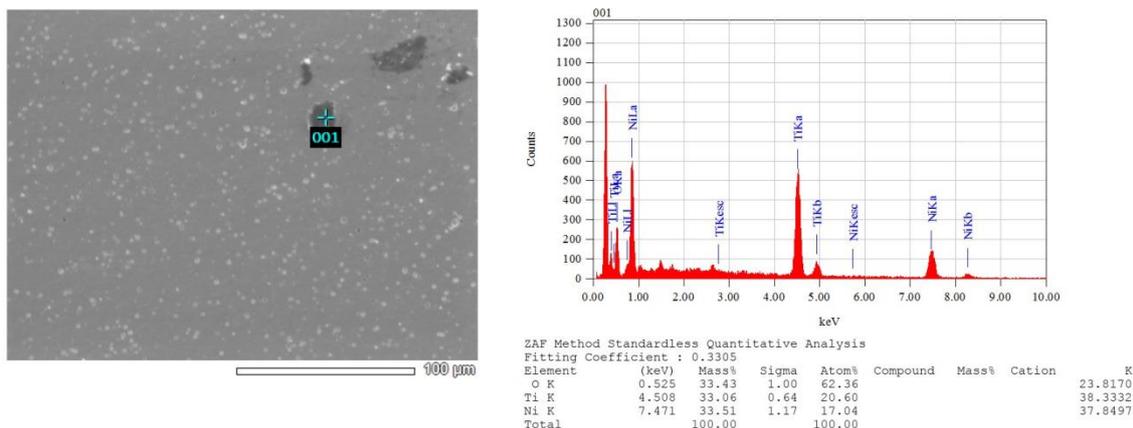


Figura 39. Espectroscopia da região escurecida da amostra tratada criogenicamente.

Firstov (2002) menciona que a formação do $TiNiO_3$ é devido à oxidação do material em temperaturas abaixo de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Castilho (2017) observou que a liga pseudoelástica de $Ni_{57}Ti_{43}$ submetida a um TCP sob diferentes tempos de imersão apresentou a formação do precipitado Ti_4Ni_2O . Portanto, pode-se inferir que o TCP facilitou a oxidação do material estudado. Mesmo apresentando a formação de óxidos nas amostras tratadas criogenicamente, o possível precipitado $TiNiO_3$ pode não ter sido identificado nos ensaios de DRX pelo fato de não aparecer de forma significativa no material.

4.6 MICRODUREZA

Os resultados obtidos nos ensaios de microdureza são mostrados na Tabela 3 e na Figura 40.

Tabela 3. Valores de microdureza.

Corpo de Prova	Microdureza HV (0,5)	$\Delta\%$
STCP	$257,8 \pm 15,3$	-
CTCP	$268,2 \pm 19,1$	$4,03 \pm 1,47$

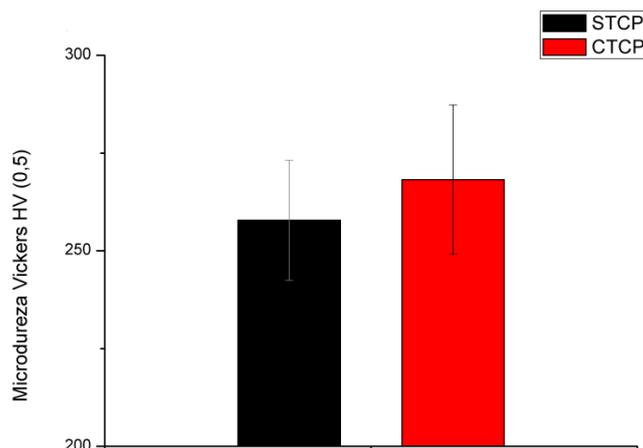


Figura 40. Comparação gráfica dos valores de microdureza das amostras com e sem TCP.

Comparando as amostras STCP e CTCP, pôde-se observar um aumento da ordem de 4% na microdureza da amostra submetida ao tratamento criogênico profundo. Alguns mecanismos podem justificar o aumento da dureza do material: i) Barron (1982) sugere que o tratamento criogênico induz a transformação martensítica aumentando a dureza do material; ii) Rapisardia et. al (2000) observam que pode ocorrer uma reação entre átomos de nitrogênio e titânio formando nitratos; iii) Shackelfold (2001) avalia que o aumento da dureza em tratamento criogênico pode ocorrer devido à deposição de átomos de nitrogênio em espaços intersticiais da liga NiTi causando deformações na estrutura cristalina; iv) Huang (2003) entende que a formação de precipitados ao longo da estrutura cristalina induz o aumento da dureza do material.

Na análise de EDS, não foi observada a presença de precipitados que contivessem nitrogênio, descartando a possibilidade da reação entre átomos de titânio e nitrogênio, assim como a possibilidade de deposição de seus átomos em espaços da liga NiTi. Jaware (2015) menciona que a formação de óxidos como TiO_2 e $TiNiO_3$ em ligas NiTi aumentam a dureza do material. Os ensaios DRX demonstraram que o TCP não induziu a transformação martensítica, visto que o material não teve mudança do ponto de vista de estrutura cristalina, isto é, continuou apresentando estrutura cristalina B2, associada à fase austenítica. A razão mais provável, então, para justificar um aumento da microdureza é a formação dos óxidos (provavelmente $TiNiO_3$), observados nos ensaios de EDS da Figura 39. A formação dos óxidos pode ter induzido deformações na estrutura cristalina do material que, por sua vez, induziram tensões residuais. Assim, esse fenômeno pode ter dificultado a penetração do indentador no ensaio de microdureza.

Fez-se o mesmo procedimento descrito em 3.2.5.1 nas amostras retiradas dos corpos de prova ensaiados que foram submetidos ao tratamento criogênico. Mostra-se os resultados na Tabela 4 e na Figura 41.

Tabela 4. Valores de microdureza nas amostras retiradas após os ensaios.

Amostra	Valor de Microdureza Vickers (0,5)
STCP	257,8 ± 15,3
STCP_400	295,2 ± 23,1
STCP_450	300,4 ± 10,5
STCP_500	291,8 ± 19,4
STCP_550	285,4 ± 14,3
CTCP	268,2 ± 19,1
CTCP_400	311,6 ± 19,7
CTCP_450	311,8 ± 12,6
CTCP_500	324,2 ± 10,2
CTCP_550	341,2 ± 29,6

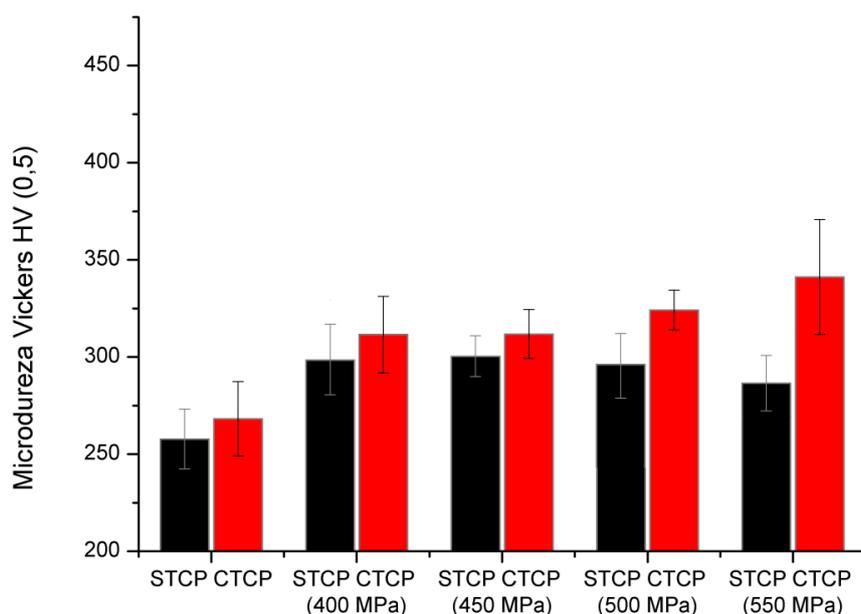


Figura 41. Comparação gráfica dos valores de microdureza das amostras com e sem TCP após ensaios.

Foi observado, no item 4.3, que todas as amostras ensaiadas, tratadas e não tratadas apresentaram a formação de estruturas cristalinas lamelares, características da martensita. A partir da formação dessa fase, a estrutura cristalina do material pode ter se deformado e, por sua vez, causado uma tensão residual. Assim, pode-se inferir que a tensão residual criada na estrutura cristalina dificultou a identificação, aumentando a microdureza do material. Analisando a Figura 41, observa-se que as amostras não tratadas não apresentaram variações de microdureza superiores à 3% após as ciclagens, girando em torno de HV 293,2. Já as amostras tratadas apresentaram uma tendência de

aumento na microdureza à medida que se aumentava a tensão máxima. Uma possível explicação para esse comportamento seria a formação dos óxidos que podem ter ocasionado deformações pontuais, além das relacionadas à formação da martensita.

4.7 FRACTOGRAFIA

As Figuras 42 e 43 apresentam a fractografia dos corpos de prova tratados e não tratados após as ciclagens mecânicas.

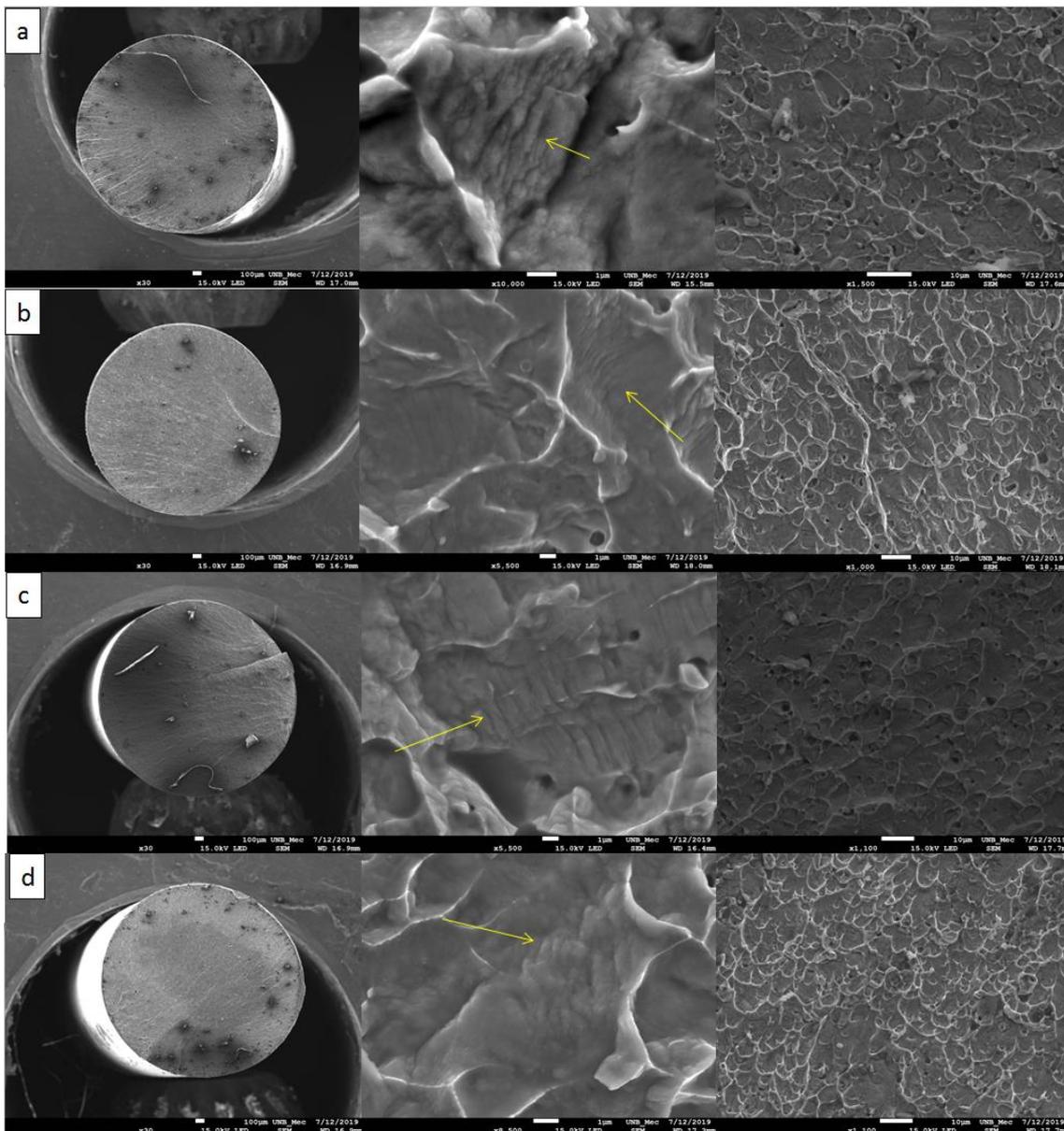


Figura 42. Fractografias dos corpos de prova sem TCP ensaiados com tensão máxima de 400 (a), 450 (b), 500 (c) e 550 (d) MPa.

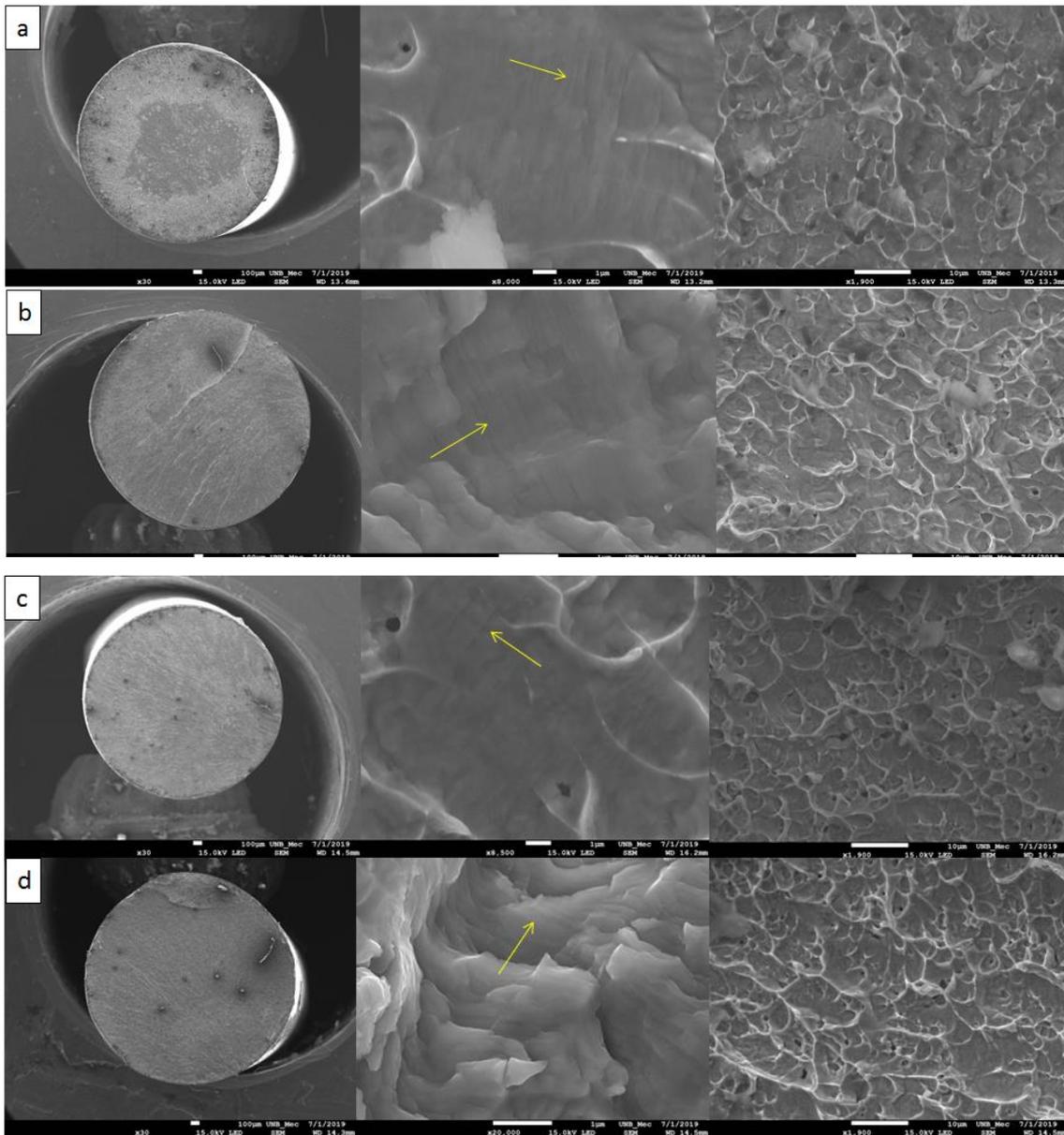


Figura 43. Fractografias dos corpos de prova com TCP ensaiados com tensão máxima de 400 (a), 450 (b), 500 (c) e 550 (d) MPa.

Visualmente, a região de falha do material, tanto tratado como não tratado criogenicamente, apresentou indícios de falha frágil, isto é, não exibiu uma deformação alongada no Estágio III. Todos os CP's apresentaram, no Estágio II, as estrias características de ensaios de fadiga. Apenas com ampliações nas regiões pôde-se identificar e diferenciar as regiões do Estágio II e III, assim como observado por Ramos (2012). A partir da análise das regiões de Estágio III, pôde-se avaliar que a falha, mesmo não apresentando macroscopicamente uma região de deformação permanente, apresentou concentração espaçada de dimples, característica de falha dúctil.

O material não tratado criogenicamente apresentou, visualmente, superfície mais rugosa, enquanto o material tratado apresentou maior homogeneidade. Chluba et. al (2015) acredita que a superfície rugosa é resultado da transformação incompleta da martensita residual e que pode influenciar a formação da trinca e a falha do material. Assim, consegue-se observar que esse fenômeno corrobora com aquilo observado por Bartasevicius (2019), pois o material tratado criogenicamente apresentou maiores índices de deformação residual.

Portanto, pode-se inferir que o material falhou por sobrecarga de tração durante o ensaio. A presença de dimples na região de falha, isto é, no Estágio III corrobora com estudos fractográficos realizados por Ramos (2012) e Bahador (2018), onde, também, foi constatada sua presença nos locais de falha de ligas de NiTi, caracterizando falha dúctil.

A partir das análises de EDS do capítulo 4.5, foi constatado que o TCP induz a formação de precipitados possivelmente identificados como os óxidos $TiNiO_3$. Yan et al. (2007) estudaram a influência de precipitados na vida à fadiga de uma liga NiTi, onde observou que a formação do precipitado Ti_3Ni_4 diminui a vida à fadiga e aumenta as temperaturas de transformação. Jiang et al (2016) observaram que a presença de óxidos em uma superliga de Níquel favoreceram o mecanismo de fratura intergranular. Portanto, pode-se inferir que o óxido $TiNiO_3$ pode ter influenciado na diminuição da vida à fadiga do material, possivelmente justificando a menor vida à fadiga quando comparada com o material não tratado criogenicamente, isto é, considerado como recebido.

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho, uma liga pseudoelástica de $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ foi submetida a um Tratamento Criogênico Profundo por um período de 24 horas. Em seguida, fez-se ensaios dinâmicos em 4 diferentes valores de tensão máxima, comparando o material como recebido com o tratado criogenicamente. Fez-se também, a caracterização do ponto de vista microestrutural e químico com o objetivo de se identificar possíveis alterações do material causados pelo tratamento criogênico. Algumas conclusões podem ser feitas.

1. De acordo com os resultados de Bartasevicius (2019), o material tratado criogenicamente apresentou um aumento nos níveis de deformação residual e recuperável, diminuição nas tensões de transformação e diminuição na vida à fadiga quando comparada à liga NiTi considerada como recebida.

2. A partir da revelação metalográfica, foi observado que, de uma forma geral, a amostra tratada criogenicamente não apresentou diferenças morfológicas, apenas apresentando a formação de óxidos, provavelmente sendo o TiNiO_3 , identificados nos ensaios EDS . Os ensaios de microdureza revelaram que a amostra tratada criogenicamente apresentou valores da ordem de 4% maiores quando comparadas ao material considerado como recebido. Os ensaios DRX demonstraram que o material tratado criogenicamente não apresentou variação na estrutura cristalina, apresentando apenas a fase austenítica antes e depois do tratamento criogênico. Portanto, pode-se inferir que o TCP não produziu alterações do ponto de vista da estrutura cristalina do material, mas induziu a formação de alguns óxidos que, por sua vez, podem ter introduzido tensões residuais e que podem justificar o aumento da microdureza do material.

3. As amostras retiradas após os ensaios dinâmicos corroboraram com os resultados obtidos por Bartasevicius (2019), onde o material apresentou a formação de martensita retida ao longo da ciclagem, representada pela deformação residual. A formação da martensita residual foi confirmada morfológicamente pela análise das micrografias de todos os corpos de prova, onde apresentaram estrutura lamelar característica dessa fase. Os ensaios de difratometria confirmaram, também, a formação da fase martensítica

(estrutura cristalina B19') nas amostras cicladas. Essa formação cristalina, pode justificar o aumento de uma forma geral na microdureza do material.

4. A partir da análise em MEV da região de falha, não foram constatadas diferenças evidentes nas amostras tratadas e não tratadas criogenicamente. Todos os corpos de prova apresentaram estrias de fadiga e a presença de dimples, denotando uma falha dúctil por sobrecarga no último estágio da falha. Assim, pode-se inferir que o TCP, pelo fato de ter oxidado o material, pode ter impactado na vida à fadiga estrutural do material.

Sugere-se, em trabalhos futuros, que seja feito uma avaliação da fadiga funcional e estrutural dessa liga NiTi pseudoelástica submetida a diferentes tempos de imersão em nitrogênio líquido. Sugere-se, também, que seja feita a caracterização do material antes e depois do TCP, assim como a caracterização do material antes e depois dos ensaios dinâmicos. Desse modo, pode-se entender, de fato, o que o Tratamento Criogênico Profundo induz no material e como o tempo de imersão influencia sob o ponto de vista da vida à fadiga estrutural e funcional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM E466-96 (1996). Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

ASTM E407-99 (1999). Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

ASTM F2516-06 (2006). Standard Test Method for Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

ASTM E466-15 (2015). Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

ASM International (1992). Handbook: Fractography. Vol.12. Ohio, USA: ASM International.

ASM International (2002). Handbook: Failure Analysis and Prevention. Vol.11. Ohio, USA: ASM International.

Bahador, A.; Hamzah, E.; Kondoh, K.; Abubakar, T. A.; Yusof, F.; Umeda, J.; Saud, S. N.; Ibrahim, M. K. (2018). Microstructure and superelastic properties of free forged Ti–Ni shape-memory alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. Vol. 28, p. 502-51.

Bailey, C. A. (1971). *Advanced Cryogenics*. 3^a ed. New York: Plenum Publishing Co., 527 p.

Barron, R.F. (1982). Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. *Cryogenics*. Vol. 22, p. 409-413.

Bartasevicius, D. (2019). Efeito do tratamento criogênico no comportamento pseudoelástico à fadiga de uma liga NiTi com memória de forma. Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 105p.

Bucsek, A. N.; Stebner, A. P.; Paranjape, H. M. (2016). Myths and Truths of Nitinol Mechanics: Elasticity and Tension–Compression Asymmetry. *Shape Memory and Superelasticity*. Vol. 2, p. 264-271.

Callister, W. D. Jr. (1997). Materials science and engineering: an introduction. *New York: J. Wiley & Sons*, 4. Ed.

Castilho, W.S. (2017). Contribuição a Influência de Tratamento Criogênico em Propriedades Térmicas e Mecânicas das Ligas NiTi Austenítica e Martensítica com Memória de Forma. Tese de Doutorado em Sistemas Mecatrônicos. *Publicação T13*, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

Collins, D. N. (1998). Cryogenic treatment of tool steels. *Advanced Materials & Processes*. Vol. 12, p. H23-H29.

Collins, D. N.; Dormer, J. (1997). Deep Cryogenic Treatment of a D2 Cold-work tool steel. *Heat Treatment of Metals*. Vol. 3, p. 71-74.

Cruz Filho, B. F. da (2016). Avaliação do efeito de Tratamento Criogênico em Propriedades Mecânicas e Térmicas da Liga Ni48-Ti52. Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos, *Publicação ENM.DM-103/16*, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 104p.

Chluba, C.; Ge, W.; Miranda, R. L.; Strobel, J.; Kienle, L.; Quandt, E. Wuttig, M. (2015). Ultralow-fatigue shape memory alloy films. *Science*. Vol. 348, p. 1004-1007.

Cooper, C.V.; Fine, M. E. (1985). *Metallurgical and Materials Transactions*. Vol. 16A (No. 4), p. 641-649.

Delaey, L.; Krishnan, V.R.; Tas, H.; Warlimont, H. (1974). Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. Part 1: Structural and microstructural changes associated with the transformations. *Journal of Materials Science*. Vol. 9, p. 1521-1535.

Dolce, M.; Cardone, D. (2001). Mechanical behaviour of shape memory alloys for seismic applications 2. Austenite NiTi wires subjected to tension. *International Journal of Mechanical Sciences*. Vol. 43, p. 2657-2677.

Ducos, P. C. D. (2006). Transformações de Fase de Ligas de NiTi para Ortodontia. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 74 p.

Farina, P. F. S. (2011). Efeito das adições de tratamentos criogênicos e de alívio de tensões no ciclo térmico do aço ferramenta AISI D2. Tese de Doutorado em Engenharia – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 122 p.

Firstov, G. S.; Vitchev, R. G.; Kumar, H.; Blanpain, B.; Van Humbeeck, J. (2002). Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*. Vol. 23, p. 4863-4871.

Forsyth, J.P.E. (1963). [*Acta Metallurgica*](#). Vol. 11, p. 703.

George, G. K.; Sanjeev, K. ; Sekar, M. (2011). An in vitro evaluation of the effect of deep dry cryotreatment on the cyclic fatigue resistance of three rotary nickel titanium instruments. *Journal of Conservative Dentistry*. Vol. 14, p. 169-172.

Gobbi, S. J. (2009). Influência do tratamento criogênico na resistência ao desgaste do aço para trabalho a frio AISI D2. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 96 p.

Hornbogen, E. (2004). Review Thermo-mechanical fatigue of shape memory alloys. *Journal of Materials Science*. Vol. 39, p. 385-399.

Hodgson, D. E.; Brown, J. W. (2000). Using Nitinol Alloys. *Shape Memory Applications*. Inc, San Jose, California.

Humbeeck, J. V. (1991). Shape memory alloys: a material and a technology. *Advanced Engineering Materials*. Vol. 3, p. 837-850.

Huang, J.Y.; Zhu, Y.T.; Liao, X.Z.; Beyerlein, I.J.; Bourke, M.A.; Mitchell, T.E. (2003). Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. *Materials Science and Engineering*. Vol. A339, p. 241-244.

Janocha, H. (Editor) (2007). *Adaptronics and Smart Structures: Basics, Materials, Design and Applications*. 2^a ed. Springer, 544p.

Jaware, V. B.; Takale, A. M. (2015). Review on EDM and Wire-EDM machining of TiNi Shape Memory Alloys. *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences*. Vol. 3, p. 99-108.

Jiang, R.; Gao, N.; Ward, M.; Aslam, Z.; Walker, J. C.; Reed, P. A. S. (2016). Effects of oxidation on fatigue crack initiation and propagation in an advanced disk alloy. *13th International Symposium on Superalloys*. Seven Springs, Pennsylvania, USA.

Kang, G.; Song D. (2015). Review on Structural Fatigue of NiTi Shape Memory Alloys: Pure Mechanical and Thermo-mechanical ones. *Theoretical and Applied Mechanics Letters*, v.5, p. 245-254.

Kim, J. W.; Griggs, J. A.; Regan, J. D.; Ellis R. A.; Cai, Z. (2005). Effect of cryogenic treatment on nickel-titanium endodontic instruments. *International Endodontic Journal*. Vol. 38, p. 364-371.

Kozlick, S. B. (2013). Effect of Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys. Tese de Doutorado – Department of Mechanical and Industrial Engineering, College of Engineering at the University Montreal, Quebec, Canada, 113 p.

Krishnan, H.; Delaey, R. E.; Warlimont, H. (1974). Thermoelasticity, pseudoelasticity, and the memory effects associated with martensitic transformations - Part 2: The macroscopic mechanical behavior. *Journal of Materials Science*. Vol. 9, p. 1521–1535.

Lagoudas, D. C. (Editor). (2008). Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications. *1st ed. New York: Springer*, 435 p.

Lagoudas, D. C.; Miller, D. A.; Rong, L.; Kumar, P. K. (2009). Thermomechanical Fatigue of Shape Memory Alloys. *Smart Materials and Structures*. Vol. 18, 12 p.

Lal, M.; Renganarayanan, S.; Kalanidh, A. (2001). Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steels. *Cryogenics*. Vol. 41, p. 149-155.

Law, C. C.; Blackburn, M. J. (1980). *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 11A (No. 3), p. 495-507.

Leo, D. J. (2007). *Engineering Analysis of Smart Material Systems. 1^a ed. John Wiley & Sons*, 576 p.

Lemanski, J. L. (2005). *Cryogenic Shape Memory Alloy Actuators for Spaceport Technologies: Materials Characterization And Prototype Testing. Tese de Doutorado - Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering, College of Engineering at the University of Central Florida, Orlando*, 106 p.

Mahtabi, M. J.; Shamsaei, N.; Mitchell, M. R. (2015). Fatigue of Nitinol: The state-of-the-art and ongoing challenges. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Vol. 50, p. 228-254.

Mahtabi, M. J.; Yadollahi, A.; Rahmati, M.; Stone, T. W. (2018). Correlation Between Hardness and Loading Transformation Stress of Superelastic NiTi. *Arabian Journal for Science and Engineering*. Vol. 43, p. 5029-5033.

Maletta, C.; Casati, R.; Sgambitterra, E.; Furgiuele, F.M. (2012). Fatigue of pseudoelastic NiTi within the stress-induced transformation regime: A modified Coffin-Manson approach. *Smart Materials and Structures*. Vol. 21, 7p.

Maletta, C.; Sgambitterra, E.; Furgiuele, F.; Casati, R.; Tuissi, A. (2014). Fatigue properties of a pseudoelastic NiTi alloy: Strain ratcheting and hysteresis under cyclic tensile loading. *International Journal of Fatigue*, v. 66, p. 78 - 85.

Mammano, G. S.; Dragoni, E. (2011). Functional fatigue of shape memory wires under constant-stress and constant-strain loading conditions. *Procedia Engineering*. Vol. 10, p. 3692-3707.

Mammano, G. S.; Dragoni, E. (2014). Functional fatigue of Ni-Ti shape memory wires under various loading conditions. *International Journal of Fatigue*. Vol. 69, p. 71-83.

Mammano, G. S.; Dragoni, E. (2015). Effect of stress, heating rate, and degree of transformation on the functional fatigue of Ni-Ti Shape Memory Wires. *Journal of Materials Engineering Performance*. Vol. 24, p. 2709-2719.

May, L. (1978). *Failure Mechanisms and Metallography. Metallography in Failure Analysis. 1^a ed. Springer*, 302 p.

- McCormick, P.G.; Liu, Y. (1994). Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi-II. Effect on transformation cycling. *Acta Metallurgica et Materialia*. Vol. 42, p. 2407-2413.
- Melton, K. N.; Mercier, O. (1979). Fatigue of NiTi thermoelastic martensites. *Acta Metallurgica*. Vol. 27, p. 137-144.
- Meng, F.; Tagashira, K.; Sohma, H. (1994). Wear resistance and microstructure of cryogenic treated Fe-1.4Cr-1C bearing steel. *Scripta Metallurgica e Materialia*. Vol. 31, p. 865- 868.
- Miller, D. A.; Lagoudas, D. C. (2000). Thermomechanical characterization of NiTiCu and NiTi SMA actuators: influence of plastic strains. *Smart Materials and Structures*. Vol. 9, p. 640-652.
- Miyazaki, S.; Otsuka, K.; Suzuki, Y. (1981). Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6 at % alloy. *Scripta Metallurgica*. Vol. 15, p. 287-292.
- Miyazaki, S.; Igo, Y.; Otsuka, K. (1986). Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of NiTi alloys. *Acta Metallurgica*. Vol. 34, p. 2045-2051.
- Mohan, L.; Renganarayanan, S.; Kalanidhi, A. (2001). Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steel. *Cryogenics*. Vol. 41, p.149-155.
- Neumann, P. (1974). *Acta Metallurgica*. Vol. 22, p. 1155-1178.
- Otsuka, K.; Wayman, C. M. (1998). Shape Memory Materials. *Cambridge University Press*, 300 p.
- Otsuka, K.; Ren, X. (1999). Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys, *Intermetallics*. Vol. 7, p. 511-528.
- Otsuka, K.; Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, Vol.50, p. 511-678.

Otubo, J., Nascimento, F. C., Mei, P. R., Pavie I. P., Kaufman, M. J. (2002). Influence of austenite grain size on the mechanical properties of stainless SMA. *Materials Transactions, JIM*. Vol. 43, p. 916-919.

Pellizari, M.; Molinari, A. (2002). Deep Cryogenic Treatment of Cold Work Tool Steel. *6th International Tooling Conference*. Karlstad, Suécia, p. 657-669.

Pelloux, R. M. N. (1969). *Transactions ASM*. Vol. 62, p. 281-285.

Pelton, A. R.; DiCello, J.; Miyazaki, S. (2000). Optimization of processing and properties of Medcal-grade nitinol wire. *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. International Organization on SMST*. Pacific Grove, CA, p. 361-374.

Pelton, A. R. (2011). Nitinol Fatigue: A Review of Microstructures and Mechanisms. *Journal of Materials Engineering and Performance*. Vol. 20, p. 613-617.

Ramos, A. D. O. (2012). Fadiga funcional e estrutural de fios de ligas NiTi com memória de forma em regime superelástico. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 108 p.

Ramos, A. D. O.; Araújo, C. J.; Oliveira, H. M. R.; Macêdo, G. A.; Lima, A. G. B. (2018). An experimental investigation of the superelastic fatigue of NiTi SMA wires. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40:206.

Rapisarda, E.; Bonaccorso, A.; Tripi, T. R.; Fragalk, I.; Condorelli, G.G. (2000). The effect of surface treatments of nickel-titanium files on wear and cutting efficiency. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology*. Vol. 89, p. 363–368.

Richards, C.E.; Lindley, T.C. (1972). *Engineering Fracture Mechanics*. Vol. 4, p. 951.

Ritchie, R.O.; Knott, J.F. (1974). *Material Science and Engineering*. Vol. 14, p. 7.

Robertson, S. W.; Pelton, A. R.; Ritchie, R. O. (2012). Mechanical fatigue and fracture of Nitinol. *International Materials Reviews*. Vol. 57, p. 1-37.

Rodriguez, P.; Guénin, G. (1989). Thermal and Thermomechanical Stability of Cu-Al-Ni Shape Memory Effect. *European Symposium on Martensitic Transformations*, p. 149-156.

Shackelford, J. F.; Meier, M. L. (2001). Introduction to Materials Science for Engineers. 5^a ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 696 p.

Smith, W. F. (1998). Princípio de ciência e engenharia dos materiais. McGraw- Hill, 3 ed.

Speich, G. R.; Leslie, W. C. (1972). Tempering of steel. *Metallurgical Transactions*. Vol. 3, p. 1043-1054.

Stephens, R. I.; Fatemi, A.; Stephens, R. R.; Fuchs, H. O. (2001). Metal fatigue in Engineering. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, 472 p.

Singh, A.; Chandak, M.G.; Saxena, A. (2013). Effect of cryogenic treatment on nickel-titanium endodontic instruments. *International Journal of Dental Clinics*. Vol. 5, p. 4-7.

Stróż, D. (2002). Studies of the R-phase transformation in a Ti-51at.%Ni alloy by transmission electron microscopy. *Scripta Materialia*. Vol. 47, p. 363-369.

Suresh, S. (1998). Fatigue of Materials. 2^a ed. Cambridge University Press, 704 p.

Tabanli, R. M.; Simha, N. K.; Berg, B. T. (1999). Mean stress effects on fatigue of NiTi. *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 273-275, p. 644-648.

Vinothkumar, T.; Deivanayagam K.; Gopalakrishnan P.; Arunachalam R. (2015). Microstructure of cryogenically treated martensitic shape memory nickel-titanium alloy. *Journal of Conservative Dentistry*. Vol. 18, p. 292-296.

Vinothkumar T. S.; Kandaswamy D.; Prabhakaran G.; Rajadurai A. (2016). Mechanical behavior of deep cryogenically treated martensitic shape memory nickel-titanium rotary endodontic instruments. *European Journal of Dentistry*. Vol. 10, p. 183-187.

Wang X.; Xu, B.; Yue, Z. (2008). Phase transformation behavior of pseudoelastic NiTi shape memory alloys under large strain. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 463, p. 417–422.

Williams, J.A. (1967). *Acta Metallurgica*. Vol. 15, p. 1119-1124, 1559-1562.

Wilkes, K. E.; Liaw, P. K.; Wilkes, K. E. (2000). The fatigue behavior of shape-memory alloys. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*. Vol. 52, p. 45-51.

Wood, W. A.; Head, A. K. (1950). *Journal of the Institute of Metals*. Vol. 79, p. 89.

Yan, X. J.; Yang, D. Z.; Liu, X. P. (2007). Influence of heat treatment on the fatigue life of a laser-welded NiTi alloy wire. *Materials Characterization*. Vol. 58, p. 262-266.

Anexo 1

Ficha de nº 1100132 do Crystallography Open Database utilizada para identificação da fase cúbica associada à Austenita B2.

d	2theta	Int.	h	k	l	Mult.
3.0150	29.6302	35.11	1	0	0	6
2.1319	42.3988	1000.00	1	0	1	12
1.7407	52.5764	9.40	1	1	1	8
1.5075	61.5144	134.94	2	0	0	6
1.3483	69.7466	10.64	2	0	1	24
1.2309	77.5606	228.73	2	1	1	24
1.0660	92.6436	66.13	2	0	2	12

Anexo 2

Ficha de nº 9016342 do Crystallography Open Database utilizada para identificação da fase monoclinica associada à Martensita B19'.

d	2theta	Int.	h	k	l	Mult
4.1032	21.6589	24.02	0	1	0	2
3.0715	29.0735	1000.00	0	1	1	4
2.8683	31.1832	16.13	1	0	0	2
2.4965	35.9741	30.54	1	-1	0	2
2.4386	36.8588	1.05	1	0	1	4
2.3161	38.8858	253.11	0	0	2	2
2.2280	40.4878	36.69	1	1	0	2
2.1977	41.0722	1.14	1	-1	1	4
2.0516	44.1441	85.30	0	2	0	2
2.0169	44.9441	7.04	0	1	2	4
2.0078	45.1588	20.07	1	1	1	4
1.8758	48.5329	16.07	0	2	1	4
1.8020	50.6604	9.09	1	0	2	4
1.7730	51.5491	2.16	-1	2	0	2
1.6979	54.0073	17.43	1	-1	2	4
1.6558	55.4974	56.52	-1	2	1	4
1.6057	57.3883	22.55	1	1	2	4
1.5809	58.3743	3.24	1	2	0	2
1.5357	60.2650	58.62	0	2	2	4
1.4961	62.0327	54.66	1	2	1	4
1.4451	64.4820	78.69	0	1	3	4
1.4341	65.0350	30.60	2	0	0	2
1.4078	66.4066	1.51	-1	2	2	4
1.4078	66.4093	18.19	2	-1	0	2
1.3700	68.4900	20.92	2	0	1	4
1.3677	68.6184	3.24	0	3	0	2
1.3596	69.0892	0.07	1	0	3	4
1.3469	69.8304	37.10	2	-1	1	4
1.3132	71.8998	0.41	-1	1	3	4
1.3117	71.9903	9.25	0	3	1	4
1.3057	72.3761	3.25	1	2	2	4
1.3057	72.3787	3.23	2	1	0	2
1.2968	72.9503	17.67	-1	3	0	2
1.2691	74.8147	4.24	1	1	3	4
1.2567	75.6808	32.86	2	1	1	4
1.2488	76.2432	6.87	-1	3	1	4
1.2483	76.2828	7.09	2	-2	0	2
1.2337	77.3504	3.63	0	2	3	4
1.2193	78.4360	32.05	2	0	2	4
1.2053	79.5294	21.06	2	-2	1	4
1.2030	79.7118	19.52	2	-1	2	4
1.1805	81.5477	17.86	1	3	0	2
1.1777	81.7799	3.80	0	3	2	4
1.1644	82.9208	14.53	-1	2	3	4
1.1580	83.4774	19.29	0	0	4	2
1.1439	84.7451	0.45	1	3	1	4
1.1374	85.3469	3.72	2	1	2	4
1.1315	85.8941	21.17	-1	3	2	4
1.1145	87.5359	0.88	0	1	4	4
1.1140	87.5827	6.40	2	2	0	2
1.1046	88.5236	16.80	1	2	3	4
1.0988	89.1102	8.82	2	-2	2	4
1.0831	90.7576	0.25	2	2	1	4
1.0738	91.7701	1.68	1	0	4	4
1.0554	93.8500	4.87	-2	3	0	2
1.0517	94.2791	24.44	1	3	2	4
1.0508	94.3896	7.86	2	0	3	4
1.0505	94.4231	3.04	-1	1	4	4
1.0403	95.6472	14.61	2	-1	3	4
1.0290	97.0390	1.77	-2	3	1	4
1.0275	97.2304	4.18	1	1	4	4
1.0258	97.4488	0.00	0	4	0	2
1.0238	97.7022	3.85	0	3	3	4
1.0085	99.7189	12.64	0	2	4	4