



**CONTRIBUIÇÃO À INFLUÊNCIA DE  
TRATAMENTO CRIOGÊNICO EM  
PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS  
DAS LIGAS NiTi AUSTENÍTICA E  
MARTENSÍTICA COM MEMÓRIA DE FORMA**

**Weimar Silva Castilho**

**TESE DE DOUTORADO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**CONTRIBUIÇÃO À INFLUÊNCIA DE TRATAMENTO  
CRIOGÊNICO EM PROPRIEDADES TÉRMICAS E  
MECÂNICAS DAS LIGAS NiTi AUSTENÍTICA E  
MARTENSÍTICA COM MEMÓRIA DE FORMA**

**WEIMAR SILVA CASTILHO**

**ORIENTADOR: PROF. Dr. EDSON PAULO DA SILVA**

**TESE DE DOUTORADO EM SISTEMAS MECATRÔNICOS**

**BRASÍLIA/DF: ABRIL DE 2017.**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**CONTRIBUIÇÃO À INFLUÊNCIA DE TRATAMENTO  
CRIOGÊNICO EM PROPRIEDADES TÉRMICAS E  
MECÂNICAS DAS LIGAS NiTi AUSTENÍTICA E  
MARTENSÍTICA COM MEMÓRIA DE FORMA**

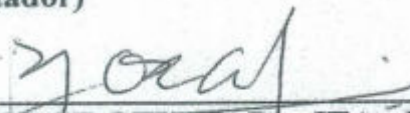
**WEIMAR SILVA CASTILHO**

TESE 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 DOUTOR EM SISTEMAS  
MECATRÔNICOS.

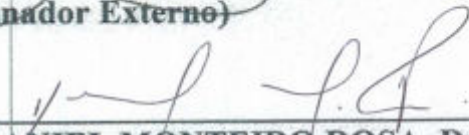
APROVADA POR:



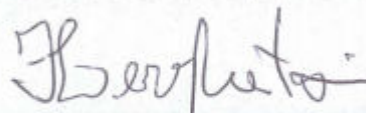
Prof. EDSON PAULO DA SILVA, Dr., ENM - UnB  
(Orientador)



Prof. JORGE OTUBO, Dr., ITA - DCTA  
(Examinador Externo)



Prof. DANIEL MONTEIRO ROSA, Dr., ENM - UnB  
(Examinador Externo)



Prof. FLAMINIO LEVY NETO, Dr., ENM - UnB  
(Examinador Interno)

BRASÍLIA/DF, 12 DE ABRIL DE 2017.

## FICHA CATALOGRÁFICA

CASTILHO, WEIMAR SILVA.

Contribuição à Influência de Tratamento Criogênico em Propriedades Térmicas e Mecânicas das Ligas NiTi Austenítica e Martensítica com Memória de Forma. (Distrito Federal) 2017. 108p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Sistemas Mecatrônicos, 2017).

Tese de Doutorado-Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Ligas com memória de Forma

2. Criogenia

3. Caracterização Microestrutural

4. NiTi

I. ENM/FT/UnB

II. Título ENM. TD.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CASTILHO, W.S. (2017). Contribuição à 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.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Weimar Silva Castilho

TÍTULO: Contribuição à Influência de Tratamento Criogênico em Propriedades Térmicas e Mecânicas das Ligas NiTi Austenítica e Martensítica com Memória de Forma.

GRAU: Doutor

ANO: 2017

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

---

Weimar Silva Castilho  
[weimarcastilho@yahoo.com.br](mailto:weimarcastilho@yahoo.com.br)



## DEDICATÓRIA

À minha amada esposa e companheira  
Juliana Castilho e aos meus filhos amados  
Maria Lúcia e João Francisco.

## AGRADECIMENTOS

À inteligência suprema e a causa primária de todas as coisas.

Agradeço à Juliana, minha amada, que ajudou e muito em cada etapa deste trabalho, através de seu abraço e seu amor, suas palavras de incentivo e sua presença sempre constantes ao meu lado. Agradeço também aos meus filhos Malú e Joãozinho, com o incrível poder de um abraço bem forte, que dissolve todas as minhas dificuldades e para completar um sorriso sincero e revigorante estampado em rostos angelicais.

Aos meus pais João Francisco de Castilho e Aparecida de Deus Castilho, pela educação recebida desde a tenra idade, não só pela formal, mas pela formação moral e de valores.

À minha mãe Maria Reinildes da Silva Castilho (*in memoriam*) que a cada etapa concluída na minha vida, vibra de alegria sentindo assim também realizada.

Aos meus amados irmãos, que sempre torceram muito por mim, Eliane, Dayanna e Danillo.

Ao meu orientador Professor Dr. Edson Paulo da Silva pelo compartilhamento dos saberes, pelas orientações valiosas, pela paciência e principalmente pela dedicação. Mesmo findando essa etapa será sempre para mim, o eterno exemplo de professor e profissional, deixando de ser o professor orientador para ser o orientador amigo.

Aos amigos Artur Ribeiro de Oliveira, Bartholomeu Ferreira Cruz Filho, Carlos Eduardo da Silva Santos, Jeanisson César Mariano Silva e Tadeu Castro da Silva, pelo companheirismo e apoio foram muitos os momentos que compartilhamos conhecimento, angustias e alegrias.

Ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Tocantins – Campus Palmas.

Aos técnicos e amigos Alexandre Madruga Silveira e Edson Lucas que auxiliaram, na preparação de alguns corpos de provas e nos ensaios de metalografia.

A todos os professores que formam o corpo docente do programa de pós-graduação em Sistemas Mecatrônicos (PPMEC).

## RESUMO

As ligas com memória de forma possuem a habilidade de retornar, após uma deformação pseudoplástica a um formato ou tamanho previamente definido, quando submetidas a um ciclo termomecânico adequado. Essas ligas exibem duas propriedades fundamentais: a pseudoelasticidade e o efeito memória de forma. O tratamento criogênico é muito utilizado na indústria para melhorar as propriedades mecânicas dos aços, fundamentalmente a resistência ao desgaste. O objetivo desta pesquisa foi investigar se e como o tratamento criogênico afetaria as propriedades térmicas e mecânicas de duas ligas de NiTi, sendo uma austenítica  $Ni_{57}Ti_{43}$  e outra martensítica  $Ni_{55}Ti_{45}$  na faixa de temperatura de  $24^{\circ}C$  à  $27^{\circ}C$ . A metodologia empregada consistiu de uma análise experimental comparativa entre propriedades térmicas e mecânicas das ligas como recebidas, com as tratadas criogenicamente. E de análise microestrutural dos mesmos materiais para explicar os resultados. O tratamento criogênico consistiu em um resfriamento à  $-196^{\circ}C$ , por imersão em nitrogênio líquido, em diferentes tempos de imersão que variaram entre 6 e 48 horas. As propriedades térmicas (temperaturas de transformação de fase e calor latente de transformação) foram avaliadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), e as mecânicas (módulo de elasticidade e amortecimento) por excitação por impulso, também foi avaliada a dureza Rockell - B. A análise microestrutural foi realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de raios X (DRX) e Fluorescência de raios X (FRX). Os resultados mostraram que, independente do tempo de resfriamento criogênico, o módulo elástico, a dureza e as fases presentes no material não sofreram modificações. Porém, houve aumento nas seguintes propriedades das ligas: temperatura de transformação de fase, histerese térmica e amortecimento. As observações das análises microestruturais permitiram concluir que não houve aumento no tamanho médio do grão.

## ABSTRACT

The shape-memory alloys bear the ability of returning, after a pseudoplastic deformation, to a size or shape previously when submitted to an adequate thermomechanical cycle. Those alloys present two fundamental properties: the pseudoelasticity and the shape-memory effect. The cryogenic treatment is very much used in industry for the improvement of the mechanical properties of the steel, essentially the abrasion resistance. The objective of this research was to investigate whether and how the cryogenic treatment would affect the thermal and mechanical properties of two shape-memory alloys, one austenitic Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> and another martensitic Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>, in a temperature range from 24 °C to 27° C . The method consisted of an experimental comparative analysis of the thermal and mechanical properties of the alloys in as received and the cryogenically treated conditions. Also a microstructural analysis of the same material was carried out to explain the results. The cryogenic treatment consisted of a cooling action at -196 ° C through immersion in liquid nitrogen in different periods of immersion that varied between 6 and 48 hours. The thermal properties (phase transformation temperatures and transformation latent heat) were evaluated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the mechanic (modulus of elasticity and damping) technique through impulse excitation; the hardness was also evaluated. The microstructural analysis accomplished through Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF). The results showed that apart the cryogenic cooling time, the modulus of elasticity, the hardness and the phases that were present in the material did not undergo modifications. Nevertheless, there was an increase in the following properties of the alloys: toughness, phase transformation temperature, thermal hysteresis and damping. The observations of the microstructural analyses enabled the conclusion that there was no increase in the average grain size.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contexto e Motivação.....	2
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Contribuição deste trabalho .....	5
1.4 Metodologia.....	5
1.5 Organização do trabalho .....	6
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Aspectos Microestruturais e Termodinâmicos das LMF .....	8
2.1.1 Transformação Martensítica Termoelástica .....	8
2.1.1.2 Variação da energia livre na transformação martensítica.....	9
2.1.2 Fase Martensítica B19' e Fase Austenítica B2 - NiTi.....	12
2.1.3 Fase R ou Romboédrica.....	15
2.2 Comportamento Termomecânico das LMF .....	15
2.2.1 Pseudoplasticidade.....	16
2.2.2 Efeito Memória de Forma.....	17
2.2.3 Pseudoelasticidade .....	18
2.2.4 Diagrama de Fases da Liga Ni-Ti.....	19
2.3 Amortecimento.....	20
2.4 Tratamentos criogênicos .....	22
2.5 Tratamento Criogênico nos Metais .....	23
2.6 Aplicações e tratamentos criogênicos em LMF - NiTi .....	25
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
3.1 Identificação das ligas investigadas.....	33
3.2 Considerações gerais .....	33
3.3 Corte dos corpos de provas.....	35
3.4 Recozimento dos CP's Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> .....	36
3.5 Caracterizações Térmica e Mecânica .....	39
3.6 Caracterização Microestrutural.....	44
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
4.1 Análise Térmica - Temperaturas e Calor Latente de Transformação.....	50
4.2 Análise Microestrutural – Fluorescência de Raio X.....	58
4.3 Análise Microestrutural – Difração de raio X .....	59
4.4 Análise Microestrutural - Microscópica Confocal .....	64
4.5 Análise Microestrutural - Microscopia Eletrônica de Varredura .....	66

4.6	Módulo de Elasticidade Dinâmico.....	71
4.7	Amortecimento .....	73
4.8	Dureza Rockwell B.....	76
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES .....		79
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		81
Anexo A.....		91
Anexo B.....		92

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Instrumento endodôntico em rotação no interior do canal curvo (Fonte: <a href="http://micro-mega.com/one-shape/protocole/">http://micro-mega.com/one-shape/protocole/</a> ; acesso em abril de 2017).....	3
Figura 2.1. Evolução da fração volumétrica de martensita com a temperatura (Esquemático). 9	
Figura 2.2. Representação esquemática da variação das energias livre em função das temperaturas $M_i$ e $A_i$ (Funakubo, 1987 - Adaptada). ....	10
Figura 2.3. Ilustração da transformação martensítica (Nishiyama, 1978).....	12
Figura 2.4. Representação esquemática das 24 variantes da estrutura CsCl (Nishiyama, 1978). .....	13
Figura 2.5. Representação esquemática da Martensita – NiTi (a) maclada (B19') e (b) demaclada (Wayman, 1990 - Adaptado). ....	14
Figura 2.6. Estrutura B2 das ligas de NiTi - Esquemático (Wayman, 1990 - Adaptado). ....	14
Figura 2.7. Representação da curva tensão deformação pseudoplástica. ....	16
Figura 2.8. Diagrama tensão-deformação-temperatura das LMF - Esquemático.....	17
Figura 2.9. Curva $\sigma - \epsilon$ pseudoelástica típica das LMF - esquemático.....	18
Figura 2.10. Diagrama de fases do sistema NiTi (Otsuka & Ren, 1999). ....	19
Figura 3.1. Fluxograma dos experimentos da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> .....	33
Figura 3.2 Fluxograma dos experimentos da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> . ....	34
Figura 3.3. Máquina de corte - vista frontal. ....	35
Figura 3.4. Forno elétrico Nabertherm. ....	37
Figura 3.5. Histórico de temperatura do tratamento térmico.....	37
Figura 3.6. Dewar criogênico. ....	38
Figura 3.7. Histórico de temperatura do tratamento Criogênico. ....	38
Figura 3.8. Calorímetro Diferencial de Varredura DSC 8500 Perkin Elmer® (LabMatl).....	39
Figura 3.9. Banho de Limpeza Ultrassom - Q335D.....	40
Figura 3.10. Histórico de temperatura no ensaio do DSC. ....	41
Figura 3.11. Sonelastic®; 1: Sistema de suporte Sonelastic RTS-Auto; 2:Sistema de excitação Sonelastic IED1; 3:Pulsador com solenóide tubular1; 4: Microfone; 5: Corpo de prova. ....	42
Figura 3.12. CP's utilizados nos ensaios dinâmicos.....	43
Figura 3.13. Durômetro Pantec modelo Rasn-Rs Panambra (LabMatl).....	43
Figura 3.14. Difratômetro DRX-6000 da SHIMADZU (LabMati).....	44
Figura 3.15. CP usado no ensaio de DRX. ....	45
Figura 3.16. FRX modelo EDX-720 (Fonte: <a href="http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos">www.shimadzu.com.br/analitica/produtos</a> acessado em junho de 2013).....	46
Figura 3.17. Microscópio Confocal. ....	47
Figura 3.18. MEV JSM-7001F Jeol (Laboratório de Metalurgia do ENM/UnB). ....	48
Figura 3.19. CP para o MEV. ....	49
Figura 4.1. Curva DSC para a liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> sem tratamento criogênico. ....	51
Figura 4.2. Curva DSC para a liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> sem tratamento criogênico. ....	51
Figura 4.3. Histerese térmica entre a fase austenita e martensita da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> . ....	55
Figura 4.4 Histerese térmica entre a fase austenita e martensita da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> . ....	56
Figura 4.5. Evolução do calor latente com tratamento criogênico da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> (Fonte: Própria). ....	57



Figura 4.6. Evolução do calor latente com tratamento criogênico da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> (Fonte: Própria).....	57
Figura 4.7. Difratoograma do CPCRA.....	59
Figura 4.8. Sobreposição dos difratogramas dos CP's de Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> . ....	60
Figura 4.9 Difratoograma do CPCRM.....	62
Figura 4.10. Sobreposição dos difratogramas dos CP's de Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> . ....	62
Figura 4.11. Microestrutura dos CPCRM sem tratamento criogênico (aumento de 100x). ....	64
Figura 4.12. Microestrutura dos CP's tratados criogenicamente (aumento de 100x).....	65
Figura 4.13. Micrografia MEV (a) CPCRA, (b) CPCRM.....	66
Figura 4.14. Micrografia MEV da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> (a) CP12HA, (b) CP24HA, (c) CP36HA e (d) CP48HA. ....	67
Figura 4.15 Micrografia da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> (a) CPCRM, (b) CP08HM, (c) CP16HM, (d) CP24HM.....	68
Figura 4.16. Análise EDS dos precipitados das amostras de Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> (a) CP12HA, (b) CP24HA, (c) CP36HA e (d) CP48HA. ....	69
Figura 4.17. Análise EDS dos precipitados das amostras de Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> (a) CPCRM (b) CP08HM, (c) CP16HM e (d) CP24HM. ....	70
Figura 4.18. Módulo elástico para diferentes tempos de imersão da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> (Fonte: Própria).....	72
Figura 4.19. Módulo elástico para diferentes tempos de imersão da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> (Fonte: Própria).....	72
Figura 4.20. Comparativo entre os Fatores de Amortecimento para os diversos tempos de imersão em NL da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> . (Fonte: Própria).....	74
Figura 4.21. Comparativo entre os Fatores de Amortecimento para os diversos tempos de imersão em NL da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> . (Fonte: Própria).....	75
Figura 4.22. Comparativo entre as durezas para os diversos tempos de imersão da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> . (Fonte: Própria).....	77
Figura 4.23. Comparativo entre as durezas para os diversos tempos de imersão da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> (Fonte: Própria).....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades das ligas Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> e Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> .....	35
Tabela 3.2. Dimensões dos CP's. ....	36
Tabela 3.3 Nomenclatura dos CP's .....	39
Tabela 4.1. Temperaturas de Transformação de Fases e Calores Latentes de Transformação das Ligas Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> sem tratamento e tratadas criogenicamente. ....	54
Tabela 4.2. Temperaturas de Transformação de Fases e Calores Latentes de Transformação das Ligas Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> sem tratamento e tratadas criogenicamente. ....	54
Tabela 4.3 Composição das ligas Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> e Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> .....	58
Tabela 4.4. Comparação entre os valores identificados no difratogramas da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> com os valores apresentado nas fichas JCPDS.....	61
Tabela 4.5. Comparação entre os valores identificados no difratogramas da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> com os valores apresentado nas fichas JCPDS.....	63
Tabela 4.6. Dados dos Grãos das amostras de Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> com e sem tratamento criogênico.....	66
Tabela 4.7. Dados dos Grãos das amostras de Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> com e sem tratamento criogênico.....	69
Tabela 4.8 Módulo de Elasticidade Dinâmico das amostras de Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> . ....	71
Tabela 4.9 Módulo de Elasticidade Dinâmico das amostras de Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> . ....	72
Tabela 4.10. Fator de amortecimento das amostras de Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> .....	73
Tabela 4.11 Fator de amortecimento das amostras de Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> .....	74
Tabela 4.12. Dureza Rockwell B das amostras de Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> .....	76
Tabela 4.13 Dureza Rockwell B das amostras de Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> .....	77

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos Latinos

$A_f$	Temperatura final de formação da austenita	[°C]
$A_i$	Temperatura inicial de formação da austenita	[°C]
$A_p$	Temperatura de pico endotérmico	[°C]
$d$	Distância interplanar de planos cristalográficos	[m]
$E$	Módulo de elasticidade	[GPa]
$E_A$	Módulo de elasticidade da fase austenítica	[GPa]
$E_M$	Módulo de elasticidade da fase martensítica	[GPa]
$M_f$	Temperatura final de formação da martensita	[°C]
$M_i$	Temperatura inicial de formação da martensita	[°C]
$M_p$	Temperatura de pico exotérmico	[°C]
$N$	Número de grão	[mm <sup>2</sup> ]
$n$	Tamanho médio do grão	[mm]
$Q$	Fator de qualidade	
$r$	Raio de nucleação	[m]
$R_f$	Temperatura final da fase R	[°C]
$R_i$	Temperatura inicial da fase R	[°C]
$t_i$	Tempo de imersão	[h]
$T$	Temperatura	[°C]
$\Delta E_{ir}$	Energias irreversíveis	[J]
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs	[J]
$\Delta G_c$	Varição da energia química por unidade de volume	[J]
$\Delta HT$	Histerese térmica	[°C]

### Símbolos Gregos

$\sigma_{A-M}$	Tensão associada à transformação austenita-martensita	[N/m <sup>2</sup> ]
$\sigma_{M-A}$	Tensão associada à transformação austenita-martensita	[N/m <sup>2</sup> ]
$\sigma$	Tensão	[N/m <sup>2</sup> ]
$\Delta t$	Varição de tempo	[h]

$\sigma^{crit}$	Tensão crítica	[N/m <sup>2</sup> ]
$\varepsilon$	Deformação	
$\varepsilon_{res}$	Deformação residual	
$\theta$	Ângulo de difração	[°]
$\lambda$	Comprimento de onda de raios X	[m]
$\xi$	Fração volumétrica de martensita	
$\delta$	Decremento logarítmico	
$\rho$	Densidade	
$\zeta$	Fator de amortecimento	

### Subscritos

$A \rightarrow M$	Transformação da fase austenita para martensita.
<i>aus</i>	Austenita.
<i>crit</i>	Crítica.
<i>f</i>	Final.
<i>i</i>	Início.
$M \rightarrow A$	Transformação da fase martensita para austenita.
<i>mar</i>	Martensita.
<i>max</i>	Máximo(a).
<i>min</i>	Mínimo(a).
<i>p</i>	Pico.
<i>ST</i>	Sem Tratamento.
<i>TC</i>	Tratamento Criogênico.

### Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
CP	Corpo de prova.
CPs	Corpos de provas.
CP12HA	CP liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> com imersão em nitrogênio líquido por 12 horas.
CP24HA	CP liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> com imersão em nitrogênio líquido por 24 horas.
CP36HA	CP liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> com imersão em nitrogênio líquido por 36 horas.
CP48HA	CP liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> com imersão em nitrogênio líquido por 48 horas.
CP08HM	CP liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> com imersão em nitrogênio líquido por 08 horas.

CP16HM	CP liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> com imersão em nitrogênio líquido por 16 horas.
CP24HM	CP liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> com imersão em nitrogênio líquido por 24 horas.
CPCRA	CP Sem Tratamento criogênico Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> .
CPCRM	CP Sem Tratamento criogênico Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> .
cps	Intensidade em contagens por segundo.
DCT	Tratamento Criogênico Profundo ( <i>Deep Cryogenic Treatment</i> ).
DRX	Difração de raios X.
DSC	Calorimetria Diferencial de varredura ( <i>Differential Scanner Calorimetry</i> ).
EDS	Espectroscopia de energia de raios X ( <i>Energy Dispersive x-Ray Detector</i> ).
EMF	Efeito de memória de forma.
Freq TF	Frequência "Time- Frequency".
FRX	Fluorescência de raios X.
HRB	Dureza Rockell B.
HRC	Dureza Rockell C.
LMF	Liga com Memória de Forma (Shape Memory Alloys).
MC	Microscopia Confocal.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
NASA	National Aeronautics and Space Administration.
NL	Nitrogênio líquido.
PE	Pseudoelasticidade.

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

As Ligas com Memória de Forma - LMF, em conjunto com os materiais piezoelétricos, magneto-estrictivos, fluidos eletro e magnetoreológicos, entre outros, formam uma classe de materiais conhecida como materiais inteligentes (Leo, 2007; Janocha, 1999; Lagoudas, 2008; Rogers, 1995;). Esses materiais têm a habilidade de alterar a sua forma, rigidez e frequência natural, mediante a imposição de campos elétricos, eletromagnéticos, de temperatura, etc, que os habilitam, principalmente, a serem utilizados como atuadores e/ou sensores (Rogers, 1995; Leo, 2007). De maneira especial, não se vislumbra o desenvolvimento de estruturas adaptativas para solução de grandes desafios tecnológicos sem o emprego de materiais inteligentes (Janocha, 1999).

As LMF são materiais com a capacidade de recuperar tamanho e/ou formas originais, quando submetidos a temperaturas e/ou carregamentos mecânicos específicos, por meio de transformações martensíticas induzidas térmica e/ou mecanicamente (Funakubo, 1987; Otsuka & Wayman, 1995; Delaey & Krishnan, 1974). Essas ligas apresentam duas características fundamentais são eles: o efeito de memória de forma (EMF) e a pseudoelasticidade (PE). O EMF é observado quando a liga é deformada abaixo de determinada temperatura característica e recupera completamente a sua forma inicial após ser aquecida acima de outra determinada temperatura característica. A PE é observada quando o material é deformado acima de uma temperatura característica, e a recuperação de forma original ocorre com o descarregamento (Otsuka & Ren, 1999; Thompson, 2000). Exemplos dessas ligas são NiTi, FeNi, NiAl, CuZn, AuCuZn entre outros (Otsuka & Wayman, 1995; Delaey & Krishnan, 1974).

Entre as diversas aplicações potenciais e comerciais das LMF destacam-se as aplicações médicas, mais especificamente as que empregam as ligas de NiTi, Elas foram relatadas pela primeira vez na década de 1970 (Cutright et al., 1973; Iwabuchi et al., 1975; Castleman et al., 1976; Ryhänen, 1999). No início da década de 1980 surgiram outras aplicações ortopédicas e ortodônticas (Castleman et al., 1976; Ryhänen, 1999). Os primeiros registros do uso das LMF na medicina foram em próteses ortopédicas, na fabricação de *stents* para desobstrução cardiovascular, fios-guias para cateteres de uso médico (endoscópios ativos), filtros de coágulos sanguíneos venais, além de placas ósseas para fixação de fraturas e próteses porosas de articulações (Ryhänen, 1999, Kim et al., 2005, Singh et al., 2013). As aplicações odontológicas mais comuns das LMF são os fios ortodônticos e as limas

endodônticas. Estas últimas são instrumentos endodônticos rotativos acionados a motor, utilizados como auxiliares no preparo químico-mecânico dos canais radiculares (Otsuka & Wayman, 1999; Hodgson & Brown, 2000; Otsuka & Kakeshita, 2002; Fernandes, 2003; Kim et al., 2005; Singh et al., 2013; Kozlick, 2013).

As primeiras aplicações das ligas NiTi em ortodontia datam da década de 1970, quando foram desenvolvidas muitos instrumentos e dispositivos que exploravam o comportamento pseudoelástico (Walia et al., 1988). Os fios ortodônticos e os instrumentos endodônticos de NiTi apresentavam maior flexibilidade (deformações pseudoelásticas de até 10%) e maior resistência à fratura e à torção, quando comparados aos instrumentos de aço inoxidável (Walia et al., 1988). No entanto, o processo de usinagem e fabricação desses instrumentos geram defeitos nas superfícies de corte, que diminui a resistência à fadiga do instrumento de NiTi, se comparada à vida a fadiga dos instrumentos de aços (Thompson, 2000). Os instrumentos de NiTi também apresentam uma dureza inferior à dos instrumentos de aço inoxidável (Schafer, 2002).

## **1.1 Contexto e Motivação**

Nas últimas décadas observou-se um aumento significativo da utilização de tratamentos criogênicos para melhoria das propriedades dos materiais. Na maioria dos aços o tratamento criogênico proporciona melhoria à resistência ao desgaste, supostamente devido a modificações microestruturais que ocorrem em temperaturas criogênicas (Bailey, 1971; Zhmud, 1980; Bryson, 1999; Huang et al., 2003; Huang et al., 2003; Sartori, 2009; Vales, 2010; Vales, 2010; Farina, 2011).

A utilização de temperaturas abaixo de 0°C para melhoria das propriedades dos aços é praticada desde a década de 1930 (Vales, 2010). A partir da década de 1970, com o desenvolvimento de tecnologias a baixas temperaturas, o processo criogênico foi estendido à -196°C. Este tipo de tratamento promove aumento expressivo da resistência ao desgaste e na tenacidade de vários aços ferramenta (Zhmud, 1980). Os mecanismos associados aos fenômenos que ocorrem na microestrutura durante a permanência dos aços em temperaturas criogênicas são basicamente: a transformação da austenita retida em martensítica, a precipitação de finos carbonetos com distribuição uniforme e o alívio das tensões residuais (Farina, 2011). Huang et al (2003) relatam aumento de vida de ferramentas em 72% depois de terem sido tratadas à -196° C (Huang et al., 2003). No caso particular de aços AISI M2, Sartori (2009) relata um aumento de 62% na resistência ao desgaste quando o aço é tratado



criogenicamente. Meng et al. (1994) e Yun et al. (1998) concluíram que o tratamento criogênico facilita a formação de carbonetos, além de promover uma distribuição mais homogênea, resultando no aumento da dureza do aço. Em algumas LMF, tais como NiTi e CuZnAl, o tratamento criogênico resultou no aumento da dureza em 8,3% e 3,2% respectivamente e proporcionou o aumento no fator de amortecimento em 116%, para a liga de NiTi (Zak, 1996; Albano, 2013; Kolisk, 2013; Lopes, 2014).

Um exemplo da necessidade de melhoria das propriedades das LMF são os instrumentos endodônticos de NiTi acionados a motor. Eles são uma alternativa aos de aço inoxidável por apresentarem melhores desempenhos no preparo químico-mecânico dos canais radiculares (Walia et al., 1998; Serene, 1995; Schafer, 2002). O melhor desempenho deve-se à sua maior flexibilidade, menor formação de defeitos no preparo dos canais, como degraus, reduzindo o tempo de tratamento quando comparado aos instrumentos de aço (Serene, 1995). Os estudos mais recentes sobre aplicação de tratamento criogênico em instrumentos endodônticos de NiTi relatam o aumento de dureza e da eficiência de corte em valores da ordem de 5% e 20% respectivamente (Singh et al., 2013; Vinothekumar et al., 2007).

O custo das limas endodônticas de NiTi são elevados, em comparação aos das limas de aço inoxidável. Dessa forma, a sua reutilização é muito comum. Em consequência disto, o material é submetido à ciclagem térmica proveniente da esterilização, o que pode levar à fadiga funcional (Walia et al., 1998; Schafer, 2002). Entretanto, é no preparo do canal que as limas são submetidas a cargas cíclicas e variáveis com o tempo, que provocam a fadiga estrutural. As tensões envolvidas podem ser compressivas, trativas ou cisalhantes no plano e ocorrem em maior intensidade no centro de curvatura do canal, como ilustra a Figura 1.1. Neste caso, o risco do material sofrer fadiga termomecânica (funcional) e/ou estrutural, reduzindo o seu uso em 70% se comparada às ligas de materiais convencionais (Eggeler et al., 2004).



Figura 1.1. Instrumento endodôntico em rotação no interior do canal curvo (Fonte: <http://micro-mega.com/one-shape/protocole/>; acesso em abril de 2017).

A fadiga termomecânica ou funcional refere-se à degradação, como consequência de carregamento cíclico, das propriedades mecânicas da liga que podem levar à perda de funcionalidades do material (Eggeler et al., 2004). Exemplo de tais degradações são as alterações da deformação recuperável, das temperaturas de transformação de fase, das tensões de transformação de fase induzida mecanicamente entre outras (Eggeler et al., 2004; Vinothekumar et al., 2007). A fadiga estrutural refere-se ao processo convencional de fadiga, ou dano microestrutural que se acumula durante o carregamento cíclico, podendo culminar em falha por fratura (Eggeler et al., 2004).

Em linhas gerais, observa-se que em diversas aplicações das LMF demandam-se por aprimoramentos das propriedades termomecânicas. Um exemplo atual disso é a necessidade de melhorar a resistência às fadigas estrutural e funcional. Os tratamentos criogênicos vêm sendo timidamente investigados com essas finalidades (Walia et al., 1998; Schafer, 2002; Eggeler et al., 2004). Entretanto, ainda não há conhecimento consolidado de como e por que os tratamentos criogênicos afetam as propriedades térmicas e mecânicas das LMF, não se conhece os mecanismos associados às alterações das propriedades já observadas.

## 1.2 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é avaliar se e como o tratamento criogênico por imersão em nitrogênio líquido a  $-196^{\circ}\text{C}$  afeta propriedades térmicas e mecânicas de duas ligas de NiTi austenítica ( $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ ) e outra martensítica ( $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ ), bem como a influência do tempo de imersão.

Os objetivos específicos são:

- Investigar como as temperaturas de transformação de fase, o calor latente de transformação, o módulo de elasticidade, o amortecimento e a dureza são afetados pelo tratamento criogênico e pelo tempo de imersão;
- Investigar os mecanismos associados às alterações nas propriedades observadas e estabelecer as relações entre tratamento criogênico e alterações observadas para as ligas investigadas;

### 1.3 Contribuição deste trabalho

A descrição do estado da arte mostra que tratamentos criogênicos podem ser utilizados para alterar propriedades das LMF. Singh et al. (2013) avaliaram a influência do tratamento criogênico em limas endodônticas rotativas de NiTi, e observaram que as tratadas criogenicamente apresentaram aumento de 20% na eficiência de corte, 7,3% na resistência ao desgaste e 13,2% na dureza. Kim et al. (2005) analisaram o efeito do tratamento criogênico em nitrogênio líquido à  $-196^{\circ}\text{C}$  em instrumentos endodônticos de  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ , predominantemente na fase austenítica em situações de uso. Eles concluíram que os instrumentos submetidos ao tratamento criogênico apresentaram aumento de 2,06% na dureza em relação ao grupo não tratado, porém, não houve melhoria na eficiência do corte. Vinothkumar et al. (2015) investigaram os efeitos do tratamento criogênico na dureza e na resistência ao desgaste nas SMA de  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  austenítica à temperatura ambiente ( $27^{\circ}\text{C}$ ). Seus resultados mostraram que houve uma redução na dureza Vickers e na resistência ao desgaste das ligas  $\text{Ni}_{52}\text{Ti}_{48}$  com tratamento criogênico de 6 e 24 horas em 12% com relação ao material como recebido.

A contribuição do presente trabalho é avaliar o tratamento criogênico influencia nas propriedades mecânicas e térmicas das ligas  $\text{Ni}_{57}\text{Ni}_{43}$  (austenítica) e  $\text{Ni}_{55}\text{Ni}_{45}$  (martensítica), e explicar os mecanismos microestruturais associados às alterações observadas, de forma a contribuir com a consolidação do conhecimento no entendimento de como essas alterações acontecem.

### 1.4 Metodologia

A metodologia para desenvolver o presente trabalho consistiu de uma análise comparativa experimental entre propriedades mecânicas e térmicas de corpos de provas (CP's) tratados e não tratados criogenicamente, com diferentes tempos de imersão. Para avaliar as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, amortecimento e dureza), utilizou-se a técnica de excitação por impulso e ensaio de dureza Rockell B, respectivamente, e as propriedades térmicas (temperaturas de transformação de fase e calor latente de transformação), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os mecanismos associados às alterações de propriedades observadas foram investigados por meio de análise microestrutural via Difração de raios X (DRX), Microscopia Confocal (MC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## **1.5 Organização do trabalho**

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre as LMF, abordando seu comportamento termomecânico, seus aspectos microestruturais e termodinâmicos, além de uma revisão das propriedades a serem avaliadas. Aborda também os tipos de tratamentos criogênicos e apresenta um breve histórico dos tratamentos criogênicos em aço e LMF. No Capítulo 3 são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas para levantamento das propriedades mecânicas e térmicas analisadas nas ligas  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  e  $\text{Ni}_{55}\text{Ni}_{45}$ , bem como aquelas utilizadas para a caracterização microestrutural. Os resultados e discussões são apresentados no Capítulo 4 e as conclusões no Capítulo 5.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foi no ano de 1932 que o Físico sueco Arne Olander observou um interessante fenômeno na liga de AuCd, o efeito memória de forma (Otsuka & Wayman, 1998). Seis anos após essa observação Greninger da Universidade de Havard, e Mooradian, do Massachusetts Institute of Technology, observaram em uma liga CuZn o aparecimento e desaparecimento da estrutura cristalina martensítica com o aumento e diminuição da temperatura. Essa transformação resulta do movimento cooperativo entre os átomos, esse efeito também observado no bronze, pode ser induzido por tensão mecânica e depois desaparecer com o aquecimento (Otsuka & Wayman, 1998; Ryhänen, 1999).

No ano de 1949, o fenômeno básico do efeito memória forma, associado ao comportamento termoelástico da martensita, foi amplamente divulgado por Kurdjumov & Khandros (1949) e também por Chang & Read (1951), que observaram a reversibilidade da transformação em uma liga AuCd utilizando técnicas metalográficas e medições de resistividade. A liga deformava, até um limite determinado, e ao ser aquecida retornava à sua forma inicial. Esse fenômeno foi denominado Efeito de Memória de Forma - EMF (*Shape Memory Effect – SME*). Em 1965 Willian F. Buehler, no *Naval Ordnance Laboratory*, desenvolveu uma LMF de composição aproximadamente equiatômica de Níquel e Titânio - NiTi, abrindo caminho para as primeiras aplicações industriais. A esta liga foi dado o nome de NITINOL, um acrônimo de *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory* (Buehler & Wang 1968). No início da década de 1980, foi observado que ligas do sistema FeMnSi apresentam EMF comparável ao das ligas CuZnAl (Whayman & Harrison, 1989). No início da década de 1990 produziram-se os primeiros depósitos de NiTi em filmes finos, o que abriu uma nova frente de pesquisa para microatuadores (Walker et al., 1990; Jardine et al., 1990). Na metade da década de 1990, realizaram-se um dos primeiros experimentos com ligas ferromagnéticas com memória de forma FSMA (*Ferromagnetic Shape Memory Alloys*) (Ullako et al., 1996).

Desde as primeiras descobertas pesquisou-se intensivamente os mecanismos que explicam o comportamento termomecânico desses materiais. Nos últimos anos têm-se observado um crescente interesse pelo emprego destes materiais em situações que vão desde implantes na medicina a atuadores em estruturas adaptativas (Hodgson & Brown, 2000). O exemplo desse interesse foi à criação, em 1994, da *International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST)*, que é um fórum destinado, basicamente, às tecnologias que exploram os efeitos memória de forma e pseudoelástico (Pelton et al., 1997).

Embora existam diversas LMF, nem todas apresentam características comercialmente viáveis. A combinação adequada de propriedades físicas, químicas e mecânicas associadas à grandes deformações recuperáveis e biocompatibilidade, em comparação às ligas metálicas convencionais são encontradas nas ligas à base de cobre, algumas ligas ferrosas e nas ligas de NiTi (Hodgson & Brown, 2000; Ryhänen, 1999).

## 2.1 Aspectos Microestruturais e Termodinâmicos das LMF

### 2.1.1 Transformação Martensítica Termoelástica

As fases mais comuns presentes nas LMF são Austenita ( $A$ ) e Martensita ( $M$ ). As terminologias empregadas para expressar as temperaturas relativas às transformações martensíticas foram definidas por Otsuka e Wayman em 1998 e pela norma ASTM F 2005-5:  $M_i$  (*Martensita inicial*) e  $M_f$  (*Martensita final*), respectivamente temperaturas de início e fim da formação da Martensita. Por outro lado,  $A_i$  (*Austenita inicial*) e  $A_f$  (*Austenita final*) correspondem às temperaturas de início e fim de formação da fase Austenita respectivamente no aquecimento.

As transformações de fases ocorrem em uma faixa de temperatura que varia de acordo com a composição química e a história termomecânica de cada liga (Otsuka & Wayman, 1998). Se a liga se encontra na fase austenítica e é resfriada, ocorre uma transformação gradual para a fase martensítica (transformação direta). Durante o resfriamento diferentes variantes da martensita são formadas. Se a LMF estiver no estado martensítico e sofrer aquecimento ocorrerá, acima de  $A_i$ , uma transformação para a fase austenítica denominada transformação reversa (Delaey et al., 1974). A Figura 2.1 representa, esquematicamente, a evolução da fração volumétrica de martensita em função da temperatura no estado livre de tensões.

Durante o aquecimento a transformação percorre a curva superior. Quando a temperatura  $A_i$  é atingida, tem-se o início de formação da Austenita. A transformação progride até atingir 100% de Austenita em  $A_f$ . No resfriamento, a transformação percorre a parte inferior da curva. Em  $M_i$  começa a formação da fase Martensita até atingir a temperatura  $M_f$ , em que o material é 100% Martensita (Delaey et al., 1974). A Martensita, que é estável a temperaturas inferiores à  $M_i$  pode ser induzida por tensão ou por temperatura (Hodgson et al., 1990).

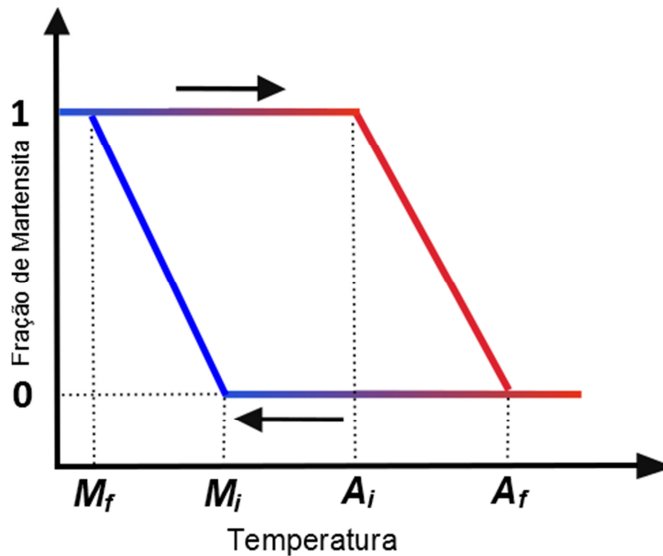


Figura 2.1. Evolução da fração volumétrica de martensita com a temperatura (Esquemático).

As amplitudes térmicas  $A_i - M_f$  e  $A_f - M_i$  estão relacionadas com a existência de uma energia elástica intrínseca durante a mudança de fase denominada de histerese de transformação (Funakubo, 1987). A magnitude da histerese depende do tipo de liga. Microscopicamente, a histerese pode ser pensada como o atrito interno associado ao movimento dos contornos de macla e das interfaces martensita/austenita. Macroscopicamente, a histerese é uma manifestação da energia dissipada no sistema durante o ciclo de transformação martensítica e transformação reversa (Ortín & Delaey, 2002; Wayman & Duerig, 1990; Liang & Rogers, 1990).

#### 2.1.1.2 Variação da energia livre na transformação martensítica

As transformações martensíticas reversíveis podem ser explicadas do ponto de vista termodinâmico, caracterizada pela busca de um mínimo de energia livre. Assim, a fase estável é aquela de menor energia. Como nas transformações martensíticas não há variação da composição, sendo assim, as curvas de energia livre de ambas as fases, austenita e martensita, podem ser representadas em função da temperatura como mostrado na Figura 2.2, onde  $T_0$  representa a temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as duas fases,  $\frac{1}{2}(M_f + A_f)$ , abaixo de  $T_0$ , a energia livre da martensita é menor, logo ela é termicamente estável. Acima de  $T_0$ , a austenita passa a ser a fase termodinamicamente estável (Otsuka & Wayman, 1998). Como existe barreira para nucleação da martensita, existe a necessidade de um super-resfriamento até a temperatura  $M_i$  para que se inicie a transformação de fase. A variação da energia associada com a transformação martensítica é dada pela equação 2.1.



$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta G_Q^{A \rightarrow M} + \Delta G_{nQ}^{A \rightarrow M}, \quad (2.1)$$

onde  $\Delta G_Q^{A \rightarrow M}$  representa a variação da energia livre química associada com a transformação da fase austenita para a fase martensita sendo proporcional a quantidade de martensita formada.  $\Delta G_{nQ}^{A \rightarrow M}$ , está associado à energia não química que se opõe à transformação, tais como a energia de deformação elástica, a energia de deformação plástica e a energia de interface entre as fases martensita e austenita. Observa-se na Figura 2.2 que a transformação martensítica não começa, necessariamente, em função apenas de uma temperatura  $M_i$  inferior a temperatura  $T_0$ . As forças não químicas também influenciam a transformação.

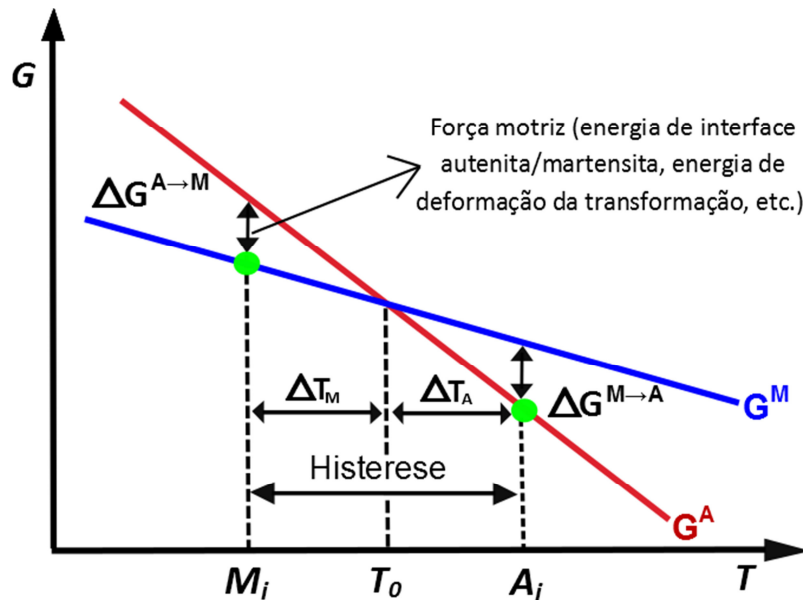


Figura 2.2. Representação esquemática da variação das energias livre em função das temperaturas  $M_i$  e  $A_i$  (Funakubo, 1987 - Adaptada).

A deformação da fase matriz ocorre também por meio da nucleação e propagação da martensita, com diminuição de volume e mudança de forma (Li et al., 1988). Esta deformação é proporcional à taxa de deformação das transformações de fase e provoca uma acomodação elástica da fase austenítica, gerando uma energia elástica associada à deformação (Gonzalez, 2002). No resfriamento, essa energia é armazenada no interior da fase martensítica durante a transformação direta, se opondo ao crescimento das novas agulhas de martensita e assim resultando no equilíbrio entre a força motriz e energia de deformação elástica. No aquecimento, a energia elástica armazenada é recuperada de forma reversível durante a

transformação inversa, favorecendo o retorno à fase matriz por um movimento inverso das interfaces (Otsuka et al., 1971). Para cada temperatura é produzido um equilíbrio térmico e elástico. Essa correlação entre temperatura e energia elástica produz o efeito termoelástico, característico da transformação de fase nas LMF (Otsuka et al., 1976). As principais formas de energias resistivas produzidas durante a transformação são as energias de interface, as energias de deformação plástica e energia de deformação elástica (Guenin, 1995).

As principais contribuições para a energia livre não química são as diversas energias interfaciais (martensita/martensita e martensita/austenita) e as energias de deformação elástica e plásticas provenientes das mudanças de forma associadas à transformação. Essa energia livre, não química, armazenada durante a transformação modifica a temperatura de equilíbrio  $T_0$  da transformação inversa, implicando em defasagem nas temperaturas de transformação direta e inversa (Funakubo, 1987).

Na maioria das transformações martensíticas,  $\Delta G_{nQ}$  é aproximadamente igual a  $\Delta G_Q$ . O super-resfriamento ( $\Delta T_M$ ) é necessário para a nucleação da martensita, bem como o superaquecimento ( $\Delta T_A$ ) é necessário para a transformação reversa, Figura 2.2. Esta força motriz, necessária para a transformação, é que determina a amplitude na variação da energia de Gibbs (Otsuka e Wayman, 1998).

Funakubo (1987) afirma que a variação da energia livre de Gibbs total, devido à nucleação do cristal de martensita, considerando a forma de uma lente de raio  $r$  e espessura média  $t$  onde  $r \gg t$ , representada pela expressão:

$$\Delta G = \text{Energia Química} + \text{Energia de Interface} + \text{Energia de Deformação (Elástica + Plástica)}, \quad (2.2)$$

e descrita matematicamente:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \pi r^2 t \Delta G_Q + 2\pi r^2 \sigma + \pi r t^2 (A + B), \quad (2.3)$$

onde o termo  $\pi r^2 t$  representa o volume aproximado do cristal de martensita,  $\Delta G_Q$  a variação da energia livre química por unidade de volume. A expressão  $2\pi r^2 \sigma$  representa a energia de interface, onde  $2\pi r^2$  a área aproximada da superfície,  $\sigma$  a energia de interface por unidade de área. A parcela da energia de deformação elástica é dada pela expressão  $\pi r^2 t A(t/r) = \pi r t^2 A$ , onde  $\pi r t^2$  é o volume aproximado do cristal  $M$  e  $A$  é a energia de deformação elástica por

unidade de volume. Por analogia a parcela da energia de deformação plástica é dada pela expressão  $\pi r^2 t B(t/r) = \pi r t^2 B$  e  $B$ .

Para uma determinada temperatura  $M_i$ , quando o raio do cristal excede o valor crítico, a variação da energia química, o primeiro termo da equação 2.3, excederá em valor absoluto a soma dos outros termos, das energias livres não químicas (segundo e terceiro termos). Conseqüentemente, o núcleo crescerá e a transformação ocorrerá. Porém, nota-se que a ação de esforços externos pode alterar o valor da temperatura  $M_i$  e até influenciar as variantes que se tornarão operativas durante a transformação (Otsuka et al., 1971).

### 2.1.2 Fase Martensítica B19' e Fase Austenítica B2 - NiTi

A transformação martensítica é um tipo especial de transformação de fase que ocorre no estado sólido, sem difusão, e resultante da movimentação coordenada e cooperativa entre os átomos da interface que separa a fase matriz da fase produto (Nishiyama, 1978). A Figura 2.3 ilustra a mudança de fase com nucleação de martensita onde se observa a interface das fases martensítica e a fase austenítica, definindo o plano de hábito. O plano de hábito é considerado como um plano invariante, onde as plaquetas martensíticas se formam (Morris & Olson, 1986).

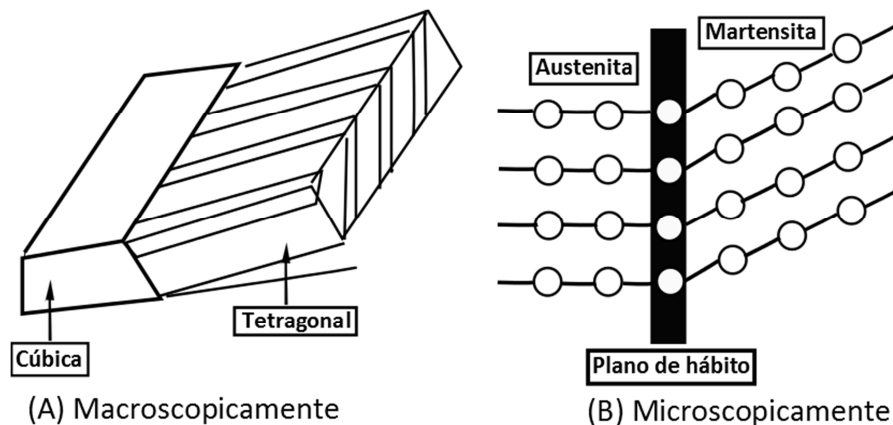


Figura 2.3. Ilustração da transformação martensítica (Nishiyama, 1978).

O crescimento dos cristais se dá por movimentos coordenados de muitos átomos do cristal matriz, formando-se uma estrutura monoclinica do tipo B19' para as ligas de NiTi. A formação da martensita pode ser mecanicamente com aplicações de carga quando o material esta na fase austenita ou induzida termicamente, com o resfriamento da fase austenita para martensita (Hodgson et al., 1990; Nishiyama, 1978).

A fase martensítica, quando induzida termicamente e livre de tensões, é denominada maclada, derivação da palavra inglesa *twinned*, ou martensita auto-demaclada (Otsuka & Ren, 2005). Nesta fase, a estrutura pode assumir até vinte e quatro orientações cristalográficas diferentes e sua estrutura é muitas vezes comparada à estrutura de Cloreto de Césio - CsCl (Hodgson et al.,1990; Nishiyama, 1978). Para demonstrar a origem dessas vinte e quatro diferentes variantes, a Figura 2.4 apresenta as direções e planos de dois tipos de cisalhamento que ocorrem durante a transformação.

Na estrutura CsCl existem seis planos equivalentes que passam através das faces diagonais. Os planos podem deslocar, uns em relação aos outros, em cada uma das duas direções paralelas à face diagonal, indicado pelas setas, e deslizar em cada uma das duas direções paralelas aos vértices da célula (indicado por pares de setas b e c). Assim, um total de  $6 \times 2 \times 2 = 24$  diferentes variantes podem crescer a partir dos planos (Hodgson et al.,1990; Nishiyama, 1978).

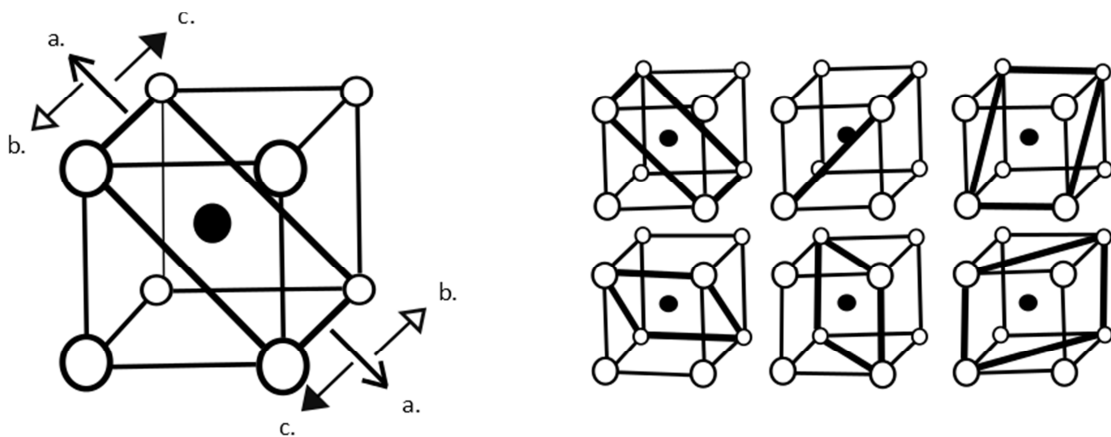


Figura 2.4. Representação esquemática das 24 variantes da estrutura CsCl (Nishiyama, 1978).

A martensita maclada apresenta distanciamentos variados entre os átomos, configurando uma estrutura tetraédrica irregular (Otsuka & Ren, 2005). Caso a estrutura maclada seja submetida a determinado nível de tensão, seus planos cristalográficos tendem a se reordenar, passando a assumir uma mesma direção conforme orientação do carregamento. Esse processo é conhecido como “demaclagem” e dá origem à martensita demaclada ou *detwinned* (Zhang et al., 1991). As Figuras 2.5 a) e b) ilustram esquematicamente as configurações da martensita maclada e demaclada respectivamente. A tensão necessária para induzir a reorientação é relativamente baixa, se comparada à tensão de transformação de fase martensítica induzida por tensão (Otsuka & Ren, 1999).

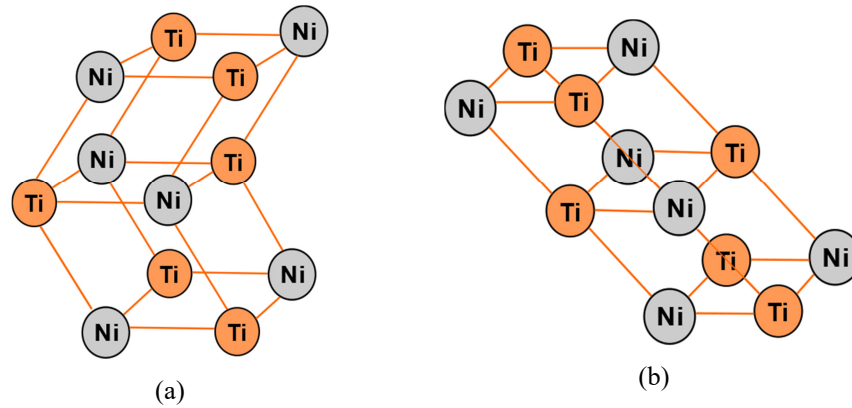


Figura 2.5. Representação esquemática da Martensita – NiTi (a) maclada (B19') e (b) demaclada (Wayman, 1990 - Adaptado).

Nas transformações martensíticas o movimento dos átomos não ocorre de forma livre e individual, como nos gases, nos líquidos ou nas transformações sólida difusional, ocorrem de forma absolutamente coordenado com o movimento dos átomos vizinhos. As transformações martensíticas podem ser termoelásticas ou não-termoelásticas. As termoelásticas são cristalograficamente reversíveis, de forma que a martensita reverte-se para a austenítica e vice-versa, com a mesma orientação original, por movimento cooperativo dos átomos (Hodgson et al.,1990; Nishiyama, 1978). Por outro lado, as transformações não-termoelásticas têm as interfaces entre as fases austenítica e martensítica imóveis, uma vez que a martensita cresce rapidamente até um determinado tamanho crítico e a transformação reversa só ocorrerá por renucleação (Otsuka & Ren, 2005).

A fase austenita, nas ligas NiTi, tem estrutura cúbica do tipo B2, como ilustra a Figura 2.6 (Otsuka & Ren, 1999). Para essa fase destacam-se algumas características: estrutura geralmente cúbica, fase de maior rigidez ( $E_A \approx 3 * E_M$ ), maior dureza e menor flexibilidade.

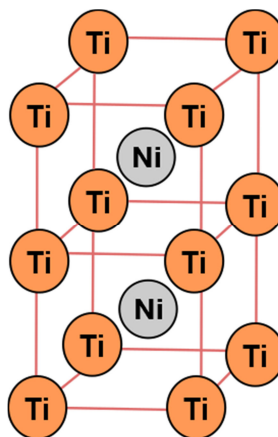


Figura 2.6. Estrutura B2 das ligas de NiTi - Esquemático (Wayman, 1990 - Adaptado).

### 2.1.3 Fase R ou Romboédrica

A fase R é uma fase martensítica intermediária entre a martensita (B19') e a austenita (B2), que pode se formar em ligas de NiTi aproximadamente equiatômicas quando submetidas a tratamentos de envelhecimento com temperaturas e tempos adequados ela tem uma estrutura trigonal descrita por uma rede hexagonal. (Otsuka & Ren, 2005). As ligas que apresentam a fase R exibem mais duas temperaturas características: a temperatura  $R_i$ , temperatura em que se inicia a formação da fase R, e a temperatura  $R_f$ , temperatura em que termina a formação da fase R (Stróz et al., 2000).

A formação dessa fase está diretamente relacionada com o teor de níquel e com o histórico térmico da liga (Buehler & Wang, 1968; Hodgson, et al., 2000; Stróz et al., 2000) e é favorecida pela adição de elementos de ligas metálicas, tais como alumínio e ferro (Otsuka & Ren, 2005).

A fase R ocorre de três formas: quando certa quantidade de Ni for substituída por Fe ou Al ou quando a liga de NiTi com teores maiores de 50,5% de Ni sofrer envelhecimento a determinadas temperaturas causando formação de precipitados  $Ni_4Ti_3$ , ou quando são feitos tratamentos térmicos que favoreçam o surgimento de estruturas reorganizadas (Matheus, 2008; Stróz et al., 2000).

Zhu e Gotthardt (1988) apresentaram a fase R sob-resfriamento numa liga NiTi com 51% de Níquel e Favier et al. (1993) apresentaram a fase R com outra liga 50,2% de Níquel e em ambos apresentaram o surgimento de precipitados do tipo  $Ni_4Ti_3$ , com o surgimento da fase R.

## 2.2 Comportamento Termomecânico das LMF

As LMF apresentam basicamente três comportamentos termomecânicos característicos. A pseudoplasticidade é observada em temperaturas abaixo de  $M_f$ , a pseudoelasticidade em temperaturas superiores a  $A_f$  e o Efeito Memória de Forma na transição de uma temperatura inferior à  $M_i$  para outra temperatura superior a  $A_i$ , após ser deformada pseudoplasticamente abaixo de  $M_i$ .

### 2.2.1 Pseudoplasticidade

É um fenômeno observado em temperaturas abaixo de  $M_f$ . Nessa temperatura, as LMF encontram-se na fase martensítica composta de variantes com diferentes orientações (Krishnan et al., 1974; Treppmann & Hornbogen, 1997; Otubo et al., 2002).

A Figura 2.7 considera a existência de apenas duas variantes. Com a aplicação de uma carga observa-se uma resposta elástica até uma determinada tensão crítica  $\sigma^{Crit}$  (ponto A) a uma temperatura inferior a  $M_f$ . Em seguida, quando a martensita auto-acomodável (ou maclada) é submetida a uma tensão superior a  $\sigma^{Crit}$ , observa-se uma deformação que prossegue sem variação significativa de tensão. Essa deformação está associada a um processo de reorientação da martensita maclada, trecho  $AB$  (demaclação).

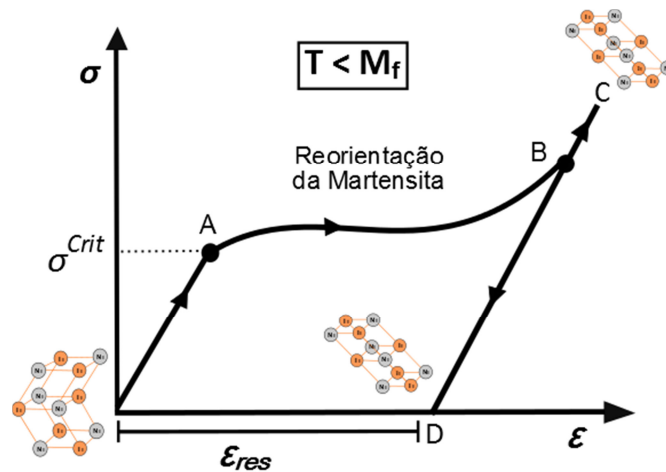


Figura 2.7. Representação da curva tensão deformação pseudoplástica.

O processo de reorientação da martensita maclada não envolve deformação plástica. Após uma deformação relativamente grande, observar-se-á uma deformação residual  $\epsilon_{res}$  próximo a 8%, o material volta a se comportar elasticamente. Após o descarregamento, e mantendo a temperatura abaixo de  $M_f$ , o material mantém a configuração deformada. Este comportamento é denominado pseudoplasticidade (Krishnan et al., 1974; Otubo et al., 2002; Lojen et al. 2005).

Quando o material deformado pseudoplasticamente for aquecido a temperaturas superiores a  $A_f$ , a  $\epsilon_{res}$  desaparece devido à transformação da martensita reorientada em austenita. Esse desaparecimento de deformação pseudoplástica é denominado Efeito Memória de Forma (Delaey et al., 1974; Otubo et al., 2002).

### 2.2.2 Efeito Memória de Forma

No comportamento pseudoplástico, a LMF sofre deformação por reorientação da martensita induzida mecanicamente. O Efeito Memória de Forma é a capacidade de o material retornar à sua forma inicial, quando ocorre o aquecimento a uma temperatura superior a  $A_f$  (Delaey et al., 1974; Wayman & Duerig, 1990). O aquecimento acima da  $A_f$  induz a transformação reversa  $M \rightarrow A$  e, conseqüentemente, a recuperação da deformação residual  $\epsilon_{res}$ . A Figura 2.8 ilustra, esquematicamente, esse processo. No trecho OA ocorre a deformação do metal na região elástica, em AB a deformação pseudoplástica, em BC recuperação da deformação elástica, em CD o aquecimento até o início da recuperação da forma e em DE a recuperação da deformação pseudoplástica.

Com o resfriamento abaixo de  $M_f$  retorna à fase martensítica maclada. Caso a carga fosse mantida no resfriamento abaixo de  $M_f$  o material sofre uma reorientação da martensita e, conseqüentemente uma deformação.

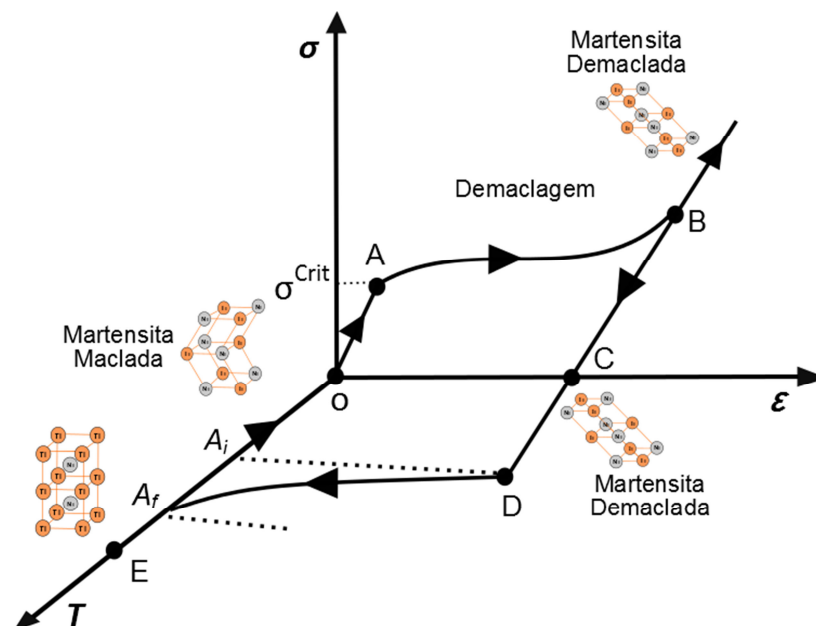


Figura 2.8. Diagrama tensão-deformação-temperatura das LMF - Esquemático.

A recuperação de forma com o aquecimento se explica pelo fato de que acima de  $A_f$  a única fase termodinamicamente estável é a austenita. A fase martensita acima de  $A_f$  ocorre apenas sob carga (Delaey et al., 1974; Krishnan et al., 1974; Otsuka & Wayman, 1998; Funakubo, 1987).



### 2.2.3 Pseudoelasticidade

O efeito pseudoelástico é observado a temperaturas superiores a  $A_f$  e está associado à transformação martensítica induzida por tensão (Krishnan et al., 1974; Otsuka & Wayman, 1998; Funakubo, 1987). Ao submeter o material a uma tensão trativa observa-se um comportamento elástico até um determinado nível de tensão  $\sigma_{A \rightarrow M}$ , o ponto A da Figura 2.9, onde se dá início a uma transformação martensítica. A partir daí observa-se uma deformação relativamente grande com pequena variação da tensão. Quando a tensão atinge o ponto B, a martensita induzida por tração é única fase presente na amostra. Ao retirar a carga, a liga retorna ao seu estado inicial, a partir do ponto C pela transformação inversa  $M \rightarrow A$ , já que acima de  $A_f$  a martensita não é estável livre de tensão. A transformação reversa termina no ponto D e retorna elasticamente à configuração inicial, descrevendo um ciclo de histerese em tensão.

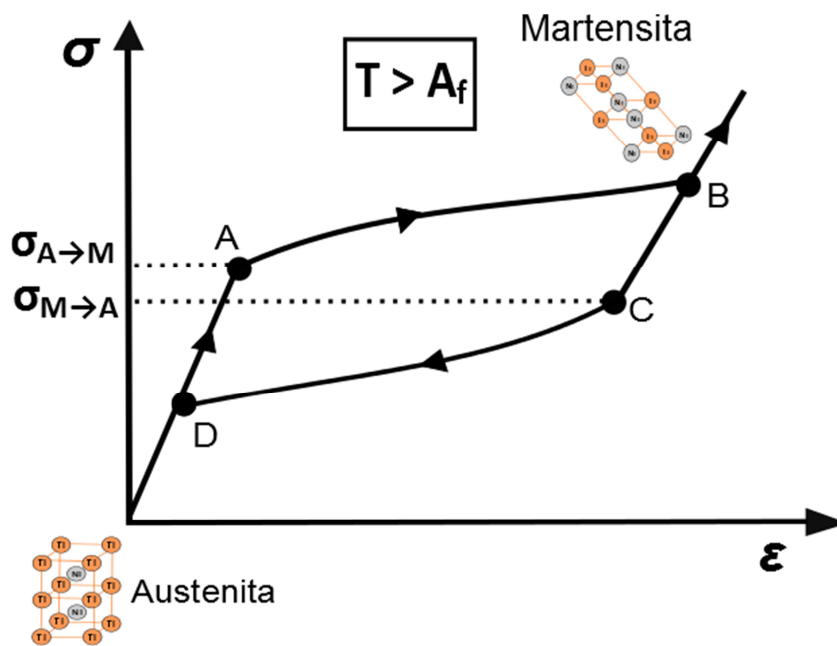


Figura 2.9. Curva  $\sigma - \epsilon$  pseudoelástica típica das LMF - esquemático.

A área delimitada pela histerese expressa à energia absorvida durante o processo de carregamento e descarregamento (Delaey et al., 1974; Otsuka & Wayman, 1998; Funakubo, 1987).

## 2.2.4 Diagrama de Fases da Liga Ni-Ti

O diagrama de equilíbrio de fases para o sistema binário NiTi é apresentado na Figura 2.10. Observa-se a presença de uma região de composição equiatômica, ou seja, perfeitamente balanceada, por exemplo,  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  para temperaturas de aproximadamente  $630^\circ\text{C}$ . É nessa faixa de temperatura que a liga de NiTi sofre uma decomposição eutética em  $\text{NiTi}_2 + \text{Ni}_3\text{Ti}$ . Uma das características desse diagrama é a mudança da solubilidade com a temperatura do lado rico em Ni, que possibilita um endurecimento por precipitação da fase estável  $\text{TiNi}_3$ . Mas outras fases  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  também aparecem em curtos tempos e baixas temperaturas de envelhecimento (Otsuka & Waiman, 1998).

Para as ligas com composições próximas à equiatômica, com um pequeno aumento no percentual de Ni, é possível obter endurecimento por precipitação. No entanto, um pequeno enriquecimento de Ti não permite a formação de precipitados, uma vez que a linha Solvus é praticamente vertical (Liu et al., 2003).

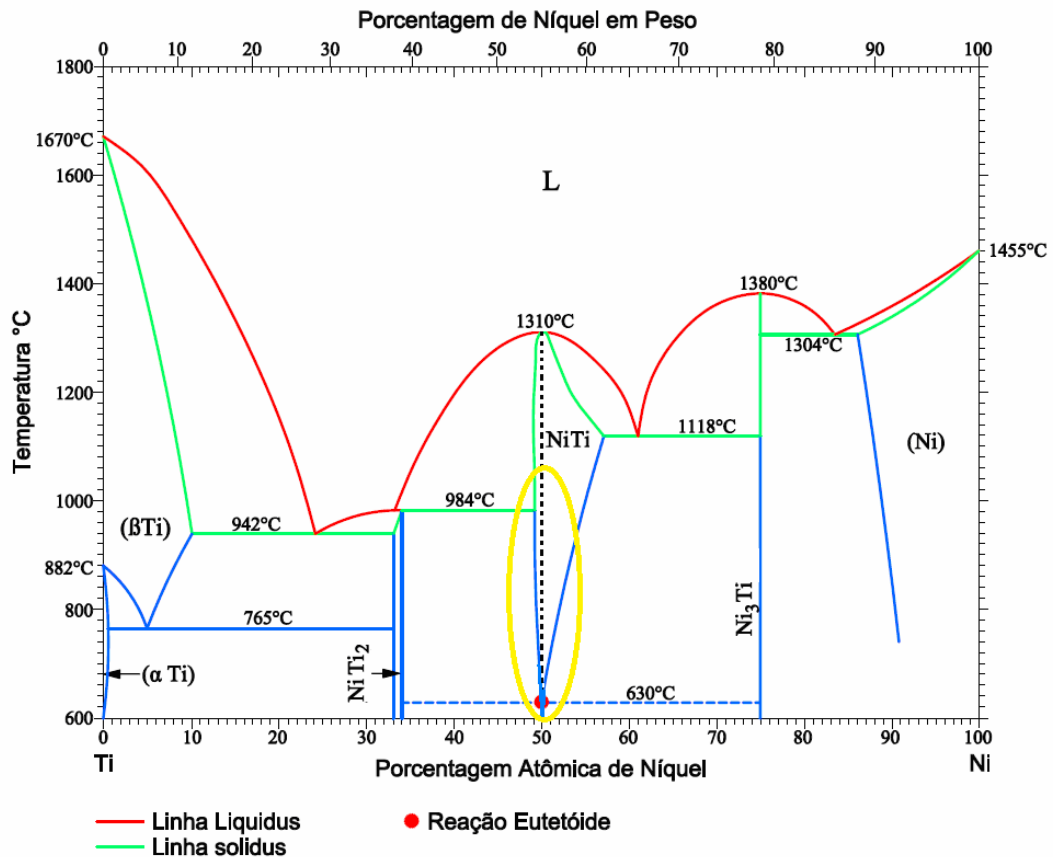


Figura 2.10. Diagrama de fases do sistema NiTi (Otsuka & Ren, 1999).

Os tratamentos térmicos resultam em mudanças no comportamento das ligas de NiTi, com estequiometria entre 49% e 51% de Níquel. Sob certas condições de tratamento térmico de envelhecimento, estas ligas apresentam alterações nas temperaturas de transformações de fase (Liu et al., 2003). Atualmente não existe um diagrama de fases das LMF, para temperaturas abaixo de 0°C, porém os tratamentos criogênicos resultam em mudanças no comportamento das ligas de NiTi (Albano, 2013; Lopes, 2014).

### 2.3 Amortecimento

O amortecimento ou atrito interno é definido como a capacidade do material amortecer vibrações mecânicas por meio da dissipação da energia, que pode ser dissipada do sistema através de mecanismo de radiação ou absorção internamente (Lazan, 1959; Lazan, 1968). O amortecimento pode ter como causa a combinação de diversos mecanismos físicos fundamentais tais como o tamanho de grão, as variações nos contornos dos grãos, as impurezas e os efeitos termoelásticos causados por gradientes locais de temperatura (De Silva, 2007).

O amortecimento caracteriza o quão rápido será o decaimento da amplitude de vibração de um corpo após sua excitação mecânica. Esta propriedade está diretamente relacionada aos mecanismos internos de dissipação de energia do material como o atrito interno, por exemplo (Lazan, 1968).

A dissipação de energia no sólido produz o amortecimento da oscilação, resultando no decaimento de sua amplitude com o tempo, segundo uma lei exponencial. Para valores pequenos da energia dissipada, com um grau de liberdade e utilizando-se o valor da frequência natural amortecida, o atrito interno pode ser calculado por meio do decremento logarítmico, que caracteriza o amortecimento como:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_0}{A_n}, \quad (2.4)$$

onde  $A_0$  é a amplitude da oscilação no instante  $t = t_0$  e  $A_n$  a amplitude após  $n$  oscilações.  $\delta$  representa o decremento logarítmico que se refere à taxa de redução logarítmica relacionada com a redução do movimento após o impulso, pois a energia é transferida para outras partes do sistema ou é absorvida pelo próprio elemento (Lazan, 1968).

O fator de amortecimento ( $\zeta$ ) é definido como a energia dissipada em relação à frequência natural de vibração ( $\omega_0$ ) que tende a fazer o sistema voltar ao equilíbrio (Lazan, 1959).

$$\zeta = \frac{\delta}{\omega_0}, \quad (2.5)$$

A capacidade de amortecimento das LMF está diretamente relacionada com a fração martensítica do material (De Silva, 2007). Durante a transição de fase o amortecimento poderá ser reduzido, alcançando valores inferiores na fase austenítica. Isto significa que para aplicações onde o material é submetido a movimentos vibracionais a uma temperatura constante, uma liga 100% martensítica oferece melhor estabilidade em relação à capacidade de amortecimento (Humbeeck & Stalmans, 1998).

O atrito interno está associado à criação e ao deslocamento das interfaces austenita/martensita e martensita/martensita, dependendo do estado da liga, austenítico ou martensítico, e da deformação do material (De Silva, 2007). Observações microscópicas revelaram alguns contrastes específicos nas interfaces que são explicados como discordâncias de interface (Duerig et al., 1999). Estas discordâncias formam uma rede ordenada de discordâncias. Conclui-se que não se podem encontrar altos valores de atrito interno em amostras que consistem de uma única variante, ou seja, sem interfaces. A alta capacidade de amortecimento das LMF estaria também relacionada a outros defeitos específicos da estrutura martensítica (Humbeeck & Stalmans, 1998). As discordâncias movimentam-se mais facilmente na martensita do que na fase austenítica, o que contribui para aumentar a capacidade de amortecimento na fase martensítica (Humbeeck & Stalmans, 1998). As ligas na fase austenítica apresentam baixo amortecimento se comparada às ligas na fase martensítica devido ao processo de ordenamento dinâmico dos defeitos da estrutura (Wayman & Duerig, 1990).

Fatores externos, tais como, a temperatura, o tempo e a frequência são responsáveis pela alteração da capacidade de amortecimento dos materiais (Duerig et al., 1999). Entre os fatores intrínsecos aos materiais, pode-se citar a composição da liga, o tamanho de grão, a densidade de interface martensítica e defeitos na estrutura cristalina (Humbeeck & Stalmans, 1998).

Alguns resultados experimentais revelam que na fase martensítica e na fase R, as LMF possuem maior capacidade de amortecimento devido ao movimento entre os planos ou placas martensíticas (Lin et al., 1993).

Liu et al. (2006) apresentam os resultados do amortecimento da liga  $Ni_{52}Ti_{48}$  depois dos tratamentos de envelhecimento a temperaturas entre 300°C e 600°C, e resfriadas a -20°C. A característica de amortecimento da liga após resfriamento lento, anteriormente aquecido a 600°C, elevou o valor do amortecimento em 4,5%. O estudo conclui que a velocidade de resfriamento, após o envelhecimento, influencia as temperaturas de transformação de fase e o amortecimento (Liu et al., 2006).

## 2.4 Tratamentos criogênicos

O tratamento criogênico em metais tem como finalidade melhorar as suas propriedades, quando o material é submetido a temperaturas que variam de -60°C à -196°C (Barron, 1982). Os benefícios dependem tanto da temperatura que os metais são submetidos, quanto do tempo de imersão a essas temperaturas (Bailey, 1971). O tratamento criogênico é muito usado para obter melhoras na resistência ao desgaste e na vida à fadiga, em engrenagens de motores e engrenagens de sistemas de transmissão (Levine, 2002). Esse tratamento é também utilizado para proporcionar alívio de tensões e para melhorar a qualidade de acabamento e estabilidade dimensional em ferramentas de precisão (Dhar et al., 2001; Yun et al., 1998; Bailey, 1971; Mahmudi et al., 2000).

O tratamento criogênico pode ser feito por imersão direta em nitrogênio líquido, sendo este processo considerado como molhado, ou a seco, quando o material não é imerso, mas mantido em uma atmosfera gasosa de nitrogênio (Molinari et al., 2001; Rhyim, 2006). Atualmente, os tratamentos em baixas temperaturas podem ser divididos em três tipos: tratamento subzero, tratamento criogênico e tratamento criogênico profundo (Bryson, 1999; Bailey, 1971):

*Tratamento Subzero:* Define-se como tratamento subzero aquele realizado em temperaturas na faixa de -60°C a -80°C, por alguns minutos ou algumas horas, com a utilização, por exemplo, de gelo seco, metanol ou *freon* após submersão nesses fluídos o material é reaquecido até a temperatura do início do processo, por convecção natural (Barron, 1982; Bailey, 1971);

*Tratamento Criogênico:* Consiste de tratamentos em temperaturas na faixa de  $-125^{\circ}\text{C}$  a  $-196^{\circ}\text{C}$ , por alguns minutos ou algumas horas e, em seguida, o material é reaquecido por convecção natural até a temperatura do início do processo (Collins, 1998). Esse método foi desenvolvido na década de 1960 com o advento da tecnologia de baixas temperaturas, iniciando-se o uso do tratamento criogênico com temperaturas próximas de  $-196^{\circ}\text{C}$  utilizando nitrogênio líquido (Molinari et al., 2001);

*Tratamento Criogênico Profundo:* Conhecido também como tratamento ultra subzero, esta técnica consiste em resfriamento lento e controlado, a partir da temperatura ambiente até  $-196^{\circ}\text{C}$ . Então o material é mantido durante um intervalo de tempo nestas condições e posteriormente reaquecido de forma lenta e controlada para evitar mudanças bruscas de temperatura, que possam provocar o aparecimento de trincas e/ou tensões internas (Wurzbach & Defelice, 2004). Atualmente, existem equipamentos que são capazes de realizar o ciclo de resfriamento e aquecimento com maior controle de temperatura e maior repetitividade do processo, através do uso de computadores e software que controlam o fluxo de nitrogênio dentro da câmara de resfriamento (Bensely, 2006).

## **2.5 Tratamento Criogênico nos Metais**

No ano de 1972 foram feitos tratamentos térmicos em ferramentas prontas para o uso, pela imersão direta em nitrogênio líquido a  $-196^{\circ}\text{C}$ , com duração de 10 minutos. Os testes nessas ferramentas foram feitos em 200 indústrias. Observou-se o aumento médio de 70% na vida útil das ferramentas (Zhud, 1980). Bowes (1974) relatou um aumento de 46% na dureza e 30% na tenacidade para o aço rápido AISI T1 com a utilização de um tratamento criogênico denominado de *Ellenite*, neste processo a temperatura criogênica é de  $-100^{\circ}\text{C}$ , utilizando refrigeradores à base de convecção forçada de nitrogênio gasoso, após a têmpera, com um intervalo de tempo de dez a quinze minutos e posterior revenimento único. Taylor (1978) descreve um processo de uso de temperaturas criogênicas, conhecido como *Cryotough*, que consiste em duas etapas: na primeira etapa o metal é submetido a um pré-resfriamento com nitrogênio gasoso por três horas e na segunda etapa o resfriamento é feito por meio líquido com a imersão da peça em nitrogênio líquido a  $-196^{\circ}\text{C}$  por 10 horas. Após o *Cryotough* registrou-se aumento de até 200% na resistência da vida em fadiga dos metais. Na década de 1970, os pesquisadores começam a comprimir gases como oxigênio ou nitrogênio, e percebeu-se que os recipientes que continham os gases melhoravam algumas de suas propriedades físicas, com relação às que permaneciam apenas em temperatura ambiente. Os

pesquisadores da NASA verificaram melhorias nos materiais que constituíam as aeronaves espaciais, quando submetidos aos tratamentos criogênicos, principalmente após o retorno de suas missões (Bowes, 1974). Farina (2011) avaliou os efeitos da introdução de etapas de tratamento criogênico e do alívio de tensões no ciclo térmico do aço ferramenta para trabalho a frio AISI D2. O trabalho consistiu, basicamente, em verificar os efeitos dos tempos de permanência de 3, 10 e 30 horas em tratamento criogênico profundo (-196°C) e subzero (-80°C). Concluíram que os carbonetos secundários (micrométricos) não apresentaram qualquer variação. Já os carbonetos secundários de revenido apresentaram-se mais finamente dispersos na matriz, nas amostras com tratamento criogênico e sem alívio de tensões. Ashiuchi (2009) investigou o efeito do tratamento criogênico profundo na vida a fadiga sob condições de *fretting* no Al 7050-T7451, material utilizado na indústria aeronáutica para construção de nervuras de asas, trens de pouso e outros componentes de aeronaves. Neste trabalho, observou-se um prolongamento na vida a fadiga. Mais especificamente, o aumento da durabilidade para os corpos tratados foi de 227% em relação aos corpos não tratados sob condições nominalmente idênticas de carregamento, o tempo de imersão para o tratamento criogênico profundo foi de 12 horas. Vales (2010), no estudo da influência do tratamento criogênico no aço AISI H13, afirma que o tratamento criogênico realizado em conjunto com os tratamentos térmicos, com têmpera e revenido, aumentam a tenacidade em 12% e melhoram em 7% na resistência ao desgaste. Neste estudo não observou influência no tempo de imersão em nitrogênio.

O processo de tratamento criogênico em maior ou menor grau têm efeitos sobre uma ampla variedade de materiais. Além da aplicação em aços ferramentas, o tratamento criogênico pode ser aplicável em outros materiais tais como; Aços (rápidos, inoxidáveis, etc.), alumínio, cobre, materiais cerâmicos e poliméricos são materiais susceptíveis ao tratamento criogênico, com a finalidade de melhorar as suas propriedades mecânicas (Gobbi, 2009).

É importante destacar que o tratamento criogênico se trata de um tratamento térmico e, por consequência, pode afetar permanentemente todo o volume do material tratado. O que implica que o material ou ferramenta pode ser usinado, afiado ou modificado, sem perdas de características, diferente do que aconteceria com um tratamento superficial ou revestimento, exceto se um novo processo, como uma retempera seja aplicado causando mudanças drásticas no material. De modo geral, uma vez realizado o tratamento criogênico no material, não será necessário voltar a tratá-lo (Mohan et al., 2001).

Pode-se afirmar que o número de aplicações do processo de tratamento criogênico é praticamente ilimitado. Nas situações em que existam problemas de desgaste ou fadiga podem constituir uma oportunidade para aplicar com êxito essa metodologia. As enumerar aplicações vão desde os setores de usinagem, corte, soldagem, siderurgia, automação, indústria química, componentes eletrônicos, etc. Também existem aplicações em outros campos, tais como; material desportivo, instrumentos musicais, áudio, armas de fogo, etc (Gobbi, 2009.).

## 2.6 Aplicações e tratamentos criogênicos em LMF - NiTi

Quando o material é submetido à deformação ou às tensões pela usinagem, são produzidos defeitos na rede cristalina próximos à superfície. Outra dificuldade da usinagem das ligas NiTi é a dissipação do calor gerado durante a usinagem, concentrando-se na ferramenta de corte, ocasionando perda das propriedades mecânicas, tais como dureza, resiliência e tenacidade (Malcolm & Stanford, 2012).

Como alternativa aos processos de usinagem Kaynak et al. (2011) propõem a utilização da usinagem criogênica, e comparam os parâmetros de usinagem com resfriamento utilizando fluido criogênico, com o fluido convencional. Ficando demonstrado que o resfriamento criogênico diminui a rugosidade na superfície. As temperaturas de transformações de fase na usinagem criogênica sofreram menores variações se comparadas às usinagens sob-resfriamento convencional. Os experimentos revelaram superfícies com menores defeitos da usinagem a baixas velocidades de corte, bem como, redução do desgaste do flanco e aumento da vida útil da ferramenta, para a usinagem criogênica. No entanto, a regulação do fluxo e pressão do nitrogênio líquido são fatores críticos, para evitar o resfriamento demasiado da peça de trabalho (Kaynak et al., 2011).

Lemanski (2005) desenvolveu um interruptor, similar à uma válvula termostática, para fornecer uma via condutora variável entre o metano e o oxigênio líquido nos vasos de *Dewar*, a fim de regular a temperatura do metano. Neste mecanismo foi utilizada uma LMF Ni<sub>46.8</sub>Ti<sub>50</sub>Fe<sub>3.2</sub>, que exibe o efeito de memória de forma à temperaturas criogênicas. Esta liga também apresenta uma fase martensita intermediária conhecida como a fase romboédrica ou fase R. Para o desenvolvimento desse dispositivo foi necessária a caracterização da liga por meio de medições de DSC e difratometria. Um dos objetivos, desse trabalho foi avaliar a transformação da fase martensita em temperaturas após tratamento criogênico. A amostra foi resfriada até -153°C, a uma taxa de 3°C/min, e em seguida aquecida a uma taxa de 1,3°C/min



até a temperatura inicial do processo. Não houve diferenças significativas nas temperaturas de transformação de fase e nos calores latentes de transformação para as amostras tratadas e não-tratadas termicamente neste estudo.

Magela (2010) investigou as propriedades térmicas e mecânicas de uma liga de  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$  submetida a tratamento térmico de envelhecimento utilizando as temperaturas de  $400^{\circ}\text{C}$  e  $650^{\circ}\text{C}$ . Nesse estudo separou um grupo de materiais, depois do tratamento de envelhecimento aos quais foram submetidos a tratamento criogênico por imersão direta, em nitrogênio líquido à  $-196^{\circ}\text{C}$ , por 24 horas e em seguida aquecida até a temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ , para indução de uma estrutura predominantemente martensítica. Comparando os grupos de materiais submetidos ao tratamento criogênico com os materiais sem o tratamento criogênico observou-se que houve aumento da fração martensítica, de aproximadamente 16% e aumento da deformação recuperável de 8%, para os materiais tratados criogenicamente.

Sinha et al. (2013) investigaram o efeito do tratamento criogênico sobre as propriedades mecânicas de uma liga de  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ . As amostras foram homogeneizadas a  $900^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos e então resfriadas em nitrogênio líquido por imersão durante 12 horas. O tratamento térmico e a têmpera criogênica influenciaram no aumento da fração martensítica, resultando em melhoria no valor de deformação recuperável, em aproximadamente 10%, resultado do resfriamento da fase B2 para B19' em nitrogênio líquido.

Kozlick (2013) investigou a influência de temperaturas criogênicas sobre as propriedades das LMF. A principal motivação desse trabalho são as aplicações que utilizaram tubos de  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  para fornecer fluidos criogênicos, bem como para proporcionar melhorias estruturais para catéteres que experimentam ambientes criogênicos. Avaliou-se as propriedades microestruturais e mecânicas da liga de  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  após exposição à temperatura criogênica.

O tratamento criogênico baseou-se em dois modos diferentes de exposição. Foi examinado o estado estacionário de exposição direta a  $-60^{\circ}\text{C}$ , e de exposição cíclica entre  $-60^{\circ}\text{C}$  e  $37^{\circ}\text{C}$ . Kozlick (2013) afirma que o tratamento criogênico cíclico resultou no aumento da dureza do material em 8,3%, não havendo outras alterações significativas para o tratamento estacionário. Para o tratamento cíclico observou-se na microestrutura o aumento de 2% do tamanho médio de grão austenítico quando comparado com amostra como recebida.

Na exposição estacionária não foi observada nenhuma diferença significativa quanto às demais propriedades mecânicas, incluindo a histerese térmica e as temperaturas de

transformação de fase, apenas o aumento da resistência à tração em 24,1%, em relação ao material sem tratamento criogênico (Kozlick, 2013).

Tradicionalmente, a preparação de canais radiculares é feita com instrumentos endodônticos manuais fabricados com aço inoxidável (Gutmann et al., 1999). Nos canais retos, os procedimentos de instrumentação são relativamente simples, mas os canais curvos geralmente levam à formação de degraus, perfurações indesejadas e até à fratura do instrumento (Gutmann et al., 1999). As limas endodônticas de NiTi acionadas a motor são uma alternativa às de aço inoxidável uma vez que apresentam melhores desempenhos no preparo químico-mecânico dos canais radiculares, esse desempenho deve-se à sua maior flexibilidade, menor formação de defeitos no preparo dos canais, com redução do tempo de tratamento em 20%, na maioria dos casos, quando comparado aos instrumentos de aço (Gutmann et al., 1999; Walia et al., 1988).

Na tentativa de superar as limitações apresentadas durante o preparo do sistema de canais radiculares, os instrumentos de NiTi foram introduzidos na prática endodôntica (Walia et al., 1988). Os instrumentos feitos de NiTi são biocompatíveis, possuem maior flexibilidade e apresentam maior resistência à fadiga, se comparados aos instrumentos de aço inoxidável (Walia et al., 1988).

As características geométricas e os tratamentos térmicos dos instrumentos de NiTi influenciam diretamente a sua eficiência de corte. Kim et al. (2005) investigaram se o tratamento criogênico afetaria a eficiência de corte em 30 limas tipo K de Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> predominantemente austenítica a temperatura ambiente. Para tanto foram divididas em dois grupos em que somente a metade recebeu o tratamento criogênico à -196°C, por intervalos de tempo de 3 e 10 minutos. Para ambos os grupos foram realizados os experimentos de dureza, espectroscopia de raios X, determinação da composição dos elementos da liga e difração de raios X para análise da composição da fase cristalina. Os ensaios de eficiência de corte foram realizados em dispositivo de bancada, em que os dois grupos de instrumentos foram testados em blocos de acrílico pré-fabricados, contendo um canal artificial. A conclusão foi que houve um pequeno aumento na dureza de 2,06% que foi considerado estatisticamente significativo. No entanto, não houve alteração mensurável na composição da fase cristalina e na eficiência de corte.

Bramipour et al. (2001) investigaram o efeito do tratamento criogênico sobre a resistência ao desgaste em dois grupos contendo instrumentos endodônticos rotativas modelo Flex-R e Hedstrom. Os instrumentos foram submetidos a situações similares de trabalho, para

simular o dente, foi utilizado resina. O desgaste dos instrumentos foi determinado pela comparação da profundidade dos sulcos feitos pelos instrumentos no acrílico. O tratamento criogênico foi realizado no vaso criogênico (*dewar*) onde a temperatura foi reduzida para -186°C, por 24 horas e depois aquecida gradualmente. Os resultados mostraram que o tratamento criogênico não afetou a resistência ao desgaste dos instrumentos.

Berls (2003) investigou o efeito do tratamento criogênico sobre a resistência ao desgaste dos instrumentos endodônticos do tipo S e K. Metade dos instrumentos foi tratada criogenicamente à -196°C, por 24 horas e comparadas com os instrumentos sem tratamentos. A resistência ao desgaste foi avaliada submetendo os instrumentos a ciclos trabalhos com perfurações em acrílicos, seguidos pela comparação das profundidades dos sulcos produzidos pelos instrumentos. A avaliação da microscopia MEV revelou que os instrumentos do tipo K apresentaram maior taxa de desgaste do que os instrumentos do tipo S e não houve melhora na resistência ao desgaste para ambos instrumentos.

Vinothkumar et al. (2007) também avaliaram a influência do tratamento criogênico na eficiência de corte e resistência ao desgaste de NiTi em instrumentos endodônticos rotativos fabricados pela empresa *Dentsply Maillefer Instruments SA*. Avaliaram quatro grupos com dez instrumentos rotativos cada um submetido a tratamento criogênico profundo a seco, à temperatura de -185°C, por 12, 24 e 36 horas e comparados com outros dez instrumentos sem tratamento. Esses instrumentos foram utilizados em tratamentos de canal radicular em 30 dentes pré-molares. Cada instrumento foi utilizado em quatro canais durante 240 segundos. Para verificar a eficiência de corte rotativo foi avaliada a perda de peso dos dentes antes e após a instrumentação. A avaliação da resistência ao desgaste foi feita a partir da análise dos defeitos superficiais dos instrumentos pré e pós-instrumentação usando o microscópio eletrônico de varredura.

Constatou-se que a perda de peso dos dentes foi significativamente maior, aproximadamente 15% no grupo de instrumentos tratados criogenicamente. A presença de defeitos de superfície após o uso foi maior no grupo de instrumentos que não recebeu o tratamento criogênico, em média 28%. O tratamento criogênico profundo a seco aumentou a eficiência de corte em aproximadamente 5% concluindo que o tratamento criogênico de 24 horas, afeta toda a secção transversal do instrumento e não somente a superfície, sem qualquer alteração na composição dos elementos da estrutura cristalina da liga (Vinothkumar et al., 2007).

George et al. (2011) avaliaram o efeito do tratamento criogênico sobre a resistência à fadiga cíclica de instrumentos endodônticos de NiTi antes e após o uso em canais artificiais. O tratamento criogênico à  $-196^{\circ}\text{C}$  foi realizado em uma câmara com isolamento por vácuo e sistema de monitoramento e controle da temperatura, por 36 horas. Foram selecionadas limas rotatórias do Sistema K3 (*SymbronEndo*) de conicidade 0,06 com comprimento de 25 mm. As limas endodônticas foram divididas em dois grupos experimentais, com e sem tratamento criogênico, contendo dez limas cada grupo, totalizando vinte instrumentos. Valendo-se de um motor elétrico acionado à velocidade de 300 rpm com torque de 3 Nm foram simulados canais artificiais em aço inoxidável com ângulo de  $45^{\circ}$  de inclinação e 5 mm de raio. Os instrumentos foram acionados no canal e o tempo até a fratura foi cronometrado para posterior cálculo do número de ciclos. Os resultados mostraram um aumento significativo na resistência à fadiga cíclica para os instrumentos de NiTi tratados criogenicamente em 12% e dessa forma concluiu-se que o tratamento criogênico profundo melhorou a fadiga cíclica dos instrumentos endodônticos rotativos de NiTi.

Singh et al. (2013) testaram várias técnicas de tratamento de superfície para melhorar a eficiência de corte e a microdureza de instrumentos endodônticos de NiTi, fabricados pela *Dentsply Maillefer Instruments SA*, incluindo o tratamento criogênico. Os materiais foram tratados criogenicamente por imersão direta em nitrogênio líquido, por 12, 24 e 36 horas tiveram toda secção transversal afetada, e não apenas a superfície. Este estudo concluiu que houve melhoria na vida útil dos instrumentos endodônticos após o tratamento criogênico, aumentando a eficiência de corte em 20%, a microdureza em 13,2% e a resistência ao desgaste em 7,3%, em relação ao material não tratado criogenicamente.

Mohammadi et al. (2014), realizaram pesquisa bibliográfica, em periódicos especializados, sobre tratamentos térmicos em limas endodônticos de NiTi. A busca limitou-se em artigos publicados a partir de maio de 1988 até maio de 2014. O objetivo do trabalho consistiu basicamente em comparar dois tipos de tratamentos, nitretação e criogênico. Foram encontrados três artigos que abordam a metodologia do tratamento criogênico, Kim et al. (2005), Vinothkumar et al. (2007) e George et al. (2011), além de seis artigos que tratam especificamente de nitretação, dos 176 artigos correlacionados a temática. Ao final da pesquisa bibliográfica constataram que a nitretação melhora a eficiência de corte, porém, o tratamento criogênico aumenta a eficiência de corte, em média 2,8% em relação à nitretação, além de melhorar outras propriedades mecânicas, aumentando a resistência à fadiga cíclica e microdureza das limas endodônticas de NiTi.

Vinothkumar et al. (2015) investigaram a influência do tratamento criogênico sobre a microestrutura da liga martensítica  $Ni_{51}Ti_{49}$ . Divididos em quatro grupos, o primeiro com cinco corpos de prova cilíndricos (comprimento de 10 mm e diâmetro de 9,0 mm), o segundo com cinco corpos de provas quadrados (comprimento de 22 mm e largura de 15 mm) e os outros dois grupos com cinco corpos de provas, com as mesmas dimensões, do primeiro e do segundo grupo, porém sem o tratamento criogênico, totalizando vinte CP's. As temperaturas para o tratamento criogênico foram  $-80^{\circ}C$  e  $-185^{\circ}C$ , com tempo de imersão de 6 e 24 horas.

A microestrutura da superfície foi observada nas amostras cilíndricas com um microscópio eletrônico de varredura em diferentes ampliações, todas as amostras apresentaram grãos equiaxiais com limites bem definidos. O diâmetro médio dos grãos era de aproximadamente  $25\mu m$ . A distribuição de tamanho dos grãos em todos os grupos não seguiu um padrão definido.

As análises dos CP's quadrados foram realizadas utilizando difração de raios X (DRX). Os difratogramas dos CP's tratados criogenicamente revelou o aumento da fração de martensítica da liga de  $Ni_{51}Ti_{49}$  sem alterar o tamanho do grão. Assim, o tratamento criogênico por imersão em nitrogênio líquido por 24h pode ser recomendado como um método complementar na fabricação dos instrumentos endodônticos, podendo prolongar sua vida útil (Vinothkumar et al., 2015).

Vinothkumar et al. (2015) investigaram os efeitos do tratamento criogênico na dureza e na resistência ao desgaste nas LMF de  $Ni_{52}Ti_{48}$ , austenítica à temperatura acima de  $16^{\circ}C$ , utilizada para fazer limas endodônticas. Concluíram que houve uma redução na dureza Vickers e na resistência ao desgaste nas ligas  $Ni_{50}Ti_{48}$  com tratamento criogênico de 6 e 24 horas de 12% em relação ao material como recebido.

Albano (2013) e Lopes (2014) avaliaram a influência de tratamento criogênico com tempos de imersão em nitrogênio de 15 minutos, 8, 16 e 24 horas em uma liga de  $Ni_{55}Ti_{45}$  martensítica à temperatura ambiente. Eles observaram que o módulo elástico permaneceu praticamente inalterado e que as temperaturas de transformação de fase sofreram aumentos de 61,54% na  $M_i$ , 65,39% na  $M_f$ , 25,79% na  $A_i$  e 36,22% na  $A_f$ . No fator de amortecimento foi observado aumento de até 116% para 24 horas de imersão.

Cruz (2016) investigou a influência do tratamento criogênico profundo em propriedades mecânicas (módulo elástico, amortecimento e dureza) e térmicas (temperaturas de transformação de fase e calor latente de transformação) da liga  $Ni_{48}Ti_{52}$ . Foram feitas análise comparativa experimental dessas propriedades antes de depois do tratamento

criogênico a  $-196^{\circ}\text{C}$  por 12, 18 e 24 horas. A taxa de resfriamento e aquecimento utilizada foi de  $18^{\circ}\text{C/h}$ . As referidas propriedades térmicas foram medidas por Calorimetria Diferencial de Varredura e as propriedades mecânicas por Excitação por Impulso. A análise microestrutural foi baseada em microscopias ótica e eletrônica de varredura e difratometria de raio x. Os resultados mostraram que o tratamento criogênico afetou todas as propriedades investigadas, com destaque para a redução do calor latente de transformação e o aumento do fator de amortecimento. A análise microestrutural sinaliza que essas alterações podem estar associadas a alterações do tamanho de grão e de precipitados.

Vinothkumar et al. (2016) investigaram a influência do tratamento criogênico profundo sobre a resistência à fadiga cíclica e a eficiência de corte de instrumentos endodônticos rotativos de NiTi (martensítica) com efeito memória de forma. Para esse estudo foram utilizados setenta e cinco instrumentos da marca HyFlex®CM divididos aleatoriamente em três grupos contendo 25 cada. Um grupo como recebido e outros dois grupos submetidos a diferentes tempos de imersão em nitrogênio líquido à  $-185^{\circ}\text{C}$ , por 6 e 24 horas. Cada grupo foi subdividido aleatoriamente para avaliação da resistência à fadiga cíclica e a eficiência de corte em canais artificiais. Mediu-se a resistência à fadiga cíclica calculando o número de ciclos até à falha e a eficiência de corte foi medida utilizando o método da perda de peso. Os resultados mostraram que houve aumento de 13,4% na fadiga cíclica dos instrumentos com tratamento criogênico de 24 horas. O tratamento criogênico aumentou a resistência à fadiga cíclica sem afetar a eficiência de corte dos instrumentos endodônticos NiTi (Vinothkumar et al., 2016).

Yazdizadeh et al. (2017) avaliaram o efeito do tratamento criogênico para melhoria da resistência à fadiga cíclica de instrumentos rotatórios endodônticos. Para esse estudo utilizaram 40 instrumentos, 20 da marca RaCe e 20 da marca Mtwo. Divididos aleatoriamente em dois grupos com e sem tratamento criogênico. O tratamento criogênico consistiu de imersão em nitrogênio  $-196^{\circ}\text{C}$  durante 24 h, e depois foram gradualmente aquecidos até à temperatura ambiente. Durante os experimentos os instrumentos foram submetidos a torques e velocidades recomendadas por seus fabricantes em um canal simulado com uma curvatura de  $45^{\circ}$  até fratura. Os tempos dos ciclos foram registrados e usados para calcular o número de ciclo até a falha. Concluíram que o tratamento criogênico por 24 h não melhorou a resistência à fadiga cíclica destes instrumentos rotativos.

Vinothkumar (2016) investigou o efeito do tratamento criogênico nos instrumentos endodônticos de liga  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ . Dividido em dois grupos; o primeiro grupo foi submetido ao

tratamento criogênico profundo à  $-185^{\circ}\text{C}$  por 6 e 24 horas. O segundo grupo a  $-80^{\circ}\text{C}$  por 6 horas. Para caracterizar os instrumentos, observou-se a microestrutura de superfície com microscópio óptico e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com diferentes aumentos. Para analisar a estrutura cristalina fez-se por meio da espectroscopia de difração de raios X. A dureza da liga foi avaliada utilizando o teste de dureza Vickers e a resistência ao desgaste foi avaliada a partir da perda de peso antes e depois do desgaste de deslizamento alternativo. Observaram que após o tratamento criogênico de 24h as microestruturas dos instrumentos apresentaram grãos com melhor definição de limites, surgimentos de precipitados e aumento da fração martensita. Os padrões do DRX dos instrumentos tratados criogenicamente revelaram acentuação dos picos de austenita e martensita.

Assim, o tratamento criogênico profundo com 24 horas de imersão pode ser recomendado como um método suplementar na fabricação de instrumentos endodônticos rotativos  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$  favorecendo o aumento da vida a fadiga cíclica até 13% e custos reduzidos envolvidos sem comprometer a eficiência de corte do instrumento (Vinothkumar, 2016).

Com a necessidade de explicar resultados como os descritos nos últimos parágrafos o interesse em pesquisas sobre o uso dos tratamentos criogênicos em ligas metálicas vem aumentando nos últimos anos (Vinothkumar et al., 2015; Mohammadi et al., 2014; Mohan et al., 2001). Conseqüentemente, os esforços para investigar e esclarecer as alterações nas propriedades térmicas e mecânicas das LMF intensificou, motivando a investigação dos mecanismos envolvidos no tratamento criogênico das ligas  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  e  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  (Kim et al., 2005; Vinothkumar et al., 2007; George et al., 2011; Singh et al., 2013; Vinothkumar et al., 2015; Vinothkumar, 2016).

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

As características dos materiais investigados, o tratamento criogênico e os métodos utilizados para levantamento das propriedades térmicas, mecânicas e a análise microestrutural são descritos neste capítulo. Todos os ensaios, excetuando MEV e DSC foram realizados a temperatura ambiente definida na faixa de temperatura de 24° a 27°C.

### 3.1 Identificação das ligas investigadas

As ligas  $Ni_{57}Ti_{43}$  e  $Ni_{55}Ti_{45}$  foram fabricadas pela empresa *Nimesis Techonlogy* com os códigos LM0390 e LM0394, respectivamente. Segundo o fabricante,  $A_f = -20^{\circ}C$  para a liga  $Ni_{57}Ti_{43}$ . Portanto, encontra-se totalmente na fase austenítica, dentro da faixa que foi realizado a maioria dos experimentos. E para a liga  $Ni_{55}Ti_{45}$   $M_f = 37^{\circ}C$  sendo assim martensítica, dentro da faixa de temperatura que foi realizado a maioria dos experimentos.

### 3.2 Considerações gerais

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam esquematicamente o fluxograma conforme indicado no Capítulo 1 das etapas experimentais desenvolvidas.

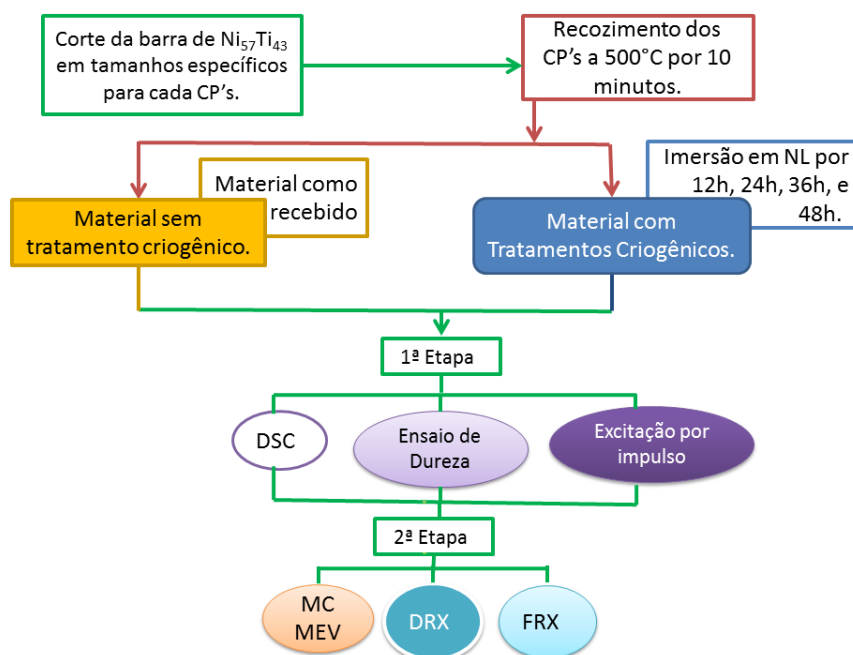


Figura 3.1. Fluxograma dos experimentos da liga  $Ni_{57}Ti_{43}$ .



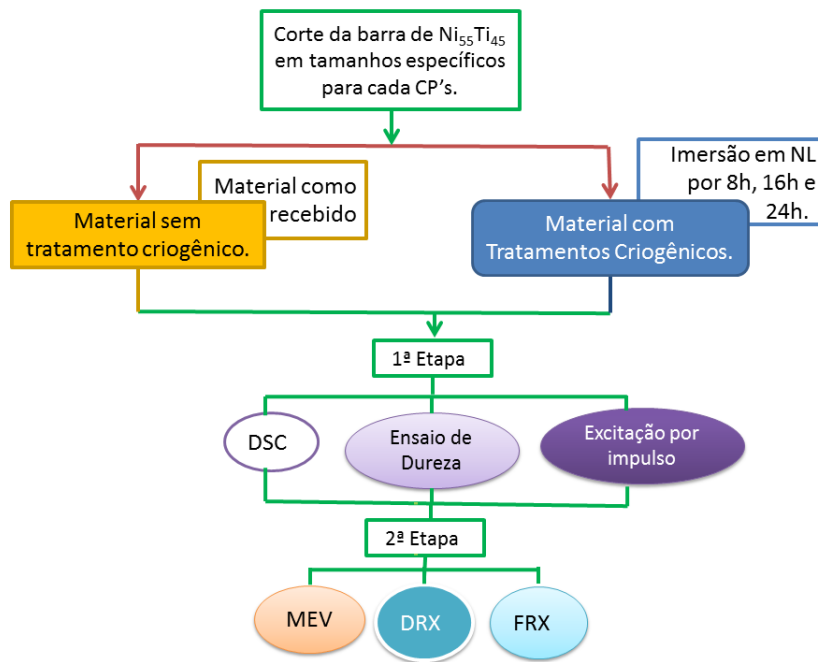


Figura 3.2 Fluxograma dos experimentos da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>.

Inicialmente, os CP's foram cortados em tamanhos específicos, ver Tabela 3.2, para a realização dos ensaios experimentais. Apenas os CP's da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> foram submetidos ao tratamento térmico de recozimento por dez minutos no forno a 500 °C. Em seguida, foram separados em dois grupos. O primeiro grupo de referência, sem tratamento criogênico, e o segundo grupo são dos CP's que foram tratados criogenicamente por imersão em nitrogênio à -196 °C, denominado tratamento criogênico molhado, por 8, 12, 16, 24, 36 e 48 horas. Na fase seguinte foram realizados os ensaios com ambos os grupos de CP's (tratados e não tratados). Em uma primeira etapa foram realizados os ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), dureza Rockell-B e a técnica de excitação por impulso. Na segunda etapa, realizou-se a caracterização microestrutural por meio de Microscopia Confocal (MC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria de raios X (DRX) e Fluorescência de raios x (FRX), com o objetivo de explicar as alterações causadas pelo tratamento criogênico.

Para efeito de informação na Tabela 3.1 são apresentadas algumas propriedades fornecidas pelo fabricante das ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>.

Tabela 3.1. Propriedades das ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>.

<b>Propriedades Físicas e Mecânicas</b>	<b>Valores para a liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub></b>	<b>Valores para a liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub></b>
Ponto de Fusão (°C):	1310	1265
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ):	6,5	5,21
Resistividade Elétrica (μohm-cm):	<i>Na fase austenítica</i>	<i>Na fase martensítica</i>
Modulo de Elasticidade (GPa):	82	67
Resistência à Tração (Mpa):	70 -75	28 -32
Alongamento Total:	1070	830
Temperatura de transformação	<i>Na fase austenítica</i>	<i>Na fase martensítica</i>
Limite de resistência a tração (MPa)	8%	6%
	-17 a -21°C ( <i>A<sub>f</sub></i> )	33 a 37°C ( <i>M<sub>f</sub></i> )
	1100 – 1150	870 – 930
	<i>Na fase austenítica</i>	<i>Na fase martensítica</i>

Fonte: Nimesis Techonlogy.

### 3.3 Corte dos corpos de provas

As ligas foram recebidas na forma de barras cilíndricas com 500 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro. A preparação iniciou-se com o corte dos CP's em tamanhos específicos (Tabela 3.2) para todos os ensaios. Os CP's foram cortados em uma máquina de corte de precisão da marca *Struers*, modelo Secotom-15, como ilustra a Figura 3.3.



Figura 3.3. Máquina de corte - vista frontal.

Foi utilizado um disco de corte de óxido de alumínio, com dureza média HV500 e dimensões de 203 x 0,8 x 22 mm. A taxa de aproximação utilizada foi 0,005 mm/s e a velocidade de rotação do disco de 3000 rpm, com intenso fluxo de água com adição de fluido

apropriado para resfriamento. A Tabela 3.2 apresenta à média e o erro dos comprimentos dos CP's para cada tipo de ensaio.

Tabela 3.2. Dimensões dos CP's.

<b>Tipos de ensaios</b>	<b>Comprimento (mm)</b>
MEV e MC	20,0 ± 0,2
Dureza Rockell-B	60,0 ± 0,3
DRX	2,0 ± 0,4
DSC	1,0 ± 0,2
Técnica de caracterização por impulso	60,0 ± 0,3

Fonte: Própria.

### 3.4 Recozimento dos CP's Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>

Inicialmente os CP's Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> foram submetidos a um recozimento à temperatura de 500°C, com o principal objetivo de eliminar ou reduzir tensões internas geradas no processo de fabricação e corte, que causam a perda de ductilidade e tenacidade do material. Estas tensões podem ser provenientes de tratamentos de têmpera, conformação a frio, soldagem, usinagem ou outras operações de manufatura. Além disso, este processo elimina os efeitos de qualquer tratamento mecânico e térmico anterior, atenuando heterogeneidades. (Matheus, 2008; Villarinho et al, 2010). Segundo Otsuka, K. e Wayman, C. M. (1998), as LMF de NiTi, com composição atômica acima de 50,5% Ni, ou seja rica em Ni, melhoram as propriedades de pseudoelasticidade, em resposta a tratamentos térmicos de recozimento entre 300°C e 500°C.

O recozimento foi realizado em um forno de coluna vertical modelo LHT407GN6 fabricado pela *Nabertherm* (Figura 3.4). As amostras foram acondicionadas em um recipiente cerâmico e posicionadas no centro do forno. No interior do forno o aquecimento foi controlado atingindo a temperatura máxima de 500°C em aproximadamente cinco minutos e manteve essa temperatura por dez minutos (Matheus, 2008; Villarinho et al, 2010). Em seguida o forno foi desligado e o resfriamento dos CP's ocorreu de forma lenta no próprio forno, em aproximadamente vinte minutos até a temperatura, ambiente de 27°C. O histórico de temperatura do recozimento da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> é representado na Figura 3.5.



Figura 3.4. Forno elétrico Nabertherm.



Figura 3.5. Histórico de temperatura do tratamento térmico.

O tratamento criogênico foi realizado por imersão em nitrogênio líquido à  $-196^{\circ}\text{C}$ , por períodos de 8, 12, 16, 24, 36 e 48 horas. Os CP's foram dispostos nos porta amostras específicos do *dewar* criogênico, Figura 3.6. Foram presas identificações contendo o tempo de processamento criogênico nas extremidades dos porta amostras. Após a realização do tratamento criogênico os CP's foram removidos dos porta amostras e dispostos em um *becker* de vidro temperado e aquecidos por convecção natural até a temperatura ambiente.



Figura 3.6. Dewar criogênico.

O fabricante garante que a temperatura permanecerá constante ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) desde que o nível de nitrogênio líquido esteja na proporção recomendada, mínima de 70% da capacidade máxima. O histórico do tratamento criogênico é representado pela Figura 3.7. Os dewar criogênicos são construídos com paredes metálicas duplas e polidas, para evitar trocar de calor por irradiação, divididos em dois compartimentos preenchidos entre si com materiais de baixíssima condutibilidade térmica denominada superisolantes ou vácuo, para evitar a troca de calor por condução ou convecção.

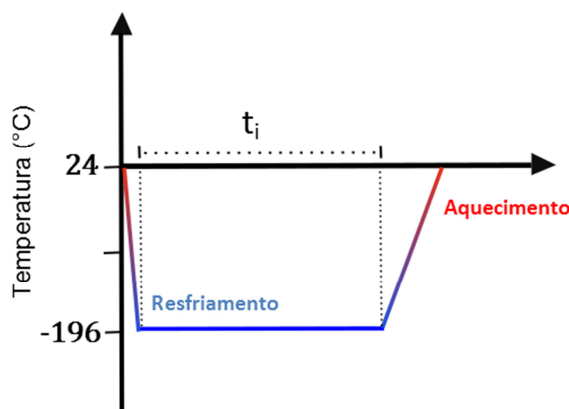


Figura 3.7. Histórico de temperatura do tratamento Criogênico.

Os CP's submetidos aos tratamentos térmicos foram denominados em grupos conforme a Tabela 3.3. A nomenclatura CPCRA indica o grupo de CP's como recebido, que foram recozidos antes do tratamento criogênico.

Tabela 3.3 Nomenclatura dos CP's

Sigla	Condição
CPCRA	CP's como recebido Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> .
CP12HA	CP's com imersão em nitrogênio líquido por 12h da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> .
CP24HA	CP's com imersão em nitrogênio líquido por 24h da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> .
CP36HA	CP's com imersão em nitrogênio líquido por 36h da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> .
CP48HA	CP's com imersão em nitrogênio líquido por 48h da liga Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub> .
CPCRM	CP's como recebido Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> .
CP08HM	CP's com imersão em nitrogênio líquido por 8h da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> .
CP16HM	CP's com imersão em nitrogênio líquido por 16h da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> .
CP24HM	CP's com imersão em nitrogênio líquido por 24h da liga Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub> .

Fonte: Própria.

### 3.5 Caracterizações Térmica e Mecânica

#### 3.5.1 Análise Calorimétrica

O calor de transformação de fase e as temperaturas de transformação de fase foram determinados usando um Calorímetro Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimeter* - DSC). O equipamento utilizado foi o DSC 8500 da marca Perkin Elmer® de forno duplo, com a utilização do software Pyris fornecido pelo fabricante, Figura 3.8.



Figura 3.8. Calorímetro Diferencial de Varredura DSC 8500 Perkin Elmer® (LabMatI).

O funcionamento deste calorímetro se dá por meio de um sistema de compensação de potência que mede o fluxo de calor diretamente, sem conversões ou uso de cálculos. Opera-se na faixa de temperatura de -70°C a 750°C, e as taxas de aquecimento e resfriamento controlável de 0,01 a 750 °C/min.

Para esta análise foram preparados CP's com massas de 18 a 20 mg obtidos através de corte mecânico. Após o corte, os CP's foram submetidos a um processo de decapagem química (45%vol H<sub>2</sub>O, 45%vol HNO<sub>3</sub> e 10%vol HF) de 10 a 20 minutos para remoção de óxidos e camada superficial afetada pelo corte. Posteriormente, os CP's foram lavados com água destilada e sua limpeza final foi feita acondicionando-os em um *Becker* com acetona, que por sua vez, foi imerso em água no equipamento de ultrassom por 20 minutos por conjunto de amostras, para evitar contaminação, Figura 3.9.



Figura 3.9. Banho de Limpeza Ultrassom - Q335D.

Na sequência, as amostras foram depositadas, cada uma, em um cadinho de alumínio e acondicionadas no forno destinado para a amostra enquanto o forno da referência foi colocado o cadinho de alumínio vazio.

Os ensaios foram realizados a uma atmosfera inerte com o fluxo de 20 ml/min de nitrogênio. O histórico de temperatura empregado nos ensaios de DSC consiste dos seguintes passos (Figura 3.10):

- 1°. Aquecimento até 100°C e estabilização por 3 minutos (20°C/min);
- 2°. Resfriamento até -70°C e estabilização por 3 minutos (20°C/min);
- 3°. Aquecimento até 100°C e estabilização por 3 minutos (10°C/min);
- 4°. Resfriamento até -70°C (10°C/min).

O aquecimento inicial seguido do resfriamento a -20°C tem como objetivo estabilizar as amostras, garantindo que a fase inicial do material seja martensítica. Os resultados obtidos foram retirados do segundo ciclo.

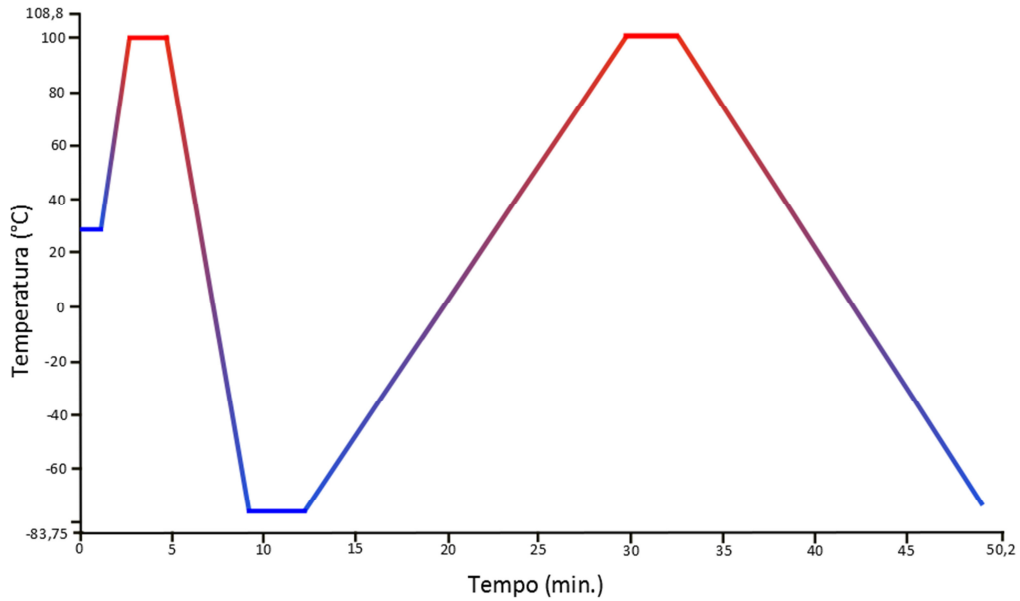


Figura 3.10. Histórico de temperatura no ensaio do DSC.

Os experimentos da análise calorimétrica foram realizados com grupo de três CP's sem tratamento criogênico e com grupos com três CP's com tempos distintos de imersão em nitrogênio líquido (8, 12, 16, 24, 36 e 48 horas). Os dados foram obtidos pelo programa no formato txt, em seguida importados para o programa Excel e plotado pelo programa OriginPro 7.0. Não houve diferenças significativas entre os gráficos, os valores das temperaturas e calor latente das amostras do mesmo grupo. As temperaturas de transformação de fase foram obtidas por meio do software, de acordo com a norma técnica ASTM F 2004-05, *Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel- Titanium Alloys by Thermal Analysis*, pela intersecção da linha base com a extensão da reta de maior inclinação do pico da curva.

### 3.5.2 Fator de Amortecimento e Módulo de Elasticidade Dinâmico

A técnica de excitação por impulso é um ensaio dinâmico não destrutivo, utilizado para a determinação dos módulos de elasticidade dinâmicos e do amortecimento de materiais, através das frequências naturais de vibração. Os CPs são apoiados no suporte exatamente sobre os nós de vibração flexional fundamental por finos fios metálicos. O ajuste da posição é realizado automaticamente por um sistema mecânico baseado no comprimento total do corpo de prova. Neste método, os CP's sofre impacto na direção longitudinal, excitador automático



conforme instruções da norma ASTM E1876-09 (2007), e respondem com vibrações em suas frequências naturais de acordo com as condições de contorno impostas.

Foi usado o equipamento da marca ATPC, modelo Sonelastic®, com o software versão *PC Based Lab I*, fornecido pelo fabricante e um hardware que faz o processamento do sinal captado pelo microfone, retornando as frequências naturais de vibração. A configuração do sistema consiste em um martelo utilizado para excitar o corpo de prova e um microfone direcional pedestal para a captura de frequências de até 20 kHz. As amostras foram analisadas conforme a norma ASTM E1876-09. O equipamento é composto de um excitador eletromagnético (pulsador), com distância de impacto regulável, um captador acústico (transdutor) e um suporte que facilita a vibração livre das amostras, conforme a ilustração da Figura 3.11.

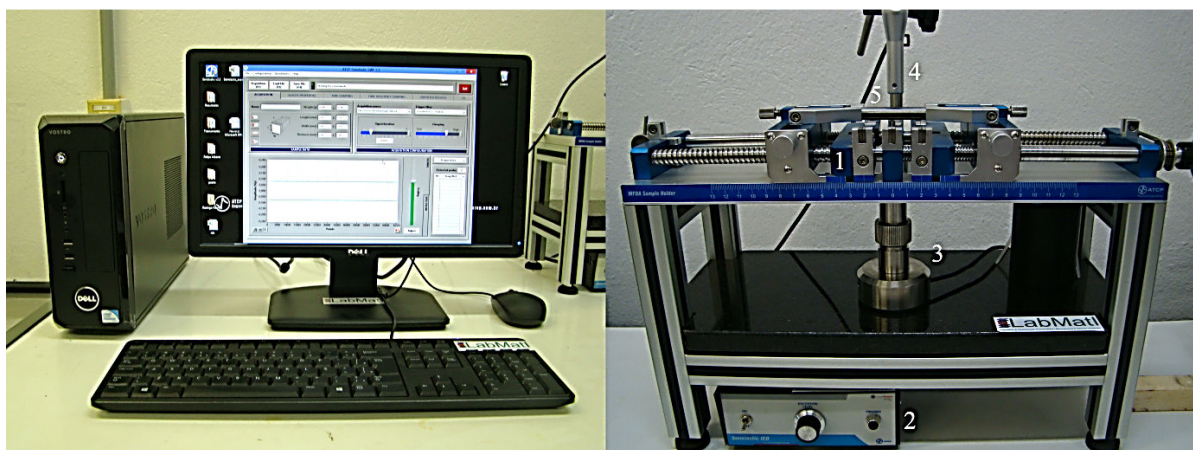


Figura 3.11. Sonelastic®; 1: Sistema de suporte Sonelastic RTS-Auto; 2: Sistema de excitação Sonelastic IED1; 3: Pulsador com solenóide tubular; 4: Microfone; 5: Corpo de prova.

O impacto do pulsador no CP gera uma onda sonora emitida pelo mesmo e tem origem nas suas frequências naturais de vibração. Para os casos de geometrias simples (barra, cilindro, disco, anel e placa) existe uma relação unívoca entre as frequências naturais de vibração com as dimensões, a massa e o módulo de elasticidade do CP. As dimensões e a massa são parâmetros facilmente mensuráveis, pelo instrumentador, com um paquímetro e uma balança, respectivamente.

O amortecimento e o módulo de elasticidade dinâmico são calculados automaticamente pelo software através da análise do decaimento logarítmico do sinal a partir de uma faixa de frequência, cujo centro é a frequência natural. A margem de análise adotada foi de 500 Hz, ou seja, caso a frequência de ressonância tenha sido 2000 Hz, analisou-se a faixa entre 1500 Hz e 2500 Hz conforme instruções da norma ASTM E1876-09 (2007).

Para cada análise foram utilizados três CP's submetidos aos diferentes tempos de imersão em nitrogênio líquido de 8, 12, 16, 24, 36 e 48 horas, além da liga como recebida. A Figura 3.12 exemplifica um dos trios de amostras analisadas. Os valores de cada instrumentação foram registrados em planilha do programa Excel, resultando em uma média final, com os respectivos erros.



Figura 3.12. CP's utilizados nos ensaios dinâmicos.

### 3.5.3 Ensaio de Dureza (Rockwell - B)

Os ensaios de dureza Rockwell - B foram realizados em um durômetro da marca *Pantec*, modelo *Rasn-Rs Panambra*, Figura 3.13. A dureza considerada é a média entre dez medições realizadas em cada amostra. A pré-carga utilizada foi de 10 kgf, carga de 100 kgf, penetrador de esfera de cromo com 1/16 de polegada. As medidas foram realizadas na superfície da barra cilíndrica.



Figura 3.13. Durômetro Pantec modelo Rasn-Rs Panambra (LabMatl).

Os valores respectivos de cada indentação foram registrados em planilha do programa Excel, resultando em uma média final para cada conjunto de três amostras, com os respectivos erros.

### 3.6 Caracterização Microestrutural

#### 3.6.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X possibilita a identificação das fases presentes e os respectivos planos (Vlack, 1970). Essa técnica baseia-se na difração de fótons de raios X pelos elétrons dos átomos da amostra em estudo (Callister, 2001). O espectro de raios X corresponde à medida da intensidade do feixe espalhado pelo material em função do ângulo de incidência do feixe sobre a amostra, sendo que essa intensidade depende da interferência construtiva ou destrutiva das ondas difratadas pelos diferentes átomos (Vlack, 1970; Callister, 2001). O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca SHIMADZU modelo XRD 6000, Figura 3.14.



Figura 3.14. Difratômetro DRX-6000 da SHIMADZU (LabMati).

Os CP's utilizados para este ensaio foram preparados na forma de discos com 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Após o corte e tratamentos os CP's foram lixados nas sequências de granulometrias 320, 400 e 600, em seguida foram lavados com água destilada e

para a limpeza final foi acondicionado em um *Becker* com acetona, e imerso em água no equipamento de ultrassom por 20 minutos por conjunto de amostras, para evitar contaminação, dessa forma retirando todas totalmente as impurezas.

Para realização do ensaio de difração de raios X, os seguintes parâmetros foram utilizados: varredura do tipo  $\theta - 2\theta$  (Bragg-Brentano), ângulo rasante com tubo de raios X fixo em  $5^\circ$  e detector em  $2\theta$ , usando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ). A faixa de leitura utilizada foi de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  em  $2\theta$ , velocidade de leitura de 1,00 grau/min, voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA.

A identificação das estruturas foi feita através das características dos picos de difração ( $2\theta$ ,  $d$  e  $I$ ) fornecidas pelos difratogramas das ligas examinadas e comparadas com as fases padrões do banco de dados do programa JCPDS (Anexo 1).

No total foram analisados vinte e um CP's, sendo três no estado como recebido e três para cada tempo de imersão de 8, 12, 16, 24, 36 e 48 horas.

As amostras foram cortadas transversalmente (Figura 3.15). Em seguida, cada amostra foi fixada com fita dupla face em um porta amostra feito de uma chapa de PVC de formato igual ao do porta amostra original do equipamento, essa configuração do porta amostra evita ruídos e interferência indesejadas nos difratogramas.



Figura 3.15. CP usado no ensaio de DRX.

Os resultados experimentais foram obtidos, através do software fornecido pelo fabricante no formato txt, em seguida foram importados para o programa Excel e plotado os gráficos através do programa Matl@b. Não houve diferenças entre os difratogramas das amostras pertencentes ao mesmo grupo, dessa forma o difratogramas das médias é equivalente ao difratogramas obtidos pelo difratômetro de raios X de cada amostra e idênticos aos fornecidos pelo software.

### 3.6.2 Fluorescência de raios X

A análise química multielementar instrumental por Fluorescência de raios X (FRX) é um método não destrutivo usado para análise elementar baseada na medida das intensidades dos raios X característicos, emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitados por uma fonte de raios X. Esse efeito se deve às transições de elétrons em camadas internas quando submetidos à referida excitação.

As amostras a serem submetidas ao FRX foram preparadas de maneira similar s amostras para o DRX, cortadas na forma de discos com 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, lixadas nas sequências de granulometrias 220 e 400, em seguida foram lavados com água destilada e para realizar uma limpeza final foi feita acondicionando-os em um *Becker* com acetona, este *becker* foi imerso em água no equipamento de ultrassom por 10 minutos por conjunto de amostras, para evitar contaminação com a finalidade de retirar todas as impurezas. O equipamento utilizado foi um FRX modelo EDX-720 do Departamento de Química da UnB, ilustrado na Figura 3.16.



Figura 3.16. FRX modelo EDX-720 (Fonte: [www.shimadzu.com.br/analitica/produtos](http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos) acessado em junho de 2013).

### 3.6.3 Microscopia Confocal (MC)

O microscópio confocal utiliza uma fonte de luz laser que aumenta o contraste da imagem microscópica. Este microscópio, através de um conjunto de lentes seriadas, é capaz de focar um cone de luz laser em uma profundidade pré-determinada do CP a ser estudado. O feixe de laser do equipamento tem comprimento de onda de 405 nm e permite uma resolução máxima, no plano xy de 0,12  $\mu\text{m}$ .

As imagens das sessões transversais das amostras foram obtidas em um microscópio Confocal Olympus LEXT OST 4100 que pertence ao Laboratório de Metalurgia do

Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília – UnB, como ilustra a Figura 3.17.



Figura 3.17. Microscópio Confocal.

Através da micrografia óptica confocal em conjunto com a técnica de metalografia quantitativa e Método planimétrico de Jeffries foi possível realizar a contagem dos grãos, obtendo o fator de Jeffries, o número de grãos por milímetro quadrado e o tamanho médio do grão.

O procedimento para o cálculo do tamanho do grão consiste em delinear um círculo de diâmetro conhecido no CP, realizando a contagem do número de grãos dentro da área definida e aqueles que interceptam o perímetro da área do mesmo. Calcula-se o fator de Jeffries e multiplica-o pela soma do número de grãos interno ao círculo com a metade de número de grãos que interceptam o perímetro da área do círculo, descobre-se assim o número de grãos ( $N$ ) por  $\text{mm}^2$ . Dessa forma, através da equação 3.1, é possível determinar o tamanho médio do grão ( $n$ ) (Sheppard & Shotton, 1997).

$$n = (\text{Log } N / \text{Log } 2) - 2,95. \quad (3.1)$$

Para análise do tamanho de grão da liga  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  foram traçadas diversas linhas com comprimento conhecido sobre a imagem e em seguida contabilizada as intersecções com os grãos, de acordo com a técnica descrita na norma ABNT NBR 11568:2016.



### 3.6.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O princípio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra. O MEV fornece informações sobre a morfologia, microestrutura e identificação de elementos químicos da amostra sólida. Possui alta resolução em relação aos instrumentos convencionais que tem ordem de 2 a 5 nm, enquanto que o MEV é capaz de alcançar uma resolução maior que 1 nm. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, permitindo o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco (Nagatani et al. 1987).

Neste trabalho, utilizou-se um MEV Jeol, JSM-7001F equipado com Ensaio por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) (Figura 3.18), pertencente ao Laboratório de Metalurgia do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília – UnB.



Figura 3.18. MEV JSM-7001F Jeol (Laboratório de Metalurgia do ENM/UnB).

As amostras submetidas ao MEV e a MC foram cortadas, embutidas, lixadas e polidas como ilustra a Figura 3.19. Os CP's foram preparados de acordo com a norma padrão *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens* (ASTM E3-11), que estabelece

as etapas de preparação metalográfica específicas: corte, embutimento, lixamento, polimento mecânico e ataque químico (Rohde, 2008).

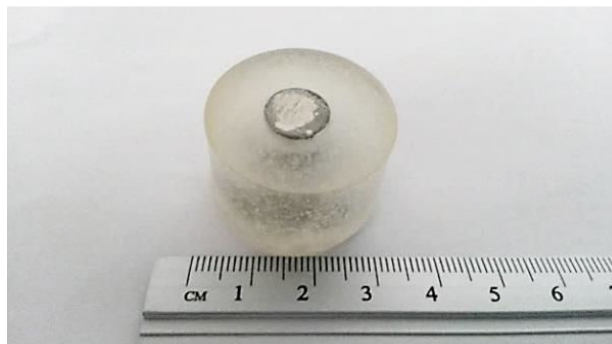


Figura 3.19. CP para o MEV.

O embutimento foi feito com resina de cura a fria Acritec F-800 e catalizador Acritec F-810, na proporção de duas partes de resina para uma de catalizador. O tempo de cura total foi de aproximadamente 2 horas.

Após o embutimento, as amostras foram lixadas nas sequências de granulometrias 220, 320, 400, 600 e 1200, mudando a direção em um ângulo de 90° a cada troca de lixa, e depois polidas mecanicamente com um feltro, com sequência de solução de alumina em suspensão de 1 $\mu$  e 0.3 $\mu$  para acabamento final. O equipamento utilizado foi uma lixadeira manual Polipan-U-Pantec a uma velocidade entre 250 e 300 rpm.

Finalizada a etapa de polimento foi realizado o ataque químico na liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> com solução composta por 50 ml de água destilada, 5 ml de ácido fluorídrico (HF), 6 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 3 ml de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH). Os CP's foram imersos na solução, por 14 minutos. Para a liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> o ataque químico teve duração de 7 segundos, utilizou-se um reagente de composição HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O na proporção de 3%, 15% e 82% respectivamente, conforme a norma ASTM E 407-07. Posteriormente os CP's foram lavados em água destilada e secos com o auxílio de um soprador de ar quente. O procedimento de ataque químico foi realizado em capela de manipulação de reagentes químicos.

Para cada análise foram utilizados três CP's submetidos aos diferentes tempos de imersão em nitrogênio líquido de 8 à 48 horas, além da liga como recebida.



## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações térmicas, microestrutural e mecânica. Na avaliação dos dados a letra grega delta ( $\Delta$ ) representa a variação absoluta entre o dado considerado e o respectivo valor na condição como recebido e calculada conforme a equação 4.1. E a letra grega delta acompanhada do símbolo de % representa a variação de forma análoga em percentual conforme a equação 4.2.

$$\Delta = \text{Valor CP tratado} - \text{Valor CP como recebido} \quad (4.1)$$

$$\Delta (\%) = \frac{\text{Valor CP tratado} - \text{Valor CP como recebido}}{\text{Valor CP como recebido}} * 100 \quad (4.2)$$

### 4.1 Análise Térmica - Temperaturas e Calor Latente de Transformação

Na Figura 4.1 e na Figura 4.2 são apresentadas as curvas do DSC para a média dos três CP's sem tratamento criogênico das ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>. A transformação de fase inicia na temperatura  $A_i$ , e está completa na temperatura  $A_f$ , sendo essa reação endotérmica. Na curva inferior corresponde ao resfriamento da amostra. A reação agora é exotérmica e a transformação se inicia na temperatura  $M_i$  e termina em  $M_f$ .

Comparando as curvas e as temperaturas de transformação de fase dos CP's como recebido aos dos CP's com o tratamento térmico de recozimento, observou-se que não houve variações nas temperaturas de transformação de fase e calores latentes de transformação, evidenciando que para esse caso o tratamento de alívio de tensões não influenciou nas temperaturas de transformação de fase e também não influenciou no calor latente de transformação das ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>.

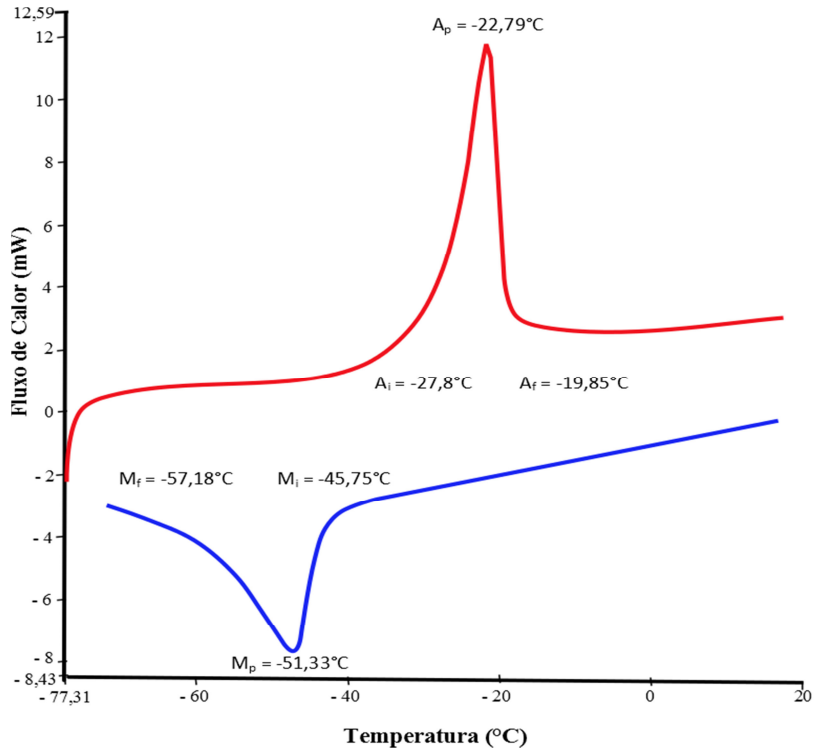


Figura 4.1. Curva DSC para a liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> sem tratamento criogênico.

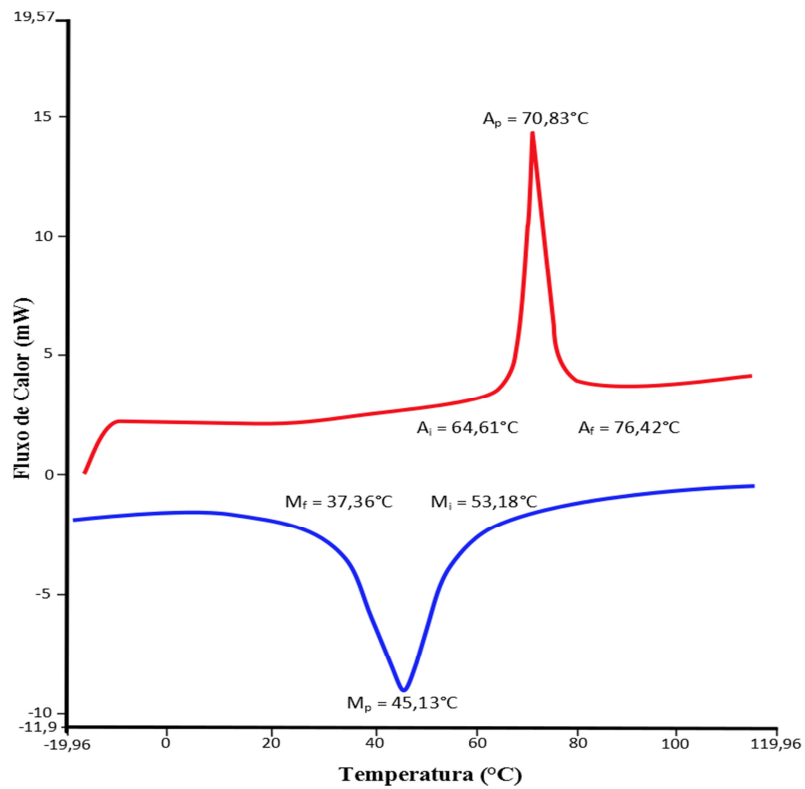


Figura 4.2. Curva DSC para a liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> sem tratamento criogênico.

Nas curvas de DSC duas ligas  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  e  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  observa-se a transformação martensítica direta e reversa ocorreu em uma única etapa, não sendo observando nenhum pico térmico adicional correspondente da fase R.

Os valores de temperaturas de transformação de fase, calor latente de transformação são médias aritméticas dos valores experimentais de três CP's para cada grupo de material (tratado criogenicamente e como recebido), a histerese térmica  $\Delta HT$ , apresentados nos Tabelas 4.1 e 4.2.

As alterações nas propriedades térmicas também podem ser ilustradas por meio de outros pontos críticos de transformação como as temperaturas de picos durante o resfriamento e o aquecimento. De acordo com Buehler & Wang (1968), Perkins (1975), Funakubo (1987), Otsuka & Wayman (1998) e Ryhänen, (1999) a histerese térmica é dada pela diferença entre as temperaturas, onde se tem 50% de fração transformada de austenita e a temperatura de 50% de fração martensita. Neste caso, a histerese térmica  $\Delta HT$  também pode ser considerada como a diferença entre pico de aquecimento  $A_p$  e o pico no resfriamento  $M_p$  é definida pela equação 4.3.

$$\Delta HT = (A_p - M_p). \quad (4.3)$$

Observa-se que o tratamento criogênico deslocou as temperaturas de início e término das transformações de fase. No caso da transformação direta (resfriamento) ocorreu um aumento na temperatura de início da fase martensita  $M_i$  da ordem de 16,53%. Já a temperatura final da fase martensita  $M_f$  também apresentou um aumento da ordem de 15,14%. No caso da transformação reversa (aquecimento) ocorreu um aumento na temperatura de início da fase austenítica  $A_i$  da ordem de 46,49%. Já a temperatura final da fase austenítica  $A_f$  apresentou um aumento, na ordem de 49,58%. Todos esses valores percentuais são comparações em relação ao material sem tratamento criogênico, com tempo de imersão de 48 horas. Nota-se que as temperaturas de transformação para os CP's com tempos de imersão em nitrogênio líquido entre 36 e 48 horas têm diferenças desprezíveis.

Comparando as temperaturas de transformações de fase da liga  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ , sem tratamento criogênico em relação ao material com tratamento criogênico por 24 horas, observamos que, no caso da transformação direta houve um aumento na temperatura de início da fase martensita  $M_i$  de 26,65% e na temperatura final da fase martensita  $M_f$  de 46,36%. No

caso da transformação reversa também ocorreu aumento na temperatura de início da fase austenítica  $A_i$  da ordem de 34,73% e na temperatura final da fase austenítica  $A_f$  de 23,42%.

Para a liga  $Ni_{57}Ti_{43}$  as curvas das temperaturas de pico  $M_p$  aumentaram após cada tratamento criogênico. O aumento de  $M_p$  foi de 0,71°C, 5,18°C, 7,88°C, e 7,93°C, durante o aquecimento não foi diferente, ocorreram aumentos significativos nas temperaturas  $A_p$ , de 0,71°C, 6,65°C, 10,41°C e 10,49°C para os tratamentos criogênicos de 12, 24, 36 e 48 horas respectivamente. Para a liga a  $Ni_{55}Ti_{45}$  houve aumento de  $M_p$  foi de 6,15°C, 7,3°C e 15,9°C, e para as temperaturas  $A_p$ , houve aumento de 6,84°C, 10,18°C e 19,83°C para os tratamentos criogênicos de 8, 16 e 24 horas respectivamente. Essas comparações foram feitas com relação ao material sem tratamento criogênico.

Observa-se que as histereses térmicas da liga  $Ni_{55}Ti_{45}$  aumentam em 0,92°C, 3,32°C e 4,43°C para os CP08HM, CP16HM e CP24HM, respectivamente. Para a liga  $Ni_{57}Ti_{43}$  houve aumento das histereses térmicas em 0,64°C, 2,30°C, 3,25°C e 3,26°C para os CP12HA, CP24HA, CP36HA e CP48HA respectivamente, sendo que não houve variação significativa entre as histereses térmicas dos CP's tratados criogenicamente entre 36 e 48 horas.

Tabela 4.1. Temperaturas de Transformação de Fases e Calores Latentes de Transformação das Ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> sem tratamento e tratadas criogenicamente.

Nome	Temperaturas de Transformação de Fase (°C)																		$\Delta$	$\Delta(\%)$	
	<i>Mi</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$	<i>Mf</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$	<i>Ai</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$	<i>Af</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$	<i>Mp</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$	<i>Ap</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$			$\Delta HT$ (°C)
CPCRA	-45,75	***	***	-57,18	***	***	-27,81	***	***	-19,85	***	***	-51,33	***	***	-22,79	***	***	27,64	***	***
CP12HA	-45,24	0,51	1,12	-55,61	1,57	2,74	-26,15	1,66	5,97	-18,15	1,70	8,54	-50,62	0,71	1,38	-22,08	0,71	3,12	28,27	0,64	2,31
CP24HA	-41,06	4,69	10,25	-50,96	6,22	10,88	-18,54	9,27	33,35	-13,61	6,24	31,43	-46,15	5,18	10,09	-16,14	6,65	29,18	29,94	2,30	8,33
CP36HA	-38,09	7,66	16,74	-48,59	8,59	15,02	-14,90	12,91	46,42	-10,01	9,84	49,58	-43,45	7,88	15,35	-12,38	10,41	45,68	30,89	3,25	11,77
CP48HA	-38,19	7,56	16,53	-48,52	8,66	15,14	-14,88	12,93	46,49	-10,04	9,81	49,43	-43,40	7,93	15,45	-12,30	10,49	46,03	30,90	3,26	11,80
Calor latente de Transformação (J/g)																					
CPCRA	$\Delta$	$\Delta(\%)$	CP12HA	$\Delta$	$\Delta(\%)$	CP24HA	$\Delta$	$\Delta(\%)$	CP36HA	$\Delta$	$\Delta(\%)$	CP48HA	$\Delta$	$\Delta(\%)$							
$\Delta HA \rightarrow M = -22,12$	***	***	$\Delta HA \rightarrow M = -21,82$	0,3	-1,34	$\Delta HA \rightarrow M = -21,52$	0,6	2,68	$\Delta HA \rightarrow M = -21,17$	0,95	-4,26	$\Delta HA \rightarrow M = -21,16$	0,96	-4,33							
$\Delta HM \rightarrow A = 24,16$	***	***	$\Delta HM \rightarrow A = 24,26$	0,1	0,43	$\Delta HM \rightarrow A = 24,59$	0,43	1,76	$\Delta HM \rightarrow A = 24,76$	0,6	2,48	$\Delta HM \rightarrow A = 24,77$	0,61	2,52							

Fonte: Própria.

Tabela 4.2. Temperaturas de Transformação de Fases e Calores Latentes de Transformação das Ligas Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> sem tratamento e tratadas criogenicamente.

Nome	Temperaturas de Transformação de Fase (°C)																		$\Delta$	$\Delta(\%)$	
	<i>Mi</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$	<i>Mf</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$	<i>Ai</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$	<i>Af</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$	<i>Mp</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$	<i>Ap</i>	$\Delta$	$\Delta(\%)$			$\Delta HT$ (°C)
CPCRM	53,18	***	***	37,36	***	***	64,61	***	***	76,42	***	***	45,13	***	***	70,83	***	***	25,245	***	***
CP08HM	56,41	3,23	6,07	45,81	8,45	22,61	69,82	5,21	8,06	84,74	8,32	10,88	51,28	6,15	13,63	77,67	6,84	9,74	26,17	0,92	3,70
CP16HM	57,16	3,98	7,48	47,73	10,4	27,76	75,82	11,2	17,35	86,21	9,79	12,81	52,43	7,3	16,18	81,01	10,18	14,54	28,57	3,32	13,19
CP24HM	67,35	14,2	26,65	54,68	17,3	46,36	87,05	22,4	34,37	94,32	17,9	23,42	61,01	15,9	35,19	90,66	19,83	28,10	29,67	4,43	17,55
Calor latente de Transformação (J/g)																					
CPCRM	$\Delta$	$\Delta(\%)$	CP08HM	$\Delta$	$\Delta(\%)$	CP16HM	$\Delta$	$\Delta(\%)$	CP24HM	$\Delta$	$\Delta(\%)$										
$\Delta HA \rightarrow M = -21,68$	***	***	$\Delta HA \rightarrow M = -21,97$	0,29	1,34	$\Delta HA \rightarrow M = -22,24$	0,56	2,58	$\Delta HA \rightarrow M = -22,46$	0,78	3,6										
$\Delta HM \rightarrow A = 22,30$	***	***	$\Delta HM \rightarrow A = 22,58$	0,28	1,25	$\Delta HM \rightarrow A = 22,85$	0,55	2,46	$\Delta HM \rightarrow A = 23,04$	0,74	3,32										

Fonte: Própria.

A Figura 4.3 ilustra média das temperaturas de transformação de fase e média das histereses térmicas, para a liga  $Ni_{57}Ti_{43}$ .

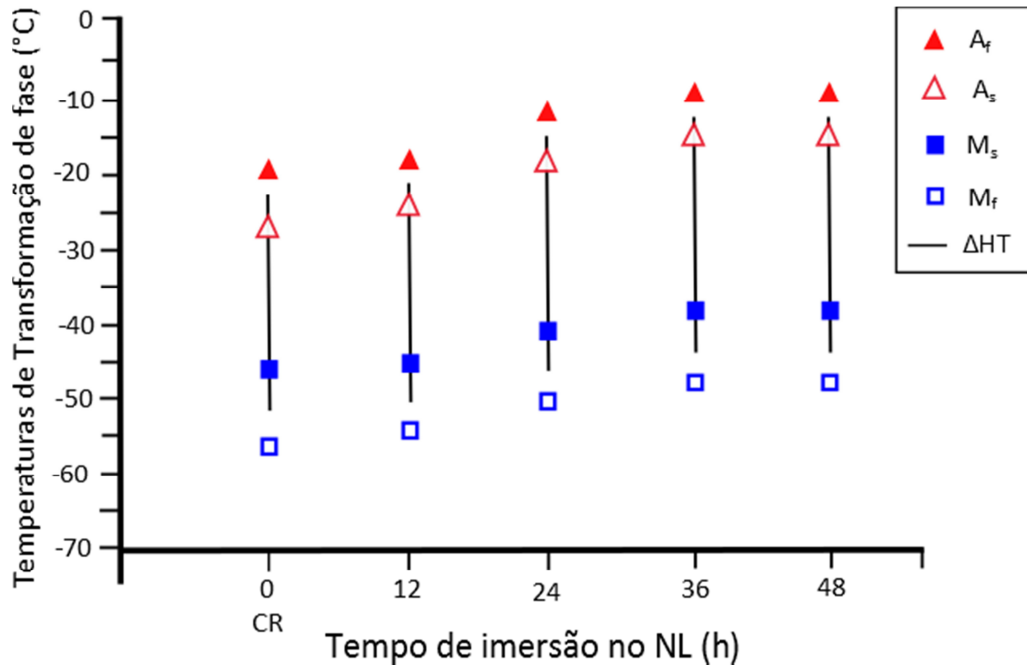


Figura 4.3. Histerese térmica entre a fase austenita e martensita da liga  $Ni_{57}Ti_{43}$ .

Foi constatado que as histereses térmicas ( $A_p - M_p$ ) da liga  $Ni_{57}Ti_{43}$ , ilustradas na Figura 4.3, representada pelos traços verticais, têm as amplitudes de temperatura de 27,63°C, 28,27°C, 29,94°C, 30,89°C e 30,90°C para CPCRA, CP12HA, CP24HA, CP36HA e CP48HA, respectivamente. Verificou-se que as variações das histereses térmicas  $\Delta HT$  para os materiais que tiveram o tratamento criogênico de 36 e 48 horas foram desprezíveis, sugerindo que um tempo de imersão em nitrogênio maior que 36 horas não causam variações significativas na histerese térmica.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.2 representados parcialmente na Figura 4.4 da liga  $Ni_{55}Ti_{45}$ . Constatou-se que a histerese térmica, têm as amplitudes de temperatura de 25,24°C, 26,17°C, 28,57°C e 29,67°C para CPCRM, CP08HM, CP16HM e CP24MH, respectivamente. Vale ressaltar que ocorreu aumento máximo na histerese de temperatura da liga  $Ni_{55}Ti_{45}$  de 17,55%, em relação a CPCRM. Constatou-se a partir da análise de DSC que a temperatura ambiente a liga  $Ni_{55}Ti_{45}$  é totalmente martensítica.

Os valores de histerese de temperatura e entalpias de transformação observada são típicos da transformação da austenita B2 para uma martensita B19' e vice-versa. Os valores

típicos de histerese em temperatura e de entalpias de transformação situam-se, respectivamente, entre 25°C e 50°C e entre 15 e 30 J/g (Otsuka & Wayman, 1998).

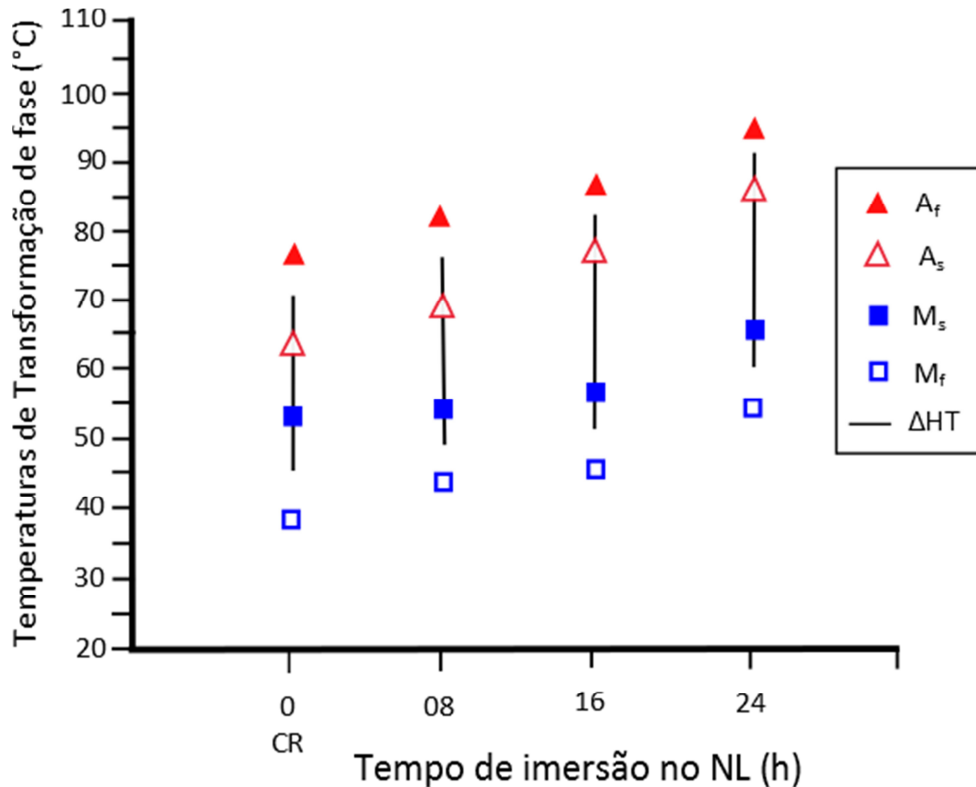


Figura 4.4 Histerese térmica entre a fase austenita e martensita da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>.

Com relação às alterações nos calores latentes de transformação a Figura 4.5 e a Figura 4.6 apresentam os valores percentuais dos calores latentes de transformação de fase para cada período do tratamento criogênico.

O calor liberado (reação exotérmica) da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>, durante a transformação direta austenita para martensita  $\Delta H_{A \rightarrow M}$  apresentou aumentos da ordem de 1,34%, 2,68%, 4,26% e 4,33%. O calor absorvido (reação endotérmica), que ocorre durante a transformação reversa martensita para austenita  $\Delta H_{M \rightarrow A}$ , também apresentou aumentos da ordem de 0,43%, 1,76%, 2,48% e 2,52% para os tratamentos criogênicos de 12, 24, 36 e 48 horas respectivamente, a comparação desses valores percentuais foi feita em relação ao material como recebido.

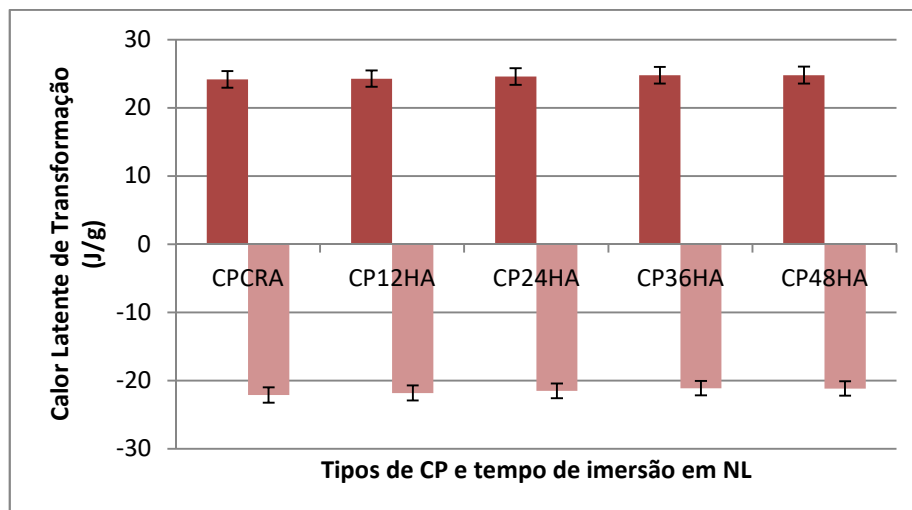


Figura 4.5. Evolução do calor latente com tratamento criogênico da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> (Fonte: Própria).

No caso da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>, observa-se que na reação exotérmica durante a transformação direta  $\Delta H_{A \rightarrow M}$  as variações percentuais de 1,34%, 2,58% e 3,60% e na reação endotérmica  $\Delta H_{M \rightarrow A}$  verificou-se que as variações percentuais foram de 1,25%, 2,46% e 3,32%, para os tempos de imersão de 8, 16 e 24 horas respectivamente, considerando que a margem de erro do equipamento em torno de 1%, conclui-se que o calor latente da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> com 8 horas de imersão não foi alterado pelo tratamento criogênico. Essas alterações observadas serão explicadas a partir das imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura.

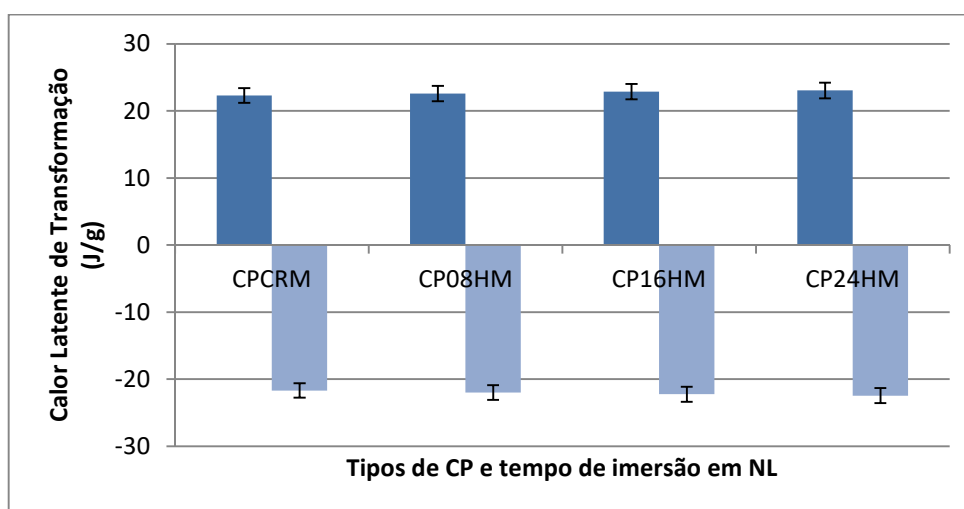


Figura 4.6. Evolução do calor latente com tratamento criogênico da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> (Fonte: Própria).

O aumento nas temperaturas de transformação de fases para a liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> foram máximos com o tempo de imersão de 48 horas, sendo esses aumentos próximo de 16% para  $M_i$  e  $M_f$ , e aproximadamente 50% para  $A_i$  e  $A_f$ , valores comparados com CPCRA. Para a liga



Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> os aumentos percentuais máximos ocorreram com o tempo de imersão de 24 horas sendo próximo de 25% para  $M_i$  e  $A_f$  e 40% para  $M_f$  e  $A_i$ , valores comparados com CPCR. Houve aumento máximo nas histereses térmicas de 11,80% e 17,55% nas ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>, respectivamente. Essas alterações nas temperaturas de transformação de fase e na histerese térmica são consequências do tratamento criogênico.

Com base nos estudos de Wayman & Otsuka (1998), Saburi (1998) e Otsuka & Ren (2005), as mudanças das temperaturas de transformação de fase são explicadas considerando que em parte o alívio de tensões provenientes da redução da densidade de discordâncias sendo o responsável pela variação nas temperaturas de transformação de fase. Para os autores Nishiyama (1978), Guimarães & Rios (2010), Yang & Bhadeshia (2009) quanto maior o tamanho de grão, maior é o valor de  $M_i$ , e isto se baseia no fato de que os contornos de grãos proporcionam um ambiente adequado para a nucleação da martensita e, ao mesmo tempo, que um pequeno tamanho de grão age com efeito estabilizador da austenita, limitando o volume de unidades individuais de martensita (Nishiyama, 1978; Guimarães & Rios, 2010; Yang & Bhadeshia, 2009). Dessa forma, quanto maior o tamanho de grão, mais elevado será a temperatura  $M_i$ , resultado que justifica o deslocamento das temperaturas de transformação de fase após o tratamento criogênico.

#### 4.2 Análise Microestrutural – Fluorescência de Raio X.

A Tabela 4.3 apresentada às composições das ligas obtidas por FRX.

Tabela 4.3 Composição das ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>.

Componente	Composição (%)		Composição (%)	
	Ni <sub>57</sub> Ti <sub>43</sub>		Ni <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub>	
	FRX	Fabricante	FRX	Fabricante
Ni	56,86	54,5 a 57	54,82	54,8 a 55
Ti	42,82	43 a 45,5	44,94	44,5 a 45
Al	0,3	0,5	0,2	0,5
Fe	0,02	0,05	0,04	0,05

Fonte: Própria.

Comparado com a faixa de valores fornecido pelo fabricante, observa-se que a composição química das ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> estão dentro dos parâmetros informados.

### 4.3 Análise Microestrutural – Difração de raio X

A análise por difração de raios X (DRX) da liga  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  confirmou que os CPCRA analisados apresentaram como principal constituinte a fase  $\beta$  ou austenita, de estrutura cúbica B2. A Figura 4.7 ilustra os difratogramas obtidos dos CPCRA, contendo os picos de maior intensidade da fase  $\beta$ . Resultados semelhantes foram encontrados por Khun et al. (2002) e Kim et al. (2005) em difratogramas de instrumentos endodônticos constituído de NiTi, indicando que a liga era completamente austenítica para temperaturas acima de  $-20^\circ\text{C}$ .

O conjunto de amostras dos CPCRA apresentou um pico de maior intensidade em  $42,80^\circ$  e picos menores em  $29,67^\circ$  e  $77,73^\circ$ , que confirmam que a única fase presente na amostra é a austenita. Assim, é possível afirmar que, na amostra como recebida não foi detectada presença de fase martensítica, induzida por corte ou preparação. E da mesma forma não foi detectado o surgimento de fases, devido o tratamento térmico de alívio de tensões. Esse resultado é idêntico para amostras sem o tratamento térmico de recozimento, indicando também que não houve alteração física após o recozimento, conforme já observado na análise térmica.

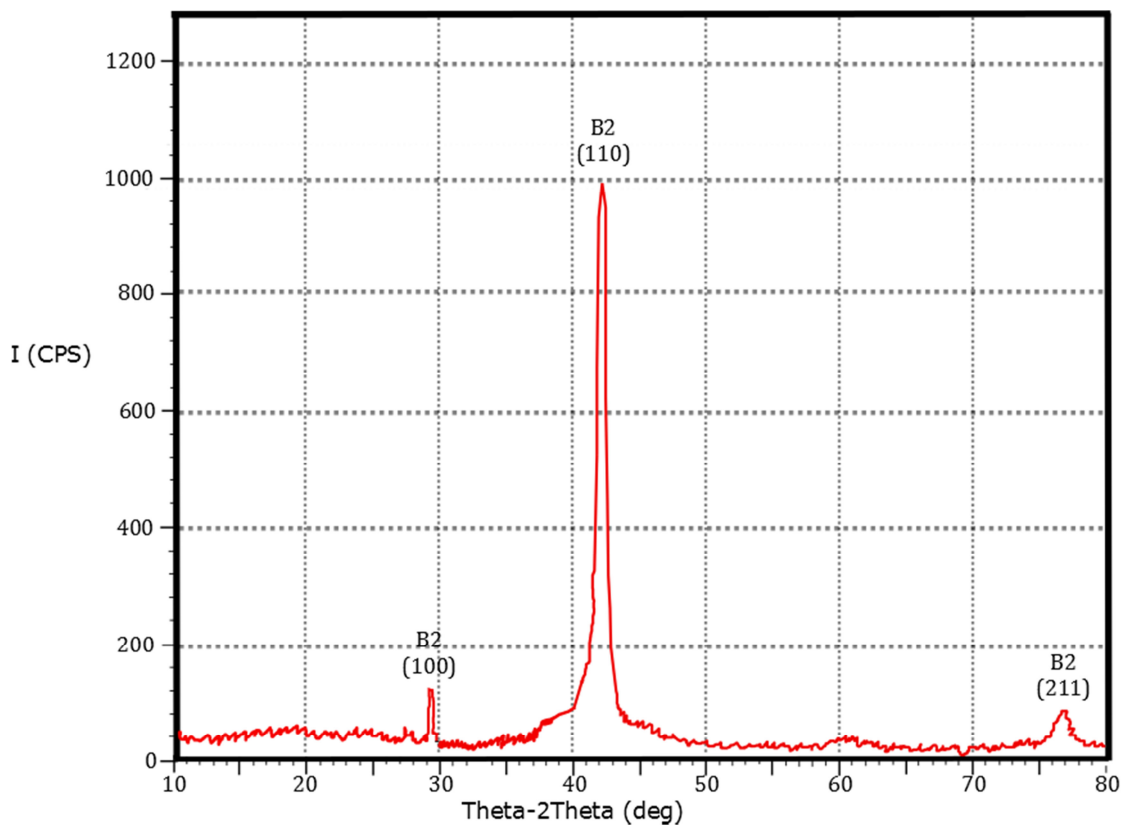


Figura 4.7. Difratograma do CPCRA.

Na Figura 4.8 ilustra a sobreposição espectros de DRX da liga  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  para as amostras CP12HA, CP24HA, CP36HA e CP48HA respectivamente. Observa-se que a fase predominante é a fase austenítica B2.

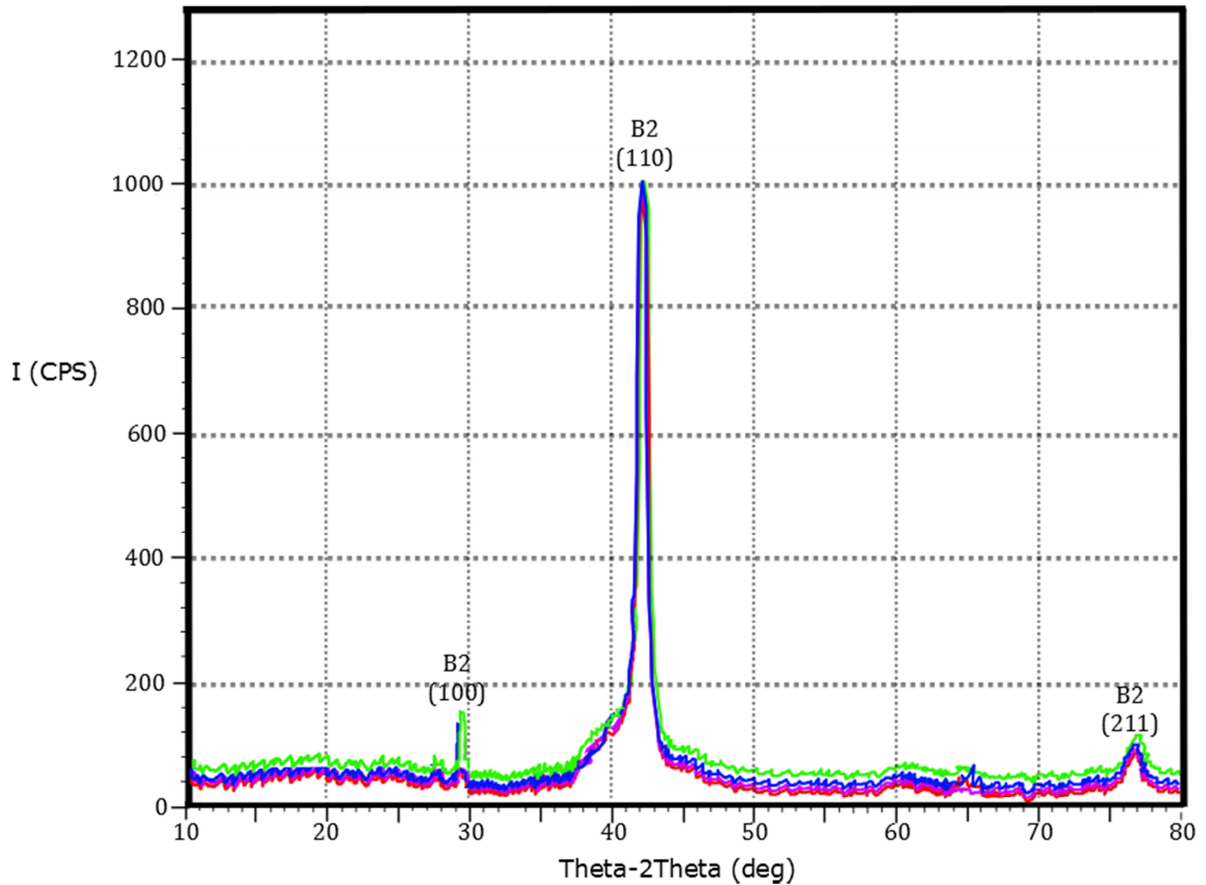


Figura 4.8. Sobreposição dos difratogramas dos CP's de  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ .

Na Figura 4.8 pode-se notar que a presença de três picos característicos da fase B<sub>2</sub>, evidenciando que não houve alterações de fase na liga  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$ , após o tratamento criogênico independente do tempo de imersão.

No Tabela 4.4 são apresentados os resultados obtidos por meio do DRX da liga  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  e os valores de  $d_{hkl}$ , distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e os valores do Banco de Dados do JCPDS.

Tabela 4.4. Comparação entre os valores identificados no difratogramas da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> com os valores apresentado nas fichas JCPDS.

Resultados do DRX				Ficha de informação JCPDS			
N° de Picos	Intens. (cps)	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	2θ (graus)	d (Å)
CPCRA							
1	120	29,678	3,0150	100	B2	29,605	3,1887
2	999	42,8015	2,1137	110	B2	42,362	2,111
3	180	77,732	1,2411	211	B2	77,484	1,2309
CP12HA							
1	121	29,755	3,0151	100	B2	29,605	3,1887
2	997	42,663	2,2331	110	B2	42,362	2,111
3	180	77,484	1,2711	211	B2	77,484	1,2309
CP24HA							
1	118	29,775	3,0150	100	B2	29,605	3,1887
2	996	42,152	2,1137	110	B2	42,362	2,111
3	183	77,024	1,2411	211	B2	77,484	1,2309
CP36HA							
1	123	29,775	3,0150	100	B2	29,605	3,1887
2	994	42,148	2,1137	110	B2	42,362	2,1112
3	181	77,018	1,2411	211	B2	77,484	1,2309
CP48HA							
1	120	29,675	3,0150	100	B2	29,605	3,1887
2	995	42,332	2,1137	110	B2	42,362	2,1112
3	183	77,038	1,2411	211	B2	77,484	1,2309

Fonte: Própria.

Os cálculos foram feitos no software *Carine Crystallography 3.0* com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala. Comparando os resultados com a base de dados na ficha de informação da difração do JCPDS, observa-se que os resultados da ficha são similares aos resultados obtidos experimentalmente.

Na Figura 4.9, nota-se que a amostra Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> sem tratamento criogênico apresenta três picos identificando a fase martensítica B19', em 2θ = 19,22, 2θ = 41,06 e 2θ = 60,35°. Esses mesmos picos de identificação das fases presentes na amostra sem tratamento, não diferem para demais amostras que receberam tratamento criogênico de 8h, 16 e 24h, como ilustra a Figura 4.10.

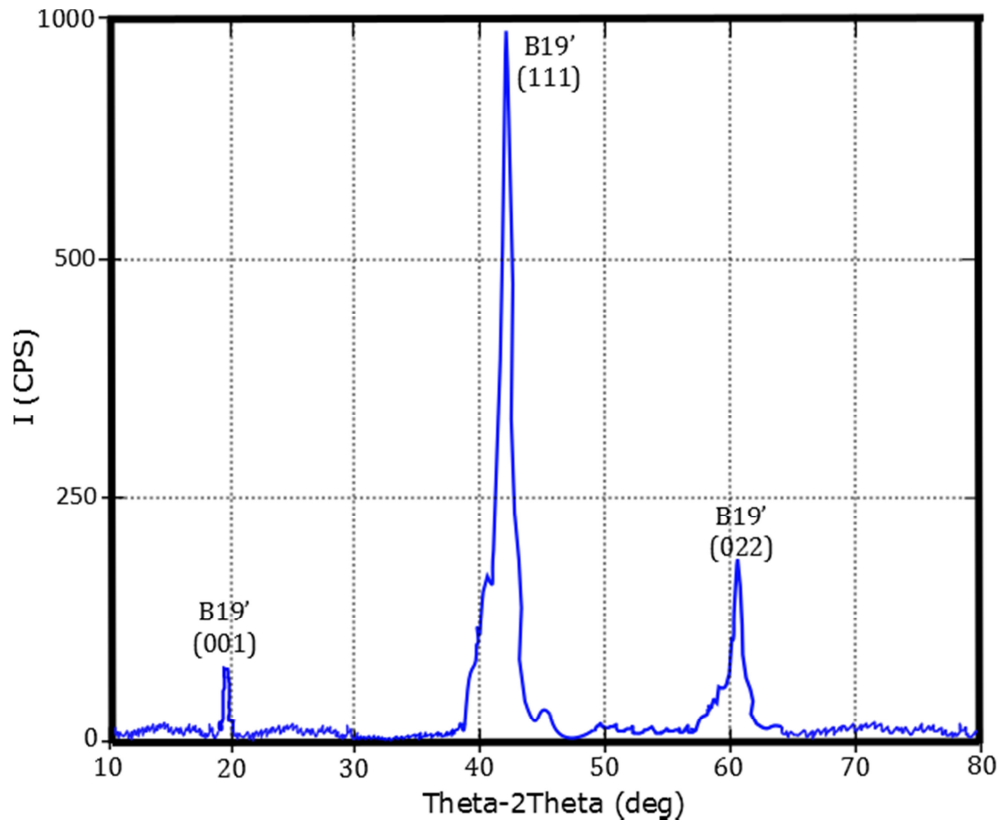


Figura 4.9 Difratoograma do CPCRM.

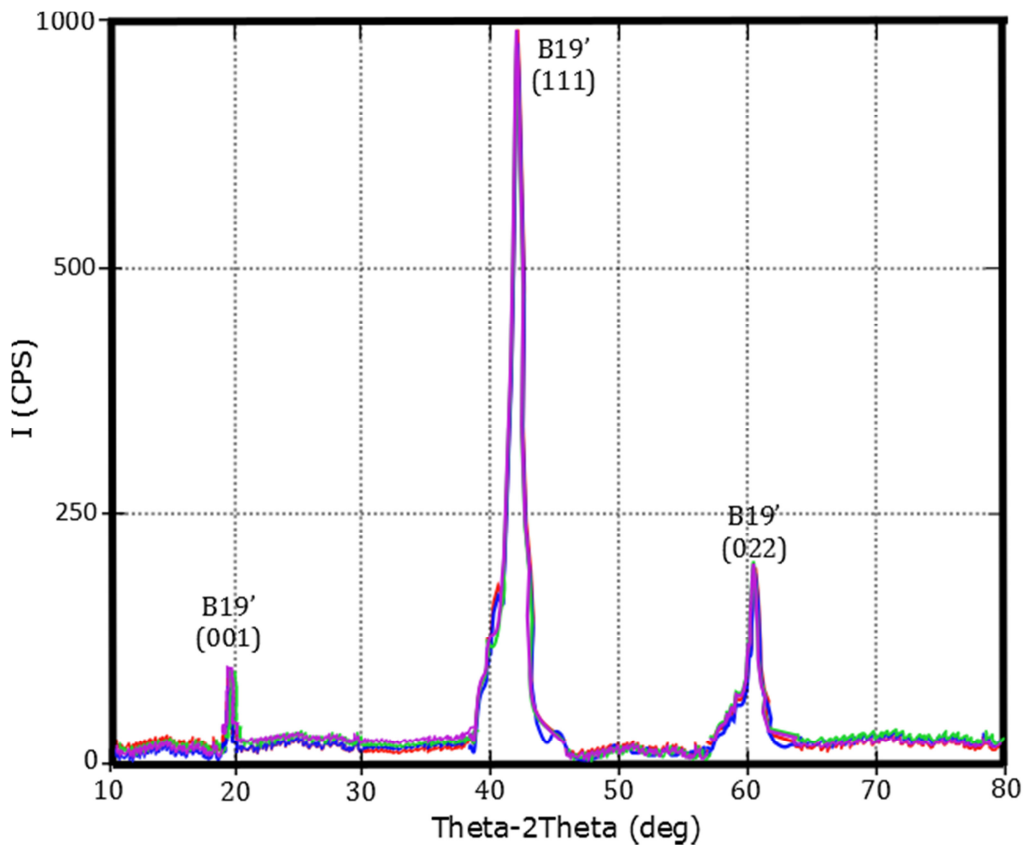


Figura 4.10. Sobreposição dos difratogramas dos CP's de  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ .

Os resultados obtidos por meio do DRX não apresentam nenhuma variação física em função do tempo de imersão no nitrogênio líquido, resultados que corroboram com os valores das temperaturas de transformação de fase obtidas por meio do DSC. Os gráficos apresentaram planos atômicos em (001), (111) e (022) identificados por meio de comparação com o banco de dados do programa JCPDS.

Os planos atômicos identificados nos difratogramas indicam que a única fase presente na liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> é a fase martensítica e não houve mudança de fase após o tratamento criogênico (Tabela 4.5).

Tabela 4.5. Comparação entre os valores identificados no difratogramas da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> com os valores apresentado nas fichas JCPDS.

<b>Resultados do DRX</b>				<b>Ficha de informação JCPDS</b>			
N° de Picos	Intens. (cps)	2θ (graus)	d (Å)	hkl	Fase	2θ (graus)	d (Å)
CPCRM							
1	147	19,257	2,145	001	B19'	19,266	2,148
2	954	41,081	1,013	110	B19'	41,058	1,011
3	219	60,245	1,524	211	B19'	60,350	1,531
CP08HM							
1	145	19,272	2,151	001	B19'	19,266	2,148
2	956	41,049	1,033	110	B19'	41,058	1,011
3	211	60,351	1,571	211	B19'	60,350	1,531
CP16HM							
1	143	19,268	2,150	001	B19'	19,266	2,148
2	955	41,061	1,013	110	B19'	41,058	1,011
3	219	60,348	1,541	211	B19'	60,350	1,531
CP24HM							
1	145	19,271	2,150	001	B19'	19,266	2,148
2	956	41,055	1,014	110	B19'	41,058	1,011
3	218	60,354	1,562	211	B19'	60,350	1,531

Fonte: Própria.

Os difratogramas para as amostras das ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> nos tempos de imersão de 8 a 48 horas quando, comparados com o CPCRA e CPCRM, não apresentam diferenças significativas, com relação às posições e altura dos picos. A liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> apresenta predominantemente a fase austenítica para todos os difratogramas de raios X e não sofre alterações das fases, mesmo após o tratamento criogênico. Esse resultado também foi observado por Kim et al, (2005), que analisou uma liga de NiTi, com características similares a liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>. Nos difratogramas para todos os tempos de imersão no nitrogênio líquido

nota-se a presença de picos característicos da fase B19', para a liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>, evidenciando que não houve alterações de fásica, após o tratamento criogênico independente do tempo de imersão.

#### 4.4 Análise Microestrutural - Microscópica Confocal

Na Figura 4.11 e na Figura 4.12 são apresentadas as imagens obtidas com a utilização do microscópio confocal, com aumento de 100 vezes. Os tamanhos e o contorno de grão foram medidos para todos os CP's e são apresentados na Tabela 4.6. Observa-se nesta figura a morfologia da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> composta por poros e inclusões, representado nas micrografias pelos pontos escuros dispersas na matriz. O que nos revela que esta barra pode ter sido fabricada pela extrusão do material.

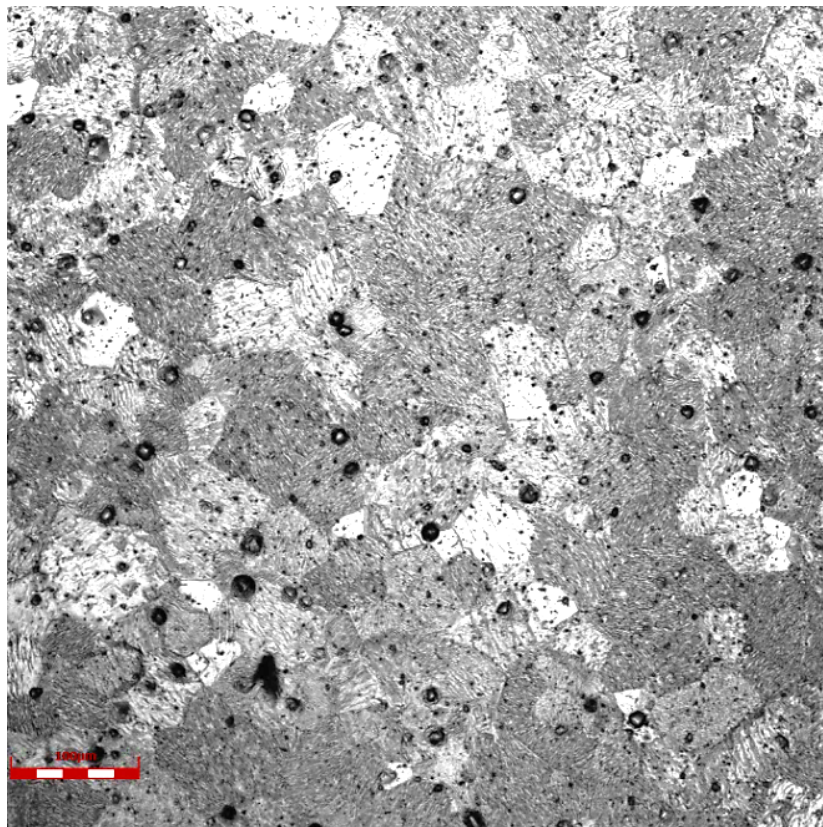


Figura 4.11. Microestrutura dos CPCs sem tratamento criogênico (aumento de 100x).



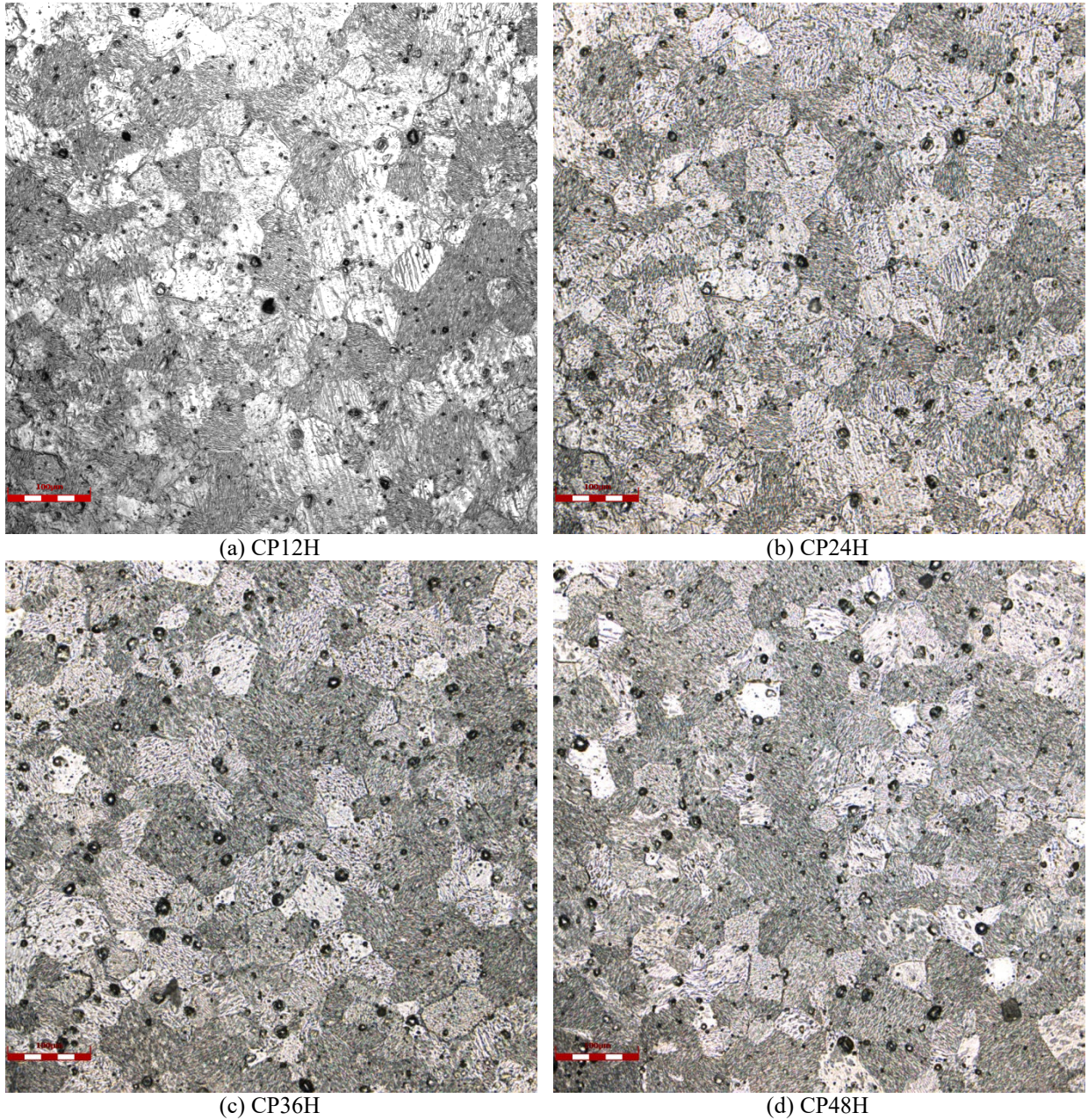


Figura 4.12. Microestrutura dos CP's tratados criogenicamente (aumento de 100x).

As alterações microestruturais, tais como aumento do tamanho de grão e redução dos contornos de grão, não são expressivas ao ponto de serem notadas pelas imagens geradas pelo MC. Porém, ao fazer o cálculo do tamanho e dos contornos dos grãos, foi possível observar a sensível alteração provocada na microestrutura, pelo o tratamento criogênico.



Tabela 4.6. Dados dos Grãos das amostras de Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> com e sem tratamento criogênico.

Nomenclatura	Tamanho Médio de Grãos (μm)	Δ	Δ (%)	Contorno Médio dos Grãos (mm)	Δ	Δ (%)
CPCRA	3,18 ± 0,15	***	***	396,45 ± 0,31	***	***
CP12HA	3,22 ± 0,25	0,04 ± 0,01	1,25	392,88 ± 0,26	-3,57 ± 0,31	-0,9
CP24HA	3,23 ± 0,14	0,05 ± 0,02	1,57	390,1 ± 0,17	-6,35 ± 0,19	-1,6
CP36HA	3,25 ± 0,16	0,06 ± 0,01	2,20	388,13 ± 0,29	-8,32 ± 0,22	-2,1
CP48HA	3,25 ± 0,13	0,06 ± 0,01	2,20	386,93 ± 0,11	-9,52 ± 0,17	-2,4

Fonte: Própria.

Pela Tabela 4.6 verifica-se que os tamanhos dos grãos das amostras após o tratamento criogênico sofreram aumento de 1,25%, 1,57%, 2,20% e 2,20%. E como consequência houve redução nos contornos de grãos de 0,9%, 1,6%, 2,1% e 2,4%, respectivamente para tratamentos com períodos de 12, 24, 36 e 48 horas de imersão, em relação a amostra como recebida.

#### 4.5 Análise Microestrutural - Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.13 ilustra as imagens da análise microestrutural das ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>, como recebida, obtida no MEV com aumento de 500 vezes.

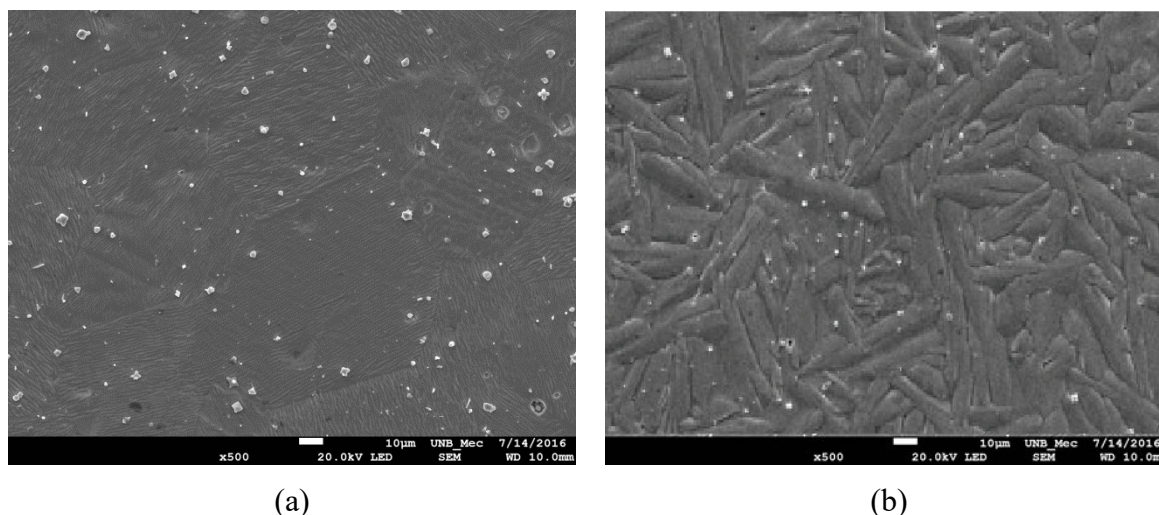


Figura 4.13. Micrografia MEV (a) CPCRA, (b) CPCRM.

Na Figura 4.13 (a) observa-se uma microestrutura da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>, com características da fase austenítica, com a presença de várias partículas, dispersas na matriz. Na Figura 4.13

(b) observa-se a morfologia da liga  $Ni_{55}Ti_{45}$ , martensítica com aspectos de lamelas e ainda regiões claras identificadas como poros e inclusões evidenciando possivelmente a presença de composto intermetálico disperso na matriz. Porém essas regiões claras, que aparece nas imagens, foram identificados utilizando o EDS e constatou que composição é a mesma da matriz.

Na Figura 4.14 observa-se uma microestrutura da liga  $Ni_{57}Ti_{43}$ , após tratamento criogênico, com aumento de 500X, A presença dos precipitados, destacados por círculos, que foram identificadas através de EDS como sendo  $Ti_4Ni_2O$ .

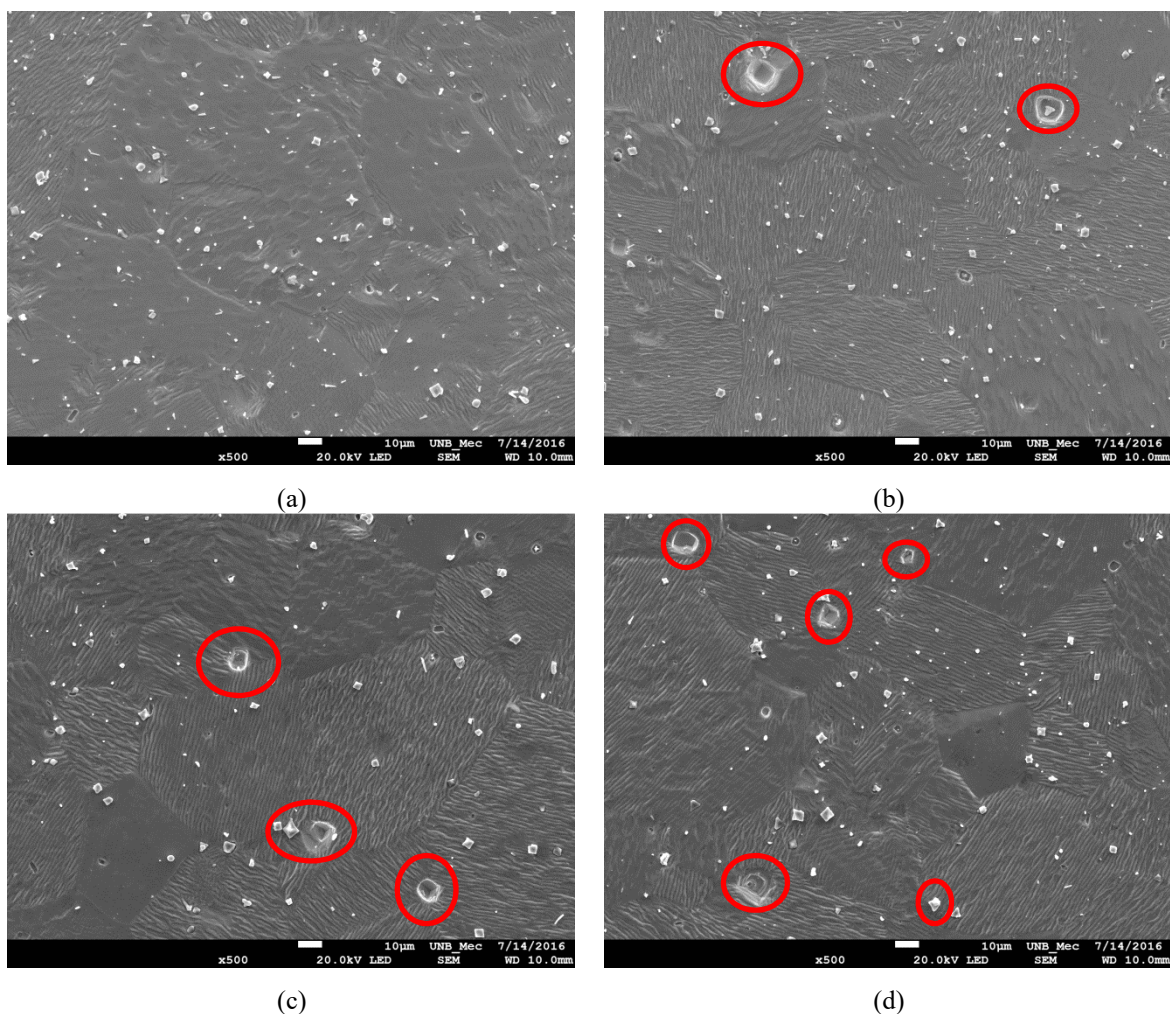


Figura 4.14. Micrografia MEV da liga  $Ni_{57}Ti_{43}$  (a) CP12HA, (b) CP24HA, (c) CP36HA e (d) CP48HA.

Nas imagens da liga  $Ni_{55}Ti_{45}$ , obtidas pelo MEV e ilustradas na Figura 4.15 (a, b, c e d), todas as amostras apresentam grãos equiaxiais com contornos bem definidos. As imagens têm ampliações de 5000X, com tensão aplicada de 20KV de voltagem, durante o ensaio do MEV.

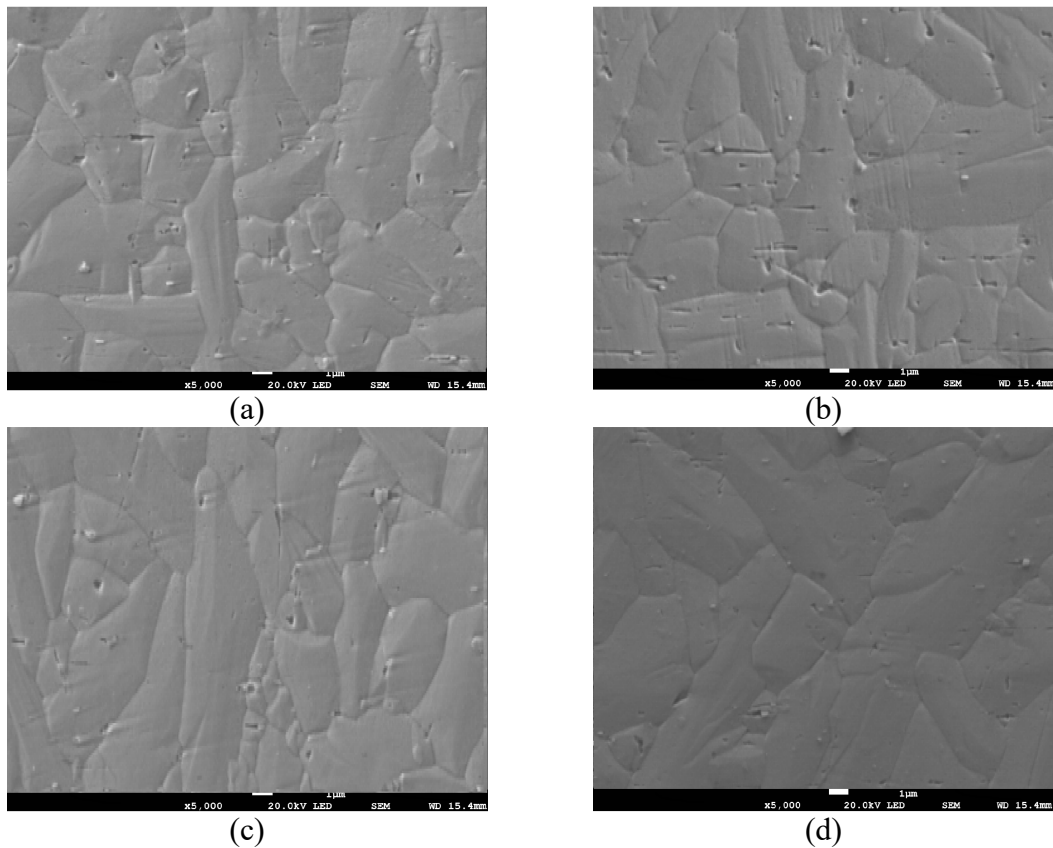


Figura 4.15 Micrografia da liga  $Ni_{55}Ti_{45}$  (a) CPCRM, (b) CP08HM, (c) CP16HM, (d) CP24HM.

Nesta parte da etapa experimental também foi realizada a análise semiquantitativa da composição química por Espectroscopia de Energia de raios X (EDS) em quatro pontos equidistantes na superfície, de uma extremidade a outra das amostras, para comparar com os resultados encontrados no ensaio de FRX e verificar se ocorreu algum tipo de mudança de concentração após o tratamento criogênico, nas ligas  $Ni_{57}Ti_{43}$  e  $Ni_{55}Ti_{45}$ , os valores encontrados não diferem entre as técnicas utilizadas.

Nota-se que para as ligas de  $Ni_{55}Ti_{45}$  os grãos aumentaram de tamanho à medida que aumentava o tempo de imersão no nitrogênio líquido, sendo os aumentos registrados foram de 1,1%, 4,09% e 4,34%, e conseqüentemente houve redução nos contornos de grãos de 2,6%, 3,2% e 5,0%, respectivamente para tratamentos com períodos de 8, 16 e 24 horas, como estão descritos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Dados dos Grãos das amostras de Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> com e sem tratamento criogênico.

Nomenclatura	Tamanho de Grão (μm)	Δ	Δ(%)	Contorno Médio (mm)	Δ	Δ(%)
CPCRM	28,35 ± 0,46	***	***	322,08 ± 2,51	***	***
CP08HM	28,66 ± 0,27	0,31 ± 0,68	1,1	313,70 ± 1,43	-8,38 ± 0,64	-2,6
CP16HM	29,51 ± 0,18	1,16 ± 0,54	4,09	311,77 ± 2,86	-10,31 ± 0,79	-3,2
CP24HM	29,58 ± 0,31	1,23 ± 0,62	4,34	305,97 ± 3,23	-16,11 ± 0,71	-5,0

Fonte: Própria

O tamanho do grão é um dos fatores que podem influenciar a termodinâmica e a cinética da transformação de fase, sua alteração tem um grande impacto no comportamento mecânico das ligas de NiTi (Vinothkumar, 2016; Kolisk, 2013). No entanto, o tamanho de grão dos CPs de Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>, obtidos a partir das microscopias após diferentes tempos de tratamento criogênicos não apresentaram variações maiores que 4,34% para CP24HM.

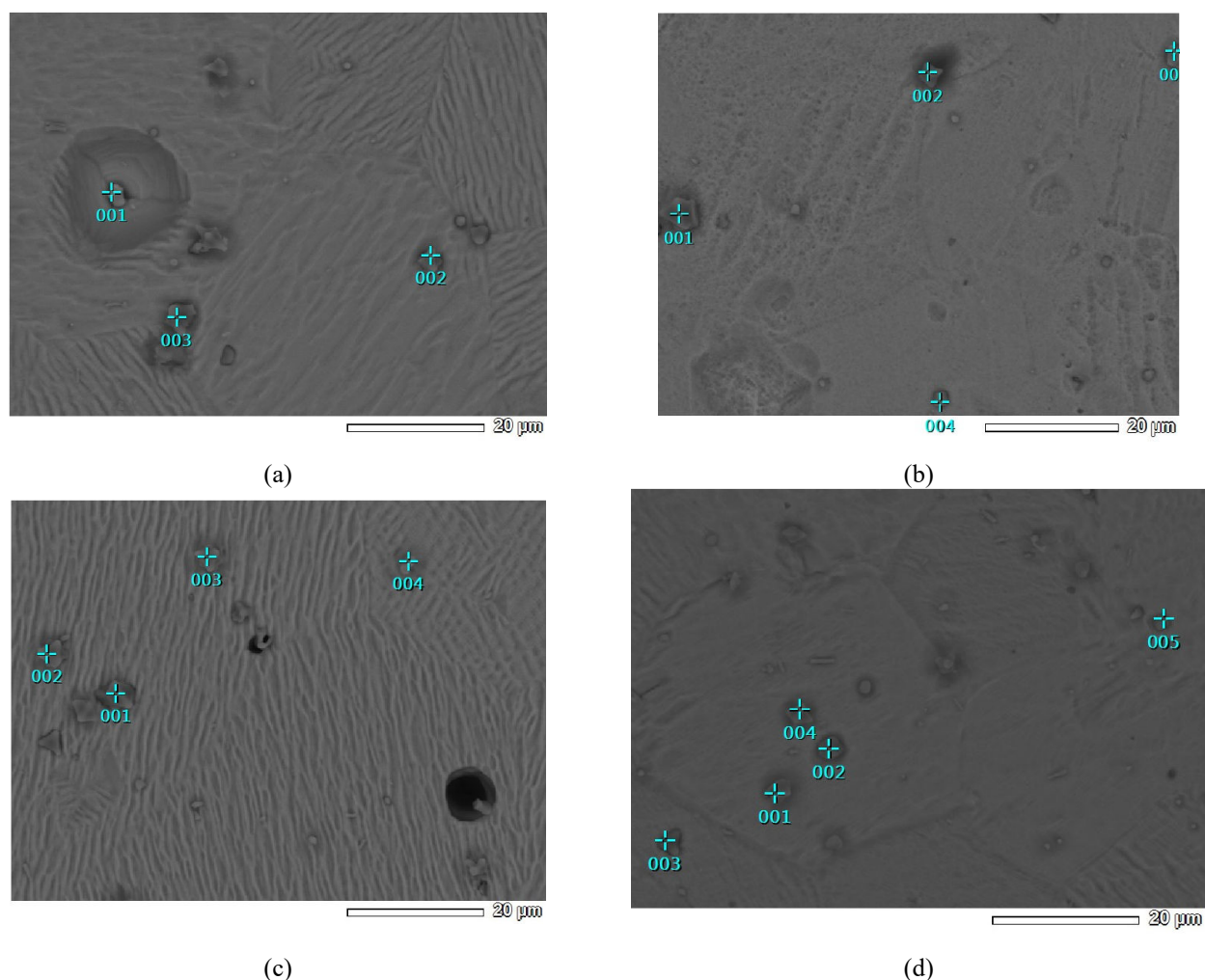


Figura 4.16. Análise EDS dos precipitados das amostras de Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> (a) CP12HA, (b) CP24HA, (c) CP36HA e (d) CP48HA.



Vinothkumar et al, (2015) observou que após o tratamento criogênico com tempo de imersão de 24 h aumenta a fração martensítica das ligas martensíticas  $Ni_{51}Ti_{49}$  sem alterar os seus tamanhos de grão. Observamos nesse caso uma variação absoluta máxima de  $1,23 \mu m$ , que por sua vez pode ser considerada uma variação dentro da margem de erro do equipamento.

A princípio, foram escolhidas mais três regiões escuras, visíveis nas imagens do MEV da liga  $Ni_{55}Ti_{45}$ , identificadas como poros.

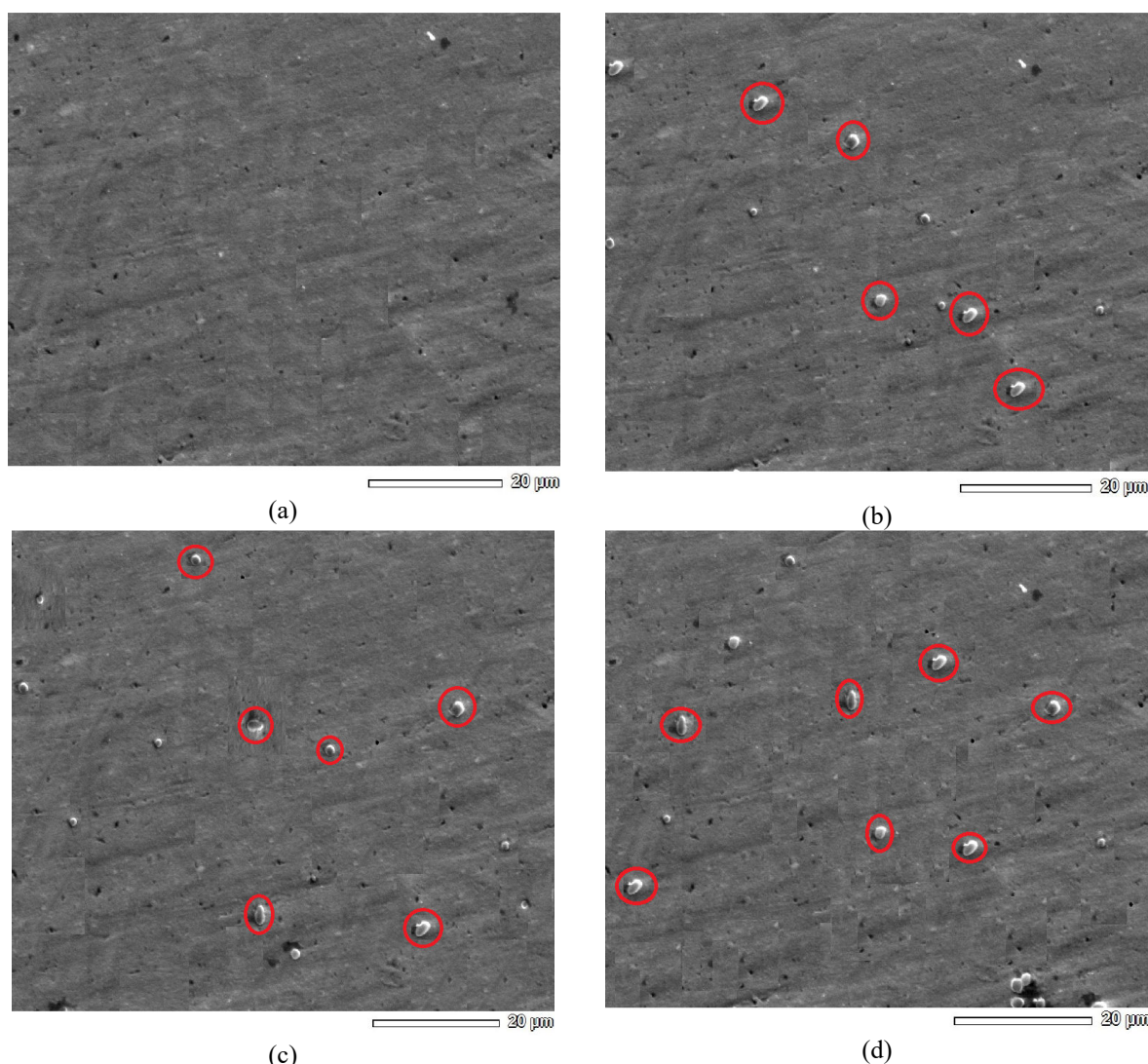


Figura 4.17. Análise EDS dos precipitados das amostras de  $Ni_{55}Ti_{45}$  (a) CPCRM (b) CP08HM, (c) CP16HM e (d) CP24HM.

Na Figura 4.16 e Figura 4.17 foram feitas análises para identificar a composição química do composto intermetálico. A composição química média dos precipitados, determinada por EDS, foi de aproximadamente 58,4% at. de Ti, 31,1% at. de Ni e 10,5% at. de O, indicando que estes precipitados sejam  $Ti_4Ni_2O$ . Esses precipitados são gerados durante

a fabricação do material, e comumente observadas nas ligas NiTi (Saburi, 1998; Otubo, 2006). A quantidade de precipitados  $Ti_4Ni_2O$  foi considerada pequena, que por sua vez não chegaram a ser identificadas pelos difratogramas.

Durante os processos de fabricação é comum o surgimento de defeitos na estrutura cristalina do metal. Os defeitos mais comuns são lacunas, deslocções, falhas de empilhamento, etc. A densidade destes defeitos aumenta com a acumulação de tensão levando a um aumento no espaçamento entre átomos e, assim, as fissuras desenvolvem-se com falha subsequente (Kalsi, 2010). A terceira lei da termodinâmica afirma que a entropia é zero à temperatura zero absoluta. Baseado nesse princípio o tratamento criogênico é utilizado para aliviar as tensões no material. Isto leva à eliminação de defeitos no material e à obtenção do estado mínimo de entropia, dessa forma o tamanho e a forma do grão ficam refinados e uniformes em toda a seção transversal (Vinothkumar, 2016).

O processo de germinação da microestrutura da martensita termicamente acoplada pode ser induzida por tensão, podendo ser vista como potenciais contribuintes para a formação desses locais de nucleação, resultando em diferentes alterações nas propriedades mecânicas das ligas de NiTi (Kolisk, 2013; Pelton, 2012).

#### 4.6 Módulo de Elasticidade Dinâmico

Para obter o módulo de elasticidade dinâmico foram realizadas cinco medidas em cada CP. Utilizaram-se três CP's para cada tempo de imersão em nitrogênio líquido (8, 12, 16, 24, 36 e 48 horas) e três CP's para as ligas como recebidas. As médias dos resultados são apresentadas nas Tabelas 4.8 e 4.9 e nas Figuras 4.18 e 4.19.

Tabela 4.8 Módulo de Elasticidade Dinâmico das amostras de  $Ni_{57}Ti_{43}$ .

Nomenclatura	E (GPa)	$\Delta$ (GPa)	$\Delta$ (%)
CPCRA	$73,12 \pm 1,72$	***	***
CP12HA	$73,77 \pm 2,44$	$0,65 \pm 0,04$	$0,88 \pm 0,02$
CP24HA	$73,14 \pm 2,13$	$0,02 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,01$
CP36HA	$73,64 \pm 2,71$	$0,52 \pm 0,12$	$0,71 \pm 0,06$
CP48HA	$73,26 \pm 2,63$	$0,14 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,03$

Fonte: Própria.

Tabela 4.9 Módulo de Elasticidade Dinâmico das amostras de Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>.

Nomenclatura	E (GPa)	Δ (GPa)	Δ (%)
CPCRM	29,32 ± 1,21	***	***
CP08HM	29,44 ± 2,14	0,12 ± 0,21	0,19 ± 0,19
CP16HM	29,51 ± 1,45	0,19 ± 0,21	0,34 ± 0,21
CP24HM	29,65 ± 2,52	0,33 ± 0,21	0,45 ± 0,22

Fonte: Própria

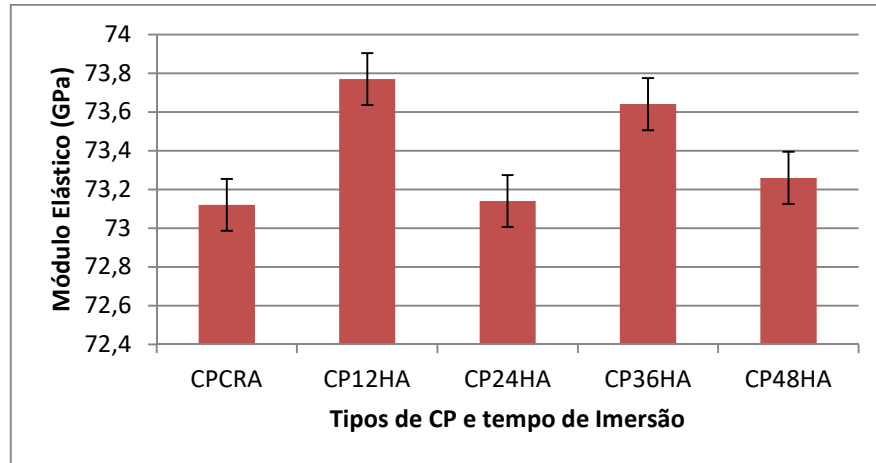


Figura 4.18. Módulo elástico para diferentes tempos de imersão da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> (Fonte: Própria).

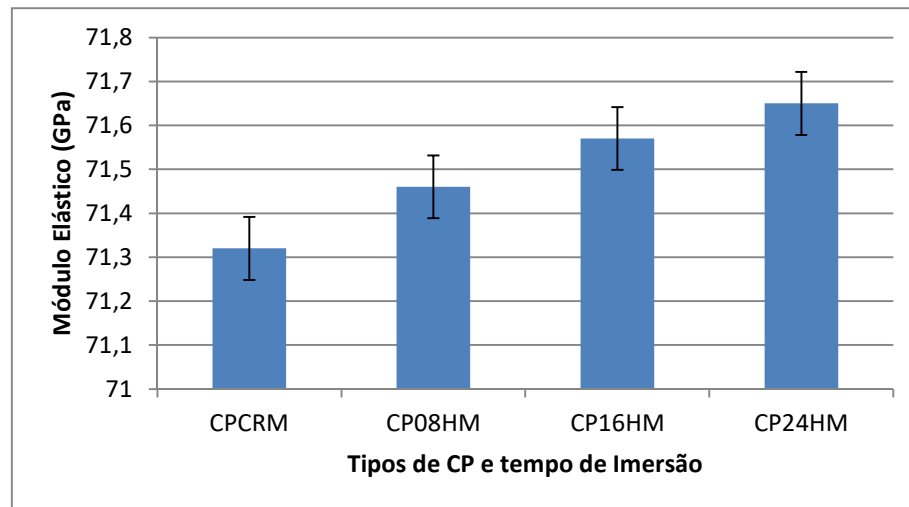


Figura 4.19. Módulo elástico para diferentes tempos de imersão da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> (Fonte: Própria).

A liga de NiTi na fase martensítica possui o módulo de elasticidade entre 20-50 GPa, enquanto que a liga de NiTi na austenítica possui o módulo de elasticidade entre 40-90 GPa (Zhou et al., 2013). Isto indica que parcela da liga na fase martensita que apresenta módulo elástico menor que 40 GPa requer uma menor tensão para uma mesma deformação, quando comparada com a liga na fase austenita (Vinothkumar et al., 2016).

Observa-se uma variação máxima de 0,71% para CP36HA, e 0,34% para CP16HM, no módulo de elasticidade. Porém, considerando-se que a margem de erro do equipamento é em torno de 1%, que nos leva a inferir que os módulos de elasticidade da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> não foram alterados pelo tratamento criogênico, as alterações observadas no módulo de elasticidade são desprezíveis.

O módulo elástico permaneceu praticamente constante, sendo esta uma propriedade intrínseca do material e está relacionada com a sua rigidez. Quanto maior o módulo elástico maior será a rigidez do material. Ele está também relacionado à energia de ligação do material, estrutura cristalina, impureza, etc. Quanto maior a energia de ligação maior é o módulo de elasticidade, conseqüentemente maior a temperatura de fusão (Callister, 2001). Fatores estes que não são influenciáveis com o tratamento criogênico.

#### 4.7 Amortecimento

A Tabela 4.10 e a Figura 4.20 apresentam as médias dos valores do fator de amortecimento da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>. Observa-se as variações do amortecimento foram de 3,82%, 5,56% e 8,21% e a máxima foi de 8,79% para CP48HA, comparado com o material como recebido. Nota-se que a variação do fator de amortecimento entre o tratamento criogênico com o tempo de imersão de 36 e 48 horas é menor que 0,53%, que corresponde em valor absoluto em  $1,01 \times 10^{-6}$ .

Tabela 4.10. Fator de amortecimento das amostras de Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>.

Nomenclatura	Fator de amortecimento (E-6) ( $\zeta$ )	$\Delta$ (E-6)	$\Delta$ (%)
CPCRA	175,30 ± 2,88	***	***
CP12HA	182,00 ± 2,45	6,7 ± 1,03	3,82 ± 1,27
CP24HA	185,08 ± 1,55	9,78 ± 0,87	5,56 ± 1,18
CP36HA	189,69 ± 1,55	14,39 ± 0,77	8,21 ± 1,32
CP48HA	190,70 ± 1,45	15,4 ± 1,16	8,79 ± 0,72

Fonte: Própria.



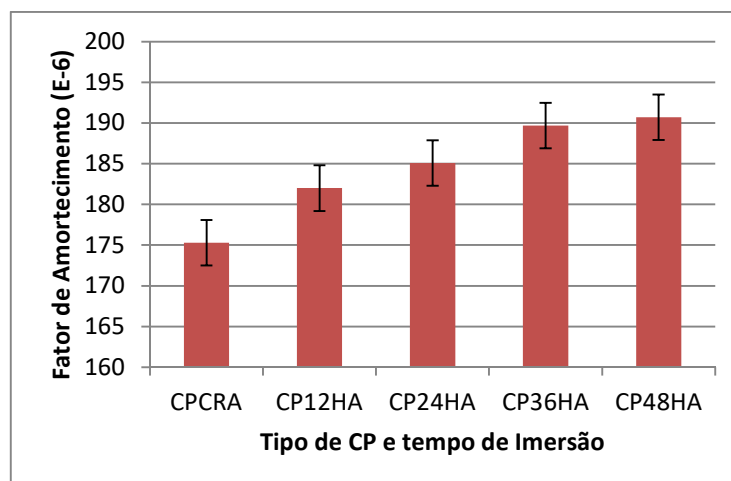


Figura 4.20. Comparativo entre os Fatores de Amortecimento para os diversos tempos de imersão em NL da liga  $Ni_{57}Ti_{43}$ . (Fonte: Própria).

Analisando os resultados, pode-se afirmar que o amortecimento das ligas  $Ni_{57}Ti_{43}$  é afetado por tratamentos térmicos e aumenta proporcionalmente com o tempo de imersão em nitrogênio líquido (Duerig & Pelton, 1994; Albano, 2013; Lopes 2014).

Observa-se que na Tabela 4.11 e na Figura 4.21, que o fator de amortecimento é fortemente afetado pelo tratamento criogênico e pelo tempo de imersão, para a liga  $Ni_{55}Ti_{45}$ . Observa-se que este aumenta com o tempo de imersão, sendo o maior aumento de 119,03% em relação ao material como recebido para o tempo de imersão de 24h.

Tabela 4.11 Fator de amortecimento das amostras de  $Ni_{55}Ti_{45}$ .

Nomenclatura	Fator de amortecimento (E-6) ( $\zeta$ )	$\Delta$ (E-6)	$\Delta$ (%)
CPCRM	$754,30 \pm 11,23$	***	***
CP08HM	$1498,41 \pm 12,15$	$744,11 \pm 1,36$	$98,65 \pm 2,27$
CP16HM	$1563,74 \pm 11,35$	$809,44 \pm 1,54$	$107,31 \pm 2,18$
CP24HM	$1652,14 \pm 12,15$	$897,84 \pm 1,44$	$119,03 \pm 2,32$

Fonte: Própria.

Verifica-se que os CP's da liga  $Ni_{55}Ti_{45}$  tratados por 8, 16 e 24 horas apresentaram, respectivamente, aumento de 98,65%, 107,31% e 119,03% no amortecimento em relação ao CPCRM. Valores similares foram observados por Lopes (2014), onde o fator de amortecimento máximo foi de 116%, comparado com o material como recebido com o tempo de imersão de 24h.

Quando se trata de fator de amortecimento em todos os casos, pode-se afirmar que a liga de NiTi na fase martensita tem a capacidade de amortecimento de pelo menos uma ordem

de grandeza superior quando comparado as mesmas na fase austenítica (Humbeeck & Stalmans, 1998).

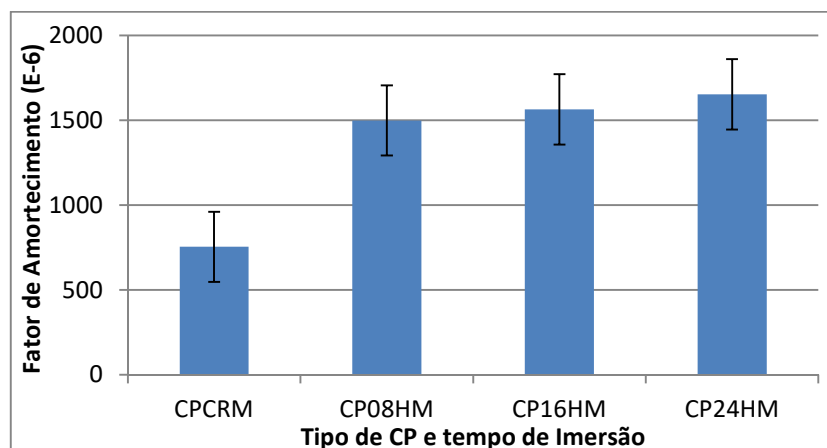


Figura 4.21. Comparativo entre os Fatores de Amortecimento para os diversos tempos de imersão em NL da liga  $Ni_{55}Ti_{45}$ . (Fonte: Própria).

Houve um aumento de máximo de 8,79% e 119,03% no fator de amortecimento para as ligas  $Ni_{57}Ti_{43}$  e  $Ni_{55}Ti_{45}$ , respectivamente. Algumas variáveis internas influenciam na capacidade de amortecimento das ligas, por exemplo, o tamanho de grão, os defeitos na estrutura cristalina, a densidade de variantes martensíticas, e a composição da liga (Humbeeck & Stalmans, 1998; Van Humbeeck 2003). Observa-se que o maior aumento do amortecimento ocorreu para os períodos máximos de imersão de cada liga 24 e 48 horas, que também registrou o maior aumento da histerese térmica, variação de 11,80% e 17,55% para as ligas  $Ni_{57}Ti_{43}$  e  $Ni_{55}Ti_{45}$ , respectivamente. O amortecimento da liga austenítica  $Ni_{57}Ti_{43}$ , não alcançou valores expressivos, como os autores Albano (2013) e Lopes (2014), que investigaram o fator de amortecimento em uma liga martensítica, após tratamento criogênico, o aumento no fator de amortecimento foi de 116%, comparado ao material como recebido. A fase astenia apresenta baixo amortecimento em função do processo de ordenamento dinâmico dos defeitos da estrutura. Porém, para a liga  $Ni_{55}Ti_{45}$  martensítica obteve-se valores no fator de amortecimento de 119%. A capacidade de amortecimento apresentada pela fase martensítica, é maior que a demonstrada pela fase austenítica, o que se deve a absorção de energia provocada pelas plaquetas da martensita (Humbeeck & Stalmans, 1998).

O aumento da fração martensita na liga  $Ni_{55}Ti_{45}$  pode ser um dos principais mecanismos da microestrutura alterado pelo tratamento criogênico contribuindo para o aumento do fator de amortecimento (Kim et al., 2005; Vinothkumar et al., 2015, Huang et al., 2003; Barron, 1982). O tempo de imersão para as ligas  $Ni_{55}Ti_{45}$  desempenhou um papel

importante no aumento do amortecimento dos CPs, o tempo de imersão acima de 24h que pode ter favorecido a transformação da austenita retida na fase martensítica (Barron, 1982; Vinothkumar et al., 2015).

De acordo com Vinothkumar et al. (2015) os tratamentos criogênicos em liga de NiTi, martensíticas após tratamentos criogênico por 24 h aumenta a fração martensítica sem alterar os seus tamanhos de grão. Para o caso da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> o aumento de grão para o tempo de imersão de 24 horas não foi superior a 1,23 μm ou 4,34%, quando comparado ao CPCRM.

#### 4.8 Dureza Rockwell B

A Tabela 4.12 apresenta os resultados das médias e seus respectivos erros, do ensaio de dureza Rockwell. Nesse ensaio utilizaram-se três CP's para cada tempo de imersão de 8 a 48 horas, além dos outros três CP's na condição de como recebido. Os valores dos erros foram obtidos pela soma do erro aleatório e do erro do equipamento ( $\pm 1$  HRB).

Tabela 4.12. Dureza Rockwell B das amostras de Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>.

Nomenclatura	Dureza HRB	$\Delta$ HRB	$\Delta$ (%)
CPCRA	46,81 $\pm$ 1,59	***	***
CP12HA	47,16 $\pm$ 1,64	0,35 $\pm$ 0,04	0,74 $\pm$ 0,12
CP24HA	47,52 $\pm$ 1,59	0,71 $\pm$ 0,16	1,51 $\pm$ 0,14
CP36HA	48,01 $\pm$ 1,92	1,2 $\pm$ 0,31	2,56 $\pm$ 0,16
CP48HA	48,08 $\pm$ 1,21	1,27 $\pm$ 0,28	2,71 $\pm$ 0,11

Fonte: Própria.

Quando comparado aos valores das durezas dos CPCRA, os CP's tratados criogenicamente obtiveram um aumento acordo com os tempos de imersão de 12, 24, 36 e 48 horas respectivamente de 0,74%, 1,51%, 2,56% e 2,71% em relação à do CPCRA. Nota-se que a diferença percentual entre o CP36H e CP48H é de 0,14%, uma diferença percentual inferior ao erro, que podemos considerar uma variação de 0,07 HRB em valores absoluto entre os dois tempos de tratamento criogênico, quando se trata da dureza da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>.

A Figura 4.22 é um comparativo entre as durezas das amostras da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>, em estado como recebido com os quatro tempos de imersão em nitrogênio líquido.

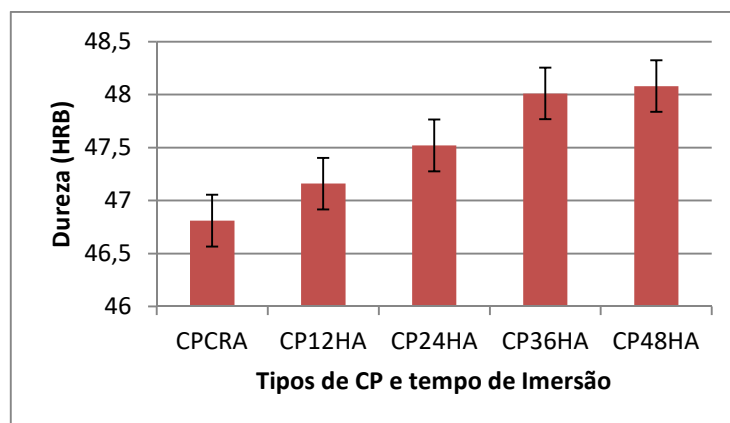


Figura 4.22. Comparativo entre as durezas para os diversos tempos de imersão da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>. (Fonte: Própria).

Observa-se que a dureza da liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> aumenta, de forma mais significativa em 1,51%, quando comparada ao CPCRM, após o tratamento criogênico de 24h, e depois se mantém praticamente constante entre os valores de 36 e 48h.

As médias das durezas da liga de Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> são representadas pela Tabela 4.13 e pela Figura 4.23, as durezas apresentaram aumentos de acordo com os tempos de imersão de 8, 16 e 12 horas respectivamente de 1,23%, 1,98% e 2,18% em relação à do CPCRM.

Tabela 4.13 Dureza Rockwell B das amostras de Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>.

Nomenclatura	Dureza HRB	Δ HRB	Δ(%)
CPCRM	41,32 ± 0,54	***	***
CP08HM	41,83 ± 0,31	0,51 ± 0,09	1,23 ± 0,27
CP16HM	42,14 ± 0,67	0,82 ± 0,05	1,98 ± 0,32
CP24HM	42,22 ± 0,48	0,90 ± 0,08	2,18 ± 0,11

Fonte: Própria.

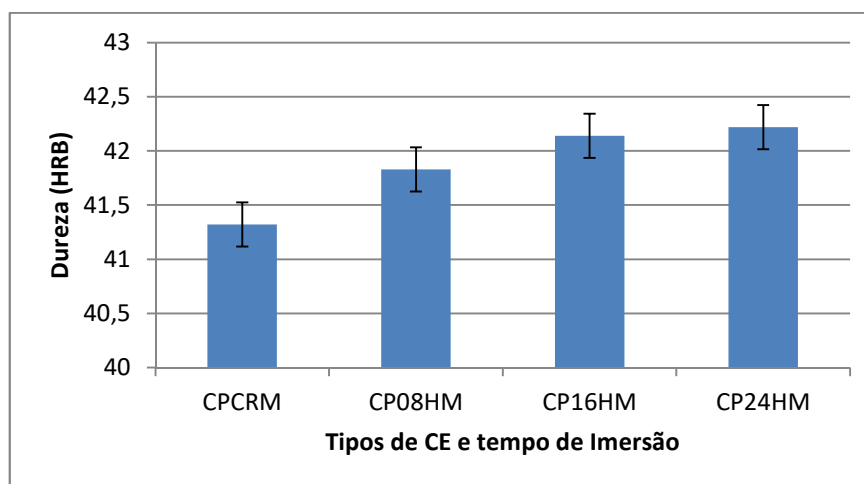


Figura 4.23. Comparativo entre as durezas para os diversos tempos de imersão da liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> (Fonte: Própria).

O aumento máximo da dureza foi de 2,71%, para a liga Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub>, com tempo de imersão de 48h e para a liga Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub> o aumento máximo da dureza foi de 2,18%, com tempo de imersão de 24h, sendo esses valores comparados com os CP's na condição de como recebido, em valores absolutos não ultrapassaram 1,27 HRB e 0,90 HRB para as ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>, respectivamente.

Vinothkumar et al, (2015) por meio da caracterização microestrutural confirmou o aumento da fração martensítica após o tratamento criogênico profundo a -196°C, que resultou na redução da dureza dos instrumentos endodônticos de NiTi, com efeito memória de forma. Em contra partida os instrumentos endodônticos de NiTi pseudoelástico tiveram aumento das dureza após o tratamento criogênico. Alterações similares também foram observadas por Kim (2005), Singh et al, (2013), Kolisck (2013), Mohammadi et al. (2014) e Vinothkumar et al, (2015) que investigaram a influência do tratamento criogênico em ligas de NiTi.

O aumento da dureza não foi tão expressivos abaixo de 3%, para as duas ligas Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> e Ni<sub>55</sub>Ti<sub>45</sub>, levando em consideração a margem de erro do instrumento, nos leva a inferir que não houve o aumento na dureza das amostras analisadas.

A mudança observada nas durezas durante após o tratamento criogênico, ocorreu por que nas ligas NiTi as transformações de austenita para martensita ou vice versa não é completamente termoelástica, ou seja a tensão na fase matriz não é puramente elástica e existe alguma deformação plástica (Kolisck, 2013).

Se houver alguma deformação plástica durante a transformação austenita para martensita pode ocorrer que a acomodação não seja totalmente elástica resultando no deslocamento da estrutura durante a deformação que vai bloquear as fronteiras de fases austenita/martensita o que significa que algumas placas de martensita serão capazes de transformar facilmente de volta para martensita (Kolisck, 2013). Isto significa que na matriz a austenita terá nucleação no interior da estrutura durante o aquecimento, que resultou no aumento de tamanho de grão, aumentando consequentemente a densidade de discordância (Pelton, 2012).

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Duas ligas  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  e  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$  foram submetidas a tratamentos criogênicos por imersão em nitrogênio líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) por 8, 12, 16, 24, 36 e 48 horas. Os resultados mostraram que o resfriamento criogênico não afetou o módulo elástico, dureza e as fases presentes nas ligas. Porém, afetou o amortecimento com aumento de 8,79% para os conjuntos das amostras CP48HA e de 119,03% para os conjuntos das amostras CP24HM, em função do aumento do volume da martensita e aumento da histerese térmica.

Percebeu-se aumento nas temperaturas de transformação de fase o aumento da histerese térmica em 11,80% para os conjuntos das amostras CP48HA e em 17,55% para os conjuntos das amostras CP24HM, consequência do aumento do potencial termodinâmico.

Os tratamentos criogênicos em nitrogênio líquido acima de 36 horas de imersão não geraram alterações nas propriedades das ligas  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  e  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ , sendo que os resultados tanto para CP36HA e CP48HA, são praticamente os mesmos, ignorando pequena margem de erro.

## RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar ensaios de tração nas ligas  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  e  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ , após tratamento criogênico em nitrogênio líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) com diferentes tempos de imersão;
2. Avaliar a resistência à vida fadiga nas ligas  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  e  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ , após tratamento criogênico em nitrogênio líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) com diferentes tempos de imersão;
3. Avaliar a resistência ao desgaste nas ligas  $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{43}$  e  $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ , após tratamento criogênico em nitrogênio líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) com diferentes tempos de imersão;
4. Avaliar as topografias das partículas observadas na microscopia utilizando a microscopia eletrônica de transmissão;
5. Avaliar os efeitos do tratamento criogênico para as ligas  $\text{CuAlNi}$ ,  $\text{CuAlBe}$ ,  $\text{CuZnAl}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.R. PELTON, G.H. HUANG, P. MOINE, R. SINCLAIR, **Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol**, *Materials Science and Engineering A* 532 pp. 130– 138, 2012.
- ALBANO, F. B. L. **Influência de Tratamento Criogênico nas Propriedades Termomecânicas de Ligas NiTi**. Projeto de graduação, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, DF, p.66, 2013.
- ASHIUCHI, E. S. **Influência do tratamento criogênico na fadiga sob condições de fretting no AL 7050-T7451**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- ASTM E1876-09, **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- ASTM E3-11, **Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
- ASTM E384-08, **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.
- ASTM E407-07, **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys** (Withdrawn 2010), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
- ASTM E92-82, **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- ASTM F2004-05, **Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- BAILEY, C. A. **Advanced Cryogenics**. 3. ed. New York: Plenum Publishing Co., 1971.
- BARRON, R.F. Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance. **Cryogenics**, v. 22, n. 8, p. 409-13, ago. 1982.
- BENSELY, A. et al. Enhancing the wear resistance of case carburized steel (En 353) by cryogenic treatment. **Cryogenics**, v. 45, p. 747-754, 2006.
- BERLS RW. **The effect of cryogenic tempering on the wear resistance of two types of stainless steel hand files**. *J Endod.*; 29:300, 2003.
- BOWES, R.G. **The Theory and Practice of Sub-Zero Treatment of Metals**. *Heat Treatment of Metals*, vol. 1, n.º 1, pp. 29-32, 1974.
- BRAMIPOUR D, SVEC TA, WHITE KW, POWERS JM. **Wear resistance of cryogenically treated stainless steel files**. *J Endod.*;27(3):212–3. 2001.
- BRYSON, W. E. **Cryogenics**. **Cincinnati**: Hanser Gardner Publications, 1999.
- BUEHLER, W. J.; WANG, F. E. **A Summary of Recent Research on the Nitinol Alloys and Their Potential Application in Ocean Engineering**. *Ocean Engineering*, v.1, n. 1, p.105-108, jul.1968.
- CAI, W., LU, X.L., ZHAO, L.C., **Damping behavior of TiNi-based shape memory alloys**, *Materials Science and Engineering, A* 394, pp. 78–82, 2005.



- CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- CAMPO, C. D. A. **Análise do Comportamento Elástico de Vigas Adaptativas com Ligas de Ni-Ti em Temperaturas Inferiores a Mf e Superiores a Af**. 2012. Dissertação (Mestrado em Sistemas Mecatrônicos) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.
- CASTILHO, W. S. **Caracterização Termomecânica de Compósitos Híbridos com Memória de Forma**. 2008. Dissertação (Mestrado em Sistemas Mecatrônicos) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- CASTLEMAN, L.S.; MOTZKIN, S.M.; ALICANDRI, F.P.; BONAWIT, V.L. **Biocompatibility of nitinol alloy as an implant material**. Journal of Biomedical Materials Research, V. 10, n. 5, p. 695-731, set. 1976.
- CHANG, L.C.; READ, T.A. **Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals** - The gold-cadmium beta phase. Transactions AIME, Journal of Metals, v. 189, p. 47-52, 1951.
- CHIAVERINI, V., **Aços e Ferros Fundidos** 7ª ed, São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.
- CHIAVERINI, V., **Tecnologia Mecânica**, 2ª Ed. – São Paulo: Pearson Education do Brasil 1986.
- COHEN, P.; KAMODY, D. **Cryogenics goes deeper**. Cutting tool Engineering, v. 50, n. 7, pp. 46-50, 1998.
- COLLINS, D. N. **Cryogenic treatment of tool steels**. Advanced Materials & Processes, v. 12, p. H23-H29, 1998.
- COLLINS, D. N.; DORMER, J., **Deep Cryogenic Treatment of a D2 Cold-work tool steel**. Heat Treatment of Metals, p. 71-74, 1997.
- COLUZZI, B.; BISCARINI, R.; CAMPANELLA, G.; MAZZOLAI, G.; TROTAL, MAZZOLAI, F. M. **Effect of thermal cycling through the martensitic transition on the internal friction and Young's modulus of a Ni50,8 Ti49,2 alloy**. J of Alloys and Comp., v 310, p 300-305, 2000.
- CRUZ F., B. F. **Avaliação do efeito de Tratamento Criogênico em Propriedades Mecânicas e Térmicas da Liga Ni<sub>48</sub>Ti<sub>52</sub>**. Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos, Publicação ENM. DM-103/16, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 104p, 2016.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**, 3 ed, Upper SaddleRiver: Prentice Hall, 678 p, 2001.
- CUTRIGHT, D.E.; BHASKAR, S.N.; PEREZ, B. Tissue reaction to nitinol wire alloy. **Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol**, v. 35, n. 4, 578-584, abr. 1973.
- DE SILVA, C. W. (ed.). **Vibration damping, control, and design**. Boca Ranton: CRC Press, 2007.
- DELAEY, L.; KRISHNAN, R. V.; TAS, H. Thermoelasticity, pseudoelasticity, and the memory effects associated with martensitic transformations - Part 1: Structural and microstructural changes associated with the transformations. **Journal of Materials Science**, v. 9, n. 9, p. 1521-1535, 1974.

- DHAR, N.R.; PAUL, S.; CHATTOPADHYAY, A.B. The influence of cryogenic cooling on tool wear, dimensional accuracy and surface finish in turning AISI 1040 and E4340C steels. **Wear**, v. 249, c. 10–11, p. 932-942, 2001.
- DUERIG, T. **Engineering aspects of shape memory alloys**. London: Butterworth-Heinemann, 1990.
- DUERIG, T. W., PELTON, A. P. **TiNi Shape Memory Alloys**. Materials Properties Handbook Titanium Alloys, p. 1035-1048, 1994.
- DUERIG, T., PELTON, A., STÖCKEL, D. An overview of nitinol medical applications. **Materials Science and Engineering**, A273–275, p. 149–160. 1999.
- EBONI, G.A. **Efeito do processamento criogênico na microestrutura e propriedades mecânicas do aço SAE M2 temperado e revenido**. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- EGGELER, G.; HORNBOGEN, E.; YAWNY, A.; HECKMANN, A.; WAGNER, M., **Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys**, **Materials Science and Engineering**, v.378, p.24-33, 2004.
- FARINA, P. F. S. **Efeito das adições de tratamentos criogênicos e de alívio de tensões no ciclo térmico do aço ferramenta AISI D2**. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- FAVIER, D.; LIU, P.G.; MCCORMICK. Three stage transformation behavior in aged NiTi. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.28, n.6, p.669-672, 1993.
- FERNANDES, F. M. B. **Ligas com Memória de Forma**. Departamento de Ciência dos Materiais / CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, 2003.
- FUNAKUBO, H. **Shape memory alloys**. Gordon & Breach: New York. Traduzido da língua japonesa por Kennedy, J. B., Stanford University. Tokyo: University of Tokyo, 1987.
- GAMA, J. L. L. **Transformação de Fase em Ligas de Cobre com Memória de Forma**. 148 f. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- GEORGE, G.; KAVITHA S.; MAHALAXMI S. **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* 2011.
- GOBBI, S. J. **Influência do tratamento criogênico na resistência ao desgaste do aço para trabalho a frio AISI D2**. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- GONZALEZ, C.H., **Etude des Comportements Electro-thermomécaniques et de la Stabilisation Martensitique d'aliages Monocristallins à Mémoire de Forme Base Cuivre**. Tese de Doutorado, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, França, 2002.
- GUENIN, G., **The two-way Memory Effect in Relation to the Nucleation and Growth of Martensite**. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, França, 1995.
- GUIMARÃES, J. R. C.; RIOS, P. R. **Martensite start temperature and the austenite grain-size**. *Journal of Materials Science*, v. 45, p. 1074-1077, 2010.

- GULYAEV, A.P. Improved Methods of Heat Treating High Speed Steels to Improve the Cutting Properties. *Metallurg*, n. 12, p. 65, 1937.
- GUTMANN, J.L.; DUMSHA, T.C.; LOVDAHL, P.E.; HOVLAND, E.J., **Solução de problemas em endodontia** – Prevenção, identificação e tratamento. 3 ed. Tradução Edson Jorge Lima Moreira. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. Título original: Problem solving in endodontics – prevention, identification and management, p. 365, 1999.
- HERNANDEZ, A.H. **Estudo da influência da criogenia na resistência ao desgaste abrasivo do aço ASTM 743 tipo CA6NM**. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, 2009.
- HODGSON, D. E.; WU, M. H.; BIERMANN R. J. **Shape Memory Alloys, Metals Handbook**. V. 2. Ohio: ASM International, p. 897-902, 1990
- HODGSON, D.E.; BROWN, J.W. **Using nitinol alloys**. 2 ed. San Jose: Shape Memory Applications Inc. 2000.
- HUANG, J.Y.; ZHU, Y.T.; LIAO, X.Z.; BEYERLEIN, I.J.; BOURKE, M.A.; MITCHELL, T.E. Microstructure of cryogenic treated M2 tool steel. *Materials Science and Engineering*, v. A339, p. 241-244, 2003.
- HUMBEECK, J.V; STALMANS, R. Characteristics Of Shape Memory Alloys. In: OTSUKA, K; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, p.149-183, 1998.
- IWABUCHI. T.; SUZUKI, S.; EBINA, K.; HONMA, T. Memory clip for intracranial aneurysm surgery. Technical note. *Neurosurg Journal*. V. 42, p. 733-735, 1975.
- JANOCHA, H. **Adaptronics and Smart Structures Basics**, New York: Springer, 1999.
- JARDINE, A. P., ZHANG, H., WASIELESKY, L. D. **Investigations into the thin-film fabrication of intermetallic NiTi**, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 187, pp. 181-186, 1990.
- KALSINS, SEHGAL R, SHARMA VS. **Cryogenic treatment of tool materials: a review**. *Mater Manuf Process*. 25(10):1077–100; 2010.
- KAYNAK, Y.; KARACA, H.E.; NOEBE, R.D.; JAWAHIR, I.S. Tool-wear analysis in cryogenic machining of NiTi shape memory alloys: A comparison of tool-wear performance with dry and MQL machining. *Wear*, V. 306, n. 1–2, p. 51-63, ago. 2011.
- KIM, J. W.; GRIGGS, J. A.; REGAN, J. D.; ELLIS R. A.; CAI, Z. Effect of cryogenic treatment on nickel-titanium endodontic instruments. *International Endodontic Journal*, v. 38, p. 364-371, jun. 2005.
- KOZLICK S. B. **Effect of Cryogenic Treatment on the Mechanical Properties of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys**. 113 f. Tese de Doutorado – Department of Mechanical and Industrial Engineering, College of Engineering at the University Montreal, Quebec, Canada, 2013.
- KRISHNAN, H.; DELAEY, R. E.; WARLIMONT, H. Thermoelasticity, pseudoelasticity, and the memory effects associated with martensitic transformations - Part 2: The macroscopic mechanical behaviour, *Journal of Materials Science*, v. 9, n. 9, p. 1521–1535, 1974.
- KURDJUMOV, G. V.; KHANDROS L. G. First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys *Doklady Akademii Nauk SSSR* 66, Leningrad, v. 66, p. 211-213, 1949.

- LAENG, J. **Synthesis of Novel Structured NiTi**. 201 f. Tese de Doutorado - School of Mechanical Engineering the University of Western, Australia, 2009.
- LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. New York: Springer, 2008.
- LANGE, D. A., **Analysis of surface roughness using confocal microscopy**. Journal of material science n.28, p.3879-3884. 1993.
- LAZAN, B. J. **Damping of materials and members in structural mechanics**. Oxford: Pergamon Press, 1968.
- LAZAN, B. J. **Energy Dissipation Mechanisms in Structures, with Particular Reference to Material Damping**, a colloquium on structural damping held at the ASME annual meeting in Atlantic City. N. J., Pergamon Press, 1959.
- LEMANSKI, J. L. **Cryogenic Shape Memory Alloy Actuators for Spaceport Technologies: Materials Characterization And Prototype Testing**. 106 f. Tese de Doutorado - Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering, College of Engineering at the University of Central Florida, Orlando, 2005.
- LEO, D. J. **Engineering Analysis of Smart Material Systems**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007.
- LEVINE, J. Cryo processing equipment. Heat Treating Progress. **Heat Treating Progress**, jan. 2002. Disponível em: <<http://www.metal-ear.com/Heat%20Treating%20Progress%20Article.htm>> Acesso em nov.: 2013.
- LI, L. ABRNOUDT E.; DELAY, L. Hysteresis Effects of Martensitic Transformation During Thermomechanical Cycling. **Scripta Metallurgica**, v. 22, p. 1435-1440, 1988.
- LIANG, C.; ROGERS, C. A. One-dimensional thermomechanical constitutive relations of shape memory materials. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, v. 1, n. 2, p. 207-234, 1990.
- LIN, H.C.; WU, S.K.; YEH, M.T., Damping Characteristics of TiNi Shape Memory Alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 24A, p. 2189-2194, 1993.
- LIU, Q.S.; MA, X.; LIN, C.X.; WU, Y.D. Effect of the heat treatment on the damping characteristics of the NiTi shape memory alloy, **Materials Science and Engineering: A**, v. 438-440, n. 25, p. 563-566, 2006.
- LIU, Y.; YANG, H.; VOIGT, A. Thermal analysis of the effect of aging on the transformation behaviour of Ti- 50.9at.% Ni. **Materials Science and Engineering: A**, v. 360, p. 350 - 355, 2003.
- LOJEN, G.; ANZEL, I.; KENEISL, A.; KRIZMAN, A.; UNTERWEGER, E.; KOSEC, B.; BIZJAK, M. **Microstructure of Rapidly Solidified Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Ribbons**, Journal of Materials Processing Technology, 162-163, p. 220-229, 2005.
- LOPES, L. A. A. **Influência da Taxa de Resfriamento e do Tempo de Encharque Criogênico em Propriedades Térmicas e Mecânicas de uma Liga NiTi**. Projeto de graduação, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, DF, p.70, 2014.
- MAGELA, J. O. **Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com efeito memória de forma**. 126 f.

- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto, 2010.
- MAHMUNDI, R., GHASEMI, H.M, FARADJI, H.R. Effects of Cryogenic Treatments on the Mechanical Properties and Wear Behaviour of High-Speed Steel M2. **Heat Treatment of Metals**, v. 2 p. 69-72, 2000.
- MALCOLM K. STANFORD, M. K. Thermophysical Properties of 60-NITINOL for Mechanical Component Applications. **STI Information Desk**, Hanover: NASA, 2012.
- MATHEUS, T.C. **Efeito do teor de carbono e da qualidade superficial na vida em fadiga de fios de Ni-Ti visando aplicações endodônticas**. 139 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.
- MCNEESE, M. D; Lagoudas, D. C.; Pollock, T. C. Processing of Ni-Ti from elemental powders by hot isostatic pressing. **Materials Science and Engineering**. V. A280, p.334-348, 2000.
- MENG, F.; TAGASHIRA, K.; SOHMA, H. Wear resistance and microstructure of cryogenic treated Fe-1.4Cr-1C bearing steel. **Scripta Metallurgica e Materialia**, v. 31, n.7, p. 865-868, 1994.
- MIRSHEKARI, G. R.; SAATCHI, A.; KERMANPUR, A.; SADRNEZHAAD, S. K. **Laser welding of NiTi shape memory alloy: Comparison of the similar and dissimilar joints to AISI 304 stainless steel**. Optics & Laser Technology, vol 54, p 151-158. Dec. 2013.
- MOHAMMADI. Z; SOLTANI. M.K; SHALAV; ASGARY S. **A Review of the Various Surface Treatments of NiTi Instruments**. *Iranian Endodontic Journal*. (4):235-240, 2014.
- MOHAN L.; RENGANARAYANAN, S.; KALANIDHI. A.; **Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steel**. In: Cryogenics, v.41, p.149-155, 2001.
- MOLINARI, A.; PELLIZZARI, M.; GIALENELLA, S.; STRAFFELINI, G.; STIASNY, K.H. Effect of deep cryogenic treatment on the mechanical properties of tool steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 118, p. 350-355, 2001.
- MONTEIRO JR, P.C.C. **Análise do Acoplamento Termomecânico em Ligas com Memória de Forma**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Centro de Mecânica Não-Linear, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- MOREIRA, J.C.; ÁVILA, R.F.; GODOY, G.C.D.; ABRÃO, A.M. **Influência do tratamento criogênico na usinabilidade do aço rolamento ABNT 52100 temperado**. Revista Matéria, v. 14 n. 3. p. 932-945, 2009.
- MORRIS C., OLSON G.B., **Dislocation Theory of Martensitic Transformations in Dislocations in Solids**. Elsevier Science Publishers B. V. 1986.
- NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra-high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**, v.1, n. 3, p., 901-909, 1987.
- NISHIYAMA, Z. **Martensitic transformation**, Academic Press, p.14-79, 1978.
- ORTÍN, J.; DELAEY, L. Hysteresis in shape-memory alloys. **International Journal of Non-Linear Mechanics**, v.37, p.1275-1281, 2002.
- OTSUKA, K., MORII, K., MIYAZAKI, S. **Martensitic Transformations**. In: Proceeding International Conference. ICOMAT. Monterey. p.1125, 1992.

- OTSUKA, K.; KAKESHITA, T. Science and Technology of Shape-Memory Alloys: News Developments. **MRS Bulletin**, v.27, n.2, p., 91-98. 2002.
- OTSUKA, K.; REN, X. Recent developments on research of shape memory alloys. **Intermetallics**, v.7, p. 511-528, 1999.
- OTSUKA, K.; SAWAMURA, T.; SHIMIZU, K. Crystal Structure and Internal Defects of Equiatomic TiNi Martensitic. **Physica Status Solidi (a)**, v. 5, n. 2, p. 457-470, mai. 1971.
- OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M.; NAKAL, K., SAKAMOTO, H.; SHIMIZU, K. Superelasticity Effects and Stress-Induced Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni alloys. **Acta Metallurgica**, vol. 24. p. 207-226, 1976.
- OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M., **Shape Memory Materials**, Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- OTSUKA, K; REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys. **Progress in Materials Science**, v.50, p. 511-678, 2005.
- OTUBO J, RIGO OD, MOURA NETO C, MEI, PR. **The effects of vacuum induction melting and electron beam melting techniques on the purity of NiTi shape memory alloys**. Materials Science and Engineering A. 2006;438-440:679-682. doi:10.1016/j.msea.02.171. 2006.
- OTUBO, J., NASCIMENTO, F. C., MEI, P. R., PAVIE L. P., KAUFMAN, M. J. **Influence of austenite grain size on the mechanical properties of stainless SMA**. Materials Transactions, JIM, v.43, n. 5, 2002, p. 916-919, 2002.
- PAULIN, P. Cold Cuts. **Cutting tool Engineering**, v. 44, n. 5, p. 61-66, 1992.
- PELLIZZARI, M., **Effetto del trattamento criogenico sulle propriet. microstrutturali dell'accio AISI H13**, La Metallurgia Italiana, Vol. 1., pp. 21-27, 2001.
- PELTON, A., HODGSON, D., DUERIG, T. (eds.), Proc. **First Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST97)**, Pacific Grove, 1997.
- PELTON, A., HODGSON, D., RUSSEL, S., DUERIG, T. (eds.), Proc. **Second Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST97)**, Pacific Grove, 1997.
- PERKINS, J. **Shape Memory Effects in Alloys**. In: Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Effects and Applications. Toronto-Ontário, Canada. 470p. 1975.
- PROCOLE **Representação do Tratamento de Canal**. 13/04/2017. Disponível em <<http://micro-mega.com/one-shape/protocole>> Acessado em 17/04/2017.
- REIS, W.P. **Caracterização de ligas de níquel-titânio para ortodontia**. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2001.
- RHYIM, Y.-M. et al. Effect of deep cryogenic treatment on carbide precipitation and mechanical properties of tool steel. **Solid State Phenomena**, v. 118, p. 9-14, 2006.
- ROGERS, C. A. Intelligent Materials. **Scientific American**, set, p.122-127, 1995.
- ROHDE, R.A. **Metalografia** - preparação de amostras (Apostila). Laboratório de ensaios mecânicos e materiais. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, 2008.

- RYHÄNEN, J. **Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy.** Tese (PhD thesis) - University of Oulu, Finland, 1999.
- RYHÄNEN, J.; NIEMI, E.; SERLO, W. **Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behaviour in human cell cultures.** *J Biomed Mater Res.* 35:451-7,1997.
- SABURI, T. **TiNi shape memory alloys.** In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. *Shape Memory Materials*, Cambridge: Cambridge Univ. Press, Inglaterra, 289p., 1998.
- SANTOS, C. N. **Aspectos cristalográficos da transformação martensítica de uma liga Fe-27%Ni** Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia Instituto Militar de Engenharia Rio de Janeiro, 2008.
- SARTORI, C. H. **Influência dos tratamentos térmicos e tratamentos criogênicos na tenacidade do aço rápido AISI M2.** 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- SCHAFER, E. Effect of physical vapor deposition on cutting efficiency of nickel-titanium files. *Journal of Endodontics*, v. 28, p. 800-2, 2002.
- SERENE, T.P; ADAMS, J.D.; SAXENA, A. *Nickel-Titanium instruments - Applications in endodontics.* St Louis: Ishiyaku EuroAmerica, p.113 1995.
- SHAW, J. A.; KYRIAKIDES, S. Thermomechanical aspects of Ni-Ti. **Journal of Mechanics and Physics of Solids**, v.43, n.8, p.1243-1281, 1995.
- SHEPPARD C. J. R.; SHOTTON M., **Confocal Laser Scanning Microscopy**, Osford, United Kingdom: BIOS Scientific Publishers, 1997.
- SINGH, A.; CHANDAK, M.G.; SAXENA, A. Effect of cryogenic treatment on nickel-titanium endodontic instruments. **International Journal of Dental Clinics**, v. 5 n. 1 p.4-7, 2013.
- SINHA, A.; MONDAL, B.; MAJI, B, C.; CHATTOPADHYAY, P. P. Enhanced shape recovery in cryogenically treated martensitic Ti–Ni alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 580, n.15 p.273-278, 2013.
- STRÓZ, D.; GORYCZKA, T.; MORAWIEC, H. Structure of the R phase in NiTi shape memory alloys. In: Morawiec, H. (Ed.). **Applied Crystallography: Proceedings of the XVI**, 2000.
- TAYLOR, J. **Cold Plunge Gives Tools an Extra Lease of Life**, *Metalworking Production*, n.º 122, vol.5, pp.73-77, 1978.
- THOMPSON, A.S. An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. **International Endodontic Journal**, v. 33, n. 4, p. 297– 310, jul. 2000.
- TIRRY, W.; SCHRYVERS, D. **Quantitative determination of strain fields around Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitates in NiTi.** *Acta Materialia*, v.53, p.1041-1049, 2005.
- TREPPMANN. D., HORNBOGEN. E. **On the Influence of Thermomechanical Treatments on Shape Memory Alloys.** *Journal de Physique IV*, 07 (C5), pp.C5-211-C5-220, 1997.
- ULLAKO, K., HUANG, J. K., KANTNER, C., O'HANDLEY, R. C., KOKO-RIN, V. V., **Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals.** *Applied Physics Letters* 69 (13), 1966-1968, 1996.

- VALES, S. S. **Estudo da Influência do Tratamento Criogênico no Aço AISI H13**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação Integridades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- VAN HUMBEECK, J., **Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys**, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 355, pp. 58-64, 2003.
- VILLARINHO, D. J.; ROESE P. B.; FERREIRA C.; SCHAEFFER L. Caracterização parcial de liga Nitinol atuador através de pontos críticos de transformação de fases utilizando calorimetria diferencial de varredura. **Estudos Tecnológicos** (online), v. 6, n. 1, p.01-10, 2010.
- VINOTHKUMAR TS, KANDASWAMY D, PRABHAKARAN G, RAJADURAI A. **Mechanical behavior of deep cryogenically treated martensitic shape memory nickel-titanium rotary endodontic instruments**. *Eur J Dent.*;10 (2):183-7, 2016.
- VINOTHKUMAR, B.D.S. **Cryogenic Treatment of Martensitic Shape Memory Nickel-Titanium Alloy for the Enhancement of Cyclic Fatigue Life of Rotary Endodontic Instruments**. 150 f. Tese de Doutorado - Department of Conservative Dentistry and Endodontics Faculty of Dental Sciences, Sri Ramachandra University, Porur, Chennai, India, 2016.
- VINOTHKUMAR, T. S.; MIGLANI R.; LAKSHMINARAYANANAN, L. Deep Dry Cryogenic Treatment and Its Effect on NiTi Rotary Instruments. **Journal of Endodontics**, v. 33, N. 11, p. 1355–1358, nov. 2007.
- VINOTHKUMAR, T., DEIVANAYAGAM K., GOPALAKRISHNAN P.; ARUNACHALAM R.; **Microstructure of cryogenically treated martensitic shape memory nickel-titanium alloy**. *Journal of Conservative Dentistry* 18.4 2015.
- VLACK, L. V. **Princípio de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgard Blucher, 1970.
- WALIA, H.M.; BRANTLEY, W.A.; GERSTEIN, H. An initial investigation of the bending and torsional properties of Nitinol root canal files. **Journal of Endodontics**, v. 14, n. 7, p. 346 - 351, 1988.
- WALKER, J. A., GABRIEL, K. J., MEHREGANY, M., **Thin-film processing of TiNi shape memory alloy**, *Sensors and Actuators*, A21-A23 pp. 243-246, 1990.
- WARLIMONT, H., DELAEY, L., KRISHNAN, R. V., TAS, H. Review: **Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations**. Parte 3: Thermodynamics and kinetics. *J. of Materials Science*. n. 9. p., 1536-1544, 1974.
- WAYMAN, C. M. **Engineering aspects of shape memory alloys**. Tiptree: Butterworth-Heinemann, 369-393, 1990.
- WAYMAN, C. M.; DUERIG, T. W. **An introduction to martensite and shape memory**. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1990.
- WAYMAN, C.M.; HARRISON, J.D. The Origins of the Shape Memory Effect. **Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 9, p. 26-28, 1989.
- WOLLANTS, P. ROOS, J.R. DELAEY, L. **Progress in Materials Science** v. 37, p. 227, 1993.
- WURZBACH. R. N.; DEFELICE, W. **Improving component wear performance through cryogenic treatment**. In: *Lubrication Excellence*, Noria Corporation, 2004.



- YANG, H-S.; BHADSHIA, H. K. D. H. **Austenite grain size and the martensite-start temperature**. *Scripta Materialia*, v. 60, p. 493-495, 2009.
- YAZDIZADEH M, SKINI M, HOSEINI GOOSHEH SM, JAFARZADEH M, SHAMOHAMMADI M, RAKHSHAN V. **Effect of Deep Cryogenic Treatment on Cyclic Fatigue of Endodontic Rotary Nickel Titanium Instruments**. *Iran Endod J*;12(2):216-9, 2017.
- YUN, D.; XIAOPING, L.; HONGSHEN. X. Deep cryogenic treatment of high speed steel and its mechanism. **Heat Treatment of Metals**, v. 3, p., 55-59, 1998.
- ZAK. G.; KNEISSL. A.C.; ZATULSKIJ. G., Shape memory effect in cryogenic Cu-Al-Mn alloys, **Scripta Materialia**, Volume 34, n. 3, p. 363-367, fev. 1996.
- ZHANG, X. D.; ROGERS, C. A.; LIANG, C. Modeling of Two-Way Shape Memory Effect. In: **Smart structures and materials**; Proceedings of the Symposium, 112th ASME Winter Annual Meeting, Atlanta, v. 24, p. 79-90, Dez.1991.
- ZHMUD, E. S. Improved Tool Life After Shock Cooling. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 22, n. 10, p. 701-703, 1980.
- ZHOU H, PENG B, ZHENG YF. **An overview of the mechanical properties of nickel-titanium endodontic instruments**. *Endod Topics*; 29:42-54, 2013.
- ZHU, J.S.; GOTTHARDT, R. New phase transition peak in NiTi alloy. **Physics Letters A**, v. 132, n. 5, p. 279-282, out. 1988.

## Anexo A

Ficha JCPDS 88-2326 para identificação das fases. Tabela 2 – Difratoograma.

<b>NiTi</b>				
<b>Estrutura Cúbica</b>				
2 $\theta$	Int	h	h	l
29,605	12	1	0	0
42,362	999	1	1	0
52,530	2	1	1	1
61,458	120	2	0	0
69,681	2	2	1	0
77,484	180	2	1	1
92,545	45	2	2	0
100,078	1	3	0	0
107,788	57	3	1	0
117,052	1	3	1	1
124,513	15	2	2	2
134,198	1	3	2	0
145,862	77	3	2	1

## Anexo B

Ficha JCPDS 75-0878 para identificação das fases. Tabela 2 – Difratoograma.

<b>NiTi</b>				
<b>Estrutura monoclinica</b>				
2 $\theta$	Int	h	h	l
19,266	147	0	0	1
29,112	9	0	1	1
31,123	28	1	0	0
34,476	52	1	0	1
39,211	202	1	1	0
39,106	530	0	0	2
39,106	530	1	0	1
41,058	954	1	1	1
44,052	500	0	2	0
45,136	999	0	1	2
45,136	999	1	1	1
47,105	25	1	0	2
48,423	16	0	2	1
52,386	156	1	1	2
54,308	5	1	0	2
54,916	8	1	2	0
57,107	17	1	2	1
59,129	1	1	1	2
60,350	219	0	2	2
60,350	219	1	2	1
64,699	83	1	0	3
64,699	83	2	0	0
65,364	65	2	0	1
66,461	14	1	2	2
69,230	33	1	1	3