

Influência do tempo de imersão em nitrogênio líquido nas propriedades mecânicas da liga Ni₅₅Ti₄₄ com efeito de memória de forma¹

Weimar Silva Castilho²

Edson Paulo da Silva³

Resumo

No presente trabalho, investigou-se a influência do tempo de imersão em nitrogênio líquido, nas propriedades mecânicas da liga Ni₅₅Ti₄₄. Pela técnica de excitação por impulso, determinou-se o módulo de elasticidade e o amortecimento, além dessas propriedades, também foi determinada a microdureza. Os corpos de prova foram submetidos a diferentes tempos de imersão em nitrogênio líquido por 8, 16 e 24 horas a -196°C. Observou-se que o módulo de elasticidade não é influenciado pelo tratamento criogênico, porém o amortecimento aumentou em 119%, e a microdureza aumentou em 4,2% no material submetido ao tratamento criogênico por 24 horas.

Palavras-chave: Ligas com memória de forma. Tratamento criogênico. NiTi.

Abstract

In the present study, it was investigated the time influence in liquid nitrogen immersion in the mechanical properties of the Ni₅₅Ti₄₄ alloy. For the impulse excitation technique, it was determined the elasticity and damping module, and in addition to these properties, it was also determined the microhardness. The specimens were subjected to different times of immersion in liquid nitrogen for 8, 16 and 24 hours at -196 °C. It was observed that the module of elasticity is not affected by the cryogenic treatment, but the damping increased by 119%, and the microhardness increased by 4.2% in the material subjected to cryogenic treatment for 24 hours.

Keywords: Shape memory alloys. Cryogenic treatment. NiTi.

¹ Trabalho realizado com o apoio da FINEP (edital CT- Energ 2009) e do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO), Palmas, TO, Brasil.

² Mestre em Sistemas Mecatrônicos pela Universidade de Brasília (UnB), Brasília, DF, Brasil. Professor de Física do IFTO. E-mail: weimar@ifto.edu.br

³ Doutor em Ciências da Engenharia pela Universidade Técnica de Berlim, Alemanha. Professor de Engenharia Mecânica da UnB. E-mail: dasilva@unb.br

1 Introdução

As ligas com efeito de memória de forma SMA (*Shape Memory Alloys*) apresentam um enorme potencial de aplicação em diversas áreas da engenharia e da medicina (DUERIG *et al.*, 1990; LAGOUDAS, 2008; YAMAUCHI *et al.*, 2011; LECCE; COCILIO, 2014). Desde as primeiras aplicações das SMA, pesquisaram-se formas de aprimorar suas propriedades termomecânicas (OTSUKA; REN, 1998; LECCE; COCILIO, 2014).

Nos últimos anos, houve aumento expressivo na utilização do tratamento criogênico com a finalidade de melhorar a resistência ao desgaste e durabilidade dos diversos materiais. Esse tipo de tratamento térmico vem sendo empregado para melhorar propriedades dos aços ferramenta desde a década de 1970. Com a crescente aceitação do tratamento criogênico para metais, vários fabricantes atualmente oferecem equipamentos de processamento, baseado em nitrogênio líquido, com taxas de resfriamento muito lentas em máquinas chamadas “processadores criogênicos” (PAULIN, 1992b). Esses equipamentos são capazes de realizar o ciclo de resfriamento e aquecimento com eficaz controle de temperatura, utilizando computadores que controlam o fluxo de nitrogênio dentro da câmara de resfriamento.

O tratamento pode ser realizado de duas maneiras, uma em uma atmosfera gasosa de nitrogênio a -196°C , denominado tratamento criogênico seco, mantendo-se os corpos de prova nessa temperatura, por determinado intervalo de tempo e, posteriormente, retornando-os lentamente à temperatura ambiente. Também se realiza o tratamento criogênico por imersão direta em nitrogênio líquido, denominado tratamento criogênico molhado (PAULIN, 1992a).

Amini *et al.* (2012) observaram que o efeito do tratamento criogênico sobre as propriedades mecânicas do aço ferramenta 80CrMo12 pode eliminar a austenita retida, favorecendo uma melhor distribuição de carbonetos e resultando

em notável melhoria da resistência ao desgaste. Além disso, observa-se um aumento da resistência à tração em 7%.

Moreira *et al.* (2009) avaliaram a influência do tratamento criogênico sobre a usinabilidade do aço rolamento ABNT 52100. As amostras tratadas criogenicamente por 24 horas apresentaram menor rugosidade e notáveis resultados para aplicações de deslizamento e retenção de filmes lubrificantes.

Sartori, Yoshida e Fagundes (2006) observaram que o processo criogênico produz incrementos significativos na tenacidade de aços AISI M2 e AISI D2, por meio do condicionamento da martensita e da precipitação de carbonetos.

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, de verificar os efeitos dos tempos de permanência de 3, 10 e 30 horas em tratamento criogênico a -196°C e subzero a -80°C . Concluiu-se 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.

Gobbi (2009) avaliou a resistência ao desgaste microabrasivo no aço AISI depois do tratamento criogênico. Sua análise foi baseada em medidas de microdureza, difratometria de raios-X, análises microestruturais em microscópio óptico (MO) e eletrônico de varredura (MEV). Após o tratamento criogênico, aumentou a resistência ao desgaste do aço ferramenta AISI D2 em 44%. Esse efeito foi relacionado ao aumento da quantidade de carbonetos finos dispersos nas matrizes das amostras, após o tratamento criogênico.

O amortecimento ou atrito interno é definido como a capacidade de um material para amortecer as vibrações mecânicas, por meio da dissipação da energia de um sistema vibracional, essa dissipação ocorre basicamente, através

de mecanismo de radiação ou da absorção interna (LAZAN, 1959, 1968). O amortecimento nas ligas metálicas pode ser causado por uma combinação de mecanismos físicos tais como: a granulometria, presença de impurezas e os efeitos termoelásticos, causados por gradientes de temperatura (SILVA, 2007).

Shaohong, Lihui e Xiaochun (2010) investigaram os efeitos do tratamento criogênico profundo sobre o atrito interno em ligas de aço de alto carbono e concluíram que a redução do atrito interno, após o tratamento criogênico profundo, está relacionada com a redistribuição dos precipitados de carbonetos e com a transformação da austenita retida.

A capacidade de amortecimento nas ligas, com efeito de memória de forma, está diretamente relacionada com a fração martensítica da liga (SILVA, 2007). Durante a transição de fase, o amortecimento poderá ser reduzido, alcançando valores inferiores na fase austenítica. Isso significa que, para aplicações, onde o material é submetido a movimentos vibracionais a uma temperatura constante, uma liga 100% martensítica oferece melhor capacidade de amortecimento (VAN HUMBEECK; STALMANS, 1998).

A literatura especializada apresenta poucos trabalhos sobre a influência de tratamentos criogênicos nas propriedades de ligas com efeito de memória de forma. Dentre eles, destacam-se os que investigam a influência de tratamentos criogênicos em limas endodônticas. Singh, Chandak e Saxena (2013) avaliaram a influência do tratamento criogênico em limas endodônticas rotativas, fornecidas pela *Dentsply Maillefer Instruments SA*, e observaram que limas endodônticas tratadas criogenicamente apresentaram aumento de 20% na eficiência de corte, 7,3% na resistência ao desgaste e 13,2% na microdureza. Kim *et al.* (2005) analisaram o efeito do tratamento criogênico, em nitrogênio líquido a -196°C , nos instrumentos endodônticos de $\text{Ni}_{56}\text{Ti}_{44}$, predominantemente na fase austenítica em situações de uso. Para avaliar a eficiência de corte, foram utilizados 80 instrumentos no

preparo de canais *in vitro*, tendo sido a metade dos instrumentos submetida ao tratamento criogênico e a outra não. A avaliação consistiu em determinar a microdureza e a eficiência de corte, e concluiu-se que os instrumentos submetidos ao tratamento criogênico apresentaram aumento de 2,06% na microdureza 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 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}$ austenítica à temperatura ambiente (24°C). Concluíram que houve uma redução na dureza Vickers e na resistência ao desgaste das ligas $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}$ com tratamento criogênico de 6 e 24 horas em 12%, com relação ao material como recebido.

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a influência de tratamento criogênico profundo no módulo de elasticidade, no amortecimento e na microdureza de uma liga $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{44}$, com efeito de memória de forma.

2 Materiais e métodos

A liga utilizada para estudo foi fornecida pela empresa *Nimesis Technology* em forma de barras cilíndricas, com diâmetro de 10 mm. Em temperatura ambiente (24°C), a liga encontra-se na fase martensítica e apresenta o efeito de memória de forma. A composição química foi informada pelo fabricante e confirmada por Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (EDX) como sendo: Ni 55,408%, Ti 43,888%, Al 0,295%, Fe 0,157%, Ca 0,143% e Si 0,109%.

O tratamento criogênico foi realizado por imersão direta do corpo de prova em nitrogênio líquido a -196°C . Os tempos de imersão foram de 8, 16 e 24 horas. Após esses tempos de tratamento, os corpos de prova foram retirados do nitrogênio líquido e aquecidos por convecção natural até a temperatura ambiente de aproximadamente 24°C . Os corpos de prova foram identificados como CPCR, para designar corpos de prova do material como recebido e CP08H,

CP16H e CP24H, para designar corpos de prova, submetidos aos tempos de tratamentos criogênicos de 8, 16 e 24 horas, respectivamente.

O módulo de elasticidade e o amortecimento foram determinados por meio da técnica de excitação por impulso, utilizando-se o sistema *Sonelastic*[®] da empresa ATCP Engenharia Física. Esse equipamento capta o som emitido pelo corpo de prova, submetido a um impulso mecânico e, a partir dele, determina as frequências naturais do material e o decaimento da vibração; posteriormente, o módulo de elasticidade e o amortecimento, respectivamente, conforme as normas ASTM E1876-09 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2009). Considera-se aqui, o fator de amortecimento (ζ), mecanismo, pelo qual a amplitude das oscilações de um sistema é diminuída pela conversão de energia cinética em outro tipo, geralmente sonora ou calor. O fator de amortecimento quantifica o amortecimento de um sistema mecânico bem como a dissipação interna de fluidos, metais, polímeros, materiais viscoelásticos entre outros.

Para obter as análises microestruturais, seguiu-se a norma ASTM E3-11 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011). As amostras foram embutidas em resina epóxi de cura a frio, em seguida lixada

com lixas de granulometrias de 200, 300, 400, 600 e 1200, respectivamente, e polidas com partículas de alumina de 0,5 μm . A microestrutura do material foi analisada por meio de um Microscópio de Varredura Eletrônica (MEV) da marca *Jeol*, JSM-6610, equipado com Ensaio por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS).

Para determinar os perfis da microdureza da liga, foram realizados os ensaios nas amostras, na forma como foram recebidas, e naquelas tratadas criogenicamente. Foram realizadas cinco (5) endentações de 100gf, durante 15s em cada amostra, e a impressão obtida tinha a forma de um losango. A microdureza Vickers foi calculada, a partir das medidas das diagonais nos losangos, de acordo com a norma ASTM E384-08 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2008).

3 Resultados e discussões

A tabela 1 e a figura 1 apresentam a evolução do módulo de elasticidade com o tempo de imersão dos corpos de prova em nitrogênio líquido. Os valores dos percentuais são, para efeito de comparação, representados pela letra grega delta (Δ), indicando a diferença em módulo entre o corpo de prova como foi recebido e o corpo de prova que foi tratado criogenicamente.

Tabela 1 - Módulos de elasticidade

Nomenclatura	E (GPa)	Δ (%) em relação ao CPCR
CPCR	72,12 \pm 1,21	-
CP08H	71,66 \pm 2,14	0,63 \pm 0,13
CP16H	71,28 \pm 1,45	1,16 \pm 0,21
CP24H	71,23 \pm 2,52	1,23 \pm 0,22

Fonte: Os autores (2016).

Observa-se pequena variação do módulo de elasticidade. Entretanto, considerando-se a margem de erro, do equipamento em torno de 1%. Essa variação do módulo de elasticidade pode ser considerada praticamente desprezível.

Esse comportamento é esperado, tendo em

vista o fato de que o módulo de elasticidade não é sensível a tratamentos térmicos e depende, predominantemente, da composição química do material e do tipo de ligação envolvida e, assim, o tratamento criogênico não é suficiente para alterar esse parâmetro (SABURI, 1998).

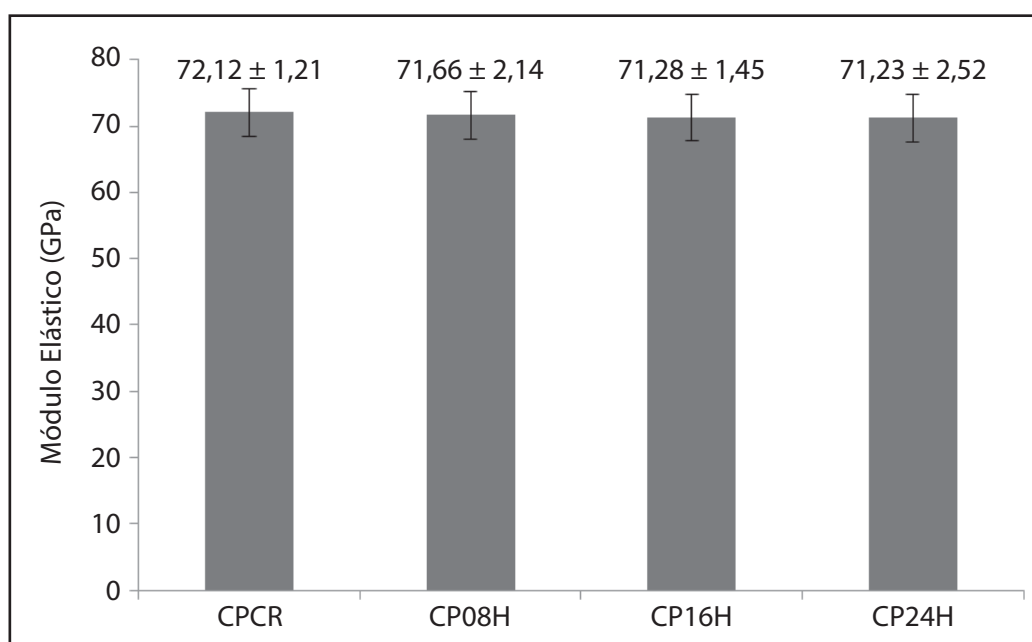


Figura 1 – Evolução do módulo de elasticidade com o tempo de imersão
 Fonte: Os autores (2016).

Por outro lado, como mostrado na figura 2 e na tabela 2, o fator de amortecimento é fortemente afetado pelo tratamento criogênico e pelo tempo de imersão em nitrogênio líquido.

Observa-se que ele aumenta com o tempo de imersão, sendo o maior aumento de 119,03% em relação ao material como foi recebido para o tempo de imersão de 24h.

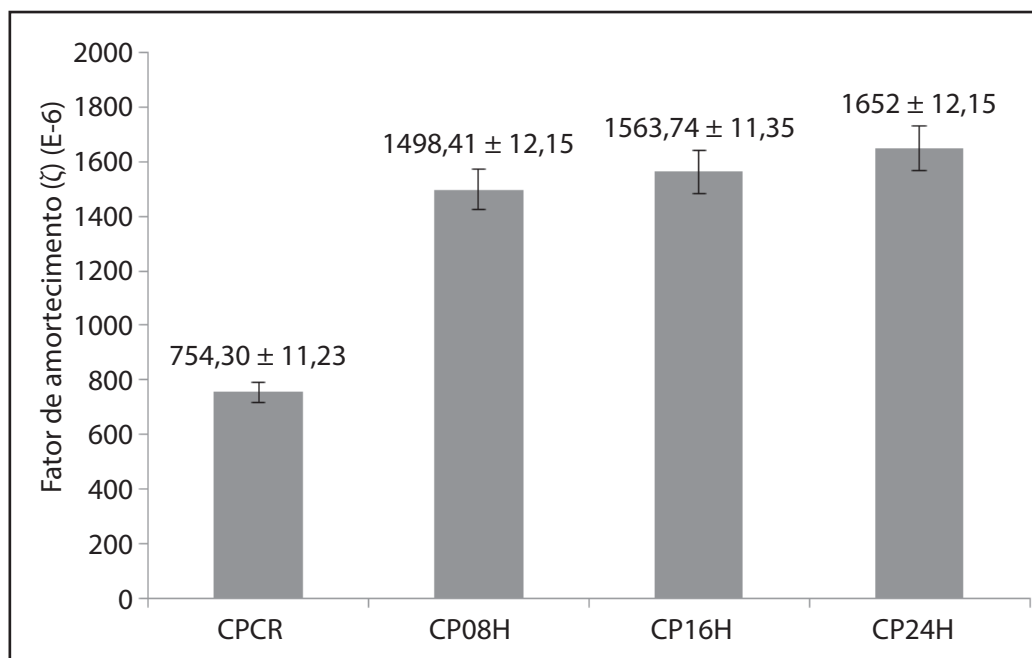


Figura 2 – Fator de amortecimento em função do tempo de imersão no nitrogênio
 Fonte: Os autores (2016).

A capacidade de amortecimento das SMA está relacionada ao movimento de interfaces martensíticas e contornos de maclas das interfaces que se movimentam mais facilmente na

martensita do que na fase austenítica, o que contribui para aumentar na capacidade de amortecimento na fase martensítica (VAN HUMBEECK, 2003). Além disso, o amortecimento também

depende diretamente de variáveis externas, como a taxa de aquecimento e resfriamento, da frequência e da amplitude de oscilação imposta (CAI; LU; ZHAO, 2005).

Tabela 2 - Fator de amortecimento

Nomenclatura	Fator de amortecimento (ζ) (E-6)	Δ (%) em relação ao CPR
CPCR	754,30 \pm 11,23	-
CP08H	1498,41 \pm 12,15	98,65 \pm 1,27
CP16H	1563,74 \pm 11,35	107,31 \pm 2,18
CP24H	1652,14 \pm 12,15	119,03 \pm 2,32

Fonte: Os autores (2016).

Algumas variáveis internas também influenciam na capacidade de amortecimento do material, a exemplo o tamanho de grão, a densidade de variantes martensíticas e a presença de precipitados (VAN HUMBEECK, 2003), investigados posteriormente, utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A figura 3 apresenta as micrografias, obtidas

por microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de cinco mil vezes, das amostras com diferentes tempos de imersão em nitrogênio líquido. Observa-se que, com o aumento do tempo de tratamento criogênico da liga Ni₅₅Ti₄₄, ocorreu também o aumento de precipitados identificados pelo EDS, como sendo predominantemente titânio.

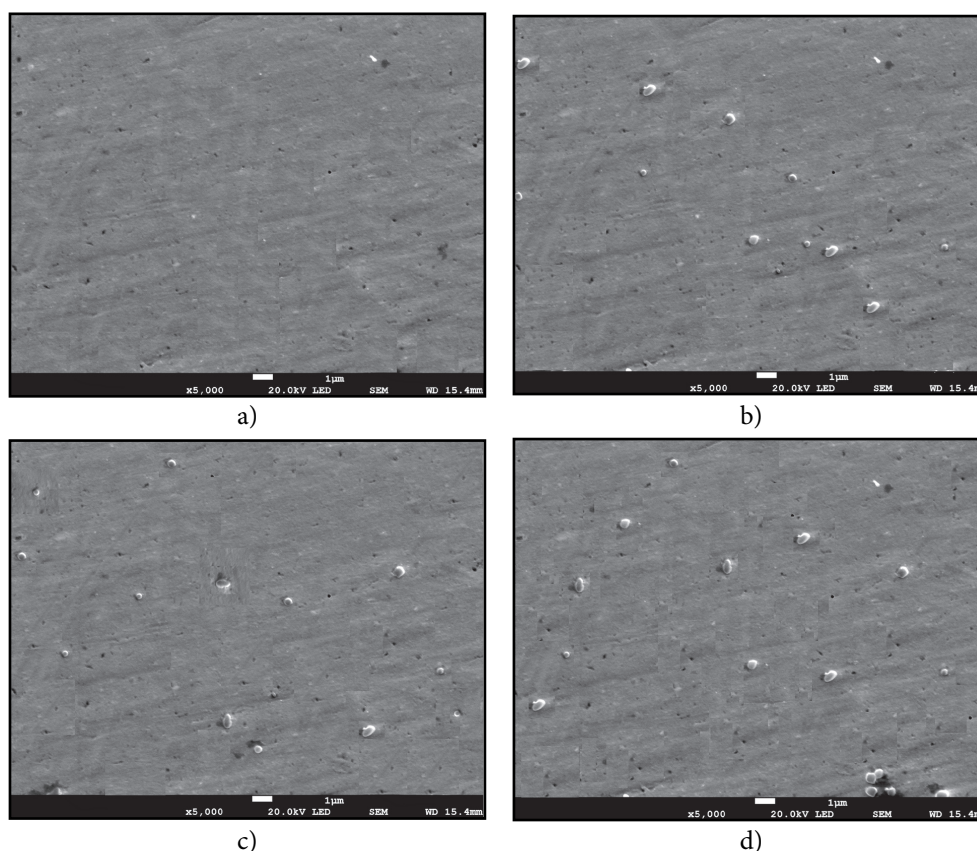


Figura 3 – Micrografias. a) Corpo de prova como recebido; b) 8 horas; c) 16 horas; d) 24 horas
Os autores (2016).

Na tabela 3 e na figura 4 estão os resultados da microdureza, obtidos para as amostras, como foi recebido, e para os corpos de provas que receberam o tratamento criogênico.

Tabela 3 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers

Nomenclatura	Microdureza Vickers (HV)	Δ (%) em relação ao CPR
CPCR	212,4 \pm 0,1	-
CP08H	216,1 \pm 0,2	1,74 \pm 0,27
CP16H	220,8 \pm 0,2	3,95 \pm 0,32
CP24H	221,3 \pm 0,2	4,2 \pm 0,11

Fonte: Os autores (2016).

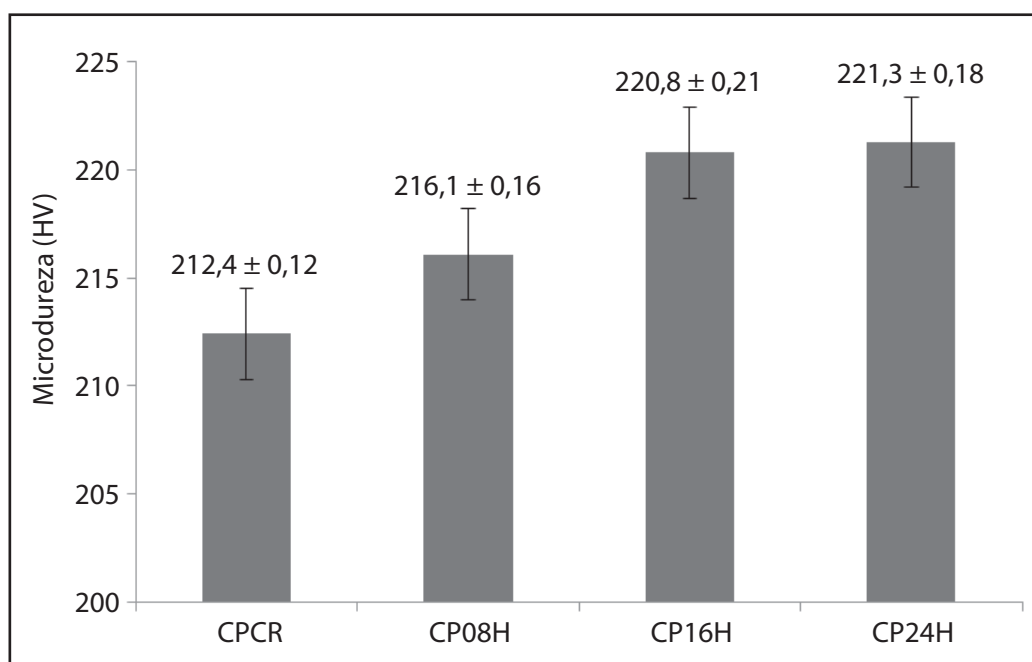


Figura 4 – Resultado das microdurezas

Fonte: Os autores (2016).

Os resultados encontrados sugerem que o tratamento criogênico, aplicado na liga de Ni₅₅Ti₄₄, pode propiciar o surgimento dos precipitados ricos em Ti. A dureza Ti comercial puro é, em média, 80% maior em relação à dureza do Ni, nas mesmas condições, resultando no aumento da dureza da liga. Esse efeito é conhecido como endurecimento por precipitação.

4 Conclusão

Ainda é recente a aplicação do tratamento criogênico nas ligas com efeito de memória de forma e existem poucos estudos sobre o seu

efeito nesse tipo de material. Para o caso da liga Ni₅₅Ti₄₄, submetida a um resfriamento criogênico, por imersão direta em nitrogênio líquido e mantida na temperatura de -196°C por 8, 16 e 24 horas, percebeu-se alterações mecânicas no fator de amortecimento e na microdureza. O tratamento criogênico influenciou no amortecimento e na microdureza da liga, porém o módulo de elasticidade não foi alterado. Por outro lado, com o aumento do tempo de imersão em nitrogênio líquido, o fator de amortecimento e a microdureza aumentaram, chegando a 119,03 % e 4,2% respectivamente, em relação ao material

não tratado. O surgimento de precipitados, predominantemente formados por Ti, favoreceu o aumento da microdureza e do fator de amortecimento na liga Ni₅₅Ti₄₄, após a realização dos tratamentos criogênicos.

Referências

- AMINI, K. *et al.* Effect of deep cryogenic treatment on the properties of 80CrMo12 5 tool steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 19, n. 1, p. 30-37, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1876-09**: Standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by impulse excitation of vibration. West Conshohocken, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E3-11**: standard guide for preparation of metallographic specimens. West Conshohocken, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E384-08**: standard test method for microindentation hardness of materials. West Conshohocken, 2008.
- CAI, W.; LU, X. L.; ZHAO, L. C. Damping behavior of TiNi-based shape memory alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 394, n. 1-2, 15, p. 78-82, 2005.
- DUERIG, T. W. *et al.* **Engineering aspects of shape memory alloys**. London: Butterworth-Heinemann, 1990.
- FARINA, P. F. S. **Efeito das adições de tratamentos criogênicos e de alívio de tensões no ciclo térmico do aço ferramenta AISI D2**. 2011. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- GOBBI, S. J. **Influência do tratamento criogênico na resistência ao desgaste do aço para trabalho a frio AISI D2**. 2009. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- KIM J. W. *et al.* Effect of cryogenic treatment on nickel-titanium endodontic instruments. **International Endodontic Journal**, v. 38, n. 6, p. 364-371, 2005.
- LAGOUDAS, D. C. (Ed.). **Shape memory alloys: modeling and engineering applications**. New York: Springer, 2008.
- LAZAN, B. J. **Damping of materials and members in structural mechanics**. Oxford: Pergamon, 1968.
- _____. **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., in December 1959**. Oxford: Pergamon, 1959.
- LECCE, L.; CONCILIO, A. **Shape memory alloy engineering**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.
- MOREIRA, J. C. *et al.* Influência do tratamento criogênico na usinabilidade do aço rolamento ABNT 52100 temperado. **Revista Matéria**, v. 14, n. 3, 2009.
- OTSUKA, K.; REN, X. **Recent developments in the research of shape memory alloys**. Tsukuba: University of Tsukuba, 1998.
- PAULIN, P. Cold cuts. **Cutting Tool Engineering**, v. 44, n. 5, p. 61-66, 1992a.
- _____. **P. Mechanism and applicability of heat treating at cryogenic temperatures**. Industrial Heating, pp. 24-27, Aug. 1992b.
- SABURI, T. TiNi shape memory alloys. In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge: Cambridge University, 1998. 289 p.
- SARTORI, C. H.; YOSHIDA, S.; FAGUNDES, M. G. Efeito do tratamento criogênico na tenacidade à fratura dos aços AISI M2, AISI D2 e aço para trabalho a frio com 8% Cr. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61., 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Metais, 2006.
- SHAOHONG, L.; LIHUI, D.; XIAOCHUN, W. The mechanism investigation of deep cryogenic treatment on high alloy martensitic steel by low frequency internal friction. **Cryogenics**, v. 50, 2010.

SILVA, C. W. (Ed.). **Vibration damping, control, and design**. Boca Raton: CRC, 2007.

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, 2013.

VAN HUMBEECK, J. Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 355, p. 58-64, 2003.

_____; STALMANS, R. Characteristics of shape memory alloys. In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. Cambridge: Cambridge University, 1998. p. 149-183.

VINOTHKUMAR, T. *et al.* Microstructure of cryogenically treated martensitic shape memory nickel-titanium alloy. **Journal of Conservative Dentistry**, v. 18, n. 4, 2015.

YAMAUCHI, K. *et al.* **Shape memory and superelastic alloys: technologies and applications**. Oxford: Woodhead, 2011.

