

unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

THAIANE KAROLINE COSTA

**ESTUDO DE TEMPOS E TEMPERATURAS DE SINTERIZAÇÃO NA
OBTENÇÃO DA LIGA NiTi POR METALURGIA DO PÓ**

Guaratinguetá – SP
2014

THAIANE KAROLINE COSTA

ESTUDO DE TEMPOS E TEMPERATURAS DE SINTERIZAÇÃO NA OBTENÇÃO DA
LIGA NiTi POR METALURGIA DO PÓ

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Peterson Luiz Ferrandini


Guaratinguetá

2014

Costa, Thaiane Karoline
C837e Estudo de tempos e temperaturas de sinterização na obtenção da
liga NiTi por metalurgia do pó./ Thaiane Karoline Costa – Guaratinguetá :
[s.n], 2014.
47 f. : il.
Bibliografia : f. 45-47
Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.
Orientador: Prof. Dr. Peterson Luiz Ferrandini

1. Ligas de níquel-titânio 2. Metalurgia do pó 3. Sinterização I.
Título

CDU 669.295

unesp  UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ESTUDO DE TEMPOS E TEMPERATURAS DE SINTERIZAÇÃO NA
OBTENÇÃO DA LIGA NITI POR METALURGIA DO PÓ


THAIANE KAROLINE COSTA

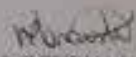
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "GRADUADO EM
ENGENHARIA MECÂNICA"

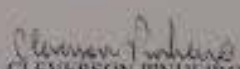
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. MARCELLO SAMPAIO MARTINS
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. PETERSON LUIZ FERRANDINI
Orientador UNESP-FEG


Eng. MARCUS NATHAN SILVESTRE
UNESP-FEG


Me. CLEVERSON PINHEIRO
UNESP-FEG

Fevereiro de 2015

DADOS CURRICULARES

THAIANE KAROLINE COSTA

NASCIMENTO 16.01.1989 – Guaratinguetá / SP

FILIAÇÃO João Bosco Pereira Costa
Neide Cely Vaz da Silva Costa

2004/2006 Curso de Técnico em Eletroeletrônica
Colégio Técnico Industrial de Guaratinguetá - UNESP

2008/2014 Curso de Graduação em Engenharia Mecânica
Universidade Estadual Paulista - UNESP
Campus de Guaratinguetá

aos meus pais João Bosco e Neide, pelo amor e dedicação durante toda essa trajetória, pelo apoio e pelo exemplo de vida que sempre me inspirou, e às minhas irmãs Tatiane, Thais e Talitha, por estarem sempre presentes, dando forças e me fazendo seguir em frente na realização desse sonho.

AGRADECIMENTOS

a Deus, pela oportunidade diária de aprendizado e aprimoramento, e pela fonte infinita de esperança e amor.

à toda minha família pelo amor e carinho a mim devotados.

ao meu namorado pelo apoio na reta final da graduação, pelo amor e pela compreensão.

aos amigos conquistados durante a graduação, pela parceria e por todos os anos de convivência, pelos dias e dias de estudos, pelas risadas e por toda a força nos momentos difíceis...

às minhas amigas e amigos, pela amizade, por compreenderem a minha ausência em alguns momentos, por me apoiarem e por sempre torcerem por mim.

ao meu orientador, *Prof. Dr. Peterson Luiz Ferrandini* pela colaboração e apoio na realização desse trabalho.

a todos os professores e funcionários da UNESP Guaratinguetá, pelo suporte e por tudo que pude aprender durante todos esses anos, dentro e fora da sala de aula.

a todos que, de alguma forma contribuíram para a minha formação.

"Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá."

Ayrton Senna

COSTA, T.K. Estudo de tempos e temperaturas de sinterização na obtenção da liga NiTi por metalurgia do pó. 2014. 47f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

RESUMO

As ligas de níquel-titânio são ligas muito atrativas e muito utilizadas na indústria, em aplicações de engenharia em geral, e também em aplicações biomédicas e odontológicas. Além de apresentar o efeito de memória de forma, biocompatibilidade e superelasticidade, a liga conhecida comercialmente como Nitinol, possui excelentes propriedades mecânicas. Uma grande quantidade de dispositivos fabricados com Nitinol e utilizados no Brasil já são produzidos nacionalmente, porém utilizando material importado, o que sugere a necessidade da fabricação nacional do Nitinol. Neste estudo foi investigada a influência dos tempos e temperatura de sinterização na obtenção de ligas de níquel-titânio via metalurgia do pó e a caracterização das fases intermetálicas precipitadas, utilizando a mistura dos pós-elementares de níquel e titânio na proporção 49,5% Ti - 50,5%Ni. As amostras foram sinterizadas a 930°C, por períodos de 30, 40 e 50 horas e foram caracterizadas por metalografia usando microscopia ótica e difração de raios x. Com os resultados deste estudo pôde-se observar que o tempo de sinterização de 50 h foi o mais adequado para a obtenção da liga, observando-se um baixo volume de fases intermetálicas precipitadas e ausência de elementos de Ni e Ti residuais.

PALAVRAS-CHAVE: ligas de níquel-titânio, metalurgia do pó, tempo de sinterização.

COSTA, T.K. Study of times and temperature on a sinterization process for obtaining the NiTi alloy by powder metallurgy. Guaratinguetá, 2014. 47 f. Graduate Work (Graduate in Mechanical Engineering) – Faculty of Engineering of Guaratinguetá, São Paulo State University, Guaratinguetá, 2014.

ABSTRACT

The nickel-titanium alloys are very attractive and so it is widely used in industry, engineering applications in general and also in biomedical and dental applications. Besides showing the shape of memory effect, biocompatibility and superelastic, the alloy commercially known as Nitinol, has excellent mechanical properties. Most devices used in Brazil have been produced nationally, but using imported material is also necessary, which shows the need of produce the alloy nationally. In this study we have investigated the influence of sintering temperatures and times to obtain nickel-titanium alloys by powder metallurgy alloys and the characterization of the precipitated intermetallic phases by using the post-mix of elemental nickel and titanium in proportion of 49.5% Ti - 50.5% Ni. The samples were sintered at 930°C for periods of 30, 40 and 50 hours and were characterized by optical microscopy using metallography and x-ray diffraction. The results of the study show that the 50 hours sintering time was the most suitable time for obtaining the alloy, observing a low volume of precipitated intermetallic phases and absence of Ni and Ti residuals.

KEYWORDS: nickel-titanium alloys, powder metallurgy, sintering temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Stent de Nitinol	16
Figura 2 – Estruturas na liga NiTi: (a) austenítica e (b) martensítica.....	16
Figura 3 – Diagrama de Fases da liga NiTi	19
Figura 4 – Ilustração do Efeito de Memória de Forma Simples.....	20
Figura 5 – Comportamento superelástico de uma LMF, que pode ocorrer isotermicamente a uma temperatura entre A_s e M_d	22
Figura 6 – Formação da fase martensítica e a transformação reversa.....	22
Figura 7 – Representação esquemática das várias etapas do processo de metalurgia do pó....	25
Figura 8 – Representação esquemática da densidade aparente do pó solto e a densidade verde do compactado resultante.	27
Figura 9 – Matriz simples de compactação de pós metálicos com seus diversos componentes	28
Figura 10– Rota de obtenção da liga NiTi.....	30
Figura 11– Balança analítica de precisão	31
Figura 12 – Misturador mecânico.....	32
Figura 13 – Prensa hidráulica	32
Figura 14 – Matriz e punções	33
Figura 15 – Forno a vácuo.....	34
Figura 16 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 30 horas.	36
Figura 17 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 30 horas.	37
Figura 18 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 30 horas.	38
Figura 19 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 40 horas.	39
Figura 20 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 40 horas.	40
Figura 21 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 50 horas – (a) estrutura vista sob baixa ampliação, (b) vista de (a) sob maior ampliação.....	41
Figura 22 – Resultados obtidos por DRX das amostras de: (a) 30 horas, (b) 40 horas e (c) 50 horas.	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPD	Corpo de Prova
DRX	Difração de Raios X
DSC	Differential Scanning Calorimeter (Calorímetro Diferencial de Varredura)
EFM	Efeito de Memória de Forma
LMF	Ligas com Memória de Forma
MP	Metalurgia do Pó
NiTi	Níquel-Titânio
NNS	Near-net-shape (Forma próxima a forma final)
PE	Pseudoelasticidade
TT	Tratamento Térmico

LISTA DE SÍMBOLOS

M_i	Temperatura do início da transformação martensítica
M_f	Temperatura do final da transformação martensítica
A_i	Temperatura do início da transformação austenítica
A_f	Temperatura do fim da transformação austenítica
M_d	Temperatura máxima que martensita pode ser induzida pela tensão
σ	Tensão
σ_r	Tensão crítica
T	Temperatura
MPa	Mega Pascal.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	MOTIVAÇÕES DO TRABALHO.....	13
1.2	OBJETIVO DO TRABALHO.....	13
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA (LMF).....	14
2.1.1	Diagramas de Fases da Liga Ni-Ti.....	18
2.1.2	Propriedades mecânicas da Liga NiTi.....	19
2.1.2.1	Efeito de Memória de Forma Simples (Oneway shape memory effect).....	19
2.1.2.2	Efeito de Memória de Forma Duplo (Two-way shape memory effect).....	20
2.1.2.3	Pseudoelasticidade	21
2.1.2.4	Biocompatibilidade	23
2.2	METALURGIA DO PÓ	23
2.2.1	Vantagens e Limitações da Metalurgia do Pó	25
2.2.2	O processo de Metalurgia do pó convencional	26
2.2.2.1	Mistura e Homogeneização.....	26
2.2.2.2	Compactação.....	26
2.2.2.3	Sinterização.....	28
3	METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS	30
3.1	FLUXOGRAMA	30
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
3.2.1	Preparação do pó.....	31
3.2.2	Compactação do pó	32
3.2.3	Sinterização.....	33
3.2.4	Caracterização das amostras geradas	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1	SINTERIZAÇÃO POR 30 HORAS	36
4.2	SINTERIZAÇÃO POR 40 HORAS	38
4.3	SINTERIZAÇÃO POR 50 HORAS	40
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DRX	41
5	CONCLUSÃO.....	44
	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÕES DO TRABALHO

Atualmente, diversas ligas metálicas vêm sendo pesquisadas e estudadas, buscando-se sempre o material que apresente as melhores características para atender as mais diversas solicitações do mercado. Dentre a gama de ligas que apresentam o efeito de memória de forma (EMF), a liga de níquel-titânio (NiTi), binária, aproximada equiatômica formada por níquel e titânio se sobressai por combinar propriedades funcionais atraentes, elevada resistência mecânica, boa resistência à corrosão, biocompatibilidade e podem ser aplicadas em diversas áreas da engenharia, tais como a biomédica, odontológica, automotiva e a aeronáutica.

Embora a liga NiTi seja conhecida mundialmente desde os anos 70, a literatura e pesquisa relacionada ao processamento da mesma são pouco expressivas no cenário mundial se comparadas à caracterização e os fenômenos de transformação martensítica. Acredita-se que as dificuldades em se produzir o Nitinol possam explicar essa situação (RIGO et al., 2005).

A despeito de vários dispositivos médico-odontológicos serem fabricados no Brasil, ainda não temos uma produção nacional da liga Nitinol e necessitamos do mercado internacional para suprir as nossas necessidades. Como se trata de uma liga comercial, várias empresas já produzem o material, porém sempre via fusão. Assim, é de interesse estudar e desenvolver o processo de produção do Nitinol via metalurgia do pó, como também desenvolver conhecimento que permita produzir a liga nacionalmente. Este trabalho pretende contribuir com o estudo da obtenção da liga via metalurgia do pó.

1.2 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo do trabalho é estudar a combinação tempo/temperatura de sinterização na obtenção da liga NiTi via metalurgia do pó. O Nitinol (liga NiTi) será obtido a partir dos pós-elementares de Ni e Ti e, portanto na etapa de sinterização serão geradas também fases intermetálicas secundárias. Assim, também são objetivos do trabalho identificar e caracterizar

as fases secundárias geradas, determinando a melhor combinação tempo/temperatura a ser utilizada.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esse trabalho é constituído por 5 capítulos e pelas referências bibliográficas, tendo o conteúdo distribuído descrito a seguir:

O Capítulo 1 contém os aspectos gerais do trabalho, a motivação para o desenvolvimento desse projeto e os objetos esperados do mesmo.

No Capítulo 2 aborda-se o resumo da história da liga de níquel-titânio e das ligas com efeito de memória de forma, o processo de metalurgia do pó além de uma breve revisão bibliográfica.

No Capítulo 3 descreve-se toda a metodologia e procedimentos utilizados desde a preparação da mistura até as etapas de sinterização e caracterização das amostras.

O Capítulo 4 apresenta os principais resultados obtidos durante o desenvolvimento desse trabalho, bem como a análise dos mesmos.

Por fim, o Capítulo 5 expõe as conclusões obtidas com o presente e contém sugestões trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA (LMF)

As ligas com memória de forma (LMF) são uma classe única de materiais com uma grande funcionalidade e que cada vez mais se destacam e atraem interesse pela sua extensa aplicabilidade em diversos setores da engenharia, biomedicina e odontologia. As LMF se popularizaram principalmente por serem materiais que apresentam o efeito único de memória de forma (EMF), pelo qual o material ao ser deformado a uma baixa temperatura consegue recuperar a sua forma originalmente definida quando submetido a um processo de tratamento térmico a altas temperaturas (BRAM et al., 2002; SCHWARTZ, 2006).

O EMF é a capacidade de certos materiais, após serem deformados plasticamente no estado martensítico, voltarem ao estado ou forma original com o aquecimento em temperaturas acima de A_f (temperatura de fim da transformação da

martensita em austenita). Quando o efeito de memória de forma se manifesta somente durante o aquecimento diz-se que se trata de memória de forma simples ("oneway shape memory effect"). Se este efeito se manifestar também durante o resfriamento, diz-se que se trata de um efeito de memória de forma duplo ("two-way shape memory effect") (GEROLDO, 2009, p.19)

Um passo muito importante na descoberta das LMF foi realizado por Adolf Martens em 1890, com a descoberta da fase martensítica em metais. A partir daí, observou-se no século subsequente um intenso interesse de pesquisadores e estudiosos no tema. Em 1949 introduziu-se o conceito de transformação martensítica termoelástica, explicando-se assim o fenômeno de transformação reversível da martensita (LAGOUDAS, 2008).

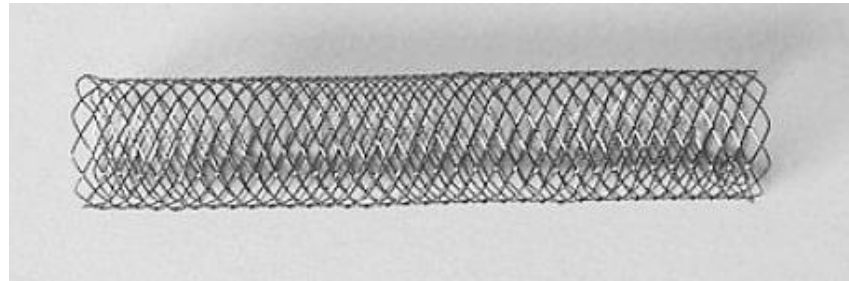
Apesar de todas as descobertas citadas acima, somente em 1963 com a descoberta do EMF nas ligas equiatômicas de níquel-titânio pelo pesquisador Buehler e sua equipe que se obteve um avanço significativo nas pesquisas e aplicações em engenharia em relação às LMF. A liga NiTi recebeu o nome de Nitinol em homenagem ao laboratório de armamentos navais da marinha americana (Naval Ordnance Laboratory - NOL) no qual foram desenvolvidas as pesquisas. Atribui-se também ao grande sucesso do NiTi as suas excelentes propriedades mecânicas, superelasticidade e a sua biocompatibilidade (OTSUKA; REN, 2005; LAGOUDAS, 2008).

A superelasticidade, também chamada de pseudoelasticidade, apresentada pelo Nitinol pode ser definida como a capacidade da liga apresentar grandes deformações elásticas a determinadas temperaturas.

Segundo Imbeni et al.(2003), o Nitinol por meio de sua transformação reversível de fase martensita-austenita, pode retornar a sua forma inicial e se recuperar de deformações de até 10%.

Apesar de existirem outras ligas metálicas que apresentam o EMF, como por exemplo Ag-Cd, Cu-Sn e Fe-Pt, as propriedades únicas do Nitinol fizeram com que a liga atingisse o nível de exploração comercial, sendo muito utilizadas na área médica, odontológica e na industrial. Nas aplicações da liga NiTi na indústria aeroespacial destaca-se a habilidade da atuação da liga baseada na pequena mudança de temperaturas. Como exemplo de aplicações médico-odontológicas destacam-se os fios utilizados em aparelhos ortodônticos, *stents* usados na desobstrução de vasos sanguíneos (Figura 1) e *grampos de Judet* usados na estabilização de ossos fraturados (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

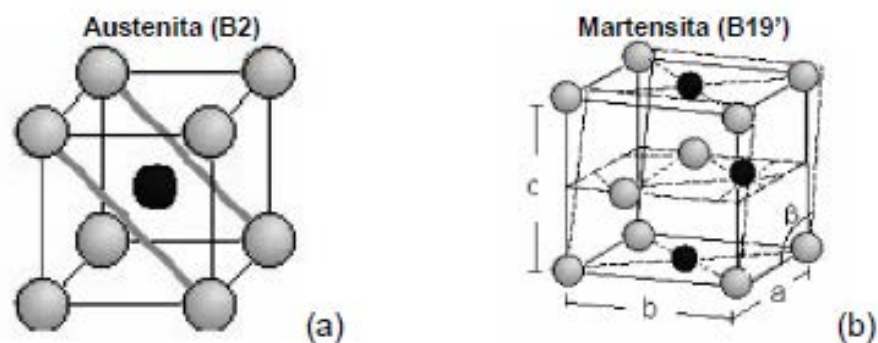
Figura 1 – Stent de Nitinol



Fonte: (VEARICK, 2006).

A fase matriz na liga equiatômica NiTi possui duas estruturas cristalinas quando em equilíbrio: a temperatura ambiente e em condições de resfriamento em equilíbrio termodinâmico o material possui uma estrutura cúbica bem ordenada chamada austenita (fase mãe) ou B2 ilustrada na Figura 2 (a). Nessa fase pode-se observar que os átomos se situam nos vértices e no centro do cubo. Na Figura 2 (b) apresenta-se a estrutura martensítica monoclínica e pode-se observar que a mesma apresenta pouca simetria e uma distorção da sua estrutura chamada B19' (SMITH; HASHEMI, 2012).

Figura 2 – Estruturas na liga NiTi: (a) austenítica e (b) martensítica



Fonte: (GEROLDO, 2009).

Em alguns casos, como por exemplo, nas ligas ricas em Ni ou nas quais se substitui parcialmente o Ni por elementos como o Co ou o Fe, observa-se uma transformação intermediária chamada fase (R) antes da ocorrência da transformação martensítica (B19'). A estrutura dessa fase (R) pode ser analisada como uma distorção da rede cúbica segundo uma

das diagonais principais da célula unitária CCC da austenita (B2). Com a diminuição de temperatura tem-se o aumento dessa distorção da rede, mas se for dada sequência no processo de resfriamento observa-se o surgimento da transformação martensítica (B19') à temperatura M_i (GEROLDO, 2009).

A transformação da austenita em martensita (transformação martensítica) numa LMF começa quando a liga se resfria com temperatura crítica denominada M_i (temperatura do início da transformação martensítica) e termina a uma temperatura M_f (temperatura do final da transformação martensítica). Caso uma parte da austenita, não consiga se transformar, essa receberá o nome de austenita retida. Já a transformação austenítica é a transformação reversa, que se inicia quando a LMF é aquecida na temperatura A_i (temperatura do início da transformação austenítica) e termina a uma temperatura A_f (temperatura do fim da transformação austenítica), quando então o material torna-se completamente austenítico (VILLARINHO, 2010).

Segundo Bram et al. (2002) e Mentz et al. (2008) a composição da liga NiTi deve ser controlada de maneira muito cuidadosa. Isso porque a temperatura de transformação de fase da liga NiTi apresenta dependência da sua composição química. Para as ligas NiTi ricas em Ti ($x_{Ni} < 50$ at.%), observa-se que temperatura M_i praticamente não possui dependência a concentração de Ni. Porém quando se aumenta o teor de Ni ($x_{Ni} > 50$ at.%), a temperatura de transformação se altera consideravelmente de tal forma que um desvio de 0,1% no teor de Ni altera a temperatura de transformação em 10°C aproximadamente.

Geralmente as ligas de NiTi binárias apresentam temperaturas de transformação A_f na faixa de 0°C a 100°C e temperatura de histerese na faixa de 25°C a 40°C. As ligas de NiTi ricas em Ni sofrem um acréscimo na solubilidade de Ni quando a temperatura aumenta (ELAHINIA et al., 2012).

Outro fator importante destacado por Elahinia et al. (2012) e Bram et al. (2002) é a importância de se evitar a interação do Nitinol com impurezas como oxigênio, nitrogênio e carbono pois a temperatura de transformação, força, ductilidade do material, etc. são muito sensíveis a essas impurezas.

O Nitinol, liga não metálica, possui uma excelente resistência a corrosão, a mais alta ductilidade se comparado a outras SMAs, com densidade 6,45 g/cm³, ponto de fusão 1300°C e limite de resistência à tração de 895 MPa. Para que o Nitinol exiba todas as propriedades desejadas, as mesmas devem ser controladas por meio de processamentos termodinâmicos do material (SMITH; HASHEMI, 2012; GEROLDO, 2009).

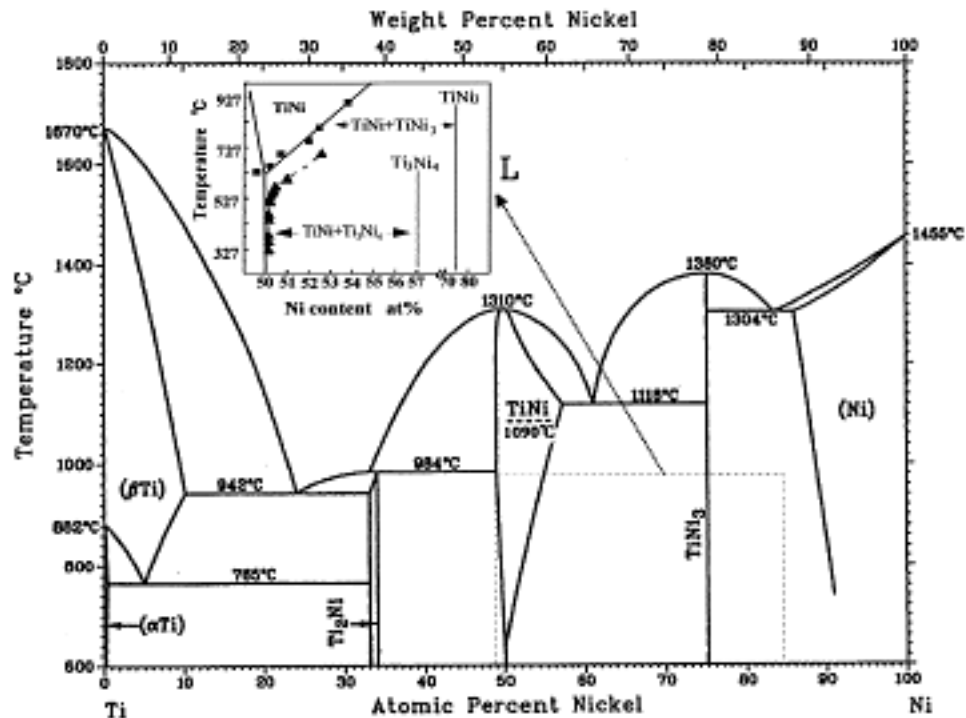
2.1.1 Diagramas de Fases da Liga Ni-Ti

A análise do diagrama de fases do sistema da liga NiTi é muito importante para compreendermos o comportamento microestrutural das ligas de NiTi e para a melhoria das características da memória de forma. A aplicação de tratamentos térmicos tais como recozimento, tratamento da solução e envelhecimento podem impactar significativamente os tipos de fase microestruturais no produto final e também as propriedades mecânicas do NiTi. O nosso interesse no diagrama de fases está restrito na região central do mesmo, que encontra-se delimitado pelas fases Ti_2Ni e $TiNi_3$ (OTSUKA; REN, 2005; ELAHINIA, M.; et al., 2012).

Até o diagrama de fases se estabelecer na forma que conhecemos hoje ele foi muito questionado e diversas pesquisas sobre a estrutura da fase de ligas binárias de NiTi em torno da composição estequiométrica foram realizadas. Porém, infelizmente algumas das incertezas sobre as relações de fase em NiTi ainda persistem (OTSUKA; REN, 2005; NOEBE; BILES; PADULA II, 2006).

Em relação a considerar-se a liga Nitinol monofásica, pode-se observar no diagrama de fases binário (Figura 3) que à temperatura ambiente a liga é um composto linear localizado entre os campos $Ti_2Ni + NiTi$ e $NiTi + TiNi_3$, o que sugere que pode ocorrer formação de precipitados de Ti_2Ni e $TiNi_3$. A presença das fases estáveis adicionais Ti_2Ni e $TiNi_3$ não indicam o comportamento de memória de forma, mas a formação dessas fases altera a composição da matriz de NiTi remanescente e assim a temperatura de transformação. Um outro fator observado é a diminuição da solubilidade de Ni a temperaturas mais baixas, o que induz à precipitação da fase metaestável Ni_4Ti_3 . Esse precipitado possui uma forte influência sobre a transformação austenita-martensita (BRAM, M.; et al., 2002).

Figura 3 – Diagrama de Fases da liga NiTi



Fonte: (OTSUKA; REN, 2005).

2.1.2 Propriedades mecânicas da Liga NiTi

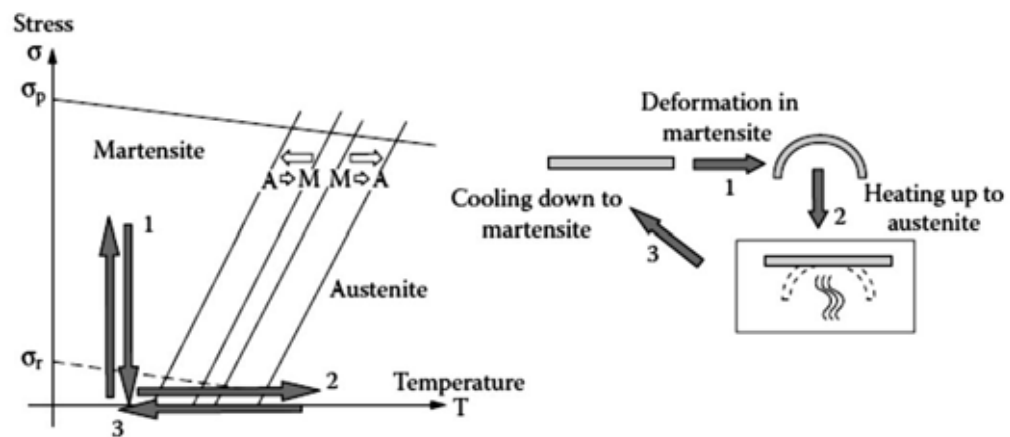
2.1.2.1 Efeito de Memória de Forma Simples (Oneway shape memory effect)

O Efeito de Memória de Forma Simples ou somente EMF dá-se quando o material que se encontra na fase martensítica consegue recuperar a sua forma original quando o mesmo recebe calor até atingir uma temperatura pré-estabelecida chamada temperatura do fim da transformação austenítica (A_f). Outras temperaturas importantes associadas ao EMF são a temperatura do início da transformação austenítica (A_i), atingida no instante em que a recuperação da forma se inicia, a temperatura do início da transformação martensítica (M_i), e a temperatura do final da transformação martensítica (M_f), atingida no instante em que a transformação martensítica se completa (ELAHINIA et. al, 2012; SCHWARTZ, 2006).

O EMF é um dos muitos aspectos do comportamento termomecânico que as LMF podem apresentar em função de sua composição química, estruturas e o tipo de ciclos de carregamento termomecânico que elas recebem (GEROLDO, 2009).

A Figura 4 ilustra o Efeito de Memória de Forma Simples. O gráfico a esquerda mostra o comportamento da liga e a sua zona de estabilidade para duas fases sobre uma curva $\sigma \times T$. As linhas oblíquas indicam o limite entre as fases e período de transição. Caso seja aplicada na liga uma $\sigma > \sigma_r$ (tensão crítica) o material irá se deformar de forma estável em martensita. O material então é aquecido até uma temperatura crítica e se transforma em fase austenita, recuperando assim a sua forma original. Quando o material é arrefecido não se observa mais a alteração da forma. Por esse motivo utiliza-se o termo "one-way" para denominar este efeito. Considerando a forma macroscópica do material, este efeito não é reversível; após o arrefecimento, o material mantém a sua forma austenítica (SCHWARTZ, 2006).

Figura 4 – Ilustração do Efeito de Memória de Forma Simples



Fonte: (SCHWARTZ, 2006).

2.1.2.2 Efeito de Memória de Forma Duplo (Two-way shape memory effect)

Quando a liga sofre o Efeito de Memória de Forma Simples, apenas a forma da fase matriz é recuperada. Entretanto também é possível a partir da introdução de um deslizamento irreversível estabilizar a configuração martensítica. Não é necessária a aplicação de cargas externas. Dessa forma a LMF consegue memorizar a sua forma em ambas as fases, tanto a fase de alta quanto a de baixa temperatura. Este fenômeno é conhecido como Efeito de Memória de Forma Duplo (ELAHINIA et. al, 2012).

Apesar do efeito de memória de forma duplo ser conhecido desde a década de 1970, ainda nos dias de hoje não é possível compreender esse fenômeno completamente, pois o seu mecanismo ainda é estudado. As LMF que possuem essa característica têm mostrado um

potencial significativo, e elas vêm sendo aplicadas para fins de defesa e indústria privada. Apenas algumas poucas LMF como NiTi, CuAlNi e CuZnAl, podem demonstrar esse efeito após um treinamento termomecânico adequado. Sabe-se também que o efeito de memória de forma duplo dessas ligas depende fortemente dos seus processos de formação (SCHWARTZ, 2006).

O Efeito de memória de forma duplo corresponde ao efeito supertermoelástico no qual o campo de tensões internas, criadas por alterações da estrutura interna do material (martensita residual, aumento da densidade de discordâncias) orienta as variantes que se formam durante o resfriamento, na ausência de tensões aplicadas (GEROLDO, 2009).

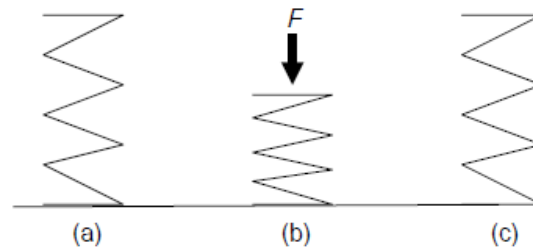
2.1.2.3 Pseudoelasticidade

O efeito de Memória de Forma e a pseudoelasticidade são consequência da transformação reversível austenita-martensita em determinados materiais.

Pseudoelasticidade (PE), também conhecida como superelasticidade é outra característica destacável da liga de NiTi. Essa característica permite que as ligas de NiTi sofram deformações reversíveis, através de mudanças de fase austenita-martensita e vice-versa induzida por uma tensão.

Pseudoelasticidade é a capacidade do material exibir grandes tensões elásticas quando submetidas a determinadas temperaturas. A PE é a manifestação isotérmica do efeito de memória de forma. Podemos observar esse fenômeno quando o material é submetido a temperaturas superiores a A_f e abaixo da M_d . Nessa condição o material pode recuperar uma quantidade máxima de tensão de 5- 8%, valor tipicamente maior do valor alcançado através do efeito com memória de forma. Na Figura 5 podemos observar o comportamento elástico extremo de uma LMF. Esse comportamento deve-se a tensão induzida na transformação martensítica do material durante o carregamento e pela subsequente transformação inversa sobre descarga (NOEBE; BILES; PADULA, 2006).

Figura 5 – Comportamento superelástico de uma LMF, que pode ocorrer isotermicamente a uma temperatura entre A_s e M_d .

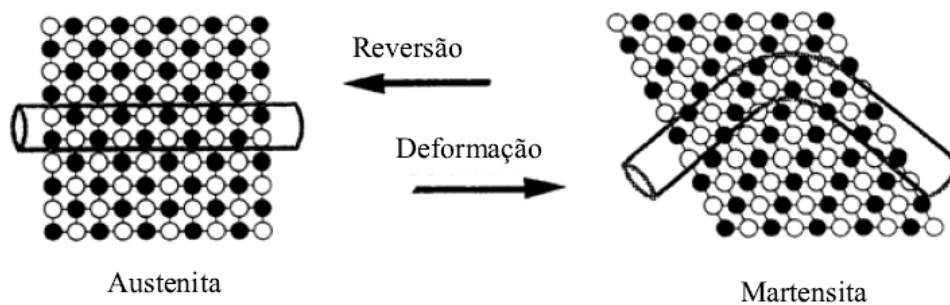


Fonte: (NOEBE; BILES; PADULA, 2006).

Quando uma força é aplicada na liga que está na fase austenítica, os átomos que inicialmente estavam em suas posições de equilíbrio são deslocados, causando assim uma deformação no material, conhecida como a fase martensítica da liga. Caso essa força aplicada esteja dentro do limite elástico do material, os átomos conseguem retornar as suas posições iniciais assim que a força aplicada é removida (SEIXAS, 2011).

A formação da fase martensítica e a transformação reversa podem ser observadas na Figura 6 abaixo:

Figura 6 – Formação da fase martensítica e a transformação reversa



Fonte: (SEIXAS, 2011).

Tanto o termo pseudoelasticidade quanto superelasticidade são aceitos para designar esse comportamento do material. Uma vez que a deformação do material não é permanente e que a deformação possível do material é muito grande quando comparada a outras ligas metálicas, esse comportamento é denominado superelástico. Porém como o seu mecanismo

não é o mecanismo usualmente definido como comportamento elástico muitos especialistas da área preferem utilizar o termo pseudoelástico (SEIXAS, 2011).

Fatores como a temperatura, tamanho dos grãos e microestrutura podem afetar a recuperação de forma subsequente (ELAHINIA et. al, 2012).

2.1.2.4 Biocompatibilidade

Biocompatibilidade é a capacidade que um material tem em não se decompor sob condições do corpo humano, mantendo assim todas as suas propriedades mecânicas, mesmo após um longo período de tempo da sua fabricação. Os materiais biocompatíveis na grande maioria dos casos não geram respostas inflamatórias pelo corpo humano por não liberarem íons ou por liberarem uma quantidade de íons dentro dos limites aceitáveis (VILLARINHO, 2010).

Segundo Santos (2006) biocompatibilidade é o termo que se refere a um conjunto de características ligadas à capacidade de um material em ser tolerado pelos tecidos do corpo humano sem causar alterações ou efeitos negativos no funcionamento do mesmo.

Os biomateriais devem ser resistentes a impactos, não devem variar com o tempo, não devem reagir quimicamente com os componentes sanguíneos e devem ser quimicamente estáveis; quando expostos ao calor ou frio os biomateriais não devem apresentar variações na resistência (VILLARINHO, 2010).

Assim sendo, os materiais biocompatíveis desempenham um papel muito importante na medicina e em implantes odontológicos e essas aplicações têm se tornado cada vez mais constante. Porém é importante destacar que o sucesso da utilização de implantes de materiais biocompatível depende da reação imunológica de cada paciente.

“As Vantagens do NiTi nos implantes são a biocompatibilidade, adequadas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, favorável resistência à fadiga e baixo custo em relação a outras ligas de memórias de forma.” (VILLARINHO, 2010, p.31).

2.2 METALURGIA DO PÓ

As LMF são fabricadas convencionalmente pelo método de fusão a arco ou indução. Logo após são trabalhadas a quente e são usinadas até atingirem as dimensões finais necessárias. No caso do método de fusão a arco, é necessário múltiplas re-fusões para garantir

os padrões de homogeneidade, e no método de fusão por indução têm-se a contaminação das LMF por cadinho e oxigênio. Por isso, cada vez mais a metalurgia do pó (MP) ganha espaço na fabricação do Nitinol. A produção da liga por MP pode evitar alguns problemas associados à fundição como, por exemplo, a segregação ou extenso crescimento dos grãos. Além disso, a MP permite um controle exato da composição química, além de oferecer a possibilidade de produção de componentes de formas variadas, minimizando as operações de usinagem subsequentes (BRAM et al., 2002).

A metalurgia do pó é o ramo da indústria metalúrgica que se destina à produção de componentes a partir de pós-metálicos e não metálicos, a partir de um tratamento térmico de sinterização utilizando calor e pressão.

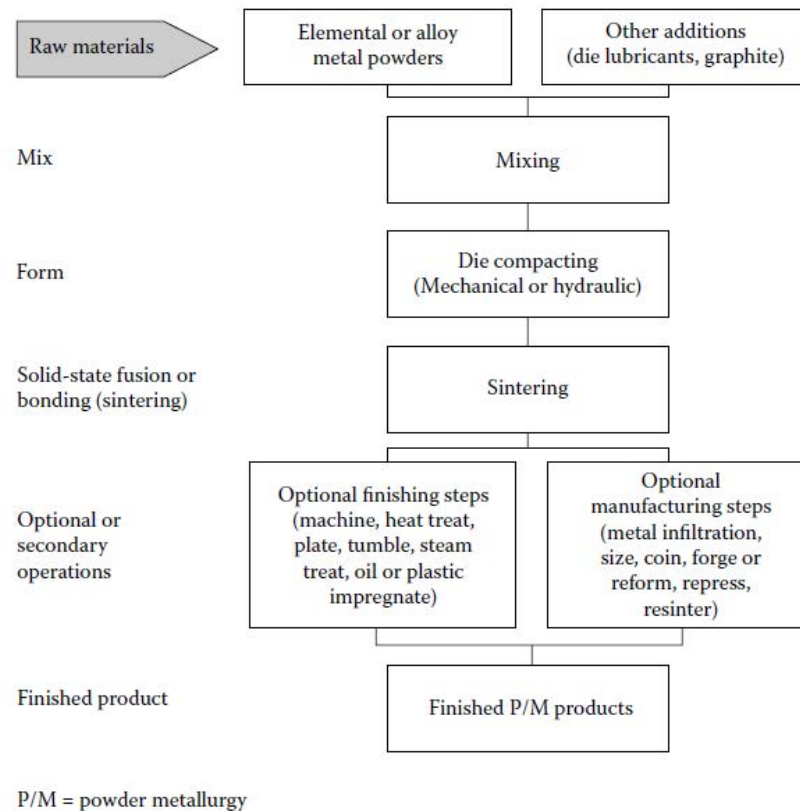
Na MP metal em pó é comprimido numa matriz rígida a pressões de acima de 50 ton./in². Depois o pó é comprimido, ejetado da matriz e é consolidado lentamente a altas temperaturas, num forno com atmosfera controlada (SCHWARTZ, 2006).

Segundo Mentz et al. (2008) a MP é um método de produção de componentes NNS que pode evitar ou minimizar os tratamentos termomecânicos, a usinagem e perdas de materiais na produção. Outro fator relevante é o custo, pois a MP permite uma maior economia de matéria-prima, energia e processos de usinagem.

A MP é mais utilizada na fabricação de peças provenientes de ligas à base de ferro, níquel, estanho, alumínio, ou superligas à base de cobalto. O pó utilizado é especificado a partir da sua forma e tamanho, que variam de 0,1 a 1000 µm. A natureza física e química dos pós-iniciais determina muitas das propriedades finais das peças produzidas por MP (SCHWARTZ, 2006).

A Figura 7 mostra, esquematicamente, as várias etapas da técnica de metalurgia do pó.

Figura 7 – Representação esquemática das várias etapas do processo de metalurgia do pó



Fonte: (SCHWARTZ, 2006).

2.2.1 Vantagens e Limitações da Metalurgia do Pó

Uma das principais vantagens que o método de produção por MP oferece é que ele pode produzir microestruturas e ligas que são difíceis ou impossíveis de serem produzidas por práticas metalúrgicas convencionais, tais como fundição e de forjamento. Uma área importante de MP é a produção dos pós de metal utilizados (SCHWARTZ, 2006).

Segundo Chiaverini (2001) o processo de MP tem como vantagens a produção e conformação de peças metálicas muito difíceis ou impossíveis de serem obtidas pelos processos metalúrgicos tradicionais; a obtenção de características estruturais especiais com porosidade controlada; a obtenção de materiais caracterizados pela associação de metais com materiais não metálicos; a possibilidade de um rigoroso controle do produto acabado e a eliminação de rebarbas e a economia de matéria-prima, entre outros. Porém o processo também apresenta algumas limitações, como por exemplo, a quantidade de peças a serem

produzidas para que o processo seja competitivo em relação às técnicas convencionais de produção e as dimensões das peças a serem produzidas.

2.2.2 O processo de Metalurgia do pó convencional

O processo de obtenção de componentes por metalurgia do pó convencional tem como etapas a mistura e homogeneização dos pós-elementares, a compactação pela aplicação de uma força nos pós no interior de matrizes e a sinterização sob condições controladas. A sinterização é de suma importância no processo de MP, pois ela confere ao compactado resistência mecânica e outras propriedades que são necessárias para a utilização do mesmo (CHIAVERINI, 2001).

A MP é composta por um processo de compressão inicial do metal em pó, seguido de um processo de sinterização. A temperatura de sinterização é normalmente inferior ao ponto de fusão do componente metálico principal (SCHWARTZ, 2006).

2.2.2.1 Mistura e Homogeneização

Quando se trabalha com pós-elementares faz-se necessário iniciar o processo de metalurgia do pó pela etapa de mistura e homogeneização. Nesta etapa dois ou mais pós de composição diferentes e/ou composição nominal idêntica são intimamente misturados. Essa etapa faz com que o contato entre as partículas aumente e o seu resultado depende do tamanho e da forma das partículas.

Nessa etapa procura-se assegurar a uniformidade do pó a ser compactado, buscando um tamanho e forma bem distribuídos, evitando a segregação. Moinhos de bolas, misturadores de pás ou de rolos e homogeneizadores são alguns exemplos de equipamentos empregados nessa etapa da MP (CHIAVERINI, 1986, 2001).

2.2.2.2 Compactação

A obtenção de componentes mecânicos a partir de pós-metálicos pode se dar por diferentes processos que vão desde a compactação desses pós em matriz sob altas pressões até processos realizados sob pressão nula.

A compactação é a primeira das operações de consolidação da metalurgia do pó, sendo os seus principais objetivos (CHIAVERINI, 2001):

- conformar o pó e conferir as geometrias finais especificadas da peça, levando-se em conta possíveis alterações dimensionais que possam vir a ocorrer durante o processo de sinterização;
- conferir a densidade adequada ao compactado e proporcionar o contato necessário entre as partículas de pó, para que a sinterização seja efetuada de maneira mais eficiente;

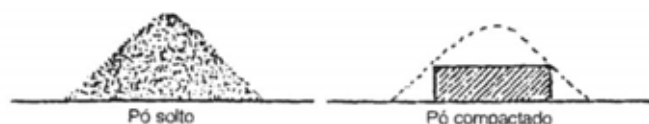
Segundo Chiaverini (2001), considerando-se os processos mais comuns de compactação – compactação em matriz fechada e compactação isostática – pode-se fazer a seguinte divisão do comportamento dos pós submetidos à compressão:

- no primeiro estágio as partículas de pó são rearranjadas, eliminando de forma parcial a formação de vazios;
- no segundo estágio ocorre a deformação plástica das partículas, que depende da ductilidade do pó e outras características. A compressibilidade do pó se relaciona com a deformação plástica das partículas. Outro fator a ser considerado é a relação da porosidade e da compressibilidade.
- no terceiro estágio, as partículas de pó que devido ao encruamento de estágio anteriores se tornam frágeis, fraturam formam fragmentos menores.

Na compactação em matriz fechada, o grau de compactação obtido pode variar nas diferentes zonas do componente, sendo a distribuição de tensão através do pó mais uniforme.

A Figura 8 representa de forma bem simplificada a densidade aparente do pó solto e a densidade verde do compactado resultante.

Figura 8 – Representação esquemática da densidade aparente do pó solto e a densidade verde do compactado resultante.

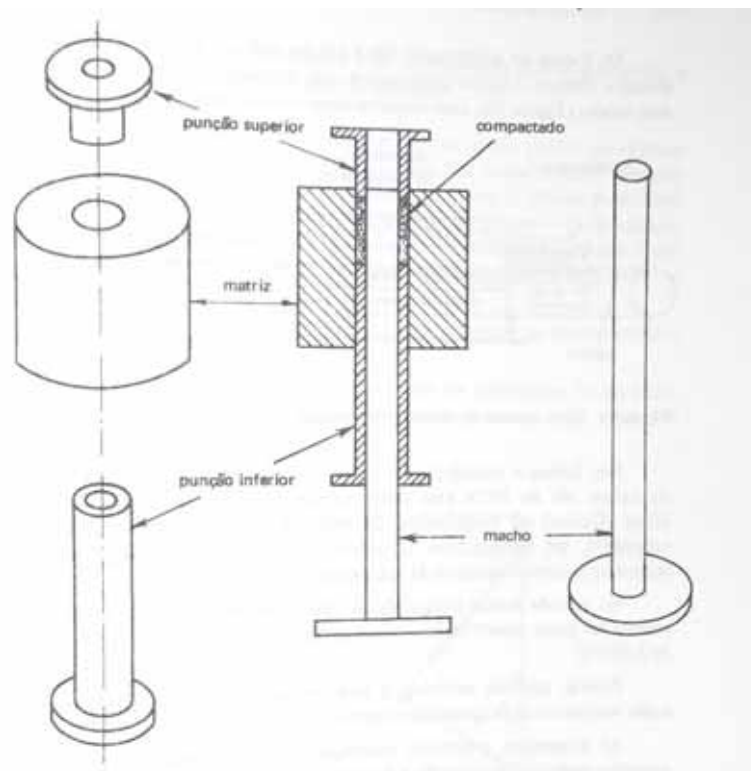


Fonte: (CHIAVERINI, 2001).

As prensas com acionamento mecânico trabalham a partir do enchimento da cavidade da matriz por volume de pó na MP. Um dos casos mais simples de compactação é a

compactação pelos punções superior e inferior. Nesse sistema, a pressão de compactação é aplicada de forma simultânea no topo e na parte inferior. Esse sistema faz com que o compactado obtenha uma melhor distribuição de densidade, aplicando-se tensão tanto pelo topo quanto pela parte inferior. Na Figura 9 pode-se observar que o punção inferior possui três diferentes posições: a de enchimento de pó, a de compressão e de ejeção. Já o punção superior é ajustado de forma independente, controlando assim a profundidade de penetração no interior da matriz (CHIAVERINI, 1986, 2001).

Figura 9 – Matriz simples de compactação de pós metálicos com seus diversos componentes



Fonte: (CHIAVERINI, 2001).

2.2.2.3 Sinterização

A etapa de sinterização é a fase final do ciclo de consolidação dos pós-metálicos. A sinterização é o processo no qual os compactados verdes são aquecidos a elevadas temperaturas, porém abaixo do ponto de fusão do metal ou do constituinte principal da liga metálica. Esse processo deve ocorrer sob condições controladas de tempo, temperatura e meio ambiente. Uma característica típica dessa etapa da MP é a sensibilidade a temperatura. A

partir desse processo as partículas do compactado ligam-se entre si conferindo ao material a densidade, dureza e resistência mecânica adequada (CHIAVERINI, 2001; SANTOS, 2006).

A sinterização tem como resultado a densificação de pós ou compactos pela propagação pontos de contato estabelecido no estado de pó solto ou durante a prensagem. O produto final obtido geralmente é poroso e, possui na maioria dos casos valores de porosidade acima dos 10%. Os compactos com porosidade abaixo de 10% são consideradas materiais de alta densidade (YARNTON; ARGYLE, 1962).

A sinterização é na realidade um processo de difusão no estado sólido. A presença de fase líquida nesse processo facilita a ligação entre si das partículas metálicas e diminui a porosidade do material (CHIAVERINI, 2001).

Segundo Yarnton e Argyle (1962), para que se investigue a sinterização, mesmo de forma superficial, fica claro que é necessária a análise do efeito de diversos fatores, tais como:

- Temperatura;
- Pressão;
- Tempo;
- Atmosfera;
- Presença de líquido;
- Porosidade do pó.

O processo de sinterização com a presença de fase líquida ocorre quando um dos componentes da mistura se funde durante o aquecimento, ou quando a fase sólida apresenta uma solubilidade limitada na fase líquida. Esse processo é utilizado quando deseja-se a máxima densidade e uma pequena porosidade residual. A presença de fase líquida também facilita a homogeneização da mistura, sendo essa condição necessária para a obtenção das propriedades mecânicas desejadas (CHIAVERINI, 2001).

Na sinterização sem a presença de fase líquida a aproximação dos centros das partículas é um fenômeno dominante. Durante esse processo de sinterização ocorre a diminuição da porosidade e a contração do componente. O processo inicia-se com a ligação sólida entre as partículas, e quando a densidade atinge aproximadamente 75% da densidade teórica não é mais possível distinguir as partículas iniciais e pode-se observar os canais de porosidade ao longo das junções triplas de grãos adjacentes. Quando a densidade se encontra entre 91 e 95% os canais de porosidade se fecham, transformando-se assim em poros isolados (KAYSSER; JENKINS; WOOD, 1991).

3 METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS

3.1 FLUXOGRAMA

A rota de obtenção da liga NiTi foi esquematizada e é mostrada na Figura 10:

Figura 10– Rota de obtenção da liga NiTi



Fonte: A PRÓPRIA AUTORA.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Preparação do pó

Para a realização desse estudo foram preparadas algumas amostras, a partir dos pós-elementares de Ni e Ti. Inicialmente os pós-elementares de Ni e Ti foram pesados numa balança analítica de precisão. A composição desejada em átomos foi $\text{Ni}_{50,5}\text{Ti}_{49,5}$. A Figura 11 mostra a balança analítica de precisão que foi utilizada para a pesagem dos pós-elementares.

Figura 11– Balança analítica de precisão



Fonte: A PRÓPRIA AUTORA.

Após a pesagem dos pós, os mesmos foram misturados por 40 minutos em um misturador mecânico sob atmosfera controlada de CO_2 . Controlar a atmosfera em todas as etapas do processo de obtenção de Nitinol é extremamente importante, visto que o titânio é extremamente reativo.

Na Figura 12 pode-se visualizar o equipamento utilizado para misturar os pós-elementares de Ni e Ti.

Figura 12 – Misturador mecânico



Fonte: A PRÓPRIA AUTORA.

Assim que o tempo de mistura é atingido, os pós são retirados do misturador e colocados em um recipiente com atmosfera controlada de CO₂.

3.2.2 Compactação do pó

Nessa etapa do processo os pós são compactados a temperatura ambiente e sob atmosfera controlada de CO₂, em uma prensa hidráulica manual e utilizando-se uma matriz fechada, mostradas nas Figura 13 e 14.

Figura 13 – Prensa hidráulica



Fonte: A PRÓPRIA AUTORA.

Figura 14 – Matriz e punções



Fonte: A PRÓPRIA AUTORA.

O processo de compactação foi bem simples. Os pós foram colocados na matriz e foram aplicadas tensões de 1000, 750 e 500 MPa, respectivamente. Para cada tensão aplicada na matriz o sistema era relaxado para que na sequência fosse aplicado o segundo nível de tensão na matriz.

As amostras obtidas possuíam um formato cilíndrico de diâmetro igual a 12 mm. Assim que as amostras foram retiradas da matriz elas foram colocadas em um recipiente com atmosfera controlada de CO₂. A compactação é um fator determinante da densidade final do componente sinterizado.

3.2.3 Sinterização

A última etapa do processo de obtenção de Nitinol é a sinterização. O processo de sinterização utilizado nesse trabalho foi o processo de sinterização sem a presença de fase líquida. Para garantir que a liga não atinja o ponto de transformação eutética que ocorre a 942°C, a temperatura máxima atingida na sinterização foi 930°C. As amostras compactadas são levadas a um forno a vácuo sob atmosfera controlada de Ar, com velocidade de aquecimento controlada, como pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 – Forno a vácuo



Fonte: A PRÓPRIA AUTORA.

Na primeira etapa, utilizou-se uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, variando a temperatura da amostra de 25°C a 500°C . Na segunda etapa utilizou-se taxa de aquecimento mais baixa de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para gerar componente sinterizado de bom acabamento superficial. Com a taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a temperatura foi aumentada até 930°C . Após atingir a temperatura desejada, a amostra permaneceu no forno por 30 horas. O mesmo procedimento foi repetido para outras amostras, sendo que as mesmas permaneceram no forno por 40 e 50 horas, respectivamente. Assim que o tempo de sinterização foi atingido, as amostras foram retiradas do forno e foram resfriadas ao ar.

3.2.4 Caracterização das amostras geradas

Com o processo de metalurgia do pó concluído faz-se necessário a caracterização das amostras obtidas, a fim de determinar a influência do tempo de sinterização a cada temperatura e em cada amostra.

As amostras foram embutidas em baquelite, e na sequência, elas foram lixadas com lixas de 220 a 1200, polidas utilizando-se alumina em suspensão aquosa de $1\ \mu\text{m}$ e $0,3\ \mu\text{m}$. Após essa etapa, as amostras sofreram um ataque químico com solução de seguinte composição química: 30 ml de ácido acético, 5 ml de ácido nítrico e 2 ml de ácido fluorídrico.

Para a realização das análises metalográficas as amostras foram examinadas com equipamento Nikon Epiphot 200, com a câmera AxioCam ICc3.

Para o estudo mais aprofundado das fases presentes nas amostras foi realizada nas amostras a difração de raios x (DRX). O equipamento utilizado foi Bruker Advanced D8 com as seguintes condições: ângulo de difração 2θ percorrendo 30° a 90° ; tempo de contagem de 1 segundo; passo de $0,02^\circ$; corrente de 5 mA e voltagem de 30 kV.

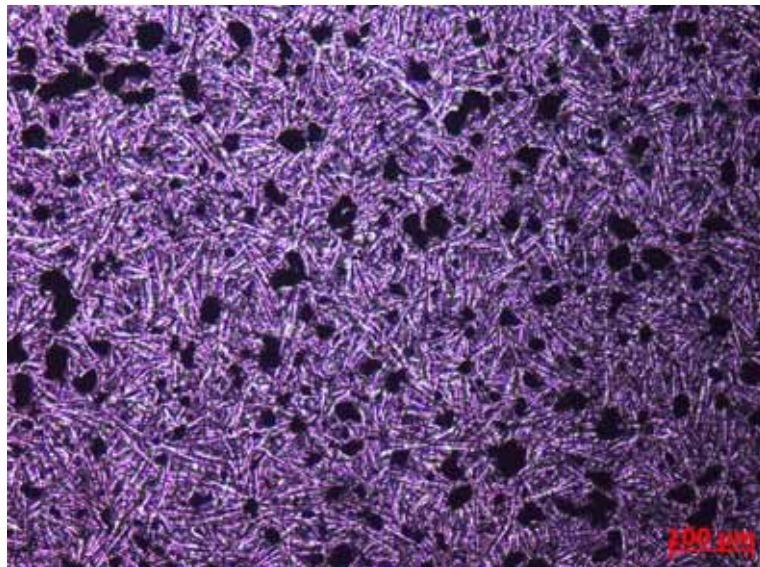
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SINTERIZAÇÃO POR 30 HORAS

A Figura 16a mostra a microestrutura obtida com a amostra sinterizada por 30 horas a 930°C, utilizando-se uma ampliação de 50 vezes. Nota-se a presença de uma estrutura acicular, o que indica uma região predominante martensítica, e volume considerável de poros, conforme esperado. A presença dessas agulhas que caracterizam a fase martensítica foi relatada por diversos autores, como por exemplo, Geroldo (2009) e Villarinho (2010).

Berteville, Neudenberg e Bidaux (2004) observaram também que as agulhas formadas na matriz NiTi se orientaram ao longo de três direções cristalográficas.

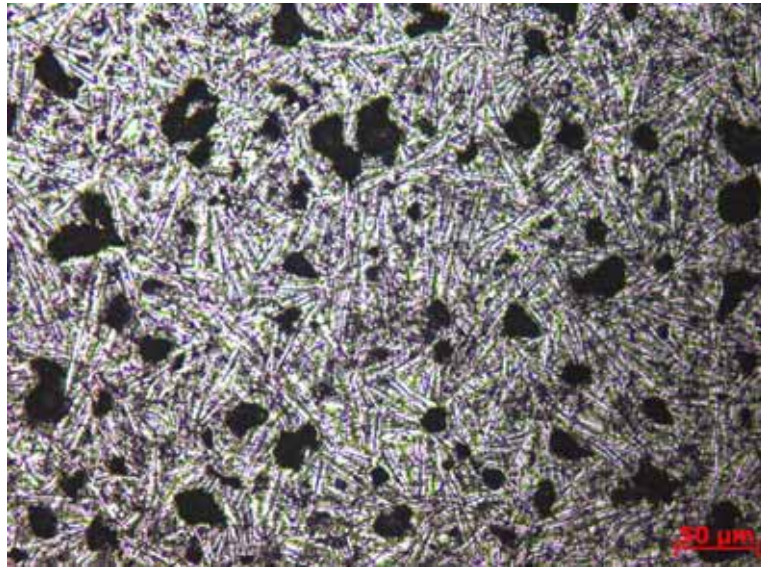
Figura 16 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 30 horas.



Fonte: (SILVESTRE, 2015).

A Figura 16b, sob maior ampliação, permite observar que toda a estrutura é composta pela fase NiTi e que realmente não são vistos Ti e Ni residuais. Observa-se também que o ataque químico para revelação da microestrutura foi excessivo, já que a mesma se apresenta super atacada. Outro fato revelado é que não são observadas partículas de fases intermetálicas secundárias.

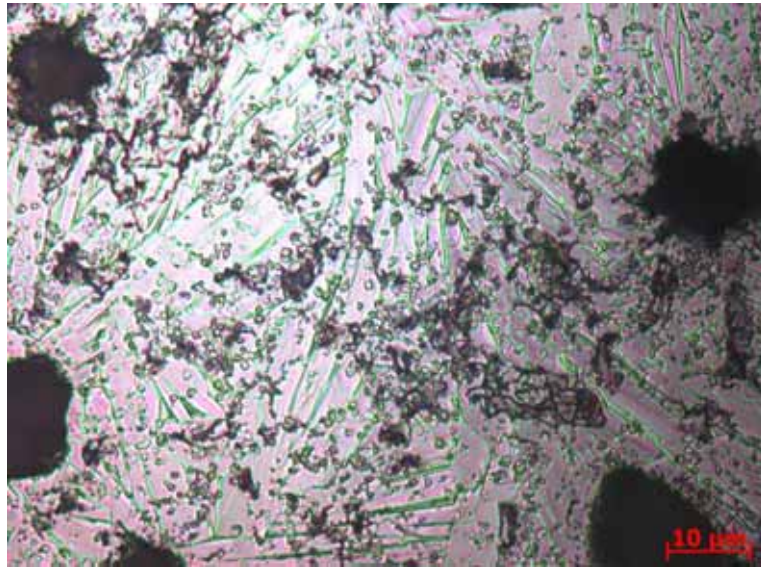
Figura 17 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 30 horas.



Fonte: (SILVESTRE, 2015).

A figura 16c, confirma a ausência de pós-residuais e também de fases intermetálicas secundárias, mostrando que a combinação tempo x temperatura de 30h x 930°C parece ter sido uma boa escolha. Deve-se aqui frisar o fato de que a análise microestrutural por microscopia ótica é passo inicial na caracterização de materiais, mas apresenta limitações. Portanto, a caracterização envolveu também o método de difração de raios x, apresentado à frente. Outros autores como Cluff e Corbin (2010) e Bram et. al (2002) reportaram a ocorrência de fases intermediárias (NiTi_2 e Ni_3Ti) e de elementos residuais nos seus experimentos.

Figura 18 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 30 horas.



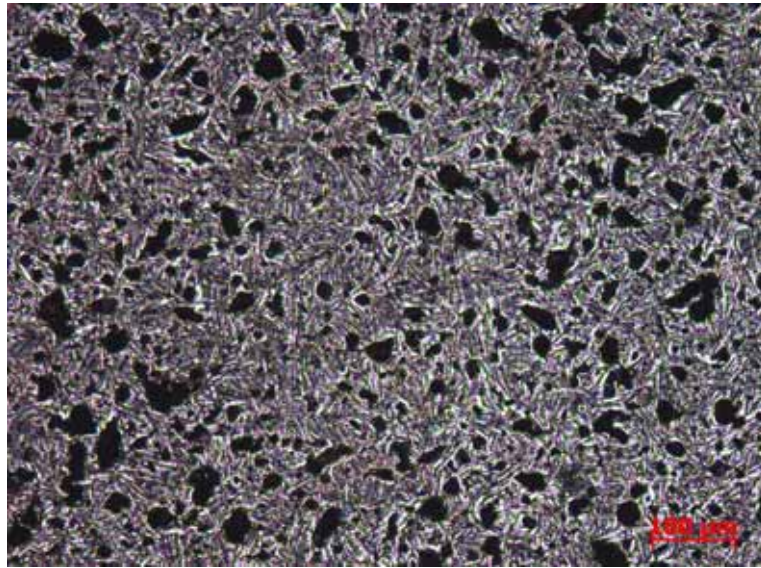
Fonte: (SILVESTRE, 2015).

4.2 SINTERIZAÇÃO POR 40 HORAS

Na Figura 17a observa-se a microestrutura obtida com sinterização a 930°C por 40 horas. Assim como para a amostra sinterizada por 30 horas, nota-se a presença de uma estrutura acicular, o que indica que a predominância da fase martensítica. Da mesma forma, pelo menos com microscopia ótica, não são observados a presença de Ni e Ti residuais e nem fases intermetálicas secundárias.

Di Cocco et. al (2013) investigaram o comportamento de uma liga NiTi com composição em átomos de $\text{Ni}_{50,8}\text{Ti}_{49,2}$ e também observaram a presença de estruturas aciculares e a predominância da fase martensítica.

Figura 19 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 40 horas.

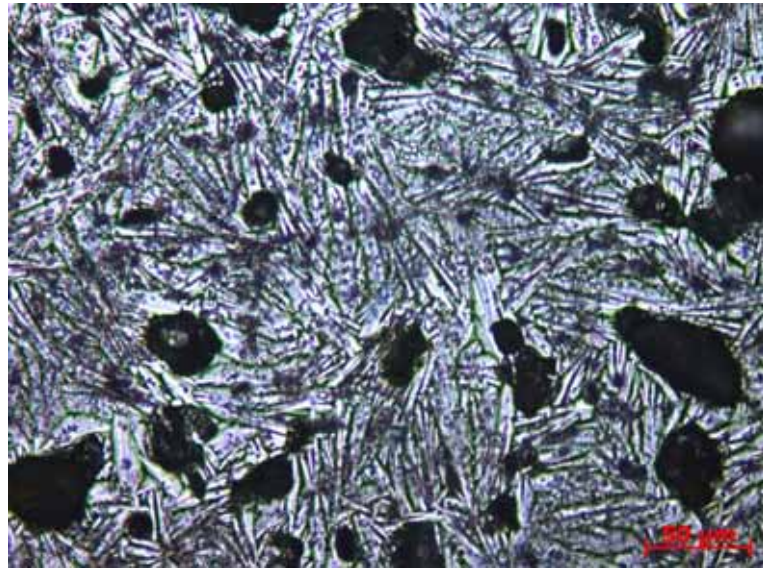


Fonte: (SILVESTRE, 2015).

A Figura 17b permite confirmar que a estrutura obtida é completamente acicular, não observando elementos residuais e nem fases secundárias indesejadas. A comparação entre as figuras da amostra sinterizada por 30 horas e da amostra sinterizada por 40 horas mostra uma mudança nas estruturas observadas. A estrutura obtida sob sinterização por 30 horas apresenta agulhas mais finas e alongadas enquanto que a amostra sinterizada por 40 horas apresenta agulhas mais curtas e grossas.

Berteville, Neudenberg e Bidaux (2004) também observaram que as agulhas presentes na estrutura acicular da amostra obtida após recozimento são menores em comprimento enquanto as amostras obtidas sem o recozimento apresentam agulhas maiores.

Figura 20 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 40 horas.

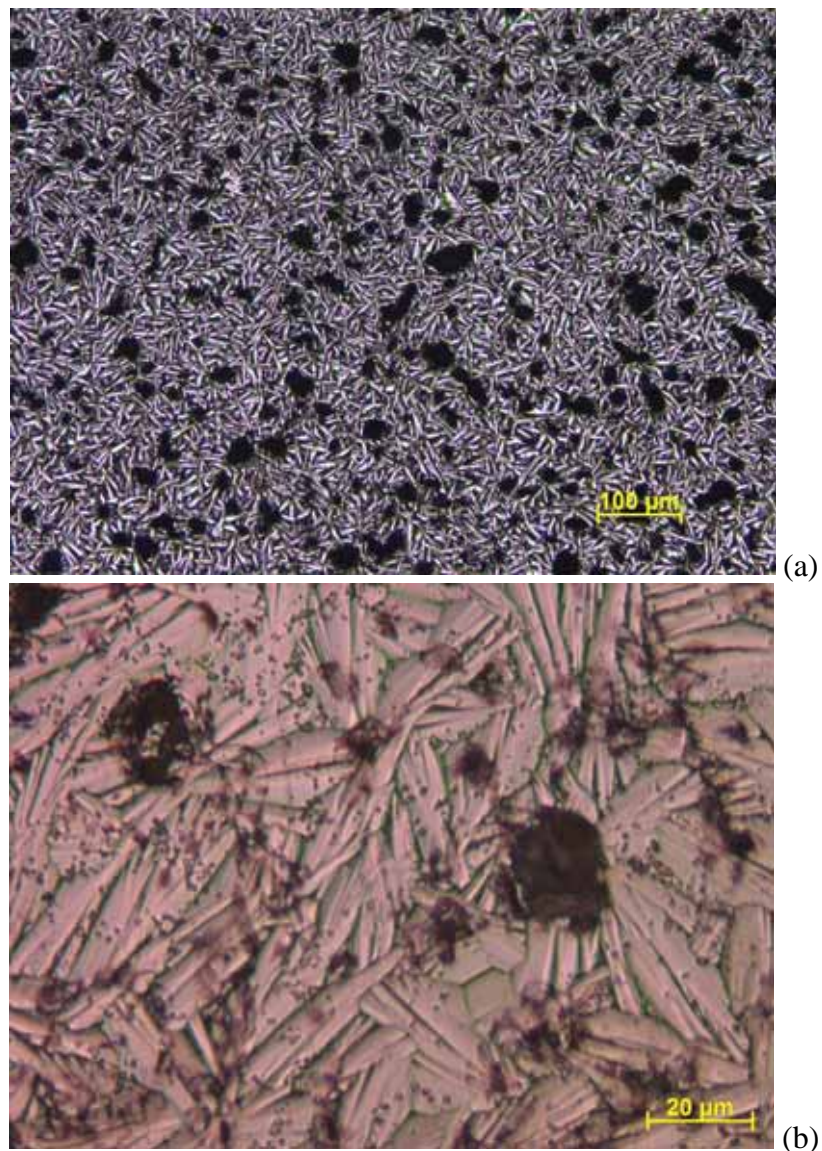


Fonte: (SILVESTRE, 2015).

4.3 SINTERIZAÇÃO POR 50 HORAS

Na Figura 18 pode-se observar a estrutura obtida com tempo de sinterização de 50 horas. Conforme o esperado, se as amostras sinterizadas por tempos mais curtos apresentaram estrutura completamente acicular, a amostra sinterizada por 50 horas também apresentou, sem sinais visíveis de elementos residuais ou fases secundárias. No entanto, mesmo a baixas ampliações, pode-se notar grande diferença na estrutura obtida. As agulhas martensíticas apresentam aspecto mais bem definido e contornos mais claros. Nota-se claramente também que as agulhas são ainda mais curtas, se comparadas com as estruturas vistas anteriormente. Estes aspectos são confirmados pelas figuras 18b e 18c, sob maior ampliação. Apesar da influência do tempo de sinterização na obtenção da estrutura, nota-se que tempos mais longos geram estrutura aparentemente mais refinada. Certamente, as dimensões médias das agulhas têm influência nas propriedades finais apresentada pela liga, tanto propriedades mecânicas quanto propriedades de memória de forma.

Figura 21 – Microscopia óptica de uma amostra sinterizada por 50 horas – (a) estrutura vista sob baixa ampliação, (b) vista de (a) sob maior ampliação.



Fonte: (SILVESTRE, 2015).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DRX

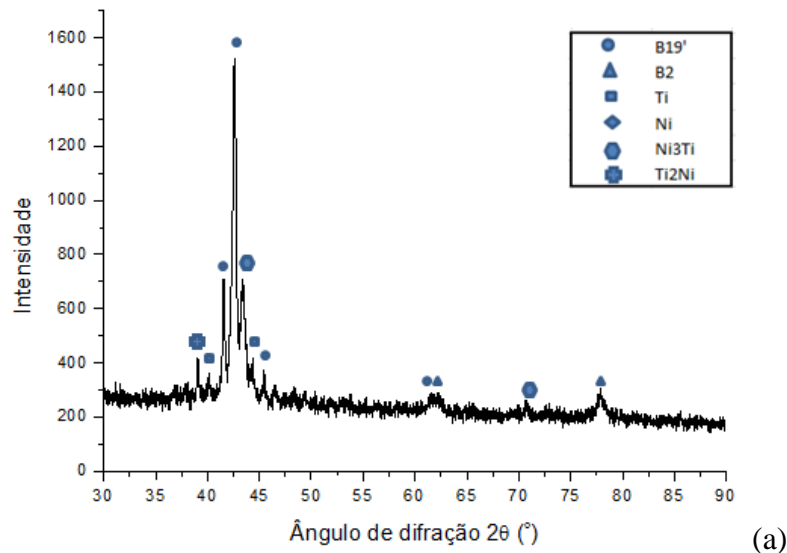
Com os resultados obtidos por DRX pode-se constatar a presença das fases B19', martensítica, e B2, austenítica, em todas as amostras. Foi observada também a variação da fração de volume dessas fases. Esse foi um resultado esperado, já que foram utilizados nesse trabalho diferentes tempos de sinterização. Assim, pode-se supor que a composição das fases se altere com o tempo de sinterização, visto que as frações de volume dos pós residuais e das fases intermetálicas secundárias também se alteram.

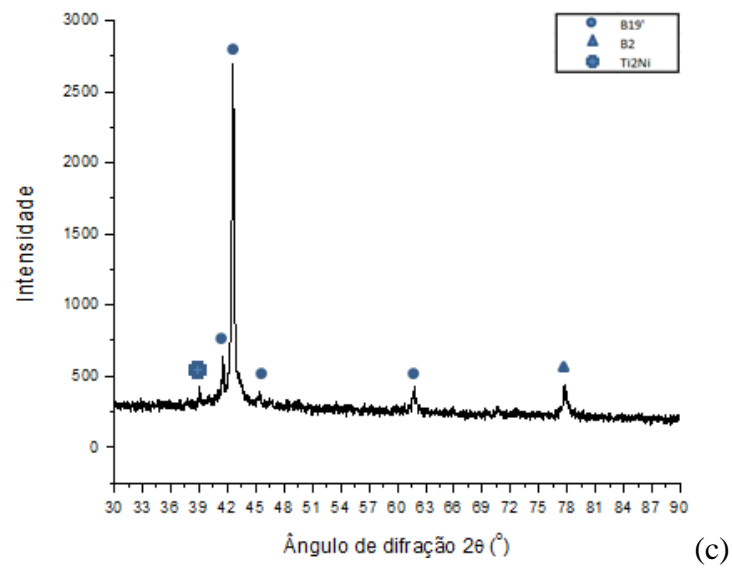
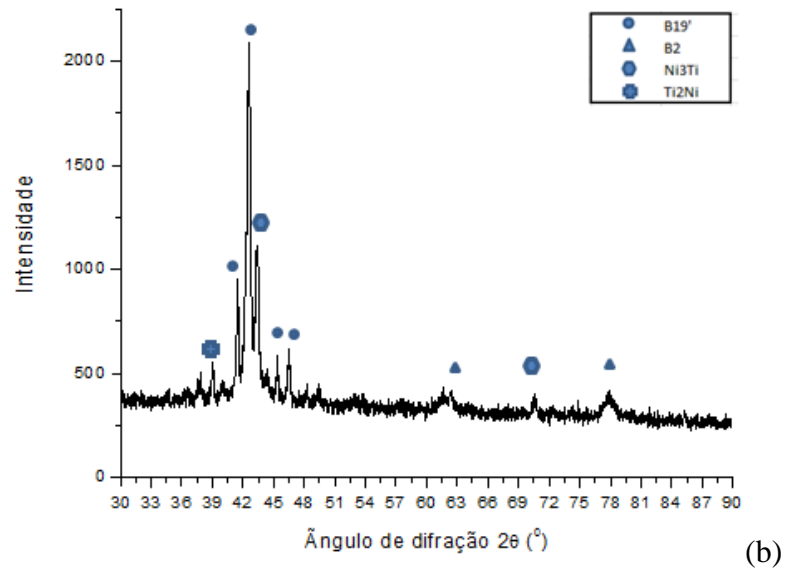
A Figura 19 mostra os resultados obtidos utilizando-se DRX. A amostra sinterizada por 30 horas apresentou Ni e Ti residuais. Segundo Novák et. al (2013), a alta taxa de aquecimento, o tempo e temperatura de sinterização podem ser fatores determinantes para a existência de elementos residuais nas amostras. Como a taxa de aquecimento e temperatura utilizadas durante a sinterização foram de intensidade moderada, observa-se que o tempo de sinterização foi o parâmetro influenciador para a existência de Ni e Ti nas amostras.

Pelo diagrama de fases da liga NiTi pode-se observar que à temperatura ambiente o NiTi é um composto linear localizado entre $Ti_2Ni + NiTi$ e $NiTi + TiNi_3$, indicando assim uma possível ocorrência de fases secundárias intermetálicas. Conforme o esperado, os resultados de DRX mostram a formação de uma pequena quantidade de fases secundárias em todas as amostras.

Analisando-se todos os resultados obtidos pode-se observar que a amostra sinterizada por 50 horas e a $930^\circ C$ possui a melhor rota de processamento, visto que a amostra apresentou uma grande quantidade de fase martensítica, uma pequena quantidade da fase secundária Ni_2Ti e não apresentou elementos residuais.

Figura 22 – Resultados obtidos por DRX das amostras de: (a) 30 horas, (b) 40 horas e (c) 50 horas.





Fonte: (SILVESTRE, 2015).

5 CONCLUSÃO

A liga NiTi foi obtida com sucesso a partir da mistura dos pós elementares de Ni e Ti, com composição $\text{Ni}_{50.5}\text{Ti}_{49.5}$ via metalurgia do pó. A combinação tempo e temperatura de sinterização de 50 horas e 930 °C apresentou os melhores resultados e pode ser considerada uma rota de fabricação apropriada desta liga, visto que não houve presença de elementos residuais.

O volume de fases secundárias encontradas nas amostras foi baixo, o que indica que o processamento da liga NiTi foi realizado de forma adequada. As amostras sinterizadas por 30 e 40 horas apresentaram uma maior quantidade de fases secundárias quando comparadas a amostra sinterizada por 50 horas, além da amostra sinterizada por 30 horas apresentar elementos residuais, indicando que os tempos de sinterização inferiores a 40 horas não foram suficientes para que todo o NiTi fosse formado.

Constatou-se nesse estudo a importância da realização de outros testes e análises metalográficas, visto que somente a análise microscópica não é suficiente para verificar a presença de fases secundárias e elementos residuais.

REFERÊNCIAS

ANTUNES, A. S. **Caracterização do Efeito de Memória de Forma, em fios e tiras, obtidos a partir de liga NiTi, de 150 mm de diâmetro, elaborada em forno de fusão por feixe de elétrons**. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2010.

BERTHEVILLE, B.; NEUDENBERGER, M.; BIDAUX, J.-E. Powder Sintering and Shape-Memory Behaviour of NiTi Compacts Synthesized from Ni and TiH₂. **Materials Science and Engineering A**, v. 384, p. 143-150, 2004.

BRAM, M.; et al. Powder Metallurgical Fabrication Processes for NiTi Shape Memory Alloy Parts. **Materials Science and Engineering A**, v. 337, p. 254-263, 2002.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó: técnica e produtos**. 4. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001. 326 p.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica: processo de fabricação e tratamento**. 2. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1986. v. 2, 315 p.

ELAHINIA, M.; et al. Manufacturing and Processing of NiTi implants: A review. **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 911–946, 2012.

GEROLDO, A. C. B. **Estudo do efeito de memória de forma de fios ortodônticos da liga Ni-Ti nas condições comercial e após tratamentos térmicos**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

IMBENI, V.; et al. Preliminary study of micro-scale abrasive wear of a NiTi shape memory alloy. **Wear**, v. 254, p. 1299–1306, 2003.

KAYSSER, W. A.; JENKINS, I.; WOOD, J.V. **Powder Metallurgy: an overview**. 1. ed. Londres: The Institute of Metals, 1991. 385 p.

LAGOUDAS, D.C. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. 1. ed. New York: Springer, 2008. 435 p.

MENTZ, J.; et al. Powder Metallurgical Processing of NiTi Shape Memory Alloys with Elevated Transformation Temperatures. **Materials Science and Engineering A**, v. 491, p. 270-278, 2008.

NOVÁK, P.; et al. Effect of SHS conditions on microstructure of NiTi shape memory alloy. **Intermetallics**, v. 42, p. 85-91, 2013.

NOEBE, R.; BILES, T.; PADULA II, S. A. NiTi-Based High-Temperature Shape-Memory Alloys: Properties, Prospects, and Potential Applications In:____. **Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization and Applications**. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. p. 145-186.

OLIVEIRA, G. C. M. **Caracterização Microestrutural e Mecânica da Liga NiTi com EMF produzida me forno de indução a vácuo**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2010.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. de M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 538 p.

OTSUKA, K.; REN, X. Physical Metallurgy of Ti-Ni Based Shape Memory Alloys. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 511-678, 2005.

RIGO, O.D.; et. al. NiTi SMA production using ceramic filter during pouring the melt. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162-163, p. 116-120, 2005.

SANTOS, D. R. **Obtenção da Liga Ti-35Nb por Metalurgia do Pó para utilização em Próteses Ortopédicas**. 2006. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.

SCHWARTZ, M. **New Materials, Processes and Methods Technology**. 1. ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2005. 712 p.

SEIXAS, M.R. **Influência do Tratamento de Superfície na Força Friccional de Fios Ortodônticos de NiTi - estudo in vitro**. 2011. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

SMITH, W.F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5. Ed. Porto Alegre: McGraw-Hill, 2012. 712 p.

VEARICK, S. B. **Confecção e Avaliação de órtese de nitinol auto-expansível com aplicação em vias aéreas**. 2006. 44 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica – Processos de Fabricação) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

VILLARINHO, D. J. **Caracterização de uma liga NiTi visando Confecção e Aplicação como Material Biomédico em Órtese Grampo de Judet**. 2010. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Processos de Fabricação) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

YARTON, D.; ARGYLE, M. **A Practical Course in Powder Metallurgy**. 1. Ed. Londres: Cassell & Co., 1962. 183 p.