

UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2011

GILDA MARIA CORTEZ PEREIRA

CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr
OBTIDAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E PRENSAGEM A
QUENTE

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos
Co-Orientador: Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto

Guaratinguetá
2011

P436c	Pereira, Gilda Maria Cortez Caracterização das ligas Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr obtidas por moagem de alta energia e prensagem a quente / Gilda Maria Cortez Pereira - Guaratinguetá : [s.n.], 2011. 102 f. : il. Bibliografia: f. 96-102 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011. Orientador: Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos Coorientador: Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto 1. Ligas de níquel-titânio I. Título CDU 669.295(043)
-------	--



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

GILDA MARIA CORTEZ PEREIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALFEU SARAIVA RAMOS
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. MARCELINO PEREIRA DO NASCIMENTO
Unesp-Feg


Prof. Dr. RENATA AMADEI NICOLAU
UNIVAP-SJC

Julho de 2011

**"CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr
OBTIDAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E PRENSAGEM A
QUENTE"**

GILDA MARIA CORTEZ PEREIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ALFEU SARAIVA RAMOS
Orientador/UNESP-FEG

Prof^ª. Dr. MARCELINO PEREIRA DO NASCIMENTO
UNESP-FEG

Prof^ª. Dra. RENATA AMADEI NICOLAU
UNIVAP - S.J.CAMPOS

Julho 2011

DADOS CURRICULARES

GILDA MARIA CORTEZ PEREIRA

NASCIMENTO	01.04. 1972 – GUARATINGUETÁ / SP
FILIAÇÃO	Antonio Wilson Pereira Gilda Cortez Pereira
1992/1995	Curso de Graduação em Odontologia Universidade de Taubaté – SP
1998/1999	Curso de Especialização em Odontopediatria Universidade de Taubaté - SP
2008/2011	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Aos meus pais, Antonio Wilson e Gilda, pela dedicação e amor durante toda minha formação, pelo exemplo de vida.

Ao meu filho, Arthur, por me fazer seguir sempre em frente, esperança de tudo...

Aos amigos, Marisa e Tomaz, forças sempre presentes com as quais foi possível realizar este sonho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar neste caminho, de lutas, porém com certeza de vitórias inesquecíveis,

ao prof. Alfeu Saraiva Ramos, por sua dedicação, compreensão, amor à pesquisa científica e facilidade em transmitir seus conhecimentos aos seus alunos fazendo-os acreditar no poder de superação,

à amiga Gisélia, ponte e expressão da vontade para que tudo se concretizasse,

à doutoranda Rosiane, por sua contribuição em ajudar de maneira compromissada,

à Jéssica Sampaio, por se desdobrar para que tudo saísse a tempo,

aos funcionários da secretaria da pós graduação, pela paciência durante todo mestrado,

Aos funcionários do laboratório de Materiais pela disponibilidade e atenção.

Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos.

Fernando Pessoa

PEREIRA, G. M. C. **Caracterização das ligas Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr obtidas por moagem de alta energia e prensagem a quente.** 2011. 102 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RESUMO

O Brasil ainda não produz a liga Ni – Ti em escala comercial, importando grande parte dos produtos à base de Ni – Ti voltados à área médica. O grande custo envolvido na importação destes produtos estimula a tentativa de desenvolvimento nacional desta liga. Assim, esta pesquisa objetivou a caracterização de ligas Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr produzidas por meio de moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente. A caracterização dos produtos moídos e prensados a quente foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, espectrometria por dispersão de energia. Os resultados indicaram que a formação dos compostos intermetálicos, como o Ni_3Ti , NiTi e NiTi_2 , ocorreram nos estágios iniciais de moagem. Em todas as misturas constituídas de pós, os tamanhos de suas respectivas partículas foram aumentados, e a distância entre as lamelas foram reduzidas para longos períodos de moagem. Este fato ocorreu devido ao mecanismo de solda fria entre as partículas dúcteis, que foram totalmente revestidas em suas superfícies esféricas. O rendimento da mistura de Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr aumentou após a moagem molhada. A prensagem a quente contribuiu para a obtenção de estruturas homogêneas e a consolidação dos pós de Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr moídos. No caso das ligas Ni-45Ti-5Mo e Ni-40Ti-10Mo, o composto Ni-Ti foi identificado na estrutura de ambas as ligas, enquanto que as fases Ni_3Ti e NiTi_2 foram formadas nas microestruturas das ligas Ni-45Ti-5Mo e Ni-40Ti-10Mo. Estas fases intermetálicas dissolveram teores de molibdênio inferiores a 2,1 %-at. Além disso, foi encontrada a presença de precipitados ricos em molibdênio com teores (%-at) próximos de 16Ni-25Ti-59Mo. Não foi encontrada variação significativa dos valores médios de dureza Vickers relacionadas a estas ligas ternárias, após o aumento da adição de molibdênio. No caso das ligas Ni-Ti-Ta, as fases NiTi e Ni_3Ti foram

formadas nas microestruturas das ligas Ni-48Ti-2Ta e Ni-45Ti-5Ta, enquanto que a fase Ni_3Ti foi encontrada apenas nas estruturas de liga de Ni-45Ta-5Ta. Estas fases dissolveram teores de tântalo inferiores a 4,4%-at. Ainda, foi notada a presença de regiões ricas em tântalo contendo teores (%-at) próximos de 53Ni-38Ti-9Ta e 46Ni-36Ti-18Ta em ligas Ni-48Ti-2Ta e Ni-45Ti-5Ta. Não foi encontrada variação dos valores médios de dureza Vickers nas ligas ternárias, após o aumento da adição de tântalo. No caso da liga Ni-46Ti-2Mo-2Zr, foram também identificadas na estrutura desta liga quaternária as fases NiTi, NiTi_2 e Ni_3Ti .

PALAVRAS- CHAVE: Ni-Ti, Ligas com memória de forma, Mechanical alloy.

PEREIRA, G. M. C. **Characterization of Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta and Ni-Ti-Mo-Zr alloys produced by high-energy ball milling hot pressing..** 2011. 102 f. DISSERTATION (Master in Mechanical Engineering) – College of Engineering of Guaratinguetá, Univ, Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

The Brazil not yet product the Ni – Ti alloy commercially, importing the most products of the Ni-Ti of the medical area. The high cust to wrap up in the importation this products encourage the development national this alloy. In this way, this work aimed the characterization of Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta and Ni-Ti-Mo-Zr alloys produced by high-energy ball milling and subsequent hot pressing. The milled and hot-pressed materials were characterized by, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive spectrometry. Results indicated that the formation of intermetallic compounds such as Ni_3Ti , NiTi and NiTi_2 occurred at the initial milling stages. For all the powder mixtures, it was noted that the powder sizes were increased and the distance between lamellas were reduced for longer milling times. This fact occurred due to excessive cold welding mechanism between ductile particles, which were coated fully the vial and balls surfaces. The yield of Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta and Ni-Ti-Mo-Zr powders was increased after wet milling. The hot pressing of milled Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta and Ni-Ti-Mo-Zr powders contributed for obtainment of homogeneous structures containing amounts of pores lower than 1%. In Ni-45Ti-5Mo and Ni-40Ti-10Mo alloys, the NiTi compound was identified in structure of both the alloys while that the Ni_3Ti and NiTi_2 were formed in microstructures of the Ni-45Ti-5Mo and Ni-40Ti-10Mo, respectively. These intermetallic phases dissolved molibdenum contents lower than 2.1 at-%. Moreover, it was noted the presence of Mo-rich precipitates with contents close to 16Ni-25Ti-59Mo (at-%). No significant variation of average Vickers hardness values was noted in Ni-Ti-Mo alloys for increased Mo addition up to 10 at-%. In Ni-Ti-Ta alloys, the NiTi and Ni_3Ti phases were formed in microstructures of the hot-pressed Ni-48Ti-2Ta and Ni-45Ti-5Ta alloys, while that the Ni_3Ti phase was found in structure of the Ni-45Ta-5Ta alloy only. These phases dissolved tantalum amounts lower than 4.4 at-%. In addition, it was noted the presence of Ta-richer regions containing amounts close to 53Ni-38Ti-9Ta and 46Ni-36Ti-18Ta (%-at) in Ni-48Ti-2Ta and Ni-45Ti-5Ta alloys, respectively. No significant variation of average Vickers hardness values was noted in Ni-Ti-Ta alloys for increased Ta addition up to 5 at-%. In case

of hot-pressed Ni-46Ti-2Mo-2Zr alloy, the microstructure of this quaternary alloy revealed the presence of the NiTi, NiTi₂ and Ni₃Ti phases.

KEYWORDS: Ni-Ti. shape memory alloys. mechanical alloy.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Diagrama de fases do sistema Ni-Ti (OTSUKA & REN).....	26
FIGURA 2 -	Lima endodôntica de Ni-Ti dentro de um canal radicular.....	32
FIGURA 3 -	Fio ortodôntico de Ni-Ti em arcos dentário superior e inferior..	32
FIGURA 4 -	Etapas de fabricação de uma peça por meio de metalurgia do pó (KIMIAMI & OLIVEIRA).....	34
FIGURA 5 -	Moinho de bolas planetário.....	37
FIGURA 6 -	Força de impacto do moinho de bolas planetário.....	37
FIGURA 7 -	Posicionamento das hastes em ângulos inferiores a 90° do moinho de atrito.....	38
FIGURA 8 -	Moinho do tipo Spex.....	39
FIGURA 9 -	Processo de distribuição do tamanho das partículas durante a moagem.....	43
FIGURA 10 -	MEV de lamelas de pós Ag-Cu.....	44
FIGURA 11 -	Esquema da evolução microestrutural durante a moagem de componentes dúctil-frágil.....	45
FIGURA 12 -	MEV mostrando partículas de Si incrustadas em uma matriz de Ge após moagem por 12 h.....	46
FIGURA 13 -	Moinho de bolas planetário Fritsch P-5 para a preparação de pós das ligas Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr.....	47
FIGURA 14 -	Cabina Glove Box utilizada neste trabalho para a manipulação dos pós Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr.....	49
FIGURA 15 -	Sistema de prensagem a quente utilizada neste trabalho para a consolidação dos pós Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr.....	49
FIGURA 16 -	Equipamento utilizado para a realização de experimentos de difração de raios X dos pós (e dos produtos prensados a quente) Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr.....	50
FIGURA 17 -	Microscópio eletrônico de varredura (EEL-DEMAR-USP).....	51
FIGURA 18a-	Difratograma de raios X dos pós Ni-45Ti-5Mo moídos por 20 minutos.....	52

FIGURA 18b-	Difratograma de raios X dos pós Ni-45Ti-5Mo moídos por 60 minutos.....	53
FIGURA 19a -	Difratograma de raios X dos pós de Ni-40Ti-10Mo após 300min.(5H) de moagem.....	53
FIGURA 19 -	Difratogramas de raios X dos pós Ni-45Ti- 5Mo moídos por diferentes tempos de moagem: 360min., 420 min.....	54
FIGURA 20b -	Difratogramas de raios X dos pós Ni-40Ti- 10Mo moídos por 360min.....	55
FIGURA 20c -	Difratogramas de raios X dos pós Ni-40Ti- 10Mo moídos por 420min.....	56
FIGURA 21 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pós Ni-40Ti-10Mo produzidos após diferentes tempos de moagem (min.): (a) 20, (b) 60, (c) 300, (d) 360 e (e) 42.....	57
FIGURA 21 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pós Ni-40Ti-10Mo produzidos após diferentes tempos de moagem (min.): (a) 20, (b) 60, (c) 300, (d) 360 e (e) 420.....	58
FIGURA 21 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pós Ni-40Ti-10Mo produzidos após diferentes tempos de moagem (min.): (a) 20, (b) 60, (c) 300, (d) 360 e (e) 420.	59
FIGURA 22 -	Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pós Ni-40Ti-10Mo produzidos após moagem por 60 min., mostrando a presença de lamelas e precipitados de NiTi.....	59
FIGURA 23 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ni-45Ti-5Mo produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente.....	60
FIGURA 24 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ni-40Ti-10Mo produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente.....	61
FIGURA 25 -	Difratogramas de raios X de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 1/3 h mostrando a presença de picos de Ni, Ti e Ta.....	64
FIGURA 26 -	Difratogramas de raios X de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 1 h mostrando a presença de picos deslocados de Ni, Ti e Ta.....	

		64
FIGURA 27 -	Difratograma de raios X de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 8 h (sendo 3 h de moagem em meio líquido) mostrando a presença de picos de NiTi e Ni ₄ Ti ₃ , além de picos de Ni, Ti e Ta.....	66
FIGURA 28 -	Difratograma de raios X de pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 1 h mostrando a presença de picos de Ni, Ti e Ta, os quais estão deslocados para a direção de maiores ângulos de difração.....	67
FIGURA 29 -	Difratograma de raios X de pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 5 h (em meio seco) seguido de 40 minutos em meio líquido (álcool isopropílico) mostrando a presença de picos de NiTi e Ni ₄ Ti ₃ , além de picos de Ni, Ti e Ta.....	68
FIGURA 30 -	Difratograma de raios X de pós Ni-45Ti-5Ta moídos em meio líquido por (a) 3 e (b) 5 h, após moagem em meio seco por 5 h, mostrando a presença de picos de Ni, Ti, Ta, NiTi e Ni ₄ Ti ₃	69
FIGURA 31 -	Imagens de MEV de partículas de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 1/3 h mostrando os detalhes da soldagem a frio e aglomeração durante o processamento de componentes dúcteis.....	71
FIGURA 32 -	Imagens de MEV de partículas de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 1 h: (a) mostrando a presença de pequenas partículas soldadas a frio sobre a superfície de uma grande partícula formada durante o processamento de componentes dúcteis e (b) mostrando a presença de regiões em que ocorreram esforços de cisalhamento.....	72
FIGURA 33 -	Imagens de MEV de partículas de pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 1 h: (a) mostrando a presença de pequenas partículas soldadas a frio sobre a superfície de uma grande partícula formada durante o processamento de componentes dúcteis e (b) mostrando a presença de regiões em que ocorreram esforços de cisalhamento.....	73
FIGURA 34 -	Imagens de MEV de partículas de pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 5 h em meio seco seguido por moagem de 3 h em meio líquido (álcool isopropílico) mostrando a presença de pós com dimensões e formatos homogêneos.....	74
FIGURA 35 -	Imagem de MEV da liga Ni-48Ti-2Ta produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, mostrando a	

	estrutura da liga contendo uma região heterogênea rica em tântalo.....	75
FIGURA 36 -	Imagens de MEV da liga Ni-48Ti-2Ta produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, mostrando a presença das fases NiTi, NiTi ₂ (região mais escura) e Ta (região mais clara).....	76
FIGURA 37 -	Imagens de MEV da liga Ni-45Ti-5Ta produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, mostrando a presença das fases NiTi, NiTi ₂ (região mais escura) e Ta (região mais clara).....	77
FIGURA 38 -	Imagens de MEV da liga Ni-45Ti-5Ta produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, mostrando a presença das fases NiTi, NiTi ₂ (região mais escura) e Ta (região mais clara). (cont.).....	78
FIGURA 39 -	Seção isotérmica do sistema Ni-Ti-Ta à 927°C: (a) com os dados experimentais e (b) sem os dados experimentais. (Du, 2007).....	81
FIGURA 40 -	Difratograma de raios X da liga Ni-45Ti-5Ta. (Gong, 2006)	82
FIGURA 41 -	Difratogramas de raios X de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 1/3 h, mostrando a presença de picos de Ni, Ti, Mo e Zr.....	83
FIGURA 42 -	Difratogramas de raios X de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por diferentes tempos de moagem: (a) 6 h, incluindo 1 h de moagem em meio líquido, e (b) 10 h, incluindo 5 h de moagem em meio líquido.....	84
FIGURA 43 -	Difratogramas de raios X de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr processados por diferentes tempos de moagem.....	85
FIGURA 44 -	Efeito do tempo de moagem (h) no tamanho de cristalito do níquel.....	86
FIGURA 45 -	Efeito do tempo de moagem (h) na largura à meia altura (FWHM) dos picos do níquel.....	87
FIGURA 46 -	Imagens de MEV de partículas de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 10 h (incluindo 5 h de moagem em meio líquido)...	88

FIGURA 47-	Microestrutura típica de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 1 h, mostrando a presença de lamelas distorcidas e trincas decorrentes do processo de deformação plástica imposta durante a moagem.....	90
FIGURA 48-	Microestrutura típica de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 3 h, mostrando a presença de lamelas distorcidas e trincas decorrentes do processo de deformação plástica imposta durante a moagem.....	91
FIGURA 49-	Imagens de MEV de partículas de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 10 h (incluindo 5 h de moagem em meio líquido)..	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Resultados de EDS-MEV mostrando os teores de Ni, Ti e Mo das fases formadas na liga Ni-45Ti-5Mo (%-at) prensada a quente.....	62
TABELA 2	Resultados de EDS-MEV da liga Ni-40Ti-10Mo (%-at) prensada a quente, mostrando os teores de Ni, Ti e Mo das fases formadas.....	63
TABELA 3	Teores de Ni, Ti e Ta (%-at.) das fases formadas na microestrutura da liga Ni-48Ti-2Ta prensada a quente.....	79
TABELA 4	Tabela 4 – Teores de Ni, Ti e Ta das fases formadas na microestrutura da liga Ni-45Ti-5Ta prensada a quente.....	79
TABELA 5	Análises composicionais por EPMA das ligas Ni-47Ti-3Ta, Ni-45Ti-5Ta e Ni-46Ti-5Ta. (Gong, 2006).....	80
TABELA 6	Teores de Ni, Ti e Fe obtidos por análises via EDS de fases encontradas na microestrutura de uma partícula típica de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídas por 1h.....	88
TABELA 7	Teores de Ni, Ti e Fe obtidos por análises via EDS de fases encontradas na microestrutura de uma partícula típica de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídas por 3h.....	89
TABELA 8	Teores de Ni, Ti e Fe (%-at) obtidos por análises via EDS de fases encontradas na microestrutura da liga Ni-46Ti-2Mo-2Zr prensada a quente	92

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Propriedades mecânicas da liga Ni-Ti	29
Quadro 2	Propriedades térmicas da liga Ni-Ti	29
Quadro 3	Propriedades características do efeito de memória de forma	30
Quadro 4	Variáveis do processo de moagem em relação aos moinhos	40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Justificativa e relevância.....	23
1.2 Objetivos.....	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 Histórico das ligas Ni-Ti.....	24
2.2 Propriedades das Ligas de Ni-Ti.....	27
2.3 Processos usuais de obtenção de ligas de níquel-titânio.....	33
2.3.1 Fusão por indução a vácuo (Vacuum Induction Melting) VIM.....	33
2.3.2 Fusão por feixe de elétrons (Elétron Beam Melting), EBM.....	33
2.4 Metalurgia do pó.....	34
2.4.1 Moagem de alta energia.....	35
2.4.2 Mecanismos de formação de moagem de alta energia.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4.1 Sobre a preparação e a caracterização estrutural das ligas Ni-45Ti-5Mo e Ni-40Ti-10Mo (%-at).....	52
4.2 Sobre a preparação e a caracterização estrutural das ligas Ni-48Ti-2Ta e Ni-45Ti-5Ta (%-at).....	63
4.3 Sobre a preparação e a caracterização estrutural da liga Ni-46Ti-2Zr-2Mo (%-at).....	82
5 CONCLUSÕES.....	94
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
REFERÊNCIAS.....	96
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	100

1 INTRODUÇÃO

As ligas de Ni-Ti combinam excelentes propriedades funcionais, alta resistência mecânica e boa resistência a corrosão. Comumente duas propriedades peculiares são exploradas em suas aplicações: a pseudoelasticidade (memória mecânica) e o efeito memória de forma (memória térmica) (GHABCHI et al, 2009).

Na Odontologia as ligas de Ni-Ti apresentam características funcionais para o desenvolvimento de limas endodônticas e fios ortodônticos os quais utilizam em suas aplicabilidades as propriedades como superelasticidade, efeito de memória de forma e resistência à corrosão destas ligas (BOURAUUEL & PANDIS, 2010). As ligas NiTi apresentam superior resistência a corrosão em meio bucal quando comparado com outros materiais utilizados na fabricação de limas endodônticas e fios ortodônticos, como aços inoxidáveis, as ligas Ni-Ti apresentam superior resistência á corrosão, em meio bucal (FERNANDES et al., 2009).

Na área biomédica, a liga de Ni-Ti é a mais antiga aplicação como biomaterial de uma liga considerada inteligente, com memória de forma (KOHN, 1998). Um dos significantes fatores dos biomateriais para aplicação biomédica é o módulo de elasticidade quando comparado aos tecidos do corpo. Os biomateriais, como ligas de titânio e aços inoxidáveis, tem alto módulo de elasticidade em relação às ligas Ni-Ti, porém estas apresentam um comportamento de superelasticidade, sendo altamente indicada na área da saúde (ALLAFI, 2011, CUI et al., 2005).

Sabe-se que a grande expansão do uso de ligas de Ni-Ti na área médica é devido ao extenso conhecimento da boa biocompatibilidade dessa liga e alta resistência a corrosão quando comparadas a biomateriais metálicos convencionais como aços inoxidáveis e ligas de Co-Cr (GOTOH & OKAZAKI, 2004). Apesar da presença do TiO_2 , Ni metálico, NiO, Ni_2O_3 e Ni dissolvido, este último induzido pela corrosão, as ligas de Ni-Ti quando comparadas com outras ligas como Ti-6Al-4V e aços inoxidáveis mostram sua imensa capacidade para aplicação como biomaterial.

Na liga “inteligente” de Ni-Ti o efeito de memória de forma envolve a recuperação de uma parte da estrutura do material deformada à sua forma original,

quando aquecido acima de uma determinada temperatura. Esta recuperação ocorre no estado sólido e está relacionada com uma mudança de fase. O efeito memória de forma requer uma transformação de fases do composto Ni-Ti, a qual envolve a formação de uma estrutura martensítica próxima da temperatura ambiente. Esta transformação depende consideravelmente da composição da liga. Para ligas ricas em titânio ($\text{Ni} < 50\% \text{-at.}$) o início da transformação martensítica, M_s , é quase independente da concentração de Ni. Para teores de níquel igual ou superior a $50\% \text{-at.}$ ocorre uma considerável diminuição da temperatura de transformação martensítica. A reversibilidade da transformação martensita-austenita ocorre numa temperatura de 50 a 100°C , como uma função do teor de Ni da liga (usualmente $48\text{-}51\% \text{-at.}$). Uma variação de níquel de $0,1\% \text{-at.}$ muda a temperatura de transformação em aproximadamente 10°C . A modificação que ocorre no comportamento funcional dessas ligas de acordo com a composição representa um aspecto crítico no processamento das ligas de Ni-Ti, sendo que a composição tem que ser controlada cuidadosamente. As ligas de Ni-Ti são muito sensíveis à impurezas como oxigênio, carbono e nitrogênio com relação à mudança na temperatura de transformação (STOVER et al., 2002).

Em função dessas características particulares das ligas de Ni-Ti os métodos de produção dessas ligas são de grande interesse científico.

A moagem de alta energia, por meio da qual foram produzidas as ligas dessa dissertação, é um método promissor, pois tratamentos termomecânicos caros são dispensados, e a perda de material pode ser evitada ou minimizada, reduzindo assim o custo de fabricação.

Recentes trabalhos têm indicado que o uso de processos que envolve solidificação rápida ou deformação plástica severa contribui para a produção de materiais nanoestruturados, os quais podem contribuir para a fabricação de componentes com propriedades diferenciadas.

As técnicas de moagem de alta energia podem contribuir para a obtenção de materiais nanoestruturados com propriedades mecânicas e químicas superiores às aquelas obtidas em materiais produzidos por técnicas convencionais de fusão e metalurgia do pó, sendo que essas são utilizadas para produzir superligas à base de níquel e de ferro

desde meados de 1960, para aplicações em componentes que operam em altas temperaturas (SURYANARAYANA, 2001).

Diferentes técnicas são utilizadas para a consolidação de pós metálicos, as quais variam na forma de aplicação de tensão de compactação (uniaxial ou isostática), temperatura e pressão. No caso da consolidação por prensagem a quente sob vácuo, níveis de densificação superiores a 99% podem ser obtidos em ligas de titânio produzidas por metalurgia do pó (VINÍCIUS-CTA & HUGO SANDIM-EEL/USP).

Em relação ao mercado mundial sabe-se que Japão, EUA e China são os países que mais têm investido nessa tecnologia e que o Brasil ocupa a 23^a posição no ranking das publicações relativas ao tema (PEREIRA et al., 2007).

O Brasil ainda não produz essa liga em escala comercial, principalmente devido às dificuldades tanto em termos de elaboração como em termos de processamento termomecânico, importando grande parte dos produtos à base de Ni-Ti voltados à área médica. O grande custo envolvido na importação destes produtos estimula a tentativa de desenvolvimento nacional da liga de Ni-Ti e de seus subprodutos. Com isso, acredita-se que haja uma redução do custo associado que poderá oportunizar maior acesso da população a tais benefícios (CRUZ et al., 2006).

Essa dependência tecnológica das ligas de titânio motiva os centros de pesquisa e desenvolvimento a estudos para a produção dessas ligas, desenvolvendo tecnologia que levem ao processamento do titânio com a transferência do conhecimento a iniciativa privada, a qual se encarregara de produzir o material em escala comercial (CARAM, 2011).

Limitadas informações são encontradas na literatura sobre o desenvolvimento de ligas Ni-Ti produzidas por moagem de alta energia, bem como o efeito da adição de molibdênio, tântalo e/ou zircônio nas transformações de fases durante o processamento destes materiais, Ni-Ti-Nb, Ni-Ti-Zr e Ni-Ti-Ta. (YANG et al., 2006). Dessa forma, o presente trabalho de dissertação objetiva a caracterização estrutural de ligas Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr produzidas por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, contribuindo assim para o desenvolvimento científico dessa liga no mercado brasileiro.

1.1 Justificativa e relevância

A opção por estudo de uma liga metálica foi devido à aplicabilidade dessas ligas em Odontologia. Dentre as várias ligas para essa aplicação, procurou-se identificar aquela que possuísse, além de todas as características mecânicas, físicas e químicas desejáveis, alto potencial de demanda, devido ao elevado índice de pesquisa científica.

A escolha do material foi a liga Ni-Ti, tendo em vista as suas características únicas, tais como, resistência à corrosão, biocompatibilidade, superelasticidade e efeito memória de forma .

Nesta dissertação é feita, de maneira didática e simples, uma revisão histórica das ligas de Ni-Ti, propriedades das ligas Ni-Ti, aplicação odontológica das ligas de Ni-Ti e os processos usuais de fabricação com ênfase na moagem de alta energia.

1.2 Objetivos

Esta dissertação de Mestrado tem como objetivos:

1. Produção de ligas Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr pelo processo de moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente;
2. Caracterização estrutural destes materiais com o auxílio de técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectrometria por dispersão de energia (EDS);
3. Verificar o efeito da adição do terceiro elemento (Mo ou Ta ou Zr) nas transformações de fases durante o processamento desses materiais, assim, como a estabilidade do composto NiTi.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico das ligas Ni-Ti

Ni-Ti, é uma liga de níquel e titânio onde os dois elementos estão presentes em quantidades aproximadamente iguais considerada portanto, uma liga equiatômica. NiTi é um composto intermetálico o qual exibe um efeito memória de forma por uma mudança de fase austenita-martensita numa temperatura que varia de -200°C a $+150^{\circ}\text{C}$ (CORBIN, 2010).

O termo ligas com memória de forma (SMAs, do inglês “shape memory alloys”) refere-se a um grupo de materiais metálicos que demonstram a habilidade de retornar para um tamanho ou forma previamente definido quando submetidos a um procedimento termomecânico apropriado (HODGSON, 1992).

As propriedades de memória de forma são conhecidas desde a década de 1930, contudo somente em torno de 1960 é que essas ligas começaram a despertar interesse tecnológico. Em 1962, Buehler et al., do U.S. Naval Ordinance Laboratory descobriram o efeito memória de forma numa liga equiatômica de Ni e Ti, que passou a ser conhecida como Nitinol como alusão às iniciais do laboratório (NOL). Ainda na década de 1960, Raychem (apud HODGSON, 1992) desenvolveu a primeira aplicação industrial das ligas com memória de forma na indústria aeronáutica.

Na Odontologia, o uso de fios de Ni-Ti para ortodontia é relatado desde 1971, sendo produzidos inicialmente pela empresa americana 3M Unitek (ROBERTS, 2010).

Dentre as diversas ligas com memória de forma e superelasticidade identificadas até o momento, as ligas de níquel titânio se destacam pelo baixo custo, pois com exceção das ligas de cobre, todas as demais têm em sua composição metais nobres tais como ouro e platina.

A biocompatibilidade das ligas de Ni-Ti as tornam ideais para aplicações na área da saúde onde, a partir da década de 70, vem progressivamente substituindo materiais tradicionalmente utilizados como aço inoxidável.

O diagrama de fases do sistema Ni-Ti constitui-se em uma ferramenta importante para a compreensão dos tratamentos térmicos adequados e a melhoria das características do efeito memória de forma e superelasticidade.

No diagrama de fases binário do sistema Ni-Ti, conforme Figura 1, nota-se a presença de uma região triangular denominada “NiTi”, próxima da composição equiatômica. Esta fase tem estrutura cúbica de corpo centrada (ccc), em temperaturas acima de 1090°C e uma estrutura cúbica ordenada (B2) abaixo desta temperatura. Se da região B2, uma liga é resfriada em água, ocorre uma transformação martensítica de B2 para B19' (fase martensítica – monoclínica) abaixo da respectiva temperatura MS (**martensite start**, início da transformação martensítica).

A fase Ni-Ti é limitada pelas fases Ti_2Ni e $TiNi_3$. O diagrama de fases da liga Ni-Ti caracteriza-se pelo limite quase vertical da fase Ti-Ni no lado rico em Ti, onde a faixa de solubilidade é praticamente independente da temperatura. No lado rico em Ni, o limite de solubilidade deste elemento na fase Ni-Ti diminui com o abaixamento da temperatura, tornando-se desprezível a aproximadamente 500°C. Portanto, em ligas com excesso de 50% atômico haverá tendência da fase Ni-Ti se decompor em $TiNi_3$. Esta decomposição geralmente envolve o aparecimento de duas fases intermediárias, Ti_3Ni_4 e Ti_2Ni_3 .

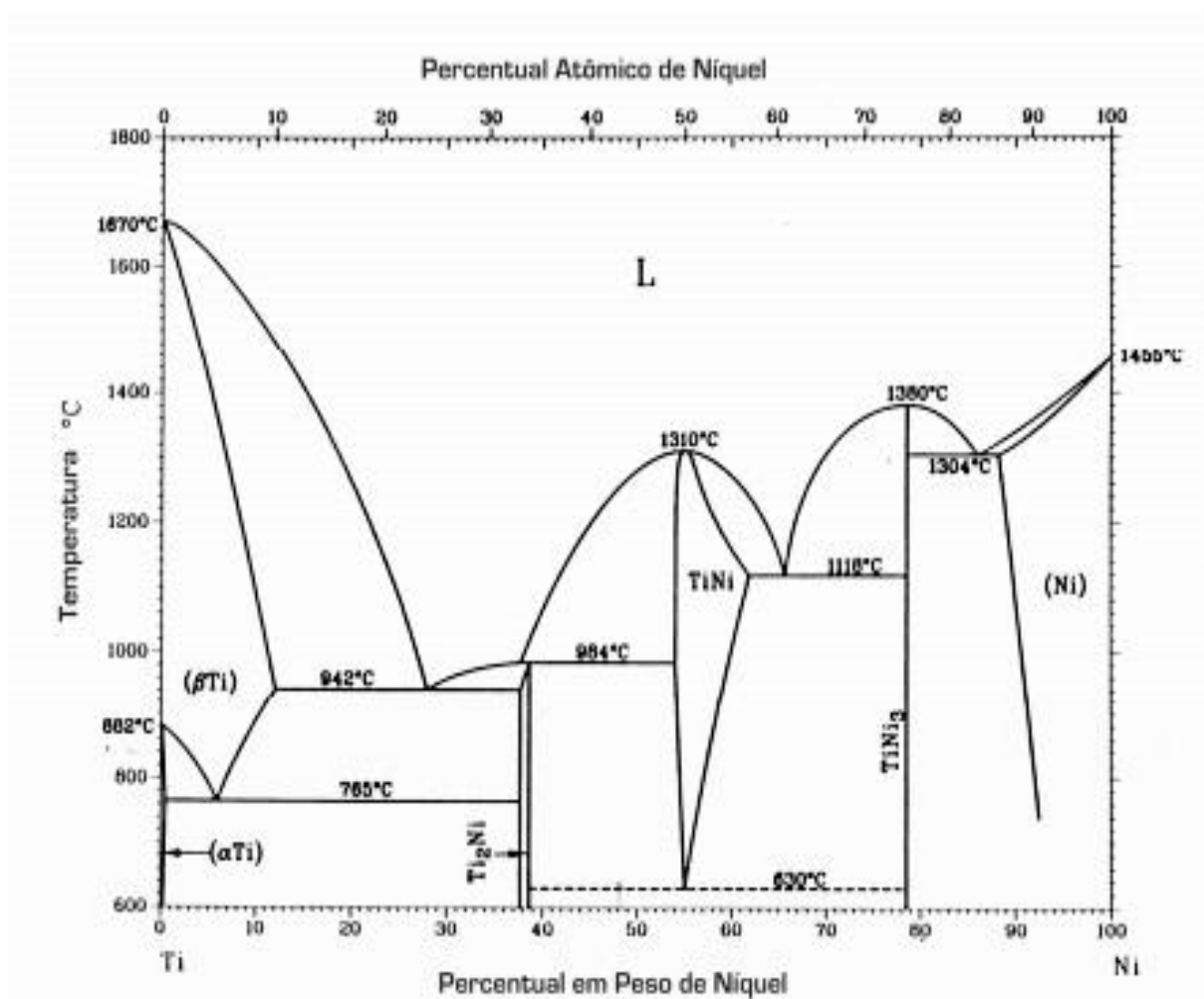


Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Ni-Ti (OTSUKA & REN, 2005).

Esta fase Ti_3Ni_4 , precipitada em finas plaquetas, é muito importante para melhorar as características do efeito memória de forma e superelasticidade.

Otsuka e Wayman(1998), consideram que as ligas Ni-Ti, que possuem percentuais atômicos acima de 50,5% Ni, são consideradas ricas em Ni e as que possuem abaixo de 50,5% Ni, são consideradas pobres em Ni.

As ligas de Ni-Ti, podem modificar suas propriedades, por transformações adifusionais ou difusionais (no caso da liga Ni-Ti, pela formação da fase Ti_3Ni_4) no sentido de melhorar seu desempenho de efeito memória de forma e pseudoelasticidade.

2.2 Propriedades das Ligas de Ni-Ti

A base das ligas Ni-Ti com memória de forma é o composto intermetálico equiatômico NiTi. Este composto intermetálico apresenta uma solubilidade moderada do Ni e do Ti, assim como de outros elementos metálicos, além de apresentar uma ductilidade comparável à de outras ligas metálicas. Esta solubilidade de um número alargado de elementos permite a modificação significativa tanto das suas propriedades mecânicas como das temperaturas de transformação. É comum estas ligas conterem um excesso de Ni que pode atingir cerca de 1%. O Fe e o Cr também são frequentemente adicionados para baixar as temperaturas de transformação, bem como o Cu para reduzir a histerese de transformação e diminuir a tensão de cedência da martensita. A presença de contaminantes como o oxigênio e o carbono pode também alterar a temperatura de transformação e degradar as propriedades mecânicas, o que faz com que seja desejável minimizar a presença destes elementos.

As pesquisas demonstram que as transformações martensíticas governam as propriedades das ligas de Ni-Ti, o que as tornam materiais de interesse para aplicação na engenharia e na tecnologia médica (DLOUHÝ et al., 2008). Existe um interesse nas ligas ricas em Ni porque a temperatura de transformação de fases pode ser ajustada de acordo com a quantidade de níquel. As temperaturas de transformações de fases, bem como a temperatura onde B2 se transforma em B19, são de importância do ponto de vista tecnológico, pois determinam, por exemplo, a que temperatura o fator efeito memória de forma é ativado, esclarecendo propriedades termodinâmicas e cinéticas pela transformação de fase martensítica (EGGELER et al., 2006).

As temperaturas de transformações são muito sensíveis à composição. Este é um efeito indesejável na maioria dos casos, uma vez que é necessário um controle muito preciso da composição química para se alcançar as desejadas temperaturas de transformações e propriedades mecânicas, e isto é tecnicamente difícil em muitos casos.

Na liga de Ni-Ti, a fase da alta temperatura, a austenita é determinada como sendo a B2, e a de baixa temperatura, a martensita é referida como B19. Avaliando a influência do níquel nas transformações de fases martensíticas dessa liga concluiu-se

que a tendência é de que a temperatura da Ms (**martensit start**), início da transformação martensítica, diminua com o aumento do níquel, sendo que o níquel em maior quantidade afeta não somente a Ms mas também a histerese térmica. Uma grande quantidade de Ti_2Ni nas ligas ricas em Ti não afetou a temperatura de transformação de fases (EGGLER et al., 2010).

O processamento das ligas de Ni-Ti geralmente envolvem tratamentos termomecânicos, os quais introduzem a precipitação de partículas metaestáveis de Ni_4Ti_3 .

As ligas ricas em Ni apresentam também precipitados de Ni_4Ti_3 em suas estruturas, sendo que a precipitação seletiva de Ni_4Ti_3 nas regiões ao redor dos grãos é resultado de uma redistribuição de forças na microestrutura. A anisotropia elástica geradora da fase B2 é um dos fatores contribuintes da redistribuição de forças (DLOUHÝ et al., 2006).

As partículas de Ni_4Ti_3 afetam pontos característicos das transformações martensíticas ajudando na formação da fase R afetando o níquel contido na matriz.

No processo de moagem da alta energia para obtenção de ligas de Ni-Ti são encontradas grandes quantidade de Ni_3Ti e $NiTi_2$ como também a fase B2. Os dois compostos intermetálicos Ni_3Ti e $NiTi_2$ são mais favoráveis termodinamicamente do que a fase Ni-Ti. A presença de Ni_3Ti e $NiTi_2$ na matriz deteriora as propriedades de memória de forma desde que eles não participem na transformação martensítica, sendo esta uma das maneiras de contornar este problema.

Conclui-se que materiais homogêneos e nanoestruturados são produzidos por técnicas de moagem de alta energia. A adição de elementos na liga de Ni-Ti contribui para a estabilidade do composto (estrutura B2), produzidos em baixas temperaturas.

As principais propriedades físicas do sistema binário Ni-Ti e algumas das suas características mecânicas no estado recozido constam nos Quadros 1, 2 e 3. Note-se que estes valores dizem respeito à liga equiatômica para a qual a temperatura final austenítica se situa a cerca de 110°C. O encruamento por deformação a frio (até 50% de redução, em muitos casos), além, de um tratamento térmico adequado, pode conduzir a uma maior facilidade de deformação da martensita, ao mesmo tempo em que a austenita apresenta uma maior resistência; os tratamentos termomecânicos

adequados podem também viabilizar a manifestação do efeito memória de forma duplo.

Quadro 1 – Propriedades mecânicas da liga Ni-Ti

Propriedades mecânicas	
Módulo de Young (GPa) (a)	
Austenita	~ 80
Martensita	25 a 40
Escoamento (MPa)	
Austenita	195 a 690
Martensita	70 a 40

Quadro 2 – Propriedades térmicas da liga Ni-Ti

Propriedades térmicas	
Ponto de fusão (°C)	1300
Densidade (g/cm ³)	6,45
Resistividade (μ Ω. Cm)	
Austenita	100
Martensita	70
Condutividade elétrica (W / m. K)	
Austenita	18
Martensita	8,5
Capacidade calorífica (J/ Kg. K)	400

Quadro 3 – Propriedades características do efeito de memória de forma

Propriedades características do efeito de memória de forma	
Temperaturas de transformação (°C)	-200 a 110
Deformação recuperável (8,5%)	8,5
Histerese (°C)	15 a 25
Resistência à corrosão	Elevada Semelhante à dos Aços inoxidáveis

Um dos maiores desafios neste sistema de ligas consiste em desenvolver os procedimentos de tratamento mais adequados para a obtenção das características pretendidas.

A resistência à corrosão é uma das mais importantes propriedades que determinam a biocompatibilidade dos biomateriais metálicos. A alta resistência a corrosão é atribuída à camada passivadora em suas superfícies. As ligas de Ni-Ti apresentam resistência à corrosão devido à alta afinidade do titânio com o oxigênio. O filme de óxido na superfície se forma espontaneamente na exposição ao ar (ABEDIN et al., 2005). Quanto maior a resistência à degradação do óxido de titânio (TiO , Ti_2O_3 , TiO_2), maior a resistência a corrosão.

A camada protetora de óxido de titânio confere a liga Ni-Ti uma boa resistência à corrosão, quando comparada ao Ti comercialmente puro e ao Ti-6Al-4V (FIGUEIRA et al., 2009).

As propriedades desejáveis das ligas de Ni-Ti para Odontologia são:

- alta resistência à fadiga;
- alta resistência à corrosão: o titânio e suas ligas possuem excelente resistência à corrosão em meio ácido, e são, portanto, considerados os mais biocompatíveis para implantes dentários (ROACH, 2007);
- moderada resistência ao impacto;
- moderada resistência ao calor;
- biocompatíveis.

O conhecimento destes conceitos direciona o cirurgião dentista para o melhor caminho a seguir na seleção de seu material. Entretanto, as propriedades das ligas de Ni-Ti que tanto despertaram o interesse da classe científica são: superelasticidade e efeito memória de forma.

Estas ligas têm a propriedade de “lembrar” suas formas anteriores (materiais inteligentes). Estas ligas promovem mudança de fase em resposta a uma mudança de temperatura ou aplicação de tensão mecânica (VILLARINHO, 2010).

Define-se liga com efeito memória de forma quando um material aparentemente com deformação plástica recupera total ou parcialmente sua forma quando aquecido em uma temperatura adequada e vice-versa, quando resfriado retorna a sua forma original (SAVI, et al., 2002).

Diversas ligas metálicas apresentam efeito memória de forma embora a maioria apresente uma recuperação apenas parcial de sua forma, quando aquecidas. A maior parte das ligas, com efeito memória de forma, como o caso das ligas de Ni-Ti, é formada ou por metais preciosos (AuCd) ou por metais de transição, um à esquerda e outro à direita do elemento cromo na tabela periódica.

A qualidade do efeito memória de forma, como observado, não é exclusiva da liga Ni-Ti, sendo que, por exemplo as ligas, Cu-Zn, Cu-Al, Au-Cd e Ni-Nb também a possuem, porém essas ligas são menos biocompatíveis (BAUMANN, 2004).

A propriedade de superelasticidade do nitinol também é conhecida como pseudoelasticidade. Contrariamente ao efeito memória de forma, a superelasticidade não ocorre com a mudança de temperatura.

A mais antiga aplicação de materiais inteligentes (ligas com memória de forma) como biomaterial é da liga de Ni-Ti (KOHN, 1998). Essa memória de forma se deve

ao fato de que um objeto de nitinol na temperatura ambiente é fácil de deformar, porém, após uma aparente mudança de forma, se torna rígido e recupera sua forma original quando aquecido acima de uma determinada temperatura. Trata-se de uma mudança de fase no estado sólido (austenita/martensita).

Na Odontologia as principais aplicações incluem os aparelhos ortodônticos e os instrumentos endodônticos, que exploram o efeito pseudoelástico, como mostram as Figuras 2 e 3. Outra área afim é a ortopédica, onde a recuperação de ossos fraturados podem ser acelerada explorando o efeito de memória de forma (MACHADO, 2002).



Figura 2 – Lima endodôntica de Ni-Ti dentro de um canal radicular.

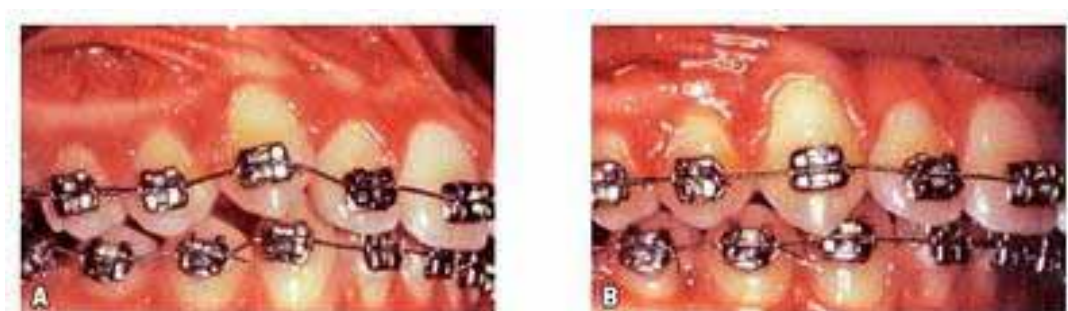


Figura 3 – Fio ortodôntico de Ni-Ti em arcos dentário superior e inferior.

2.3 Processos usuais de obtenção de ligas de Ni-Ti

2.3.1 Fusão por indução a vácuo (**Vacuum Induction Melting**) VIM

É o método comumente utilizado para produção da liga de Ni-Ti com o efeito de memória de forma. Nesse processo, ocorre a contaminação da liga pelo carbono proveniente do cadinho e das lingoteira de grafita, que reagem tanto com níquel como com o titânio. Também ocorre a contaminação por oxigênio devido a operação em vácuo não muito elevado (da ordem de 10Pa), dentro da câmara de fusão.

Para minimizar a contaminação, emprega-se a grafita especial de alta densidade e baixa porosidade. O uso de outros tipos de cadinho como o Mg e a alumina pode provocar a contaminação por oxigênio (JACKSON et al., 1972).

2.3.2 Fusão por feixe de elétrons (**Eletron Beam Melting**) EBM.

Este processo de fusão ocorre em um cadinho de cobre refrigerado a água eliminando-se a contaminação por carbono. Como se trabalha em um vácuo da ordem de 10^{-2} Pa torna-se mínima a contaminação por oxigênio. Uma das dificuldades desse processo esta no controle da composição da liga devido ao alto vácuo em que se trabalha, ocasionando uma constante evaporação de matérias primas. A uniformidade da composição química é fundamental para esta liga, pois pequenas variações podem resultar em grandes diferenças nas temperaturas de transformação de fases.

Otubo et al. (1997) analisaram três composições nominais, Ni₁₄Ti, Ni₁₅Ti e Ni₁₆Ti, e verificaram que a obtenção de ligas de Ni-Ti via fusão por feixe de elétrons era viável, necessitando para isto um domínio maior sobre os parâmetros do processo como potência do feixe, pressão interna da câmara, carga dos materiais de partida, para compensar eventuais perdas.

2.4 Metalurgia do pó

A metalurgia do pó é a técnica usada para produzir compostos metálicos ou cerâmicos por meio da produção do pó e de sua consolidação, pela aplicação de pressão e calor sob temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte majoritário (BRAGA, 2007). É considerada como um processo de fabricação no qual uma mistura de pós-metálicos é compactada em matrizes formando aglomerados com a forma desejada, denominadas “peças verdes. Estas peças são aquecidas a altas temperaturas (abaixo da temperatura de fusão), em atmosfera controlada, para “unir” as superfícies de contato entre as partículas e estabelecer as propriedades desejadas. Esse processo de união das partículas é chamado de sinterização, em que ocorre a formação de ligações químicas fortes entre os átomos das partículas. Após a sinterização, geralmente são realizadas operações secundárias (calibragem, recompactação, infiltração) para melhorar a precisão dimensional, o acabamento superficial, a resistência mecânica e diminuir a porosidade (KIMINAMI & OLIVEIRA, 2010).

A Figura 4 ilustra as etapas do processo de metalurgia do pó.

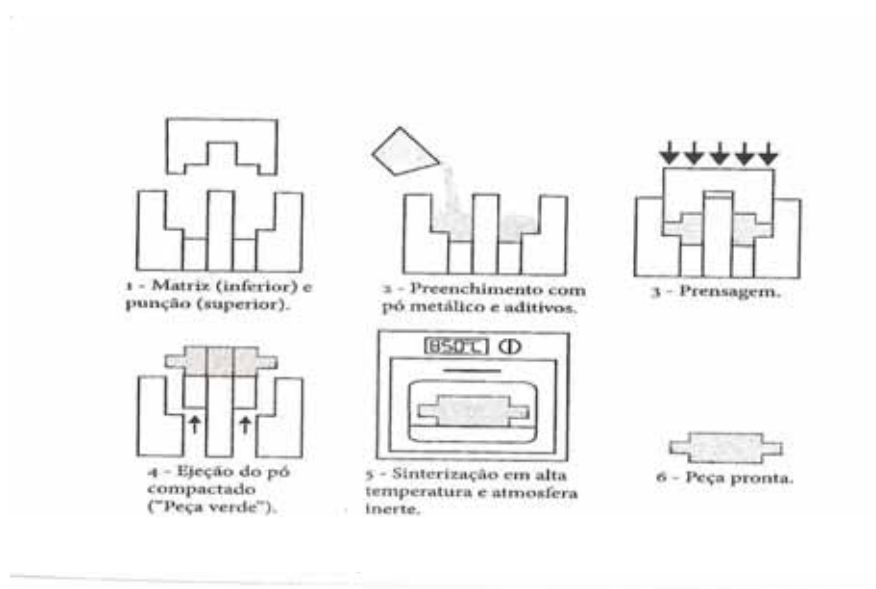


Figura 4- Etapas de fabricação de uma peça por meio de metalurgia do pó (KIMINAMI & OLIVEIRA, 2010).

A grande vantagem desse processo é ser do tipo denominado em inglês **near-net-shape** (próximo ao formato final), isto é, após o processamento a peça está praticamente pronta, quase dispensando as etapas posteriores, havendo até 100% de utilização do material processado na peça. Assim, elimina-se ou minimiza-se a usinagem, frequentemente necessária na etapa final da fabricação de uma peça metálica. Também é importante para peças com metais de altas temperaturas de fusão, como tungstênio e molibdênio.

Resumindo, a metalurgia do pó é um processo de manufatura que combina uma etapa de compactação de pós com uma etapa de densificação onde se busca alcançar as propriedades físicas e metalúrgicas necessárias ao uso do componente (KNEWITZ et al., 2009). Um processo de metalurgia do pó não convencional é conhecido como moagem de alta energia.

2.4.1 Moagem de alta energia

A moagem da alta energia consiste de uma técnica de processamento de pós no estado sólido envolvendo repetidos processos de soldagem, fratura e re-soldagem das partículas de pós em um moinho de bolas de alta energia.

Apesar de avanços significativos alcançados, em termos de propriedades mecânicas, químicas e físicas a partir de variações da composição e subseqüentes métodos convencionais de processamentos térmicos, mecânicos e termomecânicos, para aplicações em temperaturas mais elevadas, existe uma demanda por materiais mais resistentes, mais leves, mais duros, enfim, por materiais avançados. Esses materiais avançados são aqueles sintetizados por processos que permitam o controle da composição, da microestrutura e das propriedades, ou seja, da homogeneidade. Esse controle pode ser obtido sob condições fora do equilíbrio, tais como solidificação rápida, **mechanical alloying**, processamento por plasma e deposição a vapor químico.

Nestas técnicas, os materiais são sintetizados em um estado fora de equilíbrio pela introdução de energia e **quenching**, em processos que envolvem fusão, evaporação, irradiação, aplicação de pressão ou armazenamento de energia pela deformação plástica os quais são então denominados de **driven materials**, pois

apresentam propriedades mecânicas superiores àqueles processados por técnicas convencionais de fusão.

A terminologia da moagem de alta energia é definida como Mechanical alloy (MA) a qual se refere a processos de moagem em que misturas de pós de diferentes metais ou ligas ou compostos estão presentes. Envolve transferência de massa para a obtenção de uma liga homogênea.

As variáveis mais importantes do processo de moagem de alta energia são: matérias-primas, tipo de moinho e variáveis do processo de moagem.

Quanto as matérias primas são utilizados produtos comerciais, tais como metais puros, pós pré ligados e compostos refratários com tamanhos de partículas entre 1-200mm, pois devem ser menores que o tamanho da esfera os quais são reduzidos exponencialmente em função do tempo, poucos microns em poucos minutos. Misturas de pós dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil podem ser usadas. Ocasionalmente, moagem em meio líquido, **Wet Grinding**, pode ser realizada com o objetivo de minimizar os processos de soldagem dos pós. Em alguns casos, a taxa de amorfização é mais rápida com o uso de moagem úmida.

Em relação aos tipos de moinho a diferença entre eles está na capacidade, na eficiência de moagem e nos detalhes adicionais, como por exemplo, vaso refrigerado e sistema de aquecimento. Os principais tipos são:

- **Moinho de Bolas Planetário:** é o moinho mais empregado em moagem de alta energia. Seu princípio de funcionamento consiste do movimento rotacional da base e do movimento rotacional do jarro, que gira em sentido oposto, minimizando o efeito da força centrífuga sobre as esferas e os pós. A Figura 5 ilustra um moinho de bolas planetário e seu princípio de funcionamento em relação ao efeito da força.

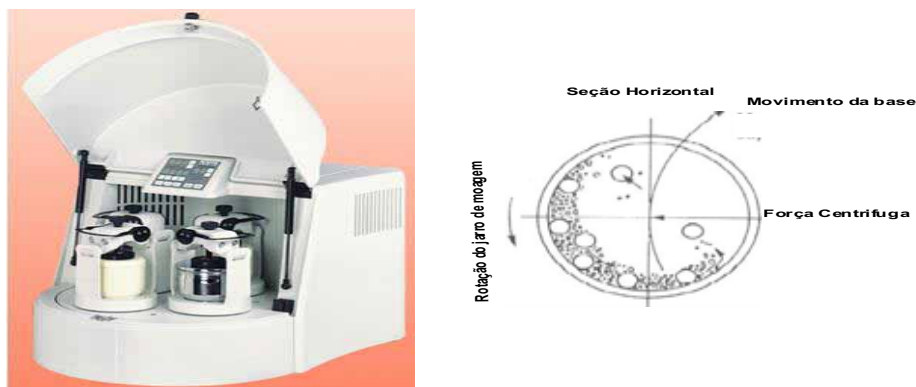


Figura 5 – Moinho de bolas planetário.

Neste processo, as esferas de moagem colidem entre si e entre esferas e superfície interna do vaso e aprisionam pequenas quantidades de pós diminuindo o tamanho da partícula promovendo a “homogeneização química”. As forças atuantes neste tipo de moinho são de impacto e fricção, mas prevalecem os mecanismos de impacto. A Figura 6 ilustra a força de impacto atuante neste tipo de moinho.

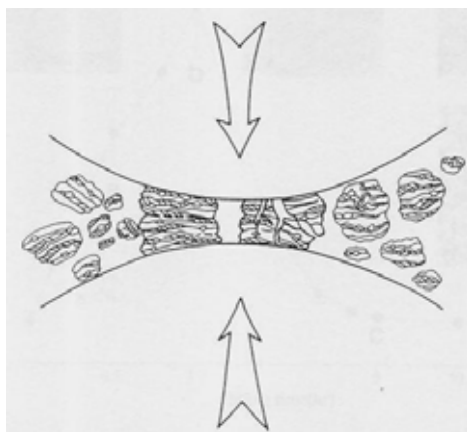


Figura 6 – Força de impacto do moinho de bolas planetário.

Podem ser utilizados sistemas com dois e quatro, com diferentes composições, como vasos de ágata, nitreto de silício, zircônia, carbetto de tungstênio, aço inoxidável ou aço endurecido, com uma velocidade até 400 rpm. A moagem é feita em atmosfera inerte, com tempos de moagem programáveis e sistema de medição da pressão ou temperatura *in situ*.

- **Moinho de atrito:** A moagem realiza-se com a rotação horizontal do eixo onde estão acopladas hastes posicionadas em ângulos inferiores a 90° , conforme ilustra a Figura 7. A redução do tamanho das partículas dos pós é realizada mediante o impacto entre as esferas, esferas-parede do vaso, haste-esfera e vaso-esferas de moagem, gerando elevada energia. As bolas de moagem são de pequenas dimensões. A velocidade de moagem é de até 1500 rpm, em atmosfera inerte, com refrigeração a água e os vasos de aço inoxidável podem ser revestidos com: alumina, carbetto de silício, nitreto de silício, silicato de zircônio e poliuretano. O moinho de atrito tem a capacidade de produzir grandes quantidades de pós até 40 Kg. Neste processo de moagem, prevalecem mecanismos de cisalhamento.

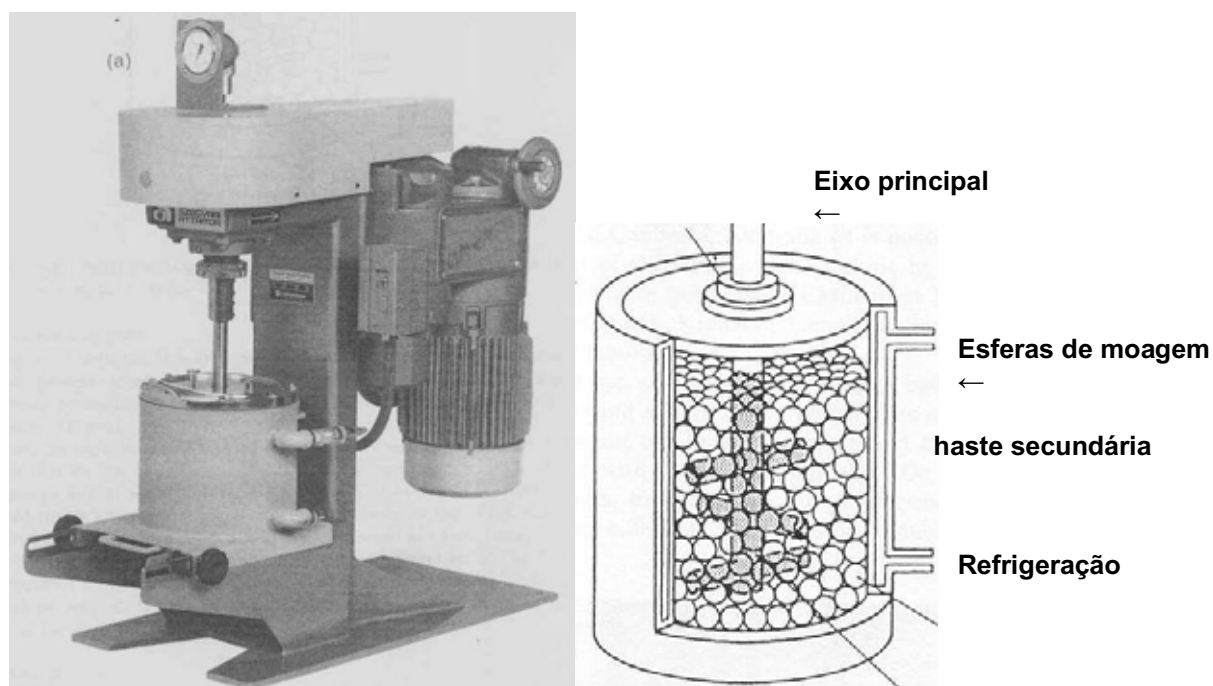


Figura 7 – Posicionamento das hastes em ângulos inferiores a 90° do moinho de atrito.

- **Moinhos misturadores do tipo Spex:** É o mais usado em pesquisas laboratoriais, apresentando sistema com um vaso o qual pode ser de aço endurecido, alumina, carbetto de tungstênio, zircônia, aço inoxidável, nitreto de silício, ágata ou plástico. Contém pequena quantidade de esferas, em

movimentos que descrevem a figura de um oito ou infinito (∞) - milhares de vezes por minuto devido a amplitude (cerca de 50 mm) e da velocidade (até 1200 rpm), as esferas podem atingir velocidades de 5m/s, e conseqüentemente, a força de impacto é alta. Portanto, estes moinhos podem ser considerados como os de mais alta energia. A Figura 8 ilustra um moinho do tipo Spex.



Figura 8 – Moinho do tipo Spex.

As variáveis do processo de moagem dependem do conhecimento da moagem de alta energia que consiste de um processo complexo que envolve a otimização de um número de variáveis para a obtenção de uma fase ou produto ou de uma microestrutura dentre as quais: tipo de moinho, vaso ou recipiente de moagem, velocidade de moagem, tempo de moagem, tipo, tamanho, distribuição dos tamanhos das esferas de moagem, relação de massas esferas/pós, relação entre a massa total de pós e o volume do vaso de moagem, atmosfera de moagem, agentes controladores de processo e temperatura de moagem. Com relação ao tipo de moinho a diferenciação encontra-se no Quadro a seguir:

Quadro 4 – Variáveis do processo de moagem em relação aos moinhos

Tipos de moinhos	
Moinhos Misturadores	Até 2 x 20 g
Moinhos Planetário	Até 4 x 250 g
Moinho de Atrito	05 – 100 Kg
Uni-ball Mill	Até 4 x 2000g

O vaso ou recipiente deve ser projetado para resistir aos impactos das esferas, para minimizar a contaminação proveniente do vaso de moagem sendo que o material do vaso deveria ser o mesmo dos pós. Os tipos de materiais usados normalmente na fabricação do container são aço endurecido, aço inoxidável, nitreto de silício, cobre e titânio. O formato interno do vaso de moagem plano ou arredondado é de importância.

A velocidade de moagem é uma variável que deve ser bem analisada. Positivamente, o aumento da velocidade aumenta a energia do sistema, porém, é necessária a verificação de uma velocidade crítica a partir da qual a força centrífuga excede a força gravitacional, com as esferas ficando imóveis na parede do vaso diminuindo a eficiência do processo. O aumento da velocidade promove o aumento da temperatura, o que pode ser vantajoso, pois os mecanismos de difusão são requeridos para promover a homogeneização e/ou moagem da alta energia dos pós; entretanto isto pode acelerar as transformações de fases (decomposições de soluções sólidas supersaturadas ou outra fase metaestável).

Segundo Suryanarayana (2001), o tempo de moagem é a variável mais importante. Pode ser dito que o tempo de moagem ideal é aquele em que os mecanismos de soldagem e fratura ocorrem normalmente. Esta variável é a que define o estado estável entre a fratura e a solda a frio das partículas de pó durante o processo de moagem.

Os fatores que influenciam no tempo de moagem são listados a seguir:

- tipo de moinho;
- intensidade de moagem;
- relação de massas esferas/pós; e

- temperatura de moagem

O meio para as esferas de moagem é um fator importante a ser considerado, sendo desejável que o vaso e as esferas sejam do mesmo material para que não haja contaminação. A densidade das esferas deve ser o suficiente para criar a força necessária para homogeneização ou moagem de alta energia.

A relação de massas esferas/pós é referida como BPR (**balls to powder ratio**) ou CR (**charge ratio**) sendo normalmente de 10:1 em moinhos de bolas convencionais do tipo SPEX ou planetário, em moinho de atrito esta relação pode chegar a 100:1. O aumento da relação das massas esferas/pós aumenta a energia do sistema. A presença de baixos valores de BPR e de velocidade de moagem tendem a formar fases metaestáveis, enquanto altos valores destes parâmetros favorecem a formação de fases estáveis.

A atmosfera de moagem ocorre normalmente sob vácuo ou após “lavagem” com gás inerte (Ar, He) para minimizar a contaminação do pó; às vezes, atmosfera de nitrogênio pode contribuir para minimizar a oxidação do pó (exceto para metais refratários). A manipulação dos pós deve ser feita em cabine **Glove Box**. O uso de N₂, O₂ ou H₂ permite a formação de nitretos, óxidos e hidretos, respectivamente.

Os agentes controladores de processo ou lubrificantes podem ser sólidos, líquidos ou gasosos (ácidos esteárico e bórico, metanol, etanol, hexano) constituindo entre 1-5% em peso da massa total dos pós. Esses agentes são usados em processos que os mecanismos de soldagem de partículas de pós (agregados) prevalecem, especialmente em misturas de pós dúcteis, diminuem a tensão superficial (energia de superfície); aumentam os mecanismos de endurecimento por dispersão aumentando os valores de resistência e dureza. Os agentes são incorporados na composição final do produto, formando óxidos, carbeto. O uso dos lubrificantes depende da natureza do pó e da pureza do produto final.

A temperatura define a constituição do produto final. Normalmente a extensão do limite de solubilidade diminui com o aumento da temperatura, por exemplo, pós de Cu-37%-atAg (Zr-Al, Ni-Ag) à temperatura ambiente, formam amorfo mais fase cristalina enquanto que em moagem à 200°C uma solução sólida é formada. Outro exemplo são pós de Ni-Ti, Ni-Zr os quais durante a moagem à temperatura ambiente

não apresentam a formação de fase amorfa, a qual é formada apenas na moagem com temperatura de 200°C.

2.4.2 Mecanismos de formação de moagem de alta energia.

O processo de moagem de alta energia acontece por meio de repetidos processos de soldagem e fratura e re-soldagem dos pós. O impacto deforma plasticamente levando ao endurecimento pela deformação e fratura; as novas superfícies geradas conduzem ao processo de soldagem, aumentando os tamanhos das partículas. Em caso de partículas dúcteis, esta tendência prossegue, ocorrendo a formação de camadas de cada componente. Acontece então a fratura por mecanismos de fadiga e/ou fragmentação de partículas frágeis, as quais continuam a reduzir de tamanho na ausência de fortes forças aglomerantes. A Figura 9 demonstra esta sequência na qual no início da moagem o tamanho das partículas tendem a aumentar as pequenas com a tendência de se unirem e após determinado tempo então o tamanho das partículas diminuem concluindo o processo de moagem.

O processo de moagem de alta energia depende das características dos componentes: dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil, contudo, a eficiência da redução de tamanhos de partículas é baixa (1%) em um moinho de bolas convencional.

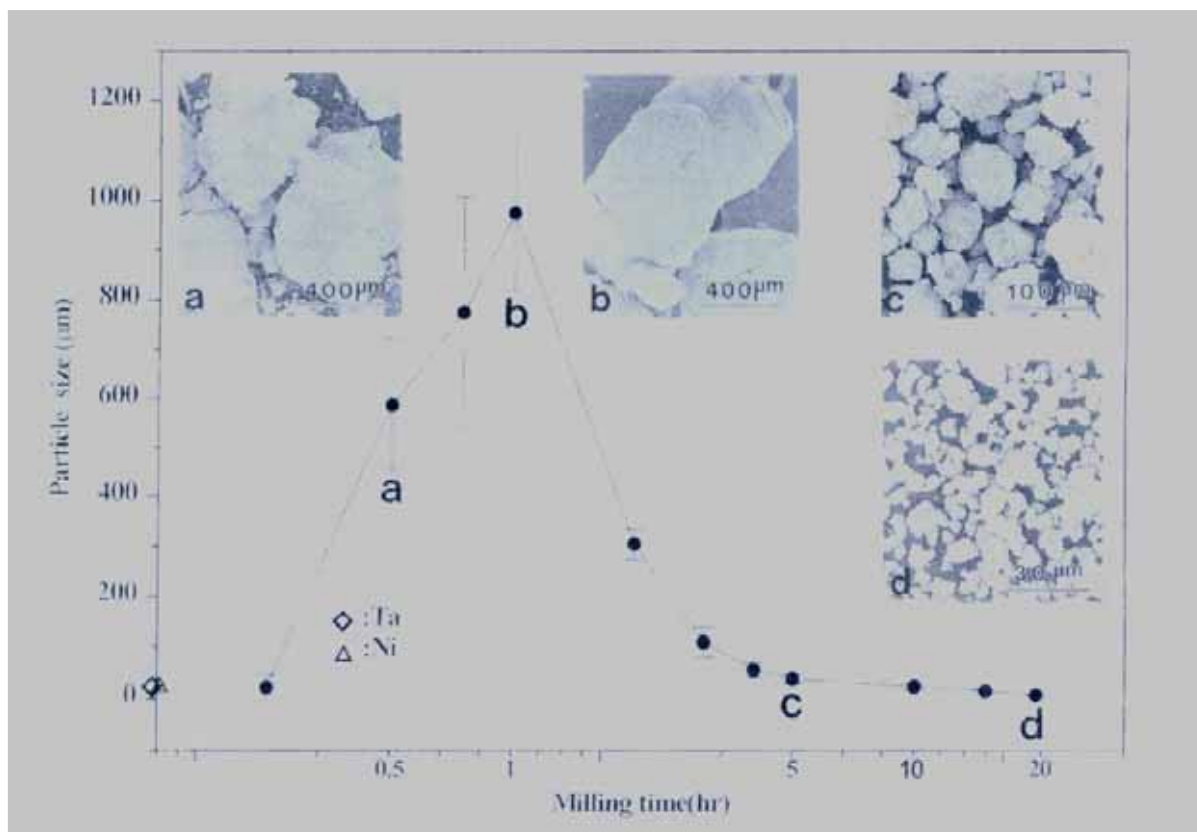


Figura 9 – Processo de distribuição do tamanho das partículas durante a moagem.

O conhecimento das características dos componentes facilita a observação das etapas do processo:

- Componentes do tipo dúctil-dúctil:

Nestes tipos de componentes prevalecem os mecanismos de soldagem. Inicialmente ocorre o achatamento das partículas por um processo de micro-forjamento, acontece o revestimento das esferas e da parede do vaso, o que minimiza a contaminação, podendo gerar heterogeneidade. Num estágio subsequente há a formação de uma estrutura lamelar com o aumento dos tamanhos das partículas. Posteriormente ocorre o endurecimento por deformação e as partículas são fragmentadas resultando em partículas arredondadas. Então, é neste momento que o processo de moagem de alta energia começa a ocorrer, mediante diminuição do

espaçamento interlamelar e finalmente, a ligação química ocorre em nível atômico na formação de solução sólida, intermetálicos ou até amorfos. A Figura 10, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra um exemplo de lamelas de pós Ag-Cu.

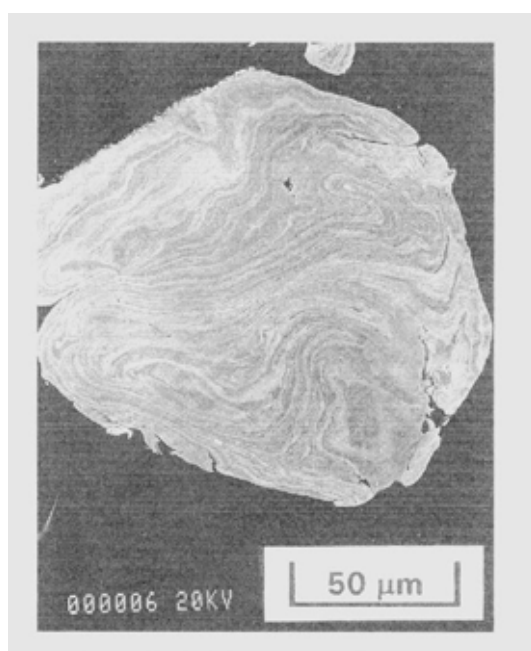


Figura 10 – MEV de lamelas de pós Ag-Cu.

- Componentes do tipo dúctil-frágil:

As ligas ODS são exemplos clássicos. Nos estágios iniciais, as partículas dúcteis são achatadas pelas colisões, enquanto as partículas frágeis são fragmentadas e diminuídas. A Figura 11 ilustra a sequência nestes casos em que : (a) as partículas frágeis são incrustadas nos espaçamentos interlamelares ; (b) após, ocorre endurecimento por deformação e a diminuição do espaçamento entre as lamelas e do tamanho das partículas frágeis; e (c) partículas frágeis ficam uniformemente dispersas na matriz (se não houver solubilização).

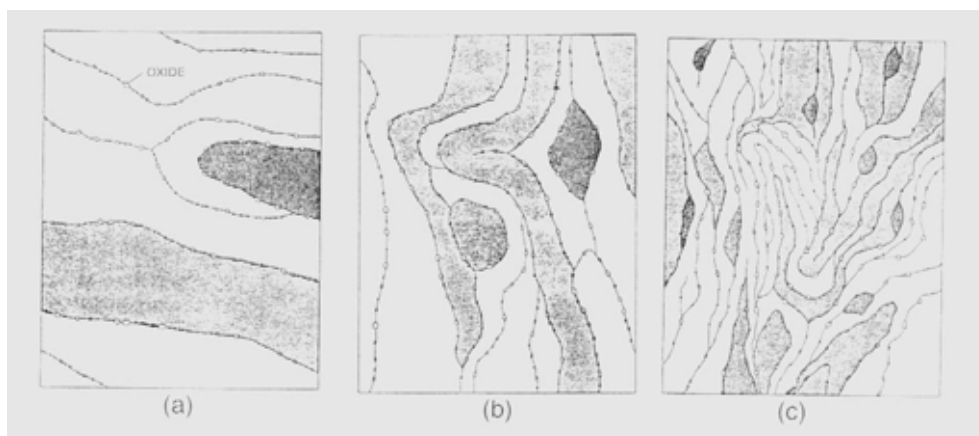


Figura 11 – Esquema da evolução microestrutural durante a moagem de componentes dúctil-frágil.

- Componentes do tipo frágil-frágil:

Sabe-se que é necessário pelo menos 15%-peso de componentes dúcteis para ocorrência de moagem de alta energia, a partir do qual não seria possível a moagem em misturas de pós do tipo frágil-frágil pela ausência de mecanismos de soldagem. A Figura 12 ilustra uma mistura frágil-frágil de pós Si-Ge . Os componentes frágeis são fragmentados continuamente, até atingir o limite (**limit of comminution**) e durante a moagem, partículas de maiores valores de dureza (Si) ficam incrustadas em outras “menos frágeis” de Ge, diminuindo as distâncias para difusão.

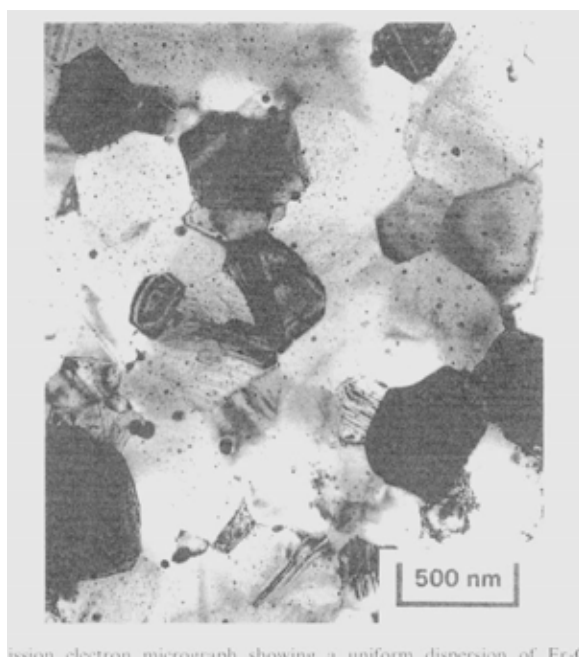


Figura 12 – MEV mostrando partículas de Si incrustadas em uma matriz de Ge após moagem por 12 h.

Com a aplicação correta da moagem de alta energia obtêm-se vantagens, tais como, produção de partículas finas de pós (normalmente óxido) usadas como dispersóides, extensão dos limites de solubilidade, refinamento dos tamanhos de grãos em escala manométrica, Síntese de novas fases cristalinas ou quase-cristalinas, desenvolvimento de fases amorfas, desordenamento de intermetálicos ordenados, possibilidade de ligação química entre elementos imiscíveis, capacidade de induzir a reações químicas em baixas temperaturas, processo usado em escala laboratorial e industrial.

Como toda técnica vantagens e desvantagens são estabelecidas. Longos tempos de moagem podem tornar alto o nível de contaminação além da produção ou formação de fases indesejáveis; e os materiais em pó devem ser submetidos a processos subseqüentes como conformação mecânica a quente ou por processos de atmosfera controlada (COELHO et al., 2006).

Do ponto de vista tecnológico apresenta vantagens por ser relativamente simples, equipamentos de fácil operação, pode ser utilizada em processos de beneficiamento

que não podem ser executados por outras técnicas, seja pela dificuldade operacional, seja pela questão econômica.



Figura 13 – Moinho de bolas planetário Fritsch P-5 para a preparação de pós das ligas Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As seguintes matérias-primas foram usadas para a preparação das ligas Ni-45Ti-5Mo, Ni-40Ti-10Mo, Ni-46Ti-2Mo-2Zr, Ni-48Ti-2Ta e Ni-45Ti-5Ta (%-at) por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente: Ni (99,8%-peso, esférico, < 200 mesh), Ti (99,9%-peso, esférico, < 150 mesh), Mo (99,8%-peso, irregular, > 40 mesh), Zr (min. 95,5%-peso e contendo até 4,5%-peso de Hf) e Ta (99,0%-peso, irregular, < 325 mesh).

O processo de moagem de alta energia foi realizado à temperatura ambiente e em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5, o qual está mostrado na Figura 13. Os seguintes parâmetros foram adotados para o processamento de misturas de pós Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Mo-Zr e Ni-Ti-Ta por moagem de alta energia: esferas (19 mm de diâmetro) e vasos (225 mL), velocidade de 300 rpm e uma relação de massas esferas-pós de 10:1. As amostras foram coletadas após diferentes tempos de moagem: 1, 3, 5, 7, 8 e 10 h. Para minimizar a contaminação atmosférica e o risco de uma ignição espontânea, os pós foram manipulados no interior da cabina Glove Box mostrada na Figura 14. Com o objetivo de aumentar a recuperação de pós no interior do vaso, foi adotada uma etapa adicional de 20 minutos de moagem em meio líquido (álcool isopropílico), após 10 h de processamento em meio seco. Para remoção do álcool isopropílico, foi usada uma lâmpada que emite radiação infravermelha.



Figura 14 – Cabina Glove Box para a manipulação dos pós Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr.

Na sequência, foi realizado o processo de consolidação por prensagem a quente dos pós Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Mo-Zr e Ni-Ti-Ta. O processo foi conduzido sob vácuo à 900°C por 1 h usando uma matriz de grafite revestida com BN e níveis de pressão próximos de 20 MPa. A Figura 15 mostra o equipamento utilizado neste trabalho. Dessa forma, foram produzidas pastilhas cilíndricas com 20 mm de diâmetro e cerca de 10 mm de altura.



Figura 15 – Sistema de prensagem a quente para a consolidação dos pós Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr.

Para viabilizar a observação microestrutural dos materiais produzidos por prensagem a quente, as amostras foram devidamente preparadas de acordo com as

técnicas convencionais de metalografia. Assim, estas foram cortadas, embutidas a quente usando resina fenólica, lixadas (com lixas na sequência de 220, 320, 400, 600 e 1200 grana) e polidas com o auxílio de uma suspensão de sílica coloidal. As amostras dos pós Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Mo-Zr e Ni-Ti-Ta e dos produtos consolidados foram caracterizadas com o auxílio de técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS).

Os experimentos de difração de raios X foram realizados em equipamento marca Shimadzu modelo DRX-6000 à temperatura ambiente, usando radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ e um filtro de Ni. Os seguintes parâmetros foram adotados: tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, ângulo de difração de 10° e 80° , passo de $0,05^\circ$, tempo de contagem de 3 s. A partir dos difratogramas de raios X, as fases presentes em pós e produtos consolidados foram determinadas com base nas fichas JCPDS (JCPDS, 1979) e com o auxílio do programa de computador Powdercell (NOLZE and KRAUS, 1998). A Figura 16 mostra o equipamento utilizado neste trabalho, o qual está instalado nas dependências do DEMAR-EEL-USP.



Figura 16 – Equipamento utilizado para a realização de experimentos de difração de raios X dos pós (e dos produtos prensados a quente) Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr produzidos neste trabalho.

Imagens das partículas de pós e das microestruturas formadas em ligas Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Mo-Zr e Ni-Ti-Ta foram obtidas nos modos de elétrons secundários e de

elétrons retro-espalhados, respectivamente, em um equipamento marca LEO modelo VP-1450 instalado no DEMAR-EEL-USP, Figura 17. Os teores de Ni, Ti, Mo, Zr e Ta encontrados em fases das ligas Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Mo-Zr e Ni-Ti-Ta foram obtidas por EDS-MEV usando os padrões elementares internos, em regiões com dimensões adequadas para evitar a interferência de fases vizinhas.

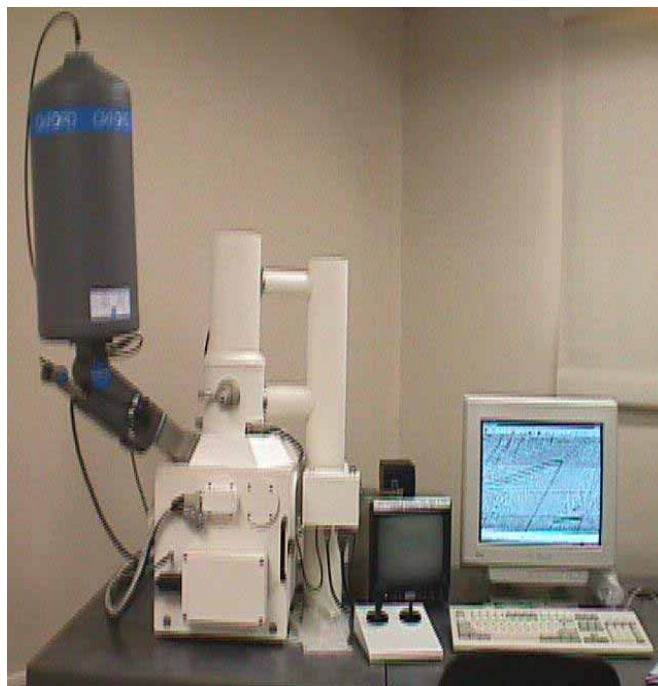


Figura 17 – Microscópio eletrônico de varredura (EEL-DEMAR-USP) utilizado para a obtenção de imagens (nos modos elétrons secundários e elétrons retroespalhados) e medidas de espectrometria por dispersão de energia dos pós (e dos produtos prensados a quente) Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr produzidos neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Sobre a preparação e a caracterização estrutural das ligas Ni-45Ti-5Mo e Ni-40Ti-10Mo (%-at)

Os resultados de difração de raios X dos pós da liga Ni-45Ti-5Mo processados por diferentes tempos de moagem estão mostrados na Figura 18 (a, b, c, d.) Para ambas as composições, Ni-45Ti-5Mo e Ni-40Ti-10Mo, foi notado um comportamento similar durante o processamento dos pós por moagem de alta energia. Após moagem por 20 min., apenas picos de Ni, Ti e Mo foram identificados nestas misturas de pós, como pode ser observado na Figura 18 (a) a seguir:

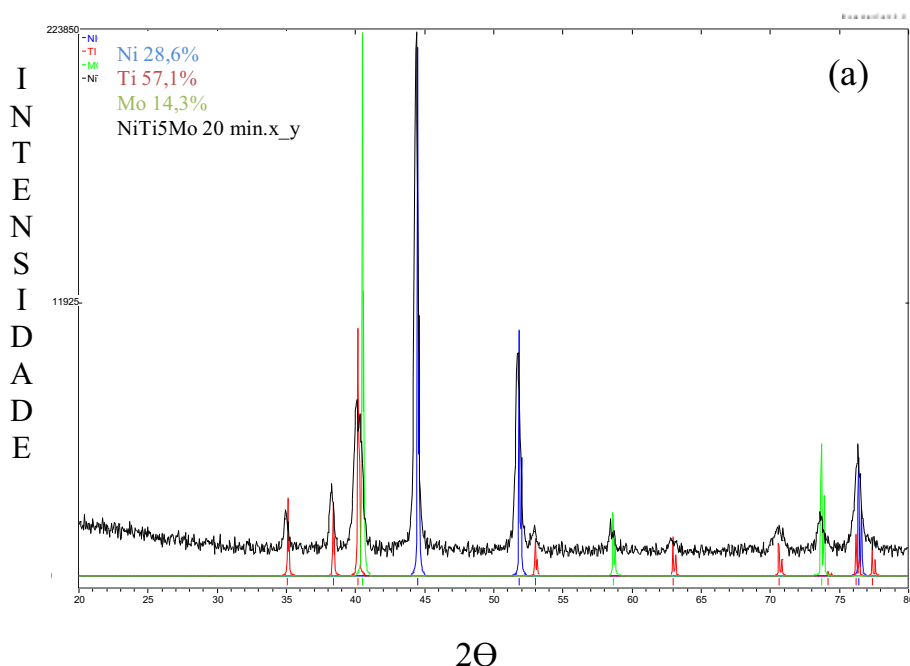


Figura 18 (a)- Difratoograma de raios X dos pós Ni-45Ti-5Mo moídos durante 20 minutos.

Após moagem por 60 min., observou-se que os picos de Ni e Ti foram deslocados para a direção de maiores ângulos de difração (2θ), indicando que átomos elementares foram dissolvidos na estrutura dessas fases. Ainda, foi notada a formação de picos, de outra fase, próximo do ângulo de difração de 40° , como pode ser observado na Figura 18 (b), a seguir:

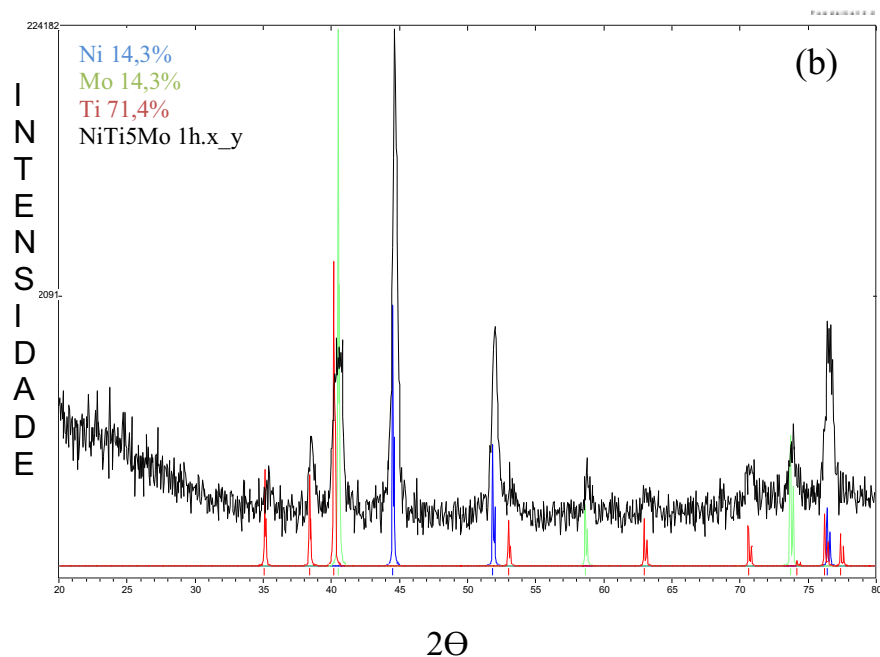


Figura 18 (b) – Difratoograma de raios X dos pós Ni-45Ti-5Mo moídos por 60 minutos

No caso dos pós Ni-40Ti-10Mo, foram identificados somente picos das fases NiTi, Ni_4Ti_3 e Mo, indicando que o processo de “mechanical alloying” foi atingido. Resultados similares foram encontrados em pós Ni-45Ti-10Mo moídos por 5h (em meio seco) , conforme Figura 19 a .

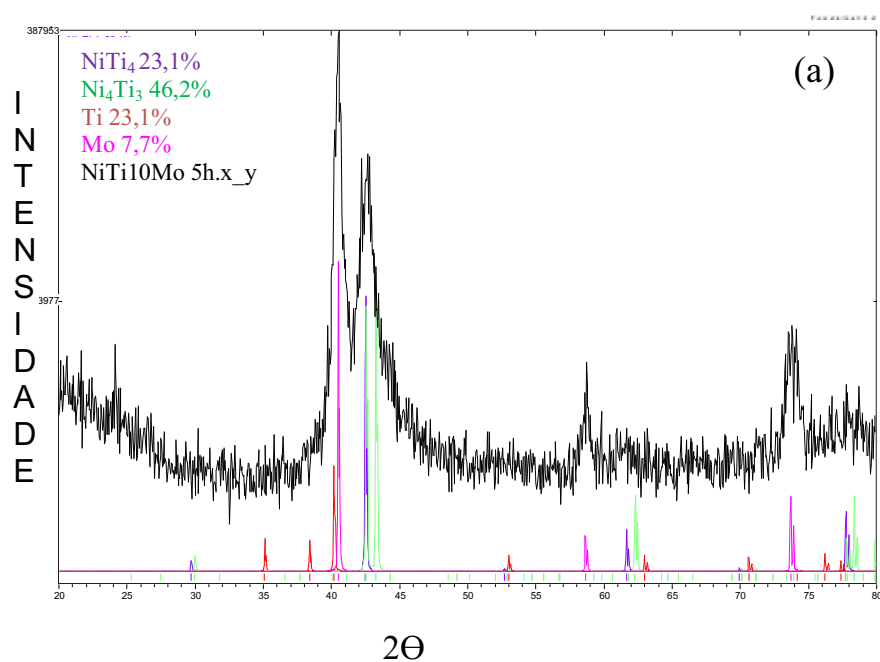


Figura 19 (a)- Difratoograma de raios X dos pós de Ni-40Ti-10Mo após 300min.(5H) de moagem.

Entretanto, uma pequena quantidade de material foi recuperada e o processo de moagem em meio líquido foi então adotado por mais 120 minutos (2 horas), sendo as amostras representadas pelo tempo total de moagem de 360 minutos (6 horas) 420 minutos (7 horas). Os difratogramas de raios X de pós Ni-45Ti-5Mo moídos 360 minutos (6 horas), Figura 19 c, e 420 minutos (7 horas), Figura 19 d, indicaram a presença de picos das fases Ni, Ti, Mo, NiTi e Ni_4Ti_3 .

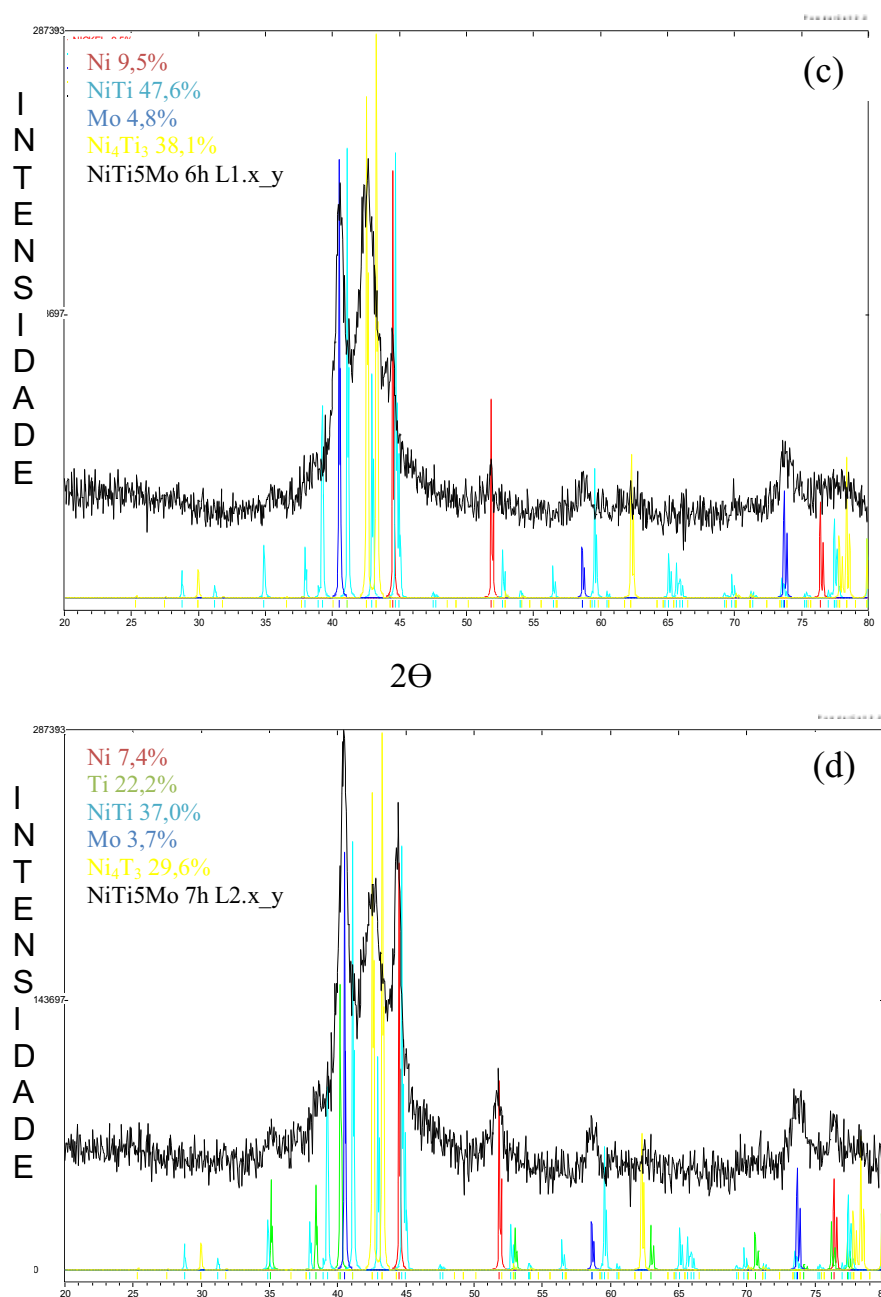


Figura 19 – Difratogramas de raios X dos pós Ni-45Ti-5Mo moídos por diferentes tempos de moagem (min.): (c) 360, (d) 420.

No caso dos pós Ni-40Ti-10Mo moídos por 6 horas (Figura 20b) e 7 horas (Figura 20c), as mesmas fases foram encontradas após processamento em meio líquido. Deve ser lembrado que as camadas revestidas mais internas são aquelas formadas por materiais processados por menores tempos de moagem.

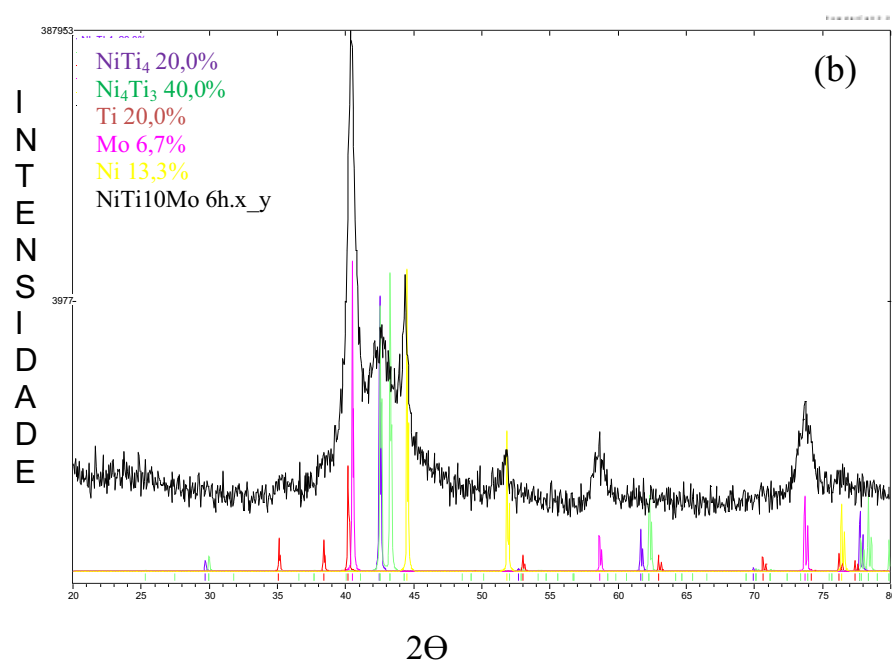


Figura 20 – Difratoogramas de raios X dos pós Ni-40Ti-10Mo moídos por 360 minutos

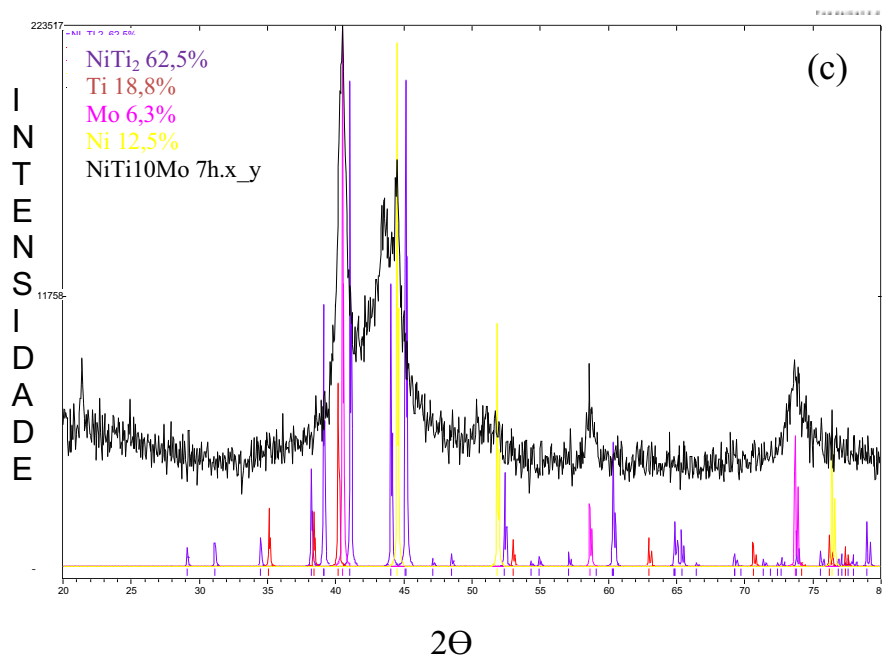


Figura 20 – Difratoformas de raios X dos pós Ni-40Ti-10Mo moídos por 420 minutos

Foi notado um comportamento similar durante o processamento das misturas de pós Ni-45Ti-5Mo e Ni-40Ti-10Mo (%-at) por moagem de alta energia, o qual está representado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de pós Ni-40Ti-10Mo moídas por diferentes tempos (min.): 20, 60, 300, 360 e 420, conforme Figuras 21 (a, b, c, d, e).

Após moagem por 20 min. (Figura 21 a), notou-se que os tamanhos das partículas de pós Ni-40Ti-10Mo foram aumentados, indicando a ocorrência significativa de mecanismos de soldagem a frio de partículas dúcteis.

Com a continuidade do processo de moagem até 60 min. (Figura 21b), as partículas de pós Ni-40Ti-10Mo indicaram a presença de partículas menores e de trincas, com a ocorrência de fraturas mais acentuada devida a introdução de mecanismos de endurecimento por deformação, por formação de solução sólida e pelo início de formação de fases intermetálicas. A Figura 22 mostra a microestrutura típica de partículas de pós Ni-40Ti-10Mo moídas por 60 min., a qual indica a presença de lamelas e precipitados.

Após moagem por 5h de pós Ni-40Ti-10Mo, observou-se a presença de partículas com tamanhos uniformes e inferiores a 300 μm , conforme está mostrado na Figura 21(c).

Após moagem em meio líquido de pós Ni-40Ti-10Mo, foi obtida uma recuperação de pós em torno de 70% após 2 horas de moagem em meio líquido (totalizando 7 horas de moagem). Nesta etapa, notou-se a presença de tamanhos de partículas uniformes e inferiores a $100\mu\text{m}$.

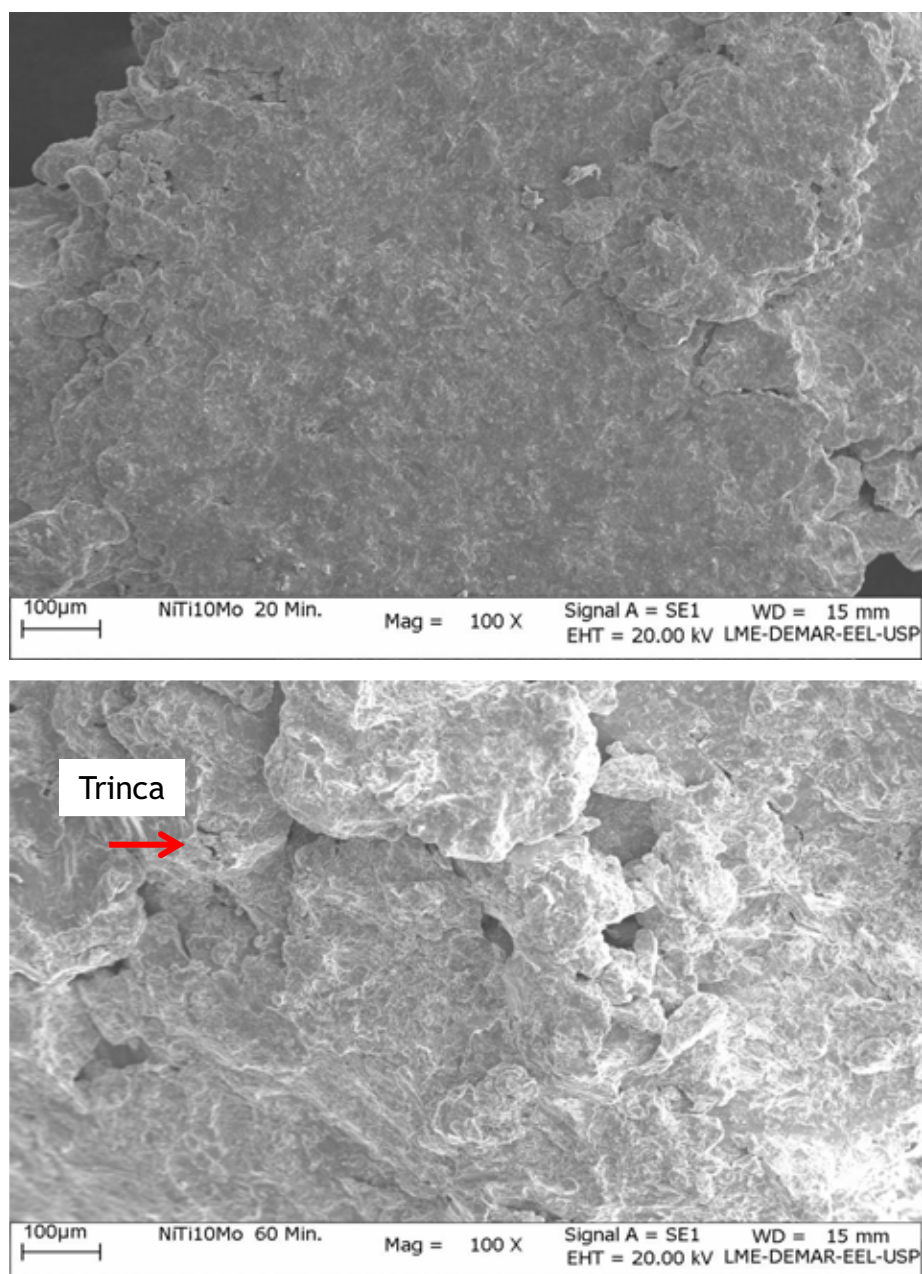


Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pós Ni-40Ti-10Mo produzidos após diferentes tempos de moagem (min.): (a) 20, (b) 60, (c) 300, (d) 360 e (e) 42

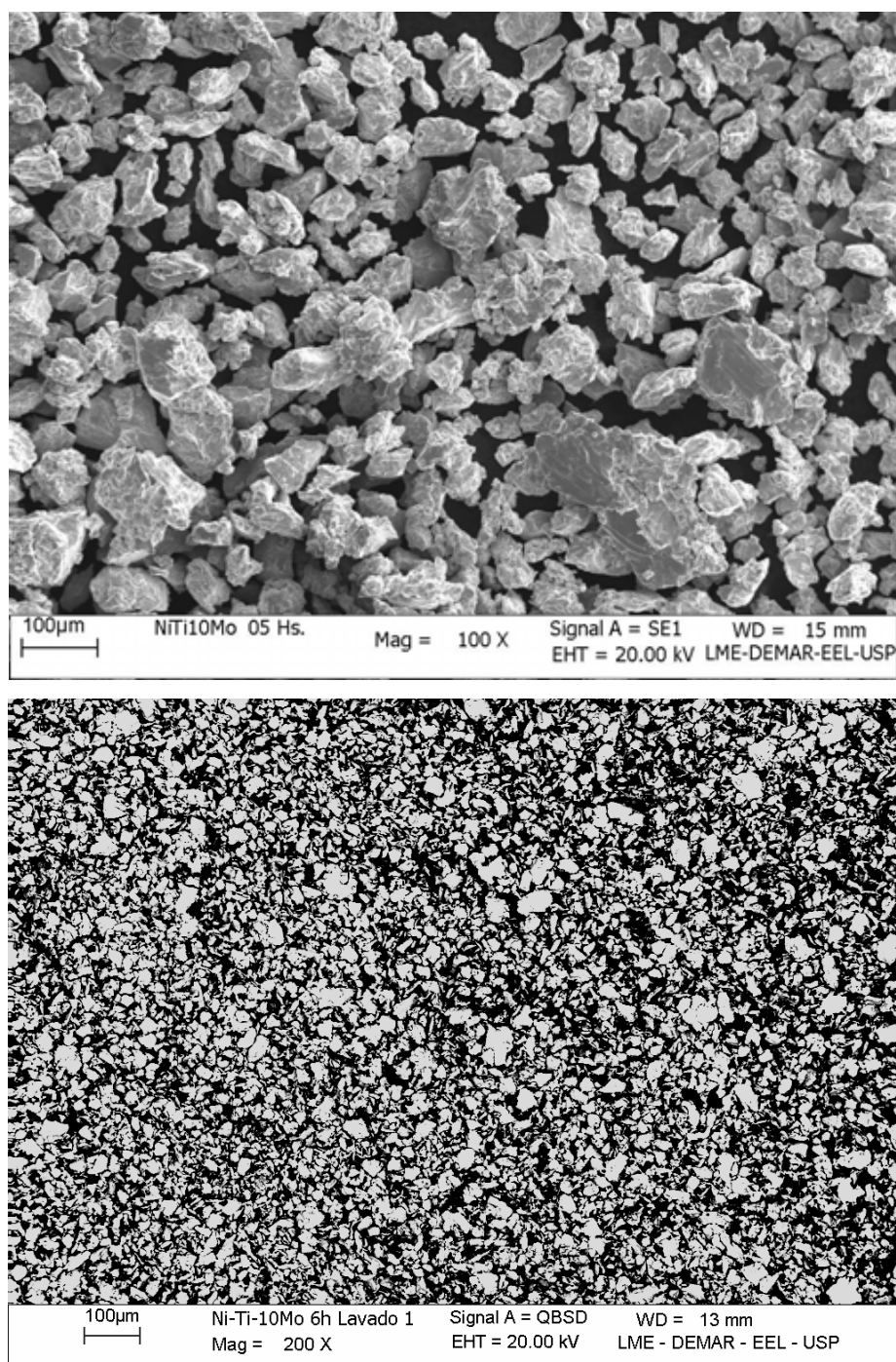


Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pós Ni-40Ti-10Mo produzidos após diferentes tempos de moagem (min.): (a) 20, (b) 60, (c) 300, (d) 360 e (e) 420.

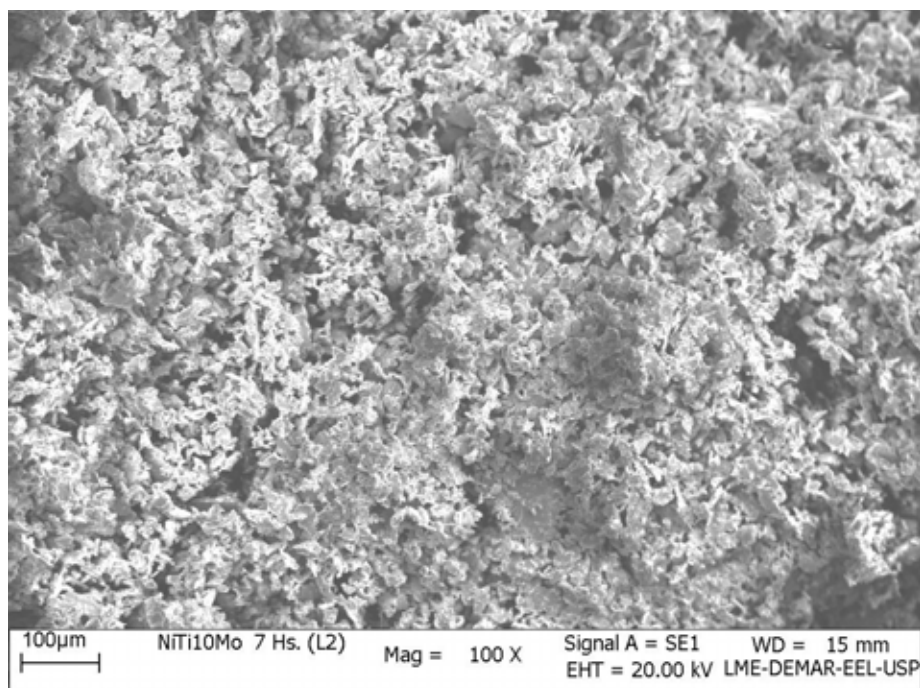


Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pós Ni-40Ti-10Mo produzidos após diferentes tempos de moagem (min.): (a) 20, (b) 60, (c) 300, (d) 360 e (e) 420.

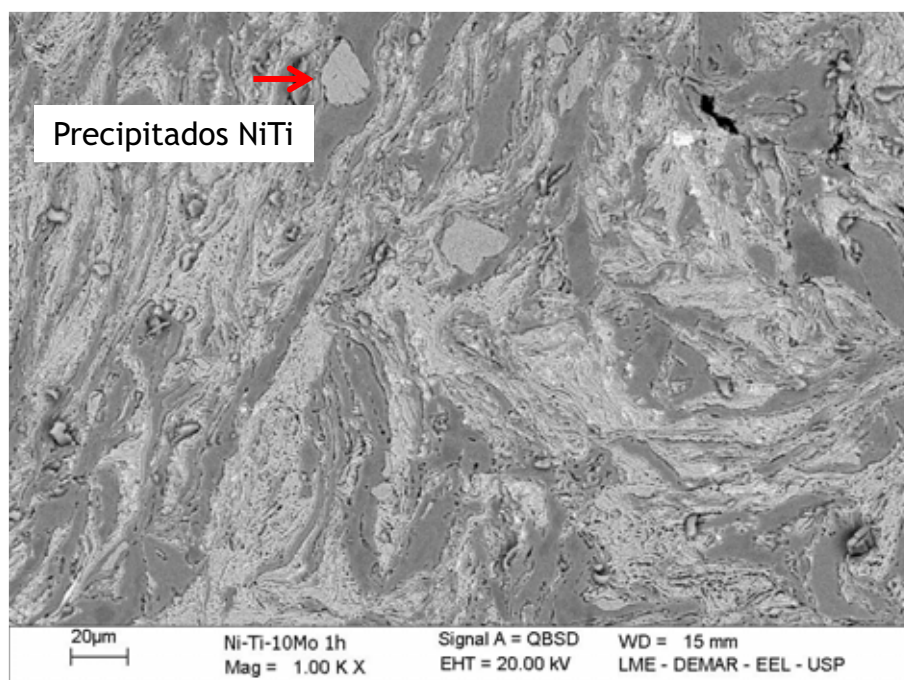


Figura 22 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de pós Ni-40Ti-10Mo produzidos após moagem por 60 min. , mostrando a presença de lamelas e precipitados de NiTi.

As micrografias (MEV) das ligas Ni-45Ti-5Mo e Ni-40Ti-10Mo prensadas a quente estão mostradas nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Os resultados indicaram que a rota utilizada, moagem de alta energia e prensagem a quente, contribuiu a obtenção de amostras com estruturas homogêneas e contendo uma pequena quantidade de poros. A microestrutura da liga Ni-45Ti-5Mo indicou a presença das fases NiTi e Ni₃Ti e outra fase em região rica em molibdênio (com coloração branca), enquanto que as fases NiTi e NiTi₂ foram encontradas na microestrutura da liga Ni-40Ti-10Mo.

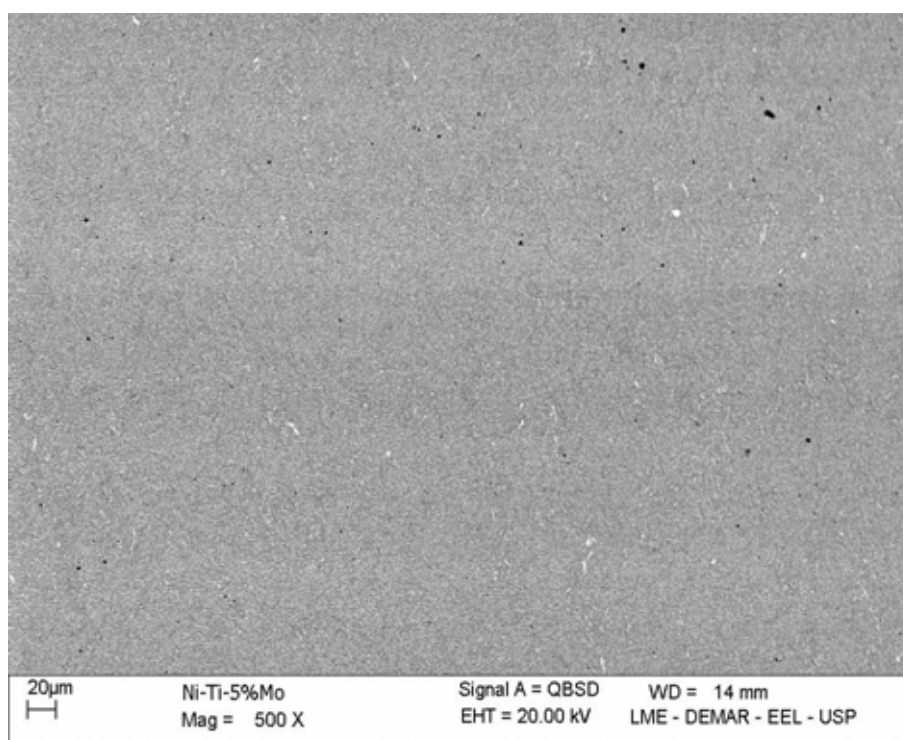


Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ni-45Ti-5Mo produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente.

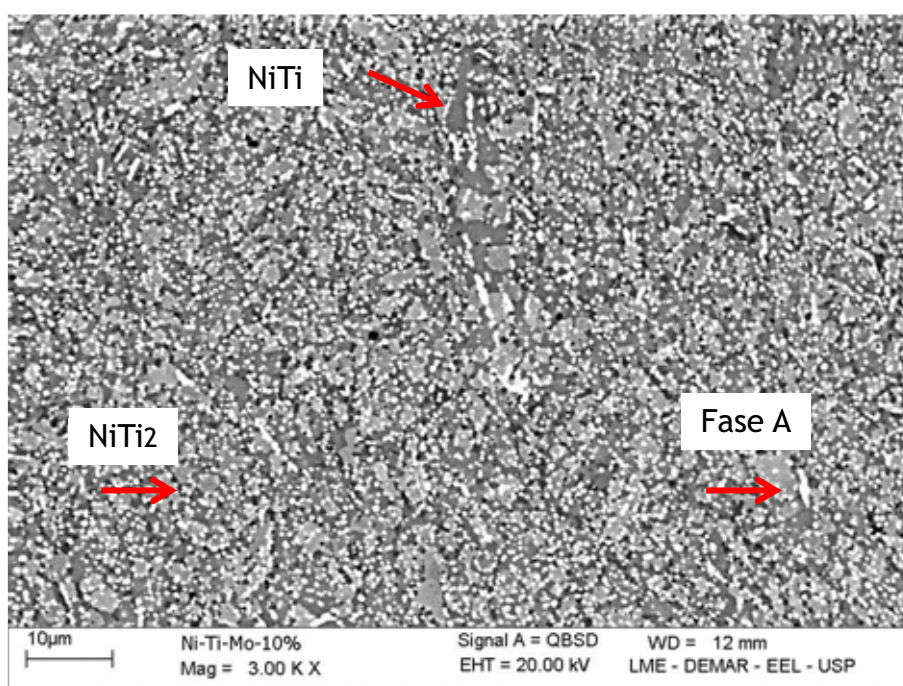
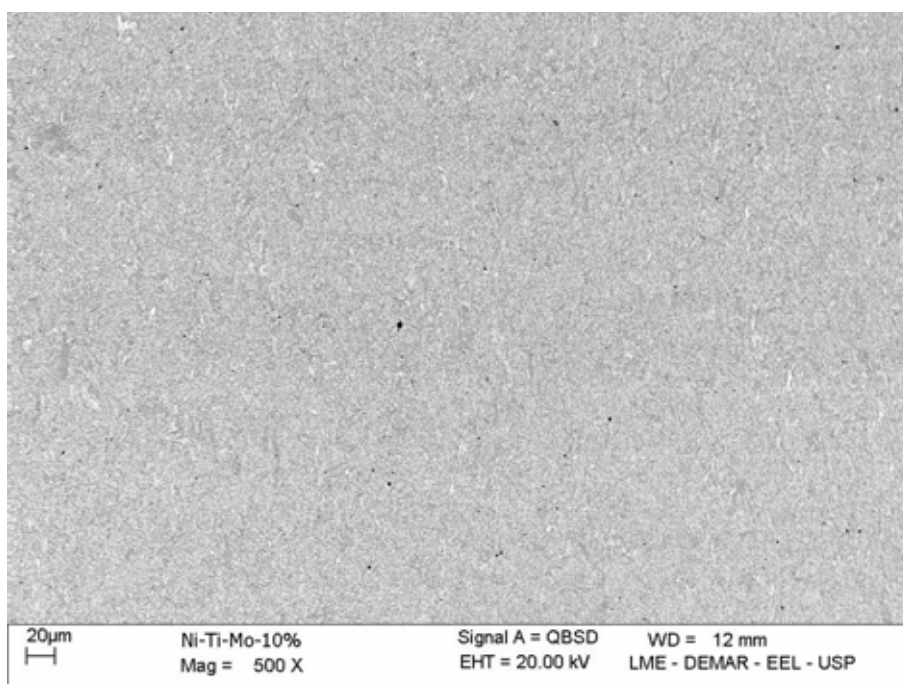


Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ni-40Ti-10Mo produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente.

A Tabela 1 mostra os resultados de espectrometria por dispersão de energia (EDS) da liga Ni-45Ti-5Mo prensada a quente. As fases Ni_3Ti e NiTi foram identificadas na microestrutura da liga Ni-45Ti-5Mo prensadas a quente, as quais

dissolveram teores de molibdênio próximos de 1,0 %-at. Além disso, outra fase ainda não identificada foi formada durante o processo de consolidação por prensagem a quente, apresentando teores de 16Ni-25Ti-59Mo (%-at). De acordo com as seções isotérmicas a 900°C e 1200°C do sistema Ni-Ti-Mo, nenhuma fase ternária é prevista nesta região, nestes diagramas de fases. Neste trabalho, esta fase está mencionada como fase A. Esta fase pode estar relacionada com alguma estrutura do sistema Mo-Ti, Mo-Ni ou Mo-Ti-Ni.

Tabela 1 – Resultados de EDS-MEV mostrando os teores de Ni, Ti e Mo das fases formadas na liga Ni-45Ti-5Mo (%-at) prensada a quente.

	NiTi5Mo	Ni	Ti	Mo
Fases				
Fase A	16,23±8,38	25,16±5,35	58,60±12,50	
Ni ₃ Ti	73,70±0,40	26,15±0,57	0,47±	
NiTi	50,17±2,58	49,05±2,84	1,04±0,45	

No caso da liga Ni-40Ti-10Mo, foram encontrados teores similares da fase NiTi e da fase A (Tabela 2). Ainda, a microestrutura da liga revelou a presença da fase NiTi₂, dissolvendo teores de molibdênio inferiores a 3,0 at-%.

Tabela 2 – Resultados de EDS-MEV da liga Ni-40Ti-10Mo (%-at) prensada a quente, mostrando os teores de Ni, Ti e Mo das fases formadas.

NiTi10Mo	Ni	Ti	Mo
Fases			
Fase A	16,85±3,61	25,50±3,27	57,66±6,33
NiTi	49,03±0,99	50,16±0,32	1,22±0,15
NiTi ₂	36,44±2,49	61,26±2,12	2,30±0,76

4.2 Sobre a preparação e a caracterização estrutural das ligas Ni-48Ti-2Ta e Ni-45Ti-5Ta (%-at)

As Figuras 25 e 26 mostram os difratogramas de raios X de pós Ni-48Ti-2Ta (%-at) moídos por 1/3 e 1 h, respectivamente. Inicialmente, pode ser identificada a presença de picos de Ni, Ti e Ta, os quais ficaram deslocados para a direção de maiores ângulos de difração com o aumento do tempo de moagem. Este fato está relacionado com a deformação plástica severa introdução durante o processamento dos pós, bem como com a dissolução elementar na estrutura cristalina destas fases. Ainda, pode ser notado um aumento da intensidade relativa do pico principal do tântalo em pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 1 h, o qual está também relacionado com a superposição do pico principal do Ti- β nesta região, mediante sua estabilização por deformação e por dissolução parcial do tântalo (elemento estabilizador da fase beta). Todavia, este aumento relativo dos picos de difração do Ta estão também relacionados com seu peso atômico, visto que o sinal é intensificado para estruturas que apresentam com altos valores de ZAF (Z=peso atômico; A=absorbância; F=fluorescência).

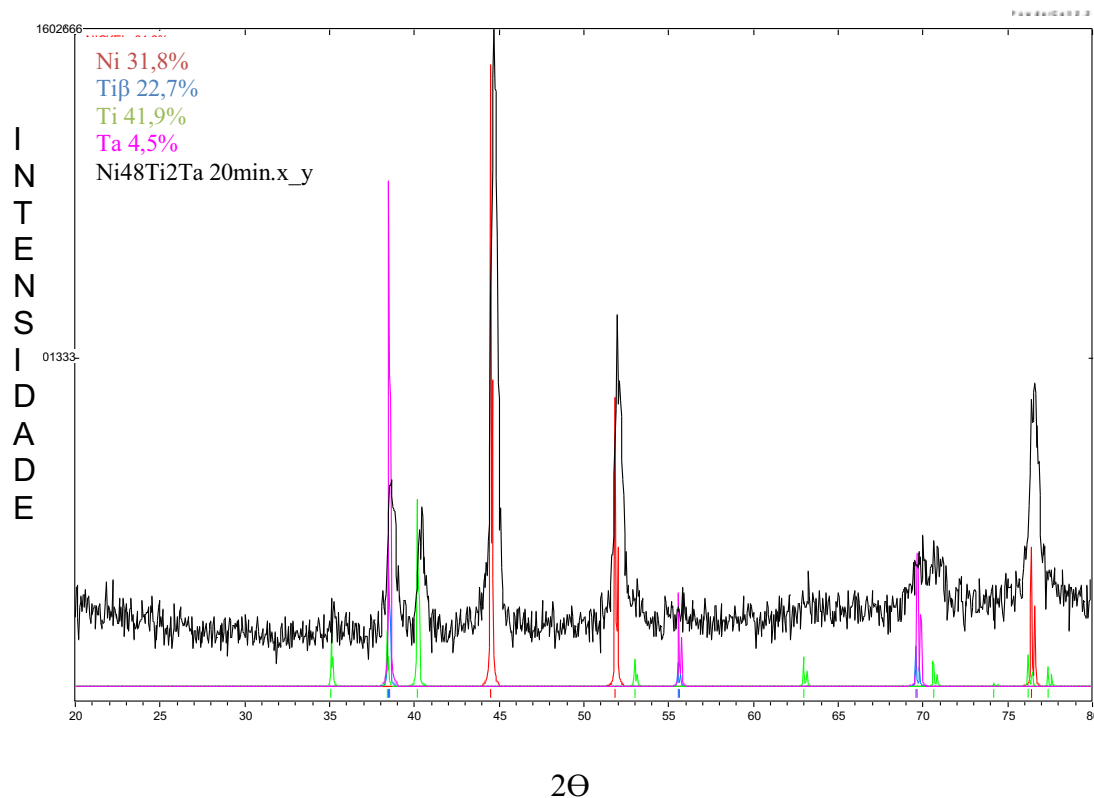


Figura 25 – Difratoigramas de raios X de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 1/3 h mostrando a presença de picos de Ni, Ti e Ta.

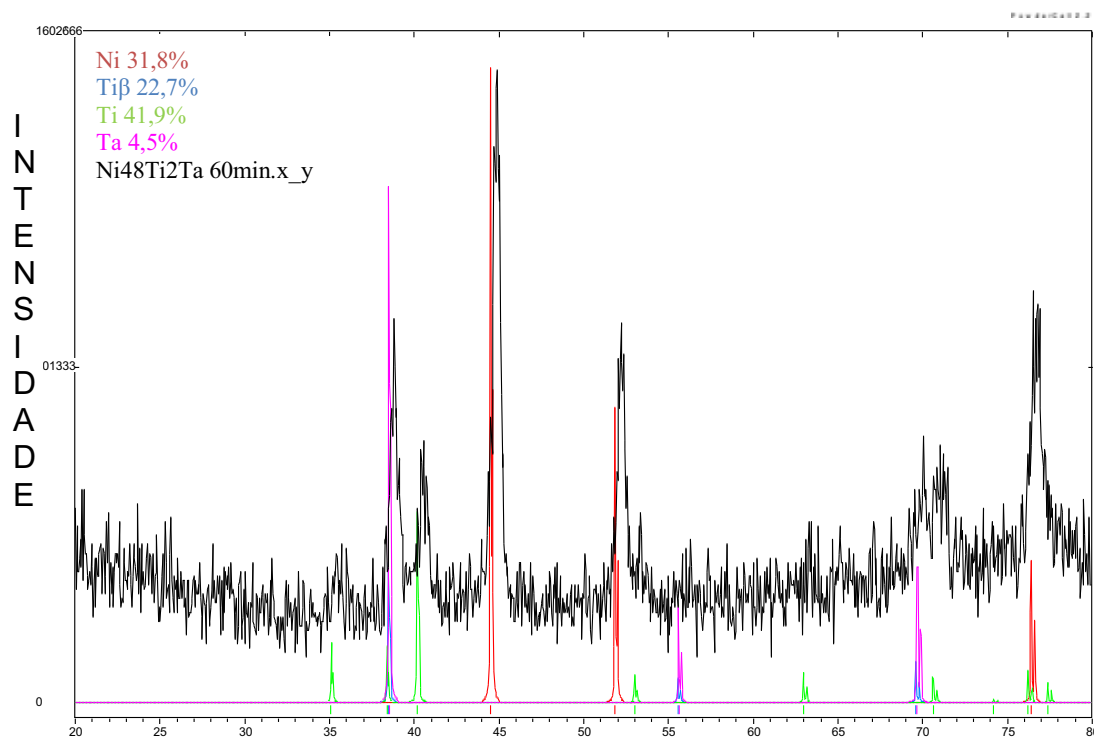


Figura 26 – Difratoigramas de raios X de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 1 h mostrando a presença de picos deslocados de Ni, Ti e Ta.

A Figura 27 mostra o difratograma de raios X de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 5 h em meio seco seguido por mais 3 h em meio líquido (álcool isopropílico). Os resultados indicaram a presença majoritária de picos das fases NiTi e Ni₄Ti₃. Contudo, podem ser observados ainda picos de Ni, Ti e Ta, indicando que a síntese de fases intermetálicas não foi finalizada.

De acordo com o programa de computador Powdercell, os parâmetros de rede do níquel ($a = 3,5236 \text{ \AA}$) foram inicialmente aumentados ($a = 3,5348 \text{ \AA}$) após moagem por 1/3 h e reduzidos ($a = 3,5199$) em pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 1 h, para valores próximos dos parâmetros de rede iniciais de sua estrutura cristalina. Em pós Ni-48Ti-2Ta recuperados após 2/3 e 3 h de moagem em meio líquido (álcool isopropílico), após moagem por 5 h em meio seco, foram encontrados parâmetros de rede (a) de $3,4671 \text{ \AA}$ e $3,4432 \text{ \AA}$, respectivamente. É importante ser lembrado que os pós inicialmente recuperados, após 2/3 h em meio líquido, representam os pós que foram processados por maiores tempos de moagem e que foram ultimamente soldados a frio na superfície das esferas e do vaso de moagem. Dessa forma, os resultados sugerem que o titânio difunde preferencialmente na estrutura cristalina do níquel nos tempos iniciais de moagem e que seus valores do parâmetro de rede tendem a retornar para valores de equilíbrio mediante a ocorrência de mecanismos de recristalização dinâmica e/ou reações exotérmicas.

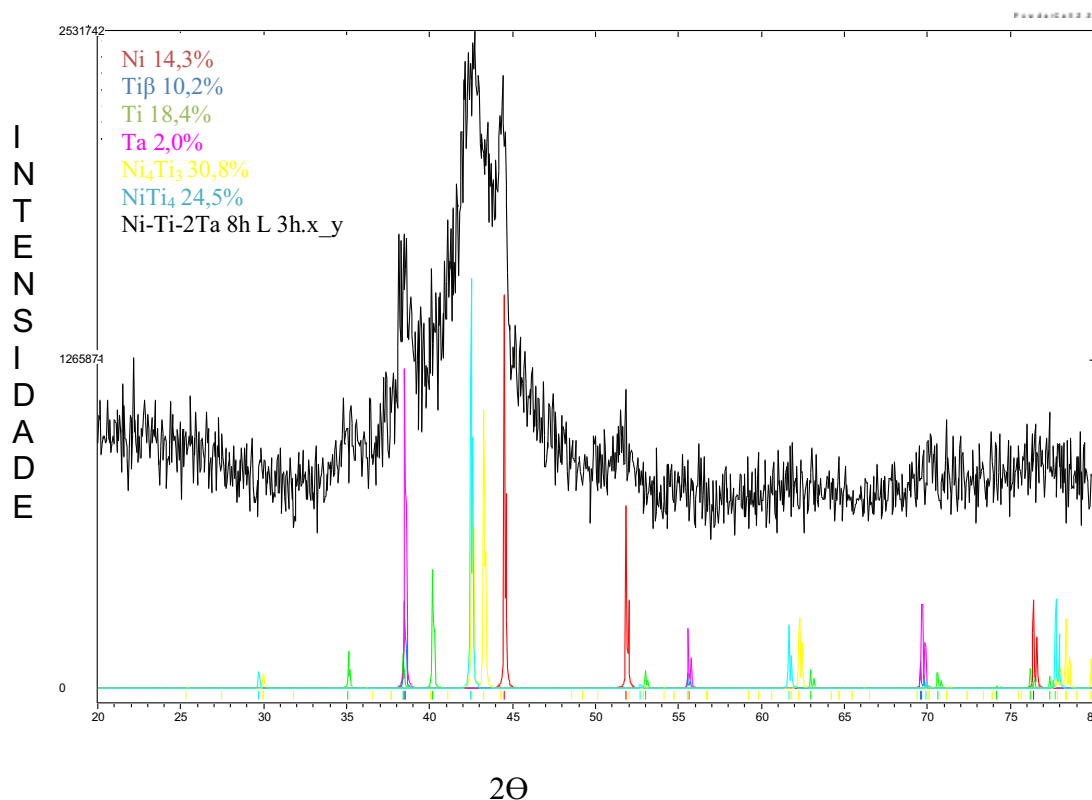


Figura 27 – Difratoograma de raios X de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 8 h (sendo 3 h de moagem em meio líquido) mostrando a presença de picos de NiTi e Ni_4Ti_3 , além de picos de Ni, Ti e Ta.

Como esperado, a intensidade relativa dos picos de tântalo foi aumentada em pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 1 h, como pode ser observado no difratograma de raios X da Figura 28. Da mesma forma, os picos de Ni e Ti foram também identificados, os quais ficaram deslocados para a direção de maiores ângulos de difração. Além disso, os picos de níquel ficaram alargados e apresentaram valores da largura máxima à meia altura (FWHM) de $0,47^\circ$ e $0,42^\circ$ em pós Ni-45Ti-5Ta e Ni-48Ti-2Ta, respectivamente, indicando que o aumento da adição de tântalo contribuiu para intensificar os mecanismos de deformação plástica durante o processo de moagem.

De forma similar ao que foi notado em pós Ni-48Ti-2Ta, os parâmetros de rede do níquel ficaram próximos de 3,5218.

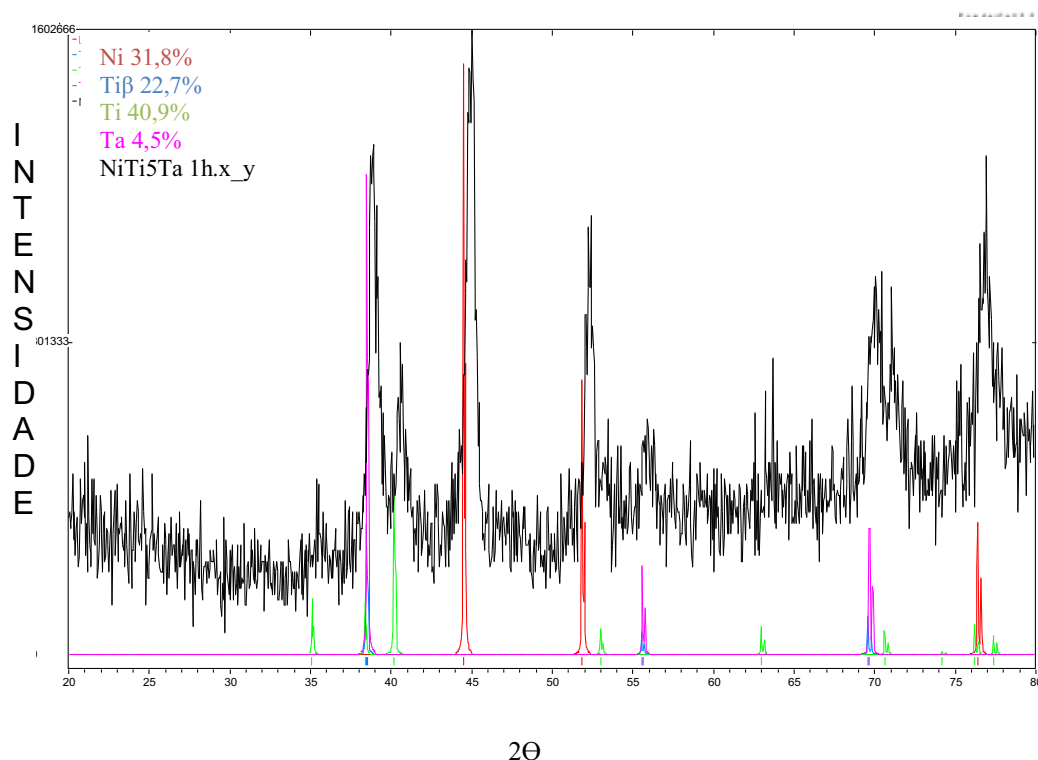


Figura 28 – Difratoograma de raios X de pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 1 h mostrando a presença de picos de Ni, Ti e Ta, os quais estão deslocados para a direção de maiores ângulos de difração.

As Figuras 29 e 30 mostram os difratogramas de raios X dos pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 2/3, 3 e 5 h de moagem em meio líquido, após 5 h de moagem em meio seco. Os resultados indicaram que os pós inicialmente soldados a frio (recuperados após 5 h de moagem em meio líquido) apresentaram valores de parâmetros de rede de 3,4844, enquanto que aqueles pós recuperados após 2/3 h apresentaram valores de 3,5024.

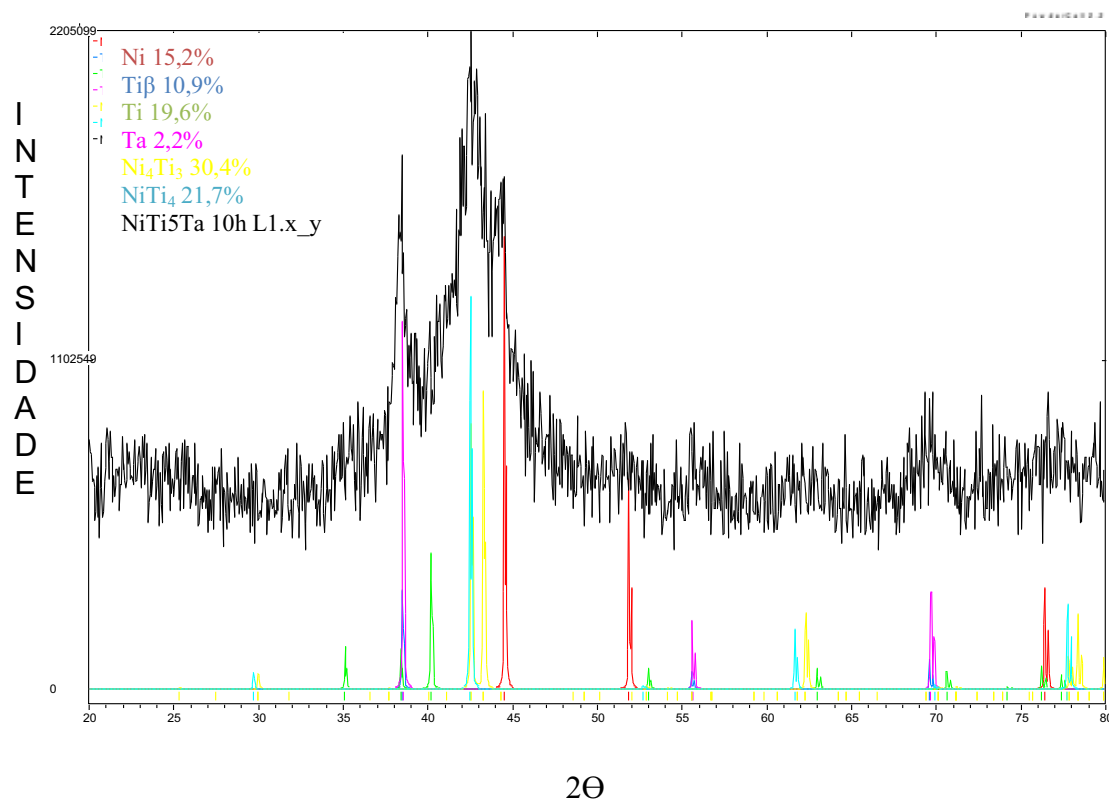
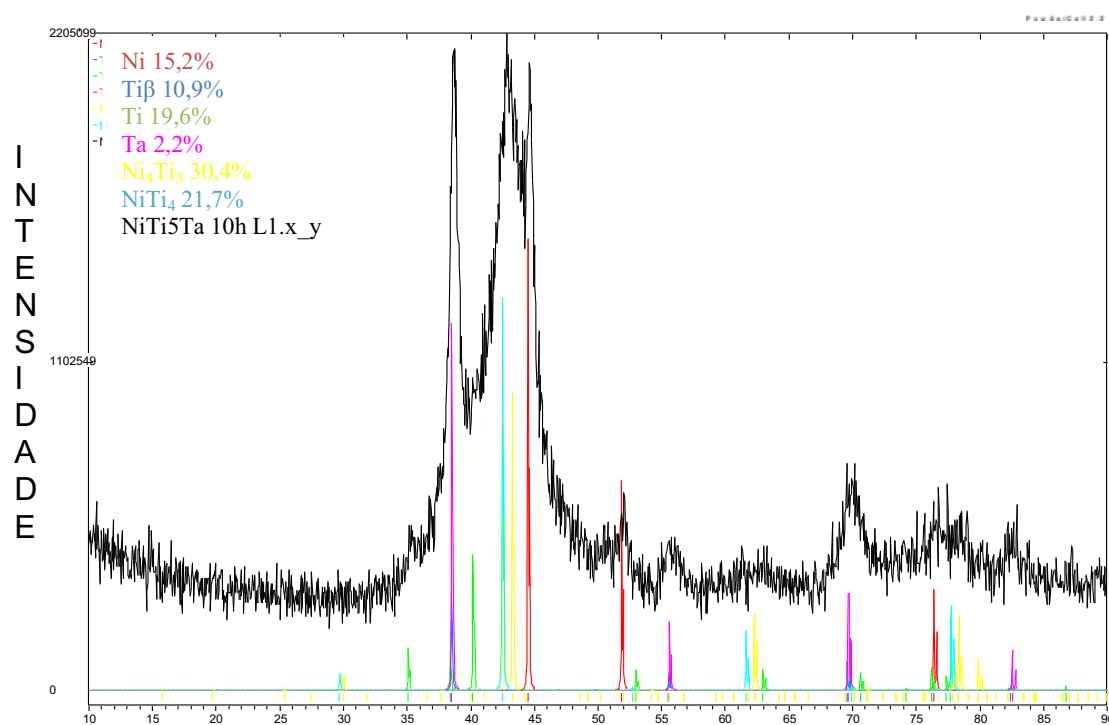


Figura 29 – Difratoograma de raios X de pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 5 h (em meio seco) seguido de 40 minutos em meio líquido (álcool isopropílico) mostrando a presença de picos de NiTi e Ni₄Ti₃, além de picos de Ni, Ti e Ta.



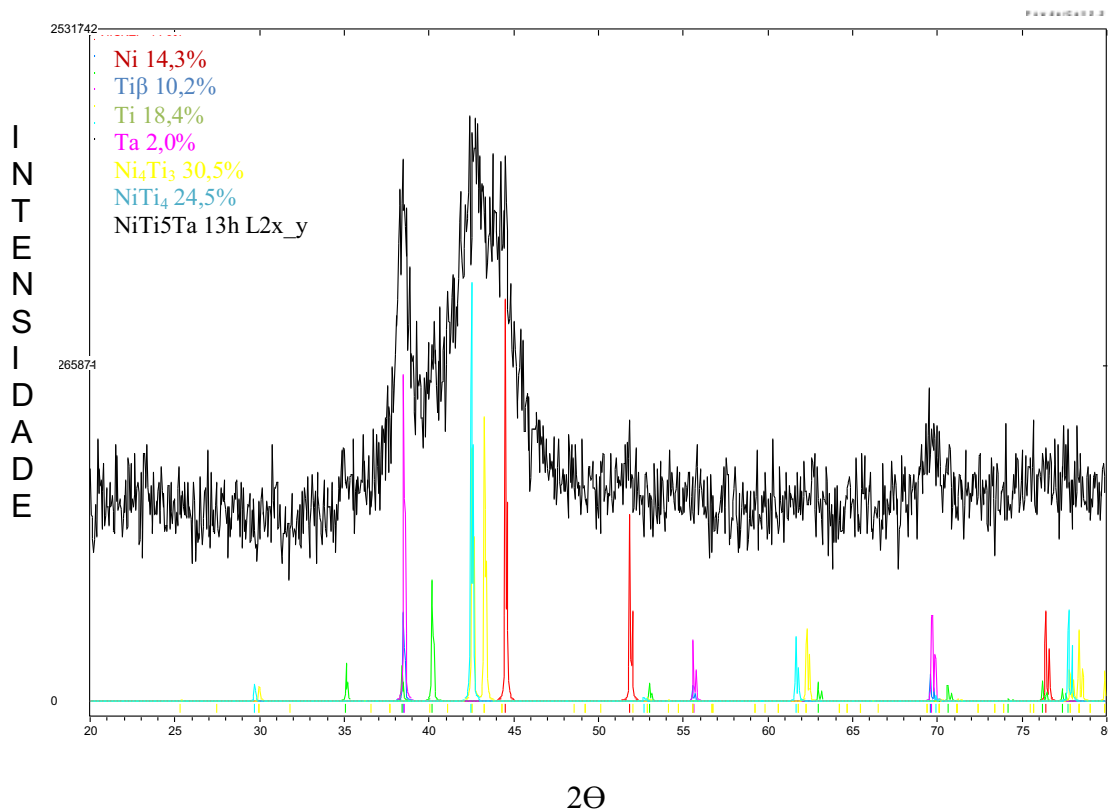


Figura 30 – Difratoograma de raios X de pós Ni-45Ti-5Ta moídos em meio líquido por (a) 3 e (b) 5 h, após moagem em meio seco por 5 h, mostrando a presença de picos de Ni, Ti, Ta, NiTi e Ni_4Ti_3 .

As Figuras 31 e 32 mostram as imagens de MEV de partículas de pós Ni-48Ti-2Ta moídas por 1/3 e 1 h, respectivamente. O formato e a dimensão das partículas foram modificados com o aumento do tempo de moagem, ou seja, foram formadas partículas irregulares e achatadas em decorrência dos sucessivos eventos de impacto de esferas durante a moagem. Contudo, detalhes mostrados na Figura 32 também sugerem a ocorrência de esforços de cisalhamento na superfície das partículas. Em função da quantidade de componentes dúcteis na mistura de pós-reagentes, os mecanismos de soldagem a frio ficaram mais intensos do que os de fratura, o que contribuiu para o aumento contínuo dos tamanhos das partículas com a continuidade

do processo de moagem. Dessa forma, foi acontecendo o processo de homogeneização química e estrutural de pós Ni-48Ti-2Ta.

Com o aumento da quantidade de tântalo na mistura de pós-reagentes, Ni-45Ti-5Ta, notou-se uma intensificação dos mecanismos de soldagem a frio (Figura 33). Durante todo processo de moagem em meio seco, 5 h, foi notado um comportamento similar independente da quantidade de tântalo adicionado, ou seja, a quantidade de material remanescente no interior do vaso cai drasticamente com o aumento do tempo de moagem, mesmo com a formação parcial de fases intermetálicas. A Figura 34 mostra a imagem de MEV de partículas de pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 5 h em meio seco seguido por moagem de 3 h em meio líquido (álcool isopropílico). Os resultados indicaram que o procedimento adotado contribuiu para recuperar uma grande quantidade de pós, os quais apresentaram partículas homogêneas com diâmetros equivalentes inferiores a 20 μm .

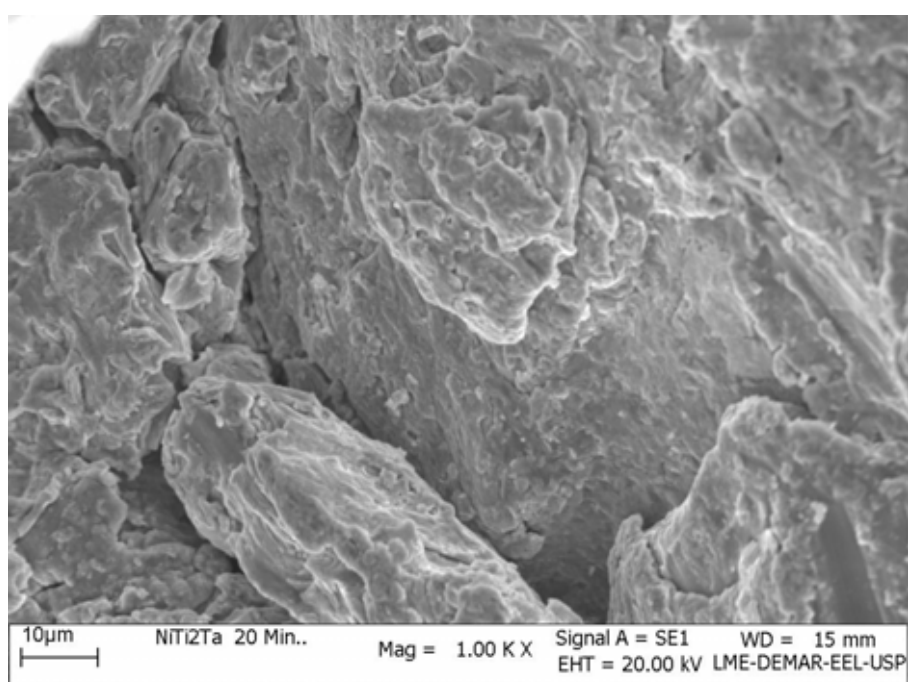
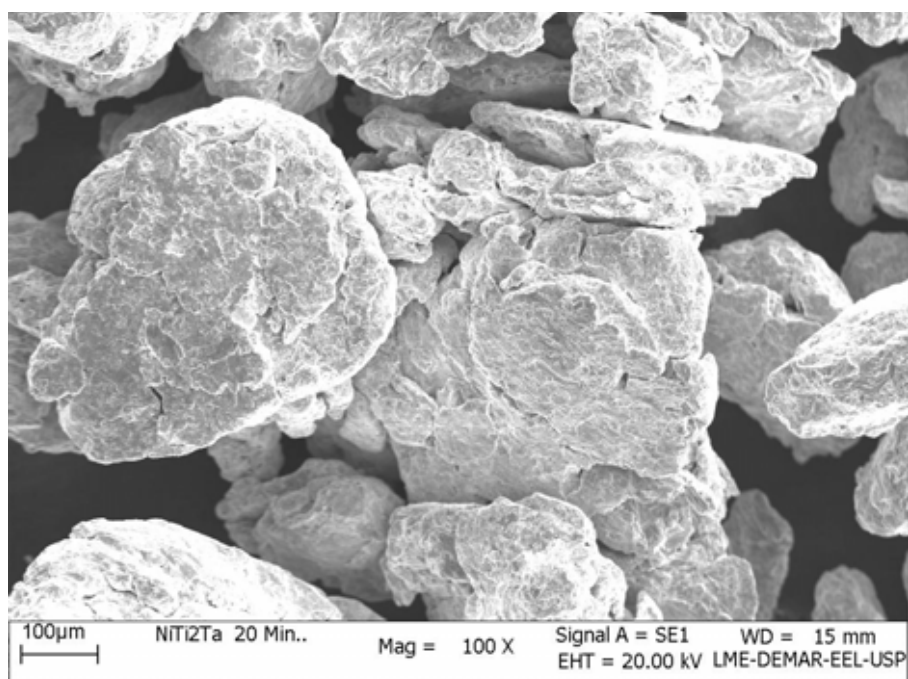


Figura 31 – Imagens de MEV de partículas de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 1/3 h mostrando os detalhes da soldagem a frio e aglomeração durante o processamento de componentes dúcteis.

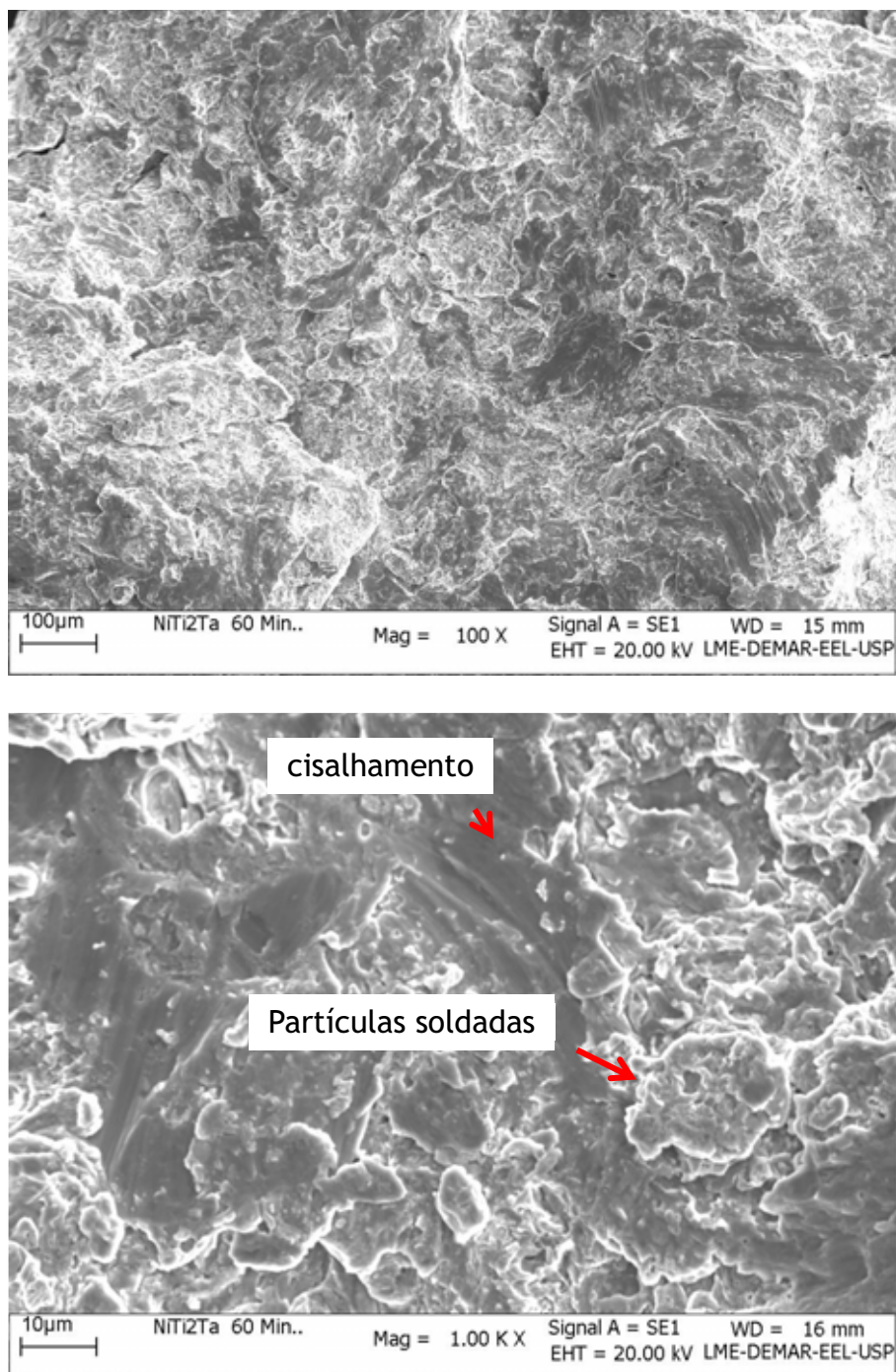


Figura 32 – Imagens de MEV de partículas de pós Ni-48Ti-2Ta moídos por 1 h: (a) mostrando a presença de pequenas partículas soldadas a frio sobre a superfície de uma grande partícula formada durante o processamento de componentes dúcteis e (b) mostrando a presença de regiões em que ocorreram esforços de cisalhamento.

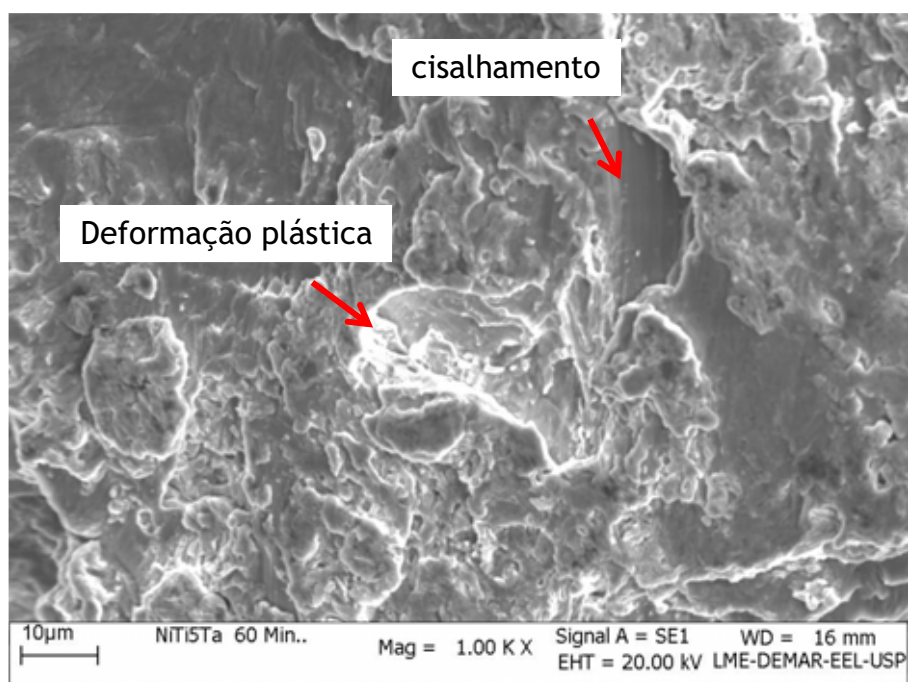
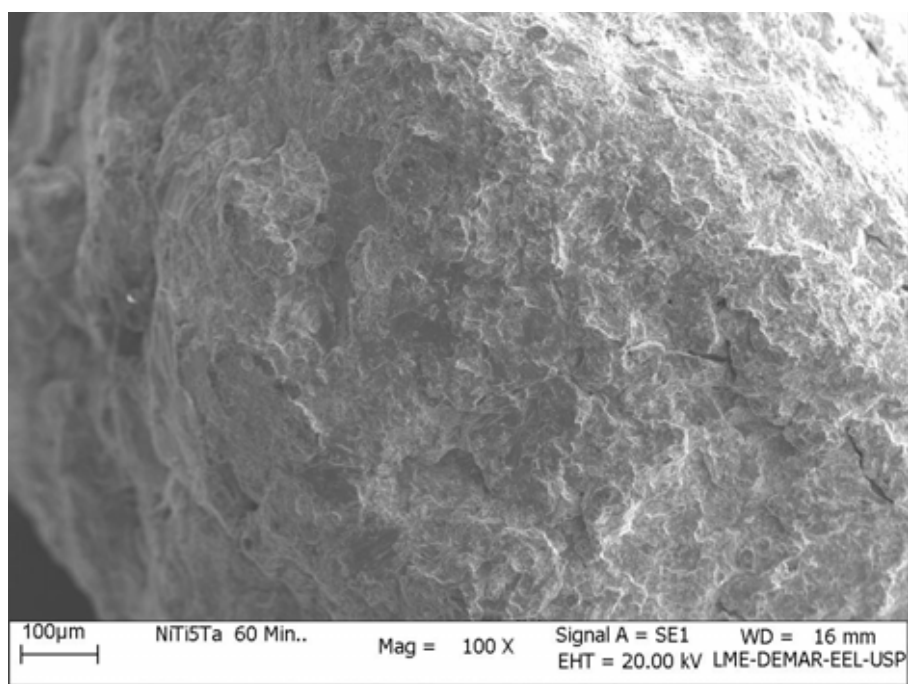


Figura 33 – Imagens de MEV de partículas de pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 1 h: (a) mostrando a presença de pequenas partículas soldadas a frio sobre a superfície de uma grande partícula formada durante o processamento de componentes dúcteis e (b) mostrando a presença de regiões em que ocorreram esforços de cisalhamento.

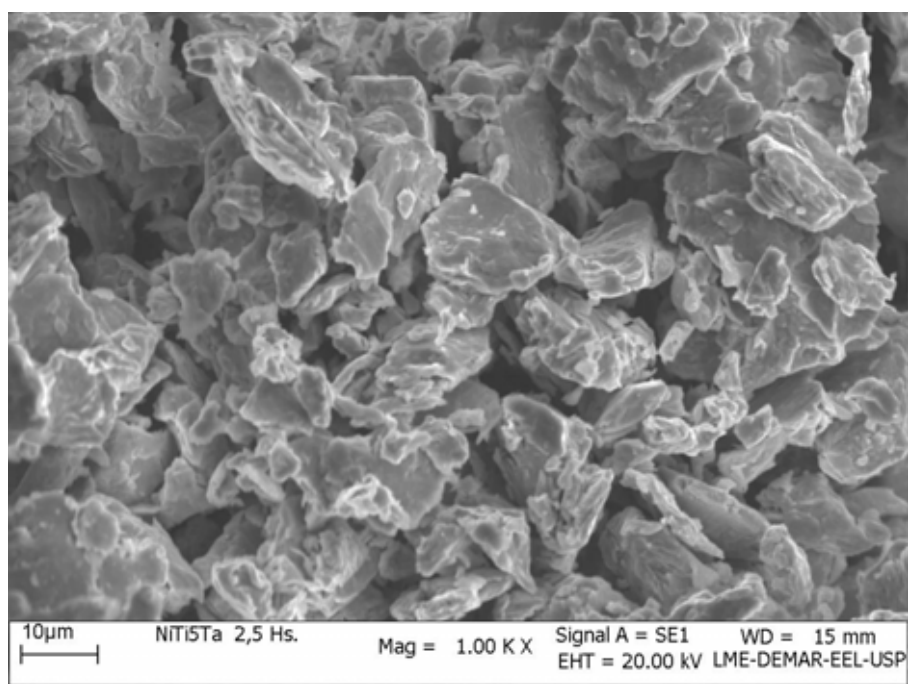
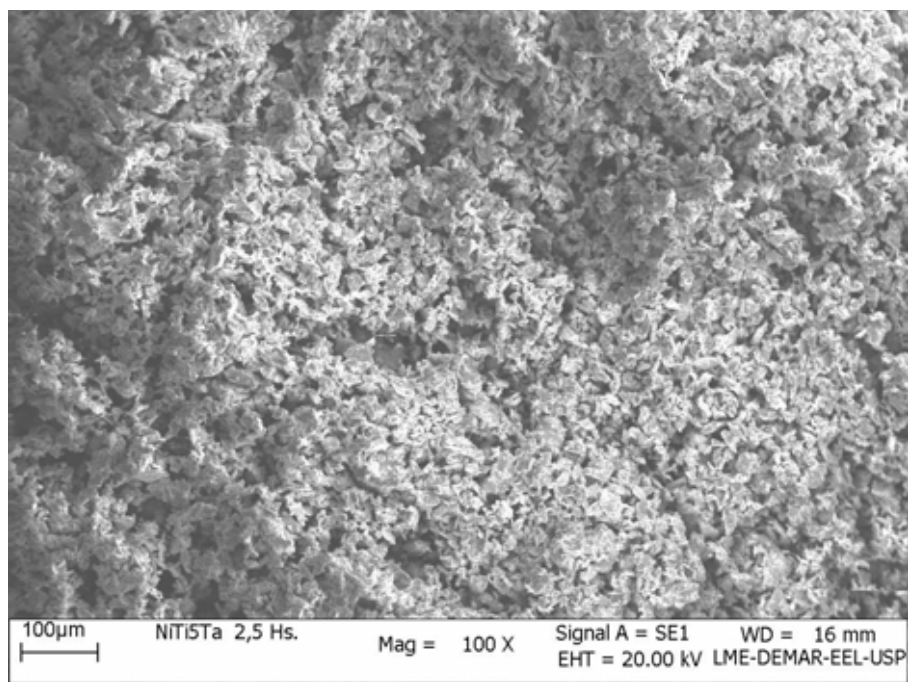


Figura 34 – Imagens de MEV de partículas de pós Ni-45Ti-5Ta moídos por 5 h em meio seco seguido por moagem de 3 h em meio líquido (álcool isopropílico) mostrando a presença de pós com dimensões e formatos homogêneos.

Como resultado da rota adotada para a consolidação dos pós Ni-Ti-Ta produzidos por moagem de alta energia, foram obtidas amostras densas (> 99% da densidade

teórica) destas ligas ternárias após prensagem a quente. Apesar da eficiência das técnicas de moagem de alta energia para a obtenção de materiais homogêneos, foram encontradas na microestrutura da liga Ni-48Ti-2Ta pequenas regiões ricas em tântalo, como está mostrado na Figura 35. Estes resultados indicaram que a ocorrência excessiva de mecanismos de soldagem a frio durante a moagem pode ter contribuído para tal heterogeneidade química e estrutural.

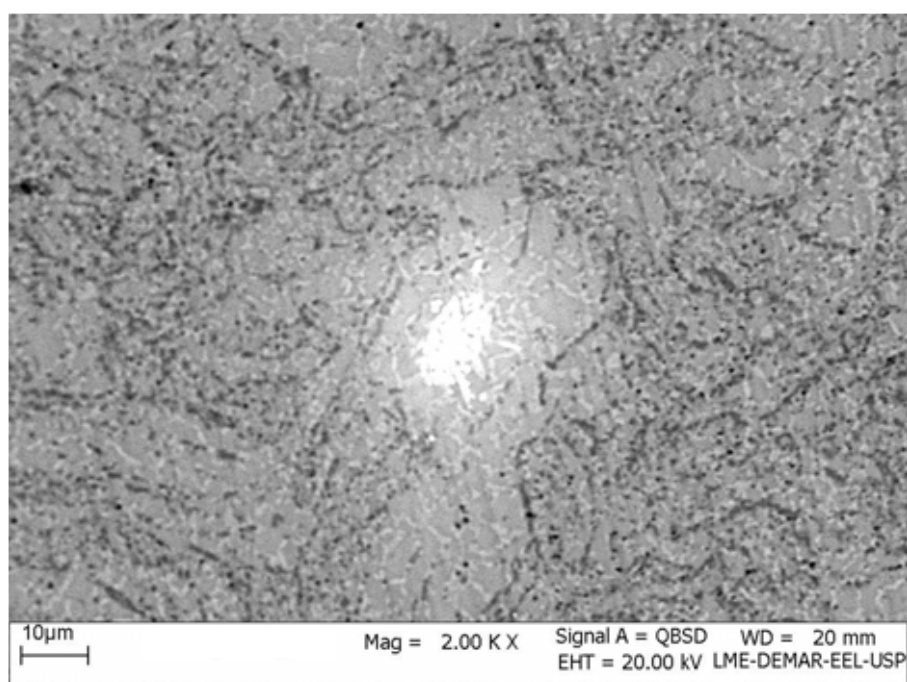


Figura 35 – Imagem de MEV da liga Ni-48Ti-2Ta produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, mostrando a estrutura da liga contendo uma região heterogênea rica em tântalo.

A Figura 36 mostra imagens de MEV da estrutura típica da liga Ni-48Ti-2Ta prensada a quente. Os resultados indicaram a presença de uma estrutura homogênea formada pelas fases NiTi, NiTi₂ (região mais escura) e Ta (região mais clara), além da pequena quantidade de poros. Estes resultados sugerem que o composto NiTi apresenta uma solubilidade limitada de tântalo, o qual ficou segregado nos contornos do composto NiTi.

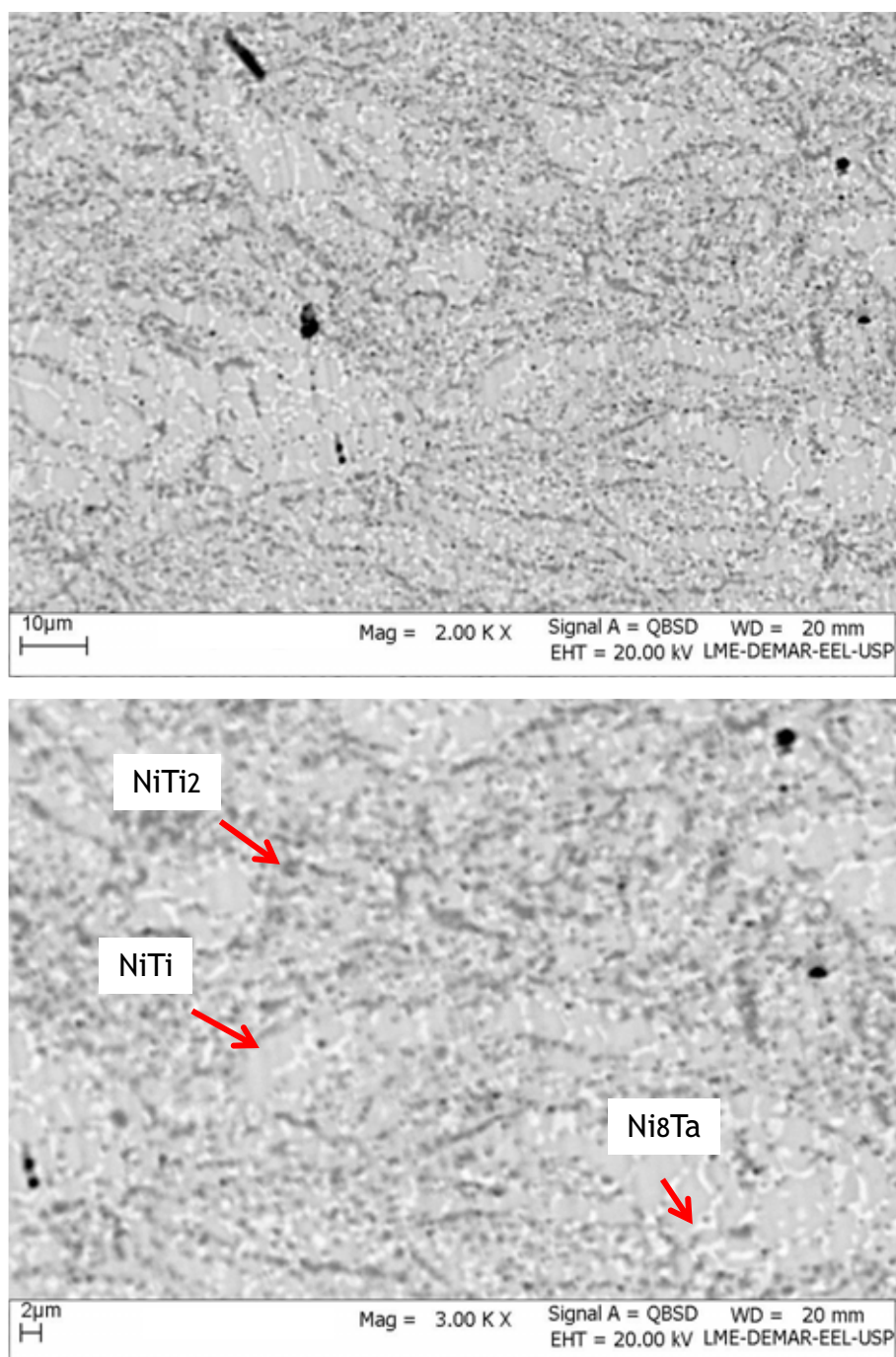


Figura 36 – Imagens de MEV da liga Ni-48Ti-2Ta produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, mostrando a presença das fases NiTi, NiTi₂ (região mais escura) e Ta (região mais clara).

A Figuras 37 e 38 mostram imagens de MEV da liga Ni-45Ti-5Ta produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente. Com o aumento da quantidade de tântalo na liga para 5%-at. notou-se um aumento da quantidade de regiões mais claras (ricas em tântalo) e mais escuras (NiTi₂), enquanto que a

quantidade do composto NiTi ficou reduzida, sugerindo que a adição deste elemento deve ser reduzida para minimizar a formação destas outras fases.

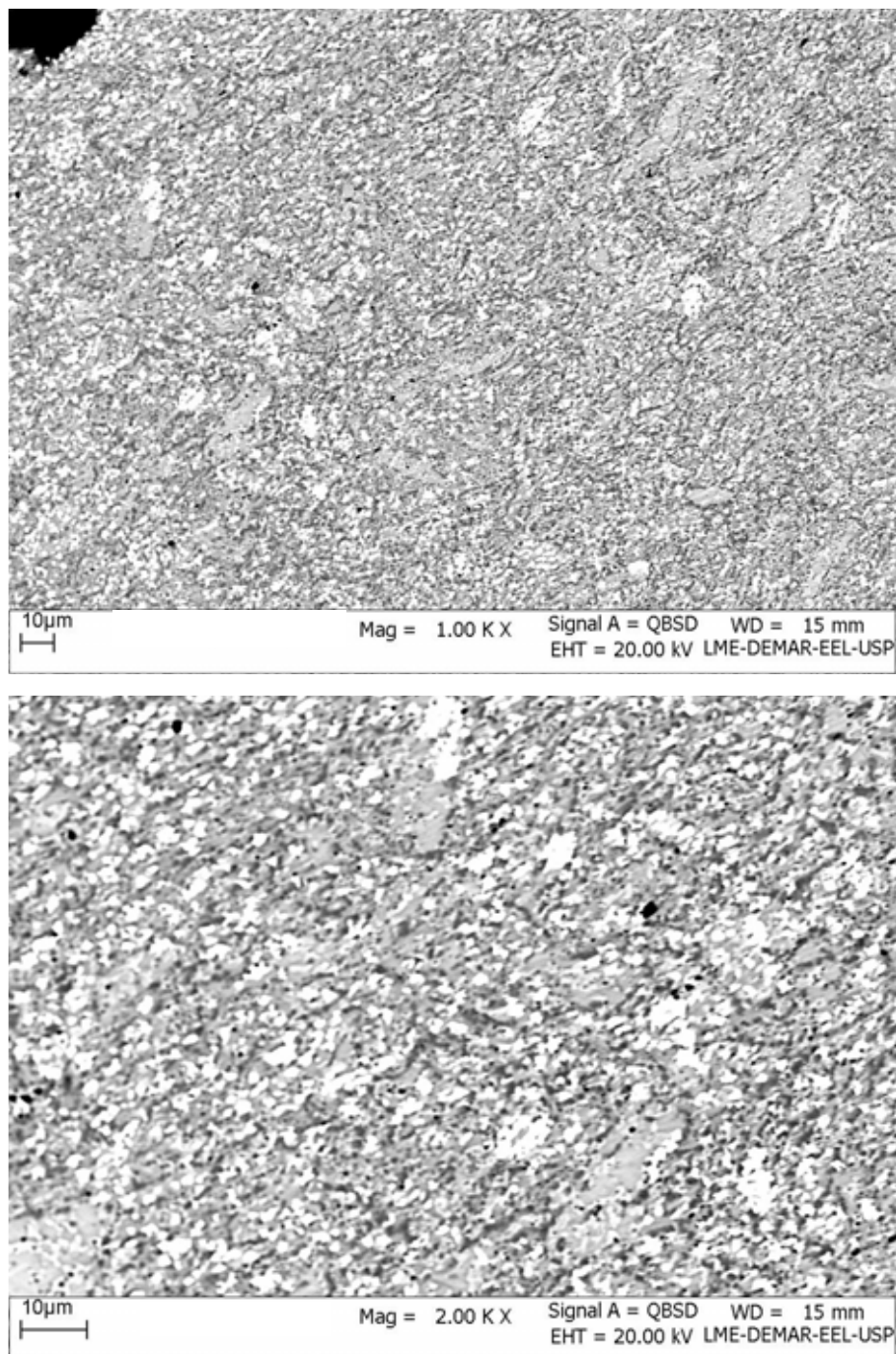


Figura 37 – Imagens de MEV da liga Ni-45Ti-5Ta produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, mostrando a presença das fases NiTi, NiTi₂ (região mais escura) e Ta (região mais clara).

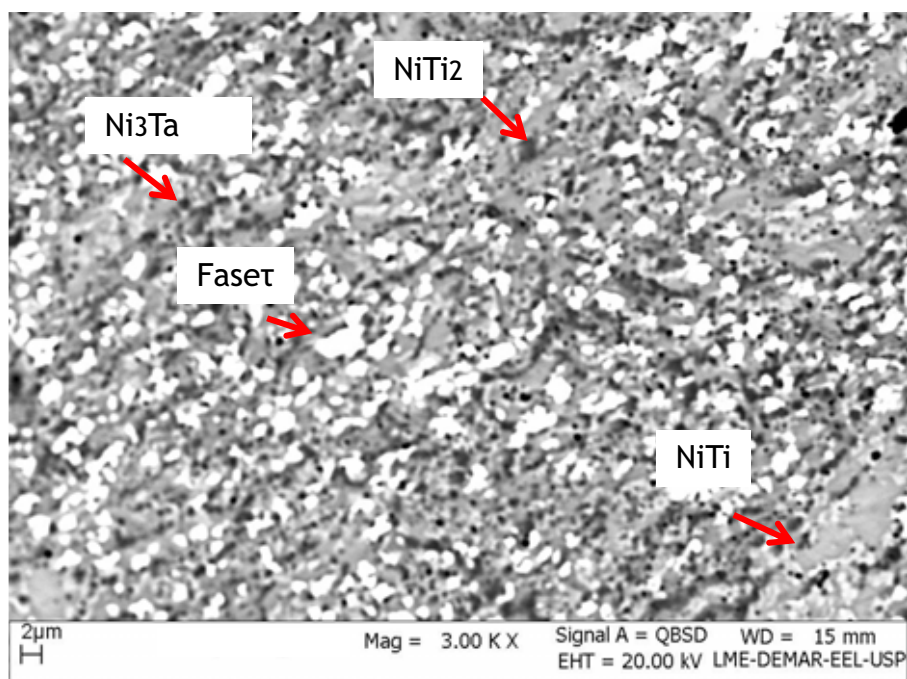


Figura 38 – Imagens de MEV da liga Ni-45Ti-5Ta produzida por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente, mostrando a presença das fases NiTi, NiTi₂ (região mais escura) e Ta (região mais clara). (cont.)

Os teores de Ni, Ti e Ta (%-at.) das fases formadas nas microestruturas das ligas Ni-48Ti-2Ta e Ni-45Ti-5Ta prensadas a quente estão mostradas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente, os quais foram obtidos em microanálises por EDS. Os resultados indicaram que o composto NiTi dissolveu teores de tântalo próximos de 2 e 4,4 %-at. nas ligas Ni-48Ti-2Ta e Ni-45Ti-5Ta, respectivamente, cujos teores estão próximos da composição nominal da liga. A fase NiTi₂ dissolveu teores de tântalo inferiores a 3,5 %-at. Resultados similares foram relatados na literatura (Tabela 5), os quais confirmaram que o teor de tântalo no composto NiTi foi aumentado de forma proporcional à sua presença na liga (Gong, 2006). De acordo com Du et al. (Du, 2007), a solubilidade máxima de Ta no compostos NiTi e NiTi₂ é de 11,1 e 5,8 %-at, respectivamente. Em outro trabalho, foi relatado que a solubilidade o composto NiTi pode dissolver teores de tântalo até 16,8 %-at. Baseada nas similaridades dos raios atômicos e das características de eletronegatividade, os átomos de tântalo deveriam substituir os átomos de titânio em ligas Ni-Ti-Ta (Gong, 2006).

Tabela 3 – Teores de Ni, Ti e Ta (%-at.) das fases formadas na microestrutura da liga Ni-48Ti-2Ta prensada a quente.

Fases / Elemento	Ni	Ti	Ta
Ni8Ta ou NiTi (branca)	52,56±11,35	37,99±5,18	9,44±9,8
NiTi (cinza claro)	48,99±0,53	49,01±0,37	1,98±0,42
NiTi ₂ (preta)	35,37±4,01	62,88±4,21	1,74±0,35

Tabela 4 – Teores de Ni, Ti e Ta das fases formadas na microestrutura da liga Ni-45Ti-5Ta prensada a quente.

Fases / Teor	Ni	Ti	Ta
NiTi ou τ (branca)	46,46 ± 1,63	36,06 ± 3,30	17,47 ± 1,68
NiTi (cinza)	47,67 ± 2,47	47,91±2,32	4,41 ± 0,17
Ni ₃ Ti (cinza claro)	68,91 ± 4,09	28,16 ± 3,99	2,92 ± 0,29
NiTi ₂ (preta)	36,27 ± 0,43	60,49±1,00	3,24 ± 0,56

Tabela 5 – Análises composicionais por EPMA das ligas Ni-47Ti-3Ta, Ni-45Ti-5Ta e Ni-46Ti-5Ta. (Gong, 2006)

Alloy	Ni (at.%)	Ti (at.%)	Ta (at.%)	(Ti + Ta)/ Ni ratio	Remark
Ni₅₀Ti₄₇Ta₃					
M	50.13	47.19	2.68	0.99	Matrix
B	33.35	64.61	3.02	2.03	(Ti,Ta) ₂ Ni
W	19.21	10.43	70.36		β-Ta
Ni₅₀Ti₄₅Ta₅					
M	51.39	45.14	3.47	0.95	Matrix
B	34.34	60.61	5.05	1.91	(Ti,Ta) ₂ Ni
W	10.02	12.43	77.55		β-Ta
Ni₄₉Ti₄₆Ta₅					
M	51.02	44.81	4.17	0.96	Matrix
B	33.06	61.61	5.34	2.02	(Ti,Ta) ₂ Ni
W	11.23	8.43	80.34		β-Ta

M...matriz (NiTi)

B...NiTi₂

W...Ta-β

De acordo com a seção isotérmica do sistema Ni-Ti-Ta à 927°C (Figura 39), existe uma fase ternária (τ) com composição que se estende na faixa de 59-60 %-at Ni e 18,5-23,3%-at Ta (Du, 2007). De acordo com Gong et al., as microestruturas das ligas Ni-47Ti-3Ta, Ni-45Ti-5Ta e Ni-46Ti-5Ta indicaram a presença das fases NiTi, NiTi₂ e Ta-β, o que não está em consenso com o diagrama de fases que sugere, para estas ligas, uma estrutura monofásica de NiTi (Du, 2007). O difratograma de raios X da liga Ni-45Ti-5Ta, produzida por Gong et al., indicou a presença de picos das fases NiTi-B2, NiTi-B19', NiTi₂ e Ta-β, indicando que o composto NiTi sofreu uma transformação martensítica durante o resfriamento (Figura 40). No presente trabalho, foram identificadas nas ligas Ni-48Ti-2Ta e Ni-45Ti-5Ta diferentes regiões contendo teores de tântalo de 9,44 e 17,47 %-at., as quais podem se tratar das fases NiTi (ou Ni₈Ta) e τ (ou NiTi), respectivamente (Tabelas 3 e 4). Assim, a análise de resultados de difração de raios X pode contribuir para determinar as fases presentes nas ligas Ni-48Ti-2Ta e Ni-45Ti-5Ta produzidas por moagem de alta energia e subsequente prensagem a quente. De qualquer forma, os resultados sugerem que as ligas produzidas neste trabalho não atingiram a condição de equilíbrio termodinâmico.

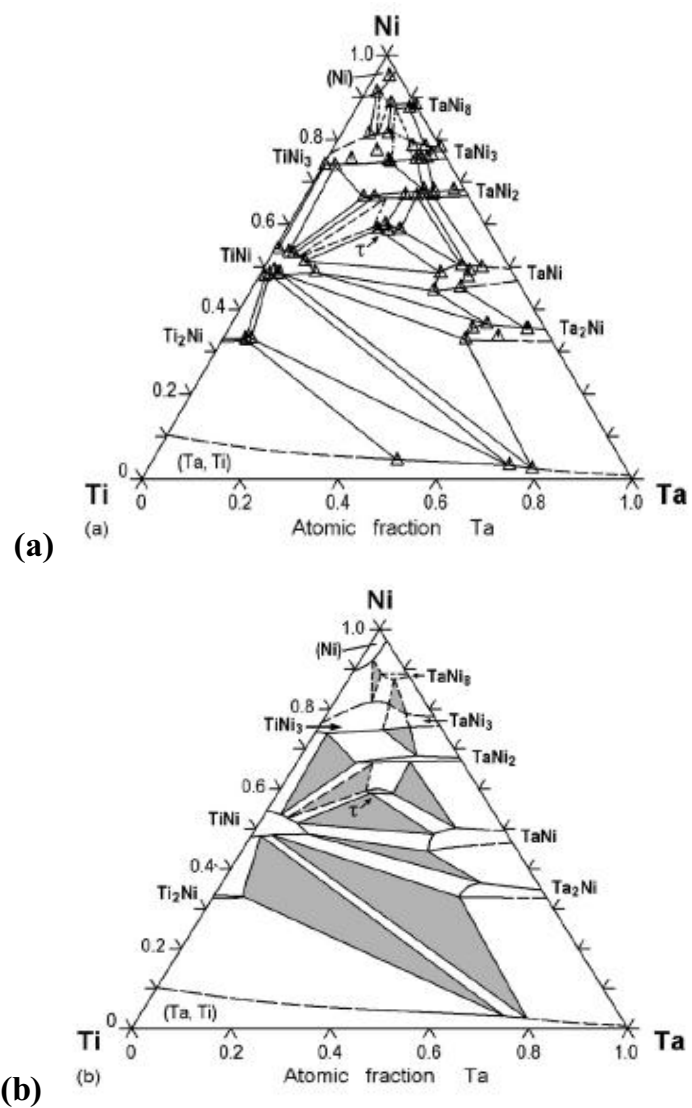


Figura 39 – Seção isotérmica do sistema Ni-Ti-Ta à 927° C: (a) com os dados experimentais e (b) sem os dados experimentais. (Du, 2007)

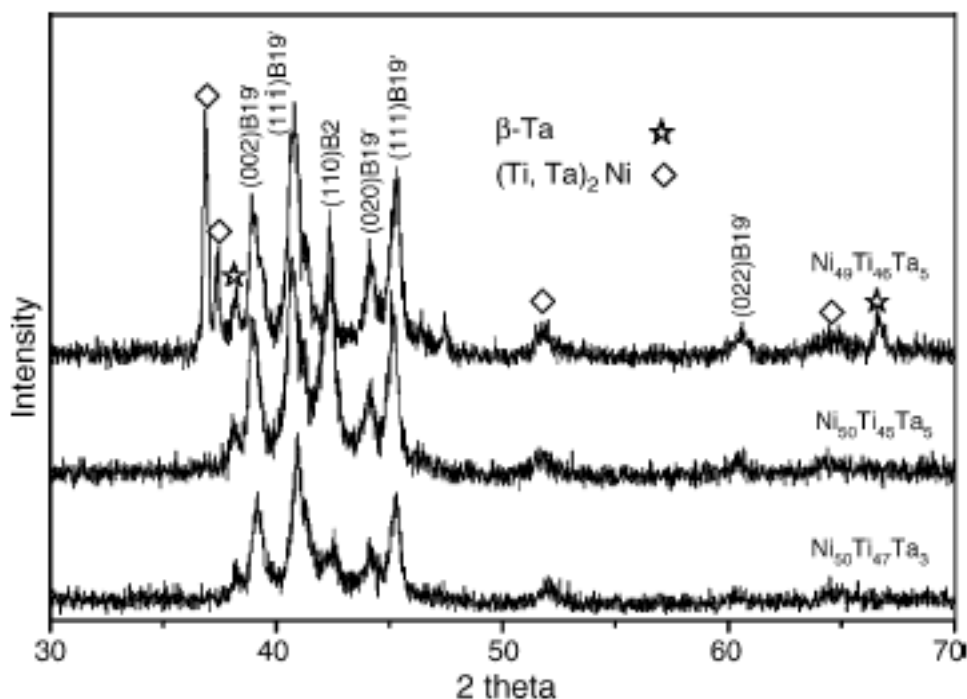


Figura 40 – Difratoograma de raios X da liga Ni-45Ti-5Ta (Gong, 2006)

4.3 Sobre a preparação e a caracterização estrutural da liga Ni-46Ti-2Zr-2Mo (%-at)

Foi notado um comportamento similar durante a moagem desta mistura de pós quando comparado com as misturas de pós Ni-Ti-Mo e Ni-Ti-Ta, ou seja, uma pequena quantidade de material foi encontrada no interior do vaso após 5 h de moagem, como consequência da ductilidade excessiva dos pós-reagentes. Da mesma forma, optou-se pela continuidade do processo de moagem em meio líquido (álcool isopropílico), o que contribuiu para aumentar a quantidade de material recuperado no interior do vaso de moagem.

As Figuras 41 e 42 mostram os difratogramas de raios X da mistura de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr (%-at) após diferentes tempos de moagem. Inicialmente, picos de Ni, Ti, Mo e Zr podem ser identificados em pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 1/3 h (Figura 41). Com o aumento do tempo de moagem até 6h (incluindo uma hora em meio líquido), picos de fases intermetálicas (NiTi-B2, NiTi-B19', Ni₄Ti₃) são também identificados, além daqueles relacionados com as fases Ni, Ti e Mo. Após moagem por 10h (incluindo 5 h em meio líquido), notou-se que os picos de níquel estão mais intensos em comparação com aqueles das fases intermetálicas, visto que se trata de

materiais que foram inicialmente soldados a frio e, conseqüentemente, submetidos em menores tempos de moagem e de homogeneização química e estrutural (Figura 42).

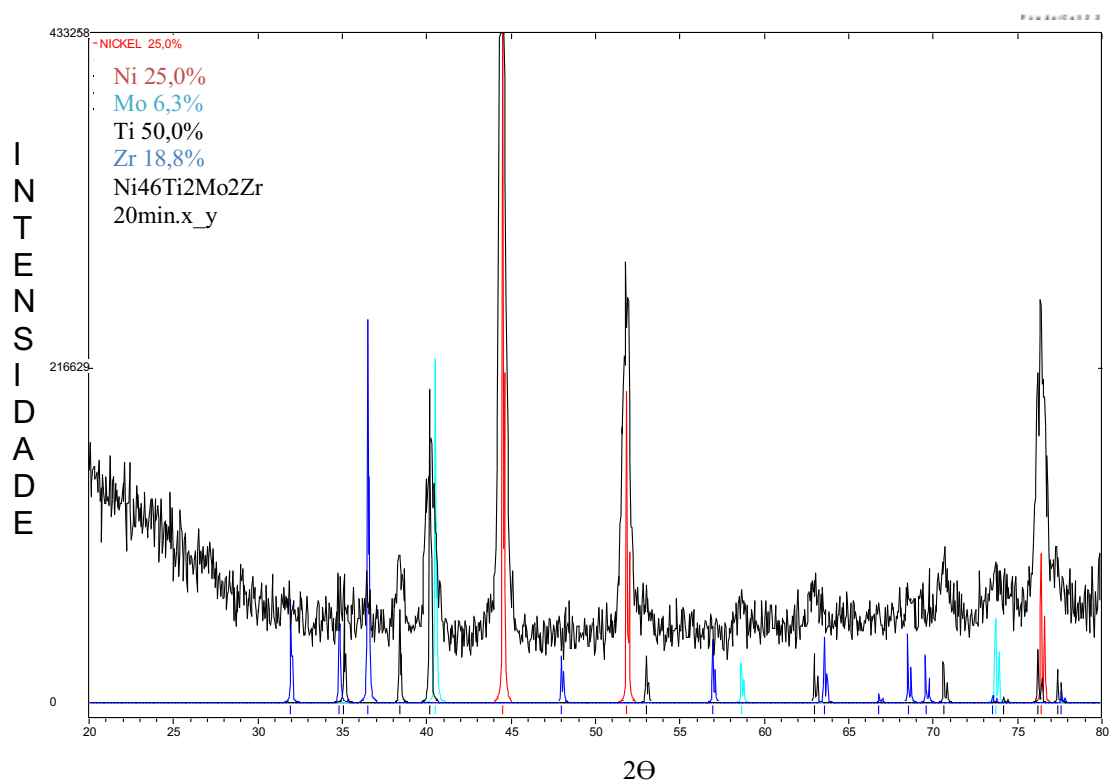


Figura 41– Difrátogramas de raios X de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 1/3 h, mostrando a presença de picos de Ni, Ti, Mo e Zr.

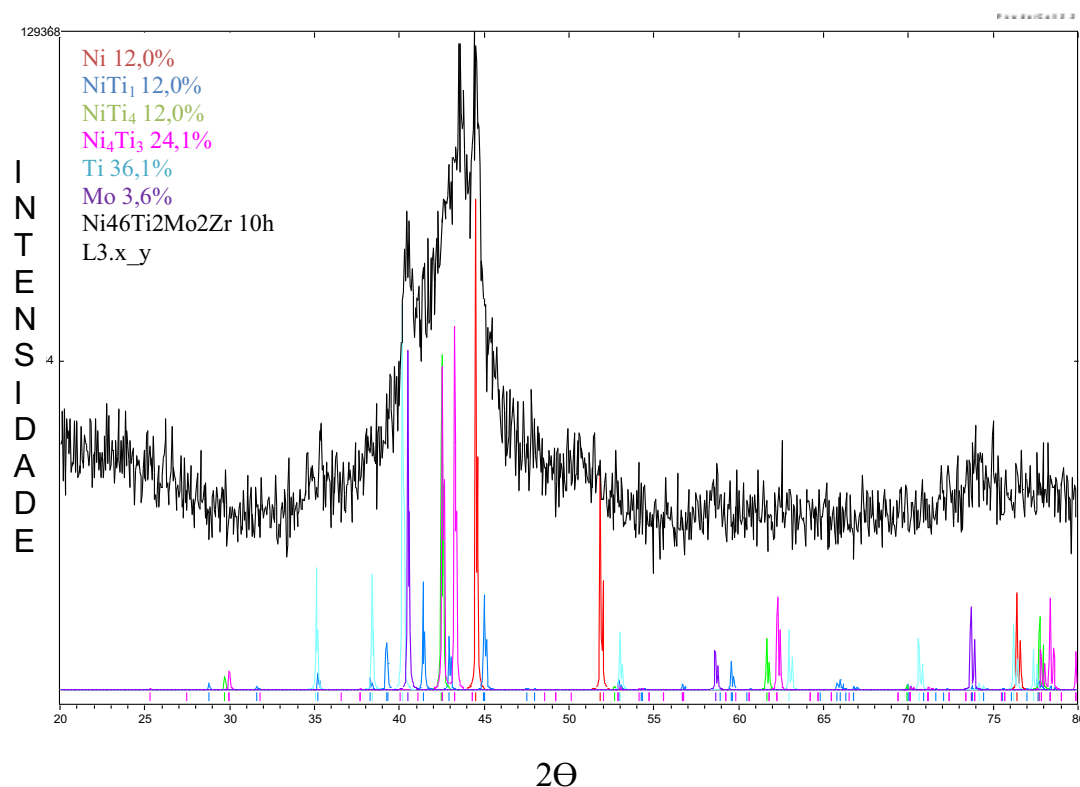
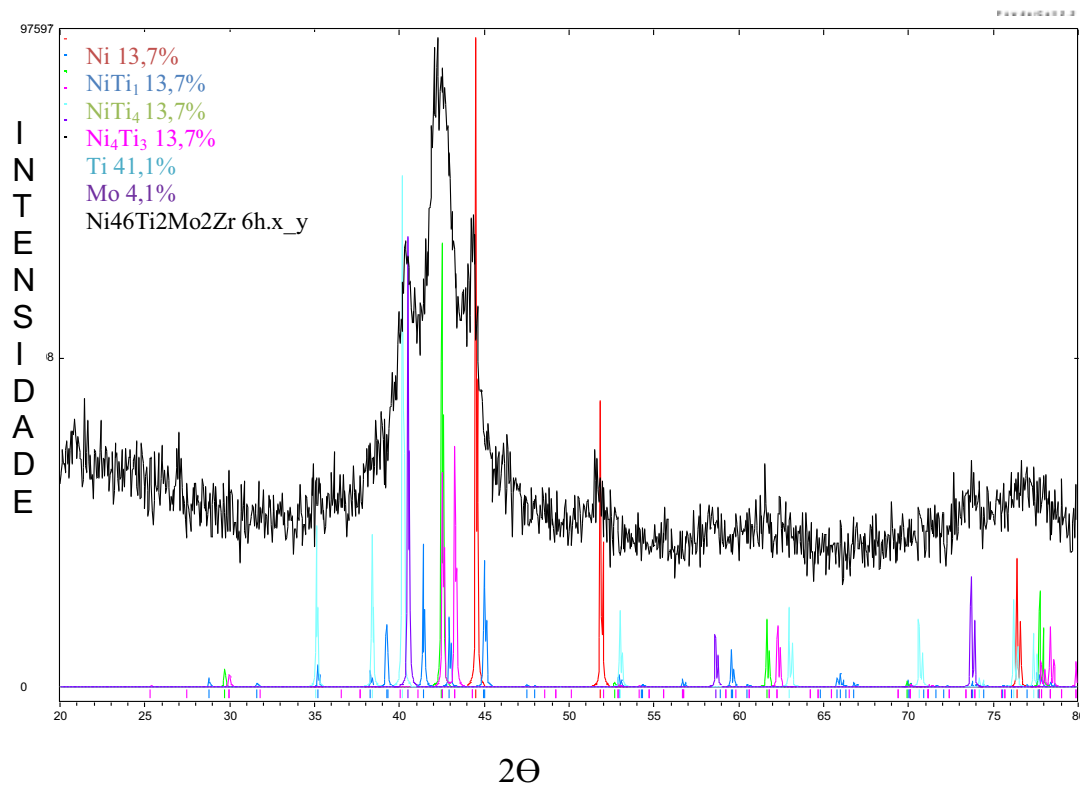


Figura 42 – Difrátogramas de raios X de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por diferentes tempos de moagem: (a) 6 h, incluindo 1 h de moagem em meio líquido, e (b) 10 h, incluindo 5 h de moagem em meio líquido.

A Figura 43 mostra os difratogramas de raios X das misturas de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr, na forma de camadas, os quais foram processados por diferentes tempos de moagem, em meios seco (até 5 h) e líquido (mais 5 h). Pode ser notado que os picos de Ni, Ti, e Mo ficaram alargados e suas intensidades foram reduzidas após moagem por 1 h, o que está relacionado com a deformação plástica severa e a dissolução elementar em estruturas cristalinas para formar soluções sólidas estendidas. O efeito do tempo de moagem no tamanho de cristalito e nos valores da largura à meia altura dos picos do níquel estão mostrados nas Figuras 44 e 45, respectivamente. De forma similar, a intensidade os picos das fases intermetálicas foram reduzidas após moagem por 7 h (incluindo 1 h de moagem em meio líquido), sugerindo que ocorreu o desordenamento atômico destes compostos intermetálicos.

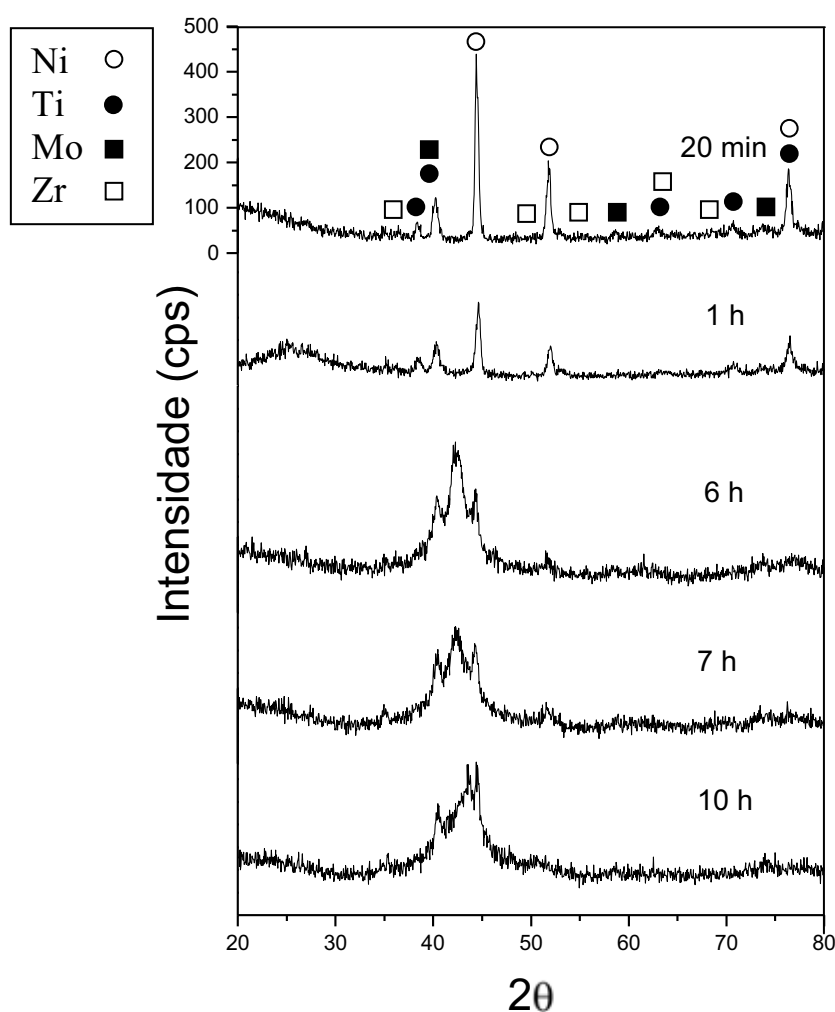


Figura 43 – Difratogramas de raios X de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr processados por diferentes tempos de moagem.

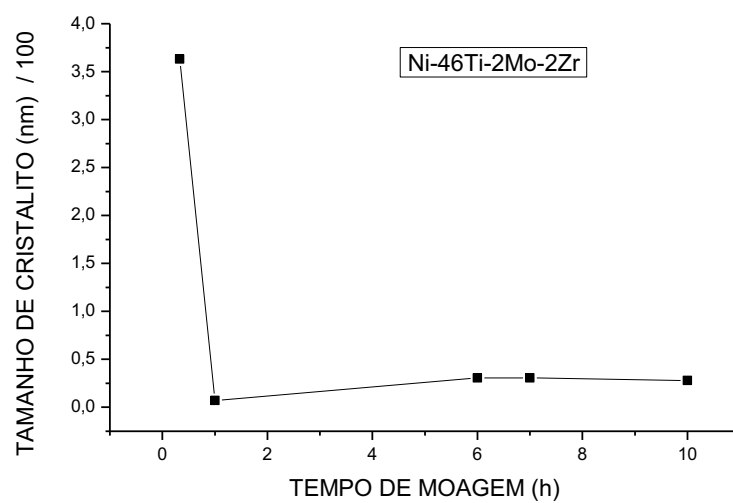


Figura 44 – Efeito do tempo de moagem (h) no tamanho de cristalito do níquel.

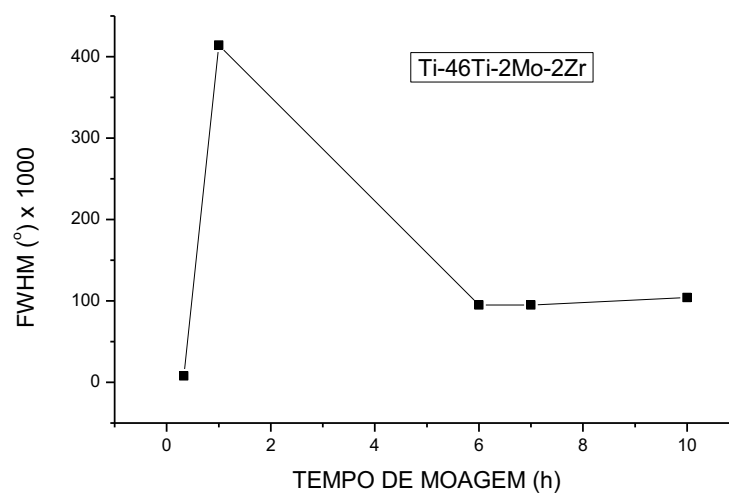


Figura 45 – Efeito do tempo de moagem (h) na largura à meia altura (FWHM) dos picos do níquel.

A Figura 46 mostra as imagens de MEV de partículas de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 10 h (incluindo 5 h de moagem em meio líquido). Pode ser observada a presença de partículas achatadas e arredondadas, com formato irregular e diâmetro equivalente inferior 50 μm .

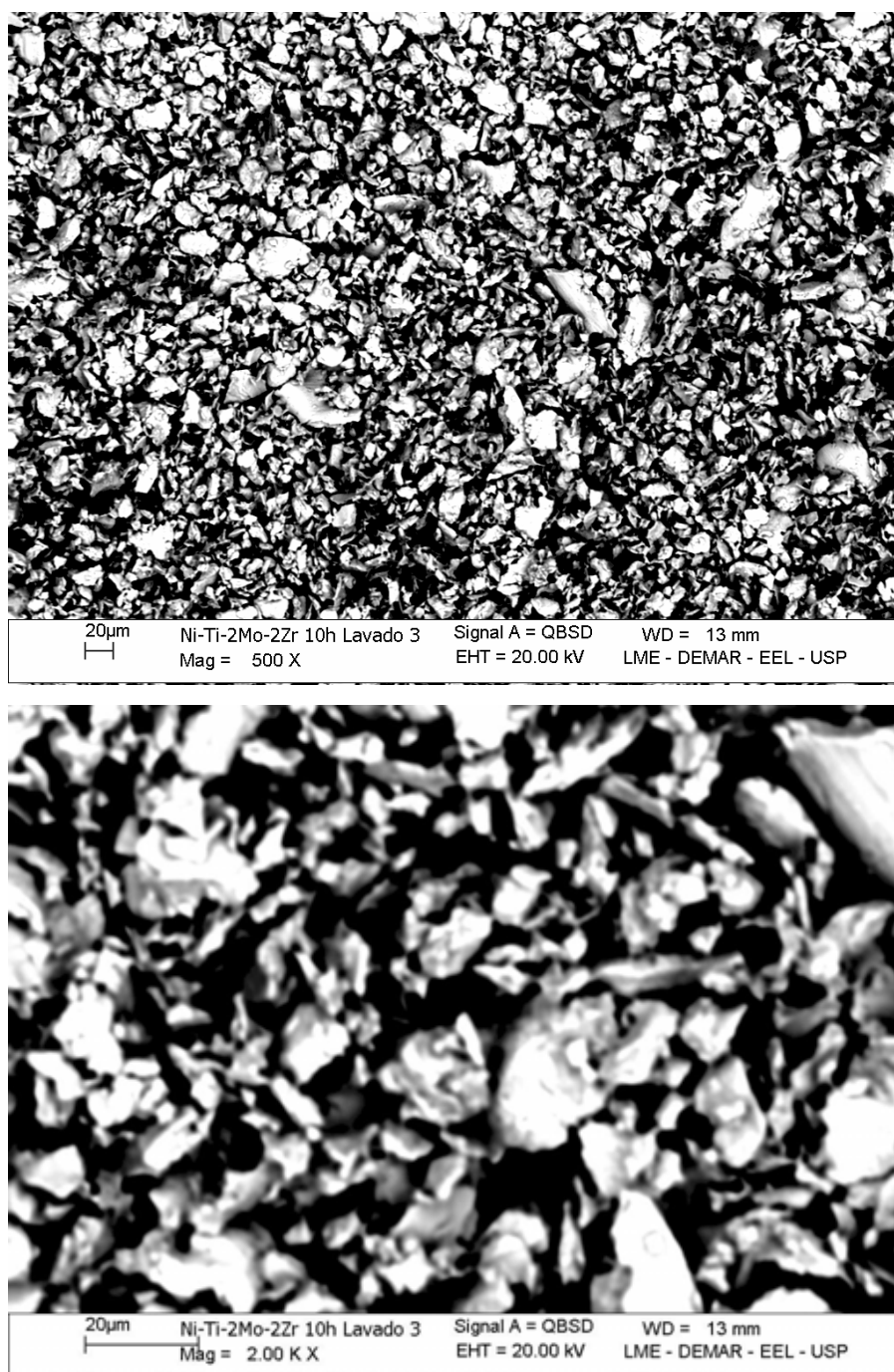


Figura 46 – Imagens de MEV de partículas de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 10 h (incluindo 5 h de moagem em meio líquido).

As microestruturas das partículas de pós de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 1 h e 3h estão mostradas nas Figuras 47 e 48, respectivamente, as quais indicaram a presença de lamelas distorcidas e trincas que são decorrentes do processo de deformação plástica impostos durante a moagem. Os resultados de microanálises por EDS de partículas de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 1h e 3h estão mostrados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente. A microestrutura das partículas moídas por 1h revelou a presença de regiões de titânio puro e das fases NiTi e NiTi₂. Após moagem por 3h, não foi identificada a presença de titânio puro e foi formada uma maior quantidade de fases intermetálicas, incluindo a fase Ni₃Ti. Ainda, os resultados de EDS revelaram que o ferro ficou segregado em regiões que apresentaram composição próxima de 35Ni-38Ti-26Fe (%-at). Todavia, estes resultados indicaram que os parâmetros adotados para o processo de moagem foram adequados para promover a homogeneização dos pós-reagentes, apesar das limitações da técnica e das características dos materiais empregados.

Tabela 6 – Teores de Ni, Ti e Fe obtidos por análises via EDS de fases encontradas na microestrutura de uma partícula típica de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídas por 1h.

Fase / Teor	Ni	Ti	Mo	Zr
Zr (cinza mais claro)	---	---	---	100
Mo (branco)	---	---	100	---
Ni (cinza claro)	100	---	---	---
Ti (cinza escuro)	---	100	---	---
NiTi (cinza Intermediário A)	49,13±4,32	50,87±4,32	---	---
NiTi ₂ (cinza Intermediário B)	33,55±1,03	66,44±1,03	---	---

Tabela 7 – Teores de Ni, Ti e Fe obtidos por análises via EDS de fases encontradas na microestrutura de uma partícula típica de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídas por 3h.

Partículas	Ni	Ti	Mo	Fe
Branca	25,24±7,17	5,29	73,00±9,95	
Cinza	95,24±1,34	4,76±1,34		
Cinza intermediário	50,82±0,52	49,18±0,52		
Cinza escuro	43,84±3,70	52,56±0,35	6,61	4,20
NiTi ₂	31,28	68,72		

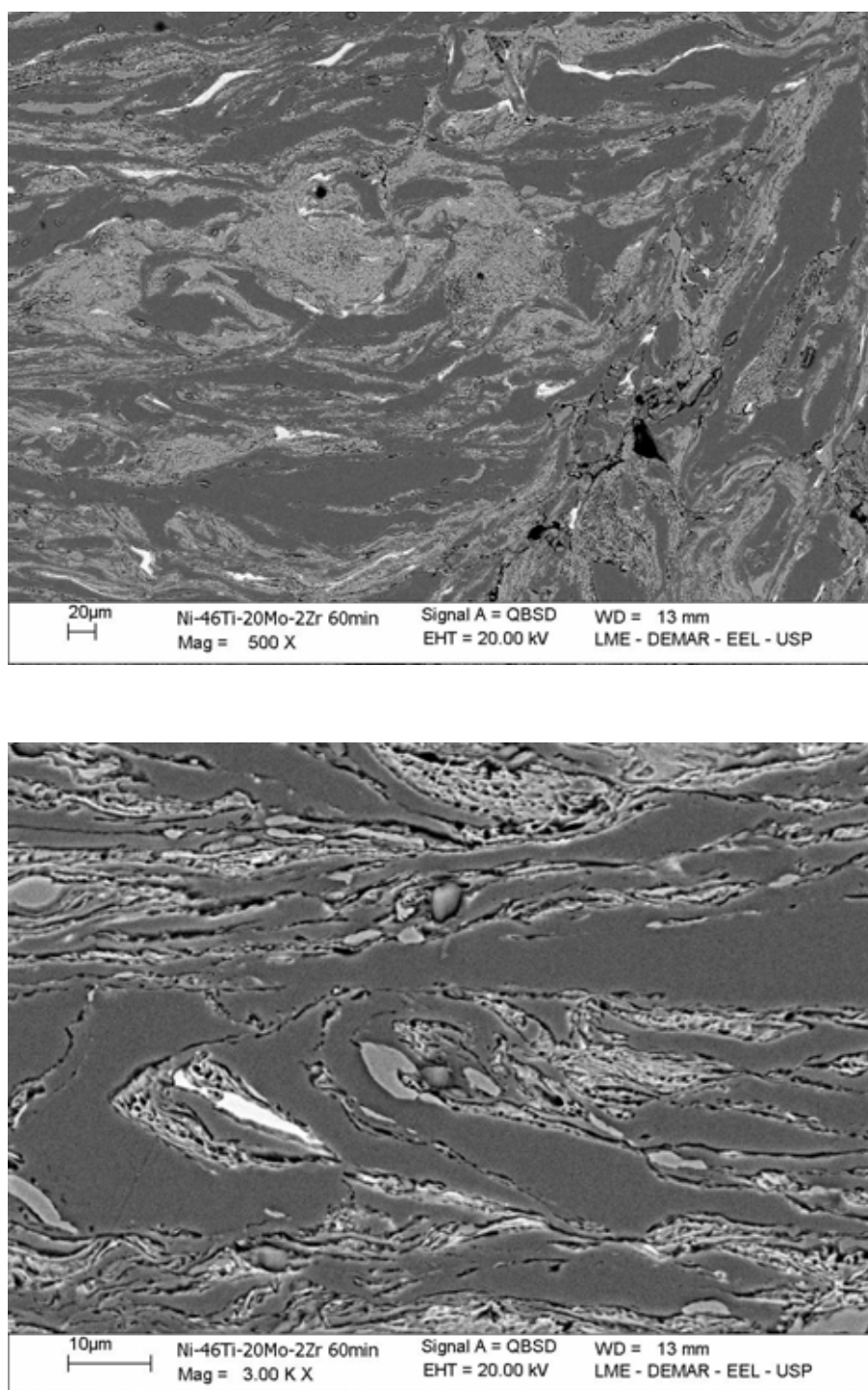


Figura 47 – Microestrutura típica de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 1 h, mostrando a presença de lamelas distorcidas e trincas decorrentes do processo de deformação plástica imposta durante a moagem.

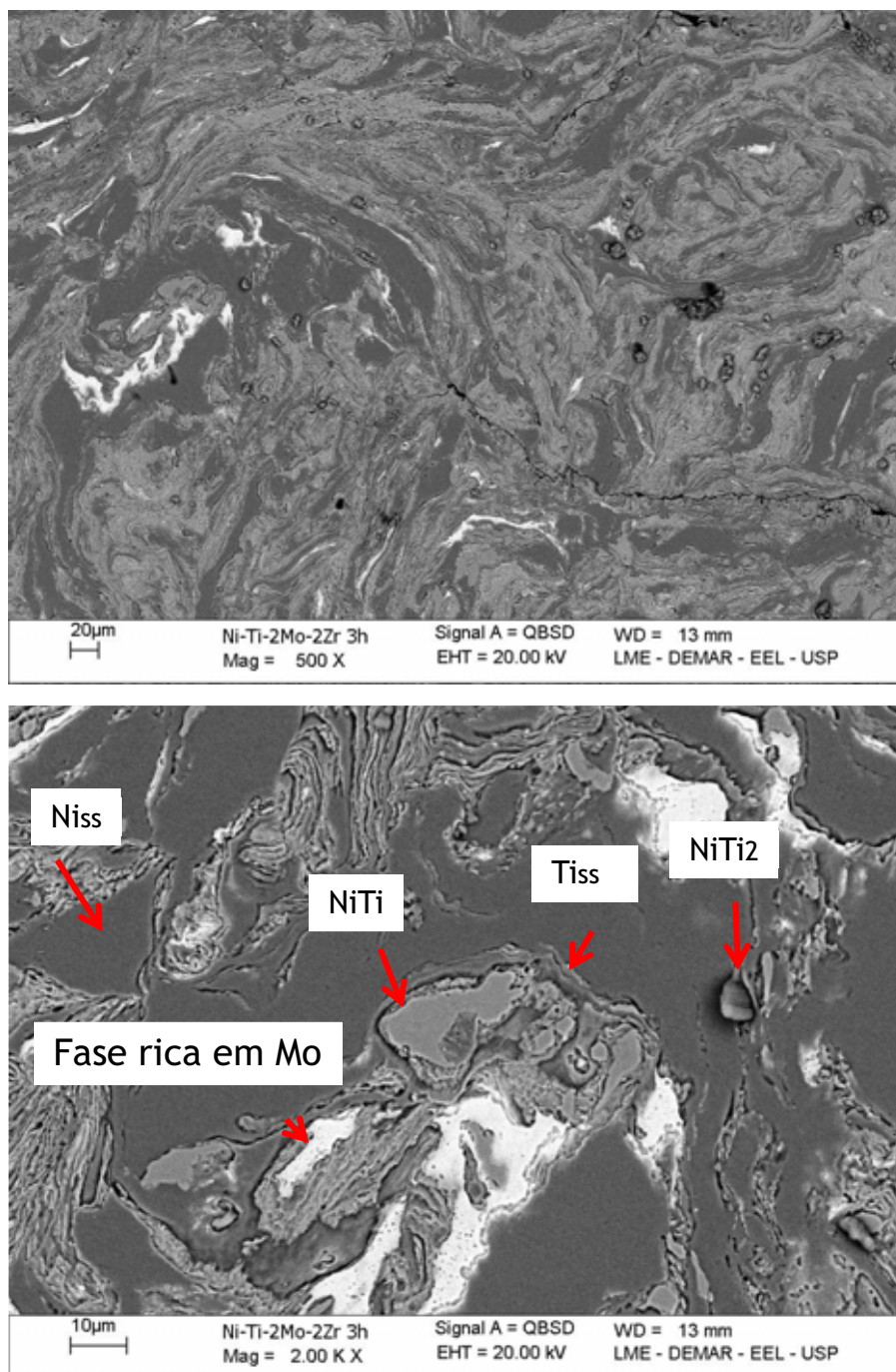


Figura 48 – Microestrutura típica de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 3 h, mostrando a presença de lamelas distorcidas e trincas decorrentes do processo de deformação plástica imposta durante a moagem.

A Figura 49 mostra micrografias da liga Ni-46Ti-2Mo-2Zr produzidas por consolidação por prensagem a quente a 900°C, após processo de moagem de alta energia. Diante da rota utilizada, a liga quaternária apresentou uma microestrutura homogênea e densa. As seguintes fases foram identificadas por análises via EDS:

NiTi, Ni₃Ti e NiTi₂. A Tabela 8 mostra os resultados das análises por EDS das fases encontradas na microestrutura da liga quaternária prensada a quente. Além das fases binárias do sistema Ni-Ti, os resultados indicaram a presença de regiões ricas em ferro, com composição próxima de 35Ni-38Ti-27Fe (%-at). Isto está relacionado com a contaminação proveniente do processo de moagem.

Tabela 8 – Teores de Ni, Ti e Fe (%-at) obtidos por análises via EDS de fases encontradas na microestrutura da liga Ni-46Ti-2Mo-2Zr prensada a quente .

Fases/Teor	Ni	Ti	Fe
NiTi (cinza)	45,09±5,53	51,83±2,13	
Ni ₃ Ti (cinza claro)	72,40±1,50	27,59±1,50	
NiTi ₂ (cinza escuro)	41,14±3,19	61,70±6,44	
Região Y (branca)	35,20	38,03	26,77

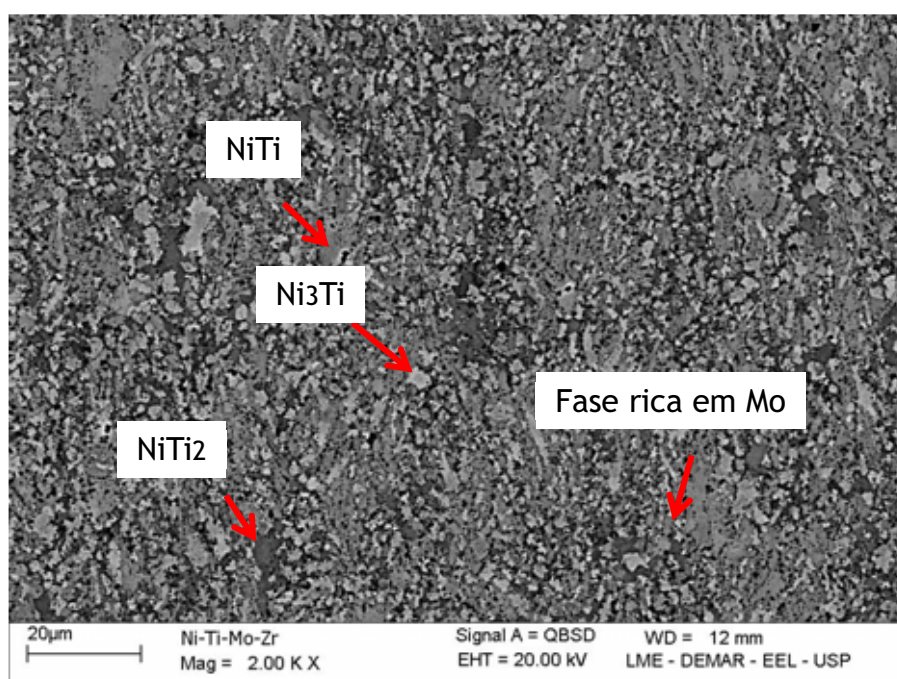
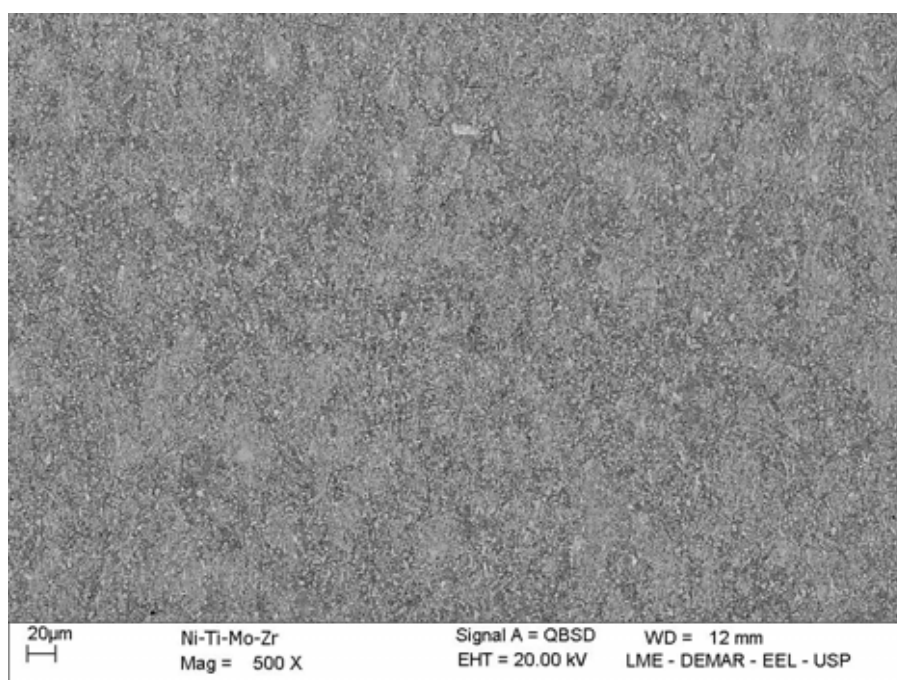


Figura 49– Imagens de MEV de partículas de pós Ni-46Ti-2Mo-2Zr moídos por 10 h (incluindo 5 h de moagem em meio líquido).

5 CONCLUSÕES

Apesar da limitação da técnica de moagem adotada em função das características de ductilidade dos componentes, o uso do moinho de bolas planetário possibilitou a obtenção de ligas Ni-Ti-Mo, Ni-Ti-Ta e Ni-Ti-Mo-Zr com microestruturas homogêneas. A etapa de moagem em meio líquido (álcool isopropílico) contribuiu para aumentar a recuperação dos pós previamente soldados a frio, ainda que estes materiais recuperados apresentam homogeneidade química limitada. Todavia, a contaminação proveniente do vaso e das esferas de moagem pode ter contribuído para uma mudança das transformações de fases durante o processamento destes materiais.

A técnica de consolidação por prensagem a quente contribuiu para obtenção de amostras densas contendo quantidades de poros inferiores a 1%. A utilização de nitreto cúbico de boro, como revestimento da matriz de grafite usada para prensagem a quente, foi eficiente como uma barreira de difusão do carbono.

A adição de molibdênio, tântalo e zircônio deve ser mantida baixa, para minimizar a formação de outras fases indesejáveis. Contudo, a adição desses elementos é importante para uma adequação de propriedades físicas e químicas adequadas para as diversas aplicações destas ligas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar as temperaturas de transformação martensítica por análise calorimétrica (DSC) e realizar medidas eletroquímicas dos materiais obtidos neste trabalho.
- Preparação de ligas NiTi utilizando outras técnicas de moagem de alta energia, em sistemas que possuem vaso e esferas inertes.
- Utilizar agentes controladores de processo para minimizar a soldagem a frio excessiva, e verificar o efeito de sua adição nas transformações de fases e propriedades mecânicas dos materiais obtidos.
- Verificar a possibilidade de utilizar outras técnicas e consolidação para obtenção de materiais densos.

REFERÊNCIAS

ABEDIN, S. Z. E.; WELZ-BIERMANN, U.; ENDRES, F. A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy. **Science Direct**, v.7, p. 941-946, 2005.

ALLAFI, J. K.; AHMADI, B. A.; ZARE, M. Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications. **Materials Science and Engineering C**, v.30, p. 1112-1117, 2010.

ALLAFI, J. K.; CHIANEH, V.A. Influence of applying external stress during aging on martensitic transformation and the superelastic behavior of Ni-rich NiTi alloy. **Materials Science and Engineering**, v. A528, p. 5060-5065, 2011.

BAUMANN, M. A. Nickel-titanium: options and challenges. **Dent Clin N Am**, v.48, p. 55-67, 2004.

BOURAUEL, C. P.; PANDIS, N. Nickel-Titanium (NiTi) Arch Wires: The Clinical Significance of Super Elasticity. **Seminars in Orthodontics**, v.16, n.4, p. 249-257, 2010.

CARAM, R., UNICAMP desenvolve ligas de titânio para uso em próteses, **Site Inovação Tecnológica**, São Paulo, 11 maio 2009. Disponível em: <http://www.nutec.ce.gov.br/categoria2/unicamp-desenvolve-ligas-de-titanio-para-uso-em>>. Acesso em: 10 fev. 2011.

COELHO, R. E.; SILVA, M. C. A.; AMBROZIO, F. Estudo de ligas Ti-Ni processadas por moagem de alta energia seguidas de conformação a quente sob vácuo. **17 Cbecimat**, Foz do Iguaçu – PR nov. 2006.

CORBIN, S. F.; CLUFF, D. The influence of Ni powder size, compact composition and sintering profile on the shape memory transformation and tensile behavior of NiTi. **Intermetallics**, v.18, p. 1480-1490, 2010.

CUI, Z. D.; LI, C. Y.; ZHANG, L. Y.; FU, D. H.; YANG, X. J.; ZHU, S. L. Stress-strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering. **Materials Science and Engineering**, v. A408, p. 264-268, 2005.

DLOUHÝ, A.; BOJDA, O.; HOLEC, D. Ni_4Ti_3 precipitate structures in Ni-rich NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering**, vol. 462-465, 2008, p. 481-482.

EGGELER, G.; WAGNER, M. F. X.; SOMSEN, CH.; DLOUHÝ, A.; GEORGE, E. P.; FRENZEL, J. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. **Acta Materialia**, v.58, p. 3444-3458, 2010.

EGGELER, G.; DLOUHÝ, A.; YAWNY, A.; SOMSEN, CH.; MICHUTTA, J. Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni_4Ti_3 precipitates. **Acta Materialia**, v.54, p. 3525-3542, 2006.

FERNANDES, J. C. S.; FIGUEIRA, N.; SILVA, T. M.; CARMEZIM, M. J. Corrosion behaviour of NiTi alloy. **Electrochimica Acta**, v.54, p. 921-926, 2009.

GOTOH, E.; OKAZAKI, Y. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, v.26, p. 11-21, 2005.

GHABCHI, A.; CHIANEH, V. A.; ALLAFI, J. K.; SHAKERI, M. S. The influence of Ni_4Ti_3 precipitates orientation on two-way shape memory effect in a Ni-rich NiTi alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 485, p. 320-323, 2009.

JACKSON, C. M.; WAGNER, H. J; WASLEWKI, R. J. **NASA Report** – p.5110, 1972.

KIMINAMI, C. S.; OLIVEIRA, M. F. Introdução à fabricação de produtos metálicos. In: RODRIGUES, J. A.; LEIVA, D. R. **Engenharia de Materiais para todos**, São Carlos: EdUFSCar, 2010. p. 111-124.

KNEWITZ, F. L.; LUNA, W. H. D.; ROCHA, A. S.; FILHO, F. A.; SCHAEFFER, L. Estudo comparativo de amostras sinterizadas de NiTi. **64º Congresso Anual da ABM**, Belo Horizonte, jul., 2009.

MACHADO, L. G.; SAVI, M. A. Aplicações odontológicas das ligas com memória de forma. **RBO**, v.59, n.5, set./out., 2002.

OTUBO, J; MEI, P. R.; KOSHIMIZU, S.; MARTINEZ, L. G. Produção de Ligas de NiTi com efeito de memória de forma por fusão em feixe de elétrons: Resultados Preliminares. **2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais**, São Paulo, out., 1997.

ROBERTS, H. W.; BERZINS, D. W. Phase transformation changes in thermocycled nickel-titanium orthodontic wires. **Dental Materials**, v.26, p.666-674, 2010.

STÖVER, D.; BUCHKREMER, H. P.; FUCHS, B.; HECKMANN, A.; AHMAD-KHANLOU, A.; BRAM, M. Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. **Materials Science and Engineering**, v. A337, p. 254-263, 2002.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p. 1-184, 2001.

VAN HORN, J. R.; SCHAKENRAAD, J. M.; SANDERS, M. M.; VELDHUIZEN, A. G.; WEVER, D. J. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. **Biomaterials**, v.18, p. 1115-1120, 1997.

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**, v.6, n. 1: 01-10, 2010.

YANG, D.; GUO, F.; GONG, C. A study on lattice parameters of martensite in Ni-Ti-Ta shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 426, p. 144-147, 2006.

YANG, D. Z.; WANG, Y. N.; GONG, C. W. Martensitic transformation of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Ta}_5$ shape memory alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 419, p. 61-65, 2006.

YANG, D. Z.; WANG, Y. N.; GONG, C. W. Phase transformation and second phases in ternary Ni-Ti-Ta shape memory alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, p. 183-187, 2006.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

BOURAUUEL, C. P.; PANDIS. N. Nickel-Titanium (NiTi) Arch Wires: The Clinical Significance of Super Elasticity. **Seminars in Orthodontics**, v.16, p. 249-257, Dec. 2010.

BUONO, V. T. L.; DIAS, R. F.; BAHIA, M. G. A. The influence of high amplitude cyclic straining on the behavior of superelastic NiTi. **International Journal of Fatigue**, v.28, p. 1087-1091, 2006.

CALLISTER JR.; W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**, 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 702p.

CAPOCHI, J. D. T.; CINTHO, O. M.; KUBASKI, E. T. Síntese do Intermetálico NiAl por moagem de alta energia em moinho Attritor. **Tecnol. Metal. Mater.**, v.5, n.3, p. 173-178, 2009.

CHU, P. K.; YEUNG, K. W. K.; LU, J.; LU, G. Y.; WU, Z. W.; CHU, C. I.; WU, S. I.; SUN, G. Y.; WEN, C. S.; HU, T. Wear resistance of NiTi alloy after surface mechanical attrition treatment. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 506-510, 2010.

CHU, P. K.; KWOK, D. T. K.; YEUNG, K. W. K.; CHUNG, J. C. Y.; CHU, C. I.; ZHANG, W. J.; XIN, Y. C.; WU, S. I.; LU, J.; WEN, C. S.; HU, T. Surface mechanical attrition treatment induced phase transformation behavior in NiTi shape memory alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 482, p. 298-301, 2009.

COELHO, R. E.; SILVA, M. C. A.; AMBROZIO, F. Estudo de ligas Ti-Ni processadas por moagem de alta energia seguidas de conformação a quente sob vácuo. **17º Cbecimat**, Foz do Iguaçu-PR Nov. 2006.

CZEPPE, T.; VAN HUMBEECK, J.; DUTKIEWICZ, J.; MAZIARZ, W. Mechanically alloyed and hot pressed Ni-49. 7Ti alloy showing martensitic transformation. **Materials Science and Engineering**, vol.375-377, 2004, p. 844-848.

DROB, S. I.; VASILESCU, C.; DROB, P.; CINCA, I.; COJOCARU, V. D.; VASILESCU, E.; RADUCANU, D. Mechanical and corrosion resistance of a new nanostructured Ti-Zr-Ta-Nb alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Elsevier, 2011.

DUNAND, D. C.; ALMER, J. D.; YOUNG, M. L.; DAYMOND, M. R. Strain and texture evolution during mechanical loading of a crack tip in martensitic shape-memory NiTi. **Acta Materialia**, v.55, p. 3929-3942, 2007.

EGGELER, G.; DLOUHÝ, A.; ALLAFI, J. K. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. **Acta Materialia**, v.50, p. 4255-4274, 2002.

KAPILA, S.; SACHDEVA, R. Mechanical properties and clinical applications of orthodontic wires. **Am J Orthod Dentofac Orthop**, v.96, p. 9-100, 1989.

MA, E.; HAGIWARA, M.; LÖSER, W.; SUI, M. L.; DAI, Q. L.; ECKERT, J.; HE, G. Nanostructured Ti-based multi-component alloys with potential for biomedical applications. **Biomaterials**, v.24, p. 5115-5120, 2003.

NORMAN, T. L.; BAGBY, M. D.; MULLINS, W. S. Mechanical behavior of thermo-responsive orthodontic archwires. **Dent Mater**, v.12, p. 308-314, 1996.

PETRICH, R. R.; SCHWARZ, R. B. Calorimetry study of the synthesis of amorphous NiTi alloys by mechanical alloying. **Journal of the Less-Common Metals**, v.140, p. 171-184, 1988.

PHILLIPS, A. **Materiais Dentários**, 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. 764 p.

ROSENSTIEL, S. F.; LAND, M. F.; FUJIMOTO, J. **Prótese Fixa Contemporânea**, 3.ed. São Paulo: Ed. Santos, 2002. 868 p.

STÖVER, S.; BUCHKREMER, P. H.; EGGELER, G.; NEUKING, K.; WAGNER, M. F. X.; FRENZEL, J.; MENTZ, J. Power metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures. **Materials Science and Engineering**, v. A491, p. 270-278, 2008.

SAW, C. K.; PETRICH, R. R.; SCHWARZ, R. B. The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.76, p. 281-302, 1985.

YUE, T. M.; MAN, H. C.; NG, K. W. Corrosion and wear properties of laser surface modified NiTi with Mo and ZrO₂. **Applied Surface Science**, v.254, p. 6725-6730, 2008.

ZHANG, D.; ZHANG, F.; QIN, J.; LU, W.; WANG, L. Influence of cold deformation on martensite transformation and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.469, p. 512-518, 2009.

ZHENG, Y. F.; LIU, Y.; CHEN, F.; TONG, Y. X.; TIAN, B. Phase transformation of NiTi shape memory alloy powders prepared by ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v.477, p. 576-579, 2009.