

MARCUS NATHAN SILVESTRE

OBTENÇÃO DA LIGA NITI POR METALURGIA DO PÓ

Guaratinguetá

2016

MARCUS NATHAN SILVESTRE

OBTENÇÃO DA LIGA NITI POR METALURGIA DO PÓ

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. Peterson Luiz Ferrandini

Guaratinguetá - SP
2016

Silvestre, Marcus Nathan
S587o Obtenção da liga NITI por metalurgia do pó / Marcus Nathan Silvestre
– Guaratinguetá, 2016.
93 f : il.
Bibliografia: f. 90-93

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.
Orientador: Prof. Dr. Peterson Luiz Ferrandini

1.Ligas de Níquel-Titânio. 2. Metalurgia do pó. 3. Sinterização.
I. Título

CDU 621.762

MARCUS NATHAN SILVESTRE

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

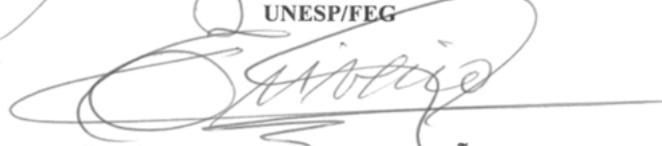
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. PETERSON LUIZ FERRANDINI
UNESP/FEG


Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
UNESP/FEG


Prof. Dr. CARLOS TRIVEÑO RIOS
UFABC

DADOS CURRICULARES

MARCUS NATHAN SILVESTRE

NASCIMENTO 03.07.1990 - São Paulo/ SP

FILIAÇÃO Gilmar Silvestre
Kátia Simone Volpi

2005/2006 Curso Técnico
Mecânica de Usinagem - SENAI
Escola SENAI “Mário Dedini” Piracicaba

2009/2013 Curso de Graduação
Engenharia de Materiais - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” Campus de Guaratinguetá

2012/2014 Curso de Pós-Graduação
Engenharia Mecânica, nível de Mestrado - Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de Guaratinguetá

Dedico este trabalho de modo especial,
aos meus avós: Orlando Silvestre e
Mirta Barbosa Silvestre (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por estar no controle de todas as coisas. Sei que nada sou sem ele, e pela Sua graça, conquistei todos meus objetivos;

Agradeço ao professor Dr. Peterson Luiz Ferrandini pela orientação, apoio e empenho neste trabalho. Agradeço pela preocupação demonstrada durante todo o curso, provando ser mais que um professor, um grande amigo;

Agradeço ao professor Dr. Luis Rogério Hein, pelos gratos conselhos e auxílios técnicos tornando a qualidade do trabalho melhor. Também agradeço sua amizade, tão valiosa para mim;

Agradeço aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia, em especial ao Odir Vieira da Silva e Domigo Hasmann Neto pela dedicação, presteza e profissionalismo; aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação da UNESP do Campus de Guaratinguetá pela paciência e profissionalismo.

Agradeço ao meu pai Gilmar Silvestre por sempre me apoiar e incentivar a buscar a excelência em todas as minhas atividades; agradeço ao meu melhor amigo e irmão Marcus Vinícius Silvestre por sempre estar ao meu lado; agradeço a minha melhor amiga e namorada, Simone Tiemi Kamida, por me incentivar ao estudo, acreditar na minha capacidade e sempre estar ao meu lado.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado;

Agradeço a todos aqueles que diretamente ou indiretamente colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

SILVESTRE, M. N. Obtenção da liga de nitinol via metalurgia do pó. 2016. 92 f. Dissertação do trabalho de pós-graduação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

RESUMO

O nitinol (NiTi) é uma das ligas mais empregadas entre aquelas que apresentam o efeito de memória de forma. A produção da liga por metalurgia do pó é uma alternativa às limitações das ligas fundidas, mas apresenta algumas limitações. O objetivo deste trabalho foi obter a liga NiTi via metalurgia do pó, combinando temperatura e tempo de sinterização para produzir uma liga com baixo volume de fases secundárias e óxidos e a martensita como fase principal à temperatura ambiente. Os pós de níquel e titânio foram pesados na proporção 50,5% Ni - 49,5% Ti (% at) e misturados mecanicamente por 2 horas. A mistura foi compactada uniaxialmente sob três tensões consecutivas: 1000, 750 e 500 MPa, relaxando o sistema em cada carga. Em seguida as amostras foram sinterizadas a 930°C, por períodos de 20, 30, 40 ou 50 horas. Após a determinação da melhor rota de sinterização, as amostras foram submetidas à deformação mecânica a quente, utilizando deformações reais de 31% ou 98%. As amostras foram submetidas a alguns tratamentos térmicos: o recozimento foi realizado a temperaturas de 500 °C e 700 °C e a solubilização a 930 °C. A caracterização das amostras foi realizada por microscopia óptica e MEV, difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial e ensaio de microdureza. Em relação à rota de sinterização, o melhor resultado foi obtido utilizando-se tempo de sinterização de 50 horas, com a fase martensítica predominante e ausência de pó residual. As fases intermetálicas secundárias observadas foram Ni₃Ti e Ni₄Ti₃. A densidade das amostras sinterizadas não variou significativamente com o tipo de compactação ou tempo de sinterização. A temperatura de transformação de fase martensítica foi satisfatória para o processo. Em relação à conformação mecânica, o valor de densidade aumentou significativamente, como o esperado. Com o recozimento das amostras, a microestrutura não foi alterada, entretanto os intermetálicos se formaram. Os valores de dureza nas amostras são consideravelmente altos para a composição utilizada e estão relacionados à contaminação por oxigênio, à precipitação da fase Ni₄Ti₃ e à presença de austenita.

PALAVRAS-CHAVE: nitinol, metalurgia do pó, sinterização

SILVESTRE, M. N. Production of nitinol shape memory alloy by powder metallurgy. 2016. 92 p. Dissertation (Master's degree in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

ABSTRACT

Nitinol (NiTi) is one of the most used alloys that exhibit the shape memory effect and powder metallurgy is an alternative to overcome the casting limitations, but some details need to be checked. The aim of this work is to obtain NiTi by powder metallurgy, determining the best combination of sintering time and sintering temperature to produce an alloy with low volume fraction of secondary intermetallic phases and oxides and martensite as the main phase at room temperature. Ni and Ti elemental powders were weighted in order to get the 49.5% Ti – 50.5%Ni (% at) composition and mechanically mixed for 2 hours. The mixed powder was then uniaxially die compacted under the following condition: 1000 MPa, 750 MPa and 500 MPa. After every stress was applied, the system was relaxed. The sintering was performed under an argon atmosphere at 930°C for: 20, 30, 40 and 50 hours. After determining the best sintering route, hot rolling was applied to the samples, using real deformation of 31% and 98%. The samples were submitted to heat treatments: annealing was performed at 500 °C and 700 °C and solubilization was performed at 930 °C. The samples were characterized using optical microscopy, scanning electron microscope, x-ray diffraction and differential scanning calorimetry (DSC). The best route obtained was 50 hours of sintering time, which resulted in the lowest volume of secondary intermetallic phases and no unreacted powder. The intermetallic phases formed were Ni₃Ti and Ni₄Ti₃. The density did not vary with the type of compacting or sintering time. The start temperature of martensite transformation was considered reasonable regarding the process used. After hot rolling, the microstructure did not change significantly. The phases detected after rolling were the same detected previously. About the heat treatments, after the aging the microstructure remained unchanged, but intermetallic phases precipitated. The hardness values obtained were considerably high for the composition used and were attributed to the oxygen contamination, Ni₄Ti₃ precipitation and the presence of austenite.

KEYWORDS: nitinol, powder metallurgy, sintering

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Grampo de Judet utilizado para fixação óssea.	17
Figura 2: Utilização do filtro de Simon.	18
Figura 3: Efeito de memória de forma em uma antena de satélites flexíveis.	18
Figura 4: Sonda espacial SELENE que apresenta atuadores de nitinol.	19
Figura 5: O efeito de memória de forma.	20
Figura 6: As possíveis formas das fases na liga nitinol.	20
Figura 7: Diagrama do mecanismo de superelasticidade da liga NiTi.	21
Figura 8: Diagrama binário de fases do sistema Ni-Ti.	23
Figura 9: As transformações martensíticas possíveis a partir da austenítica na liga NiTi.	24
Figura 10: Tipos de compactação utilizados na metalurgia do pó. a. Compactação por prensagem uniaxial. b. Compactação por prensagem isostática.	28
Figura 11: Ilustração da sinterização via estado sólido.	29
Figura 12: Diagrama de composição de liga de nitinol (a) não homogênea e (b) homogênea.	30
Figura 13: Fluxograma da cronologia do trabalho.	33
Figura 14: Misturador cônico.	33
Figura 15: a. Matriz cilíndrica utilizada na compactação uniaxial das amostras; b. dispositivo utilizado para compactação isostática das amostras.	34
Figura 16: Prensa hidráulica manual.	35
Figura 17: Forno de indução tubular.	36
Figura 18: Rota de sinterização utilizada.	36
Figura 19: As amostras sinterizadas por metalurgia convencional.	37
Figura 20: Matriz retangular utilizada para compactação das amostras a serem conformadas mecanicamente.	38
Figura 21: Ilustração do grau de deformação real nas amostras: a. 31% e b. 98%.	38
Figura 22: Laminador FENN utilizado.	39
Figura 23: Amostras laminadas a quente. a. Amostras laminadas com deformação real de 31%. b. Amostras laminadas com deformação real de 98%.	39
Figura 24: Dispositivo de Arquimedes.	41
Figura 25: Microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 1000x.	44
Figura 26: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 20 horas.	45

Figura 27: Microestrutura da amostra compactada uniaxialmente e sinterizada por 30 horas. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.....	46
Figura 28: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 30 horas.	48
Figura 29: Microestrutura da amostra sinterizada por 40 horas. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.	48
Figura 30: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 40 horas.	50
Figura 31: Microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x. c. Ampliação nominal 1000x.	50
Figura 32: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 50 horas.	51
Figura 33: Micrografia da amostra sinterizada por 50 horas (MEV).	52
Figura 34: Ensaio de DSC da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada ao ar.....	54
Figura 35: Distribuição dos poros das amostras sinterizadas por 30 horas. a) compressão uniaxial e b) compressão isostática	55
Figura 36: Morfologia dos poros nas amostras sinterizadas. a. Poros maiores b. Poros menores.....	57
Figura 37: Secção transversal da amostra laminada a quente com deformação real de 31%...58	
Figura 38: Microestrutura das amostras obtidas por sinterização: (a) sem conformação plástica e (b) conformação plástica com 31% de deformação real.	59
Figura 39: Microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas, solubilizada por 20 horas e conformada com deformação real de 98%.	60
Figura 40: a) Poros achatados da amostra conformada com deformação real de 98% b) Presença de óxido no interior dos poros c) Linhas de oxidação formadas sobre os poros.....	61
Figura 41: Microestrutura da amostra conformada com deformação real de 31%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 1000x.	62
Figura 42: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada ao ar e conformada com deformação real de 31%.	63
Figura 43: Microestrutura da amostra conformada com deformação real de 31% e recozida a 500 °C. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.....	64
Figura 44: Padrão de difração de raios X da amostra recozida a 500 °C por uma hora após ser conformada com deformação real de 31%.	65
Figura 45: Análise térmica da amostra recozida a 500 °C por uma hora após ser conformada com deformação real de 31%.	66

Figura 46: Microestrutura da amostra conformada com deformação real de 31% e recozida a 700 °C. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.....	68
Figura 47: Padrão de difração de raios X da amostra recozida a 700 °C por uma hora após ser conformada com deformação real de 31%.	69
Figura 48: Análise térmica da amostra recozida a 700 °C por uma hora após ser conformada com deformação real de 31%.	70
Figura 49: Microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada no forno e conformada com deformação real de 31%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x	Erro! Indicador não definido.
Figura 50: Padrão de difração de raios X da amostra resfriada no forno e conformada com deformação real de 31%.	72
Figura 51: Microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada no forno, recozida por 500 °C e conformada com deformação real de 31%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal 500x.	73
Figura 52: Padrão de difração de raios X da amostra resfriada no forno, conformada com deformação real de 31% e recozida por 500 °C.	74
Figura 53: Ensaio de DSC da amostra resfriada no forno, recozida a 500 °C por uma hora após ser conformada com deformação real de 31%.	75
Figura 54: Microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada no forno, recozida por 700 °C e conformada com deformação real de 31%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.	76
Figura 55: Padrão de difração de raios X da amostra resfriada no forno, conformada com deformação real de 31% e recozida por 700 °C.	77
Figura 56: Microestrutura das amostras sinterizadas por 50 horas e solubilizadas a 930 °C por 10 horas: a) resfriada ao ar e b) resfriada no forno.....	78
Figura 57: Microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas e conformada com deformação real de 98%. a. Ampliação nominal: 200x b. Ampliação nominal: 500x.....	79
Figura 58: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 20 horas conformada com deformação real de 98%.	80
Figura 59: Microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas, solubilizada por 20 horas e conformada com deformação real de 98%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.....	81

Figura 60: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 20 horas, solubilizada por 20 horas e conformada com deformação real de 98%.....	82
Figura 61: Micrografia da amostra sinterizada por 20 horas e solubilizada por 20 horas (MEV).....	83
Figura 62: Microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas, solubilizada por 24,5 horas e conformada com deformação real de 98%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.....	84
Figura 63: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 20 horas, solubilizada por 24,5 horas e conformada com deformação real de 98%.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos pós utilizados no experimento.	32
Tabela 2: Quantidade de amostras produzidas em função do tempo de sinterização.....	37
Tabela 3: Dados das amostras conformadas por laminação a quente.....	38
Tabela 4: Tratamentos térmicos realizados nas amostras conformadas	40
Tabela 5: Valores de densidade e porcentual de porosidade encontrados através do princípio de Arquimedes.....	56
Tabela 6: Valores de densidade obtidos após conformação mecânica.....	60

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1.	LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA	16
3.2.	HISTÓRIA DO NITINOL	16
3.3.	EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE	19
3.4.	DIAGRAMA DE FASES NiTi	21
3.6.	PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO NITINOL	25
3.6.1.	Fundição	25
3.6.2.	Metalurgia do pó	25
3.7.	PROCESSO DE COMPACTAÇÃO POR COMPRESSÃO	27
3.8.	SINTERIZAÇÃO	28
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.1.	MATERIAIS	32
4.2.	METODOLOGIA	32
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	40
5	RESULTADOS	44
5.1.	LIGA SINTERIZADA	44
5.2.	LIGA CONFORMADA	58
6	CONCLUSÃO	86
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
	BIBLIOGRAFIA	89

1 INTRODUÇÃO

A constante evolução dos materiais é uma realidade para a engenharia. Dirigido por desafios, os materiais são constantemente estudados para o aumento de sua performance ou para sua utilização em um novo campo de trabalho. Dentre esses materiais, as ligas que apresentam o efeito de memória de forma surgem como alternativa às ligas comuns no mercado devido sua grande aplicabilidade.

As propriedades que destacam as ligas de memória de forma são: efeito de memória de forma e a superelasticidade. O efeito de memória de forma caracteriza-se pela capacidade do material em retornar a um formato anterior mediante aquecimento, mesmo que a deformação tenha ultrapassado o limite elástico. Superelasticidade é a capacidade que o material tem de se deformar elasticamente em até 8,5%.

Existem inúmeras ligas de memória de forma, como as ligas metálicas com base em ferro ou com base em cobre, entretanto a liga com maior destaque é a liga com base em NiTi, com destaque para a equiatômica NiTi, comercialmente chamada de nitinol. O nitinol alia as propriedades de memória de forma com excelente resistência à corrosão.

A aplicabilidade do nitinol é muito ampla e se estende a vários campos da engenharia e da medicina; dispositivos biomédicos de nitinol são uma alternativa às ligas metálicas convencionais empregadas, pois possuem propriedades de memória de forma superiores, resultando em menor desconforto ao paciente; atuadores de nitinol podem ser utilizados em veículos submarinos para realização de mapeamento do solo marinho, como também podem ser utilizados em flap de aeronaves ou em satélites; molas de nitinol são utilizadas em construções em locais sujeitos a terremotos. Essa grande aplicabilidade é devido ao efeito de memória de forma ser capaz de se manifestar em diversas temperaturas, não apenas à temperatura ambiente. Outra característica singular do nitinol é sua aplicação tanto poroso como totalmente denso.

No Brasil, o nitinol é utilizado na maior parte das vezes na confecção de dispositivos biomédicos como os stents, grampos de Judet e fios ortodônticos. Apesar do uso considerável, a liga é importada, e assim podemos dizer que a produção nacional do material é interessante sob vários aspectos.

Ao passo que a liga apresenta grandes possibilidades de aplicação, diversos estudos nas últimas décadas têm sido desenvolvidos para superar suas limitações de processamento, principalmente para as amostras obtidas por metalurgia do pó. A presença de contaminantes é um dos principais fatores limitantes; dentre eles o oxigênio, tanto em solução nas fases como

na forma de óxidos, pode ser considerado o maior responsável pela redução das propriedades mecânicas e de memória de forma. A formação de fases intermetálicas secundárias também reduzem as propriedades de memória de forma e superelasticidade. Portanto, a utilização de parâmetros de processamento que reduza a contaminação e a formação das fases indesejáveis nas ligas é imprescindível.

2 OBJETIVO

Com base nas informações anteriores, o objetivo deste trabalho é estudar a obtenção da liga NiTi via metalurgia do pó sem a presença de fase líquida. Este objetivo se divide nos objetivos específicos relacionados abaixo:

- Determinar a combinação ideal de tempo e temperatura de sinterização da liga;
- Determinar as principais temperaturas de transformação de fase da liga;
- Estudar o efeito da conformação mecânica sobre a densidade e a microestrutura do material;
- Avaliar a influência de tratamento térmico na microestrutura e nas temperaturas de transformação de fase da liga.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. LIGAS DE MEMÓRIA DE FORMA

As ligas de memória de forma (LMF) são materiais que têm como propriedade fundamental a habilidade de retornar uma deformação plástica sofrida, mediante alteração de tensão ou temperatura. Chamadas de “*smart materials*”, elas são capazes de exercer força constante enquanto ocorre a recuperação do seu formato original (Pezarini, 2011).

As ligas de memória de forma podem ser divididas em: ligas metálicas, poliméricas, cerâmicas e géis, sendo que as que têm maior destaque na produção industrial são as ligas metálicas. Dentre elas, os três principais sistemas de ligas metálicas de memória de forma são: as ligas à base de cobre (CuAlNi e CuZnAl), as ligas à base de NiTi e as ligas à base de ferro (FeMnSi, FeNiC e FeNiCoTi). Os dois primeiros sistemas são mais utilizados em aplicações de engenharia e as ligas à base de ferro são raramente usadas.

Destaca-se que as ligas de NiTi são amplamente mais utilizadas e estudadas devido ao conjunto de propriedades mecânicas apresentado, que se sobressaem às outras ligas de efeito de memória de forma (EMF). Essas propriedades são: flexibilidade, resistência ao impacto e amortecimento e resistência à corrosão (Pezarini, 2011).

3.2. HISTÓRIA DO NITINOL

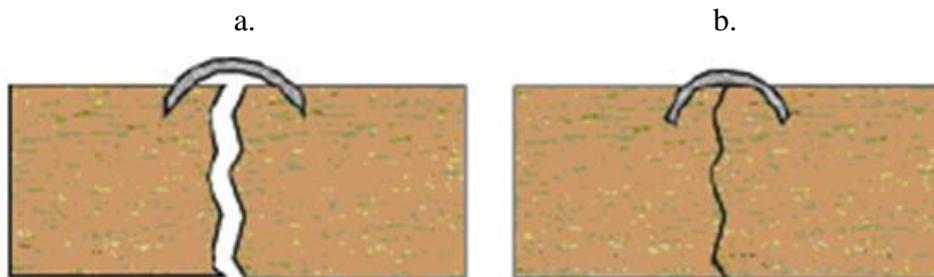
Em 1938, Arne Olander foi o primeiro a observar o efeito memória de forma em ligas metálicas. O conceito da transformação termoelástica, que explica a reversibilidade da martensita foi introduzida por Kurdimov e Khandros em 1949 nas ligas de CuZn e CuAl (Aquino, 2011).

Nos anos 60, uma liga de níquel-titânio foi desenvolvida por um metalurgista chamado W. F. Buehler, ao investigar uma liga não magnética resistente à salinidade para o programa espacial no Naval Ordnance Laboratory em Silver Spring, Maryland, EUA. A liga descoberta possuía propriedades termomecânicas que possibilitavam apresentar o efeito de memória de forma quando sua fabricação era controlada e submetida a tratamento térmico específico. A esta liga foi dada o nome nitinol, uma combinação de: “Ni” para o elemento níquel, “Ti” para o elemento titânio e “nol”, as iniciais do laboratório onde a liga foi descoberta; no Naval Ordnance Laboratory (Villarinho, 2010). Apesar de existirem inúmeras ligas que possuem o

efeito de memória de forma, Sun et al. (2012) apontam que apenas um pequeno número de sistemas de LMF têm sido desenvolvidos e estão comercialmente no mercado.

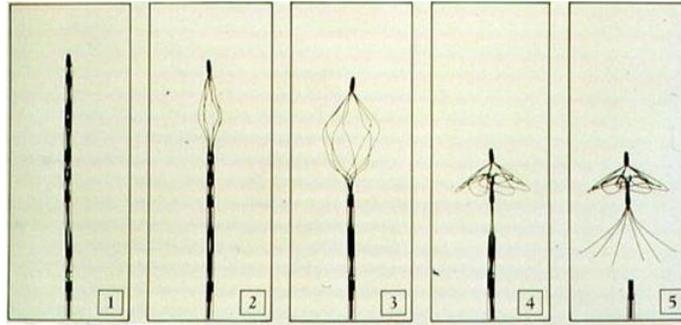
O uso do NiTi como aplicação médica foi relatado primeiramente na década de 1970. Há um vasto campo de aplicabilidade das LMF, desde próteses ortopédicas a aplicações na área ortodôntica. Sua alta demanda pode ser explicada devido à sua excelente biocompatibilidade, comparando-se ao aço inoxidável. Entre os dispositivos mais produzidos estão os grampos de Judet e os filtros de Simon. Conforme observado na Figura 1, o grampo de Judet é um dispositivo utilizado para a reabilitação de ossos quebrados. Sua aplicação ocorre, primeiramente, com o grampo de NiTi sendo comprimido (e também “memorizado”) através de tratamento termomecânico e, em seguida, resfriado em soro fisiológico. O material é então fixado nas extremidades de cada parte do osso a ser colado (Figura 1a) e, através do calor gerado pelo corpo, o grampo sofre uma constante deformação para retornar à sua forma original, puxando os ossos (Figura 1b) (Villarinho, 2010). Já o filtro desenvolvido por Simon é utilizado para desobstrução de veias. Sua aplicação pode ser observada na Figura 2: consiste na deformação do fio de NiTi à baixa temperatura (1) que será inserido na veia pretendida junto com uma solução salina (para manter o material resfriado); ao chegar no local da veia a ser desobstruída, ele é retirado da solução salina e ao entrar em contato com o calor humano, retorna à sua configuração original (2-5) (Duerig et al., 1999).

Figura 1: Grampo de Judet utilizado para fixação óssea.



Fonte: (Villarinho, 2010).

Figura 2: Utilização do filtro de Simon.

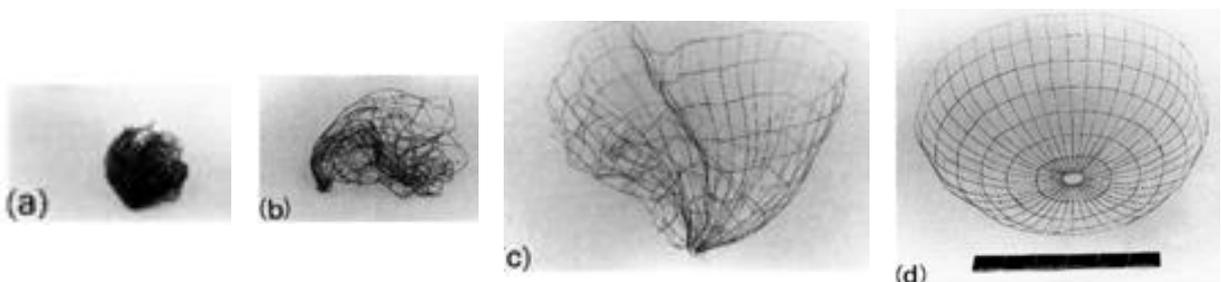


Fonte: (Colombo, 2000).

O uso das ligas de memória de forma na área ortodôntica foi introduzido por Andreasen e Hilleman na década de 70, onde compararam as propriedades mecânicas entre os fios de aço inoxidável e de nitinol. Em relação ao seu uso, foi observado que há menor necessidade de trocas dos fios de nitinol ao longo do tempo, ocasionando um menor desconforto aos pacientes. Isso só é possível devido às propriedades de memória de forma, pois a correção é imposta através de uma pequena variação de tensão, quase constante, resultando em grande deformação final (Villarinho, 2010).

O uso do nitinol na área aeroespacial também é muito amplo. Suas principais aplicações são: atuadores em painéis solares, antenas de satélites flexíveis, escudos solares e sistemas de isolamento. Uma antena para uso espacial de fios de nitinol sob efeito de memória de forma é ilustrada na Figura 3. A antena é deformada no estado martensítico (a) e retorna ao seu estado original (b-d) sob aquecimento solar. A Figura 4 mostra uma sonda espacial utilizada para pesquisas sobre a origem e evolução da lua.

Figura 3: Efeito de memória de forma em uma antena de satélites flexíveis.



Fonte: (Otsuka, 1999).

Figura 4: Sonda espacial SELENE que apresenta atuadores de nitinol.



Fonte: (TiNi Aerospace, 2016).

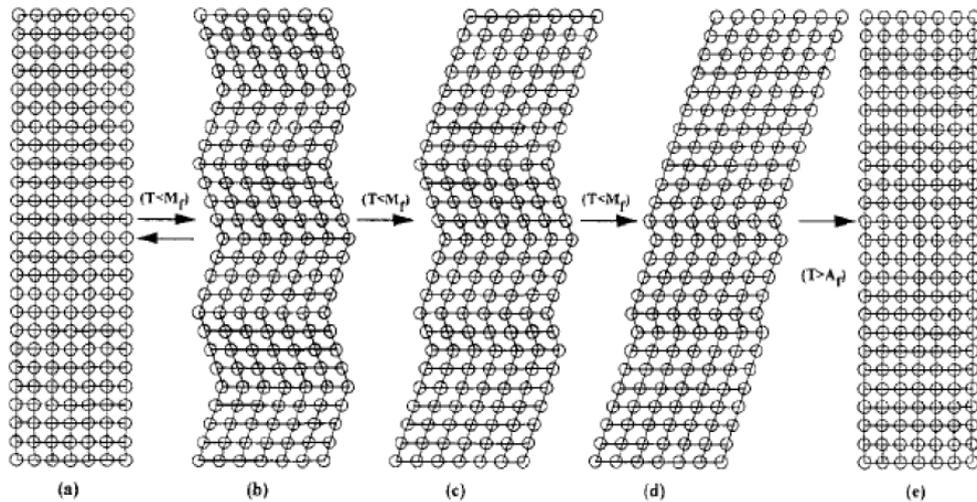
3.3. EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE

O fenômeno de efeito de memória de forma (EMF) pode ser descrito como a capacidade que o material tem em retornar à sua forma original após ter sido deformado plasticamente, em estado martensítico, através de aquecimento a temperaturas acima da transformação martensítica. O EMF está relacionado com a baixa difusividade que envolve esta transformação (Otsuka, 1999).

As principais temperaturas de transformação de fase na liga NiTi são: Ms, “*martensite start*”; Mf, “*martensite finish*”; As, “*austenite start*”; e Af, “*austenite finish*”.

A Figura 5 ilustra o fenômeno do efeito de memória de forma. Supondo que um cristal unitário é resfriado a partir da fase austenítica (a) para a temperatura abaixo da Mf. Os cristais de martensita são formados em um modo de autoacomodação (b). Para simplificar, no exemplo em questão são apresentadas apenas duas variantes correspondentes (v.c.). Se uma tensão externa é aplicada, elas se movem para se acomodarem - (c) e (d) - se a tensão for alta suficiente, existirá uma única variante correspondente sob tensão. Então, quando a amostra for aquecida acima da temperatura Af (d), ocorre a transformação reversa (TR), e se for cristalograficamente reversível, a forma original é restaurada (e).

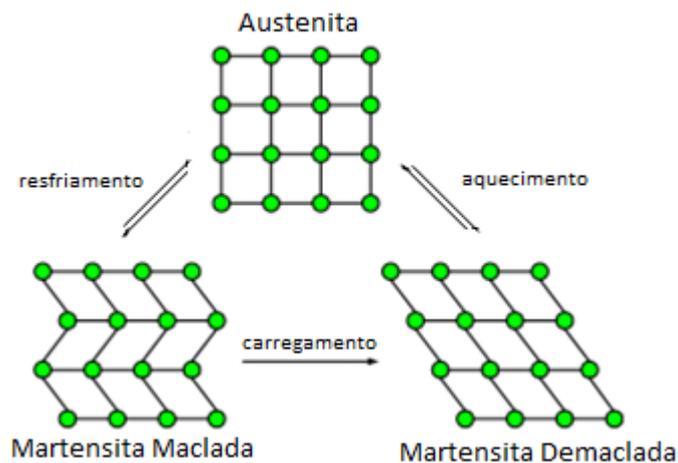
Figura 5: O efeito de memória de forma.



Fonte: (Otsuka, 1999).

Cada cristal da martensita pode ter diferentes direções de orientação, chamadas de variantes. As diferentes variantes da martensita se acomodam entre si em grupos maclados “*twinned martensite*”, para minimizar a tensão interna. Todas as transformações que não têm influência de tensões externas tendem a se autoacomodar. A martensita demaclada “*detwinned martensite*” é formada a partir da aplicação de tensão na martensita maclada, como mostra a Figura 6 (Pezarini, 2011).

Figura 6: As possíveis formas das fases na liga nitinol



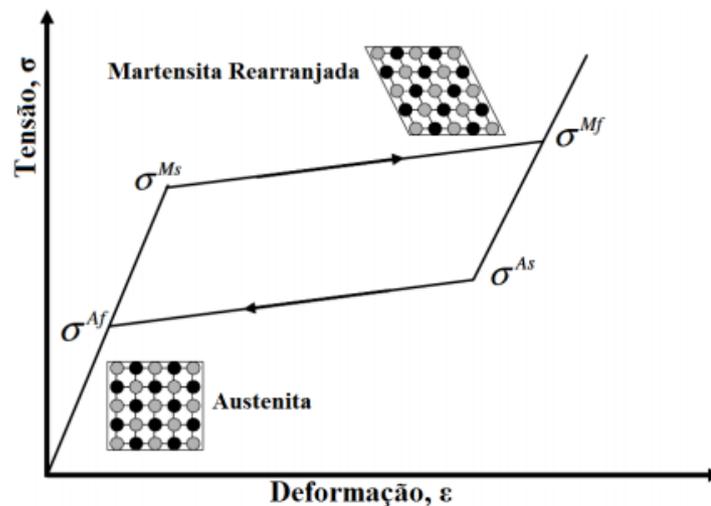
Fonte: (Sun, 2012).

O efeito de memória de forma pode ser classificado como unidirecional ou bidirecional. As ligas unidirecionais são os materiais em que a recuperação da forma se dá sob

aquecimento após deformação plástica. As ligas bidirecionais são capazes de deformar-se tanto no aquecimento como no resfriamento do material (Pezarini, 2011).

Superelasticidade refere-se à habilidade que o material tem de sofrer grandes deformações sem sair do regime elástico. A aplicação de uma tensão externa, a temperaturas superiores à M_s , causa uma deformação macroscópica, onde as variantes da martensita são acomodadas. Quando esta tensão é liberada, a martensita transforma-se em austenita e a amostra retorna à sua forma original, sendo que este mecanismo pode ocorrer diversas vezes no material. Enquanto os materiais metálicos dúcteis deformam elasticamente por volta de 0,2%, as LMF conseguem atingir entre 4,5 a 8%. O mecanismo de superelasticidade é mostrado na Figura 7.

Figura 7: Diagrama do mecanismo de superelasticidade da liga NiTi.



Fonte: (Herrera, 2013).

Os materiais metálicos dúcteis permanecem com a deformação plástica devido ao mecanismo de escorregamento, já os materiais com efeito de superelasticidade permanecem com sua grande deformação elástica simplesmente alterando a orientação dos cristais de martensita através do movimento de maclagem dos contornos de grão (Pandit, 2013).

3.4. DIAGRAMA DE FASES NiTi

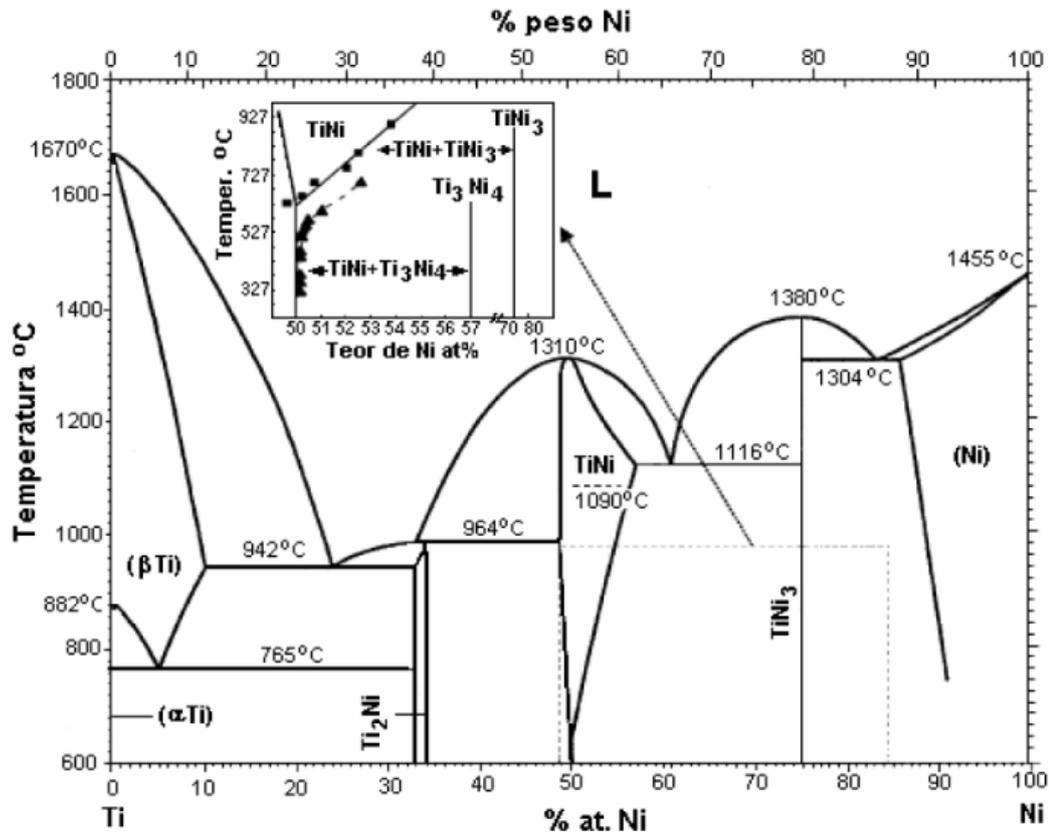
Como já dito, a aplicabilidade do nitinol é vasta já que o EMF pode ocorrer em temperaturas variadas. A quantidade de níquel na composição da liga é fator que determina a

temperatura na qual o EMF irá se manifestar. Portanto, o controle da exata composição química da liga se faz necessário.

A Figura 8 mostra o diagrama binário de fases Ni-Ti. A única fase que apresenta o EMF é a fase NiTi e, portanto, a única que é desejável formar. Entretanto, esta fase está localizada entre os campos de formação de intermetálicos secundários: Ti_2Ni e Ni_3Ti . Através do diagrama, pode ser observado que a solubilidade do campo de solubilização da fase NiTi termina por volta de $630\text{ }^\circ\text{C} \pm 15\text{ }^\circ\text{C}$ e precipitados dos intermetálicos Ti_2Ni e Ni_3Ti podem ser formados (Schüller et al., 2004 e Yu, 2013). Bertheville et al. (2004) reportam que após formados, esses intermetálicos são extremamente difíceis de remover por tratamentos térmicos subsequentes por serem termodinamicamente mais estáveis do que o NiTi. A formação destas fases intermediárias está ligada ao processo de fabricação da liga e a tratamentos térmicos ou termomecânicos posteriores (Bertheville, 2005; Schüller 2004; Zhu et al., 2004; Jabur, 2013; Farvizi et al., 2013; Mehrabi et al., 2008; Bertheville, 2004; Hosseini, 2009; Novák et al., 2013, Frenzel et al., 2010).

As ligas ricas em níquel, que segundo Otsuka são as ligas com mais de 50,5 % de Ni, apresentam mais um composto intermetálico secundário, o Ni_4Ti_3 , um metaestável que é nucleado na forma de finas plaquetas coerentes com a fase austenita. Sua precipitação influencia nas temperaturas de transformação de fase, além de afetar as propriedades da liga NiTi (Otsuka, 1999). Segundo Bertheville et al. (2004) a fase Ni_4Ti_3 é resultado da precipitação de uma solução sólida supersaturada da fase NiTi rica em níquel durante resfriamento da liga.

Figura 8: Diagrama binário de fases do sistema Ni-Ti.

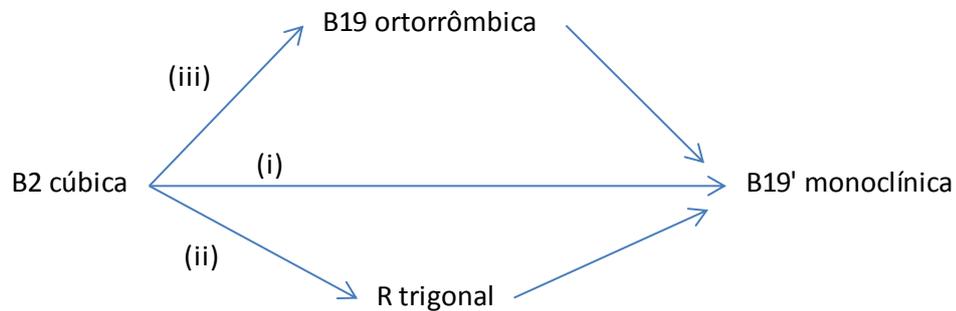


Fonte: (Otsuka, 2005).

3.5. TRANSFORMAÇÕES DE FASES

Como dito anteriormente, a liga de NiTi apresenta transformações de fase que governam o EMF: a baixas temperaturas, a estrutura resultante da transformação é martensítica (B19'), e a altas temperaturas sua estrutura resultante é austenítica (B2). Existem três tipos diversos de transformações martensíticas na liga NiTi, conforme mostrado na Figura 9. (i) é a transformação ocorrida em uma etapa, que ocorre a partir do resfriamento da liga do estado solubilizado, portanto a partir da fase mãe (B2) e obtêm-se a estrutura monoclinica (B19'). (ii) ocorre quando a liga é tratada termicamente de forma a promover a precipitação da fase Ni_4Ti_3 ou quando a liga é submetida a trabalho mecânico e recozida à temperatura de aproximadamente 400 °C em que alta densidade de discordâncias rearranjadas é deixada na peça. Neste caso será gerada a fase R (trigonal) que posteriormente se transforma na estrutura B19'. Já em (iii) a liga recebe a adição de Cu, por exemplo, Ti-40Ni-10Cu, e durante o resfriamento a estrutura martensítica B19 é formada, que posteriormente se transforma na estrutura B19' (Bram et al., 2002).

Figura 9: As transformações martensíticas possíveis a partir da austenítica na liga NiTi.



Fonte: (O Autor, 2016).

Uma série de fatores determinam as temperaturas de transformação de fase (TTF) das ligas de NiTi: as precipitações de óxidos e intermetálicos secundários, a homogeneidade da microestrutura e a quantidade de níquel na fase NiTi (Cluff, 2010 e Bertheville, 2005). A presença de óxidos e intermetálicos na liga alteram a estequiometria da fase NiTi: a formação dos intermetálicos (Ni_3Ti e Ni_4Ti_3) nas ligas ricas em níquel consomem mais níquel do que titânio e a precipitação de óxidos (TiO_2 e Ti_2O_3) consomem mais titânio. Segundo Cluff (2010), na metalurgia do pó, um método para aumentar a homogeneidade das fases na liga é utilizar baixa velocidade de aquecimento próximo da temperatura de início de formação de fases (a partir dos 500 °C). Heterogeneidades de composição numa amostra fazem com que a liga apresente temperaturas de transformação de fase diferentes daquelas esperadas para sua composição. Portanto, é importante para as propriedades do material a liga estar mais homogênea possível. Em relação à quantidade de níquel na fase NiTi, a literatura informa que a alteração de 0,1% de níquel na fase NiTi altera em aproximadamente 10 °C a M_s (Aquino, 2011; Villarinho, 2010; Otsuka, 2005; Bertheville, 2005; Schüller et al., 2004; Otsuka, 2005; Elahinia et al., 2012; Novák et al., 2013). A quantidade de níquel também influencia nas propriedades mecânicas da liga. Hornbulke et al. (2015) associam a dureza com a quantidade de níquel na liga e reportam que as ligas são mais dúcteis com a menor quantidade de níquel. As ligas com composições acima de 57% de níquel em porcentagem atômica também apresentam baixo valor de dureza devido à incapacidade de solubilização do níquel antes do resfriamento da liga.

A determinação das TTF varia em função dos processos de fabricação. Schüller et al. (2004) citam que para ligas obtidas por fusão, as temperaturas de transformação são medidas após processos termomecânicos posteriores à fundição, e dependem da quantidade e da

condição de deformação aplicada. Já para o processo de metalurgia do pó, as temperaturas de transformação são determinadas através da quantidade de níquel na fase NiTi.

3.6. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO NITINOL

O nitinol poroso, produzido por metalurgia do pó, é utilizado em aplicações biomédicas, pois a presença de porosidade permite maior osteointegração, resultando em uma melhor fixação (Villarinho, 2010). A liga totalmente densa, produzida por fusão, é aplicada como atuador na indústria aeroespacial. Portanto, existem vários processos de fabricação da liga disponíveis no mercado.

3.6.1. Fundição

A fundição é o processo mais utilizado para produção de nitinol. Como qualquer processo de fabricação, existem suas limitações, tais como: contaminações (carbono, oxigênio e nitrogênio) e formação de microestrutura heterogênea. O processo necessita de tratamento termomecânico posterior para que a liga adquira a microestrutura e as propriedades mecânicas desejadas. Entretanto, tratamentos térmicos afetam negativamente a liga, pois favorecem a formação de fases secundárias metaestáveis como o Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti_2 .

Os tipos de fabricação por fundição mais comuns são: fusão por indução a vácuo e arco de refusão a vácuo. Para aplicações que requerem maior grau de pureza e precisão composicional, o processo fusão por feixe de elétrons pode ser uma escolha viável (Elahinia, 2012).

3.6.2. Metalurgia do pó

A fabricação de nitinol por metalurgia do pó tem sido um processo alternativo para a obtenção de peças com estrutura homogênea, com composição química consistente e propriedades isotrópicas, além das peças produzidas já estarem no formato final a ser utilizado. As limitações encontradas na fundição são eliminadas pelas características intrínsecas do processo.

Alguns problemas de difícil solução são encontrados na obtenção de amostras de NiTi por metalurgia do pó: (i) geralmente o teor de oxigênio de amostras sinterizadas é alto, resultando na formação de óxidos, como $Ti_4Ni_2O_x$ ($0 < x \leq 1$), importante causador de

fragilização do NiTi. Como dito anteriormente, os intermetálicos Ti_2Ni e Ni_3Ti normalmente se formam e dificilmente são eliminados por posterior tratamento de homogeneização; (ii) em geral amostras sinterizadas apresentam porosidade devido à diferença de difusividade entre Ti e Ni, principalmente quando obtidas a partir de pós elementares; (iii) porosidade inerente do processo de fabricação.

Os métodos mais comuns de metalurgia do pó são: sinterização convencional, prensagem isostática a quente, moldagem por injeção e a síntese por alta propagação a altas temperaturas.

O processo de sinterização convencional a partir de pós elementares consiste na produção de peças utilizando apenas a temperatura para promover a difusão entre os pós. A produção das peças consiste inicialmente na mistura dos pós, compactação e posterior sinterização. Para o controle da formação das fases da liga, geralmente utiliza-se baixa taxa de aquecimento. A atmosfera do forno geralmente é controlada para que o nível de impurezas seja o menor possível, como a utilização da sinterização a vácuo ou com atmosfera de argônio. O formato final das peças é limitado pela geometria das matrizes de compressão e pela dimensão do forno utilizado. Como só a temperatura é utilizada para difusão, altos tempos e temperaturas de sinterização são utilizados para melhor homogeneização das fases.

A técnica de sinterização que combina temperatura e pressão é a prensagem isostática a quente (HIP), sendo um processo muito utilizado, pois atinge níveis de densidade próximos ao nível teórico do material. Para evitar impurezas e formação de óxidos, a mistura dos pós é encapsulada em recipiente a vácuo antes de ser submetido à sinterização. Apesar de todo o controle do processamento, Elahinia et al. (2012) reportam a formação das fases secundárias Ni_3Ti e $NiTi_2$. As vantagens deste processo incluem menor tempo de difusão do estado sólido, bom controle sobre o tamanho dos poros e habilidade de produzir em diversas geometrias. Schüller et al. (2004) analisou o comportamento de amostras tanto ricas em níquel como em titânio processados via HIP. Yuan (2006) sinterizou amostras via pressão isostática a quente para produzir liga com porosidade distribuída homogeneamente. Dutkiewicz et al. (2008) estudaram o comportamento da estrutura amorfa através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) de amostras submetidas à sinterização com pressão isostática a quente.

O processo de moldagem por injeção (MIM) utilizada para produzir nitinol combina a técnica de moldagem por injeção de polímeros com o uso de pós metálicos, utilizado para altas produções (Elahinia et al., 2012). Basicamente o processo pode ser dividido em: (i) alimentação, onde as partículas de pós são misturadas com aglomerantes; (ii) moldagem, onde a mistura é injetada no molde e é aplicada temperatura e pressão; (iii) desmoldagem, em que é

feita a retirada dos aglomerantes da liga num processo realizado a altas temperaturas e a vácuo; e (iv) sinterização do material, que ocorre geralmente em temperaturas superiores a 1000 °C e a vácuo, para produzir peças de alta densidade. Krone et al. (2004) estudaram o comportamento mecânico através do ensaio de tração de amostras produzidas por pressão isostática a quente e pelo processo MIM, e reportaram que a presença de impurezas provenientes do processo de moldagem por injeção alterou as temperaturas de transformação de fase das ligas produzidas e, assim, modificou a temperatura em que o EMF irá se manifestar.

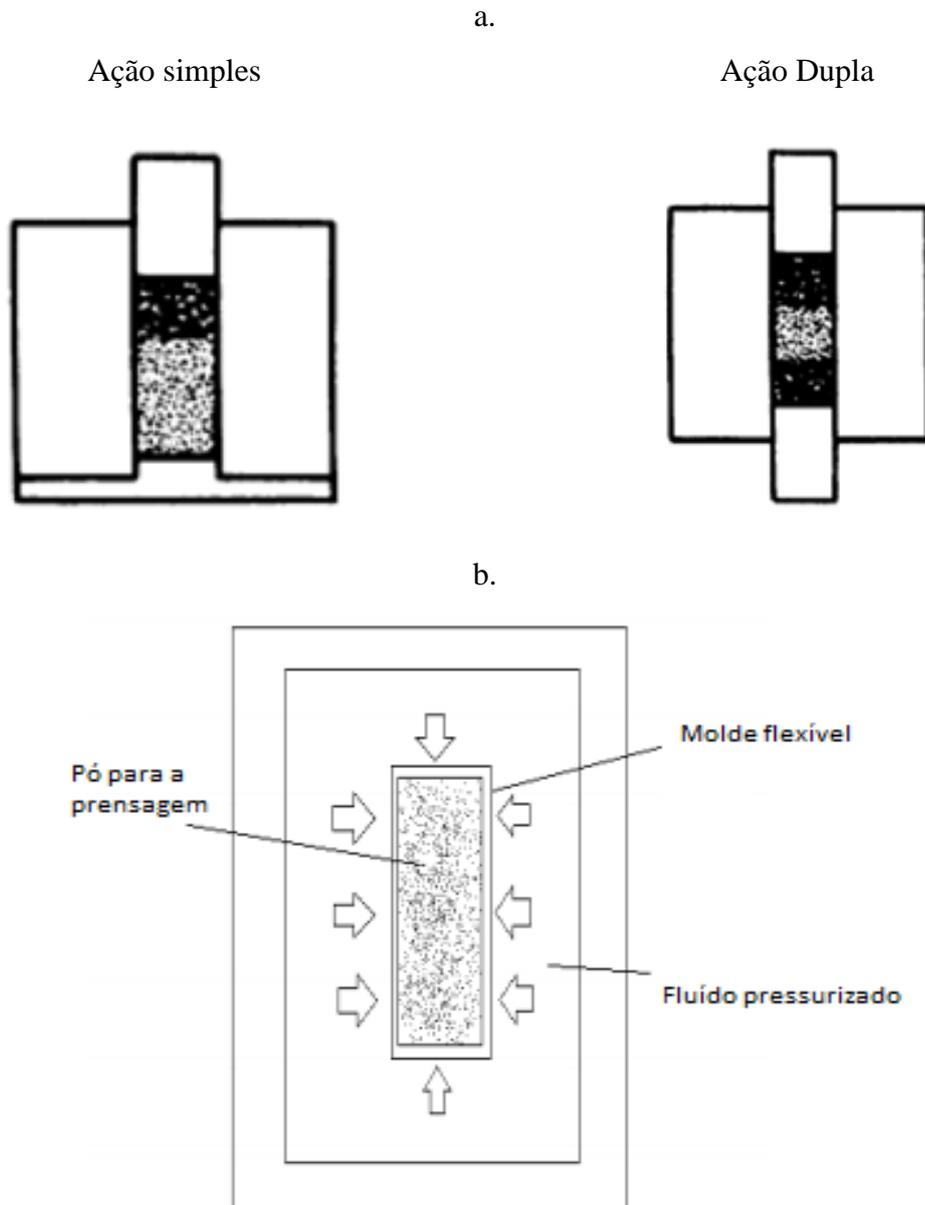
A síntese por alta propagação a altas temperaturas (SHS) é iniciada com uma explosão térmica na extremidade da amostra que se propaga de forma autossustentável, devido à reação térmica entre o níquel e o titânio (Elahinia, 2012). Algumas limitações deste processo são: baixo controle da formação de fases secundárias e a da formação de poros. Li et al. (2000) obtiveram amostras com 54% de porosidade com distribuição homogênea através de uma tensão de 75 MPa e pré-aquecimento de 550°C.

3.7. PROCESSO DE COMPACTAÇÃO POR COMPRESSÃO

O processo de compactação precede a sinterização convencional. Consiste na aplicação de tensão nos pós dispostos em uma matriz rígida ou molde flexível. Existem dois processos principais de compactação: prensagem uniaxial e prensagem isostática. Na prensagem uniaxial a carga é aplicada em um único eixo, podendo ser unidirecional ou bidirecional. Na prensagem isostática a compactação do pó ocorre através da aplicação de tensão em um fluido pressurizado, de modo que a carga é aplicada em todas as direções.

As principais funções da compactação são: aumentar a densificação e facilitar a sinterização das amostras. Assim, alguns fatores influenciam neste processo: granulação dos pós e tensão aplicada (Doyle, 1978). A Figura 10 exemplifica os tipos de compactação.

Figura 10: Tipos de compactação utilizados na metalurgia do pó. a. Compactação por prensagem uniaxial. b. Compactação por prensagem isostática



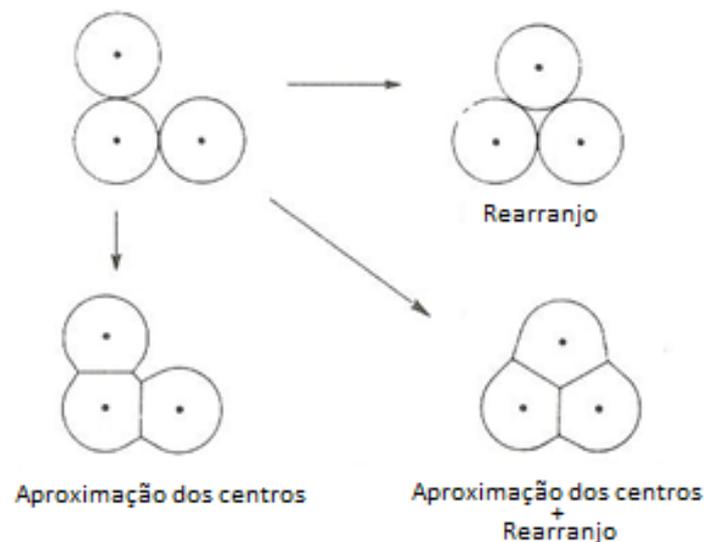
Fonte: a. (Ferguson, 1998); b. (Albaro, 2001).

3.8. SINTERIZAÇÃO

Sinterização pode ser definida como o processo físico onde um conjunto de partículas de determinado material em contato mútuo adquire resistência mecânica. O mecanismo fundamental é a diminuição da energia superficial livre do conjunto de partículas através do decréscimo da superfície total do sistema. A resultante dessa redução é a diminuição dos poros na peça (Brito, 2007).

A sinterização pode ocorrer com ou sem fase líquida. A Figura 11 ilustra os dois fenômenos responsáveis pela contração do componente e pela diminuição de sua porosidade durante o processo de sinterização sem fase líquida: aproximação dos centros e rearranjo das partículas. Na sinterização sem fase líquida a aproximação dos centros das partículas é o fenômeno dominante. Pode-se ainda dividir o processo em três estágios: (i) ligação sólida entre as partículas, com a formação dos “*necks*”; (ii) a partir de uma densidade de aproximadamente 75% da teórica ocorre a transição para o segundo estágio, quando não se distingue mais as partículas iniciais individuais e os canais de porosidade se encontram ao longo de junções triplas de grãos adjacentes; contração é rápida e ocorre lento crescimento de grão; (iii) o terceiro estágio começa com densidade entre 91 e 95%, quando os canais de porosidade se fecham e se transformam em poros isolados.

Figura 11: Ilustração da sinterização via estado sólido.



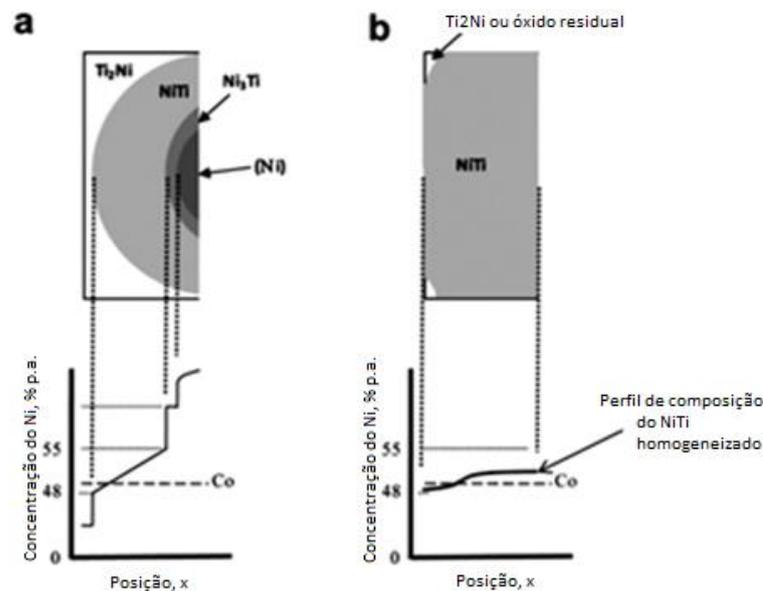
Fonte: (Kaysser, 1991).

Analisando a sinterização convencional para a produção da liga de nitinol, conclui-se que é uma técnica promissora, pois é de baixo custo e produz peças com boa precisão dimensional e com alta variabilidade de tipos de materiais. Seus desafios são a alta quantidade de poros (chegando a 40%) e limitação da forma final da peça pela matriz de compactação, além da precipitação de fases secundárias intermetálicas. Geralmente a sinterização convencional demanda um alto tempo de sinterização.

As variáveis dominantes na sinterização convencional são os patamares de tempo e temperatura. A difusividade é favorecida a altas temperaturas, pois há uma maior energia

envolvida no processo. De forma análoga, quanto maior for o tempo de sinterização, uma maior quantidade de partículas se difunde. Desse modo, na sinterização do nitinol, temperaturas mais elevadas e tempos de sinterização superiores levam à formação de microestrutura mais uniforme e homogênea, constituída majoritariamente pela fase NiTi. A difusão entre as partículas dos metais puros ocorre durante o aquecimento, com o crescimento de três camadas de intermetálicos: $TiNi_2$, NiTi e Ni_3Ti . Devido à difusão ser um processo onde o tempo é uma variável fundamental, um gradiente de composição sobre a difusão da liga é esperado conforme mostrado na Figura 12 a.

Figura 12: Diagrama de composição de liga de nitinol (a) não homogênea e (b) homogênea.



Fonte: (Cluff, 2010).

A Figura 12a apresenta uma peça submetida a baixo tempo e temperatura de sinterização e, portanto, há a formação de fases secundárias ricas em níquel e/ou em titânio. Deste modo, a temperatura de transformação M_s é imprecisa e a transformação pode ocorrer em uma grande faixa de temperatura. Cluff (2010) reportou a presença das fases secundárias para amostras sinterizadas a $1020\text{ }^\circ\text{C}$ sem patamar de tempo de sinterização. Jabur (2013) reportou a presença do intermetálico Ni_3Ti junto com a fase NiTi e citou a baixa taxa de resfriamento como possível causa de sua formação.

A Figura 12b ilustra uma amostra que foi sinterizada com alto tempo de sinterização, resultando em uma homogeneização das fases. Os intermetálicos secundários Ni_3Ti e Ti_2Ni são gradualmente removidos da microestrutura, o que implica na remoção das interfaces de

$\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{NiTi}$ e $\text{NiTi}/\text{Ni}_3\text{Ti}$. Consequentemente, a fase NiTi tem um perfil de composição mais uniforme.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

No presente trabalho, a obtenção do nitinol foi realizada através da sinterização convencional sem a presença de fase líquida utilizando pós elementares de níquel e titânio. O pó de níquel foi adquirido pelo fabricante Votorantis Metais e o pó de titânio foi adquirido pelo fabricante Chemetall GmbH. As características dos pós estão especificadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características dos pós utilizados no experimento.

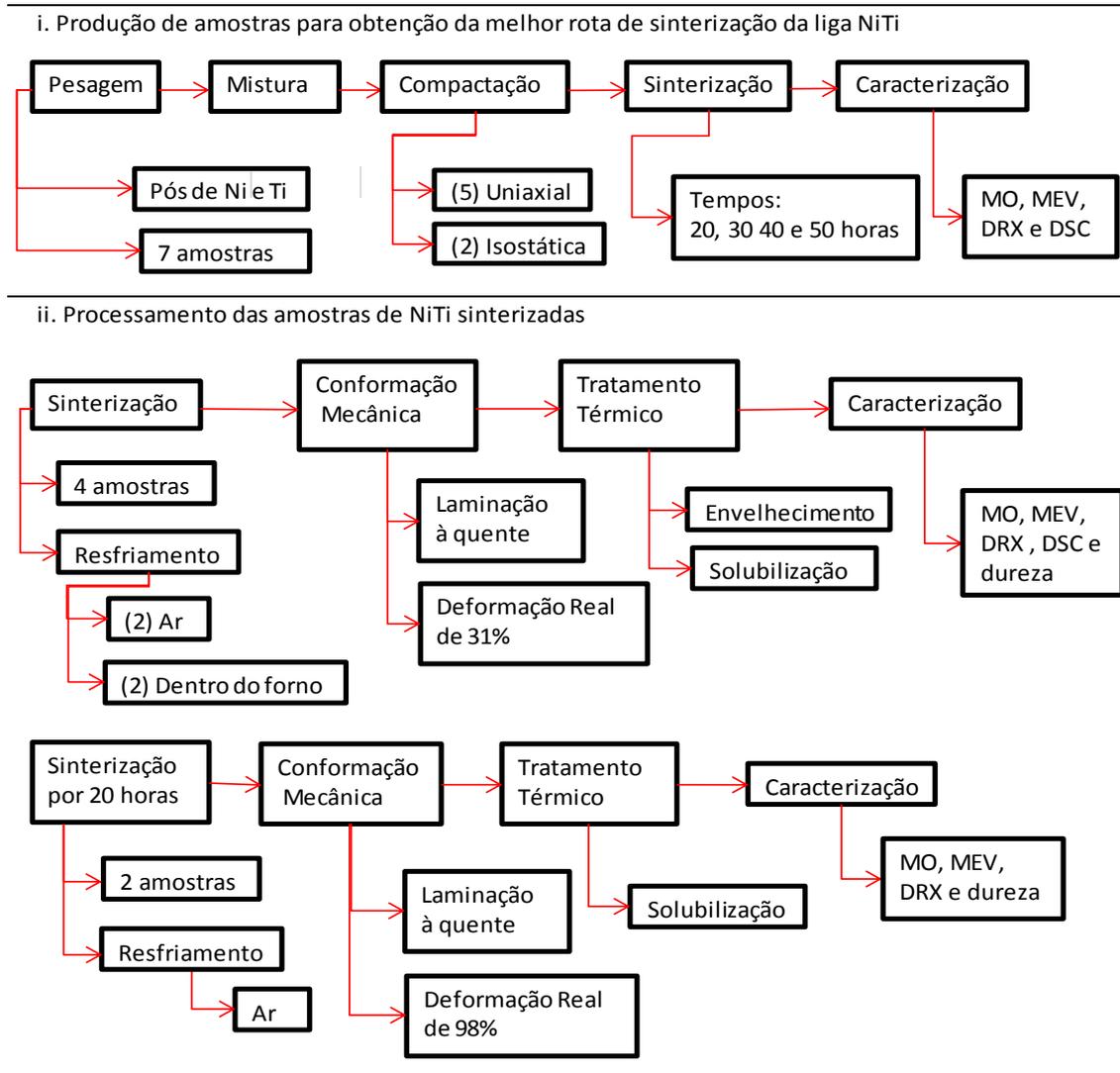
Pós	Número Atômico (Z)	Peso Atômico (μ)	Pureza (%)	Tamanho (μm)
Níquel (Ni)	28	58,69	99,98	< 37
Titânio (Ti)	22	47,90	99,50	< 25

4.2. METODOLOGIA

A Figura 13 apresenta um fluxograma da cronologia do processo de obtenção da liga NiTi, que pode ser dividida em dois: i) a produção de amostras para obter a melhor combinação de tempo e temperatura de sinterização através de sinterização convencional; e ii) processamento de amostras sinterizadas utilizando os parâmetros ideais obtidos.

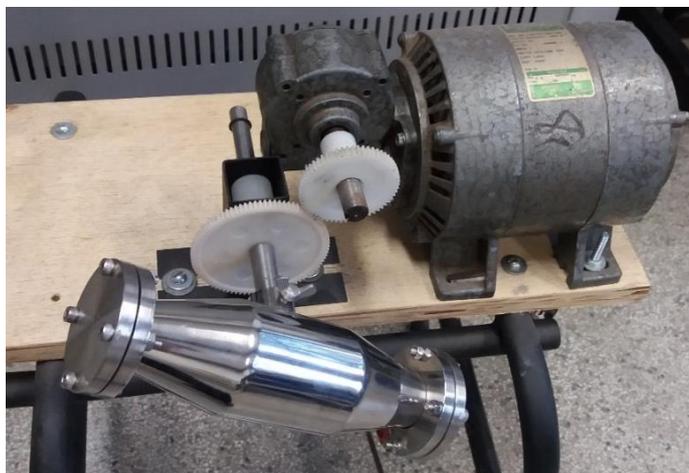
Portanto, para a produção de amostras com o intuito de definir a melhor rota de sinterização foram utilizados pós elementares de Ni e Ti na composição 50,5% de Ni e 49,5% de Ti em porcentagem atômica. Os pós foram pesados em uma balança analítica Shimadzu AUY220 com precisão de três casas decimais. Para a obtenção da liga, foram preparadas sete amostras. Em seguida, os pós foram misturados mecanicamente por duas horas, sob pressão atmosférica, em um misturador cônico mostrado na Figura 14. A velocidade utilizada foi de 40 rotações por minuto e para reduzir a interação do oxigênio com o pó de titânio, a atmosfera dentro do misturador foi de CO₂. Para evitar a contaminação de carbono, não foram utilizados esferas de carbono durante a etapa. As etapas de pesagem e mistura foram realizadas nas dependências do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

Figura 13: Fluxograma da cronologia do trabalho



Fonte: (O autor, 2016).

Figura 14: Misturador cônico.



Fonte: (O autor, 2016).

Após a etapa de mistura, os pós foram compactados. Foram utilizados os modos de compactação uniaxial e isostática nas amostras. Em relação à compactação uniaxial, os pós foram dispostos dentro da matriz cilíndrica e compactados sob as seguintes tensões: 1000, 750 e 500 MPa. Após cada aplicação de tensão, o sistema era relaxado (a carga era retirada da matriz). A matriz utilizada está apresentada na Figura 15a, que possui diâmetro de 12 mm.

Em relação à compactação isostática, foram compactadas duas amostras para determinar a influência do modo de compactação na densidade das amostras. As amostras foram previamente compactadas uniaxialmente, nas condições citadas anteriormente. As amostras foram então envolvidas em material plástico para evitar contato com o meio líquido, e dispostas no interior do dispositivo mostrado na Figura 15b. A tensão de compactação foi de 240 MPa e o meio de propagação da tensão foi o álcool isopropílico.

Figura 15: a. Matriz cilíndrica utilizada na compactação uniaxial das amostras; b. dispositivo utilizado para compactação isostática das amostras.



Fonte: (O Autor, 2016).

Para ambos os modos de compactação, foi utilizada a prensa hidráulica P30000 - 30 ST como mostrado na Figura 16. Todas as prensagens foram realizadas nas dependências do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG).

Figura 16: Prensa hidráulica manual.



Fonte: (O Autor, 2016).

A mistura compactada foi levada à sinterização no forno de indução tubular horizontal modelo FT - 1200/H mostrado na Figura 17. A Figura 18 mostra a rota de sinterização a que as amostras foram submetidas. Os patamares de tempo e temperatura foram estabelecidos através de comparações com vários autores (Cluff, 2010; Bertheville, 2005; Yu, 2013; Schüller, 2004; Zhu, 2004; Yuan, 2006; Jiang, 2013). Inicialmente as amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente com alta taxa de aquecimento, de 10 °C/min até 500 °C. Uma vez que esta temperatura é associada com o início de formação dos intermetálicos secundários Ni_3Ti e Ti_2Ni , uma taxa de aquecimento menor foi utilizada: 2 °C/min. Ainda para evitar a formação de precipitados, a sinterização ocorreu à temperatura inferior ao menor ponto eutético do diagrama de fase, ou seja, 930°C. Portanto, a sinterização foi realizada sem a formação de fase líquida.

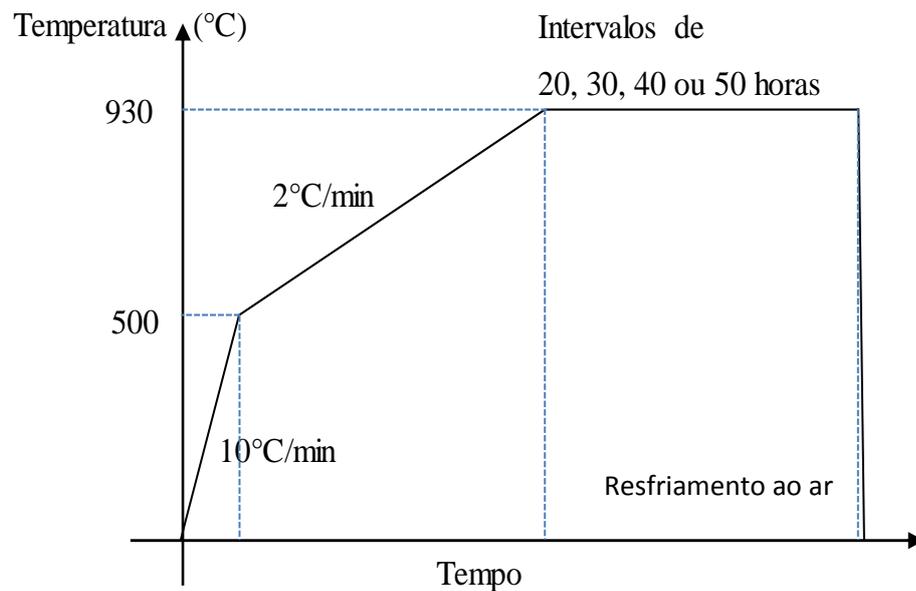
Os tempos de sinterização utilizados foram baseados na literatura (Zhu et al., 2004; Bertheville et al., 2004; Jabur et al., 2013) e a atmosfera de sinterização foi de argônio para evitar a contaminação de oxigênio nas amostras. As amostras utilizadas para determinar o tempo ideal de sinterização da liga NiTi foram resfriadas ao ar. A sinterização foi realizada nas dependências da Central de Laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG).

Figura 17: Forno de indução tubular.



Fonte: (O Autor, 2016).

Figura 18: Rota de sinterização utilizada.



Fonte: (O autor, 2016)

A Tabela 2 apresenta a quantidade de amostras sinterizadas em função do tempo de sinterização. A Figura 19 apresenta as amostras sinterizadas por 20, 30, 40 e 50 horas. As amostras apresentam dimensões de \varnothing 12,00 mm, e sua altura variava com a quantidade de massa utilizada na etapa de compactação.

Figura 19: As amostras sinterizadas por metalurgia convencional.



Fonte: (O Autor, 2016).

Tabela 2: Quantidade de amostras produzidas em função do tempo de sinterização.

Tempo de sinterização	20 horas	30 horas	40 horas	50 horas
Nº de amostras	1	1	1	4

Após determinada a melhor combinação de tempo e temperatura de sinterização, as amostras foram submetidas à conformação mecânica posterior. Para a conformação da liga, seis novas amostras foram produzidas, com a mesma composição $\text{Ni}_{50,5}\text{Ti}_{49,5}$ em porcentagem atômica. As etapas de pesagem e mistura foram semelhantes ao do processo anterior. O modo de compactação utilizado foi uniaxial unidirecional, sendo utilizada matriz retangular como mostrado na Figura 20, com dimensões da matriz de 70 mm x 10 mm (comprimento x largura). A rota de sinterização utilizada foi semelhante ao da Figura 18. Duas amostras foram sinterizadas por 50 horas, sendo que uma foi resfriada ao ar e uma resfriada dentro do forno para verificar qual a influência do resfriamento por tempos superiores. Duas amostras foram sinterizadas por 20 horas para determinar qual a influência da conformação mecânica na formação das fases na liga. A Tabela 3 apresenta os dados das amostras submetidas à laminação a quente.

Tabela 3: Dados das amostras conformadas por laminação a quente.

Tempo de sinterização (horas)	Tipo de resfriamento	Deformação Real (%)	Quantidade de amostras
50 horas	Ar	31	2
50 horas	Forno	31	2
20 horas	Ar	98	2

Figura 20: Matriz retangular utilizada para compactação das amostras a serem conformadas mecanicamente.



Fonte: (O Autor, 2016).

Após sinterizadas, as amostras foram inicialmente submetidas à conformação a frio em uma prensa utilizando uma carga de 30 toneladas, entretanto a amostra não apresentou nenhum grau de deformação. Portanto, as amostras foram submetidas à conformação a quente, sendo então submetidas à laminação. Duas amostras (sinterizadas por 50 horas) submetidas à conformação com deformação real de 31%, apresentando redução de área de 75 mm² para 55 mm² e duas amostras (sinterizadas por 20 horas) foram submetidas à conformação com deformação real de 98%, apresentando redução de área de 75 mm² para 28 mm², como ilustrado na Figura 21. As amostras foram laminadas em um laminador FENN, mostrado na Figura 22, sendo conformadas à temperatura de 900 °C.

Figura 21: Ilustração do grau de deformação real nas amostras: a. 31% e b. 98%.



Fonte: (O Autor, 2016).

Figura 22: Laminador FENN utilizado.



Fonte: (Laboratório de fusão por feixe de elétrons e tratamentos termomecânicos, 2002).

A laminação a quente das peças foi efetuada no Laboratório De Fusão Por Feixe De Elétrons e Tratamentos Termomecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A Figura 23 apresenta as barras laminadas, sendo a Figura 23a amostras sinterizadas por 50 horas e a Figura 23b, amostras sinterizadas por 20 horas.

Figura 23: Amostras laminadas a quente. a. Amostras laminadas com deformação real de 31%. b. Amostras laminadas com deformação real de 98%.



Fonte: (O Autor, 2016).

Algumas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos posteriores, para avaliar sua influência na alteração das propriedades mecânicas e microestruturais na liga através da formação de intermetálicos conforme mostrado na Tabela 4. O recozimento foi realizado nas amostras sinterizadas por 50 horas e as temperaturas escolhidas foram retiradas da literatura, a saber: 500 °C e 700 °C, ambas por uma hora (Bram, 2002; Bertheville, 2004; Hornbuckle, 2015; Mehrabi, 2008). A solubilização a 930 °C foi realizada nas amostras sinterizadas por 20 e 50 horas e foram utilizados diferentes tempos de tratamento térmico, conforme mostrado na Tabela 4. Todos os tratamentos térmicos foram realizados no forno de indução tubular horizontal modelo FT - 1200/H e sob atmosfera protetora de argônio.

Tabela 4: Tratamentos térmicos realizados nas amostras conformadas

Tempo de sinterização (hr)	Quantidade de amostras	Tipo de resfriamento	Tratamento térmico		
			Tipo	Tempo (hr)	Temperatura (°C)
50 horas	1	Ar	Recozimento	1	500
50 horas	1	Forno	Recozimento	1	700
50 horas	1	Ar	Recozimento	1	500
50 horas	1	Forno	Recozimento	1	700
50 horas	1	Ar	Solubilização	10	930
50 horas	1	Forno	Solubilização	10	930
20 horas	1	Ar	Solubilização	20	930
20 horas	1	Ar	Solubilização	24,5	930

Os tratamentos térmicos aos quais as amostras foram submetidas foram realizados nas dependências da Central de Laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a determinação da densidade foi aplicado o princípio de Arquimedes. O método divide-se em duas partes: primeiramente a amostra seca é pesada em balança analítica e, em seguida, é imersa em um béquer com água, montado em um dispositivo para determinar a massa do líquido deslocado, como observado na Figura 24.

Figura 24: Dispositivo de Arquimedes.



Fonte: (O Autor, 2016)

Para evitar imprecisões, a amostra é posicionada de forma a não entrar em contato com as paredes ou com o fundo do béquer. A balança irá registrar um aumento de massa que é proporcional à força de reação do empuxo devido à massa de líquido deslocado. Os dados obtidos foram utilizados na equação (1). As amostras ensaiadas foram sinterizadas por 30, 40 e 50 horas. A medição da densidade ocorreu no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG).

$$\rho_s = \rho_l \left(\frac{m_s}{m_l} \right) \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (1)$$

Onde: m_l = massa do líquido (g); m_s = massa do sólido (g); ρ_l = densidade do líquido (g/cm³); ρ_s = densidade do sólido (g/cm³).

A análise micrográfica foi realizada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura após preparação metalográfica convencional. As amostras foram lixadas com lixas de grana entre 220 e 2000 e polidas utilizando suspensão de diamante de 6 μm , 3 μm , 1 μm e 0,25 μm , usando panos de polimento Imperial. As amostras foram preparadas na politriz automática MetPrep PH3 com dosador AD-5. Para análise de microscopia óptica, as amostras

foram atacadas com reagente da seguinte composição química: 30 mL de ácido acético, 5 mL de ácido nítrico e 2 mL de ácido fluorídrico durante 10 segundos. A preparação metalográfica das amostras foi realizada na Sala de Preparação de Amostras do Laboratório de Imagens de Materiais (SPA – LAIMat) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG).

O microscópio óptico utilizado foi o ZEISS AXIOIMAGER Z2M, com ampliações entre 50 a 1000 vezes usando o contraste por interferência circular (C-DIC). Para a caracterização das fases formadas na liga foi empregada a Espectrometria de Energia Dispersiva juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, sendo o microscópio utilizado um ZEISS EVO LS15 com detector EDS OXFORD INCA x-act e software INCA ENERGY. A aquisição de imagens foi realizado no Laboratório de Imagens de Materiais (LAIMat) na Central de Laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG).

A completa caracterização das amostras utilizou também de difração de raios X (DR-X). O equipamento utilizado para DRX foi Bruker D8 Advanced ECO com as seguintes condições: ângulo de difração 2θ percorrendo 30° a 90° ; tempo de contagem de 1 segundo; passo de $0,02^\circ$; corrente de 5 mA e voltagem de 30 kV. As amostras foram previamente lixadas, com lixas de grana entre 220 a 1200. A difração foi realizada no Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios X na Central de Laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG).

A determinação das temperaturas de transformação de fase foi realizada através de análise térmica realizando ensaios de DSC, usando o equipamento DSC Q20 TA Instruments. Inicialmente o material foi resfriado de 150°C para -40°C e em seguida foi aquecido de -40°C para 150°C . A taxa de aquecimento e resfriamento foi igual: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo o ensaio realizado a vácuo. Apenas as amostras sinterizadas por 50 horas foram analisadas termicamente, tanto as amostras apenas sinterizadas como as amostras laminadas. A análise térmica foi realizada no Laboratório de Análise Térmica e Reologia na Central de Laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG).

O teste de microdureza foi realizado nas amostras que foram primeiramente sinterizadas e depois conformadas. Para o ensaio de microdureza, foi utilizado o Microdurômetro Wilson Instruments modelo 401 MVD, a carga utilizada no ensaio foi a de 0,500 kgf e o tempo de aplicação da carga, 10 segundos. As amostras foram previamente polidas. Foram realizadas 10 medições em cada amostra. Os ensaios foram realizados nas dependências do Laboratório

de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG).

5 RESULTADOS

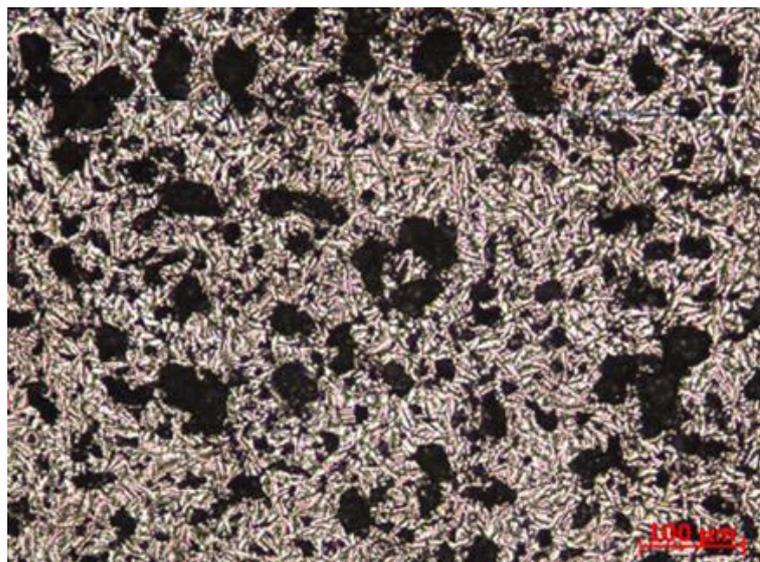
5.1. LIGA SINTERIZADA

A liga sinterizada deve apresentar a microestrutura predominantemente martensítica (B19') com a mínima formação dos intermetálicos secundários e de óxidos para resultar em uma liga com as melhores propriedades de efeito de memória de forma. A liga foi sinterizada por tempos significativamente maiores que os utilizados na literatura (Bertheville et al., 2004; Jabur et al., 2013; Zhu et al., 2004), pois optou-se por temperatura de sinterização relativamente baixa, que não permite a formação de fase líquida, aumentando o tempo para a formação das fases. Enquanto a literatura reportou tempos de sinterização de 2 a 14 horas, o presente trabalho utilizou tempos entre 20 a 50 horas.

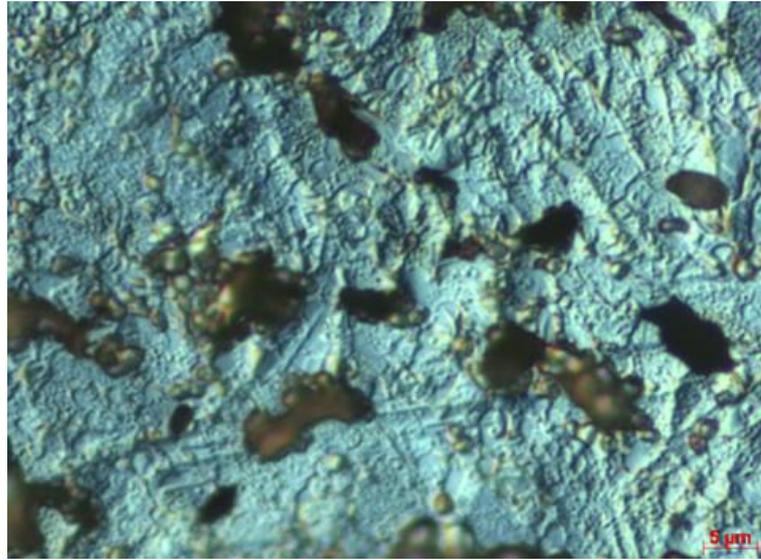
A Figura 25 apresenta a microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas, que apresentou grande número de poros, heterogeneamente espalhados pela amostra (Figura 25a). Os poros apresentam formas e tamanhos distintos, alguns interconectados. Nota-se que a microestrutura ainda está em formação, apresentando aspecto grosseiro. Na Figura 25b o volume de agulhas martensíticas é relativamente baixo.

Figura 25: Microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 1000x.

a.



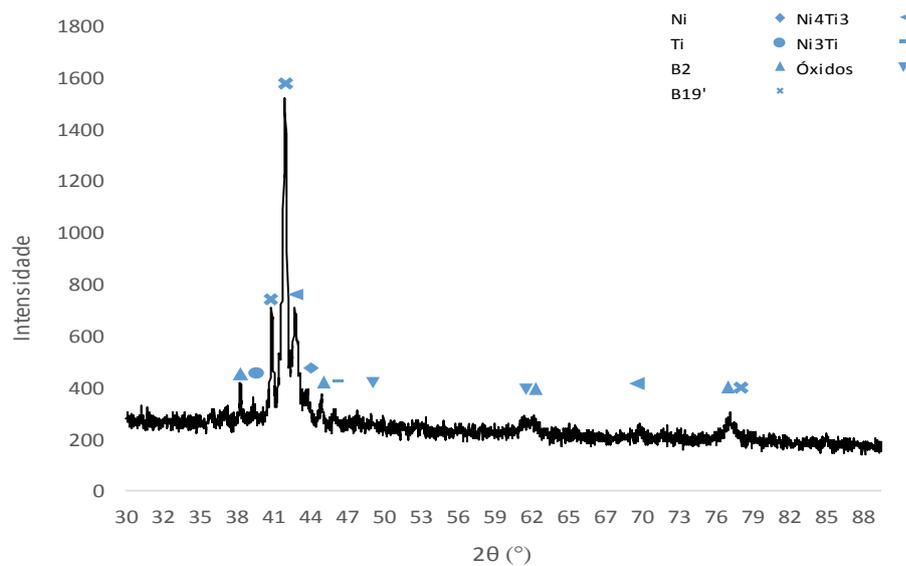
b.



Fonte: (O autor, 2016).

A Figura 26 apresenta o padrão de difração de raios X da amostra, que indica a presença dos pós residuais, confirmando que a microestrutura está em formação. Apesar do volume relativamente baixo de fase martensítica observado na microestrutura, o pico de maior magnitude é o da martensita. Foram detectados os intermetálicos Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti e os óxidos TiO , TiO_2 e NiO_3Ti .

Figura 26: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 20 horas.



Fonte: (O autor, 2016).

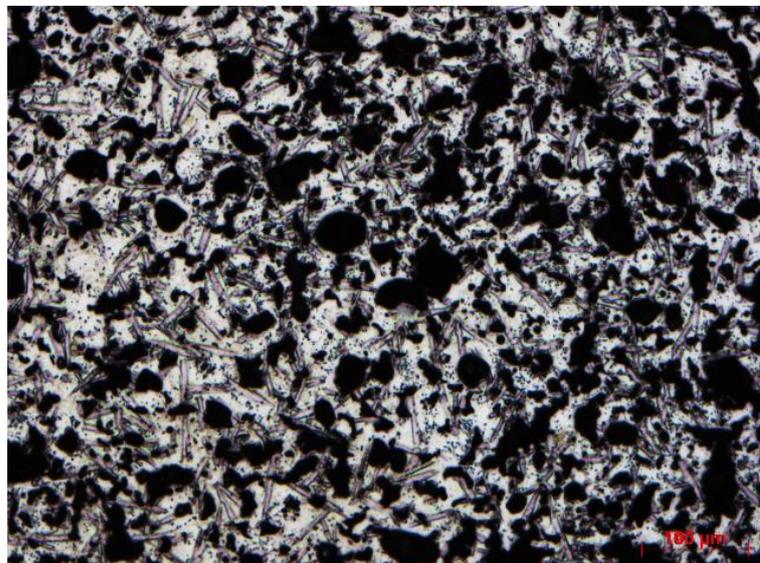
A presença de pós residuais na amostra é resultante do baixo tempo de sinterização utilizado. Uma vez escolhido baixo valor de temperatura de sinterização, notam-se necessários tempos superiores para total reação dos pós. Zhu et al. (2004) sinterizaram amostras com baixo tempo de patamar de sinterização (4 horas) e pó de níquel foi detectado no padrão de difração. Novák et al. (2013) utilizaram o método de síntese por alta propagação a altas temperaturas como método de sinterização e também verificaram a presença de pós residuais nas amostras com baixos tempos de sinterização.

O uso de esferas de aço na mistura e homogeneização poderia reduzir o tempo de sinterização, pois reduz o tamanho médio de partícula e ajusta a granulção, além de aumentar a energia livre do sistema, elevando conseqüentemente a reatividade dos pós.

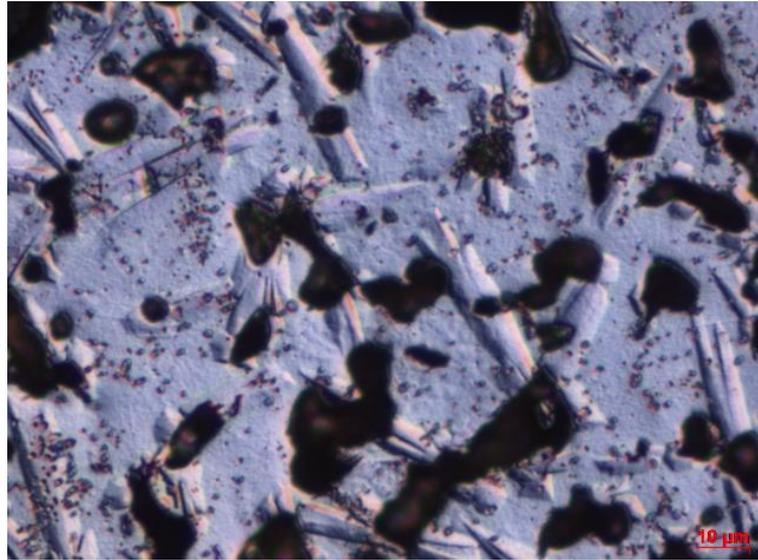
A Figura 27 apresenta a microestrutura da amostra de 30 horas, com evidente evolução na formação das fases, mais bem formadas, sendo possível diferenciá-las claramente. São observadas agulhas martensíticas na matriz austenítica. Na figura 27b observam-se finos precipitados dispersos heterogeneamente na matriz.

Figura 27: Microestrutura da amostra compactada uniaxialmente e sinterizada por 30 horas. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.

a.



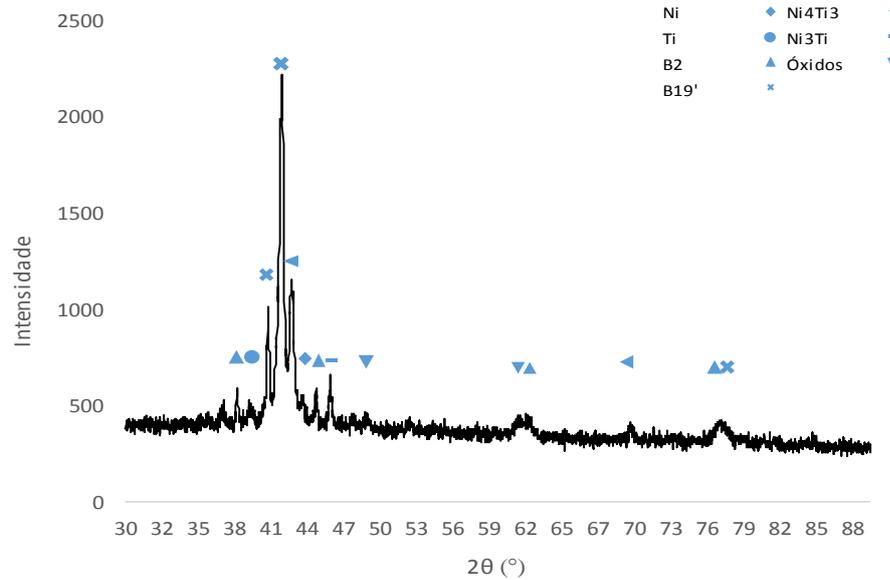
b.



Fonte: (O autor, 2016).

O padrão de difração de raios X correspondente à amostra sinterizada por 30 horas pode ser observado na Figura 28. Assim como na amostra sinterizada por 20 horas foram detectados, além da martensita e austenita, pós residuais, intermetálicos secundários e óxidos. Os picos são mais intensos e agudos, indicando uma evolução na formação das fases em função do tempo de sinterização. Em relação à presença da fase Ni_3Ti , o diagrama de fase binário do sistema Ni-Ti aponta que sua formação é inevitável, uma vez que na fase NiTi (fase martensita e austenita), a temperatura ambiente é um composto linear posicionado entre os campos $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{NiTi}$ e $\text{NiTi} + \text{TiNi}_3$. Em relação à presença dos precipitados Ni_4Ti_3 , Berthelville et al. (2004) apontaram que são resultantes da solução supersaturada de fases ricas em níquel no resfriamento. Sua nucleação ocorre na matriz austenítica em uma escala de tempo de décimos a centésimos de milissegundos, tornando-o um intermetálico praticamente inevitável de se formar.

Figura 28: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 30 horas.

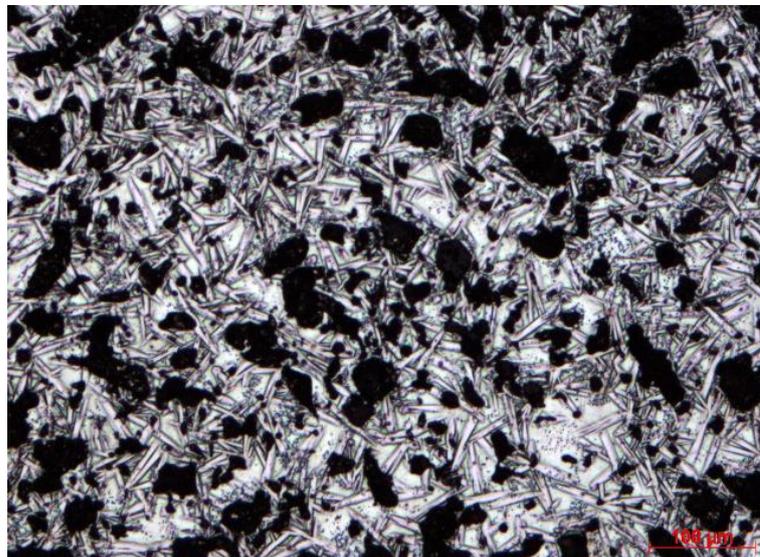


Fonte: (O autor, 2016).

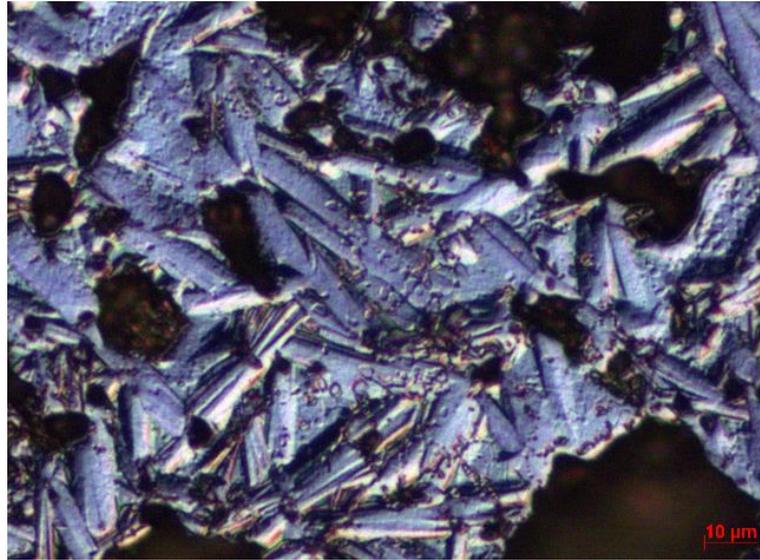
A Figura 29 mostra a microestrutura da amostra sinterizada por 40 horas, onde novamente apresenta fases bem definidas, predominando a martensita e austenita. Pode-se observar uma evolução na estrutura das agulhas, além de um significativo aumento do volume formado. Através da Figura 29b pode-se observar que os precipitados parecem estar mais grosseiros, fato associado ao maior tempo de forno.

Figura 29: Microestrutura da amostra sinterizada por 40 horas. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.

a.



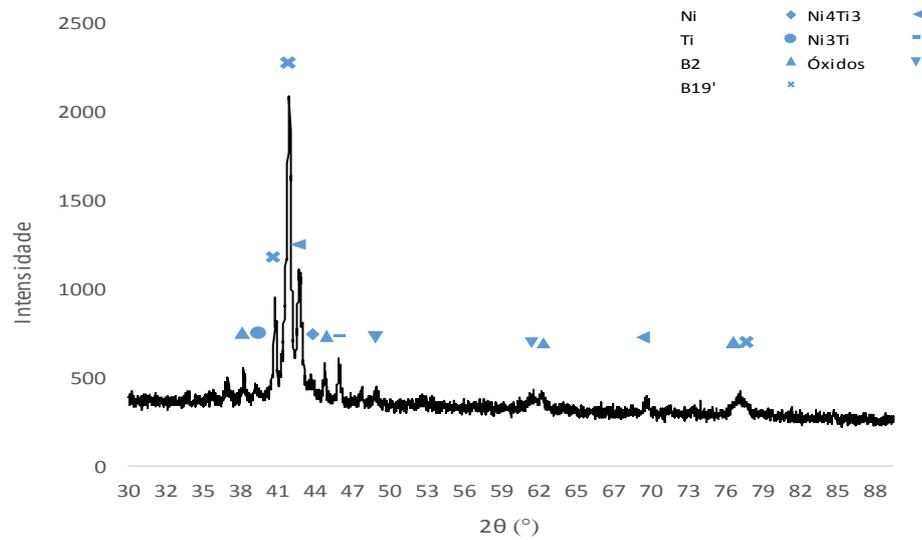
b.



Fonte: (O autor, 2016).

A Figura 30 apresenta o padrão de difração da amostra sinterizada por 40 horas e observa-se que, em relação às fases formadas, não há significativa diferença com o padrão da amostra de 30 horas. As fases detectadas permaneceram sendo: pós residuais, austenita, martensita, intermetálicos Ni_3Ti e Ni_4Ti_3 e os óxidos TiO , TiO_2 e NiO_3Ti . Em relação aos óxidos detectados, a oxidação pode ter ocorrido antes da sinterização, ou seja, durante a pesagem, mistura e compactação, devido à alta reatividade do titânio. Uma vez que a sinterização é realizada sob atmosfera controlada de argônio, a oxidação não é esperada nesta etapa. Já na amostra resfriada ao ar, a formação de óxidos é facilitada, inclusive no interior dos poros. A presença do pó residual de titânio também favorece a formação de óxidos. A literatura (Krone et al., 2004; Khalil-Allafi et al., 2006; Bertheville, B., 2005) aponta que a oxidação em processos de metalurgia do pó é inevitável.

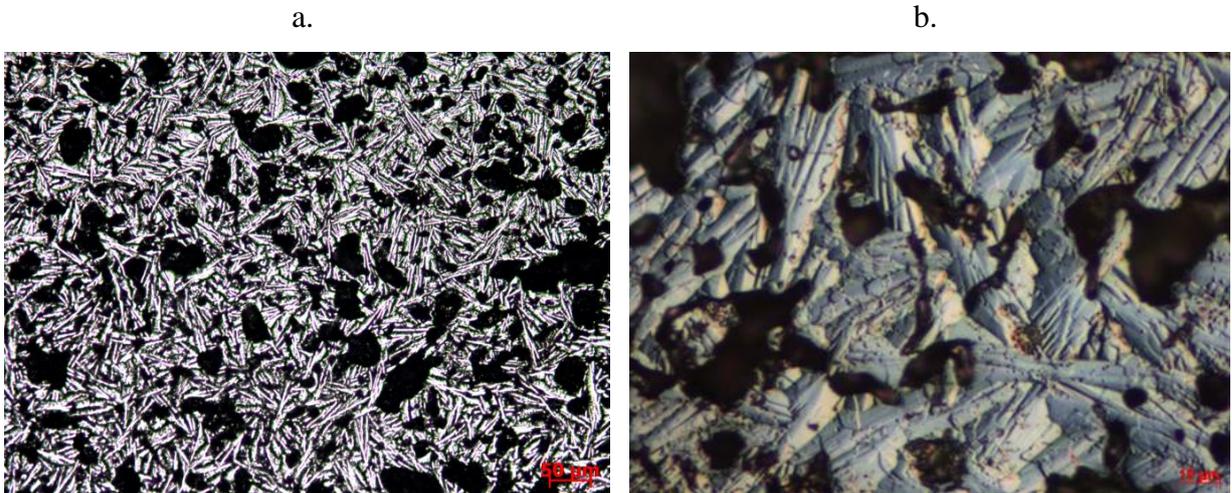
Figura 30: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 40 horas.



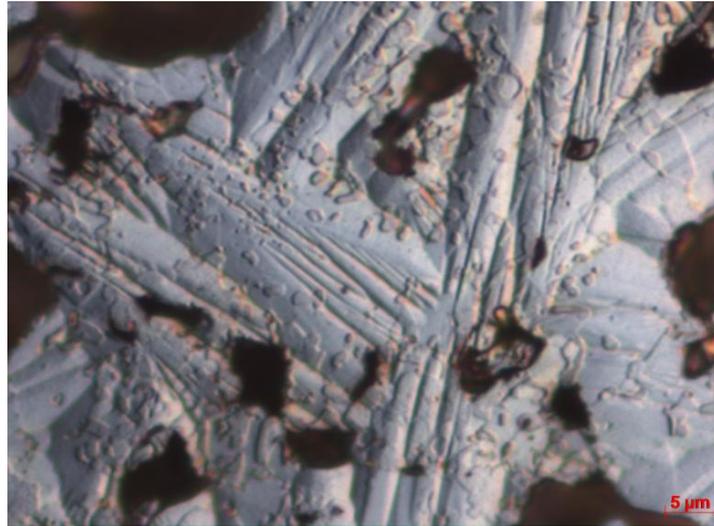
Fonte: (O autor, 2016).

Finalmente, a Figura 31 apresenta a microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas. A evolução da fase martensítica é evidente, e o aspecto das agulhas é de uma morfologia mais grosseira. A amostra aparentou apresentar uma maior fração de volume formado. Assim como nas amostras anteriores, os intermetálicos se precipitaram heterogeneamente na matriz, conforme mostrado na Figura 31c. Como esperado para as ligas produzidas por metalurgia do pó, as agulhas se formaram e se orientaram aleatoriamente.

Figura 31: Microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x. c. Ampliação nominal 1000x.



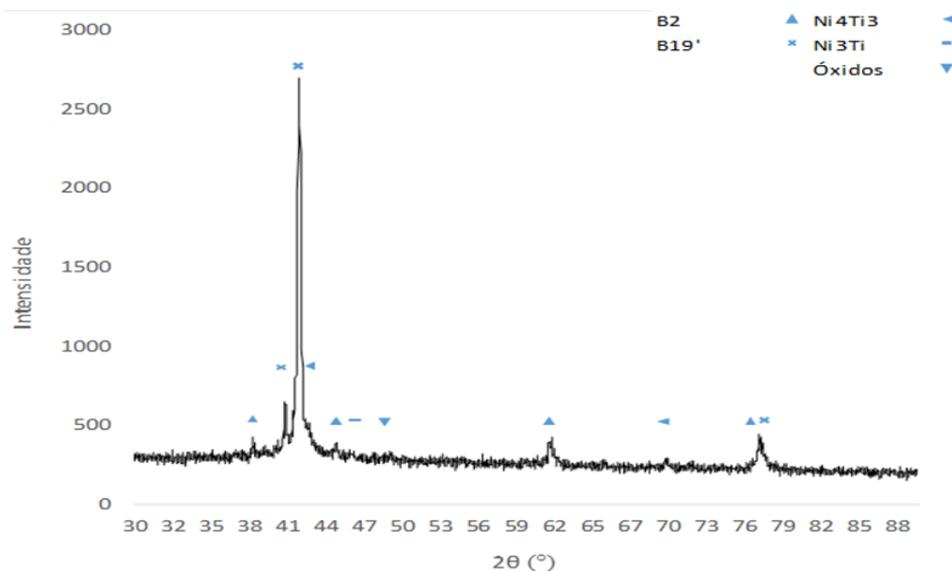
C.



Fonte: (O autor, 2016).

O padrão de difração de raios X da amostra está mostrado na Figura 32. De forma análoga à microestrutura, a evolução da fase martensítica é nítida. Os picos relativos à fase martensítica são intensos e agudos, confirmando que a fase está bem formada e que apresenta maior volume que as demais na microestrutura. Já não são mais detectados picos de pós residuais. Vários autores (Bertheville, 2005; Zhu et al., 2004; Farzivi et al., 2013; Novák, 2013; Jiang, 2013) obtiveram fases semelhantes às encontradas neste trabalho, utilizando a sinterização convencional.

Figura 32: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 50 horas.

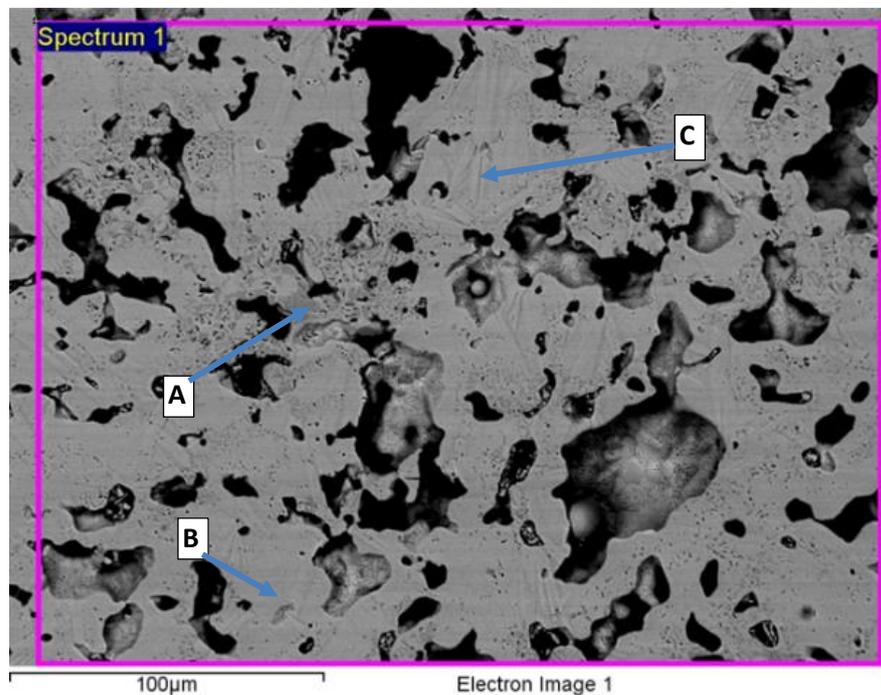


Fonte: (O autor, 2016).

Após detectar as fases pela difração de raios X, a amostra foi caracterizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detectores de energia dispersiva de raios X (EDS). A Figura 33 apresenta uma micrografia com elétrons retroespalhados para determinar as composições das fases de uma amostra sinterizada por 50 horas e duas diferentes fases podem ser observadas: a fase cinza escura (marcada como “A”) tem composição, em porcentagem atômica, de: 18,2% de O, 41,9% de Ti e 39,9% de Ni, de forma que pode ser definida como óxido NiOTi. Já a fase cinza clara (marcada como “B”), fase com maior volume formado, tem composição em porcentagem atômica de: 51,3% de Ti e 48,7% de Ni, ou seja, a fase NiTi (podendo ser a austenita ou a martensita). A fase apresenta um pequeno excesso de Ti em sua composição, o que altera as TTFs. Como esperado, a composição química da fase acicular (marcada como “C”) é semelhante à composição da fase “B”, que tem composição em porcentagem atômica de 48,5% de Ni e 51,5% de Ti.

A composição média da amostra da Figura 33 em porcentagem atômica é de: 39,2% de Ni, 44,3% de Ti e 16,5 % de O. Pode se observar que a contaminação de oxigênio é alta. A precipitação dos intermetálicos e óxidos alterou a composição da amostra, de forma que a liga formada é rica em titânio.

Figura 33: Micrografia da amostra sinterizada por 50 horas (MEV).



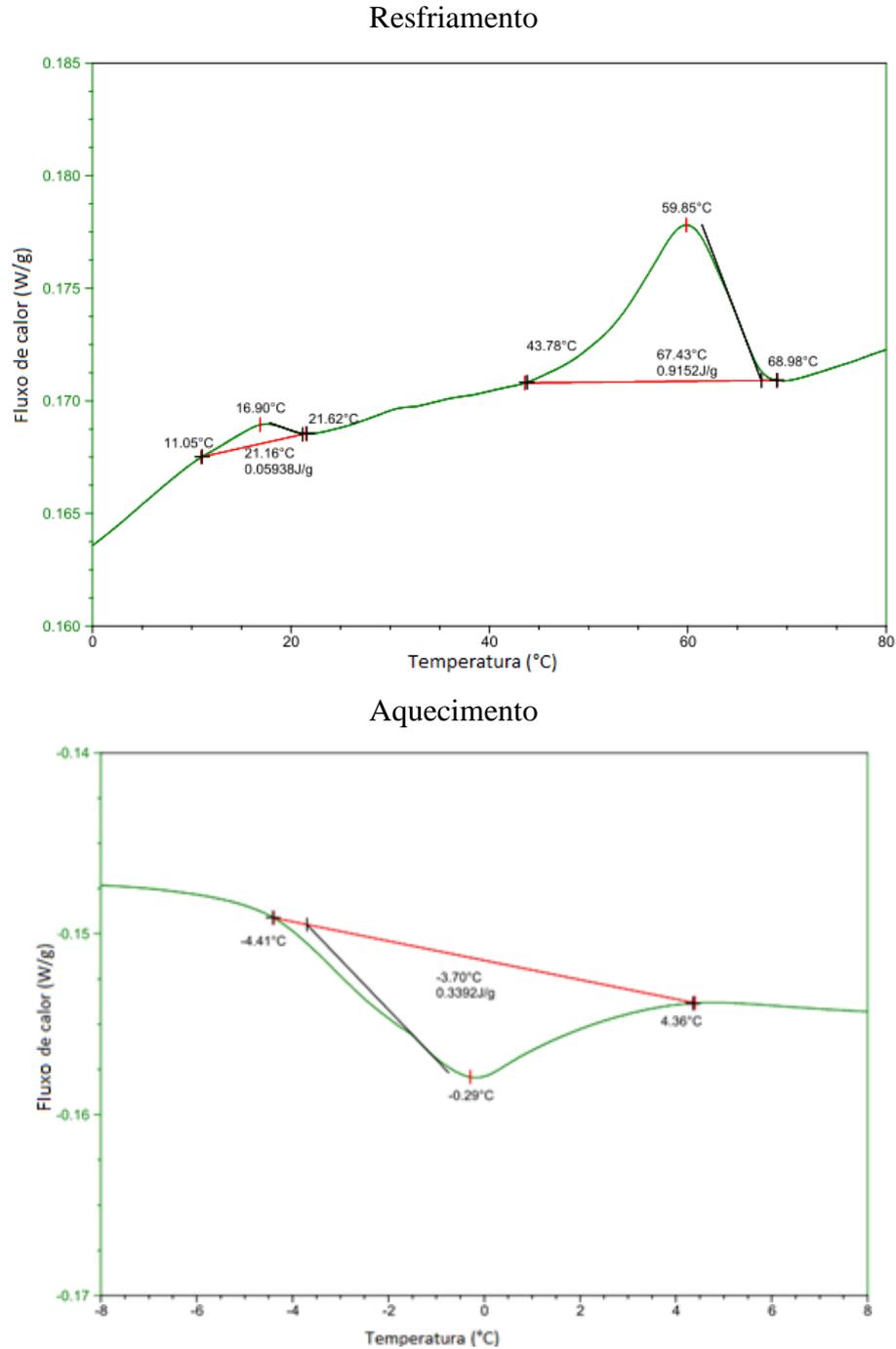
Fonte: (O autor, 2016).

Os resultados obtidos permitem afirmar que a liga sinterizada por 50 horas a 930°C apresentou a melhor rota de sinterização, pois a microestrutura tem como fase predominante a martensita e baixo volume de formação dos intermetálicos e óxidos e nenhum metal residual. A literatura aponta microestruturas semelhantes. Cocco et al. (2014) trabalharam com liga de NiTi com porcentagem atômica de níquel de 50,8% de estrutura majoritariamente martensítica. Jabur et al. (2013) obtiveram liga rica em níquel com a fase dominante composta pelas fases austenita e martensita. A obtenção da liga sem pó residual foi obtida quando os tempos de sinterização utilizados foram bem maiores comparados com a literatura (Cluff, 2010; Bertheville et al., 2004; Zhu et al., 2004).

A análise térmica foi realizada apenas nas amostras sinterizadas por 50 horas devido ao baixo volume de precipitação dos intermetálicos. A Figura 34 apresenta o gráfico obtido de um dos ensaios de DSC realizados. A média das temperaturas de transformação martensítica nos ensaios é de $18,5 \pm 8,9$ °C, sendo o resultado próximo ao encontrado na literatura, que é de 25 °C (Otsuka, 1999). As temperaturas de transformação de fase são extremamente sensíveis à quantidade de níquel presente nas fases NiTi (austenita e/ou martensita). A presença de fases secundárias ou óxidos indica um consumo não estequiométrico dos pós de níquel e titânio, afetando a composição da fase NiTi. Além disso, as fases intermediárias não têm nenhum comportamento de memória de forma e sua formação não apresenta nenhum benefício ao EMF. Impurezas causam uma alteração na homogeneidade e também influenciam nas temperaturas de transformação. Cluff et al. (2010) reportaram que não obtiveram picos de transformação de fase em algumas amostras devido à liga não ser homogênea.

A transformação para a fase martensita nas amostras ocorreu em duas etapas, ou seja, a fase trigonal intermediária (fase R) formou-se primeiramente antes da fase martensita. Uma vez que o intermetálico secundário Ni_4Ti_3 foi detectado na análise de difração de raios X, a fase R era esperada. Sua precipitação ocorre na fase austenítica causando deformação na rede cristalina e tensão interna residual. Essa tensão dificulta a transformação martensítica em uma etapa, pois necessita de alto valor de energia. Portanto, é energeticamente mais favorável a transformação em duas etapas quando o Ni_4Ti_3 está presente na microestrutura (Hornbuckle et al., 2015; Yuan et al., 2006). Vários autores (Cluff, 2010; Schüller, 2004; Dutkiewicz et al., 2008; Krone, 2004; Di Cocco, 2014; Zhang, 2007; Russel, 2009) obtiveram duas etapas de transformação de fases, mostrando ser uma transformação comum para ligas ricas em níquel ou tratadas termicamente.

Figura 34: Ensaio de DSC da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada ao ar.

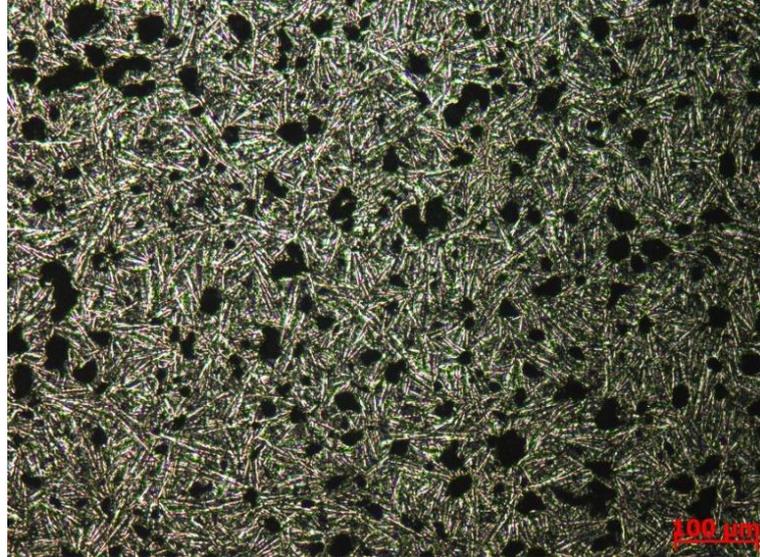


Fonte: (O autor, 2016).

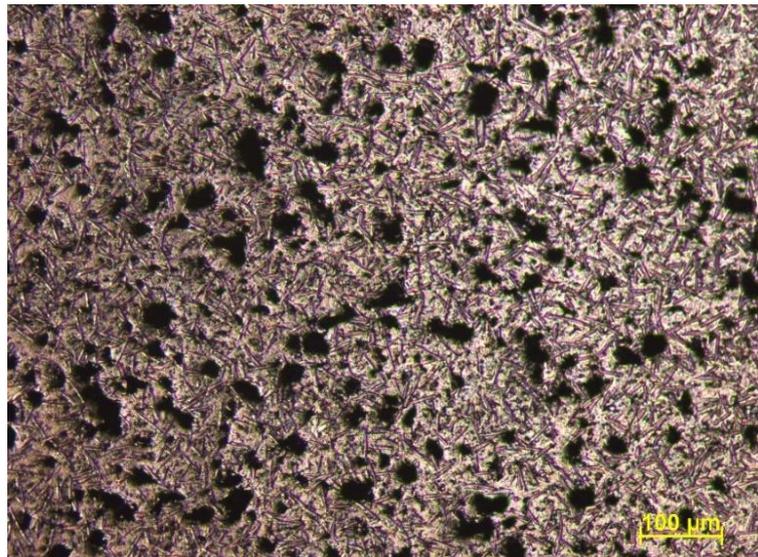
O comportamento da distribuição dos poros nas amostras sinterizadas pode ser observado na Figura 35, onde apresenta duas amostras sinterizadas por 30 horas, uma compactada uniaxialmente e outra compactada uniaxialmente seguido de compactação isostática. Não se observou diferença na formação dos poros em função do tipo de compactação aplicado. A porosidade obtida foi semelhante para ambas as amostras.

Figura 35: Distribuição dos poros das amostras sinterizadas por 30 horas. a) compressão uniaxial e b) compressão isostática

a.



b.



Fonte: (O autor, 2016).

Em relação à densidade das ligas sinterizadas, a Tabela 5 mostra os valores obtidos através do método de Arquimedes. O maior valor de densidade obtido foi de $4,85 \text{ g/cm}^3$ para a amostra sinterizada por 30 horas, mostrando que não houve evolução da densidade em função do tempo de sinterização. Para o tipo de compactação, os valores de densidade também não apresentaram a evolução esperada e os valores de densidade foram inferiores para as amostras compactadas isostaticamente. Os valores de porosidade nas amostras também estão listados na Tabela 5. De forma análoga à densidade, os valores de porosidade se apresentaram

distantes do esperado, com valores ultrapassando 30%. A literatura apresentou valores de densidade que variaram entre 5 e 12% (Cluff et al., 2010; Bertheville et al., 2004; Jabur et al., 2013; Hosseini et al. 2009; Novák et al., 2013). A compactação uniaxial em uma direção pode ser considerada um fator relevante para os baixos valores obtidos.

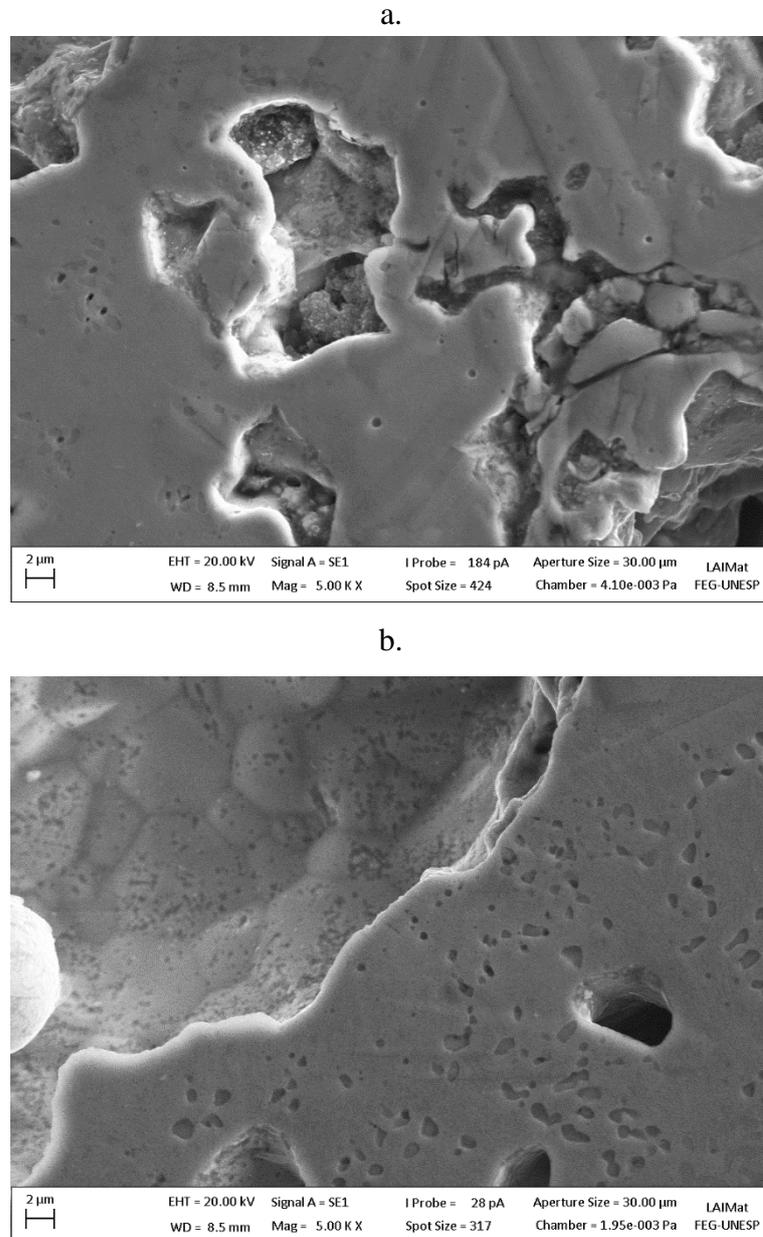
Tabela 5: Valores de densidade e percentual de porosidade encontrados através do princípio de Arquimedes.

Amostra	Sinterização (horas)	Tipos de compactação	Porosidade (%)	Média de densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão
1	30 horas	Uniaxial	25,11	4,83	0,02
2	30 horas	Isostática	30,85	4,46	0,10
3	40 horas	Uniaxial	29,30	4,57	0,35
4	40 horas	Isostática	27,28	4,69	0,05
5	50 horas	Uniaxial	29,92	4,53	0,51

A Figura 36 mostra a morfologia típica e a distribuição dos poros formados. Pode ser observado que eles são interconectados entre si e apresentam diferentes tamanhos: em 36a os poros maiores são formados devido ao processo de sinterização não utilizar pressão e, em 36b, os poros menores são formados devido à diferença de difusividade entre os elementos Ni e Ti (efeito Kirkendall), que é característico da difusão entre metais e é inevitável.

O tamanho dos grãos dos pós utilizados é outro fator que influencia na porosidade do material. Quando não são bem graduados, a difusividade entre eles é dificultada. Cluff et al. (2010) reportaram que a melhor combinação entre os pós é a mistura de pó médio para o Ti (tamanho médio de grão entre 25-32 μm) e fino para o Ni (tamanho médio de grão de 10,7 μm).

Figura 36: Morfologia dos poros nas amostras sinterizadas. a. Poros maiores b. Poros menores.



Fonte: (O autor, 2016).

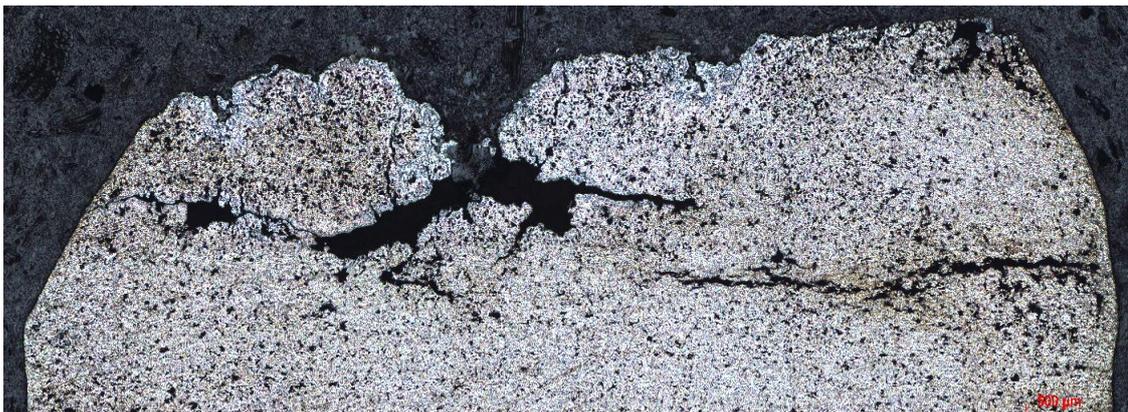
Khalifehzadeh et al. (2007) reportaram a distribuição e tamanho dos poros com baixo tempo de sinterização a altas temperaturas e concluíram que a sinterização convencional com a formação de fase líquida produz amostras mais densas. Bertheville et al. (2004) sinterizaram amostras abaixo do ponto de formação de fase líquida e obtiveram uma estrutura porosa, com grandes poros interligados. Farvizini et al. (2013) calcularam a densidade das amostras e reportaram que a temperatura mais adequada para a sinterização é de 1000°C com o patamar de 6 horas. Jabur et al. (2013) sinterizaram amostras por 950°C por 9 horas, obtendo uma

microestrutura com porosidade entre 8 e 14%. Zhu et al. (2004) reportaram que o tempo de sinterização influenciou significativamente a característica dos poros da sua liga sinterizada, sendo utilizados os seguintes tempos de sinterização: 2, 4, 8 e 24 horas.

5.2 LIGA CONFORMADA

A Figura 37 apresenta a secção transversal da amostra laminada a quente. Pode-se observar que a amostra apresenta várias trincas, causadas pela conformação do material. Esta fragilização é causada devido à presença de oxigênio na amostra, tanto em solução com a fase NiTi como na presença de óxidos (NiOTi, TiO₂, Ti₂O₃, entre outros). Este comportamento foi reportado por diversos autores (Mentz, et al., 2008; Elahinia, 2012; Bram, 2002).

Figura 37: Secção transversal da amostra laminada a quente com deformação real de 31%.



Fonte: (O autor, 2016).

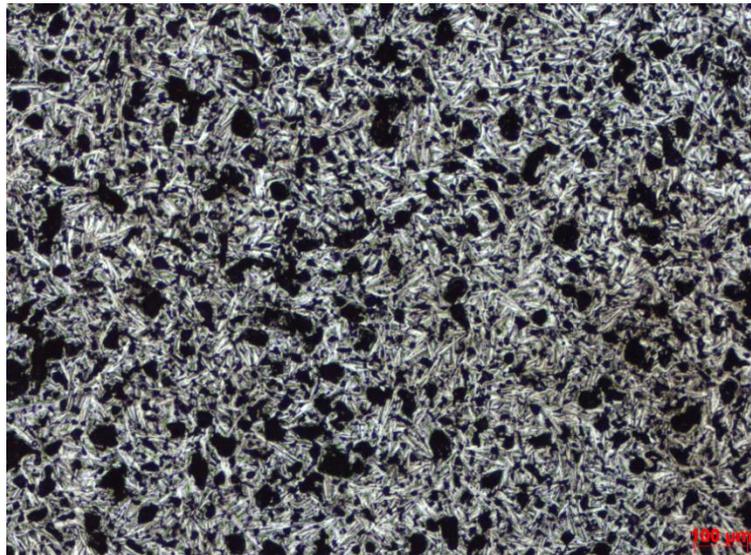
A Figura 38 apresenta as microestruturas de uma amostra apenas sinterizada e de outra laminada após sinterização para comparar a influência da conformação a quente na porosidade da liga. Como esperado, a liga que foi laminada com deformação real de 31% apresenta uma nítida evolução na redução de poros e grande parte dos poros achatados foi eliminada. Entretanto, ainda um significativo volume de poros encontra-se presente na amostra.

Em relação à densidade das amostras submetidas à conformação, a Tabela 6 apresenta os valores médios obtidos. O valor médio da densidade para a amostra conformada com deformação real de 31% foi de 5,53 g/cm³, alcançando 85,74% da densidade teórica (6,45 g/cm³). Uma nova laminação com deformação real de 98% foi aplicada em amostras sinterizadas por 20 horas. Após tratamento térmico de solubilização de 20 e 24,5 horas, os

valores de densidade obtidos foram: 5,94 e 6,03 g/cm³, alcançando 92,10% e 93,49% da densidade teórica, respectivamente. A porosidade, de forma análoga à densidade, apresentou significativa redução, como esperado, e atingiu o seu menor valor para a amostra conformada com deformação real de 98%, atingindo 6,51%.

Figura 38: Microestrutura das amostras obtidas por sinterização: (a) sem conformação plástica e (b) conformação plástica com 31% de deformação real.

a.



b.



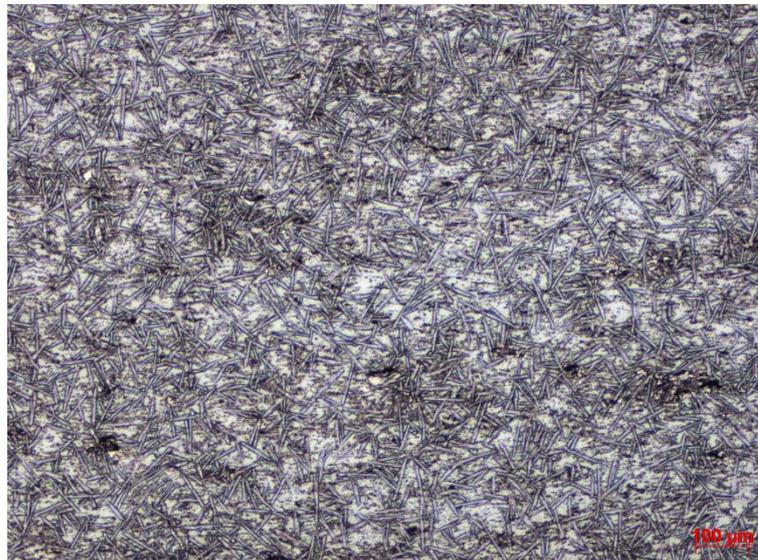
Fonte: (O autor, 2016).

Tabela 6: Valores de densidade obtidos após conformação mecânica.

Amostra	Sinterização (horas)	Tratamento térmico	Deformação Aplicada (%)	Porosidade (%)	Densidade [g/cm ³]	Desvio Padrão
1	50 horas	Sem tratamento	31	14,26	5,53	0,08
2	20 horas	20 horas	98	7,90	5,94	0,13
3	20 horas	24,5 horas	98	6,51	6,03	0,03

Através da microestrutura da amostra laminada com deformação de 98% apresentada na Figura 39, pode ser observada uma clara evolução na eliminação dos poros, com poucos poros restantes distribuídos na amostra. Apesar desta clara evolução, as amostras não atingiram o valor de densidade teórico.

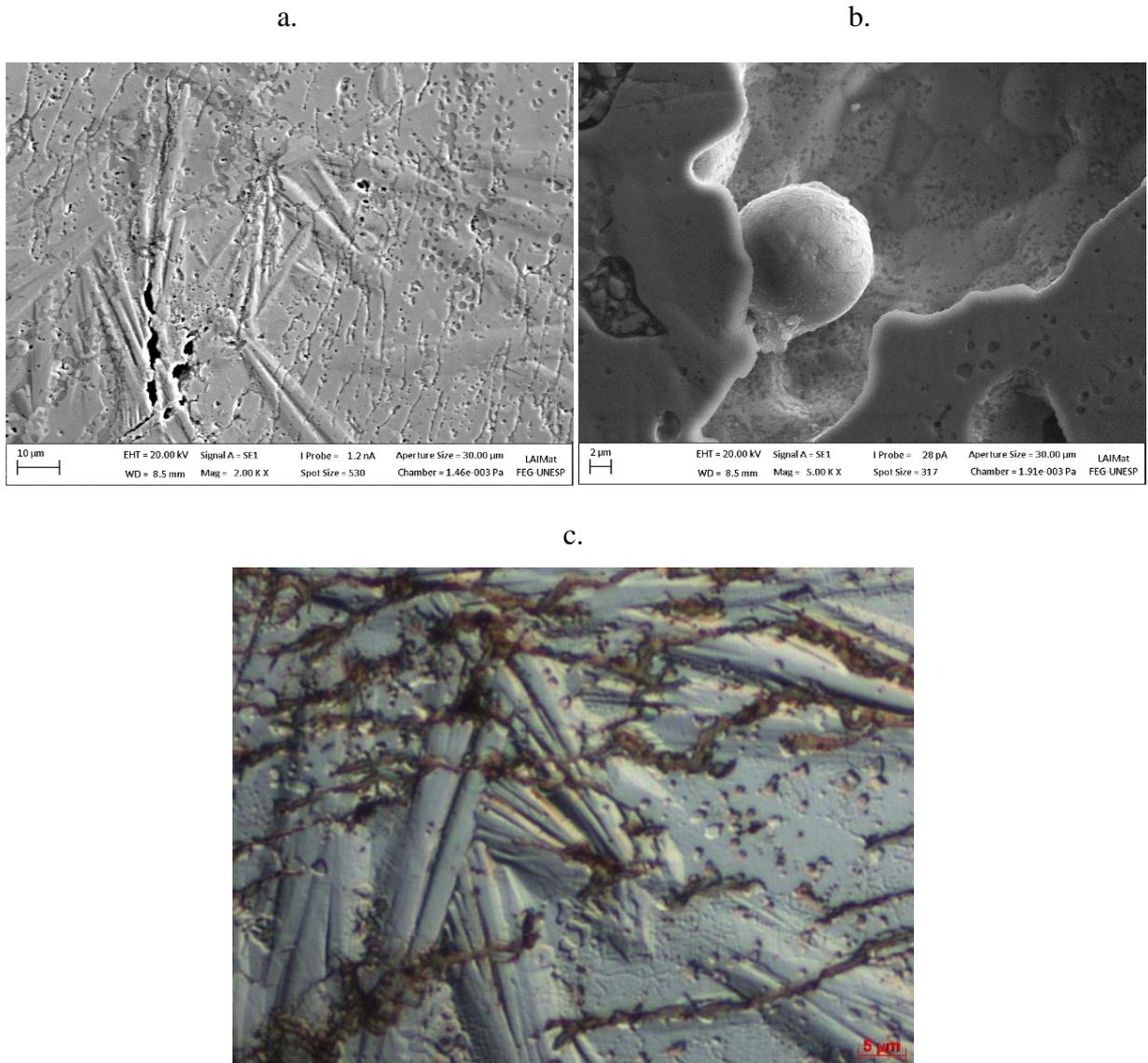
Figura 39: Microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas, solubilizada por 20 horas e conformada com deformação real de 98%.



Fonte: (O autor, 2016).

Em relação ao comportamento dos poros na microestrutura da amostra, a Figura 40a apresenta poros achatados que não conseguiram unir suas paredes. A presença de óxidos no interior dos poros contribuiu para que as paredes dos poros não se fundam, como mostrado na Figura 40b, onde uma partícula de óxido (FeO) é mostrada. Uma consequência dos poros permanecerem abertos é a oxidação de seus contornos, formando uma camada linear marrom como mostrado na Figura 40c.

Figura 40: a) Poros achatados da amostra conformada com deformação real de 98% b) Presença de óxido no interior dos poros c) Linhas de oxidação formadas sobre os poros.



Fonte: (O autor, 2016).

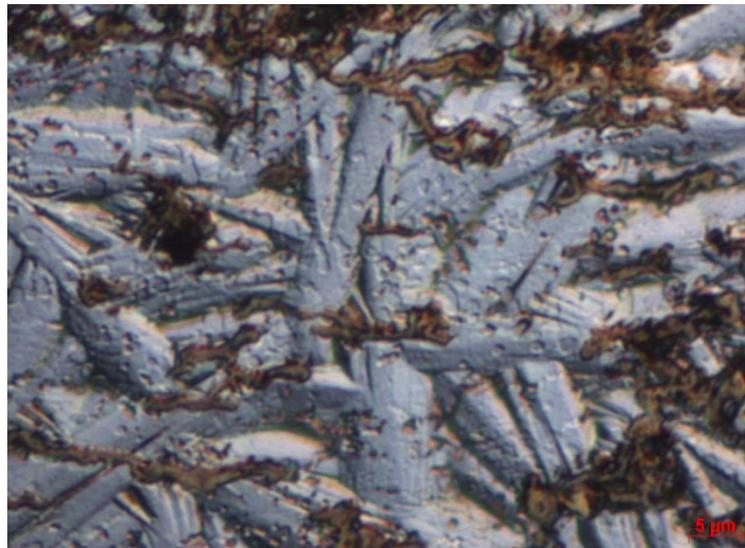
Em relação à conformação mecânica aplicada e sua influência na microestrutura, a Figura 41 mostra a microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada ao ar e submetida à conformação mecânica com deformação real de 31%. Assim como nas amostras não conformadas, a fase predominante é acicular, com agulhas bem definidas. A fase austenítica e os intermetálicos não podem ser mais observados pela microscopia óptica. Há um significativo volume da camada linear de óxido formado após a laminação.

Figura 41: Microestrutura da amostra conformada com deformação real de 31%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 1000x.

a.



b.

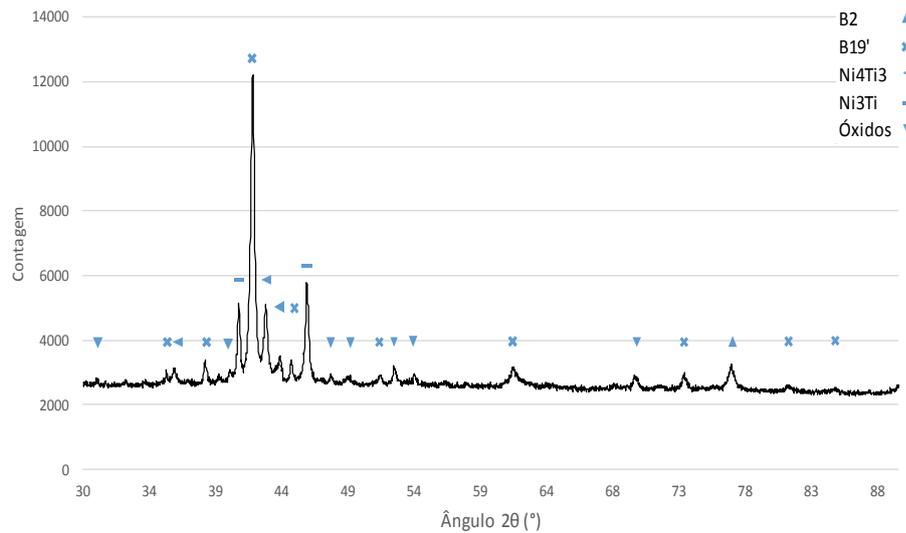


Fonte: (O autor, 2016).

Em relação às fases detectadas no ensaio de difração de raios X, uma quantidade maior de picos foi formada, mas não há novas fases presentes. Portanto, as fases detectadas foram: martensita, austenita, Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti . A Figura 42 mostra o padrão de difração de raios X da amostra e, como esperado, a fase martensítica continua apresentando a maior intensidade de pico. Devido ao intermetálico Ni_4Ti_3 se formar no resfriamento do material, uma quantidade maior de picos também era esperada. A austenita apresentou apenas um pico, de baixa

intensidade, evidenciando sua redução de volume formado na amostra. Como era esperado, a quantidade de picos de óxidos também aumentou, devido à formação das linhas de óxidos nos poros. Os picos detectados pertencem a vários óxidos de titânio: TiO , TiO_2 e Ti_2O_3 .

Figura 42: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada ao ar e conformada com deformação real de 31%.



Fonte: (O autor, 2016).

Sobre as transformações de fase nas ligas conformadas, o ensaio de DSC na amostra não apresentou nenhuma transformação de fase, tanto no resfriamento como no aquecimento da liga. Uma vez que a transformação foi observada antes da conformação mecânica, houve alguma alteração na amostra que impediu as transformações de fase, ou através de uma barreira dificultando a transformação ou através da formação de intermetálicos que alteraria a TTF da amostra.

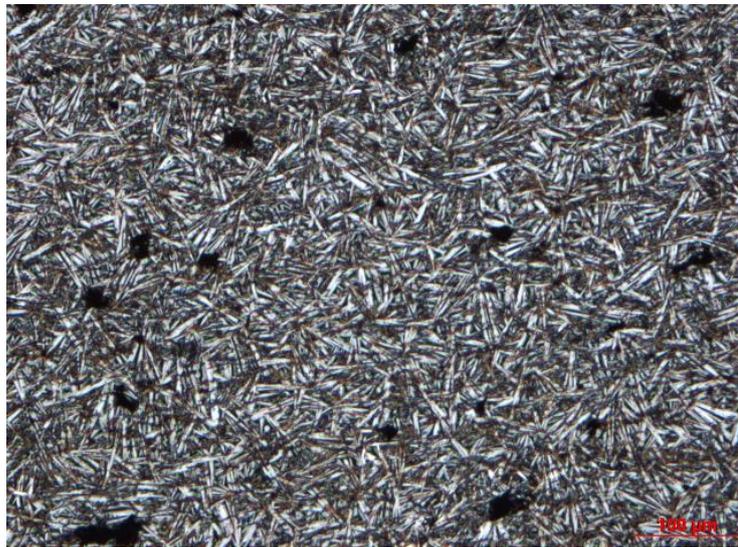
Segundo Karaca et al. (2013), as ligas ricas em níquel apresentam uma relação entre os precipitados de Ni_4Ti_3 e o tamanho de suas partículas na austenita, que pode levar à não ocorrência da transformação de fase. Quando a distância entre as partículas do intermetálico são pequenas, a fase austenítica tem sua mobilidade prejudicada devido à alta tensão interna e a transformação para martensita pode não ocorrer. De forma análoga, a redução do tamanho de grão da austenita também pode suprimir a transformação de fase, visto que aumentaria a influência dos precipitados. Com um menor tamanho de grãos da fase NiTi , a densidade dos precipitados seria maior, dificultando a mobilidade deles. Outro fator que pode contribuir com a supressão de fases pode estar relacionado com o alto teor de óxidos apresentados nas ligas laminadas.

A dureza da amostra apresentou valor médio de $472,7 \pm 49,9$ HV. Apesar de a microestrutura ser predominantemente martensítica, fase dúctil da liga, a amostra apresentou valores elevados de dureza devido ao alto volume formado do intermetálico Ni_4Ti_3 e de óxidos. Mirshekari et al. (2013) reportaram valores de dureza próximos a 450 HV para as ligas com microestrutura austenítica. Os valores obtidos têm grande dispersão, comportamento que pode ser atribuído ao alto valor de intermetálicos precipitados. Os precipitados finamente dispersos na matriz alteram o comportamento mecânico local.

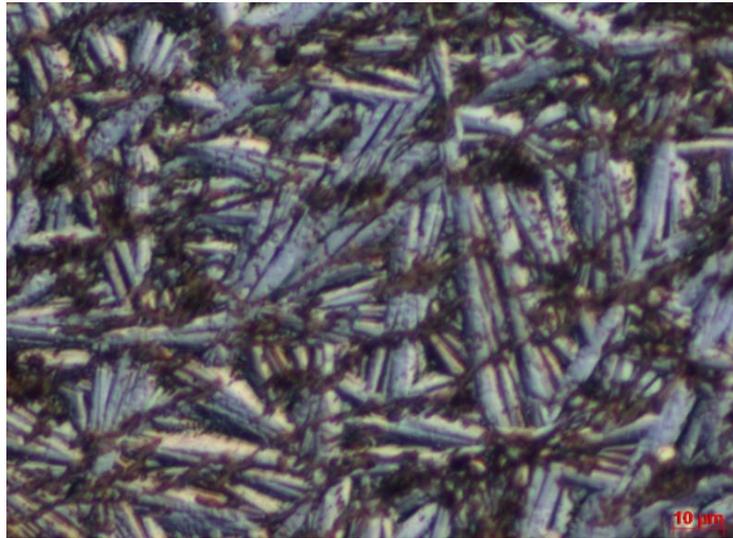
A amostra foi submetida a tratamento térmico de recozimento. A Figura 43 apresenta a microestrutura da amostra recozida por uma hora a 500 °C. Não pode ser notada significativa diferença na microestrutura, sendo a fase martensita predominante na amostra, com as agulhas bem definidas. Semelhantemente, a fase austenítica e os intermetálicos não foram distinguidos da matriz acicular.

Figura 43: Microestrutura da amostra conformada com deformação real de 31% e recozida a 500 °C. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.

a.



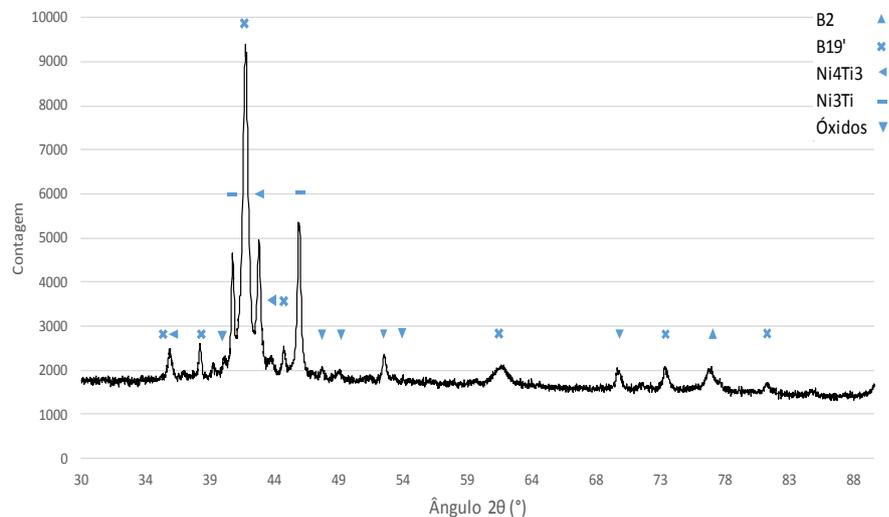
b.



Fonte: (O autor, 2016).

Da mesma forma, não há significativas diferenças entre as fases formadas da amostra recozida ou não. A Figura 44 mostra o padrão de difração de raios X da amostra recozida a 500°C por uma hora, com as mesmas fases detectadas, mas alguns picos são menos agudos. Em relação à redução da intensidade de alguns picos, Hornbuckle et al. (2015) reportaram que este fenômeno pode estar relacionado com a temperatura utilizada, associada à dissolução das fases. Apesar da literatura (Bram et al., 2002; Mehrabi et al., 2008; Mirshekari et al., 2013; Hornbuckle et al., 2015) reportarem um aumento da precipitação do intermetálico Ni_4Ti_3 , a amostra não apresentou significativa mudança nos picos deste intermetálico.

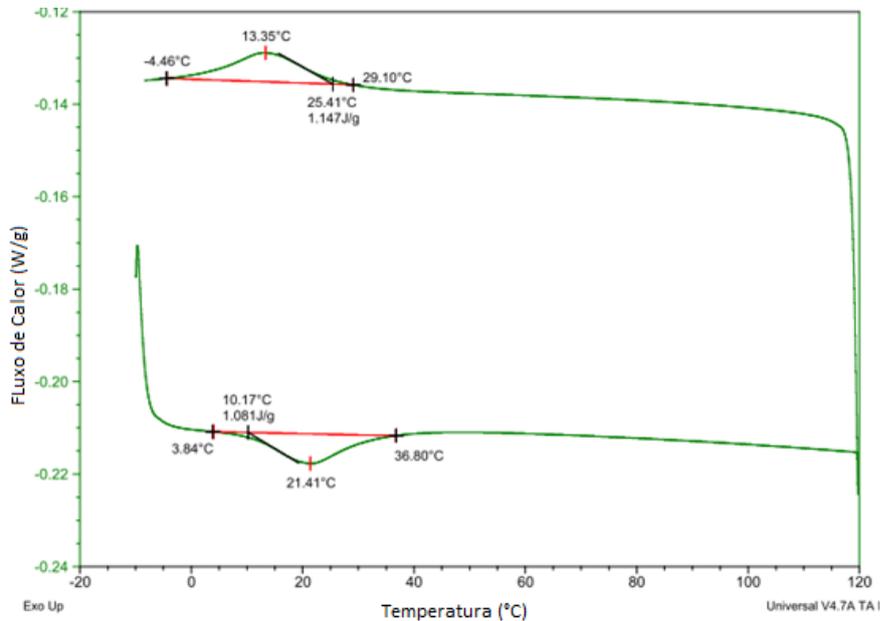
Figura 44: Padrão de difração de raios X da amostra recozida a 500 °C por uma hora após ser conformada com deformação real de 31%.



Fonte: (O autor, 2016).

Acerca da análise térmica, a amostra apresentou as transformações de fase martensítica e austenítica. A transformação martensítica ocorreu a 29,10 °C, próximo do valor atingido da amostra não laminada. A Figura 45 apresenta as curvas obtidas no ensaio. A literatura (Bertheville et al., 2004; Bram et al., 2002) aponta que as transformações ocorrem após tratamentos térmicos com temperaturas entre 450 a 700 °C. Segundo Bram et al. (2002) a solubilidade do níquel na fase NiTi diminui com a temperatura de recozimento, resultando em uma maior precipitação do intermetálico Ni₄Ti₃, agente responsável por facilitar transformações de fase.

Figura 45: Análise térmica da amostra recozida a 500 °C por uma hora após ser conformada com deformação real de 31%.



Fonte: (O autor, 2016).

Em relação à supressão das transformações de fase das amostras não recozidas, pode-se observar que os padrões de difração de raios X das amostras não apresentaram significativas mudanças, ou seja, não houve um aumento significativo de precipitação de intermetálico para que as TTF fossem alteradas. Portanto, a supressão da transformação martensítica está ligada à incapacidade de mobilidade da austenita devido ao alto nível de tensão interna (Abbasi-Chianeh, 2010).

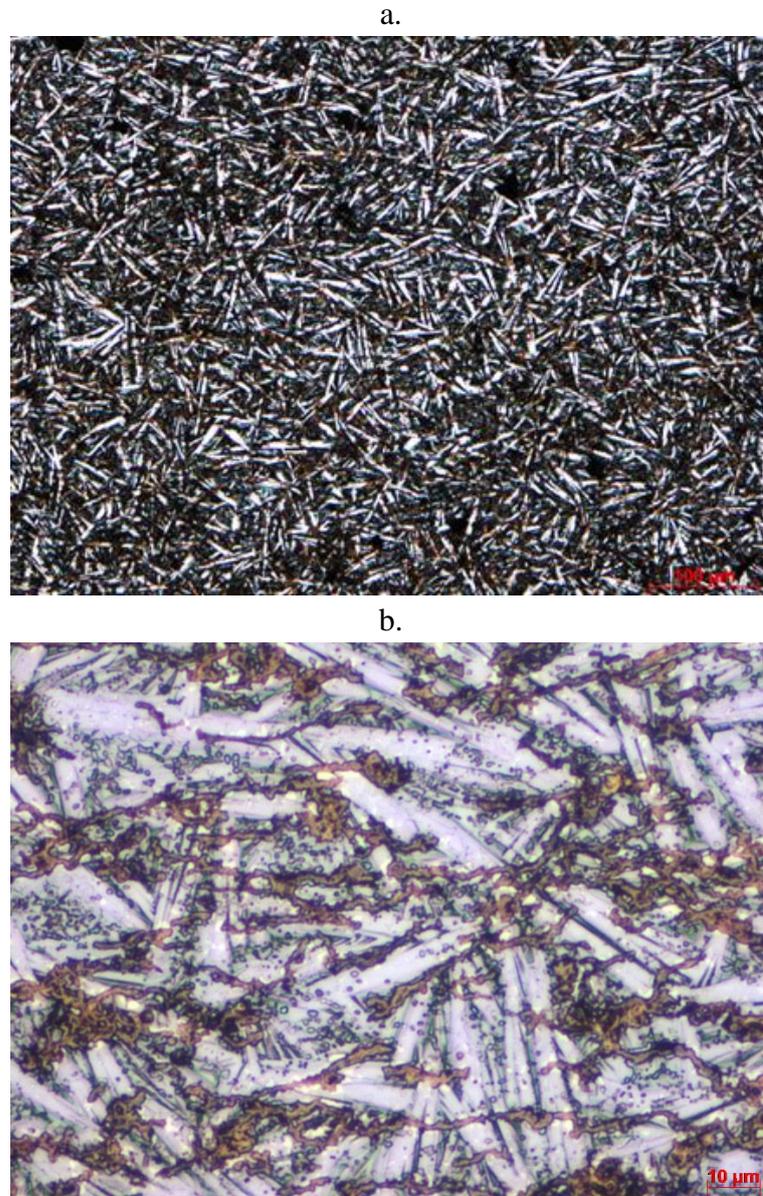
O valor médio de dureza da amostra foi de $439,4 \pm 70,0$ HV, valor inferior ao da amostra não submetida a tratamento térmico. Entretanto, era esperado um valor de dureza

maior devido à precipitação do intermetálico Ni_4Ti_3 , que é responsável por aumentar o valor da dureza no material. A significativa redução na dureza da amostra com o tratamento térmico pode ser atribuída a alguns fatores: alto volume formado de martensita, possível decomposição do Ni_4Ti_3 em Ni_3Ti ou menor quantidade de óxidos formados. Não há relação na diminuição da dureza da amostra com a quantidade de volume formado de martensita, uma vez que não houve alteração no volume formado de agulhas. Sobre a decomposição do Ni_4Ti_3 , tanto o tempo como a temperatura seria insuficiente para que o intermetálico fosse decomposto (Hornbuckle et al., 2015). Em relação à formação de óxidos, tanto a microestrutura como o padrão de difração de raios X não apontam evidências de uma redução no volume de óxidos formados. Nota-se ainda que a dispersão do resultado foi maior.

Com temperaturas inferiores de recozimento, as ligas ricas em Ni apresentam duas tendências de dureza. Para baixos tempos de recozimento (por volta de uma hora) há um aumento na dureza da liga devido à precipitação do Ni_4Ti_3 . A dureza tende a diminuir significativamente com tempos de recozimento elevados (acima de 10 horas) uma vez que a baixas temperaturas, não há energia térmica suficiente para que o precipitado metaestável Ni_4Ti_3 se transforme no Ni_3Ti , mas com tempos maiores de tratamento térmico (Hornbuckle et al., 2015) a decomposição é esperada. Ela é baseada na seguinte reação: $\text{Ni}_4\text{Ti}_3 \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti}$.

A Figura 46 apresenta a microestrutura da amostra recozida por uma hora a 700 °C. Assim como na amostra recozida por 500 °C, não se podem observar significativas mudanças na microestrutura, e a predominância da martensita continua. A austenita e os intermetálicos não podem ser distinguidos na matriz.

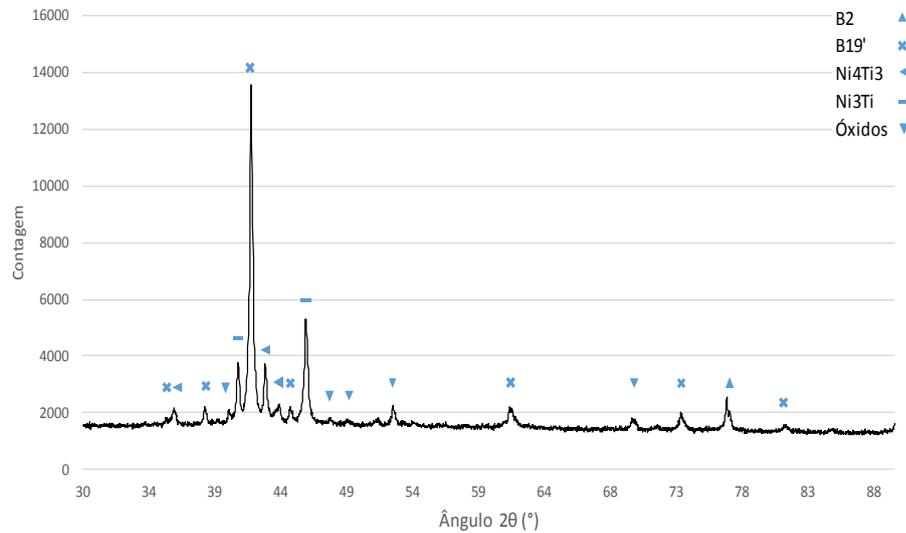
Figura 46: Microestrutura da amostra conformada com deformação real de 31% e recozida a 700 °C. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.



Fonte: (O autor, 2016).

Com relação às fases detectadas no padrão de difração de raios X da amostra recozida a 700°C por uma hora mostrada na Figura 47, as fases formadas foram iguais às da amostra recozida por 500°C: martensita, austenita, Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti . Entretanto, os picos voltaram a ser mais agudos. A decomposição do Ni_4Ti_3 é acelerada a temperaturas superiores a 627 °C, onde há energia térmica suficiente (Hornbuelke et al., 2015). Os óxidos observados são semelhantes.

Figura 47: Padrão de difração de raios X da amostra recozida a 700 °C por uma hora após ser conformada com deformação real de 31%.



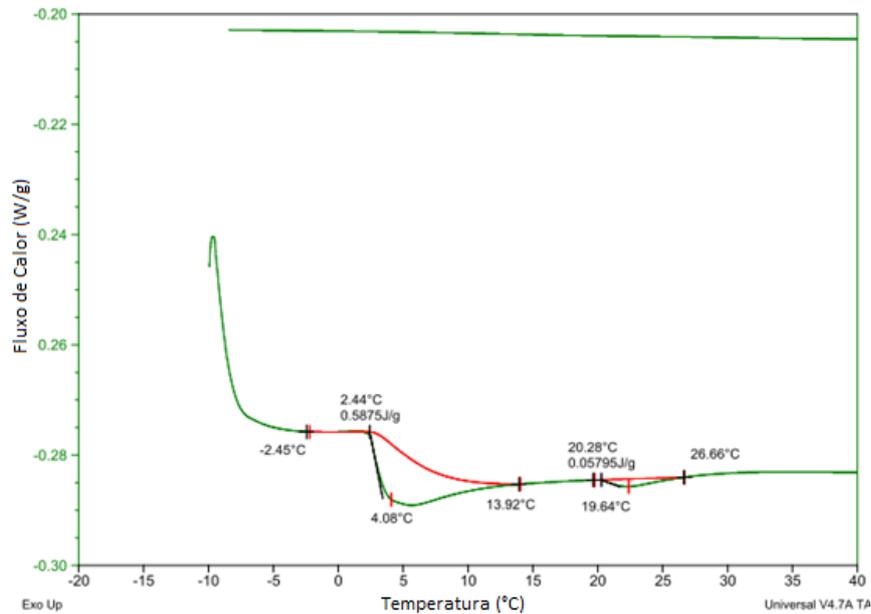
Fonte: (O autor, 2016).

Em relação à análise térmica, o pico de transformação de fase foi observado apenas no aquecimento da amostra. A temperatura de transformação foi de 19,64 °C. A Figura 48 mostra que a transformação ocorreu em duas etapas. Uma vez que tratamentos térmicos que ocorrem entre as temperaturas de 450 e 750 °C são responsáveis pelas precipitações de intermetálicos secundários, a supressão do pico de transformação martensítica no ensaio de DSC pode ser relacionada a estas precipitações. Como a martensita é a fase predominante na microestrutura da amostra, a M_s pode ter ocorrido a temperaturas acima da temperatura máxima de ensaio utilizada.

O valor médio de dureza da amostra foi de $405,3 \pm 21,7$ HV. Quando o recozimento é realizado a altas temperaturas, o comportamento esperado é a redução da dureza proveniente da decomposição do intermetálico Ni_4Ti_3 .

Existe uma relação linear entre tempo de recozimento e dureza quando a temperatura atinge 627 °C. Com o aumento do tempo de recozimento a dureza diminui, sendo que, a partir de uma hora, a redução é drástica. Como dito anteriormente, a decomposição do Ni_4Ti_3 é acelerada quando a temperatura ultrapassa 627 °C. Nota-se que o comportamento de dureza das ligas de nitinol está diretamente ligado à presença do precipitado Ni_4Ti_3 finamente disperso na matriz.

Figura 48: Análise térmica da amostra recozida a 700 °C por uma hora após ser conformada com deformação real de 31%.



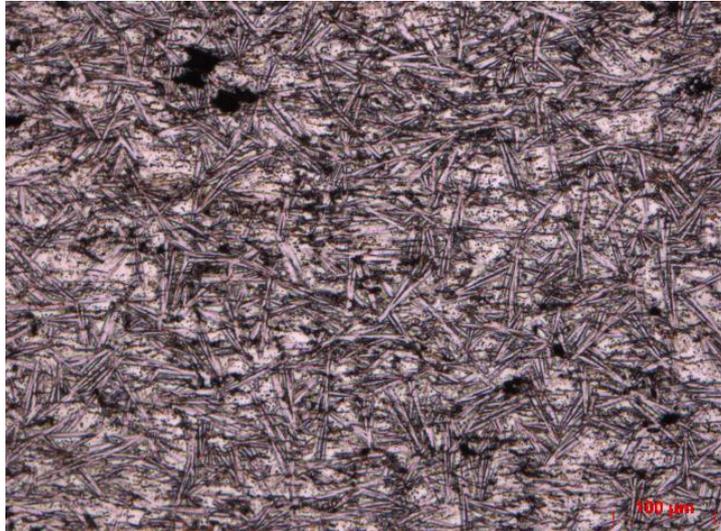
Fonte: (O Autor, 2016).

Em relação à morfologia dos intermetálicos, o resfriamento no forno permite a formação de uma fase grosseira e precipitados ricos em níquel (Hornbuckle et al., 2015). Para analisar a influência do resfriamento da liga, algumas amostras sinterizadas por 50 horas foram resfriadas no forno.

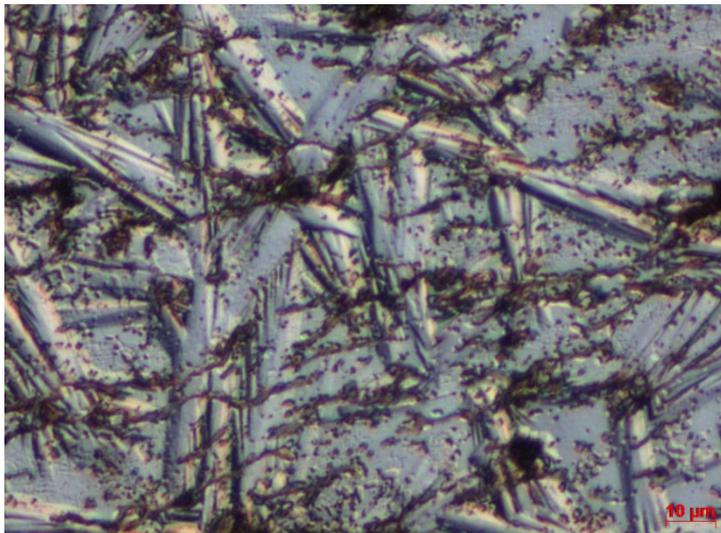
A Figura 49 apresenta a microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas e resfriada no forno. Pode ser observada a presença da austenita e martensita, além dos óxidos finamente dispersos. Os intermetálicos não podem ser observados através da microscopia óptica, entretanto, a presença da austenita (indicando uma alteração da temperatura de transformação martensítica) sugere suas precipitações. O resfriamento a baixas taxas de temperatura favorece a formação de intermetálicos, como o Ni_3Ti , que alteram as temperaturas de transformação de fase. A influência direta se dá no volume formado de martensita, como pode ser nitidamente observado na Figura 49. As agulhas formadas estão bem definidas e mais refinadas.

Figura 49: Microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada no forno e conformada com deformação real de 31%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x

a.



b.

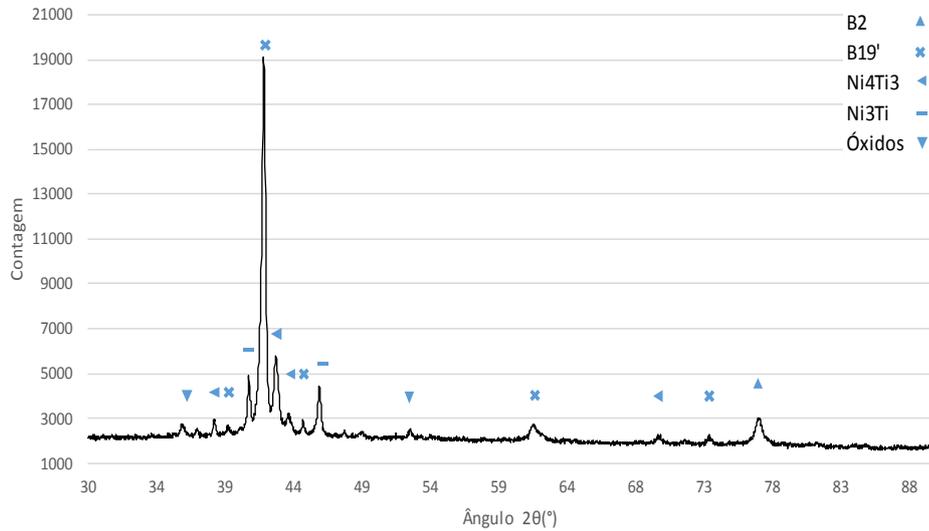


Fonte: (O Autor, 2016).

Sobre as fases formadas, a Figura 50 apresenta o padrão de difração de raios X da amostra resfriada ao forno e não podem ser observadas significativas diferenças para a amostra resfriada ao ar. As fases detectadas foram as mesmas: martensita, austenita, intermetálicos secundários (Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti) e óxidos. Pode-se observar que o pico da fase martensita apresenta intensidade maior do que as amostras temperadas. Uma vez que a formação do intermetálicos Ni_4Ti_3 é associada ao resfriamento ao ar, a redução da intensidade dos seus picos era esperada. Também era esperada a intensidade dos picos de óxidos serem

menores, já que a influência do oxigênio no resfriamento foi reduzida (resfriamento na atmosfera de argônio). Os picos de óxidos detectados pertencem ao: TiO , TiO_2 e Ti_2O_3 .

Figura 50: Padrão de difração de raios X da amostra resfriada no forno e conformada com deformação real de 31%.



Fonte: (O Autor, 2016).

Assim como na amostra resfriada ao ar, o ensaio de DSC não apresentou nenhum pico de transformação de fase na faixa de temperatura ensaiada. Entretanto, a microestrutura é muito diferente, pois a amostra resfriada no forno apresentou grande volume formado da fase austenítica à temperatura ambiente, de forma que é nítida a mudança nas TTF. Portanto, um posterior tratamento térmico para a formação do intermetálico Ni_4Ti_3 é necessário (Bertheville et al., 2004; Schüller et al., 2004; Michutta et al., 2006; Krone et al., 2004; Hosseini et al., 2009).

Com relação à dureza da amostra, o valor médio obtido é de $453,5 \pm 17,7$ HV, valor próximo ao da amostra resfriada ao ar. Apesar do maior volume de austenita presente na microestrutura, o volume de dureza não foi maior devido ao menor volume de óxidos precipitados na amostra.

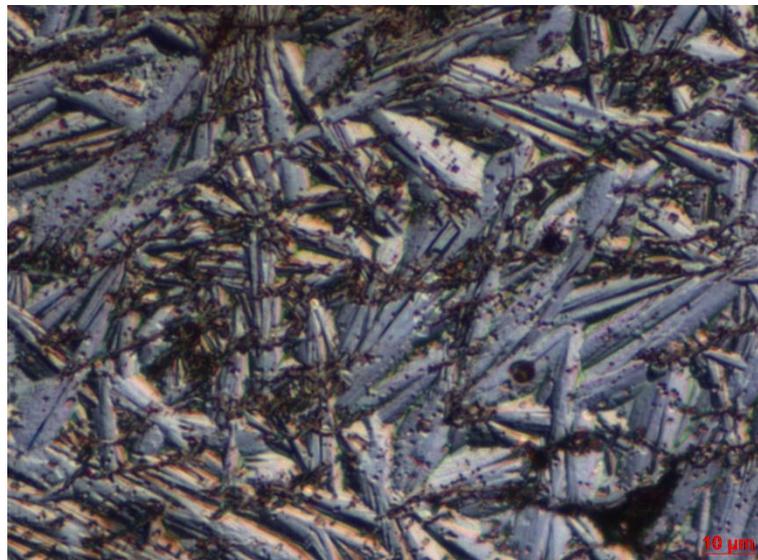
As amostras resfriadas no forno também foram tratadas termicamente. A Figura 51 apresenta a microestrutura da amostra recozida por $500\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora, e a martensita voltou a apresentar grande volume formado. A austenita não é mais facilmente distinguida, e os precipitados e óxidos estão finamente dispersos e podem ser observados sob maior ampliação. As agulhas formadas são bem definidas, mas não são tão refinadas como na amostra não recozida.

Figura 51: Microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada no forno, recozida por 500 °C e conformada com deformação real de 31%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal 500x.

a.



b.

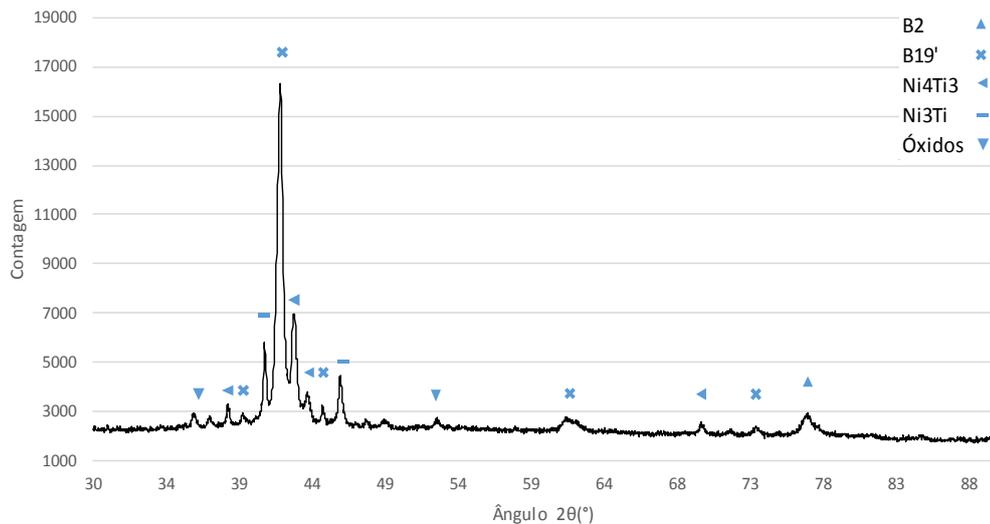


Fonte: (O Autor, 2016).

O padrão de difração de raios X da amostra recozida por 500 °C é mostrado na Figura 52. Em relação à amostra não recozida, não pode ser observada nenhuma diferença na formação das fases. Entretanto, o maior pico da martensita apresenta significativa redução de intensidade e, como esperado, os picos do intermetálico Ni_4Ti_3 são mais intensos. Sua maior formação devido ao recozimento da amostra é descrita na literatura (Bertheville et al., 2004;

Michutta et al., 2006; Krone et al., 2004; Hosseini et al., 2009). Apesar da austenita não ser mais distinguida pela microestrutura, a intensidade de seu pico foi semelhante ao da amostra não recozida.

Figura 52: Padrão de difração de raios X da amostra resfriada no forno, conformada com deformação real de 31% e recozida por 500 °C.

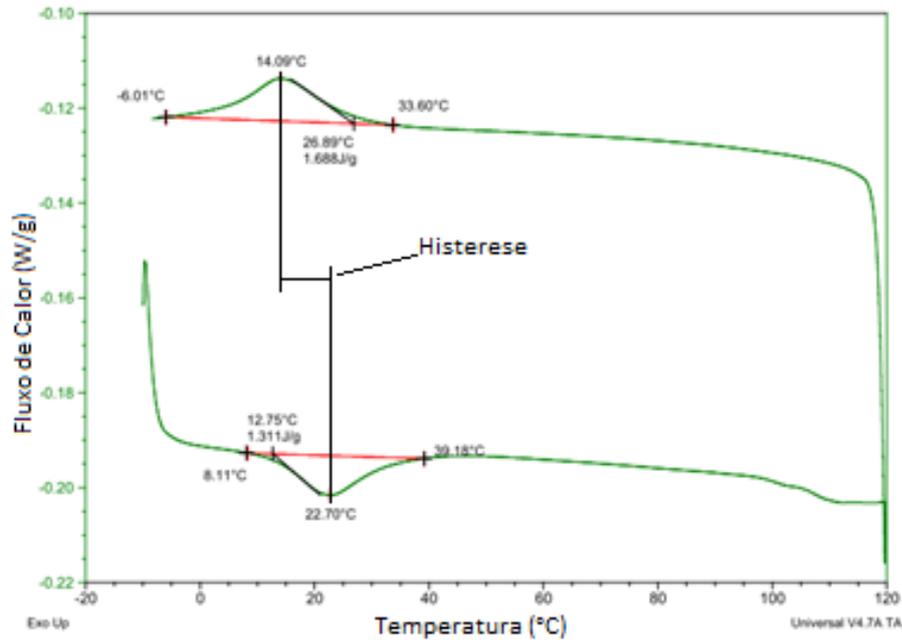


Fonte: (O Autor, 2016).

O ensaio de DSC apresentado na Figura 53 mostra as transformações de fase ocorridas na amostra recozida. Como dito anteriormente, os picos de transformação de fase são formados após tratamentos térmicos com temperaturas entre 450 a 700 °C. A transformação martensítica ocorreu a 33,60 °C, valor levemente acima dos obtidos anteriormente. Nota-se a importância que o intermetálico metaestável Ni_4Ti_3 tem em controlar as TTF e, consequentemente, na manifestação do efeito de memória de forma.

Histerese pode ser definida como a diferença entre os mesmos pontos nas transformações de fase (Karaca et al., 2013). A Figura 53 exemplifica este conceito, ao medir no maior pico das transformações ocorridas. O presente trabalho obteve um valor médio de histerese de 11 °C. Diferente do que reporta Bertheville (2005), a temperatura de transformação de fase martensítica aumentou com o tratamento térmico e o valor de histerese foi diminuído.

Figura 53: Ensaio de DSC da amostra resfriada no forno, recozida a 500 °C por uma hora após ser conformada com deformação real de 31%.



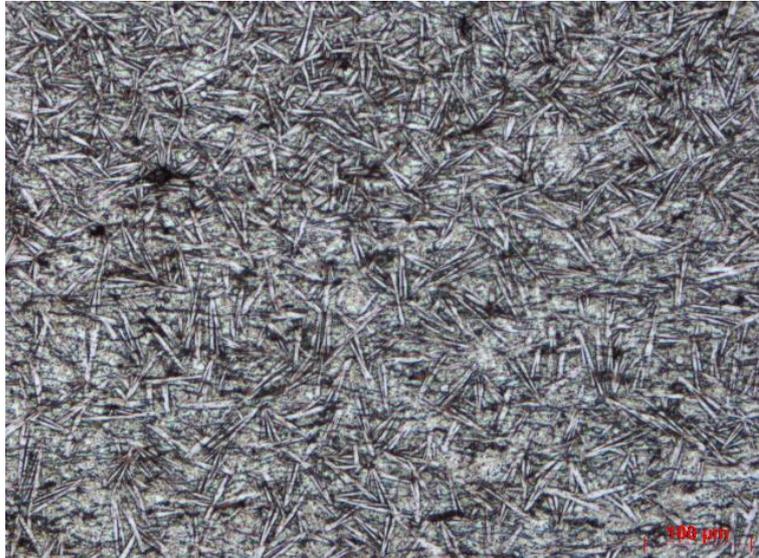
Fonte: (O Autor, 2016).

O valor de dureza da amostra foi discretamente superior: $457,6 \pm 29,9$ HV. Ao analisar o comportamento de dureza com a microestrutura obtida, pode ser observado que apesar da martensita ser a fase predominante na liga, o valor de dureza permaneceu alto devido à formação do intermetálico Ni_4Ti_3 e da presença dos óxidos.

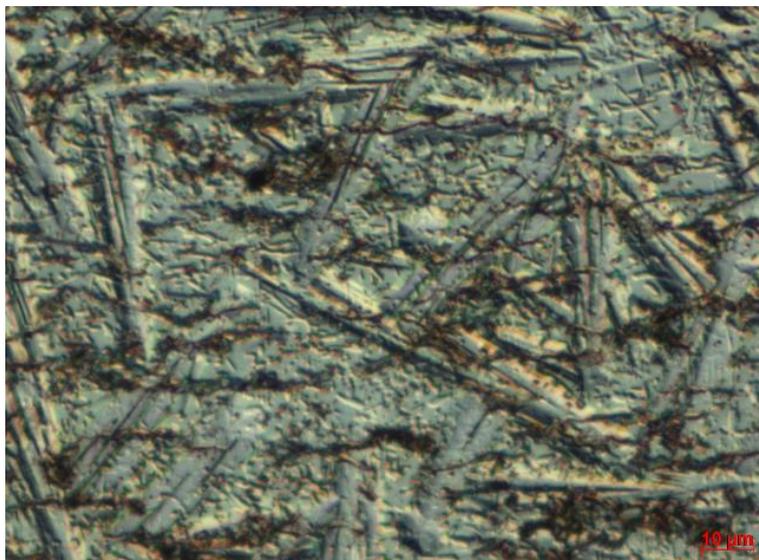
A microestrutura da amostra submetida a recozimento a 700 °C por uma hora é mostrada na Figura 54. Diferente da amostra resfriada ao ar, onde apresentou apenas a martensita como fase predominante, a amostra resfriada no forno tem grande volume formado de austenita que pode ser distinguido da fase acicular. Através de ampliações superiores, nota-se que a austenita apresenta aspecto grosseiro, enquanto as agulhas formadas são mais refinadas.

Figura 54: Microestrutura da amostra sinterizada por 50 horas, resfriada no forno, recozida por 700 °C e conformada com deformação real de 31%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.

a.



b.

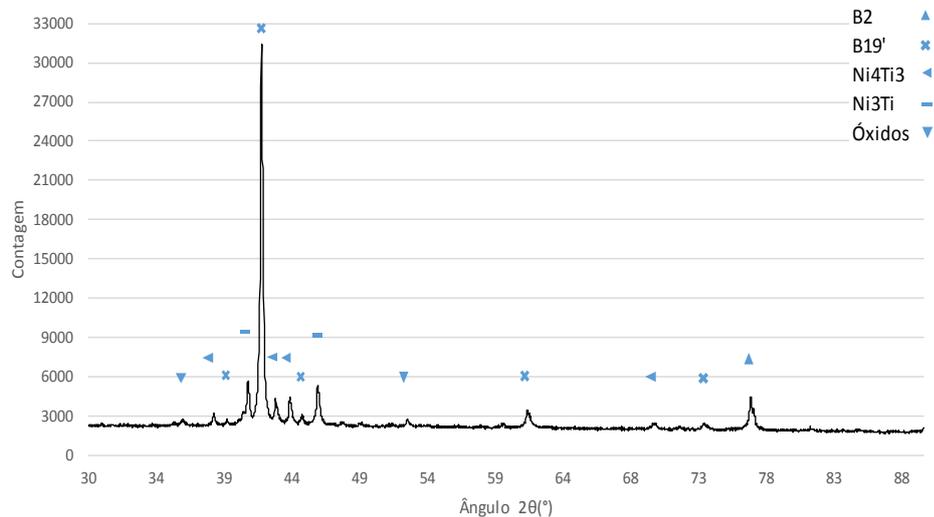


Fonte: (O Autor, 2016).

Pelo padrão de difração de raios X da amostra recozida por 700 °C mostrada na Figura 55 pode ser observado que os picos das fases formadas são mais intensos e agudos. Mesmo que pela microestrutura a martensita tenha apresentado menor volume formado, seu maior pico apresentou relevante aumento de intensidade. O pico de austenita apresentou aumento de intensidade, como era esperado, uma vez que houve um aumento de volume formado de

austenita na microestrutura. Assim como observado na amostra temperada, o Ni_4Ti_3 se decompôs e apresentou redução da intensidade da maioria de seus picos.

Figura 55: Padrão de difração de raios X da amostra resfriada no forno, conformada com deformação real de 31% e recozida por 700 °C.



Fonte: (O Autor, 2016).

Através do ensaio de DSC realizado na amostra recozida a 700 °C pode ser observado que não houve nenhuma transformação de fase na faixa de temperaturas estudada. O fato está associado ao significativo volume de intermetálicos precipitados, observado pelo padrão de difração de raios X. Uma vez que a microestrutura apresenta um grande volume formado de martensita, nota-se então que a temperatura de transformação martensítica foi superior à temperatura limite do ensaio.

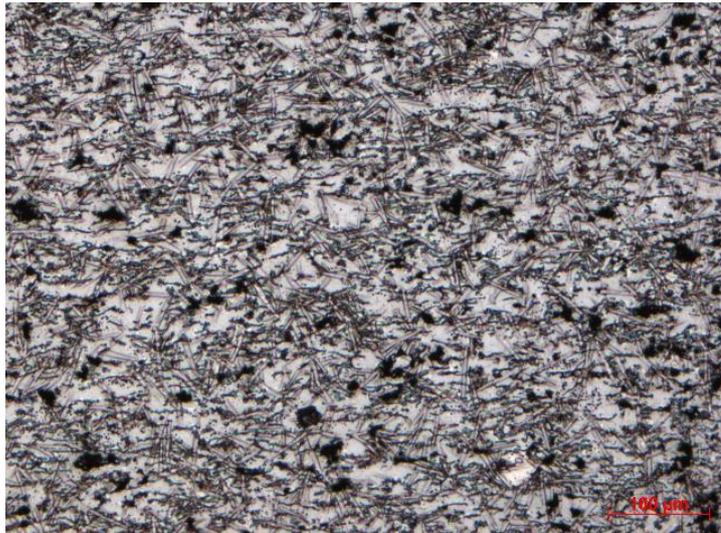
Houve um significativo aumento no valor médio de dureza da amostra: $484,4 \pm 46,3$ HV. O comportamento esperado de dureza seria uma redução de seu valor devido à decomposição do Ni_4Ti_3 . Entretanto, a microestrutura da amostra é composta por um volume significativo de austenita. Como dito anteriormente, os óxidos também são responsáveis pelo aumento dos valores de dureza obtidos.

A Figura 56 apresenta a microestrutura de amostras sinterizadas por 50 horas, laminadas com deformação real de 31% e posteriormente solubilizadas a 930 °C por 10 horas. O resfriamento das amostras solubilizadas foi realizado tanto ao ar como no forno. A solubilização da amostra resultou em uma maior precipitação de intermetálicos que alterou a microestrutura da liga à temperatura ambiente. Nota-se que a microestrutura antes majoritariamente formada por agulhas, após a solubilização é composta das fases austenita e

martensita. Isto resulta então em uma alteração das propriedades de memória de forma da liga. Uma vez que a solubilização não apresentou nenhum efeito positivo na liga, não foram realizadas posteriormente as análises térmica e de raios X.

Figura 56: Microestrutura das amostras sinterizadas por 50 horas e solubilizadas a 930 °C por 10 horas: a) resfriada ao ar e b) resfriada no forno.

a.



b.

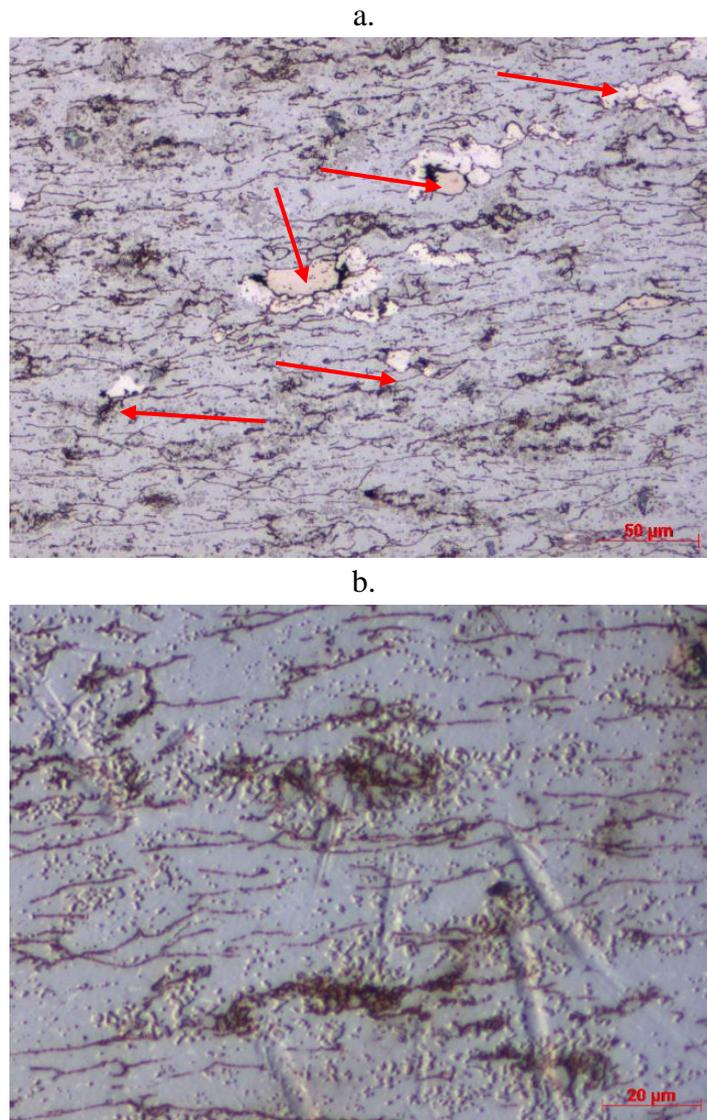


Fonte: (O Autor, 2016).

A microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas e laminada com deformação real de 98% é mostrada na Figura 57. As fases presentes na amostra têm aspectos grosseiros e poucas agulhas foram formadas na matriz austenítica. Pode-se observar um volume significativo de intermetálicos, indicados e exemplificados pela seta vermelha. Os

intermetálicos também apresentam aspecto grosseiro, enquanto que para as amostras sinterizadas por 50 horas os intermetálicos eram finos precipitados. Apesar do alto grau de conformação, muitos poros não foram soldados entre si e linhas de óxidos podem ser observadas na matriz.

Figura 57: Microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas e conformada com deformação real de 98%. a. Ampliação nominal: 200x b. Ampliação nominal: 500x.

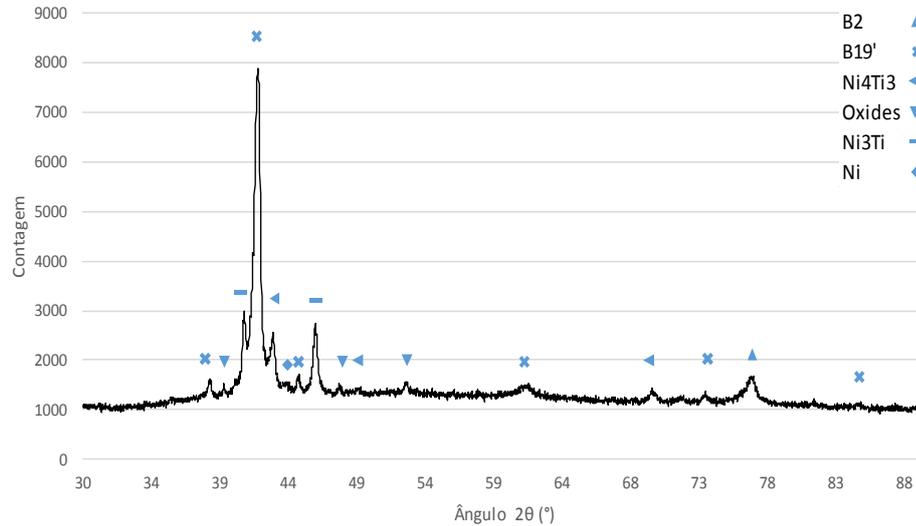


Fonte: (O Autor, 2016).

A Figura 58 apresenta o padrão de difração de raios X da amostra, sendo detectadas as fases: austenita, martensita e os intermetálicos Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti . Diferente do padrão de difração de raios X da amostra apenas sinterizada por 20 horas, nota-se que os picos são mais intensos e agudos. A presença de pó residual ainda é detectada, de forma que a energia que a compactação forneceu para a amostra foi insuficiente para a total reação dos pós elementares.

Assim como nas amostras anteriores, os seguintes óxidos foram detectados: TiO, TiO₂ e Ti₂O₃.

Figura 58: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 20 horas conformada com deformação real de 98%.



Fonte: (O Autor, 2016).

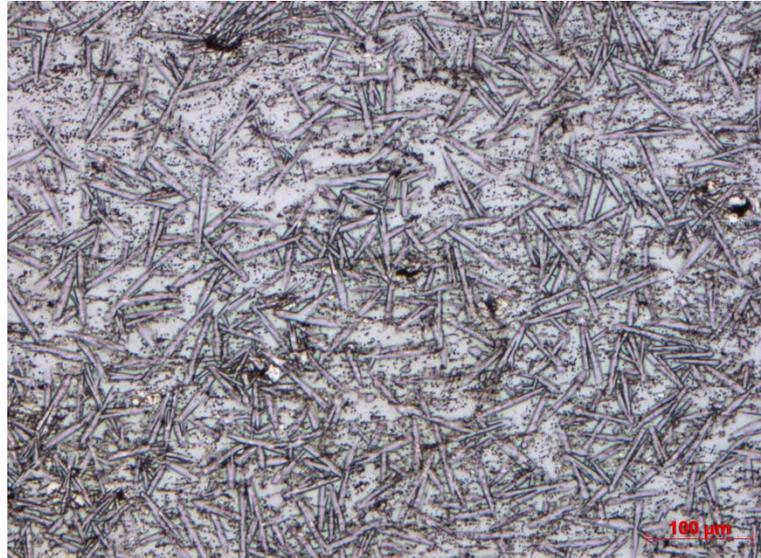
Uma vez que a amostra ainda apresentou pó residual em sua microestrutura, não foi realizada análise térmica ou ensaio de microdureza do material.

A amostra foi solubilizada por 930 °C para que o pó residual reagisse. Com base nos resultados obtidos, foram escolhidos tempos de solubilização de 20 e 24,5 horas, de modo que o total de horas que as amostras permaneceram no forno foi próximo ao tempo ideal encontrando no trabalho (50 horas).

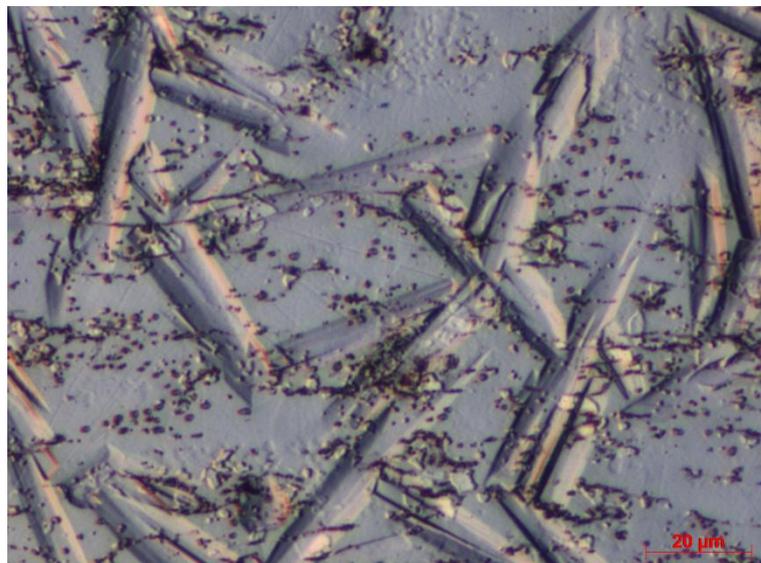
A microestrutura da amostra solubilizada por 20 horas é mostrada na Figura 59, onde apresenta a martensita e a austenita como fases predominantes. A evolução da microestrutura é nítida, com aspecto de fases bem definidas. Nota-se um aumento significativo no volume formado por agulhas, que estão bem definidas e refinadas. Os intermetálicos precipitados apresentam diferentes tamanhos, desde partículas finamente dispersas até precipitados maiores.

Figura 59: Microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas, solubilizada por 20 horas e conformada com deformação real de 98%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.

a.



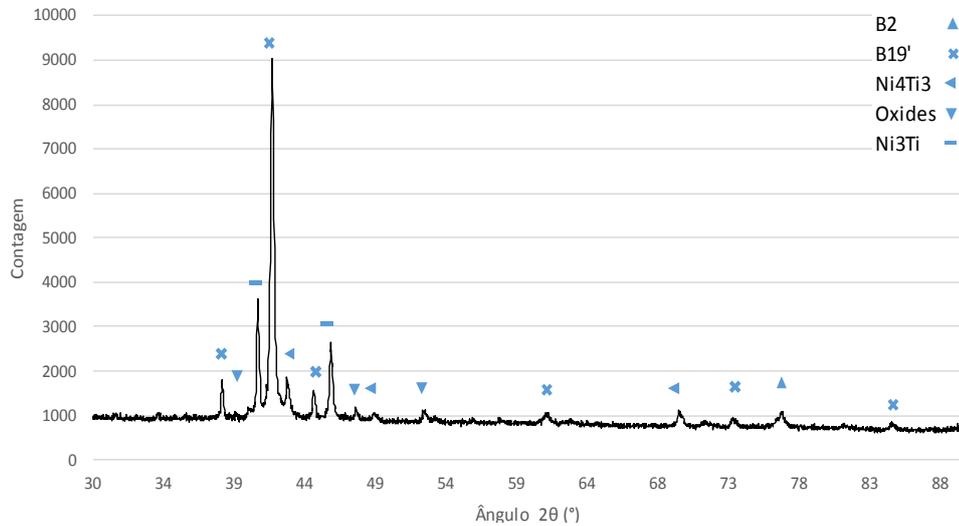
b.



Fonte: (O Autor, 2016).

O padrão de difração de raios X da amostra solubilizada por 20 horas está presente na Figura 60 e o pó residual não é mais detectado. As fases formadas são iguais às detectadas na amostra não solubilizada: martensita, austenita, Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti . Como esperado, os picos possuem maior intensidade, com exceção do Ni_4Ti_3 que é decomposto em Ni_3Ti .

Figura 60: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 20 horas, solubilizada por 20 horas e conformada com deformação real de 98%.

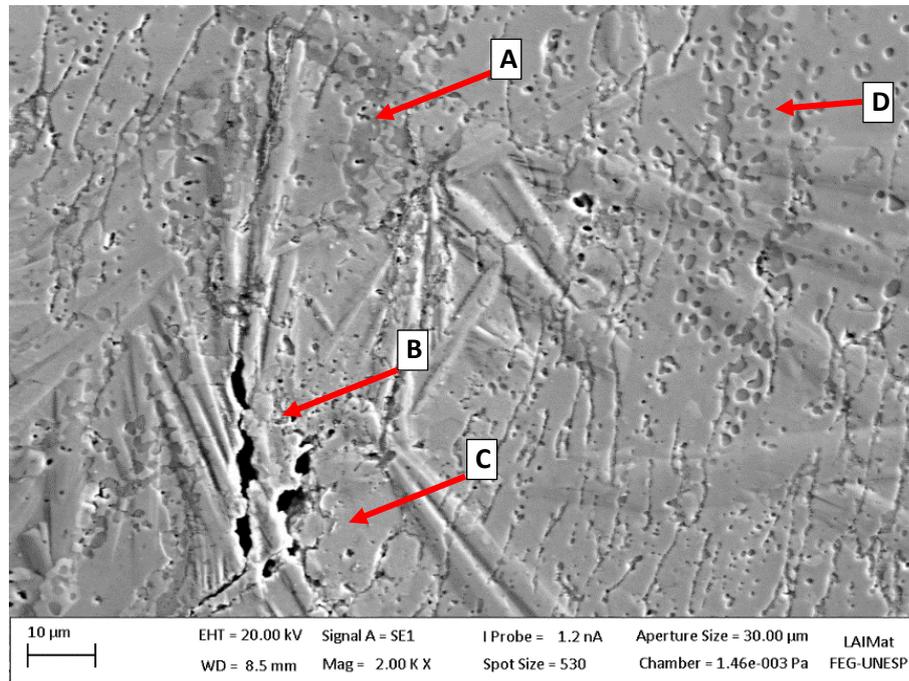


Fonte: (O Autor, 2016).

As fases presentes na amostra solubilizada por 20 horas foram caracterizadas pelo MEV com auxílio do EDS. A Figura 61 apresenta uma micrografia com elétrons secundários que determinaram as composições das fases. A amostra apresenta três fases distintas: a fase cinza escura (marcada como “A”) tem composição, em porcentagem atômica, de: 17,34% de O, 54,57% de Ti e 28,09% de Ni, de forma que pode ser definida como óxido NiOTi. A fase identificada como “B” também é um óxido, com composição 24,16% de O, 54,48% de Ti e 21,36% de Ni e também pode ser definida como NiOTi. Já a fase cinza um pouco mais clara (marcada como “C”), fase com maior volume formado, tem composição em porcentagem atômica de: 27,16% de Ti e 72,84% de Ni, ou seja, o intermetálico Ni₃Ti. A fase NiTi (podendo ser a austenita ou a martensita) está marcada como “D” e possui composição em porcentagem atômica de 48,30% de Ti e 51,70% de Ni. Da mesma forma que a amostra sinterizada por 50 horas, a fase apresenta excesso de Ni em sua composição.

A composição média da amostra da Figura 61 em porcentagem atômica é de: 54,42% de Ni e 45,58% de Ti. Apesar da oxidação dos poros remanescentes, a análise de EDS não detectou teor significativo de oxigênio. A precipitação dos intermetálicos e óxidos causou alteração na composição média da amostra e a liga apresentou um teor de níquel maior que 54% em porcentagem atômica.

Figura 61: Micrografia da amostra sinterizada por 20 horas e solubilizada por 20 horas (MEV).



Fonte: (O Autor, 2016).

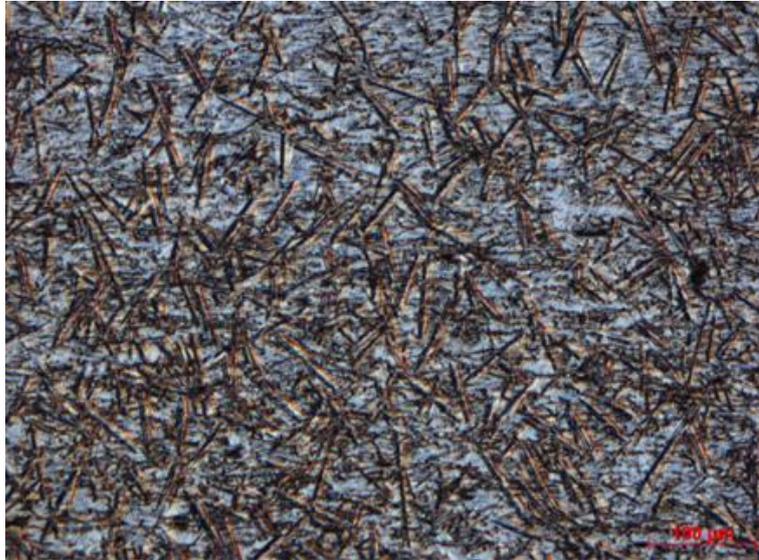
Como a microestrutura da amostra solubilizada por 930 °C apresentou um grande volume de austenita, não foi realizada a análise térmica nas amostras.

O valor médio de dureza da liga solubilizada por 20 horas é de $680,71 \pm 19,31$ HV. O valor é extremamente alto, comparável com ligas de NiTi com mais de 56% de níquel em sua composição. O comportamento pode ser atribuído ao grande volume formado de austenita e aos óxidos formados.

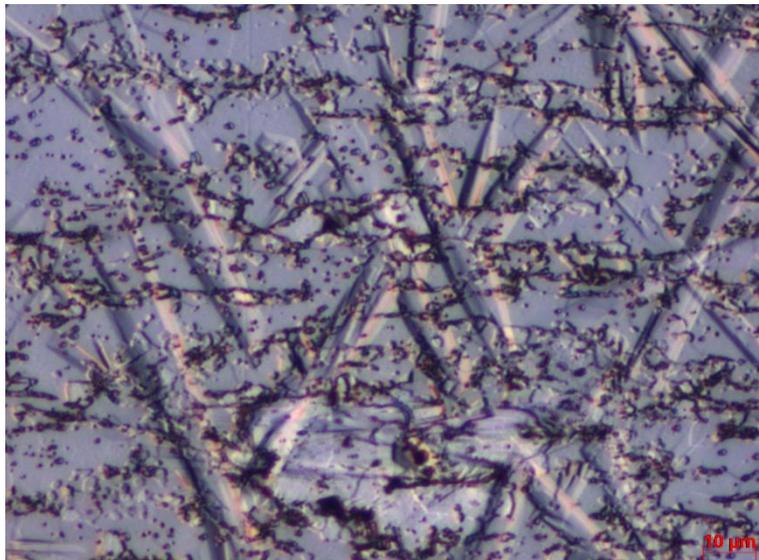
A microestrutura da amostra solubilizada por 24,5 horas é mostrada na Figura 62. A microestrutura é semelhante à amostra solubilizada por 20 horas, com predominância das fases austenita e martensita. As agulhas estão com aspecto mais grosseiro, mas o volume formado da martensita não aparenta significativa mudança. De forma semelhante, na amostra solubilizada por 20 horas, os intermetálicos formados apresentam diferentes tamanhos e estão finamente dispersos na matriz.

Figura 62: Microestrutura da amostra sinterizada por 20 horas, solubilizada por 24,5 horas e conformada com deformação real de 98%. a. Ampliação nominal: 100x b. Ampliação nominal: 500x.

a.



b.

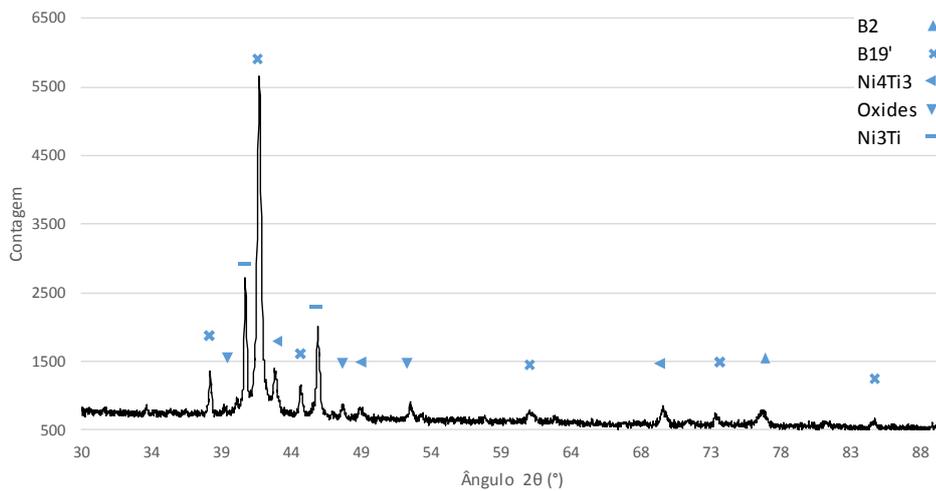


Fonte: (O Autor, 2016).

O padrão de difração de raios X da amostra solubilizada por 24,5 horas é mostrado na Figura 63 e, como esperado, apresenta o mesmo comportamento da amostra solubilizada por 20 horas. As fases formadas são as mesmas: martensita, austenita, Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti . Os picos de todas as fases apresentam menor intensidade.

Os valores de intensidade dos picos da martensita para as amostras sinterizadas por 20 horas são muito menores do que as sinterizadas por 50 horas, mostrando a importância do tempo de sinterização para a formação da fase acicular.

Figura 63: Padrão de difração de raios X da amostra sinterizada por 20 horas, solubilizada por 24,5 horas e conformada com deformação real de 98%.



Fonte: (O Autor, 2016).

Assim como na amostra solubilizada por 20 horas, as amostras não foram submetidas à análise térmica, devido sua microestrutura apresentar alto volume formado de austenita. Não era esperado nenhum pico de transformações de fases no ensaio de DSC.

O valor médio de dureza da liga solubilizada por 24,5 horas é de $694,88 \pm 33,55$ HV, apresentando um discreto aumento. O alto teor de óxidos contribui para a fragilização das amostras e aos altos valores de dureza. A dureza apresenta uma relação linear em relação ao tamanho dos grãos, havendo uma tendência de contínuo aumento da dureza a partir da redução do tamanho de grão. Este comportamento foi avaliado por Mirshekari et al. (2013), que avaliaram os valores de dureza de uma liga de nitinol submetida à soldagem a laser.

6 CONCLUSÃO

Nitinol foi obtido com sucesso por metalurgia do pó convencional a partir dos pós elementares de Ni e Ti, com composição $\text{Ni}_{50,5}\text{Ti}_{49,5}$. A liga foi sinterizada sob atmosfera de Ar e as seguintes conclusões podem ser retiradas:

1. A sinterização por 50 horas à temperatura de 930 °C pode ser considerada uma rota adequada para esta liga, uma vez que não houve presença de elementos residuais;
2. A estrutura martensítica é encontrada à temperatura ambiente, e apresenta grande volume formado, o que era esperado de acordo com a composição da liga;
3. O volume de fases secundárias encontrado foi baixo, dentro dos parâmetros estudados; as fases detectadas foram: Ni_3Ti e Ni_4Ti_3 ;
4. As amostras obtidas apresentaram um valor de densidade abaixo do esperado, mesmo para a sinterização convencional, que não variou substancialmente com o tempo de sinterização nem com o modo de compactação; de forma análoga, a porosidade obtida apresentou valores muito acima dos encontrados na literatura, atingindo valores superiores a 30%;
5. As temperaturas de transformação da fase martensítica encontradas são próximas entre si e próximas com a sugerida pela bibliografia, confirmando que o volume de intermetálicos secundários formados foi baixo.

Após a obtenção da rota ideal de sinterização, as amostras foram submetidas à conformação mecânica a quente para a eliminação da porosidade e as seguintes conclusões podem ser retiradas:

1. Como esperado, as amostras apresentaram significativa redução do nível de porosidade: as amostras submetidas à deformação real de 31% atingiram 85,74% da densidade teórica. Já as amostras submetidas à deformação real de 98% atingiram 93,45% da densidade teórica. De forma análoga, os valores de porosidade apresentaram redução drástica, atingindo 14,26% para as amostras submetidas à deformação real de 31% e 6,51% para as amostras submetidas à deformação real de 98%.
2. Os óxidos formados durante a sinterização prejudicaram a total eliminação dos poros, sendo que muitos foram formados no interior destes, impedindo seu total fechamento;

3. Após a conformação mecânica das amostras sinterizadas por 50 horas, a microestrutura das amostras permaneceu inalterada e as fases formadas foram as mesmas. Entretanto, não foram mais observadas transformações de fase pelo ensaio DSC.

Após conformação mecânica a quente, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de recozimento e algumas conclusões podem ser feitas:

1. Como esperado, os intermetálicos secundários Ni_4Ti_3 e Ni_3Ti apresentaram no ensaio de difração de raios X maior quantidade de picos detectados, sendo mais intensos e agudos; o intermetálico Ni_4Ti_3 apresentou maior volume formado para as amostras recozidas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora e o Ni_3Ti para as amostras recozidas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora;

2. Os picos de transformação de fase foram novamente observados no ensaio DSC após o recozimento das amostras, como esperado.

Os valores de dureza obtidos nas amostras são mais altos do que o encontrado na literatura. O alto volume formado de óxidos pode ser considerado um dos fatores fundamentais para este comportamento. A presença de óxidos aumenta a fragilização do material.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolver metodologia para obtenção da liga que evite a contaminação por oxigênio.

Quantificar a influência dos óxidos nas propriedades mecânicas e de memória de forma das ligas obtidas por metalurgia do pó.

Aprofundar o estudo da influência da conformação mecânica nas temperaturas de transformações de fase.

Estudo da adição de elementos ternários e seu efeito sobre a liga.

BIBLIOGRAFIA

ALBARO, J. L. A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem. **Cerâmica Industrial**, v 6, n. 3, p 24-32, Jun. 2001.

AQUINO, A. S. **Controle de vibração de um sistema sob desbalanceamento rotativo utilizando atuador de liga com memória de forma**. 2011. 117 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

BERTHEVILLE, B.; BIDAUX, J. E. Alternative powder metallurgical processing of Ti-rich NiTi shape-memory alloys. **Scripta Materialia**, v 52, n 10, p 507-512, Nov. 2005.

BERTHEVILLE, B.; NEUDENBERGER, M.; BIDAUX, J. -E. Powder sintering and shape-memory behaviour of NiTi compacts synthesized from Ni and TiH₂. **Materials Science and Engineering A**, v 384, n 2, p 143-150, Mai. 2004.

BRAM, M.; KHANLOU-AHMAD, A.; HECKMANN, A.; FUCHS, B., BUCHKREMER, H. P.; STÖVER, D. Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. **Materials Science and Engineering A**, v 337, n 1, p 254-263. Jan. 2002.

BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, vol 3, n 23, p 211-204. 2004. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/139/129>>. Acesso em: 11 nov. 2015.

CLUFF, D., CORBIN, S. F. The influence of Ni powder size, compact composition and sintering profile on the shape memory transformation and tensile behaviour of NiTi. **Intermetallics**, vol 18, n 8, p 1480-1490, Apr. 2010.

DI COCCO, V.; IACOVIELLO, F.; MALETTA, C.; NATALI, S. Cyclic microstructural transitions and fracture micromechanisms in a near equiatomic NiTi alloy. **International Journal of Fatigue**, vol 58, p 136-143, Mar. 2013.

DOYLE, L. E. **Processos de fabricação e materiais para engenheiros**. Ed. Blucher. São Paulo. 1978. 639 p.

DUTKIEWICZ, J.M.; MAZIARZ, W., CZEPPE, T.; LITYNSKA, L.; NOWACKI, W. K.; GADAJ, S. P.; LUCKNER, J.; PIECZYSKA, E. A. Powder metallurgy technology of NiTi shape memory alloy. **The European Physical Journal Special Topics**, vol 158, n 1, p 59-65, May. 2008.

ELAHINIA, M. H.; HASHEMI, M.; TABESH, M.; BHADURI, M, B. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. **Progress in Materials Science**, vol 57, n 5, p 911-946. Jun. 2012.

FARVIZI, M.; EBADZADEH, T.; VAEZI, M. R.; KIM, H. S.; SIMCHI, A. Effect of nano Al₂O₃ addition on mechanical properties and wear behavior of NiTi intermetallic. **Materials and Design**, vol 51, p 375–382. Oct .2013

FRENZEL, J.; GEORGE, E. P.; DLOUHY, A.; SOMSEN, CH.; WAGNER. M. F. X.; EGGELER, G. **Acta Materialia**, vol 58, n 9, p 3444-3458. Feb. 2010.

HERREIRA, PAULO. **Efeito da temperatura de recozimento sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de uma liga NiTi pseudoelástica**. 37p. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade de Brasília. 2013.

HORNBUCKLE, B. C.; YU, X. X.; D. NOEBE, R. D.; MARTENS, R.; THOMPSON, G. B. Hardening behavior and phase decomposition in very Ni-rich Nitinol Alloys. **Materials Science & Engineering A**, vol 639, p 336-344. Jul. 2015.

HOSSEINI, S.A.; SADRNEZHAAD, S.K.; EKRAMI, A. Phase transformation behavior of porous NiTi alloy fabricated by powder metallurgical method. **Materials Science and Engineering C**, vol 29, n 7, p 2203–2207. Aug. 2009.

JABUR, A. S.; AL-HAIDARY, J. T.; AL-HASANI, E. S. Characterization of Ni–Ti shape memory alloys prepared by powder Metallurgy. **Journal of Alloys and Compounds**, vol 578, p 136–142. Nov. 2013.

JIANG, S.; ZHANG, Y.; ZHAO, L.; ZHENG, Y. Influence of annealing on NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation. **Intermetallics**, vol 32, p 344-351. Jan. 2013

KAYSSER, W. A. Liquid phase sintering. **Powder Metallurgy – an overview**. The Institute of Metals, Londres. 1991. P 183-197.

KHALIFEHZADEH, R.; FOROUZAN, S.; ARAMI, H.; SADRNEZHAAD, S. K. Prediction of the effect of vacuum sintering conditions on porosity and hardness of porous NiTi shape memory alloy using ANFIS. **Computational Materials Science**, vol 40, n 3, p 359–365. Sep. 2007.

KHALIL-ALLAFI, J.; SCHMAHL, W. W.; TOEBBENS, D. M. Space group and crystal structure of the R-phase in binary NiTi shape memory alloys. **Acta Materialia**, vol 54, n 12, p 3171-3175. Jul. 2006.

KRONE, L.; SCHÜLLER, E.; BRAM, M.; HAMED, O., BUCHKREMER, H. -P.; STÖVER, D. Mechanical behaviour of NiTi parts prepared by powder metallurgical methods. **Materials Science and Engineering A**, vol 378, n 1, p 185-190. Jul 2004.

LABORATÓRIO de fusão por feixe de elétrons e tratamentos termomecânicos, Campinas, Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~lffe/INFRAESTRUTURA.htm>>. Acesso em: 04 aug. 2016.

LI, B-Y.; RONG, L-J.; LI, Y-Y.; GJUNTER, V. E. A recent development in producing porous Ni-Ti shape memory alloys. **Intermetallics**, vol 8, n 8, p 881-884. Aug. 2000.

MEHRABI, K.; BAHMANPOUR, H.; SHOKUHFAR, A.; KNEISSL, A. Influence of chemical composition and manufacturing conditions on properties of NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, vol 481-482, p 693-696. May. 2008.

MICHUTTA, J.; CARROLL, M.C.; YWANY, A.; SOMSEN, CH.; NEUKING, K.; EGGELER, G. Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni₄Ti₃ precipitates. **Materials Science and Engineering A**, vol 378, n 13, p 152-156. Aug. 2006.

MIRSHEKARI, G. R.; SAATCHI, A.; KERMANPUR, A.; SADRNEZHAAD, S. K. Laser welding of NiTi shape memory alloy: Comparison of the similar and dissimilar joints to AISI 304 stainless steel. **Optics & Laser Technology**, vol 54, p 151-158. Dec. 2013.

NOVÁK, P.; MEJZLÍKOVÁ, L.; MICHALCOVÁ, A.; CAPEK, J., BERAN P.; VOJTECH, D. Effect of SHS conditions on microstructure of NiTi shape memory alloy. **Intermetallics**, vol 42, p 85-91. Nov. 2013.

OTSUKA, K., WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. Cambridge University Press, 1999. 284 p.

OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. **Progress in Materials Science**, vol 50, n 5, p 511-678. Jul. 2005.

PEZARINI, R. R. **Aplicação de técnicas fototérmicas para o estudo de transição de fase de primeira ordem na liga NiTi**. 2011. 76 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

RUSSEL, S. M. **Journal of Materials Engineering and Performance**, vol 18, n 5-6, p 831-835. Aug. 2009.

SCHÜLLER, E.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H. P.; STÖVER, D. Phase transformation temperatures for NiTi alloys prepared by powder metallurgical processes. **Materials Science and Engineering A**, vol 378, n 1-2, p 165-169. Aug. 2004.

SUN, L.; HUANG, W. M.; DING, Z.; ZHAO, Y.; WANG, C. C.; PURNAWALI, H.; TANG, C. Stimulus-responsive shape memory materials: A review. **Materials and Design**, vol 33, p 577-640. Jan. 2012.

TIAN, B.; TONG, Y. X.; CHEN, F.; LIU, Y.; ZHENG, Y. F. Phase transformation of NiTi shape memory alloy powders prepared by ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, vol 477, n 1-2, p 576-579. Feb. 2009.

TINI aerospace inc. San Rafael, California, 2016. Disponível em: <<http://www.tiniaerospace.com>>. Acesso em: 15 mar. 2016.

VILLARINHO, D. J. **Caracterização de uma liga de NiTi visando confecção e aplicação como material biomédico em óretese Grampo de Judet**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

YU, C.; KANG, G.; KAN, Q.; SONG, D. A micromechanical constitutive model based on crystal plasticity for thermo-mechanical cyclic deformation of NiTi shape memory alloys **International Journal of Plasticity**, vol 44, p 161-191. May. 2013.

YUAN, B.; CHUNG, C. Y.; ZHU, M. Superelastic properties of porous TiNi shape memory alloys prepared by hot isostatic pressing. **Materials Science and Engineering A**, vol 438-440, p 657-660. Nov. 2006.

ZHANG, Y. P.; LI, D. S.; ZHANG, X. P. Gradient porosity and large pore size NiTi shape memory alloys. **Scripta Materialia**, vol 57, n 11, p 1020-1023. Dec. 2007.

ZHU, S. L., YANG, X. J., FU, D. H., ZHANG, L. Y., CUI, Z. D., **Materials Science and Engineering A**, vol 408, n 19, p 2369–2373. Jul. 2004.