

ANÁLISE DOS TEMPOS DE SINTERIZAÇÃO DA LIGA NiTi PROCESSADA VIA METALURGIA DO PÓ EM RELAÇÃO ÀS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS

Luiz Gastão de Oliveira Filho
Cândido Jorge de Sousa Lobo
Marcelo José Gomes da Silva
Jorge Luiz Cardoso

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Campus do Pici, Fortaleza, Ceará
gastao.filho@hotmail.com, mgsilva@ufc.br, jorgeluizjlc@gmail.com, candidojlslobo@gmail.com

Hellen Cristine Prata de Oliveira

Universidade Federal de Ouro Preto, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, Minas Gerais
hcpratamg@gmail.com

Resumo. A liga Níquel-Titânio (NiTi) destaca-se por pertencer ao grupo dos chamados materiais inteligentes, devido às suas excelentes propriedades como memória de forma, superelasticidade e biocompatibilidade, sendo utilizadas tanto nas áreas da engenharia quanto, principalmente, em aplicações na área médica ou odontológica. Neste trabalho analisa-se a influência dos tempos de sinterização em relação às características microestruturais na obtenção da liga NiTi via metalurgia do pó. Os pós elementares foram pesados na proporção de 50,5% Ni - 49,5% Ti (% at.) e misturados mecanicamente a baixa energia durante 5 horas e rotação de 25 rpm. Posteriormente, a mistura foi prensada uniaxialmente em um molde cilíndrico a uma pressão de 500 MPa. Após isso, as amostras foram sinterizadas sob atmosfera controlada de argônio na temperatura de 932 °C com os tempos de 12, 24 e 36 horas. Os pós elementares de Ni e Ti foram analisados pelo MEV para verificar a morfologia e tamanhos das partículas e pela FRX para verificar a pureza química. As amostras sinterizadas foram caracterizadas microestruturalmente através da MO e DRX para identificar a formação de fases martensíticas. Os resultados revelam a existência das fases austenítica (B2) e martensítica (B19'), sendo que o tempo de sinterização provocou alterações na estrutura do sinterizado, constituindo fases secundárias de NiTi₂ e óxidos de Ni₂Ti₄O. Sendo assim, a sinterização por 24 h demonstrou ser a rota mais ideal, pela predominância da fase martensita, podendo resultar em uma liga com as melhores propriedades de efeito de memória de forma.

Palavras chave: Ligas NiTi. Sinterização. Memória de Forma. Microestrutura.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o estudo de materiais inteligentes tem sido vastamente explorado em razão de suas extraordinárias propriedades. Esses materiais podem ser definidos como materiais aptos a receber estímulos do ambiente e replicar de forma pré-determinada. As pesquisas com esses materiais requerem grandes investimentos devido às suas propriedades físicas e mecânicas determinadas, as quais geram interesse para aplicações nas áreas de medicina, odontologia e tecnologia (Artini, 2017; Auricchio; Boatti; Conti, 2015). Dentre esses tipos de materiais, destacam-se as ligas metálicas com o Efeito de Memória de Forma (*Shape Memory Effect* – SME). Várias ligas exibem, em maior ou menor grau, os fenômenos do SME. A liga NiTi, níquel (Ni) e titânio (Ti), destaca-se entre todas as outras ligas e possui um extraordinário desempenho com este efeito. Conceitua-se o SME como a capacidade que o material tem de retornar a sua forma original após ter sido deformado plasticamente, em estado martensítico, através de aquecimento a temperaturas acima da transformação martensítica (Duerig; Melton; Stöckel, 2013; Otsuka; Ren, 2005).

A liga NiTi, conhecida comercialmente como Nitinol devido ao acrônimo de *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory*, detém uma recuperação de forma após a deformação de até 8% em temperaturas entre -50 °C e 110 °C. O custo desta liga tende a ser relativamente baixo em comparação às demais ligas com SME, muitas vezes compostas por metais preciosos tais como ouro, prata e platina. Além do SME, as ligas com memória de forma também detêm como característica a superelasticidade, também chamada de pseudoelasticidade. Ela pode ser definida como a capacidade do material de recuperar espontaneamente grandes deformações inelásticas, após a retirada da carga aplicada (Lin et al., 2009). Tanto o SME quanto a superelasticidade associam-se diretamente com uma mudança de fase que ocorre nessas ligas, chamada de transformação martensítica (Duerig; Melton; Stöckel, 2013).

Nas ligas NiTi de composição aproximadamente equiatômica, a austenita apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) do tipo B2, já a martensita detém uma estrutura cristalina em uma simetria monoclinica do tipo B19'. O tipo B19 significa uma estrutura ortorrômbica, em virtude de uma deformação desigual relativa às direções

$\langle 110 \rangle$ da estrutura austenítica; e o apóstrofo (') indica que ela sofreu deformação adicional por cisalhamento. Além dessas duas fases, sob certas condições, uma fase intermediária, chamada de fase R, também pode aparecer durante o resfriamento. Esta fase apresenta estrutura trigonal (ou romboédrica) (Saigal; Fonte, 2011). Caso as ligas sejam apenas recozidas, a transformação martensítica pode ocorrer em uma única etapa, do tipo $B2 \rightarrow B19'$. Entretanto, se essas ligas foram cicladas termicamente ou passarem por tratamentos termomecânicos, a transformação poderá ter a fase R intermediária, ou seja, da fase matriz (B2) para a fase R, e desta para a fase martensítica ($B19'$), do tipo $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (Otsuka; Ren, 2005).

Em virtude da martensita e a austenita possuírem estruturas cristalográficas diferentes, mesmo tendo a mesma composição química, tais fases não apresentam o mesmo comportamento mecânico (Augereau, Despau, Gigot, 1998). Por exemplo, as ligas que possuem o SME no estado martensítico apresentam comportamento dúctil e tendem a ser pseudoplasticamente deformáveis sob uma pequena aplicação de tensão. No entanto, no estado austenítico apresentam maior rigidez e maiores tensões de escoamento, expondo propriedades análogas à do titânio. Com isso, ligas no estado martensítico podem representar uma melhor estrutura correspondente ao comportamento de memória de forma (Fuentes, Gumpel, Strittmatter; 2002; Berendt, 2007).

A Figura 1 mostra o diagrama binário de fases NiTi. A única fase que deve constituir pertence a fase NiTi, onde inicia-se em uma composição atômica aproximada de 50,5 % de níquel (destacado em amarelo), porém esta fase localiza-se entre os campos de formação de intermetálicos secundários: $NiTi_2$ e Ni_3Ti . Com o diagrama, pode ser observado que a solubilidade do campo de solubilização da fase NiTi termina por volta de $630^\circ C \pm 15^\circ C$ e precipitados dos intermetálicos $NiTi_2$ e Ni_3Ti podem ser formados (Schüller et al., 2004; Yu et al., 2013).

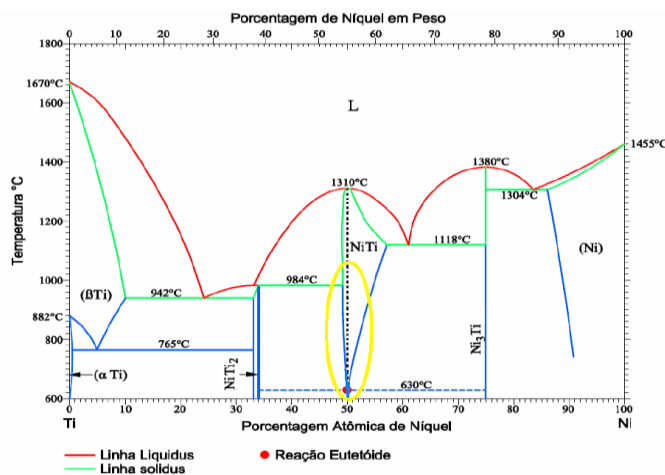


Figura 1. Diagrama de fases do sistema NiTi (Otsuka e Ren, 2005).

As ligas NiTi fabricadas utilizando a tecnologia da metalurgia do pó detêm as seguintes características: (1) as composições do corpo sinterizado tendem a ser homogêneas e controladas; (2) facilidade em adição de elementos de liga e preparação do material; (3) facilidade em fabricação de componentes complexos. Assim, a tecnologia de metalurgia do pó tornou-se uma importante direção de pesquisa do método de preparação desta liga. Atualmente, as pesquisas nesta área concentram-se principalmente na preparação da liga de memória de forma de NiTi porosa, tendo poucas pesquisas sobre a preparação de liga de NiTi por metalurgia do pó (Wang; Hu, 2017).

As propriedades singulares dessas ligas atraem o interesse tecnológico e comercial em diversos campos das ciências e da engenharia. Nas ciências têm-se as aplicações biomédicas, por exemplo, implantes ortodônticos, instrumentos cirúrgicos, cardiovasculares e ortopédicos e na engenharia usa-se em acoplamentos, dispositivos elétricos, magnéticos, antenas de satélites e absorvedores de vibração (Otsuka; Ren, 2005).

Para o propósito deste artigo, analisou-se o tempo de sinterização da liga NiTi obtida pela tecnologia de metalurgia do pó em relação à microestrutura formada. Esta pesquisa pode fornecer orientações em otimização e aperfeiçoamento na tecnologia de sinterização desta liga.

2. METODOLOGIA

Foram utilizados pós elementares de Níquel e Titânio na composição 50,5 % de Ni e 49,5 % de Ti em porcentagem atômica. Para isso eles foram pesados em uma balança eletrônica com precisão de quatro casas decimais. Em seguida, os pós foram misturados mecanicamente por cinco horas em um misturador simples com rolos e transmissão por correia, utilizando um reservatório com capacidade de 5 litros, composto de Polietileno Tereftalato (PET), em uma velocidade de 25 rotações por minuto. Para a compactação do material foi desenvolvido um molde cilíndrico com diâmetro da cavidade de compactação de 16 mm e profundidade de 10 mm. Foi utilizada uma prensa hidráulica aplicando uma pressão uniaxial de 500 MPa. As amostras compactadas foram sinterizadas em um forno com atmosfera

controlada de argônio na temperatura de 932 °C em diferentes tempos: 12, 24 e 36 h. Foram divididas em duas rotas para aquecimento: 23 °C até 500 °C, em uma taxa média de 9,41 °C/min; e, de 500 °C até 932 °C, em uma taxa média de 2,58 °C/min. Após o processo de sinterização para cada tempo utilizado, o forno foi desligado mantendo o fluxo de argônio para que as amostras fossem resfriadas lentamente.

Posteriormente, as amostras foram desbastadas em lixadeira elétrica com lixa de cinta grão 80 (força de 6 N), lixadas a úmido com lixas de granulometria #120 a 1200 (força de 6 N), polidas com alumina em suspensão de 1 micrometro e pasta de diamante de 0,25 micrometro. Após o polimento, a amostra foi lavada em água corrente juntamente ao algodão para eliminar vestígios dos abrasivos (alumina e pasta de diamante) e, em sequência, aplicado álcool etílico PA (puro) para facilitar a etapa de secagem, a qual é realizada com secador. Para a revelação da microestrutura das amostras foi realizado um procedimento de ataque químico de 30 ml de ácido acético, 5 ml de ácido nítrico e 2 ml de ácido fluorídrico durante 5 segundos. Após o ataque, os corpos de prova foram deixados sob água corrente e, posteriormente, limpos com água destilada por cerca de 10 minutos.

Os pós elementares de Ni e Ti foram analisados pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificar a morfologia e tamanhos das partículas e pela Fluorescência de Raios X (FRX) para verificar a pureza química. As amostras sinterizadas foram caracterizadas microestruturalmente através da Microscopia Óptica (MO) e Difração de Raios X (DRX) para identificar a formação de fases martensíticas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As micrografias dos pós de titânio e de níquel, obtidas em MEV, estão apresentadas na Figura 2. Na figura 2(a), com uma resolução de 1000x e tamanho de até 149 µm, especificado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas, observa-se que os pós de titânio apresentam uma morfologia irregular decorrente do processo HDH e a sua cominuição. Já a Figura 2(b), com uma resolução de 2000x e tamanho de até 37 µm, especificado por Pós Metálicos Especiais LTDA, o níquel aparenta ter uma forma nodular devido ao processo de atomização. A análise FRX mostrou a composição química dos pós elementares de Ti e Ni, confirmando a pureza dos mesmos, de 98,478 % e 98,299 %, respectivamente.

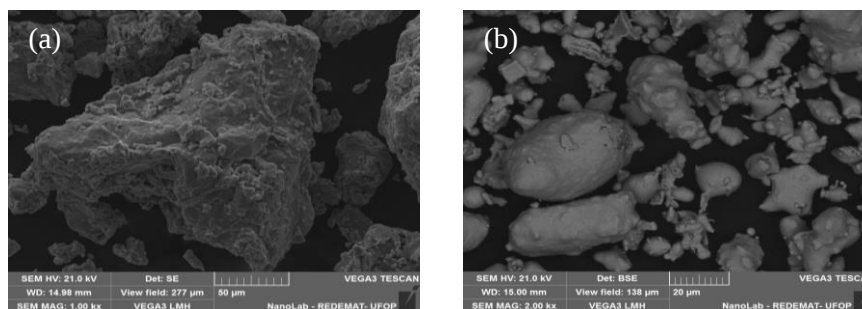


Figura 2. Morfologia das partículas de (a) titânio em resolução de 1000x e (b) níquel em resolução de 2000x.

A figura 3 expõe a liga NiTi sinterizada por 12 h. Como pode ser visto em (a), além das fases B2-NiTi (austenita) e B19'-NiTi (martensita), há também fases do intermetálico secundário de NiTi₂ e do óxido de Ni₂Ti₄O.

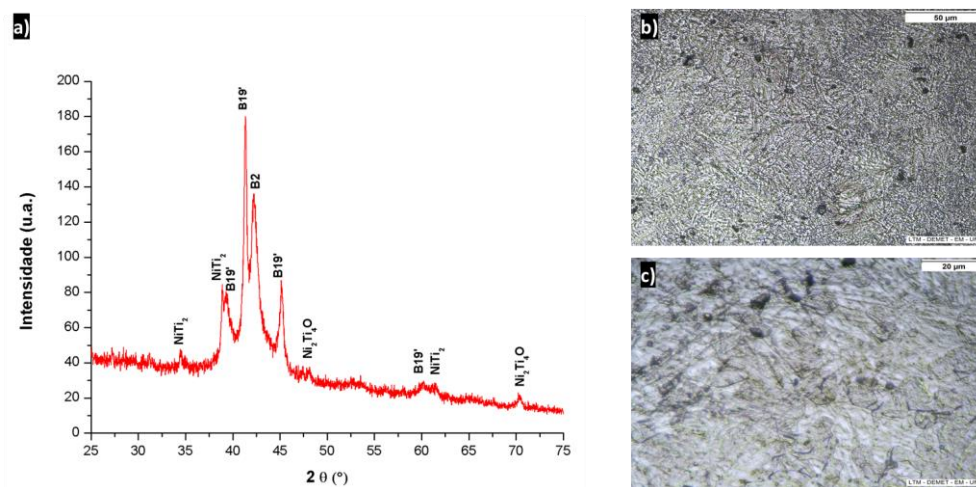


Figura 3. Liga NiTi sinterizada por 12 h. Em (a) Espectro de DRX, (b) micrografia óptica em 500x e (c) em 1000x.

Sobre o intermetálico NiTi_2 , sua presença é esperada visto que no diagrama de fases a fase NiTi (martensita ou austenita) à temperatura ambiente é um composto linear posicionado entre os campos $\text{NiTi}_2 + \text{NiTi}$ e $\text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$. Já em relação aos óxidos detectados, a oxidação pode ter ocorrido durante a pesagem, mistura e compactação dos pós ou durante a sinterização, em virtude da alta reatividade do titânio. Bram et al. (2002) afirmam que a fase precipitada rica em Ti, $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$, que é conhecida como quebradiça, tende a se formar na matriz de NiTi se o teor de oxigênio exceder o limite de solubilidade de 0,045 %, e que essa impureza não possui propriedades de memória de forma. Apesar do menor tempo de sinterização deste experimento, considerando que a moagem dos pós aconteceu em baixa energia, o padrão do DRX revela a ausência de Ti ou Ni metálico no material, implicando na existência da difusão entre os mesmos sob as condições experimentais utilizadas. Sendo assim, o pico de maior magnitude é o da martensita B19'.

Na Figura 3(b) é possível verificar a microestrutura com uma resolução de 500x, onde apresenta poros em diferentes formas e tamanhos distintos e alguns interconectados. Nota-se que a microestrutura está em formação, tendo um aspecto grosseiro. Na Figura 3(c), resolução de 1000x, o volume das agulhas da martensítica é significativamente baixo.

Na Figura 4 evidencia-se a liga NiTi sinterizada por 24 h. No espectro por DRX em (a) é possível observar que além das fases austenítica e martensítica, o intermetálico secundário também está presente (NiTi_2). Observa-se que a fase martensítica está completamente predominante nesta amostra em comparação com a amostra sinterizada por 12 h. Pode-se observar também uma evolução na formação das estruturas das agulhas, na Figura 4(b, c), com um alto volume formado e morfologia diferenciada da amostra anterior. Foram detectados os óxidos $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ na liga, conforme explicado anteriormente. A amostra que possui a fase martensita predominante representa uma estrutura correspondente ao efeito de memória de forma.

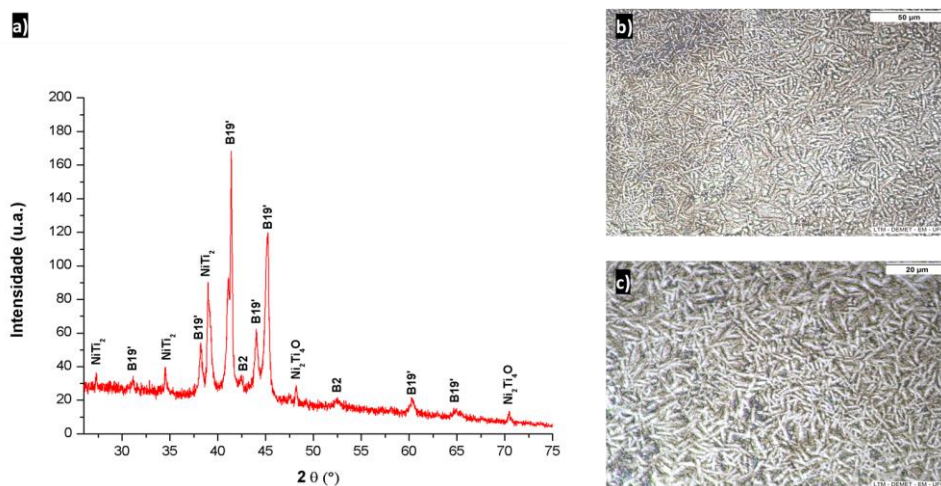


Figura 4. Liga NiTi sinterizada por 24 h. Em (a) Espectro de DRX, (b) micrografia óptica em 500x e (c) em 1000x.

Por fim, a Figura 5 apresenta a liga NiTi sinterizada por 36 h. No espectro por DRX (Figura 3(a)) é possível observar que a fase austenita detém o maior pico, sendo a mais predominante. Entretanto, há também a fase martensita na amostra. O intermetálico secundário NiTi_2 está presente, juntamente com o óxido $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$. As agulhas apresentam-se mais longas e grossas, mas com um volume bem reduzido em relação à amostra sinterizada por 24 h (Figura 3(b, c)).

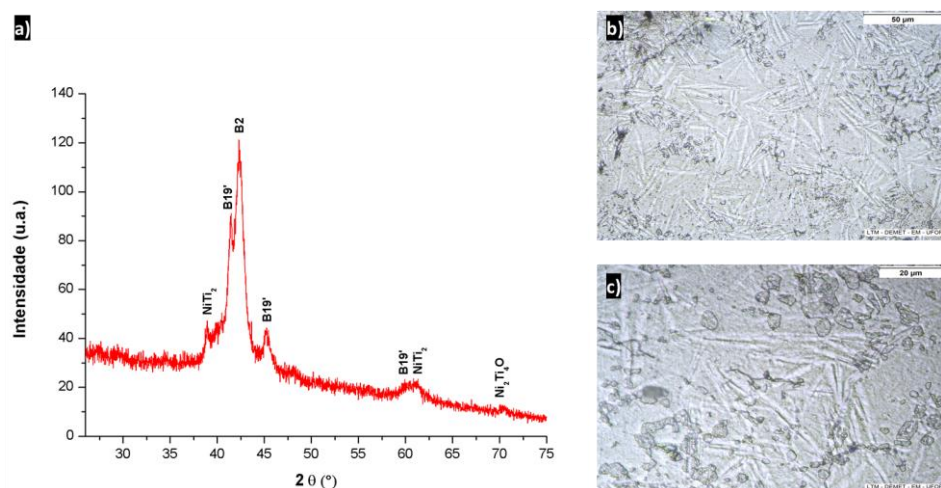


Figura 5. Liga NiTi sinterizada por 36 h. Em (a) Espectro de DRX, (b) micrografia óptica em 500x e (c) em 1000x.

De modo geral, as amostras de NiTi produzidas pela metalurgia do pó – sinterização convencional – quando comparadas entre si pelos tempos utilizados de 12, 24 e 36 h, proporcionaram a formação de martensitas com morfologias e volumes diferentes, com destaque para a amostra sinterizada em 24 h, onde a predominância dos aspectos de agulhas, característica de uma estrutura martensítica, sinalizam a presença da fase B19' responsável pelo aparecimento do efeito de memória de forma.

4. CONCLUSÕES

Diante de todos os ensaios realizados nas amostras da liga NiTi em 3 diferentes tempos de sinterização, pode-se concluir: é possível obter a liga NiTi através da metalurgia do pó, com as fases principais martensítica (B19') e austenítica (B2); além das fases da matriz (B2 + B19'), as fases secundárias de NiTi₂ e os óxidos de Ni₂Ti₄O, uniformemente dispersos, podem estar presentes; o tempo de sinterização provocou alterações na estrutura do sinterizado; a fase do intermetálico NiTi₂ não pode ser completamente eliminada pelo aumento do tempo da sinterização; e, a amostra com a sinterização de 24 h apresentou ser a rota mais ideal de sinterização, pela predominância da fase martensita.

5. REFERÊNCIAS

- Artini, C., 2017. *“Alloys and Intermetallic Compounds: From Modeling to Engineering”*. CRC Press.
- Augereau, F.; Despaux, G.; Gigot, V., 1998. *“An ultrasonic prospecting of shape-memory alloy behaviour under thermal changes”*. Journal of Materials Science, v.33, p.4079-4084.
- Auricchio, F.; Boatti, E.; Conti, M., 2015. *“SMA biomedical applications”*. In: Shape Memory Alloy Engineering.
- Bram, M. et al. 2002. *“Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts”*. Materials Science and Engineering A 337(1-2): 254-263.
- Berendt, C., 2007. *“Method of preparing nitinol for use in manufacturing instruments with improved fatigue resistance”*. US Patent Application 20070072147.
- Duerig, T. W.; Melton, K. N.; Stöckel, D., 2013. *“Engineering aspects of shape memory alloys”*. Butterworth-Heinemann.
- Fuentes, J.; Gümpel, P.; Strittmatter, J., 2002. *“Phase change behavior of nitinol shape memory alloys”*. Advanced engineering materials, v. 4, n. 7, p. 437-452.
- Lin, B. et al., 2009. *“Structure and thermomechanical behavior of NiTiPt shape memory alloy wires”*. Acta Biomaterialia, v.5, p.257-267.
- Otsuka, K. Ren, X., 2005. *“Physical Metallurgy of NiTi based shape memory alloys”*. Progress in Mat Sci, 50. 511-678.
- Saigal, A.; Fonte, M., 2011. *“Solid, shape recovered “bulk” Nitinol: Part I – Tension-compression asymmetry”*. Materials Science and Engineering A, v.528, p.5536-5550.
- Schüller, E. et al., 2004. *“Phase transformation temperatures for NiTi alloys prepared by powder metallurgical processes”*. Materials Science and Engineering: A, vol. 378, n. 1-2.
- Wang, J. Hu, K., 2017. *“Phase transformation of NiTi alloys during vacuum sintering”*. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, p. 012023.
- Yu, C. et al., 2013. *“A micromechanical constitutive model based on crystal plasticity for thermo-mechanical cyclic deformation of NiTi shape memory alloys”*. International Journal of Plasticity, vol. 44.

6. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

ANALYSIS OF SINTERIZATION TIMES OF THE NiTi ALLOY PROCESSED BY POWDER METALLURGY RELATED TO THE MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS

Luiz Gastão de Oliveira Filho

Cândido Jorge de Sousa Lobo

Marcelo José Gomes da Silva

Jorge Luiz Cardoso

Federal University of Ceará, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Campus do Pici, Fortaleza, Ceará, Brazil
gastao.filho@hotmail.com, mgsilva@ufc.br, jorgeluizjlc@gmail.com, candidojslobo@gmail.com

Hellen Cristine Prata de Oliveira

Federal University of Ouro Preto, Thematic Network in Materials Engineering, Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil
hcpratamg@gmail.com

Abstract. Nickel-titanium (NiTi) alloy stands out because it belonging to the group of so-called intelligent materials, due to its excellent properties such as shape memory, superelasticity and biocompatibility, being used both in engineering and mainly in medical applications or dentistry. In this work the influence of the sintering times in relation to the microstructural characteristics in the preparation of the NiTi alloy by powder metallurgy was analyzed. The elementary powders were weighed in the proportion of 50.5% Ni - 49.5% Ti (% at.) and mechanically mixed at low energy for 5 hours and rotation of 25 rpm. Subsequently, the blend was pressed uniaxially into a cylindrical mold at a pressure of 500 MPa. After that, the samples were sintered under controlled atmosphere of argon at 932 °C with the times of 12, 24 and 36 hours. The Ni and Ti elementary powders were analyzed by SEM to verify the morphology and particle sizes and by FRX to verify chemical purity. The sintered samples were characterized microstructurally through the OM and XRD to identify the formation of martensitic phases. The results showed the existence of the austenitic (B2) and martensitic (B19') phases, and the sintering time caused alterations in the sintered structure, constituting secondary phases of NiTi₂ and Ni₂Ti₄O oxides. Thus, sintering for 24 h has been shown to be the most ideal route, due to the predominance of the martensite phase, which can result in an alloy with the best properties of shape memory effect.

Keywords: NiTi Alloys. Sintering. Shape Memory. Microstructure.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.