

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**ESTUDOS PARA OBTENÇÃO DA LIGA NiTi PELO PROCESSO DE MOLDAGEM  
DE PÓS POR INJEÇÃO**

WILBERTH HAROLD DEZA LUNA

Dissertação para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia de Processos

Porto Alegre  
2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**ESTUDOS PARA OBTENÇÃO DA LIGA NiTi PELO PROCESSO DE MOLDAGEM  
DE PÓS POR INJEÇÃO**

WILBERTH HAROLD DEZA LUNA  
Eng. Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Processos de Fabricação.

Porto Alegre  
2008

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Processos de Fabricação, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Lirio Schaeffer

Banca Examinadora:

**Prof. Dr. Eng. Arão de Mattos Dias** – Sinterizados – Tecsinter Metalurgia – RS

**Prof. Dr. Eng. Eduardo Cristiano Milke** – UERGS – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul.

**Prof. Dr. Eng. Alexander da Silva Rocha** – PPGEM – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da UFRGS.

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Dedico ao Estado do Rio Grande do Sul.

À minha família.

## AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao Prof. Dr. Eng. Lirio Schaeffer pela oportunidade, energia, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

Aos amigos e colegas: Fábio Luis Knewitz, Giovanni Rosa, Camila dos Santos Torres, Éder Ortiz Hamermüller, Janaina da Rosa, Patrik Bonaldi, Luis Eduardo Ribas pelas sugestões, colaboração e observações valiosas na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eng. Nestor Cezar Heck pelas valiosas contribuições na parte de termodinâmica.

Ao CNPq pelo apoio por meio de financiamento de bolsas e de projetos (Projeto Nº 478769/2004-0).

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	x
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO .....	xiii
ABSTRACT .....	xiv
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 NITINOL® – História das SMA (shape memory alloys).....	2
2.2 Transformação termodinâmica da martensita.....	2
2.3 Propriedades mecânicas do NiTi.....	4
2.4 Superelasticidade.....	5
2.5 Corrosão.....	6
2.6 Biocompatibilidade .....	7
3 ASPECTOS DO PROCESSO DE MPI (MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO) .....	9
3.1 Processo MPI.....	9
3.1.1 Conceitos básicos.....	9
3.1.2 Generalidades do processo.....	9
3.2 A carga injetável.....	10
3.2.1 Introdução.....	10
3.2.2 Polímeros.....	11
3.2.3 Cera de abelha.....	12
3.2.4 A parafina.....	12
3.2.5 Lubrificante.....	12
3.2.6 A proporção de pó e ligante.....	12
3.2.7 Atributos da carga injetável.....	13
3.2.8 Preparação da carga injetável.....	14
3.3 Injeção da carga.....	16
3.3.1 Moldagem.....	16
3.4 Extração do ligante.....	17
3.5 Sinterização.....	20
3.5.1 Diagramas de sinterização.....	27
3.6 Equipamento e atmosferas.....	29
3.7 Limitações do processo MPI.....	32
3.8 Níquel.....	32
3.9 Titânio.....	33
4 DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO.....	34
4.1 Caracterização dos pós.....	34
4.1.1 Níquel.....	33

4.1.2 Titânio.....	35
4.2 Mistura.....	36
4.3 Preparação da carga para injetar (parâmetros).....	37
4.4 Mistura do pó com o ligante.....	39
4.5 Moldagem.....	41
4.6 Extração do ligante.....	43
4.8 Sinterização.....	44
5. RESULTADOS.....	46
5.1 Caracterização das peças sinterizadas.....	50
5.1.1 Amostras sinterizadas a 1100 °C (49,2% at. de Ti).....	51
5.1.2 Amostras sinterizadas a 1150 °C.....	52
5.1.3 Amostras sinterizadas a 1200 °C.....	54
5.1.4 Amostras de NiTi comercial (fio).....	55
6 DISCUSSÃO.....	58
7 CONCLUSÕES.....	62
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
10 ANEXOS.....	68

## LISTA DE FIGURAS

2.1	a) Plano diagonal que pode ser modificado em quatro variáveis martensíticas.....	03
2.1	b) Seis planos equivalentes passam através das caras diagonais da estrutura de CsCl	03
2.2	Rede cristalina de duas estruturas (CsCl), efeito de superelasticidade, de fases a, b, c, e ângulos x, y, z.....	03
2.3	Energia livre da fase austenita (Gb) e martensita (Gm) em função da temperatura....	04
2.4	(a) SME em $T < A_s$ e (b) Pseudoelasticidade em $T > A_f$ para uma SMA.....	05
2.5	Esforço-deformação para o <i>stainless steel</i> e o Nitinol <sup>®</sup> , a flecha pequena indica o limite elástico do aço .....	06
3.1	Etapas do processo de moldagem de pós por injeção.....	09
3.2	Etapas de MPI ( <i>powder metals handbook</i> ) .....	10
3.3	Polimerização do isobutileno.....	11
3.4	Polimerização do etileno.....	11
3.5	Três possíveis situações numa mistura de pós.....	12
3.6	Fuso extrusor e cisalhador de facas externas.....	15
3.7	Ciclo de moldagem. 1. início do ciclo; 2. matriz segurada; 3. preenchimento da matriz; 4. alta pressão mantida; 5. saída do injetor; 6. Ejeção .....	16
3.8	Diagrama “espinha de peixe” - <i>fishbone</i> indicando as categorias dos defeitos.....	17
3.9	Diferentes estruturas que mostram o deslocamento do ligante pelo vapor.....	18
3.10	Efeitos da temperatura em uma extração por solventes com heptano .....	20
3.11	Efeitos da sinterização nas dimensões da peça.....	20
3.12	A) Formação do pescoço produto de uma ligação inicial entre as duas partículas.....	21
3.12	B) Ampliação do rádio da formação do pescoço produto de uma ligação inicial entre as duas partículas.....	22
3.13	Representação da sinterização: a) pontos iniciais de contato; b) crescimento do pescoço; c) e d) arredondamento dos poros.....	23
3.14	Um diagrama de sinterização para o cobre com diferentes tamanhos de partícula....	27
3.15	Contração em função da temperatura, durante um aquecimento constante.....	28
4.1	Distribuição de partícula Ti na série de Taylor .....	34
4.2	Microfotografia das partículas de níquel (MEV/UFRGS).....	35
4.3	Distribuição de tamanhos do pó de titânio.....	36
4.4	Microfotografia do pó de titânio – MEV/UFRGS.....	36
4.5	Diagrama de fluxo do tempo da mistura feita no laboratório.....	37
4.6	Misturadores de pó em Y e em VV.....	37
4.7	Porcentagem de Ti usado nas cargas.....	37
4.8	Componentes do ligante.....	38
4.9	Viscosímetro usado para analisar o comportamento reológico das cargas.....	39
4.10	Preparação da carga injetável.....	39
4.11	Misturador de carga injetável.....	40
4.12	Volume crítico para uma carga de MPI.....	40
4.13	Injetora Arbug 220 usada na injeção.....	42
4.14	Matrizes usadas na injeção de amostras.....	42
4.15	Principais variáveis consideradas na injeção para a obtenção da peça marrom.....	43
4.16	Obtenção da peça verde (extração por solventes).....	43
4.17	Forno tubular usado na sinterização das amostras.....	44
4.18	Temperaturas testadas na sinterização de amostras injetadas.....	44
4.19	Ciclo de sinterização.....	45

5.1	Mistura de NiTi (49,2% at. de Ti), após 45 min.....	46
5.2	Comportamento das viscosidades de diferentes ligantes.....	47
5.3	Amostras injetadas em dois formatos.....	48
5.4	Perda de massa das amostras na extração química (hexano, quatro horas) .....	49
5.5	Perda de massa na extração térmica e o ganho de massa numa atmosfera sem proteção.....	49
5.6	Explica a perda de massa no forno com atmosfera controlada (Ar) e posterior oxidação.....	50
5.7	Perda de massa das amostras em função do tempo.....	50
5.8	Amostras: A – sinterizada, B – embutida para microscopia .....	51
5.9	Amostras sinterizadas a 1100 °C, esquerda 20x e foto da direita com 100x.....	51
5.10	EDS da amostra injetada a 1100 °C (49,2% at. de Ti).....	52
5.11	Amostras sinterizadas a 1150 °C, esquerda 20x e foto da direita com 500x.....	52
5.12	Amostras sinterizadas a 1150 °C, esquerda 20x e foto da direita com 50x.....	53
5.13	EDS da amostra injetada a 1150 °C (49,2% at. de Ti).....	53
5.14	Amostras sinterizadas a 1200 °C, esquerda 20x e foto da direita com 500x.....	54
5.15	EDS da amostra injetada a 1150 °C (49,2% at. de Ti).....	54
5.16	Fotografias do NiTi comercializado em forma de fio.....	55
5.17	EDS praticado nas amostras de fio de Nitinol <sup>®</sup> comercial.....	55
5.18	DSC das amostras injetadas de Nitinol <sup>®</sup> .....	56
5.19	DSC do fio de NiTi comercial.....	57
6.1	Diagrama de fases de NiTi.....	58
6.2	Diagrama de fases do NiTi segundo a FactSage.....	58
6.3	Diminuição da fase NiTi pelo contaminação de C. Dados da simulação no quadro da direita.....	59
6.4	Diminuição da Fase Niti com a presença de O <sub>2</sub> na atmosfera.....	60
8.1	Implante de liga de Nitinol <sup>®</sup> em fraturas de zonas mais rígida.....	63

## LISTA DE TABELAS

2.1	Propriedades mecânicas do Nitinol <sup>®</sup> . Máximos e mínimos, comparados com outros materiais (Buehler l. 1967, Funakubo 1987, Breme 1998, Van Humbeeck 1998).....	05
3.2	Resíduos de vários polímeros a 1000 °C em argônio.....	19
4.1	Distribuição de tamanhos de pó de Ni.....	34
4.2	Distribuição de tamanhos do pó de Ti.....	35
4.3	Diferentes ligantes testados na procura da melhor carga.....	38
5.1	Variáveis definidas para a carga de NiTi (LdTM).....	48
5.2	Comparativo dos materiais (mudanças de fases com a temperatura).....	56

## LISTA DE SÍMBOLOS

Af – austenita final [°C]  
Ai – austenita inicial [°C]  
Mi – martensita inicial [°C]  
Mf – martensita final [°C]  
Ms – martensita “star”  
As – austenita “start”  
 $\rho_G$  – densidade inicial de compactado verde  
 $\rho_s$  – densidades sinterizadas  
 $\Delta L$  – diferença de longitudes  
Lo – longitude inicial  
Gm – energia livre da martensita  
Gb – energia livre da austenita  
To – temperatura de início  
T – temperatura  
MD – temperatura mais alta na qual a martensita já não pode ser tensionada  
% at. – porcentagem atômica  
Ra – rugosidade média  
Wb – massa do ligante  
Wp – massa do pó  
 $\delta_b$  – densidade do ligante  
 $\delta_p$  – densidade do pó  
 $\Phi$  – porcentagem de pó em volume

## LISTA DE ABREVIATURAS

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
CNPq – Conselho Nacional  
SMA – ligas de materiais inteligentes  
NiTi – Nitinol<sup>®</sup>, liga de Ni e Ti  
EUA – Estados Unidos de América  
IARC – Agência Internacional para a Investigação do Câncer  
MR – transparência à ressonância magnética ou tomografia  
MIS – mínima cirurgia invasiva  
PIM – *powder injection molding*  
LdTM – laboratório de transformação mecânica  
*vs.* – *versus*  
MPI – moldagem de pós por injeção  
EDS – espectroscopia de raios-X por energia dispersiva  
DSC – calorimetria diferencial exploratória

## RESUMO

Os avanços da moldagem de pós por injeção – MPI – associados às excelentes propriedades da liga NiTi abrem novas possibilidades em diferentes áreas da engenharia.

A MPI é um processo de fabricação que facilita a elaboração de diversos componentes, podendo-se obter peças de geometrias complexas a um menor custo. O NiTi ou Nitinol<sup>®</sup> é uma liga que pertence ao grupo dos chamados materiais inteligentes, por ter propriedades como memória de forma e superelasticidade, além disso, essa liga é um material biotolerante por ter titânio na sua composição.

O objetivo deste trabalho é estabelecer os parâmetros para a produção de Nitinol<sup>®</sup> pelo processo MPI visando à confecção de implantes de fixação óssea.

Assim, com o objetivo de melhorar o desempenho do processo MPI, este estudo utiliza diferentes cargas injetáveis (*feedstock*), modificando quantidades de pó na carga injetável e também modificando cada um dos componentes do ligante (*binder*), de modo a determinar aquela que permite a melhor extração do polímero, corrigindo assim uma das principais fontes de contaminação.

A extração química e térmica do ligante é uma etapa também estudada na pesquisa, nessa etapa é analisada a influência da morfologia dos pós na contaminação final das amostras, já que a quantidade de polímero restante após a extração do ligante reagirá diretamente com a matéria prima (Ni – Ti). São estabelecidos ciclos de temperatura para a sinterização da liga.

## ABSTRACT

Advances in Powder Injection Molding (PIM), allied to the great properties of NiTi alloy, offer new possibilities on different areas of engineering.

MIP is a process that makes the factory of many compounds easier, allowing to make pieces with complex geometry in minor cost. NiTi or Nitinol® is an alloy that belongs to the “smart materials”, because it has properties as shape memory and superelasticity. Besides, this alloy has good biotolerance because of the titanium.

This research means to establish parameters to the production of Nitinol® by PIM process, for bone implants.

Therefore, to improve the PIM process, this study applies different feedstock, changing amounts of powder of the injection and also changing each of the components of the binder, in order to determine which one allows the best extraction of the polymer correcting one of prime sources of contamination.

Chemical and thermal extraction of the binder was also studied on this research, analyzing the influence of the morphology of the powder on the final contamination of the samples, since the polymer that was left after the binder extraction will react directly with the prime material (Ni-Ti). Temperature cycles are established to the sintering of the alloy.

Keywords: PIM, Nitinol, debinding, sintering, polypropylene.

## **1 INTRODUÇÃO**

A MPI (moldagem de pós por injeção) é um processo de fabricação com tecnologias em constante desenvolvimento. Dessa forma, novos materiais estão sendo empregados neste processo de fabricação. Materiais que pelo fato de não serem economicamente viáveis de serem produzidos por métodos amplamente conhecidos e tradicionais como estampagem, extrusão e outros, não foram pesquisados anteriormente nos processos de MPI.

Um dos requisitos para optar pela MPI é a sinterabilidade, que significa geralmente que os pós devem ter índices baixos de reatividade (especialmente na formação de óxidos), baixa toxicidade e não ser voláteis. Isso quer dizer que o processo de MPI evita composições que contêm, por exemplo, titânio (RANDALL, 2002). Superligas de níquel são também materiais que oferecem especial dificuldade na sinterização, mas isto não quer dizer que não seja possível desenvolver ciclo de sinterização com esses materiais.

A produção de peças para os motores de jato, pistões, dobradiças e outros componentes que trabalham com elevadas solicitações de tensão e temperatura consiste em claros exemplos de como a MPI foi e se mantém bem-sucedida, demonstrando uma opção de custo muito mais baixo.

Neste trabalho o LdTM tenta estabelecer parâmetros para a produção da liga Nitinol<sup>®</sup> com o objetivo de produzir implantes cirúrgicos com baixo índices de rejeição tecidual, já existentes no mercado, porém ainda não produzidos no país. Dessa forma, visa à diminuição de custos, tornando-os mais acessíveis tanto em nível particular quanto em nível de saúde pública.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 NITINOL<sup>®</sup> – História das ligas com memória de forma

Das ligas que apresentam memória de forma, NiTi é uma das mais importantes. Esta liga foi denominada Nitinol<sup>®</sup> no começo dos anos 1970 pelo engenheiro metalúrgico William F. Buehler pelo fato de os elementos utilizados serem níquel e titânio e também em homenagem ao laboratório onde foram desenvolvidas as pesquisas (Naval Ordnance Laboratory), na cidade de Silver Springs, Maryland, EUA, em 1965. O material tem a propriedade de “lembrar” a forma à qual foi treinado, assim, foi introduzido o termo “materiais inteligentes” (*smart materials*). Desde então o material é investigado por suas propriedades mecânicas características. Os primeiros usos foram como implantes, dirigidos por Johnson e Alicandri em 1968 (CASTLEMAN *et al.*, 1976). As primeiras aplicações médicas foram reportadas nos anos 1970. Nos anos 1980 foram aplicados à ortodontia e só em meados dos anos 1980 na forma de *stents* (RYHÄNEN, 2002). Esses avanços abriram grandes possibilidades de aplicação como biomaterial, assim como no campo da medicina e robótica (CHAUDHURI e FREDERICKSEN, 1985).

### 2.2 Transformação termodinâmica da martensita

O comportamento do NiTi é baseado na sua transformação de fase, a qual depende da temperatura. Essa transformação passa de austenita a martensita em uma escala atômica e também é chamada de *transformação martensítica termoelástica*. A transformação martensítica termoelástica causa a recuperação da estrutura cristalina, aproveitando condições mínimas de energia (BERNARD, 2005).

No NiTi, a relativa simetria entre as duas fases leva a uma transformação altamente organizada, em que os deslocamentos de átomos individuais podem ser exatamente previstos e eventualmente podem levar para uma mudança de forma em uma escala macroscópica.

Se apenas um cristal da fase austenita é resfriado abaixo da martensita final ( $M_f$ ) então se criou um total de 24 planos diferentes para a transformação de austenita a martensita. Essas 24 formas de produzir martensita são o resultado dos seis planos diagonais de fases que são equivalentes e que têm uma estrutura simétrica (NiTi  $\approx$  CsCl – cristal de cloreto de cério).

Cada um dos planos diagonais pode mudar de posição em uma das direções e deformar (esforço ao corte) em outras duas,  $6 \times 2 \times 2 = 24$  (OUTREACH, 2001), como é mostrado na Figura 2.1.

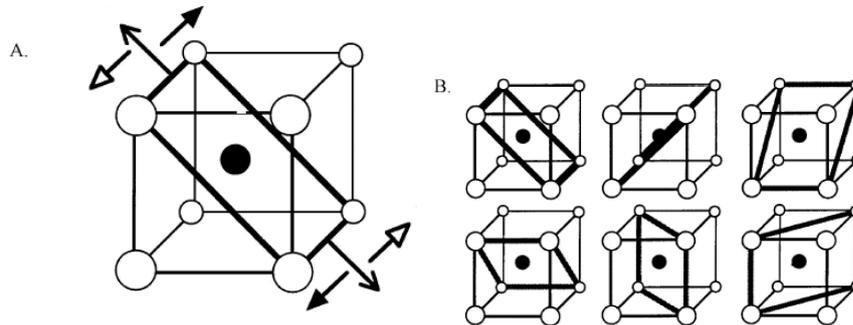
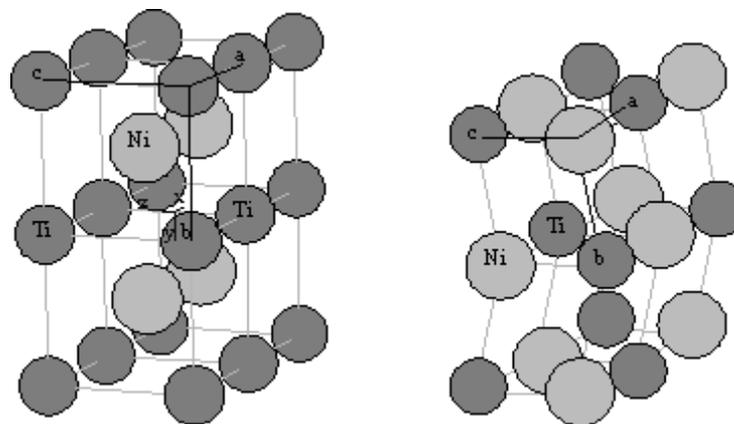


Figura 2.1 – a) um plano diagonal que pode ser modificado em quatro variáveis martensíticas, b) seis planos equivalentes passam através das fases diagonais da estrutura de CsCl (REIS, 2001).

A estrutura cristalina da martensita é relativamente menos simétrica comparada com a fase que a originou (austenita).

A estrutura do cristal da austenita é uma estrutura cúbica simples, enquanto que a martensita tem uma estrutura ortorrômbica mais complexa. O fenômeno é a base dessas propriedades especiais, como o efeito de memória de forma e superelasticidade mostrados na Figura 2.2.



Austenita:  $a = b = c$ ;  $x = y = z = 90^\circ$

Martensita:  $a = b = c$ ;  $x = 96^\circ$

Figura 2.2 – Rede cristalina de duas estruturas (CsCl), efeito de superelasticidade, de fases a, b, c, e ângulos x, y, z.

Enquanto a maioria de metais pode se deformar por escorregamento ou deslocamento, o NiTi responde à tensão simplesmente trocando a orientação da sua estrutura cristalina por meio do movimento de limites de planos.

Durante a transformação de austenita para martensita a energia livre da martensita ( $G_m$ ) é inferior à da austenita ( $G_b$ ) para as temperaturas inferiores à crítica. A temperatura crítica, como se vê na Figura 2.3, é a média das temperaturas (início de martensita e final de austenita). Na prática a transformação martensítica começa a uma temperatura  $M_s$ , que é ligeiramente inferior à temperatura de equilíbrio ( $T_o$ ) (CUELLAR, 2002).

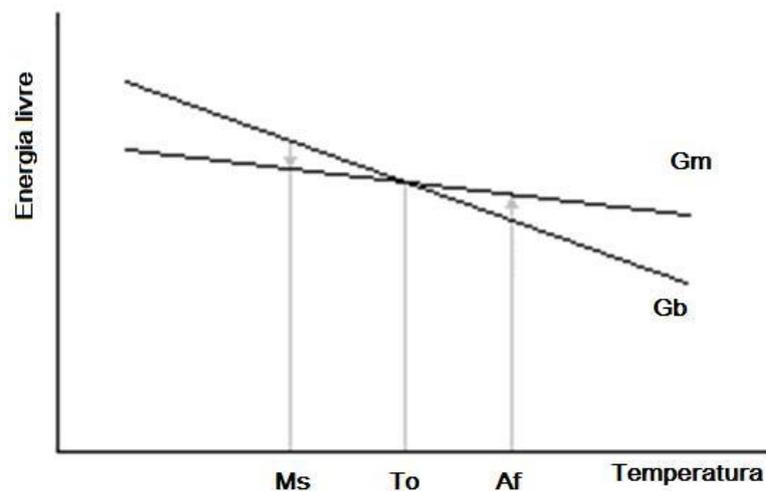


Figura 2.3 – Energia livre da fase austenita ( $G_b$ ) e martensita ( $G_m$ ) em função da temperatura.

### 2.3 Propriedades mecânicas do NiTi

Como em todo material, as condições de trabalho não devem exceder seus próprios limites mecânicos e em cargas cíclicas as tensões de trabalho devem ser conservadas abaixo do limite de fadiga.

O NiTi tem uma excelente habilidade para absorver choques ou vibrações, em que a fase martensítica absorve duas vezes mais que a fase austenítica.

O NiTi é uma liga pouco magnética. A seguinte Tabela 2.1 mostra algumas das propriedades da liga.

Tabela 2.1 – Propriedades mecânicas do Nitinol<sup>®</sup>. Valores máximos e mínimos, comparados com outros materiais (RYHÄNEN, 2002).

	NiTi		Aço inoxidável	Titânio puro	Ti-6Al-4V
	Austenita	Martensita			
Limite de resistência (MPa)	800 - 1500	103 - 1100	483 – 1850	540 - 740	920 - 1140
Tensão de escoamento (MPa)	100 - 800	50 - 300	190 – 1213	390	830 - 1070
Módulo de elasticidade (GPa)	70 - 110	21 - 69	190 – 200	105 - 110	100 - 110
Elongação (%)	1 – 20	> 60	12 - 40	16	8

## 2.4 Superelasticidade

Superelasticidade (ou pseudoelasticidade, Figura 2.4) é a habilidade do NiTi para voltar a sua forma original após as tensões mecânicas impostas a ele serem removidas.

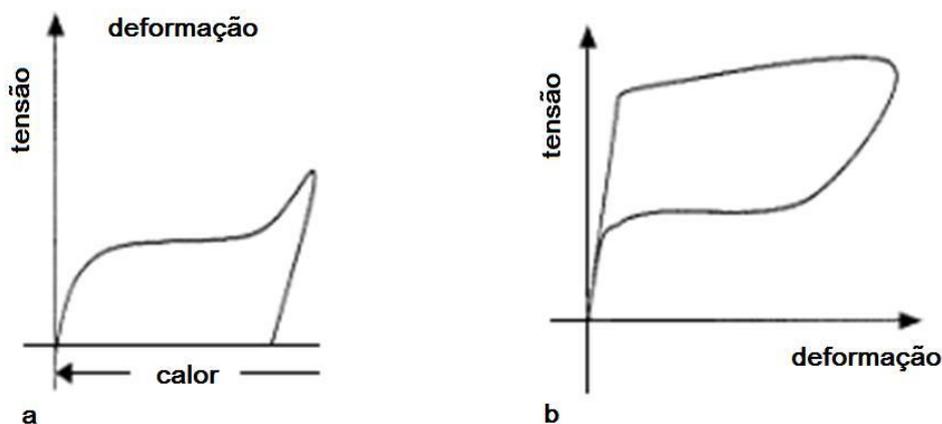


Figura 2.4 – (a) SME (efeito de memória de forma) em  $T < A_s$  e (b) pseudoelasticidade em  $T > A_f$  para uma SMA (liga com memória de forma) (BRUCK e MOORE, 2003).

O NiTi pode ser submetido a cargas muito superiores quando comparado a outras ligas sem ser plasticamente deformado, o que reflete seu comportamento tipo “goma”. Esse comportamento só se observa em uma temperatura específica. A temperatura mais alta na qual a martensita já não pode ser tensionada se chama Md.

A figura 2.5 compara as propriedades de limite elástico do aço 304 e do NiTi, numa curva de tensão-deformação.

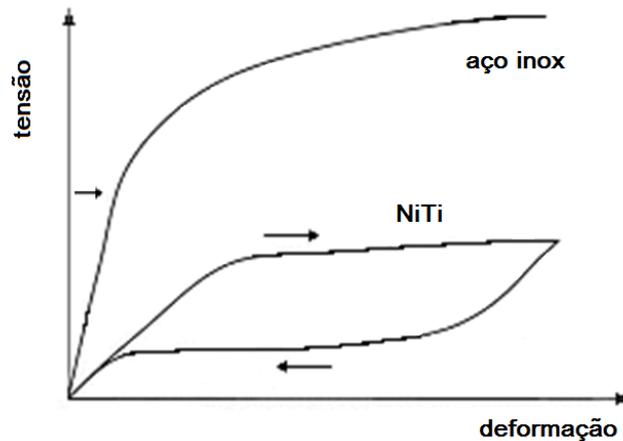


Figura 2.5 – Diagrama tensão-deformação para o aço inox e o Nitinol®, na curva do aço a seta indica o limite elástico (SHABALOVSKAYA, 2001).

Acima da temperatura  $M_d$  a liga NiTi é deformada como os materiais ordinários. Assim, a superelasticidade aparece num patamar de temperatura perto de  $A_f$  até  $M_d$ . A habilidade de lembrar a forma acontece perto de  $A_f$  (DUERING *et al.*, 1990).

## 2.5 Corrosão

As ligas NiTi em atmosferas naturais e úmidas são geralmente mais resistentes à corrosão que o aço inox 316L, porém não são tão resistentes quanto o titânio. Um filme passivo na superfície de óxido/nitreto é a base de resistência de corrosão desse material.

Ambientes específicos podem causar dano à película passiva, expondo a liga à corrosão. Os objetivos dos estudos da corrosão de NiTi são focados em corrosão por atmosferas, água, químicos orgânicos, químicos inorgânicos e por ambientes biológicos.

O NiTi permanece brilhante no ar em até cerca de 100 °C, quando a camada superficial (óxido/nitreto) torna-se lentamente espessa. Até cerca de 700 °C uma película densa e fina de óxido/nitreto, azul e negra, protege o NiTi. Acima de 700 °C a camada se densifica em uma massa porosa marrom e amarela, que se comporta mais como um aço inoxidável do que como uma liga de titânio (KO e LEE, 2005).

O NiTi à temperatura ambiente é afetado pelo oxigênio puro, então, quando se

umentam as pressões progressivamente acima de 150 psi, ele começa a inflamar. Acima de 500 psi produz faíscas e começam a queimar (NASA, 1996).

O NiTi não é atacado por água doce. Porém, mostra sinais de corrosão após 11 meses em água a 300 °C (HUMBEECK, 1999).

## **2.6 Biocompatibilidade**

Os tecidos finos do corpo humano contêm água, oxigênio dissolvido, proteínas e íons diversos, algo semelhante ao cloreto e hidróxido, e eles apresentam um ambiente agressivo para metais ou ligas usadas para implantes (SHREIR *et al.*, 1994).

Diz-se que um material é considerado biocompatível se este não causa influências negativas num ambiente biológico, isto é, ausência de toxinas, reações alérgicas ou ações cancerígenas. Adicionalmente, as propriedades físicas do material não deverão ser afetadas durante o uso *in vivo*. Para as ligas, deverão ser examinados os componentes a fim de verificar os aspectos alérgicos, toxicológicos e cancerígenos. O titânio é considerado como altamente biocompatível. Porém, o níquel não é biocompatível, aliás, é tóxico e causador de fortes alergias e reações de hipersensibilidade. A Agência Internacional para a Investigação do Câncer (IARC) considera o níquel como um possível agente carcinogênico e os compostos de níquel experimentados na ortodontia como causadores de proliferação de linfócitos, devido à perda considerável de níquel (HUMBEECK, 1999). Por outro lado, não há evidências clínicas que apoiem a teoria de que os fios de NiTi usados na ortodontia sejam potencialmente carcinogênicos.

A combinação das seguintes propriedades faz dessa liga uma interessante opção para as aplicações médicas:

- Memória de forma.
- Superelasticidade, que implica uma grande capacidade de deformação numa tensão constante.
- Biocompatibilidade e capacidade de resistência à corrosão.
- Transparência à ressonância magnética ou tomografia (MR) e opacidade aos raios-X.

A propriedade de superelasticidade é importante para realizar uma cirurgia minimamente invasiva (MIS), como é o caso de cateteres, *stents* e produção de filtros. A opacidade faz possível o controle do dispositivo depois do implante (FRANK *et al.*, 2001).

Os arames processados usualmente possuem um filme grosso de óxido na superfície, na esterilização conseguem-se também uns poucos nanômetros de óxido (BRAILOVSKI e TROCHU, 1996).

Em aplicação um exemplo importante das propriedades dinâmicas do material são os implantes expansíveis (*stents*). Nos estudos de biocompatibilidade do Nitinol<sup>®</sup> seu comportamento biológico é comparável com o do aço (SS 316L). Em estudos feitos por S. Shabalovskaya (KUJALA, 2003) o *ranking* da patologia de implantes é:

**Níquel > liga de níquel > aço inoxidável > TiNi ≈ Ti**

Existe uma controvérsia pela presença de Ni na liga, mas a liberação de Ni do Nitinol<sup>®</sup> é muito abaixo dos níveis críticos e cai para níveis pouco detectáveis (VENUCOPALAN e TRÉPANIER, 2000).

### 3 ASPECTOS DO PROCESSO DE MPI (MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO)

#### 3.1 Processo MPI

##### 3.1.1 Conceitos básicos

Uma tecnologia relativamente nova conhecida como moldagem de pós por injeção MPI (*powder injection molding* – PIM) usa os avanços da moldagem de polímeros para a injeção de pós metálicos e cerâmicos. Nesse processo combinam-se polímeros e pó metálico para formar uma carga injetável (*feedstock*) que pode ser moldada. Logo, os polímeros (ligantes) são extraídos e o pó é sinterizado, como se mostra no diagrama do processo na figura 3.1. Assim, MPI oferece materiais metálicos e cerâmicos obtidos com uma tecnologia de moldagem restrita inicialmente a polímeros.

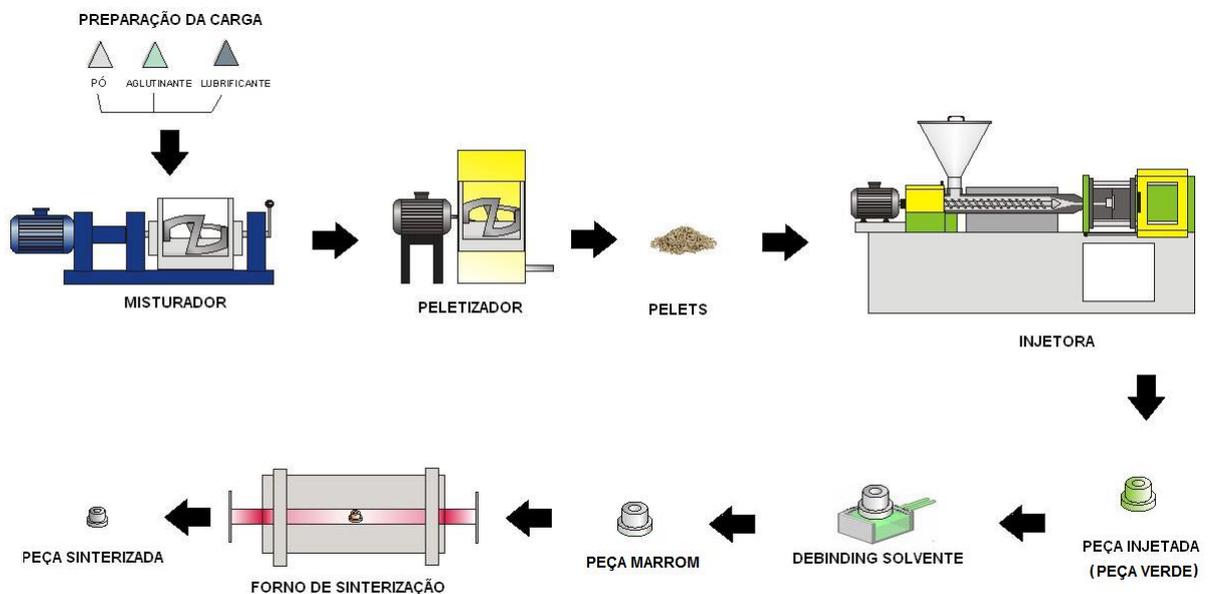


Figura 3.1 – Etapas do processo de moldagem de pós por injeção.

##### 3.1.2 Generalidades do processo

A Figura 3.1 mostra um esquema dos passos que envolvem a MPI. O processo começa selecionando a mistura dos pós e ligantes. O ligante consiste usualmente de um termoplástico (polietileno, polipropileno, etc.), cera de abelha, cera de carnaúba, ácido esteárico, polímeros como celulose, géis, silanos e diversas substâncias inorgânicas.

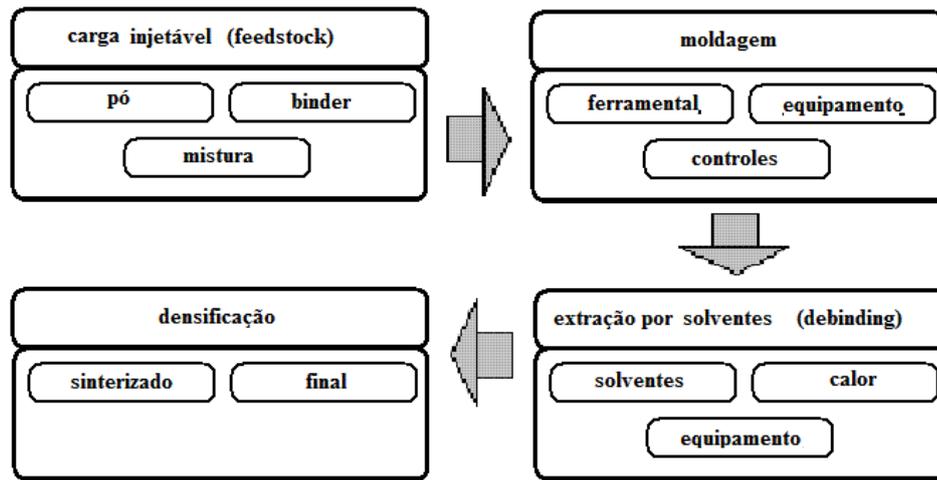


Figura 3.2 – Etapas de MPI (ASM HANDBOOK – V7, 1998).

Um exemplo de ligante consta de 65% de parafina sólida, 30% de polipropileno e 5% de ácido esteárico com temperatura de fusão de 150 °C. Um conteúdo típico de carga tem 40% em volume de ligante.

### 3.2 A carga injetável (*feedstock*)

#### 3.2.1 Introdução

A mistura peletizada de pó e ligante usada em injeção é chamada de carga injetável. Cinco fatores determinam os atributos da composição da carga injetável: características do pó, ligante, proporção de pó-ligante, método de mistura e a técnica de peletização.

Idealmente, a elaboração de uma carga injetável adequada considera a facilidade de moldagem e a necessidade de obter um controle sobre as dimensões finais. Para atingir esse equilíbrio, a carga injetável geralmente usa polímeros de baixo peso molecular para reduzir a viscosidade e facilitar a moldagem.

A carga injetável não apresenta porosidades devido à quantidade adequada de ligante, preenchendo todos os espaços entre partículas. Sempre que possível, o pó é selecionado para obter uma alta densidade de empacotamento. Isso requer ajustes na distribuição do tamanho e na forma de partícula. Alternativamente, os tamanhos de partícula podem ser misturados para formar uma distribuição bimodal do tamanho. Um excesso de ligante aumenta a viscosidade da carga injetável, porém, não promove suficiente contato entre as partículas para assegurar a forma da peça durante a extração do ligante. Assim, a seleção da proporção correta de pó e

ligante é importante para uma moldagem por injeção com sucesso.

### 3.2.2 Polímeros

O poli-isobutileno, chamado às vezes borracha butil, e outras vezes PIB, é um polímero do vinil. É muito similar ao polietileno e ao polipropileno na estrutura, só que um hidrogênio é trocado por um metil ( $[C_4H_8]_n$ ).



Figura 3.3 – Polimerização do isobutileno.

O poli-isobutileno foi desenvolvido no começo dos anos 1940, período em que a borracha mais extensamente usada era a borracha natural, polisopreno. O polisopreno foi copolimerizado a isobutileno pelos químicos americanos. Alguns sinônimos: 2-metil-1-propeno homopolímero, isobutileno polímero, 2-metilpropeno polimerizado, resina isobutileno (LIANG e MACKLEY, 1994).

O polipropileno de alta densidade (PEAD) é uma resina termoplástica, pertencente ao grupo das poliolefinas, que inclui os polietilenos e polibutenos, com ampla faixa de propriedades e grande facilidade de processamento.

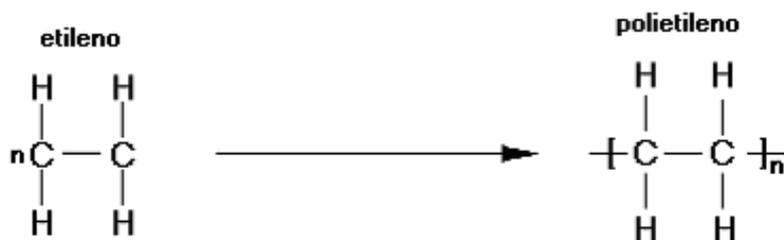


Figura 3.4 – Polimerização do polietileno.

### **3.2.3 Cera de abelha**

São ésteres formados por um ácido graxo (ácido palmítico) e um álcool (álcool miricílico) de alto peso molecular, compatíveis com a maioria das ceras animais, vegetais e minerais, com uma ampla variedade de resinas sintéticas e naturais. Possuem ponto de fusão médio entre 62-65 °C (ADAMES, 2007).

### **3.2.4 Parafina**

A parafina pulverizada é composta de uma mistura de hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular. Possuem átomos de carbono organizados em cadeias abertas com ligações simples, podendo ser normais ou ramificadas. Suas principais vantagens são: facilidade de manuseio/dosagem, fusão mais rápida com consequente economia de energia, diminuição das perdas de processo, níveis altos de produtividade, redução de custos operacionais (ADAMES, 2007).

### **3.2.5 Lubrificante**

O ácido esteárico é o ácido graxo saturado com 18 carbonos, de fórmula química  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ . Este lubrificante sólido é adicionado para diminuir o atrito entre os componentes do ferramental de compactação. Uma quantidade predeterminada de pó é colocada numa cavidade formada pela matriz e macho e é então compactada por uma série de deslocamentos dos punções superiores e inferiores, matriz e macho, à temperatura ambiente. É também colocada uma quantidade de lubrificante na mistura do pó para ajudar na densificação da peça durante a compactação (AMIN *et al.*, 2007).

### **3.2.6 A proporção de pó e ligante**

A carga injetável para MPI representa uma mistura simétrica de pó e ligante, a proporção entre pó e ligante determina o êxito ou o fracasso das etapas subsequentes. Três situações possíveis são indicadas na Figura 3.5, em que pouco ligante (figura 3.5-c) resulta numa baixa viscosidade, tendo a formação de acúmulos de ar que propiciam defeitos na moldagem. A maioria das cargas injetáveis é formada com um teor levemente maior de pó que a carga crítica de sólidos. A carga crítica de sólidos é a composição em que as partículas são empacotadas sem pressão externa, tão juntas quanto possível, e todo o espaço entre elas sendo preenchido pelo ligante.

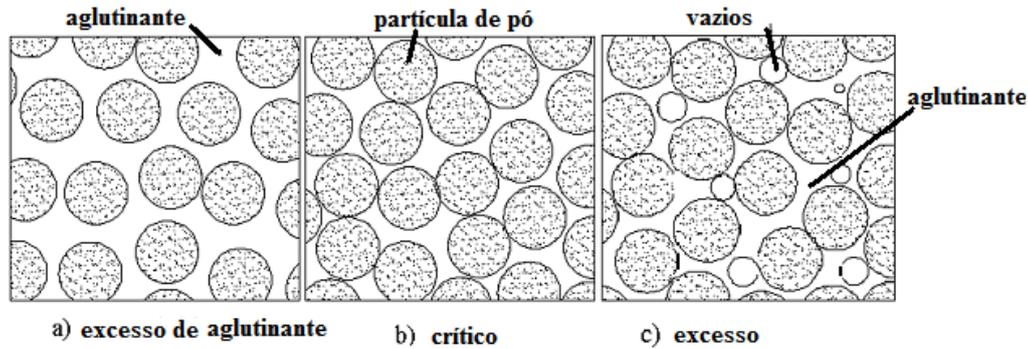


Figura 3.5 – Três possíveis situações numa mistura de pós.

Conforme mais pó metálico é adicionado à mistura, tendo agora uma quantidade insuficiente de ligante, maior será a formação de vazios e, conseqüentemente, obteremos uma moldagem defeituosa. Durante a extração do ligante esses espaços vazios causam rachaduras, sendo assim, uma deficiência na quantidade de ligante é inaceitável.

Um excesso de ligante ocasiona o desmanche da peça durante a extração, já que as partículas não possuem mais aderência.

A quantidade de ligante depende da partícula empacotada. Devem ser preenchidos todos os espaços vazios entre as partículas, isso é necessário para manter uma viscosidade baixa. Assim, os fatores como a distribuição de tamanho e forma da partícula influem na concentração de ligante.

### 3.2.7 Atributos da carga injetável

A mistura de pó e ligante resulta num material viscoelástico. As diferenças principais entre a moldagem de polímeros e MPI estão nas propriedades da viscoelasticidade, nas temperaturas de misturas e nas temperaturas de moldagem. A carga injetável é viscosa e ao resfriar-se responde com um comportamento elástico. Dependendo da taxa de resfriamento, as tensões residuais podem existir numa peça moldada, o que provocará distorção na extração do ligante.

Uma utilização de alta pressão de moldagem garante um molde completamente preenchido sem formação de espaços vazios. Depois da moldagem, a peça é resfriada numa matriz sob pressão. No final do ciclo da moldagem, essa pressão é retirada da peça, conseqüentemente, a peça pode conter tensões internas devido às diferenças nas propriedades

térmicas e mecânicas entre o ligante e o pó. Os ciclos de temperatura e de pressão se associam com a moldagem e podem levar a distorções.

Na moldagem é importante ter uma estabilidade na rigidez da peça (dureza) para que esta mantenha sua forma.

A temperatura afeta o módulo de elasticidade dos polímeros; estes pela sua vez podem armazenar energia de deformação em forma de orientações moleculares e dilatações de volume. Usualmente, o módulo decresce à medida que a temperatura aumenta, porém, o alívio de tensões devido à diferença nos coeficientes térmicos de expansão entre pó e ligante dificulta o entendimento do seu comportamento. Consequentemente, o módulo medido dependerá do histórico de tensão – temperatura da carga injetável. Há uma diferença importante entre a baixa e a alta condutividade térmica do pós. Os pós de condutividade baixa, usualmente cerâmica, retardam o resfriamento no molde, reduzindo as tensões residuais armazenadas na moldagem e no resfriamento.

A adesão entre o pó e o ligante é importante para determinar a resistência e para controlar os defeitos. Adicionalmente, os surfactantes corretos garantem uma boa adesão e têm grande influência na resistência.

### **3.2.8 Preparação da carga injetável**

Uma vez que o pó e o ligante foram selecionados, o objetivo é misturar esses materiais. A uniformidade da carga injetável é importante, já que a maioria das heterogeneidades não pode ser corrigida em etapas posteriores. A mistura acontece numa máquina que produz o cisalhamento e que aumenta a temperatura até a fusão dos polímeros. Numa mistura completa do material se observará uma dispersão homogênea do pó no ligante, este atuando como matriz.

As heterogeneidades da carga injetável causam dificuldades na sinterização que resultam numa falta de uniformidade nas peças. A falta de homogeneidade numa mistura MPI acontece de duas formas: separação do ligante – pó e segregação. Os pós podem se separar devido às diferenças do tamanho, da forma ou da densidade. A segregação pode estar relacionada com a viscosidade da carga injetável e o tempo em que esta pode ficar em estado de espera (esperando ser injetada). A separação das partículas do ligante ocasiona a distorção

do produto final. As consequências da falta de homogeneidade são as viscosidades superiores da mistura e as baixas densidades de sinterização.

As partículas pequenas ou de forma irregular precisam de mais tempo de mistura para atingir uma homogeneidade aceitável porque elas tendem a se aglomerar. Para compensar esse efeito, deve-se diminuir a carga máxima de sólidos. Os problemas de aglomeração são maiores quando utilizados tamanhos de partícula abaixo de 1  $\mu\text{m}$ , especialmente se as partículas tiverem forma irregular.

No peletizado ou granulado, a carga injetável é resfriada e cortada, usualmente por extrusão por meio de um fuso e um cortador de facas. Em algumas operações, a mistura está combinada com a granulação. Alternativamente, o composto pode ser mecanicamente conformado ou cisalhado em pequenos fragmentos adequados ao bocal de alimentação da máquina injetora.

Há dois objetivos em granular a carga injetável: o primeiro é preparar a carga injetável para que possa ser carregada automaticamente em uma máquina de moldagem ou injetora; o segundo é incorporar material reciclado de volta ao processo de moldagem. O material reciclado vem dos canais de injeção e partes inadequadamente moldadas (antes da extração). O uso da carga injetável reciclada pode ser feito até três vezes sem perda de qualidade. Uma forma de aumentar a reciclagem do material é misturando este com uma carga nova. No entanto, essa opção precisa controles cuidadosos para evitar efeitos deletérios.

A carga injetável reciclada é primeiramente granulada ou pulverizada para formar um material que possa se misturar facilmente. A Figura 3.6 mostra um peletizador típico.

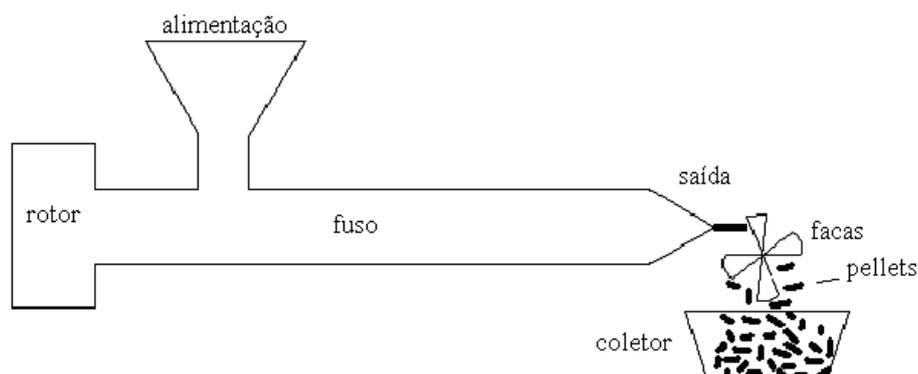


Figura 3.6 – Fuso extrusor e cisalhador de facas externa (LdTM).

A carga injetável é cortada à temperatura ambiente, assim as facas são efetivas na produção de grânulos. O dispositivo consta de um canal de alimentação que impede que os fragmentos saiam. Abaixo da alimentação há uma câmara onde facas junto ao motor cortam o material em pedaços. Quando os pedaços são suficientemente pequenos, eles caem através da malha. O numero da malha determina o tamanho do grânulo. Subsequentemente, a mistura virgem está combinada com o material reciclado para formar novos grânulos e alimentar a máquina injetora. Esses grânulos devem ter uma forma consistente e serem livres de bolhas e defeitos (CHA e JEONG, 2006).

### 3.3 Injeção da carga

#### 3.3.1 Moldagem

A figura 3.7 mostra o ciclo de moldagem. O ciclo começa com o fechamento do molde, para receber a carga de material, e termina liberando a peça numa mesma posição inicial.

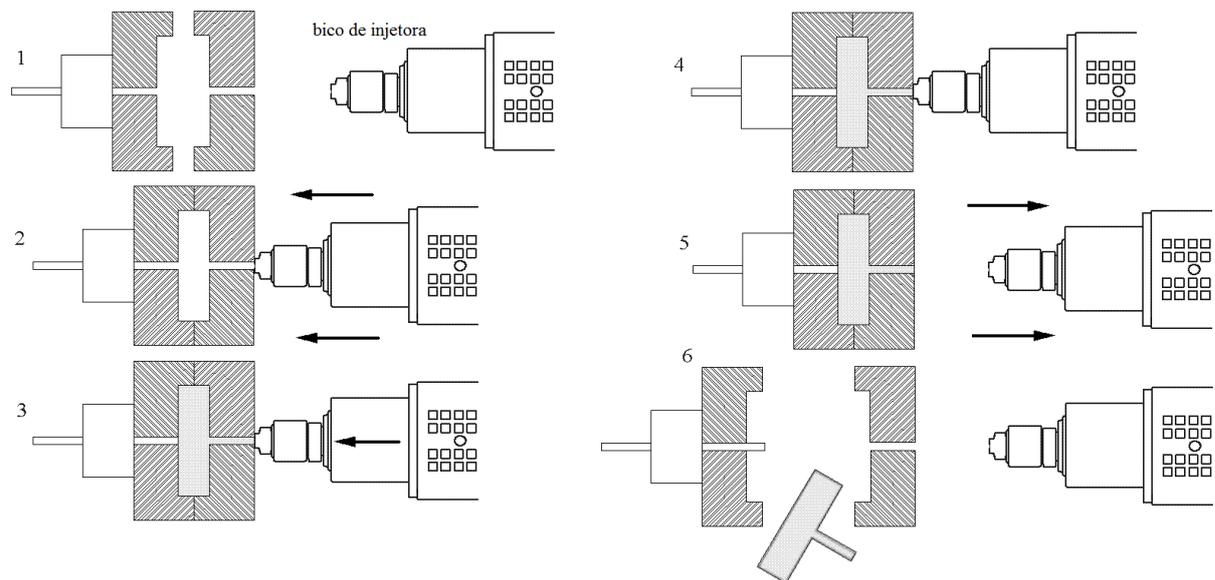


Figura 3.7 – Ciclo de moldagem. 1: início do ciclo, 2: matriz segurada, 3: preenchimento da matriz, 4: alta pressão mantida, 5: saída do injetor, 6 ejeção (LdTM).

A moldagem depende das características do material, composição do ligante, viscosidade da carga injetável, dimensões da matriz e condições de operação do equipamento. Em consequência, os parâmetros de trabalho para cada material variam consideravelmente.

Para controlar o processo com eficácia, muitos parâmetros deveram ser controlados simultaneamente, os problemas típicos na moldagem incluem vazios, falta de preenchimento da matriz, fissuras, etc. Esses problemas são mostrados na figura 3.8. O diagrama mostra as bases para uma boa automatização das operações de MPI.

A moldabilidade é uma medida da facilidade que tem a carga injetável para assumir a forma do molde, isto se consegue com uma boa combinação de temperatura e pressão. A moldabilidade é limitada pelos aditivos da carga injetável e da geometria das peças a serem produzidas. Os tempos de preenchimento estão relacionados com os tempos de resfriamentos, estes tempos podem variar de cinco segundos até um minuto. O projeto de fluxo da carga injetável na matriz tem como objetivo reduzir as mudanças de direção do fluxo, ajudando no preenchimento da matriz. Essas mudanças de direção não só afetam a resistência do fluido, elas causam também a separação entre o ligante e o pó metálico.

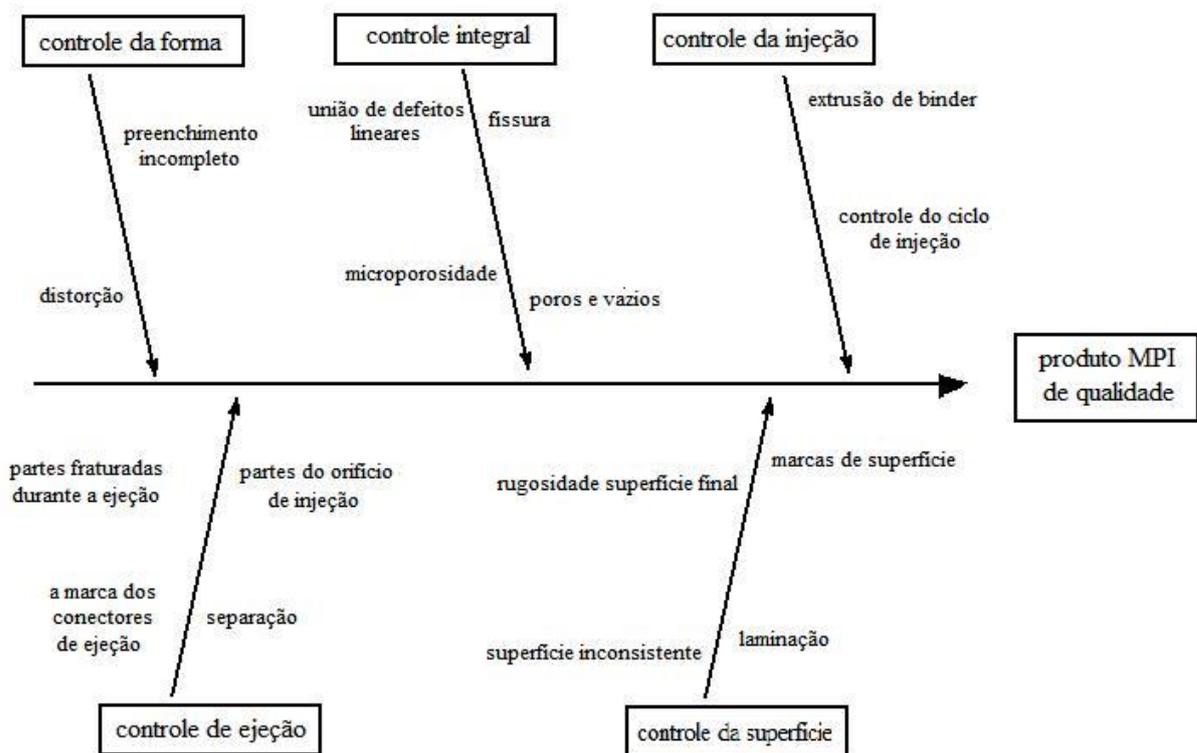


Figura 3.8 – Diagrama “espinha de peixe” – *fishbone* indicando as categorias de defeitos.

### 3.4 Extração do ligante

Nesta etapa o ligante é um componente descartável e se não removido corretamente pode trazer consequências como deformação da peça, quebra ou contaminação dela. Retirar o

ligante dentre as partículas é um processo delicado que se consegue normalmente utilizando múltiplas etapas. Quando o ligante é aquecido ele fica mais mole e é incapaz de resistir às forças gravitacionais ou gradientes de temperatura. Logo, os poros são parcialmente abertos, as forças capilares resistem à distorção e progressivamente o ligante é desalojado da peça.

Na etapa de extração, primeiro a peça está saturada de ligante, depois passa ao estado funicular no qual as primeiras bolhas de vapor estão localizadas nos interstícios das partículas. No estado pendular, o ligante permanece apenas nos pontos de contato entre as partículas, sendo o ligante restante extraído por aquecimento ou evaporação. O processo de extração é progressivo, como podemos observar na Figura 3.9.

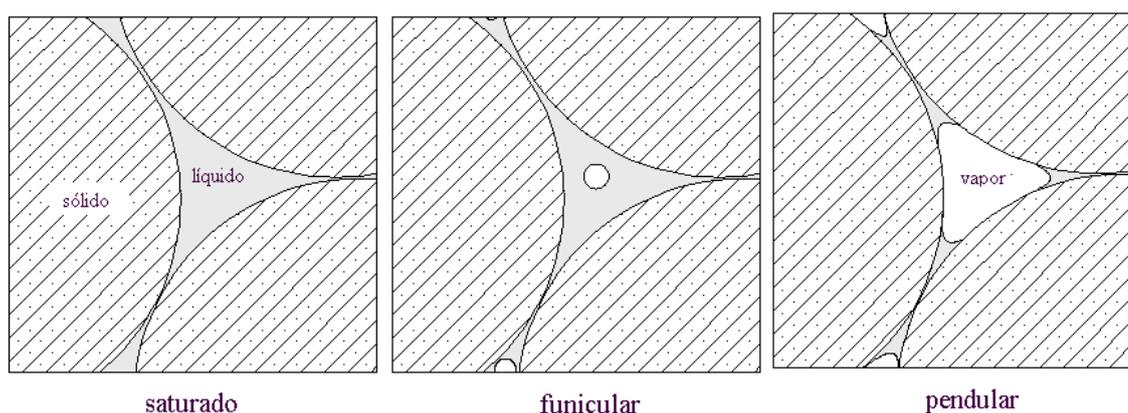


Figura 3.9 – Diferentes estruturas que mostram o deslocamento do ligante pelo vapor (GERMAN, 1997).

O processo de extração catalítica é uma combinação de solvente e tratamento térmico em que a temperatura e a concentração do catalisador determinam os parâmetros da extração. A temperatura da extração se encontra abaixo do ponto de amolecimento do ligante, mantendo-o rígido e assegurando a forma da peça. Normalmente uma pequena parte do polímero não é afetada pela extração, isto porque acontece numa zona de contato entre o polímero e a zona catalítica. Nesse último caso a variável mais importante é o tempo. O resíduo de polímero normalmente é eliminado em uma pré-sinterização, mas nem sempre isto ocorre na sua totalidade, causando problemas como corrosão, diminuição de propriedades mecânicas, especialmente em aços, materiais magnéticos e metais reativos como o titânio. Para o caso do NiTi, a máxima quantidade final de carbono não deveria ser maior que 0,03% at. Então, o controle do carbono (Tabela 3.2) torna-se um indicativo direto da qualidade da extração.

Na extração térmica o compactado fica frágil, as forças capilares originadas pelo gradiente da distribuição de ligante podem causar deformação ou até fratura da peça, sendo um problema recorrente em PIM (ANIMESH, 1995).

Tabela 3.2 – Resíduos de vários polímeros a 1000 °C em argônio.

<b>Polímero</b>	<b>Resíduo, peso(%)</b>
Polietileno	0,11
Poli-isobutileno	0,10
Poli (propileno carbonatado)	0,10
Poli (metilmetacrilato)	0,22
Poli (oxietileno)	4,51
Poli (vinil butiral)	1,83
Metilcelulose	10,51

A extração por exposição ao vapor requer que um dos ligantes seja insolúvel no solvente; esse processo é aplicado às misturas com polipropileno e óleo vegetal ou poliestireno, polietileno e óleo vegetal. O solvente, geralmente dicloreto de etileno, heptano ou tricloroetano, é aquecido para aumentar a taxa de extração do óleo. Uma peça de aproximadamente 10 mm deve ser submergida por seis horas numa margem de temperatura entre 40 e 60 °C. Depois da imersão, a parte insolúvel do ligante mantém unida a peça enquanto esta seca. O polímero é depois retirado pela degradação térmica.

A deformação (inchaço) é o defeito comum associado com a imersão em solventes. A secagem rápida depois da extração do solvente também causa pequenas fissuras na superfície devido às tensões de mudança de pressão (RANDALL, 2002).

As peças apresentam distorção ou fraturas quando há um rápido aquecimento do solvente. Um exemplo de temperatura ótima é ilustrado na figura 3.10, esta mostra o peso de ligante extraído durante quatro horas. A cera e o heptano são solúveis um com outro, portanto, temperaturas superiores aumentam a taxa de extração, causando uma alta difusividade. A uma elevada temperatura o polímero se funde causando a deformação da peça.

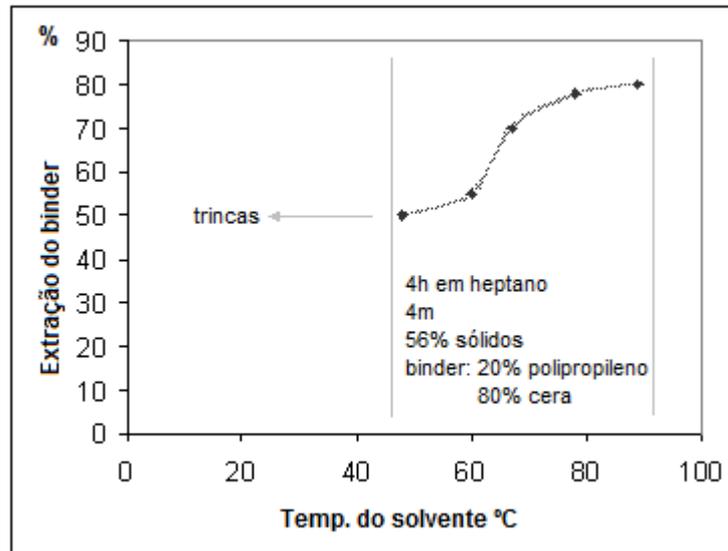


Figura 3.10 – Efeitos da temperatura em uma extração por solventes com heptano (GERMAN, 1997).

### 3.5 Sinterização

Durante a sinterização a uma elevada temperatura os poros são eliminados das partículas aderidas. Conseqüentemente, como ilustrado na Figura 3.11, a peça se encolhe.

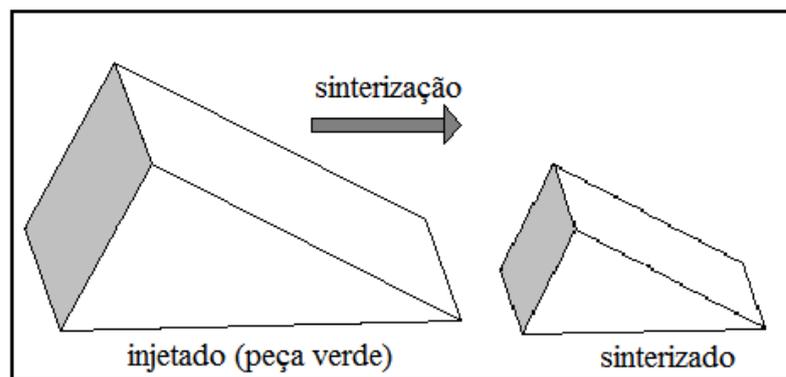


Figura 3.11 – Efeitos da sinterização nas dimensões da peça.

A sinterização usualmente ocorre perto da temperatura de fusão do material (2/3). As ligações entre partículas crescem pelo movimento de átomos individuais, seja na fase sólida ou na líquida.

Os pós utilizados podem ser de um metal, vários metais, pré-ligados, de uma solução sólida ou de uma mistura de vários pós em quantidades tais que permitam chegar à

composição final desejada.

No caso mais simples, os fenômenos iniciais de formação da união entre as partículas são acompanhados pela diminuição da porosidade. No caso de pós pré-ligados pode ocorrer a fusão de um dos componentes da liga dando lugar a uma variável a mais no processo. Nesses casos a homogeneização posterior ocorre por interdifusão dos constituintes (CHIAVERINI, 2001).

A presença da fase líquida favorece a ligação das partículas metálicas entre si e diminui a porosidade do material.

Não existe uma temperatura única de sinterização para todos os materiais, já que as temperaturas de fusão variam para cada material. Do mesmo jeito, a temperatura de sinterização varia entre materiais. Podemos citar como exemplo o aço, geralmente sinterizado perto de 1.250 °C, a alumina, acima de 1.600 °C, e o cobre a 1.045 °C. Um exemplo extremo, o gelo sinteriza no congelador a temperaturas abaixo de 0 °C. Por essa razão é que os cubos de gelo se aglomeram se não forem deixados livres no congelador, quer dizer, sinterizam. Para acelerar esse processo, alguns produtos MPI usam pressurização suplementar ao final do ciclo de sinterização para aumentar densidades, porém, essa é uma opção de alto custo e é só usada para aplicações de alto desempenho. A adesão das partículas acompanha um acréscimo significativo da dureza, resistência ao esforço, e outras propriedades de engenharia, incluindo ductilidade, condutividade, permeabilidade, magnetismo, desgaste e resistência à corrosão. Essas mudanças nas propriedades são os objetivos principais na sinterização por MPI. Para entender a evolução das propriedades, é importante entender as mudanças na microestrutura.

Quanto maior for a densidade da peça verde, mais eficiente será a ligação dos componentes, devido à maior área de contacto entre as partículas.

Em consequência dessa difusão inicial se forma o pescoço, como se mostra na figura 3.12-A (CHIAVERINI, 2001). A figura mostra a secção transversal de um modelo de duas esferas. O raio  $r$  se forma na extremidade do pescoço, entre as duas partículas. No pescoço mostrado na figura 3.12-B (CHIAVERINI, 2001) se forma um contorno entre as duas partículas onde há uma diferença de curvaturas entre a secção correspondente ao raio  $r$  e a secção plana adjacente, essa diferença de curvatura causa um gradiente de concentração de vazios (defeitos cristalinos) entre as superfícies do pescoço de alta curvatura e a superfície

plana adjacente (que tem uma baixa concentração destes defeitos). Em relação a essa diferença de concentração de defeitos podem ocorrer dois tipos de fluxo difusional, um deles é a difusão de volume que na figura é representado por **a**, e o outro é a difusão superficial, indicado como **b**, esses dois mecanismos explicam o arredondamento e a esferoidização dos poros. Porém, para que exista contração das partículas de pó deve ocorrer um fluxo de átomos do limite do grão ao pescoço, os quais estão representados como difusão do contorno de grão **c** e difusão volumétrica de contorno de grão em direção ao pescoço **d**.

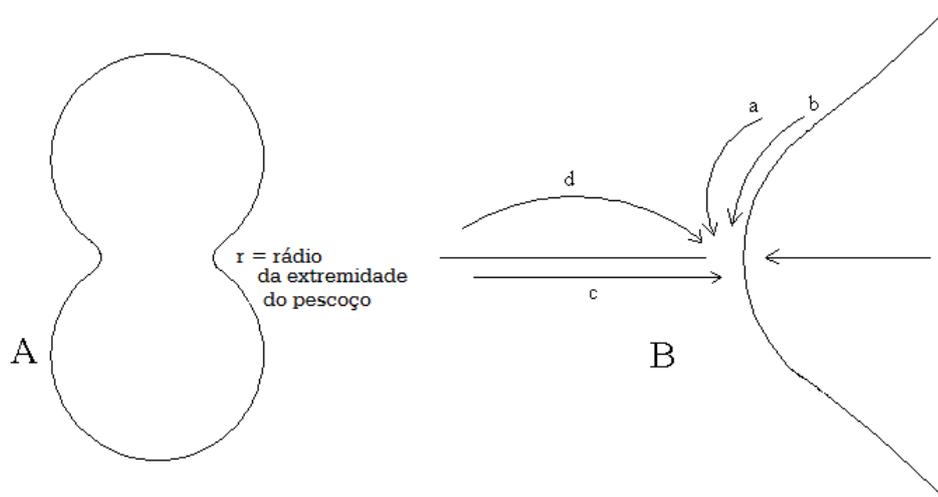


Figura 3.12 A – 3.12 B – Formação do pescoço produto de uma ligação inicial entre as duas partículas.

Logo, quando os átomos fluem do contorno de grão em direção ao pescoço as vacâncias fluem em direção contrária e são eliminadas nos contornos de grão. Esse fato causa a aproximação dos centros das partículas, resultando na contração (DONACHIE, 1989).

Existe uma inumerável quantidade de teorias que pretendem explicar os fenômenos da sinterização, mas até o momento não existe nenhuma aceita completamente. Todas as teorias consideram que, na sinterização, ocorrem as seguintes etapas (OTSUKA e KAKESHITA, 2002):

- a) União inicial entre partícula e formação do pescoço;
- b) Crescimento do pescoço;
- c) Fechamento dos canais que conectam os poros;

- d) Arredondamento dos poros;
- e) Contração dos poros ou densificação;
- f) Crescimento eventual dos poros.

Em ausência de poros interconectados, as etapas *b* e *c* estarão praticamente ausentes.

A **união inicial entre partículas** ocorre pelo aquecimento destas, iniciando a difusão dos átomos, que dará lugar à formação de contornos de grão. Isso ocorre quando existe um contato íntimo entre as partículas, nessa etapa não ocorre uma diminuição de volume, o que acontece é a coesão do compactado, e essa coesão já é em alguns casos considerada como etapa final da sinterização, como na produção de materiais com alta porosidade. Em consequência dessa união inicial ocorre a **formação dos pescoços** (Figura 3.13).

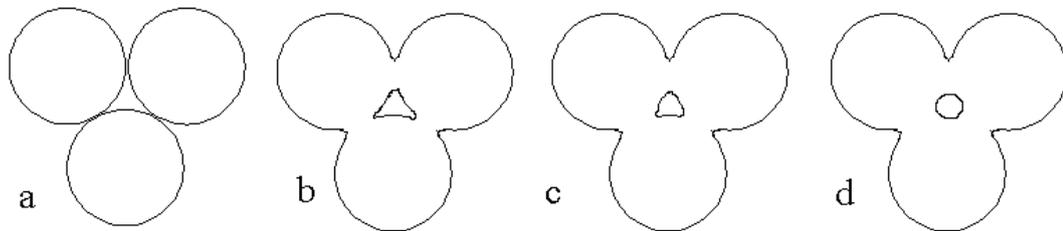


Figura 3.13 – Representação da sinterização: a) pontos iniciais de contacto; b) crescimento do pescoço; c) e d) arredondamento dos poros.

O **crescimento dos pescoços** significa transporte de massa e maior grau de ligação dentro do material, nesta etapa não se registra contração do mesmo. À medida que a sinterização continua, ocorre a formação de novos pescoços, que se sobrepõem nas etapas seguintes. O crescimento de pescoço é diretamente proporcional ao crescimento do contorno de grão inicial, associado com a primeira etapa.

A terceira etapa é o **fechamento dos canais** que interligam os poros, o que significa uma diminuição considerável na porosidade. A causa desse fechamento é o crescimento do pescoço e a contração dos poros.

O **arredondamento dos poros** pode ser considerado consequência natural do crescimento do pescoço. Com um tempo suficiente e temperatura adequada podemos obter um arredondamento perfeitamente esférico, isto é particularmente importante já que a porosidade está relacionada diretamente com as propriedades mecânicas dos materiais sinterizados.

A **contração dos poros** ou densificação é frequentemente considerada a etapa mais importante da sinterização. Essa etapa só se observa pela densificação da massa sinterizada. A densificação pode levar a fenômenos tanto de contração como de expansão. A contração implica movimento de massa para os poros.

Finalmente o **crescimento de poros** ocorre quando se contraem os poros pequenos e os gases se difundem para lugares mais perto da superfície, formando no caminho poros maiores. Em outras palavras, há uma diminuição de poros e os que ficam são maiores, significando que a quantidade de porosidade permanece igual. Então, não se pode associar a densificação do material com essa etapa.

Logo:

- Os contornos de grão atuam como mecanismos de transporte e as imperfeições cristalinas contribuem neste processo;
- A tensão superficial é uma força que atua no sentido de diminuir a área superficial;
- Quanto maior a quantidade de área superficial, maior força motora para a sinterização.

Em materiais obtidos por MPI, a sinterização é medida pela densidade do injetado que aumenta devido à diminuição e eliminação dos poros. A evolução da microestrutura é um fator crucial nas propriedades. A união por sinterização está evidenciada pelo crescimento das ligações nos limites da partícula. O êxito no processo de MPI depende da obtenção de uma densidade aceitável com dimensões controladas e repetibilidade das propriedades em cada peça produzida. A química do material, microestrutura e propriedades interagem no processo, cada uma sendo influenciado pelo outra e estas por sua vez influenciadas pela atmosfera e pelo tipo do forno utilizado.

Na extração, quando é liberado o ligante os componentes da peça têm geralmente 60%

da densidade inicial, querendo dizer que 40% do volume é porosidade, com uma redução de tamanho linear da peça de 16% aproximadamente (RANDALL, 2002).

Se a peça é pré-sinterizada, a densidade no início da sinterização poderia ser 70% ou mais. Depois de sinterizar, a densidade final geralmente se aproxima a 95 ou até 98% da teórica. Assim, a sinterização implica na contração substancial do material, mas tal contração, mesmo sendo um objetivo primário da sinterização, provoca mudanças dimensionais que podem distorcer a peça. Manter as tolerâncias finais estreitas requer uma contração homogênea e com repetibilidade. A contração depende inversamente da densidade em verde. Portanto, manter uma alta uniformidade e densidade da peça de pó na carga injetável diminui a contração e elimina uma fonte de distorções.

Os coeficientes como a densidade e a contração são fáceis de identificar e são essenciais nas mudanças microestruturais durante a sinterização. Em MPI, a contração isotrópica é assumida na sinterização, em que a densidade inicial de compactado verde  $\rho_G$  (depois da extração) para as densidades sinterizadas  $\rho_S$  é como segue:

$$\rho_G = \frac{\rho_S}{1 - \Delta L/L_0}$$

*Equação 1*

O processo de densificação mais útil para materiais MPI é usualmente a difusão no contorno de grão. Aqui, os átomos avançam pelos contornos de grão, perto de regiões periféricas do cristal, criando um fluxo contínuo de massa, assim, a massa é conservada, porém, a porosidade não. Então, o controle da sinterização se dirige à estrutura do grão para obter a resposta desejada na sinterização. O crescimento de grão é uma dificuldade comum durante a sinterização, desde o aumento ou redução da área dos grãos a sinterizar.

Geralmente, produtos que sinterizam com uma fase líquida possuem densidade superior e propriedades melhoradas em comparação com a sinterização em fase-sólida, por exemplo, o ferro-níquel-tungstênio é uma liga que sinteriza aproximadamente a 1.500 °C. Este é um produto de alta densidade que contém uma microestrutura final de duas fases, grãos sólidos de tungstênio numa matriz que foi líquida na temperatura de sinterização. Esse composto tem uma elevada resistência e ductilidade, uma combinação de propriedades impossíveis de atingir no estado sólido.

Os átomos percorrem muitos caminhos para formar as ligações, esses caminhos incluem difusão atômica através dos cristais, ao longo dos contornos do grão e sobre superfícies livres. As taxas de crescimento do pescoço, a retração e a densificação dependem das taxas acumuladas de transporte por estes caminhos diversos. Adicionalmente, o transporte é acelerado pela formação de uma fase líquida que tem alguma solubilidade no sólido à temperatura de sinterização. Durante a sinterização dos componentes MPI, a primeira etapa corresponde ao início das ligações. Como as ligações aumentam, colidem entre elas e formam uma rede de poros conectados pelos contornos de grão.

Assim, podemos afirmar que na fase inicial da sinterização ocorre transporte de material, depois o mecanismo mais importante de transporte de material é a difusão influenciada pela presença de defeitos cristalinos no reticulado cristalino do metal (CHIAVERINI, 2001).

O crescimento de grão é em função do tempo e da temperatura de sinterização e produz três mudanças estruturais diferentes:

a) **A recuperação**, que é a recuperação das deformações elásticas, ocorre um alívio de tensões sem que ocorra uma mudança estrutural, de forma geral é uma recuperação das deformações sofridas na compactação;

b) **A recristalização**, que corresponde à formação dos novos grãos a partir de uma estrutura originalmente deformada. As forças necessárias para a recuperação e recristalização estão associadas à energia livre, que por sua vez é resultado da remoção dos defeitos cristalinos, principalmente as discordâncias;

c) A mudança do **tamanho de grão**, o resultado desta etapa na sinterização dependerá do controle da porosidade e de impurezas (os lubrificantes algumas vezes interferem no processo) nos compactados verdes.

Quanto menor o tamanho de partícula da matriz (solvente), maior a dispersão das partículas ricas em solutos. A sinterização promove a difusão no estado sólido dos átomos solutos na matriz (solvente) e a difusão de átomos solventes nas partículas ricas em soluto.

A mistura e o trabalho mecânico durante a fabricação do pó também influenciam na

cinética do processo, uma má mistura aumenta as distâncias entre partículas, retardando a interdifusão e exigindo em consequência um tratamento térmico mais prolongado de homogeneização (CHIAVERINI, 2001).

### 3.5.1 Diagramas de sinterização

Um diagrama de sinterização é muito útil para representar comportamentos de sinterização. Eles são essencialmente gráficos que mostram a interação entre as variáveis cruciais do processo, como tamanho de partícula, temperatura e tempo. Os mecanismos de transporte na sinterização respondem de uma forma complexa que depende de muitos parâmetros, incluindo tempo, temperatura, densidade, tamanho de grão, e pressão externa.

Descrições exatas dos acontecimentos durante a sinterização implicam uma matemática complicada que é mais bem solucionada usando técnicas de simulação computadorizada. Os gráficos da densidade vs. os parâmetros de processamento representam a solução das simulações.

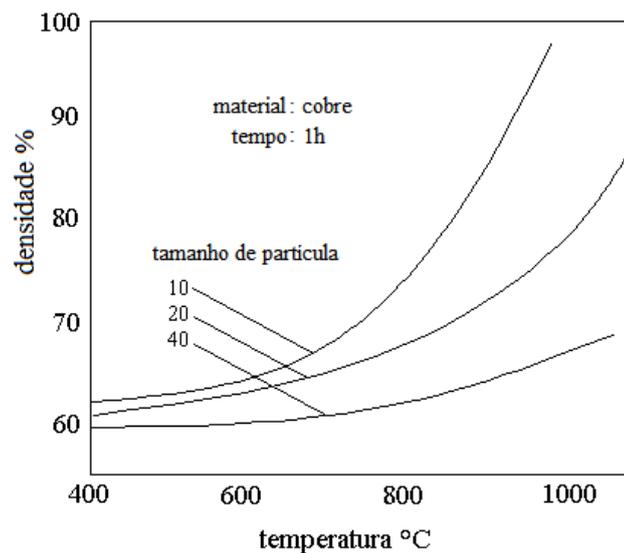


Figura 3.14 – Um diagrama de sinterização para o cobre com diferentes tamanhos de partícula.

Para apresentar o conceito de um diagrama de sinterização, a figura 3.14 representa graficamente um exemplo de um diagrama de sinterização para o cobre. Esse diagrama de densidade vs. temperatura de sinterização mostra o efeito de tamanho da partícula na

densidade para um tempo de 60 minutos. Por exemplo, se quiséssemos sinterizar um pó de cobre 20  $\mu\text{m}$  a 1.000  $^{\circ}\text{C}$  (1.832  $^{\circ}\text{F}$ ) durante uma hora, o gráfico prediz que a densidade final será aproximadamente 82% do teórico. Note que um pó de 40  $\mu\text{m}$  terá só o 68% da densidade para esse mesmo ciclo, ilustrando a importância de pós menores na densificação auxiliar da sinterização.

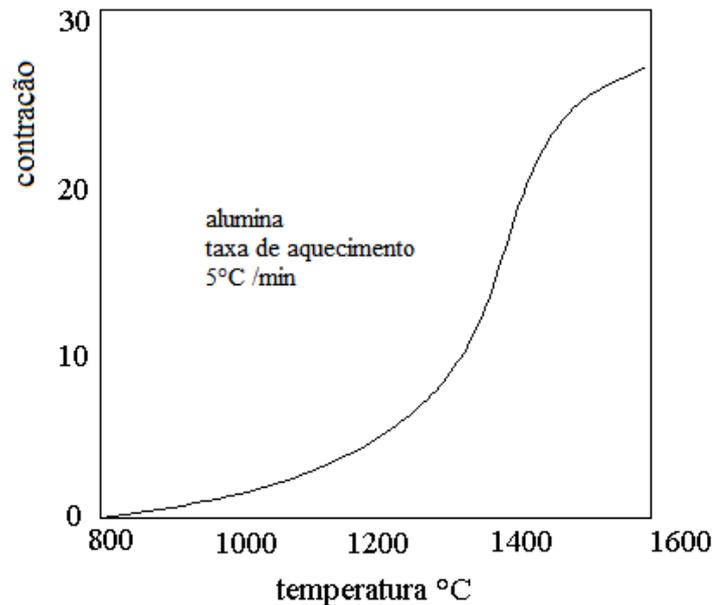


Figura 3.15 – Contração em função da temperatura, durante um aquecimento constante.

A figura 3.15 dá um exemplo de uma constante de taxa de aquecimento (5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) usando 0,4  $\mu\text{m}$  de pó de alumina. Percebe-se que a primeira redução de volume começa a 900  $^{\circ}\text{C}$  e aumenta rapidamente a 1450  $^{\circ}\text{C}$ , e por volta de 1600  $^{\circ}\text{C}$  o processo está essencialmente terminado e não são necessárias temperaturas superiores.

As curvas de temperatura em um forno têm um efeito na uniformidade dimensional. Especialmente problemático é o gradiente de temperatura encontrado durante o aquecimento.

Vários patamares ajudam a obter uma mudança dimensional uniforme durante a sinterização. Porém, mais que qualquer outro fator, a moldagem uniforme e constante garante a maior estabilidade dimensional das peças sinterizadas. As temperaturas superiores de sinterização e os tamanhos menores da partícula ajudam a obter densidades altas no sinterizado.

A sinterização não pode corrigir defeitos introduzidos em passos anteriores como, por exemplo, microfissuras formadas no momento de ejetar a peça (depois da moldagem); fissuras tão pequenas que nem o tamanho de uma partícula de pó, abrir-se-ão durante a sinterização porque o material se densifica fora da fenda. Geralmente, a tendência da sinterização é a fissura se abrir no lugar de se fechar.

### 3.6 Equipamento e atmosfera

O processo de sinterização deve ser realizado numa atmosfera controlada para evitar que ocorram fenômenos indesejáveis durante o processo. Para isso utilizam-se as chamadas “atmosferas protetoras” cujos objetivos são:

- Evitar ou minimizar qualquer reação química entre a peça verde (caracterizada pela presença de porosidade) e a atmosfera. A oxidação é a reação mais importante que uma atmosfera protetora procura evitar (DONACHIE, 1989);
- Remover impurezas presentes, principalmente películas de óxido existentes não só na superfície, mas também as do interior da amostra, devido a sua porosidade intrínseca;
- Conceder, eventualmente, um ou mais elementos químicos para formar liga com o metal compactado.

As atmosferas protetoras podem inclusive manter uma condição de equilíbrio, de modo que se evite a perda de algum elemento de liga na amostra (CHIAVERINI, 2001).

O forno de sinterização provê o controle de temperatura, tempo, ciclo de sinterização enquanto controla a atmosfera do processo. O forno realiza essas funções já em modo contínuo ou descontínuo.

Adicionalmente, o transporte da atmosfera aquece a amostra. Há três formas para transferir calor: condução, convecção e radiação. A **radiação** ocorre pela emissão de luz ou outra radiação eletromagnética dos aquecedores. Se o compactado é mais frio, então absorverá calor tal qual o Sol provê calor para a superfície da Terra. A **convecção e a condução** precisam de uma fase gasosa, assim não sendo ativas em um forno de vácuo. Por esse problema, alguns fornos a vácuo usam bandejas de grafite que aquecem por corrente elétrica. Na condução o calor é transportado através do gás. A convecção ocorre também através do

gás, porém, adicionalmente depende da velocidade do mesmo sobre a superfície do compactado.

Uma vez que o calor aquece a superfície do componente deve ser distribuído neste. Isso depende da condutividade térmica que é reduzida pela presença de porosidades.

Para a maioria dos componentes MPI as dimensões são pequenas, sendo assim, a diferença de temperatura entre a superfície e o interior é mínima durante a sinterização. Nos componentes (peças) grandes, tendo-se aquecimento rápido, ocorrem tensões na superfície que poderiam causar trincas durante o aquecimento na sinterização. Nesses casos, o aquecimento mais lento é usualmente a correção apropriada.

A distribuição de calor heterogênea na superfície compactada é menos eficiente. As atmosferas comuns têm diferenças grandes de condutividade térmica. Por exemplo, o hidrogênio e o hélio são muito eficientes e a maioria de outros gases têm quase um sexto dessa condutividade.

Uma velocidade de fluxo de gás demasiadamente alta forma lugares frios e uma velocidade demasiado baixa resulta num processo ineficiente. Consequentemente, a convecção livre e a convecção forçada têm amplas diferenças de coeficientes de transferência de calor, com apenas  $20 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{C})$  e  $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{C})$ . A turbulência, não a velocidade, é importante para uma boa transferência de calor. Finalmente, a transferência de calor por radiação depende das temperaturas da fonte de calor, das superfícies e do ângulo de incidência,

No processo MPI, as diferenças de temperaturas entre a amostra e o forno dependem de vários fatores. Durante o resfriamento, a amostra pode estar de  $400$  a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  mais quente do que as paredes do forno. Do mesmo modo, durante o aquecimento o forno geralmente é muito mais quente do que a peça, aproximadamente  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  quando se trabalha entre  $300$  e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os problemas de transporte de calor a baixas temperaturas diminuem com uma atmosfera convectiva onde o aquecimento por radiação é ineficaz. Os problemas de transferência de calor resultam da falta de uniformidade de aquecimento e da heterogeneidade da peça.

Muitas atmosferas de sinterização são usadas em MPI, incluindo ar, hidrogênio,

misturas de nitrogênio e hidrogênio, misturas do argônio e hidrogênio e vácuo. Dessas atmosferas, uma preocupação principal é a concentração de espécies reativas (impurezas). Uma atmosfera do gás inerte (o mais típico argônio) é neutra e possui pouca interação termoquímica a peça, é mais útil para sinterizar materiais reativos como o titânio. A falta de uma atmosfera redutora faz do gás inerte uma opção imediata na maioria de aplicações. Adicionalmente, já que os gases inertes não são solúveis no material de sinterização, o gás preenche os poros e evita que eles fechem durante a sinterização.

O controle correto e a manipulação da atmosfera fornecem uma oportunidade para otimizar a sinterização e homogeneização química do material durante o ciclo de sinterização. Além disso, a atmosfera não é constante durante a sinterização, já que o forno contém elementos contaminantes (óxidos, carbonetos, ligantes e gases perdidos). A “evolução” desses contaminantes depende também dos resíduos e/ou elementos voláteis que a peça libera quando é fortemente aquecida, podendo mudar as composições da atmosfera.

Sistemas que sinterizam em fase líquida são sensíveis à temperatura, também uma temperatura baixa origina porosidade residual, uma alta temperatura produz um crescimento exagerado de grão além da perda da forma do componente. O próprio peso das amostras é suficientemente forte para induzir distorção durante a sinterização.

A cor da peça é um indicador claro de problemas na atmosfera. Uma superfície descorada sugere entrada de ar no forno, uma cor opaca indica penetração de oxigênio no forno (ou verde ou azul).

Alguns materiais são susceptíveis à fragilização por hidrogênio. Para materiais com conteúdo de titânio, nióbio, urânio, tântalo, zircônio e outros formadores de hidreto devemos sinterizar em uma atmosfera à vácuo ou com gás inerte. Assim mesmo, os diversos formadores de nitretos, como titânio e cromo, devem ser processados em atmosferas sem nitrogênio, a menos que essa formação seja desejada.

As mudanças de composição também ocorrem durante o resfriamento. Assim, impurezas segregam para as interfaces, resultando numa fragilização do material sinterizado. Consequentemente, um tratamento de pós-sinterização é requerido para muitos materiais.

### **3.7 Limitações do processo de moldagem de pós por injeção**

A moldagem de pós por injeção, geralmente, é viável para todas as formas que possam se dar por moldagem de plásticos por injeção. O processo para formas com geometrias simples ou axiais e simétricas ainda não é competitivo usando um fuso tradicional (*screw*) de injeção. Em alguns casos outra limitação é o tamanho da peça, as peças grandes precisam de mais pó, de maiores moldes e de dispositivos para sinterizar, os quais são muito mais caros e difíceis de controlar. Os componentes pequenos com geometria simples podem ser produzidos por processos convencionais (exemplo: usinagem). A escolha depende muito do número de peças a trabalhar. Consequentemente, a MPI é usualmente aplicada para formas pequenas de alto valor ou desempenho.

A extração (extração química e térmica) é um problema crucial em MPI porque o tempo para a extração do ligante depende da espessura da seção. Consequentemente, as diversas manufaturas estabeleceram limites de espessuras de seção, desde 10 até 50 mm. O processo de MPI tem sido usado para atingir espessuras de menos de 0,5 mm. Para o melhor controle de dimensões é requerido ajustes após a sinterização.

Um problema substancial é a falta de conhecimento por parte dos usuários. Adicionalmente, a falta de normas no processo tem impedido a MPI de substituir outras vias de produção. Esses problemas estão sendo discutidos em seminários e na literatura.

### **3.8 Níquel**

O níquel é um elemento raro (0,01 % da crosta terrestre em massa), prateado, que tem elevadas condutividade elétrica e térmica. O níquel é atacado só pelo ácido nítrico (CHANG, 1981).

As superligas de níquel são de grande importância, especialmente desenvolvidas para serviços sob condições de alta resistência mecânica e temperatura. A principal exigência mecânica é a resistência à fluência. O mecanismo da fluência está relacionado ao movimento termicamente ativado das discordâncias (defeitos cristalinos lineares) através da rede cristalina (NEMAT-NASSERA, *et al.*, 2005).

### 3.9 Titânio

O metal apresenta uma estrutura hexagonal compacta, de elevada dureza, refratário, bom condutor da eletricidade e do calor, resistente à corrosão (resistente similar a platina), quando está puro é leve, com uma baixa densidade e com propriedades físicas parecidas as do aço. Usa-se na fabricação de equipamentos na indústria química e ligado com o ferro e outros metais na indústria aeronáutica e aeroespacial.

O titânio como metal não se acha livre na natureza, porém, é o nono elemento em abundância na crosta terrestre e está presente na maioria das rochas ígneas e sedimentos derivados delas.

O pó metálico é pirofórico, de outro lado sais não são especialmente perigosos. O titânio é atacado por cloretos ( $\text{TiCl}_3$  o  $\text{TiCl}_4$ ).

Considerado fisiologicamente inerte, é usado em implantes como parafusos de titânio puro, geralmente tratados superficialmente com hidroxiapatita para melhorar a osteointegração, por exemplo, em cirurgias maxilofaciais (PILLIAR, 1991).

## 4 DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO

### 4.1 Caracterização dos pós

A caracterização identifica variáveis como quantidade de impurezas, distribuição de tamanho de partículas, morfologia dos pós, entre outros. Estas variáveis pela sua vez determinam os parâmetros para o processamento do material.

Os pós metálicos usados para a obtenção dos corpos de prova são provenientes de diferentes processos de fabricação.

#### 4.1.1 Níquel

A tabela 4.1 mostra a distribuição de tamanhos do pó utilizado. Esse ensaio foi realizado durante um tempo de 30 minutos com uma amostra de 500 gramas, a tabela é representada na Figura 4.1 em que o tamanho de pó está predominante entre as malhas 150 e 250 (entre 0,099 mm e 0,058 mm)

Tabela 4.1 – Distribuição de tamanhos de pó.

Nº de malha	Ni (g)	% (retido)	% retido acumulado	% (passante)
65	0,0055	0,002	0,002	99,998
100	0,0086	0,003	0,005	99,995
150	0,1105	0,037	0,042	99,958
200	61	20,28	20,322	79,678
250	152	50,21	70,532	29,468
325	84	28,087	98,619	1,381
-325	4	1,379	99,998	0,002
Total	299	100		

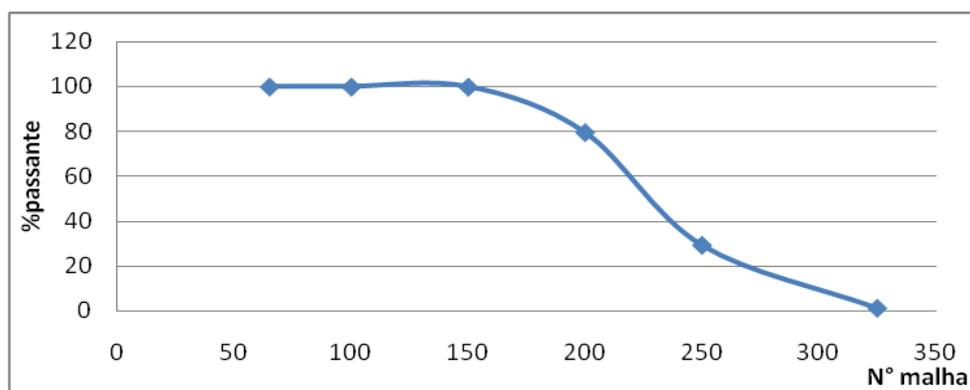


Figura 4.1 – Distribuição de partícula Ni na série de Taylor.

No MEV é observado a morfologia dos pós, o que permite a identificação do processo de fabricação do pó. Os pós mostram superfícies cisalhadas, de formato irregular e de vários tamanhos, características que correspondem ao processo de moagem (processo físico), a micrografia das partículas de Ni é mostrada na Figura 4.2.

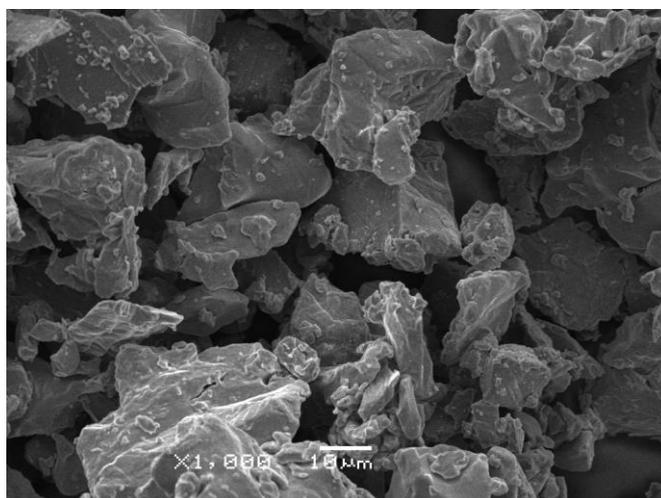


Figura 4.2 – Micrografia das partículas de níquel (MEV/UFRGS).

#### 4.1.2. Titânio

O Ti utilizado foi adquirido da companhia Alfa Aesar, a tabela de distribuição de tamanho de partícula do Ti é representada na Figura 4.3. A curva de distribuição mostra que a maioria das partículas são menores que 30 micrômetros (malha -325).

Tabela 4.2 – Distribuição de tamanhos do pó de Ti.

Nº de malha	Ti (g)	% (retido)	% retido acumulado	% (passante) <i>passing</i>
65	0,016	0,006	0,006	100
100	0,055	0,022	0,028	100
150	0,1305	0,052	0,08	100
200	0,2127	0,085	0	100
250	0,1917	0,077	0	100
325	56,9163	22,85	23	76,9
-325	191,2059	76,78	99,998	0
Total	249	100		

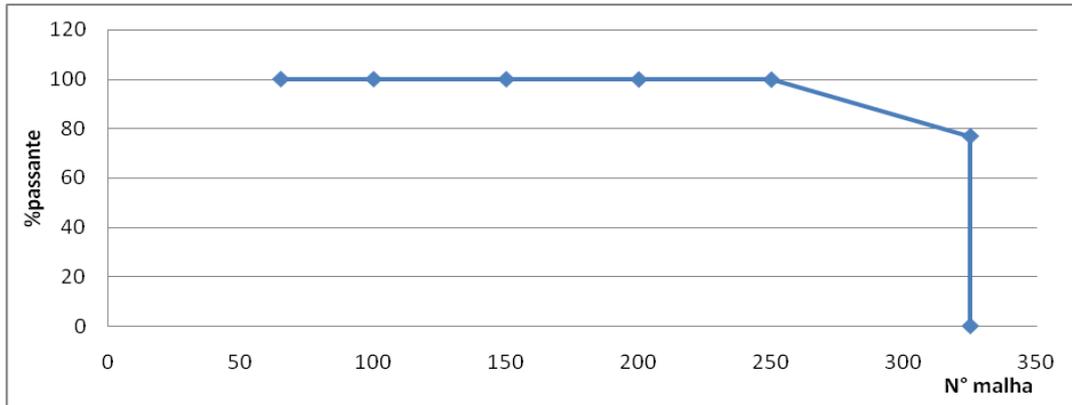


Figura 4.3 – Distribuição de tamanhos do pó de titânio.

A morfologia das partículas indica que para a obtenção do pó foram realizados processos de fabricação físico-químicos. Na micrografia podemos observar partículas com tamanhos de até um micron, aproximadamente.

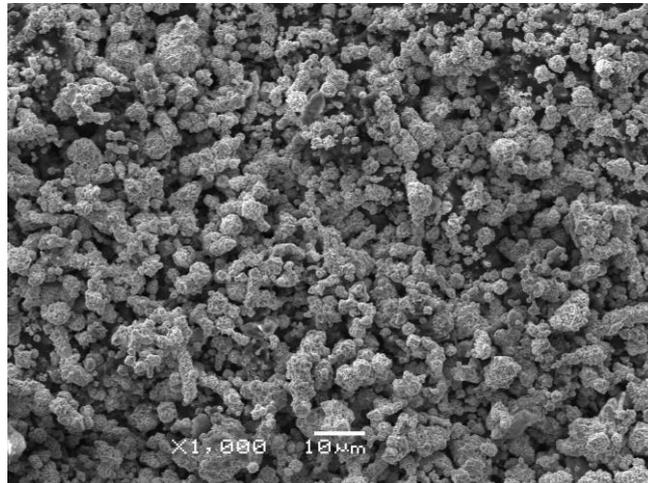


Figura 4.4 – Micrografia do pó de titânio – MEV/UFRGS.

## 4.2 Mistura dos pós

Em função das diferenças físicas entre os pós de Ti e Ni utilizou-se dois tipos de misturados para análises de eficiência de mistura.

O primeiro misturador usado foi um tipo VV onde variou-se o tempo de mistura de 20 a 45 minutos. No caso do misturador em Y se fez só com um tempo de 45 minutos. Estes misturadores são mostrados na Figura 4.5. A Figura 4.6 mostra um diagrama de fluxo das misturas realizadas.



Figura 4.5 – Misturadores de pó em Y e em VV (duplo V) utilizados neste trabalho.

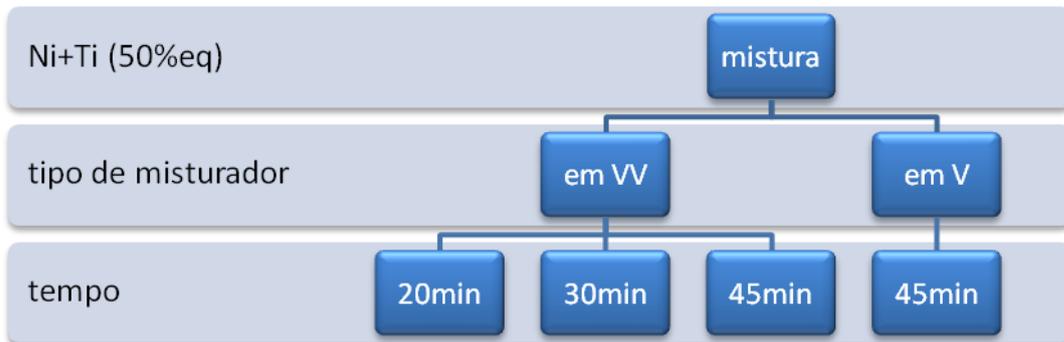


Figura 4.6 – Diagrama de fluxo dos tempos da mistura feita no laboratório.

As quantidades misturadas de pó de Ti em porcentagem atômica foram de: 50% at. Ti; 49,25% at. Ti e 51% at. Ti, como mostra a Figura 4.7. A porcentagem faltante é completada com pó de Ni.



Figura 4.7 – Porcentagem de Ti usado nas cargas.

### 4.3 Preparação da carga para injetar (parâmetros)

Para a obtenção do aglutinante que terá a função de envolver cada partícula de pó

durante a injeção, várias cargas foram testadas em função da viscosidade dos ligantes. A composição do aglutinante é representada na Figura 4.8.



Figura 4.8 – Componentes do ligante.

As cargas variam nas quantidades de polímero termoplástico, parafina, cera de abelha e ácido esteárico segundo mostra a Tabela 4.3. O polímero principal da carga, em função do peso, foi o polipropileno.

Tabela 4.3 – Diferentes ligantes testados na procura da melhor carga.

	Densidade	Carga 1	Carga 2	Carga 3	Carga 4	Carga 5
Componentes	<b>g/cm<sup>3</sup></b>	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Polímero/PP	0,92	55	50	40,6	40	45
Parafina	0,9518	20	30	29,7	55	40
Cera de abelha	0,9295	20	15	29,7	0	10
Ácido esteárico	0,839	5	5	0	5	5
<b>Total</b>	▶	100	100	100	100	100
Densidade g/cm <sup>3</sup>	▶	0,92421	0,92691	0,93226	0,93344	0,92962

A Cargas 1 e 2 são usadas no LdTM de forma padronizada para injeção com partículas de 25 e 10 micrômetros respectivamente; a Carga 3 é uma aproximação da carga usada por Lars Crone; a Carga 4 é uma carga recomendada por Randall G. para partículas de 10 micrômetros e finalmente a Carga 5 é um ligante recomendado para pó abaixo de 2

micrômetros usado por S. Supriad (RANDALL, 2002). As cargas com maior densidade são as 3 e 4 por conta da elevada porcentagem de parafina e cera de abelha respectivamente. O viscosímetro usado para comparar as viscosidades das cargas é mostrado na Figura 4.9. O princípio de funcionamento deste aparelho é a aplicação de um torque dentro de um fluido através de um fuso interligado a uma mola calibrada, esta resistência ao araste entre o fluido e o fuso pode ser quantificado em dinas/cm ou mN/m (BROOKFIELD, 2007).



Figura 4.9 – Viscosímetro digital programável Brookfield DV-II+ usado para analisar o comportamento reológico das cargas.

#### 4.4 Mistura do pó com o ligante (carga injetável)

A Figura 4.11 representa a mistura dos componentes da carga. Na prática, primeiro é colocado o aglutinantes e misturado até obter uma pasta homogênea, após esta homogeneização é colocado o pó metálico.



Figura 4.10 – Preparação da carga injetável.

As misturas foram feitas no misturador Stephan Hameln tipo ZS2L-90, mostrado na Figura 4.10, por um tempo de três horas e a uma temperatura de 190 °C. A somatória das massas do pó mais o aglutinante deveram ser 1000 gr, por ser este o valor de carga mínima para este tipo de misturadores.



Figura 4.11 – Misturador de carga injetável.

Segundo Randall (2002), foram feitas misturas de pós e aglutinantes que variam em porcentagens de 0 a 100% em volume de pó. O mesmo autor recomenda uma faixa ótima de carregamento de pó que varia entre 47 e 51 aproximadamente. A Figura 4.12 mostra esta faixa.

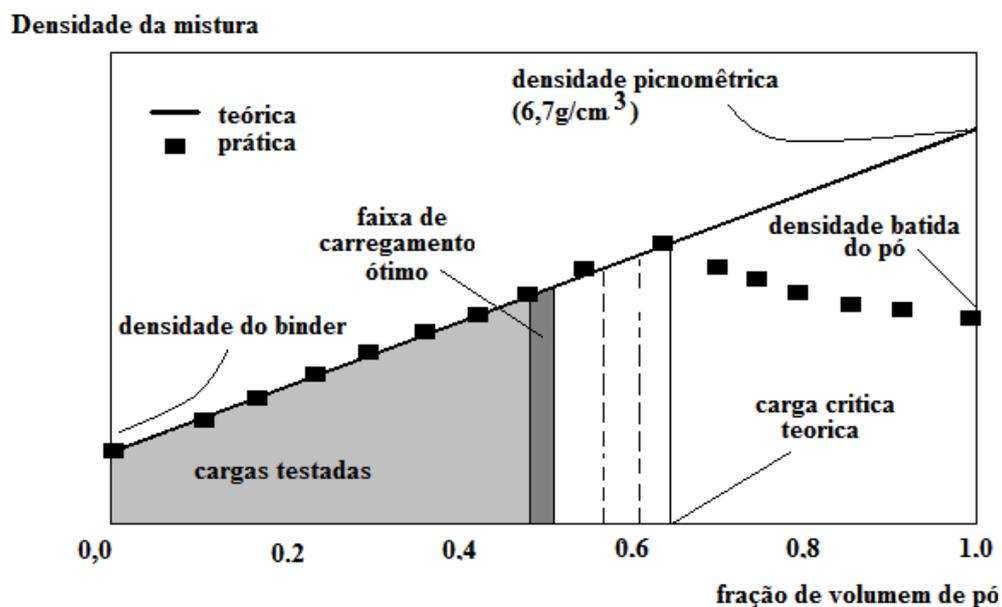


Figura 4.12 – Volume crítico para uma carga de MPI.

Como a Figura 4.12 mostra uma faixa, o valor médio de carga de pó usado foi de 48%. Logo, uma vez estabelecido o valor da carga de pó usamos a Equação 2 (RANDALL, 2002) para determinação da massa do ligante.

$$W_b = \frac{W_p + \delta_b}{\delta_p} (\Phi^{-1} - 1)$$

*Equação 2*

Onde:

wb: massa de ligante (?)

w<sub>p</sub>: massa do pó → 1000 g

δ<sub>b</sub>: densidade do ligante → obtido pela Equação 3.

δ<sub>p</sub>: densidade do pó → 6,7075 g/cm<sup>3</sup> (densidade picnométrica)

Φ: porcentagem de pó em volume → 48%

*Equação 3:*

$$\delta_b = \delta_{\text{polimer}} * (\%35) + \delta_{\text{c. abelha}} * (\%20) + \delta_{\text{parafina}} * (\%40) + \delta_{\text{ac. esteárico}} * (\%5)$$

$$\delta_b = \mathbf{0,9306 \text{ g/cm}^3}$$

da Equação 1, W<sub>b</sub> = **161,66 g**

O material misturado foi retirado e quebrado manualmente para logo ser processado em um moinho de facas, isto para granular a carga, já que a injetora deve ser carregada com partículas de granulometria media de 2,5mm.

#### **4.5 Moldagem**

A injeção das amostras foi feita numa injetora de alta pressão da marca Arburg modelo ALLROUNDER 220S, trabalhou-se com diferentes pressões e temperaturas de injeção. A Injetora é mostrada na Figura 4.13. E conectada à matriz um sistema de aquecimento a óleo para controle da temperatura nas cavidades dos corpos de prova.



Figura 4.13 – Injetora Arbug Allrounder 220s usada na injeção.

A matriz usada para fabricar os corpos de prova é mostrada na Figura 4.14. Os formatos dos dois corpos de prova, dentro da matriz, são específicos para realizar ensaios de Charpy e tração. Na cavidade do corpo de prova Charpy foi colocado ainda um inserto que permite obter um corpo de prova com diferentes espessuras.

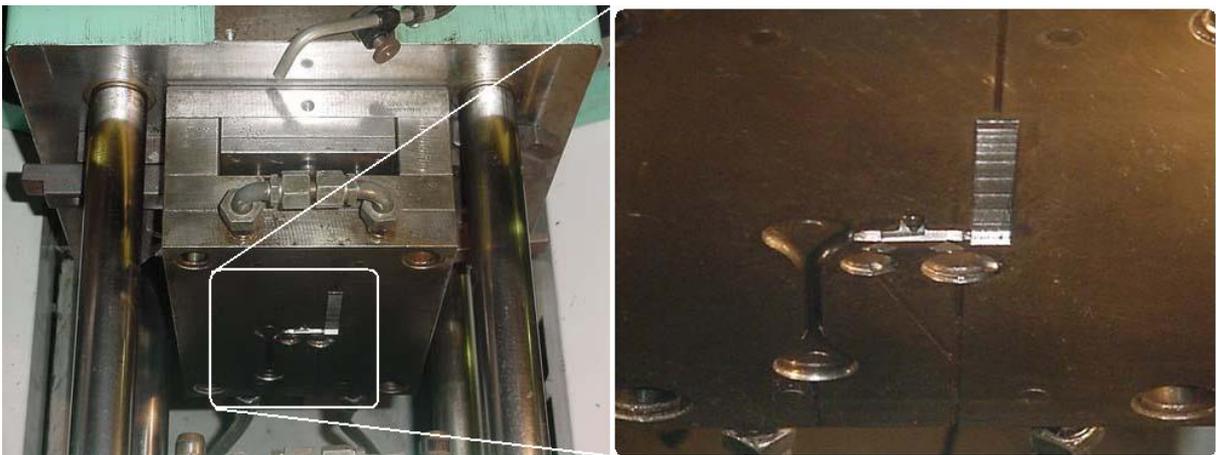
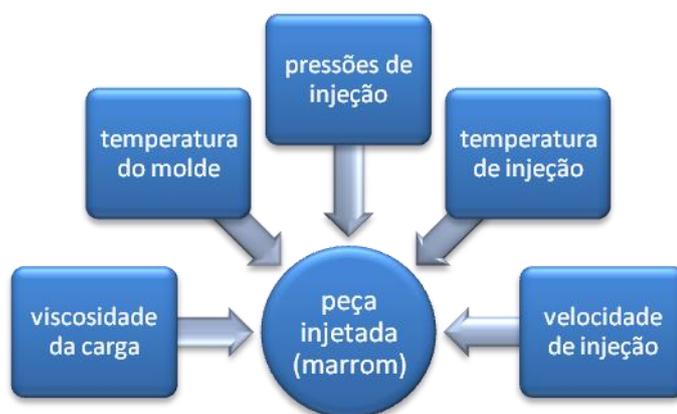


Figura 4.14 – Matrizes usadas na injeção de amostra.

A figura 4.15 mostra as variáveis mais importantes usadas na injeção, ainda foram monitoras variáveis como a contrapressão, pressão de fechamento da matriz e a temperatura em cada um dos quatro pontos do canhão de injeção, incluindo a ponta ou bico.



Figuras 4.15 – Principais variáveis consideradas na injeção para a obtenção da peça marrom.

#### 4.6 Extração do ligante

Após a obtenção dos corpos de prova na injeção, estes foram para a extração dos ligantes, numa primeira etapa os polímeros de curta cadeia molecular são extraídos, estes são a parafina e cera de abelha. Este processo tem duas variáveis importantes, o solvente e o tempo. Os solventes usados foram hexano e heptano que oferecem diferentes temperaturas de extração, isto influencia diretamente na velocidade de extração. Já o tempo para cada solvente está em função do tamanho das amostras injetadas. A Figura 4.16 mostra a metodologia aplicada para determinação dos parâmetros da extração química ou extração por solventes.

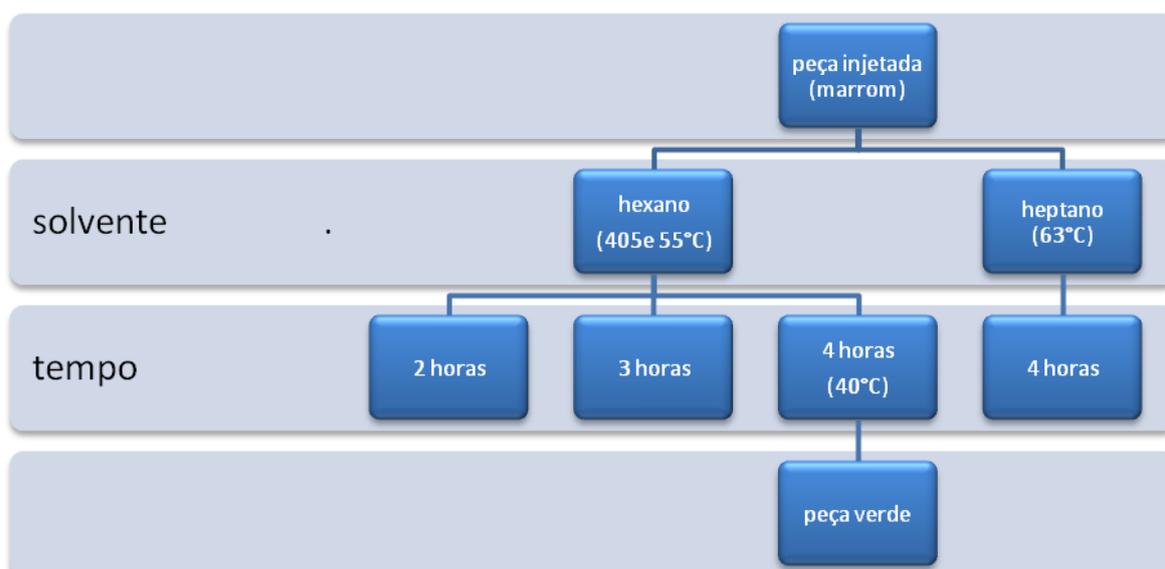


Figura 4.16 – Obtenção da peça verde (extração por solventes).

## 4.7 Sinterização

A sinterização foi realizada em um forno tubular, mostrado na Figura 4.17. Este forno pode ser programado para trabalhar com até 21 patamares de temperatura; é possível também trabalhar com diferentes atmosferas ou gases de proteção. Uma vantagem deste forno é a posição do termopar pode ficar a poucos milímetros do corpo de prova.



Figura 4.17 – Forno tubular utilizado na sinterização das amostras.

A Figura 4.18 mostra dois processos, um deles a extração térmica. Na extração térmica a temperatura foi determinada pela temperatura de degradação do polipropileno (450 °C). Após esta extração a peça continua no forno e passa diretamente para a sinterização.



Figura 4.18 – Temperaturas utilizadas na sinterização de amostras injetadas.

Esta etapa do processo tem como principais variáveis a taxa de aquecimento e temperatura de sinterização, delas dependerão a microestrutura das peças finais.

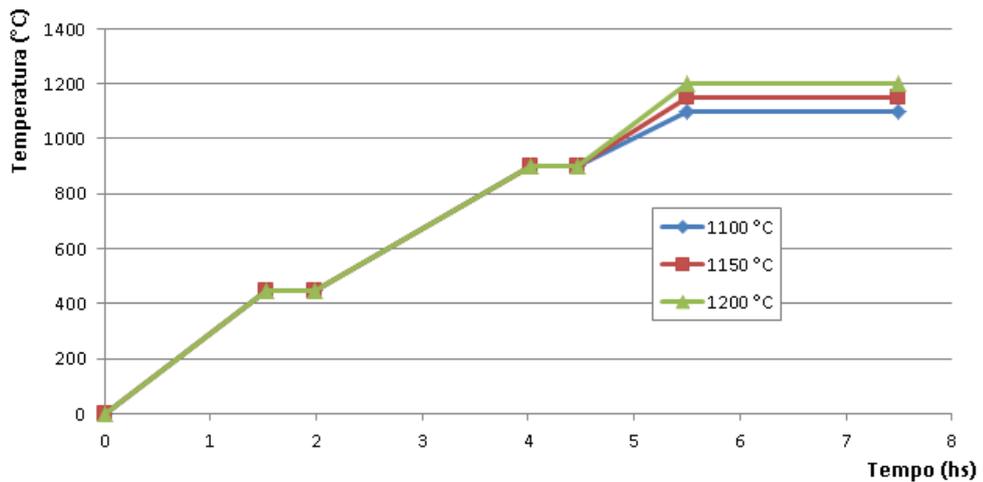


Figura 4.19 – Ciclo de sinterização empregado.

A curva da Figura 4.19 mostra os ciclos de sinterização e inclui a extração térmica. A sinterização é realizada com taxa de aquecimentos entre 3 e 4 °C/min, com patamares em 900 °C e temperaturas de sinterização de 1100, 1150 e 1200°C para promover a difusão entre as partículas. O resfriamento dos corpos de prova aconteceu no interior do forno, tendo conseqüentemente uma baixa taxa de resfriamento.

## 5 RESULTADOS

A melhor mistura, mostrado na Figura 5.1, ocorreu no misturador em VV num tempo de 45 minutos. Essa mistura depende também da quantidade de pós carregados, sendo ideal utilizar 35% do volume útil do misturador.

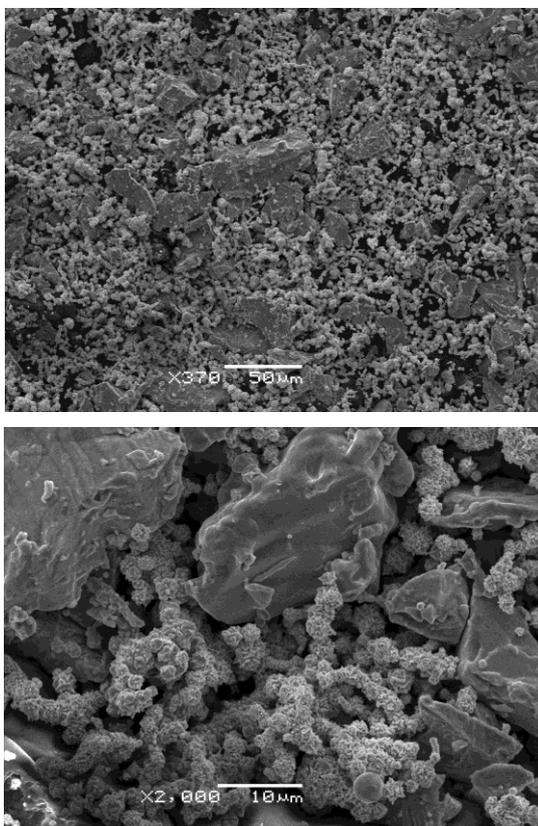


Figura 5.1 – Micrografias mostrando a mistura de Ni-Ti (49,2% at de Ti) após um tempo de 45 min.

Os resultados das viscosidades de cada carga são mostrados na Figura 5.2, os gráficos são mostrados em função da temperatura e taxa de cisalhamento. Além de ter sido testadas diferentes cargas, cada carga foi submetida a diferentes temperaturas que variam de 180 a 200 °C. Esta faixa foi determinada em função da temperatura de fusão do polipropileno. A análise das viscosidades esta relacionada diretamente à capacidade de preenchimento dos corpos de prova durante a injeção.

Cabe mencionar que os ensaios de viscosidade deram um direcionamento na escolha do aglutinante, já que a viscosidade final vai aumentar quando seja misturado este aglutinante com o pó metálico. Não foi realizado uma viscosidade do material que será injetado, por falta de acessórios do equipamento.

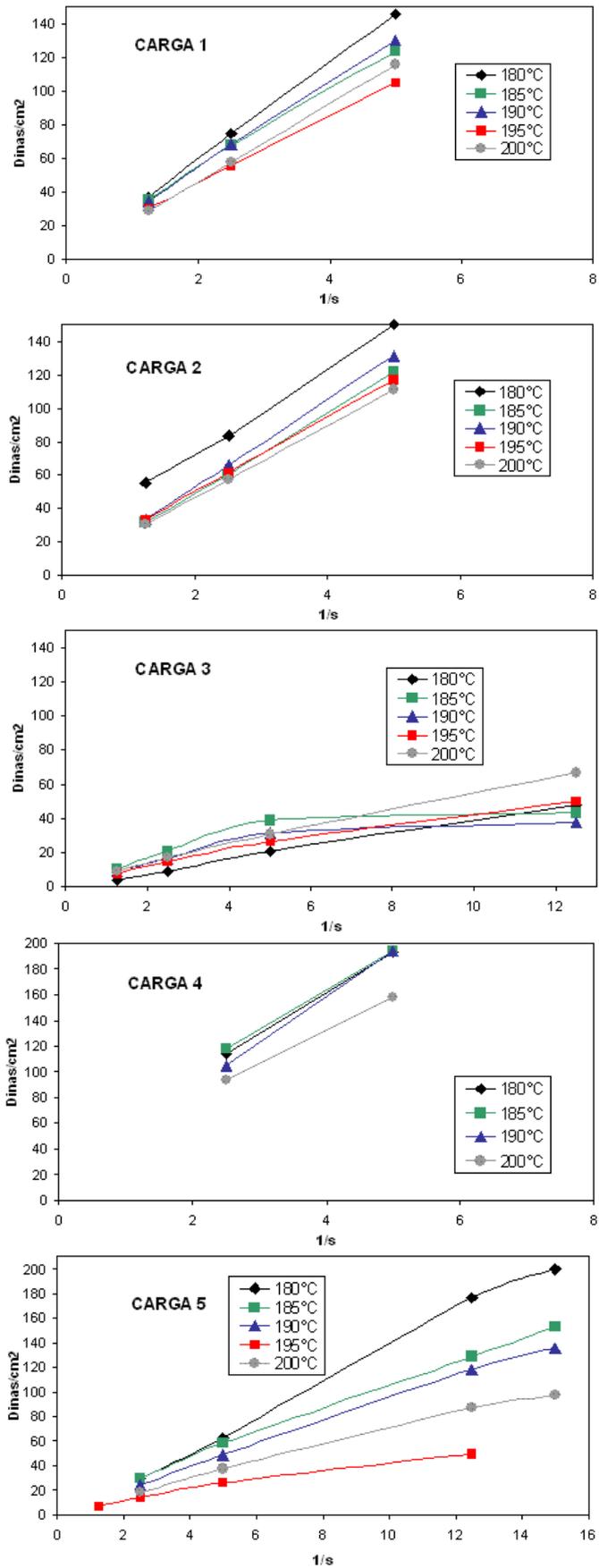


Figura 5.2 – Comportamento das viscosidades de diferentes ligantes.

Tabela 5.1 – Variáveis definidas para a carga de NiTi (LdTM).

Variáveis	
Temp. 1 (° C)	185
Temp. 2 (°C)	185
Temp. 3 (°C)	190
Temp. matriz (°C)	120
Pressão 1 (bar)	1700
Pressão 1 (bar)	1800
Pós-pressão (bar)	1500
Volume (cm <sup>3</sup> )	7,5



Figura 5.3 – Amostras injetadas em dois formatos.

Na Figura 5.3 são mostrados os corpos de prova com os formatos das cavidades. No processo de injeção para obtenção das amostras da Figura 5.3 foram utilizados os parâmetros indicados na tabela 5.1. Esta tabela é um resumo dos principais parâmetros definidos durante a injeção, verificou-se que menor temperatura da matriz os corpos de prova quebravam quando empurrados pelos pinos de extração.

Na extração química se optou pelo uso de hexano porque na temperatura de extração (55 °C) ele mostrou melhor percentual de extração (8,8%) quando comparado com o heptano. O heptano apresenta o mesmo rendimento de 8,8% à temperatura de 67 °C, porem com maior taxa de extração, no entanto, de forma a evitar possíveis deformações decorrentes dessa velocidade de extração, temperaturas de 55 °C foram utilizadas.

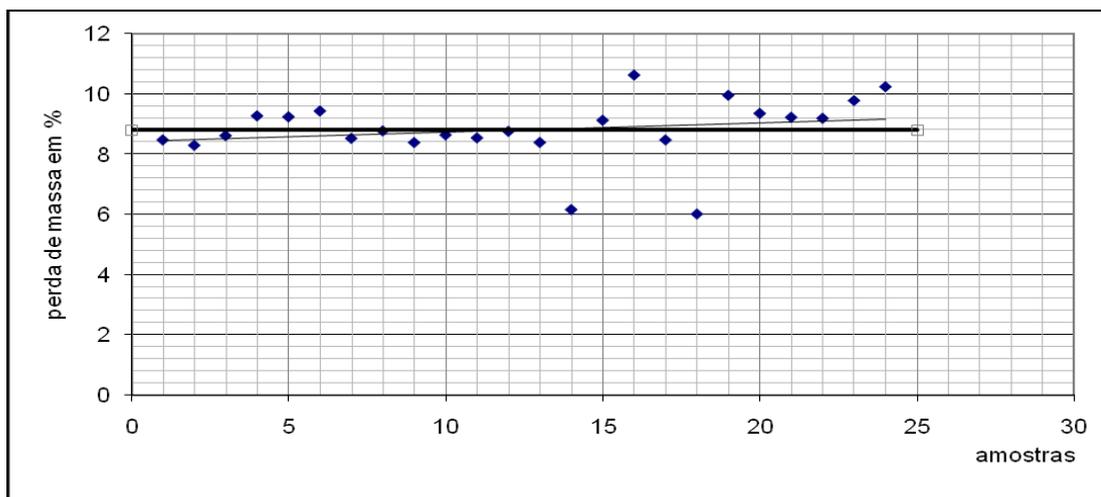


Figura 5.4 – Perda de massa das amostras na extração química com hexano durante quatro horas.

Na extração térmica é eliminado o polímero e o restante dos outros componentes do ligante. Assim, na Figura 5.5 vê-se a perda de massa na extração térmica sem gás de arraste e a perda de massa máxima (6%) se dá até os 450 °C. A partir dessa temperatura as amostras começam a ganhar massa pela oxidação e absorção de outros componentes.

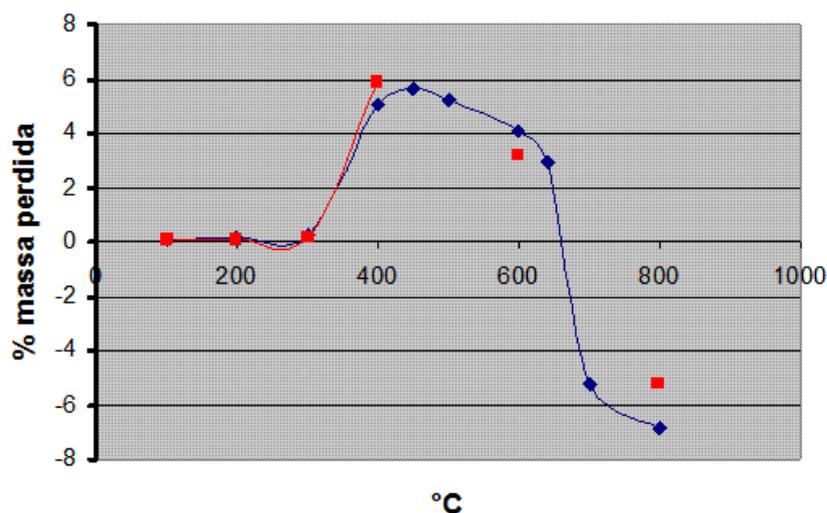


Figura 5.5 – Perda de massa na extração térmica e o ganho de massa na sinterização sem atmosfera de proteção.

Na figura 5.6 observamos uma perda de massa constante até 1100 °C; diferente do teste anterior, este usou gás de proteção.

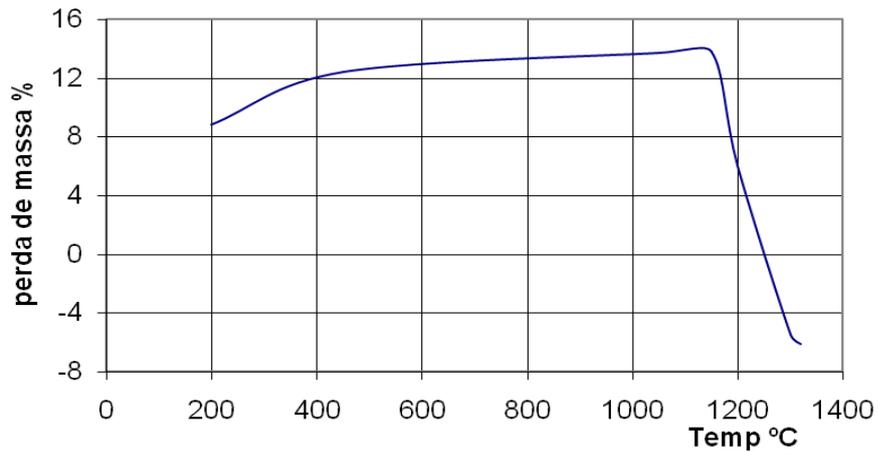


Figura 5.6 – Perda de massa no forno com atmosfera controlada (Ar) e posterior oxidação.

Na figura 5.7 mostra a perda de massa, a curva inferior (azul) é produto da massa perdida na extração química em hexano (55 °C), a curva média (vermelha) corresponde à perda de massa na extração térmica, a linha superior (amarela) é a somatória de ambas.

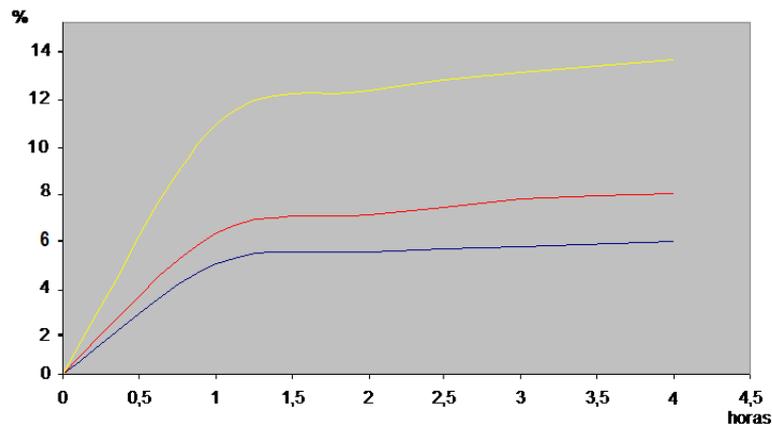


Figura 5.7 – Perda de massa das amostras em função do tempo;

### 5.1 Caracterização das peças sinterizadas

As amostras injetadas e sinterizadas foram preparadas para caracterização metalográfica e análises de EDS, vários pontos específicos foram quantificados com o EDS como mostram as figuras abaixo.

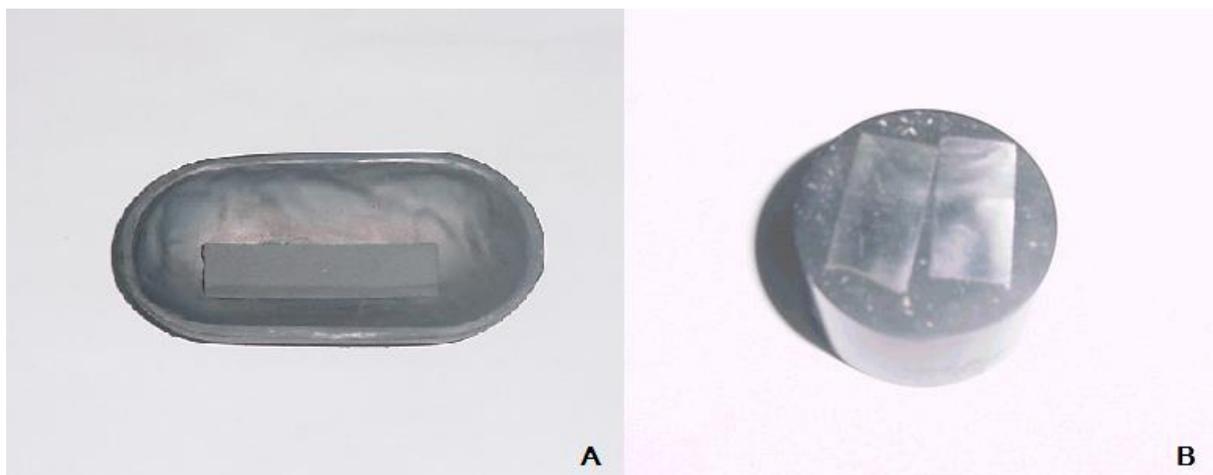


Figura 5.8 – Amostras: A – sinterizada a 1150 °C, B – embutida para microscopia.

A sinterização das amostras foi realizada com auxílio de cadinhos de alumina para evitar contaminação e melhorar o manuseio das amostras dentro do forno tubular usado nos experimentos.

### 5.1.1 Amostras sinterizadas a 1100 °C (49,2% at. de Ti)

A figura 5.9 é uma microfotografia das amostras sinterizadas a 1100 °C, pode se observar uma elevada porosidade em algumas regiões, provavelmente produto de uma descontinuidade durante o processos de injeção.

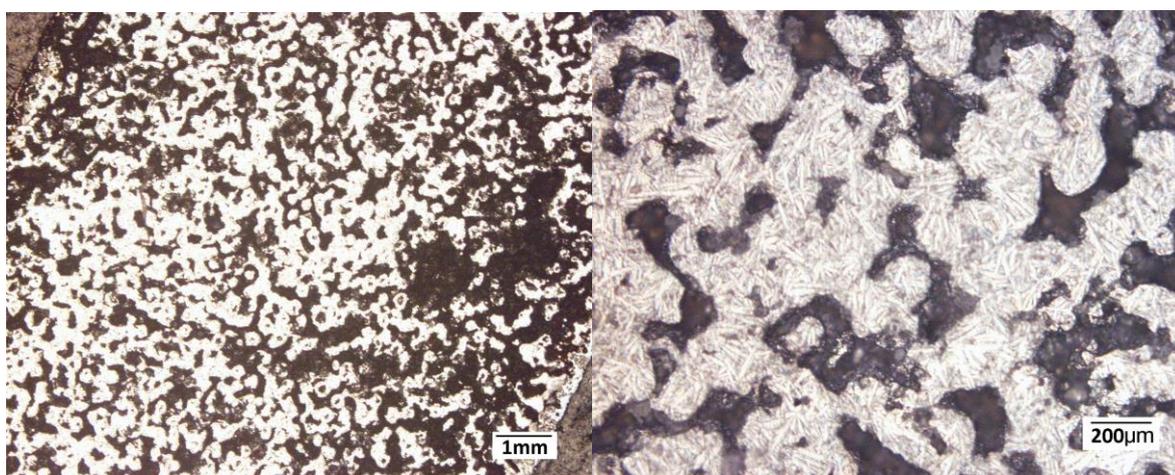


Figura 5.9 – Amostras sinterizadas a 1.100 °C, micrografia esquerda com ampliação de 20 x e micrografia da direita com ampliação de 100 x.

A Figura 5.10 mostra uma EDS realizada na superfície do corpo de prova com aumento de 900 x, e com uma voltagem de 20 kV.

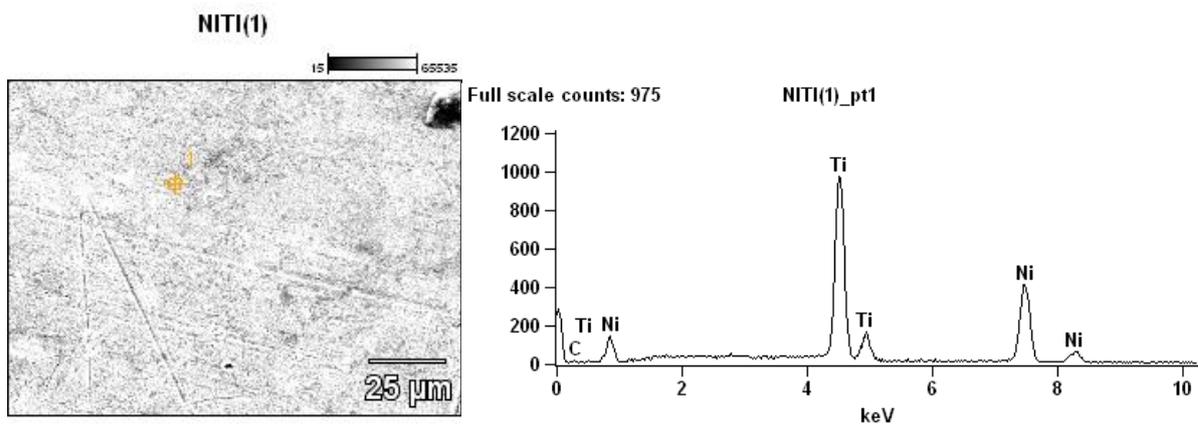


Figura 5.10 – EDS da amostra injetada a 1100 e (49,2% at. de Ti)

### 5.1.2 Amostras sinterizadas a 1150 °C

A uma temperatura de sinterização de 1150 °C verificou-se, em algumas amostras, uma porosidade ainda maior do que a 1100 °C. A Figura 5.11 mostra claramente este defeito de sinterização. Na figura de 500x podemos observar crescimento difusional produto de uma resfriamento lento.

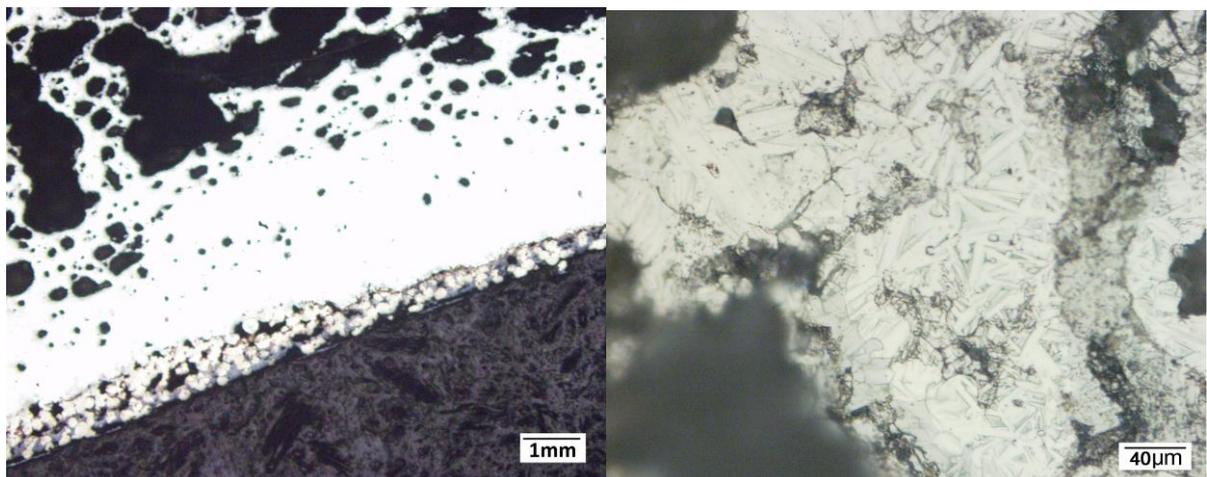


Figura 5.11 – Amostras sinterizadas a 1150 °C, esquerda 20x e micrografia da direita com ampliação de 500x.

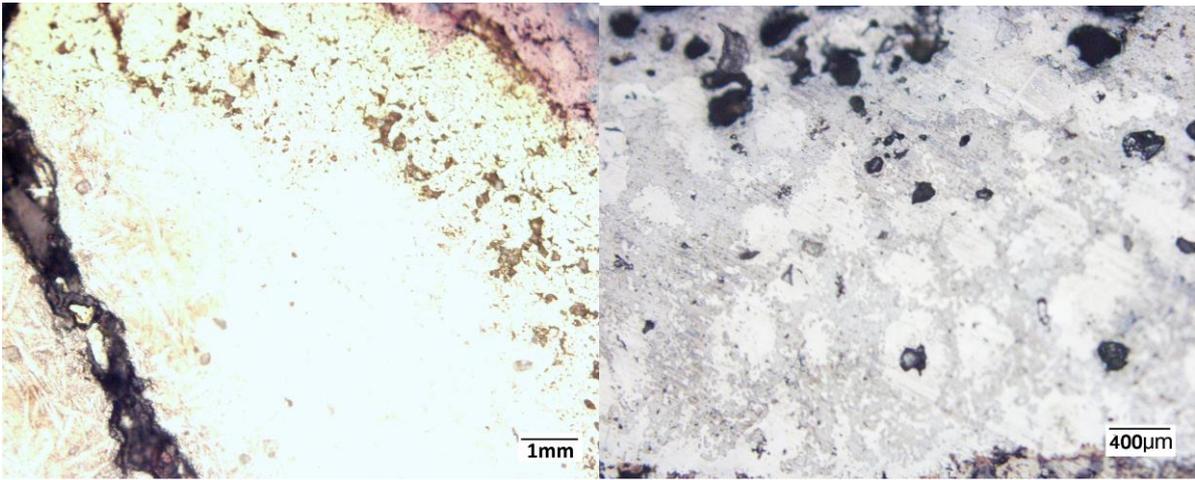


Figura 5.12 – Amostras sinterizadas a 1150 °C, esquerda 20x e micrografia da direita com ampliação de 50x.

O EDS da Figura 5.13 compara um ponto e uma área, para determinar a homogeneidade da amostra e das fases presentes no sinterizado. Este ensaio se fez com 20kV e um aumento de 85x.

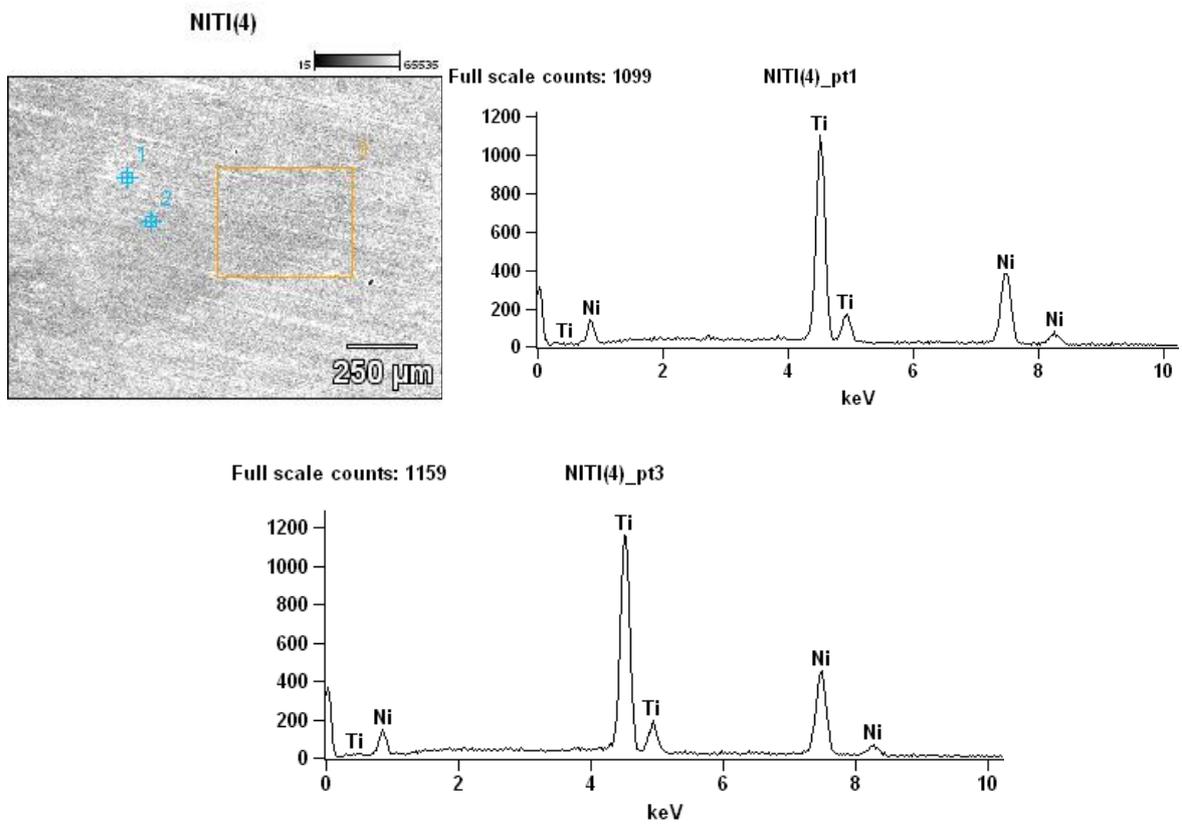


Figura 5.13 – EDS da amostra injetada a 1150 °C (49,2% at. de Ti)

### 5.1.3 Amostras sinterizadas a 1200 °C

A maior parte da amostra nesta temperatura, para todas as amostras, fundiu, perdendo o formato original de injeção, em um ensaio de rugosidade indicou uma rugosidade média (Ra) de 4 $\mu$ .

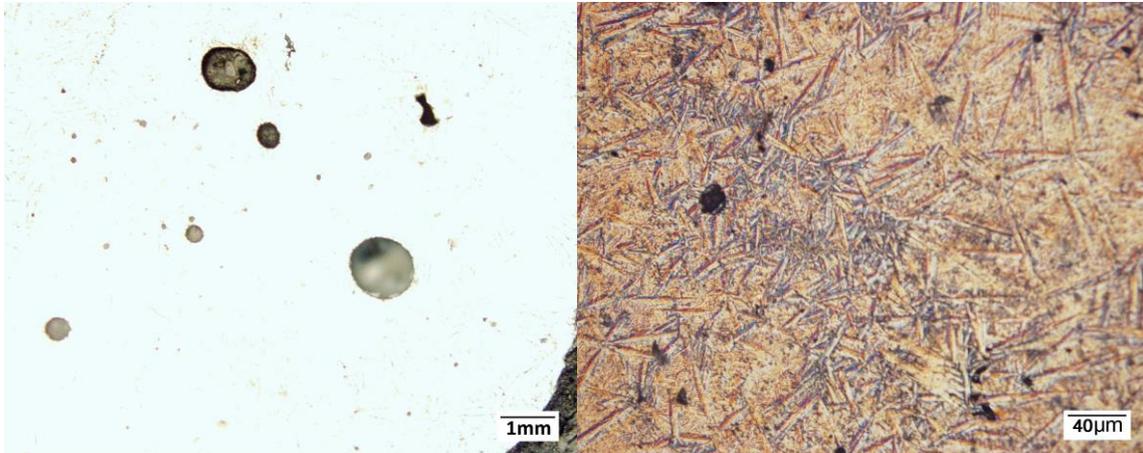


Figura 5.14 – Amostras sinterizadas a 1200 °C, esquerda 20X e foto da direita com 500X (aumento).

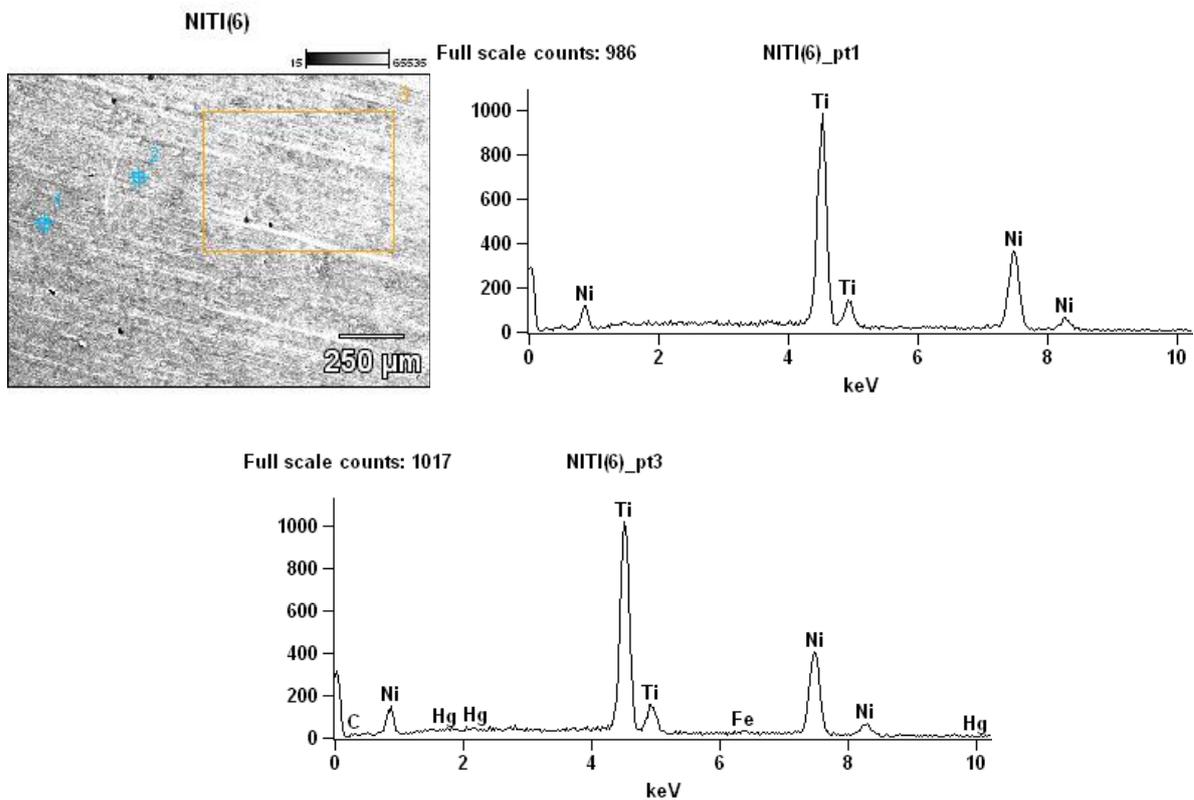


Figura 5.15 – EDS da amostra injetada a 1150 °C (49,2% at. de Ti)

Da mesma forma o EDS da figura 5.15 é um comparativo entre ponto e área de uma amostra sinterizada a 1200 °C, a voltagem usada foi de 20 kV e um aumento de 80x. Note-se que o EDS quando analisa em área identifica outros elementos além do Ni e Ti.

#### 5.1.4 Amostras de NiTi comercial (fio)

Para efeitos comparativos realizou-se uma microanálises de um fio comercial de Nitinol®. A Figura 5.16 mostra cortes das seções do fio.

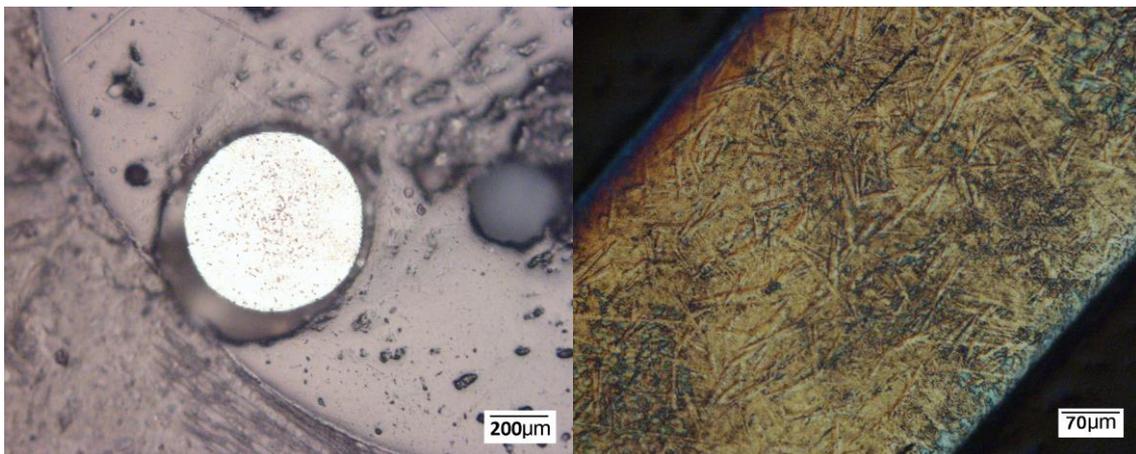


Figura 5.16 – Micrografias do NiTi comercializado em forma de fio.

A figura 5.17 mostra o EDS feito no fio comercial de Nitinol®.

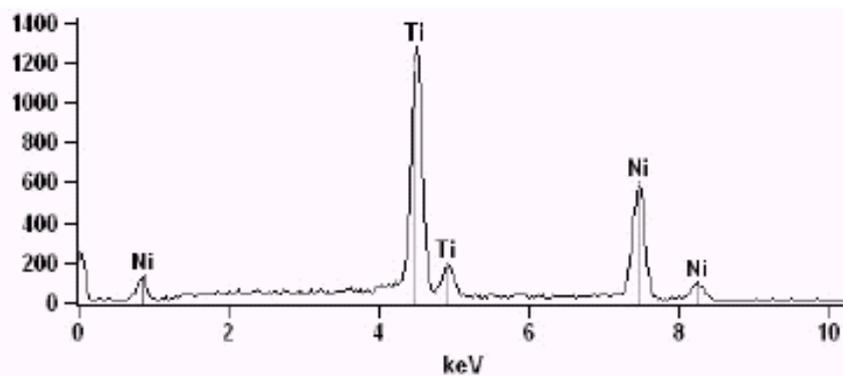


Figura 5.17 – EDS praticada nas amostras de fio de Nitinol® comercial.

Na figura 5.18 temos o DSC de uma amostra que foi sinterizada a 1150 °C com uma composição de 49,2% at. de Ti, esta Figura corresponde à Tabela 5.2. O início da transformação martensítica,  $M_i$ , se dá aproximadamente em -100 °C, o pico em -120 °C e o final,  $M_f$ , ocorre em -138 °C.

No aquecimento, o início da transformação austenítica,  $A_i$ , é dado em  $-20\text{ °C}$ , o pico em  $27,87\text{ °C}$  e termina,  $A_f$ , em  $79\text{ °C}$ .

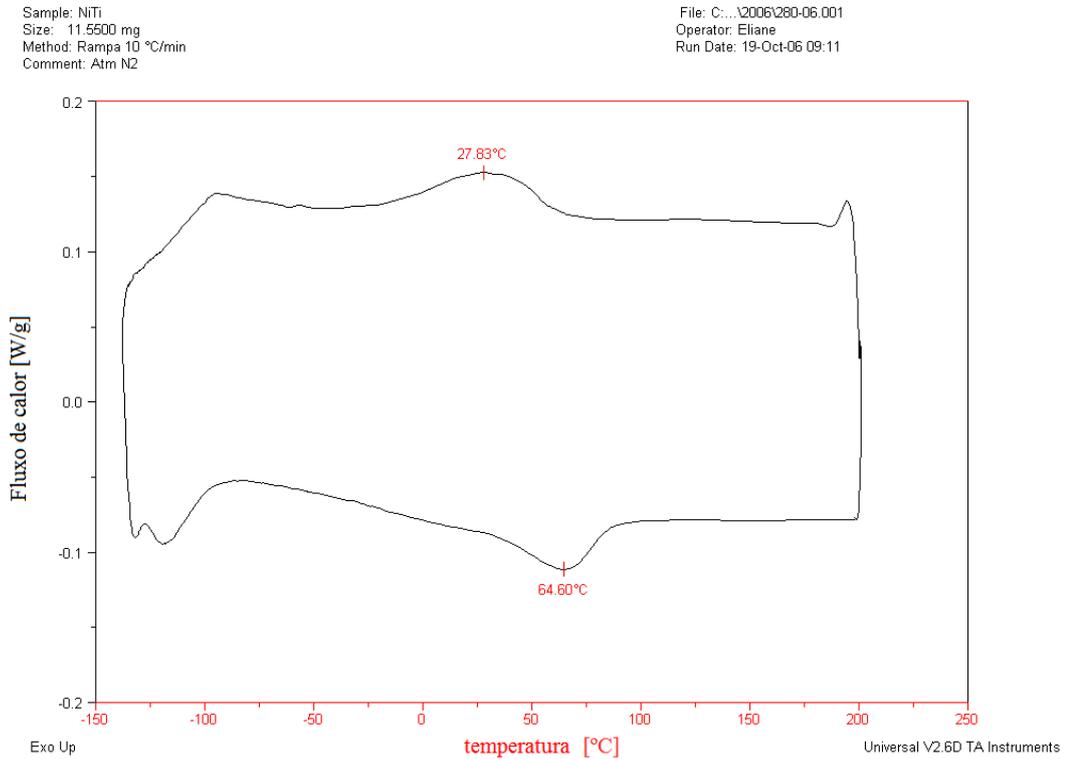


Figura 5.18 – DSC das amostras injetadas de Nitinol®.

Tabela 5.2 – Comparativo dos materiais (mudanças de fases com a temperatura).

Material	NiTi comercial (fio)	NiTi injetado (LdTM)
$M_i$ (martensita inicial)	$-100\text{ °C}$	$-81,68\text{ °C}$
Total da transformação	$-120\text{ °C}$	$-121,14\text{ °C}$
$M_f$ (martensita final)	$-138\text{ °C}$	$-145,39\text{ °C}$
$A_i$ (austenita inicial)	$-20\text{ °C}$	$-37,71\text{ °C}$
Total de transformação	$27,87\text{ °C}$	$-1,06\text{ °C}$
$A_f$ (martensita final)	$79\text{ °C}$	$35,74\text{ °C}$

A figura 5.19 é uma DSC do fio comercial. Durante o aquecimento, o início da transformação austenítica,  $A_i$ , é dado em  $-37,71\text{ °C}$ , o pico em  $-1,06\text{ °C}$  e termina,  $A_f$ , em  $35,74\text{ °C}$ .

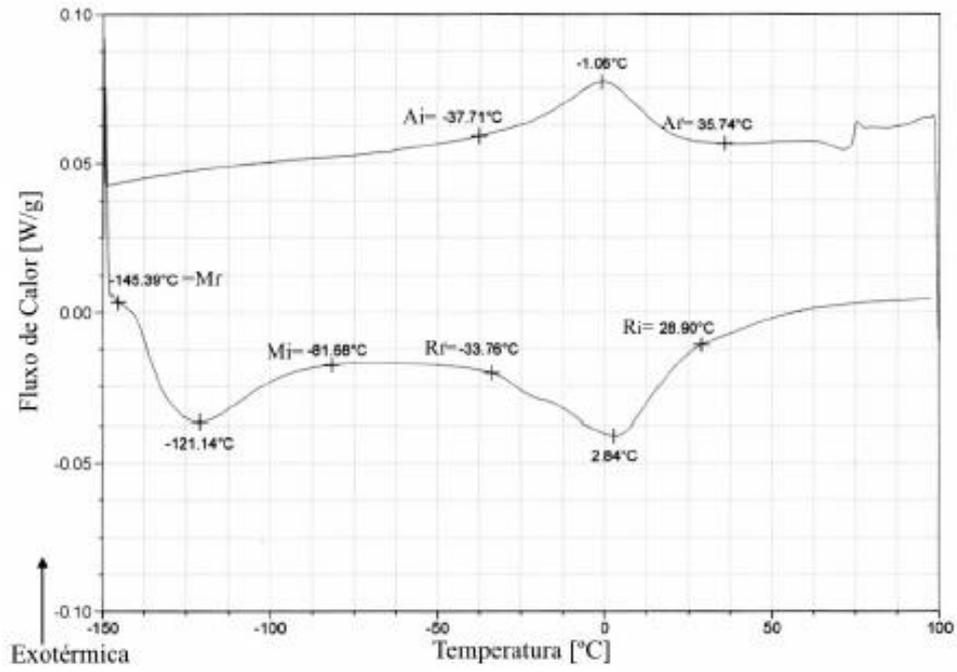


Figura 5.19 – DSC do fio de NiTi comercial.

## 6 DISCUSSÃO

A composição utilizada para preparação da mistura baseou-se no diagrama de fases NiTi. Ainda que nos diagramas de fases a temperatura ambiente, figura 6.1 e 6.2, mostre a fase NiTi numa composição de 50 e 52% at. de Ti na composição respectivamente, as misturas de 49,2 % at. de Ti feitas no LdTM obedecem a um interesse do aproveitamento das propriedades de memória de forma, essas propriedades são ativadas a diferentes temperaturas segundo a composição da liga. O interesse final da pesquisa é a produção de NiTi que possa ser usado em implantes para o qual teríamos que obter um material com as propriedades do fio comercial (Figura 5.16).

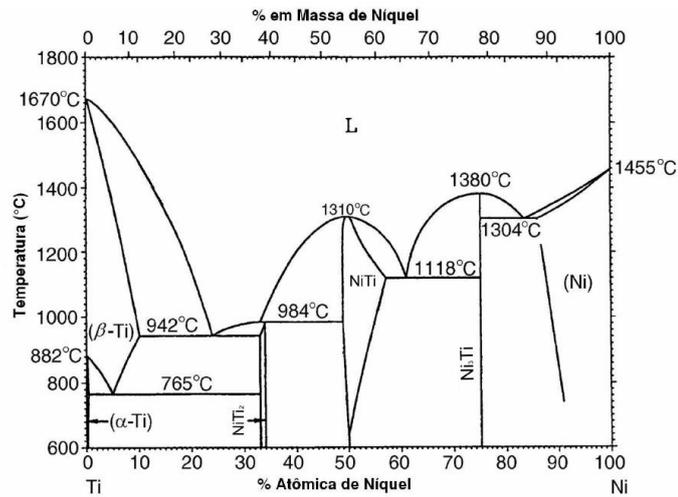


Figura 6.1 – Diagrama de fases de NiTi (MASSALSKI, *et al.*, 1990).

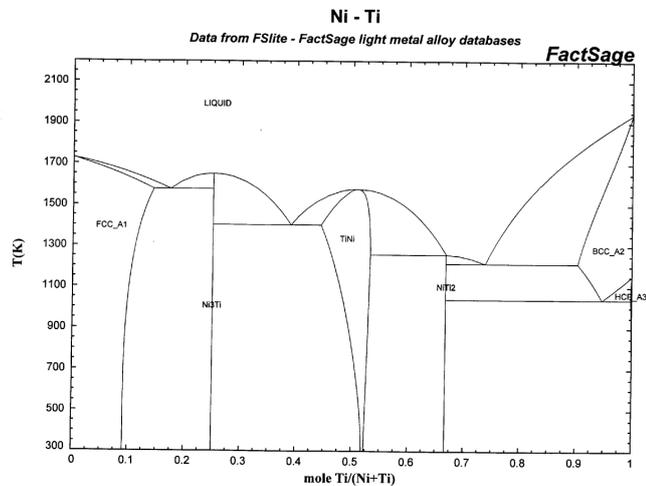
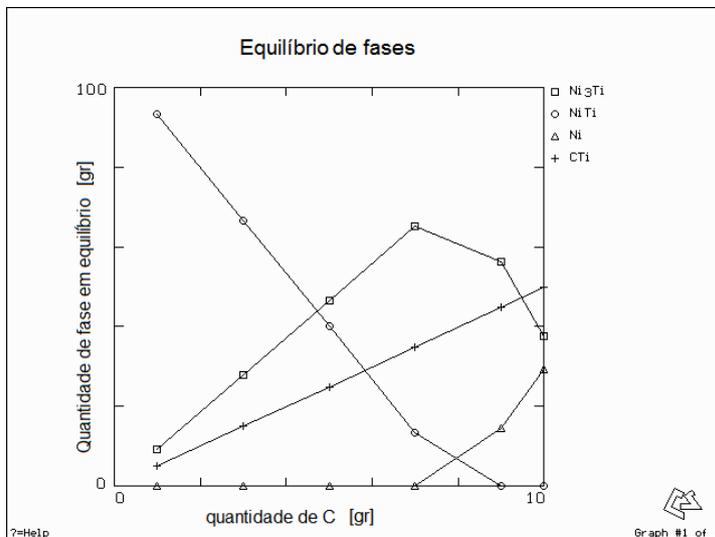


Figura 6.2 – Diagrama de fases do NiTi segundo a FactSage® (diagrama no anexo).

Na extração química a perda de massa é progressiva até ficar estável numa perda de até 6% de massa. Mas essa perda de massa pode ser facilmente extraída ou compensada na extração térmica (com menos de duas horas de extração química). Pode-se dizer que a extração química pode ser empregada por apenas duas horas, sem que ocorram grandes ganhos na extração de ligantes (diminuição no gasto com energia se a produção for em grande escala).

As etapas de extração térmica e sinterização são feitas numa só etapa, para reduzir custos e tempo no processo de fabricação. Além de ser mais prático dada a fragilidade das peças após a extração dos aglutinantes.

O primeiro desafio que encontramos foi definir os parâmetros de injeção, já que eles estão vinculados com a viscosidade da carga. Para obter uma carga suficientemente fluida tivemos que mudar os parâmetros clássicos de injeção, já que todos eles estão calculados tendo como base um pó esférico, que é a morfologia comumente usada no processo MPI. Um tamanho de partícula como o do Ti usado na mistura consumirá maior quantidade de ligante do que o Ni, isso por ele ter uma maior área superficial em relação ao Ni. Essa morfologia prejudica também a extração dos ligantes da peça marrom. A remoção dos polímeros é mais difícil, facilitando a contaminação das amostras pelos mesmos.



T = 1320.00 °C  
P = 1.00000 E + 00 atm  
V = 1.30730 E + 02 dm<sup>3</sup>

CONSTITUENTES	QUANT/gram
Ar/GAS/	3.99 E + 01
Ni	5.87 E + 01
Ti	4.79 E + 01
C	5.61 E + 00

Figura 6.3 – Diminuição da fase NiTi pelo contaminação de C. Dados da simulação no quadro da direita (simulação – FactSage®).

A maioria das amostras sinterizadas a menos de 1100 °C não obteve resistência mecânica para a sua manipulação, produto de uma falta de difusão. E acima de 1200 °C as amostras fundiram, perdendo a forma original.

Nas estruturas das amostras sinterizadas observamos, além da fase NiTi, a formação de segregados de fases estáveis ( $Ti_2Ni$ ,  $Ni_3Ti$ ) e metaestáveis ( $Ti_3N$ ) (MCNEESE *et al.*, 2003). A formação dessas estruturas já é esperada, no gráfico seguinte observamos uma simulação feita no FactStage<sup>®</sup> em que é analisada a influência do C para formação da fase NiTi.

O Ti tem muita afeição pelo carbono e pelo oxigênio, esse fato dificulta e/ou impede a formação da fase NiTi, que é o interesse desta pesquisa. A presença mínima de C (partes por milhão) favorece a formação principalmente de  $Ni_3Ti$ , Ni (puro) e TiC, além do NiTi, como mostra a Figura 6.3 (FACTSAGE, 2001).

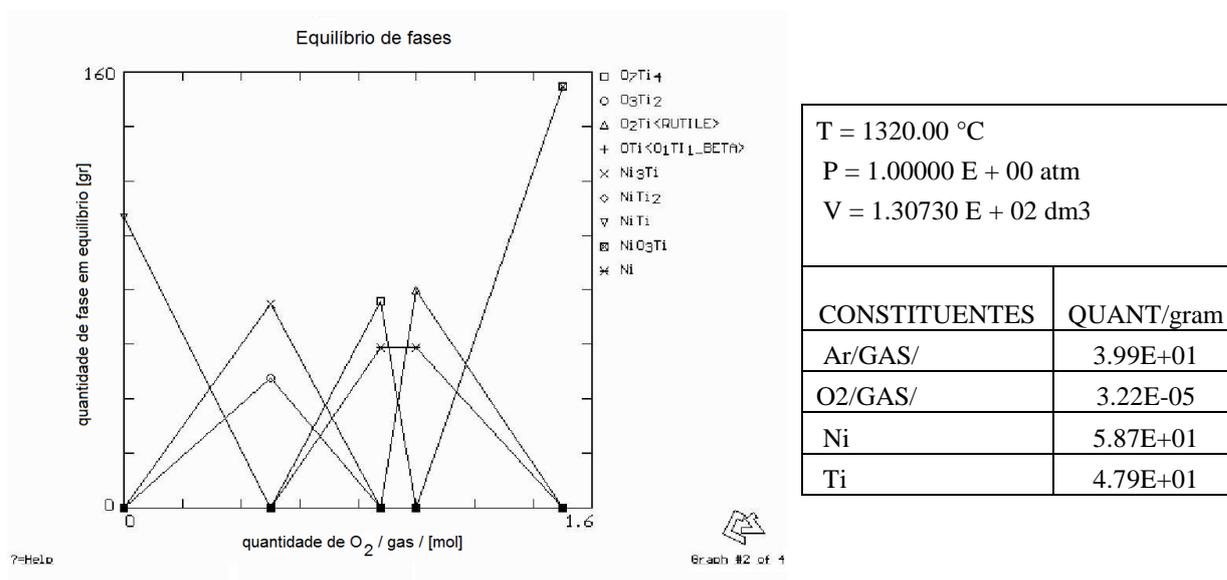
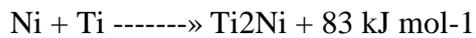


Figura 6.4 – Diminuição da Fase NiTi com a presença de  $O_2$  na atmosfera (simulação – FactSage<sup>®</sup>).

O uso de fornos a vácuo é comum para a produção desses metais reativos, porém, o custo é elevado, e muitos pesquisadores optam por usar gases inertes como proteção ou então utilizam atmosferas redutoras.

As reações dadas num forno de alto vácuo seriam:



Na sinterização os melhores resultados foram obtidos utilizando temperaturas de sinterização de 1100 e 1150 °C por duas horas, com uma lenta taxa de aquecimento (Figura 4.19). Porém, mesmo nesse ensaio não obtivemos uma peça com aspecto homogêneo, apresentando uma superfície oxidada e com elevada porosidade (Figuras 5.9 e 5.11).

O resfriamento acontece no próprio forno, o que favorece a formação de uma estrutura homogênea e com baixa dureza, 100 Vickers no ensaio de microdureza, sem tratamento térmico.

## 7 CONCLUSÕES

A carga injetável com melhor desempenho é aquela feita com uma quantidade de 48% de pó em volume e utilizando um ligante contendo 50% de polímero, 30% de parafina, 15% de cera de abelha e 5% de ácido esteárico (Carga 2 – Tabela 4.3).

É importante mencionar que não só o tamanho de partícula altera os cálculos necessários para a elaboração das cargas injetáveis, como a morfologia é também um fator a considerar já que depois de trabalhar com tamanhos de partícula padrão (< 35 microns), a relação de quantidade de pó e ligante varia, tendo que usar 12% de ligante a mais para as partículas heterogêneas.

Os ciclos utilizados na sinterização devem ser cuidadosamente controlados, a utilização de uma menor taxa de aquecimento melhora o controle da eliminação do ligante e melhora a homogeneidade da microestrutura no material sinterizado, evitando a deformação da peça e excesso de porosidade.

Outros fatores que influenciam a porosidade final dos componentes é a quantidade de pressão e contrapressão aplicada na hora da injeção, e as temperaturas usadas no fuso, onde temperaturas maiores que 190 °C (para o polipropileno) causarão bolhas devido à plasticidade gerada pelo calor.

A temperatura de sinterização que apresentou os melhores resultados é de 1150 °C, para temperaturas superiores obtém-se uma fase líquida que aumenta a densidade do sinterizado, porém, alterando o formato final na peça.

A contaminação sofrida pelas amostras é gerada durante o processo de sinterização, originando as fases Ni<sub>3</sub>Ti e Ti<sub>2</sub>Ni; a formação dessas fases aumentou em função do tempo de uso do forno, o que permite dizer que o processo não precisa do uso de um forno a vácuo, mas sim uma atmosfera bem controlada e livre de impurezas.

Apesar de não se ter obtido a fase NiTi, o processo se mostrou promissor, sendo possível identificar alguns parâmetros para a produção. A linha de pesquisa se mostrou adequada, necessitando de mais estudo.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

a) Fazem-se sugestões em função da continuidade deste trabalho:

- Sinterização das peças em um forno de baixa pressão;
- Sinterização assistida em um forno a plasma;
- Uso de pó de níquel mais fino, para facilitar a difusão e melhorar a homogeneidade da fase NiTi;
- Caracterização das amostras sinterizadas com diferentes temperaturas em função do tipo e quantidade de fases obtidas;
- Caracterização das amostras em função da temperatura vs. mudança de fase (martensita-austenita);
- Injeção de componentes (implantes) no formato final, como grampos de fixação óssea em diferentes tamanhos – Figura 8.1.

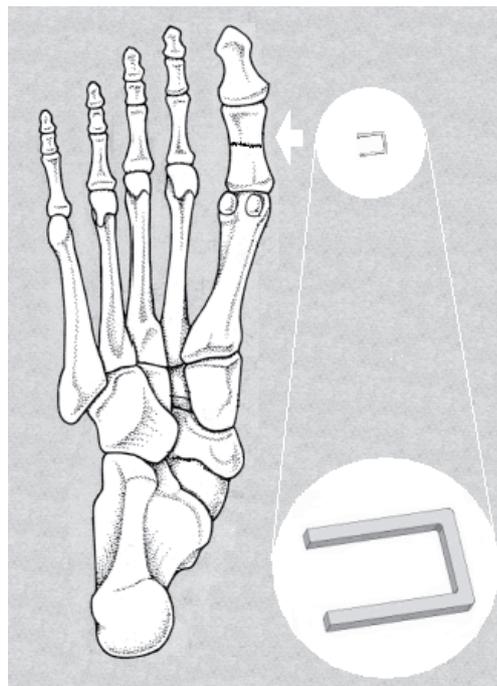


Figura 8.1 – Implante de liga de Nitinol<sup>®</sup> em fraturas de zonas mais rígida.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMES, J. M. **Characterization Of Polymeric Binders For Metal Injection Molding (Mim) Process**. [S.l.]: University of Akron, 2007.

AMIN, S. Y. M.; MUHAMAD, N.; JAMALUDIN, S. A. Rheological Investigation Of Mim Feedstocks Prepared With Different Particle Sizes. **Wold Engineering Congress**, Malasia, p. 211-218, Agosto 2007.

ANIMESH; BOSE. **Advances in Particulate Materials**. Missouri, U.S.A: utterworth-Heinemann, v. I, 1995.

ASM HANDBOOK, INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **Powder Metal Technologies and Applications**. 2. ed. [S.l.]: ASM, v. VII, 1998.

BERNARD, B. **Porous single-phase NiTi processed under Ca reducing vapor for use as a bone graft substitute**. [S.l.]: niversity of Applied Sciences of Western Switzerland, 2005.

BRAILOVSKI, V.; TROCHU, F. Review of shape memory alloys medical applications in Russia. **Bio-medical materials and engineering**, v. 6, n. 4, p. 291-298, 1996.

BROOKFIELD. **Operating Instructions, Manual No.M/03-165-C0508W**. [S.l.]: Brookfield Engineering Laboratory, INC., 2007.

BRUCK, H. A.; MOORE, C. L. **Mechanical Characterization of Shape Memory Alloy Composites for Designing Smart Structures**. [S.l.]: University of Maryland College Park, 2003.

CASTLEMAN, L. S. et al. Biocompatibility of nitinol alloy as an implant material. **Biomedical Materials**, v. 10, p. 695-731, 1976.

CHA, S.-Y.; JEONG, S.-Y. Thermodynamic and Structural Characterization of High- and Low-Temperature Nitinol. **Journal of the Korean Physical Society**, Coreia, v. 49, p. 580-583, 2006.

CHANG, R. **Physical Chemistry with Applications to Biological Systems**. USA: Macmillan, 1981.

CHAUDHURI, P.; FREDERICKSEN, D. H. **Robot Hand with Shape Memory Musculature**. 28. ed. [S.l.]: IBM Technical Disclosure Bulletin, v. 302-3, 1985.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó: Técnica e produtos**. 4. ed. São Paulo: ABM, 2001.

CUELLAR, E. L. **Uma Introdução as Liga com Memória de Forma**. 16. ed. [S.l.]: Facultad de Ingeniería Mecánica e Eléctrica UANL, v. V, 2002.

DONACHIE, M. J. **Titanium: a technical guide**. 2. ed. Ohio: ASM International, 1989.

DUERING, T. W.; STOCKEL, D.; KEELEY, A. Actuator and Work Production Devices. In: DUERING, T. W., et al. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. LONDON: Butterworth-Heinemann, 1990. p. 181-194.

FACTSAGE. **The Integrated Thermodynamic Databank System**. FACTSAGE. Canada. 2001.

FRANK, T.; XU, W.; CUSCHIERI, A. Instruments based on shape memory alloy properties for minimal access surgery, interventional radiology and flexible endoscopy. In: RUSSELL, S. M.; PELTON, A. R. **SMST-2000: Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies**. Dundee, UK: SMST, 2001. p. 89-98.

GERMAN, R. M. **Injection molding of metals and ceramics**. [S.l.]: Metal Powder Industries Federation, 1997.

HUMBEECK, J. V. Non-medical applications of shape memory alloys. **Materials Science and Engineering**, Belgica, 1999. 134-148.

KO, J. H.; LEE, D. B. High Temperature Oxidation Behavior of TiNi Alloys. **Materials Science Forum**, v. 475-479, n. Z.Y. Zhong, H. Saka, T.H. Kim, E.A. Holm, Y.F. Han and X.S. Xie, p. 853-856, Janeiro 2005.

KUJALA, S. **biocompatibility and biomechanical aspects of nitinol shape memory metal implants**. Oulu: University of Oulu, 2003.

LIANG, R. F.; MACKLEY, M. R. Rheological characterization of the time and strain dependence for Polyisobutylene. **Non-Newtonian Fluid Mechanics**, Cambridge, UK, v. 52,

n. ELSEVIER, p. 387-405, 1994.

MASSALSKI, T. B. et al. **Binary alloy phase diagrams**. 2. ed. [S.l.]: ASM International, v. 3, 1990.

MCNEESE, M. D.; LAGOUDAS, D. C.; POLLOCK, T. C. Processing of NiTi from Elemental Powders by Hot Isostatic Pressing. **Materials Science and Engineering**, v. V, p. 334-348, 2003.

NASA, N. A. A. S. A. **Safety standard for oxigen and oxigen systems**. Washington, D.C: Office of Safety and Mission Assuranc, 1996.

NEMAT-NASSERA, S. et al. Experimental characterization and micromechanical modeling of superelastic response of a porous NiTi shape-memory alloy. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 2005. 320-2346.

OTSUKA, K.; KAKESHITA, T. Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments. **MRS Bulletin** , v. 27, n. 2, p. 91-100, 2002.

OUTREACH, E. A. **Memory Metal**. The Board of Regents of the University of Wisconsin System. [S.l.]. 2001.

PILLIAR, R. M.; D. A. DEPORTER, P. A. W. The effect of partial coating with hydroxyapatite on bone remodeling in relation to porous-coated titanium-alloy dental implants in the dog. **Journal of Dental Research**, Canada, v. 70, p. 1338–1345, 1991. ISSN 10.

RANDALL, M. G. **PIM Quick Guide**. [S.l.]: The Pennsylvania State University, v. I, 2002.

REIS, T. Q. W. P. **Caracterização de ligas de níquel e titânio para ortodontia**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2001.

RYHÄNEN, J. **Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy**. [S.l.]: ulu University Library, 2002.

SHABALOVSKAYA, S. A. **Physicochemical and biological aspects of Nitinol as a biomaterial**. 4. ed. [S.l.]: International Materials Review, v. 46, 2001.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BRUSTEIN, G. T. **Corrosion - Metal / environment**

**reactions**. 3. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, v. I, 1994.

VENUCOPALAN, R.; TRÉPANIÉ, C. Assessing the corrosion behaviour of Nitinol for minimally-invasive device design. **Min Invas Ther & Allier Technol**, v. 9, n. 2, p. 67-74, 2000.



**Typical Physical Properties of CAPA<sup>®</sup> Thermoplastics<sup>1</sup>**

Property	ASTM Test	CAPA <sup>®</sup> 6500	CAPA <sup>®</sup> 6800
<b>Molecular Weight</b>			
Mn	GPC, THF, 25°C	47500 ± 2000	69000 ± 1500
Mw	GPC, THF, 25°C	84500 ± 1000	120000 ± 2000
Mz	GPC, THF, 25°C	130000 ± 5000	178500
Polydispersity (Mw/Mn)		1.78	1.74
<b>Melt Flow Index</b>			
	D 1238		
80°C, 2.16kg, g/10 min		2.36	0.59
80°C, 21.6kg, g/10 min		34.6	9.56
190°C, 2.16kg, g/10 min		28	7.29
<b>Thermal Analysis (DSC)</b>			
Melting Point, °C		60-62	60-62
Heat Of Fusion, ΔHm, J/g		76.9	76.6
Crystallinity, %		56	56
Crystallisation Temperature, °C		25.2	27.4
Glass Transition Temperature, Tg, °C		-60	-60
<b>Tensile Properties</b>			
Yield Stress, σ <sub>y</sub> , Mpa	D 412-87		
100mm/min		17.5	16
500mm/min		17.2	14
Modulus, E, Mpa	D 412-87		
1mm/min		470	440
10mm/min		430	500
Draw Stress, σ <sub>d</sub> , MPa	D 412-87		
100mm/min		12.6	11.9
500mm/min		11.5	11
Draw Ratio, λ <sub>d</sub> , x	D 412-87		
100mm/min		>4.2	4
Stress At Break, σ <sub>b</sub> , Mpa	D 412-87		
100mm/min		29 ) 11	54
Strain At Break, ε <sub>b</sub> , %	D 412-87		
100mm/min		>700	920
Flexural Modulus, E, MPa	D 790		
2mm/min		411	nd
<b>Hardness</b>			
	D 2240		
Shore A		95	94
Shore D		51	50
<b>Viscosity</b>			
Pa. sec, 70°C, 10/sec		2890	12650
Pa. sec, 100°C, 10/sec		1353	5780
Pa. sec, 150°C, 10/sec		443	1925

CAPA<sup>®</sup> 6500 is a 50000 molecular weight homopolymer which, because of its relatively low viscosity and melting point has found considerable use in the manufacture of orthopaedic casts, as an adhesive and is particularly suited for making injection moulded parts.

CAPA<sup>®</sup> 6800 is a higher viscosity material having a molecular weight of 80000, and is more suited to the manufacture of films and bottles.

ANEXO II

Ni - Ti

Data from FSlite - FactSage light metal alloy databases

FactSage

