

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

**ESTUDO COMPARATIVO DE AMOSTRAS DE NiTi PRODUZIDAS POR
METALURGIA DO PÓ**

Dissertação de Mestrado

Fábio Luis Knewitz

Porto Alegre 2009

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

**ESTUDO COMPARATIVO DE AMOSTRAS DE NITI PRODUZIDAS POR
METALURGIA DO PÓ**

Fábio Luis Knewitz
Engenheiro Metalurgista

Trabalho realizado no Laboratório de Transformação Mecânica/Centro de Tecnologia do Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da 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
2009

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Roberto Hübler

Prof. Dr. Moises de Mattos Dias

Prof. Dr. Lirio Schaeffer

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho ao apoio de minha família
em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alexandre da Silva Rocha pela orientação, disponibilidade, conselhos, observações na realização dos ensaios e estruturação desta dissertação.

Ao professor Lirio Schaeffer pela oportunidade e confiança.

Ao Professor Francisco Ambrozio Filho pela disponibilidade em ajudar na realização dos experimentos.

Aos colegas do Laboratório de Transformação Mecânica: Harold Deza Luna, Camila Torres, Vinícius Martins, Luis Folle, Elizandra Martinazzi, Adão Felipe Oliveira Skonieski, Rafael Menezes Nunes e Alexsandro S. Moraes.

Aos colegas do programa de pós graduação que me auxiliaram: Antonio Takimi e Daiane Batista Ferreira.

Aos acadêmicos que sempre se dedicaram ao trabalho e aprendizado: Daniel da Silva Adami, Gabriela Thomas Scher, Alex Willian Petter, Letícia Pegoraro Leal, Tiago Manea, Janaina da Rosa, Juliana Neves Steinbach, Cristina Horbach.

Ao corpo técnico e administrativo do Laboratório de Transformação Mecânica: Luis Eduardo Pinow Ribas, Marco Aurélio Villanova, Sara Machado, Agatha Bittencourt, Gerson Rangel e Carla Simone Aguiar.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

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

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Metalurgia do Pó Convencional	2
2.1.1 Características dos Pós Metálicos	3
2.1.2 Compactação	5
2.1.3 Sinterização	6
2.1.4 Influência das Atmosferas na Sinterização	9
2.2 Sinterização Assistida por Plasma	10
2.2.1 Plasma Elétrico	10
2.3 Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura	12
2.4 Moagem de Alta Energia	14
2.4.1 Moinho Atritor	15
2.5 Ligas com Memória de Forma	16
2.5.1 NiTi ou Nitinol®	17
2.5.1.1 Memória de Forma	19
2.5.1.2 Superelasticidade	24
2.5.1.3 Resistência a Corrosão	27
2.5.1.4 Biocompatibilidade	27
2.5.1.5 Influência da Adição de Outros Metais ou Contaminantes	28
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.1 Análise dos Pós	32
3.2 Moagem de Alta Energia (MAE)	32
3.2.1 Análise das Misturas	32
3.3 Compressibilidade das Misturas e Compactação das Amostras	33
3.4 Sinterização	33
3.5 Sinterização Assistida por Plasma	34
3.6 Análise das Amostras	36
3.6.1 Metalografia	36

3.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
3.6.3	Microdureza.....	37
3.6.4	Análise de Imagens.....	37
3.6.5	Medidas de Contração Volumétrica e Densidade Final	38
3.6.6	Difração de Raios-X	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	Caracterização dos Pós Comerciais	39
4.2	Moagem de Alta Energia	41
4.3	Compressibilidade e Densidade a Verde	43
4.4	Relatos dos Experimentos de Sinterização Assistida por Plasma.....	44
4.5	Análise das Amostras Sinterizadas em Forno Resistivo.....	47
4.5.1	Análise de Imagem	51
4.5.2	Microdureza.....	52
4.5.3	Medidas de Contração Volumétrica e Densidade Final	53
5	CONCLUSÕES.....	54
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
7	BIBLIOGRAFIA	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades da liga de NiTi (22).....	18
Tabela 2: resultado do ensaio de granulometria a difração laser para pós comerciais de níquel e titânio.	41
Tabela 3: resultado do ensaio de granulometria a difração laser para as misturas de pós.	43
Tabela 4: Medição da densidade a verde pelo método de Arquimedes.....	44
Tabela 5: Resultados da análise química das fases presentes na mistura Ni-Ti sinterizada a plasma, porcentagem atômica.....	46
Tabela 6: Resultados da análise química das fases presentes na mistura Ni-Ti sinterizada, porcentagem atômica.	49
Tabela 7: Resultados da análise química das fases presentes na mistura Ni-TiH ₂ sinterizada, porcentagem atômica.	50
Tabela 8: Resultados da Análise de Imagens.	52
Tabela 9: Resultados do ensaio de microdureza.....	53
Tabela 10: Medidas de densidade das amostras sinterizadas.	53
Tabela 11: Contração volumétrica.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo convencional de Metalurgia do Pó.	3
Figura 2: Morfologia de partículas metálicas: a) Esférica. b) Arredondada. c) Aglomeradas. d) Irregular. e) Angular. f) Com picos. g) Dendrítica. h) Porosa (6).	5
Figura 3: Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização (6).....	7
Figura 4: Curva tensão em função da corrente (12).	11
Figura 5: Interações entre espécies do plasma e cátodo (14).	12
Figura 6: Colisão esfera-pó-esfera durante moagem de alta energia (18).	14
Figura 7: Componentes principais do moinho atritor (18).	16
Figura 8: Diagrama de fases Ni-Ti (23).....	17
Figura 9: Transformação de austenita para martensita é mostrada esquematicamente em duas dimensões, (A) início completamente austenítico e (D) completamente martensítico. Notar que em (C) a interface avança camada por camada em distâncias muito pequenas (24).	20
Figura 10: Dois mecanismos de acomodação: a forma muda de acordo com a deformação atômica da transformação martensítica. No escorregamento (A) a estrutura é irreversivelmente modificada. E na maclagem (B) a acomodação é reversível (24). .	21
Figura 11: Os átomos presentes no contorno apresentam uma ligação muito similar ao outro lado do contorno, possuindo o mesmo número de átomos vizinhos. Isto torna a interface de macla um contorno de baixa energia e de fácil movimentação (24).	22
Figura 12: Curva de transformação versus temperatura para uma amostra carregada. Ms, início de formação de martensita; Mf, término de formação de martensita; As, início de formação da austenita; Af, término da formação de austenita (22).	23
Figura 13: Mostra as duas estruturas com quatro células unitárias (CsCl). (17).....	23
Figura 14: Energia livre da fase austenita (Gb) e martensita (Gm) em função da temperatura (17).	24
Figura 15: a) Cristal de austenita. (b) Acomodação das variantes geminadas A, B, C, e D, depois do resfriamento e transformação para martensita. (c) Variante A se torna dominante após a aplicação de carregamento (22).	25
Figura 16: Curvas tensão-deformação relativas as seguintes condições de fase (a) Austenita. (b) Martensita. (c) Comportamento pseudoelástico (22).	26
Figura 17: Desenho esquemático das interações celulares com o níquel (31).	28
Figura 18: Influência da porcentagem atômica de níquel na liga de NiTi (33).....	29
Figura 19: – Diminuição da fase NiTi pela contaminação com carbono (17).....	30
Figura 20: MEV do pó de TiH ₂	31
Figura 21: Curva de sinterização	34
Figura 22: Forno de Sinterização Assistida a Plasma.....	35
Figura 23: Histograma da distribuição de tamanho de partículas de titânio.	39
Figura 24: MEV do pó de titânio.....	40
Figura 25: Morfologia do pó de níquel, visualizada por microscopia eletrônica de varredura.....	40
Figura 26: Histograma da distribuição de tamanho de partículas de níquel.....	41
Figura 27: MEV da mistura do grupo A.....	42
Figura 28: MEV da mistura do grupo B.....	42
Figura 29: Compressibilidade da mistura A.....	43
Figura 30: Compressibilidade da mistura B.....	44

Figura 31: Amostra sinterizada por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura no reator a plasma.....	45
Figura 32: Superfície da amostra da mistura A sinterizada no forno a plasma.	45
Figura 33: Análise química por EDS da mistura Ni-Ti sinterizada a plasma-SHS, magnificação 1000X e tensão 20kV.....	46
Figura 34: Metalografia da amostra produzida com mistura A, sinterizada em forno assistido a plasma. Aumento de 100X e ataque realizado com solução formada por 30 ml de Ácido Acético Glacial, 5ml de Ácido Nítrico e 2ml de Ácido Fluorídrico.....	47
Figura 35: Amostras sinterizadas em forno resistivo a vácuo apresentando boa integridade física.....	48
Figura 36: Análise química por EDS mistura Ni-Ti sinterizada, magnificação 1000X e tensão 20kV.	48
Figura 37: Metalografia da amostra produzida com mistura A, sinterizada em forno resistivo. Aumento de 200X e ataque realizado com solução formada por 30 ml de Ácido Acético Glacial, 5ml de Ácido Nítrico e 2ml de Ácido Fluorídrico.....	49
Figura 38: Análise química por EDS mistura Ni-TiH ₂ , sinterizada, magnificação 1000X e tensão 20kV.	50
Figura 39: Metalografia da amostra produzida com mistura B, sinterizada em forno resistivo. Aumento de 200X e ataque realizado com solução formada por 30 ml de Ácido Acético Glacial, 5ml de Ácido Nítrico e 2ml de Ácido Fluorídrico.....	51

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Austenita

A_f – Austenita final [°C]

A_s – Austenita inicial [°C]

M – Martensita

M_s – Martencita inicial [°C]

M_f – Martencita final [°C]

G_m – energia livre da martensita

G_b – energia livre da austenita

T – Temperatura [°C]

T₀ – Temperatura inicial da Martensita

m – massa da amostra [g]

h₀ – altura inicial [mm]

ρ – densidade [g/cm²]

LISTA DE ABREVIATURAS

MP – Metalurgia do Pó

SHS – Self-propagating High temperature Synthesis

CME – Centro de Microscopia Eletrônica

EDS – Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva

HBM - Hottinger Baldwin Messtechnik

LACER – Laboratório de Materiais Cerâmicos

LdTM – Laboratório de Transformação Mecânica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Nitinol – Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Devido a suas propriedades, de resistência a corrosão, boa resistência à fadiga, memória de forma, superelasticidade e biocompatibilidade, a liga de NiTi através de seus subprodutos, é amplamente utilizada em diversas áreas médicas, com destaque na confecção de órteses endovasculares.

Este trabalho tem como objetivo comparar propriedades de amostras produzidas via metalurgia do pó convencional na obtenção da liga NiTi, utilizando duas diferentes misturas preparadas em moinho atritor, uma fazendo uso de pó de titânio comercial e outra utilizando hidreto de titânio, com vista a aumentar a formação da fase NiTi. Essas amostras foram sinterizadas em forno resistivo a vácuo e em forno assistido a plasma.

As amostras sinterizadas apresentaram majoritariamente as fases NiTi e NiTi₂. As amostras que fizeram uso de hidreto de titânio tiveram uma quantidade de poros excessiva, levando a uma queda da dureza se comparada a amostra que fez uso de titânio metálico. A mistura de pós sinterizada no forno assistido a plasma sofreu síntese por combustão apresentando poros grandes na escala milimétrica, mas alta integridade na região metálica devido a formação de fase líquida.

Palavras-chaves: NiTi, Moagem de Alta Energia, Metalurgia do Pó.

ABSTRACT

Due to its properties like corrosion resistance, good fatigue strength, shape memory, superelasticity and biocompatibility, Nitinol is commonly used in different areas, especially in the manufacturing of stents.

This work had as aim to compare properties of NiTi samples produced by conventional powder metallurgy in obtaining NiTi alloys. The different mixtures prepared in attritor mill, making use of commercial titanium powder and other using titanium hydride, to increase the NiTi phase formation were employed. These samples were sintered in a resistive furnace and plasma sintering reactor.

The sintered samples showed the phases NiTi and NiTi₂. Samples with titanium hydride had a greater quantity of pores, leading to a decreased hardness when compare to samples with titanium metal powder. The samples in the plasma sintering reactor were sintered by combustion synthesis.

Key-words: NiTi, Mechanical Alloying, Powder Metallurgy.

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa dos métodos de fabricação de componentes de NiTi é de grande interesse para sua aplicação na confecção de aparelhos a serem utilizados pela medicina e pela ortodontia. Dentre muitos dispositivos podemos destacar as órteses de vasto emprego na medicina tendo a função de sustentar o diâmetro interno de vasos sanguíneos, esôfago e duto biliar.

As características que tornam esta liga interessante na confecção das órteses são a sua superelasticidade, o efeito de memória de forma (SMA – shape Memory Alloy) e excelente biocompatibilidade, sendo as duas últimas particularmente interessantes, devido ao fato de conferirem a órtese capacidade de auto-expansão e de não apresentar rejeição do organismo. A órtese é uma estrutura cilíndrica que pode ser produzida por variados processos tais como usinagem, corte a laser e trançagem. O Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul tem procurado desenvolver estas órteses, contando com financiamento do CNPq e FINEP a fim de procurar garantir maior acesso à população brasileira a este recurso médico.

A metalurgia do pó é um processo de manufatura que combina uma etapa de compactação de pós com uma etapa de densificação onde se busca alcançar as propriedades físicas e metalúrgicas necessárias ao uso do componente. É um processo que vêm crescendo nos últimos anos devido a possibilidade de associar diferentes materiais, que seriam impossíveis de sintetizar por técnicas convencionais.

O objetivo deste trabalho foi comparar propriedades de amostras produzidas via metalurgia do pó convencional (MP) utilizando misturas de pós de Ni, Ti e hidretos diferentes em processo de sinterização convencional à vácuo e em processos de sinterização emergentes, como sinterização assistida por plasma.

Os produtos de cada etapa tiveram suas características mecânicas e metalúrgicas analisadas para que se possam averiguar os resultados de cada processo produtivo, a fim de garantir as qualidades indispensáveis para o seu uso na confecção de dispositivos médicos. Sendo necessários ensaios de dureza, metalografia, análise de fases por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-x e medição do nível de porosidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metalurgia do Pó Convencional

A metalurgia do pó é o processo metalúrgico de fabricação de peças metálicas, que se distingue dos processos convencionais pelas características:

- Utilização de pós metálicos e não-metálicos como matérias-primas;
- Ausência de fase líquida ou presença parcial dessa durante o processo;
- Produção de peças com formas definitivas ou praticamente definitivas, dentro de tolerâncias bastante estreitas, geralmente sem necessidade de operações de usinagem ou outro tipo de acabamento;
- Produção de componentes com características estruturais e físicas impossíveis de se obter por qualquer outro processo metalúrgico;
- Obtenção de peças em grandes séries, tornando o processo altamente competitivo em relação aos processos convencionais.

A metalurgia do pó convencional envolve etapas de mistura dos pós: compactação e sinterização (Figura 1). A compactação é a aplicação de pressão em matrizes para compactação de pós, já a sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, fazendo com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato, adquira resistência mecânica (1)(2).

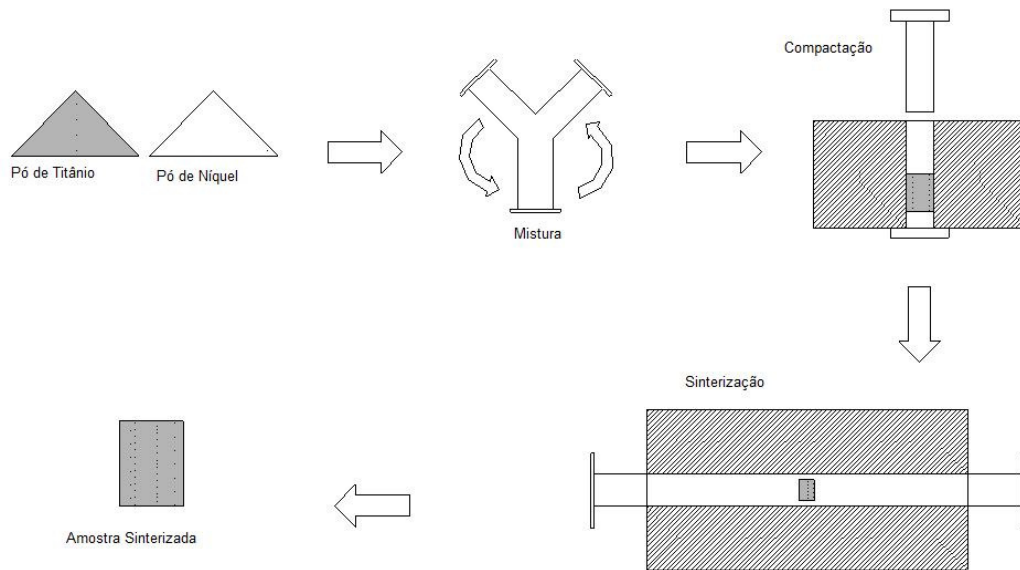


Figura 1: Processo convencional de Metalurgia do Pó.

O processo de obtenção de NiTi por metalurgia do pó é interessante devido a não existência de segregação e crescimento de grão característico dos processos que envolvem fusão. Permite um controle muito mais preciso da composição química e oferece a possibilidade de criar produtos na sua forma final para comercialização (3).

Deve ser levada em consideração a presença de porosidades no material, característica dos processos de metalurgia do pó, problema este que pode ser minimizado se utilizado compressão isostática a quente, alta pressão na compactação convencional e/ou processamentos mecânicos que levem a uma diminuição deste inconveniente. Em alguns casos esta porosidade pode se mostrar interessante, como por exemplo, para algumas aplicações biomédicas, pois permite maior osteointegração, resultando numa fixação mecânica da prótese por tecido ósseo (4).

2.1.1 Características dos Pós Metálicos

A caracterização dos pós empregados é de grande importância na metalurgia do pó visto que sua morfologia, tamanho, densidade, composição química e compressibilidade afetam o seu posterior processamento.

Tamanho e distribuição de tamanho das partículas possui significativa relevância no processo de metalurgia do pó, sendo responsável em grande parte pelas propriedades finais da peça obtida (5).

Diferentes técnicas são utilizadas para avaliar o tamanho de uma partícula, entre as mais utilizadas estão: peneiramento, dispersão de luz, análise por microscopia óptica e análise por microscopia eletrônica de varredura (1)(6).

Em grande parte dos casos, a caracterização do tamanho de uma partícula é complexa devido a morfologia irregular apresentada pela maioria dos pós comerciais. Para determinar o tamanho de partícula, é utilizada uma medição indireta, tal como: determinação de massa, área superficial ou velocidade de sedimentação (5).

Certa massa de partículas, pequena em tamanho, mas grande em área superficial específica, adsorve um grande volume de gases e outras impurezas. A inclusão ou liberação dessas impurezas têm grande importância prática no processo de sinterização. A distribuição do tamanho das partículas (granulometria) também afeta o comportamento na sinterização e as propriedades da peça sinterizada (7).

A forma de uma partícula é vinculada ao processo de obtenção do pó, como por exemplo, processos de atomização de metais fundidos, deposição eletrolítica e processamento mecânico de materiais sólidos (1).

O processo de sinterização do material é influenciado pela área superficial e de contato entre as partículas e estas, diretamente ligadas a forma e ao tamanho do pó. A Figura 2 mostra as morfologias de pós mais encontradas.

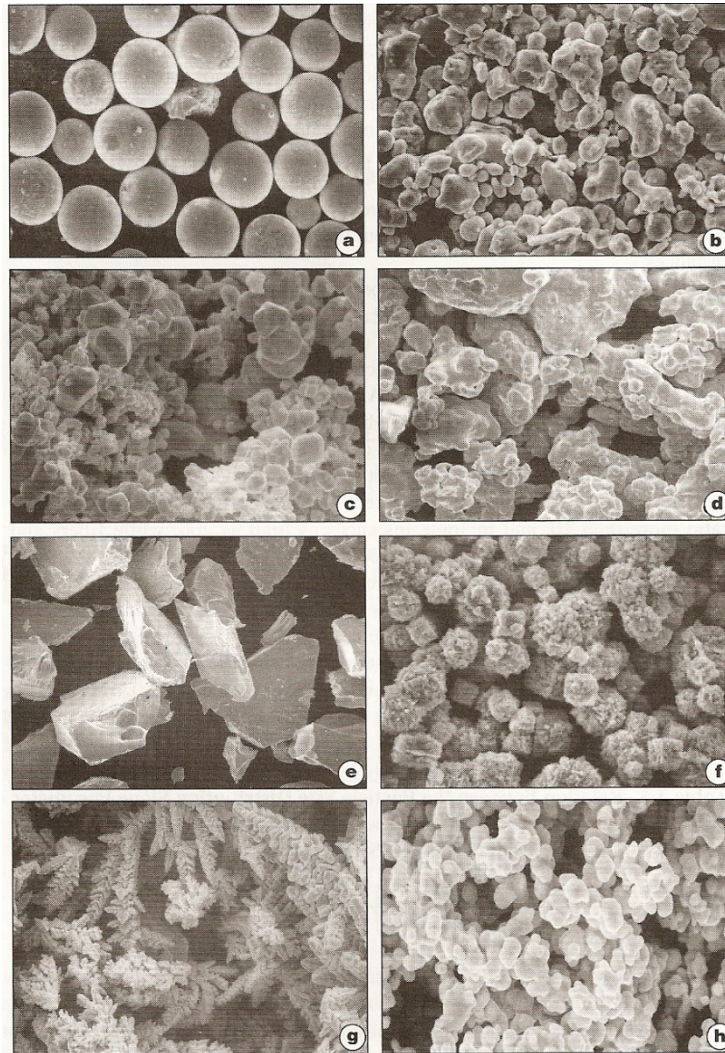


Figura 2: Morfologia de partículas metálicas: a) Esférica. b) Arredondada. c) Aglomeradas. d) Irregular. e) Angular. f) Com picos. g) Dendrítica. h) Porosa (6).

2.1.2 Compactação

A compactação a frio em matriz fechada é um processo relativamente simples de se aplicar na prática, mas difícil de analisar teoricamente (8). Pode-se dividir o comportamento dos pós, quando submetidos à compressão, em três estágios (1):

- As partículas de pó são re-arranjadas de modo a eliminar parcialmente a formação de vazios;
- Deformação plástica das partículas, etapa que depende de características do pó como ductilidade e porosidade da partícula;
- Fratura das partículas devido à sua fragilização pelo encruamento imposto na deformação.

A compressibilidade de um pó é afetada por diversos fatores (1):

- Dureza do metal ou da liga metálica sob compactação;
- Forma da partícula: geralmente quanto mais irregular for a partícula, menor a sua compressibilidade;
- Porosidade da partícula: se for caracterizada por possuir poros internos finos, durante a compactação elas podem reter ar no seu interior, prejudicando a compressibilidade; desse modo, pós isentos de poros possuem maior compressibilidade;
- Uma boa composição granulométrica favorece a compressibilidade dos pós metálicos;
- Substâncias não-metálicas, tais como óxidos não reduzidos, reduzem a compressibilidade, devido sua dureza e baixa gravidade específica;
- A compressibilidade é igualmente afetada pela presença de lubrificantes sólidos, devido seu baixo peso e o volume que ocupam na massa de pó;
- A adição de elementos de liga tais como grafita e enxofre geralmente prejudicam a compressibilidade.

2.1.3 Sinterização

A integridade estrutural de uma peça obtida por metalurgia do pó é resultante da sinterização, onde por aquecimento em temperaturas abaixo do ponto de fusão as partículas são unidas de forma coerente, numa massa sólida. Poros são eliminados enquanto as partículas se unem durante a sinterização a alta temperatura, esta temperatura normalmente corresponde a $2/3$ da temperatura de fusão do material (6).

A sinterização é um processo de difusão no estado sólido, onde os movimentos atômicos e conseqüentemente a difusão ocorrem mais rapidamente como aumento da temperatura.

Existe a possibilidade de realizar a sinterização com a presença de uma fase no estado líquido, isto favorece a ligação das partículas metálicas entre si e diminui a porosidade do material (1).

O processo de sinterização está relacionado com a diminuição da energia superficial da partícula, logo uma alta área superficial irá prover inicialmente uma

sinterização mais rápida (6). Poros podem ser interpretados como grandes acúmulos de vacâncias, sendo assim a compreensão da sinterização é explicada pela sua movimentação e conseqüentemente pela difusão. Basicamente ocorrem 4 mecanismos de movimento atômico na sinterização: difusão superficial, difusão ao longo do volume, do contorno de grão e por evaporação-condensação, como pode ser visto na Figura 3.

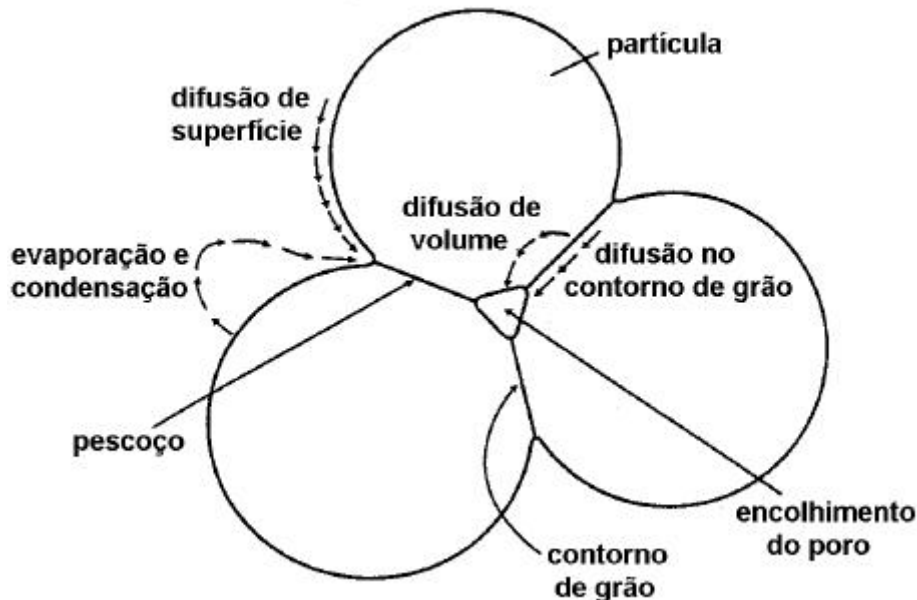


Figura 3: Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização (6).

Existem diversas teorias que procuram explicar a sinterização, estas teorias podem ser resumidas pela presença dos seguintes estágios (1):

- a) Ligação inicial entre as partículas e formação de um pescoço: ocorre quando o material é aquecido levando a formação de contornos de grão devido a difusão, ocorrendo quando existe contato íntimo entre as partículas adjacentes. Esta etapa inicial não provoca nenhuma alteração dimensional da peça, mas lhe confere grande coesão.
- b) Crescimento do pescoço: corresponde a um maior grau de ligação no interior da massa sob sinterização. Nesta etapa não ocorre o decréscimo na quantidade de poros (contração do material), embora este crescimento exija o transporte de material do interior da massa sinterizada.
- c) Fechamento dos canais que interligam os poros: etapa que resulta na diminuição considerável da porosidade. A causa deste fechamento é o crescimento do pescoço e a contração dos poros.

- d) Arredondamento dos poros: É uma etapa que pode ser considerada consequência natural do crescimento do pescoço. Esta etapa é promovida a temperaturas elevadas, e com tempo suficiente pode tornar os poros perfeitamente esféricos.
- e) Contração dos poros ou densificação: é freqüentemente considerada a etapa mais importante da sinterização. Esta 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.
- f) Crescimento dos poros: corresponde a tendência de poros pequenos migrarem para porosidades maiores, fazendo estas aumentarem de volume. A quantidade de poros diminui, mas seu volume permanece inalterado.

Outros fenômenos podem ocorrer na massa sob sinterização, estes também relacionados a diminuição da energia total do sistema. Entre eles podemos citar (1):

- Crescimento de Grão: um material denso e encruado tende com o seu aquecimento sofrer três mudanças estruturais distintas: recuperação, recristalização e crescimento de grão.
A recuperação corresponde ao alívio de tensões do material, sem que existam mudanças estruturais sensíveis.
A recristalização corresponde a formação de novos grãos a partir de uma estrutura original encruada.
Ambas se relacionam com a redução da energia livre do sistema, resultante do re-arranjo ou remoção de defeitos cristalinos como discordâncias.
O crescimento de grão na sinterização dependerá do controle da porosidade e impurezas (os lubrificantes algumas vezes interferem no processo) nas amostras compactadas.
- Homogeneização ou formação da liga: 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 cinética da homogeneização é complexa, sendo que a mistura e o trabalho mecânico também influenciam no processo. Misturas inadequadas podem aumentar a distância de interdifusão, e exigirem, em consequência um tratamento mais prolongado de homogeneização.
- Transformação de fase: de acordo com a composição local de dado sítio, a temperatura e pressão que este se apresenta, novas fases podem ser formadas.

2.1.4 Influência das Atmosferas na Sinterização

As atmosferas empregadas na operação de sinterização têm diversos objetivos:

- Impedir a entrada de ar no forno, que reagiria com a amostra;
- Facilitar a remoção de lubrificante ou ceras nos compactados;
- Reduzir os óxidos presentes na superfície dos pós;
- Fornecer elementos químicos a amostra sinterizada;
- Transmitir de modo uniforme e eficiente o calor.

A utilização de atmosferas deve ser empregada levando-se em consideração as possíveis reações químicas que possam ocorrer entre esta e a amostra, em toda a gama de temperaturas e pressões.

O forno e a atmosfera empregada também regem os mecanismos de transferência de calor, sendo estes: radiação, convecção e condução. A existência de vácuo dificulta a convecção e a condução de calor para a peça, visto que estas dependem de matéria para atuarem. Caso se faça a utilização de sinterização assistida por plasma o bombardeio iônico (caso a peça esteja sobre o cátodo) provoca o aquecimento superficial da mesma, condição esta interessante visto que as peças produzidas por metalurgia do pó apresentam pequeno volume, não criando gradientes elevados de temperatura em seu interior.

Gases inertes são bastante utilizados na sinterização de espécies reativas como o titânio, criando uma atmosfera protetora sobre este, sem que ocorra nenhuma reação (desde que este possua pureza adequada).

O hidrogênio é outro gás utilizado para materiais com afinidade ao oxigênio, pois este cria uma atmosfera redutora sobre a camada de óxido, facilitando a adesão e a máxima integridade da peça sinterizada (5).

Um dos grandes problemas apresentados na obtenção de ligas de NiTi por metalurgia do pó é a formação de óxidos, como o $Ti_4Ni_2O_x$ ($0 < x \leq 1$), que resultam na fragilização da liga (9). Técnicas como o uso de vapores de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, são utilizadas para reduzir os óxidos presentes no material, assim como o emprego de vácuo.

2.2 Sinterização Assistida por Plasma

A sinterização assistida por plasma é um processo recente que faz uso da energia gerada pelo choque de íons na superfície de amostras compactadas de pós ou da radiação produzida por este, o forno ou reator utilizado é similar ao usado em nitretação a plasma. O plasma é mantido em relativamente baixa pressão e com um fluxo de gases de alta pureza e uma atmosfera interna do reator de alta pureza. Neste processo como a amostra, no caso de estar localizada no catodo, recebe um aquecimento localizado na sua superfície, existe uma grande heterogeneidade nas temperaturas, o que acaba por provocar juntamente com efeito do bombardeamento iônico uma grande densificação superficial (10).

Não apenas o aquecimento é produzido pelo bombardeamento iônico sobre a superfície da amostra, mas defeitos também são gerados, pela implantação de íons na rede cristalina ou arrancamento de átomos da rede (*sputtering*). Estes defeitos modificam as propriedades superficiais das partículas e sua sinterização pelo aumento da atividade (11).

Parâmetros como tensão aplicada, corrente, pressão do sistema, geometria dos eletrodos e fluxo gasoso modificam o aquecimento sobre a amostra e a taxa de aquecimento.

2.2.1 Plasma Elétrico

Plasma, o quarto estado da matéria, é um gás parcialmente ionizado. É eletricamente neutro por apresentar o mesmo número de cargas positivas (íons positivos) e negativas (elétrons livres e íons negativos) apresentando também uma quantidade variável de átomos e/ou moléculas neutras. A formação do plasma deve-se a aplicação de um campo elétrico que permite a ionização entre dois eletrodos, gerando uma corrente elétrica.

A curva mostrada na Figura 4 representa a relação entre tensão e corrente para produzir uma descarga elétrica numa câmara de ionização demonstrando a região de descarga anômala que é utilizada nos processos de sinterização assistida por plasma, nitretação a plasma e carbonitretação a plasma (12).

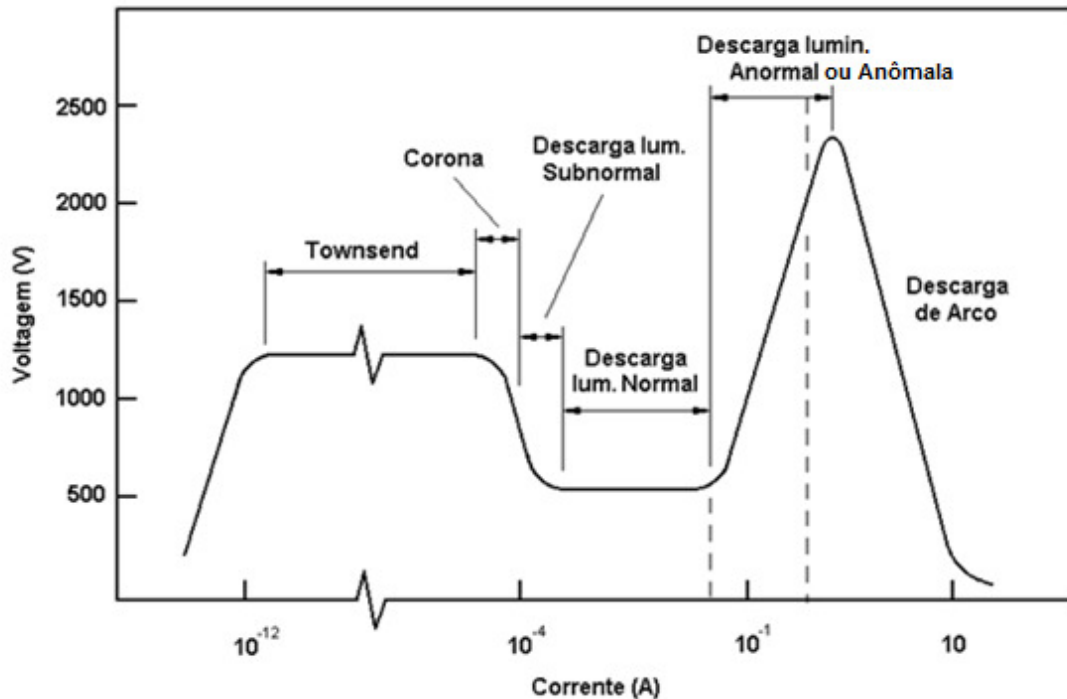
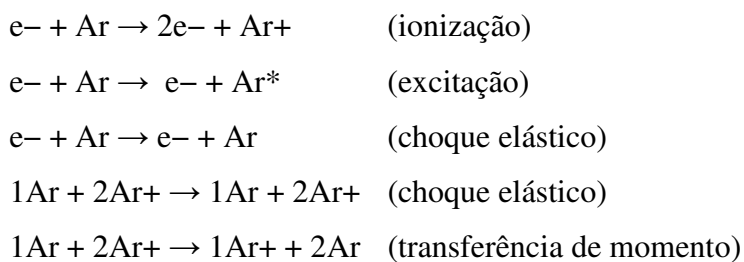


Figura 4: Curva tensão em função da corrente (12).

Um aumento da corrente para além do regime de descarga anômala produz arcos elétricos, em que toda a descarga elétrica fica concentrada numa pequena região do cátodo. Os arcos caracterizam-se por uma grande densidade de corrente ($J=100\text{mA}/\text{cm}^2$) e alta dissipação de potência no cátodo, a qual pode produzir um grande aquecimento (12).

As colisões entre espécies são de grande importância no entendimento do plasma. Os choques internos entre elétrons, íons e átomos neutros (ou moléculas) são necessários para a manutenção do plasma. Podemos citar como exemplo os fenômenos de colisão presentes numa atmosfera de argônio submetida a baixa pressão num regime de descarga anômala envolvendo átomos e elétrons (13):



As interações do plasma com a superfície da amostra localizada no cátodo são relevantes para entender as consequências fenomenológicas do processo. Sobre a

superfície do cátodo as colisões de íons e átomos neutros rápidos produzem aquecimento, as espécies que colidem são em sua grande maioria refletidos e voltam para o plasma (Figura 5). Um processo muito importante é a emissão de elétrons a partir do cátodo, uma vez que estes são acelerados no campo elétrico da bainha catódica em direção à região luminescente onde interagem com outros elétrons transferindo energia suficiente para a continuação do processo de ionização e desta forma mantém a descarga “acesa”. Ainda como resultado das colisões de maior energia, ocorre os fenômenos da pulverização catódica e de implantação iônica na superfície do cátodo (11) (12).

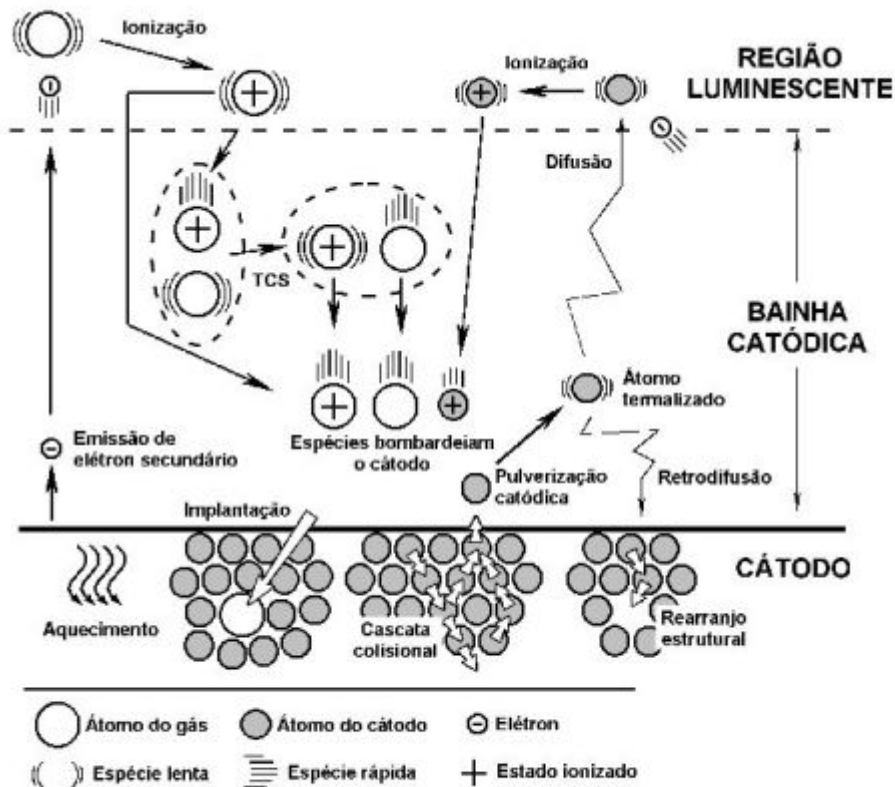


Figura 5: Interações entre espécies do plasma e cátodo (14).

2.3 Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura

A síntese por combustão (do inglês *Combustion Synthesis, CS*) é uma importante técnica para síntese e processamento de cerâmicas avançadas, catalizadores, compósitos, ligas, intermetálicos e nanomateriais. Na CS, a reação química exotérmica é utilizada para produzir o material. Dependendo da natureza dos reagentes (elementos e/ou compostos) e da exotermicidade (temperatura adiabática), a CS é classificada em:

Síntese por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura (do inglês *self-propagating high temperature synthesis, SHS*), síntese por combustão em baixa temperatura (do inglês *low-temperature combustion synthesis, LCS*), síntese por combustão de solução (do inglês *solution combustion synthesis, SCS*), entre outros. A síntese por combustão é caracterizada por atingir altas temperaturas, altas taxas de aquecimento e pequeno tempo de reação, tornando a técnica atrativa para a produção de materiais (15).

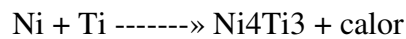
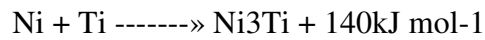
Os parâmetros que influenciam a síntese por combustão podem ser citados como os seguintes (16):

- Tamanho de partícula inicial: tamanhos de partículas pequenos aumentam a velocidade da reação e a temperatura;
- Densidade do compactado: parâmetro que influencia na ignição da amostra, atribuído ao bom ou mau contato entre as partículas, que pode resultar numa perda de temperatura na zona de reação devido a alta condutividade térmica;
- Estequiometria da reação: quanto mais próxima a reação estiver da estequiometria maior será o calor gerado pela reação;
- Método de ignição: podendo variar entre filamento de tungstênio, *laser*, microondas ou ignição química.

A técnica de síntese por combustão é interessante para a produção da liga de NiTi por promover uma material plenamente sinterizado, com baixo gasto de energia devido ao uso do próprio calor liberado pela reação de formação a partir de pós elementares. A baixa densidade obtida pelo processo é atrativa para a confecção de próteses ortopédicas, pois permite obter um módulo de elasticidade mais próximo ao do osso humano e uma estrutura porosa que permite melhor fixação do tecido ósseo (16) (15).

A reação de formação do NiTi é uma reação exotérmica fraca, devido a isso deve-se pré-aquecer a amostra de forma a garantir a propagação da reação. Abaixo é mostrado as principais reações que ocorrem na formação do NiTi e compostos próximos num forno de alto vácuo (17):





2.4 Moagem de Alta Energia

O processo de Moagem de Alta Energia (MAE) é uma síntese mecano-química onde as misturas de pós de diferentes metais ou ligas são moídas conjuntamente para obtenção de uma liga homogênea, através da transferência de massa. Durante o processo, as partículas de pó são continuamente deformadas, soldadas a frio, quebradas e re-soldadas. Quando duas esferas colidem, uma quantidade de pó fica retido entre elas, as partículas são deformadas plasticamente levando estas a se encruarem e fraturarem (Figura 6). As novas interfaces criadas levam estas partículas a se soldarem e a aumentarem seu tamanho. No início do processo as partículas tendem a ser dúcteis (na moagem de pós apenas dúcteis ou com adição de partículas mais duras) tornando o mecanismo de soldagem das partículas predominante. Com a continuação do processo as partículas tendem a se tornar frágeis, diminuindo o tamanho destas na ausência de uma força de aglomeração forte (18).

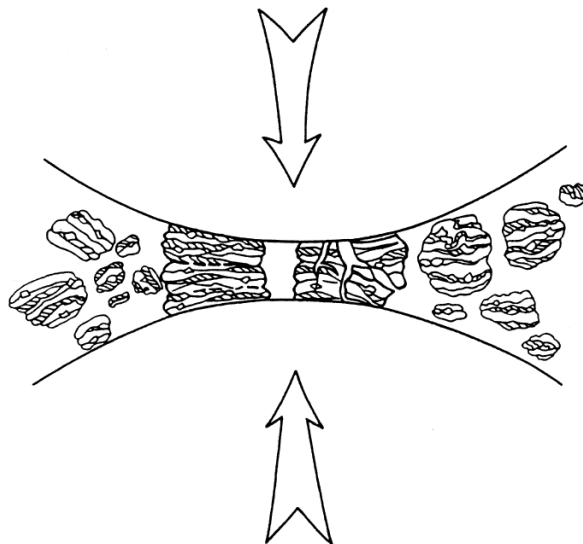


Figura 6: Colisão esfera-pó-esfera durante moagem de alta energia (18).

Entre as vantagens apresentadas pelo processo podemos citar (18):

- Dispersão de partículas de fase secundária;
- Extensão dos Limites de Solubilidade no estado sólido;

- Refinamento do tamanho de grão até a escala nanométrica;
- Síntese de novas fases cristalinas e quase cristalinas;
- Desenvolvimento de fases amorfas (vítreas);
- Desordenação de intermetálicos ordenados;
- Possibilidade de formação de ligas de elementos de difícil miscibilidade;
- Indução de reações químicas a baixas temperaturas.

O emprego de MAE para a produção de ligas de NiTi é relatado por alguns pesquisadores. O emprego do moinho de bolas de alta energia em temperatura ambiente produz uma grande quantidade da fase B2-NiTi nas misturas dos pós elementares de Ni-50Ti (19). No entanto, para se obter ligas à base de NiTi por meio de moagem de alta energia seguida de conformação mecânica, sugere-se que os equipamentos estejam acoplados a sistema de vácuo e atmosfera de gás inerte para evitar a oxidação (20). Outro problema apresentado pela moagem de alta energia de NiTi é a contaminação deste pelos corpos de moagem, como a contaminação de ferro no caso do uso de esferas, aletas e carcaça de aço na ordem de 2 at.% (19).

2.4.1 Moinho Atritor

O moinho atritor (Figura 7) consiste de um tambor vertical contendo impulsores que movimentam esferas no seu interior. As esferas em movimento juntamente com o pó inserido no moinho chocam-se entre si, com a parede do tambor e também com as aletas. Estes choques permitem a deformação plástica das partículas e esforços cisalhantes devido ao escorregamento entre as esferas contidas no moinho, estes auxiliando na redução do tamanho de partícula.

Moinhos atritores são capazes de moer de 0,5 até 40 quilogramas de pó, quantidade muito superior a moinhos do tipo agitadores. O material das paredes, aletas e esferas do moinho deve ser de um material resistente ao desgaste, como por exemplo: aço inox, ágata, zircônia, alumina e metal duro (18).

Durante a moagem o moinho é refrigerado devido ao elevado calor gerado pelo atrito das partículas e é também realizada a injeção de gás inerte para evitar a oxidação dos pós metálicos, já que estes devido às condições em que se apresentam, possuem alta atividade de reação.

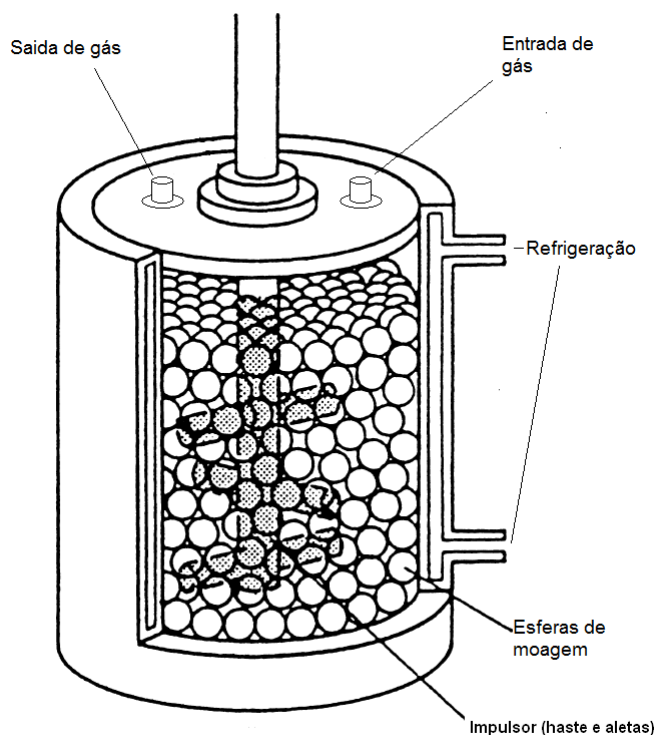


Figura 7: Componentes principais do moinho atritor (18).

2.5 Ligas com Memória de Forma

O termo liga com memória de forma é aplicado a um grupo de materiais metálicos que demonstram a característica de retornar a uma forma previamente definida quando submetidas a uma mudança de temperatura apropriada. Normalmente, o material é deformado a baixa temperatura e após ser exposto a temperatura mais elevada, retorna a forma que possuía antes de ser deformado (21).

O primeiro registro da observação deste fenômeno foi feito por Chang e Read em 1932. Eles observaram a reversibilidade da transformação no sistema AuCd por observações metalográficas e mudanças na resistividade, e em 1951 o efeito de memória de forma foi observado em uma barra envergada de AuCd. Em 1938, a transformação foi observada no latão. Entretanto, o potencial das ligas com memória de forma só começou a ser explorado com o surgimento da liga equiatômica de níquel e titânio (22) (21).

2.5.1 NiTi ou Nitinol®

A liga metálica denominada de Nitinol® foi introduzida no início dos anos 1960 pelo Engenheiro Metalúrgico William F. Buehler e recebeu este nome devido ao laboratório onde foram desenvolvidas suas pesquisas e aos dois principais elementos da liga, o níquel e o titânio. Sendo assim, Nitinol® é um acrônimo de *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory*. (21) Por causa de sua excelente biocompatibilidade, a liga de NiTi vem sendo utilizada como biomaterial em diferentes aplicações da área da saúde, como: fios ortodônticos, materiais ortopédicos, fios guias, órteses endovasculares, filtros e componentes para a realização de cirurgias menos invasivas. Em outras áreas é utilizado para confecção de chaves eletrônicas, armações para óculos, aplicação em controladores, junção de tubos, conectores eletrônicos, dentre outras aplicações (21).

A Figura 8 apresenta as composições do NiTi ou Nitinol® no diagrama de fase Ni-Ti, o material em questão é uma liga intermetálica posicionada entre os compostos Ti_2Ni e $TiNi_3$, que não possuem memória de forma.

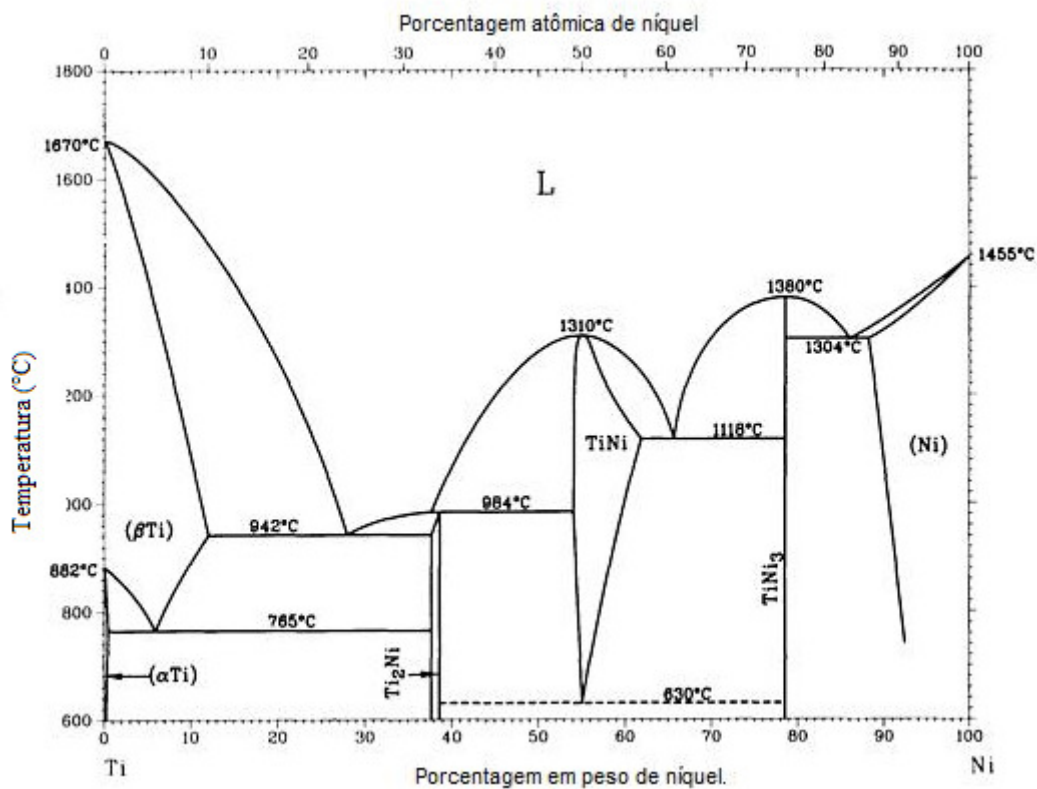


Figura 8: Diagrama de fases Ni-Ti (23).

Os métodos comercialmente usados para a produção desta liga são realizados por fusão em arco de plasma, fusão por feixe de elétrons e fusão por indução a vácuo, mas devido à reatividade do Titânio nestas ligas, o processo de fusão deve ser feito em forno a vácuo ou com atmosfera inerte.

Algumas propriedades físicas e mecânicas da liga de NiTi recozida são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades da liga de NiTi (22).

Propriedades	
Temperatura de Fusão [°C]	1310
Densidade [g/cm ³]	6,45
Resistividade [μΩ· cm]	
Austenita	≈100
Martensita	≈70
Condutividade Térmica [W/m · °C]	
Austenita	18
Martensita	8,5
Resistência à corrosão	Similares às ligas de titânio e aços inoxidáveis série 300
Modulo de elasticidade [Gpa]	
Austenita	≈83
Martensita	≈28 - 41
Tensão de escoamento [Mpa]	
Austenita	195 - 690
Martensita	70 - 140
Tensão de ruptura [Mpa]	895
Temperaturas de Transformação de Fase [°C]	-200 a 110
Calor Latente de Transformação [kJ/kg · átomo]	167
Deformação máxima para o efeito de memória de forma	8,5%

2.5.1.1 Memória de Forma

O comportamento de memória de forma apresentado por alguns materiais é um efeito macroscópico da transformação de fase adifusional conhecida como transformação martensítica termoelástica. Transformação essa dependente apenas da temperatura do sistema e que corresponde a transformação da austenita em martensita (21).

Cristalograficamente a transformação de austenita para martensita ocorre em duas etapas: a deformação de “Bain” (do inglês *Bain strain*) e o cisalhamento invariante do reticulado cristalino (do inglês *lattice-invariant shear*). Através de um ponto de vista bidimensional a deformação de Bain ou deformação do reticulado cristalino (do inglês *lattice deformation*), consiste de todo movimento atômico necessário para produzir uma nova estrutura a partir da antiga, na Figura 9 a estrutura austenítica é esquematicamente ilustrada no esquema (a), e a progressão até a total formação da martensita é mostrada de (b) até (d). A interface avança apenas uma camada por vez, cada átomo move-se apenas uma pequena distância (Figura 9 (c)), resultando, por fim em um pequeno movimento coordenado que forma a nova estrutura martensítica. A isso é dado o nome de formação de Bain. Em materiais reais, isso normalmente ocorre em pequenas camadas de átomos (24).

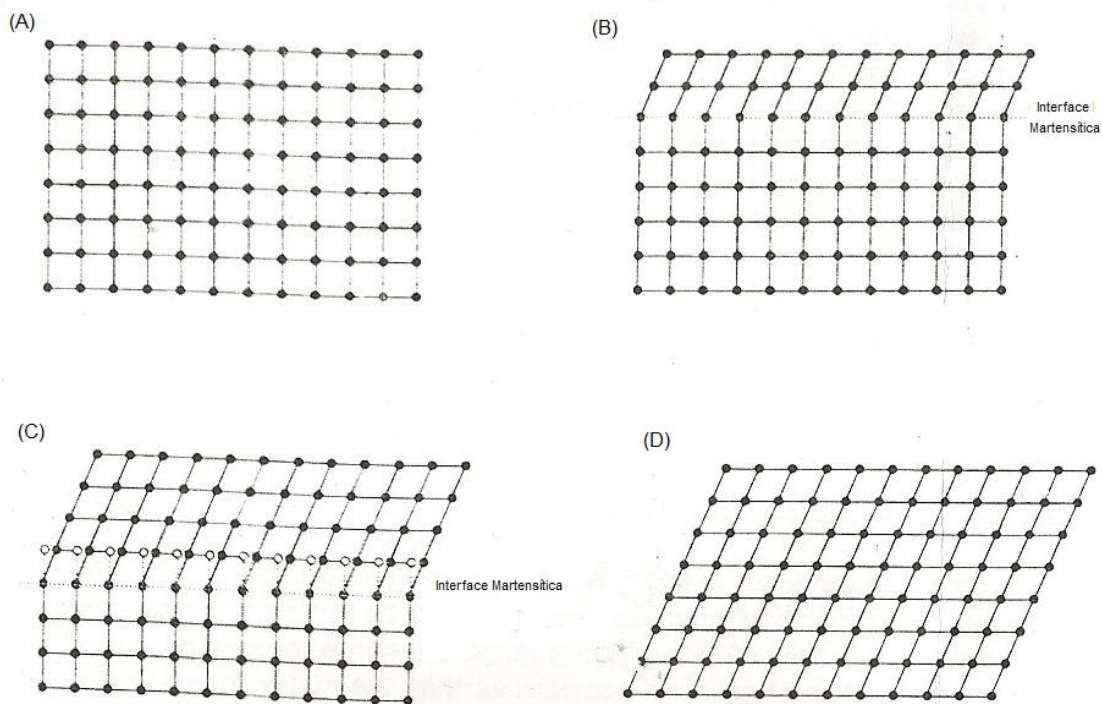


Figura 9: Transformação de austenita para martensita é mostrada esquematicamente em duas dimensões, (A) início completamente austenítico e (D) completamente martensítico. Notar que em (C) a interface avança camada por camada em distâncias muito pequenas (24).

A segunda etapa da transformação, o cisalhamento invariante do reticulado cristalino, é uma etapa de acomodação ou relaxação. A estrutura martensítica produzida na deformação de Bain é de uma forma e de um volume diferente que a estrutura austenítica, que a circunda. Enquanto que nos aços a transformação martensítica envolve macroscopicamente mudanças de forma e volume. Nas ligas de Ni-Ti ocorre basicamente a mudança de forma. Cada nova fase formada ou a austenita que a cerca, deve ser alterada para acomodar a nova estrutura. Normalmente há dois mecanismos que podem ocorrer: escorregamento (do inglês *slip*) e maclação (do inglês *twinning*), mostradas na Figura 10. Em ambos os casos, cada célula individual ou paralelograma, terá a estrutura martensítica, mas na forma original da estrutura austenítica. O escorregamento é o mecanismo mais comum de acomodação, sendo este também permanente. A maclação é incapaz de acomodar mudanças de volume, mas pode acomodar mudanças de forma e é um processo reversível. Para que a memória de forma ocorra é necessário que o mecanismo de acomodação principal da transformação de fase

seja a maclação, pois esta permite que o material retorne ao seu arranjo atômico inicial (24).

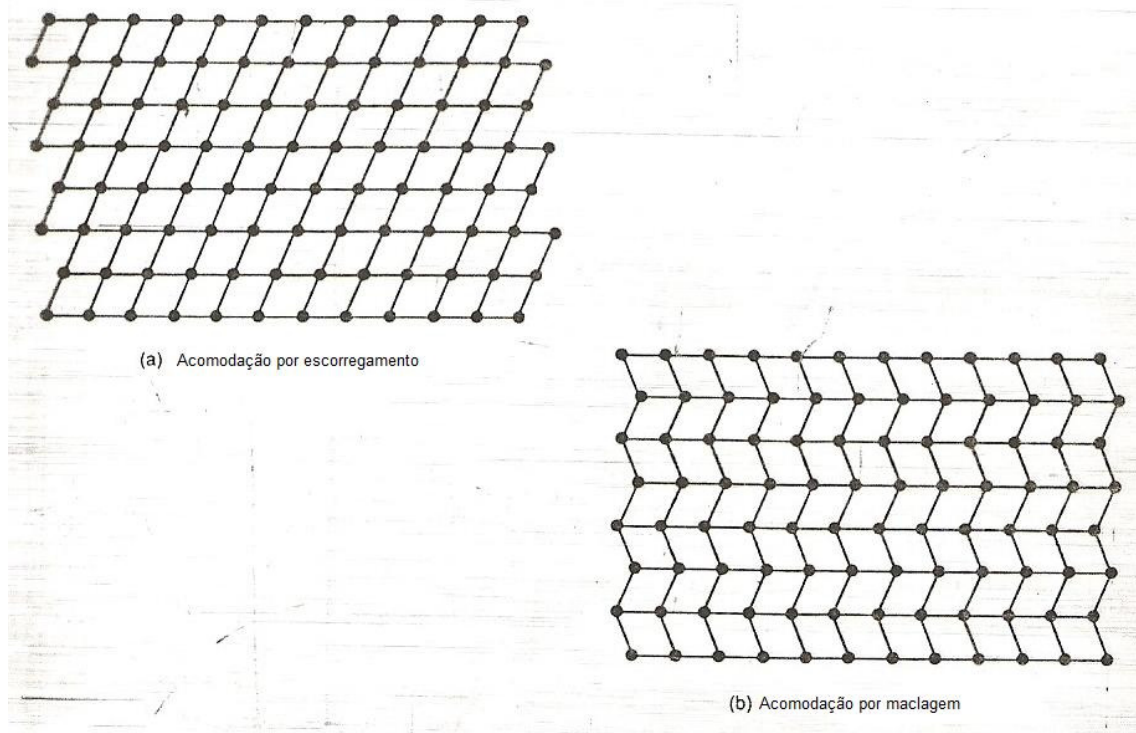


Figura 10: Dois mecanismos de acomodação: a forma muda de acordo com a deformação atômica da transformação martensítica. No escorregamento (A) a estrutura é irreversivelmente modificada. E na maclagem (B) a acomodação é reversível (24).

Passando esta explanação para uma realidade em três dimensões, considerando uma transformação da fase austenita para martensita de um cristal da liga de NiTi são criados 24 planos para essa ocorrência. Essas 24 formas de produzir martensita resultam dos 6 planos diagonais, de fases que são equivalentes e que tem uma estrutura simétrica ($\text{NiTi} \approx \text{CsCl}$).

Cada um dos planos diagonais pode mudar de posição em uma das direções e deformar (esforço cortante) em outras duas, $6 \times 2 \times 2 = 24$ (17).

Como pode ser visto na Figura 11 o contorno da macla é um plano espelhado. Átomos situados no contorno possuem o mesmo número e tipo de ligação em ambas as direções. Algumas propriedades das bordas em forma de macla são que possuem baixa energia e são completamente móveis, ou seja, a estabilidade da martensita não é muito afetada pelo número e pela localização desses contornos. Como por exemplo podemos ver na Figura 10 que a acomodação por escorregamento necessita que ocorra a quebra das ligações, enquanto que na maclação as ligações são mantidas intactas. Quando uma

tensão é aplicada numa estrutura maclada, os contornos facilmente se deslocam produzindo uma nova forma que acomoda melhor a tensão imposta. Quando uma tensão é aplicada, a acomodação de um conjunto de maclas em apenas uma variação é chamada de desmaclação (do inglês *detwinning*) (24).

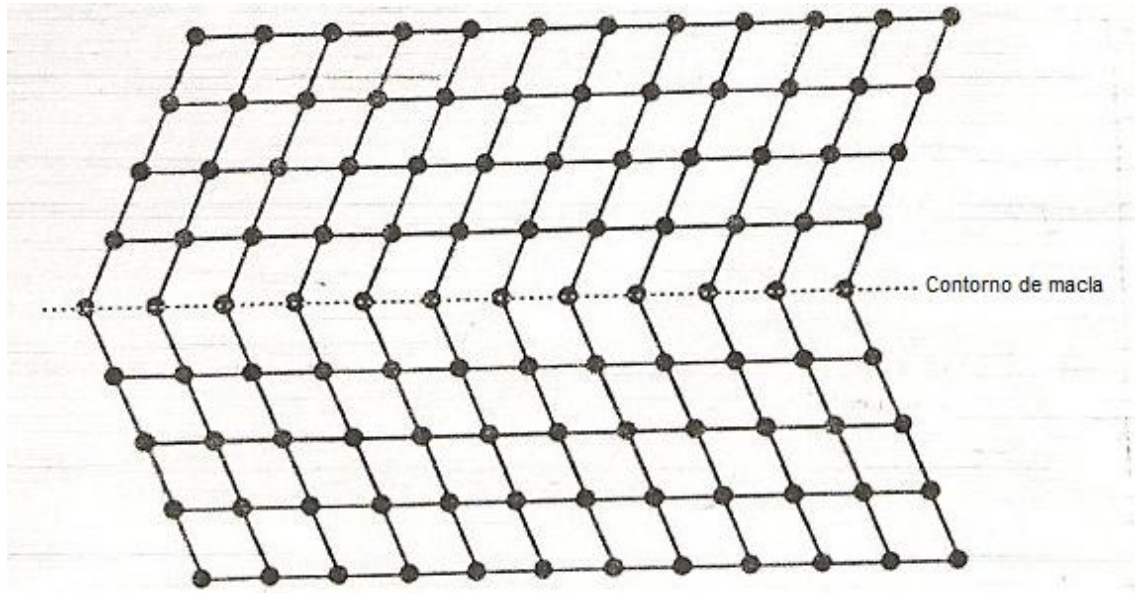


Figura 11: Os átomos presentes no contorno apresentam uma ligação muito similar ao outro lado do contorno, possuindo o mesmo número de átomos vizinhos. Isto torna a interface de macla um contorno de baixa energia e de fácil movimentação (24).

De um ponto de vista macroscópico, considere uma amostra de liga com memória de forma a uma temperatura elevada e livre de tensões. O material apresenta uma microestrutura austenítica (A). A Figura 12 apresenta o fenômeno de transformação de fase devida à variação de temperatura. Com o decréscimo da temperatura, a estrutura cristalina experimenta uma transformação de fase martensítica M (martensita) \rightarrow A (austenita). Este processo se inicia em $T = M_s$ (martensita inicial) e se desenvolve até que a temperatura $T = M_f$ (martensita final), abaixo da qual a martensita é estável. Elevando-se a temperatura, ao atingir A_s (austenita inicial) observasse uma transformação de fase inversa $M \rightarrow A$, que persiste até que a temperatura A_f (austenita final) seja alcançada (22).

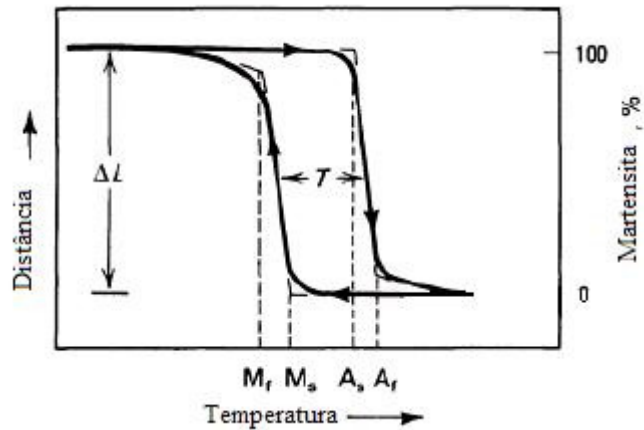
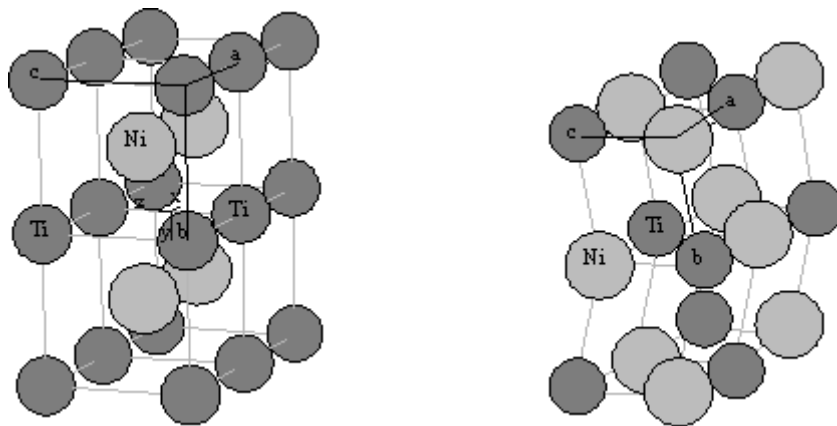


Figura 12: Curva de transformação versus temperatura para uma amostra carregada. M_s , início de formação de martensita; M_f , término de formação de martensita; A_s , início de formação da austenita; A_f , término da formação de austenita (22).

A fase cristalina austenítica possui 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.



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

Martensita: $a = b = c$; $x \neq 90^\circ$

Figura 13: Mostra as duas estruturas com quatro células unitárias (CsCl). (17)

Durante a transformação de austenita para martensita a energia livre da martensita (G_m) é inferior à da austenita (G_a), para as temperaturas inferiores à crítica. A temperatura crítica como se vê na Figura 14 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 a T_0 .

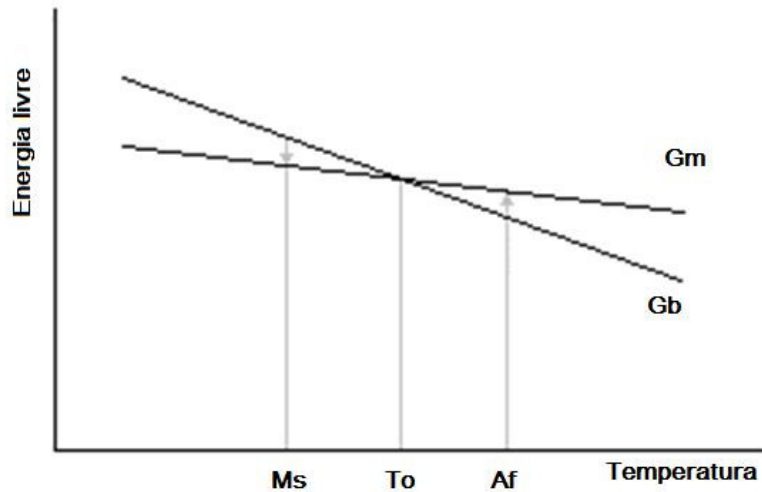


Figura 14: Energia livre da fase austenita (Gb) e martensita (Gm) em função da temperatura (17).

2.5.1.2 Superelasticidade

Durante o processo de transformação de fase induzida por tensão, podem-se destacar dois tipos de deformação distintos e que não ocorrem ao mesmo tempo. Pela ordem: deformação devido à nucleação da martensita e deformação devido ao processo de reorientação ou desmaclação. Em ensaios unidimensionais, durante o processo de reorientação, observa-se uma deformação significativa devido ao crescimento da variante que possui a orientação mais favorável em relação à direção do carregamento. Ao término desse processo, tem-se uma estrutura martensítica não-maclada ou desmaclação, chamada de fase produto, Figura 15.

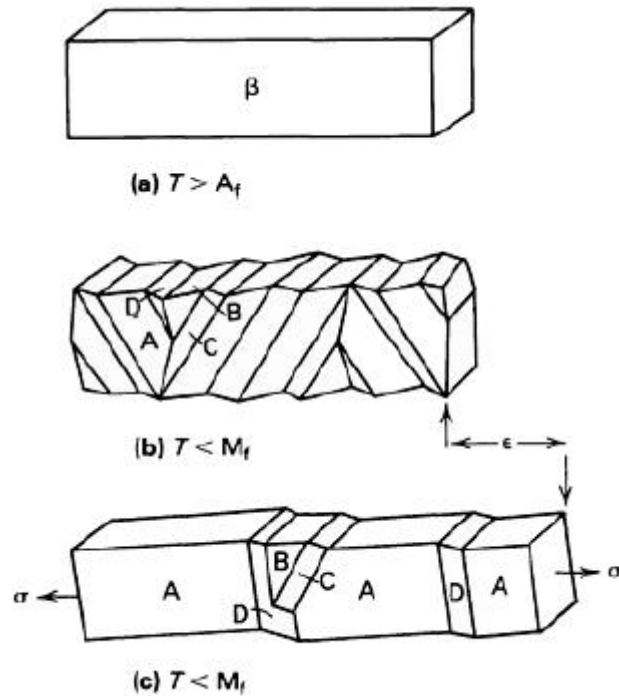


Figura 15: a) Cristal de austenita. (b) Acomodação das variantes geminadas A, B, C, e D, depois do resfriamento e transformação para martensita. (c) Variante A se torna dominante após a aplicação de carregamento (22).

As propriedades mecânicas das ligas com memória de forma variam enormemente através da faixa de temperatura que alcançam suas transformações. Isto pode ser observado na Figura 16, onde curvas de tensão versus deformação nos mostram o comportamento da liga NiTi quando tensionada antes, no meio e depois das suas faixas de temperatura onde ocorrem transformações. A martensita é mais facilmente deformada se comparada a austenita que requer maior tensão para escoar. A linha tracejada indicada na curva da martensita corresponde ao retorno do material após elevar sua temperatura até o campo austenítico, fazendo com que a deformação nele imposta retorne ao estado original (22).

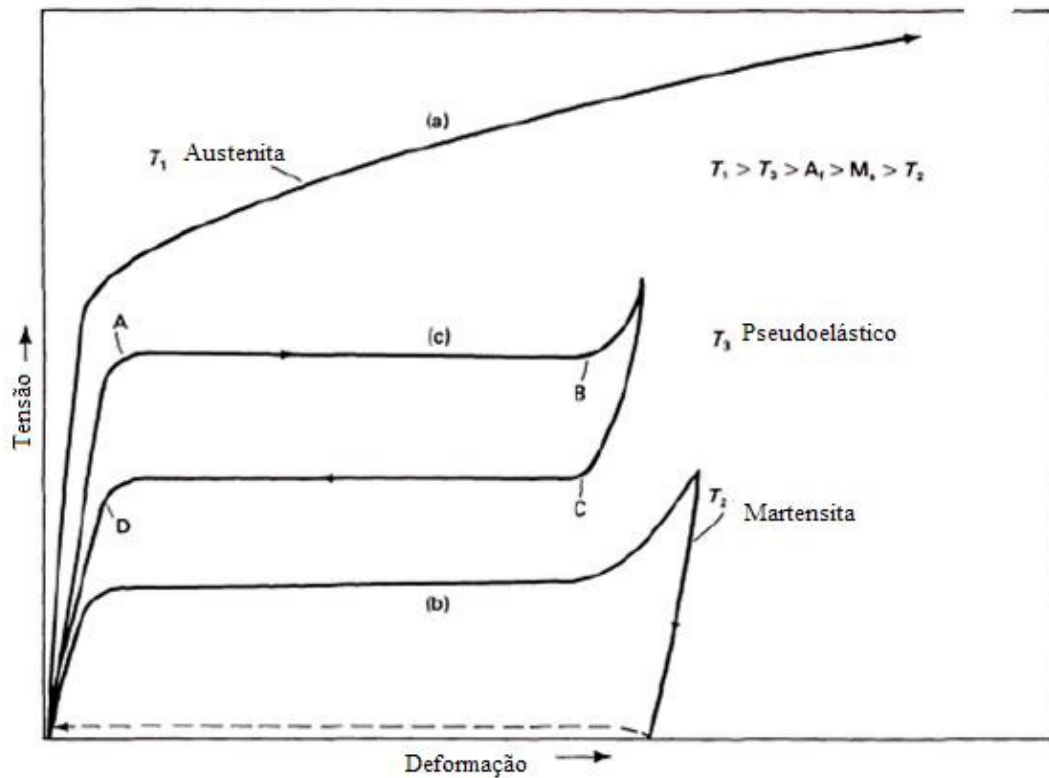


Figura 16: Curvas tensão-deformação relativas as seguintes condições de fase (a) Austenita. (b) Martensita. (c) Comportamento pseudoelástico (22).

Um fenômeno interessante apontado na curva (c) onde o material é testado ligeiramente acima da temperatura de transformação. Nesta temperatura a martensita pode ser induzida por deformação. Pode se observar a incrível deformação imposta numa mesma tensão visto no patamar AB. Após descarregamento, o material reverte para austenita, e retorna a sua forma original como pode ser visto no patamar. O efeito que torna o material extremamente elástico é a pseudoelasticidade. O efeito da pseudoelasticidade ocorre da seguinte maneira, na temperatura mostrada a austenita é a fase estável. Com a aplicação de um carregamento mecânico o material se comporta elasticamente até o ponto A, quando então se dá início a transformação de fase $A \rightarrow M+$ (martensita induzida por tensão) no patamar AB, com o descarregamento (trecho CD) ocorre a transformação inversa $M+ \rightarrow A$, pois a austenita é a fase estável nesta condição de temperatura e sem a existência de tensão (22).

2.5.1.3 Resistência a Corrosão

Corrosão é a reação que um material metálico tem com o meio, na qual o metal é convertido num produto não metálico ou íon. A resistência a corrosão das ligas a base de titânio, provêm da formação de uma camada passivada de TiO_2 e outros óxidos mistos não estequiométricos de níquel e titânio ($NiTiO_3$). Para o caso do NiTi estudos feitos com polarização potenciodinâmica e perda de massa em solução de Ringer's (utilizada para estudar o comportamento em meio biológico) mostram que este apresenta uma taxa de corrosão maior que o Ti puro e a liga Ti-5Al-2.5Fe, mas similar a liga Ti-6Al-4V. A liberação de níquel foi comprovada visto que a solução de Ringer's apresentou após o ensaio do NiTi uma concentração de 0,6 ppm do metal (25).

Ensaio realizados em soluções que simulam fluidos corpóreos foram realizados com a exposição de amostras de NiTi durante 72 horas, numa temperatura de $37^\circ C$ e área de $19,38 \times 14,87$ milímetros. Os resultados deste estudo indicam que a liga é resistente as seguintes soluções: saliva sintética (perda de massa $2,9 \times 10^{-5}$ milímetros por ano), solução de Hank's (sem perda de massa registrada), solução com 1% de cloreto de sódio (perda de massa $5,5 \times 10^{-5}$ milímetros por ano) e ácido láctico (perda de massa $5,7 \times 10^{-5}$ milímetros por ano) (26).

2.5.1.4 Biocompatibilidade

Biocompatibilidade pode ser definida como estado de mútua existência entre o material e o ambiente fisiológico, de tal forma que ambos não produzam efeitos indesejáveis na outra parte. As ligas de NiTi são empregadas em diversos dispositivos médicos, como órteses endovasculares e traqueobrônquicas, próteses femurais, cateteres, agulhas e capilares. Existe, entretanto uma polêmica com relação a liberação de níquel pela liga de NiTi em meio fisiológico, visto que esse elemento é tóxico, causador de fortes alergias, reações de hipersensibilidade e classificado pela Agência Internacional para a Investigação do Câncer (IARC) como possível carcinogênio.

Estudos realizados por Li *et al.* demonstram a liberação de níquel em amostras de NiTi implantadas em coelho e a dificuldade no crescimento de tecido ósseo (27). Plant *et al.* indicam a liberação de níquel em cultura de células endoteliais para as amostras de NiTi (28). Outros autores, entretanto afirmam que não existem efeitos tóxicos e que a liga apresenta boa biocompatibilidade com relação a células do tipo fibroblastos e osteoblastos (29). Discos implantados em ossos das patas de cachorros

mostram o aumento do teor de níquel contido em amostras de pêlos removidos da mesma região, mostrando valores de 0,50 partes por milhão sem os implantes para valores de 0,96 partes por milhão após o primeiro ano e 0,86 ppm após dois anos. Mostrando que a contaminação por níquel ocorre de forma mais significativa logo após a implantação (26).

A biocompatibilidade também é influenciada por tratamentos superficiais que nas amostras, estudos mostram que uma maior rugosidade do material pode levar a uma menor biocompatibilidade (30).

O níquel possui efeito genotóxico e mutagênico do Ni^{2+} , sobretudo devido às altas dosagens no organismo receptor. O níquel, quando em contato com elementos intracelulares, pela fagocitação de fragmentos contendo o elemento causa danos ao DNA da célula que inibem o seu reparo, conforme mostra a Figura 17 (31).

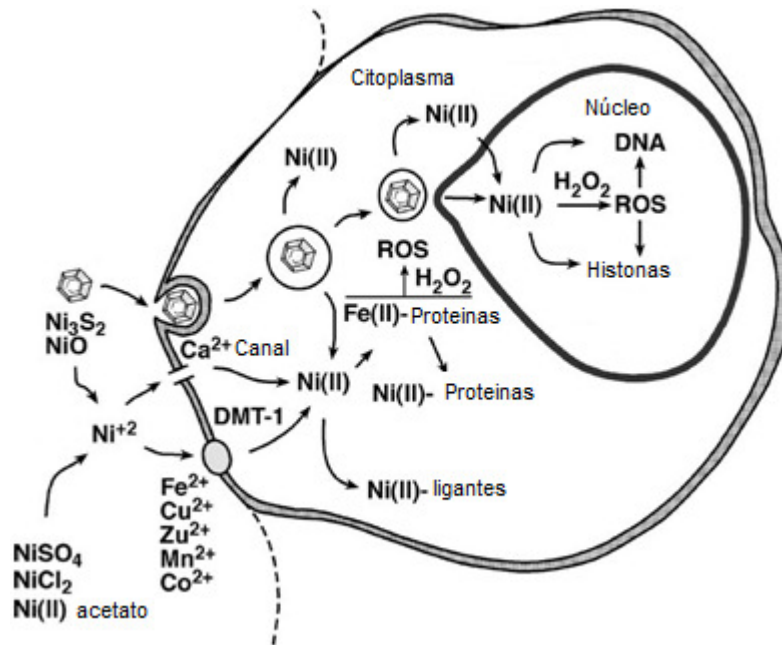


Figura 17: Desenho esquemático das interações celulares com o níquel (31).

Embora existam dúvidas com relação a biocompatibilidade da liga de NiTi, este material vêm sendo usado a muitos anos na forma de órteses auto-expansível, não tendo sido relatado nenhum caso de óbito por intoxicação ao níquel.

2.5.1.5 Influência da Adição de Outros Metais ou Contaminantes

As técnicas convencionais de produção de NiTi por metalurgia do pó utilizando pós elementares resultam em materiais com a presença de fases intermetálicas como Ni_3Ti e $NiTi_2$, que não apresentam memória de forma e podem vir a degradar as

características buscadas na liga. Além disso, a liga é muito sensível com impurezas, como oxigênio, carbono e nitrogênio, com relação à temperatura de transição de fase. A rota também resulta em porosidades não arredondadas e uma distribuição de poros não homogênea. (3) (32)

Mudanças na composição química provocam a mudança nas propriedades mecânicas e metalúrgicas da liga assim como o aparecimento de outras fases, como por exemplo, a adição de um maior teor de níquel provoca mudanças na temperatura de transformação de fase (Figura 18).

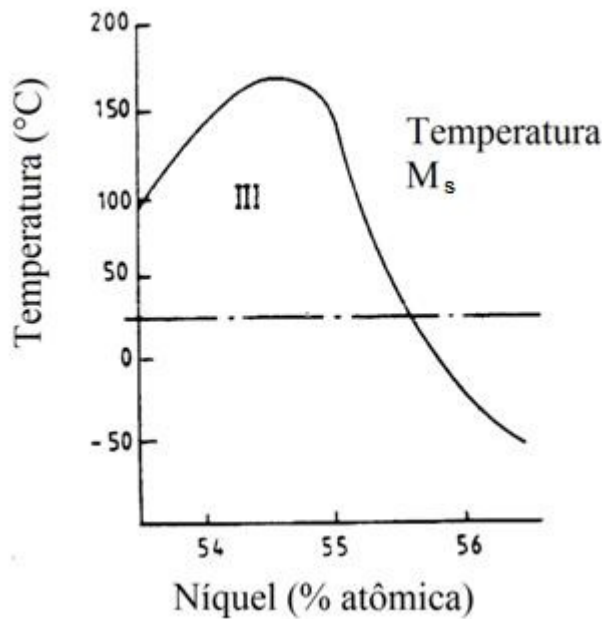


Figura 18: Influência da porcentagem atômica de níquel na liga de NiTi (33).

Simulações realizadas em programas de termodinâmica indicam que a presença de grandes quantidades de carbono já impede a formação da liga de NiTi, considerando uma atmosfera de argônio, pressão de 1 atmosfera e temperatura de 1320°C, como pode ser visto na Figura 19 (17).

A adição de outros elementos substitucionais nas ligas com memória de forma a base de níquel e titânio provoca a mudança na temperatura de transição de fase, como observado na adição de cobre até 30% em uma liga de NiTi. Neste caso foi observado que o aumento da adição de cobre provocava a elevação na temperatura de transição de fase e a diminuição na histerese desta mudança (34). A adição de elementos como platina e paládio atuam de maneira inversa, diminuindo a temperatura de transição de fase para adições menores que 30% atômica, modificando a estrutura cristalina de monoclínica (B19') para ortorrômbica (B19).

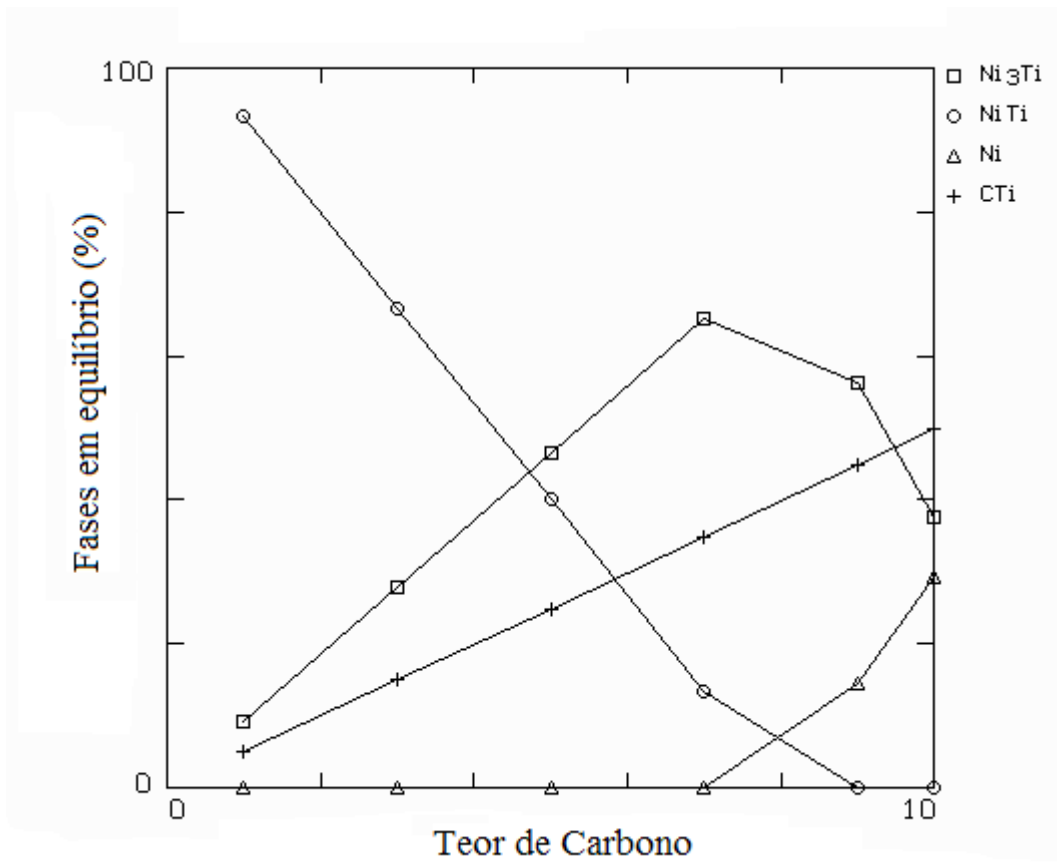


Figura 19: – Diminuição da fase NiTi pela contaminação com carbono (17).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento adotado tem o objetivo de comparar duas misturas diferentes de pós para formação da liga de NiTi, partindo de pós elementares. A mistura “A” formada por pó de níquel elementar (marca: Alfa Aesar, pureza 99,8%, tamanho menor que 44 μ m) e pó de titânio elementar (marca Alfa Aesar, pureza 99,5%, tamanho menor que 44 μ m), e a mistura “B” formada pelo mesmo pó de níquel e por hidreto de titânio (produzido pelo processo de hidretação no LdTM, moído e separado a fração menor que 149 μ m), como pode ser visto na Figura 20. O uso de hidreto de titânio é adotado devido ao menor custo frente ao pó de titânio e menor teor de oxigênio contido neste pó (36). Estudos comprovam que o uso de hidreto de titânio é benéfico na sinterização do NiTi, além disso o titânio decorrente da decomposição do hidreto possui alta atividade e pode acelerar a sinterização. O que resulta em menor energia e menor tempo de sinterização (35).

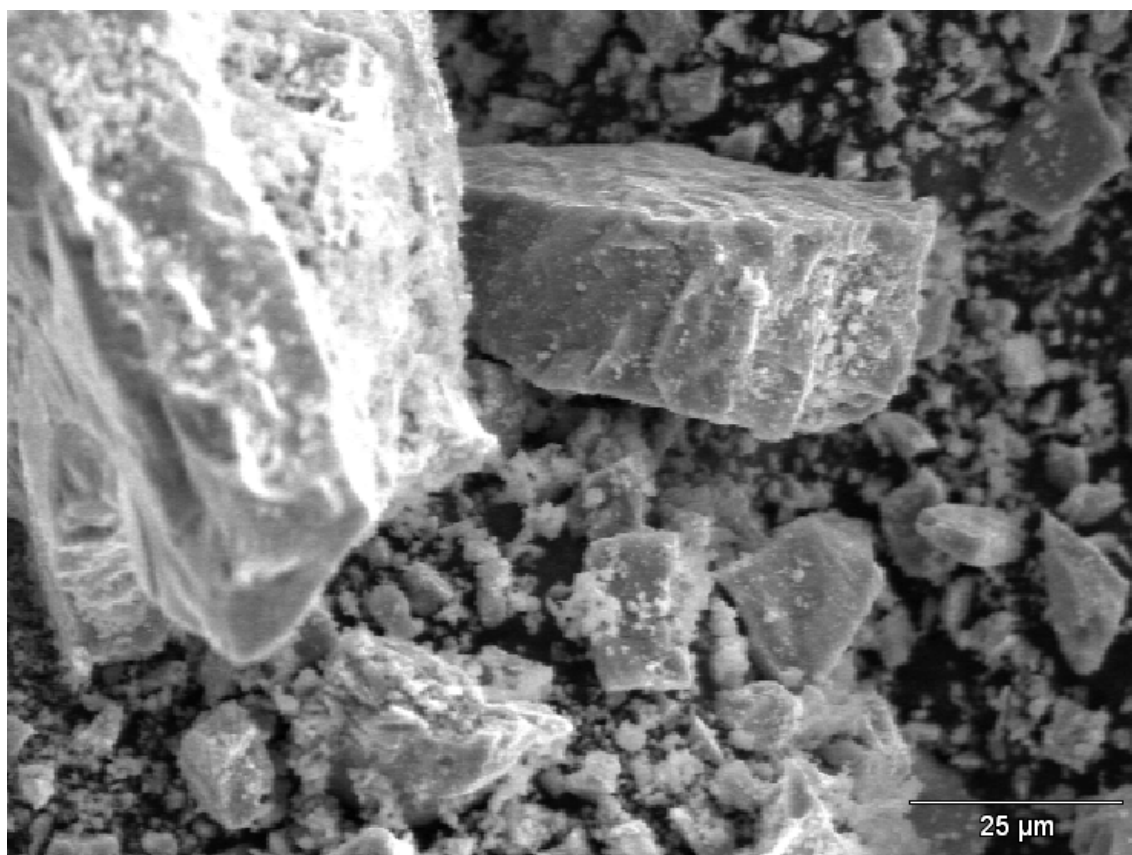


Figura 20: MEV do pó de TiH₂.

As misturas foram compactadas e posteriormente sinterizadas em forno à vácuo. A amostra da mistura “A” foi submetida a sinterização assistida por plasma, num reator de nitretação a plasma, a fim de comparar este processo com a sinterização convencional para esta mistura.

3.1 Análise dos Pós

Com vista a ter maior conhecimento sobre o pó comercial adquirido pelo laboratório este foi analisado para conhecer sua morfologia através de microscopia eletrônica de varredura e a distribuição do tamanho de suas partículas com o uso de granulômetro de difração a laser. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e as medições de distribuição dos tamanhos de partículas no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM), ambos da UFRGS. O pó de hidreto de titânio produzido pelo LdTM através do processo HDH foi apenas separado na granulometria entre 0,149 mm e 0,074 mm.

As análises dos pós comerciais de níquel e titânio foram realizadas no MEV da marca Jeol, modelo 6060 com tensão de 20 kV.

A medição do tamanho de partícula de níquel e titânio foi realizada em granulômetro à difração de laser marca CILAS, modelo 1064 Liquid. O meio de dispersão utilizado foi água destilada, com duração de análise de 60 s.

3.2 Moagem de Alta Energia (MAE)

A mistura de pós na razão equiatômica de níquel e titânio foi realizada em um moinho atritor de marca NETZSCH modelo MOLINEX PE 5 utilizando atmosfera controlada de argônio, refrigeração à água e rotação de 800RPM (rotações por minuto) pelo tempo de 4 horas. Não foi adicionada a mistura lubrificante sólido devido a possibilidade de contaminação pela não remoção deste. Estudos anteriores demonstraram que o tempo de 4 horas de mistura foi o mais adequado e este parâmetro foi fixado (36).

3.2.1 Análise das Misturas

As misturas, assim como os pós individuais, foram analisados através do uso de MEV e granulômetro à difração de laser visando analisar a dispersão no tamanho das partículas, homogeneidade e morfologia da mistura.

3.3 Compressibilidade das Misturas e Compactação das Amostras

Para determinar a pressão de compactação mais adequada a cada tipo de mistura foi levantada a curva de compressibilidade do material. Uma matriz de compactação de efeito simples foi preenchida até a altura máxima da cavidade (h_0), sendo a massa de pó já conhecida (m) pôde-se determinar por esses dados a densidade aparente de cada mistura. Posterior a isso essa matriz foi levada a uma máquina de ensaios universal Kratos com capacidade máxima de 10 tonf, para levantar a curva de compressibilidade do material, realizando ao longo da compactação a medição da força (célula de carga, fabricada no LdTM e calibrada com anel dinanométrico) e medição de deslocamento através de sensor do tipo LVDT (transdutor de deslocamento indutivo). Como a área ($132,7 \text{ mm}^2$) e a massa se mantém constante ao longo do ensaio a densidade será em função da altura instantânea medida pelo LVDT.

O ensaio foi parado com a aplicação de 8 tonf devido a inexistência de mecanismo de segurança para realizar a parada automática do equipamento. A velocidade de deslocamento do punção foi fixada em 1 mm/s.

A aquisição dos dados adquiridos pelos sensores foi realizada através do sistema Spider 8, da HBM, com o uso do programa Catman Express.

Objetivando-se comprovar os resultados do ensaio a densidade final das amostras foi medida através do uso do método de Arquimedes.

Com base nos dados adquiridos foi realizada a compactação uniaxial de 9 gramas de cada mistura em matriz cilíndrica construída em aço ABNT D6 de efeito simples com 13 milímetros de diâmetro. Foi aplicada uma pressão de 600 MPa, definida através da curva de compressibilidade. Para a compactação foi utilizada uma prensa hidráulica de acionamento manual com capacidade para 30 toneladas força, tendo o controle da força aplicada sendo feito por célula de carga conectada a sistema de aquisição de dados.

3.4 Sinterização

A sinterização das amostras A e B foram realizadas em forno tubular com aquecimento resistivo, medição de temperatura através de termopar tipo S e submetido a vácuo de 10^{-5} mbar seguindo a curva de sinterização mostrada na Figura 21. O patamar colocado a 460°C tem a finalidade de promover a desidrogenação da amostra feita com a mistura B. A sinterização ocorreu sob um patamar de temperatura de 1000°C .

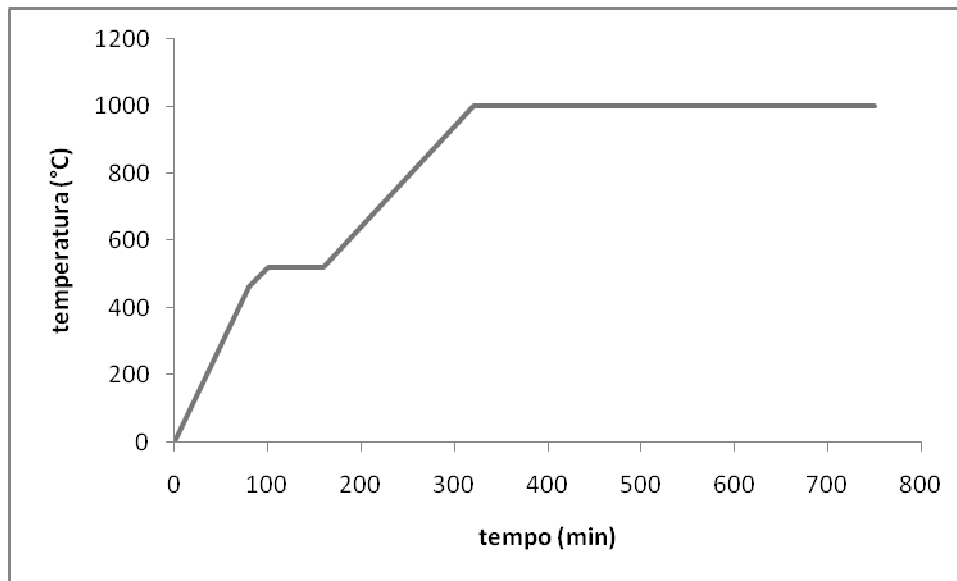


Figura 21: Curva de sinterização

3.5 Sinterização Assistida por Plasma

Um reator de nitretação a plasma (Figura 22) foi adaptado para a realização da sinterização da mistura compactada tipo A. Conectores, isolantes térmicos e elétricos foram trocados por peças que resistissem a temperaturas de aproximadamente 950°C, ao reator foi adicionado um sistema de aquecimento resistivo auxiliar para alcançar a temperatura de 900°C, temperatura esta já usada para a sinterização de NiTi por Michelin (37). As amostras foram colocadas no cátodo do reator de forma a sofrerem um maior bombardeamento por íons de argônio, este sendo o único gás utilizado em virtude da afinidade do titânio ao hidrogênio em baixas pressões para a formação de hidretos, utilizado inclusive na produção de pós através desse método (processo HDH).



Figura 22: Forno de Sinterização Assistida a Plasma.

Duas amostras foram colocadas no cátodo do reator e posicionadas de forma a manterem uma mesma distância entre si e a amostra de referência, onde estava inserido um termopar tipo K, cuidadosamente introduzido no seu interior para que não ocorresse a formação de cátodo oco. Miçangas cerâmicas revestiam o termopar para evitar descarga elétrica. Cuidados foram tomados durante a manipulação das peças e componentes do forno, para que não acontecesse a contaminação por óleo ou suor.

Estando a câmara fechada, esta foi posta em vácuo de 6×10^{-2} mbar, para remover oxigênio, nitrogênio, umidade ou outras substâncias voláteis que pudessem ter permanecido no interior da câmara. Uma vez alcançado este nível de vácuo foi realizada a injeção de argônio analítico 5.0 até a pressão de 2 bar, mantendo esta condição por 30 minutos.

A tensão entre o cátodo e o ânodo foi continuamente aumentada até a abertura do plasma o que ocorria em média a tensão de 300 volts. Acréscimos na tensão eram realizados a cada 10 minutos de forma a aumentar a temperatura da amostra, ao mesmo tempo a carcaça através do aquecimento auxiliar era programada a elevar sua

temperatura numa taxa de aquecimento previamente determinada ente 1,5 e 2,5 °C / min.

Após o término do processo as amostras eram resfriadas sob vácuo (6×10^{-2} mbar) até atingir temperatura próxima a ambiente.

3.6 Análise das Amostras

Com o intuito de avaliar o resultado das sinterizações de cada mistura e de cada processo foram realizadas as análises de metalografia, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para visualizar a morfologia superficial da amostra e distribuição de fases via análise por elétrons retroespalhados (*back scattering image*, BEI) em consórcio com EDS (*energy dispersive spectroscopy*), difração de raios-X para caracterização geral das fases formadas, densidade pelo método de Arquimedes e por análise de imagens (contagem de poros), medidas de contração volumétrica e avaliação das propriedades mecânicas através de ensaio de dureza.

3.6.1 Metalografia

Foi realizada a preparação metalográfica de amostras de NiTi sinterizadas. Estas foram cortadas com disco de corte numa máquina da marca PANTEC, modelo PANCUT-70. Após o corte foram embutidas em baquelite e lixadas na seqüência de #320, #400, #600 e #1200, sendo as amostras giradas em 90° na passagem entre cada lixa. Estas ainda receberam polimento com pasta de diamante em granulometrias de 4µm e posteriormente de 1µm.

Tendo sido realizado o polimento, as amostras foram levadas ao microscópio ótico, para que fosse feita a aquisição das imagens de forma a permitir avaliar o polimento e a posterior análise do nível de porosidade. Nestas amostras foram realizadas análises de MEV e difração de raios-X antes do ataque.

As amostras foram atacadas durante 45 segundos em um ataque constituído por 30ml de ácido acético glacial, 5ml de ácido nítrico e 2ml de ácido fluorídrico, de forma a revelar as fases presentes nas amostras.

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras sinterizadas foram analisadas em microscopia eletrônica de varredura para visualizar a morfologia superficial das amostras, através da visualização no modo de elétrons secundários. Para verificar a distribuição das fases no seu interior, foi estudada a secção transversal das amostras via visualização no modo de elétrons retroespalhados e determinou-se a composição química (via *EDS*) de cada densidade diferente (no modo de visualização por elétrons secundários compostos e/ou elementos de maior densidade se mostram mais claros na imagem), ou seja, de cada tom de cinza exibido na imagem. Esta técnica tem sido utilizada por pesquisadores que estudam a formação de fases na liga NiTi obtida por metalurgia do pó, podendo ser citados os trabalhos de Bram et al. (3) e Neves et al. (38).

3.6.3 Microdureza

Para a medição de microdureza foram utilizados equipamentos da marca Mitutoyo, presentes no Laboratório de Fundição (LAFUN). Foi utilizada uma carga de 100gf, tempo de 15s de indentação, ponteira tipo Vickers e temperatura ambiente de 27°C, foram realizadas 10 medidas a fim de minimizar o efeito das porosidades que aumentam a dispersão dos resultados.

3.6.4 Análise de Imagens

A avaliação do nível de porosidades foi realizada através de análise de imagens obtidas das metalografias sem ataque das amostras, utilizando o programa ImageJ, versão 1.34s. As imagens obtidas via microscopia ótica com aumentos oculares de 100x, foram ajustadas de forma a corrigir a iluminação com o uso de uma função do programa e convertidas para um padrão de uma imagem em tons de cinza (8-bits) para que pudessem ser analisadas. As imagens foram segmentadas, de forma a podermos diferenciar regiões que apresentavam diferenças de tons de cinza, sendo as zonas escuras (principalmente porosidades) e as zonas claras que representam o material. Segmentando a imagem em duas regiões (através do filtro *Otsu Thresholding*), é

possível realizar a medição da porcentagem ocupada pelos poros de forma a obter um valor aproximado da porosidade na amostra. Foram realizadas a análise de 5 micrografias para cada tipo de amostra, os resultados correspondem ao valor médio. Deve-se observar que foram utilizadas imagens que só mostravam a microestrutura do material, não contendo escala ou outras informações para realização das análises.

3.6.5 Medidas de Contração Volumétrica e Densidade Final

As dimensões das amostras compactadas e posteriormente sinterizadas em forno resistivo foram tomadas de 5 amostras de cada mistura, com vista a avaliar as modificações dimensionais sofridas durante a sinterização. Medição de densidade pelo método de Arquimedes foi realizado nestas amostras para medição da densidade final.

3.6.6 Difração de Raios-X

Os ensaios de difração de raios-X da mistura de pós foram realizados com tensão de operação de 40kV em um aparelho de marca Philips modelo X'pert MPD com monocromador de grafite e ânodo de cobre, presente no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Pós Comerciais

As análises realizadas nos pós comerciais de níquel e titânio da Alfa Aesar, mostram para o titânio que a granulometria esta de acordo com o informado pelo fabricante, tendo este pó uma faixa de distribuição de tamanho de partícula mais definida, Figura 23.

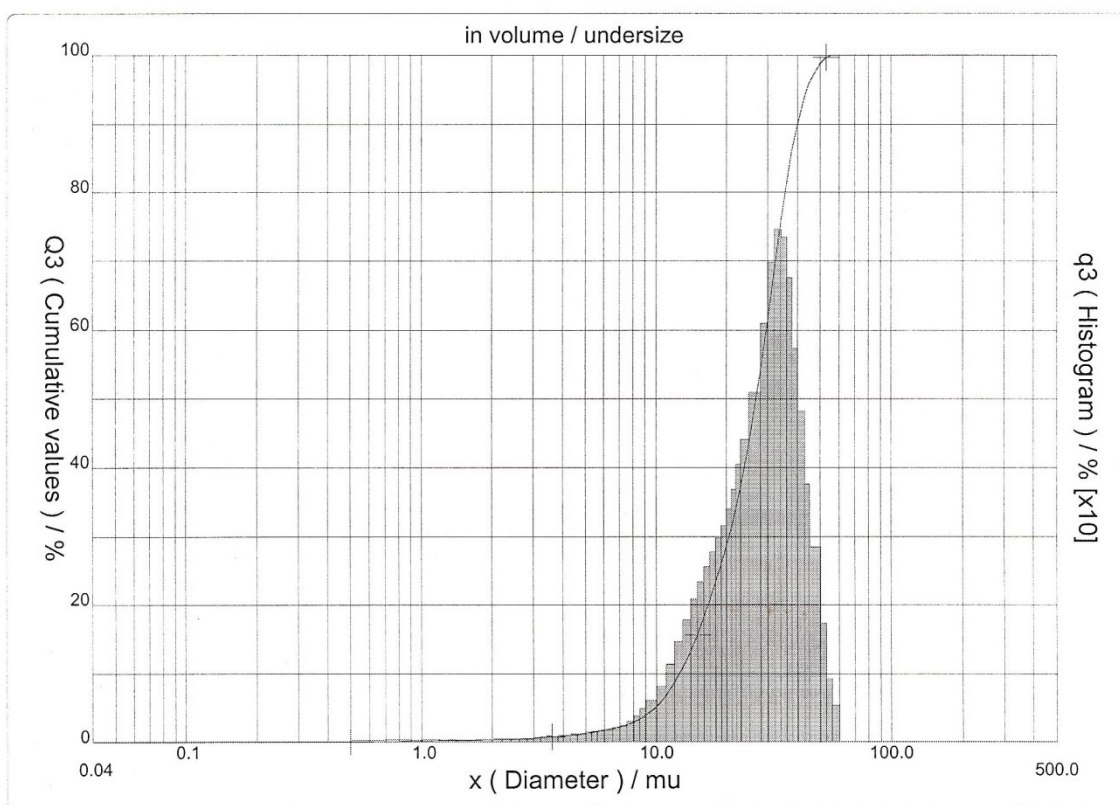


Figura 23: Histograma da distribuição de tamanho de partículas de titânio.

A morfologia do pó de titânio observada em microscopia eletrônica de varredura indica que o material foi obtido através do processo de hidratação-desidratação (HDH), Figura 24, devido a sua estrutura porosa que decorre da liberação de hidrogênio.

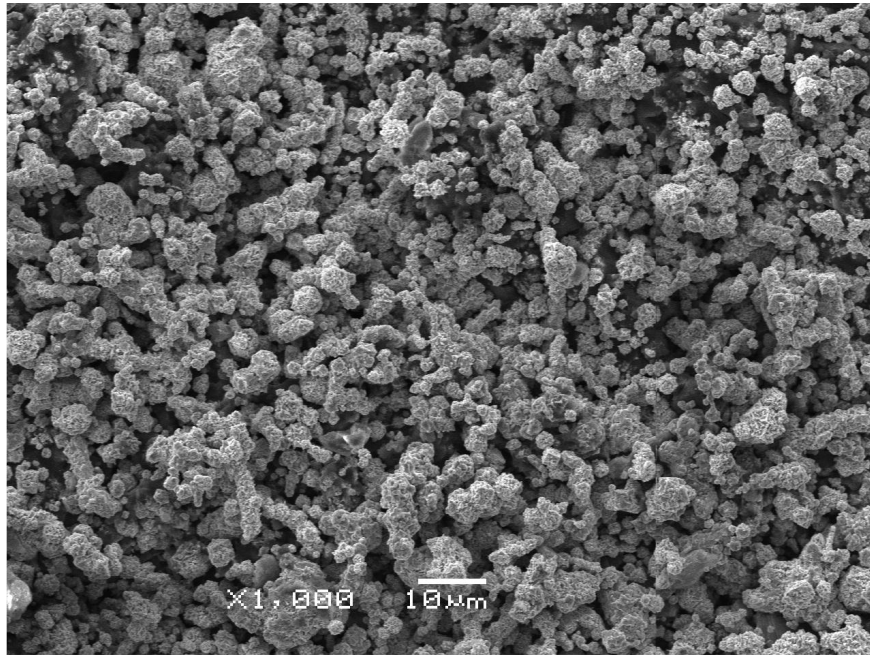


Figura 24: MEV do pó de titânio.

As análises com o pó de níquel mostraram um pó com morfologia angular (Figura 25), e com tamanho de partícula menor que o pó de titânio, embora possuindo uma ampla faixa de distribuição de tamanho, Figura 26.

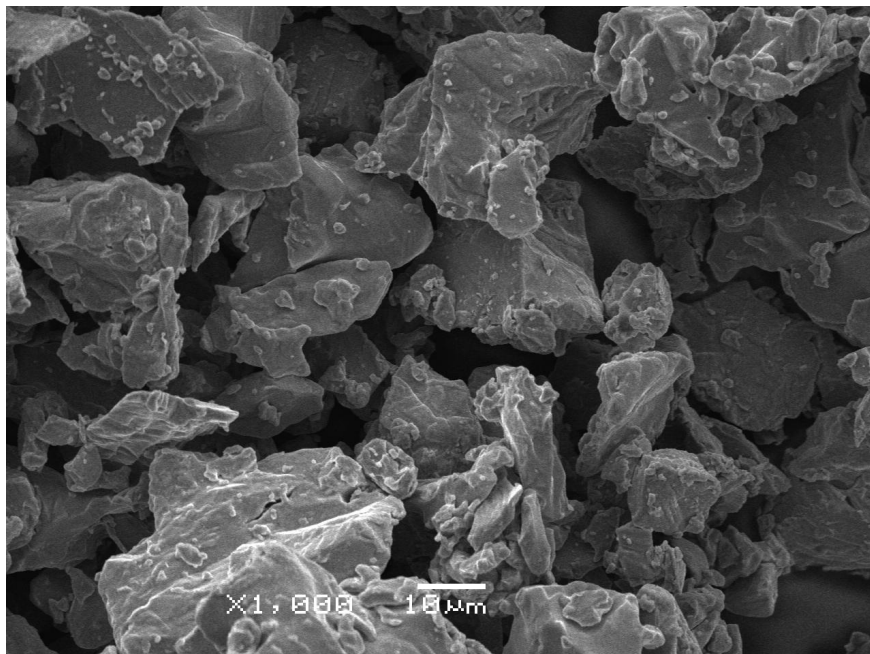


Figura 25: Morfologia do pó de níquel, visualizada por microscopia eletrônica de varredura.

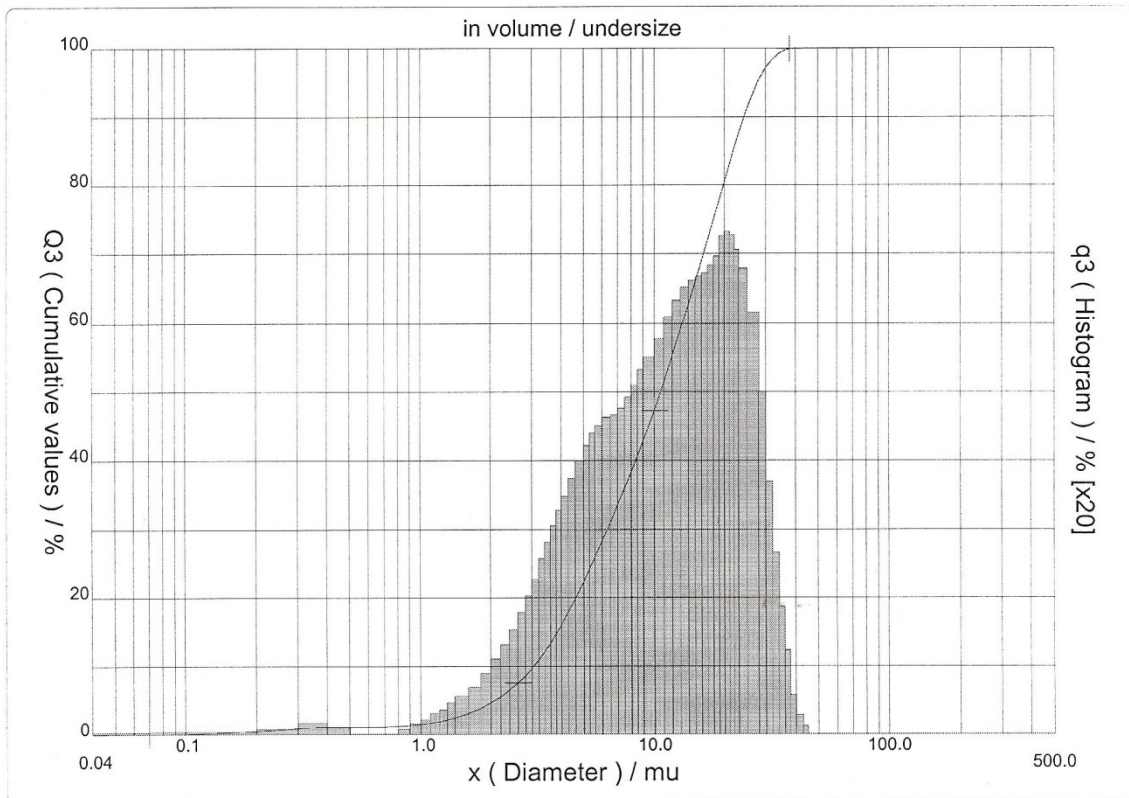


Figura 26: Histograma da distribuição de tamanho de partículas de níquel.

Essas diferenças no tamanho de partícula para o níquel e titânio, como pode ser visto na Tabela 2, permite um bom empacotamento do material e uma boa homogeneidade da mistura. O pequeno tamanho das partículas melhora a reação entre elas ou com o meio vizinho (1).

Tabela 2: resultado do ensaio de granulometria a difração laser para pós comerciais de níquel e titânio.

	d90 (µm)
Titânio	40,07
Níquel	24,34

4.2 Moagem de Alta Energia

As análises feitas a partir dos pós removidos do moinho atritor mostraram que a mistura B obteve menor tamanho de partícula, Tabela 3, e melhor homogeneidade considerando um julgamento visual das imagens obtidas em MEV, mostradas nas

Figura 27 e Figura 28, e o resultado do ensaio de granulometria a difração laser. O fato do hidreto de titânio ser um material frágil pode estar relacionado a maior diminuição sofrida por esta mistura.

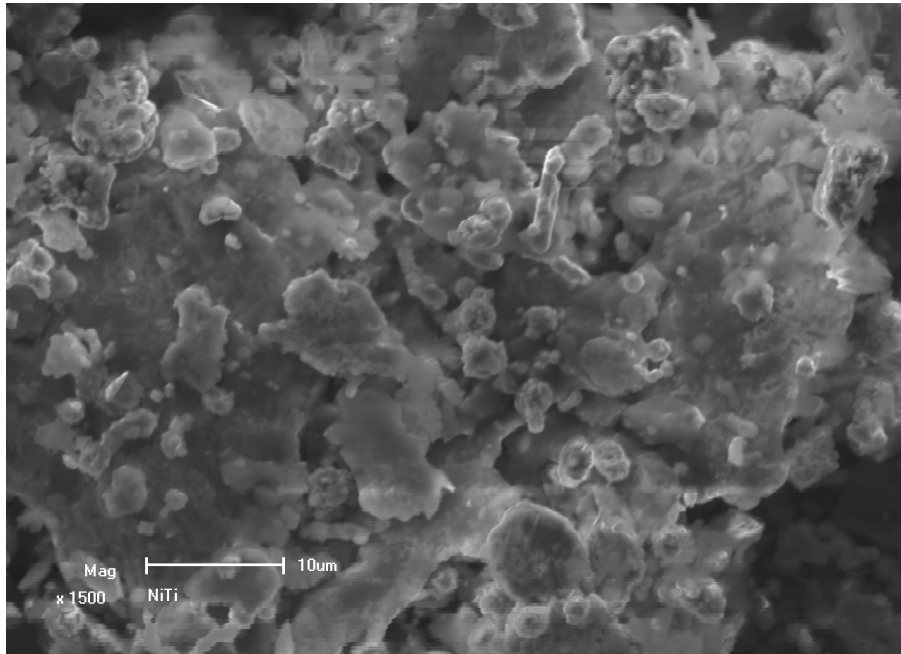


Figura 27: MEV da mistura do grupo A.

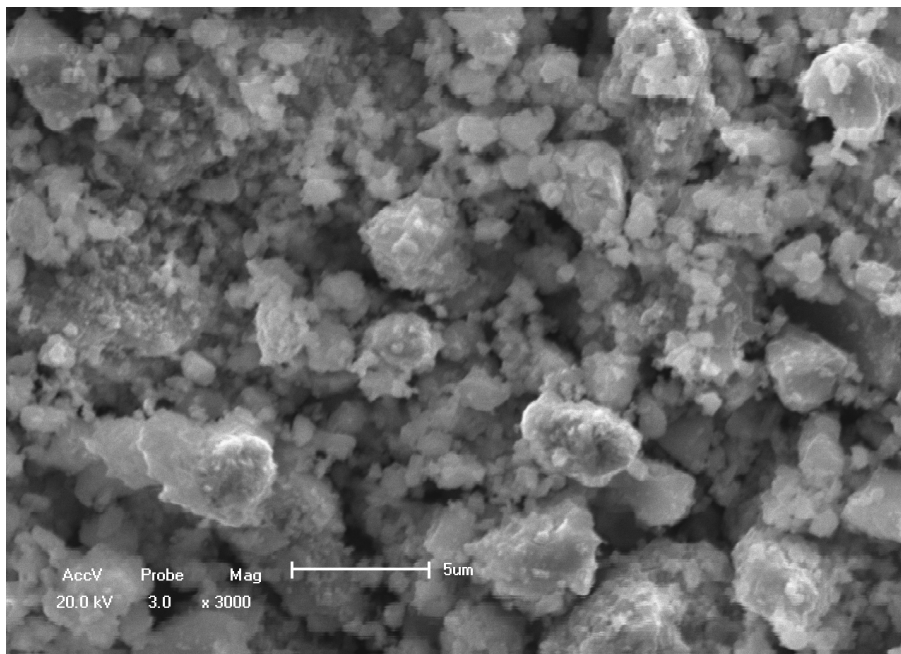


Figura 28: MEV da mistura do grupo B.

Tabela 3: resultado do ensaio de granulometria a difração laser para as misturas de pós.

	d90 (µm)
Mistura A	42,18
Mistura B	19,71

Ensaio realizados anteriormente no LdTM, mostram que não há formação de pré liga por MAE para as condições de processamento utilizadas, fato este comprovado por análise de difração de raios-X (37).

4.3 Compressibilidade e Densidade a Verde

As medidas de compressibilidade indicaram uma maior densificação para a mistura B (Figura 30) em função da aplicação de pressão, característica benéfica visto que tende a aumentar a durabilidade do ferramental utilizado ou aumentar a compactação da mistura. Isto pode ter ocorrido por um efeito lubrificante do hidreto de titânio contido na mistura.

Uma maior densificação poderia ser alcançada com o uso de lubrificante (estearato de zinco) na mistura A (Figura 29), mas devido a grande influência que pequenos teores de contaminantes possuem na formação da liga, o uso deste foi evitado.

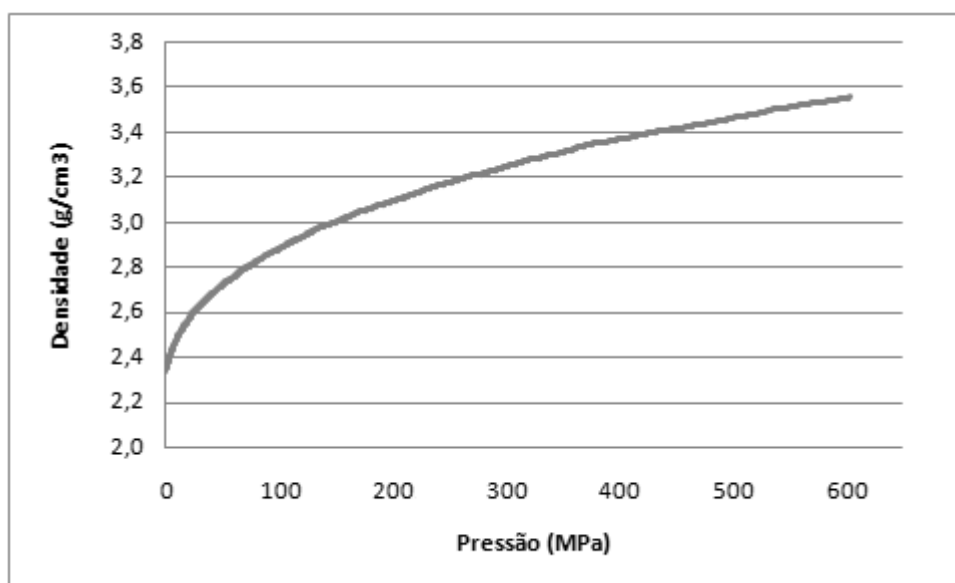


Figura 29: Compressibilidade da mistura A.

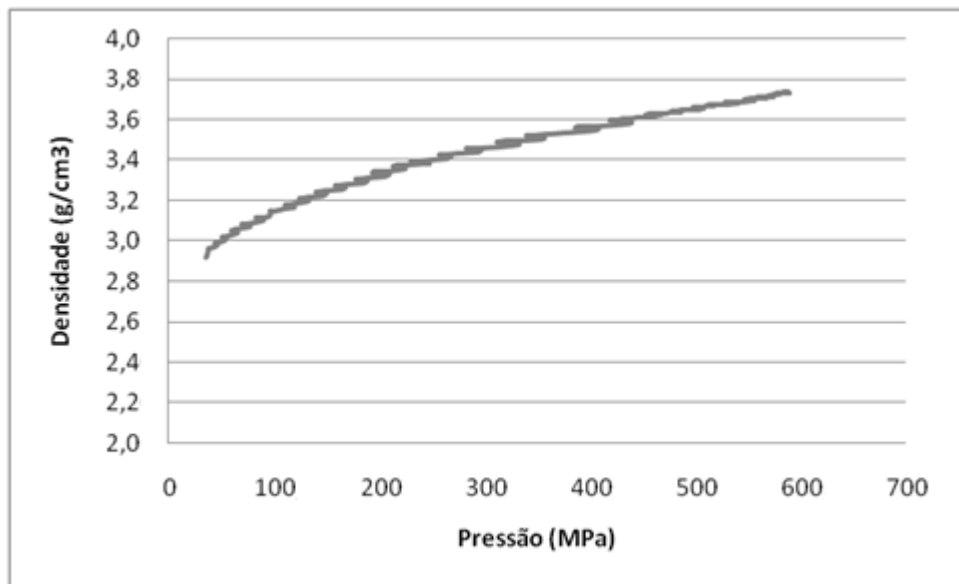


Figura 30: Compressibilidade da mistura B.

As medidas de densidade realizadas através do método de Arquimedes comprovam as densidades obtidas para os corpos de prova compactados (Tabela 4). Correspondo a uma densidade relativa de 57,23% para a mistura A e 60% para a mistura B.

Tabela 4: Medição da densidade a verde pelo método de Arquimedes.

	Densidade a verde (g/cm ³)
Mistura A	3,72
Mistura B	3,90

4.4 Relatos dos Experimentos de Sinterização Assistida por Plasma

As amostras colocadas para sinterizar no forno assistido a plasma sofreram síntese por combustão na temperatura de 380°C (Figura 31), tendo sua ignição provavelmente ocorrida pela formação de arco elétrico. Resultado este similar ao ocorrido por Taya et al. com o uso de aquecimento indutivo a temperatura de 200 e 300°C e ignição a arco elétrico (38).

O tempo para que ocorresse este processo desde a formação do plasma e acionamento do sistema resistivo até a reação de formação do NiTi foi de aproximadamente 14 min.

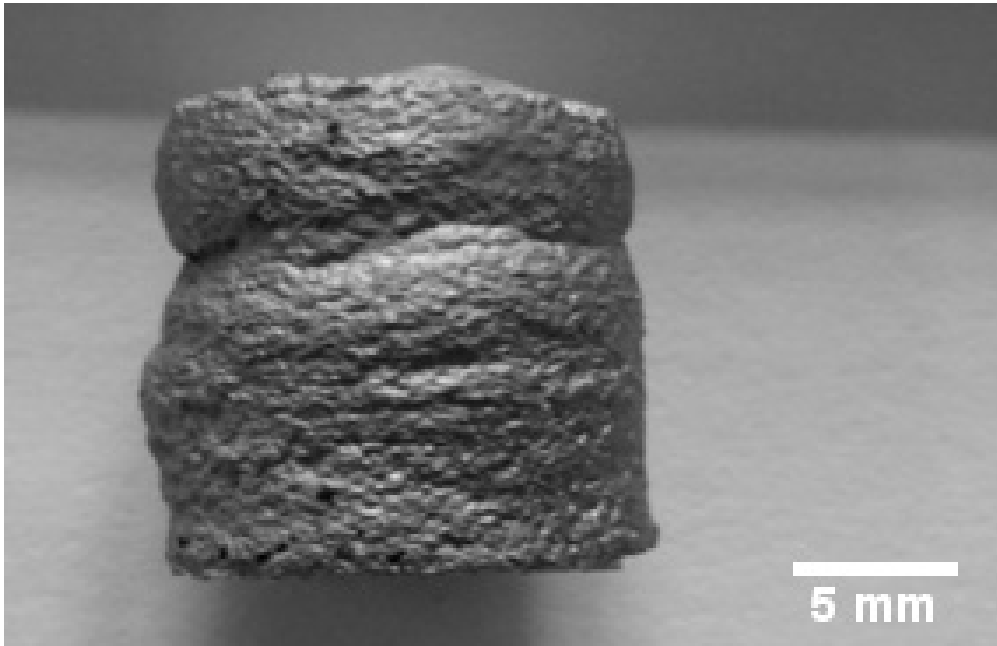


Figura 31: Amostra sinterizada por Combustão Auto-Sustentada a Alta Temperatura no reator a plasma.

A porosidade apresentada pelo material (Figura 32) poderá permitir maior fixação de tecido ósseo, embora pela visualização da superfície do material produzido por síntese por combustão indique tamanhos de porosidades na ordem de 2 até 10 μm , valor muito inferior ao encontrado na literatura como sendo a condição ideal para crescimento deste tipo de tecido na ordem de 50 até 500 micrometros. (39) (40).

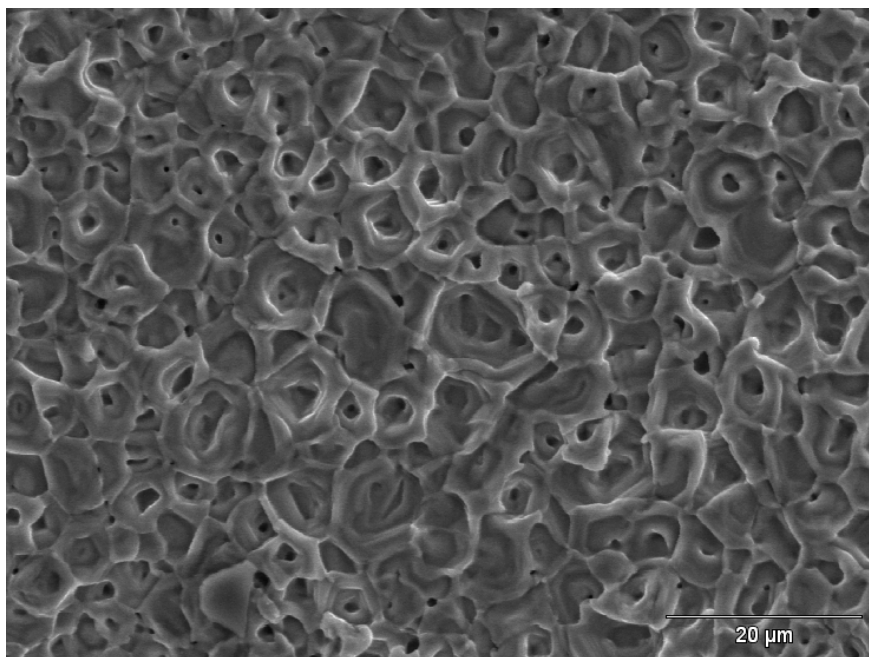


Figura 32: Superfície da amostra da mistura A sinterizada no forno a plasma.

A amostra produzida apresentou uma estrutura com poros grandes na ordem de milímetros, mas tendo as regiões fora desses poros apresentando boa densificação. Para esta amostra o resultado obtido com a análise das imagens geradas pelos elétrons retroespalhados no MEV (Figura 33) em conjunto com uso da técnica de EDS (Tabela 5) mostrou ser constituída por 57.5% de fase NiTi, apresentando ainda os compostos Ti_2Ni e $TiNi_3$. A presença de uma quantidade maior de fases ricas em titânio pode indicar uma segregação ocorrida durante a manipulação da mistura de pó.

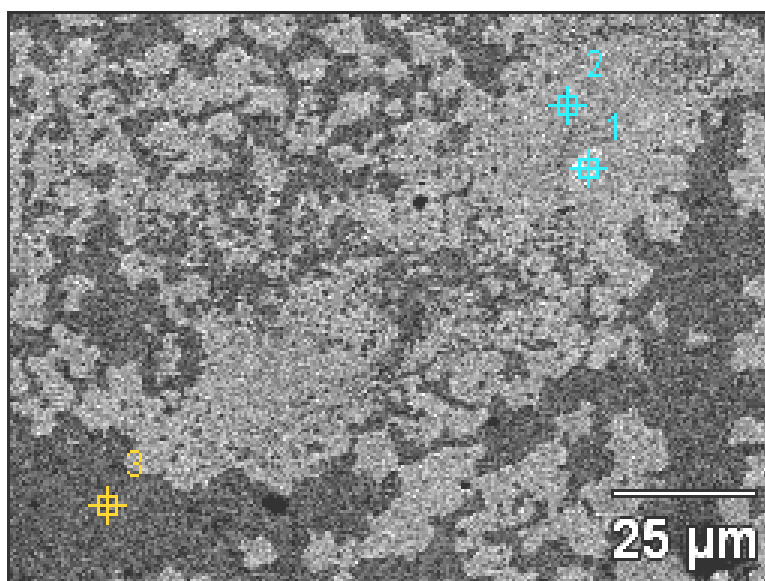


Figura 33: Análise química por EDS da mistura Ni-Ti sinterizada a plasma-SHS, magnificação 1000X e tensão 20kV.

Tabela 5: Resultados da análise química das fases presentes na mistura Ni-Ti sinterizada a plasma, porcentagem atômica.

Ponto	Ti	Ni
1	30.29 +/-0.69	69.71 +/-1.54
2	53.05 +/-0.83	46.95 +/-1.24
3	68.51 +/-0.90	31.49 +/-1.03

As amostras analisadas através de microscopia óptica mostraram a existência de fase martensítica nas regiões densas do material de forma bem homogênea (Figura 34).

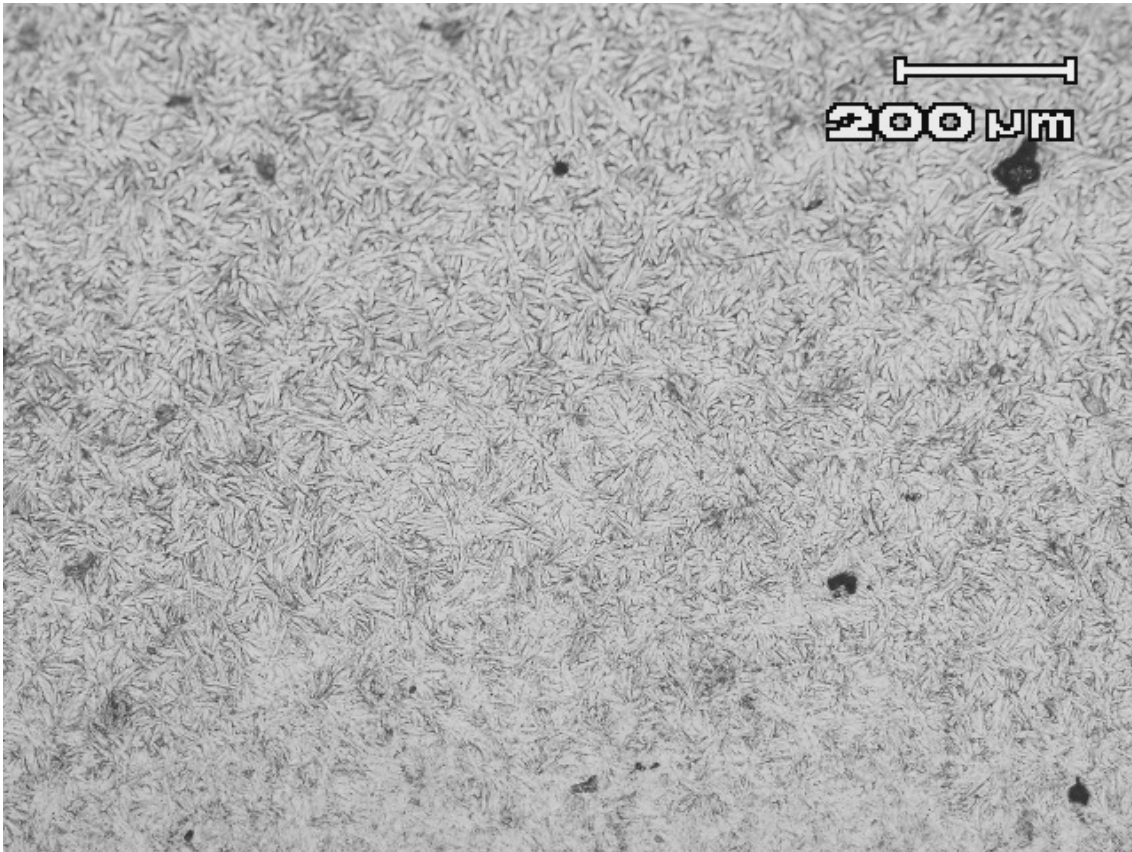


Figura 34: Metalografia da amostra produzida com mistura A, sinterizada em forno assistido a plasma. Aumento de 100X e ataque realizado com solução formada por 30 ml de Ácido Acético Glacial, 5ml de Ácido Nítrico e 2ml de Ácido Fluorídrico.

4.5 Análise das Amostras Sinterizadas em Forno Resistivo

As amostras sinterizadas em forno resistivo a vácuo apresentaram boa integridade (Figura 35), não apresentando fissuras ou deformações não esperadas (apenas contração), tendo em sua superfície uma fina camada de óxido quebradiço, facilmente removível.



Figura 35: Amostras sinterizadas em forno resistivo a vácuo apresentando boa integridade física.

A amostra produzida a partir da mistura A apresentou uma estrutura mais densa se comparada a amostra produzida com a mistura B. Para esta amostra o resultado obtido com a análise das imagens geradas pelos elétrons retroespalhados no MEV (Figura 36) em conjunto com uso da técnica de EDS, cujo resultado para cada ponto de análise é mostrado na Tabela 6, mostrou ser constituída por 49,3% de fase NiTi.

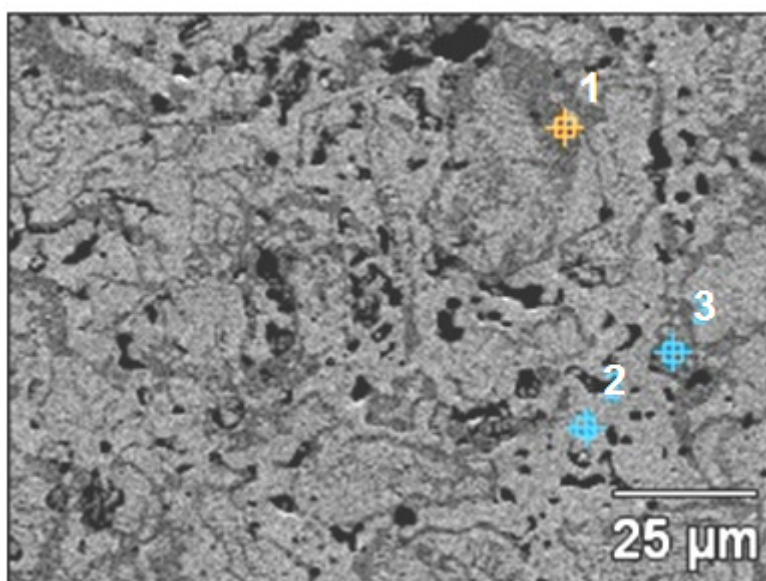


Figura 36: Análise química por EDS mistura Ni-Ti sinterizada, magnificação 1000X e tensão 20kV.

Tabela 6: Resultados da análise química das fases presentes na mistura Ni-Ti sinterizada, porcentagem atômica.

Ponto	Ti	Ni
1	67.96 +/-0.86	32.04 +/-1.01
2	54.28 +/-0.78	45.72 +/-1.15
3	68.73 +/-0.84	31.27 +/-0.97

As amostras analisadas através de microscopia óptica mostraram a existência de fase martensítica (Figura 37), este fato, no entanto pode não representar a verdadeira microestrutura do material na temperatura de aquisição das imagens (temperatura ambiente de 23°C). O encruamento devido ao preparo das amostras para metalografia é citado como responsável pela mudança de fase austenita para martensita nas micrografias (37).

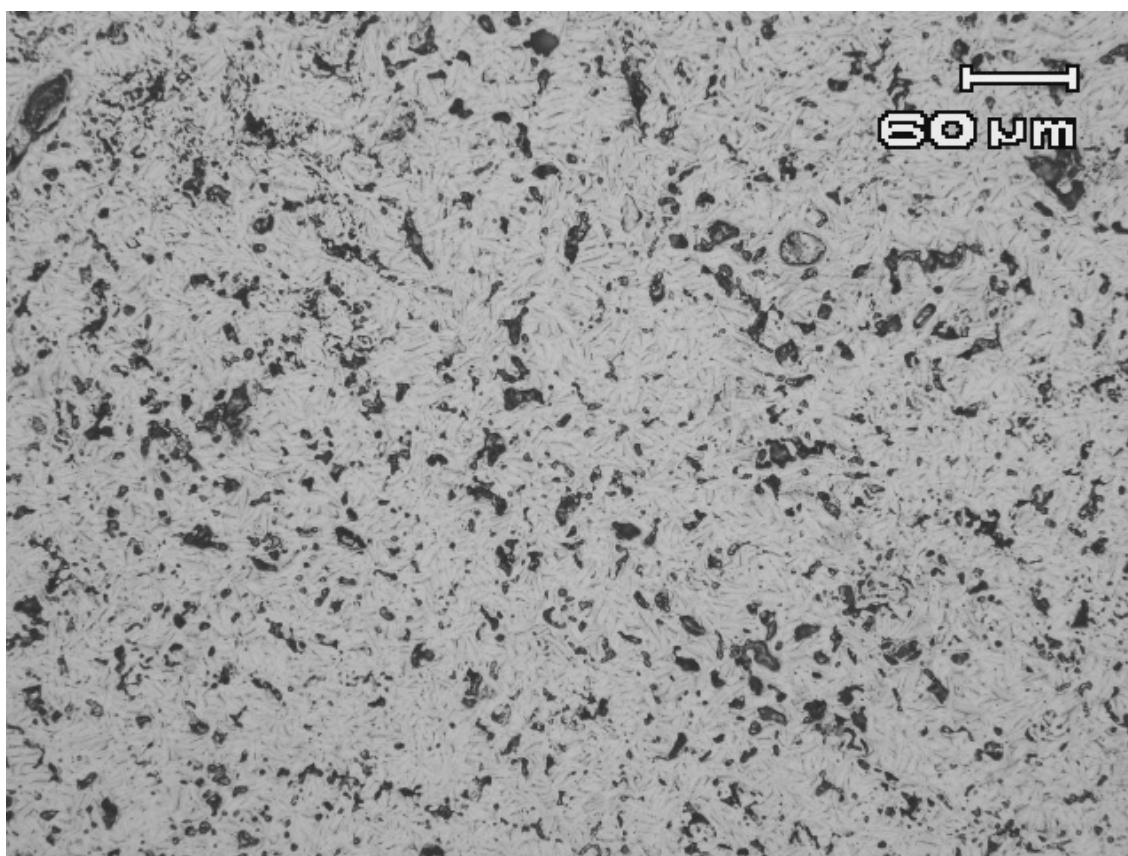


Figura 37: Metalografia da amostra produzida com mistura A, sinterizada em forno resistivo. Aumento de 200X e ataque realizado com solução formada por 30 ml de Ácido Acético Glacial, 5ml de Ácido Nítrico e 2ml de Ácido Fluorídrico.

A amostra produzida a partir da mistura B apresentou uma estrutura bastante porosa o que dificultou a identificação do percentual de fases presentes através da técnica de análise de imagens. No entanto, uma estimativa pode ser considerada, tendo esta amostra apresentado fases NiTi e NiTi₂, como indica as análises por EDS (Tabela 7) nas regiões que apresentam diferentes tons de cinza (Figura 38). Para esta amostra o resultado apresentou um valor de 55,9% de fase NiTi.

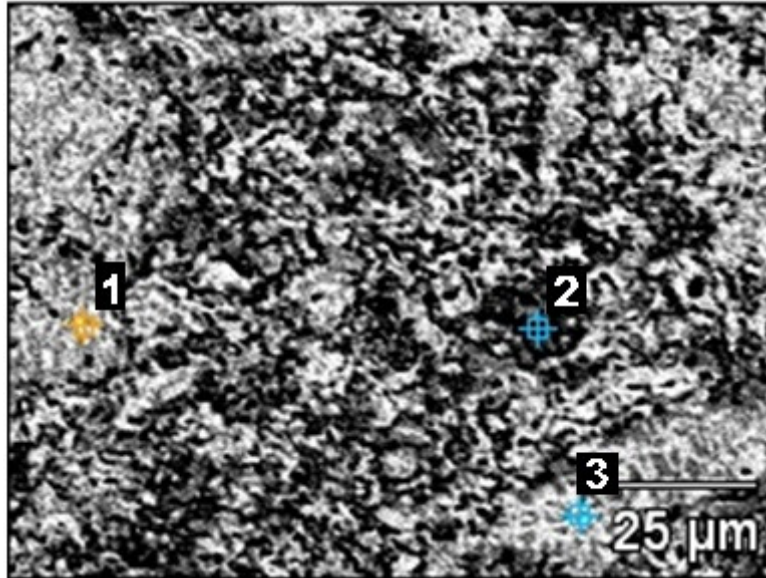


Figura 38: Análise química por EDS mistura Ni-TiH₂, sinterizada, magnificação 1000X e tensão 20kV.

Tabela 7: Resultados da análise química das fases presentes na mistura Ni-TiH₂ sinterizada, porcentagem atômica.

Ponto	Ti	Ni
1	50.36 +/-0.82	49.64 +/-1.28
2	68.77 +/-0.99	31.23 +/-1.15
3	62.76 +/-0.90	37.24 +/-1.18

A amostra feita com a mistura B analisada através de microscopia óptica mostra algumas regiões com estrutura martensítica (Figura 39), sendo que a maior parte do material não pode ser avaliado quanto a microestrutura devido ao nível de porosidades ser muito elevado.

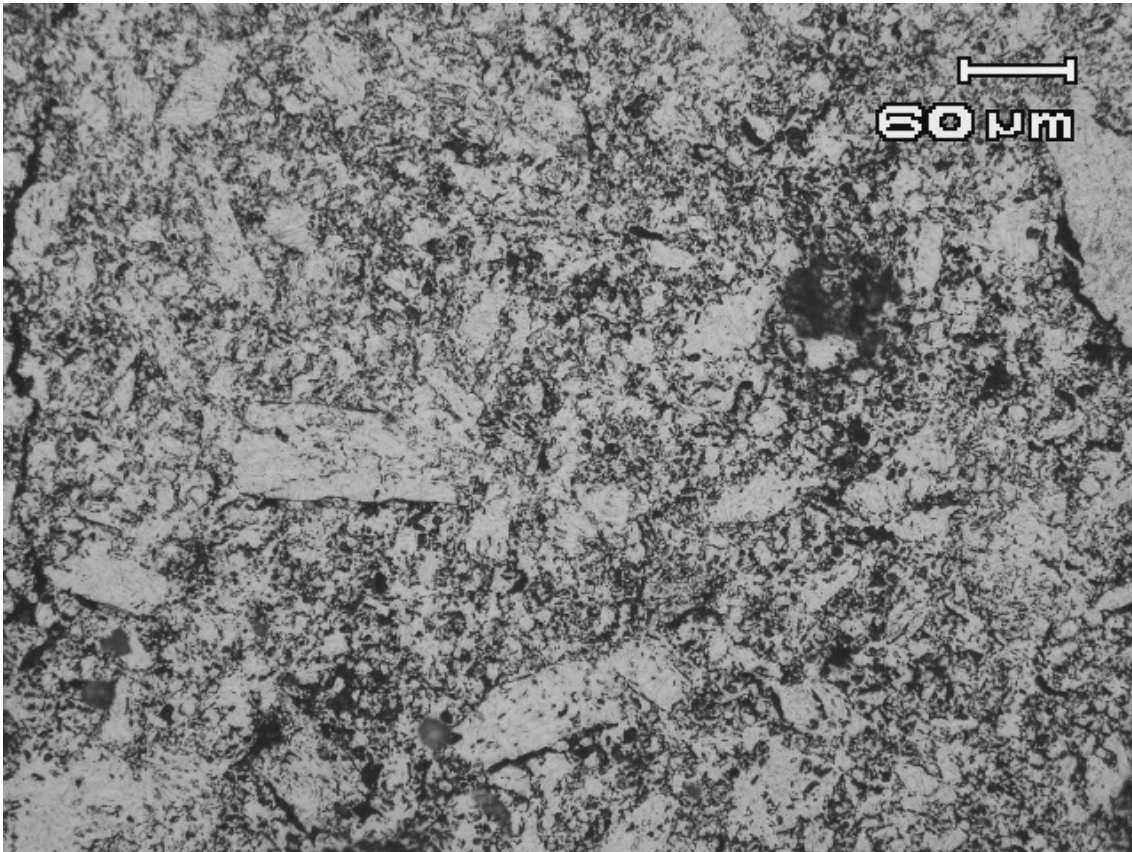


Figura 39: Metalografia da amostra produzida com mistura B, sinterizada em forno resistivo. Aumento de 200X e ataque realizado com solução formada por 30 ml de Ácido Acético Glacial, 5ml de Ácido Nítrico e 2ml de Ácido Fluorídrico.

Os resultados apresentados pelo consórcio da imagem obtida com elétrons retroespalhados e EDS, foram comprovados pelas análises de difração de raios-X realizadas para as amostras. A fase de NiTi foi encontrada em todas as amostras sinterizadas, assim como o composto NiTi₂. A amostra que sofreu síntese por combustão apresentou também o composto de Ni₃Ti. Diversos óxidos a base de titânio e níquel foram encontrados, no entanto considerando a rápida formação da camada de passivação sobre a superfície da amostra estas foram desconsideradas.

4.5.1 Análise de Imagem

A realização da análise das micrografias obtidas por microscopia óptica sem ataque mostrou a quantidade de poros presentes num corte transversal da amostra. Com vista a avaliar o grau de sinterização os poros foram analisados quanto a sua circularidade. Os resultados para as amostras sinterizadas em forno resistivo e no forno a plasma podem ser vistos na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados da Análise de Imagens.

	Área de Poros (%)	Circularidade (%)
Mistura A	2.3	91.2
Mistura B	30.7	82.6
Mistura A-Plasma	0.3	91.5

Os resultados mostraram um menor nível de porosidades para as amostras produzidas a partir da mistura A, em virtude da não liberação de hidrogênio durante o processo. O tempo de sinterização para essas amostras se mostrou adequado devido ao bom arredondamento dos poros. Na contagem de poros para a amostra sinterizada no forno assistido a plasma os poros na ordem de milímetros não foram contados. A mistura B sinterizada em forno resistivo apresentou uma alta porosidade, como era esperado.

4.5.2 Microdureza

A liga NiTi feita com a mistura A (Tabela 9), apresentou uma dureza menor que outros experimentos realizados no LdTM utilizando a mesma preparação de mistura (experimento realizado por Michelon encontrou dureza de 434HV), mas com patamar de temperatura de sinterização menor do que a utilizada neste trabalho e usando atmosfera de argônio (37). Esta atmosfera pode ter atuado como elemento de refrigeração na etapa de resfriamento do forno, diminuindo o tempo de recozimento, em contraponto com a amostra sinterizada neste trabalho que por se encontrar sob vácuo, possuía transferência de calor praticamente apenas por radiação.

A dureza do material sinterizado com a mistura B se mostrou inferior a mistura A pelo fato do hidreto de titânio, ao desidretar-se, liberar hidrogênio, criando maior quantidade de vazios que o material feito com titânio metálico.

O material sinterizado a plasma apresentou dureza elevada (Tabela 9), devido a rápida sinterização sofrida por este material, fato que provavelmente inibiu o crescimento de grão, como ocorrido nos processos anteriores.

Tabela 9: Resultados do ensaio de microdureza.

	Média de Dureza Vickers, 100gf.	Desvio Padrão
Mistura A	335,9	40,2
Mistura B	215,1	49,9
Mistura A-Plasma	544,1	56,3

4.5.3 Medidas de Contração Volumétrica e Densidade Final

As medidas de densidade final (Tabela 10) e contração volumétrica se mostraram coerentes com a análise de imagens se considerarmos que as amostras apresentaram uma maior presença da fase rica em titânio, sendo por este motivo a densidade menor que a da liga de NiTi equiatômica.

Tabela 10: Medidas de densidade das amostras sinterizadas.

Peça	ρ [g/cm²]
Mistura A	4,77
Mistura B	4,35
Mistura A-Plasma	3,98

A contração volumétrica (Tabela 11) se mostrou baixa em virtude da pressão de compactação ter sido elevada. Devido a grande quantidade de poros produzida pela liberação de hidrogênio e a curva de sinterização ter sido igual para as duas misturas, a mistura B apresentou menor contração.

Tabela 11: Contração volumétrica.

Peça	Contração [%]
Mistura A	4,20
Mistura B	3,07

5 CONCLUSÕES

O uso de uma pressão de compactação de 600 MPa permitiu uma boa densificação a verde das amostras feitas com as misturas A e B, sem comprometer o ferramental utilizado.

O uso de um reator assistido a plasma se mostrou interessante para a fabricação de peças de NiTi por síntese por combustão devido ao rápido tempo de sinterização se comparado a sinterização em forno resistivo a vácuo. Este processo ainda foi capaz de produzir a maior quantidade de fase NiTi, de forma homogênea por toda a sua microestrutura.

A amostra da mistura A, sinterizada em forno resistivo apresentou uma boa distribuição da fase NiTi por sua microestrutura, melhor dureza se comparada a amostra com hidreto e arredondamento de poros (medida de circularidade).

O uso de hidreto de titânio para as condições em que este foi utilizado (granulometria, compactação e parâmetros de sinterização), se mostrou ineficaz devido a alta porosidade apresentada pelo material, que faz decair suas propriedades mecânicas. O efeito desejado de maior formação da fase NiTi foi alcançado, comparando esta mistura a que utilizou pó de titânio metálico.

Todas as amostras apresentaram uma maior formação de fases NiTi e NiTi₂, indicando que futuras preparações da liga devem envolver uma maior adição de níquel devido a perdas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Melhoria dos parâmetros de moagem e sinterização das misturas de níquel e titânio para uma maior formação da fase desejável de NiTi, diminuindo ou suprimindo a existência de compostos Ni₃Ti e NiTi₂.

Modificação dos parâmetros de mistura, compactação e sinterização no forno a plasma de forma a evitar uma síntese por combustão, sinterizando o material de forma controlada e com alta densidade superficial característica esta devido ao bombardeamento iônico.

Conformação mecânica do material obtido de forma a produzir uma peça ou pré-forma de maior interesse industrial (fios e fitas) através de processos de extrusão e trefilação.

Ensaio clínico no material obtido com vista a avaliar a biocompatibilidade do mesmo, através de cultura de células, implantação em animais e ensaios de corrosão em soluções que simulem fluidos corpóreos.

7 BIBLIOGRAFIA

1. Chiaverini, V. **Metalurgia do Pó**. São Paulo : Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001. 326p.
2. Brito, F. I. G., Medeiros, K. F. e Lourenço, J. M. Um Estudo Teórico sobre a Sinterização na Metalurgia do Pó. **Holos**. 2007, Vol. 3, pág. 204-211
3. Bram, M.; Ahmad-Khanlou, A.; Heckmann, A.; Fuchs, B.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D. Powder Metallurgical Fabrication Processes for NiTi Shape Memory Alloys Parts. **Materials Science and Engineering**. 2002, A337, pág. 254-263.
4. Karageorgiou, V.; Kaplan, D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. **Biomaterials**. 2005, Vol. 26, pág. 5474-5491.
5. ASM Internacional. **Metals Handbook-Volume 7 Powder Metal Technologies and Applications**. Materials Park, Ohio : ASM Internacional, 1990.
6. German, R. M.; Bose, A. **Injection molding of metals and ceramics**. Metal Powder Industries Federation, 1997. Princenton, NJ.
7. <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=22&top=141>. visitado em 15 de Dezembro de 2008.
8. Al-Qureshi, H. A., Galiotto, A.; Klein, A. N. On the mechanics of cold die compaction for powder metallurgy. **Journal of Materials Processing Technology**. 2005, V. 166, pág. 135–143.
9. Berthelville, B.; Bidaux, J. E. Alternative powder metallurgical processing of Ti-rich NiTi shape-memory alloys. **Scripta Materialia**. 2005, Vol. 52, pág. 507–512.
10. Batista, V. J.; Mafra, M.; Muzart, J. L. R.; Klein, A. N.; Back, N. Plasma Sintered: a Novel Process for Sintering Metallic Components. **Materials Science Forum**. 1999, Vols. 299-300, pág. 249-253.

11. Silva Jr., J. F. Estudo da síntese e sinterização de pós compósitos do sistema Ta-Cu. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** 2008, pág. 4244-4255
12. Javorsky, C. S. **Produção e Caracterização de Amostras Nitretadas a Plasma da Liga Ti6Al4V-ELI**. Porto Alegre, 2001. 101p. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
13. Budtz-Jorgensen, C. V. **Studies of Electrical Plasma Discharges**. Aarhus, 2001. 186p. Tese de doutorado - Faculty of Science, Aarhus University.
14. Pavanati, H. C. **Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Cromo em Descarga Elétrica em Regime Anormal**. Florianópolis, 2005. Dissertação de mestrado – Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.
15. Patil, K. C., Aruna, S. T. e Mimani, T. Combustion synthesis: an update. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. 2002, pág. 507-512.
16. Mossino, P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. **Ceramics International**. 2004, pág. 311–332.
17. Luna, W. H. D. **Estudos e Obtenção de Grampos para Fixação Torácica Interna através do Processo de Moldagem de Pós por Injeção**. Porto Alegre, 2007. 74p. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
18. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**. 2001, Vol. 46, pág. 1-184.
19. Martins, C. B.; Silva, G.; Fernandes, B. B.; Ramos, E. C. T.; Mardegan, D. A.; Ramos, A. S. Caracterização Microestrutural de Pós Ni-Ti e Ni-Ti-Nb Produzidos por Moagem de Alta Energia. **X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e**

VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 2006. João Pessoa, PB pág. 248-251.

20. Coelho, R. E.; Silva, M. A. C.; Ambrozio, F. Estudo de Ligas Ti-Ni Processadas por Moagem de Alta Energia seguidas de Conformação a Quente sob Vácuo. Foz do Iguaçu, PR : **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006. pág. 7244-7253.

21. Duering, T. W.; Melton, K. N.; Stöckel, D.; Wayman, C. M. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. London : Butterworth-Heinemann, 1990. 499p.

22. ASM International. **Metals Handbook-Volume 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. Materials Park, Ohio : ASM International, 1990.

23. ASM International. **Metals Handbook-Volume 3 Alloy Phase Diagrams**. Materials Park, Ohio : ASM International, 1992.

24. Wayman, C. M. e Duering, T. W. An Introduction to Martensite and Shape Memory. [A. do livro] T. W. Duerig, et al. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. London : Butterworth-Heinemann, 1990, pp. pág.: 3-20.

25. Kuphasuk, C.; Oshida, Y.; Andres, C. J.; Hovijitra, S. T.; Barco, M.; Brown, D. T. Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys. **The Journal of Prosthetic Dentistry**. 2001, Vol. 85. pág. 195-202.

26. Lu, S. Medical Applications of Ni-Ti Alloys in China. [A. do livro] T. W. Duerig, et al. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. London : Butterworth-Heinemann, 1990, pp. 445-451.

27. Li, C. Y.; Yang, X. J.; Zhang, Y. L.; Chen, M. F.; Cui, Z. D. In vivo histological evaluation of bioactive NiTi alloy after two years implantation. **Materials Science and Engineering**. 2007, Vol. C 27, pág. 122-126.

28. Plant, S. D., Grant, D. M.; Leach, L. Behaviour of human endothelial cells on surface modified NiTi alloy. **Biomaterials**. 2005, Vol. 26, pág. 5359–5367.

29. Ryhänen, J. **Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy**. Oulu, 1999. 118p. Dissertação de mestrado – Faculty of Medicine, University of Oulu.
30. Corte, D. A. D. **Comportamento Eletroquímico de Ligas Ni-Ti: Estudos e Aplicações**. Porto Alegre, 2008. 153p. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
31. Kasprzak, K. S., Sunderman Jr., F. W.; Salnikowa, K. Nickel carcinogenesis. **Mutation Research**. 2003, Vol. 533, pág. 67–97.
32. Aydogmus, T.; Bor, S. Processing of porous TiNi alloys using magnesium as space holder. **Journal of Alloys and Compounds**. 2008. 6p.
33. Porter, D. A.; Easterling, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys** London: Chapman and Hall, 1992. 514p.
34. Moberly, W. J.; Melton, K. N. Ni-Ti-Cu Shape Memory Alloys. [A. do livro] T. W. Duering, et al. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. s.l. : Butterworth-Heinemann, 1990, pág. 46-57.
35. Li, B., Rong, L.; Li, Y. Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering. **Journal of Materials Research**. Vol. 13, 1998, pág. 2847-2851.
36. Vearick, S. B.; Michelon, M. D. O.; Milke, E. C.; Schaeffer, L. Obtenção da Liga de Nitinol por Metalurgia do Pó Convencional. In: 61º Congresso Anual da ABM. 2006. Rio de Janeiro. **Anais do 61º Congresso Anual da ABM**. Rio de Janeiro: Rio de Janeiro. 2006.
37. Michelon, M. D. O. **Estudo para a Obtenção de Fios de NiTi através de Metalurgia do Pó**. Porto Alegre, 2006. 85p. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

38. Taya, B. Y.; Goha, C. W.; Gub, Y. W.; Limb, C. S.; Yonga, M. S.; Hoa, M. K.; Myinta, M. H. Porous NiTi fabricated by self-propagating high-temperature synthesis of elemental powders. **Journal of Materials Processing Technology** Vol. 202, 2008. pág. 359-364.
39. Zhu, S. L.; Yang, X. J.; Chen, M. F.; Li, C. Y.; Cui, Z. D. Effect of porous NiTi alloy on bone formation: A comparative investigation with bulk NiTi alloy for 15 weeks in vivo. **Materials Science and Engineering**. 2008, Vol. 28, pág. 1271–1275.
40. Müller, U.; Imwinkelried, T.; Horst, M.; Sievers, M.; Graf-Hausner, U. Do human osteoblasts grow into open-porous titanium? **European Cells and Materials**. 2006, Vol. 11, pág. 8-15.