

AVALIAÇÃO QUANTO A POTENCIAL DE FORMAÇÃO DA LIGA DE NiTi A PARTIR DE PÓS DE Ni e Ti HDH VIA PROCESSOS DE METALURGIA DO PÓ EM COMPARAÇÃO COM A REFUSÃO A ARCO ELÉTRICO

*

Thiago Henrique Fernandes Dias Ferrão¹
Rodolfo da Silva Texeira²
Rebeca Vieira de Oliveira³
Andersan dos Santos Paula⁴

Resumo

O objetivo do presente trabalho consistiu no estudo do uso potencial de pós de Ni e de Ti HDH (Hidretação-Dehidretação) individuais, de alta pureza e fabricados no Brasil, para obtenção de liga de NiTi via distintos processos de metalurgia do pó, individuais e por simples mistura, por sinterização convencional e sinterização a plasma em comparação a processo convencional de fusão em forno de refusão a arco elétrico (VAR). O uso de temperatura moderada de sinterização de 850°C em ambos os processos de sinterização nos tempos de encharque adotados e pressão resultaram na interdifusão parcial resultando regiões com camada de liga Ni-Ti entre as regiões com elementos puros (Ni e Ti) em comparação com a liga de NiTi formada pela fusão no VAR.

Palavras-chave: Sinterização Convencional; Sinterização a Plasma; VAR, Ligas de NiTi; Pó de Ni; Pó Ti HDH.

EVALUATION OF A POTENTIAL FOR THE NITI ALLOY FORMATION FROM NI AND TI HDH POWDERS BY POWDER METALURGY PROCESSES IN COMPARISON WITH THE VACUUM ARC REMELTING

Abstract

The aim of the present work was the study of the potential use of Ni and Ti HDH (Hydretation-Dehydration) individual powders, of high purity and manufactured in Brazil, to obtain NiTi alloy through different processes of powder metallurgy, individual and by simple mixing, by conventional sintering and spark plasma sintering in comparison to the melting conventional process in vacuum arc remelting furnace (VAR). The use of a moderate sintering temperature (850 °C) in both sintering processes at the soaking times adopted and pressure resulted in partial interdiffusion resulting in regions with Ni-Ti alloy layer between regions with pure elements (Ni and Ti) compared to the NiTi alloy formed by melting in the VAR.

Keywords: Conventional Sintering; Spark Plasma Sintering; VAR; NiTi Alloy; Ni Powder; HDH Ti Powder.

¹ Eng. De Materiais, M.Sc., Doutorando em Ciências dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCM) SE-4, IME Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Eng. Metalúrgista, M.Sc., Doutorando em Ciências dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCM) SE-4, IME Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Eng^a de Produção, M.Sc., Doutoranda em Ciências dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCM) SE-4, IME Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Eng^a Metalúrgista, M.Sc., D.Sc., Professora Associada do PGCM e da Graduação, SE-4, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Um processo de fabricação de peças metálicas, ou não, muito utilizado industrialmente e consolidado a mais de 60 anos na indústria nos mais diversos setores como o automobilístico, aeroespacial, eletrônico, médico entre muitos outros, é a metalurgia do pó (MP) [1]. Ela consiste em uma técnica que normalmente dispensa acabamento posterior, pois o produto final é obtido inicialmente de materiais na forma de pó que são misturados (ou passam por moagem), conformados (compactação do pó na forma do produto final) e sinterização (tratamento térmico cuja não há necessidade de atingir fase líquida do elemento base), como esquematizado na Figura 1.

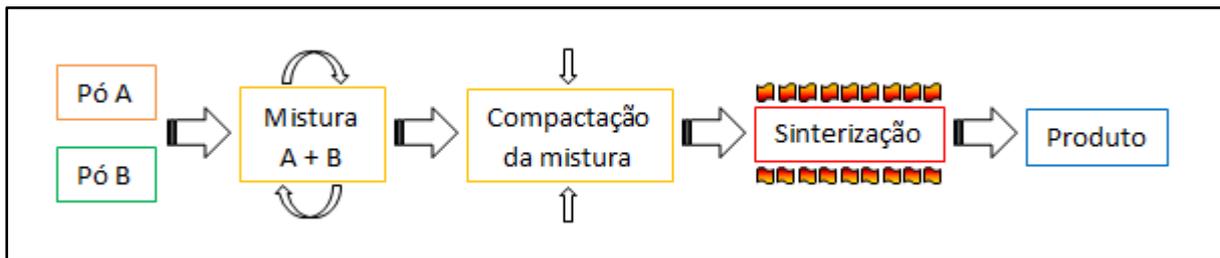


Figura 1. Esquema de fabricação via metalurgia do pó.

Um fator importante a se destacar sobre a MP em comparação com outros processos de fabricação é em relação a economia propiciada pela técnica. Os baixos índices de desperdício de matéria-prima e de gasto de energia durante o processamento despontam como alternativa também ecologicamente correta para obtenção de peças metálicas, como pode ser observado na Figura 2.



Figura 2. Comparação de consumo de Energia e uso de Matéria-Prima de processos de manufatura [2].

Dentre as propriedades apresentadas pelo intermetálico NiTi, duas em especial fazem da liga um material de vasta aplicabilidade e fonte de pesquisas. A primeira, conhecida como efeito memória de forma (EMF), é entendida como a capacidade que o material possui de recuperar a forma, após deformação plástica no campo martensítico, sobre o efeito do incremento de temperatura acompanhado de mudança de fase para o campo da fase mãe. A segunda, definida como superelasticidade (SE), consiste na recuperação da forma inicial quando da retirada da tensão aplicada que resultou numa deformação, sob condição isotérmica a partir do campo da fase mãe[3].

Uma característica microestrutural chave que controla o comportamento dos pós de Ni + Ti na sinterização foi determinado como a transformação do Ti-alpha em Ti-beta

durante o aquecimento, e que essa temperatura de transformação está associada ao tamanho de partícula do Ni usado durante o processamento da liga. Um aquecimento adicional acima de 950 °C faz com que o Ti-beta funda, iniciando uma grande reação exotérmica na mistura Ni / Ti grosso (isto é, 158 J / g) a 980 °C. A utilização de Ni fino reduz significativamente esta reação (isto é, 3 J / g). Conseqüentemente, o tamanho do pó de Ni e sua influência sobre o conteúdo de Ti-beta podem ser usados para controlar o comportamento de sinterização reativa das misturas de Ni + Ti [4].

A partir da metalurgia do pó é possível se obter dispositivos e peças a base de NiTi que apresentem EMF e SE, além da crescente utilização da técnica e somado a uma vasta área de aplicação. Este estudo aqui proposto tem como ponto de partida as observações de Whitney [4], em relação a temperatura de transformação e ao tamanho de partícula do níquel e pretende processar, analisar e compreender três rotas de processamento para obtenção de liga de NiTi equiatômica a partir de pós de Ti a 100 µm e Ni 20 µm, caracterizando-as e comparando os resultados obtidos entre si para determinar a de melhor viabilidade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O estudo parte de pós individuais de Níquel e Titânio HDH (Hidretação-Dehidretação), sendo o primeiro fornecido pela empresa JB Química e o segundo pela empresa Brats. A composição química destes pós em termos de percentual médio de Ni e Ti em peso, segundo certificados de fabricação fornecidos pelas respectivas empresas são de 99,56% e 99,41%, respectivamente. Em termos de morfologia, o pó de Ti tem aspecto facetado, morfologia característica de pós produzidos pelo processo HDH, e o pó de Ni de morfologia esférica. É válido destacar que o Ni é obtido pelo processo de oxirredução e o Ti HDH é produzido a partir de cavacos de Ti (grau de pureza 1) e apresentam tamanhos aproximados de 100 µm e Ni 20 µm respectivamente, além do mais não foram misturados mecanicamente.

2.2 Métodos

2.2.1 Processamento

Foram utilizadas três rotas de processamento para se obter pastilhas metálicas tendo como ponto de partida pós de Ni e Ti, e elas estão discriminadas abaixo, na Figura 3.

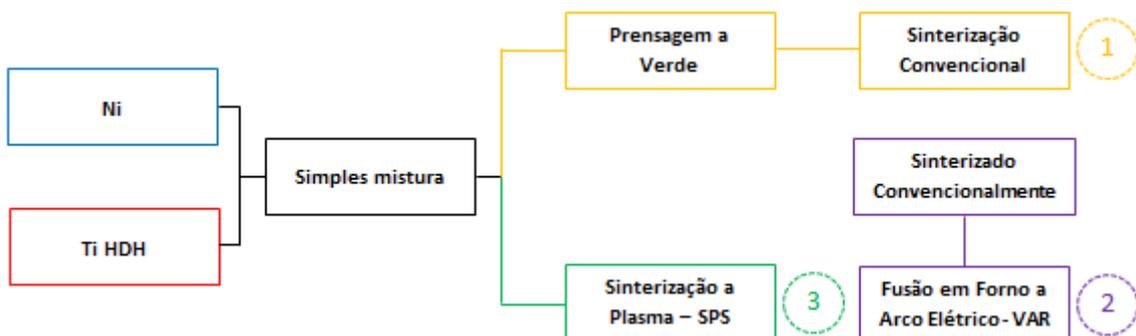


Figura 3. Rotas de processamento da liga de NiTi.

Os corpos de prova de Ni, Ti e NiTi, que no total são 9, foram produzidos segundo as especificações da Tabela 1, e em seguida foram encaminhadas para as análises.

Tabela 1. Especificações das rotas de processamento.

| Rotas | Descrição do processo | Nomenclatura |
|--------------|--|--------------------------|
| 1 | Sinterização Convencional (SC) a 950 °C por 2 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min em atmosfera de fluxo passante de argônio, de pastilhas a verde oriundas de prensagem prévia com 4 ton e com 20 mm de diâmetro | Ni SC, Ti SC, NiTi SC |
| 2 | Fundidos no forno de refusão a arco elétrico (VAR) com eletrodo não consumível de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado com água, oriundos de pastilhas sinterizadas conforme rota acima em uma atmosfera de argônio | Ni VAR, Ti VAR NiTi VAR |
| 3 | Sinterização em forno de Sinterização a Plasma (SPS) a 850 °C durante 4 min e 24 s com carga de 20 KN e matriz de 25 mm de diâmetro | Ni SPS, Ti SPS, NiTi SPS |

2.2.2 Análise Microestrutural, Mecânica e de Fases

Na preparação metalográfica os mesmos passaram por processo de lixamento e polimento, onde é válido destacar que foram utilizadas pasta de diamante de 6, 3 e 1 µm juntamente com uma solução composta por 100 ml de DP-Lubricant Red + 10 ml de água oxigenada 30% durante o polimento, com a finalidade de revelar a microestrutura.

Durante a fase de análises, foram utilizadas as técnicas de caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) para gerar imagens da microestrutura dos cp's pós processamento, cuja os parâmetros foram de $WD \cong 10$ (*Work Distance*), abertura de 5, tensão de 20,00 keV, *Spotsize* = 4,5, e além do mais verificar a difusão de Ni e Ti nas ligas utilizando a função *mapping* (EDS), assim como verificar a variação da quantidade desses elementos ao longo de uma linha.

Para análise mecânica foi utilizado a técnica de Microdureza Vickers (para fazer o levantamento do perfil de dureza) gerando dados significativos para efeito comparativo entre as diferentes rotas de processo utilizadas. Foram realizadas cinco indentações aleatórias nos corpos de prova de Ni, Ti e NiTi das três rotas de processamento, com exceção do cp de NiTi SPS. Os parâmetros utilizados foram de carga de 0,001 HV (9,807mN) durante o tempo de aplicação de 15s, para todos os ensaios.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Morfologia

A partir das imagens obtidas por MEV dos três processamentos utilizados para o Ni, Ti e NiTi, foi possível observar de maneira geral a formação de microestruturas totalmente distintas umas das outras, seja ela pela formação e distribuição de fases, precipitados ou mesmo pela presença de porosidades em menor ou maior grau de ocorrência (Figura 4). Esses comportamentos evidenciados nas imagens estão

diretamente relacionados aos diferentes processamentos selecionados e os parâmetros operacionais relacionados a eles, visto que, os pós metálicos que foram utilizados possuem o mesmo tamanho de partícula e a mesma forma de mistura (mecânica).

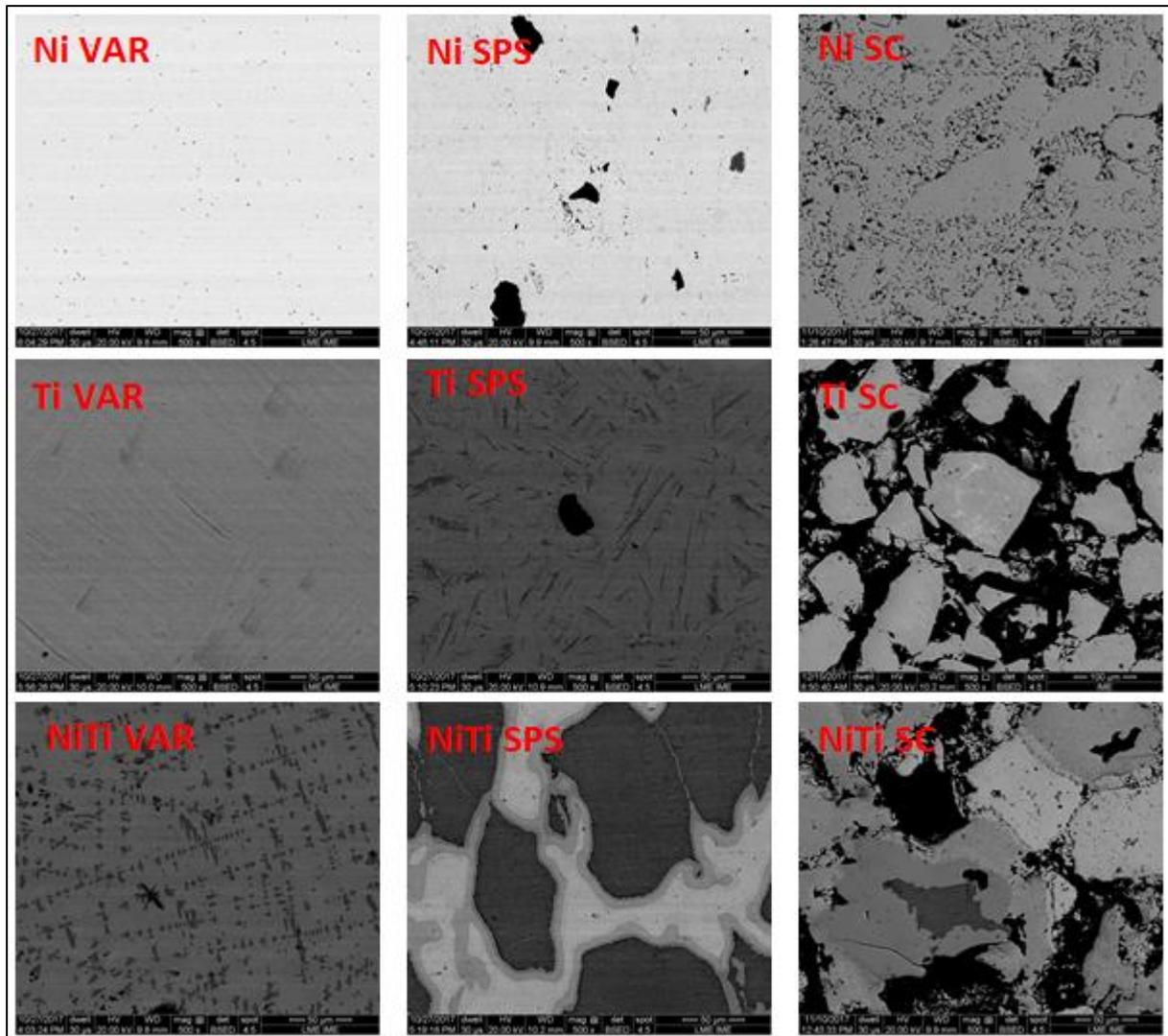


Figura 4. Imagens de MEV da seção transversal dos cp's com aumento de 500x por elétrons retroespalhados.

Em relação a liga de NiTi fundida no VAR (Figura 5) é válido destacar que sua matriz é composta por uma fase intermetálica de NiTi, em termos de percentual em massa rica em Ni, e apresenta sistema de solidificação do tipo dendrítico. Aspecto este característico de processo onde fusão seguida da rápida solidificação de um lingote de 20 g em cadinho de cobre refrigerado com água (FIG. 2.8b), o que gera uma liga de elevado grau de refinamento microestrutural, conforme observado por Jiang *et al.* [5]. Dendritas ricas em Ti são bastante comuns na liga e em menor quantidade precipitados de TiC, carbono esse oriundo de contaminação dos próprios pó.

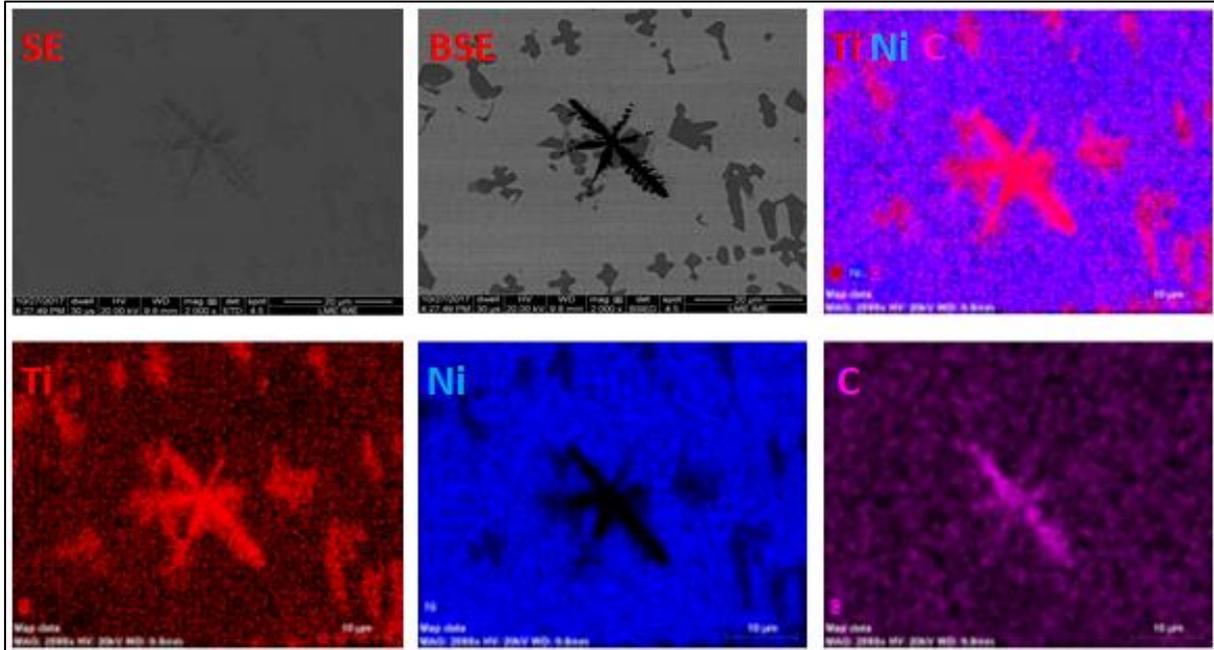


Figura 5. Imagens de MEV e mapeamento por EDS da seção transversal do cp NiTi VAR com aumento de 2000x.

Já para o NiTi Sinterizado a Plasma houve a ocorrência Ni e Ti não reagidos, com redes de Ni distribuída ao longo de toda liga formando a matriz envolvendo partículas de Ti e entre eles fases de intermetálicas intermediárias (hora rica em Ni hora rica em Ti), o que evidencia que houve difusão dos elementos de partida com os parâmetros térmicos utilizados (Figura 6). Segundo Novák [6], a explicação deste fenômeno pode provavelmente ser encontrada no mecanismo de aquecimento da amostra no processo de sinterização a plasma. De acordo com as publicações dados sobre o SPS, o calor é gerado por duas maneiras: o calor de Joule que resulta da resistividade elétrica da amostra e a descarga elétrica nos espaços vazios entre as partículas.

Enquanto o efeito de Joule provoca um aquecimento quase uniforme, a descarga elétrica ocorre apenas na superfície das partículas. Uma vez que se acredita que a descarga gera plasma [7], o efeito de superfície no aumento da temperatura é provavelmente mais significativo. Portanto, o aumento de temperatura na superfície das partículas é muito mais significativa do que no núcleo das partículas de pó. Ele inicia a reação Ni + Ti na área localizada e, devido ao gradiente de alta temperatura, não se propaga para o núcleo das partículas. Depois disso, os produtos de reação e as camadas de intermetálicas Ni-Ti atuam como barreiras de difusão que separam o níquel não reagido do titânio.

Este "efeito da pele", onde o aquecimento é mais efetivo na superfície das partículas, provavelmente pode ser parcialmente modificado alterando a forma das partículas de Ni e Ti e os parâmetros do processo.

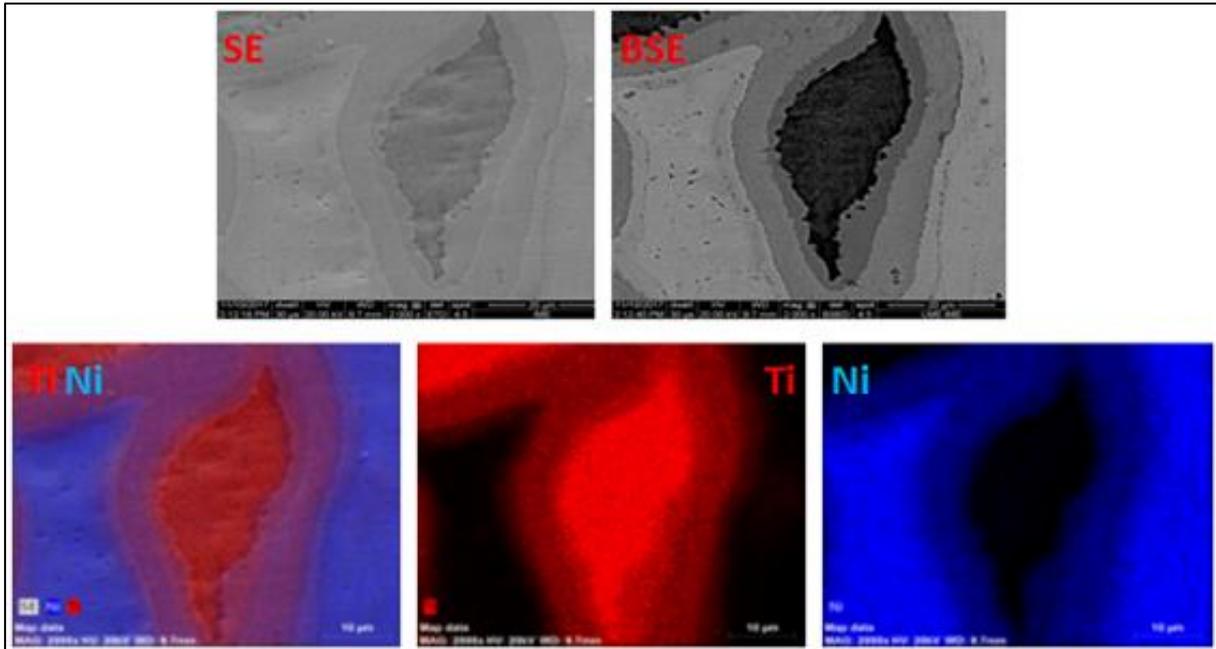


Figura 6. Imagens de MEV e mapeamento por EDS da seção transversal do cp NiTi SPS com aumento de 2000x.

Ainda a respeito do NiTi SPS, com a finalidade de melhor entender a difusão dos dois elementos envolvidos na formação da liga foi realizado um levantamento da variação percentual dos elementos ao longo de uma reta. Ela tem origem no Ni não reagido e passa por todas as camadas de intermetálicos formadas, passa pelo Ti não reagido e finalmente retorna aos intermetálicos e Ni novamente (Figura 7). Na origem a quantidade de Ni é de aproximadamente 47%, nível esse baixo, considerando que se trata de Ni não reagido. Sendo a liga binária e a quantidade de Ti quase zero nesse intervalo, o comportamento de percentual baixo está associada a quantidade de vazios presente na liga. Conforme ocorre o afastamento do Ni e aproximação ao Ti não reagido, o cruzamento das linhas evidencia que há uma inversão de percentuais dos elementos, comportamento esse resultante da difusão atômica, logo no intervalo de 6 µm a 10,5 µm há presença de fase rica em Ni e entre 10,5 a 18,5 µm fase rica em Ti. Os percentuais correspondentes ao Ti não reagido condizem com os originais do elemento de partida.

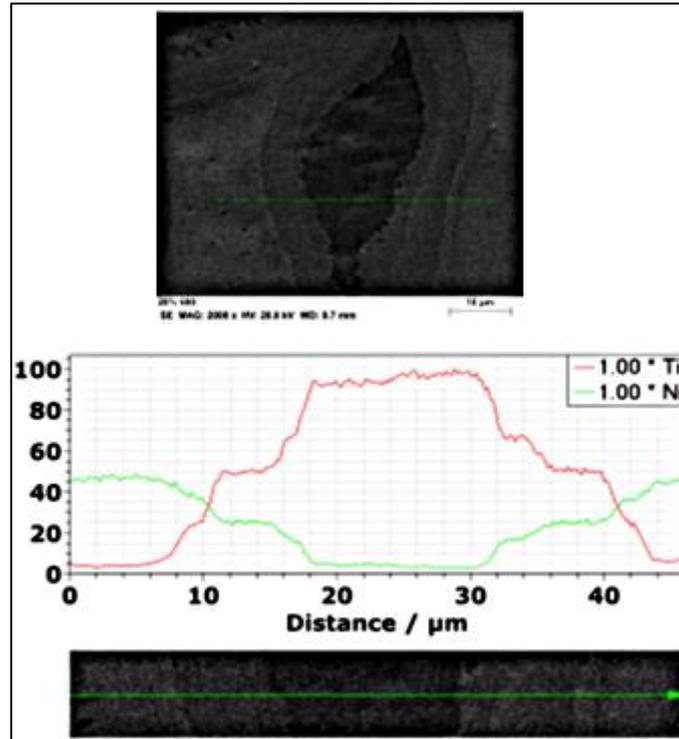


Figura 7. Imagem de MEV e variação da quantidade de Ni e Ti ao longo de uma reta de 46 μm de comprimento feito por EDS da seção transversal do cp NiTi SPS com aumento de 2000x.

Na Figura 8, liga de NiTi Sinterizada Convencionalmente, é possível a visualização de um aglomerado de NiTi. Nele há o envolvimento da partícula de Ti não reagido pela partícula de Ni (também não reagido) e devido aos efeitos da temperatura de sinterização a difusão de átomos dos dois elementos forma camada de intermetálicos. A presença e dimensão das porosidades é grande, o que diminui bastante a densidade e induz a dispersão dos valores de dureza da liga, resultado este que pode ser relacionado a geometria e tamanho das partículas ou mesmo até a carga utilizada na compressão para se obter o corpo verde (esta que é limitada fisicamente por conta de operação humana).

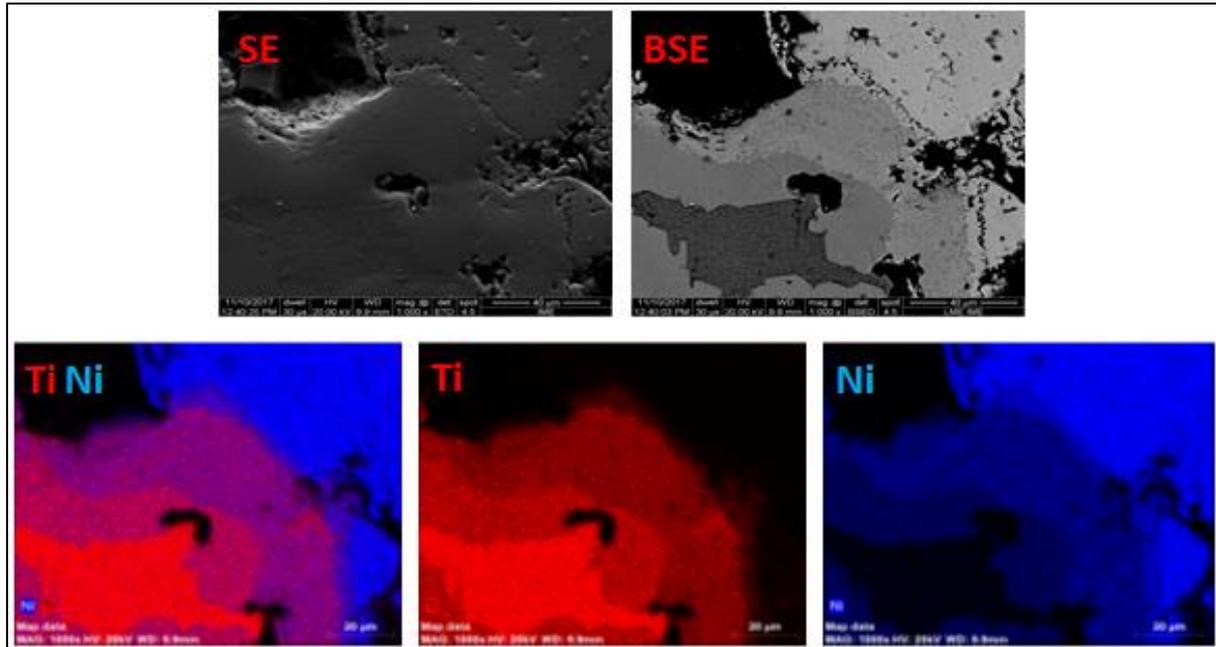


Figura 8. Imagens de MEV e mapeamento por EDS da seção transversal do cp NiTi SC com aumento de 1000x.

Quanto a variação do percentual de Ni e Ti para a liga Sinterizada a Plasma (Figura 9), temos como origem da reta de análise agora o Ti não reagido e finaliza no Ni (também não reagido), sendo que ao longo dela há a presença dos intermetálicos. O gráfico se comporta de maneira decrescente para o Ti e crescente para o níquel e é bem nítido nele a manifestação de patamares onde a composição da liga é constante, formando degraus de composição, o que seria a transição entre uma fase e outra. De 0 a 12,5 μm Ti não reagido, de 15 a 35 μm fase rica em Ti, de 35 a 59 μm rica em Ti a um percentual maior que a anterior, de 60 a 62,25 μm rica em Ni e de 65 a 75 μm Ni não reagido.

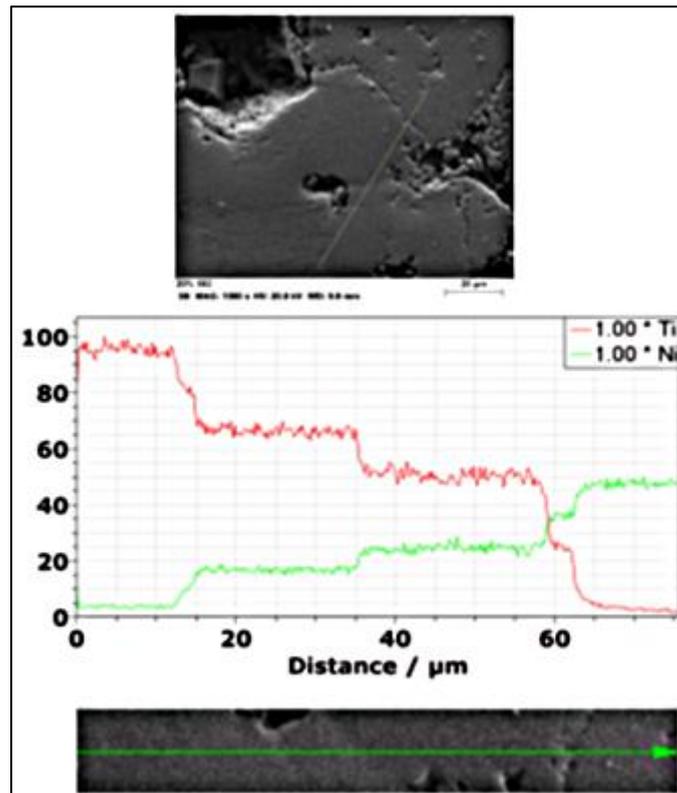


Figura 9. Imagem de MEV e variação da quantidade de Ni e Ti ao longo de uma reta de 76 µm de comprimento feito por EDS da seção transversal do cp NiTi SPS com aumento de 1000x.

MICRODUREZA VICKERS

De maneira geral os resultados de microdureza, comparando os processos utilizado para os cps de mesma composição e rotas diferentes (Tabelas 2 e 3), constam de médias bem próximas. O processo de VAR apresenta valores de microdureza levemente superior aos outros processos, seguido de SPS e SC. A dispersão elevada de algumas medições está relacionada, como dito anteriormente, a presença de um grande número de porosidades.

Tabela 2. Valores de microdureza Vickers para os cp's de Ni.

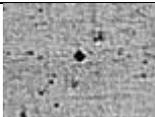
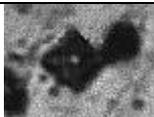
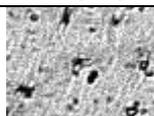
| | Ni VAR | Ni SPS | Ni SC |
|----------------------|---|--|---|
| INDENTAÇÃO |  |  |  |
| MÉDIA (HV) | 58,58 | 50,04 | 44,02 |
| DESVIO PADRÃO | 3,99 | 7,08 | 6,90 |
| % DE ERRO | 7,80 | 16,73 | 16,34 |

Tabela 3. Valores de microdureza Vickers para os cp's de Ti.

| | Ti VAR | Ti SPS |
|----------------------|---|---|
| INDENTAÇÃO |  |  |
| MÉDIA (HV) | 232,40 | 221,00 |
| DESVIO PADRÃO | 41,51 | 14,91 |
| % DE ERRO | 18,64 | 7,76 |

Nos valores encontrados para o NiTi VAR (Tabela 4) é verificado uma grande dispersão nas medidas, esses resultados podem ser por causa da localização de onde foi feita a indentação, se foi na matriz da liga ou se foi nas dendritas (seja ela primária ou secundária). Em virtude da região interesse de medida ser de tamanho reduzido e delgada (em relação a dimensão do indentador), não foi possível selecionar uma área específica para indentar, sendo assim as medidas foram realizadas de maneira aleatória.

Tabela 4. Valor de microdureza Vickers para o cp de NiTi VAR.

| | NiTi VAR |
|----------------------|--|
| INDENTAÇÃO |  |
| MÉDIA (HV) | 191,6 |
| DESVIO PADRÃO | 45,80 |
| % DE ERRO | 31,03 |

Como observado anteriormente o NiTi SPS apresenta uma microestrutura de heterogênea, logo, o levantamento do perfil de microdureza foi feito em cada uma das fases identificadas. Na Figura 10 são apresentadas as cinco indentações em cada uma dessas fases (Ni não reagido, NiTi rico em Ni, NiTi rico em Ti e Ti não reagido).

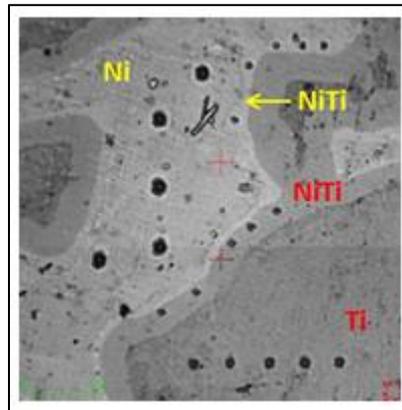


Figura 10. Perfil de microdureza no cp de NiTi SPS.

De acordo com os valores presentes na Tabela 5 a diferença das médias entre uma fase e outra é bastante significativa, fato esse que nos leva a constatar diferentes faixas de dureza dentro de uma mesma liga, comprovando sua alta heterogeneidade. A maior média foi encontrada para a fase de NiTi rico em Ni, superando o valor da média do NiTi processado no VAR (Tabela 4).

Tabela 5. Valores de microdureza Vickers para o cp de NiTi SPS.

| | Ni | Ni _x Ti _y rico Ni | Ni _x Ti _y rico Ti | Ti |
|----------------------|-------|---|---|--------|
| MÉDIA (HV) | 56,76 | 200,20 | 161,60 | 130,08 |
| DESVIO PADRÃO | 3,35 | 48,85 | 15,20 | 27,91 |
| % DE ERRO | 6,39 | 27,45 | 10,69 | 22,95 |

Com base nos resultados apresentados e discussão realizada foi possível observar:

- quanto a porosidade: tanto os pós individuais (de Ti HDH e de Ni) com a sua simples mistura fundidas no VAR resultaram em produtos praticamente isentos de porosidade. Enquanto que nos processos de sinterização a presença de porosidade foi evidenciada de forma mais significativa na sinterização convencional do que na sinterização a plasma, devido a esta primeira não ter a ação mecânica de compressão em conjunto com o processo térmico de sinterização;
- quanto a homogeneidade microestrutural: somente no processo VAR a microestrutura resultante apresentou aspecto homogêneo tanto para os pós individuais com para a sua simples mistura.
- quanto a formação da liga NiTi: somente a fusão no VAR foi capaz para a simples mistura promover uma matriz metálica associada a liga de NiTi. Além disso foi evidenciada a presença de segunda fase na forma de dendritas rica em Ti (provavelmente o Ti₂Ni) e minoritária de inclusões associadas possivelmente ao TiC.
- quanto a interdifusão Ni-Ti: a difusão do Ni no Ti e do Ti no Ni apresenta evidências de maior avanço para amostra proveniente do processo SPS, que apesar do tempo de permanência muito mais curto na temperatura de encharque, contou com a componente mecânica de compressão durante a ação térmica do processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES as bolsas de doutorados dos doutorandos T.H.F.D. Ferrão, R.S. Teixeira e R.V. Oliveira, e ao CNPq a bolsa de Produtividade em Pesquisa PQ-2 (Processo 307798/2015-1) de A.S. Paula. Bem como a J.B. Química pela doação do pó de Ni e a Brats pela doação do pó de Ti HDH, a fim de realizar este trabalho exploratório.

REFERÊNCIAS

- 1 Dowson G. Introduction to powder metallurgy - the process and its products. European Powder Metallurgy Association (EPMA), 2008.
- 2 Fonte: European Powder Metallurgy Association, editado por Grupo Setorial de Metalurgia do Pó. Disponível em: <http://www.metalurgiadopo.com.br/Downloads/BannerPropriedades-r00.jpg>
- 3 Cluff DR, Corbin SF, Gharghoury MA. Investigating the influence of Ti powder purity on phase evolution during NiTi sintering using in-situ neutron diffraction. Intermetallics. 2017; vol. 83, 43 – 54.
- 4 Whitney M, Corbin SF, Gorbet RB. Investigation of the influence of Ni powder size on microstructural evolution and the thermal explosion combustion synthesis of NiTi. Intermetallics. 2009; vol. 17, 894-906
- 5 Jiang H, Cao S, Ke C, MA Xiao, Zhang X. Fine-grained bulk NiTi shape memory alloy fabricated by rapid solidification process and its mechanical properties and damping. J. Mater. Sci. Technol. 2013, 29(9), 855-862.
- 6 Novák P, Skoláková A, Pignol D, Prusa F.; Salvetr P, Kubatík TFK, Perriere, L, Karlík M. Finding the energy source for self-propagating high- temperature synthesis production of NiTi shape memory alloy. Materials Chemistry and Physics. 2016; vol. 181, 295 – 300.
- 7 Zhang ZH, Liu ZF, Lu JF, Shen XB, Wang FC, Wang YD, The sintering mechanism in spark plasma sintering e proof of the occurrence of spark discharge. Scr. Mater. 2014, vol. 81, 56-59..