

# ESTUDOS E OBTENÇÃO DA LIGA NiTi ATRAVÉS DO PROCESSO DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO<sup>1</sup>

Wilberth Harold Deza Luna<sup>2</sup>  
Lírio Schaeffer<sup>3</sup>

## Resumo

Os avanços da Moldagem de Pós por Injeção – MPI associados às excelentes propriedades da liga NiTi, possibilitam criar novos processos de fabricação para obter diferentes componentes com geometrias complexas a um menor custo, apesar dos problemas que se enfrentam pela presença de impurezas inerentes ao processo. O trabalho usa poliisobutileno para facilitar a saída do polímero da peça. O poliisobutileno ( $[C_4H_8]_n$ ) foi usado como parte do sistema aglutinante em função da curta cadeia de carbonos que facilita a degradação do polímero durante a extração química e térmica, tornando mais efetiva a limpeza das peças sem ativar a difusão do carbono no Ti ou no Ni, evitando também uma oxidação prematura das amostras.

**Palavras-chave:** MPI; Nitinol; Extração; Sinterização; Poliisobutileno.

## RESEARCH AND OBTAINING THE NiTi ALLOY USING POWDER INJECTION MOLDING

### Abstract

Advances in PIM (Powder Injection Molding), associated with the excellent properties of the NiTi alloy, enable manufacturing processes to create new ways to obtain the different components at a lower cost, even if obstacles are encountered due to the presence of contaminants. Therefore this study uses polyisobutylene to improve polymer extraction in the pieces. Polyisobutylene ( $[C_4H_8]_n$ ) was used in the binder, due to the short chain properties of carbons, which allows a better degrading of the material during the extraction stage by solvents and thermal extraction, thus enabling more effective cleaning of the polymer without activating the diffusion of the Ti or Ni particles, and also avoiding premature oxidation of the samples.

**Key words:** PIM; Nitinol; Debinding; Sintering; Polyisobutylene.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

<sup>2</sup> Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul no Laboratório de Transformação Mecânica.

<sup>3</sup> Dr. Ing. Coordenador do Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

## 1 INTRODUÇÃO

O MPI (Moldagem de Pós por Injeção) é um processo de fabricação com tecnológicas em constante desenvolvimento, nesse sentido, novos materiais estão sendo usados nos processos. Um dos requisitos para optar pelo MPI é a sinterabilidade, que significa geralmente que os pós devem têm índices baixos de reatividade, especialmente na formação de óxidos, baixa toxicidade e não voláteis. Isto quer dizer que o processo de MPI evita composições que contenham, por exemplo, titânio.<sup>(1)</sup> Assim como as Superligas de Níquel são materiais que oferecem especial dificuldade na sinterização; mas isto não quer dizer que não seja possível desenvolver ciclo de sinterização com estes materiais.

A produção de peças para os motores de jato, pistões, dobradiças, e outros componentes que trabalham com elevadas solicitações de tensão e temperatura, e um claro exemplo de como o MPI foi bem sucedido, demonstrando uma opção do custo muito mais baixo.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material

As variáveis que determinam o sucesso do processo MPI são, morfologia dos pós, tipo de aglutinantes a usar, temperaturas de debinding, temperaturas e pressões de injeção, temperaturas e tempo de sinterização, entre outras, as quais tem quer ser determinados antes de passar á seguinte etapa do processo.

As granulometrias e o grau de pureza dos Pós usados são -325 malha 99.5% (metal base) para o Titânio e -325 malha 99.8% (metal base) para o Níquel (Figuras 1 e 2). As microfotografias mostram o formato das partículas e a diferença de tamanho entre os dois pós, essa diferença de tamanho e essa morfologia não homogênea dificultam o processo na hora da injeção e sinterização, mas por outra parte resulta uma densidade maior devido ao preenchimento dos interstícios.

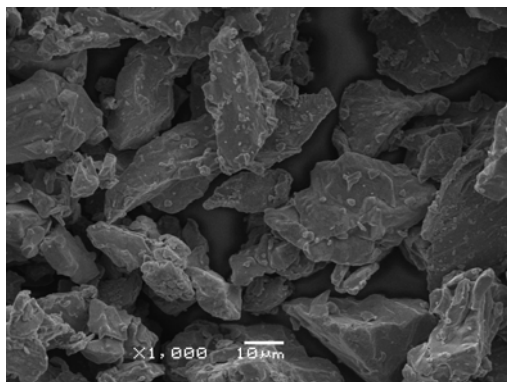


Figura 1. Pó de Níquel.

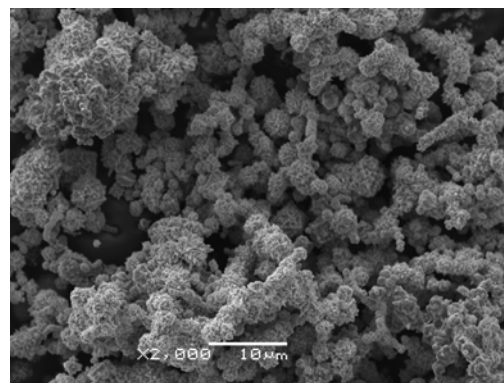


Figura 2. Pó de Titânio.

Durante a mistura se teve especial cuidado nas porcentagens da carga, tipicamente foi utilizada uma mistura de 50% Ti, 50% Ni em porcentagem atômico, mas nos trabalhos feitos pela FactSage<sup>(2)</sup> indicam a fase NiTi numa proporção de 51,8 de Ti e 48,2 de Ni. A formação de fases não desejadas como  $TiNi_3$ , produto da saturação do Ni no Ti. Isto também é importante porque pequenas variações percentuais perto ao ponto equi-atômico em  $NixTi_{1-x}$ , causam variações importantes na temperatura de transformações de fases.<sup>(3)</sup>

Outro componente importante no processo que se mostra na Figura 3 é o Poliisobutileno ( $[C_4H_8]_n$ ) usado no binder, devido as propriedades de cadeia curta de carbonos, permite uma melhor degradação do material durante o debinding, permitindo assim uma limpeza mais eficiente do polímero sem ativar a difusão das partículas de Ti nem do Ni, evitando uma oxidação prematura das amostras. Uma outra vantagem é a temperatura de trabalho no momento da injeção que vai de 180°C a 130°C durante a injeção.

Para a remoção segura e rápida do binder com possibilidade mínima de rachaduras e de formação da bolha, foi usado extração pôr solvente seguido de debinding térmico.<sup>(4)</sup>

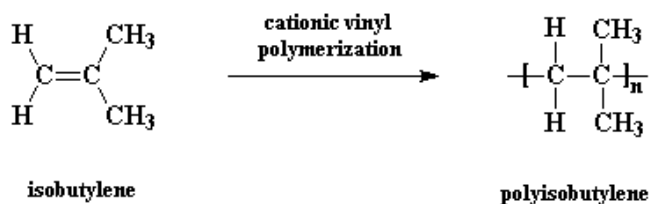


Figura 3. Poliisobutileno

## 2.2 Método

O processo de fabricação tem diferentes etapas como, mistura dos pós, mistura da carga injetável, peletizado, injeção, extração dos aglutinantes (químico e térmico) e sinterização.

A mistura dos pós se fez num misturador de cone por duas horas.

Já na mistura dos componentes para a formação do binder, se teve que calcular as quantidades de pó, orgânicos e lubrificantes, usando a equação seguinte:<sup>(5)</sup>

$$\Phi = \frac{W_p/\rho_p}{W_p/\rho_p + W_b/\rho_b}$$

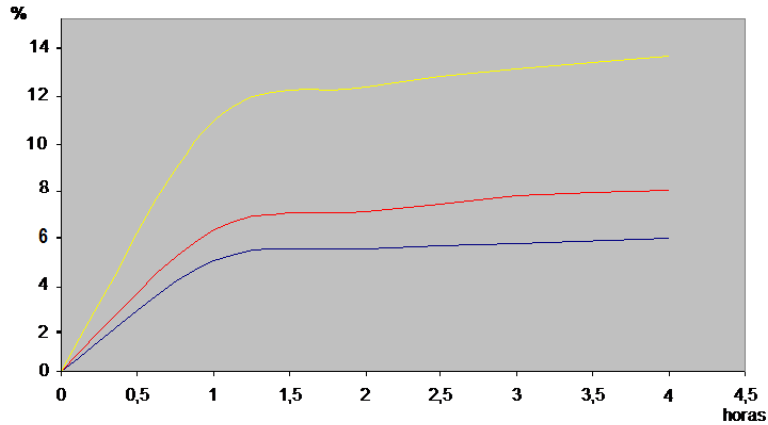
Onde:  $\Phi$  é a porcentagem de pó,  $W_p$  é a massa do pó de Ti-Ni  $\rho_p$  é a densidade do pó (6,5 g/cm<sup>3</sup>),  $W_b$  é a massa do binder,  $\rho_b$  é a densidade do binder (1.01 g/cm<sup>3</sup>), a composição do binder foi de 50% de poliisobutileno, 30% de parafina, 15% de cera de abelha, 5% de ácido esteárico.

A porcentagem de pó usado foi de 46%.

O tempo de mistura foi de 3 horas. Logo peletizado num moinho de facas.

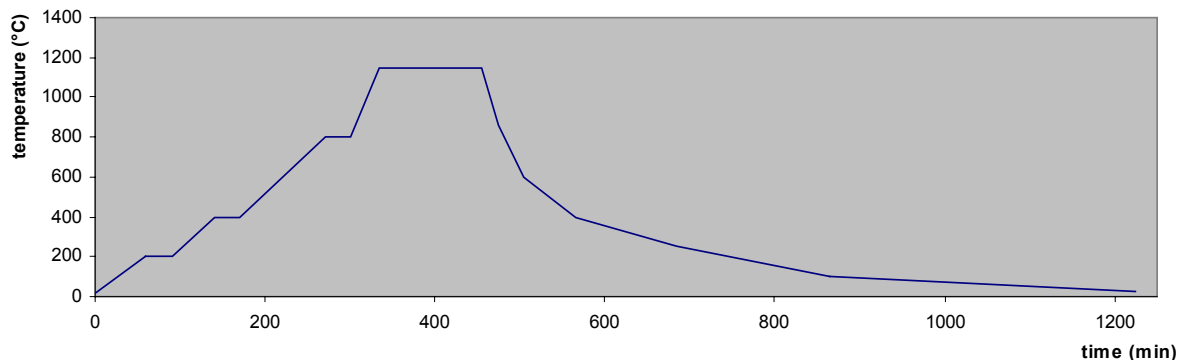
Na etapa de injeção. Os parâmetros de pressão y temperatura, são diretamente relacionados com a viscosidade da carga, nesse sentido ás temperaturas de 130°C foram usadas pressões de 1.800 bar, que é a pressão necessária para preencher as cavidades da matriz.

O debinding químico se fez com hexano a temperaturas 40°C, 45°C e 50°C, obtendo melhor dissolução dos orgânicos (cera de abelha, parafina) na temperatura de 45°C (°F). Na Figura 4, mostra a perda de massa em relação ao debinding químico (linha azul), a seguinte (linha vermelha), é a perda de massa no debinding térmico, o tempo desse debinding se da em três horas (Figura 5).



**Figura 4.** Perda de massa das amostras em função do tempo, a curva inferior (azul) é produto da massa perdida no debinding químico em hexano (45°C), a curva media corresponde á perda de massa no debinding térmico-sinterização (vermelho) e a curva superior é a perda total das amostras.

A curva de sinterização esta associada ao debinding térmico. As etapas de debinding térmico e sinterização são feitas num só processo, isto para reduzir custos e tempo no processo de fabricação.

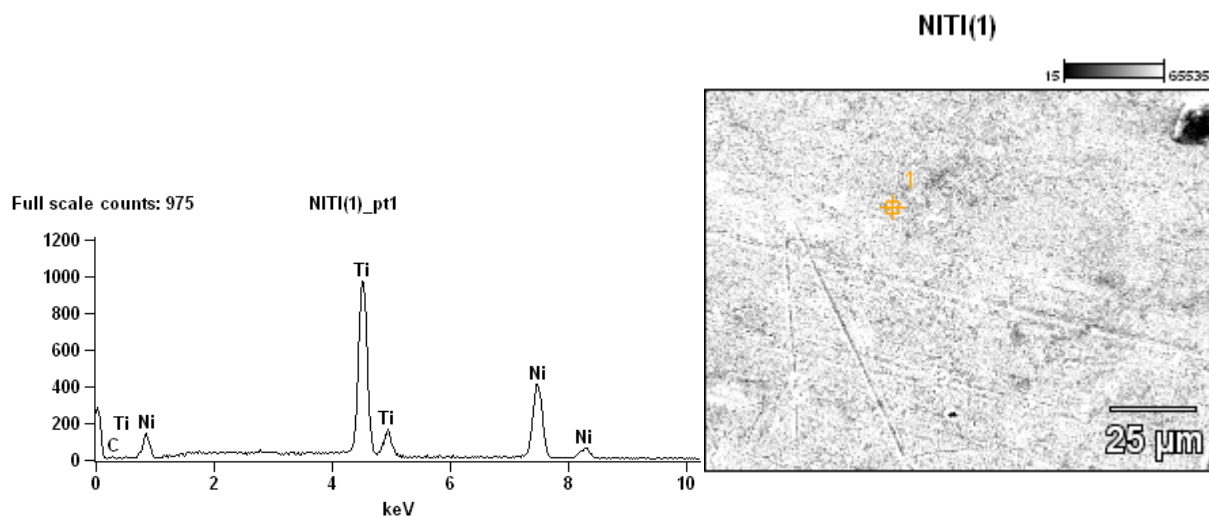


**Figura 5.** Ciclo de sinterização

A sinterização, é realizada com taxa de aquecimentos entre 3°C/min e 4°C/min, com patamares em 800°C e 1.150°C para promovem a difusão entre as partículas. O resfriamento acontece no próprio forno (é praticamente um recozido da liga) como mostra a curva da Figura 5, o que da lugar a formação de uma estrutura homogênea e com baixa dureza, 100 vickers no ensaio de microdureza, sem tratamento térmico.

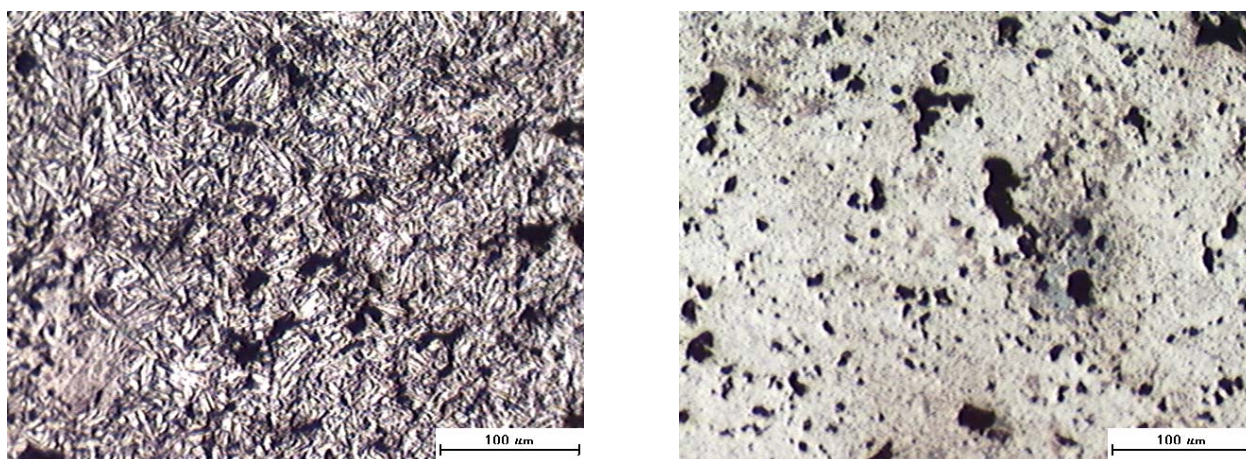
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 6 mostra o espectrograma de uma peça sinterizada, EDS (spectrogram on a longitudinal section) com 51.8% em peso atômico ( $\pm 1.74\%$  error) de Ti and 47.05% ( $\pm 1.75\%$  error) de Ni.



**Figura 6.** EDS das amostras injetadas de Nitinol.

Vários pontos e áreas foram analisadas, encontrados os mesmos resultados, confirmando com isso a homogeneidade da estrutura da amostra. As amostras foram lixadas até numa lixa de 1200, obtendo uma rugosidade media (Ra) de  $4\mu$ . Logo, para Ter uma idéia melhor da porosidade da amostra usamos microfotografias (Figura 7), com elas determinamos uma porosidade de 12%.



**Figura 7.** Microfotografias, esquerda polida e atacada, direita só polida.

Na Figura 8 (Tabela 1), o início da transformação martensítica,  $M_i$ , se dá aproximadamente em  $-81,68^\circ\text{C}$ , o pico em  $-121,14^\circ\text{C}$  e o final da transformação,  $M_f$ , ocorre em  $-145,39^\circ\text{C}$ .

No aquecimento, o início da transformação austenítica,  $A_i$ , é dado em  $-37,71^\circ\text{C}$ , o pico em  $-1,06^\circ\text{C}$  e termina,  $A_f$ , em  $35,74^\circ\text{C}$ .

**Tabela 1.** Comparativo dos materiais (mudanças de fases com a temperatura).

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

As transformações de fase austenita-martensita são responsáveis pelas propriedades das ligas de nitinol. Atribui-se suas causas à diferença de energia livre entre as estruturas constituintes envolvidas no processo, que induz modificações nas ligações químicas, ou seja, na sua estrutura cristalina. Enquanto a austenita possui uma estrutura cúbica de corpo centrado bem ordenada que apresenta apenas uma variante, a martensita pode apresentar até vinte e quatro variantes para o caso mais geral e sua estrutura depende do tipo de transformação sofrida pelo material.<sup>(6)</sup>

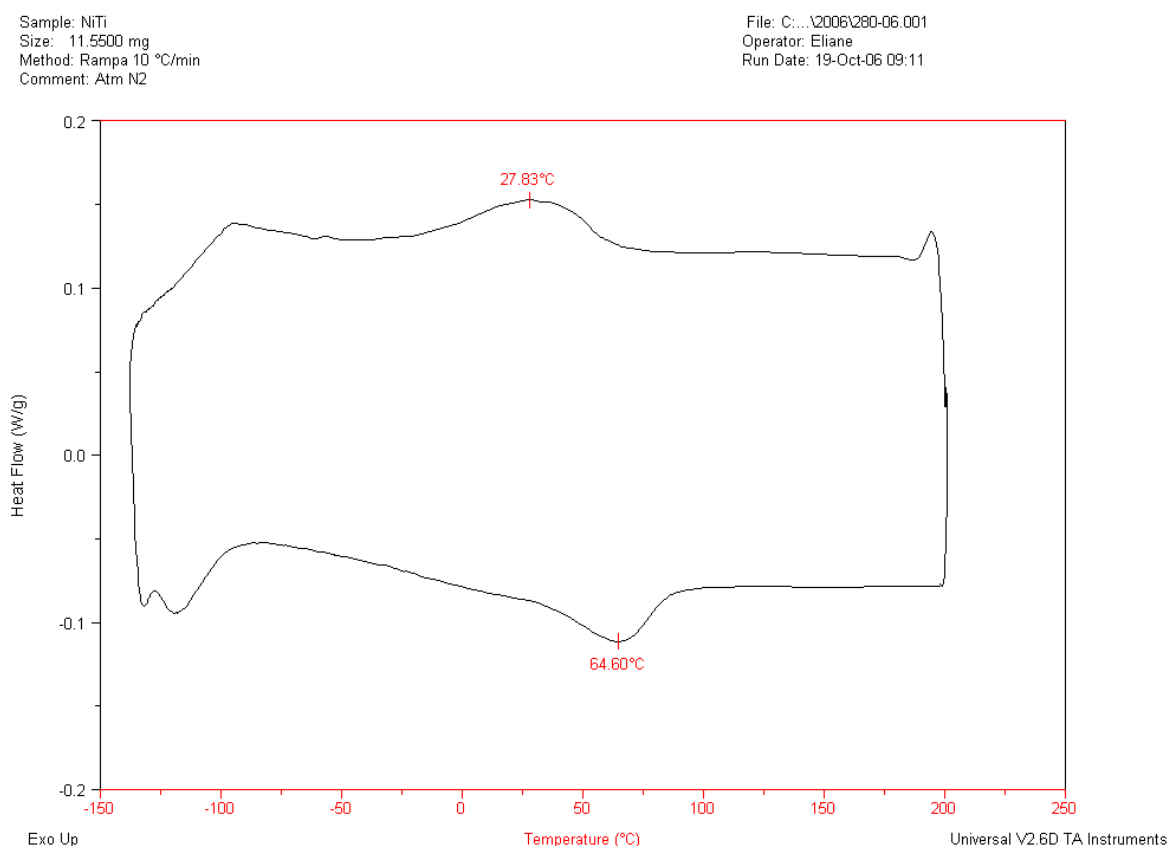


Figura 8. DSC das amostras sinterizadas.

#### 4 CONCLUSÃO

No debinding químico a perda de massa é progressiva até ficar estável numa perda de até 6% de massa. Mas essa perda de massa pode ser facilmente extraída ou compensada no debinding térmico (a maior parte da perda de massa no debinding térmico se dá até a 2ª hora). Poder-se dizer então que o debinding químico pode ser só até de duas horas.

O produto final é uma estrutura homogênea da Fase Nitinol.

A densidade do sinterizado é elevada.

As taxas de aquecimento são muito importantes, um aquecimento rápido pode fazer desaparecer a fase desejada.

A facilidade de extração química e degradação térmica do poliisobutileno ajudam na estabilidade da fase NiTi.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao suporte financeiro provido pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

### **REFERÊNCIAS**

- 1 Randall M. German , “PIM Quick Guide”, The Pennsylvania State University, 2002.
- 2 Software ChemSage v. 4.1 (GTT Technologies GmbH) and data bases of SGTE (Scientific Group Thermodata Europe).
- 3 NITINOL: LIGAS NÍQUEL-TITÂNIO COM MEMÓRIA DE FORMA, aplicaciones de la termodinamica . Antonio C. universidade federal CS, facultad de Ing. De Materiales 2001.
- 4 L. Moballegh\*, J. Morshedian, M. Esfandeh, Copper injection molding using a thermoplastic binder based on paraffin wax, Iran Polymer and Petrochemical, Tehran, Iran May 2005.
- 5 German, R. M. *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, INC, New York, 1996.
- 6 Wu, S. K.; Lin, H. C. Recent Development of Ni-Ti-Based Shape Memory Alloys in Twain. *Materials Chemistry and Physics*. 2000. 81-92p.