

ANÁLISE DE AMOSTRAS DE NiTi SINTERIZADAS A PLASMA¹

*Fábio Luis Knewitz²
Adão Felipe Oliveira Skonieski³
Alexandre da Silva Rocha⁴
Lirio Schaeffer⁴*

Resumo

A liga com memória de forma de NiTi tem sido investigada para uso na área médica devido a suas características como: resistência a corrosão, resistência a fadiga, memória de forma, superelasticidade e biocompatibilidade. Neste estudo, a liga de NiTi é obtida por síntese reativa a alta temperatura em amostras compactadas de misturas de pós elementares de níquel e titânio. Mostrando em posteriores análises a formação da liga de NiTi e dos compostos NiTi₂ e Ni₃Ti.

Palavras-chave: NiTi; Metalurgia do pó; Moagem de alta energia.

COMPARATIVE STUDY OF SINTERED SAMPLES OF NiTi

Abstract

The NiTi shape memory alloy has been an active area of research for medical application due to their corrosion resistance, good fatigue strength, shape memory, superelasticity and biocompatibility. In this study, NiTi alloy was obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of compacts prepared from a mixture of elemental nickel and titanium powders. The sintered samples showed the phases NiTi, NiTi₂ and Ni₃Ti.

Key words: NiTi; Powder metallurgy; Mechanical alloying.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Engenheiro e mestrando do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS.*

³ *Mestre e doutorando do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS.*

⁴ *Doutor e professor do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS.*

1 INTRODUÇÃO

Das ligas que apresentam memória de forma, NiTi é uma das mais importantes, esta liga foi denominada de NITINOL aos começos dos anos setenta pelo engenheiro metalúrgico William F. Buehler, porque os componentes são Níquel-Titânio e também em homenagem ao laboratório onde foram desenvolvidas as pesquisas (Naval Ordnance Laboratory), na cidade de Silver Springs, Maryland, EUA, em 1965.⁽¹⁾

A Figura 1 apresenta as composições do 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.

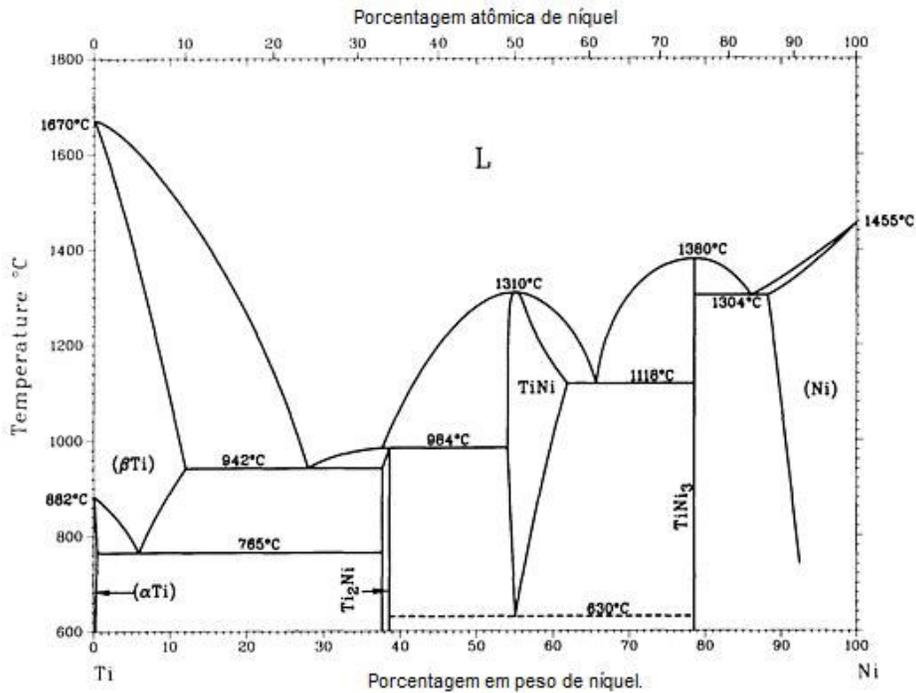


Figura 1: Diagrama de fases Ni-Ti.⁽²⁾

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.⁽³⁾

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.

O objetivo deste trabalho foi comparar propriedades da liga de NiTi produzida via metalurgia do pó convencional (MP) utilizando um forno de sinterização assistido a plasma para geração de síntese por combustão do material.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta mistura foram utilizados pós de níquel e titânio com 99,8% e 99,5% de pureza, respectivamente. Ambos possuem granulometria abaixo de 325mesh (equivalente a 44,5 μ m) e foram fornecidos pela empresa Alfa Aesar (Hard Will, Massachusetts, E. U. A.).

A mistura de pós na razão equiatômica de níquel e titânio com 99,8% e 99,5% de pureza respectivamente e granulometria abaixo de 44,5 μ m, foi realizada em um moinho atritor de marca NETZSCH modelo Molinex PE 5 utilizando atmosfera controlada de argônio, refrigeração à água e rotação foi fixada em 800RPM (rotações por minuto) pelo tempo de 4 horas. Estudos anteriores demonstraram que o tempo de 4 horas de mistura foi o mais adequado e este parâmetro foi fixado.⁽⁴⁾

A mistura foi analisada através do uso de MEV e granulômetro à difração de laser visando analisar a dispersão no tamanho das partículas, homogeneidade e morfologia da mistura.

As amostras foram compactadas em matriz cilíndrica de 13 milímetros de diâmetro, com pressão de compactação de 600 MPa.

Um reator de nitretação a plasma (Figura 2) foi adaptado para a realização da sinterização da mistura compactada de forma a resistir 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.⁽⁵⁾ As amostras foram colocadas no cátodo do reator de forma a sofrerem um maior bombardeamento por íons de argônio.

Estando a câmara fechada, esta foi posta em vácuo de 6x10⁻² mbar, para remover oxigênio, nitrogênio, umidade ou outra substância volátil que possa ter permanecido no interior do equipamento. Uma vez alcançada este nível de vácuo foi realizada a injeção de argônio analítico até a pressão de 2.000 mbar, mantendo esta condição por 30 minutos.



Figura 2: Forno de sinterização assistida a plasma.

A tensão entre o cátodo e o anodo 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 para elevar sua temperatura com taxa de aquecimento previamente determinada ente $1,5^{\circ}\text{C} - 2,5^{\circ}\text{C}$ por minuto.

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

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em imagem gerada por elétrons retroespalhados e EDS associado a diferentes densidades observadas nas imagens, assim como microdureza e metalografia foram utilizadas para caracterizar a amostra sinterizada. Análise de imagens foi utilizada para quantificar por área o percentual correspondente a cada fase mostrada nas análises de MEV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises feitas a partir do pó removido do moinho atritor mostraram uma boa homogeneidade considerando um julgamento visual das imagens obtidas em MEV, mostradas na Figura 3 e o resultado do ensaio de granulometria a difração laser que acusou um tamanho de partícula menor que $42,18 \mu\text{m}$ para 90 por cento da mistura.

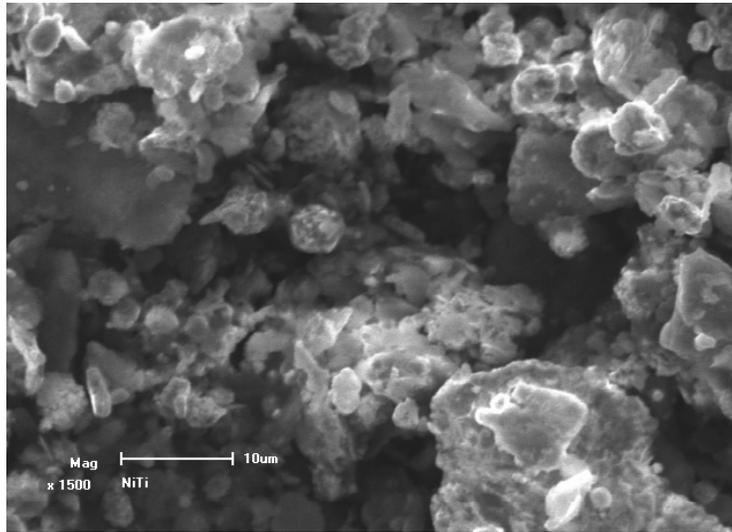


Figura 3: Mistura obtida da moagem de pós de níquel e titânio em moinho atritor.

As amostras colocadas para sinterizar no forno assistido a plasma sofreram síntese por combustão na temperatura de 380°C (Figura 4), 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 473 K e 573 K e ignição a arco de plasma.⁽⁶⁾

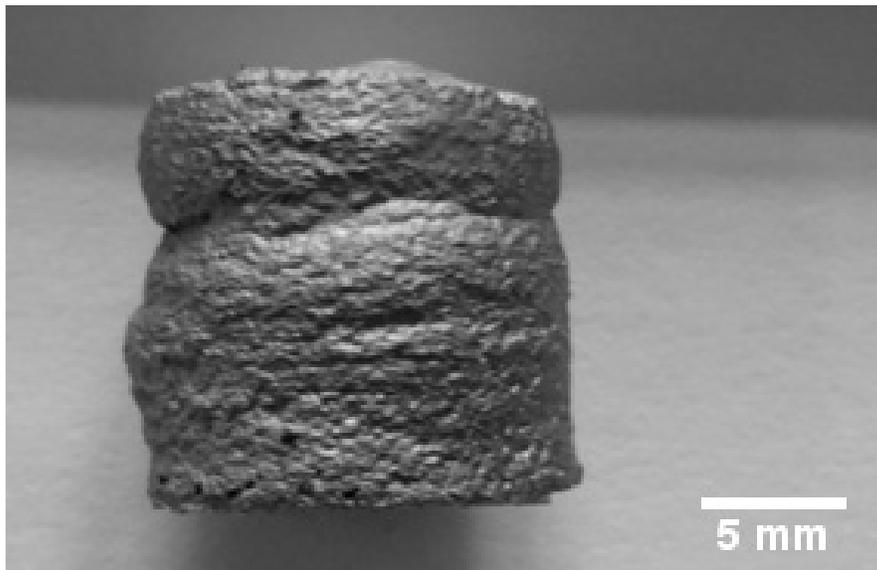


Figura 4: Amostra sinterizada por combustão auto-sustentada a alta temperatura no reator a plasma.

A amostra produzida apresentou uma estrutura com poros grandes na ordem de milímetros, mas tendo as regiões fora desses poros apresentado boa densificação. Para esta amostra o resultado obtido com a análise das imagens geradas pelos elétrons retroespalhados no MEV (Figura 5) em conjunto com uso da técnica de EDS (Tabela 1) mostrou ser constituída por 57.5% de fase NiTi, apresentando ainda os compostos Ti_2Ni e $TiNi_3$.

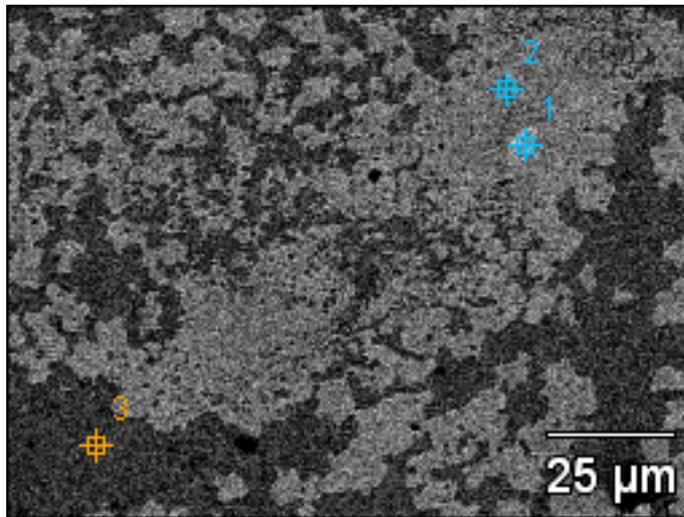


Figura 5: Análise química por EDS da mistura Ni-Ti sinterizada a plasma-SHS, magnificação 1000X e tensão 20kV.

Tabela 1: Resultados da análise química das fases presentes na mistura Ni-Ti sinterizada a plasma, percentual atômico.

| Pontos (figura 5) | 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 6).

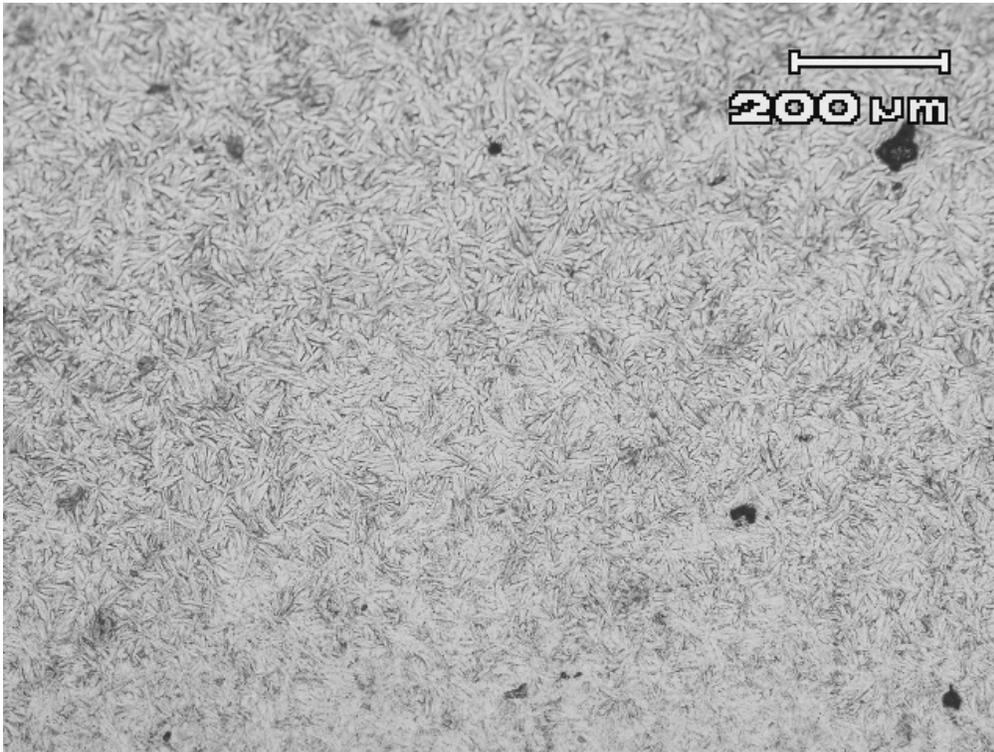


Figura 6: Metalografia da amostra produzida com mistura A, sinterizada em forno assistido a plasma. Aumento de 100X e ataque realizado com solução formada por 30 ml de Ácido Acético Glacial, 5ml de Ácido Nítrico e 2ml de Ácido Fluorídrico.

O material apresentou uma dureza de $544 \pm 56,3$ HV, superior a outros experimentos realizados no LdTM utilizando a mesma preparação de mistura (experimento realizado por Michelon encontrou dureza de 434HV), mas com sinterização em forno tubular com aquecimento resistivo e atmosfera de argônio.⁽⁵⁾

Podendo isto estar relacionado com a elevada taxa de resfriamento do material.

Excluído:

4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados demonstram que a moagem em moinho atritor não promoveu uma mudança no tamanho de partícula considerável, mas permitiu a obtenção de uma mistura homogênea.

A sinterização da amostra assistida por plasma resultou numa síntese reativa, resultando numa material contendo a fase NiTi e os compostos Ti_2Ni e $TiNi_3$.

Devido a rápida sinterização e posterior resfriamento o material resultou em uma dureza elevada quando comparado a outros estudos feitos em metalurgia do pó para o material estudado.

Agradecimentos

Os agradecimentos vão ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão de financiamento.

REFERÊNCIAS

- 1 Duerig, T. W.; Melton, K. N.; Stöckel, D.; Wayman, C. M. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. London: Butterworth-Heinemann, 1990. 499p.
- 2 ASM International. Metals Handbook-Volume 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Materials Park, Ohio : ASM International, 1990.
- 3 Patil, K. C., Aruna, S. T. e Mimani, T. Combustion synthesis: an update. Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2002, 6, pp. pág.: 507-512.
- 4 Vearick, S. B.; Michelin, 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.
- 5 Michelin, M. D.; Estudo para obtenção de Fios de NiTi através de metalurgia do pó. Porto Alegre, 2006 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.
- 6 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 202 (2008) pág.: 359–364