

# FUNDIÇÃO DE UMA LIGA NÍQUEL-TITÂNIO UTILIZANDO SUCATA DE FIOS ORTODÔNTICOS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL<sup>1</sup>

André Itman Filho<sup>2</sup>

Christian Mariani Lucas dos Santos<sup>2</sup>

Marcelo Falcão<sup>3</sup>

Alessandra Cremasco<sup>4</sup>

## Resumo

Ligas de níquel-titânio com “memória da forma” (Nitinol) são utilizadas em aplicações sensíveis à temperatura na área automotiva, além da biomédica e ortodôntica, para as quais uma combinação de resistência, flexibilidade e biocompatibilidade são desejáveis. Atualmente estas ligas são importadas e o grande desafio tecnológico é dominar o processo de fabricação pelos métodos convencionais metalúrgicos. Neste trabalho, uma liga de Nitinol foi elaborada em um forno para fusão por feixe de elétrons (EBM) com sistema para desgaseificação à vácuo. Uma quantidade de fios ortodônticos foi utilizada como matéria prima de partida. Após a fusão o metal líquido solidificou no próprio cadinho de cobre. A amostra na forma de uma calota com aproximadamente 80 g foi seccionada em quatro partes. Nestas amostras foram determinadas a composição química, as características microestruturais, a análise calorimétrica diferencial e medidas de dureza. Os resultados mostram uma distribuição de grãos colunares e equiaxiais na amostra bruta de fusão e tratada termicamente. Embora tenha sido observada uma transformação de fase durante o aquecimento até 800°C, não houve alteração significativa da microestrutura e dureza da liga. As informações obtidas neste trabalho por certo contribuem para o conhecimento sobre o processo de fusão e caracterização microestrutural das ligas níquel-titânio.

**Palavras-chaves:** Nitinol; Liga com memória de forma; Ligas não ferrosas Ni-Ti.

## A NICKEL-TITANIUM ALLOY CASTING USING SCRAP OF ORTHODONTIC WIRES AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION

### Abstract

Nickel-titanium shape memory alloys (Nitinol) are being used regularly in temperature sensitive applications in the automotive industry, as well as biomedical and orthodontic, for which a combination of strength, flexibility and biocompatibility are desirable. Nowadays, these alloys are imported and the technological challenge is to know the manufacturing process by ordinary metallurgical methods. In this work, a Nitinol alloy was produced by Electron Beam Melting (EBM) with vacuum degassing system. Orthodontic wires were used as raw material. The melting solidified in a water-cooled copper crucible. The sample, in the cap geometry with approximately 80 g was sectioned into four parts. These samples were prepared to quantify the chemical composition, microstructural observations, differential scanning calorimetry and hardness measurements. The results show a distribution of columnar and equiaxial grains in the samples, as cast and heated conditions. Although it was observed a phase transformation during heating at 800°C, there was no significant change in microstructure and hardness of the alloy. Information obtained in this work certainly contributes to knowledge about the melting process and microstructural characterization of the Nitinol alloy.

**Key words:** Nitinol; Shape memory alloy; Ni-Ti alloys.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 12º Seminário de Metais Não-ferrosos, 31 de outubro a 1 de novembro de 2011, São Paulo, SP.

<sup>2</sup> Professor Doutor do Departamento de Metalurgia do IFES / Vitória – ES.

<sup>3</sup> Depto. Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, EESC-USP/São Carlos – SP.

<sup>4</sup> Doutoranda do DEMA/Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM), Unicamp/Campinas – SP.

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas de nitinol apresentam dois fenômenos fundamentais: a superplasticidade e a memória de forma (*Shape Memory Effect - SME*) com transformação de fase martensítica não-difusiva envolvendo fases sólidas que ocorrem a velocidades muito elevadas. Atribui-se a causa dessas transformações à diferença de energia livre entre as estruturas que induz modificações nas ligações químicas e no caráter cristalográfico. Essas transformações apresentam como principais características a dependência com a temperatura e a reversibilidade.<sup>(1,2)</sup> No caso das ligas com memória de forma de níquel-titânio, fundidas na faixa de 1.200°C a 1.300°C, o teor de oxigênio é crítico devido à facilidade de oxidação do titânio. Inicialmente a liga Nitinol foi desenvolvida em 1965 pelo engenheiro metalúrgico Willian F. Buehler, que assim o denominou em razão dos elementos químicos e em homenagem ao laboratório, *Naval Ordnance Laboratory*, onde realizou as pesquisas.<sup>(3)</sup> Esta liga, com predominância de níquel e titânio, é chamada de material “inteligente” e tem instigado uma série de pesquisas nas mais diversas áreas do conhecimento. As ligas com memória de forma permitem a recuperação da geometria original com a atuação de consideráveis forças de restituição após a imposição de um campo de temperatura ou de tensões associados à transformação austenita-martensita. Nestas ligas, as pequenas variações de temperatura fazem com que os átomos de níquel e titânio se desloquem das posições originais com alteração do reticulado cristalino. Pequenos desvios na estequiometria 1:1 podem ser obtidos com a adição de cobalto e uma representação mais exata é  $Ni_xTi_{1-x}$ , onde o efeito memória da forma tem sido observado quando  $x$  encontra-se entre 0,47 e 0,51.<sup>(4)</sup> Com o aumento do conteúdo de níquel há precipitação de diferentes intermetálicos conforme as diferentes temperaturas mostradas no diagrama de equilíbrio Ni-Ti na Figura 1.

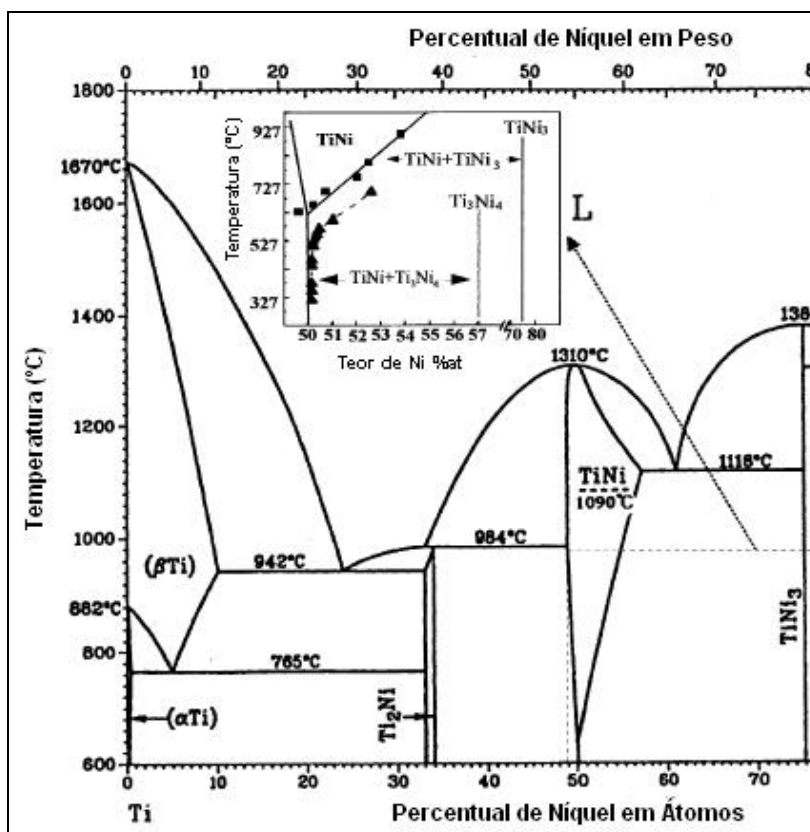
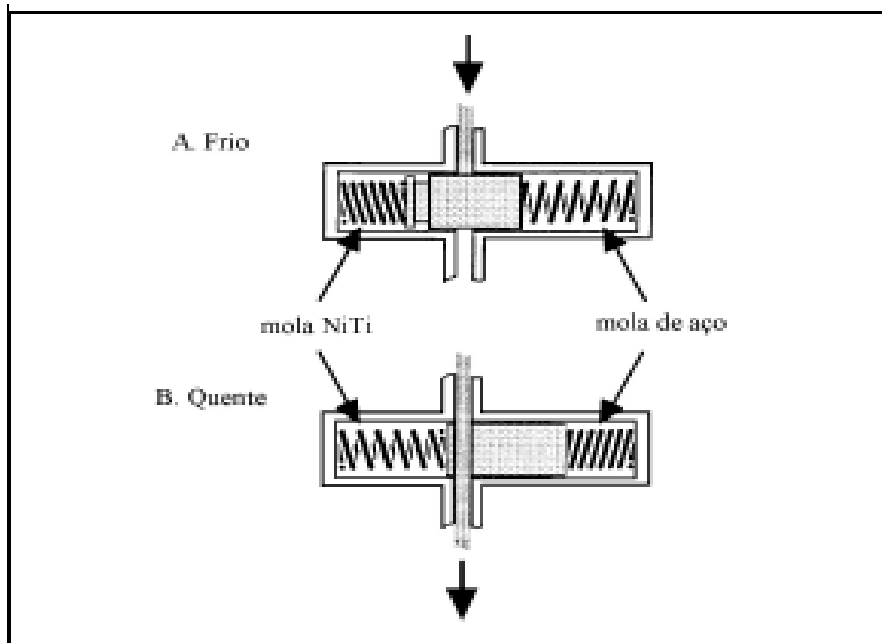


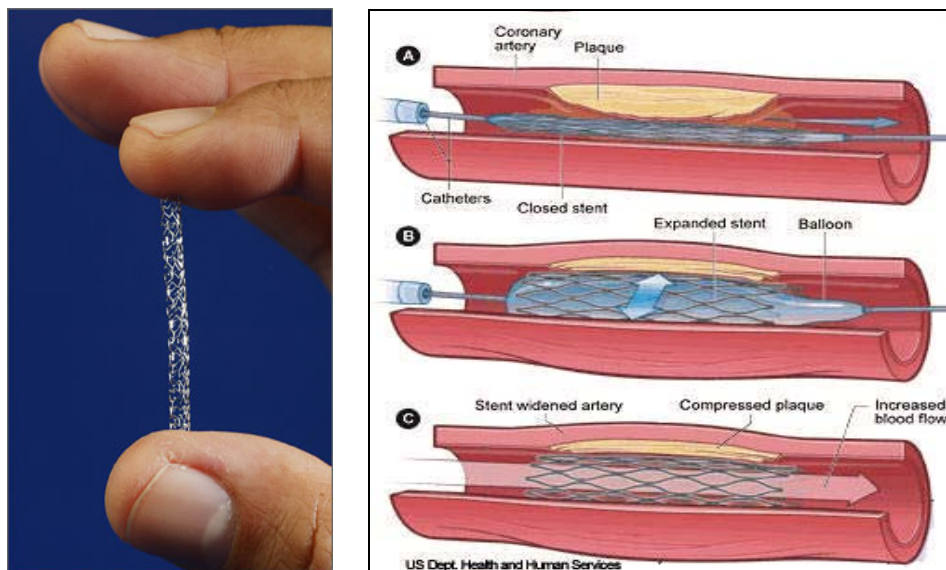
Figura 1. Diagrama de equilíbrio de fases Ni-Ti conforme o porcentual dos elementos na liga.

O resultado da forte dependência da temperatura de transição com a composição, é que as ligas de Nitinol podem ser fabricadas em qualquer fase, austenita ou martensita, à temperatura ambiente. Este fenômeno é responsável pela recuperação da geometria original de um fio submetido a um dobramento. Assim, no tratamento ortodôntico, após a colocação de um fio de Nitinol para ajuste dos dentes, o efeito de retornar à geometria original produz forças de ativação que contribuem para uma nova configuração dentária no paciente.<sup>(5,6)</sup> Ligas com “memória da forma” possuem uma grande variedade de aplicações e são usadas nos carros a diesel da Mercedes Benz para funcionamento de uma válvula que controla a pressão de troca de engrenagem na transmissão automática de veículos automotores. Quando a máquina está fria, a mola de Nitinol na fase martensítica é flexível e é comprimida pela mola de aço, que apresenta força suficiente para empurrar o pistão para a esquerda (Figura 2). Quando a máquina fica aquecida, a mola de Nitinol transforma-se na fase austenita, “lembra” da forma expandida e empurra novamente o pistão. Assim a mola de aço abre a válvula e permite o fluxo de óleo.



**Figura 2.** Esquema de movimentação das molas com a temperatura em uma válvula acionadora para transmissão automática da engrenagem do carro a diesel.

Outra utilização comum das ligas Ni-Ti é na área biomédica, para as quais uma combinação de resistência, flexibilidade e biocompatibilidade são desejáveis.<sup>(7)</sup>



**Figura 3.** Stenter utilizado na desobstrução de artéria.

Na Figura 3 é mostrado o funcionamento de um stenter para desobstrução da artéria. Este componente é implantado na artéria com a estrutura martensítica e após o aquecimento na temperatura do organismo retorna à forma original austenítica, dando passagem para o fluxo sanguíneo. Em face das aplicações da liga Ni-Ti existe um grande interesse em dominar as técnicas de fabricação, visto que o material existente no mercado nacional é importado em grande parte dos Estados Unidos. As ligas de Nitinol são fabricadas em geral pelo processo de fusão em fornos de indução com vácuo para favorecer o controle da composição química. Um processo alternativo, porém, é a fusão em forno de feixe de elétrons (EBM), o qual é utilizado principalmente para refino de metais refratários e reativos.<sup>(8)</sup> A fusão por feixe de elétrons utiliza um feixe de alta voltagem como uma fonte de aquecimento. A matéria prima é fundida por irradiação do feixe de elétrons em um cadinho de cobre resfriado por água. Uma menor quantidade de residuais é encontrada por conta do efeito da purificação do alto vácuo e da alta temperatura de aquecimento. Em contra partida, a homogeneidade da composição no lingote é insuficiente por conta da solidificação unidirecional da liga e evaporação do metal devido às altas temperaturas de aquecimento.<sup>(9)</sup> Para explorar esta técnica de fabricação, o objetivo deste trabalho foi fundir uma pequena amostra da liga em um forno por feixe de elétrons com sistema para desgaseificação à vácuo utilizando sucata de fios ortodônticos de Nitinol. Posteriormente foi feita a caracterização microestrutural da amostra fundida, análise calorimétrica diferencial e medidas de dureza.

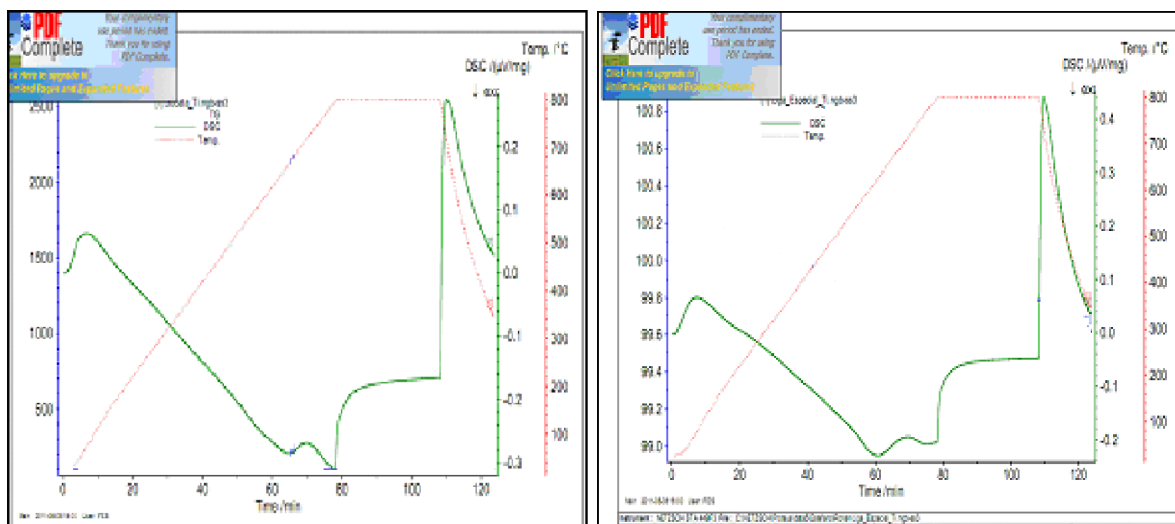
## 2 MATERIAIS E MÉTODO

Pedaços de aproximadamente 20 mm com diâmetro de 0,6 mm de fios ortodônticos de Nitinol foram desengraxados com álcool isopropílico em um equipamento para limpeza por meio de ultra-som. Em seguida estes cavacos foram colocados em um cadinho de cobre circular inserido no forno de fusão por feixes de elétrons. Foi feito vácuo e injetado argônio ultra-puro 99,999. Após este procedimento o arco elétrico foi aberto sobre a sucata colocada no cadinho. Terminada a fusão foi obtida uma quantidade de Nitinol na forma de um botão com aproximadamente 80 g, seccionado posteriormente em quatro pedaços. Em um destes pedaços foi determinada a

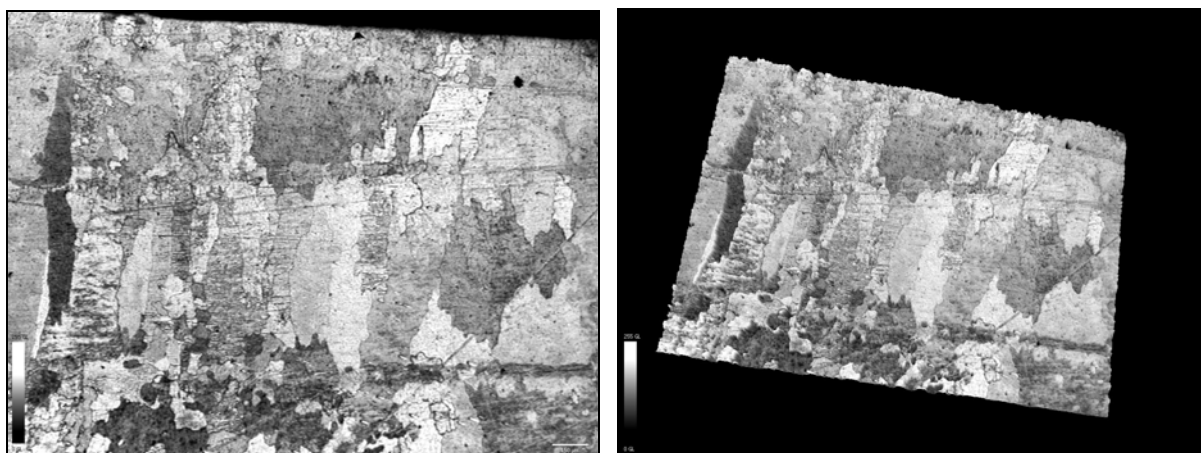
composição química e o teor de residuais de oxigênio e nitrogênio. As outras três amostras foram preparadas metalograficamente conforme as técnicas convencionais de lixamento e polimento. Para avaliar o efeito da temperatura foi feita uma análise por meio da técnica de calorimetria diferencial em uma amostra aquecida a 800°C e resfriada lentamente. Foram feitas observações da microestrutura nesta condição bem como medidas da dureza Vickers.

### 3 RESULTADOS

A análise química revelou os teores de Ni = 56,50; Ti = 43,50; O<sub>2</sub> = 246 ± 22 ppm e N<sub>2</sub> = 534 ± 45 ppm. A dureza da amostra bruta de fusão foi igual à 215 ± 10HV enquanto que a aquecida 235 ± 5HV. As Figuras 4a e 4b mostram as curvas de aquecimento até 800°C obtidas pela técnica de calorimetria diferencial (DSC) em duas amostras; uma da liga fundida e outra do fio ortodôntico de Nitinol utilizado como matéria prima na fusão. Na Figura 5a são mostrados grãos colunares nas regiões próximas à borda da amostra aquecida. A mesma região é apresentada via microscopia confocal na Figura 5b.

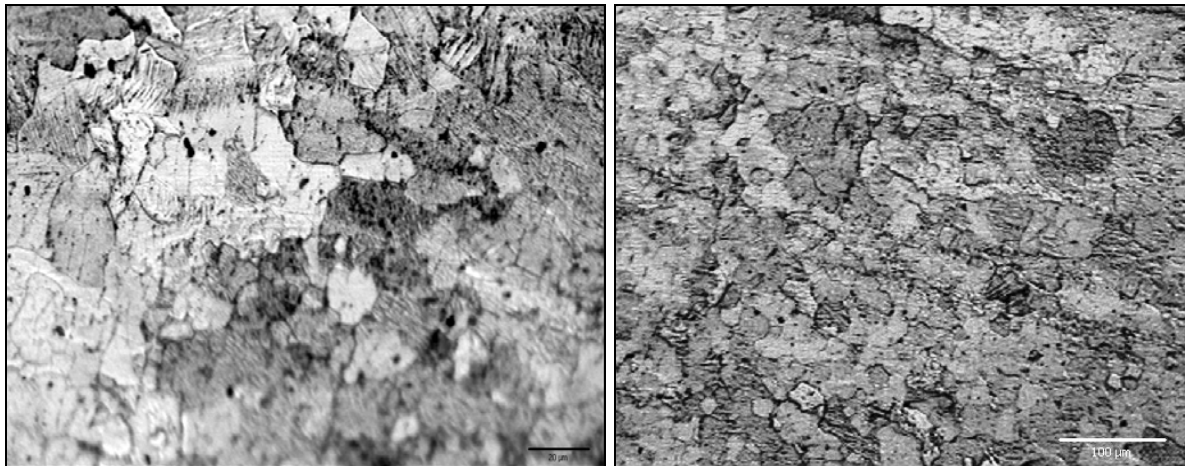


**Figura 4.** (a) Análise da sucata do fio de Nitinol; e (b) análise da liga fundida de Nitinol.



**Figura 5.** (a) e (b) Característica microestrutural das regiões próximas às bordas nas ligas fundida e aquecida. Não houve alteração visual após o aquecimento a 800°C. Na Figura 5b é observada a mesma região obtida via microscopia pela técnica confocal.

Na Figura 6a são observadas regiões com linhas serrilhadas cortando os grãos. Na Figura 6b é mostrada uma distribuição de grãos equiaxiais na região central da amostra. Estas figuras foram tomadas como exemplo das duas amostras, pois as mesmas apresentaram microestrutura semelhante nas condições bruta de fusão e aquecida.



**Figura 6.** (a) Grãos com martensita no interior; e (b) grãos equiaxiais no centro da amostra.

#### 4 DISCUSSÃO

Embora a fusão tenha sido realizada com vácuo de  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar após injeção de argônio ultra-puro para desgaseificação, a liga fundida apresentou teores de nitrogênio e oxigênio relativamente altos. É provável que esta concentração de impurezas seja proveniente dos fios utilizados como matéria prima para fusão da liga. A observação dos gráficos de DSC aponta para uma transformação de fase na faixa de 600°C a 650°C, compatível com as observações do diagrama Ni-Ti mostrado em detalhe na Figura 1. A análise da composição química da liga fundida associada ao diagrama sugere que durante o aquecimento observado nas Figuras 4a e 4b, houve uma provável formação de fase austenítica TiNi acompanhada dos intermetálicos  $Ti_3Ni_4$  e  $TiNi_3$ .<sup>(10)</sup> Esta transformação de fases não alterou as características microestruturais das ligas fundida e aquecida a 800°C. Assim, as amostras observadas apresentam a mesma distribuição morfológica com grãos colunares orientados da borda para o interior (Figura 5a) e estrutura equiaxial no centro (Figura 6b). Observa-se em diversos grãos uma estrutura martensítica típica da transformação sob tensão, provavelmente das tensões cisalhantes do polimento mecânico.<sup>(11)</sup> As medidas da microdureza não apresentaram diferenças significativas o que corrobora com a similaridade microestrutural observada nas amostras mesmo após o aquecimento.

#### 5 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho foram:

- a fusão por feixe de elétrons é adequada para fabricação da liga Ni-Ti, embora seja necessário um controle rigoroso do vácuo no sistema e da composição química da matéria prima;
- o resfriamento rápido da liga favorece a formação de uma estrutura dendrítica com grãos colunares na borda e equiaxiais no centro da amostra;

- a liga Nitinol produzida apresenta uma transformação de fases na faixa de 600°C a 650°C e corrobora com as informações do diagrama de equilíbrio NiTi; e
- o aquecimento a 800°C não alterou a característica microestrutural da liga fundida;

## REFERÊNCIAS

- 1 HUANG, X; GRAEME J.A.and RABE, K.M. Crystal structures and shape-memory behaviour of NiTi. *Nature Materials*, Vol. 2, p.306-311, May 2003.
- 2 OTUBO, J.O; MATHEUS, T.C.U.; LOPES, H.P.; ALBUQUERQUE, D.S.; CARMO, A.M.R.e VIANA, C.S.C. The Fracture Evaluation of NiTi SMA Endodontics Files. *Materials Research*, Vol. 10, No. 4, p. 395-398, 2007.
- 3 BURSTONE, C.J. & GOLDBERG, J. Maximum forces and deflections from orthodontic appliances. *American J. Orthodontics*, Vol.84, n°2, p.95-103, Aug. 1983.
- 4 MASSALSKI, T.B; OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P.R.; KACPRZAK, L. Binary alloy phase diagrams. *Materials Park. OH: ASM Internacional 2ª Ed.*, 1990.
- 5 YOSHIDA, K.; SATO, F.;SUGIYAMA. K. Wiredrawing of shape-memory alloy and form rolling process of precision microscrews. *Wire Journal International*, Vol.36, p.80-84, Aug. 2003.
- 6 KUSY, R. P. Comparison of nickel-titanium and beta titanium wire sizes to conventional orthodontic arch wire materials. *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.*, Vol.1981, p.625 - 629, Jun.1998.
- 7 SHABALOVSKAYA, S. A. Physicochemical and biological aspects of Nitinol as a biomaterial. *International Materials Reviews*, Vol. 46, n° 4, p. 1-18, 2001.
- 8 OTUBO, J.; RIGO, O. D.; MOURA NETO, C.; KAUFMAN, M. J.; MEI, P. R. Scale up of NiTi shape memory alloy production by EBM. *Journal Physics IV*, Vol. 112, p. 873-76, 2003.
- 9 SUZUKI, Y. Fabrication of shape memory alloys. In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. *Shape Memory Materials*. New York: Cambridge University Press, 1998. cap.6, p.133-148.
- 10 NISHIDA, M.; WAYMAN, C.M.; HONMA T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys. *Metallurgical Transaction*, Vol. 17A: p. 1505-1515, 1986.
- 11 PAULA, A.S. *Tratamentos Termomecânicos de Ligas do Sistema Ni-Ti*, PhD Thesis, FCT/UNL, Lisboa, Portugal, 2006.