

# ESTUDO COMPARATIVO DE AMOSTRAS SINTERIZADAS DE NiTi<sup>1</sup>

*Fábio Luis Knewitz<sup>2</sup>  
Wilbert Harold Deza Luna<sup>3</sup>  
Alexandre da Silva Rocha<sup>4</sup>  
Francisco Ambrozio Filho<sup>5</sup>  
Lirio Schaeffer<sup>6</sup>*

## **Resumo**

A produção da liga NiTi por meio da metalurgia do pó apresenta problemas ainda não resolvidos. Este estudo visa comparar as propriedades existentes em amostras de NiTi sinterizadas em forno tubular sob vácuo, fazendo uso de duas misturas, pó de níquel com pó de titânio e pó de níquel com pó de hidreto de titânio, preparadas em moinho atritor.

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

## COMPARATIVE STUDY OF SINTERED SAMPLES OF NiTi

## **Abstract**

The production of NiTi alloy by the powder metallurgy presents problems not yet solved. This study aims to compare the existing properties in samples of NiTi sintered in vacuum furnace tube, making use of two mixtures, powder of nickel with titanium powder and nickel powder with powder of titanium hydride prepared in attritor mill.

**Key words:** NiTi; Powder metallurgy; Mechanical alloying.

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

<sup>2</sup> *Engenheiro e mestrando do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS.*

<sup>3</sup> *Mestre e doutorando do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS.*

<sup>4</sup> *Doutor e professor do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS.*

<sup>5</sup> *Doutor e professor do IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.*

<sup>6</sup> *Doutor e professor do Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS.*

## 1 INTRODUÇÃO

O NiTi é uma liga equiatômica de níquel e titânio que foi descoberta ao redor dos anos 1960 e que possui ampla aplicação. A pesquisa dos métodos de fabricação de componentes de NiTi é de grande interesse para sua aplicação na confecção de dispositivos deste material a serem utilizados pela medicina e pela ortodontia.<sup>(1)</sup>

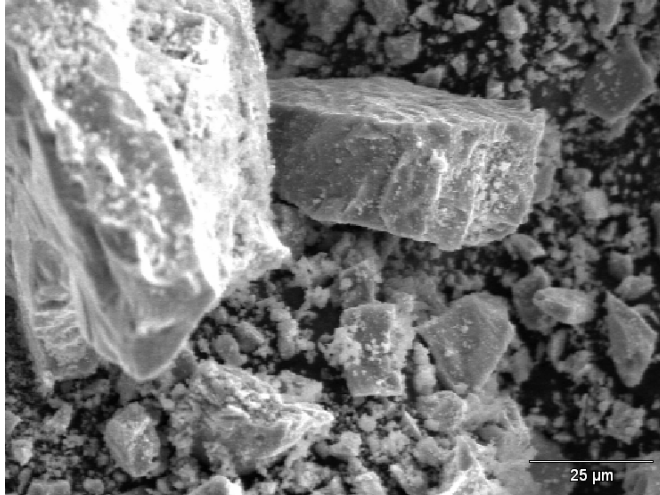
As características que tornam esta liga interessante na confecção dos stents são a sua superelasticidade, o efeito de memória de forma (SMA – shape Memory Alloy) e excelente biotolerância, sendo as duas últimas particularmente interessantes, devido ao fato de conferirem a órteses a capacidade de auto-expansão e de não apresentar rejeição do organismo.

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 de ligas de NiTi produzidas via metalurgia do pó convencional (MP) utilizando misturas de pós diferentes preparados por moagem de alta energia.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

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 $\mu$ m) e pó de titânio elementar (marca Alfa Aesar, pureza 99,5%, tamanho menor que 44 $\mu$ m), e a mistura “B” formada pelo menos pó de níquel e por hidreto de titânio (produzido pelo processo de hidretação no Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS (LdTM), moído e separado a fração menor que 149  $\mu$ m), como pode ser visto na figura 1. O uso de hidreto de titânio é adotado pelo menor custo frente ao pó de titânio e menor teor de oxigênio contido neste pó. 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.<sup>(2)</sup>



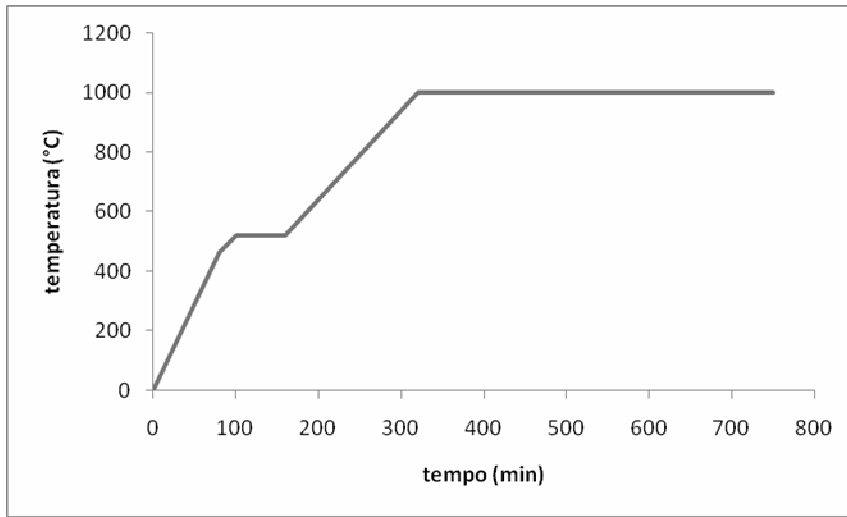
**Figura 1:** Morfologia do pó de hidreto de titânio.

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 por difração de laser.

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 foi fixada em 800 rpm (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.<sup>(3)</sup>

As misturas foram analisadas através do uso de MEV e granulômetro à difração de laser visando analisar a dispersão no tamanho das partículas, homogeneidade e morfologia da mistura. Estas também tiveram sua compressibilidade avaliada.

As amostras foram compactadas em matriz cilíndrica de 13 milímetros de diâmetro, com pressão de compactação de 600 MPa. 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 2. O patamar colocado a 460 °C tem a finalidade de promover a desidrogenação da amostra feita com a mistura B.



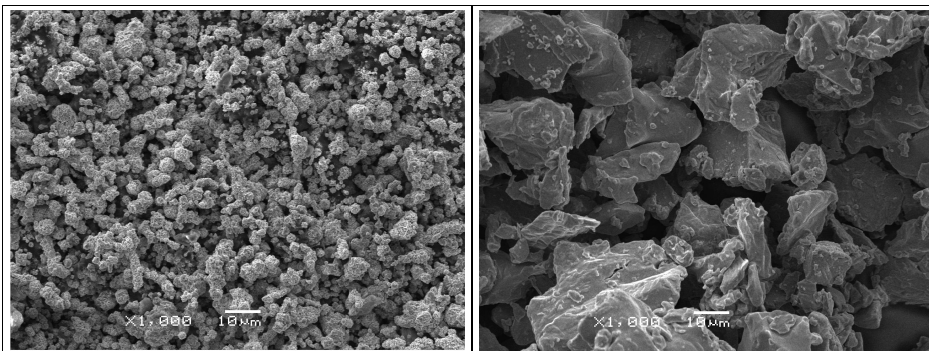
**Figura 2:** Curva de sinterização das amostras.

Foram utilizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV- em imagem gerada por elétrons retroespalhados), EDS e microdureza em zonas com diferentes densidades para caracterizar cada mistura sinterizada. Análise de imagens foi utilizada para quantificar por área o percentual correspondente a cada fase mostrada nas análises de MEV.

Excluído:

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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). As análises com o pó de níquel mostraram um pó com morfologia angular, e com tamanho de partícula menor que o pó de titânio (Figura 3). Ambos os pós comerciais possuem tamanho de partícula bastante pequeno (Tabela 1) o que favorece uma melhor homogeneidade da mistura.

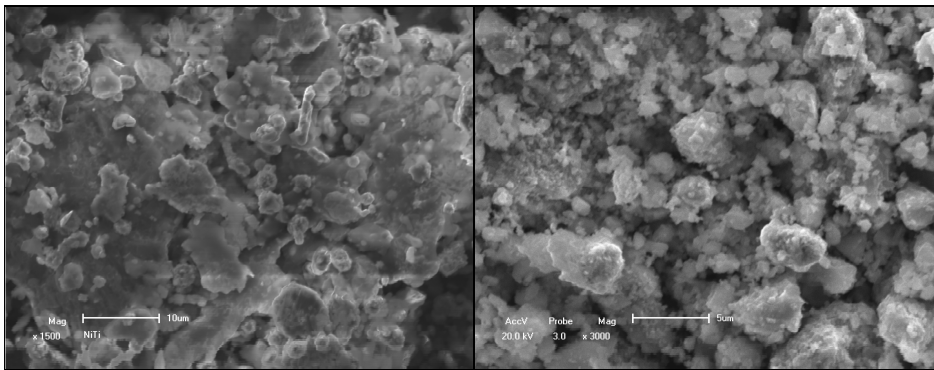


**Figura 3:** Morfologias dos pós de titânio (figura a esquerda) e níquel (figura a direita), aumento de 1.000X.

**Tabela 1:** Resultado do ensaio de granulometria por difração de laser para pós comerciais de níquel e titânio

	<b>d90 (µm)</b>
<b>Titânio</b>	40,07
<b>Níquel</b>	24,34

As análises feitas a partir dos pós removidos do moinho atritor mostraram que a mistura B obteve menor tamanho de partícula e melhor homogeneidade considerando um julgamento visual das imagens obtidas em MEV, mostradas na Figura 4 e o resultado do ensaio de granulometria por difração de laser (Tabela 2). O fato do hidreto de titânio ser uma material frágil pode estar relacionada a maior diminuição sofrida por esta mistura.



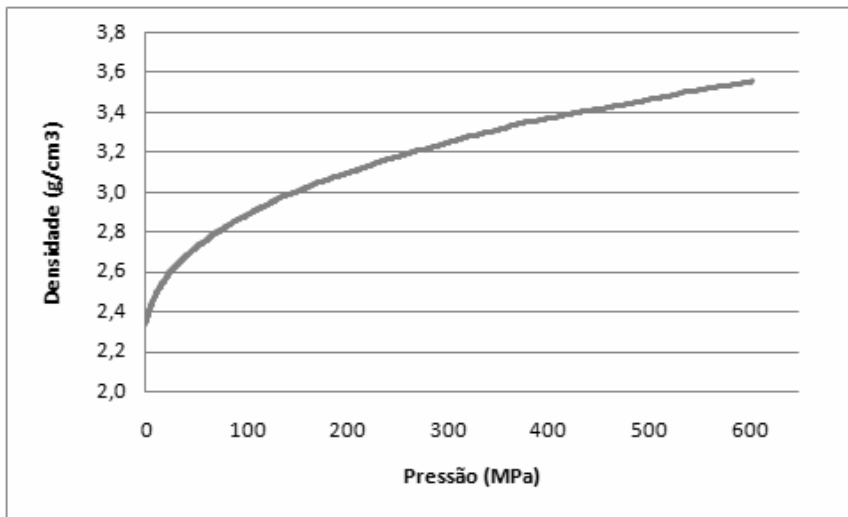
**Figura 4:** Morfologia das misturas A e B (em seqüência) aumentos de 1.500X e 2.000X em seqüência.

**Tabela 2:** resultado do ensaio de granulometria por difração de laser para as misturas de pós

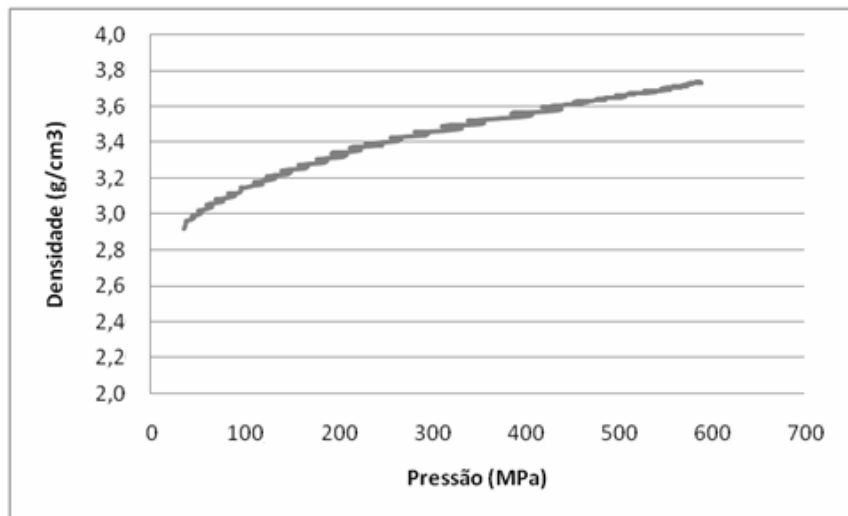
	<b>d90 (µm)</b>
<b>Mistura A</b>	42,18
<b>Mistura B</b>	19,71

As medidas de compressibilidade indicaram uma maior densificação para a mistura B (Figura 6) 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 5), mas devido a grande influência que pequenos teores de contaminantes possuem na formação da liga, o uso deste foi evitado.

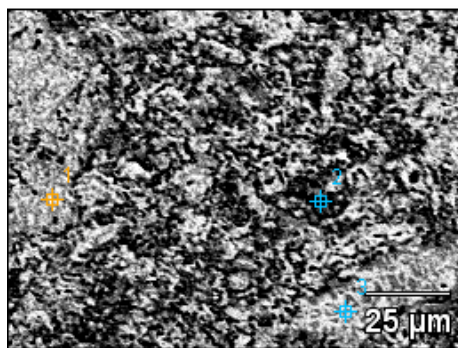


**Figura 5:** Compressibilidade da mistura A.



**Figura 6:** Compressibilidade da mistura B.

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 NiTi<sub>2</sub>, como indica as análises por EDS (Tabela 3) nas regiões que apresentam diferentes tons de cinza, isto correlacionado a densidade do material (Figura 7). Para esta amostra o resultado apresentou um valor de 55,9% de fase NiTi.

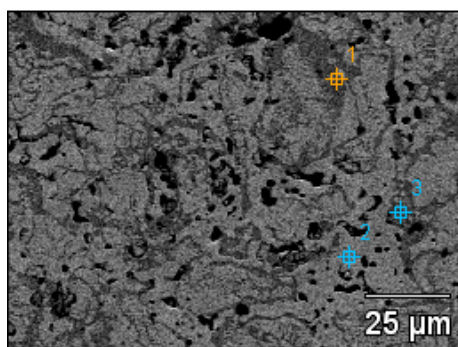


**Figura 7:** Análise química por EDS mistura Ni-TiH<sub>2</sub>, sinterizada, magnificação 1.000X e tensão 20kV.

**Tabela 3:** Resultados da análise química das fases presentes na mistura Ni-TiH<sub>2</sub> sinterizada.

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 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 8) em conjunto com uso da técnica de EDS (Tabela 4) mostrou ser constituída por 49,3% de fase NiTi.



**Figura 8:** Análise química por EDS mistura Ni-Ti sinterizada, magnificação 1.000X e tensão 20kV.

**Tabela 4:** Resultados da análise química das fases presentes na mistura Ni-Ti sinterizada

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

A dureza do material NiTi feito com a mistura A (Tabela 5), 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.<sup>(4)</sup> 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 transferia 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 liberava hidrogênio, criando maior quantidade de vazios que o material feito com titânio metálico.

**Tabela 5:** Resultados do ensaio de microdureza

	<b>Média de Dureza Vickers, 100gf.</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Mistura A</b>	335,9	40,2
<b>Mistura B</b>	215,1	49,9

#### **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 mistura B possui uma densidade a verde mais elevada para a mesma pressão de compactação em relação a mistura A.

O uso de hidreto de titânio aumenta o percentual da fase NiTi presente em amostras sinterizadas a vácuo. No entanto, a desidretação do material provoca um aumento da porosidade do material levando a uma queda na sua dureza.

A amostra obtida da mistura “A” apresentou dureza mais elevada que a produzida com a mistura “B”, mas inferior a resultados utilizando atmosfera de argônio e temperatura de sinterização menor, isto provavelmente ao maior tempo de resfriamento que sofreu a amostra sinterizada em vácuo, levando a um maior recozimento do material.

#### **Agradecimentos**

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

#### **REFERÊNCIAS**

- 1 Krone, L.; Mentz, J.; Bram, M.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D. The Potential of Powder Metallurgy for the Fabrication of Biomaterials on the Basis of Nickel-Titanium: A Case Study with a Staple Showing Shape Memory Behaviour. *Advanced Engineering Materials*. v. 7. 2005. 613-619p.
- 2 Li, B., Rong, L. e Li, Y. Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering. *Journal of Materials Research*. N° 10, 1998, Vol. 13, pp. 2847-2851.
- 3 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.
- 4 Michelon, 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.