



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

LUIZ GASTÃO DE OLIVEIRA FILHO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICA COM ANÁLISE
MICROESTRUTURAL DA LIGA NÍQUEL-TITÂNIO PROCESSADA POR
METALURGIA DO PÓ

FORTALEZA

2019

LUIZ GASTÃO DE OLIVEIRA FILHO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICA COM ANÁLISE
MICROESTRUTURAL DA LIGA NÍQUEL-TITÂNIO PROCESSADA POR
METALURGIA DO PÓ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Cândido Jorge de Sousa Lobo.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48e Oliveira Filho, Luiz Gastão de.
Estudo das propriedades físicas e mecânica com análise microestrutural da liga níquel-titânio processada por metalurgia do pó / Luiz Gastão de Oliveira Filho. – 2019.
136 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

Coorientação: Prof. Dr. Cândido Jorge de Sousa Lobo.

1. Liga NiTi. 2. Metalurgia do Pó. 3. Efeito de Memória de Forma. 4. Transformações de Fase. I. Título.
CDD 620.11

LUIZ GASTÃO DE OLIVEIRA FILHO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICA COM ANÁLISE
MICROESTRUTURAL DA LIGA NÍQUEL-TITÂNIO PROCESSADA POR
METALURGIA DO PÓ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em: 24/04/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Cândido Jorge de Sousa Lobo (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dr^a. Hellen Cristine Prata de Oliveira
Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

A Deus.

Aos meus pais, Sr. Gastão e Sra. “Nena”.

A minha esposa, Marina.

AGRADECIMENTOS

Caso você esteja lendo esta página é porque eu consegui e não foi fácil chegar até aqui. Do processo seletivo até a aprovação, foi um longo caminho percorrido. Mudança de Estado, noites mal dormidas, viagens para pesquisa, trabalho e experimentos. Nada foi fácil, muito menos tranquilo, mas nada impossível. Com isso, meus sinceros agradecimentos:

A Deus, por ter me dado forças para trilhar esta longa jornada e nunca desistir dos meus sonhos. Agradeço pelo estímulo ofertado nas situações em que pensei que não conseguiria, pela presença constante nos momentos de tribulação, que me fortaleceram para que eu pudesse seguir em frente, e pela orientação dada quando da difícil escolha de qual o caminho correto a seguir, em seus diversos aspectos.

Ao meu querido pai Luiz Gastão e a minha querida mãe “Nena”, por todos os ensinamentos essenciais e determinantes na minha formação humana e profissional.

A minha amada esposa Marina, por todo amor, carinho, compreensão e apoio incondicional durante todo este período de dedicação, bem como em tantos momentos difíceis.

Aos meus irmãos, Laís e Gustavo (*in memoriam*), por todos os momentos felizes.

Aos meus avós paternos, Gilberto (*in memoriam*) e Teresa, pelo grande apoio e suporte em minha vida.

Ao meu coorientador e amigo, Dr. Cândido Lobo, pela confiança em mim depositada e por todo apoio, sempre demonstrando que basta acreditar para ser possível realizar. Famoso pela eterna frase motivadora: “vai dar certo”. Poucas palavras, mas grandes significados. Grande incentivador.

Ao meu orientador, Dr. Marcelo Silva, pela paciência, apoio e compromisso na orientação. Uma ilustre pessoa, com alto nível de atenção e de humildade. Foi uma honra incomensurável ter sido orientado por tão incrível personalidade. Grande exemplo.

A minha tia Nilza, por todo apoio em todos os momentos da minha vida.

A toda a minha família, pelos diversos incentivos.

A empresa Sotreq, em especial ao meu gestor Carlos Arantes, por toda a compressão e incentivo em todos os momentos desta longa trajetória.

Aos amigos da Universidade Federal do Ceará, especialmente ao major Rivelino, ao prof. Laudenor, ao prof. Arthur e ao prof. Jorge, pelo companheirismo e aprendizados compartilhados ao longo desta caminhada.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) do Estado de São Paulo, especificamente ao Daniel Leal Bayerlein, pelo fornecimento do titânio em pó e pelos esclarecimentos de todas as dúvidas inerentes ao tema.

A Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), em especial ao coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Fernando Gabriel de Araújo, e da Dra. Hellen Prata, por toda a ajuda, sempre com paciência e atenção; além dos responsáveis pelo Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica, Dr. Geraldo Lúcio Faria, Esp. Graciliano Dimas e Me. Paulo Sérgio; e aos responsáveis do Laboratório de Ensaios Mecânicos, Dr. Leonardo Godefroid e Sidney Cardoso, por todos ensaios aos quais me auxiliaram.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

“O que eu não tenho, é pelo o que eu não sei, porque se eu soubesse eu já teria”
(Paulo Vieira).

RESUMO

A liga Níquel-Titânio (NiTi) pertence ao grupo dos chamados materiais inteligentes, sendo destacada devido as suas excelentes propriedades de memória de forma, superelasticidade, amortecimento e biocompatibilidade. Essa liga aplica-se tanto nas áreas tecnológicas, quanto, principalmente, nas áreas médicas e odontológicas. A característica do efeito de memória de forma, uma das mais importantes, pode ser explicado através das transformações de fases associadas às fases martensítica (B19') e austenítica (B2), que também possibilita o aparecimento do fenômeno da superelasticidade. Este trabalho propõe uma análise microestrutural e das propriedades físicas e mecânica da liga NiTi processada via metalurgia do pó, combinando temperatura e tempo para produzir um menor volume de fases secundárias e obter a estrutura com predominância da fase martensítica. A sinterização da liga foi combinada através do tempo de 12, 24 e 36 horas a uma temperatura de 932 °C sem a presença da fase líquida. O presente trabalho inclui técnicas de caracterização por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS); a propriedade mecânica por meio da microdureza Vickers; as propriedades físicas através da densidade e porosidade; e, por fim, a técnica metalográfica com o auxílio de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados revelaram a existência das fases austenítica (B2) e martensítica (B19'), principais da liga, e também fase secundária de NiTi₂ e óxido de Ni₂Ti₄O, sendo que o tempo de sinterização provocou alterações na estrutura do sinterizado. Foi observado que com o aumento do tempo de sinterização: a porosidade diminui, resultando em uma retração volumétrica e no aumento da densidade; a fase NiTi₂ pode diminuir, resultando na transferência para as fases B2 e B19'; a fase secundária não é eliminada; e não há relação direta com a microdureza, mas sim com as fases presentes na liga, sendo associada a fase B2 com uma maior microdureza e B19' com uma menor microdureza. Logo, a sinterização por 24 h demonstrou ser a rota mais ideal, pela predominância da fase martensita, podendo resultar em uma liga com as melhores propriedades de efeito de memória de forma.

Palavras-chave: Liga NiTi. Metalurgia do Pó. Efeito de Memória de Forma. Transformações de Fase.

ABSTRACT

The Nickel-Titanium alloy (NiTi) belongs to the group of so-called intelligent materials, being outstanding due to its excellent shape memory, superelasticity, damping and biocompatibility properties. This alloy applies both in the technological areas and especially, in the medical and dental areas. The characteristic of the shape memory effect, one of the most important, can be explained by the phase transformations associated with the martensitic (B19') and austenitic (B2) phases, which also allow the appearance of the superelastic phenomenon. This work proposes a microstructural analysis and the physical and mechanical properties of NiTi alloy processed through powder metallurgy, combining temperature and time to produce a smaller volume of secondary phases and to obtain the structure with the predominance of the martensitic phase. The sintering of the alloy was combined over the course of 12, 24 and 36 hours at a temperature of 932 °C without the presence of the liquid phase. This work includes techniques of characterization by X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy (EDX), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS); mechanical property by Vickers microhardness; physical properties analyzed by density and porosity; and, lastly, metallography technique with the aid of Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed the existence of the austenitic (B2) and martensitic (B19') phases of the alloy, as well as the secondary phase of NiTi₂ and Ni₂Ti₄O oxide, and the sintering time caused changes in the structure of the sintered ones. It was observed that with increasing sintering time: the porosity decreases, resulting in a volumetric shrinkage and in the density increase; the NiTi₂ phase may decrease, resulting in the transfer to B2 and B19' phases; the secondary phase is not eliminated; and there is no direct relationship with the microhardness, but with the phases present in the alloy, being associated with B2 phase with a higher microhardness and B19' with a lower microhardness. Therefore, the sintering for 24 h has been shown to be the most ideal route, due to the predominance of the martensite phase, which can result in an alloy with the best properties of shape memory effect.

Keywords: NiTi alloy. Powder Metallurgy. Shape Memory. Phase Transformations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Peças produzidas por PM.....	31
Figura 2	– Comparativo entre a PM e os processos convencionais de energia consumida por 1 kg de materiais, além do índice de aproveitamento de matéria prima.....	32
Figura 3	– Na ordem de leitura: a) Comparativo entre resistência mecânica e tolerância dimensional com diferentes métodos de fabricação; b) Competitividade da Metalurgia do Pó proporcional à resistência mecânica e tolerância dimensional.....	33
Figura 4	– Na ordem de leitura: a) Comparativo do custo de usinagem em relação à resistência mecânica e à tolerância dimensional; b) Seções com diferentes características dos materiais entre a resistência mecânica e a tolerância dimensional.....	34
Figura 5	– Morfologia de partículas metálicas.....	35
Figura 6	– Equipamentos de mistura em V a) e duplo cone b).....	37
Figura 7	– Processos de compactação com pressão crescente.....	40
Figura 8	– Métodos de compactação de única e dupla ação.....	41
Figura 9	– Efeitos do aumento da temperatura de sinterização com as propriedades.....	43
Figura 10	– Estágios principais no processo de sinterização.....	45
Figura 11	– Tensões de Laplace trativas na interface entre as partículas (a), modos de difusão na região próxima ao pescoço (b) e tensões de Laplace e fluxo de vacâncias entre poros de diferentes dimensões (c).....	46
Figura 12	– Placas Superelásticas.....	51
Figura 13	– Arcos ortodôntico.....	51
Figura 14	– Implante periodontal.....	52
Figura 15	– Espaçador de vértebras.....	52
Figura 16	– <i>Stents</i>	52

Figura 17	– Estruturais flexurais.....	53
Figura 18	– Dispositivo VGC.....	53
Figura 19	– Diagrama de fases do sistema NiTi.....	54
Figura 20	– Esquema da evolução volumétrica da martensita com a temperatura.....	56
Figura 21	– Esquema da célula unitária da (a) austenita que dá origem a (b) martensita e a (c) correspondência estrutural entre as duas fases.....	57
Figura 22	– Esquema da célula unitária da (a) austenita que dá origem a (b) fase R.....	58
Figura 23	– Representação esquemática da variação das energias livre em função das temperaturas M_i e A_i	59
Figura 24	– Representação esquemática da Martensita – NiTi (a) maclada e (b) demaclada.....	60
Figura 25	– Representação esquemática da Deformação Elástica (a), Deformação Plástica (b) e o Efeito de Memória de Forma (c).....	62
Figura 26	– Diagrama tensão-deformação-temperatura das SME – Esquemático.....	62
Figura 27	– Ilustração esquemática da curva Tensão <i>versus</i> Deformação superelástica das SMA.....	64
Figura 28	– Molde cilíndrico em aço 1020 para compactação com indicativos para cada peça.....	67
Figura 29	– Balança de precisão.....	68
Figura 30	– EDX.....	69
Figura 31	– Microscópico óptico.....	69
Figura 32	– DRX 1.....	70
Figura 33	– DRX 2.....	70
Figura 34	– MEV/EDS.....	71
Figura 35	– Multipicnômetro a gás hélio.....	71
Figura 36	– Misturador a baixa energia com reservatório.....	72

Figura 37	– Prensa hidráulica com carga máxima de 20 toneladas.....	73
Figura 38	– Forno tubular com a indicação do argônio, sensor 1 e sensor 2.....	74
Figura 39	– Microdurômetro.....	74
Figura 40	– Fluxograma da metodologia utilizada.....	75
Figura 41	– Estrutura do forno com a indicação do termopar 1, pertencente ao sensor 1.....	77
Figura 42	– Estrutura do forno com a indicação do termopar 2, pertencente ao sensor 2.....	78
Figura 43	– Taxa média de aquecimento para a rota 1 de sinterização.....	79
Figura 44	– Taxa média de aquecimento para a rota 2 de sinterização.....	79
Figura 45	– Diagrama de fases obtido pelo <i>Thermo-Calc</i> da liga NiTi.....	82
Figura 46	– Micrografias das partículas de pó de Ni puro obtidas pelo MEV: a) 500x, b) 1.000x, c) 2.000x e d) 10.000x.....	83
Figura 47	– Micrografias das partículas de pó de Ti puro obtidas pelo MEV: a) 500x, b) 1.000x, c) 2.000x (1) e d) 2.000x (2).....	84
Figura 48	– Micrografia da partícula de pó de Ni obtida pelo MEV (2000x) com a indicação das regiões 1 e 2 para a microanálise por EDS.....	85
Figura 49	– Espectro de emissão de raios X da partícula de pó de Ni puro na região 1.....	86
Figura 50	– Espectro de emissão de raios X da partícula de pó de Ni puro na região 2.....	86
Figura 51	– Micrografia da partícula de pó de Ti obtida pelo MEV (1000x) com a indicação das regiões 1 e 2 para a microanálise por EDS.....	87
Figura 52	– Espectro de emissão de raios X da partícula de pó de Ti puro na região 1.....	87
Figura 53	– Espectro de emissão de raios X da partícula de pó de Ti puro na região 2.....	87
Figura 54	– Difratoograma do pó de Ni como recebido.....	89
Figura 55	– Difratoograma do pó de Ti como recebido.....	89
Figura 56	– Corpo de prova “verde”.....	90

Figura 57	–	Corpo de prova sinterizado.....	90
Figura 58	–	Difratograma da liga NiTi sinterizada por 12 h.....	92
Figura 59	–	Difratograma da liga NiTi sinterizada por 24 h.....	93
Figura 60	–	Difratograma da liga NiTi sinterizada por 36 h.....	94
Figura 61	–	Junção dos picos de DRX da liga NiTi.....	96
Figura 62	–	Micrografia óptica em 50x da liga NiTi sinterizada por 12 h com indicação dos poros.....	97
Figura 63	–	Micrografia óptica em 500x da liga NiTi sinterizada por 12 h.....	98
Figura 64	–	Micrografia óptica em 1000x da liga NiTi sinterizada por 12 h com possíveis indicações de intermetálicos secundários e agulhas martensíticas.....	98
Figura 65	–	Micrografia óptica em 50x da liga NiTi sinterizada por 24 h com indicação dos poros.....	99
Figura 66	–	Micrografia óptica em 500x da liga NiTi sinterizada por 24 h.....	99
Figura 67	–	Micrografia óptica em 1000x da liga NiTi sinterizada por 24 h com possíveis indicações de intermetálicos secundários e agulhas martensíticas.....	100
Figura 68	–	Micrografia óptica em 50x da liga NiTi sinterizada por 36 h com indicação dos poros.....	100
Figura 69	–	Micrografia óptica em 500x da liga NiTi sinterizada por 36 h.....	101
Figura 70	–	Micrografia óptica em 1000x da liga NiTi sinterizada por 36 h com possíveis indicações de intermetálicos secundários e agulhas martensíticas.....	101
Figura 71	–	Microestrutura da liga NiTi (12 h) investigada por EDS no MEV (1000x)....	102
Figura 72	–	Espectro de emissão de raios X obtido da liga NiTi (12 h) e determinado por microanálise em área.....	103

Figura 73	– Mapeamento da liga NiTi (12 h) investigado por EDS no MEV (1000x) com indicações de elementos químicos presentes.....	103
Figura 74	– Microestrutura da liga NiTi (12 h) analisada por EDS no MEV (1000x), com indicação das regiões 1, 2 e 3 para análise pontual, e a presença dos poros.....	104
Figura 75	– Microestrutura da liga NiTi (24 h) investigada por EDS no MEV (1000x)....	105
Figura 76	– Espectro de emissão de raios X obtido da liga NiTi (24 h) e determinado por microanálise em área.....	106
Figura 77	– Mapeamento da liga NiTi (24 h) investigado por EDS no MEV (1000x) com indicações de elementos químicos presentes.....	106
Figura 78	– Microestrutura da liga NiTi (24 h) analisada por EDS no MEV (1000x) com indicação das regiões 1, 2 e 3 para a análise pontual, e a presença de poros.....	107
Figura 79	– Microestrutura da liga NiTi (36 h) investigada por EDS no MEV (1000x)....	108
Figura 80	– Espectro de emissão de raios X obtido da liga NiTi (36 h) e determinado por microanálise em área.....	109
Figura 81	– Mapeamento da liga NiTi (36 h) investigado por EDS no MEV (1000x)....	109
Figura 82	– Microestrutura da liga NiTi (36 h) analisada por EDS no MEV (1000x) com a indicação das regiões 1, 2, 3 e 4 para a análise pontual, e a presença de poros.....	110
Figura 83	– Interações entre as partículas sinterizadas (< 942 °C), fluxo positivo de átomos de Ni em direção às partículas de Ti na direção radial (a) e partículas de pó se tocando, resultando em autodifusão e retração axial (b).....	117

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Resultados da densidade real da liga NiTi sinterizada por tempos distintos..	114
Gráfico 2	– Resultados da porosidade da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.....	115
Gráfico 3	– Resultados da porosidade, volume e densidade relativa da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.....	116
Gráfico 4	– Medições da microdureza na liga NiTi sinterizada por tempos distintos.....	118
Gráfico 5	– Resultados da microdureza da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Principais desenvolvimentos históricos na metalurgia do pó.....	29
Tabela 2	– Resumo da informação cristalográfica em várias fases encontradas em sistema de liga de NiTi.....	58
Tabela 3	– Características dos pós utilizados.....	67
Tabela 4	– Composição química do pó de Ni (EDX).....	88
Tabela 5	– Composição química do pó de Ti (EDX).....	88
Tabela 6	– Fases presentes na liga NiTi sinterizadas e a quantidade de picos identificadas por DRX.....	95
Tabela 7	– Composição química da liga NiTi (12 h) determinada por microanálise no mapeamento.....	104
Tabela 8	– Composição química da liga NiTi (12 h) determinada por microanálise pontual nas regiões 1, 2 e 3.....	105
Tabela 9	– Composição química da liga NiTi (24 h) determinada por microanálise no mapeamento.....	107
Tabela 10	– Composição química da liga NiTi (24 h) determinada por microanálise pontual nas regiões 1, 2 e 3.....	108
Tabela 11	– Composição química da liga NiTi (36 h) determinada por microanálise no mapeamento.....	110
Tabela 12	– Composição química da liga NiTi (36 h) determinada por microanálise pontual nas regiões 1, 2, 3 e 4.....	111
Tabela 13	– Composição química média da liga NiTi das fases sinalizadas como B2, B19' e NiTi ₂ realizadas por EDS.....	113
Tabela 14	– Resultados do estudo dimensional, densidade e porosidade da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.....	113
Tabela 15	– Resultados estatísticos da densidade real da liga NiTi sinterizada.....	114
Tabela 16	– Resultados estatísticos da porosidade da liga NiTi sinterizada.....	114

Tabela 17 – Resultados estatísticos da microdureza da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.....	119
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X
EDX	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
EPMA	<i>European Powder Metallurgy Association</i>
IARC	Agência Internacional para a Investigação do Câncer
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LACAN	Laboratório de Caracterização de Materiais, UFC
LDMC	Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos, UFC
LEM	Laboratório de Ensaios Mecânicos, UFOP
LTM	Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica, UFOP
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NanoLab	Laboratório de Engenharia de Materiais, UFOP
Nitinol	<i>Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory</i>
PM	<i>Powder Metallurgy</i>
PPM	Partículas Por Milhão
SE	Superelasticidade
SMA	<i>Shape Memory Alloy</i>
SME	<i>Shape Memory Effect</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual
ΔG	Variación de Energia Livre de Gibbs
A_f	Austenita Final
A_i	Austenita Inicial
Al	Alumínio
B19	Fase intermediária ortorrômbica das ligas de NiTi
B19'	Fase produto das ligas NiTi com estrutura monoclínica
B2	Fase parente das ligas NiTi com estrutura CCC
Bbmm	Grupo espacial da fase Ni ₃ Ti ₂ ortorrômbica
Be	Berílio
Ca	Cálcio
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cu	Cobre
DO ₂₄	Tipo da estrutura hexagonal ordenada da fase Ni ₃ Ti
F	Flúor
Fd-3m	Grupo espacial da fase Ni ₂ Ti cúbica
Fe	Ferro
Fe ₃ O ₄	Óxido de Ferro
HV	Microdureza Vickers
I4/mmm	Grupo espacial da fase Ni ₃ Ti ₂ tetragonal
M_f	Martensita Final
M_i	Martensita Inicial
Nb	Nióbio
NH ₃	Amônia
Ni	Níquel
Ni ₂ Ti ₄ O	Óxido da liga NiTi
Ni ₃ Ti	Intermetálico secundário rico em Ni
NiTi	Liga Níquel-Titânio
NiTi ₂	Intermetálico secundário rico em Ti

P21/m	Grupo espacial da fase NiTi monoclínica B19'
P3	Grupo espacial da fase R trigonal
P63/mmc	Grupo espacial da fase TiNi3 hexagonal
Pm-3m	Grupo espacial da fase NiTi cúbica B2
R	Fase intermediária das ligas NiTi com estrutura trigonal
R3	Grupo espacial da fase Ni3Ti2 romboédrica
R _f	Romboédrica Final
R _i	Romboédrica Inicial
Si	Silício
Ta	Tântalo
Th	Tório
Ti	Titânio
TiO	Monóxido de Titânio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
W	Tungstênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	JUSTIFICATIVA	25
3	OBJETIVOS	27
3.1	Geral	27
3.2	Específicos	27
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
4.1	Metalurgia do Pó	28
4.1.1	<i>Breve Histórico</i>	28
4.1.2	<i>Definição do Processo</i>	30
4.1.3	<i>Produção do Pó Metálico</i>	34
4.1.4	<i>Mistura, Homogeneização e Lubrificação dos Pós</i>	36
4.1.5	<i>Compactação</i>	37
4.1.6	<i>Sinterização</i>	41
4.2	Titânio	47
4.3	Níquel	49
4.4	Ligas de Níquel-Titânio	50
4.4.1	<i>Diagramas de Fases</i>	53
4.4.2	<i>Transformações de Fases</i>	55
4.4.3	<i>Propriedades da Liga NiTi</i>	61
4.4.3.1	<i>Efeito de Memória de Forma</i>	61
4.4.3.2	<i>Superelasticidade</i>	63
4.4.3.3	<i>Amortecimento</i>	64
4.4.3.4	<i>Biocompatibilidade</i>	65
5	MATERIAIS E MÉTODOS	67
5.1	Pós Metálicos	67
5.2	Moldes	67
5.3	Equipamentos	68
5.3.1	<i>Equipamentos para Caracterização dos Pós e Corpos de Prova</i>	68
5.3.2	<i>Equipamentos para Mistura dos Pós</i>	72
5.3.3	<i>Equipamentos para Ensaios Metalográficos</i>	72
5.3.4	<i>Equipamento para Compactação dos Corpos de Prova</i>	73

5.3.5	<i>Equipamento para Sinterização dos Corpos de Prova</i>	73
5.3.6	<i>Equipamento para Levantamento da Propriedade Mecânica</i>	74
5.4	Metodologia	75
5.4.1	<i>Simulação Termodinâmica</i>	75
5.4.2	<i>Caracterização Microestrutural dos Pós Elementares</i>	75
5.4.3	<i>Mistura dos Pós Elementares</i>	76
5.4.4	<i>Compactação dos Corpos de Prova</i>	76
5.4.5	<i>Sinterização por Tempos Distintos</i>	77
5.4.6	<i>Caracterização Física (Volume, Densidade e Porosidade)</i>	80
5.4.7	<i>Caracterização Microestrutural</i>	81
5.4.8	<i>Microdureza</i>	81
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
6.1	Diagrama de Fases	82
6.2	Caracterização Microestrutural dos Pós Elementares	83
6.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	83
6.2.2	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	85
6.2.3	<i>Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)</i>	88
6.2.4	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	89
6.3	Compactação	90
6.4	Sinterização por Tempos Distintos	90
6.5	Caracterização Microestrutural	91
6.5.1	<i>Difração de Raios X</i>	91
6.5.1.1	<i>Liga NiTi Sinterizada por 12 h</i>	92
6.5.1.2	<i>Liga NiTi Sinterizada por 24 h</i>	93
6.5.1.3	<i>Liga NiTi Sinterizada por 36 h</i>	93
6.5.1.4	<i>Resumo e Discussão da Seção 6.5.1</i>	94
6.5.2	<i>Microscopia Óptica (MO)</i>	97
6.5.2.1	<i>Liga NiTi Sinterizada por 12 h</i>	97
6.5.2.2	<i>Liga NiTi Sinterizada por 24 h</i>	98
6.5.2.3	<i>Liga NiTi Sinterizada por 36 h</i>	100
6.5.3	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	102
6.5.3.1	<i>Liga NiTi Sinterizada por 12 h</i>	102
6.5.3.2	<i>Liga NiTi Sinterizada por 24 h</i>	105

6.5.3.3	<i>Liga NiTi Sinterizada por 36 h</i>	108
6.5.3.4	<i>Resumo e Discussão da Seção 6.5.3</i>	111
6.5.4	<i>Caracterização Física (Volume, Densidade e Porosidade)</i>	113
6.5.5	<i>Microdureza</i>	118
7	CONCLUSÃO	121
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
	REFERÊNCIAS	123
	APÊNDICE A	132
	APÊNDICE B	134

1 INTRODUÇÃO

Os materiais e a engenharia evoluíram com o decurso do tempo e continuam a progredir. As evoluções na área de engenharia apresentam-se de forma constante e a busca por novos materiais ou técnicas metalúrgicas, eficientes e eficazes, que visam menor custo de produção, maior confiabilidade e durabilidade, melhorando as propriedades mecânicas, tornam-se essenciais para o avanço tecnológico e ao mercado atuante. Além desse avanço, atualmente, o processamento dos materiais em produtos acabados constitui uma ampla parte da economia e uma das mais importantes atividades modernas. Compete aos engenheiros projetar a maioria dos produtos fabricados e determinar as tecnologias necessárias para a sua produção, seja na seleção dos materiais mais adequados para cada aplicação ou no desenvolvimento dos melhores processos de fabricação.

Nos últimos anos, as exigências impostas ao desempenho dos materiais utilizados na engenharia em geral podem ser considerados crescentes. As pesquisas objetivam desenvolver novos materiais para novas aplicações ou aumentar o desempenho dos materiais já conhecidos, de uso frequente na engenharia, implicando o conhecimento da correlação entre composição química, propriedades, estrutura e microestrutura e parâmetros de processamento do material.

Dentro da ciência e engenharia de materiais, destaca-se uma técnica denominada de Metalurgia do Pó (*Powder Metallurgy* – PM, em inglês), ao qual consiste em um processamento que permite a fabricação de diversos componentes derivados de pós metálicos ou não metálicos. Componentes estes que se emprega frequentemente na indústria automotiva, seja em peças utilizadas em motores ou em transmissões, na indústria aeroespacial e também em tecnologias na área da saúde, como nos biomateriais, seja em dispositivos médicos ou odontológicos. De acordo com Lobo (2014), a PM compõe-se, fundamentalmente, por quatro etapas: produção e obtenção dos pós, mistura, compactação e sinterização; sendo a sinterização uma fase de vital importância no processo de consolidação da estrutura, onde se verifica as transformações de fases, união de partículas dissimilares, diminuição da porosidade e, por conseguinte, a formação da resistência mecânica final.

O avanço dos biomateriais nas últimas décadas deve-se à tecnologia dos materiais empregados na medicina ou odontologia para reabilitação de pacientes, como em implantes ou próteses, sendo assim frequentemente utilizados no corpo humano de forma temporária ou permanente. Estes materiais utilizados no corpo humano denominam-se como biocompatíveis, que devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa. Numerosos materiais

têm biocompatibilidade, tais como poliméricos, cerâmicos e metálicos, sendo a escolha do material ligada diretamente as propriedades mecânicas e/ou químicas. Dentre os metais, o titânio e suas ligas constituintes adicionadas, amplamente utilizadas na área da saúde, como nos sistemas de fixação dos membros e implantes, apresentam excelentes propriedades mecânicas e suas ligas podem apresentar o efeito de memória de forma, ou seja, a capacidade de voltar a sua forma original após deformado plasticamente.

A junção da baixa densidade, ótimas propriedades mecânicas e resistência à corrosão fazem do titânio um dos melhores materiais para aplicações em várias situações, como na fabricação de próteses e na indústria aeroespacial. Todavia, o alto custo dos componentes fabricados em titânio restringe-se a sua aplicação em situações em que metais menos nobres ou ligas metálicas não podem ser utilizados. Com isso, a tecnologia com o processamento utilizando a metalurgia do pó torna os componentes fabricados com titânio mais competitivos (ZHAO; CHANG, 2013).

A principal característica das ligas de níquel consiste na alta estabilidade da fase CFC (Cúbica de Face Centrada) e sua capacidade de ser reforçada por uma variedade de ligas. O titânio pode ser adicionado, como por exemplo, para elevar a resistência mecânica e a resistência à corrosão. A liga de níquel torna-se responsável pelo o aparecimento do Efeito de Memória de Forma (*Shape Memory Effect* – SME, no inglês). A utilização de liga de níquel como matriz consiste em uma alternativa para fabricação de produtos que requerem propriedades de resistência à corrosão, à oxidação e às elevadas temperaturas e baixo coeficiente de atrito (PARUCKER; KLEIN, 2014).

A liga NiTi, comercialmente denominada Nitinol (55 % Ni e 45 % de Ti, em peso), apresenta-se como uma liga de níquel (Ni) e titânio (Ti), que possui excelentes propriedades, como a biocompatibilidade, sendo destacada, principalmente, em vários dispositivos médicos e odontológicos, conforme já mencionado. Além disso, outras características tornam essa liga extremamente interessante: a superelasticidade e o efeito memória de forma; pois impõem aos materiais a capacidade de auto expansão e ausência de rejeição ao organismo. A NiTi reúne as propriedades de memória de forma com excelente resistência à corrosão (KRONE et al., 2005).

Considerando que o efeito de memória de forma das ligas de NiTi são atribuídas às fases martensíticas, bem como que a produção de uma liga comercial decorre do processo de fusão, o presente trabalho propõe o estudo das propriedades físicas e mecânica da liga NiTi obtida via metalurgia do pó com combinação de tempo e temperatura, analisando, assim, a sua microestrutura.

2 JUSTIFICATIVA

De acordo com o relatório da *Transparency Market Research* de 2018, o mercado global de metalurgia do pó prevê um crescimento considerável de 6,8 % entre 2018 e 2026. Em 2017, esse comércio resultou em uma movimentação em torno de US\$ 6,5 bilhões. Já o relatório da *Research and Markets* (2018), aponta que esse valor chegou a US\$ 7,8 bilhões em 2018 e poderá chegar em torno de US\$ 10 bilhões em 2023. O principal mercado de utilização da tecnologia PM global concentra-se na América do Norte, principalmente nos Estados Unidos, e na Europa. O Brasil possui uma parcela ínfima, onde a utilização deve-se à alta produtividade, redução de perdas e elevada precisão dimensional. De acordo com Zhao e Chang (2013), dentre os diferentes tipos de metalurgia do pó disponíveis no mercado, os pós ferrosos representam uma gigantesca participação, em torno de 80 %, no mercado global em 2013, e os não ferrosos compreendem apenas 20 %.

O aumento da expectativa de vida tem feito com que a população idosa cresça constantemente. Além disso, o crescente número de acidentes traumáticos tem aumentado a demanda por cirurgias de implantação de próteses ou implantes. Um outro fator incide na recorrência de cirurgias de revisão que acontece, principalmente, em relação a um problema de durabilidade e incompatibilidade biomecânica, dentre outros fatores. O desenvolvimento e estudos de novas ligas ou o aperfeiçoamento de ligas existentes tornam-se indispensáveis, a fim de que as propriedades físicas e mecânicas prolonguem a vida útil dos produtos finais.

Atualmente, a maior parte dos produtos à base da liga NiTi importada pelo Brasil dirige-se à área médica e odontológica. A importação abrange substancialmente os custos desses produtos, o que motiva a pesquisa nacional da referida liga e de seus derivados, tendo em vista que a elevada dependência externa desse material na economia brasileira torna-se uma preocupação latente. Para a economia brasileira, significa geração de empregos, onde o desemprego, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2018), afeta em torno de 12,2 milhões de brasileiros. Sendo assim, acredita-se que haja uma redução do custo associado, oferecendo a maior parte da população os produtos obtidos a partir de NiTi e que, conseqüentemente, pela sua contribuição social e utilidade pública, poderiam melhorar o nível de vida das pessoas, em razão do aumento na expectativa de vida, na saúde e no bem-estar da população. Um outro fator impactante refere-se a escassez de referências nacionais quanto à liga NiTi, em comparação com outros materiais mais conhecidos. Portanto, além de uma

contribuição em termos experimentais, também se compreende como um referencial para desenvolvimento e nacionalização de produtos tecnológicos.

De maneira especial, não se vislumbra o desenvolvimento de estruturas adaptativas para solução de grandes desafios tecnológicos sem o emprego de materiais inteligentes.

3 OBJETIVOS

Serão discutidos a seguir os objetivos geral e específico deste trabalho.

3.1 Geral

Determinar uma rota ideal da liga $\text{Ni}_{50,5}\text{Ti}_{49,5}$ (% at.) para a obtenção de peças sinterizadas com propriedades metalúrgicas adequadas e características microestruturais relacionadas ao Efeito de Memória de Forma (SME).

3.2 Específicos

Como objetivos específicos, destacam-se:

1. Avaliar o melhor tempo (12, 24 e 36 h) para a temperatura de sinterização 932 °C na liga $\text{Ni}_{50,5}\text{Ti}_{49,5}$ (% at.) durante o processo de sinterização convencional;
2. Identificar as fases presentes na liga sinterizada a 12, 24 e 36 horas e comparar com o diagrama de equilíbrio;
3. Analisar a condição microestrutural na liga sinterizada quanto às fases austenita, martensita, óxidos e precipitados;
4. Investigar a influência do volume geométrico, da porosidade e da densidade comparando com o tempo e temperatura na liga sinterizada;
5. Avaliar a propriedade mecânica de microdureza comparando com o tempo e temperatura na liga sinterizada;
6. Correlacionar os parâmetros de sinterização (tempo e temperatura) com as propriedades físicas e mecânica, e com a presença da fase martensita responsável pelo SME.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Metalurgia do Pó

4.1.1 Breve Histórico

Com base nos dados históricos, o homem já produzia suas armas há cerca de 6.000 anos a.C., como lanças e espadas, e até mesmo ferramentas a partir de aglomerados de ferro, porém somente no século XIX foram dados os primeiros passos para o desenvolvimento da técnica da Metalurgia do Pó (PM). O ano de 1829 representa um marco da história, onde *Wollaston* iniciou a produção de peças de platina compacta a partir de pó esponjoso desse material, que, até então, não podia ser processado por fundição normal em razão do seu alto ponto de fusão de cerca de 1.770 °C. Considera-se o trabalho de *Wollaston* como o grande precursor do início da metalurgia do pó (CHIAVERINI, 2001; MORO; AURAS, 2007).

O início do século XX marca os mais importantes desenvolvimentos na aplicação industrial, pois foram desenvolvidos processos para obtenção de peças de tungstênio e de molibdênio, com fusão em torno de 2.610 °C e 3.410 °C, respectivamente, por metalurgia do pó. A busca por uma técnica que viabilizasse a fabricação de peças com materiais refratários de alto ponto de fusão, como o tungstênio (W) e o molibdênio (Mo), até então limitados pelos processos já existentes, resultou em avanços ocorreram no domínio dos processos de fabricação dos pós por redução e eletrólise (ŠALAK; SELECKÁ; DANNINGER, 2005; MORO; AURAS, 2007).

Os primeiros produtos que marcaram o desenvolvimento do processo por PM, cujo início deve-se à *Coolidge* em 1910, tinham o tungstênio como metal de base tais, como os filamentos de lâmpadas elétricas e contatos elétricos. Em relação ao ferro e suas ligas, a descoberta de ferro carbonila, em 1930, representou um passo fundamental na produção de peças sinterizadas, pois estas tornaram-se competitivas em relação aos processos metalúrgicos convencionais. Surgindo assim, produção de pós de ferros, misturados ou não com outros metais. Durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945), houve um maior desenvolvimento na fabricação de diversos materiais ferrosos e não ferrosos (CHIAVERINI, 2001; UPADHYAYA, 2002).

De acordo com Chiaverini (2001), do ponto de vista técnico, antes de 1945 a metalurgia do pó não estava desenvolvida o suficiente para competir economicamente com os processos

convencionais. Na indústria automobilística o processo tornou-se insubstituível, sobretudo em relação aos custos, o que, obviamente, constitui um fator de fundamental importância na escolha de determinado método de produção.

A produção expandiu, concretamente, após o fim da Segunda Guerra Mundial (1945), atendendo a demanda da indústria mecânica e, principalmente, automobilística. No período pós-guerra até 1960, obteve-se um crescimento constante em relação ao desenvolvimento da técnica. Nas décadas seguintes (1970, 1980 e 1990) o processo expandiu-se rapidamente e isso se deve, sobretudo, por três razões: processamento econômico, obtendo um método de produção mais rápido, econômico e competitivo; propriedades desejadas, tendo componentes com dimensões altamente precisas; e processos consolidados, possuindo unicidade nos processos. Além disso, as temperaturas de processamento podem ser muito inferiores ao ponto de fusão dos metais constituintes e peças próximas as suas formas finais (*Near Net Shape*) que exigem menos ou nenhuma usinagem (CHIAVERINI, 2001; UPADHYAYA, 2002; EL-ESKANDARANY, 2015).

Durante a última década, houve avanços significativos na técnica que permitiram a evolução de novos tipos de pós e ao controle estrutural da liga sinterizada. Materiais de difíceis processamento ou formas complexas, seja compósitos multifásicos com ampla combinação, ou materiais que possuem um estado de não-equilíbrio, seja ligas amorfas, microcristalinas ou metaestáveis, podem ser processados via PM. Com isso, todas as classes dos materiais podem ser processadas, incluindo as cerâmicas e os polímeros. Atualmente, a técnica apresenta-se totalmente consolidada no mundo industrializado e possui presença marcante em vários países desenvolvidos, sendo inúmeras as peças produzidas industrialmente por esta tecnologia (UPADHYAYA, 2002; EL-ESKANDARANY, 2015).

Conforme White (1998), a tabela 1 descreve os principais desenvolvimentos históricos na metalurgia do pó.

Tabela 1 – Principais desenvolvimentos históricos na metalurgia do pó (continua).

Ano	Desenvolvimento	Origem
3000 A.C.	“Ferro esponja” para fazer ferramentas	Egito, África e Índia
1200 D.C.	Cimentação de grãos de platina	América do Sul (Incas)
1781	Fusível a partir da liga platina-arsênico	França
1790	Produção da liga platina-arsênico para embarcações comerciais	França

Tabela 1 – Principais desenvolvimentos históricos na metalurgia do pó (conclusão).

Ano	Desenvolvimento	Origem
1822	Pó de platina formado a partir de lingote sólido	França
1826	Sinterização em alta temperatura de pó de platina compactado em uma base comercial	Rússia
1829	Produção de peças de platina compacta realizada por Wollaston a partir do pó esponjoso deste material	Inglaterra
1830	Sinterização de compactados de vários metais	Europa
1859	Processo de fusão da platina	-
1870	Patente para materiais de rolamentos a partir de pós metálicos (precursor de rolamentos auto-lubrificantes)	Estados Unidos
1878-1900	Filamento de lâmpadas incandescentes	Estados Unidos
1915-1930	Carbonetos cimentados	Alemanha
Primeira década de 1900	Metais compostos	Estados Unidos
	Metais porosos e filtros metálicos	Estados Unidos
Década de 20	Rolamentos auto-lubrificantes (utilizados comercialmente)	Estados Unidos
Década de 40	Tecnologia do pó de ferro	Europa Central
Década de 50 e 60	Produtos de forjamento PM e dispersão-reforçada. Ligas memória de forma	Estados Unidos
Década de 70	Compressão isostática a quente, ferramentas de aço PM e superligas superplásticas	Estados Unidos
Década de 80	Solidificação rápida e tecnologia de molde de injeção do pó	Estados Unidos
Década de 90	Intermetálicos, compostos de matriz metálica e nanomateriais	Estados Unidos e Inglaterra

Fonte: White (1998).

4.1.2 Definição do Processo

A metalurgia do pó consiste em um processo de fabricação que tem a finalidade de transformar sem fusão efetiva as peças, tendo como matéria-prima pó metálico ou não, usando a pressão de compactação e calor, por meio de um tratamento térmico de sinterização, com o objetivo de aprimorar a coesão da estrutura interna e resultando na sua forma final ou próximo dela (*Near Net Shape*). A temperatura permanece abaixo da temperatura de fusão do elemento

constituente principal, tornando uma característica específica do referido processo (KLAR; SAMAL, 2007; MORO; AURAS, 2007).

Utilizando essa técnica, as perdas de matéria-prima podem ser consideradas mínimas, principalmente se comparada com a usinagem convencional, a qual as perdas podem chegar a 50 %. Algumas ligas podem ser obtidas pela metalurgia do pó a custos muito inferiores se confrontados com as produzidas pela metalurgia convencional. O controle exato da composição química almejada do produto final, a diminuição ou a eliminação das operações de usinagem, o bom acabamento de superfície, a pureza dos produtos alcançados e a facilidade de automação do processo produtivo, constituem alguns dos motivos que tornam a metalurgia do pó uma fonte produtora de peças para praticamente todos os ramos da indústria (MORO; AURAS, 2007).

A figura 1 mostra alguns exemplos de produção no ramo automotivo: engrenagens, peças sincronizadoras, polias, rotores e bielas.

Figura 1 – Peças produzidas por PM.



Fonte: Höganäs (2017).

De acordo com Knewitz (2009), a metalurgia do pó se distingue dos processos metalúrgicos convencionais pelas seguintes características:

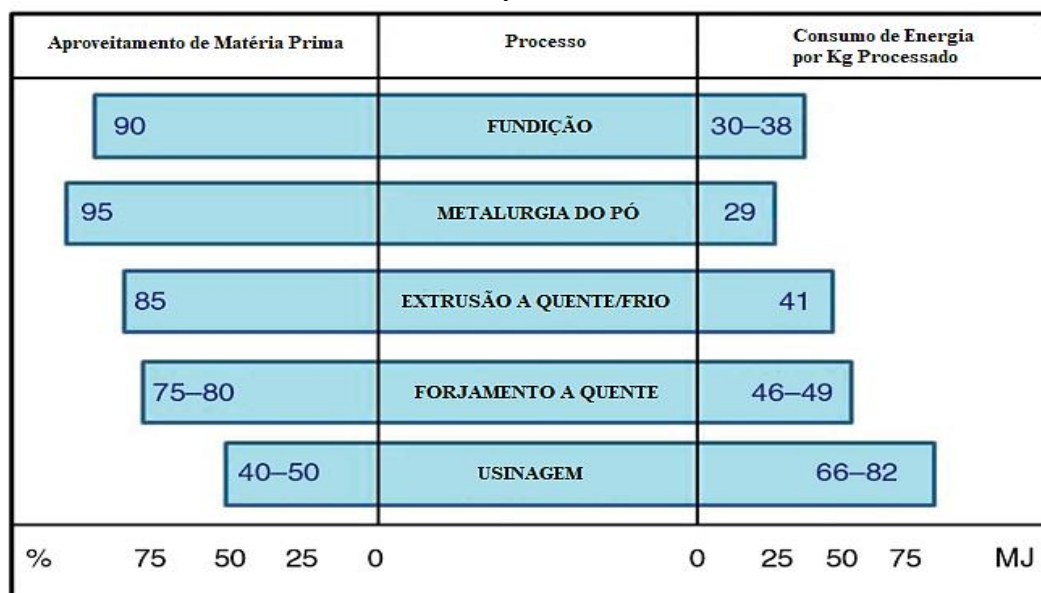
- Ausência da fase líquida ou presença parcial desta durante o processo;
- Utilização de pós metálicos e não-metálicos como matéria prima;
- Produção de peças com forma definitiva ou praticamente definitiva, com tolerância bastante estreita, na maioria das vezes sem a necessidade de operação de usinagem ou outro tipo de acabamento;
- Obtenção de peças em grandes escalas, tornando o processo competitivo em relação aos outros processos convencionais;

- Produção de componentes com características estruturais e físicas impossíveis de obtenção por qualquer outro processo metalúrgico.

Esta tecnologia, em comparação com a metalurgia convencional, tornou-se competitiva tanto por razões tecnológicas quanto por razões econômicas. Todavia, para ser viável economicamente a produção deve ser superior a 10.000 peças, uma vez que o processo apresenta um capital intensivo e custos iniciais elevados. Para a fundição, o intervalo de 5.000 a 10.000 peças torna-se mais econômico que por metalurgia do pó. Então, torna-se evidente que, quando se tratar de produção em grande escala, será mais adequada a utilização do processo da metalurgia do pó por sinterização (MORO; AURAS, 2007; BANERJEE; SINHA; CHOWDHURY, 2007).

De acordo com a *European Powder Metallurgy Association – EPMA – (2014)*, considera-se a PM um processo limpo, em relação a outras técnicas, em virtude da menor geração de refugo no processo produtivo, figura 2, possuindo valor máximo de 5 % e melhor aproveitamento de matéria prima, buscando o menor custo quanto à reciclagem dos residuais.

Figura 2 – Comparativo entre a PM e os processos convencionais de energia consumida por 1 kg de materiais, além do índice de aproveitamento de matéria prima.

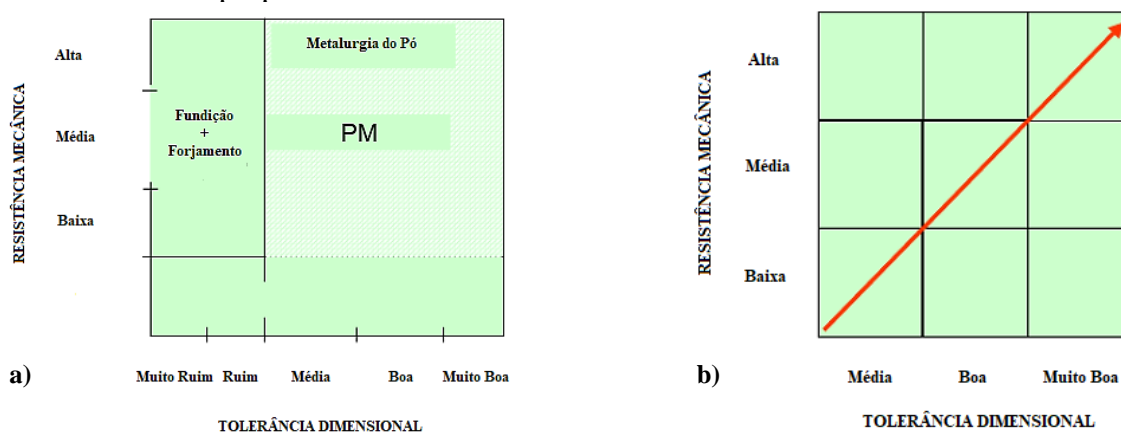


Fonte: *European Powder Metallurgy Association (2014, com adaptações)*.

De acordo com Tengzelius (2005), a metalurgia do pó deve ser considerada a melhor tecnologia para componentes com baixa e alta resistência mecânica, e com uma tolerância dimensional de média a boa. A figura 3 “a)” apresenta esquematicamente diferentes métodos

de fabricação e a faixa de resistência com a tolerância dimensional. Conforme o mesmo autor, a tecnologia da metalurgia do pó pode ser dividida em seções com diferentes demandas em resistência e tolerâncias dimensionais. O item “b)” da figura 3 expõe que a competitividade em comparação com outros métodos de fabricação melhora à medida que a resistência e as tolerâncias aumentam. A melhor competitividade apresenta a combinação de alta resistência e de tolerância dimensional muito boa, no canto direito do gráfico.

Figura 3 – Na ordem de leitura: a) Comparativo entre resistência mecânica e tolerância dimensional com diferentes métodos de fabricação; b) Competitividade da Metalurgia do Pó proporcional à resistência mecânica e tolerância dimensional.



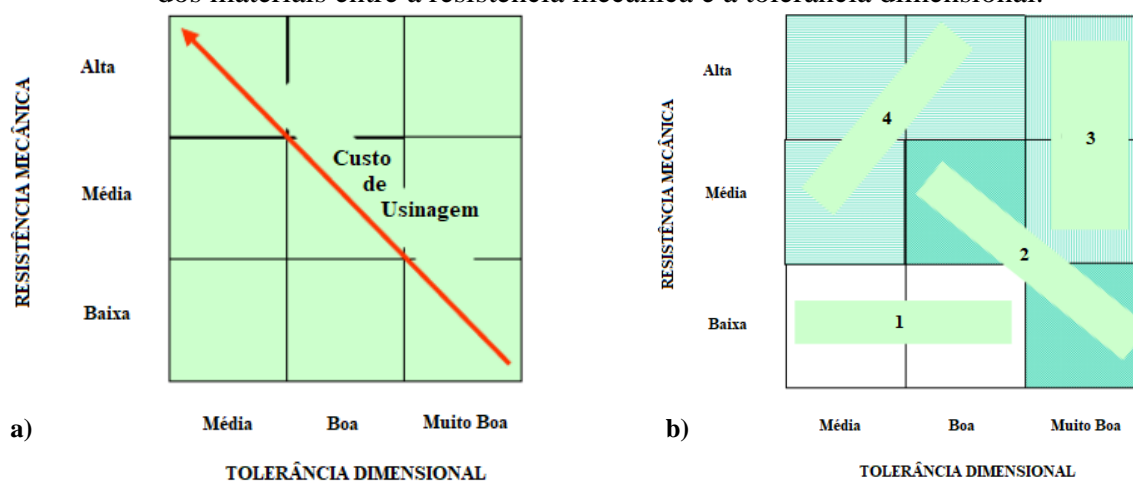
Fonte: Tengzelius (2005, com adaptações).

Segundo Tengzelius (2005), caso as tolerâncias não sejam alcançadas após o processamento ou se a forma dos componentes não for obtida durante a sinterização, a usinagem deve ser utilizada. O número de etapas de usinagem em combinação com a "falta" de usinabilidade aumenta o custo de fabricação como demonstrado na figura 4 “a)”. Os custos mais altos apresentam-se no canto superior esquerdo do gráfico razão do material ser rígido e as tolerâncias ruins (tolerância média).

Já a figura 4 “b)” pode ser dividida em seções com diferentes características indicando combinações de resistência e tolerâncias. A seção “1” combina baixa resistência com tolerâncias de média à boa, tendo os custos de fabricação baixos e a densidade tipicamente abaixo de $7,0 \text{ g/cm}^3$ em combinação com nenhuma ou pouca quantidade de adição de outros compostos. A seção “2” representa componentes que possuem baixa resistência, mas com “muito boa” tolerância, bem como aquelas com resistência média e boa tolerância. Já a seção “3” indica um alto crescimento a longo prazo para novas aplicações. Combina média a alta resistência com “muito boa” tolerância dimensional, sendo que as tolerâncias estreitas impedem

ou reduzem a usinabilidade e, portanto, evitam altos custos de fabricação. Os materiais típicos podem ser ligados com elementos de alto efeito de endurecimento e os componentes têm densidade acima de $7,1 \text{ g/cm}^3$. Indica-se para a seção “4” os materiais de nicho com propriedades que não podem ser alcançadas com qualquer outro método de fabricação, devido aos altos custos por usinagem extensiva e, portanto, a produção em larga escala tende a ser inviável (TENGEZELIUS, 2005).

Figura 4 – Na ordem de leitura: a) Comparativo do custo de usinagem em relação à resistência mecânica e à tolerância dimensional; b) Seções com diferentes características dos materiais entre a resistência mecânica e a tolerância dimensional.



Fonte: Tengzelius (2005, com adaptações).

O desafio para os fornecedores da indústria automotiva e de outros segmentos da indústria que produzem uma vasta gama de produtos será atender não apenas as demandas por desempenho, qualidade e preço, mas também estar na linha de frente para novos desenvolvimentos. A indústria de metalurgia do pó se apresenta ainda bastante jovem em comparação com outras tecnologias de fabricação, tais como fundição, forjamento e usinagem. Isso dá a oportunidade para que a metalurgia do pó encontre novas melhorias, ainda não conhecidas, e as utilize para fortalecer a competitividade (TENGEZELIUS, 2005).

4.1.3 Produção do Pó Metálico

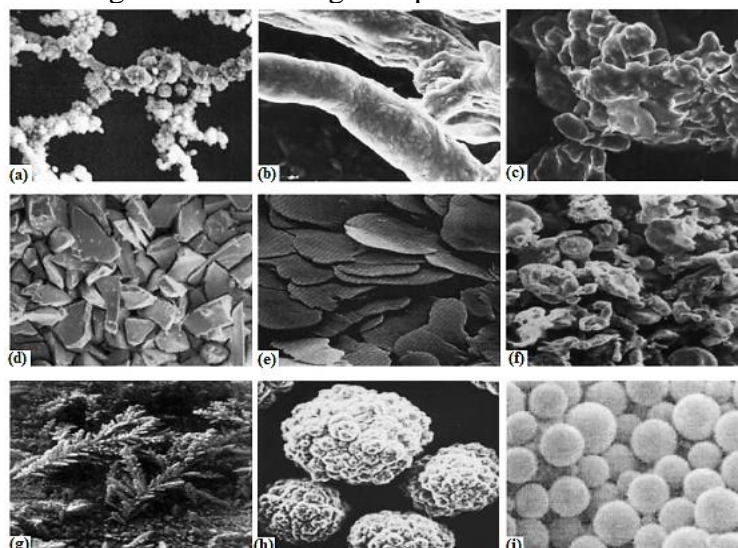
German e Park (2009) definem um pó como um conjunto de finas partículas sólidas, onde tem, em geral, uma grande superfície por unidade de massa (superfície específica) e uma alta energia de superfície resultante de inúmeros defeitos de retículo existentes à superfície. Já

Angelo e Subramanian (2009) definem o tamanho da partícula como “o espaço total ocupado por uma partícula de pó”. O tamanho da partícula influencia diretamente na porosidade, densidade, expulsão de gases oclusos retidos, estabilidade dimensional, resistência do compactado e sinterabilidade. Pós com uma larga faixa de classificação granulométrica consideram-se os mais desejáveis, em virtude das partículas mais finas ocuparem os espaços entre as partículas maiores no momento da compactação. Os pós mais grosseiros, entretanto, tendem a ser mais fáceis de compactação, porém a sinterização e a densificação tornam mais difíceis de serem alcançadas. Para a determinação dos pós a serem utilizados, a questão da forma da partícula e rugosidade devem ser analisadas.

Geralmente, a caracterização do tamanho de uma partícula apresenta um grau de complexidade devido à morfologia irregular na maioria dos pós comerciais. Determina-se o tamanho de uma partícula através de uma medição indireta, tais como: determinação de massa, área superficial ou velocidade de sedimentação. Algumas massas de partículas, pequenas em tamanho, possuem uma grande área superficial específica, absorvendo um grande volume de gases e outras impurezas. A liberação destas impurezas tem grande importância prática no processo de sinterização. A distribuição do tamanho das partículas, chamada de granulometria, também afeta o comportamento na sinterização e as propriedades da peça sinterizada (THUMMLER; OBERACKER, 1993; ANGELO; SUBRAMANIAN, 2009).

Na figura 5, Yefimov e Naboychenko (2009), mostram as mais variadas formas das partículas: acicular (a), fibroso (b), irregular (c), angular (d), escamoso (e), nodular (f), dendrítico (g), granular (h) e esferoidal (i).

Figura 5 – Morfologia de partículas metálicas.



Fonte: Yefimov e Naboychenko (2009, com adaptações).

A caracterização dos pós empregados possui ampla importância na metalurgia do pó, tendo em vista que sua morfologia, tamanho, densidade, composição química e compressibilidade comprometem o seu posterior processamento. As características dos pós influenciam diretamente nas propriedades do produto final, seja em seu processamento, composição ou microestrutura (ANGELO; SUBRAMANIAN, 2009; THUMMLER; OBERACKER, 1993).

De acordo com German (2005), existem três categorias básicas para fabricação de pós: métodos mecânicos (cominuição, moagem e atomização de metal), métodos químicos (reações de redução) e métodos eletrolíticos (deposição eletrolítica). Praticamente qualquer material pode ser transformado em pó por um ou mais desses métodos. A escolha do método depende, principalmente, da composição química do pó que se almeja, forma do pó, a área superficial, escoabilidade, densidade aparente e compressibilidade. Constituindo estas três últimas, características essenciais, sendo diretamente associadas ao controle do produto final no processamento de materiais pela metalurgia do pó (UPADHYAYA, 2002).

4.1.4 Mistura, Homogeneização e Lubrificação dos Pós

De acordo com Chiaverini (2001), a mistura pode ser definida como uma operação em que se mistura dois ou mais pós de composições diferentes. Já a homogeneização como a operação de misturar pós de idêntica composição nominal. Ainda de acordo com o autor, a lubrificação pode ser conceituada como uma operação que se objetiva em reduzir o atrito entre o compactado e os componentes do ferramental durante o processo de compactação.

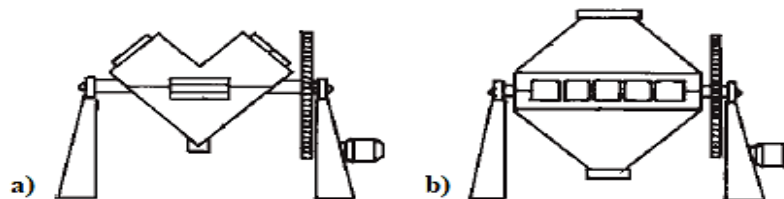
A mistura destina-se a garantir uma distribuição uniforme dos pós e com as características específicas finais na peça sinterizada. A uniformidade proporciona uma microestrutura homogênea no produto final, podendo ser realizada com tipos de pós metálicos de natureza diferentes. Para a realização da mistura ou sua homogeneização podem ser utilizados equipamentos em baixa ou alta rotação, sendo rotativos, horizontais ou inclinados. Os mais comuns se caracterizam por apresentarem forma em “V” e duplo cone, conforme figura 6 “a)” e “b)” respectivamente. Para que se obtenha uma melhor eficiência, a quantidade do pó deve ser entre 50 a 60 % do volume total do equipamento (UPADHYAYA, 2002).

De acordo com Upadhyaya (2002), diversas variáveis no processo de mistura de pós podem ser destacadas, entre as principais:

- Tipo do misturador;

- Volume do misturador;
- Volume dos pós a serem misturados;
- Geometria do misturador;
- Superfície interna do misturador;
- Material de construção do misturador;
- Acabamento superficial do misturador;
- Características dos pós componentes;
- Velocidade de rotação do misturador;
- Tempo da mistura;
- Temperatura da mistura;
- Nível de umidade.

Figura 6 – Equipamentos de mistura em V a) e duplo cone b).



Fonte: Upadhyaya (2002).

Determinados pós que detêm baixa escoabilidade precisam ser misturados a algum tipo de aditivo para proporcionar um preenchimento uniforme da matriz de compactação. Além disso, aditivos adequados podem também ser usados para garantir uma boa mistura e evitar a formação de aglomerados, sendo geralmente utilizados em uma faixa de 0,5 a 1,5 % de massa sob a mistura. No caso dos pós de ferro, utiliza-se o grafite para aumentar a resistência através da difusão durante o processo de sinterização. Entretanto, a adição de constituintes elementares aos pós metálicos pode afetar as propriedades físicas da mistura e também as propriedades mecânicas na peça final sinterizada. Na indústria de PM a adição de aditivos pode ser considerada uma prática comum para o ajuste das propriedades físicas (SKOTNICOVÁ; KURSA; SZURMAN, 2014).

4.1.5 Compactação

A consolidação do pó constitui uma importante etapa na fabricação de produtos na metalurgia do pó, consistindo na transformação de pós em peças resistentes, utilizando pressão

e/ou calor. Nesta fase, insere-se uma quantidade predeterminada de pó na cavidade de uma matriz montada em uma prensa de compressão, podendo ser mecânica ou hidráulica. A compactação ocorre por deslocamentos simultâneos, ou um deles, dos punções superiores e inferiores, causando deformações, fluxo plástico ou fratura no ponto local de contato. Parte dessa transformação consiste na produção do “compactado verde”, podendo ser submetido ao processo de sinterização para a obtenção de uma estrutura mais coerente (MORO; AURAS, 2007; LOBO, 2014).

A compressibilidade, que pode ser definida como a facilidade das partículas de serem compactadas quando submetidas à pressão num espaço confinado, tem influência direta na etapa da compactação por metalurgia do pó. O empacotamento máximo da distribuição dos pós depende da compressibilidade, devido ao tamanho e a geometria das partículas. A densificação do pó pode ser expressada com a pressão exercida na curva de compressibilidade. A possibilidade de rearranjo das partículas e o acúmulo de deformação plástica em função do aumento da pressão de compactação favorecem a diminuição da porcentagem de porosidade presente e, conseqüentemente, acarretam o aumento da densidade aparente no compacto a verde (YEFIMOV; NABOYCHENKO, 2009; SAMAL; NEWKIRK, 2015; GERMAN, 2016).

Durante a compactação, a densidade e a tensão interna variam localmente, gerando gradientes de densidade e áreas de concentração de tensões. Quando se aplica uma força externa, confinando o pó, o atrito entre as partículas e a parede da matriz aumenta. Sendo assim, considerando a pressão constante, a tensão gerada pelo atrito com a parede pode ser dada pelo produto entre o coeficiente de atrito e a pressão. Para minimizar os gradientes de densidade, faz-se o controle através da relação altura/diâmetro. Na compactação em matriz de duplo efeito a pressão axial se torna simétrica em relação à seção central do compactado. O plano denominado de zona neutra representa o plano de menor densidade no compactado, sendo determinado pela equação 4. Esta região pode gerar uma peça final heterogênea, com zonas de propriedades distintas. Um outro fator influente na compactação chama-se porosidade, sendo um concentrador de tensão e exerce um papel importante nas falhas do material (THUMMLER, F; OBERACKER, 1993; MORO; AURAS, 2007; LOBO, 2014).

$$P_{ax} = P_u \exp^{-\left(\frac{\mu k H}{R}\right)} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde,

P_{ax} = Pressão axial;

P_u = Pressão externa aplicada;

μ = Coeficiente de atrito entre as partículas;

k = Constante de proporcionalidade;

H/R = Relação entre a altura e o raio da amostra compactada.

Segundo Upadhyaya (2002), a compactação de pós metálicos possui os seguintes objetivos:

- Consolidar o pó na forma desejada;
- Transmitir as dimensões finais desejadas considerando possíveis alterações dimensionais durante a fase de sinterização;
- Conferir resistência mecânica ao manuseio subsequente;
- Transmitir o nível e tipo desejados de porosidade, bem como a densidade;
- Proporcionar o contato entre as partículas para tornar a sinterização eficiente.

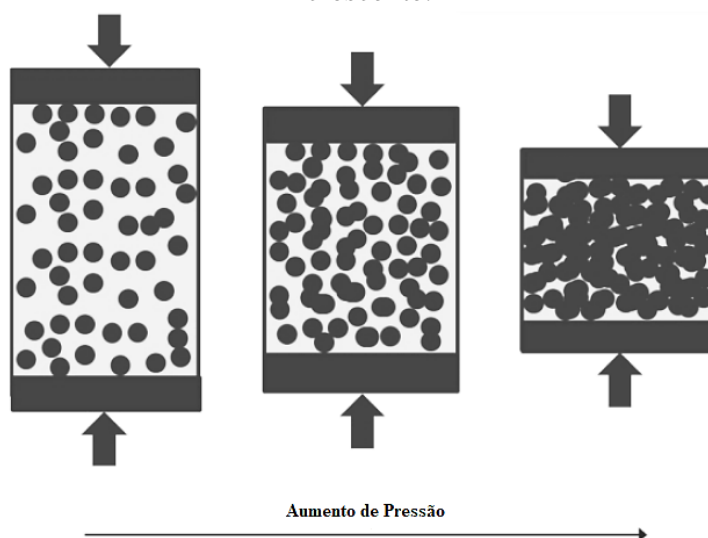
Conforme German (2005), dentre os mais diversos processos utilizados na compactação, podem ser destacados:

- Compressão uniaxial a frio: Aplica-se uma pressão vertical através dos punções que ficam alocados dentro da matriz, ou molde, com os pós confinados internamente;
- Compressão uniaxial à quente: aplica-se a mesma técnica da uniaxial a frio, a única diferença apresenta-se a presença do calor;
- Compressão isostática a frio: confina-se o pó num recipiente que utiliza uma membrana flexível para isolá-lo de um meio líquido e, então, pressuriza-se de forma hidrostática e em todas as direções para causar a densificação do pó;
- Compressão isostática à quente: de forma similar à técnica da isostática a frio, porém com a aplicação do calor.

A compactação do pó metálico, considerando os dois mais comuns processos (uniaxial e isostática), pode ser vista como um processo que compreende em três etapas (figura 7), sendo que os mesmos se sobrepõem: no estágio inicial, as partículas do pó dispõem-se e rearranjam-se de modo a eliminar os vazios, sendo que a pressão aplicada deve ser suficiente para superar o atrito interno da massa do pó; no segundo estágio, a deformação plástica torna-se contribuinte para o processo, sendo aplicada nos pontos de contato entre as partículas; no terceiro estágio, devido ao encruamento dos estágios anteriores, a deformação plástica torna-se generalizada,

acompanhada de cisalhamento e geração de novas superfícies, levando as partículas a quebrarem, aumentarem a adesão e formarem partículas menores (KLAR; SAMAL, 2007; SKOTNICOVÁ; KURSA; SZURMAN, 2014).

Figura 7 – Processos de compactação com pressão crescente.



Fonte: Skotnicová, Kursá e Szurman (2014, com adaptações).

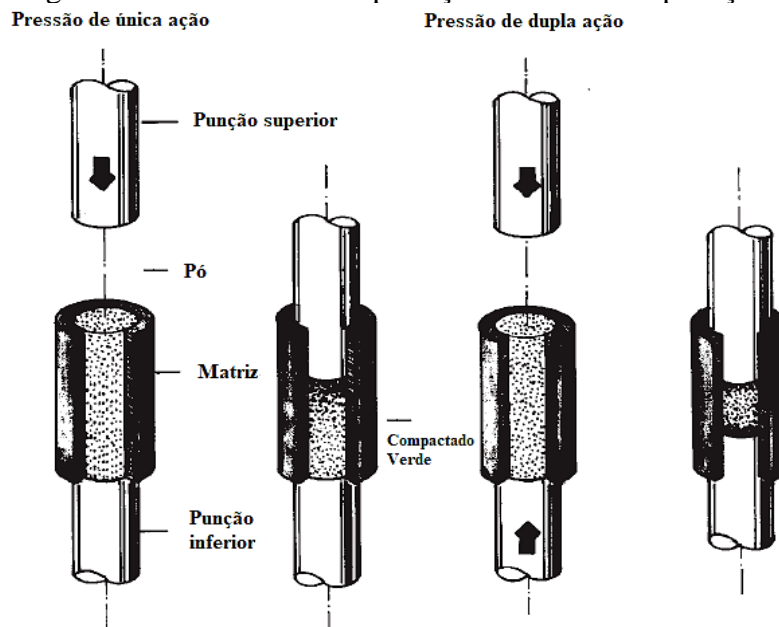
A técnica de compactação pode ser caracterizada pelos movimentos do punção superior e inferior dentro da matriz de compactação. A pressão que os punções exercem (figura 8) pode ser dividida em pressão de única ação ou pressão de dupla ação. No primeiro, o punção inferior e a matriz encontram-se estacionários e executa-se a operação de prensagem através do punção superior. No segundo, apenas a matriz encontra-se estacionária e executa-se a operação através do punção superior e inferior. O resultado da compactação chama-se “compactado verde” (UPADHYAYA, 2002).

Em concordância com Yefimov e Naboychenko (2009), Samal e Newkirk (2015) e Chiaverini (2001), a compressibilidade de um pó pode ser afetada por diversos fatores:

- Dureza do metal ou da liga metálica sob compactação;
- Forma da partícula, que, geralmente, quanto mais irregular for a partícula menor a sua compressibilidade;
- Porosidade, caso seja caracterizada com possuir poros internos finos, durante a compactação, elas podem reter ar no seu interior, prejudicando a compressibilidade. Desse modo, pós isentos de poros têm maior compressibilidade;

- Uma boa composição granulométrica favorece a compressibilidade dos pós metálicos;
- Substâncias não-metálicas, tais como óxidos não reduzidos, reduzem a compressibilidade devido sua dureza e densidade relativa;
- Presença de lubrificantes sólidos, devido sua massa baixa e o volume que ocupam na massa do pó;
- A adição de elementos de liga tais, como grafita e enxofre, geralmente prejudicam a compressibilidade.

Figura 8 – Métodos de compactação de única e dupla ação.



Fonte: Upadhyaya (2002, com adaptações).

4.1.6 Sinterização

Em 1993, Thummler e Oberacker já expunha que a sinterização pode ser definida como um tratamento térmico de compactado poroso a fim de alterar suas propriedades direcionando-as para as propriedades de um corpo livre de poros. Já German (2010), descreve como o processo através do qual o corpo reduz a energia de superfície pela retirada das superfícies livres, com a eliminação secundária das área de contorno de grão via crescimento de grão. Em outras palavras Kang (2004), define que a sinterização pode ser conceituada como um processo físico, termicamente funcional, onde se obtém uma resistência mecânica em razão do contato mútuo entre um conjunto de partículas de um determinado material.

German (2014) classifica em duas linhas a produção de sinterizados pela indústria: a primeira se concentra na densificação e no aumento da resistência sem adotar mudanças dimensionais; a segunda, porém, tem a finalidade de fabricar elementos que evidenciem uma densificação minimizada, ou melhor, que proporcionem uma porosidade controlada. Com o aquecimento, em temperaturas abaixo do ponto de fusão, as partículas unem-se de forma coerente numa massa sólida e a integridade estrutural da peça obtida, por metalurgia do pó, deriva da técnica da sinterização. Os poros eliminam-se enquanto as partículas se unem durante a sinterização a alta temperatura, que corresponde, normalmente, entre 50 % a 80 % da temperatura de fusão do material (KANG, 2004).

A principal força motriz que apresenta na sinterização deve-se a redução da energia total do sistema ($\Delta G_{\text{Gibbs}} < 0$) associada às áreas de superfícies livres e das interfaces, devido a força termodinâmica. Considerando que o sistema tende para o estado de uma mínima energia, a determinadas condições, pode ser determinada pela equação 5. As tensões, decorrentes das superfícies e interfaces tendem a diminuir pela redução da área. Nos pós, existe um excesso de energia atribuído à elevada área de superfície. Durante a sinterização, essa área de superfície diminui pelo aumento da área de contato, necessitando, para assegurar a continuidade da sinterização, que os átomos tenham mobilidade suficiente para atingir novas posições, sendo essa mobilidade atômica dependente da temperatura (GERMAN, 2014; PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

$$\Delta G = \Delta G_S + \Sigma \Delta G_i < 0 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde,

ΔG = Variação de energia livre total;

ΔG_S = Variação de energia interfacial;

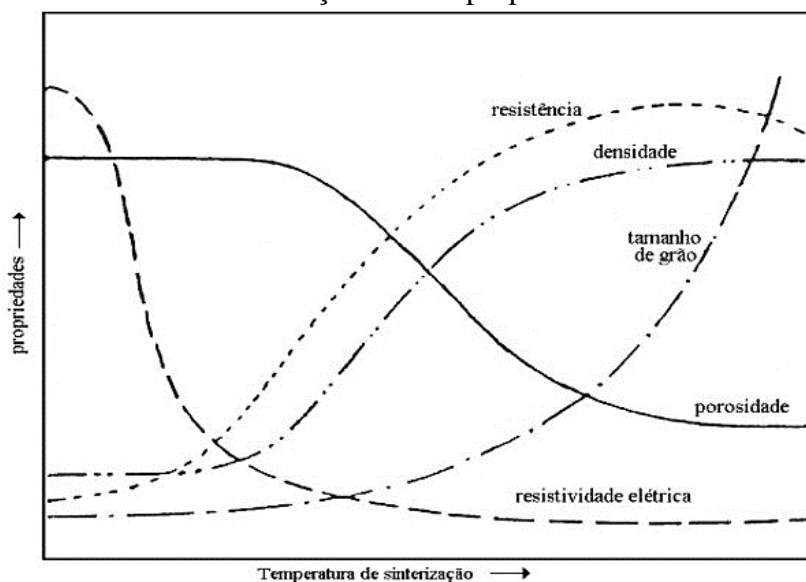
ΔG_i = Variação de energia de outro processo.

Na etapa da sinterização de uma mistura de pós ocorre a difusão dos elementos de liga com objetivo de formar uma liga com maior homogeneidade, no entanto cada um desses elementos apresentam um diferente coeficiente de difusão. Normalmente, a taxa de difusão apresenta-se baixa e, portanto, a homogeneização da microestrutura ocorre com uma certa lentidão se comparada a outros fenômenos. A homogeneidade da sinterização depende da

difusividade dos constituintes, da área de contato entre os elementos de liga e do tamanho das partículas (BRITO; MEDEIROS; LOURENÇO, 2007).

Com o aumento da temperatura de sinterização aumenta-se o tamanho do grão, densidade e resistência do material, diminuindo, assim, a porosidade e resistividade elétrica (figura 9). A evolução do processo de sinterização associa-se, além do controle da temperatura, da distribuição de tamanho de partículas na massa de pó e das propriedades, ao controle da atmosfera de sinterização (GERMAN, 2010).

Figura 9 – Efeitos do aumento da temperatura de sinterização com as propriedades.



Fonte: Chang e Zhao (2013, com adaptações).

A difusão depende dos movimentos de vibração dos átomos, que dependem da temperatura, ou seja, a oscilação dos átomos aumenta com a temperatura, seja na fase sólida ou líquida. O fluxo de átomos torna proporcional ao gradiente de concentração do elemento que se difunde na direção da difusão e o coeficiente de difusão caracteriza a constante de proporcionalidade. Esse coeficiente determina a facilidade com que o átomo de um intencionado elemento se desloca na rede cristalina de outro. A equação 6 mostra a dependência do coeficiente de difusão (D) em relação à temperatura. Com a vibração térmica, os movimentos dos átomos devem ocorrer se houver espaço livre adjacente ao átomo ou se este tiver energia satisfatória para quebrar ligações químicas que o une a seus átomos vizinhos. Átomos substitucionais, geralmente, difundem-se por um mecanismo de vacância, enquanto os menores

átomos intersticiais migram forçando seu sentido entre os átomos maiores, ou seja, intersticialmente (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009; SANTOS, 2017).

$$D = D_0 \exp \frac{-Q_{ID}}{RT} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde,

D_0 = Constante;

Q_{ID} = Energia de ativação;

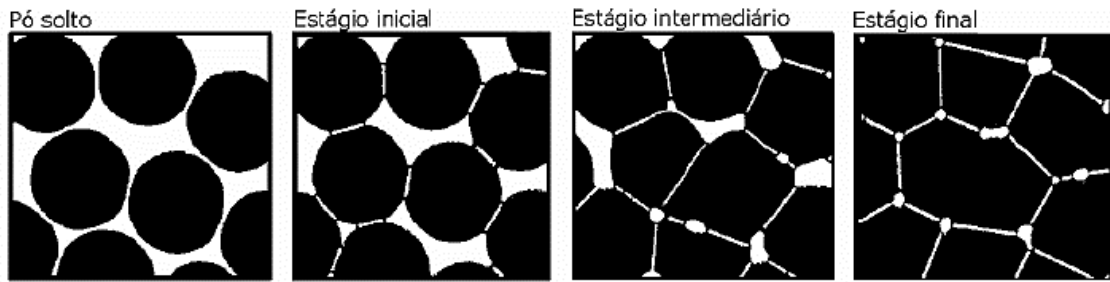
R = Constante dos gases;

T = Temperatura absoluta.

Segundo German (2010), durante a sinterização, alguns estágios geométricos formam-se em virtude do transporte da matéria (difusão), sendo divididos em três principais estágios (figura 10):

1. Estágio Inicial: com o início do aquecimento, as partículas entram em contato iniciando a difusão dos átomos, nessa coesão do compactado inicia a formação da continuidade de matéria, chamada de pescoço. Entretanto, a identidade dos pós se mantém preservada, pois o baixo volume do pescoço constitui uma curta massa das partículas do pó. Nesse estágio, uma pequena aproximação dos centros das partículas tende a uma curta retração de volume;
2. Estágio Intermediário: as partículas perdem a sua identidade com o crescimento da relação raio dos pescoços com raio das partículas. A densificação e crescimento de grãos do material tornam-se evidentes. Em decorrência do aumento na continuidade da matéria, com consequente diminuição no volume de poros, têm-se uma maior retração no volume do sinterizado;
3. Estágio Final: acontece o isolamento e arredondamento dos poros, que se apresentam fechados, perdendo a sua forma irregular, caracterizando uma densidade entre 90 a 95 % da densidade teórica. A presença de gases insolúveis no metal base faz com que a densificação não seja total, porém pode ser total caso os poros estejam vazios ou existam gases solúveis no metal de base.

Figura 10 – Estágios principais no processo de sinterização.



Fonte: German, (2010, com adaptações).

O surgimento de tensões ao longo do volume do sinterizado deve-se ao aumento da difusão, sendo mais evidente durante o primeiro estágio da sinterização, pois tem a influência direta do processo da compactação, onde se associa a área de contato existente entre as partículas no início do processo. A equação de Laplace (equação 7) apresenta essa tensão (σ) associada a curvatura das superfícies das partículas em contato. Para o caso particular de duas esferas com raios positivos (partículas) têm-se tensões trativas na região dos contatos entre as partículas (equação 8) e compressivas no caso das superfícies côncavas dos poros (equação 9). As tensões trativas, através do contato entre as partículas, podem proporcionar valores bastante altos durante o aquecimento, sendo que as tensões compressivas sobre os poros também podem ter valores elevados. Essas tensões atuam como forças motrizes para o fluxo de matéria em direção ao pescoço, com a redução da energia de superfície, as tensões diminuem e o processo torna-se mais lento (GERMAN, 2010; SKOTNICOVÁ; KURSA; SZURMAN, 2014).

$$\sigma = \gamma [(x)^{-1} - (p)^{-1}] \quad (\text{Equação 7})$$

$$\sigma_T = \gamma (p)^{-1} \quad (\text{para } x \gg p) \quad (\text{Equação 8})$$

$$\sigma_C = 2 \gamma (r)^{-1} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde,

γ = Energia de superfície;

x = Raio do pescoço;

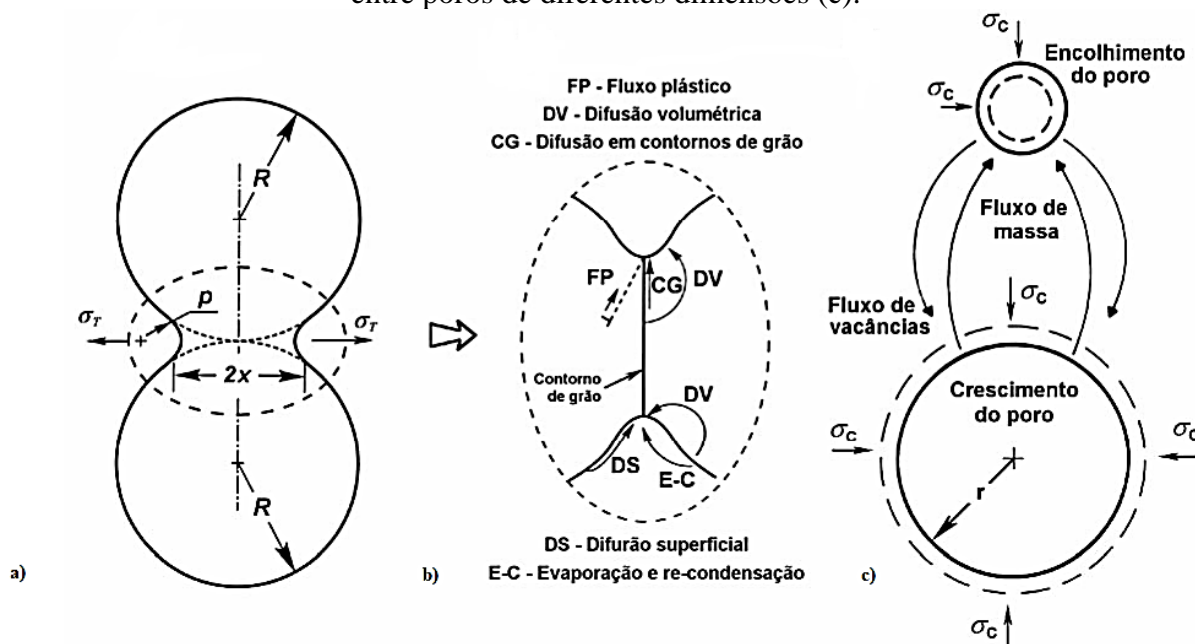
p = Raio do perfil circular do pescoço;

r = Raio do poro.

Superfícies côncavas nos contatos entre as partículas (com raio p) submetem-se a tensões de tração (σ_T) sofrendo escoamento plástico ao alcançar a tensão crítica do material,

formando o crescimento do contato. Os poros submetem-se à compressão (σ_c) tendendo a promover o fechamento dos mesmos. A figura 11 “a)” e “c)” mostram esses efeitos.

Figura 11 – Tensões de Laplace trativas na interface entre as partículas (a), modos de difusão na região próxima ao pescoço (b) e tensões de Laplace e fluxo de vacâncias entre poros de diferentes dimensões (c).



Fonte: German (2010, com adaptações).

Por meio do transporte de massa, a sinterização acontece. Esse mecanismo pode ser dividido em transporte de átomos ou íons individuais (difusão superficial, difusão volumétrica via vacâncias e intersticiais, difusão em contorno de grão, evaporação e re-condensação) e em transporte coletivo (fluxo plástico, fluxo viscoso, deslizamento de contorno de grão, rotação de partículas). A difusão superficial (DS) acontece, de fato, durante todo o processo de sinterização, porém nas temperaturas mais baixas. Essa difusão precisa de uma pequena energia de ativação, sendo disponibilizada por meio da energia livre de superfície ao longo do aquecimento. Deste modo, o transporte dos átomos na superfície convexa cresce proporcionando a oscilação dos átomos do material da matriz em direção ao pescoço. A difusão em contorno de grão (CG) também acontece em baixas temperaturas, sendo dependente da estrutura atômica do material e do ângulo entre grãos adjacentes. Já em temperaturas mais elevadas, a difusão volumétrica (DV) considera-se o processo dominante.

Em razão da autodifusão de átomos ocorrer com maior probabilidade pela movimentação de vacâncias, os átomos transitam no sentido inverso das mesmas. Sendo assim, observa-se a difusão de átomos na superfície com maior curvatura para àquela com curvatura

menor. Observa-se também o mesmo efeito para as pressões de vapor próximo à superfície, tendo uma pressão maior quanto maior a curvatura da mesma. Com isso, apresenta uma maior probabilidade de evaporação em curvaturas maiores e de re-condensação para curvaturas menores. Esses efeitos encontram-se ilustrados na figura 11 “b)”, no processo de crescimento dos contatos entre as partículas e na figura 11 “c)”, no coalescimento dos poros maiores (com menor curvatura) em detrimento dos menores (maior curvatura) (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 2010).

Um fator de primordial importância durante o processo de sinterização deve-se à atmosfera na qual os componentes se submetem. Intuitivamente, o controle na atmosfera evita interações devido à alta temperatura do material a ser sinterizado com seu ambiente. No caso de metais e ligas, a escolha da atmosfera dá-se para evitar a oxidação para obter superfícies limpas. Entretanto, a função da atmosfera controlada engloba uma amplitude muito maior. De fato, influencia expressivamente na deslubrificação, a transferência de calor, redução de óxidos, controle de elementos químicos intersticiais, etc. Todos esses aspectos influenciam a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas finais dos componentes sinterizados. As atmosferas comumente utilizadas podem ser: vácuo, hidrogênio, gases nobres (argônio e hélio), amônia dissociada, nitrogênio e metano (BLAIS, 2010).

4.2 Titânio

O titânio (Ti) apresenta ser um metal de transição que possui número atômico de 22 e massa atômica de 47,90 u, constituído de cor branca metálica. Considera-se o quarto metal estrutural mais abundante na superfície terrestre e o nono na gama de metais industriais, sendo um elemento litófilo. Possui uma massa específica de 4,45 g/cm³, ponto de fusão 1.668 °C e sua ebulição acontece a 3.260 °C. Encontra-se presente em meteoritos e no sol. Algumas rochas obtidas durante a missão lunar, Apollo 17, evidenciaram a presença de 12,1 % de Ti (como o TiO₂) (HAYNES, 2017).

O titânio possui uma excelente resistência mecânica e à corrosão (quase tão resistente quanto à platina), baixa condutividade térmica e elétrica. Consiste em um metal leve, forte e de fácil fabricação com baixa densidade (40 % da densidade do aço). Quando puro torna-se bem dúctil e fácil de trabalhar. O ponto de fusão relativamente alto faz com que seja útil como um metal refratário. As ligas de titânio possuem elevada relação entre resistência mecânica e massa, podendo ser tão resistentes quanto o aço, mas 45 % mais leve e 60 % mais denso que o alumínio,

porém duas vezes mais resistentes. Tais características fazem com que o titânio seja muito resistente à fadiga. No meio industrial, nas mais variadas áreas, pode ser adicionado a uma gama de ligas em diferentes composições, tendo a possibilidade de melhorar as suas propriedades. Um outro ponto importante do Ti concentra-se na sua biocompatibilidade, não sendo tóxico ao ser humano (CHRISTIE; BRATHWAITE, 1998; HAYNES, 2017).

Pode ser obtido, atualmente, por seis tipos de processos: *Kroll*, *Hunter*, redução eletrolítica, redução gasosa, redução com plasma ou redução metalotérmica. Dentre esses, destaca-se o processo *Kroll*, como principal responsável pela maioria do titânio metálico produzido no mundo ocidental. O titânio puro obtido pelo processo *Kroll* apresenta-se um pouco dúctil, não podendo ser transformado em pó por cominuição no processo convencional de moagem. Pode-se hidrogenar o metal em um processo conhecido como Hidrogenação – Desidrogenação (HDH). Utiliza-se o processo em um forno a vácuo, introduzindo o hidrogênio, onde formam os hidretos. O hidrogênio ocupa os interstícios e amplia a estrutura cristalina, acarretando em distorções em torno de 20 % que, conseqüentemente, fragiliza-o. Desta forma desenvolve-se inúmeras trincas e fissuras. Após a fragilização, segue o processo de cominuição, em um moinho, onde se obtém o pó. Ao final da moagem, os hidretos devem ser desgaseificados, utilizando novamente o processo a vácuo, eliminando-os. O processo HDH requer equipamentos especiais com alta complexidade, tornando com o custo de produção relativamente elevado (FROES et al., 2004; QIAN; FROES, 2015).

Além da afinidade do titânio com o hidrogênio, outros elementos, tais como nitrogênio, oxigênio e carbono, também apresentam extrema afinidade e formam soluções sólidas intersticiais. O oxigênio, principal entre eles, forma óxidos em uma longa série estequiométrica, desde TiO até Ti₇O₁₂, cada um exibindo um espectro de cores diferentes. Esse metal forma uma camada passiva de óxido quando exposto ao ar. A presença dessas fases tende a afetar as propriedades mecânicas da liga. Essa elevada reatividade com os gases atmosféricos também dificulta e encarece os processos de fabricação (LEYENS; PETERS, 2003; LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). De acordo com Panigrahi e Godkhindi (2006), a sinterização utilizando o titânio e suas ligas tende a ser um processo complexo em virtude da sua elevada reatividade, oxidação e anomalias nos mecanismos de difusão e transformação de fase.

A produção mundial dos concentrados de titânio (rutilo e ilmenita) aumentou em torno de 13 % entre os anos de 2016 e 2017, percentual bastante significativo já que no período anterior, 2015 e 2016, houve uma diminuição em torno de 5 %. Os três maiores produtores mundiais dos concentrados de titânio em 2017 concentraram-se, em percentuais aproximados,

na África do Sul (10 %), Austrália (10 %) e China (6 %). A Austrália e a China detêm as maiores reservas mundiais de titânio, em torno de 16 % e 12 % respectivamente. O Brasil possui, aproximadamente, 2 % das reservas mundiais e, no ano de 2017, produziu em torno de 0,4 % da produção mundial. Cerca de 90 % dos concentrados minerais de titânio foram consumidos pelos produtores de pigmentos domésticos de dióxido de titânio (TiO_2), enquanto os 10 % restantes foram usados em revestimentos de solda e na fabricação de carbonetos, produtos químicos e metais. Em relação aos metais, 80 % foi utilizado em aplicações aeroespaciais, os 20 % restantes foram aproveitados em armadura, processamento químico, *hardware* marítimo, implantes médicos, geração de energia, consumo e outras aplicações (OBER, 2018).

4.3 Níquel

O níquel (Ni) pode ser definido como um metal de transição que possui número atômico de 28, massa atômica de 59 e massa específica de $8,5 \text{ g/cm}^3$. Possui uma cor branco prateado, sendo dúctil e maleável. Apresenta ser o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. Possui ponto de fusão a $1.453 \text{ }^\circ\text{C}$ e ebulição a $2.732 \text{ }^\circ\text{C}$. Raramente pode ser encontrado na forma pura, porém pode ser detectado em minérios chamados de garnierita, millerita, pentlandita e pirrotita, além de minérios complexos conhecidos como lateritas. Todos esses minérios devem primeiro ser extraídos da terra e depois purificados em refinarias. O referido metal faz parte da composição das chuvas e da água dos oceanos, sendo emitido também durante as erupções vulcânicas. Também pode ser encontrado no núcleo fundido da terra, sendo a maior fonte de níquel do planeta, porém inacessível. Os cientistas acreditam que o níquel representa aproximadamente 7 a 10 % do núcleo do planeta (STIMOLA, 2007).

Os pós de níquel podem ser produzidos pela decomposição de carbonila de níquel, pela redução da solução aquosa de um sal de níquel com hidrogênio sob pressão (o processo de *Sherritt*), por atomização a gás inerte ou água e por processamento mecânico. Destes, a decomposição de carbonila de níquel e o processo *Sherritt*, que produzem níquel metálico a partir de seu minério, consideram-se os mais importantes comercialmente (YEFIMOV; NABOYCHENKO, 2009).

O níquel metálico se destaca pela sua relativa resistência às variações da temperatura, à oxidação e à corrosão, e por ser mais duro que o ferro. Outras propriedades que se destacam: as condutividades térmicas e elétricas, e uma excelente propriedade magnética que faz do níquel e suas ligas metálicas bastante valiosos. Em razão dessas características, a demanda de

várias indústrias pelo metal tende a aumentar a produção, porém sendo a de aço inoxidável a mais representativa. Considera-se um metal imprescindível devido a sua performance, de resultados práticos e de grande eficácia, já que o níquel se destaca na melhora das propriedades da maioria dos metais e ligas a que se associa (CARVALHO et al., 2015). Segundo Andrade et al. (2000), cerca de três mil ligas podem ser oferecidas pelo níquel e abrangido por, aproximadamente, trezentos mil produtos.

A produção mundial do níquel aumentou em torno de 0,5 % entre os anos de 2016 e 2017, apesar de ser um número pouco expressivo, este torna-se considerável tendo em vista a diminuição em torno de 1,3 % ocorrida no período anterior, 2015 e 2016. Em 2017, foram considerados como os seis maiores produtores mundiais de níquel, em percentuais aproximados, a Indonésia (19 %), Filipinas (11 %), Canadá (10 %), Nova Caledônia (10 %), Austrália (9 %) e Rússia (9 %). A Austrália e o Brasil possuem as maiores reservas mundiais, em torno de 26 % e 16 % respectivamente. No ano de 2017, o Brasil produziu, aproximadamente, 7 % da produção, tornando-se o sétimo produtor mundial, sendo, aproximadamente, 48 % do níquel primário consumido para produção de aço inoxidável e ligas, 40 % para ligas não ferrosas e superligas, 8 % para galvanoplastia e 4 % para outros usos (OBER, 2018).

4.4 Ligas de Níquel-Titânio

As ligas de Níquel-Titânio (NiTi) fazem parte do grupo de materiais metálicos chamado de Ligas com Memória de Forma (*Shape Memory Alloy – SMA*, no inglês) e de uma classe de materiais conhecida como materiais inteligentes (LEO, 2007). Essas ligas foram desenvolvidas pela primeira vez nos anos 60 por um engenheiro metalúrgico chamado William F. Buehler, ao investigar uma liga não magnética resistente à salinidade para o programa espacial no *Naval Ordnance Laboratory* em Silver Spring, Maryland, EUA. Essa liga apresenta-se com ótimas propriedades elétricas e mecânicas, alta resistência à corrosão e à fadiga, sendo estas iguais ou superiores à do aço inoxidável ABNT 316L e à liga de titânio ASTM F 136 (MICHELON, 2006).

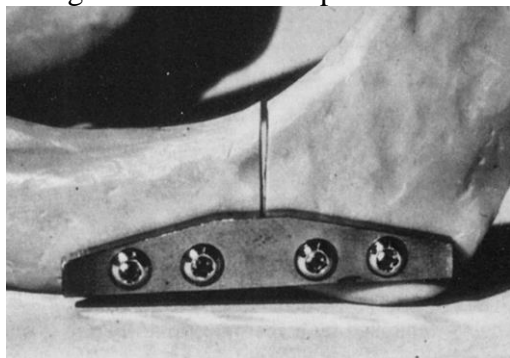
Buehler observou também que possuía uma propriedade incomum, denominada de Efeito de Memória de Forma: após deformada até 8-15 % de deformação, essas ligas foram capazes de recuperar a forma original com um ciclo térmico. Posteriormente, observou-se que tais ligas também foram capazes de recuperar grandes deformações durante os ciclos mecânicos

de carga e descarga realizados a altas temperaturas constantes, o que ensejou a denominação da propriedade conhecida como superelasticidade (SE) (ARTINI, 2017).

Em 1972, a *Unitek Corporation* produziu essa liga para uso clínico, sob o nome comercial de Nitinol, composta por 55 % de níquel e 45 % de titânio. A referida liga metálica denominada possui este nome devido aos seus dois principais elementos da liga: níquel (Ni) e o titânio (Ti), sendo um acrônimo de *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory* (RYHÄNEN, 1999).

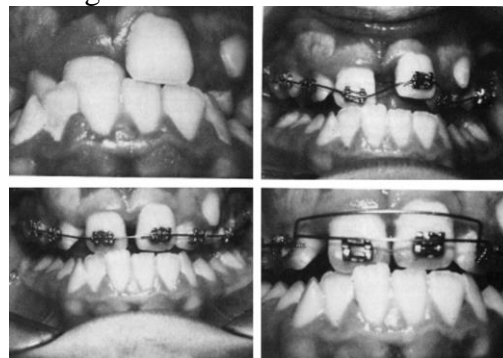
Devido às suas propriedades únicas, que os metais comuns não possuem, as ligas de NiTi representam uma opção atraente para aplicações em vários campos comerciais, seja automotivo, aeroespacial, robótica, biomédica ou ortodontia. Como exemplo, pode-se mencionar as placas superelásticas (figura 12), as quais podem ser fixadas com parafusos para manter o alinhamento ósseo e ficam localizadas em regiões fraturadas, onde a fundição externa não pode ser executada facilmente, como a face, o nariz e as mandíbulas. Como outro exemplo pode-se citar os arcos ortodônticos (figura 13), bastante utilizado e de importante aplicação atualmente. Quando um único dente precisa ser substituído, os implantes dentários periodontais do tipo NiTi também têm sido utilizados (figura 14). O espaçador da vértebra espinhal (figura 15), um dispositivo para tratar a escoliose, pode ser inserido entre duas vértebras para garantir o reforço da coluna vertebral e impedir o movimento traumático durante o processo de cicatrização. Ressalta-se os *stents* auto expansíveis de NiTi (figura 16) proporcionam um diâmetro menor a temperatura ambiente e expandem-se para um diâmetro pré-definido na temperatura corporal (37 °C) (AURICCHIO; BOATTI; CONTI, 2015; ARTINI, 2017).

Figura 12 – Placas Superelásticas.



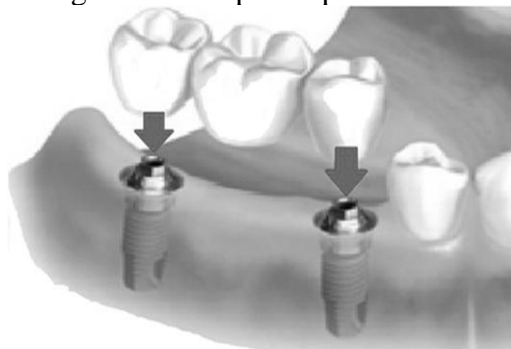
Fonte: Auricchio, Boatti e Conti (2015).

Figura 13 – Arcos ortodônticos.



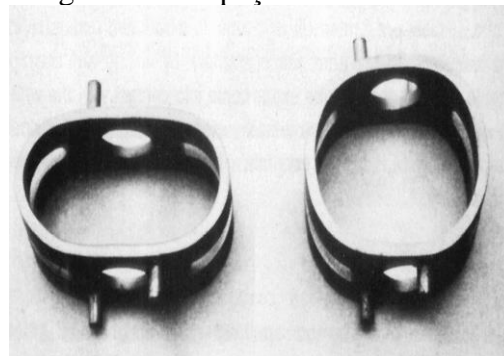
Fonte: Auricchio, Boatti e Conti (2015).

Figura 14 – Implante periodontal.



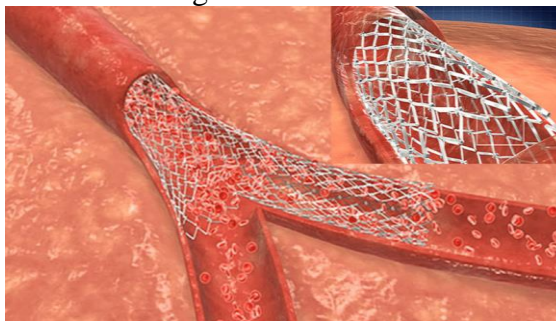
Fonte: Auricchio, Boatti e Conti (2015).

Figura 15 – Espaçador de vértebras.



Fonte: Auricchio, Boatti e Conti (2015).

Figura 16 – Stents.



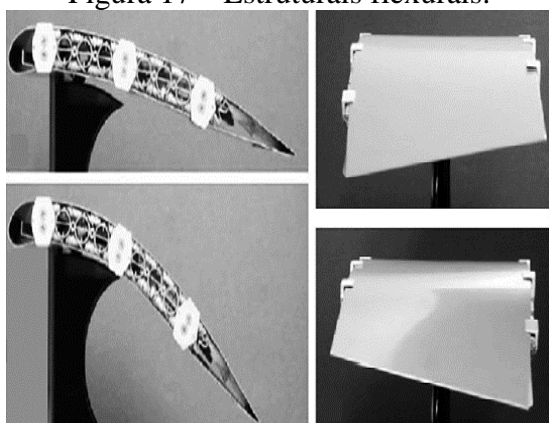
Fonte: Wilson e Cruden (2013).

Além de explorar os efeitos superelásticos ou de memória de forma, dependendo da aplicação biomédica específica, o NiTi também pode ser frequentemente adotado, devido a maior similaridade quanto à resposta mecânica do tecido biológico quando comparado aos materiais médicos convencionais, como o aço inoxidável. Por exemplo, o NiTi apresenta ser menos denso e tem um módulo de elasticidade mais baixo comparado a outros materiais biomédicos padrão. Além disso, o corpo humano oferece um ambiente isotérmico, centrado perfeitamente nas condições necessárias para que ocorra um comportamento superelástico ou efeitos de memória de forma (AURICCHIO; BOATTI; CONTI, 2015).

Desde o sucesso do acoplamento para linhas hidráulicas nos jatos F-14 na década de 1970, as propriedades exclusivas também conquistaram um grande interesse em aplicações aeroespaciais, sendo sujeitas a altas cargas dinâmicas e restrições de espaço geométrico. Como exemplo cita-se um dispositivo que opera aplicando formas estruturais flexurais atuadas por SMA antagônicas que permitem a transformação do perfil da asa por flexão e torção para melhorar o desempenho aerodinâmico (figura 17). Um outro exemplo que pode ser mencionado refere-se ao ruído nos aeroportos gerado durante a decolagem da aeronave, onde dispositivos aerodinâmicos serrilhados ao longo da borda de fuga do motor a jato, conhecido como VGC

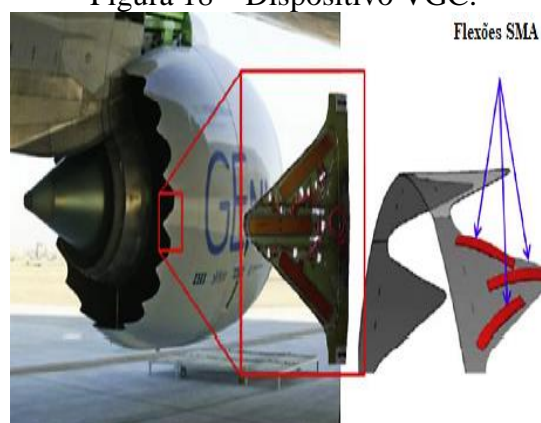
(*Variable Geometry Chevron*), figura 18, mostraram reduzir significativamente o ruído do jato misturando os dois fluxos (AURICCHIO; BOATTI; CONTI, 2015; REGINÁČ, 2016; ARTINI, 2017).

Figura 17 – Estruturas flexurais.



Fonte: Regináč (2016).

Figura 18 – Dispositivo VGC.



Fonte: Regináč (2016).

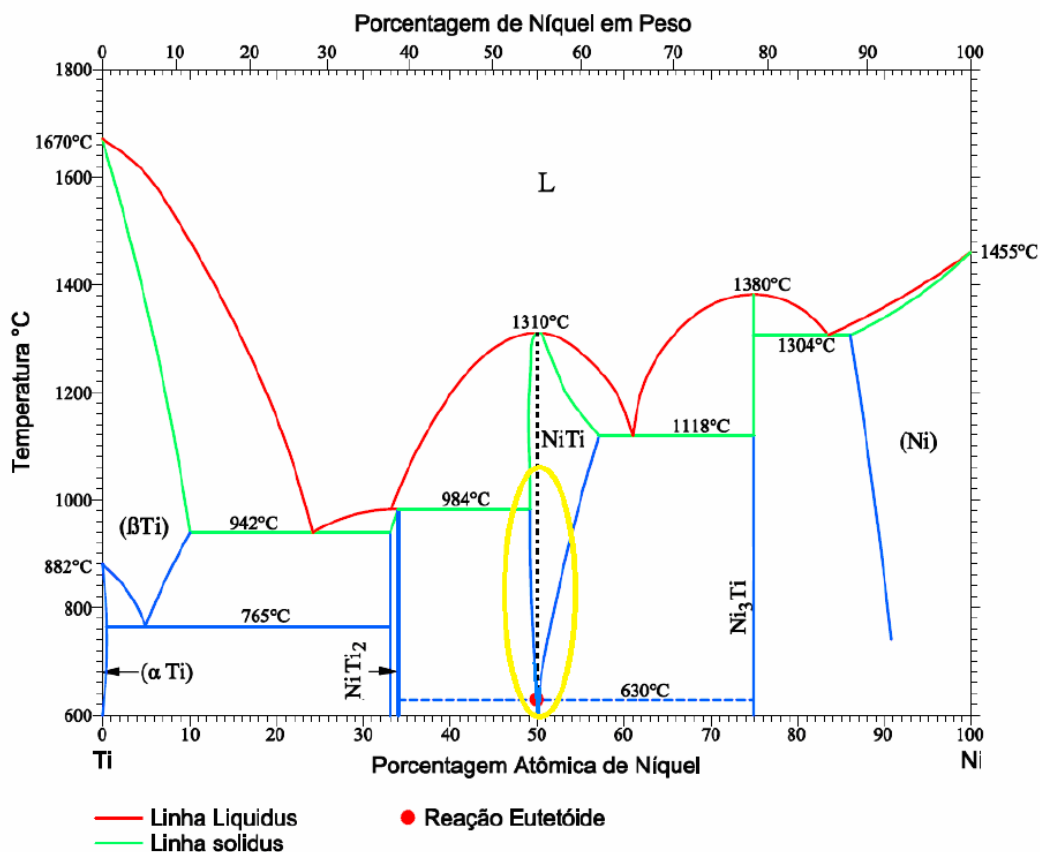
Sun et al. (2012) apontam que apenas um pequeno número de ligas com memória de forma tem sido desenvolvido e apresentado comercialmente no mercado atual. A fabricação da NiTi por metalurgia do pó tem sido um processo alternativo para a obtenção de peças com estrutura homogênea, com composição química sólida e de propriedades isotrópicas. Além disso, as peças produzidas apresentam o formato final a ser utilizado. A melhor combinação de propriedades físicas, químicas e mecânicas associadas à recuperação total da forma original ainda se encontra apenas nas ligas NiTi.

4.4.1 Diagramas de Fases

A condição que determina a temperatura a qual a propriedade do SME se manifesta, baseia-se na quantidade de níquel na composição da liga. Com isso, torna-se de fundamental importância o controle da exata composição química da liga. A figura 19 mostra o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema binário NiTi, sendo a única fase que apresenta o SME e, assim, a única que se deseja constituir e que apresenta uma região com composições equiatômicas (ou próximas). Contudo, essa fase está localizada entre os campos de formação de intermetálicos secundários: NiTi₂ (rica em Ti) e Ni₃Ti (rica em Ni). Com o diagrama, pode ser observado que a solubilidade do campo de solubilização da fase NiTi termina por volta de

630 °C ± 15 °C e precipitados dos intermetálicos NiTi₂ e Ni₃Ti podem ser formados (OTSUKA; WAIMAN, 1998; SCHÜLLER et al., 2004; YU et al., 2013).

Figura 19 – Diagrama de fases do sistema NiTi.



Em regiões próximas à equiatômica, com um pequeno aumento no percentual de Ni, pode ser possível obter endurecimento por precipitação, entretanto um pequeno enriquecimento de Ti não admite a formação de precipitados, uma vez que a linha *Solvus* apresenta-se praticamente na vertical. As fases estáveis adicionais NiTi₂ e Ni₃Ti não apresentam o comportamento de memória de forma, mas a formação dessas fases altera a composição da matriz de NiTi remanescente e, assim, a temperatura de transformação. A diminuição da solubilidade de Ni a temperaturas mais baixas de envelhecimento induz à precipitação da fase metaestável Ni₄Ti₃. Esse precipitado possui uma forte influência sobre a transformação austenita-martensita (BRAM et al., 2002; LIU; YANG; VOIGT, 2003).

Após formados, os intermetálicos demonstram-se extremamente difíceis de serem removidos por tratamentos térmicos subsequentes, por constituírem termodinamicamente mais estáveis do que o NiTi. A formação dessas fases intermediárias está ligada ao processo de

fabricação da liga e a tratamentos térmicos ou termomecânicos posteriores (BERTHEVILLE; NEUDENBERGER; BIDAUX, 2004; ZHU et al., 2005).

4.4.2 Transformações de Fases

Vários fatores influenciam diretamente nas temperaturas de transformação das fases na liga NiTi: processo de obtenção da liga, histórico termomecânico do material, composição química e taxa de resfriamento (SHAW, 2000). Uma variação de apenas 1 % de Ni ou Ti na composição de ligas que apresentam mais de 55 % de Ni pode variar a temperatura de transformação de fase em até 100°C (WU, 2002).

Uma série de fatores determinam as temperaturas de transformação de fase (TTF) das ligas de NiTi: as precipitações de óxidos e intermetálicos secundários, a homogeneidade da microestrutura e a quantidade de níquel na fase NiTi (CLUFF; CORBIN, 2010; BERTHEVILLE; NEUDENBERGER; BIDAUX, 2004). A presença de óxidos e intermetálicos na referida liga altera a estequiometria da fase NiTi: a formação dos intermetálicos (Ni₃Ti e Ni₄Ti₃) nas ligas ricas em níquel consome mais níquel do que titânio e a precipitação de óxidos (TiO₂ e Ti₂O₃) consome mais titânio.

Segundo Cluff e Corbin (2010), na metalurgia do pó utiliza-se baixa velocidade de aquecimento próximo da temperatura de início de formação de fases, a partir dos 500 °C, para aumentar a homogeneidade das fases na liga. Heterogeneidades de composição numa amostra fazem com que a liga apresente TTF diferentes daquelas esperadas para sua composição. Portanto, torna-se importante para as propriedades do material que a liga esteja a mais homogênea possível. Em relação à quantidade de níquel na fase NiTi, a literatura informa que a alteração de 0,1 % de níquel na fase NiTi altera em aproximadamente 10 °C na temperatura inicial da martensita (OTSUKA; WAYMAN, 1998; BERTHEVILLE; NEUDENBERGER; BIDAUX, 2004; SCHÜLLER et al., 2004).

A quantidade de níquel na fase NiTi evidencia-se como fator primordial para determinar as temperaturas de transformação, ou seja, ela influencia diretamente nas propriedades mecânicas da liga. As composições das ligas com níquel, em percentagem atômica, acima de 57 % também apresentam baixo valor de dureza devido à incapacidade de solubilização do níquel antes do resfriamento da liga (HORNBUCKLE et al., 2015).

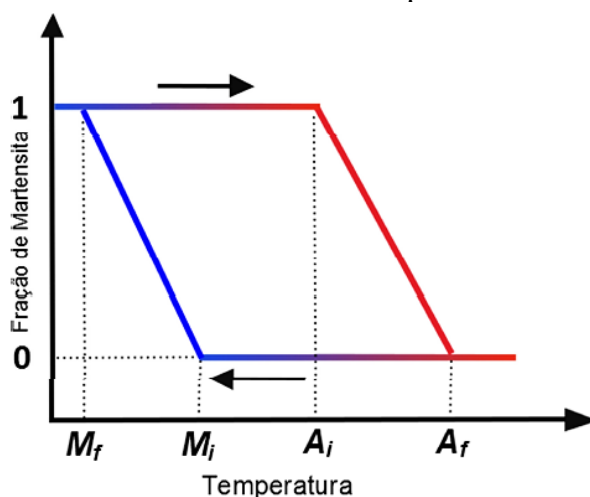
O fenômeno de transformação de fase torna-se presente na liga evidente, conferindo-a propriedades especiais. A mudança de estrutura ocorre através de dois modos principais:

temperatura e tensão. Esses dois modos atuam como variáveis que afetam a transformação devido aos efeitos: associação da entalpia livre da matriz e a fase produto, e assim o equilíbrio entre eles não só depende de variações em temperatura e composição, mas também da tensão; à nucleação e processos de crescimento associado com tensões cisalhantes que vão interagir com tensões atuantes no interior, ou aplicada, a amostra (OTSUKA; REN, 2005).

Devido às mudanças necessárias de temperatura para que ocorra a transição de fase, as ligas com memória de forma recebem as terminologias: M_i e M_f , temperaturas de início e fim da formação da martensita, respectivamente; A_i e A_f , temperaturas de início e fim da formação da fase austenita, respectivamente. Essas duas fases tendem a ser as principais nas transformações de fases na liga NiTi, porém caso haja a transformação para uma estrutura romboédrica induzida por tensão, pode ter as temperaturas R_i e R_f , temperatura fase R inicial e fim da formação da fase R, respectivamente (OTSUKA; WAYMAN, 1998; DUCOS, 2006).

A figura 20 mostra, esquematicamente, a evolução da fração volumétrica de martensita em função da temperatura no estado livre de tensões. Observa-se que durante o aquecimento a transformação percorre a curva superior. Quando se atinge a temperatura A_i , tem o início de formação da austenita, cuja transformação evolui até atingir 100 % na temperatura A_f . No resfriamento, a transformação segue na parte inferior da curva. Na temperatura M_i começa a formação da fase martensita até atingir a temperatura M_f , onde apresenta 100 % da martensita (OTSUKA; REN, 2005). De acordo com Duerig, Melton e Stöckel (2013), as amplitudes térmicas $A_i - M_f$ e $A_f - M_i$ relacionam-se com a existência de uma energia elástica intrínseca durante a mudança de fase designada de histerese de transformação.

Figura 20 – Esquema da evolução volumétrica da martensita com a temperatura.

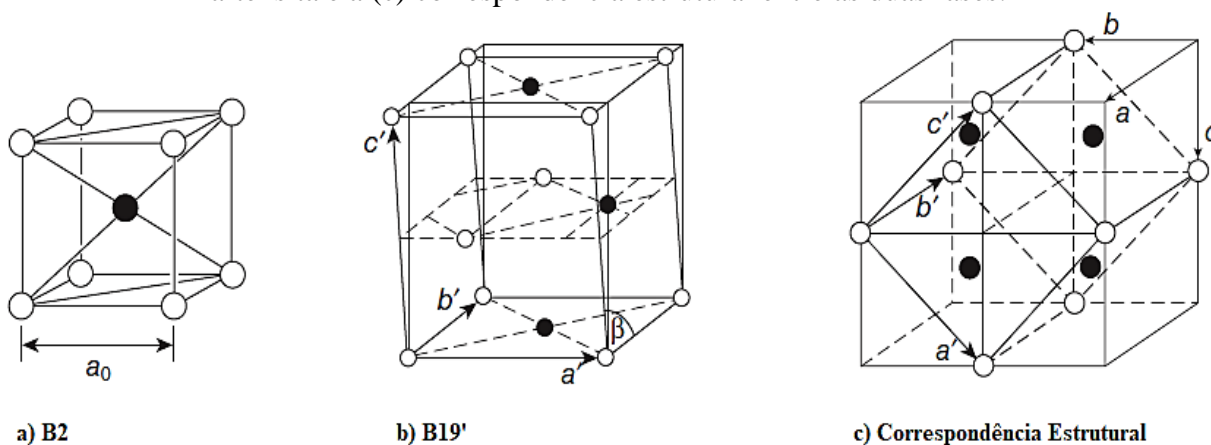


Fonte: Otsuka e Ren (2005, com adaptações).

Nas ligas NiTi a austenita apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) do tipo B2, onde os átomos ocupam as posições dos vértices e do centro de um cubo (figura 21 “a”). Já a martensita, detém uma estrutura cristalina em uma simetria monoclnica do tipo B19’, em que o maior lado pode ser inclinado em relação à base da célula (figura 21 “b”). A correspondência estrutural entre a fase B2 e a B19’ pode ser observada na figura 21 “c”). O tipo B19 significa uma estrutura ortorrômbica, em virtude de uma deformação desigual relativa às direções $\langle 110 \rangle$ da estrutura austenítica, oriunda da adição do cobre; e o apóstrofo (’) indica que ela sofreu deformação adicional por cisalhamento. Além dessas duas fases, sob certas condições, uma fase intermediária, chamada de fase R, também pode aparecer em uma estrutura trigonal (ou romboédrica) (SAIGAL; FONTE, 2011; MIYAZAKI; KIM, 2011).

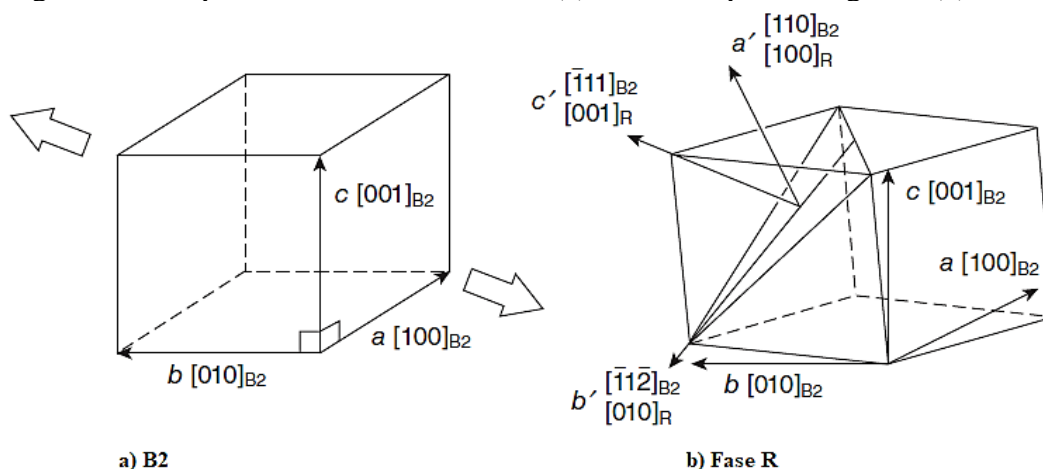
Caso as ligas sejam apenas recozidas, a transformação martensítica pode ocorrer em uma única etapa, do tipo $B2 \rightarrow B19'$, entretanto se essas ligas forem cicladas termicamente ou passarem por tratamentos termomecânicos, a transformação poderá ter a fase R intermediária, ou seja, da fase parente (B2) para a fase R, e desta para a fase martensítica (B19’) do tipo $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. A partir da célula B2 cria-se a fase R pelo alongamento de uma das 4 direções equivalentes $\langle 111 \rangle$. No eixo principal do sistema selecionado como $[100]_d \parallel [110]_{B2}$, $[010]_d \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{B2}$ e $[001]_d \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{B2}$, descreve-se a distorção pela matriz de deformação de Bain. A distorção romboédrica aumenta com o decréscimo da temperatura, sendo este efeito mais acentuado para as ligas de NiTi ricas em Ni. Na figura 22 “a)” e “b)” ilustra-se a distorção romboédrica da fase cúbica B2 para a fase R (SABURI, 1998; MIYAZAKI; KIM, 2011; LUKÁŠ et al.,2002).

Figura 21 – Esquema da célula unitária da (a) austenita que dá origem a (b) martensita e a (c) correspondência estrutural entre as duas fases.



Fonte: Miyazaki e Kim (2011).

Figura 22 – Esquema da célula unitária da (a) austenita que dá origem a (b) fase R.



Fonte: Miyazaki e Kim (2011).

Existem várias fases que são observadas no sistema NiTi, onde duas das fases formadas deve-se a transformação martensítica a partir da fase austenítica, seja a monoclinica B19' ou a R. Além disso, várias outras fases formam-se durante o processo de envelhecimento em ligas ricas em Ni, como resultado da precipitação. Na tabela 2 encontra-se um resumo com a estrutura cristalina e a informação cristalográfica relevante de vários precipitados das ligas NiTi (ADHARAPURAPU, 2007).

Tabela 2 – Resumo da informação cristalográfica em várias fases encontradas em sistema de liga de NiTi.

Fase	Estrutura Cristalográfica	Grupo Espacial
NiTi Austenita	Cúbica B2	Pm-3m
NiTi Martensita	Monoclinica B19'	P2 ₁ /m
NiTi fase R	Trigonal	P3
NiTi ₂	Cúbica	Fd-3m
Ni ₄ Ti ₃	Romboédrica	R3
Ni ₃ Ti ₂	Tetragonal, Ortorrômbica	I4/mmm Bbmm
Ni ₃ Ti	Hexagonal DO ₂₄	P6 ₃ /mmc

Fonte: Adharapurapu (2007).

Do ponto de vista termodinâmico, as transformações martensíticas podem ser caracterizadas pela busca de um mínimo de energia livre, portanto a fase estável tende a ser aquela de menor energia. Como as transformações martensíticas não apresentam variação da composição, as curvas de energia livre de ambas as fases, B2 e B19', podem ser representadas em função da temperatura, como demonstrado na figura 23, sendo que T₀ representa a

temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as duas fases, $\frac{1}{2}(M_i + A_i)$, abaixo de T_0 a energia livre da martensita tende a ser menor e termicamente estável. Acima de T_0 , a austenita passa a ser a fase termodinamicamente estável. Como existe barreira para nucleação da martensita, surge a necessidade de um super-resfriamento até a temperatura M_i para que se inicie a transformação de fase. A variação da energia associada com a transformação martensítica pode ser representada pela equação 10 (FUNAKUBO; KENNEDY, 1987; OTSUKA; WAYMAN, 1998).

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta G_Q^{A \rightarrow M} + \Delta G_{\eta Q}^{A \rightarrow M} \quad (\text{Equação 10})$$

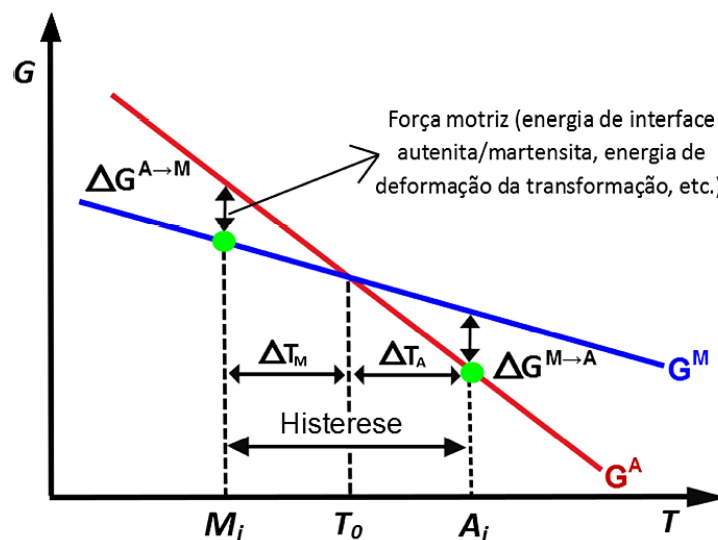
Onde,

$\Delta G^{A \rightarrow M}$ = Variação de energia da transformação martensítica;

$\Delta G_Q^{A \rightarrow M}$ = Variação de energia da transformação da fase austenita para a martensítica;

$\Delta G_{\eta Q}^{A \rightarrow M}$ = Variação de energia não química de oposição à transformação.

Figura 23 – Representação esquemática da variação das energias livre em função das temperaturas M_i e A_i .

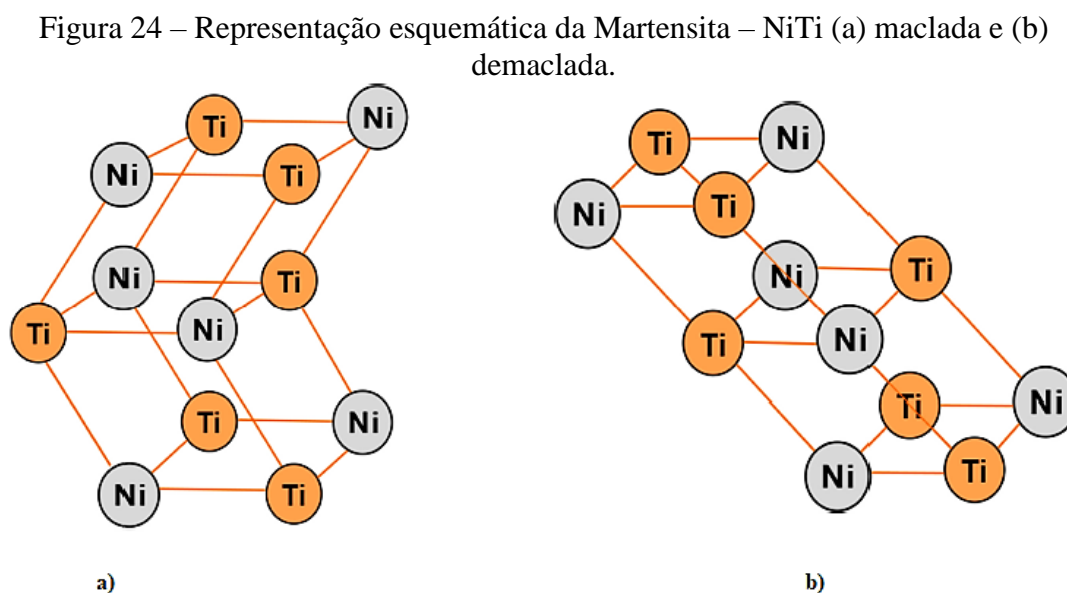


Fonte: Otsuka e Ren (2005, com adaptações).

A transformação martensítica apresenta-se como um tipo especial de transformação de fase que ocorre no estado sólido, sem difusão e derivada da movimentação coordenada e cooperativa entre os átomos da interface que separa a fase matriz da fase produto. O crescimento

dos cristais deve-se por movimentos coordenados de muitos átomos do cristal matriz. Essas transformações podem ser termoelásticas ou não termoelásticas. As termoelásticas, cristalograficamente reversíveis, consiste na reversão da martensita para a austenítica e vice-versa, com a mesma orientação original, por movimento cooperativo dos átomos. No entanto, as transformações não termoelásticas possuem as interfaces entre as fases B2 e B19' imóveis, uma vez que a martensita cresce ligeiramente até um determinado tamanho crítico e a transformação reversa só se deve ocorrer por renucleação (OTSUKA; REN, 2005; NISHIYAMA, 2012).

A fase B19', quando induzida termicamente e livre de tensões, denomina-se martensita maclada. Caso a estrutura maclada seja submetida a determinado nível de tensão, seus planos cristalográficos tendem a se reordenar, assumindo uma mesma direção conforme orientação do carregamento, dando origem a martensita demaclada. A tensão imprescindível para ocorrer a reorientação tende a ser relativamente baixa, em relação à tensão de transformação de fase martensítica induzida por tensão. Demonstra-se esquematicamente, na figura 24 “a)” e “b)” respectivamente, as configurações da martensita maclada e demaclada (OTSUKA; REN, 2005; NISHIYAMA, 2012).



Fonte: Otsuka e Ren (2005, com adaptações).

Em virtude da martensita e a austenita possuírem estruturas cristalográficas diferentes, embora tenham a mesma composição química, tais fases não apresentam o mesmo comportamento mecânico (AUGEREAU; DESPAUX; GIGOT, 1998). Por exemplo, as ligas que possuem o SME no estado martensítico apresentam comportamento dúctil e tendem a ser

pseudoplasticamente deformáveis sob uma pequena aplicação de tensão. No estado austenítico, entretanto, apresentam ser mais rígidas e com maiores tensões de escoamento, expondo propriedades análogas à do titânio. Com isso, ligas no estado martensítico podem representar uma melhor estrutura correspondente ao comportamento de memória de forma (FUENTES; GÜMPEL; STRITTMATTER, 2002; BERENDT, 2007).

4.4.3 Propriedades da liga NiTi

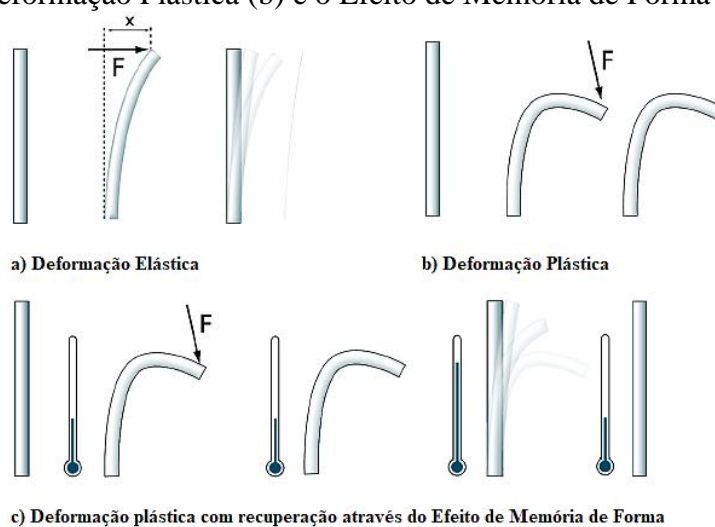
4.4.3.1 Efeito de Memória de Forma

A maior parte dos materiais metálicos exibe um comportamento elástico no qual, dentro de certos limites, a deformação torna-se diretamente proporcional à força aplicada. Desde que não se exceda a um determinado valor máximo, toda deformação provocada por uma força pode ser totalmente recuperada assim que esta for retirada, tal deformação denomina-se deformação elástica (figura 25 “a”). Quando uma liga metálica dobra além de seu limite elástico, sob qualquer temperatura, ela se deforma plasticamente e mantém com uma deformação residual, mesmo após a remoção da força externa (figura 25 “b”), permanecendo irreversível, salvo que se aplicada uma força em direção oposta. Em relação a uma liga com o efeito de memória de forma, o estado original pode ser readquirido sem aplicação de uma força externa, bastando aquecê-la. Assim, ela retornará ao estado inicial, ou seja, funciona como se o material “lembrasse” de sua forma original (figura 25 “c”), diferentemente do que ocorre nas ligas convencionais, onde esse fenômeno não acontece, tendo em vista que nestas, ao se retirar a carga aplicada, a deformação evidencia-se definitiva na rede cristalina devido à mudança macroestrutural da forma. A ordem de grandeza da recuperação depende da composição química do material, tamanho do grão, textura cristalográfica e das condições durante a deformação (LAGOUDAS, 2008; DUERIG; MELTON; STÖCKEL, 2013; JANI et al., 2014).

Em outras palavras, define-se o efeito de memória de forma como a capacidade do material de retornar a sua forma inicial quando aquecido. O processo de obtenção da forma original claramente associa-se à presença de transformações martensíticas cristalograficamente reversíveis sob aquecimento, ou seja, ao aquecer-se até atingir uma temperatura superior a A_f , a estrutura martensítica volta a transformar-se em estrutura austenítica (SASHIHARA, 2007). A figura 26 apresenta esquematicamente esse processo. No percurso de $O \rightarrow A$ ocorre a deformação do metal na região elástica, em $A \rightarrow B$ deformação pseudoplástica, quando alivia-se

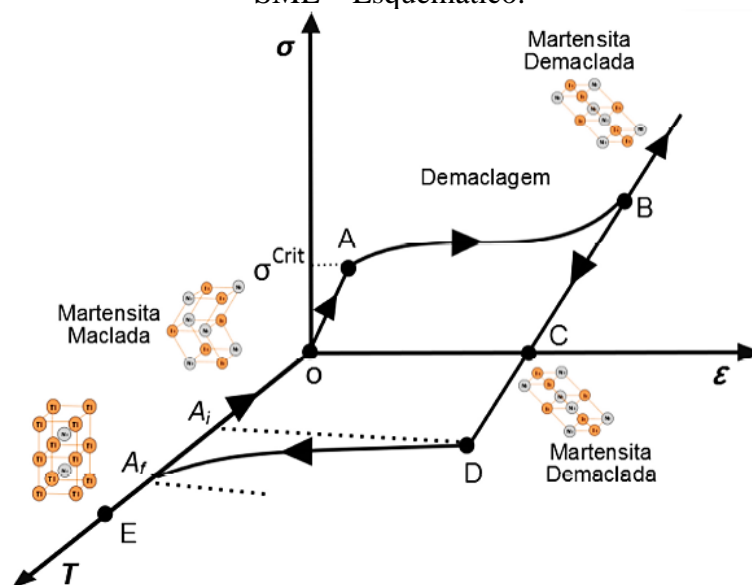
a carga a configuração se mantém deformada, em B→C recuperação da deformação elástica, em C→D o aquecimento até o início da recuperação da forma e em D→E a recuperação da deformação pseudoplástica. Com o resfriamento abaixo de M_f o material retorna a fase martensítica maclada. Caso a carga fosse mantida no resfriamento abaixo de M_f o material sofreria uma reorientação da martensita e, conseqüentemente, uma deformação (FUNAKUBO; KENNEDY, 1987; OTSUKA; REN, 2005; DUERIG; MELTON; STÖCKEL, 2013).

Figura 25 – Representação esquemática da Deformação Elástica (a), Deformação Plástica (b) e o Efeito de Memória de Forma (c).



Fonte: Reis (2001, com adaptações).

Figura 26 – Diagrama tensão-deformação-temperatura das SME – Esquemático.



Várias ligas exibem, em maior ou menor grau, os fenômenos do efeito de memória de forma, porém a liga NiTi destaca-se entre todas as outras ligas e possui um extraordinário desempenho com este efeito (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

4.4.3.2 Superelasticidade

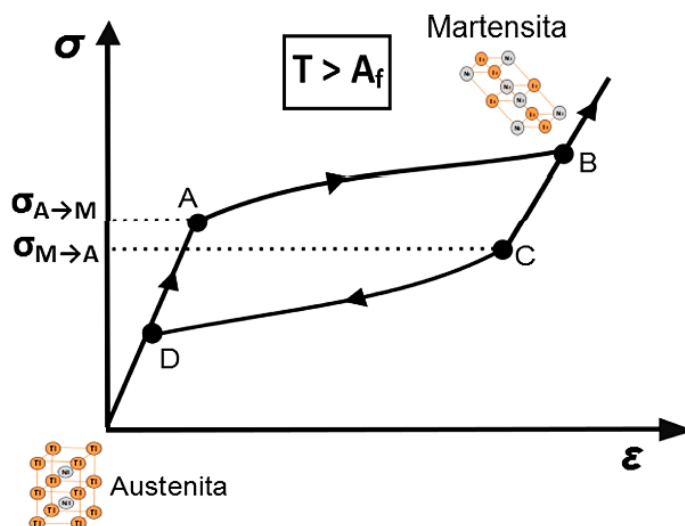
A microestrutura da liga NiTi e suas transformações de fase também propiciam um fenômeno característico: a superelasticidade, que se define como a capacidade do material em sofrer grandes deformações quando submetido a um carregamento e, ainda assim, retornar ao seu estado original com o alívio da carga. O efeito da superelasticidade só ocorrerá se o material estiver nas condições favoráveis à estrutura austenítica e exposto a uma temperatura inferior à temperatura na qual a martensita pode ser induzida por tensão (SASHIHARA, 2007). Segundo Duerig, Melton e Stöckel (2013), o termo “superelasticidade” deve-se a uma deformação recuperável muito extensa se comparada ao regime de deformação elástico dos metais convencionais. A superelasticidade torna um evento isotérmico por natureza e que envolve o armazenamento de energia potencial. Contrariamente ao efeito de memória de forma, a superelasticidade não ocorre com a mudança de temperatura (DUERIG; MELTON; STÖCKEL, 2013).

A princípio, tanto a superelasticidade como o efeito de memória de forma podem ser observados numa mesma amostra, dependendo da temperatura do ensaio e da história termomecânica da liga. Observa-se o efeito superelástico nas temperaturas superiores a A_f e associa-se à transformação martensítica induzida por tensão. Ao submeter o material a uma tensão trativa observa-se um comportamento elástico até determinado nível de tensão $\sigma_{A \rightarrow M}$, ponto “A” da figura 27, onde se dá início a uma transformação martensítica. A partir daí, constata-se uma deformação relativamente grande com pequena variação da tensão. Quando a tensão atinge o ponto “B”, a martensita induzida por tração tende a ser a única fase presente na amostra. Ao retirar a carga, a liga retorna ao seu estado inicial, a partir do ponto “C” pela transformação inversa $M \rightarrow A$, já que acima de A_f a martensita apresenta não ser estável e livre de tensão. A transformação reversa termina no ponto “D” e retorna elasticamente a configuração inicial, descrevendo um ciclo de histerese em tensão (FUNAKUBO; KENNEDY, 1987; OTSUKA; WAYMAN, 1999; ZIOLKOWSKI, 2015).

O comportamento da curva de tensão-deformação apresentado na liga NiTi difere-se do que se apresenta nos aços convencionais. Como em grande parte das ligas com memória de

forma, as ligas de NiTi demonstram comportamentos mecânicos diferenciados, aos quais dependem da fase em que tendem a ser ensaiadas: martensítica ou austenítica (DUERIG; MELTON; STÖCKEL, 2013).

Figura 27 – Ilustração esquemática da curva Tensão versus Deformação superelástica das SMA.



Fonte: Otsuka e Wayman (1999, com adaptações).

Pode-se comparar o efeito da superelasticidade aos materiais perfeitamente elásticos, que seguem a lei de Hooke. Nesses sistemas, as ligações atômicas se estendem a um valor de aproximadamente 0,5 % antes do início da deformação plástica. Para a liga NiTi, enquanto não houver a transformação total de fase, pode obter a recuperação elástica, sendo possível se recuperar totalmente em uma deformação de até 10 % para algumas composições da liga (SASHIHARA, 2007).

4.4.3.3 Amortecimento

De acordo com Van Humbeeck (2003), o amortecimento pode ser definido como a capacidade do material de amortecer vibrações mecânicas por meio da dissipação da energia, podendo ser dissipada do sistema através de mecanismo de radiação ou absorção internamente. O amortecimento pode ter como causa a combinação de vários mecanismos físicos básicos, tais como o tamanho de grão, as variações nos contornos dos grãos, as impurezas e os efeitos termoelásticos provocados por gradientes locais de temperatura (SILVA, 2007).

Pode-se considerar como características do amortecimento a velocidade de decaimento da amplitude de vibração de um corpo após sua excitação mecânica, que se relaciona diretamente aos mecanismos internos de dissipação de energia do material como o atrito interno, por exemplo (WU; LIN, 2003). Segundo Otsuka e Ren (2005), a capacidade de amortecimento das SMA se concentra com a fração martensítica do material. Durante a transição de fase, o amortecimento poderá ser reduzido, alcançando valores inferiores na fase austenítica. Com isso, para aplicações onde o material se submete a movimentos vibracionais a uma temperatura constante, uma liga 100 % martensítica propõe uma melhor estabilidade em relação à capacidade de amortecimento. As ligas na fase austenítica apresentam baixo amortecimento se comparada às ligas na fase martensítica, devido ao processo de ordenamento dinâmico dos defeitos da estrutura (DUERIG; MELTON; STÖCKEL, 2013; LAGOUDAS, 2008).

Alguns resultados experimentais apontam que, na fase martensítica e na R, as SMA detêm maior capacidade de amortecimento em razão do movimento entre os planos ou placas martensíticas (LIN et al., 1993). Fatores externos, como a temperatura, o tempo e a frequência, consideram-se responsáveis pela alteração da capacidade de amortecimento dos materiais. Entre os fatores intrínsecos aos materiais, pode-se mencionar a composição da liga, o tamanho de grão, a densidade de interface martensítica e os defeitos na estrutura cristalina (LAGOUDAS, 2008; DUERIG; MELTON; STÖCKEL, 2013).

4.4.3.4 Biocompatibilidade

A biocompatibilidade conceitua-se como a compatibilidade entre um determinado material e o meio biológico no qual ele deve permanecer. O material implantado pode, ou não, produzir reações no corpo (ELAHINIA et al., 2012). A excelente biocompatibilidade da liga NiTi tem se tornado um grande atrativo para aplicações desta na área médica e odontológica. Os átomos de níquel ligam-se quimicamente aos de titânio, constituindo uma intensa ligação intermetálica, tornando o risco de reação com o organismo extremamente baixo, até mesmo em pacientes com sensibilidade ao níquel (RYHÄNEN, 1999).

De acordo com Trepanier, Venugopalan e Pelton (2000), a liga NiTi demonstra-se mais resistente à corrosão em relação ao aço inoxidável, possuindo proteção contra a corrosão por uma camada de óxido à base de titânio altamente estável e biocompatível, que impede a degradação do material no ambiente fisiológico e, portanto, promove a biocompatibilidade.

Ainda de acordo com os autores, estudos *in vitro* e *in vivo* mostram que a liga formada possui uma boa biocompatibilidade e não promove reações tóxicas quando em contato com um ambiente fisiológico. Dessa forma, a liga NiTi pode ser considerada um material biologicamente seguro, com propriedades mecânicas únicas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Pós Metálicos

Neste trabalho, os pós foram utilizados para a obtenção da liga NiTi através da sinterização convencional sem a presença da fase líquida. O pó de níquel foi adquirido do fabricante Pós Metálicos Especiais LTDA e o pó de titânio foi doado do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) do Estado de São Paulo. As características desses pós são evidenciadas na tabela 3.

Tabela 3 – Características dos pós utilizados.

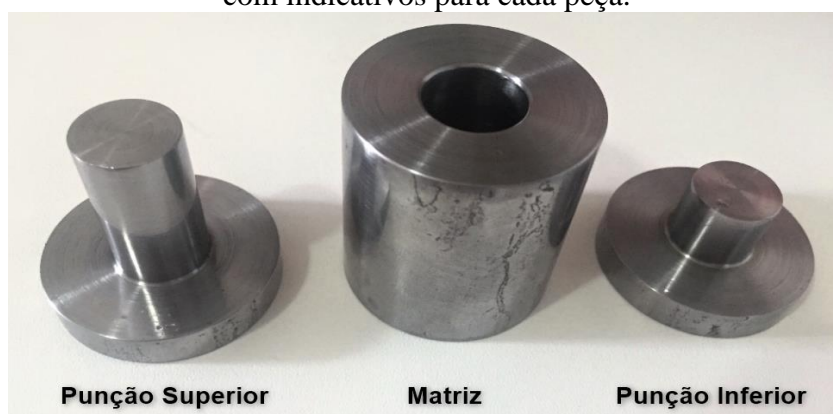
Pós	Massa Atômica (μ)	Número Atômico (Z)	Tamanho (μm)	Pureza (%)
Titânio HDH (Ti)	47,90	22	< 149	99,88
Níquel (Ni)	58,69	28	< 37	99,96

Fonte: Autoria própria (2019).

5.2 Molde

Para a compactação do material foi desenvolvido um molde cilíndrico com diâmetro da cavidade de compactação de 16 mm (figura 28), utilizando, para tanto, o aço 1020 sem a necessidade de tratamento térmico.

Figura 28 – Molde cilíndrico em aço 1020 para compactação com indicativos para cada peça.



Fonte: Autoria própria (2019).

5.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho serão divididos basicamente em: equipamentos para caracterização dos pós e corpos de prova, equipamento para mistura, equipamentos para os ensaios metalográficos, equipamento para compactação, equipamento para sinterização e equipamento para determinação da propriedade mecânica.

5.3.1 Equipamentos para Caracterização dos Pós e Corpos de Prova

Os equipamentos utilizados para a caracterização foram:

- Balança de Precisão – Figura 29:
 - Modelo: FA-2104N;
 - Fabricante: Bioprecisa;
 - Localização: Universidade Federal de Ouro Preto, Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM).

Figura 29 – Balança de precisão.



Fonte: A autoria própria (2019).

- Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) – Figura 30:
 - Modelo: EDX-720 (Vácuo);
 - Fabricante: Shimadzu;

- Localização: Universidade Federal de Ouro Preto, Laboratório de Engenharia de Materiais (NanoLab).

Figura 30 – EDX.



Fonte: Autoria própria (2019).

- Microscópio Óptico – Figura 31:
 - Modelo: DM2700 M;
 - Fabricante: Leica Microsystems;
 - Localização: Universidade Federal de Ouro Preto, Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM).

Figura 31 – Microscópio óptico.



Fonte: Autoria própria (2019).

- Difração de Raios X (DRX):
 - DRX 1 – Figura 32:
 - ✓ Modelo: Xpert Pro MPD;

- ✓ Fabricante: Philips;
- ✓ Localização: Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM).

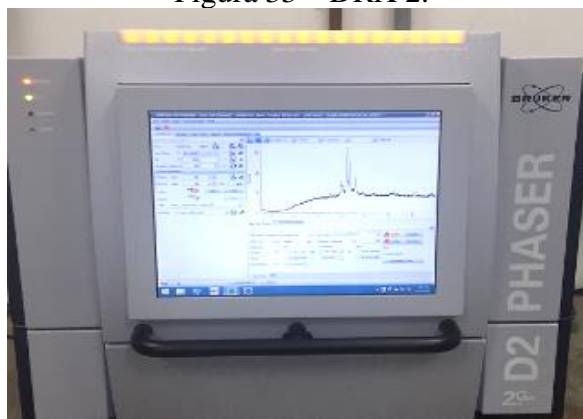
Figura 32 – DRX 1.



Fonte: Autoria própria (2019).

- DRX 2 – Figura 33:
 - ✓ Modelo: D2 PHASER;
 - ✓ Fabricante: Bruker;
 - ✓ Localização: Universidade Federal de Ouro Preto, Laboratório de Engenharia de Materiais (NanoLab).

Figura 33 – DRX 2.

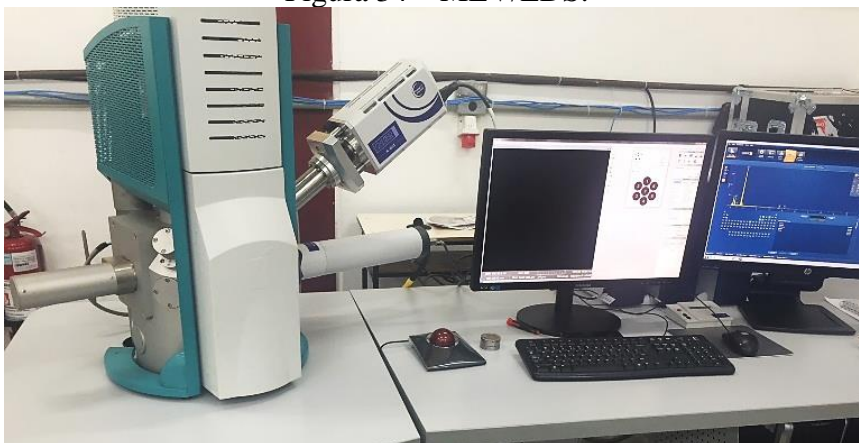


Fonte: Autoria própria (2019).

- Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS) – Figura 34:

- Modelo: VEGA3;
- Fabricante: Tescan;
- Localização: Universidade Federal de Ouro Preto, Laboratório de Engenharia de Materiais (NanoLab).

Figura 34 – MEV/EDS.



Fonte: Autoria própria (2019).

- Multipicnômetro a gás hélio – Figura 35:
 - Modelo: Multipicnômetro;
 - Fabricante: Quantachrome;
 - Localização: Universidade Federal de Ouro Preto, Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM).

Figura 35 – Multipicnômetro a gás hélio.



Fonte: Autoria própria (2019).

5.3.2 Equipamento para Mistura dos Pós

O equipamento utilizado para a mistura foi:

- Misturador – Figura 36:
 - Modelo: Q298;
 - Fabricante: Quimis;
 - Localização: Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (LDMC).

Figura 36 – Misturador a baixa energia com reservatório.



Fonte: Autoria própria (2019).

5.3.3 Equipamentos para Ensaio Metalográficos

Para a execução dos ensaios metalográficos e levantamento das características microestruturais dos corpos de prova, os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Serra de fita;
- Equipamento para corte metalográfico;
- Lixadeira elétrica;
- Lixas manuais de 120, 240, 320, 400, 600, 800 e 1200;
- Politriz automática;
- Estereoscópio Stemi;

- Secador.

5.3.4 Equipamento para Compactação dos Corpos de Prova

O equipamento utilizado para a compactação foi:

- Prensa Hidráulica – Figura 37:
 - Modelo: 4232;
 - Fabricante: Alfred J. Amsler & Co. Schaffhausen;
 - Localização: Universidade Federal de Ouro Preto, Laboratório de Ensaio Mecânicos (LEM).

Figura 37 – Prensa hidráulica com carga máxima de 20 toneladas.



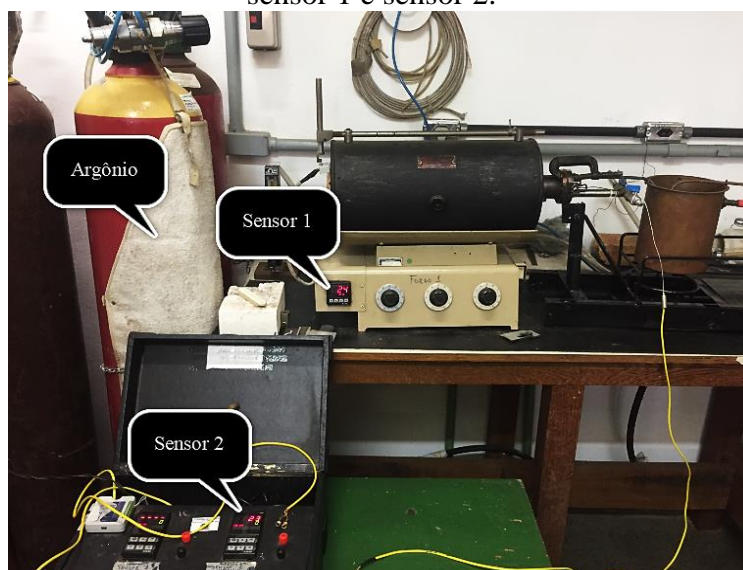
Fonte: Autoria própria (2019).

5.3.5 Equipamento para Sinterização dos Corpos de Prova

O equipamento utilizado para a sinterização foi:

- Forno Tubular com Atmosfera Controlável – Figura 38:
 - Modelo: T5HT;
 - Fabricante: Chevenard Joumier;
 - Localização: Universidade Federal de Ouro Preto, Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM).

Figura 38 – Forno tubular com a indicação do argônio, sensor 1 e sensor 2.



Fonte: Autoria própria (2019).

5.3.6 Equipamento para Levantamento da Propriedade Mecânica

O equipamento utilizado no levantamento da propriedade mecânica de microdureza:

- Microdureza Vickers – Figura 39:
 - Modelo: HVS 1000;
 - Fabricante: Pantec;
 - Localização: Universidade Federal de Ouro Preto, Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM).

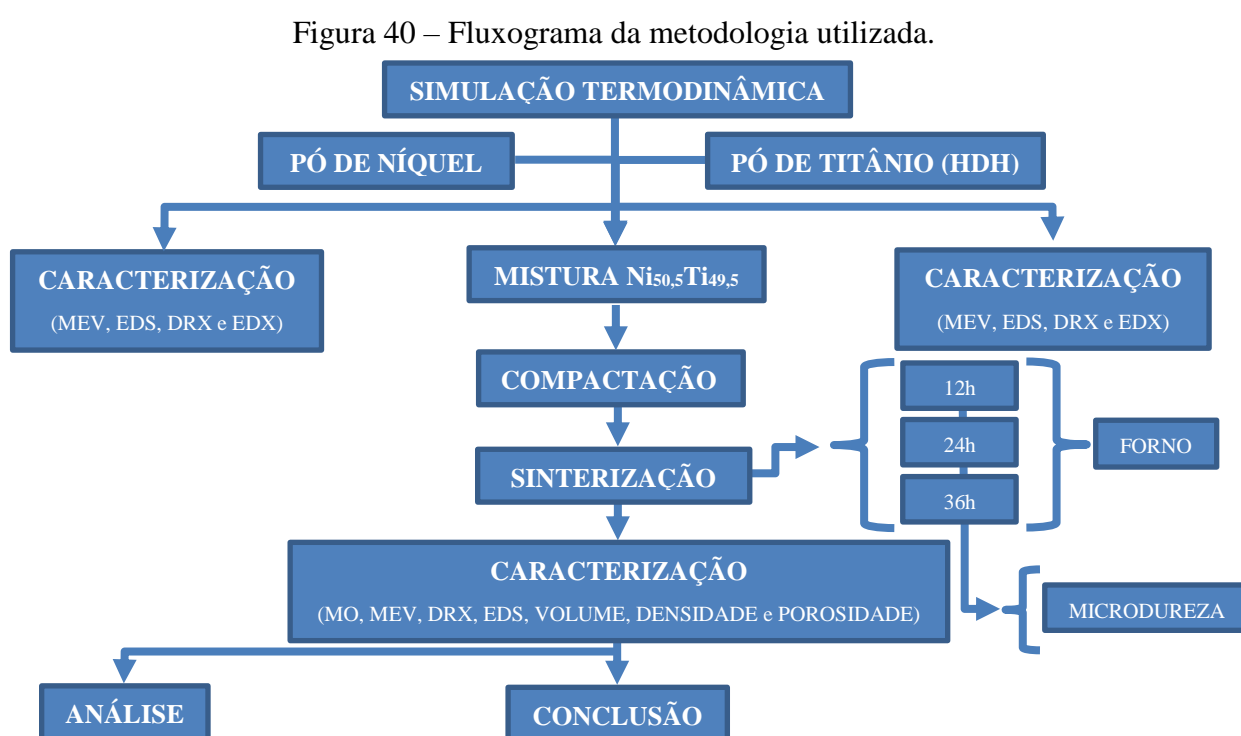
Figura 39 – Microdurômetro.



Fonte: Autoria própria (2019).

5.4 Metodologia

A metodologia empregada neste trabalho está representada no fluxograma da figura 40. O desenvolvimento pode ser dividido em 8 etapas sucessivas: simulação termodinâmica, caracterização microestrutural dos pós elementares, mistura dos pós elementares, compactação dos corpos de prova, sinterização por tempos distintos, caracterização microestrutural, caracterização física (volume, densidade e porosidade), e, por fim, microdureza.



Fonte: Autoria própria (2019).

5.4.1 Simulação Termodinâmica

Utilizando um *software* termodinâmico, *Thermo-Calc* (banco de dados TCNI9), foi apurado o diagrama de fase com base nos teores da liga apresentada (50,5 % de Ni e 49,5 % de Ti em % at.) para avaliar o comportamento do sistema NiTi.

5.4.2 Caracterização Microestrutural dos Pós Elementares

A fim de conhecer os pós utilizados, foi analisada sua morfologia através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), determinação da composição semiquantitativa,

semiquantitativa dos corpos de prova com a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Difração de Raios X (DRX).

A identificação das fases presentes realizada pelo DRX foi comparada com o banco de dados do COD (*Crystallography Open Database*, em inglês) e se encontram no “Apêndice A”. Os *softwares* para auxiliar na identificação e plotar os gráficos foram o *High Score Plus (3.0.5)* e *OriginPro 8*.

5.4.3 Mistura dos Pós Elementares

Foram utilizados pós elementares de Níquel e Titânio na composição 50,5 % de Ni e 49,5 % de Ti em percentagem atômica, os quais foram pesados em uma balança eletrônica com precisão de quatro casas decimais. Essa composição foi escolhida de acordo com Otsuka e Wayman (1998), que afirmam que nas referidas concentrações há grande influência nas propriedades mecânicas, assim como nas temperaturas de transformação. Em seguida, os pós foram misturados mecanicamente por cinco horas em um misturador simples com rolos e transmissão por correia, utilizando um reservatório, com capacidade de 5 litros, composto de Polietileno Tereftalato (PET).

A velocidade utilizada foi de 25 rotações por minuto, considerada de baixa energia. Lobo (2014) menciona que com essa velocidade pode não ocorrer difusão entre os pós e, conseqüentemente, não formar novas fases antes da compactação e sinterização. Assim, verifica-se que processamentos a baixa energia pode não causar um aumento excessivo de temperatura no interior do reservatório e na mistura, o que pode retardar a possibilidade de formação de óxidos através do contato da mistura com o ar atmosférico. Não foi utilizada a moagem de alta energia porque seria necessário o emprego de bolas, comumente de ferro, para moer ou misturar os pós, o que poderia ocasionar contaminação em detrimento das propriedades finais alcançadas.

5.4.4 Compactação dos Corpos de Prova

Os punções da matriz foram lubrificadas com vaselina a fim de reduzir os esforços de cisalhamento durante a compactação, evitando o desgaste do ferramental e facilitando a ejeção dos compactados. A vaselina não foi caracterizada fisicamente nem morfologicamente, tendo em vista que só foi utilizada como lubrificante durante o processamento de compactação dos

materiais, sendo eliminada na etapa da sinterização aos 300 °C. Logo após o pó foi disposto dentro do molde cilíndrico de compactação e posicionado na prensa hidráulica para a compactação uniaxial com uma carga de 10 tf, equivalente à quase 500 MPa.

Estudos preliminares demonstraram que a carga máxima suportada pelo punção superior foi de 14 t, ocorrendo, porém, o fenômeno de flambagem (flexão transversalmente). Essa rota de compactação foi utilizada com base em Sadrnezhaad e Selahi (2004), Cluff e Corbin (2010), Chen, Liss e Cao (2015), concluindo-se que o efeito da densidade é proporcional às tensões aplicadas e à elevada propriedade mecânica. Upadhyaya (2002) também afirma que a pressão de quase 500 MPa é recomendada para a compactação do pó.

5.4.5 Sinterização por Tempos Distintos

O forno tubular possui aquecimento através de resistência com uma temperatura máxima de 1250 °C, sendo a atmosfera controlada por argônio. O argônio utilizado foi o 5.0 Analítico do fabricante White Martins, possuindo pureza mínima de 99,999 % e impurezas de oxigênio menor que 1 ppm. O regulador do cilindro do argônio possui controle de vazão máxima de até 1,7 l/min. Foram adaptados neste forno dois sensores, sensor 1 e sensor 2, para o controle digital da temperatura, tendo em vista que o analógico original foi descontinuado. O sensor 1 é responsável pelo ajuste da temperatura e o termopar localiza-se dentro da carcaça, perto da resistência interna (figura 41). O sensor 2, todavia, é responsável pela medição exata da temperatura do corpo de prova, pois o termopar encontra-se dentro do compartimento onde contém o corpo de prova e a circulação do argônio (figura 42). O forno atualmente é utilizado para tratamento térmico em curtos períodos.

Figura 41 – Estrutura do forno com a indicação do termopar 1, pertencente ao sensor 1.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 42 – Estrutura do forno com a indicação do termopar 2, pertencente ao sensor 2.



Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com o diagrama de fase da liga, o ponto de transformação eutética acontece aos 942 °C e, para não atingir este ponto e evitar a formação de precipitados, foi utilizada uma temperatura de sinterização máxima de 932 °C, ocorrendo este procedimento sem a presença da fase líquida. Para evitar a contaminação e oxidação da liga, a sinterização foi realizada em um forno sob atmosfera de um gás inerte (argônio), utilizando a vazão máxima de 1,7 l/min, pois o titânio apresenta uma alta reatividade com o oxigênio, ou seja, se oxida com extrema facilidade. Antes dos corpos de prova serem inseridos no forno, o sistema foi purgado durante 5 minutos com argônio para eliminar o máximo de oxigênio. O espaço entre os corpos de prova foi preenchido com mantas compactadas de lã de vidro, visando um isolamento térmico satisfatório.

Uma rota específica de aquecimento foi realizada objetivando o menor tempo possível para aquecimento dos corpos de prova a fim de atingir o equilíbrio térmico, o melhor acabamento superficial destes e, a partir de 500 °C, poderá ter início a formação dos intermetálicos secundários Ni_3Ti e $NiTi_2$. Como o sensor 2 localiza-se dentro do corpo de prova, este possui uma vantagem de precisão no controle da temperatura no corpo de prova em face do sensor 1. Em virtude do forno utilizado não possuir um modo programável para determinar a taxa de aquecimento, esta foi dividida em duas rotas de aquecimento:

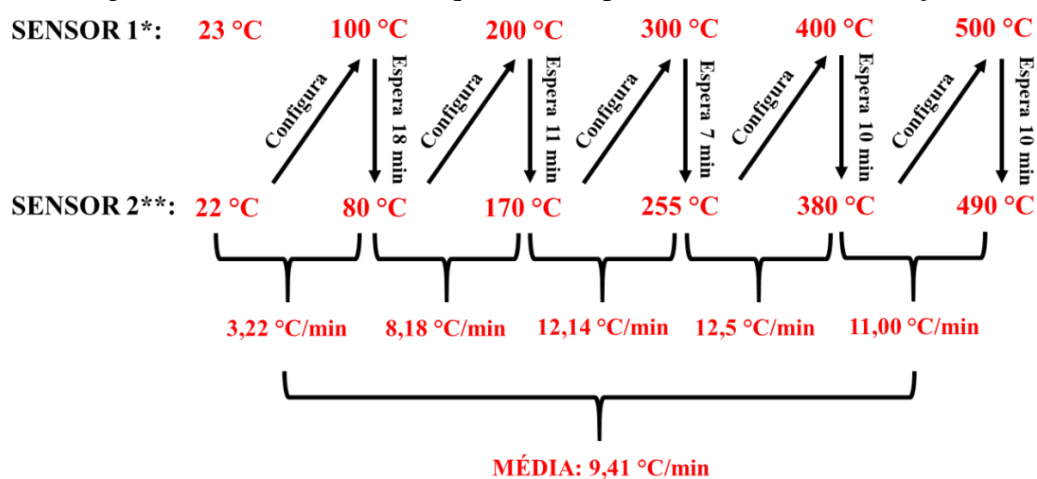
- Rota 1: da temperatura do ambiente (23 °C) até 500 °C, o forno foi programado de acordo o diagrama ilustrado na figura 43, possuindo assim uma taxa média de 9,41 °C/min;
- Rota 2: da temperatura de 500 até 932 °C, o forno foi programado de acordo com o esquema ilustrado na figura 44, tendo uma taxa média de 2,58 °C/min.

Quando os corpos de prova chegaram na temperatura máxima (932 °C) – Rota 2 –, os mesmos foram sinterizados em 3 tempos distintos: 12, 24 e 36. Esses tempos foram

determinados através do uso da mistura a baixa energia dos pós envolvidos, tendo em vista que se fosse utilizada a moagem em alta energia, com uso de esferas de aço, poderia ser reduzido o tempo de sinterização, pois haveria a redução do tamanho médio das partículas e assentamento da granulação, além do aumento da energia livre do sistema, elevando, conseqüentemente, a reatividade dos pós. Além disso, optou-se por uma temperatura de sinterização relativamente baixa, que não permite a formação da fase líquida, aumentando o tempo para a formação das fases. Enquanto a literatura reportou um tempo de 2 a 10 horas, o presente estudo utilizou tempo de 12, 24 e 36 horas.

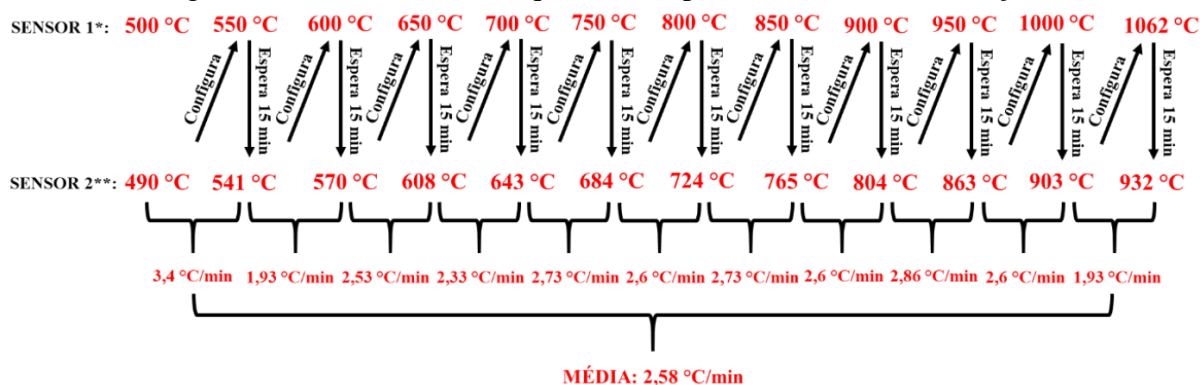
Após o processo de sinterização ter sido finalizado para cada tempo utilizado, o forno foi desligado, mantendo o fluxo de argônio para evitar ao máximo a oxidação e para que os corpos de prova fossem resfriados lentamente.

Figura 43 – Taxa média de aquecimento para a rota 1 de sinterização.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 44 – Taxa média de aquecimento para a rota 2 de sinterização.



Fonte: Autoria própria (2019).

5.4.6 Caracterização Física (Volume, Densidade e Porosidade)

A densidade real das ligas sinterizadas foi medida através do picnômetro a gás hélio, onde são realizadas 10 medições para a obtenção da média. A picnometria de hélio é um instrumento utilizado especificamente para determinar a densidade e o volume real dos materiais, cuja medição ocorre através da diferença de pressão quando uma quantidade conhecida de gás hélio (5.0 Analítico – White Martins), sob pressão, flui de um volume conhecido para o porta corpo de prova contendo o material sólido ou em pó. A densidade teórica, entretanto, foi calculada através da equação da densidade teórica para compósito (equação 11). Já para o cálculo do volume foi medido para cada liga sinterizada conforme a sua geometria.

$$\rho_t = \frac{[(\rho_{Ni} * \% Ni) + (\rho_{Ti} * \% Ti)]}{100} \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde,

ρ_{Ni} = Densidade do Níquel ($\rho_{Ni} = 8,91 \text{ g/cm}^3$);

ρ_{Ti} = Densidade do Titânio ($\rho_{Ti} = 4,54 \text{ g/cm}^3$);

% Ni = Percentagem de Níquel na Mistura;

% Ti = Percentagem de Titânio na Mistura.

Para a determinação do percentual de porosidade foi utilizada a equação 12. Já o percentual da densidade relativa foi determinado através da equação 13.

$$\% \text{ Poros} = \left[1 - \left(\frac{\rho_a}{\rho_t} \right) \right] * 100 \quad \text{(Equação 12)}$$

$$\% \text{ Densidade Relativa} = \left(\frac{\rho_a}{\rho_t} \right) * 100 \quad \text{(Equação 13)}$$

Onde,

ρ_a = Densidade Aparente (massa* por unidade de volume);

ρ_t = Densidade Teórica.

* Para cada liga foi pesado o corpo de prova para determinar a massa.

5.4.7 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural dos sinterizados foi realizada utilizando a Microscopia Óptica (MO) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para a determinação da composição semiquantitativa e semiquantitativa dos corpos de prova foi utilizada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e para a identificação das fases foi usada a Difração de Raio X (DRX).

Assim como na caracterização dos pós, a identificação das fases presentes realizada pelo DRX foi comparada com o banco de dados do COD (*Crystallography Open Database*, em inglês) e se encontram no “Apêndice A”. Os *softwares* para auxiliar na identificação e plotar os gráficos também foram o *High Score Plus (3.0.5)* e *OriginPro 8*.

As seguintes etapas foram executadas para a preparação metalográfica:

- Desbaste em lixadeira elétrica com lixa de cinta grão 80 (força de 6 N);
- Lixamento a úmido obedecendo à seguinte sequência de granulométrica: lixa 120, 240, 320, 400, 600, 800 e 1200 (força de 6 N);
- Polimento com alumina em suspensão de 1 micrometro;
- Polimento com pasta de diamante de 0,25 micrometro;
- Após polimento, o corpo de prova foi lavado em água corrente juntamente ao algodão para eliminar vestígios dos abrasivos (alumina e pasta de diamante) e, em sequência, aplicado álcool etílico PA (puro) para facilitar a etapa de secagem, a qual é realizada com secador.

Para a revelação da microestrutura dos corpos de prova foi realizado um procedimento de ataque químico de 30 ml de ácido acético, 5 ml de ácido nítrico e 2 ml de ácido fluorídrico durante 5 segundos. Após o ataque, os corpos de prova foram deixados sob água corrente e, posteriormente, limpos com água destilada por cerca de 10 minutos.

5.4.8 Microdureza

Para o ensaio de microdureza foi utilizada uma carga de 300 gf (ABIOYE et al., 2015; AMINI et al., 2014), tempo de 15 segundos de endentação, ponteira tipo Vickers e temperatura ambiente em torno de 26 °C. Foram realizadas 15 medições em três diferentes regiões do corpo de prova, segundo a norma ASTM E384-99, no centro e em duas regiões periféricas, com o objetivo de obter o valor médio de microdureza de cada corpo de prova de NiTi sinterizado.

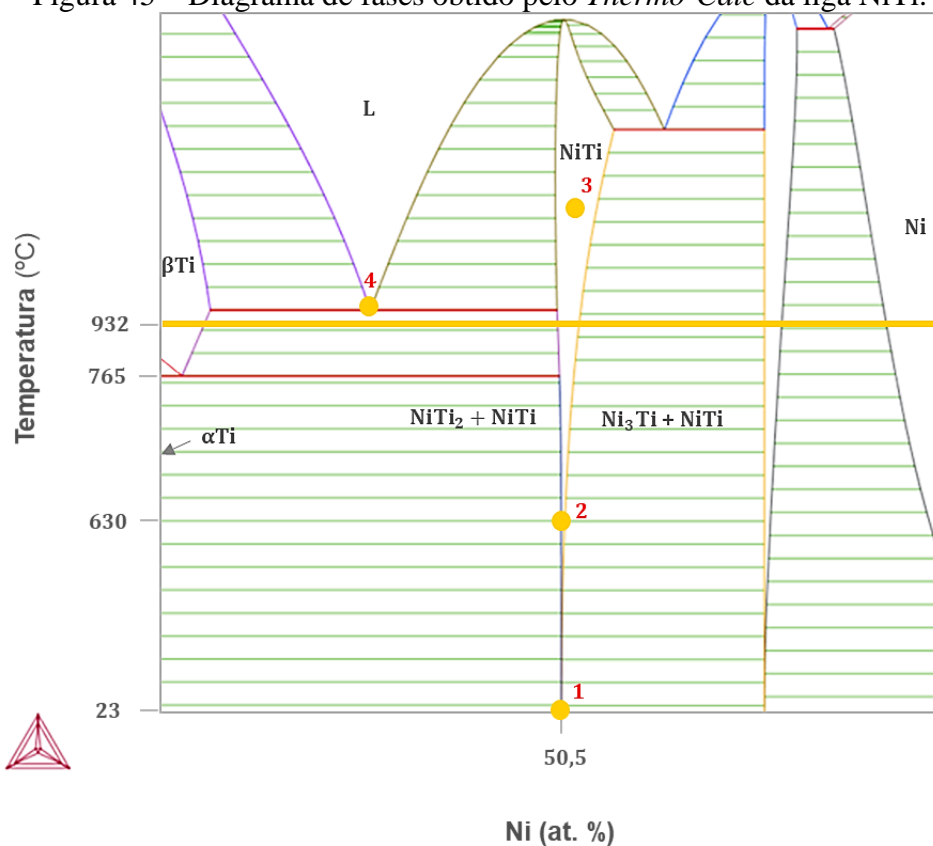
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo apresenta os resultados e as discussões referentes aos métodos utilizados na análise da microestrutura e propriedades da liga NiTi sinterizada em tempos distintos por metalurgia do pó.

6.1 Diagrama de Fases

O diagrama de equilíbrio obtido no programa computacional termodinâmico *Thermo-Calc*, figura 45, demonstra que, considerando uma liga composta de Ni (50,5 at. %) e Ti (49,5 at. %) em uma temperatura ambiente (23 °C), as ligas NiTi são compostos intermetálicos estequiométricos (ponto 1). Na temperatura de 630 °C a liga sofre uma decomposição eutética, ponto 2, $\text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi}_2 + \text{Ni}_3\text{Ti}$, o que sugere a ocorrência de precipitados de NiTi_2 e/ou Ni_3Ti .

Figura 45 – Diagrama de fases obtido pelo *Thermo-Calc* da liga NiTi.



Fonte: Autoria própria (2019).

A região de maior interesse concentra-se na região central, delimitada pelos precipitados (ponto 3), já que a fase NiTi, austenita B2 de estrutura CCC, em alta temperatura, se transforma

em uma fase martensita B19' de estrutura monoclinica, em baixa temperatura. A temperatura de 932 °C utilizada neste estudo, encontra-se abaixo do menor ponto eutético do diagrama de fase, no caso 942 °C (ponto 4), sem a presença da fase líquida.

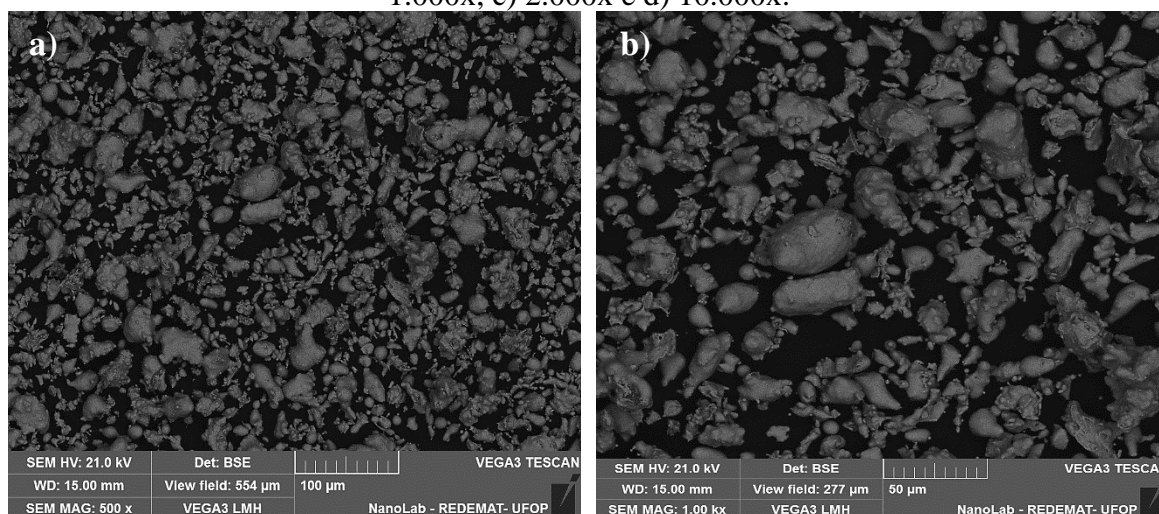
De acordo com Otsuka e Wayman (1998), um ligeiro desvio da relação entre o Ni e Ti resulta na presença das fases estáveis adicionais NiTi₂ e/ou Ni₃Ti, nas quais não há indicação do comportamento de memória de forma. O surgimento dessas fases ocasiona a alteração da composição da matriz de NiTi remanescente e, conseqüentemente, a temperatura de transformação.

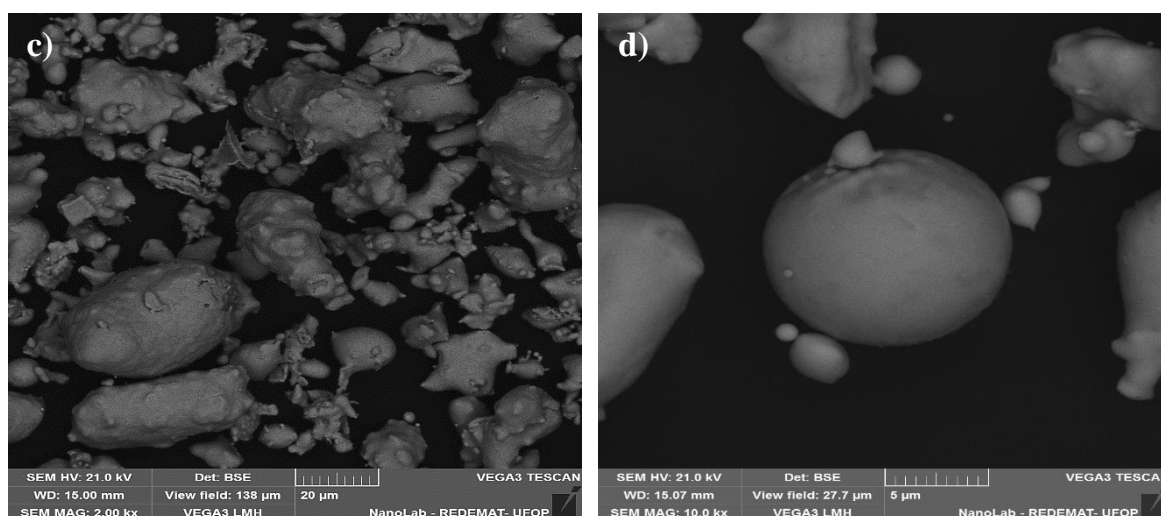
6.2 Caracterização Microestrutural dos Pós Elementares

6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é possível visualizar as partículas individualmente, permitindo verificar as suas morfologias e tamanhos. A figura 46 “a)”, “b)” e “c)” apresenta, respectivamente, a micrografia do pó de Ni puro obtida no MEV em 500x, 1.000x, 2.000x e 10.000x. É possível observar que as partículas aparentam ter uma forma nodular devido ao processo de atomização, entretanto, na figura “d)” vê-se uma partícula com o aspecto circular. As partículas possuem valores máximos de 37 µm, o que confirma a especificação do fabricante para o pó de níquel.

Figura 46 – Micrografias das partículas de pó de Ni puro obtidas pelo MEV: a) 500x, b) 1.000x, c) 2.000x e d) 10.000x.



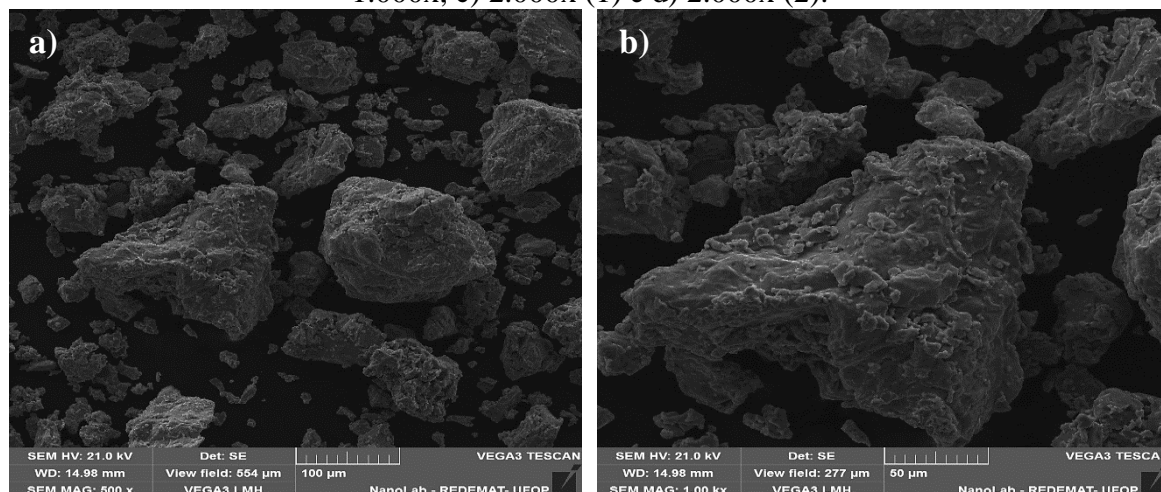


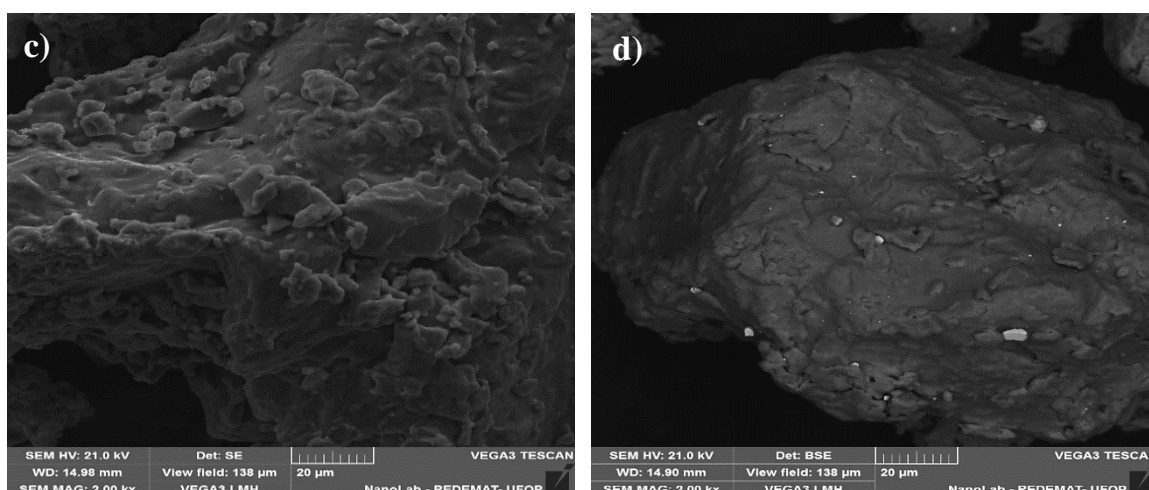
Fonte: Autoria própria (2019).

Já a figura 47 “a)”, “b)” e “c)” apresenta, respectivamente, a micrografia do pó de Ti puro obtida no MEV em 500x, 1.000x e 2.000x. É possível notar que as partículas apresentam uma morfologia irregular, decorrente do processo HDH e a cominuição. As partículas possuem valores máximos de 149 µm, o que atesta a especificação do fabricante para o pó de titânio. Segundo Lobo (2014), o formato irregular favorece a sinterização, visto que aumenta a sua área superficial específica. Todavia, quando aliado a tamanhos menores de partículas, gera forte tendência a formação de *clusters* (aglomerados), o que prejudica a homogeneidade das propriedades ao longo do material sinterizado. No que se refere ao tamanho, é possível notar que as partículas de Ti são bem maiores que as partículas de Ni.

A figura 47 “d)”, com um aumento de 2.000x, representa um outro ângulo do pó de Ti pelo MEV. Percebe-se alguns pontos brancos em torno da partícula do Ti.

Figura 47 – Micrografias das partículas de pó de Ti puro obtidas pelo MEV: a) 500x, b) 1.000x, c) 2.000x (1) e d) 2.000x (2).





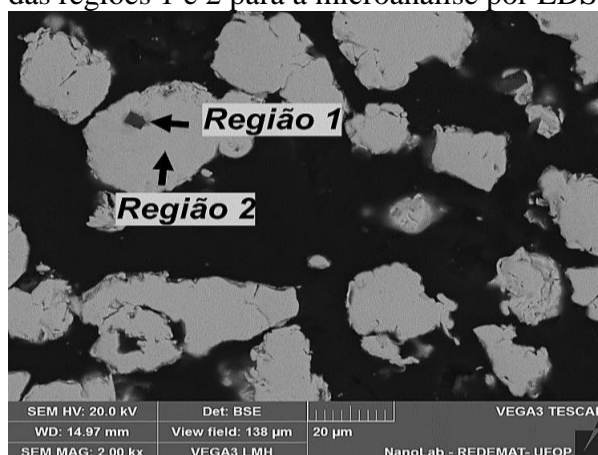
Fonte: Autoria própria (2019).

6.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Por meio da identificação dos raios X emitidos pelo corpo de prova é possível determinar a composição de regiões com até 1 µm de diâmetro, permitindo relacionar a microscopia eletrônica com as informações da composição semiquantitativa.

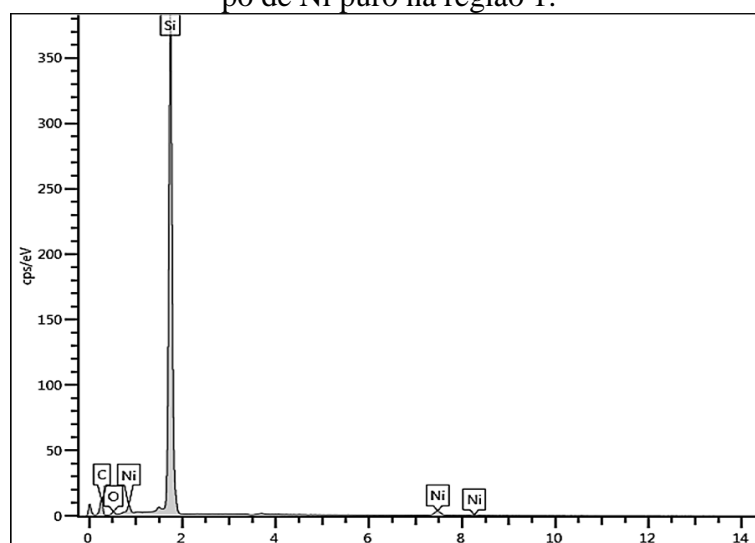
A figura 48 apresenta a imagem do pó de Ni obtida por MEV, com o aumento de 2.000x, onde duas regiões foram escolhidas para microanálise de EDS. Na figura 49 são evidenciados os espectros da região “1”, região escura, onde o elemento silício (Si) possui maior intensidade. O silício pode ser explicado pela contaminação durante a obtenção do níquel. Na figura 50, porém, são evidenciados os espectros da região “2”, onde se comprova a presença do níquel na partícula.

Figura 48 – Micrografia da partícula de pó de Ni obtida pelo MEV (2000x) com a indicação das regiões 1 e 2 para a microanálise por EDS.



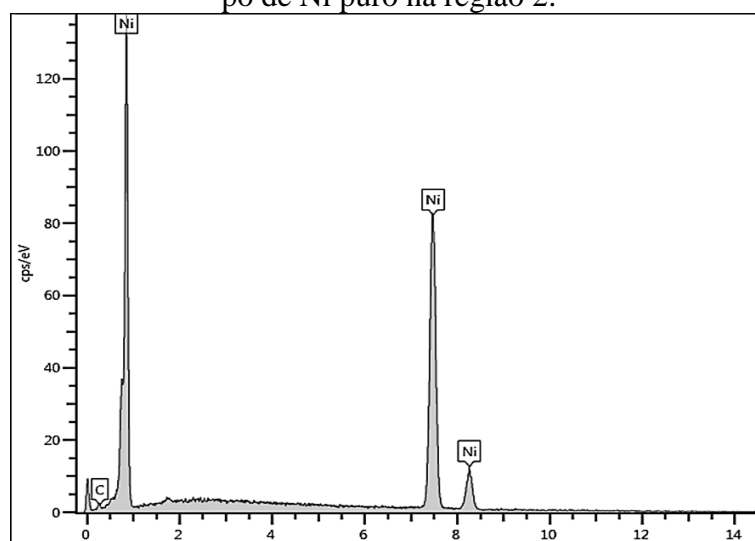
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 49 – Espectro de emissão de raios X da partícula de pó de Ni puro na região 1.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 50 – Espectro de emissão de raios X da partícula de pó de Ni puro na região 2.



Fonte: Autoria própria (2019).

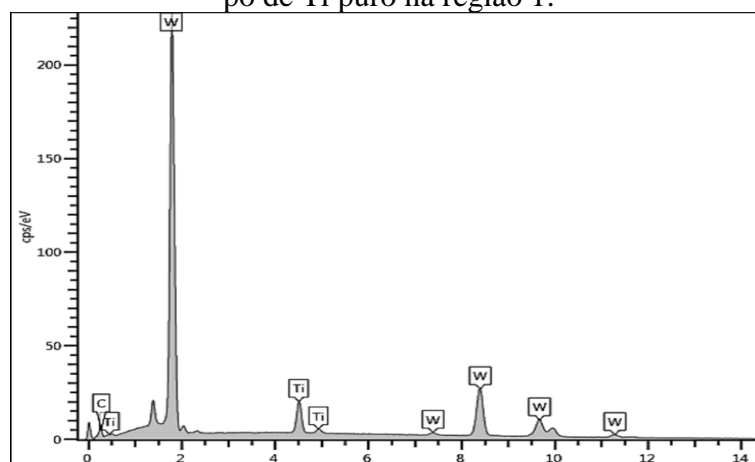
A figura 51 apresenta a imagem do pó de Ti obtida por MEV com o aumento de 1.000x, onde duas regiões também foram escolhidas para a microanálise de EDS. Na figura 52 são evidenciados os espectros da região “1”, onde o elemento tungstênio (W) possui maior intensidade. O tungstênio pode ser explicado através das esferas de moagem que são utilizadas para a cominuição do titânio. Na figura 53 são evidenciados os espectros da região “2”, onde se comprova a presença do titânio na partícula.

Figura 51 – Micrografia da partícula de pó de Ti obtida pelo MEV (1000x) com a indicação das regiões 1 e 2 para a microanálise por EDS.



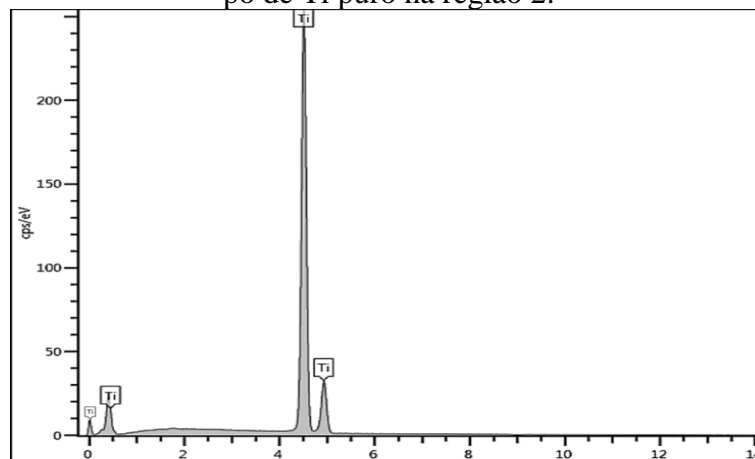
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 52 – Espectro de emissão de raios X da partícula de pó de Ti puro na região 1.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 53 – Espectro de emissão de raios X da partícula de pó de Ti puro na região 2.



Fonte: Autoria própria (2019).

6.2.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A fluorescência de raios X por energia dispersiva é um método semiquantitativo que permite explorar a composição química do corpo de prova diretamente observado pelo espectro de raios X emitido por cada elemento químico, que, por sua vez, é uma variante da Fluorescência de Raios X (FRX). Esta análise permite semiquantificar os elementos de número atômico de 11 a 82 (Na ao Pb) da tabela periódica. De acordo com a tabela 4, verifica-se um grau de pureza em torno de 98,29 % para o níquel. Observa-se, ainda, que a impureza com teor mais elevado no Ni é o elemento químico silício (1,47 %), confirmado pela microanálise por EDS, seguido pelo ferro (0,14 %). Segundo o fabricante, a pureza do Ni seria cerca de 99,96 %, tendo uma variação em torno de 1,67 %.

Tabela 4 – Composição química do pó de Ni (EDX).

Elemento	Porcentagem em Massa
Ni	98,299
Si	1,478
Fe	0,148
Ti	0,060
Y	0,015

Fonte: Autoria própria (2019).

A tabela 5 mostra os resultados de EDX para o pó de Titânio. O grau de pureza é mais alto que o do níquel (98,47 %), porém a impureza mais presente neste elemento é o tungstênio (0,96 %), confirmado pela microanálise por EDS, seguido pelo enxofre (0,36 %). Segundo o fabricante, a pureza do Ti seria em torno de 99,88 %, com uma variação em torno de 1,41 %.

Tabela 5 – Composição química do pó de Ti (EDX).

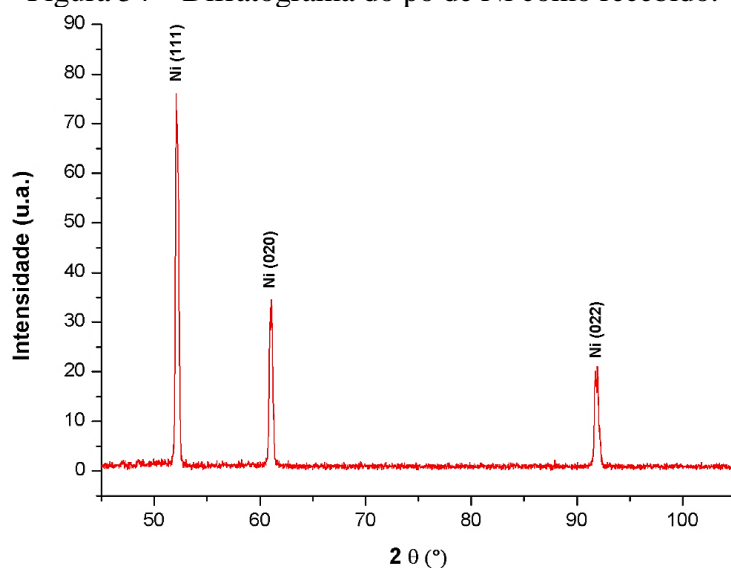
Elemento	Porcentagem em Massa
Ti	98,478
W	0,962
S	0,360
Au	0,087
Fe	0,075
Se	0,038

Fonte: Autoria própria (2019).

6.2.4 Difração de Raios X (DRX)

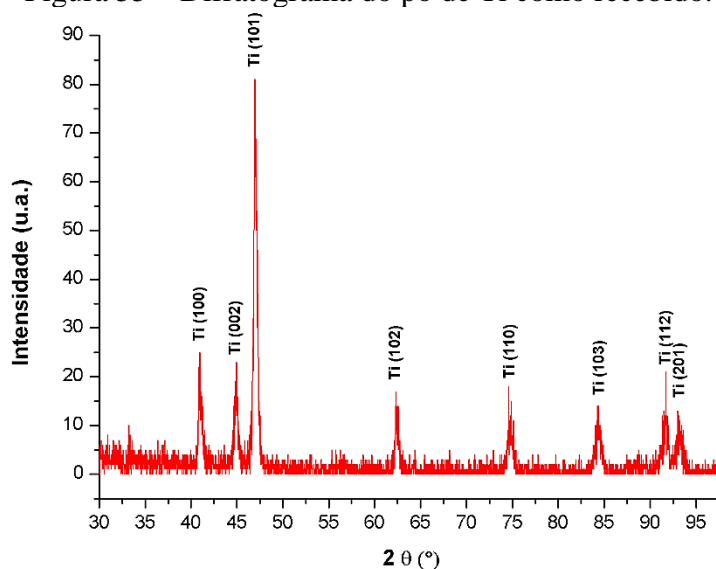
Com o intuito de ratificar os resultados obtidos no EDS, foram realizados os difratogramas dos pós elementares. A difratometria é uma técnica muito utilizada na caracterização qualitativa e quantitativa dos materiais, bem como na medição dos parâmetros estruturais das fases cristalinas presentes. A figura 54 mostra os picos de difração do pó de Ni puro, onde são da fase de Níquel (CFC). A figura 55, por sua vez, mostra os picos de difração do pó de titânio puro, onde são da fase de Titânio.

Figura 54 – Difratograma do pó de Ni como recebido.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 55 – Difratograma do pó de Ti como recebido.



Fonte: Autoria própria (2019).

6.3 Compactação

Após a determinação da pressão de compactação (500 MPa), foram compactados 6 corpos de prova para a análise.

A figura 56 apresenta o corpo de prova após a compactação, comumente chamado de compactado “verde”. Ao analisar a referida figura, percebe-se que não houve o surgimento de trincas ou rachaduras, demonstrando que é possível realizar uma compactação livre, ou mínima, de defeitos.

Figura 56 – Corpo de prova “verde”.



Fonte: A autoria própria (2019).

6.4 Sinterização por Tempos Distintos

Após a sinterização por cada tempo, seja 12, 24 e 36 h, todos os corpos de prova apresentaram uma camada apassivadora de óxido em toda a superfície, conforme a figura 57.

Figura 57 – Corpo de prova sinterizado.



Fonte: A autoria própria (2019).

Segundo Firstov et al. (2002) e Bysakh et al. (2012), uma camada contínua de óxido de Ti se forma na superfície do corpo de prova, onde a atmosfera oxidante à alta temperatura converte todas as fases intermédias do óxido de Ti (TiO e Ti_2O_3) para a fase mais estável de rútilo, TiO_2 . O crescimento dos cristais de rútilo em ambos os sentidos, vertical e horizontal, forma uma camada enriquecida de TiO_2 e uma zona enriquecida de Ni, próxima da camada de TiO_2 . Após a formação dessas camadas, inicia-se a formação da fase NiTi. Essas multicamadas foram também evidenciadas por Xu et al. (2004) e Pohl et al. (2008).

De acordo com Gu et al. (2005), a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) para a formação de NiO e TiO_2 é de 147 e 759 kJ/mol, respectivamente. Sendo assim, o titânio oxida primeiro que o Ni devido à alta estabilidade termodinâmica do TiO_2 em comparação com o NiO na superfície do NiTi. Hansen (2014) constatou que a espessura da camada do óxido formado depende do tempo e da temperatura aplicada.

Firstov et al. (2002) e Casaletto et al. (2001) afirmam que o filme de óxido formado por tratamento de oxidação do NiTi é favorável a uma boa biocompatibilidade de implantes. A justificativa, segundo Pohl et al. (2008) e Auricchio, Boatti e Conti (2015), é que a camada de óxido formada protege o substrato da corrosão, aumentando a estabilidade da superfície, além de criar uma barreira física e química que impede a passagem do Ni para a superfície. O níquel puro é tóxico, ocasionador de fortes alergias, reações de hipersensibilidade e classificado pela Agência Internacional para a Investigação do Câncer (IARC) como possível carcinogênico.

6.5 Caracterização Microestrutural

Para a caracterização do sinterizado, torna-se necessária a remoção da camada de óxido oriunda da sinterização. A liga sinterizada deve exibir a microestrutura predominantemente martensítica (B19') com a mínima formação dos óxidos e de intermetálicos secundários para originar uma liga com as melhores propriedades do efeito de memória de forma.

6.5.1 Difração de Raios X

Neste item é identificado e analisado as fases da liga NiTi em relação aos seus respectivos tempos de sinterização. A identificação das fases presentes foi comparada com o banco de dados do COD (*Crystallography Open Database*, em inglês) e se encontram no “Apêndice A”.

6.5.1.1 Liga NiTi Sinterizada por 12 h

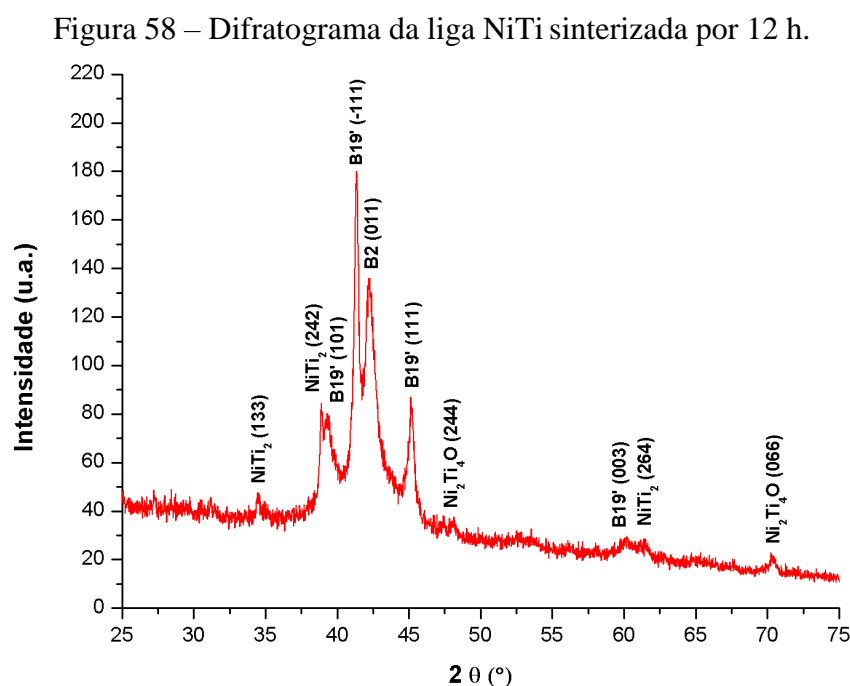
A análise estrutural da liga NiTi sinterizada a 932 °C por 12 h foi realizada por difração de raios X e o seu difratograma está mostrado na figura 58. Percebe-se que a liga apresenta a fase martensítica com estrutura monoclinica (B19') e grupo espacial $P2_1/m$ (WANG et al., 2008; HATCHER; KONTSEVOI; FREEMAN, 2009) com os picos característicos dos planos $(101)_{B19'}$, $(-111)_{B19'}$, $(111)_{B19'}$ e $(003)_{B19'}$.

Observa-se também que o segundo pico mais intenso, sendo o primeiro correspondente ao plano $(-111)_{B19'}$, pertence a fase austenítica com estrutura CCC (B2), grupo espacial $Pm-3m$ (KHALIL-ALLAFI et al., 2006; ZARKEVICH; JOHNSON, 2014) e plano característico $(011)_{B2}$.

Como também pode ser notado foi constatado traço da fase estável do intermetálico secundário de $NiTi_2$, onde têm uma estrutura cúbica com grupo espacial $Fd-3m$ (KARLÍK et al., 2015) e picos que correspondem ao plano $(133)_{NiTi_2}$, $(242)_{NiTi_2}$ e $(264)_{NiTi_2}$.

O óxido identificado na liga, no caso o Ni_2Ti_4O , que possui uma estrutura cúbica com grupo espacial $Fd-3m$ (SCHUBERT, 2013) e picos característicos aos planos $(244)_{Ni_2Ti_4O}$ e $(066)_{Ni_2Ti_4O}$.

Assim, a estrutura desta liga é composta da fase martensítica B19', bem como da fase austenítica B2, da fase $NiTi_2$ e do óxido Ni_2Ti_4O .



Fonte: Autoria própria (2019).

6.5.1.2 Liga NiTi Sinterizada por 24 h

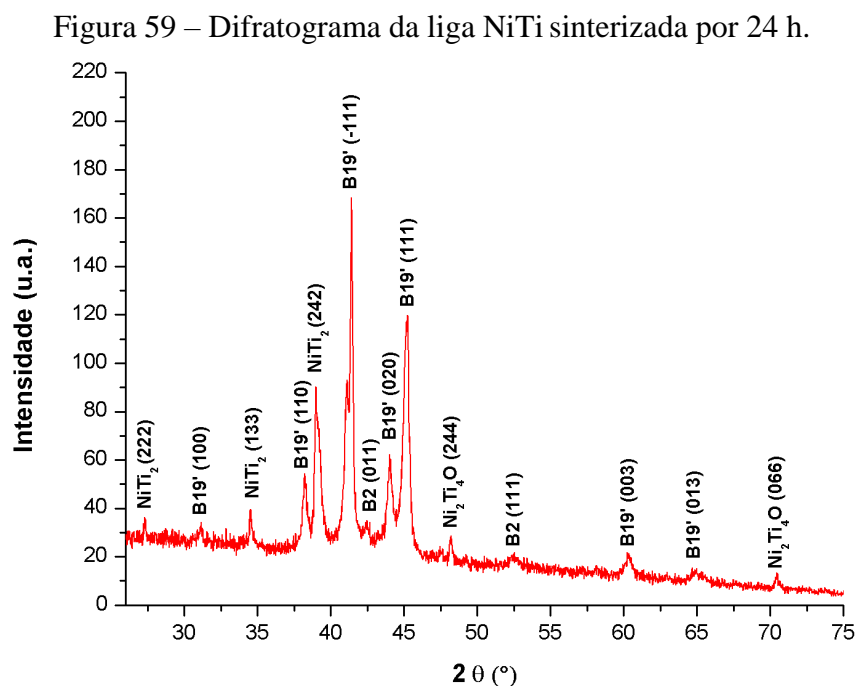
O difratograma obtido da liga NiTi sinterizada a 932 °C por 24 h está apresentado na figura 59, evidenciando a predominância da fase martensítica B19' com os picos característicos dos planos (100)_{B19'}, (110)_{B19'}, (-111)_{B19'}, (020)_{B19'}, (111)_{B19'}, (003)_{B19'} e (013)_{B19'}. Os dois picos intensos correspondem a fase B19' e se referem aos planos (-111)_{B19'} e (111)_{B19'}.

Nota-se ainda que no difratograma a fase B2 convém a dois planos (011)_{B2} e (111)_{B2}.

Ademais, foram constatados três picos que correspondem a fase estável NiTi₂ identificados nos planos (222)_{NiTi₂}, (133)_{NiTi₂}, (242)_{NiTi₂}.

Também foi identificado o óxido Ni₂Ti₄O, que corresponde aos planos (244)_{Ni₂Ti₄O} e (066)_{Ni₂Ti₄O}.

A estrutura desta liga é composta da martensita B19', da fase austenita B2, da fase secundária NiTi₂ e do óxido Ni₂Ti₄O.



Fonte: Autoria própria (2019).

6.5.1.3 Liga NiTi Sinterizada por 36 h

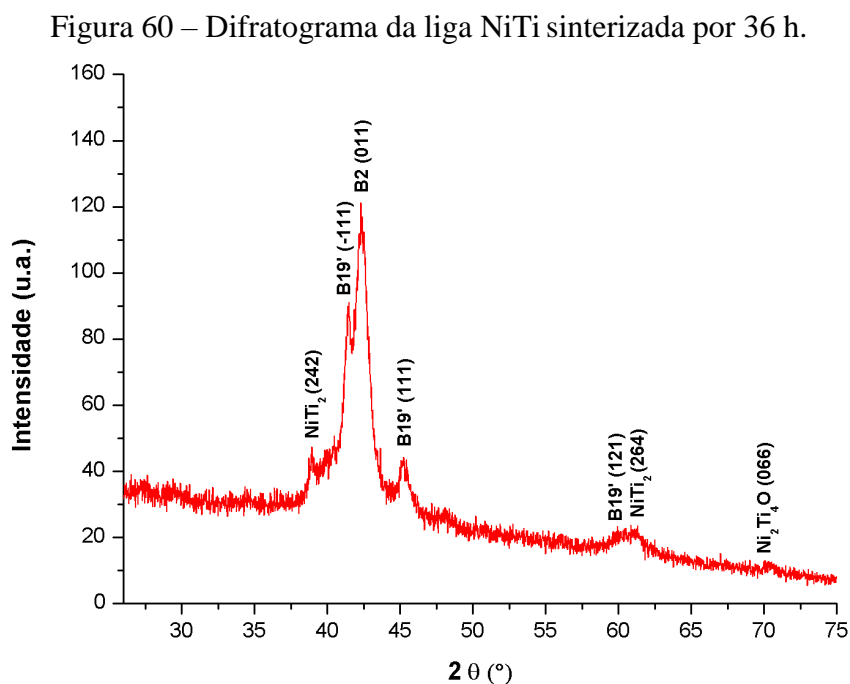
A análise do difratograma da liga NiTi sinterizada a 932 °C por 36 h, figura 60, revelou a presença da fase martensítica em apenas dois picos, nos planos (-111)_{B19'}, (111)_{B19'} e (121)_{B19'}.

O pico de maior intensidade foi o da austenita B2, identificada no plano (011) B2.

A fase do intermetálico NiTi₂ foi identificada pelos picos (242) NiTi₂ e (264) NiTi₂.

Óxido também foi encontrado com a presença da fase Ni₂Ti₄O, correspondente ao plano (066) Ni₂Ti₄O.

A estrutura formada revela a presença da fase B19', com a participação da fase B2, da estável NiTi₂ e do óxido Ni₂Ti₄O.



Fonte: Autoria própria (2019).

6.5.1.4 Resumo e Discussão da Seção 6.5.1

Os resultados de difração de raios X, exibidos neste item, mostram as alterações nos difratogramas após a variação do tempo de sinterização, revelando a sensibilidade da liga NiTi com o tempo de sinterização. Contudo, verifica-se que em todas as ligas foram identificadas a fase martensítica B19', austenítica B2 e intermetálico secundário NiTi₂. O óxido também está presente, no caso o Ni₂Ti₄O. O resumo das fases e quantidade de picos por tempo de sinterização pode ser visto na tabela 6.

Apesar do menor tempo de sinterização deste experimento, considerando que a mistura dos pós ocorreu em baixa energia, o padrão do DRX revela a ausência de Ti ou Ni metálico no material, implicando a difusão entre os mesmos sob as condições experimentais utilizadas.

Tabela 6 – Fases presentes na liga NiTi sinterizadas e a quantidade de picos identificadas por DRX.

Tempo de Sinterização	Fases Presentes e Quantidade de Picos
12 h	B19' (4) + B2 (1) + NiTi ₂ (3) + Ni ₂ Ti ₄ O (2)
24 h	B19' (7) + B2 (2) + NiTi ₂ (3) + Ni ₂ Ti ₄ O (2)
36 h	B19' (3) + B2 (1) + NiTi ₂ (2) + Ni ₂ Ti ₄ O (1)

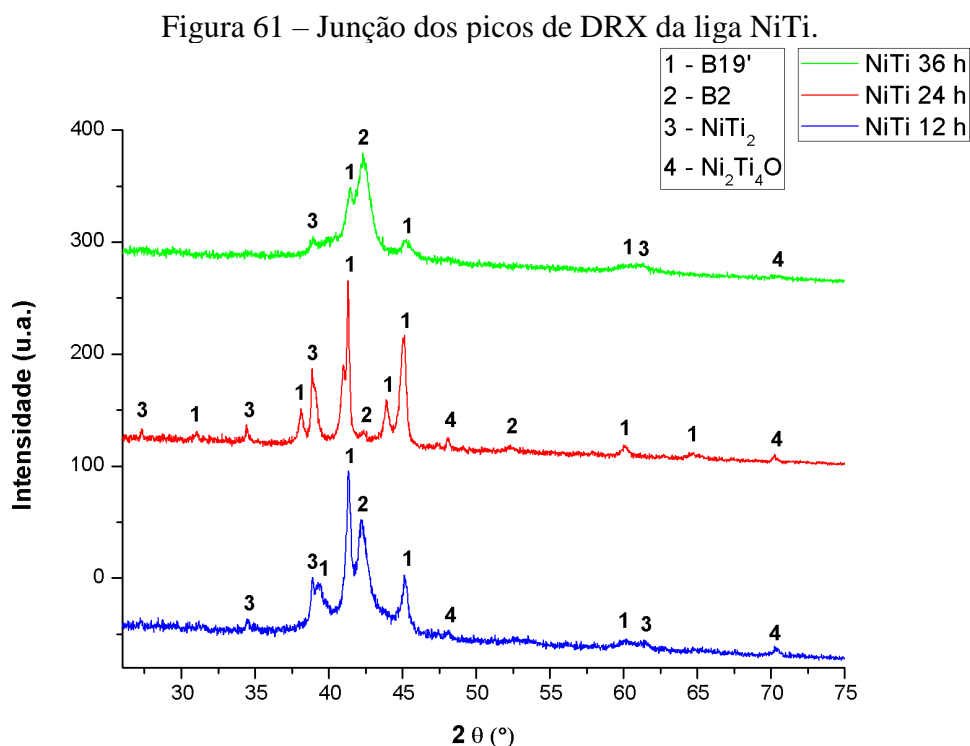
Fonte: Autoria própria (2019).

Em relação ao óxido detectado em todos os corpos de prova, no caso Ni₂Ti₄O, a oxidação pode ter ocorrido durante a sinterização, em virtude da alta reatividade do titânio e da deficiência do forno em manter a atmosfera livre de oxigênio. Bram et al. (2002) afirmam que essa fase precipitada rica em Ti, Ni₂Ti₄O, a qual é conhecida como quebradiça, tende a se formar na matriz de NiTi se o teor de oxigênio exceder o limite de solubilidade de 0,045 %, e, ainda, que essa impureza não possui propriedades de memória de forma.

Observa-se, na figura 61, que a intensidade do pico de difração das fases de impureza de NiTi₂, entre os tempos de 12 h e 36 h, diminui expressivamente com o aumento do tempo de sinterização, porém esta fase foi intensificada no tempo intermediário, no caso o de 24 h. Isso mostra que as fases do intermetálico NiTi₂ não podem ser totalmente eliminadas com o aumento do tempo de sinterização. A reação $\text{Ni} + \text{Ti} \rightarrow \text{NiTi}_2 + 83 \text{ kJ/mol}$ é mais favorecida termodinamicamente que a reação $\text{Ni} + \text{Ti} \rightarrow \text{NiTi} + 67 \text{ kJ/mol}$, onde, conseqüentemente, é difícil remover completamente o NiTi₂ da liga sinterizada, alterando apenas o tempo de sinterização (ZHU et al., 2005).

Wang e Hu (2017) acreditam que, durante o processo de sinterização, a fase NiTi não é diretamente formada pela difusão mútua entre Ni e Ti. De fato, há coerência. A medida que a temperatura da sinterização aumenta, o titânio de estrutura hexagonal compacta (α) é convertido para o titânio de estrutura cúbica corpo centrado (β) entre 760 e 820 °C. Então, o Ni difunde-se em Ti- β , resultando na formação de solução sólida Ti- β + Ni. Depois que a solução de Ti- β (Ni) é saturada com Ni, a reação entre Ni e Ti- β (Ni) começa, $\beta\text{-Ti (Ni)} + \text{Ni} \rightarrow \text{NiTi}_2$, seguida pela reação $\text{NiTi}_2 + \text{Ni} \rightarrow \text{NiTi}$, caso a condição termodinâmica permita. Isso deve-se ao fato de que as fases NiTi₂ formadas inicialmente não são completamente convertidas para a fase NiTi através das reações secundárias, pois o tempo de sinterização é curto. Com o aumento do tempo de sinterização, mais NiTi₂ se transformaram na fase NiTi, o que reduziu o conteúdo de NiTi₂ no corpo de prova de 36 h, onde a intensidade do pico de difração da fase de NiTi₂ se tornou fraca. Entretanto, em função do mecanismo de difusão mútua entre Ni e Ti, a principal razão da redução do NiTi₂ no experimento foi a reação do Ni com o NiTi₂, sendo transferido para a

fase NiTi. Com o processo de transformação, o número de Ni tornou-se cada vez menor e NiTi₂ residuais permaneceram, o que não eliminaria com a extensão do tempo de sinterização. Assim, mesmo sinterizando o corpo de prova por 36 horas abaixo de 932 °C, ainda havia, embora pouca, impureza NiTi₂.



Fonte: Autoria própria (2019).

As transformações de fases existentes na liga NiTi envolvendo a austenita e martensita ocorrem durante o aquecimento e o resfriamento, respectivamente, e em certas temperaturas críticas. Durante o aquecimento, a formação da fase B2 inicia-se em A_s e termina em A_f , sendo um processo endotérmico no qual a energia é adquirida em forma de calor. Ao resfriar o corpo de prova na fase B2, a formação de B19' começa a uma temperatura M_s e então a transformação é completada a uma temperatura M_f , no caso transição direta $B2 \rightarrow B19'$, sendo um processo exotérmico que libera energia em forma de calor. Essas temperaturas críticas e as energias liberadas ou absorvidas durante as transformações direta e reversa caracterizam as propriedades termodinâmicas para que as transformações de fases aconteçam.

Com isso, a transformação martensítica é um processo de transformação térmica, ocorrendo por nucleação e crescimento. A diferença de energia livre entre as fases B2 e B19', a uma temperatura diferente da temperatura de equilíbrio, representa a força motriz para a transição de fase. Acredita-se que a redução da fase B19', na amostra de 36 h, esteja associada

a presença de defeitos induzidos termicamente, onde aumenta o A_s e o A_f , diminuindo a temperatura de transformação da martensita no resfriamento, impactando no volume formado.

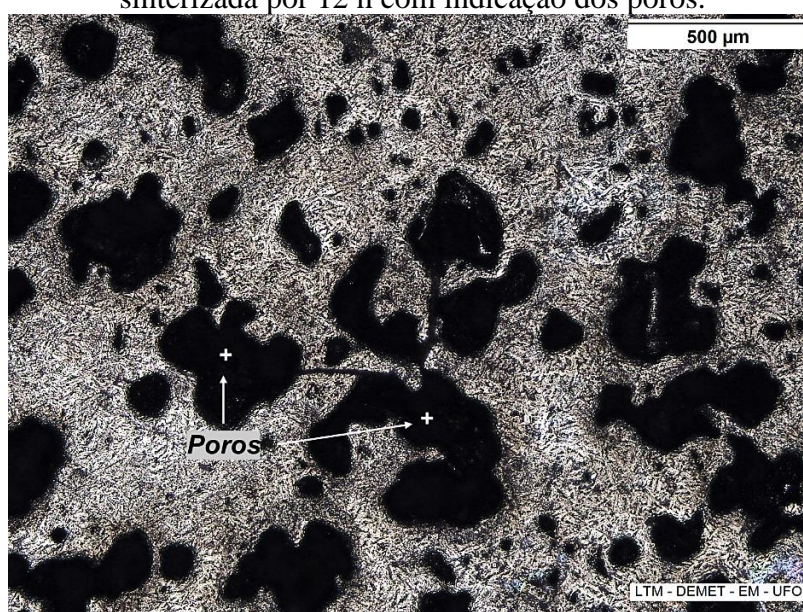
6.5.2 Microscopia Óptica (MO)

Com o intuito de verificar a morfologia e estrutura na superfície da liga sinterizada foi realizada a Microscopia Óptica em relação aos seus respectivos tempos de sinterização.

6.5.2.1 Liga NiTi Sinterizada por 12 h

As figuras 62, 63 e 64 apresentam, respectivamente, a microestrutura da amostra sinterizada por 12 horas em 50x, 500x e 1000x. Durante esse tempo, surgiu um grande número de poros (regiões escuras) heterogeneamente espalhados pela amostra. Verifica-se a microestrutura com poros em diferentes formas com tamanhos distintos e alguns interconectados. Nota-se que a microestrutura está em formação, tendo um aspecto grosseiro. O volume das agulhas da martensítica é significativamente baixo na matriz austenítica. Observa-se também a possível presença de intermetálicos secundários dispersos na matriz. Nas figuras 62 e 64 encontram-se as possíveis indicações destes principais elementos.

Figura 62 – Micrografia óptica em 50x da liga NiTi sinterizada por 12 h com indicação dos poros.



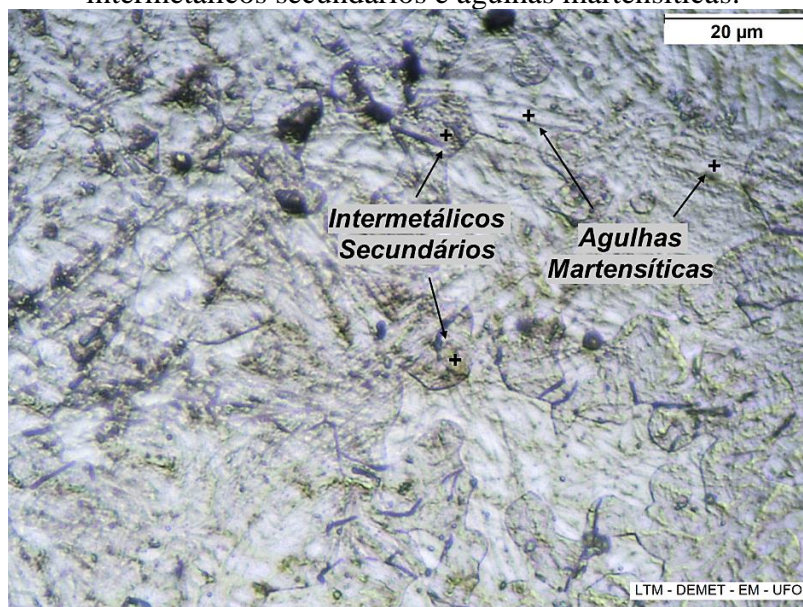
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 63 – Micrografia óptica em 500x da liga NiTi sinterizada por 12 h.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 64 – Micrografia óptica em 1000x da liga NiTi sinterizada por 12 h com possíveis indicações de intermetálicos secundários e agulhas martensíticas.



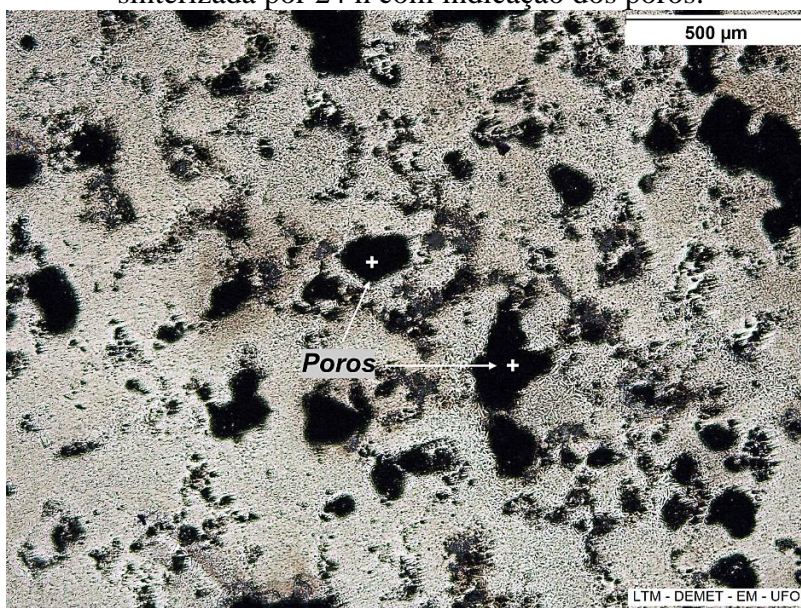
Fonte: Autoria própria (2019).

6.5.2.2 Liga NiTi Sinterizada por 24 h

As figuras 65, 66 e 67 apresentam, respectivamente, a microestrutura da amostra sinterizada por 24 horas em 50x, 500x e 1000x. É possível constatar a microestrutura com um grande número de poros, que em relação à amostra de 12 h, sendo que visualmente a amostra

de 24 h possui menos poros. Observa-se também uma extrema evolução na formação das estruturas das agulhas martensíticas na matriz austenítica, com um alto volume formado e morfologia diferenciada da amostra de tempo anterior. Ademais, percebe-se também a possível presença dos intermetálicos em locais espalhados. Nas figuras 65 e 67 encontram-se as possíveis indicações destes principais elementos.

Figura 65 – Micrografia óptica em 50x da liga NiTi sinterizada por 24 h com indicação dos poros.



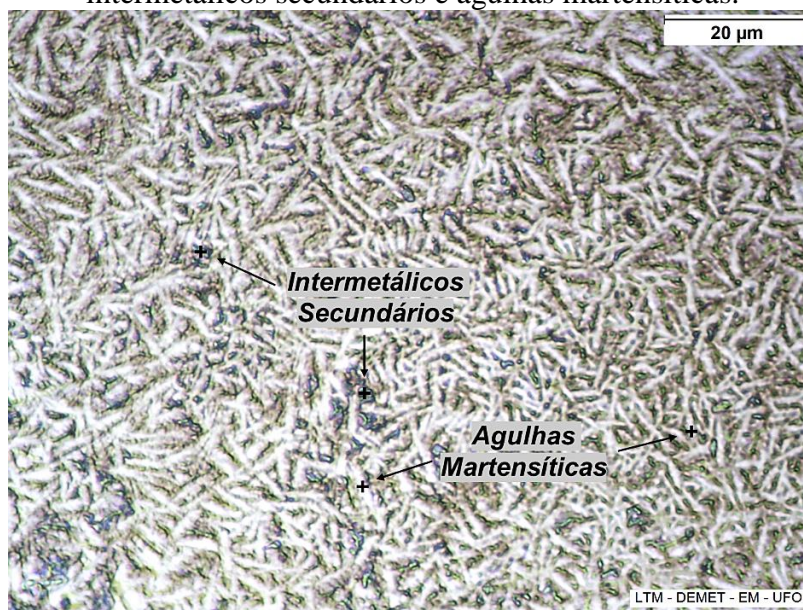
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 66 – Micrografia óptica em 500x da liga NiTi sinterizada por 24 h.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 67 – Micrografia óptica em 1000x da liga NiTi sinterizada por 24 h com possíveis indicações de intermetálicos secundários e agulhas martensíticas.

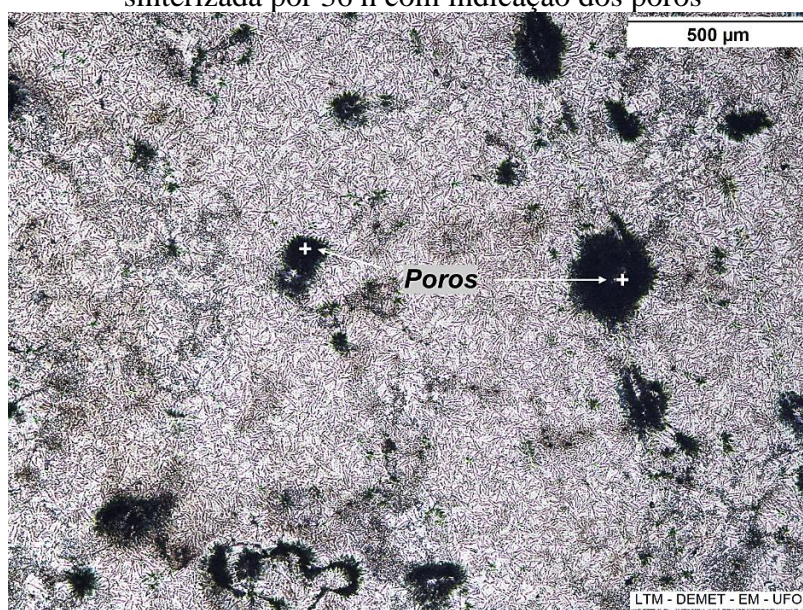


Fonte: Autoria própria (2019).

6.5.2.3 Liga NiTi Sinterizada por 36 h

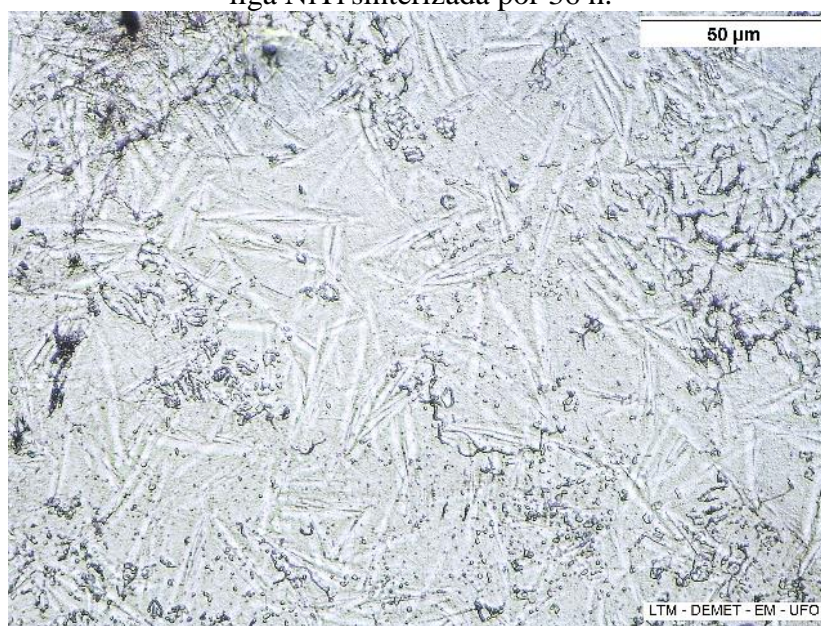
As figuras 68, 69 e 70 apresentam, respectivamente, a microestrutura da amostra sinterizada por 36 horas em 50x, 500x e 1000x.

Figura 68 – Micrografia óptica em 50x da liga NiTi sinterizada por 36 h com indicação dos poros



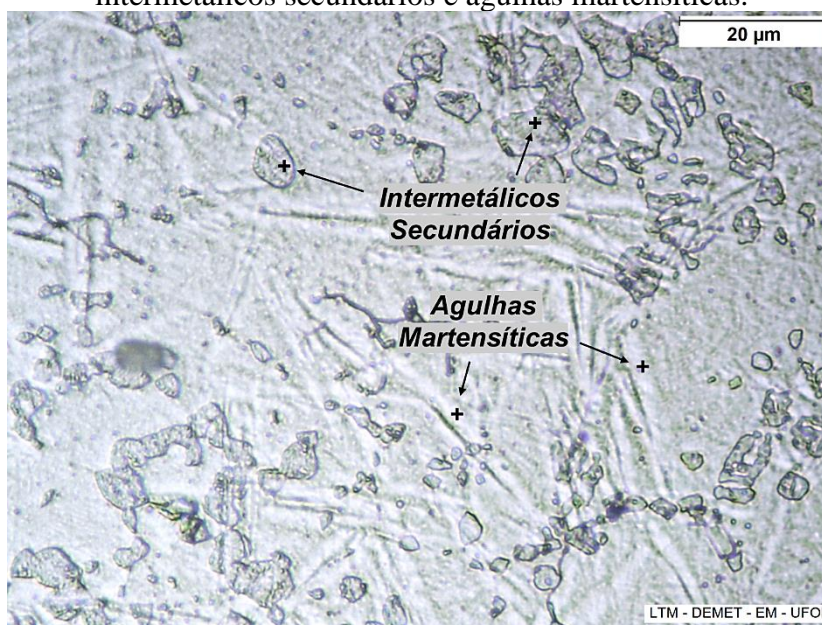
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 69 – Micrografia óptica em 500x da liga NiTi sinterizada por 36 h.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 70 – Micrografia óptica em 1000x da liga NiTi sinterizada por 36 h com possíveis indicações de intermetálicos secundários e agulhas martensíticas.



Fonte: Autoria própria (2019).

Constata-se a presença de menos poros em relação aos outros corpos de prova de tempos de sinterização diferentes. As agulhas martensíticas apresentam-se mais longas e grossas, mas com um volume bem reduzido em relação à amostra sinterizada por 12 h e 24 h. Assim como nos outros corpos de prova, os intermetálicos secundários estão presentes, porém observa-se

que os precipitados parecem estar mais grosseiros, fato associado ao maior tempo de forno. Nas figuras 68 e 70 encontram-se as possíveis indicações destes principais elementos.

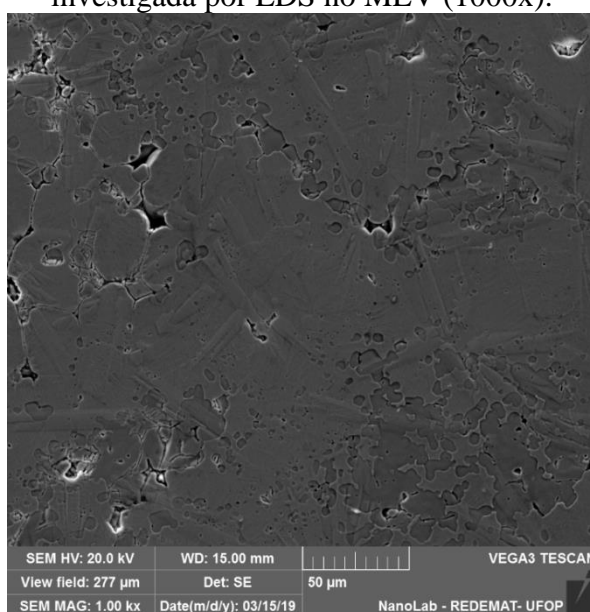
6.5.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise química para identificar os elementos químicos principais e a sua distribuição em diferentes regiões da liga NiTi foi realizada pela microanálise em área e em ponto. A referida análise teve como objetivo a ratificação dos resultados encontrados no ensaio de DRX e, conseqüentemente, a verificação de uma possível ocorrência de mudança de concentração de acordo com as fases obtidas.

6.5.3.1 Liga NiTi Sinterizada por 12 h

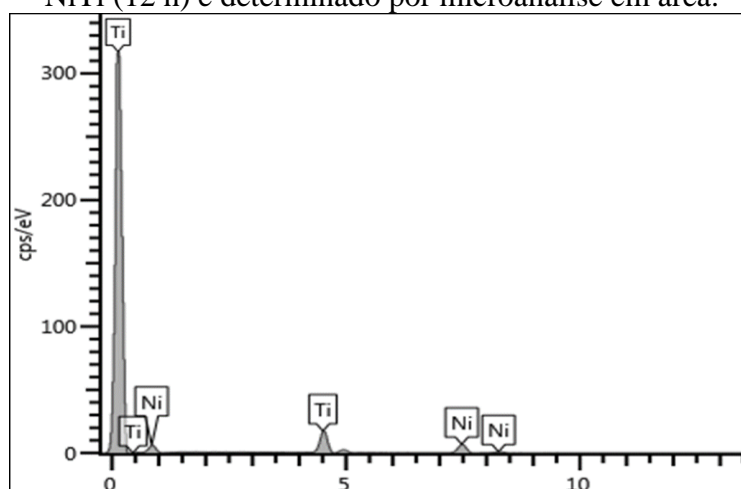
A figura 71 demonstra a microestrutura da liga NiTi sinterizada por 12 h investigada por microanálise em área por EDS no MEV com aumento de 1000x. Observa-se, nesta figura, a morfologia da liga NiTi composta por poros, diversas inclusões dispersas na matriz e poucas agulhas martensíticas. A figura 72, no entanto, exibe o espectro de emissão característico de raios X desta área.

Figura 71 – Microestrutura da liga NiTi (12 h) investigada por EDS no MEV (1000x).



Fonte: Autoria própria (2019).

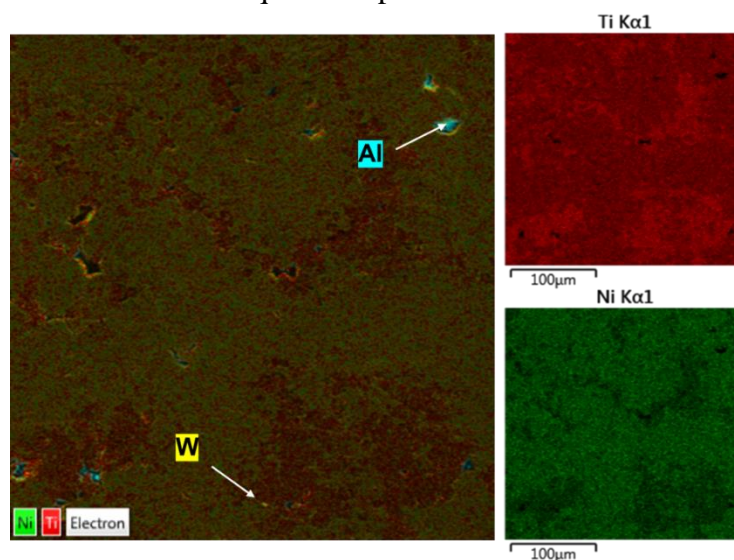
Figura 72 – Espectro de emissão de raios X obtido da liga NiTi (12 h) e determinado por microanálise em área.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na figura 73 observa-se o mapeamento dos principais elementos da liga.

Figura 73 – Mapeamento da liga NiTi (12 h) investigado por EDS no MEV (1000x) com indicações de elementos químicos presentes.



Fonte: Autoria própria (2019).

A microanálise no mapeamento por EDS mostrou que, em média, a liga NiTi sinterizada por 12 h possui a composição química de 54,80 % de Ti e 44,46 % de Ni em percentagem atômica de 49,69 % de Ti e 49,43 % de Ni em percentagem de massa (tabela 7).

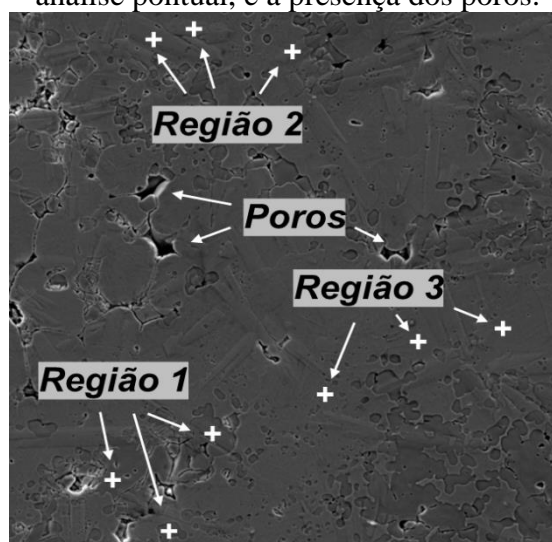
Tabela 7 – Composição química da liga NiTi (12 h) determinada por microanálise no mapeamento.

Elemento Químico	Composição Atômica (%)	Composição em Massa (%)
Ti	54,80	49,69
Ni	44,46	49,43
Impurezas	0,74	0,88

Fonte: Autoria própria (2019).

A figura 74 apresenta a identificação dos poros e de três regiões, com marcação de 3 pontos em cada, da microestrutura da liga NiTi, sinterizada por 12 h, obtida por MEV com aumento de 1000x, onde foi realizada a microanálise pontual dessas três regiões por EDS. A região 1 foi escolhida por possuir uma superfície escura, propícia de precipitados; a região 2, por possuir uma morfologia martensítica com aspectos das lamelas; e a região 3, para identificar a matriz da liga.

Figura 74 – Microestrutura da liga NiTi (12 h) analisada por EDS no MEV (1000x), com indicação das regiões 1, 2 e 3 para análise pontual, e a presença dos poros.



Fonte: Autoria própria (2019).

A composição química da região 1 apresenta, em média, 67,35 % de Ti e 32,34 % de Ni em percentagem atômica e 62,85 % de Ti e 36,99 % de Ni em percentagem de massa; na região 2, é de 50,87 % de Ti e 48,67 % de Ni em percentagem atômica e 45,85 % de Ti e 53,76 % de Ni em percentagem de massa; e na região 3, é de 51,12 % de Ti e 48,32 % de Ni em percentagem atômica e 46,19 % de Ti e 53,52 % de Ni em percentagem de massa. Esses valores podem ser verificados através da tabela 8.

Tabela 8 – Composição química da liga NiTi (12 h) determinada por microanálise pontual nas regiões 1, 2 e 3.

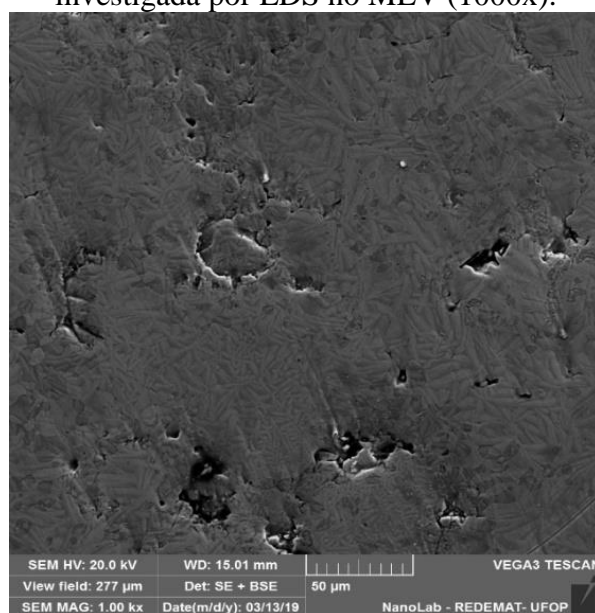
Região	Elemento Químico	Composição Atômica (%)	Composição em Massa (%)
Região 1	Ti	67,35	62,85
	Ni	32,34	36,99
	Impurezas	0,30	0,17
Região 2	Ti	50,87	45,85
	Ni	48,67	53,76
	Impurezas	0,46	0,39
Região 3	Ti	51,12	46,19
	Ni	48,32	53,52
	Impurezas	0,56	0,29

Fonte: Autoria própria (2019).

6.5.3.2 Liga NiTi Sinterizada por 24 h

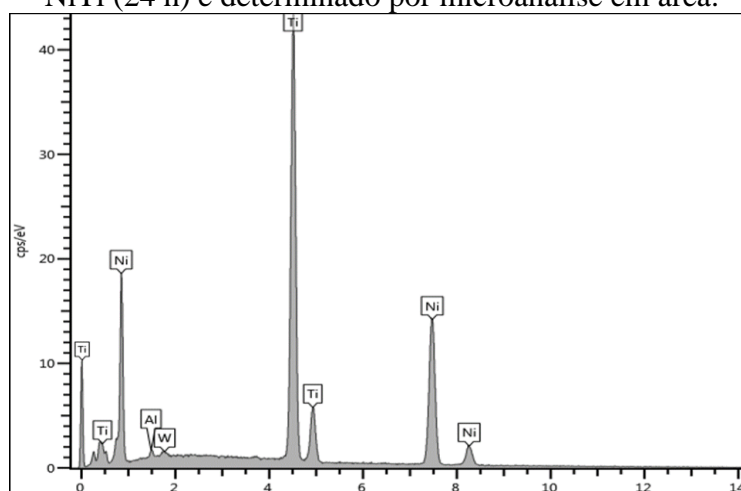
A figura 75 demonstra a imagem da microestrutura da liga NiTi sinterizada por 24 h investigada por microanálise em área por EDS no MEV com aumento de 1000x. Observa-se, nesta figura, a morfologia da liga NiTi composta por poros, inclusões dispersas na matriz e várias agulhas martensíticas. A figura 76, todavia, exhibe o espectro de emissão característico de raios X desta área.

Figura 75 – Microestrutura da liga NiTi (24 h) investigada por EDS no MEV (1000x).



Fonte: Autoria própria (2019).

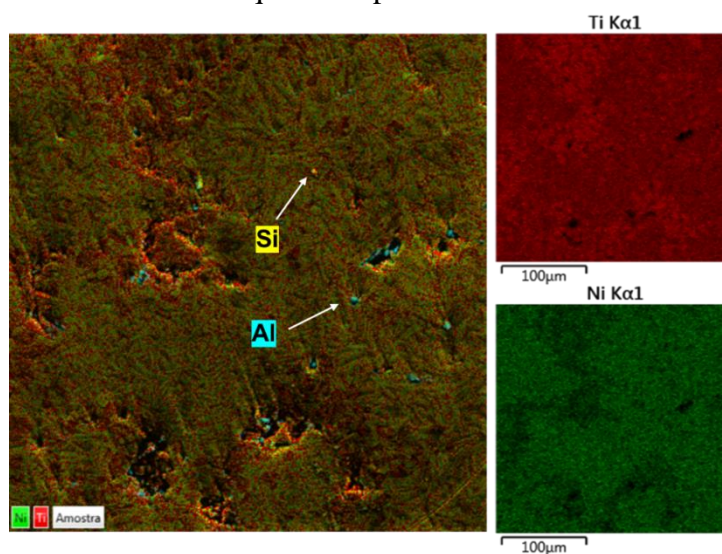
Figura 76 – Espectro de emissão de raios X obtido da liga NiTi (24 h) e determinado por microanálise em área.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na figura 77 observa-se o mapeamento dos principais elementos na área.

Figura 77 – Mapeamento da liga NiTi (24 h) investigado por EDS no MEV (1000x) com indicações de elementos químicos presentes.



Fonte: Autoria própria (2019).

A microanálise no mapeamento por EDS mostrou que, em média, a liga NiTi sinterizada por 24 h possui a composição química de 54,89 % de Ti e 44,66 % de Ni em percentagem atômica e 50,25 % de Ti e 49,00 % de Ni em percentagem de massa (tabela 9).

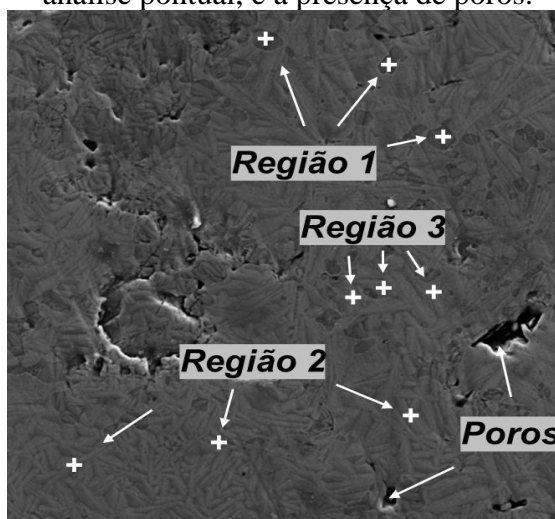
Tabela 9 – Composição química da liga NiTi (24 h) determinada por microanálise no mapeamento.

Elemento Químico	Composição Atômica (%)	Composição em Massa (%)
Ti	54,89	50,25
Ni	44,66	49,00
Impurezas	0,45	0,75

Fonte: Autoria própria (2019).

A figura 78 apresenta a identificação dos poros e de três regiões, com marcação de 3 pontos em cada, da microestrutura da liga NiTi, sinterizada por 24 h, obtida por MEV com aumento de 1000x, onde foi realizada a microanálise pontual dessas três regiões por EDS. A região 1 foi escolhida por possuir uma superfície escura, propícia de precipitados; a região 2, por possuir uma morfologia martensítica com aspectos das lamelas; e a região 3, para identificar a matriz da liga.

Figura 78 – Microestrutura da liga NiTi (24 h) analisada por EDS no MEV (1000x) com indicação das regiões 1, 2 e 3 para a análise pontual, e a presença de poros.



Fonte: Autoria própria (2019).

A composição química da região 1 apresenta, em média, 67,57 % de Ti e 32,34 % de Ni em percentagem atômica e 62,82 % de Ti e 36,85 % de Ni em percentagem de massa; na região 2, é de 51,59 % de Ti e 48,27 % de Ni em percentagem atômica e 46,36 % de Ti e 53,15 % de Ni em percentagem de massa; e na região 3, é de 51,76 % de Ti e 48,01 % de Ni em percentagem atômica e 46,43 % de Ti e 52,78 % de Ni em percentagem de massa. Esses valores podem ser verificados através da tabela 10.

Tabela 10 – Composição química da liga NiTi (24 h) determinada por microanálise pontual nas regiões 1, 2 e 3.

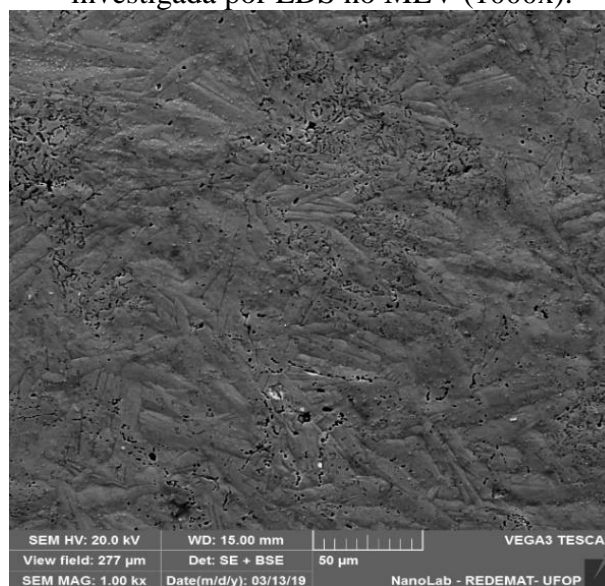
Região	Elemento Químico	Composição Atômica (%)	Composição em Massa (%)
Região 1	Ti	67,57	62,82
	Ni	32,34	36,85
	Impurezas	0,09	0,33
Região 2	Ti	51,59	46,36
	Ni	48,27	53,15
	Impurezas	0,15	0,50
Região 3	Ti	51,76	46,43
	Ni	48,01	52,78
	Impurezas	0,23	0,79

Fonte: Autoria própria (2019).

6.5.3.3 Liga NiTi Sinterizada por 36 h

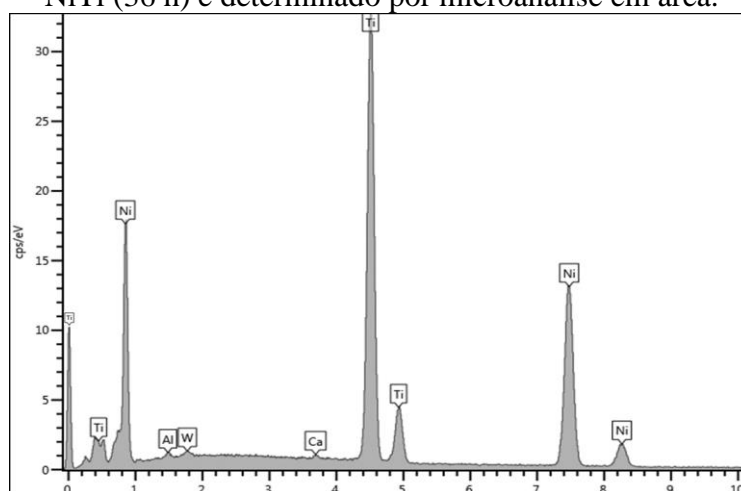
A figura 79 demonstra a imagem da microestrutura da liga NiTi sinterizada por 36 h investigada por microanálise em área por EDS no MEV com aumento de 1000x. Observa-se, nesta figura, a morfologia da liga NiTi composta por poros, várias inclusões dispersas na matriz e alto relevo das agulhas martensíticas com baixa quantidade. A figura 80, entretanto, exibe o espectro de emissão característico de raios X desta área.

Figura 79 – Microestrutura da liga NiTi (36 h) investigada por EDS no MEV (1000x).



Fonte: Autoria própria (2019).

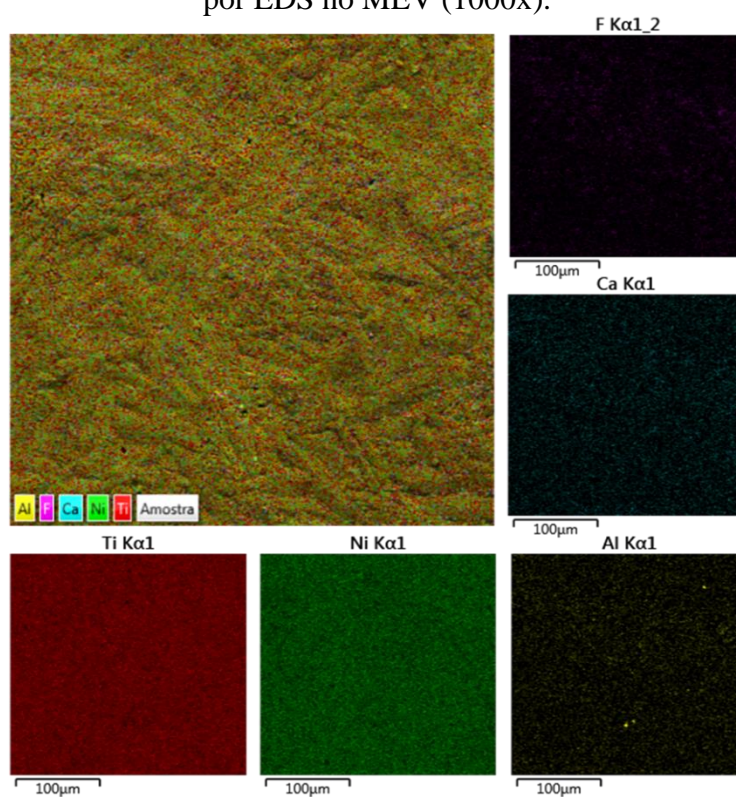
Figura 80 – Espectro de emissão de raios X obtido da liga NiTi (36 h) e determinado por microanálise em área.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na figura 81 observa-se o mapeamento dos principais elementos na área.

Figura 81 – Mapeamento da liga NiTi (36 h) investigado por EDS no MEV (1000x).



Fonte: Autoria própria (2019).

A microanálise no mapeamento por EDS mostrou que, em média, a liga NiTi sinterizada por 36 h possui a composição química de 50,67 % de Ti e 48,06 % de Ni em percentagem atômica e 45,66 % de Ti e 53,11 % de Ni em percentagem de massa (tabela 11).

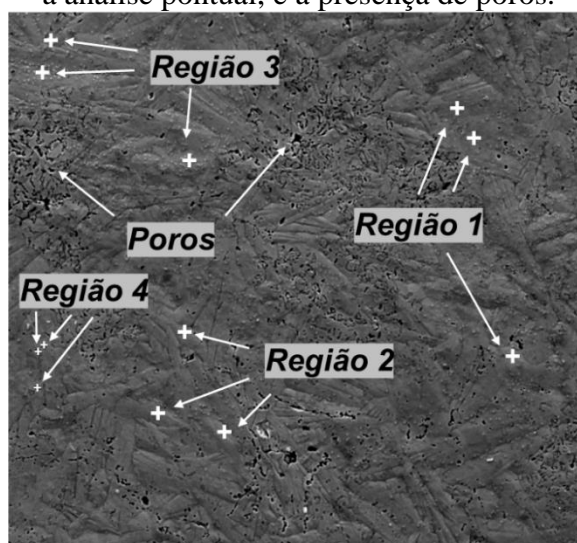
Tabela 11 – Composição química da liga NiTi (36 h) determinada por microanálise no mapeamento.

Elemento Químico	Composição Atômica (%)	Composição em Massa (%)
Ti	50,67	45,66
Ni	48,06	53,11
Impurezas	1,27	1,23

Fonte: Autoria própria (2019).

A figura 82 apresenta a identificação dos poros e de quatro regiões, com marcação de 3 pontos em cada, da microestrutura da liga NiTi, sinterizada por 36 h, obtida por MEV com aumento de 1000x, onde foi realizada a microanálise pontual dessas três regiões por EDS. A região 1 foi escolhida para identificar a matriz da liga; a região 2, por possuir morfologia martensítica com aspectos das lamelas; a região 3, por dispersões circulares; e a região 4, por possuir uma pequena superfície escura.

Figura 82 – Microestrutura da liga NiTi (36 h) analisada por EDS no MEV (1000x) com a indicação das regiões 1, 2, 3 e 4 para a análise pontual, e a presença de poros.



Fonte: Autoria própria (2019).

A composição química da região 1 apresenta, em média, 50,32 % de Ti e 49,51 % de Ni em percentagem atômica e 45,06 % de Ti e 54,35 % de Ni em percentagem de massa; na região

2, é de 50,33 % de Ti e 49,43 % de Ni em percentagem atômica e 45,01 % de Ti e 54,17 % de Ni em percentagem de massa; na região 3, é de 33,87 % de Ti e 31,41 % de Ni em percentagem atômica e 38,72 % de Ti e 43,95 % de Ni em percentagem de massa; e na região 4, de 67,35 % de Ti e 32,20 % de Ni em percentagem atômica e 62,90 % de Ti e 36,86 % de Ni em percentagem de massa. Esses valores podem ser verificados através da tabela 12.

Tabela 12 – Composição química da liga NiTi (36 h) determinada por microanálise pontual nas regiões 1, 2, 3 e 4 (continua).

Região	Elemento Químico	Composição Atômica (%)	Composição em Massa (%)
Região 1	Ti	50,32	45,06
	Ni	49,51	54,35
	Impurezas	0,18	0,60
Região 2	Ti	50,33	45,01
	Ni	49,43	54,17
	Impurezas	0,24	0,83
Região 3	Ti	33,87	38,72
	Ni	31,41	43,95
	Impurezas	34,73	17,34
Região 4	Ti	67,35	62,90
	Ni	32,20	36,86
	Impurezas	0,46	0,25

Fonte: Autoria própria (2019).

6.5.3.4 Resumo e Discussão da Seção 6.5.3

Nas ligas sinterizadas por 12 h foram identificados como impurezas os elementos químicos alumínio (Al) e tungstênio (W), sendo o Al decorrente da preparação metalográfica oriunda da pasta de alumina e o W decorrente da contaminação de Ti referente a moagem, evidenciado no EDX. Correlacionando as fases identificadas no DRX com o resultado do EDS pode-se observar uma fase rica em titânio (NiTi_2) com 67,35 % de Ti e 32,34 % de Ni em percentagem atômica, além de certas impurezas.

Observa-se, ainda, nas agulhas martensíticas, cuja fase pode ser sinalizada como a B19', a composição de 50,87 % de Ti e 48,67 % de Ni em percentagem atômica, além, também, de impurezas. Uma outra fase observada é a da matriz, a qual pode ser sinalizada como a B2, de 51,12 % de Ti e 48,32 % de Ni, além de impurezas.

Nas ligas sinterizadas por 24 h, contudo, foram identificados como impurezas os elementos químicos alumínio (Al) e silício (Si), onde o Al, conforme supramencionado, é decorrente da pasta de alumina durante a preparação metalográfica e o Si decorre tanto da

contaminação do pó de Ni durante a sua obtenção, já evidenciado no EDX, quanto de lixas fabricadas de carbetto de silício. Fazendo a correlação das fases identificadas no DRX com o resultado do EDS, também pode-se observar a fase rica em titânio (NiTi_2) com 67,57 % de Ti e 32,34 % de Ni em percentagem atômica, além de certas impurezas.

Ademais, podem ser observadas várias agulhas martensíticas, cuja fase pode ser sinalizada como a B19', com a composição de 51,59 % de Ti e 48,27 % de Ni em percentagem atômica, além, também, de impurezas. Uma outra fase observada é a da matriz, a qual pode ser sinalizada como a B2, de 51,76 % de Ti e 48,01 % de Ni, além de impurezas.

Por fim, nas ligas sinterizadas por 36 h foram identificados como impurezas os elementos químicos alumínio (Al), tungstênio (W), flúor (F) e cálcio (Ca), cujos dois primeiros, Al e W, já foram explicados anteriormente. O F pode ser explicado através do ataque químico com o uso do ácido fluorídrico e o Ca em razão dos corpos de prova estarem munidos de um agente contra a umidade, no caso o cloreto de cálcio. Correlacionando as fases identificadas no DRX com o resultado do EDS, também pode-se observar a fase rica em titânio (NiTi_2) com 67,35 % de Ti e 32,20 % de Ni em percentagem atômica, além de certas impurezas em pequenas regiões.

Nota-se também a presença de agulhas martensíticas, cuja fase pode ser sinalizada como a B19', com alto relevo, baixa quantidade e composição de 50,33 % de Ti e 49,43 % de Ni em percentagem atômica, além, também, de impurezas. Uma outra fase observada é a da matriz, a qual pode ser sinalizada como a B2, de 50,32 % de Ti e 49,51 % de Ni, além de impurezas.

Constatou-se, ainda, uma região rica em impurezas, em torno de 34,73 % em composição atômica, tendo como base pequenos pontos circulares e aparentemente fixos na estrutura. Acredita-se que esta contaminação, tendo o F como principal elemento, deve-se a alguma reação concebida com o Ti durante a preparação metalográfica, tendo em vista que, após o ataque químico, os corpos de prova ficaram confinados, por 5 minutos, em uma temperatura de 50 °C para efetiva secagem, o que pode ter ocasionado essa reação resultante em grande quantidade de impurezas, pois na microscopia ótica esses contaminantes não foram visualizados. Pode-se considerar como outra causa provável, o lixamento em altas rotações e a exposição prolongada do corpo de prova no ácido, onde foram necessárias várias sessões para a revelação da microestrutura.

Como era previsível a presença de oxigênio nos poros e a formação da película apassivadora, a semiquantificação do oxigênio no corpo de prova poderia induzir a resultados exorbitantes e irreais, impossibilitando o estabelecimento da estequiometria do DRX com o

EDS para o $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$. Para tal, como já havia sido confirmada a presença da fase no DRX, foi mais prudente realizar a semiquantificação sem a presença do oxigênio.

Os resultados da análise química semiquantitativa pela técnica de EDS dos corpos de prova de 12, 24 e 36 h indicaram a homogeneidade química na distribuição dos elementos Ti e Ni. Segundo Fu et al. (2014), uma estreita variação na composição atômica de, aproximadamente, 49 a 51 % de Ti, refere-se à liga com memória de forma, ou seja, apresenta a fase NiTi, composta pela austenita (B2) e/ou martensita (B19'). Bram et al. (2002) afirmam que a fase rica em Ti, NiTi_2 , não exibe o comportamento de memória de forma. Os valores médios encontrados pela microanálise por EDS podem ser destacados na tabela 13, os quais demonstram, portanto, concordância com os previstos na literatura.

Tabela 13 – Composição química média da liga NiTi das fases sinalizadas como B2, B19' e NiTi_2 realizadas por EDS.

Elemento Químico	B2		B19'		NiTi_2	
	% atômica	% massa	% atômica	% massa	% atômica	% massa
Ti	50,88	45,69	50,92	45,75	67,39	62,86
Ni	48,84	53,75	48,77	53,70	32,30	36,92
Impurezas	0,28	0,57	0,31	0,55	0,32	0,22

Fonte: Autoria própria (2019).

6.5.4 Caracterização Física (Volume, Densidade e Porosidade)

Os resultados encontrados do estudo dimensional, densidade teórica, densidade aparente, densidade real, densidade relativa e porosidade podem ser visualizados na tabela 14.

Tabela 14 – Resultados do estudo dimensional, densidade e porosidade da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.

Corpos de prova	Massa (g)	Volume (cm^2)	Altura (cm)	Raio (cm)	ρ teórica (g/cm^3)	ρ aparente (g/cm^3)	ρ real (g/cm^3)	ρ relativa (%)	Porosidade (%)
12 h	5,340	1,161	0,600	0,785	6,747	4,601	4,584	68,2	31,8
24 h	5,485	1,108	0,580	0,780	6,747	4,950	4,694	73,4	26,6
36 h	5,564	1,005	0,540	0,770	6,747	5,535	4,889	82,0	18,0

Fonte: Autoria própria (2019).

Na tabela 15 encontram-se os resultados da densidade real, tratados estatisticamente para os valores médios da densidade real, dos tempos distintos, bem como do desvio padrão, do coeficiente de variação, do erro padrão, da variância e da amplitude. As definições destas medidas encontram-se no “Apêndice B”.

Tabela 15 – Resultados estatísticos da densidade real da liga NiTi sinterizada.

Valor Médio (g/cm ³)	Desvio Padrão (g/cm ³)	Coefficiente de Variação (%)	Erro Padrão	Variância	Amplitude
4,722	0,154	3,271	0,089	0,024	0,305

Fonte: Autoria própria (2019).

Na tabela 16, todavia, encontram-se os resultados da porosidade, tratados estatisticamente para os valores médios da porosidade, dos tempos distintos, bem como o desvio padrão, do coeficiente de variação, do erro padrão, da variância e da amplitude.

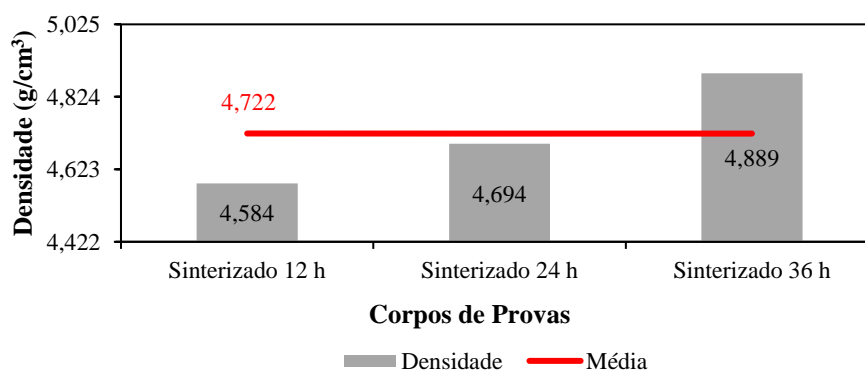
Tabela 16 – Resultados estatísticos da porosidade da liga NiTi sinterizada.

Valor Médio (%)	Desvio Padrão (%)	Coefficiente de Variação (%)	Erro Padrão	Variância	Amplitude
25,467	6,969	27,367	4,024	48,573	13,800

Fonte: Autoria própria (2019).

No gráfico 1, nota-se que a menor densidade foi de 4,584 g/cm³ na liga sinterizada por 12 h e a maior de 4,889 g/cm³ na liga sinterizada por 36 h. A liga sinterizada por 24 h, no entanto, apresentou uma densidade intermediária de 4,694 g/cm³. Percebe-se, portanto, um aumento na densidade com o tempo de sinterização, porém este fato deve ser associado à redução da porosidade, tornando os materiais mais densos. Segundo Chen (2014), espera-se que seja necessária uma maior temperatura de sinterização e/ou um maior tempo de sinterização para promover uma maior densificação, no entanto, à custa da redução da porosidade.

Gráfico 1 – Resultados da densidade real da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.



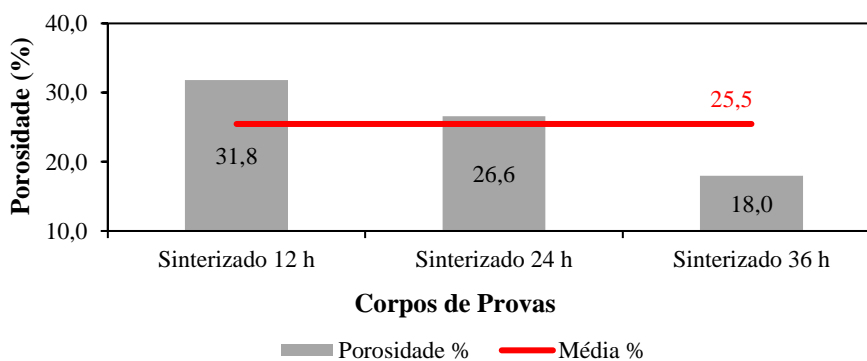
Fonte: Autoria própria (2019).

A densidade encontrada é considerada baixa, porém pode ser justificada pela apresentação da fase rica em titânio (NiTi₂) nos corpos de prova, sendo por este menor que a da liga teórica calculada, no caso 6,747 g/cm³, e a densidade oficial da liga, em torno de

6,45 g/cm³ (OTSUKA; WAYMAN, 1998). A média da densidade encontrada ficou entre 1 a 9 % a mais da densidade encontrada na literatura (BERTHEVILLE; NEUDENBERGER; BIDAUX, 2004; ZHU et al., 2005; KNEWITZ, 2009; CLUFF; CORBIN, 2010; AYDOĞMUŞ; BOR, 2011; JABUR; AL-HAIDARY; AL-HASANI, 2013; NOVÁK et al., 2013).

Conforme ilustrado no gráfico 2, contudo, a porosidade dos corpos de prova sinterizados a 932 °C diminuiu com a extensão do tempo de sinterização. Essa diminuição do tempo também foi evidenciada em Zhu et al. (2005) e Wang e Hu (2017). Para o sinterizado de 12 h encontrou-se um valor de porosidade de 31,8 %, para o sinterizado de 24 h um valor de 26,6 % e, por fim, para o sinterizado de 36 h uma porosidade de 18,0 %. O valor médio da porosidade encontrado para as ligas sinterizadas foi de 25,5 %. Diante do exposto, verifica-se que o melhor resultado de porosidade foi para a liga sinterizada de 36 h, contudo os valores obtidos aqui para a porosidade estão de acordo com a literatura, a qual apresenta valores entre 13 e 30 % de porosidade (LI B.; RONG; LI Y., 2000; SADRNEZHAAD et al., 2006; AYDOĞMUŞ, BOR; 2011; CHEN, 2014; WANG; HU, 2017).

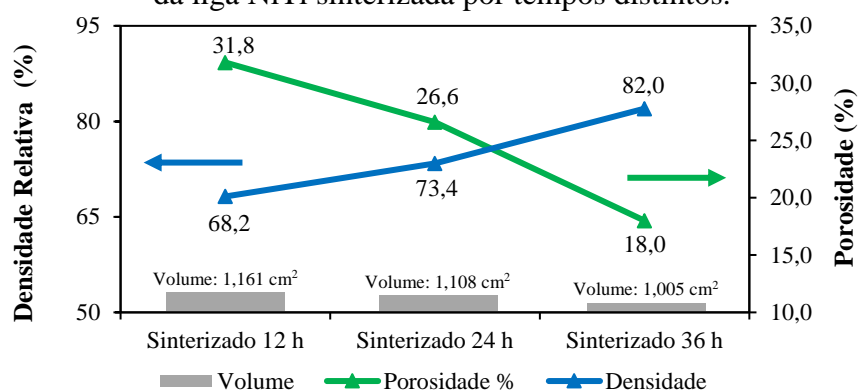
Gráfico 2 – Resultados da porosidade da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.



Fonte: Autoria própria (2019).

O gráfico 3 expõe a evolução da densidade relativa, volume e porosidade da liga NiTi sinterizada por tempos distintos. Para a liga sinterizada por 12 h foi obtida uma densidade relativa de 68,2 %, porosidade de 31,8 % e volume de 1,161 cm². Entretanto, a liga sinterizada por 24 h alcançou uma densidade relativa de 73,4 %, porosidade de 26,6 % e volume de 1,108 cm². Por fim, a liga sinterizada por 36 h adquiriu uma densidade relativa de 82,0 %, porosidade de 18,0 % e volume de 1,005 cm².

Gráfico 3 – Resultados da porosidade, volume e densidade relativa da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.

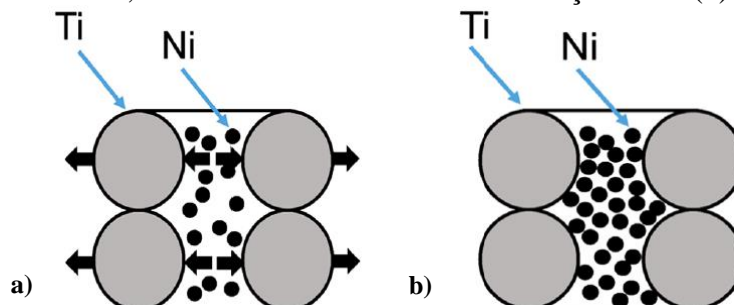


Fonte: Autoria própria (2019).

O alto teor de porosidade era esperado, visto que a compactação de pós com formatos irregulares e maiores, no caso do titânio, leva à obtenção de material mais poroso, devido aos aspectos relacionados à baixa fluidez e, conseqüentemente, ao baixo grau de preenchimento das cavidades do molde. De acordo com Chen, Liss e Cao (2014), as transformações de fase são consideradas como outra fonte para a geração de porosidade, podendo causar alterações volumétricas, resultando em encolhimento e subsequente geração de porosidade. Além disso, a difusão de elementos no estado sólido durante a sinterização constitui outra fonte para a geração de um tipo específico de porosidade. Khalifehzadeh et al. (2007) afirmam que uma liga binária sinterizada de NiTi é geralmente mais porosa que a maioria das outras ligas fabricadas em metalurgia do pó. Isso se deve aos espaçamentos livres iniciais entre grãos verdes do pó de Ni e Ti misturados e a formação de vacância devido ao maior coeficiente de difusão intrínseca de níquel em titânio (efeito *Kirkendall*) do que o titânio em níquel nas zonas de interdifusão dos corpos de prova.

A anisotropia da alteração dimensional nos corpos de provas sinterizados é explicada por Igharo e Wood (1985) há 34 anos. Considerando o processo de difusão no estado sólido, abaixo de 942 °C (sem a formação da fase líquida), resulta em um fluxo positivo de átomos em direção às partículas de Ti. Isto levará a uma expansão na direção radial, conforme figura 83 “a)”. No entanto, as partículas dos pós sofrem autodifusão durante a sinterização em estado sólido, o que se deve, principalmente, ao toque entre si das mesmas partículas de pó (Ni-Ni e Ti-Ti) e à diferença no tamanho da partícula, como ilustrado na figura 83 “b)”. Essa autodifusão entre os mesmos tipos de pó resulta no crescimento do pescoço e, conseqüentemente, no encolhimento axial.

Figura 83 – Interações entre as partículas sinterizadas (< 942 °C), fluxo positivo de átomos de Ni em direção às partículas de Ti na direção radial (a) e partículas de pó se tocando, resultando em autodifusão e retração axial (b).



Fonte: Khanlari et al. (2018).

A mudança volumétrica encontrada nas ligas sinterizadas por 12, 24 e 36 h (gráfico 3) é resultado de uma combinação das suas mudanças nas direções radiais e axiais. O aumento do tempo de sinterização resultou em uma contração das ligas nessas direções, a qual pode ser atribuída ao efeito do tempo da sinterização na contração dos poros originais resultando no encolhimento do material sinterizado. A mudança volumétrica afeta diretamente a densidade e a quantidade de porosidade, gerando assim um aumento da densidade e diminuição da porosidade.

Em concordância com Wang e Hu (2017), a extensão do tempo de sinterização pode acarretar em dois fenômenos que originarão uma diminuição da porosidade da liga: (1) A difusão entre o Ti e o Ni torna-se mais suficiente enquanto a junção entre as partículas as tornam mais próximas, o que fará com que parte dos poros originais diminuam ou desapareçam; (2) Os grãos dos cristais crescerão gradativamente, onde durante o movimento do limite de grão, um grande número de poros varridos pelo limite de grão desaparecerá e a porosidade diminuirá gradualmente.

Caso a temperatura de sinterização subisse para 942 °C, a transformação de β (Ti) + $\text{NiTi}_2 \rightarrow \text{L}$ ocorreria e produziria a fase líquida rica em Ti. Quando o tempo de sinterização é longo o suficiente, uma grande quantidade de líquido pode fluir para a área rica em Ni através dos poros por cristalização e reagir com ela para formar compostos intermetálicos, de modo que a liga seria mais porosa e se formaria na localização original da fase líquida (WANG; HU, 2017). Igharo e Wood (1985) já expunham que uma maior porosidade pode ser formada com novas gotas da fase líquida que acompanham a formação de retrações de solidificação. No entanto, Krone et al. (2005) e Köhl et al. (2009) alegam que temperaturas de sinterização de

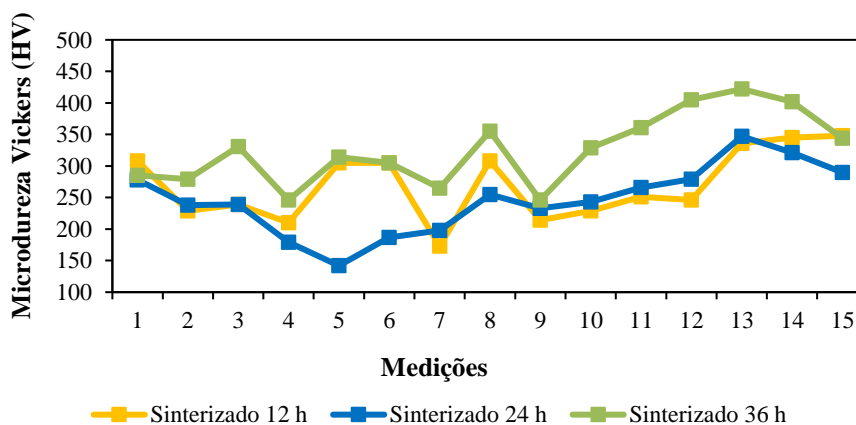
95 % da fusão do NiTi, em torno de 1.310 °C, são necessárias para atingir porosidades inferiores a 10 %.

Por mais que o nível de porosidade e grau de homogeneidade microestrutural de NiTi derivados de pós elementares sejam os mais importantes atributos capazes de determinar as propriedades mecânicas, recentemente tem havido um crescente interesse na liga de NiTi porosa devido às características adicionais associadas à porosidade. As ligas porosas de NiTi encontram aplicações em implantes ósseos, absorção de energia, atuadores leves e separação de isótopos de hidrogênio. As aplicações biomédicas continuam sendo a principal aplicação do NiTi poroso devido às seguintes propriedades: boa biocompatibilidade; uma combinação de alta resistência, rigidez relativamente baixa e alta tenacidade; e comportamento de recuperação de forma, facilitando a inserção do implante e garantindo boa estabilidade mecânica dentro do tecido do hospedeiro (LIFENG et al., 2011; HORNBOGEN; MERTINGER; WURZEL, 2001; BRAM et al., 2002).

6.5.5 Microdureza

O gráfico 4 representa todas as medições realizadas de microdureza com as ligas formadas por tempo de sinterização. As medições de número 1 a 11 correspondem a uma região central. Já as medições de número 12 e 13 pertencem a uma região periférica situada no lado esquerdo e as medições de número 14 e 15 correspondem a uma região periférica situada no lado direito.

Gráfico 4 – Medições da microdureza na liga NiTi sinterizada por tempos distintos.



Fonte: Autoria própria (2019).

A tabela 17 apresenta os valores médios de microdureza nos diferentes tempos de sinterização, bem como o tratamento estatístico do desvio padrão, do coeficiente de variação, do erro padrão, da variância e da amplitude. O elevado valor para os desvios padrões deve-se a inúmeras variações dos valores microdureza nos diferentes pontos dos corpos de prova.

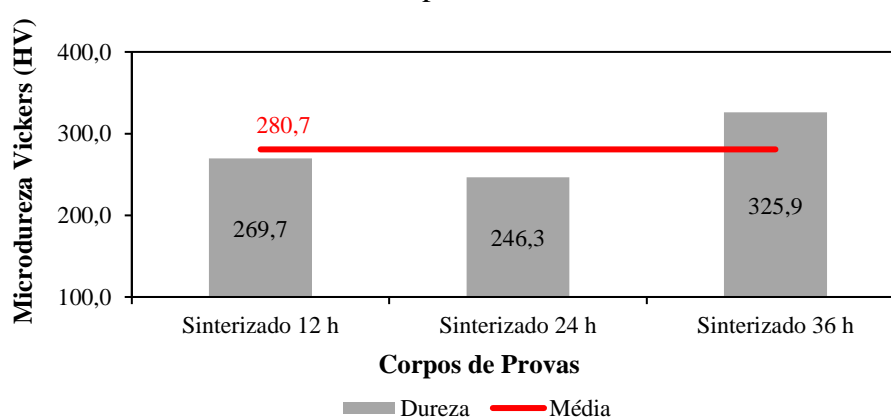
Tabela 17 – Resultados estatísticos da microdureza da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.

Tempo de Sinterização	Valor Médio (HV)	Desvio Padrão (HV)	Coeficiente de Variação (%)	Erro Padrão	Variância	Amplitude
12 h	269,733	55,296	20,500	14,277	3057,638	175,000
24 h	246,333	54,599	22,165	14,098	2981,095	205,000
36 h	325,933	56,476	17,327	14,582	3189,495	176,000

Fonte: Autoria própria (2019).

O gráfico 5 mostra um comparativo entre as ligas sinterizadas, sendo a liga de 12 h com microdureza média de 269,7 HV, a de 24 h de 246,3 HV e a de 36 h de 325,9 HV, obtendo a microdureza média dos sinterizados em torno de 280,7 HV. Na literatura o valor da microdureza ficou entre 234 a 284 HV, variando de acordo com a temperatura ou tempo de sinterização (IGHARO; WOOD, 1985; SANTOS, 2006; YAN; CUI; ZHENG, 2007; LIU et al., 2013; ČAPEK et al., 2013; LAGO et al., 2016; KOWALCZYK, 2017; MELO et al., 2017).

Gráfico 5 – Resultados da microdureza da liga NiTi sinterizada por tempos distintos.



Fonte: Autoria própria (2019).

Segundo Khalifehzadeh et al. (2007), parâmetros diferentes, tais como a temperatura e o tempo de sinterização, além das fases formadas durante a sinterização e a pressão de compactação, influenciam diretamente na microdureza dos sinterizados. Os autores afirmam que a microdureza diminui com o tempo de sinterização, entretanto, percebe-se, no presente

estudo, que não há ligação do tempo de sinterização com a microdureza da liga sinterizada, mas, sim, claramente, com as fases que foram formadas com o tempo.

A liga que apresentou uma alta concentração da fase B19' detém a menor microdureza (24 h), enquanto a liga que representou um alto pico de intensidade da fase B2 dispõe da maior microdureza (36 h). Isso é esperado, tendo em vista que a fase martensítica apresenta ser a mais dúctil. Duerig, Melton e Stöckel (2013) afirmam que a liga NiTi é dúctil na fase martensítica e pode, após a deformação recuperável pelo efeito de memória de forma, suportar tensões superiores à do aço inoxidável. Ao contrário dos aços, a liga NiTi apresenta uma dureza maior na fase austenítica do que na fase martensítica (LAGO et al., 2016). Ryhänen (1999) também afirma que a liga NiTi com predominância austenítica possui propriedade de dureza similar à do titânio.

Em concordância com Liu et al. (2013), além da predominância da fase austenítica, o aumento da quantidade de fase do intermetálico NiTi₂ e de óxido contribui para o aumento da microdureza. Entretanto, a liga com os maiores picos da fase NiTi₂, no caso a de 24 h, apresentou também os maiores picos da fase martensítica, possuindo a menor microdureza. A liga sinterizada por 12 h apresentou uma microdureza intermediária, se comparada a outras ligas, tendo picos intermediários da fase B19' e B2. O aumento da dureza da liga de 36 h também pode ser explicado pelo engrossamento da fase mais dura do intermetálico NiTi₂ e dos tamanhos dos grãos.

7 CONCLUSÃO

A liga NiTi foi obtida com sucesso pela técnica convencional de metalurgia do pó a partir dos pós elementares de titânio e níquel em uma composição atômica de 50,5 % de níquel e 49,5 % de titânio, resultando nas principais fases, no caso a austenita (B2) e martensita (B19'). A sinterização aconteceu com a atmosfera controlada de argônio e as seguintes conclusões podem ser elencadas:

1. A utilização da pressão de compactação de 500 MPa permitiu uma boa densificação a verde, sem trincas localizadas e sem comprometer o ferramental utilizado;
2. A sinterização utilizando o parâmetro de temperatura de 932 °C, sem a fase líquida, no período de 24 h, pode ser considerada a rota mais ideal pela predominância da fase B19', visto que pode resultar em uma liga com as melhores propriedades de efeito de memória de forma e atingir níveis de homogeneização do material suficientes para alcançar a completa interdifusão dos elementos de ligação;
3. A fase B19' pode ser semiquantificada em 50,92 % de Ti e 48,77 % de Ni em percentagem atômica. A B2, por sua vez, em 50,88 % de Ti e 48,84 % de Ni. A NiTi₂, contudo, em 67,39 % de Ti e 32,30 de Ni. Além das impurezas presentes em todas essas fases (< 0,60 %);
4. Com o aumento do tempo de sinterização de 12 h para 36 h, o volume da fase do intermetálico secundário NiTi₂ diminui e as fases B2 e/ou B19' (NiTi) aumentam;
5. A fase do intermetálico não pode ser completamente eliminada pelo aumento do tempo de sinterização;
6. Ao elevar o tempo de sinterização, a quantidade de porosidade diminui, resultando em um encolhimento volumétrico e no aumento da densidade nas ligas sinterizadas;
7. Não há ligação do aumento do tempo de sinterização com o aumento da microdureza, mas, sim, efetivamente com as fases presentes na liga;
8. A predominância das fases NiTi₂ e B2 aumenta a microdureza devido à introdução de alta densidade de defeitos na estrutura de pós e à melhoria contínua da quantidade de fases amorfas, podendo afetar consideravelmente as propriedades de memória de forma;
9. A liga com predominância da fase B19' detém a menor microdureza, tendo em vista uma maior ductilidade em razão da sua transformação de fase.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como fruto do desenvolvimento desta pesquisa, menciono, a seguir, algumas sugestões para estudos futuros:

1. Melhorar os parâmetros da mistura e da sinterização para uma maior formação da fase desejável de NiTi, diminuindo ou eliminando a existência dos intermetálicos NiTi₂ ou Ni₃Ti;
2. Determinar as temperaturas de transformações de fases através da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC);
3. Avaliar a utilização de moagem em alta energia com bolas de zircônia, em função da redução do tempo de sinterização e melhoria na granulometria;
4. Executar o tratamento térmico na liga sinterizada, analisando a microestrutura;
5. Realizar ensaios de corrosão em soluções que simulem fluidos corpóreos com o objetivo de avaliar a biocompatibilidade;
6. Determinar as propriedades mecânicas, tais como resistência a tração, flexão, compressão e desgaste;
7. Produzir e analisar as ligas Ni_xTi_{1-x} em outras composições e estudá-las seguindo a metodologia aqui empregada;
8. Elaborar uma metodologia para obtenção da liga sem a contaminação por oxigênio;
9. Utilizar uma metodologia para avaliar a propriedade do efeito de memória de forma.

REFERÊNCIAS

ABIOYE, T. E. et al. Functionally graded Ni-Ti microstructures synthesized in process by direct laser metal deposition. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 79, n. 5-8, p. 843-850, 2015.

ADHARAPURAPU, R. R. **Phase transformations in nickel-rich nickel-titanium alloys: influence of strain-rate, temperature, thermomechanical treatment and nickel composition on the shape memory and superelastic characteristics**. 2007. Thesis (Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering), University of California, San Diego, 2007.

AMINI, R. et al. Formation of B19', B2, and amorphous phases during mechano-synthesis of nanocrystalline NiTi intermetallics. **Powder Technology**, v. 253, p. 797-802, 2014.

ANDRADE, M. L. A. et al. **Níquel: novos parâmetros de desenvolvimento**. Rio de Janeiro: BNDES, 2000.

ANGELO, P. C.; SUBRAMANIAN, R. **Powder metallurgy: science, technology and applications**. PHI Learning Pvt. Ltd., 2008.

ARTINI, C. **Alloys and Intermetallic Compounds: From Modeling to Engineering**. CRC Press, 2017.

AURICCHIO, F.; BOATTI, E.; CONTI, M. **SMA biomedical applications**. In: Shape Memory Alloy Engineering, 2015.

AYDOĞMUŞ, T.; BOR, A. Production and characterization of porous TiNi shape memory alloys. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 35, n. 2, p. 69-82, 2011.

BANERJEE, A. J.; SINHA, G. P.; CHOWDHURY, A. K. **Advanced Manufacturing Technologies**. CMERI, Durgapur, 2007.

BERENDT, C. Method of preparing nitinol for use in manufacturing instruments with improved fatigue resistance. **US Patent Application 200700721472007**, 2007.

BERTHEVILLE, B.; NEUDENBERGER, M.; BIDAUX, J.-E. Powder sintering and shape-memory behaviour of NiTi compacts synthesized from Ni and TiH₂. **Materials Science and Engineering: A**, v. 384, n. 1-2, p. 143-150, 2004.

BLAIS, C. **Atmosphere sintering**. In: Sintering of Advanced Materials, 2010.

BRAM, M. et al. Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. **Materials Science and Engineering A**, 337(1-2): 254-263, 2002.

BRITO, F. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**, vol. 3, pág. 204-211, 2007.

BYSAKH, S. et al. Influence of annealing on oxidation, microstructure and mechanical properties of Ni-49Ti films. **Journal of Materials Research**, v. 27, n. 7, p. 1068-1079, 2012.

ČAPEK, J. et al. Preparation of the NiTi Shape Memory Alloy by the TE-SHS Method–Influence of the Sintering Time. **In: 22nd International Conference on Metallurgy and Materials**, 2013.

CARVALHO, P. S. L. et al. **Panorama e tendências do mercado de níquel**. Mineração e Metais. Rio de Janeiro: BNDES, 2015.

CASALETTO, M. P. et al. Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings. **Applied surface science**, v. 172, n. 1-2, p. 167-177, 2001.

CHANG, I.; ZHAO, Y. (Ed.). **Advances in powder metallurgy: properties, processing and applications**. Elsevier, 2013.

CHEN, G.; LISS, Klaus-Dieter; CAO, P. An in situ study of NiTi powder sintering using neutron diffraction. **Metals**, v. 5, n. 2, p. 530-546, 2015.

CHEN, G.; LISS, Klaus-Dieter; CAO, P. In Situ Observation of Phase Transformation of Powder Sintering from Ni/TiH₂ Using Neutron Diffraction. **In: TMS 2014: 143rd Annual Meeting & Exhibition**. Springer, Cham, p. 967-973, 2014.

CHEN, G. **Powder metallurgical titanium alloys (TiNi and Ti-6Al-4V): injection moulding, press-and-sinter, and hot pressing**. 2014. Thesis (Doctor of Philosophy in Materials Engineering), University of Auckland, New Zealand, 2014.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó: técnica e produtos**. São Paulo: 4. Ed., 2001.

CHRISTIE, A. B.; BRATHWAITE, R. L. Mineral commodity report 16 – titanium. **New Zealand mining** 23, p. 15-25, 1998.

CLUFF, D.; CORBIN, S. F. The influence of Ni powder size, compact composition and sintering profile on the shape memory transformation and tensile behavior of NiTi. **Intermetallics**, v. 18, n. 8, p. 1480-1490, 2010.

DUCOS, P. C. D. **Transformações de fase em ligas níquel-titânio para ortodontia**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

DUERIG, T. W.; MELTON, K. N.; STÖCKEL, D. **Engineering aspects of shape memory alloys**. Butterworth-Heinemann, 2013.

ELAHINIA, M. H. et al. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. **Progress in materials science**, v. 57, n. 5, p. 911-946, 2012.

EL-ESKANDARANY, M. Sherif. **Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy**. Elsevier, 2015.

EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION – EPMA. **Economic Advantages (2014)**. Disponível em: <https://www.epma.com/powder-metallurgy-economic-advantages>. Acesso: 05/03/2018.

FIRSTOV, G. S. et al. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. **Biomaterials**, v. 23, n. 24, p. 4863-4871, 2002.

FROES, F. H. et al. The technologies of titanium powder metallurgy. **Jom**, v. 56, n. 11, p. 46-48, 2004.

FU, C. H. et al. Austenite–martensite phase transformation of biomedical Nitinol by ball burnishing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 214, n. 12, p. 3122-3130, 2014.

FUENTES, J.; GÜMPEL, P.; STRITTMATTER, J. Phase change behavior of nitinol shape memory alloys. **Advanced engineering materials**, v. 4, n. 7, p. 437-452, 2002.

FUNAKUBO, H.; KENNEDY, J. B. **Shape memory alloys**. Gordon and Breach, xii+ 275, Illustrated, 1987.

GERMAN, R. M. **A-Z of Powder Metallurgy**, Elsevier, 2005.

GERMAN, R. **Sintering: from empirical observations to scientific principles**. Butterworth-Heinemann, 2014.

GERMAN, R.; PARK, S. J. **Handbook of mathematical relations in particulate materials processing: ceramics, powder metals, cermets, carbides, hard materials, and minerals**. John Wiley & Sons, 2009.

GERMAN, R. M. **Particulate composites: Fundamentals and applications**. Springer, 2016.

GERMAN, R. M. Thermodynamics of sintering. **In: Sintering of Advanced Materials**, p. 3-32, 2010.

GU, Y. W. et al. Characterization of bioactive surface oxidation layer on NiTi alloy. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 2038-2049, 2005.

HANSEN, A. W. **Estudo da camada de óxido obtida por tratamento térmico do NiTi e do comportamento eletroquímico do NiTi em diferentes eletrólitos que simulam o fluido corpóreo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

HATCHER, N.; KONTSEVOI, O. Y.; FREEMAN, A. J. Martensitic transformation path of NiTi. **Physical Review B**, v. 79, n. 2, p. 020202, 2009.

HAYNES, W. M. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2017.

HORNBOGEN, E.; MERTINGER, V.; WURZEL, D. Microstructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys. **Scripta materialia**, v. 44, n. 1, p. 171-178, 2001.

HORNBUCKLE, B. C. et al. Hardening behavior and phase decomposition in very Ni-rich nitinol alloys. **Materials Science & Engineering: A**, vol. 639, 2015.

IGHARO, M.; WOOD, J. V. Compaction and Sintering Phenomena in Titanium—Nickel Shape Memory Alloys. **Powder Metallurgy**, v. 28, n. 3, p. 131-139, 1985.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua (PNAD Contínua) – 2018**. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/23465-desemprego-cai-para-11-6-mas-informalidade-atinge-nivel-recorde>. Acesso: 28/12/2018.

JABUR, A. S.; AL-HAIDARY, J. T.; AL-HASANI, E. S. Characterization of Ni–Ti shape memory alloys prepared by powder Metallurgy. **Journal of Alloys and Compounds**, vol 578, p 136–142, 2013.

JANI, J. M. et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 56, p. 1078-1113, 2014.

KANG, S. L. **Sintering: densification, grain growth and microstructure**. Elsevier, 2004.

KARLÍK, M. et al. Phase evolution in Ni–48 at.% Ti shape memory alloy prepared by self-propagating high-temperature synthesis. **24th International Conference on Metallurgy and Materials. Metal**. Czech Republic, 2015.

KHALIFEHZADEH, R. et al. Prediction of the effect of vacuum sintering conditions on porosity and hardness of porous NiTi shape memory alloy using ANFIS. **Computational Materials Science**, v. 40, n. 3, p. 359-365, 2007.

KHALIL-ALLAFI, J. et al. Quantitative phase analysis in microstructures which display multiple step martensitic transformations in Ni-rich NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438, p. 593-596, 2006.

KHANLARI, K. et al. Synthesis of As-sintered 60NiTi Parts with a High Open Porosity Level. **Materials Research**, v. 21, n. 5, 2018.

KLAR, E.; SAMAL, P. K. **Powder metallurgy stainless steels: processing, microstructures, and properties**. ASM international, 2007.

KNEWITZ, F. L. **Estudo comparativo de amostras de NiTi produzidas por metalurgia do pó**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

KÖHL, M. et al. Powder metallurgical near-net-shape fabrication of porous NiTi shape memory alloys for use as long-term implants by the combination of the metal injection molding process with the space-holder technique. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 12, p. 959-968, 2009.

KOWALCZYK, M. et al. Cutting forces during precise turning of NiTi shape memory alloy. **Czasopismo Techniczne**, v. 2017, n. Volume 7, p. 137-146, 2017.

KRONE, L. et al. 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 behavior. **Advanced Engineering Materials**, v. 7, n. 7, 2005.

LAGO, A. J. et al. Caracterização de ligas NiTi com efeito de memória de forma. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, p. 93, 2016.

LAGOUDAS, D. C. (Ed.). **Shape memory alloys: modeling and engineering applications**. Springer Science & Business Media, 2008.

LEO, D. J. **Engineering analysis of smart material systems**. John Wiley & Sons, 2007.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2003.

LI, B.; RONG, L.; LI, Y. Stress-strain behavior of porous Ni-Ti shape memory intermetallics synthesized from powder sintering. **Intermetallics**, v. 8, n. 5-6, p. 643-646, 2000.

LIFENG, Z. et al. The underlying biological mechanisms of biocompatibility differences between bare and TiN-coated NiTi alloys. **Biomedical materials**, v. 6, n. 2, p. 025012, 2011.

LIU, B. et al. Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Ti50Ni50 and Ti47Ni47Al6 intermetallic alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, p. 373-379, 2013.

LIU, Y.; YANG, H.; VOIGT, A. Thermal analysis of the effect of aging on the transformation behavior of Ti- 50.9 at % Ni. **Materials Science and Engineering: A**, v. 360, p. 350 - 355, 2003.

LOBO, C. J. S. **Estudo das propriedades mecânicas de ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Mo processadas por metalurgia do pó**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

LUKÁŠ, P. et al. In situ neutron diffraction studies of the R-phase transformation in the NiTi shape memory alloy. **Applied Physics A**, v. 74, n. 1, p. s1121-s1123, 2002.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Engineering Materials and Processes: Titanium**, 2007.

MELO, R. F. et al. Estudo de juntas soldadas a laser de chapas finas de liga com memória de forma NiTi austenítica. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 36, n. 2, p. 89-101, 2017.

MICHELON, M. D. **Estudo para obtenção de fios de NiTi através de metalurgia do pó**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

MIYAZAKI, S.; KIM, H. Y. Basic characteristics of titanium-nickel (Ti-Ni)-based and titanium-niobium (Ti-Nb)-based alloys. **In: Shape Memory and Superelastic Alloys**, p. 15-42, 2011.

- MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. O. **Estatística básica**. Editora Saraiva, 2017.
- MORO, N.; AURAS, A. P. **Processos de fabricação – metalurgia do pó e o futuro da indústria**. Florianópolis: CEFET-SC, 2007.
- NISHIYAMA, Z. **Martensitic transformation**. Elsevier, 2012.
- NOVÁK, P. et al. Effect of SHS conditions on microstructure of NiTi shape memory alloy. **Intermetallics**, v. 42, p. 85-91, 2013.
- OBER, J. A. **Mineral commodity summaries 2018**. US Geological Survey, 2018.
- OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. Mechanism of shape memory effect and superelasticity. **Shape memory materials**, p. 27-49, 1998.
- OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory materials**. Cambridge University Press, 1999.
- OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. **Progress in materials science**, v. 50, n. 5, p. 511-678, 2005.
- PANIGRAHI, B. B.; GODKHINDI, M. M. Sintering of Titanium: Effect of Particle Size. **Int. J. of Powder Metallurgy**, v. 42, n. 2, 35-42, 2006.
- PARUCKER, M. L.; KLEIN, A. N. Desenvolvimento de ligas sinterizadas de níquel para aplicações como matriz de materiais compósitos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 9, n. 1, 2014.
- POHL, M. et al. Formation of titanium oxide coatings on NiTi shape memory alloys by selective oxidation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 481, p. 123-126, 2008.
- PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. **Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint)**. CRC press, 2009.
- QIAN, M; FROES, F. H. (Ed.). **Titanium powder metallurgy: science, technology and applications**. Butterworth-Heinemann, 2015.
- REGINÁČ, J. **Ternary shape memory alloys powder feedstock fabrication by advanced mechanical alloying**. 2016. Thesis (Bachelor's in Mechanical Engineering), Brno University of Technology, Brno, 2016.
- REIS, W. P. **Caracterização de ligas níquel-titânio para ortodontia**. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2001.
- RESEARCH AND MARKETS. **Powder Metallurgy – A Global Market Overview (2018)**. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/4649565/powder-metallurgy-a-global-market-overview#pos-1>. Acesso: 31/10/2018.

RYHÄNEN, J. **Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy**. Oulu: Faculty of Medicine, Department of Surgery of Oulu University, 1999.

SABURI, T. Ti-Ni shape memory alloys. **Shape memory materials**, p. 49-96, 1998.

SADRNEZHAAD, S. K. et al. Powder metallurgical fabrication and characterization of nanostructured porous NiTi shape-memory alloy. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 21, n. 8, p. 727-735, 2006.

SADRNEZHAAD, S. K.; SELAHI, A. R. Effect of mechanical alloying and sintering on Ni-Ti powders. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 19, n. 3, p. 475-486, 2004.

ŠALAK, A.; SELECKÁ, M.; DANNINGER, H. **Machinability of powder metallurgy steels**. Cambridge Int Science Publishing, 2005.

SAIGAL, A.; FONTE, M. Solid, shape recovered “bulk” Nitinol: Part I – Tension-compression asymmetry. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p.5536-5550, 2011.

SAMAL, P.; NEWKIRK, J. **Compressibility and Compactibility of Metal Powders**, 2015.

SANTOS, C. M. **Ligas Ni-Ti ricas em Ni: Tratamento térmico, termomecânico e efeito de micromemória de forma**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, R. G. **Transformações de fases em materiais metálicos**. Fundação de Desenvolvimento da Unicamp-Funcamp, Universidade Estadual de Campinas, 2017.

SASHIHARA, E. M. **Produção da liga NiTi com efeito de memória de forma em forno de fusão por feixe eletrônico e sua caracterização**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.

SCHUBERT, K. **Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen**. Springer-Verlag, 2013.

SCHÜLLER, E. et al. Phase transformation temperatures for NiTi alloys prepared by powder metallurgical processes. **Materials Science and Engineering: A**, vol. 378, n. 1-2, 2004.

SHAW, J. A. Simulations of localized thermo-mechanical behavior in a NiTi shape memory alloy. **International journal of plasticity**, v. 16, n. 5, p. 541-562, 2000.

SILVA, C. W. **Vibration damping, control, and design**. Boca Ranton: CRC Press, 2007.

SILVA, M. C. et al. Microstructural Characterization of Equiatomic NiTi Alloy Prepared by High Energy Milling. **In: Materials science forum. Trans Tech Publications**, 2006.

SKOTNICOVÁ, K.; KURSA, M.; SZURMAN, I. **Powder Metallurgy**. University Text Book, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, Vsb- Technical University Of Ostrava, 2014.

STIMOLA, A. N. **Understanding the Elements of the Periodic Table: Nickel**. The Rosen Publishing Group, 2007.

SUN, L. et al. Stimulus-responsive shape memory materials: A review. **Materials and Design**, vol. 33, 2012.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Powder Metallurgy Market (Material - Iron Powder, Steel Powder, Nonferrous Powder (Aluminum, Copper, Nickel, Cobalt, Tungsten); End use - Automotive, Electrical and Electronics, Industrial, Aerospace) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2018 - 2026 (2018)**. Disponível em: <https://www.transparencymarketresearch.com/powder-metallurgy-industry.html>. Acesso: 01/10/2018.

TENGZELIUS, J. Advances in steel powders for high performance PM parts. **PMAsia2005**, Shanghai, April 4, 2005.

TREPANIER, C.; VENUGOPALAN, R.; PELTON, A. R. Corrosion resistance and biocompatibility of passivated NiTi. **Shape Memory Implants**, New York, Springer, 2000.

THUMMLER, F; OBERACKER, R. Introduction to Powder Metallurgy. **Oxford Science Publication**, 332 p, 1993.

UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy Technology**. Cambridge International Science Publishing, 2002.

VAN HUMBEECK, J. Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 355, n. 1-2, p. 58-64, 2003.

WANG, X. M. et al. Micromechanical modelling of the effect of plastic deformation on the mechanical behavior in pseudoelastic shape memory alloys. **International Journal of Plasticity**, 24, 1307-1332, 2008.

WANG, J.; HU, K. Phase transformation of NiTi alloys during vacuum sintering. **In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2017.

WILSON, W. M.; CRUDEN, N. L. Advances in coronary stent technology: current expectations and new developments. **Research Reports in Clinical Cardiology**, v. 4, p. 85-96, 2013.

WU, M. H. Fabrication of nitinol materials and components. **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2002.

WU, S. K.; LIN, H. C. Damping characteristics of TiNi binary and ternary shape memory alloys. **Journal of alloys and compounds**, v. 355, n. 1-2, p. 72-78, 2003.

WHITE, D. G. **History of Powder Metallurgy**. Powder Metal Technologies and Applications. ASM Metals Handbook, v. 7. ASM International, 1998.

XU, C. H. et al. Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450–750 C. **Materials Science and Engineering: A**, v. 371, n. 1-2, p. 45-50, 2004.

YAN, Z.; CUI, L.; ZHENG, Y. Microstructure and martensitic transformation behaviors of explosively welded NiTi/NiTi laminates. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 20, n. 2, p. 168-171, 2007.

YEFIMOV, N. A.; NABOYCHENKO, S. **Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications**. Elsevier, 2009.

YU, C. et al. A micromechanical constitutive model based on crystal plasticity for thermo-mechanical cyclic deformation of NiTi shape memory alloys. **International Journal of Plasticity**, vol. 44, 2013.

ZARKEVICH, N. A.; JOHNSON, D. D. Stable atomic structure of NiTi austenite. **Physical Review B**, v. 90, n. 6, p. 060102, 2014.

ZIOLKOWSKI, A. **Pseudoelasticity of shape memory alloys: theory and experimental studies**. Butterworth-Heinemann, 2015.

ZHU, S. L. et al. Stress–strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering. **Materials Science and Engineering: A**, v. 408, n. 1, 2005.

APÊNDICE A

- Identificação por Difração de Raios X das Fases da Liga NiTi:
 - ✓ Fichas *Crystallography Open Database* (COD):

Tabela 1: Comparação entre os valores identificados no difratograma do pó de Níquel com valores apresentados nas fichas COD.

Experimento		Ficha				
Pico	2theta	2theta	Fase	hkl	Referência	Tipo
1	52,154	52,163	Ni	111	1512526	COD
2	60,974	61,017	Ni	020	1512526	COD
3	91,740	91,770	Ni	022	1512526	COD

Tabela 2: Comparação entre os valores identificados no difratograma do pó de Titânio com valores apresentados nas fichas COD.

Experimento		Ficha				
Pico	2theta	2theta	Fase	hkl	Referência	Tipo
1	40,962	40,991	Ti	100	9016190	COD
2	44,914	44,948	Ti	002	9016190	COD
3	46,984	47,019	Ti	101	9016190	COD
4	62,312	62,448	Ti	102	9016190	COD
5	74,701	74,666	Ti	110	9016190	COD
6	84,402	84,420	Ti	103	9016190	COD
7	91,680	91,593	Ti	112	9016190	COD
8	93,150	93,084	Ti	201	9016190	COD

Tabela 3: Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga NiTi sinterizada por 12 h com valores apresentados nas fichas COD.

Experimento		Ficha				
Pico	2theta	2theta	Fase	hkl	Referência	Tipo
1	34,486	34,512	NiTi ₂	133	1527848	COD
2	38,985	39,097	NiTi ₂	242	2310267	COD
3	39,328	39,337	B19'	101	1523323	COD
4	41,359	41,365	B19'	-111	2107170	COD
5	42,313	42,362	B2	011	1100132	COD
6	45,136	45,136	B19'	111	1522310	COD
7	48,121	48,158	Ni ₂ Ti ₄ O	244	1527849	COD
8	60,249	60,267	B19'	003	1522310	COD
9	61,444	61,477	NiTi ₂	264	2310267	COD
10	70,45	70,479	Ni ₂ Ti ₄ O	066	1527849	COD

Tabela 4: Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga NiTi sinterizada por 24 h com valores apresentados nas fichas COD.

Experimento		Ficha				
Pico	2theta	2theta	Fase	hkl	Referência	Tipo
1	27,292	27,271	NiTi ₂	222	1527848	COD
2	31,148	31,123	B19'	100	1522310	COD
3	34,512	34,512	NiTi ₂	133	1527848	COD
4	38,222	38,211	B19'	110	1522310	COD
5	39,079	39,097	NiTi ₂	242	2310267	COD
6	41,382	41,365	B19'	-111	2107170	COD
7	42,379	42,362	B2	011	1100132	COD
8	44,032	44,029	B19'	020	1523323	COD
9	45,127	45,136	B19'	111	1522310	COD
10	48,166	48,158	Ni ₂ Ti ₄ O	244	1527849	COD
11	52,525	52,530	B2	111	1100132	COD
12	60,251	60,267	B19'	003	1522310	COD
13	64,995	64,974	B19'	013	2107170	COD
14	70,470	70,479	Ni ₂ Ti ₄ O	066	1527849	COD

Tabela 5: Comparação entre os valores identificados no difratograma da liga NiTi sinterizada por 36 h com valores apresentados nas fichas COD.

Experimento		Ficha				
Pico	2theta	2theta	Fase	hkl	Referência	Tipo
1	39,011	39,097	NiTi ₂	242	2310267	COD
2	41,367	41,365	B19'	-111	2107170	COD
3	42,358	42,362	B2	011	1100132	COD
4	45,201	45,136	B19'	111	1522310	COD
5	60,124	60,130	B19'	121	2107170	COD
6	61,247	61,230	NiTi ₂	264	1527848	COD
7	70,474	70,479	Ni ₂ Ti ₄ O	066	1527849	COD

APÊNDICE B

- De acordo com Morettin e Bussab (2017), as medidas abaixo podem ser definidas:
 - ✓ Variância: é a média dos quadrados dos desvios em relação à média aritmética. Indica a variação em relação aos valores esperados;
 - ✓ Desvio Padrão: é a raiz quadrada positiva da variância. A medida quantifica a dispersão em relação à média da distribuição;
 - ✓ Coeficiente de Variação: é a razão entre o desvio padrão com a média amostral. Utilizado para comparar a variação de um conjunto de observações que difere na média ou é medido em grandezas diferentes;
 - ✓ Erro Padrão: é calculado como o desvio padrão dividido pela raiz quadrada do tamanho amostral. Determina a precisão ou incerteza da média de uma única amostra como uma estimativa da média da população;
 - ✓ Amplitude: é o intervalo entre o maior e o menor valor dos dados. Serve para fornecer uma ideia de variação entre os limites.