

Estudo comparativo de amostras de NiTi produzidas por metalurgia do pó

Comparative study of samples of NiTi produced by powder metallurgy

Fábio Luis Knewitz

Eng. Metalúrgico, mestrando. Laboratório de Transformação Mecânica, Departamento de Metalurgia, UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia
CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
fábio.knewitz@ufrgs.br

Wilberth Harold Deza Luna

Msc. Eng. Metalúrgico, doutorando. Laboratório de Transformação Mecânica, Departamento de Metalurgia, UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia
CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
harold.luna@ufrgs.br

Alexandre da Silva Rocha

Prof. Dr. Eng. Laboratório de Transformação Mecânica, Departamento de Metalurgia, UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia
CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil
alexandre.rocha@ufrgs.br

Lirio Schaeffer

Prof. Dr. Eng. Laboratório de Transformação Mecânica, Departamento de Metalurgia, UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia
CEP 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil
schaefer@ufrgs.br

Resumo

O NiTi é uma liga equiatômica de níquel e titânio que apresenta excelentes propriedades como biocompatibilidade, memória de forma e superelasticidade. O Laboratório de Conformação Mecânica (LdTM - UFRGS) está realizando diferentes experimentos de produção da liga NiTi através de metalurgia do pó convencional e moldagem de pós por injeção, sua caracterização e processamento por conformação mecânica. O uso da liga de NiTi também é explorado em dispositivos médicos. Este artigo apresenta uma parte deste projeto que consiste na comparação das propriedades químicas e metalúrgicas presentes na liga de NiTi produzida por diferentes processos (MIM e metalurgia do pó convencional (P/M)). Análises de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), medições de microdureza e nanodureza, análise metalográfica, avaliação do teor de porosidades e análise da

Abstract

The NiTi is an equiatomic Nickel and Titanium alloy that presents excellent properties as biocompatibility, shape memory and superelasticity. The Laboratory of Metal Forming (LdTM-Ufrgs) is carrying out many different experiments aiming the production of NiTi alloys using conventional powder metallurgy (PM) and powder injection molding (PIM), the characterization and processing possibilities through metal forming. The use of NiTi alloy in medical devices is also being explored. This article presents a part of this project which is concerned with comparison between the chemical and metallurgical properties obtained in NiTi alloy from both processes (PIM and conventional PM). Differential Scanning Calorimetry (DSC), measurements of micro hardness and nanohardness, metallography, porosity evaluation and analysis of the chemical composition with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), were carried out to evaluate the material and the possibilities of the two

composição química por Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS), foram realizadas com o intuito de avaliar o material e as possibilidades dos dois diferentes métodos com relação as propriedades apresentadas. different methods concerning the achievable properties.

Palavras-chave: NiTi, metalurgia do pó, moldagem de pós por injeção.

Key words: NiTi, conventional powder metallurgy, powder injection molding.

1. Introdução

O NiTi é uma liga equiatômica de níquel e titânio descoberta ao redor dos anos 60 e que possui ampla aplicação. Com a descoberta de sua excelente biocompatibilidade, sua aplicação tem sido enfatizada em dispositivos na área médica (próteses, stents e instrumentos cirúrgicos como cateteres, agulhas, capilares, tubos-guia, entre outros) e na odontologia em geral. As características que tornam esta liga interessante são a sua superelasticidade, o efeito de memória de forma (SMA – Shape Memory Alloy) e excelente biocompatibilidade, sendo as duas últimas particularmente interessantes, devido ao fato de conferirem aos materiais a capacidade de auto-expansão e de não apresentar rejeição do organismo. Algumas outras aplicações são: chaves interruptoras elétricas, antenas de aparelhos telefônicos portáteis, fibra para camisa social, rebites, conexões e atuadores automobilísticos (Duering *et al.*, 1999; Krone *et al.*, 2005).

A metalurgia do pó é a técnica utilizada para produzir compostos metálicos ou cerâmicos através da produção do pó e de sua consolidação, pela aplicação de pressão e calor sob temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte majoritário (Braga *et al.*, 2007). A Moldagem de Pós por Injeção consiste na mistura de pós (constituintes da peça) com um aglutinante (usualmente um polímero) formando uma carga injetável que pode ser moldada.

Órteses endovasculares confeccionadas a partir da liga de NiTi superelástica representam um componente fundamental na luta contra doenças do coração. Isto se deve a junção das características da liga de superelasticidade e biocompatibilidade. Superelasticidade é a capacidade da liga se comportar de forma elástica com deformação de até 10%, devido à transformação por tensão de austenita em martensita. A biocompatibilidade é originária da camada de óxido de titânio formada sobre a liga, altamente estável quimicamente no corpo humano (Mehta *et al.*, 2007).

O objetivo deste trabalho foi comparar propriedades de ligas de NiTi produzidas via metalurgia do pó convencional (P/M) e por moldagem de pós por injeção (MIM). No entanto, uma das dificuldades do uso do processo de metalurgia do pó a ser superada, é a tendência de formação de outras fases intermetálicas como: NiTi₂ e Ni₃Ti que não apresentam memória de forma (Bram *et al.*, 2002).

2. Materiais e Métodos

2.1. Produção da Liga Ni-Ti

As amostras de Ni-Ti confeccionadas através da injeção de pós metálicos foram produzidas a partir da mistura de pó de níquel (características: tamanho menor que 44 micrometros e 99.8% (metal base), pó de titânio (características: tamanho menor que 44 micrometros e 99.5% (metal base)) e o ligante (composto por: 50% de poliisobutileno, 30% de parafina, 15% de cera de abelha, 5% de ácido esteárico), misturados durante 2 horas e meia em misturador de duplo cone. Foi usado uma proporção de 46% em volume de ligante na mistura e a razão entre os pós metálicos foi equiatômica.

A mistura foi injetada com uma pressão de 1800bar e temperatura de 110°C de forma a preencher as cavidades da matriz em injetora de alta pressão.

A remoção do ligante se fez através da extração química, com hexano durante duas horas em temperatura de 36°C, e através de extração térmica durante a sinterização. A sinterização obedeceu a curva de aquecimento apresentada na Figura 1.

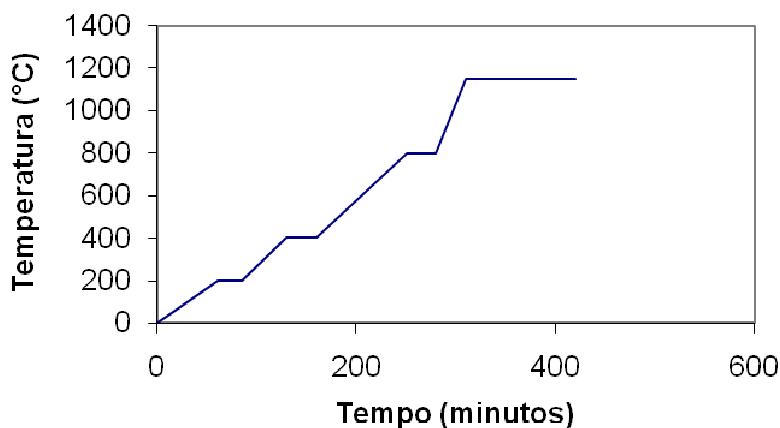


Figura 1: Gráfico indicando a curva de aquecimento utilizada na sinterização da amostra produzida por moldagem de pós metálicos por injeção.

Corpos de prova produzidos por metalurgia do pó convencional usando pós de níquel, titânio e estearato de zinco como lubrificante, com tempo de mistura em moinho atritor de 4 horas, pressão de compactação de 1000 MPa e dimensões de 14 milímetros de diâmetro por 9,5 milímetros de altura foram sinterizados. A sinterização obedeceu a curva de aquecimento apresentada na Figura 2.

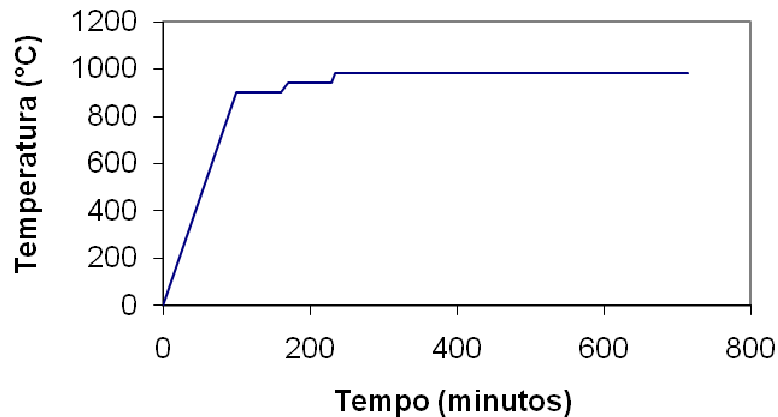


Figura 2: Gráfico indicando a curva de aquecimento utilizada na sinterização da amostra produzida por metalurgia do pó convencional.

Ambas as sinterizações ocorreram em forno tubular resistivo com atmosfera controlada de argônio 5.0.

2.2. Caracterização das Amostras

Foi realizada a preparação metalográfica das amostras produzidas por metalurgia do pó convencional e pelo processo de injeção, tendo sido realizado o polimento, as amostras foram levadas ao microscópio ótico, para que fosse feita a aquisição das imagens de forma a permitir avaliar a porosidade através de análise de imagens obtidas nas metalografias sem ataque do nitinol, utilizando o programa de análise de imagens ImageJ versão 1.41a.

As amostras em seguida foram atacadas durante 45 segundos em um ataque constituído por 30ml de ácido acético glacial, 5ml de ácido nítrico e 2ml de ácido fluorídrico, de forma a revelar as fases presentes nas amostras.

Para a medição de microdureza foi utilizada uma carga de 100gf, tempo de indentação e temperatura ambiente de 25°C, foram realizadas 15 medidas a fim de minimizar o efeito das porosidades que aumentam a dispersão dos resultados.

Os ensaios de nanodureza foram realizados utilizando um nanodurômetro HV 100 Fischerscope, utilizando carga de 250 mN, tempo de indentação de 60 segundos e ponta de diamante tipo Berkovick.

Os parâmetros fixados foram a taxa de aquecimento e de resfriamento constante de 10°C/min em uma faixa de temperaturas que variou de 100°C até -150°C. Foi utilizado porta-amostra de alumínio não hermético, gás nitrogênio para o resfriamento e amostras de massa aproximada à 10mg (ASTM D 3418-03, 2003).

As microscopias eletrônicas de varredura e Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS), foram realizadas com tensão de aceleração de 20kV no aparelho de marca JEOL (Akishima, Tóquio, Japão) modelo JSM 5800 do Centro de Microscopia da UFRGS.

3. Resultados e Discussão

3.1. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A transformação de fase austenita-martensita é responsável pelas propriedades das ligas de nitinol. Atribui-se suas causas à diferença de energia livre entre as estruturas constituintes envolvidas no processo, que induz a transformação da estrutura cristalina. Enquanto a austenita possui uma estrutura cúbica de corpo centrado bem ordenada que apresenta apenas uma variante, a martensita pode apresentar até vinte e quatro variantes para o caso mais geral e sua estrutura depende do tipo de transformação sofrida pelo material (Wu e Lin, 2000).

Como pode ser visto na Figura 3, as análises de calorimetria demonstram que para ambas as amostras o pico de transformação, em que praticamente todo material se encontra no estado austenítico, ocorre à temperatura ambiente de 25°C.

Amostra: NiTi
Taxa de variação de temperatura: 10°C/min
Atmosfera: N2

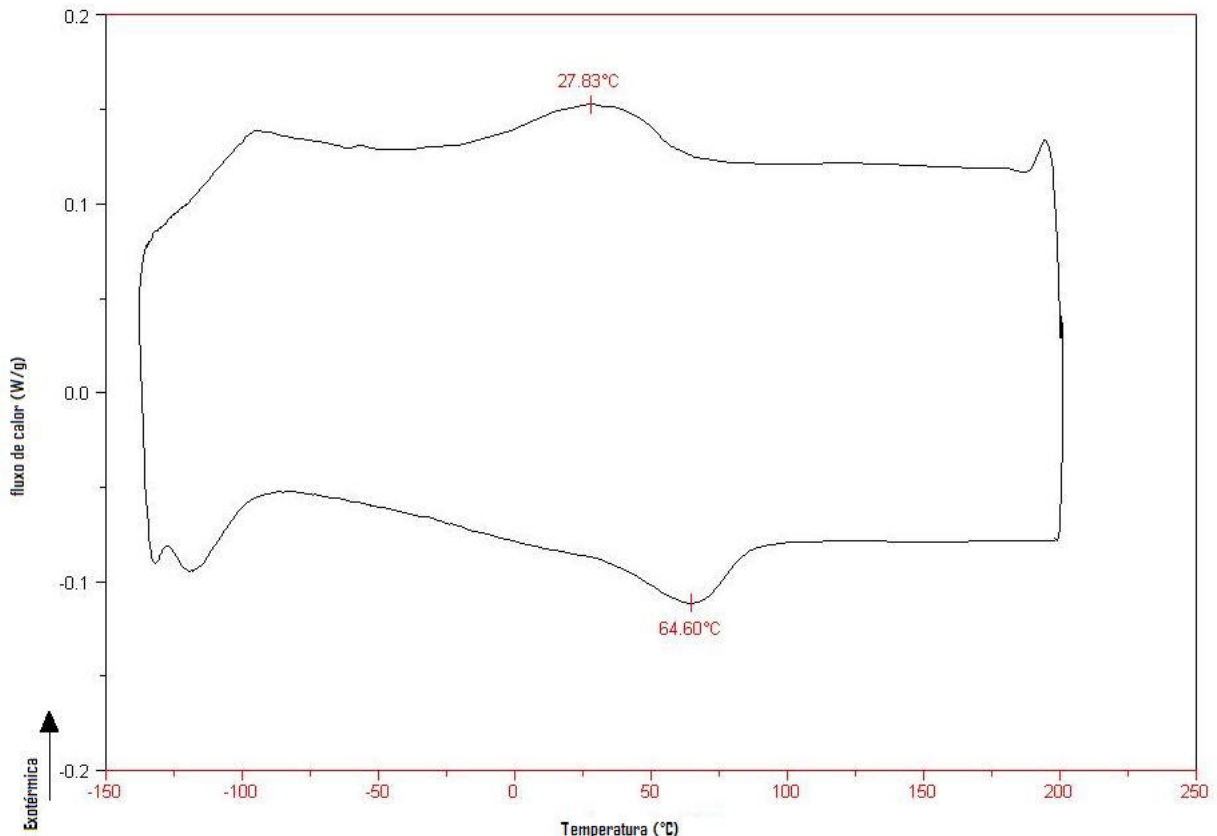


Figura 3: DSC da amostra injetada.

3.1. Análise Metalográfica e Avaliação do Teor de Porosidades

Ambas as ligas de nitinol obtidas, apresentaram uma estrutura martensítica (Figuras 4 e 5), o que contradiz com os resultados obtidos nos ensaios de DSC. Onde estes indicam que na temperatura em que as imagens foram obtidas, de aproximadamente 35°C, a estrutura das amostras deveria ser austenítica. A presença desta fase na temperatura de 25°C adverte para uma possível transformação martensítica induzida por deformação durante a preparação da amostra (Michelon, 2006).

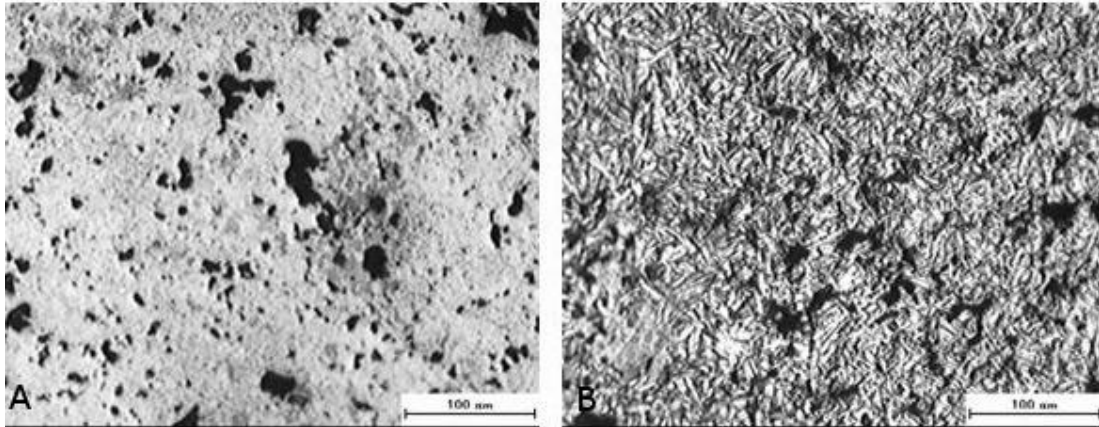


Figura 4: (a) Amostras produzidas por MIM sem ataque. (b) Amostras produzidas por MIM com ataque.

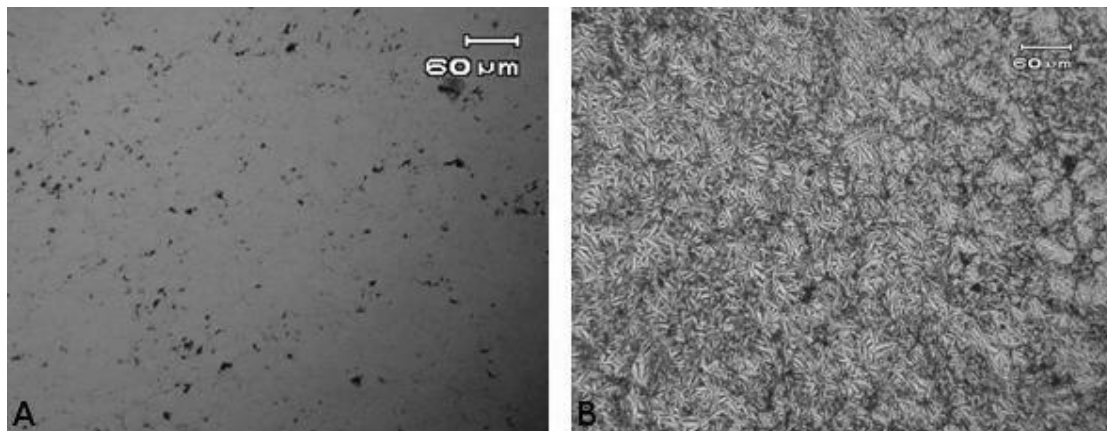


Figura 5: (a) Amostras produzidas por P/M sem ataque. (b) Amostras produzidas por P/M com ataque.

A amostra de NiTi obtida por injeção apresentou um índice mais elevado de porosidade que o observado na confeccionada através do processo convencional, como pode ser visto na Tabela 1. Isto ocorre devido presença de vazios entre as partículas de pó, produto da remoção do aglutinante dissolvido nas etapas da extração química e térmica. Conseqüentemente a amostra injetada já terá uma densidade menor (maior porosidade) antes de ser sinterizada, se compararmos com a amostra compactada. Essa porosidade encontrada nas amostras é inferior a encontrada em outros estudos feitos nessa área, que variam de 15,7% (Michelon, 2006) a 18,8% (Greiner *et al.*, 2005). No entanto, para algumas aplicações biomédicas a

presença de porosidades é interessante, pois permite maior osteointegração, resultando numa fixação mecânica da prótese por tecido fibroso (Karageorgiou e Kaplan, 2005).

Tabela 1: Comparação entre metalurgia do pó convencional e por injeção em termos de Porcentagem de Poros.

	Porcentagem de Porosidade
Metalurgia do pó convencional	4,2%
Metalurgia do pó por injeção	12,0%

3.2. Microdureza e Nanodureza

O maior valor de dureza presente na liga obtida por metalurgia do pó convencional se justifica por esta ter uma menor porosidade. A influência da porosidade pode ser observada pelo grande desvio padrão apresentado por ambas as amostras.

Tabela 2: Comparação entre metalurgia do pó convencional e por injeção em termos de Microdureza.

	Média de Dureza Vickers, 100gf.	Desvio Padrão
Metalurgia do pó convencional	312,6	104
Metalurgia do pó por injeção	101,5	47

A amostra injetada apresentou uma variação bastante alta, característica observada pelo alto percentual de porosidades (Tabela 3). É interessante notar o alto módulo de elasticidade da amostra obtida via processo convencional, se comparado com a amostra injetada.

Em geral, as propriedades mecânicas de materiais porosos diminuem com o aumento da porosidade, como demonstra a queda na dureza e no módulo de elasticidade, quando comparamos a amostra obtida por P/M (porosidade igual a 4,2%) com a injetada (porosidade igual a 12,0%) (Yoshimura *et al.*, 2005).

Tabela 3: Comparação entre metalurgia do pó convencional e por injeção em termos de Nanodureza

	Metalurgia do pó convencional	Metalurgia do pó por injeção
Dureza Vickers	384±41 HV	82±43 HV
Módulo de Elasticidade (Y)	59±3 GPa	15±5 GPa

3.4. Análise da Composição Química por Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

As Figuras 6 e 7 apresentam espectrogramas de EDS da seção longitudinal de amostras produzidas por metalurgia do pó respectivamente convencional e por injeção. Uma análise semi-quantitativa a partir das Figuras 6 e 7 indica a seguinte composição das ligas, indicados na Tabela 4. A técnica de EDS para análise química apresenta um erro inerente de 2% indicados pelo fabricante.

O espectrograma obtido da amostra injetada apresenta um pico correspondente ao carbono, no entanto, a técnica de EDS não realiza medições corretas de elementos de baixa massa atômica, como carbono, nitrogênio e oxigênio. Entretanto, este pico associado ao carbono sugere uma contaminação, resultante da incompleta remoção do aglutinante (compostos orgânicos) durante as extrações químicas e térmicas.

Tabela 4: Análise do espectrograma de EDS.

	Metalurgia do pó convencional	Metalurgia do pó por injeção
Porcentagem atômica de Níquel	49±2%	47±2%
Porcentagem atômica de Titânio	52±2%	52±2%

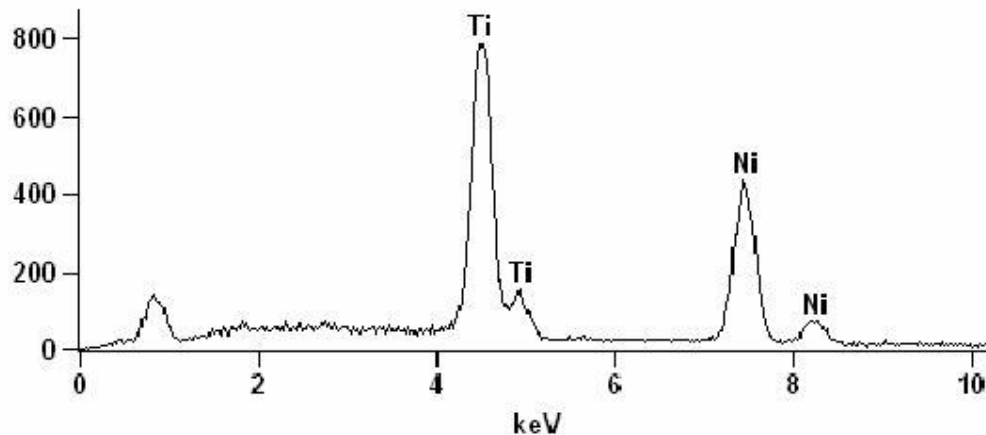


Figura 6: Espectrograma de EDS da amostra de NiTi obtida por P/M.

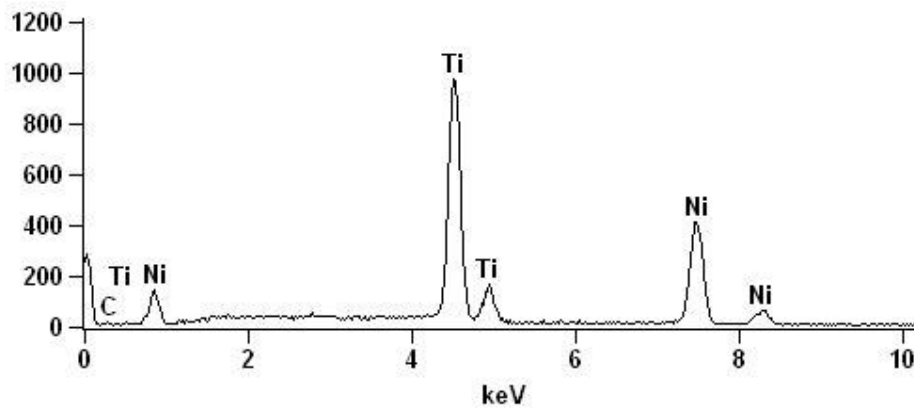


Figura 7: Espectrograma de EDS da amostra de NiTi obtida por MIM.

Os resultados obtidos pelo DSC e EDS, demonstram que ambas as amostras podem ser consideradas ligas NiTi, próximas de uma razão equiatômica, apresentando transições de fase que caracterizam o comportamento encontrado nas ligas comerciais denominadas Nitinol tipo B (*Nitinol Alloy Types, Conditions and Surfaces – Memory Metalle, 2008*). A temperatura de transição de fase observada no ensaio de Calorimetria Diferencial Exploratória condiz com valores encontrados na literatura (Bertheville *et al.*, 2004). A microestrutura de ambas as amostras a exemplo da composição química e do comportamento térmico mostrou-se muito similar. As diferenças entre ambas as técnicas de produção da liga concentraram-se nos níveis de porosidade, a amostra produzida por MIM apresentou níveis maiores de porosidade, o quê contribuiu para um decaimento das propriedades mecânicas, especificamente, módulo de elasticidade e microdureza. No entanto, este efeito pode ser benéfico em algumas aplicações médicas, pois permite maior adesão e crescimento de células no implante (Karageorgiou e Kaplan, 2005).

4. Conclusões

Ambos os ciclos térmicos foram efetivos na sinterização das peças, no entanto, no que se refere à amostra injetada, o pico de carbono observado no espectrograma sugere que a etapa de extração térmica do aglutinante não foi completamente eficaz.

Ambas as amostras apresentaram transformação de fase austenita-martensita, próximas a temperatura de 25°C, o que condiz com a sua composição química aproximadamente equiatômica, e comparado com as ligas comerciais de Nitinol tipo B. No entanto, o espectrograma da amostra feita por MIM indica um pico de carbono, sugerindo uma contaminação da liga com este elemento, devido à remoção incompleta do aglutinante (compostos orgânicos) nas etapas de extração deste.

A maior porosidade obtida na amostra produzida por MIM levou a uma queda nas propriedades mecânicas da liga de NiTi, se comparada com a amostra produzida por P/M, especificamente módulo de elasticidade e microdureza.

A amostra produzida por metalurgia do pó convencional se comparado à amostra injetada apresentou valores mais elevados do módulo de elasticidade e dureza associado ao menor nível de porosidade.

Referências

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2003. ASTM D 3418-03- Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 7 p.
- BERTHEVILLE, B.; NEUDENBERGER, M. e BIDAUX, J. E. 2004. Powder sintering and shape-memory behaviour of NiTi compacts synthesized from Ni and TiH₂. *Materials Science and Engineering A*, **384**(1-2):143-150.
- BRAGA, N. A.; FERREIRA, N. G. e CAIRO, C. A. A. 2007. Obtenção de Titânio Metálico com Porosidade Controlada por Metalurgia do Pó. *Química Nova*, **30**:450-457.
- BRAM, M.; AHMAD-KHANLOU, A.; HECKMANN, A.; FUCHS, B.; BUCHKREMER, H. P. e STÖVER, D. 2002. Powder Metallurgical Fabrication Processes for NiTi Shape Memory Alloy Parts. *Materials Science and Engineering A*, **337**(1-2):254-263.
- DUERING, T.; PELTON, A. e STÖCKEL, D. 1999. An Overview of Nitinol Medical Applications. *Materials Science and Engineering A*, **273-275**(2):149-160.
- GREINER, C.; OPPENHEIMER, S. M.; DUNAND, D. C. 2005. High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties. *Acta Biomaterialia*, **1**:705-716.
- KARAGEORGIOU, V. e KAPLAN, D. 2005. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials*, **26**:5474-5491.
- KRONE, L.; MENTZ, J.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H. P. e STÖVER, D. 2005. The Potential of Powder Metallurgy for the Fabrication of Biomaterials on the Basis of Nickel-Titanium: A Case Study with a Staple Showing Shape Memory Behaviour. *Advanced Engineering Materials*, **7**:613-619.
- MEHTA, A.; GONG, X.; IMBENI, V.; PELTON A. R.; RITCHIE, R. O. 2007. Understanding the Deformation and Fracture of Nitinol Endovascular Stents Using In Situ Synchrotron X-Ray Microdiffraction. *Advanced Materials*, **19**:1183-1186.
- MICHELON, M. D. 2006. *Estudo para obtenção de Fios de NiTi através de metalurgia do pó*. Porto Alegre, RS. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 85 p.
- NITINOL ALLOY TYPES, CONDITIONS AND SURFACES – MEMORY METALLE. 2008. Acessado em: 26/05/2008, disponível em: <http://www.memory-metalle.de/html/03_knowhow/PDF/MM_13_alloytypes_e.pdf>.
- WU, S. K. e LIN, H. C. 2000. Recent Development of Ni-Ti-Based Shape Memory Alloys in Twain. *Materials Chemistry and Physics*, **64**:81-92.

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. R.; CAMARGO, A. C.; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H. 2005. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. *Cerâmica*, **51**:239-251.

Submissão: 03/04/2008
Aceite: 30/04/2008