

Marcelo Dall'Onder Michelin

**ESTUDO PARA OBTENÇÃO  
DE FIOS DE NiTi**  
através de Metalurgia do Pó

MARCELO DALL'ONDER MICHELON

# **ESTUDO PARA OBTENÇÃO DE FIOS DE NiTi**

Através de metalurgia do pó

SÃO PAULO  
2016

## Estudo para obtenção de fios de NiTi

Através de metalurgia do pó

© Marcelo Dall'Onder Michelin

1ª edição – 2008

2ª edição – 2016

Editora Edgard Blücher Ltda.

ISBN: 978-85-8039-129-9 (e-book)

# Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-012 – São Paulo – SP – Brazil

Fax 55 11 3079 2707

Phone 55 11 3078 5366

[editora@blucher.com.br](mailto:editora@blucher.com.br)

[www.blucher.com.br](http://www.blucher.com.br)

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 5a ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

Todo conteúdo, exceto quando houver ressalva, é publicado sob a licença Creative Commons.

Atribuição CC - BY - NC 4.0

Todos os direitos reservados pela Editora Edgard Blucher Ltda.

## FICHA CATALOGRÁFICA

Michelon, M. D. O.

Estudo para obtenção de fios de NiTi : através de metalurgia do pó [livro eletrônico]/Marcelo Dall'Onder Michelin. -- 2. ed.-- São Paulo : Blucher, 2016.

3 Mb ; ePUB.

Bibliografia

ISBN 978-85-8039-129-9 (e-book)

1. Ligas de níquel-titânio 2. Metalurgia do pó I. Título

16-0060

CDD 669.967

Índices para catálogo sistemático:

1. Ligas de níquel-titânico

## **DEDICATÓRIA**

Dedico ao meu primo Prof. Dr. Cláudio Fortunato Michelin Júnior que, mesmo distante, sempre me serviu como exemplo de pessoa obstinada, inteligente e estudiosa.

Aos meus pais, Tarcísio Vasco Michelin e Ermelinda Maria Dall'Onder Michelin, que apesar das dificuldades e ausências necessárias, sempre foram meus amigos e incentivadores de meus estudos.

Ao meu grande amor, Caroline Carraro, que multiplicou as alegrias e dividiu as tristezas.

Aos amigos do Moto clube Bento Gonçalves pelos momentos de descontração nas horas mais difíceis, facilitando, assim, a realização deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

À todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao Prof. Dr. –Ing. Lirio Schaeffer pelo estímulo, dedicação, oportunidade, confiança e esforço pessoal proporcionado.

Ao Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha pela atenção, disponibilidade, conselhos, auxílio nos projetos de matrizes, observações na realização dos ensaios e estruturação desta dissertação.

À MSc. Eng. Samanta Bianchi Vearick que foi colega de mestrado, amiga e pioneira em estudos sobre a liga de NiTi e stents no Grupo de Materiais Biomédicos do Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ao Laboratório de Fundação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul coordenado pelo Prof. Dr. Jaime Álvares Spim Júnior pela gentileza de ceder o equipamento para realização de ensaios de tração e metalografia e por estar sempre disposto para eventuais dúvidas e questionamentos.

Aos colegas do Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Daniel da Silva Adami, Dr. Eng. Eduardo Cristiano Milke, Eng. Charles Chemale Yurgel, Eng. Martin Geier, Gabriela Scher, Guilherme Brandes Both, Gustavo de Almeida Mundstock, Ivan Eidt, Leonardo Bittencourt da Silva, MSc. Eng. Sergio Eglan Silveira Netto, Rodrigo Costa de Oliveira e Ruth Renati Ractz Martins pelas sugestões, convívio, observações e auxílios valiosos na realização de ensaios pertinentes e na estruturação desta dissertação.

À equipe do Centro de Pesquisas do Hospital de Clínicas de Porto Alegre representada pela Prof. Dra. Roseli de Oliveira Mollerke, Méd.Vet. Marcos Eugênio Soares Duarte e MSc. Eng. Paulo Roberto Stefani Sanches.

Ao Grupo de Vias Aéreas e Pulmão do Hospital de Clínicas de Porto Alegre através do Prof. Dr. Rogério Gastal Xavier e Prof. Gabriel Kuhl pela cooperação em projetos, ensaios e publicações.

Ao Serviço de Cirurgia Torácica do Hospital de Clínicas de Porto Alegre em nome do Prof. Dr. Amarílio Vieira de Macedo Neto.

Ao Serviço de Cirurgia Vascular do Hospital de Clínicas de Porto Alegre no nome do Prof. Dr. Adamastor Humberto Pereira por trabalhos realizados em conjunto.

Ao CNPq e à FINEP pelo apoio através de financiamento de bolsas e de projetos.



## RESUMO

O NiTi é uma liga equiatômica de níquel e titânio que foi descoberta ao redor dos anos 1960 e que possui ampla aplicação. Em função de sua excelente biocompatibilidade, o NiTi tem sido muito utilizado na fabricação de dispositivos na área médica. O Brasil atualmente importa grande parte desses produtos à base de NiTi, e o grande custo envolvido motiva a tentativa de desenvolvimento nacional desta liga e de seus subprodutos. O objetivo deste trabalho foi estudar a possibilidade da obtenção de *billets* da liga de NiTi com propriedades de memória de forma e superelasticidade através de metalurgia do pó convencional.

Este trabalho foi desenvolvido com base na literatura, experimentação e análise comparativa com um fio comercial de NiTi utilizando técnicas como: ensaio de tração e compressão, metalografia, análise ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS), difratograma de raios-X, medição de porosidade, dureza e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

A liga de NiTi foi obtida com sucesso através do processo de metalurgia do pó convencional. O material apresentou propriedades similares às encontradas por outros pesquisadores utilizando processos diversos. Este trabalho propõe adicionalmente uma rota de fabricação inicial para a produção de fios partindo de *billets* compactados de Ni e Ti e utilizando extrusão à quente seguida de trefilação à frio para o seu processamento.

## **ABSTRACT**

NiTi is an equiatomic Nickel and Titanium alloy that was developed around the 1960s and has a broad spectrum of applications. Because of its excellent biocompatibility, NiTi is being increasingly used to manufacture medical devices. Today Brazil imports most NiTi-based products, and the high cost involved has motivated the attempt to develop this alloy and its sub-products domestically. The aim of this work was to study the possibility of obtaining the NiTi *billets* with shape memory and superelasticity properties by conventional powder metallurgy techniques.

The work was based on the literature, on experiments, and on comparison with a commercially available wire using techniques like: tensile and compression tests, metallography, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-ray Spectroscopy, measurements of porosity, hardness and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

The NiTi alloy was successfully obtained by conventional powder metallurgy techniques. The material developed has similar properties to those described by other investigators using different techniques. Additionally this work proposes an initial manufacturing route for the production of NiTi wires from Ni and Ti compacted *billets*, using hot extrusion followed by cold drawing for processing.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. NITINOL.....</b>	<b>21</b>
2.1 Propriedades do Nitinol.....	22
2.1.1 Efeito de Memória de Forma.....	22
2.1.2 Superelasticidade e o Comportamento Mecânico do Nitinol.....	24
2.2 Processos de Obtenção da Liga de Nitinol .....	27
2.3 Processos de Fabricação de Fios de Nitinol .....	31
2.3.1 Extrusão .....	31
2.3.1.1 Extrusão Hidrostática .....	32
2.3.1.2 Extrusão em Câmara Fechada.....	33
2.3.2 Trefilação .....	34
<b>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>41</b>
3.1 Caracterização de Fio Comercial de Nitinol .....	43
3.1.1 Ensaio de Tração .....	43
3.1.2 Ensaio de Dureza .....	44
3.1.3 Ensaio Metalográfico, MEV e EDS .....	44
3.1.4 Calorimetria Diferencial Exploratória.....	45
3.2 Obtenção de <i>Billets</i> de NiTi.....	45
3.2.1 Mistura de Pós de Níquel e Titânio.....	45
3.2.2 Compactação .....	47
3.2.3 Sinterização.....	49
3.3 Caracterização dos <i>Billets</i> de Nitinol Obtidos .....	49
3.3.1 Ensaio de Compressão .....	50
3.3.2 Medição de Dureza .....	50
3.3.3 Ensaio Metalográfico, MEV, EDS e Difração de Raios-X .....	51
3.3.4 Calorimetria Diferencial Exploratória.....	51
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
4.1 Caracterização de Fio Comercial de Nitinol .....	53
4.1.1 Curva de Escoamento.....	53
4.1.2 Dureza.....	55
4.1.3. Microestrutura e EDS .....	55
4.1.4. Transformações de Fase .....	57

4.2 Obtenção de <i>Billets</i> de Nitinol .....	58
4.2.1 Avaliação da Mistura dos Pós de Níquel e Titânio .....	59
4.2.2. <i>Billet</i> Compactado.....	60
4.2.3 <i>Billet</i> Sinterizado .....	61
4.2.4 Curva de Escoamento.....	64
4.2.5 Dureza.....	66
4.2.6 Transformações de Fase .....	66
4.3 Rota Teórica de Obtenção do Fio Baseada no Fio Comercial.....	68
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>73</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>75</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>79</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>83</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Stent trançado com fio comercial de NiTi com encurtamento desenvolvido no LdTM/UFRGS: (a) em sua forma original e (b) sendo expelido do sistema introdutor [Vearick, 2006 A].....	18
Figura 2.1 – Termograma superior e inferior de DSC com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min [Shaw, 1995 .....	23
Figura 2.2 – Exemplo do efeito de memória de forma em um fio de Nitinol [Talkingelectronics, 2006].....	24
Figura 2.3 – Curva tensão vs. deformação apresentando propriedade da superelasticidade do Nitinol [Shaw, 1995].....	26
Figura 2.4 – Curvas tensão vs. deformação martensíticas de corpos de prova retirados longitudinalmente e transversalmente à direção de laminação [Duerig, 1990.....	26
Figura 2.5 – Curvas tensão vs. deformação martensíticas para uma liga de Ni-Ti-10% Cu realizada em compressão, tração e torção [Duerig, 1990.....	27
Figura 2.6 – Tendência de aumento da densidade de compactados de ferro em função da pressão de compactação [Chiaverini, 2001.....	28
Figura 2.7 – Diagrama de fases do Nitinol [McNeese, 2000.....	29
Figura 2.8 – (a) Micrografia de uma liga de NiTi equiatômica trabalhada à quente mostrando a distribuição fina das partículas de segunda fase e (b) micrografia de uma liga de 52% at. Ni mostrando partículas de tamanho mais grosseiro [Duerig, 1990.....	29
Figura 2.9 – Micrografia obtida ao MEV de NiTi equiatômico obtido por compressão isostática à quente apresentando estrutura martensítica maclada [McNeese, 2000.....	30
Figura 2.10 – Micrografia de NiTi obtido por compressão isostática à quente com 18,8% de porosidade [Greiner, 2005.....	31
Figura 2.11 – Desenho esquemático de (a) extrusão direta e (b) extrusão indireta [Johnson, 1971 .....	31
Figura 2.12 – Desenho esquemático de extrusão hidrostática [Talbert, 1996.....	33
Figura 2.13 – Desenho esquemático de extrusão em câmara fechada [Talbert, 1996 .....	33
Figura 2.14 – Desenho esquemático de uma trefilação de barras cilíndricas [Button, 2004.....	35
Figura 2.15 – Representação das regiões de uma matriz de trefilação [Button, 2004 .....	36
Figura 2.16 – Representação das tensões e padrões de escoamento que podem ser obtidos através de trefilação [Talbert, 1996.....	37
Figura 2.17 – Representação dos produtos que podem ser obtidos através de trefilação [Talbert, 1996] .....	38
Figura 2.18 – Micrografias ópticas de NiTi de (a) tubo tratado por cinco minutos à 485°C; (b) chapa tratada por cinco minutos à 485°C e (c) chapa tratada por trinta minutos à 850°C [Robertson, 2003] .....	38
Figura 2.19 – Desenho esquemático da (a) trefilação de tubos sem plug e (b) com plug com haste [Yoshida, 001.....	39
Figura 2.20 – Curva de escoamento de tubo de NiTi com 8mm de diâmetro externo e 0,5mm de espessura [Yoshida, 001].....	39

Figura 2.21 – Resultados de uma simulação dos esforços e deformações em trefilação de tubo de NiTi (a) sem plug com redução de 22% e (b) com plug com haste com redução de 20% [Yoshida, 001] .....	<b>39</b>
Figura 3.1 – Procedimento experimental adotado para o estudo de obtenção de fios de NiTi .....	<b>42</b>
Figura 3.2 – Máquina de ensaios universais EMIC DL 500 equipada com acessórios para ensaio de tração de fios de iTi .....	<b>44</b>
Figura 3.3 – Distribuição das indentações no fio de NiTi ao longo da seção transversal .....	<b>44</b>
Figura 3.4 – Pós de níquel e titânio utilizados para a compactação dos <i>billets</i> de Nitinol .....	<b>46</b>
Figura 3.5 – Moinho atritor utilizado para realizar a mistura dos pós de níquel e titânio no LdTM/UFRGS .....	<b>46</b>
Figura 3.6 – Matriz de compactação e punções fabricados no LdTM/UFRGS para obtenção dos <i>billets</i> de 8,3mm de diâmetro e 12,45mm de altura.....	<b>48</b>
Figura 3.7 – Equipamento existente no LdTM/UFRGS utilizado para as compactações dos <i>billets</i> de Nitinol .....	<b>48</b>
Figura 3.8 – Forno de sinterização fabricado no LdTM/UFRGS .....	<b>49</b>
Figura 3.9 – Ciclo térmico utilizado na sinterização (980°C) de NiTi [Vearick, 2006 B] .....	<b>49</b>
Figura 3.10 – Montagem experimental para o ensaio de compressão à 25°C dos <i>billets</i> de Nitinol no LdTM/UFRGS.....	<b>50</b>
Figura 4.1 – Curva de escoamento obtida por ensaio de tração de fio de NiTi de 0,155mm de diâmetro.....	<b>54</b>
Figura 4.2 – Micrografias ópticas do fio de NiTi da empresa NDC em seu estado original de fornecimento (a) em sentido longitudinal e sem ataque químico; (b) em sentido transversal e sem ataque químico; (c) em sentido longitudinal e com ataque químico e (d) em sentido transversal e com ataque químico .....	<b>55</b>
Figura 4.3 – Micrografia ao MEV do fio de Nitinol comercial com ataque químico na seção (a) longitudinal e (b) transversal.....	<b>56</b>
Figura 4.4 – Espectro de EDS do fio comercial de NiTi.....	<b>57</b>
Figura 4.5 – Micrografias ópticas mostrando a zona de ruptura de um fio de NiTi da empresa NDC ensaiado em tração (a) sem ataque químico e (b) com ataque químico .....	<b>57</b>
Figura 4.6 – Termograma de DSC do fio de NiTi em seu estado de fornecimento .....	<b>58</b>
Figura 4.7 – Difratoograma de raios-X da mistura de 4h de pós de Ni e Ti .....	<b>59</b>
Figura 4.8 – Micrografia ao MEV da mistura de pós de 4h com (a) aumento de 50x e (b) aumento de 200x....	<b>60</b>
Figura 4.9 – Curva de compressibilidade do billet de 8,3mm de diâmetro .....	<b>60</b>
Figura 4.10 – Fotografia do billet à verde com dimensões de 8,3mm de diâmetro e 12,45mm de comprimento (a) em pé e (b) deitado.....	<b>61</b>
Figura 4.11 – Fotografia do billet sinterizado com dimensões de 8,5mm de diâmetro e 12,55mm de comprimento (a) em pé e (b) deitado.....	<b>61</b>
Figura 4.12 – Micrografia óptica da seção longitudinal do billet sinterizado (a) sem ataque e (b) com ataque químico .....	<b>62</b>
Figura 4.13 – Difratoograma de raios-X do billet sinterizado .....	<b>63</b>
Figura 4.14 – Micrografia ao MEV do billet sinterizado (a) na seção longitudinal e (b) na seção transversal.....	<b>63</b>
Figura 4.15 – Espectrograma de EDS da seção longitudinal do billet sinterizado .....	<b>64</b>

Figura 4.16 – Curva de escoamento do billet de NiTi obtida através de ensaio de compressão à temperatura ambiente de 25°C .....	<b>65</b>
Figura 4.17 - Micrografia óptica (a) sem ataque e (b) com ataque na região central longitudinal do billet de 8,3mm de diâmetro ensaiado em compressão para uma deformação de aproximadamente 45% .....	<b>65</b>
Figura 4.18 - Termograma de DSC do billet de NiTi obtido.....	<b>67</b>
Figura 4.19 – Modelo 3D da matriz de extrusão projetada .....	<b>68</b>
Figura 4.20 – Modelo 3D mostrando o detalhe do encaixe do inserto na matriz bipartida com seus canais para inserção de termopar e da resistência.....	<b>69</b>
Figura 4.21 – Fotografia da matriz de extrusão montada com o aquecedor .....	<b>69</b>
Figura 4.22 – Aproximação polinomial da região plástica da curva de escoamento verdadeira do fio de NiTi de 0,155mm de diâmetro da empresa NDC .....	<b>70</b>
Figura 4.23 – Desenho da montagem do inserto na carcaça de trefilação .....	<b>70</b>
Figura 6.1 – Diagrama proposto para a obtenção do fio de NiTi.....	<b>76</b>
Figura 6.2 – Tubo de cobre comercial com a mistura de pós de Ni e Ti pré-compactado em seu interior .....	<b>77</b>

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 – Algumas propriedades do Nitinol, aço inoxidável, titânio puro e Ti-6Al-4V [Ryhänen, 1999].....	<b>25</b>
Tabela 4.1 – Comparativo entre dados obtidos pelo ensaio de tração e fornecidos pela NDC.....	<b>54</b>
Tabela 4.2 – Reduções teóricas baseadas na curva de escoamento do fio comercial de NiTi.....	<b>71</b>

# LISTA DE ABREVIATURAS

## ABREVIATURAS

CETEPO	Centro Tecnológico de Polímeros
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
DSC	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva
HBM	Hottinger Baldwin Messtechnik
LACER	Laboratório de Materiais Cerâmicos
LdTM	Laboratório de Transformação Mecânica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NDC	Nitinol Devices & Components Inc.
Nitinol	Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

# LISTA DE SÍMBOLOS

## SÍMBOLOS

$A_f$	temperatura final de transformação austenítica, [°C]
$A_i$	temperatura inicial de transformação austenítica, [°C]
$D_f$	diâmetro final, [mm]
$D_i$	diâmetro inicial, [mm]
$F$	força, [N]
$H_c$	altura de calibração da região de calibração de uma matriz de trefilação, [mm]
$H_f$	altura final, [mm]
$H_i$	altura inicial, [mm]
$k_f$	resistência ao escoamento (tensão verdadeira), [MPa]
$k_{fm}$	resistência ao escoamento média (tensão verdadeira), [MPa]
$M_f$	temperatura final de transformação martensítica, [°C]
$M_i$	temperatura inicial de transformação martensítica, [°C]
$Ph$	pressão hidráulica, [MPa]
$Pr$	tensão radial compressiva, [MPa]
$Re$	temperatura final de transformação martensítica (martensita romboédrica), [°C]
$R_f$	temperatura inicial de transformação martensítica (martensita romboédrica), [°C]
$R_i$	tensão máxima verdadeira, [MPa]
$R_{máx}$	Matriz coluna com todas as cargas nodais
$Rr$	tensão de ruptura verdadeira, [MPa]
$S_0$	área da seção transversal do material antes da operação, [mm <sup>2</sup> ]
$S_f$	área da seção transversal do material após a operação, [mm <sup>2</sup> ]
$T$	temperatura, [°C]
$V$	velocidade, [mm/s]
$V_0$	velocidade inicial, [mm/s]
$V_f$	velocidade final, [mm/s]
$a$	semi-ângulo do cone da região de trabalho de uma matriz
$2a$	ângulo da região de trabalho de uma matriz
$\beta$	semi-ângulo do cone da região de entrada de uma matriz

$2\beta$	ângulo da região de entrada de uma matriz
$\gamma$	semi-ângulo do cone da região de saída de uma matriz
$2\gamma$	ângulo da região de saída de uma matriz
$\varepsilon$	deformação convencional, [-]
$\mu$	coeficiente de atrito médio, [-]
$\sigma$	tensão convencional, [MPa]
–	tensão cisalhante, [MPa]
$\phi$	deformação verdadeira, [-]
$\phi A$	deformação verdadeira da área de seção transversal, [-]

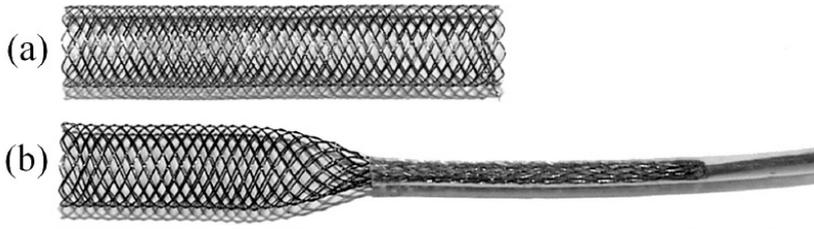
# INTRODUÇÃO

O NiTi é uma liga equiatômica de níquel e titânio que foi descoberta ao redor dos anos 1960 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. Algumas outras aplicações são: chaves interruptoras elétricas do tipo liga/desliga, antenas de aparelhos telefônicos portáteis, roupa íntima feminina, fibra para camisa social, rebites, conexões e atuadores automobilísticos [Duerig, 1999; Krone, 2005].

O Brasil atualmente importa grande parte dos produtos à base de NiTi voltados à área médica. A importação eleva o custo destes produtos, motivando a tentativa de desenvolvimento nacional da liga de NiTi e de seus subprodutos. Com isso, acredita-se que haja uma redução do custo associado que poderá oportunizar o acesso de maior parte da população aos produtos obtidos a partir de NiTi.

A órtese de NiTi comumente chamada de *stent* é um destes casos. Sua aplicação é muito vasta: tratamento de estenoses, aneurismas, traqueomalacias, dentre outras. Trata-se de uma estrutura cilíndrica que pode ser obtida por variados processos, tais como: corte à laser de tubos, trançagem de fios e usinagem. A figura 1.1 mostra um *stent* utilizado para o tratamento de estenoses que foi desenvolvido no Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(LdTM/UFRGS). A obtenção de fios de NiTi nacionais possibilita a fabricação de *stents* trançados com (aplicação vascular, esofágica, ureteral, entre outras) e sem recobrimento polimérico (aplicação pneumológica traqueobronquial).



**Figura 1.1** – Stent trançado com fio comercial de NiTi com encurtamento desenvolvido no LdTM/UFRGS: (a) em sua forma original e (b) sendo expelido do sistema introdutor [Vearick, 2006 A].

Esta dissertação faz parte de um projeto maior financiado parcialmente pelo CNPq e pela FINEP que engloba três fases: desenvolvimento de *stents* (figura 1.1) utilizando como matéria-prima fios comerciais de NiTi importados [Vearick, 2006 A], desenvolvimento da liga NiTi (presente trabalho), e fabricação de fios de NiTi.

O objetivo desta dissertação foi estudar a possibilidade da obtenção de *billets* da liga de NiTi com propriedades de memória de forma e superelasticidade através de metalurgia do pó convencional e propor uma rota teórica de reduções, através de extrusão e trefilação, para a obtenção do fio. Este trabalho foi desenvolvido com base na literatura, experimentação e análise comparativa com um fio comercial de NiTi.

Para a obtenção desta liga optou-se por confeccionar *billets* através de metalurgia do pó convencional utilizando pós elementares de níquel e titânio em razão equiatômica. Este processo foi utilizado por ser mais simples e, possivelmente mais vantajoso economicamente do que a compressão isostática à quente e a fundição à vácuo.

A caracterização mecânica e metalúrgica do fio de NiTi importado e dos *billets* produzidos via metalurgia do pó foi realizada através de ensaios como: tração, compressão, metalografia, análise ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS), difratograma de raios-X, dureza e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). A obtenção destes dados é muito importante para possibilitar a fabricação de fios. Ressalta-se que ainda há muito pouca informação técnica sobre a fabricação e propriedades mecânico-metalúrgicas de produtos derivados desta liga, devido a sigilo industrial e comercial. Neste sentido ao final deste trabalho é proposta adicionalmente uma rota de fabricação inicial para a produção de fios de NiTi partindo dos *billets* obtidos,

incluindo os desenhos de fabricação das ferramentas para a experimentação em extrusão e trefilação.



# 2

## CAPÍTULO

# NITINOL

A liga metálica denominada de Nitinol foi introduzida no início dos anos 1960 pelo Engenheiro Metalúrgico William F. Buehler e recebeu este nome devido ao laboratório onde foram desenvolvidas suas pesquisas e aos dois principais elementos da liga, o níquel e o titânio. Sendo assim, Nitinol é um acrônimo de *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory* [Duerig, 1990].

Esta liga em particular possui ótimas propriedades elétricas e mecânicas, alta resistência à corrosão e à fadiga, sendo estas iguais ou superiores a do aço inoxidável ABNT 316L e da liga de titânio ASTM F 136, apresentando uma excelente biocompatibilidade [Ryhänen, 1999]. Quando há uma corrente elétrica passando pelo fio de Nitinol ocorre uma transformação de fase da martensita para a austenita causada pelo calor, o que acarreta na possibilidade de ser utilizado como atuador elétrico e sensor de temperatura. Por causa de sua excelente biocompatibilidade, o Nitinol vem sendo utilizado como biomaterial em diferentes aplicações da área da saúde, como: fios ortodônticos, materiais ortopédicos, fios guias, *stents*, filtros e componentes para a realização de cirurgias menos invasivas. Em outras áreas é utilizado para confecção de chaves eletrônicas, armações para óculos, aplicação em controladores, junção de tubos, conectores eletrônicos, dentre outras aplicações [Duerig, 1990].

## 2.1 PROPRIEDADES DE NITINOL

Para um melhor entendimento das propriedades macroscópicas do Nitinol é importante entender os seus mecanismos de transformação microestruturais. A literatura científica disponível sobre este assunto é ocasionalmente conflitua. Nos itens 2.1.1. e 2.2.2. são apresentadas as versões mais aceitas pela comunidade científica sobre importantes propriedades do Nitinol: efeito de memória de forma e superelasticidade [Shaw, 1995].

### 2.1.1 EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

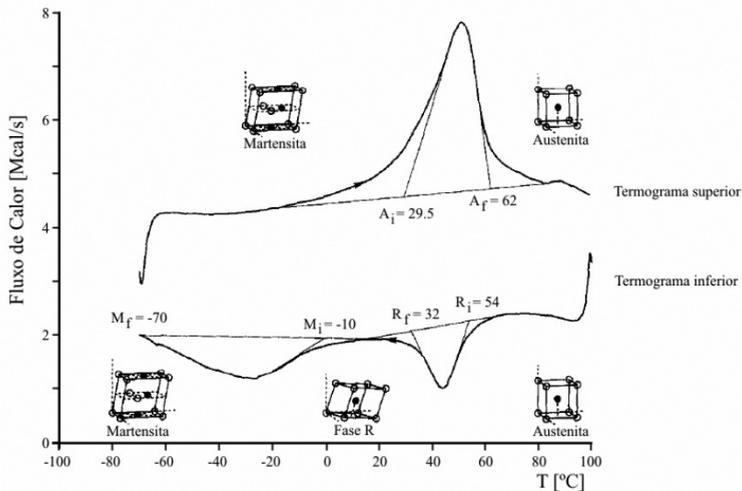
Passaram-se mais de 50 anos desde a primeira observação do efeito memória de forma e mais de 20 anos desde que pesquisadores começaram a descobrir aplicações para este efeito.

Estas não são simplesmente novas ligas de aço ou de titânio, mas representam uma nova filosofia de engenharia e design. Em 1990, foi estimado que o mercado mundial para materiais com memória de forma excedeu 30 milhões de dólares americanos e que a taxa de crescimento ficaria em mais de 25% ao ano [Duerig, 1990].

O termo memória de forma refere-se à habilidade de certos materiais de “lembrar” um determinado formato, mesmo que deformações severas sejam aplicadas: uma vez que o NiTi é deformado a baixas temperaturas, permanecerá com o novo formato até que seja aquecido e com isso, retornará espontaneamente a sua forma original. Os termogramas da figura 2.1 explicitam este efeito que está vinculado a duas fases especificamente, a austenítica e a martensítica [Chikkamarahalli, 2005; Poncet 2005].

O termograma superior foi obtido através do aquecimento do material à taxa constante de 10°C/min em uma faixa aproximada de -70 até 100°C. Sendo que, a baixas temperaturas o material encontra-se na fase martensítica e apresenta uma estrutura monoclinica. A presença do pico de maior energia, aproximadamente em 50°C, corresponde a uma transição endotérmica para a fase austenítica do NiTi, onde a estrutura é cúbica de corpo centrado. A área deste pico representa o calor latente de transformação e as temperaturas inicial ( $A_i = 29,5^\circ\text{C}$ ) e final ( $A_f = 62^\circ\text{C}$ ) de transição da austenita são obtidas através da construção de linhas tangentes. Para as temperaturas entre estes valores as duas fases coexistem [Shaw, 1995].

O termograma inferior foi obtido através do resfriamento do material à taxa constante de 10°C/min em uma faixa aproximada de 100 para -70°C, cuja fase inicial é a austenítica que se transforma em martensita no decorrer da varredura e passa por uma fase martensítica intermediária com estrutura rombóedrica conhecida como “fase R”. Sendo que em ambos os picos de maior energia do termograma inferior ocorrem transições exotérmicas [Shaw, 1995].



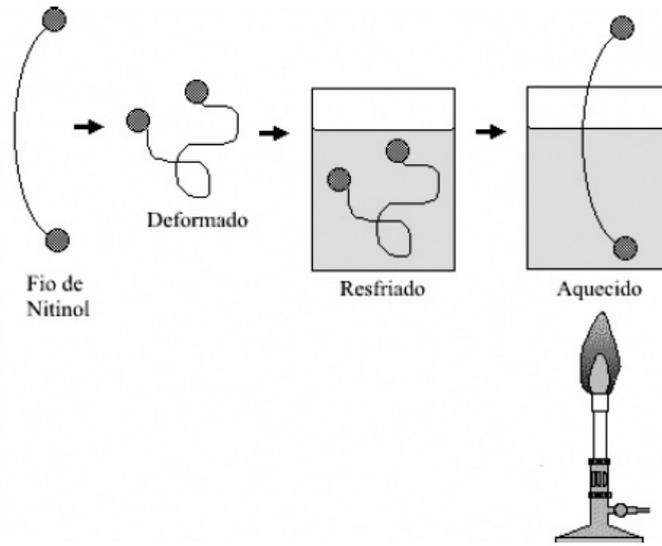
**Figura 2.1** – Termograma superior e inferior de DSC com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min [Shaw, 1995].

Fatores como o processo de obtenção da liga, histórico termomecânico do material, composição química e taxa de resfriamento influenciam diretamente as temperaturas de transformação das fases austeníticas e martensíticas [Shaw, 1995]. Uma variação de apenas 1% at. de Ni ou Ti na composição de ligas que apresentam mais de 55% at. Ni pode variar a temperatura de transformação de fase em até 100°C [Wu, 2001].

As transformações de fase austenita-martensita são responsáveis pelas propriedades das ligas com memória de forma. Essas transformações são processos não-difusivos envolvendo fases sólidas que ocorrem a velocidades muito elevadas. Atribui-se suas causas à diferença de energia livre entre as estruturas constituintes envolvidas no processo, que induz modificações nas ligações químicas, ou seja, na sua 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 [Funakubo, 1987; Otsuka, 1999; Wasilevski, 1975; Wu, 2000].

Um exemplo típico do efeito de memória de forma é o de um fio de Nitinol (figura 2.2) que é deformado em um formato qualquer. Quando este é imerso em água fria (fase martensítica) há a preservação da forma, no entanto, quando colocado em água quente (fase austenítica) retorna ao seu estado original [Chikkamarahalli, 2005; Talkingelectronics, 2006].

Algumas outras ligas também possuem este efeito de memória, a citar: Au-Cd, Cu-Zn, Ag-Cd, Ni-Al, Cu-Sn, Ti-Nb, Au-Cu-Zn, Cu-Zn-Sn, Cu-Zn-Si, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Ga, entre outras [Duerig, 1990].



**Figura 2.2** – Exemplo do efeito de memória de forma em um fio de Nitinol [Talkingelectronics, 2006].

## 2.1.2. SUPERELASTICIDADE E O COMPORTAMENTO MECÂNICO DO NITINOL

No caso do NiTi, o comportamento da curva de tensão-deformação é diferente do que é apresentado nos aços convencionais. Como em grande parte das ligas com memória de forma, as ligas de Ni-Ti demonstram comportamentos mecânicos diferenciados que dependem em qual fase estão sendo ensaiadas: martensítica ou austenítica [Duerig, 1990]. Na tabela 2.1 apresentam-se algumas propriedades mecânicas do Nitinol, aço inoxidável, titânio puro e Ti- 6Al-4V [Ryhänen, 1999].

A propriedade de superelasticidade do Nitinol também é conhecida como pseudoelasticidade. Este é um evento isotérmico por natureza e que envolve o armazenamento de energia potencial. Neste caso a transformação de fase reversível é induzida por tensão. Contrariamente ao efeito de memória de forma, a superelasticidade não ocorre com a mudança de temperatura [Poncet, 2005; Duerig, 1990].

**Tabela 2.1** – Algumas propriedades do Nitinol, aço inoxidável, titânio puro e Ti-6Al-4V [Ryhänen, 1999].

	Nitinol		Aço Inoxidável	Titânio Puro	Ti-6Al-4V
	Austenita	Martensita			
Tensão de Ruptura [MPa]	800-1500	103-1100	483-1850	540-740	920-1140
Limite de resistência [MPa]	100-800	50-300	190-1213	390	830-1070
Módulo de elasticidade [GPa]	70-110	21-69	190-200	105-110	100-110
Alongamento na Ruptura [%]	1-20	até 60	12-40	16	8

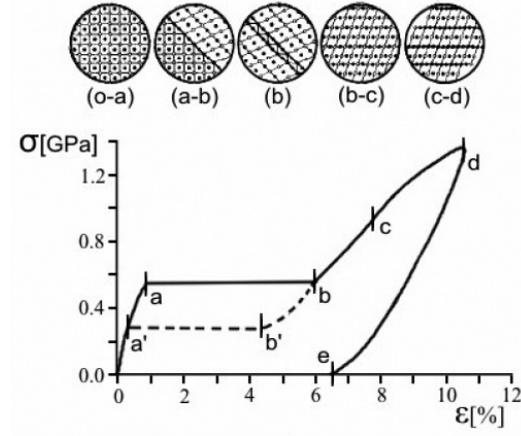
A curva de tensão vs. deformação convencional do Nitinol apresentada na figura 2.3 foi realizada na temperatura constante de 70°C. Neste caso específico, o material nesta temperatura (maior que  $A_f$ ) encontra-se na fase austenítica (estrutura cúbica de corpo centrado). No trecho o-a a tensão aplicada representa apenas a deformação elástica da austenita. A partir deste nível de tensão aplicada, a austenita começa a ficar instável e ocorre a nucleação da martensita monoclinica induzida pela tensão. Esta mudança para uma estrutura monoclinica ocasiona uma alongação macroscópica representada pelo patamar *a-b*. Neste momento, as duas fases coexistem e a deformação (que chega à aproximadamente 5%) não é homogênea [Shaw, 1995; Poncet, 2005].

Liberando o carregamento a partir do ponto *b*, ocorre um retorno elástico de fase predominantemente martensítica. Assim como ocorre a instabilidade da austenita no carregamento, a martensita começa a ficar instável no descarregamento até o ponto *b'*, onde ocorre a nucleação da austenita. Continuando o descarregamento ocorre um patamar de transformação onde a austenita e a martensita coexistem e o corpo de prova sofre um encurtamento macroscópico. A partir do ponto *a'* o material retorna a sua fase inicial chegando até o ponto o. Esta importante característica é conhecida como superelasticidade [Shaw, 1995; Poncet, 2005].

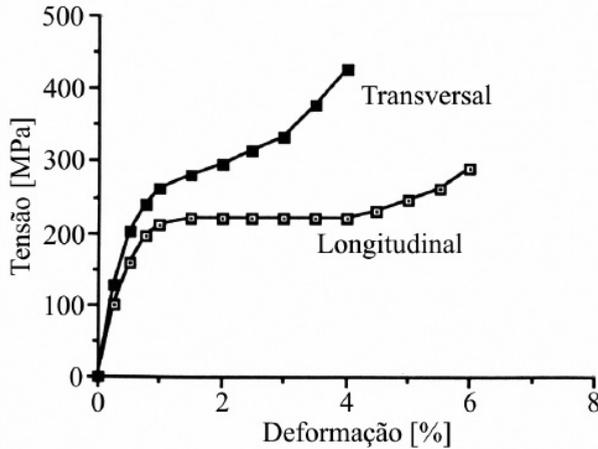
Seguindo o trajeto *b-c* a deformação começa a exigir um acréscimo de tensão causada pela distorção elástica da martensita monoclinica. Na deformação ocorrida no trecho *c-d* a martensita começa a apresentar planos de escorregamento onde as deformações permanentes ocorrem e no ponto *d* o material não apresenta mais escorregamentos dos planos cristalinos, ocorrendo a ruptura [Shaw, 1995; Poncet, 2005].

Dependendo das particularidades da liga e de seu histórico termo-mecânico, o patamar *a-b* pode variar de uma curva contínua com um ponto de inflexão até uma reta horizontal. Por causa desta variação do comportamento do escoamento, arbitra-se que a tensão de escoamento seja localizada à 1% de deformação convencional quando não há um patamar *a-b* visível, enquanto que nos aços o usual é 0,2%. Outro aspecto

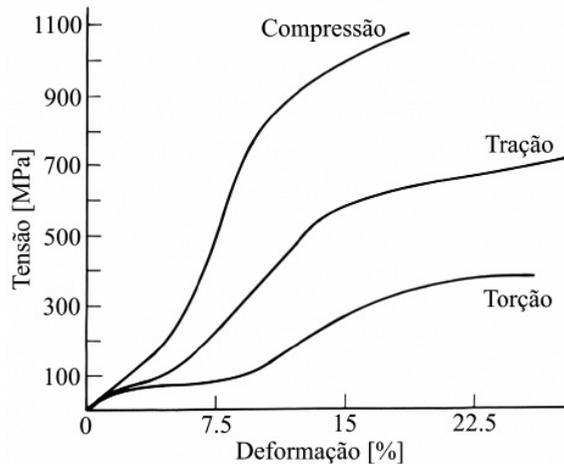
importante é o da orientação dos grãos do material gerada pelo seu beneficiamento que ocasionam uma modificação na curva de tensão vs. deformação (figura 2.4) e que também pode ser influenciada pelo modo de ensaio, como tração, compressão e torção (figura 2.5) [Duerig, 1990; Souza, 1982].



**Figura 2.3** – Curva tensão vs. deformação apresentando propriedade da superelasticidade do Nitinol [Shaw, 1995].



**Figura 2.4** – Curvas tensão vs. deformação martensíticas de corpos de prova retirados longitudinalmente e transversalmente à direção de laminação [Duerig, 1990].



**Figura 2.5** – Curvas tensão vs. deformação martensíticas para uma liga de Ni-Ti-10% Cu realizada em compressão, tração e torção [Duerig, 1990].

## 2.2. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DA LIGA DE NITINOL

Ligas com aproximadamente 50% at. de Ti apresentam alta reatividade e necessitam ser processadas em vácuo. Tanto a fundição por indução à vácuo quanto a fundição por arco com eletrodo consumível em vácuo (*vacuum consumable arc melting*) são bastante utilizadas. Outras técnicas de fundição como a por arco com eletrodo não-consumível (*vacuum nonconsumable arc melting*) e por plasma são utilizadas em escala experimental [Wu, 2001].

A obtenção da liga de Nitinol pelo processo de fundição à vácuo já é bastante difundida, surge então a metalurgia do pó com suas diversificadas rotas como um método de fabricação alternativo. Pode-se citar como os mais utilizados: sinterização reativa, síntese por combustão e compressão isostática à quente [Locci, 2003].

A metalurgia do pó é o processo metalúrgico de fabricação de peças, que se distingue dos processos metalúrgicos convencionais pelas seguintes características [Chiaverini, 2001]:

A compressibilidade de um pó é afetada por diversos fatores [Chiaverini, 2001]:

- dureza do metal ou da liga metálica sob compactação;
- forma da partícula: geralmente quanto mais irregular for a partícula, menor a sua compressibilidade;
- porosidade da partícula: se for caracterizada por possuir poros internos

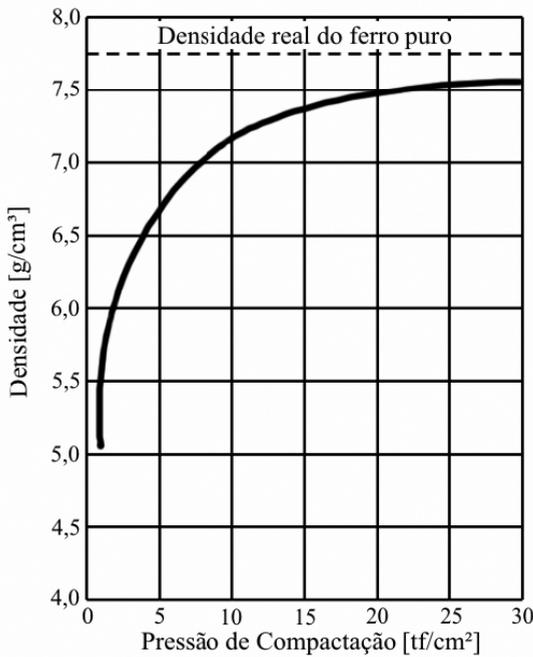
finos, durante a compactação elas podem reter ar no seu interior, prejudicando a compressibilidade; desse modo, pós isentos de poros possuem maior compressibilidade;

- 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 baixa gravidade específica;

- a compressibilidade é igualmente afetada pela presença de lubrificantes sólidos, devido seu baixo peso e o volume que ocupam na massa de pó;

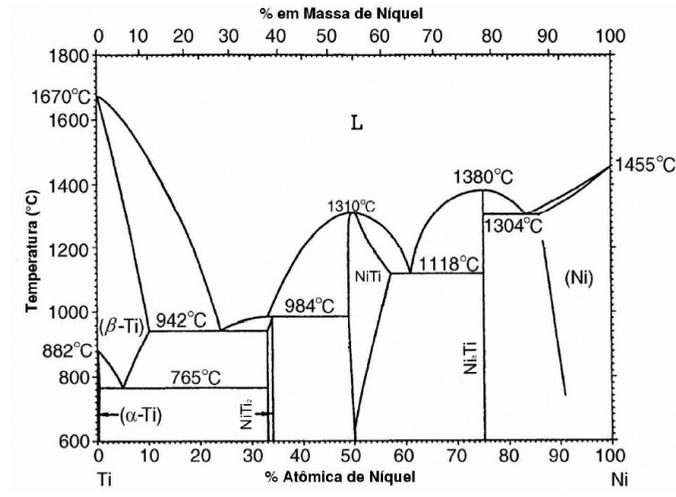
- finalmente, a adição de elementos de liga tais como grafita e enxofre geralmente prejudicam a compressibilidade.



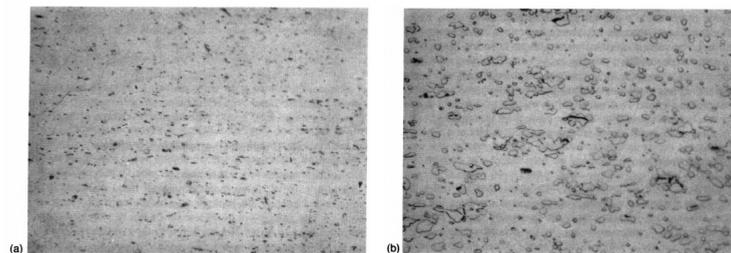
**Figura 2.6** – Tendência de aumento da densidade de compactados de ferro em função da pressão de compactação [Chiaverini, 2001].

Uma das dificuldades do uso do processo de metalurgia do pó é a tendência de formação de outras fases intermetálicas como:  $\text{NiTi}_2$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (figura 2.7) que não apresentam memória de forma [Bram, 2002]. Como o Ti é muito reativo, algum oxigênio sempre estará presente, mas o óxido  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$  é isoestrutural com o  $\text{NiTi}_2$  e isso pode dificultar a identificação de uma fase única (figura 2.8a). Já se a composição da liga se afastar muito da razão estequiométrica, maiores precipitados estarão presentes (figura

2.8b) e essas partículas maiores de segunda fase ( $Ni_3Ti$ ) poderão afetar o desempenho em trabalho à quente do NiTi, particularmente quando a liga é rica em Ti, o que causa fragilidade [Duerig, 1990].

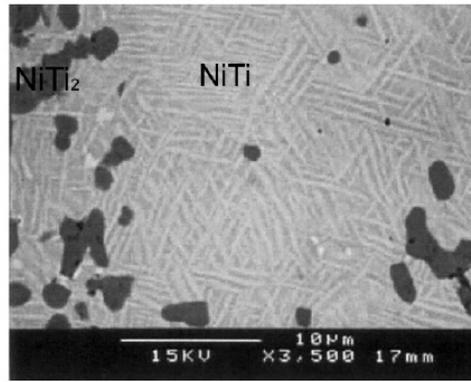


**Figura 2.7** – Diagrama de fases do Nitinol [McNeese, 2000].



**Figura 2.8** – (a) Micrografia de uma liga de NiTi equiatômica trabalhada à quente mostrando a distribuição fina das partículas de segunda fase e (b) micrografia de uma liga de 52% at. Ni mostrando partículas de tamanho mais grosseiro [Duerig, 1990].

A figura 2.9 mostra uma micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma liga de Nitinol equiatômico (50% at. de Ni e 50% at. de Ti) obtida por compressão isostática a quente utilizando pós de níquel e titânio de 50µm de granulometria. A mistura dos pós foi inserida em tubos cilíndricos de aço inoxidável através de prensagem. Após, foram colocados em vácuo por 24h seguido de selagem por soldagem. A sinterização foi realizada à 900°C (hipoeutética) por 9h seguida de uma operação de recozimento por 2h também na temperatura de 900°C. A estrutura apresentada é de martensita maclada com regiões escuras de  $NiTi_2$  [McNeese, 2000].



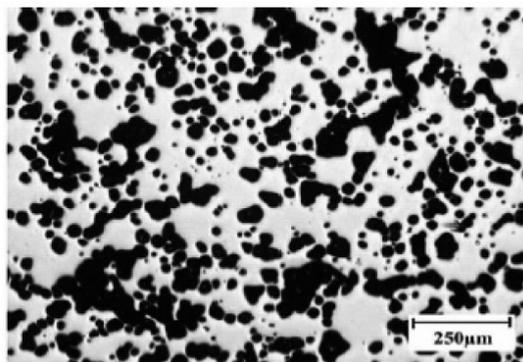
**Figura 2.9** – Micrografia obtida ao MEV de NiTi equiatômico obtido por compressão isostática à quente apresentando estrutura martensítica maclada [McNeese, 2000].

Técnicas rápidas de solidificação, como a sinterização por combustão e síntese por choque, têm sido utilizadas para obter ligas de NiTi partindo de pós elementares. No entanto, estes métodos têm apresentado uma porosidade substancial e alguns problemas com controle dimensional das peças. Muitos pesquisadores reportam que utilizam técnicas de metalurgia do pó para produzir NiTi, enquanto alguns utilizam o pó de NiTi pré-ligado seguido do método de compressão isostática à quente [McNeese, 2000].

As ligas de NiTi possuem restrições quanto a impurezas como oxigênio, carbono e nitrogênio, visto que as temperaturas de transformação de fase são muito sensíveis. Por exemplo, a presença de 1,0% at. de oxigênio pode reduzir a temperatura de transformação martensítica de 92,6°C e criar uma fase com fragilidade aparente [Bram, 2002].

Outros problemas relatados nos estudos com o Nitinol utilizando metalurgia do pó têm relação com homogeneidade, porosidade e densidade após a sinterização. A utilização de temperaturas superiores à 942°C, que causam a fundição parcial (figura 2.7), tem aumentado a homogeneidade, mas a custo de maior porosidade. Uma solução para este problema é a de utilizar um processo de sinterização de dois estágios, onde o primeiro utiliza a temperatura abaixo da eutética e o segundo acima desta. Esta medida pode ser um método efetivo para aproveitar o efeito de rápida homogeneização causado pela fundição parcial, sem grande perda de densidade [Zhang, 1992].

A figura 2.10 mostra uma micrografia de uma seção transversal polida de uma amostra de NiTi obtida por compressão isostática à quente na temperatura de 1066°C com atmosfera de argônio e pressão de 207kPa com uma porosidade resultante de 18,8±0,1% [Greiner, 2005].



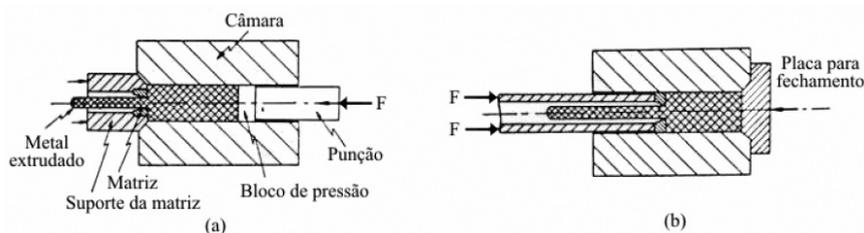
**Figura 2.10** – Micrografia de NiTi obtido por compressão isostática à quente com 18,8% de porosidade [Greiner, 2005].

## 2.3. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE FIOS DE NITINOL

Tendo em vista o objetivo deste trabalho, a metalurgia do pó convencional foi utilizada para a obtenção da liga de Nitinol, e para o seu processamento até o fio propõe-se a utilização da extrusão e trefilação [Wu, 2001].

### 2.3.1. EXTRUSÃO

A extrusão é um dos processos mais jovens de conformação mecânica e caracteriza-se por forçar um tarugo ou *billet*, normalmente aquecido, a fluir através de uma matriz com a forma desejada. Na figura 2.11 vê-se os dois tipos principais de extrusão: direta ou indireta [Johnson, 1971]. A grande vantagem da extrusão indireta reside no fato de que não há atrito entre o *billet* e a câmara [Altan, 1999; Müller, 2001].



**Figura 2.11** – Desenho esquemático de (a) extrusão direta e (b) extrusão indireta [Johnson, 1971].

Uma formulação bastante utilizada para o equacionamento de força em extrusão é apresentada na equação 2.1 [Schaeffer, 2004].

$$F = S_0 \cdot k f_m \cdot |\varphi_A| \left( 1 + 4 \frac{H_i \cdot \mu}{D_i \cdot |\varphi_A|} \right) \quad (2.1)$$

onde F [N] é a força de extrusão,  $S_0$  [mm<sup>2</sup>] é a área da seção transversal do material antes da extrusão,  $k f_m$  [MPa] é a resistência ao escoamento média (tensão verdadeira),  $\varphi_A$  [-] é a deformação verdadeira da área de seção transversal,  $\mu$  [-] é o coeficiente de atrito médio na interface material/matriz,  $H_i$  [mm] é a altura inicial do material antes da extrusão e  $D_i$  [mm] é o diâmetro do material a ser extrudado.

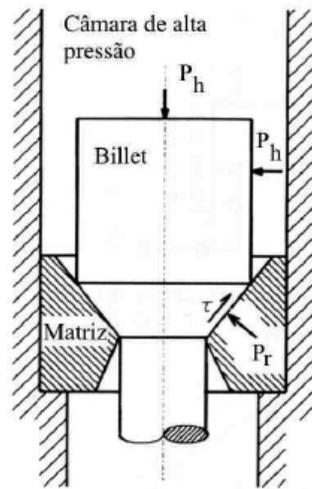
Uma grande diversidade de geometrias especiais pode ser produzida por extrusão em uma maneira rápida e econômica com grande precisão dimensional e com pouca ou nenhuma necessidade de operações de usinagem e acabamento superficial. A versatilidade deste método pode ser estendida através da combinação de processos de extrusão e forjamento [Johnson, 1971].

Para a extrusão à quente de Nitinol utiliza-se um tubo de cobre envolto no *billet* para evitar que ocorra interação entre o NiTi e as ferramentas, devido a alta afinidade entre estes metais. O aço AISI H19 é utilizado para a confecção de matrizes, AISI H13 para punções e no caso de existir inserto, Stellite HS21. A temperatura de aquecimento das ferramentas fica ao redor de 460°C enquanto que o *billet* na faixa de 850-950°C [Müller, 2001; Wu, 2001].

Para reduzir a força de extrusão e auxiliar o bom escoamento do NiTi, é necessária a escolha de um lubrificante. Após o teste de 11 tipos diferentes de lubrificantes para a extrusão à quente de NiTi, notou-se que o pó de estearato de sódio exibe o melhor desempenho. Este estearato é uma mistura estequiométrica de ácidos graxos esteáricos e hidróxido de sódio [Yoshida, 2001].

### 2.3.1.1. EXTRUSÃO HIDROSTÁTICA

Neste processo um *billet* é enclausurado em uma câmara como demonstrado na figura 2.12. O espaço compreendido entre a câmara e o *billet* é preenchido com fluido e a pressão na câmara é aumentada até que o *billet* seja extrudado através da abertura da matriz. Nenhum tipo de contato de punção é necessário [Talbert, 1996].

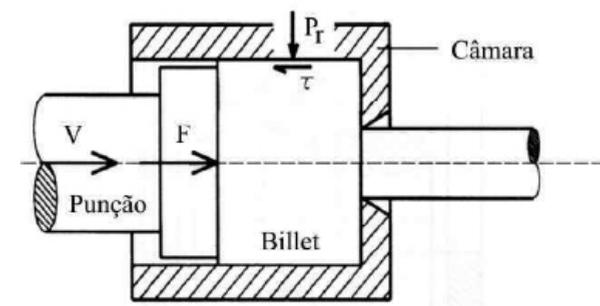


**Figura 2.12** – Desenho esquemático de extrusão hidrostática [Talbert, 1996].

Maiores reduções de passes são possíveis com a extrusão hidrostática do que com a extrusão com matriz aberta porque a pressão hidrostática na câmara evita que o *billet* seja expulso da matriz. No entanto, o comprimento do *billet* ainda é limitado por causa da necessidade de confiná-lo dentro de uma câmara de alta pressão [Talbert, 1996].

### 2.3.1.2. EXTRUSÃO EM CÂMARA FECHADA

Nesta operação o *billet* é confinado dentro de uma câmara e pressionado através de um punção, como ilustrado na figura 2.13. Podem ser realizadas reduções muito maiores por causa do suporte lateral provido pela parede da câmara prevenindo que o *billet* seja expulso da matriz [Talbert, 1996].



**Figura 2.13** – Desenho esquemático de extrusão em câmara fechada [Talbert, 1996].

No entanto, na extrusão em câmara fechada, o *billet* possui um limite prático no comprimento inicial que pode ser acomodado. Como o *billet* escorrega ao longo das paredes da câmara, a fricção total aumenta com o aumento do comprimento em contato. Isto causa um aumento na força requerida no punção, que acaba por aumentar a pressão entre o *billet* e as paredes da câmara [Talbert, 1996].

### 2.3.2. TREFILAÇÃO

A trefilação é uma das mais antigas operações de conformação e possui uma grande aplicação industrial. Este processo permite excelente acabamento superficial e tolerâncias dimensionais muito fechadas podendo ser obtidos em produtos longos com seções transversais constantes. Em trefilação, um produto previamente laminado, extrudado ou fabricado com uma seção transversal sólida ou oca é puxado através de uma matriz (feira) a uma velocidade relativamente alta [Altan, 1999].

Independente do tipo de produto obtido, a trefilação caracteriza-se sempre pelo tracionamento do produto trefilado através de uma feira que lhe confere a geometria e dimensões especificadas [Button, 2004].

Numa abordagem atual dos processos de conformação, dentre eles a trefilação, é a análise sistêmica de todas as áreas que representam e influenciam um determinado processo. Assim, na figura 2.14 tem-se uma representação do processo mais simples de trefilação de barras, destacando-se as seguintes áreas de análise [Button, 2004]:

Área 1 – zona plástica relativa ao comportamento plástico do material a conformar. Com a teoria da plasticidade e idealização inicial do material, podem-se determinar as tensões, as deformações e o modo de escoamento do material. Baseado nessas informações pode-se determinar as distribuições de temperatura em diversos locais como função do tempo de processo. A análise metalúrgica permite a avaliação do material sob o ponto de vista microscópico (anisotropia, textura);

Área 2 – representa as características da matéria-prima, ou seja, antes da deformação iniciar, que afetam o comportamento do material na zona de deformação e as propriedades do produto obtido. Além da composição química, as propriedades mecânicas bem como a estrutura cristalina, a textura e a microestrutura (tamanho de grão e distribuição e tamanho de partículas de segunda fase) são importantes fatores de influência. Também são importantes a qualidade superficial e o tratamento de superfície anterior ao processo de conformação;

Área 3 – representa as características do produto conformado, principalmente as propriedades mecânicas e superficiais e sua qualidade dimensional e geométrica. Essas características definirão o uso desse produto após a conformação;

Área 4 – considera a região de fronteira entre o material a conformar com um

comportamento elasto-plástico e a ferramenta de comportamento elástico. Essa área representa todos os fenômenos relacionados com o atrito, a lubrificação e o desgaste;

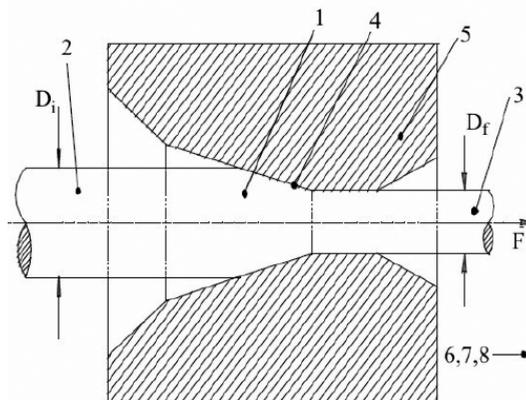
Área 5 – representa as ferramentas de conformação e relaciona-se com o dimensionamento e os materiais dessas ferramentas, sua disposição e movimento relativo que interagindo com o equipamento de conformação, definirá a qualidade dos produtos;

Área 6 – representa a interação do material a conformar e do produto com o meio-ambiente, exemplificado principalmente pela oxidação nos processos à quente;

Área 7 – representa o equipamento de conformação, que deve apresentar potência suficiente para a execução do processo, permitir a montagem e movimentação das ferramentas e garantir a qualidade dos produtos com uma rigidez adequada;

Área 8 – representa o ambiente que envolve o processo de conformação, como equipamentos e processos auxiliares, como também a organização da produção na fábrica.

Outro aspecto que caracteriza a maioria das variações dos processos de trefilação é o escoamento convergente do material metálico quando de sua passagem pela matriz. Esse comportamento determina que a trefilação seja classificada como um processo por compressão indireta [Button, 2004].



**Figura 2.14** – Desenho esquemático de uma trefilação de barras cilíndricas [Button, 2004].

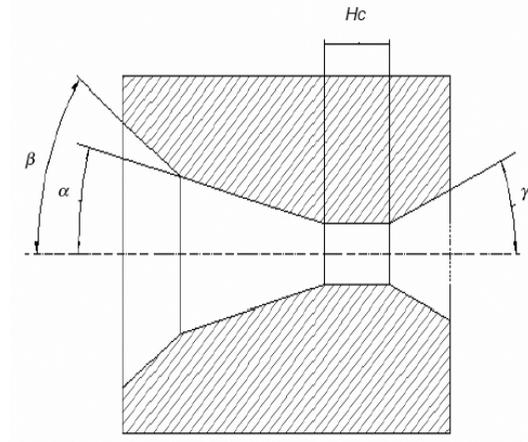
A principal ferramenta de trefilação denominada feira, tem para a grande parte dos processos, a geometria representada de modo simplificado na figura 2.15. Podem ser observadas quatro regiões na matriz [Button, 2004]:

- a região de entrada, representada pelo ângulo  $2\beta$ , que promove o guiamento da barra de matéria-prima e ajuda a promover a lubrificação;
- a região de trabalho, representada pelo ângulo  $2\alpha$ , em que ocorre deformação

plástica do material pelo seu escoamento convergente;

- a região de calibração, representada pela altura de calibração  $H_c$ , responsável pela definição da geometria e das dimensões do produto trefilado;

- a região de saída, representada pelo ângulo  $2\gamma$ , na qual o produto sofre recuperação elástica devida ao término dos esforços compressivos.



**Figura 2.15** – Representação das regiões de uma matriz de trefilação [Button, 2004].

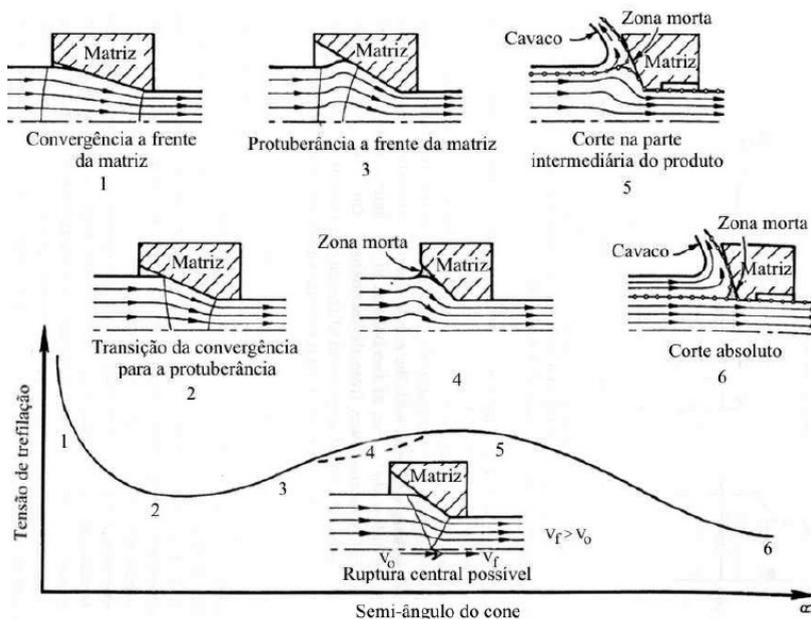
A figura 2.16 mostra como a deformação vai sendo distribuída dentro das matrizes, na região da superfície cônica e vai se estendendo através de todo o comprimento da feira. Prever a extensão da região de deformação é um importante aspecto mecânico. Sem esta informação, não é possível calcular a força necessária para puxar o fio através da feira [Talbert, 1996].

A simplicidade da distribuição demonstrada na figura 2.16 causa uma falsa impressão, já que variações em somente um parâmetro não influem somente nas tensões envolvidas, e sim, mudam todo o padrão de escoamento e a qualidade do produto final. A figura 2.17 ilustra os produtos que podem ser obtidos nas operações descritas pela figura 2.16 [Talbert, 1996].

Uma formulação bastante utilizada para o equacionamento de força em trefilação (equação 2.2) é a de Siebel [Schaeffer, 2004].

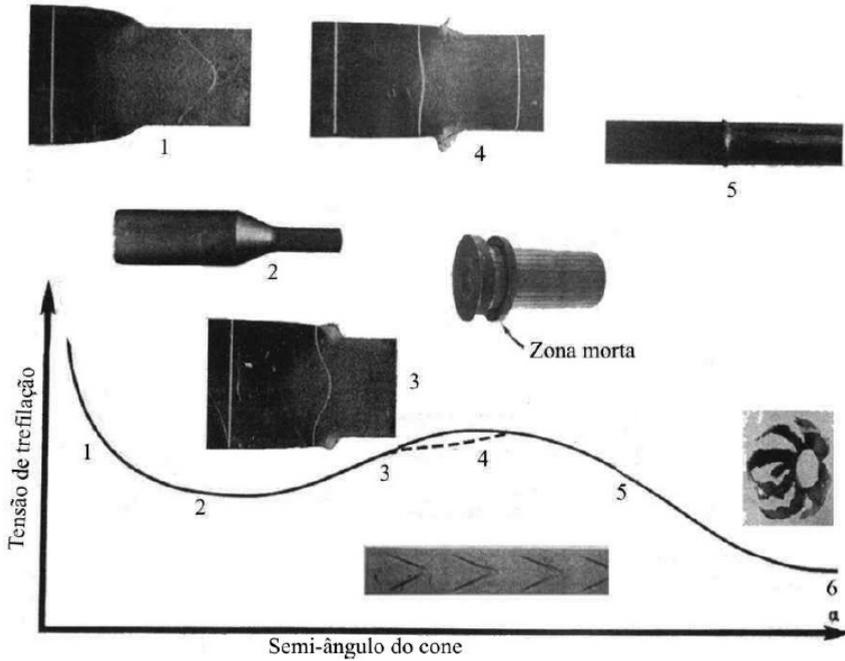
$$F = S_f \cdot k f_m \cdot |\varphi_A| \cdot \left( 1 + \frac{\mu}{\alpha} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\alpha}{|\varphi_A|} \right) \quad (2.2)$$

onde  $F$  [N] é a força de trefilação,  $S_f$  [mm<sup>2</sup>] é a área da seção transversal na região de saída da feira e  $\varphi_A$  [-] é a deformação verdadeira da área de seção transversal.

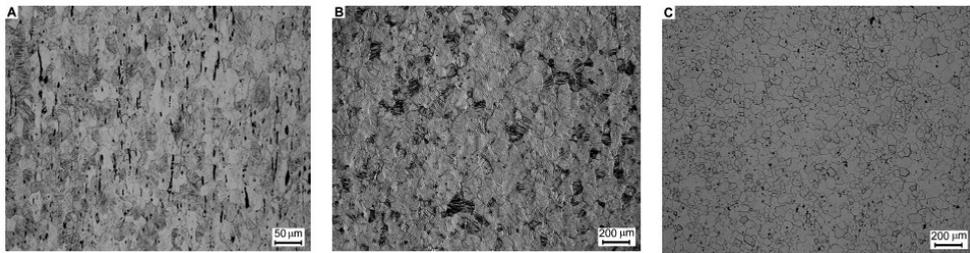


**Figura 2.16** – Representação das tensões e padrões de escoamento que podem ser obtidos através de trefilação [Talbert, 1996].

Em Nitinol, a trefilação normalmente é realizada em tubos, onde a figura 2.18(a) mostra uma micrografia óptica de um tubo da empresa Nitinol Devices & Components Inc. (NDC, Fremont, Califórnia, E.U.A.) trefilado e tratado termicamente por cinco minutos à 485°C. Nota-se visivelmente que a direção vertical da figura 2.18(a) representa a direção da operação. Já a figura 2.18(b), para efeito comparativo, mostra uma micrografia de uma chapa somente tratada por cinco minutos à 485°C, e na figura 2.18(c) tem-se uma chapa tratada termicamente por trinta minutos à uma temperatura de 850°C, ambas fornecidas pela empresa NDC [Robertson, 2003].

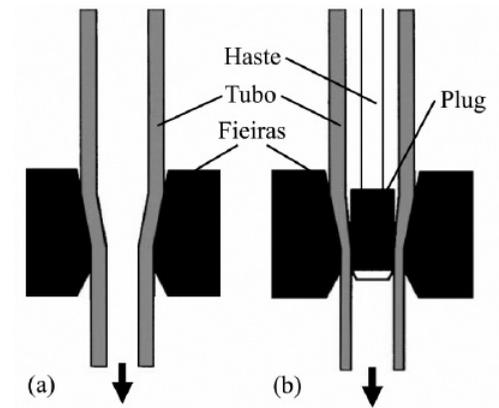


**Figura 2.17** – Representação dos produtos que podem ser obtidos através de trefilação [Talbert, 1996].



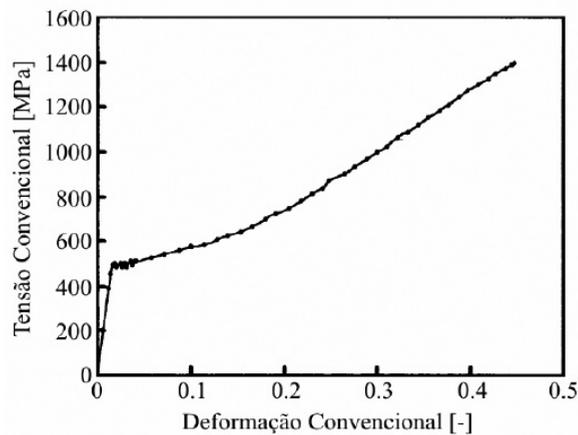
**Figura 2.18** – Micrografias ópticas de NiTi de (a) tubo tratado por cinco minutos à 485°C; (b) chapa tratada por cinco minutos à 485°C e (c) chapa tratada por trinta minutos à 850°C [Robertson, 2003].

Alguns experimentos já realizados com tubos de NiTi com 8mm de diâmetro externo e espessura de 0,5mm conseguiram utilizar reduções de diâmetro de até 22% para a trefilação sem plug e até 20% com plug com haste em somente um passe utilizando  $\alpha$  de 13° (figura 2.19). A tensão de trefilação é maior quando se utiliza o plug com haste e o melhor acabamento superficial (figura 2.21) é obtido através da operação realizada com plug com haste [Yoshida, 2001].

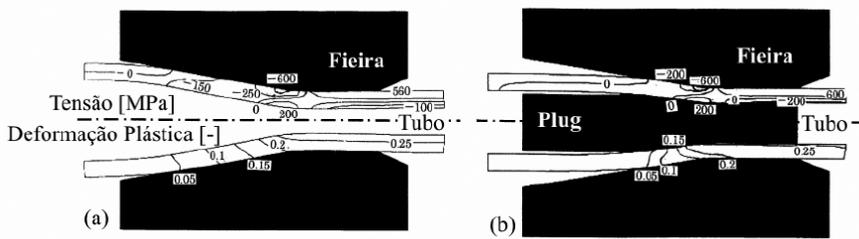


**Figura 2.19** – Desenho esquemático da (a) trefilação de tubos sem plug e (b) com plug com haste [Yoshida, 2001].

Na figura 2.20 apresenta-se a curva de tensão vs. deformação obtida por tração destes tubos de 8mm de diâmetro externo com espessura de 0,5mm e na figura 2.21 uma simulação dos esforços durante as operações de trefilação sem e com plug com haste [Yoshida, 2001].



**Figura 2.20** – Curva de escoamento de tubo de NiTi com 8mm de diâmetro externo e 0,5mm de espessura [Yoshida, 2001].



**Figura 2.21** – Resultados de uma simulação dos esforços e deformações em trefilação de tubo de NiTi (a) sem plug com redução de 22% e (b) com plug com haste com redução de 20% [Yoshida, 2001].

Um importante fator a ser considerado na trefilação de NiTi é o do retorno elástico que há após o processo. No caso de tubos, alguns resultados experimentais demonstram que o retorno elástico pode ficar entre 1 e 4% do diâmetro inicial após a operação de trefilação sem plug e de 3 a 6% no caso de plug com haste. Estes valores são aumentados após o recozimento (700°C por trinta minutos e após resfriado ao ar) podendo ficar entre 3 e 7% no caso sem plug e de 8 a 9% no caso de plug com haste. Estes resultados são similares ao caso de trefilação de fios de NiTi [Yoshida, 2001].

# 3

## CAPÍTULO

# **PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

O fluxograma apresentado na figura 3.1 mostra o procedimento experimental adotado para a realização do estudo para obtenção de fios de Nitinol.

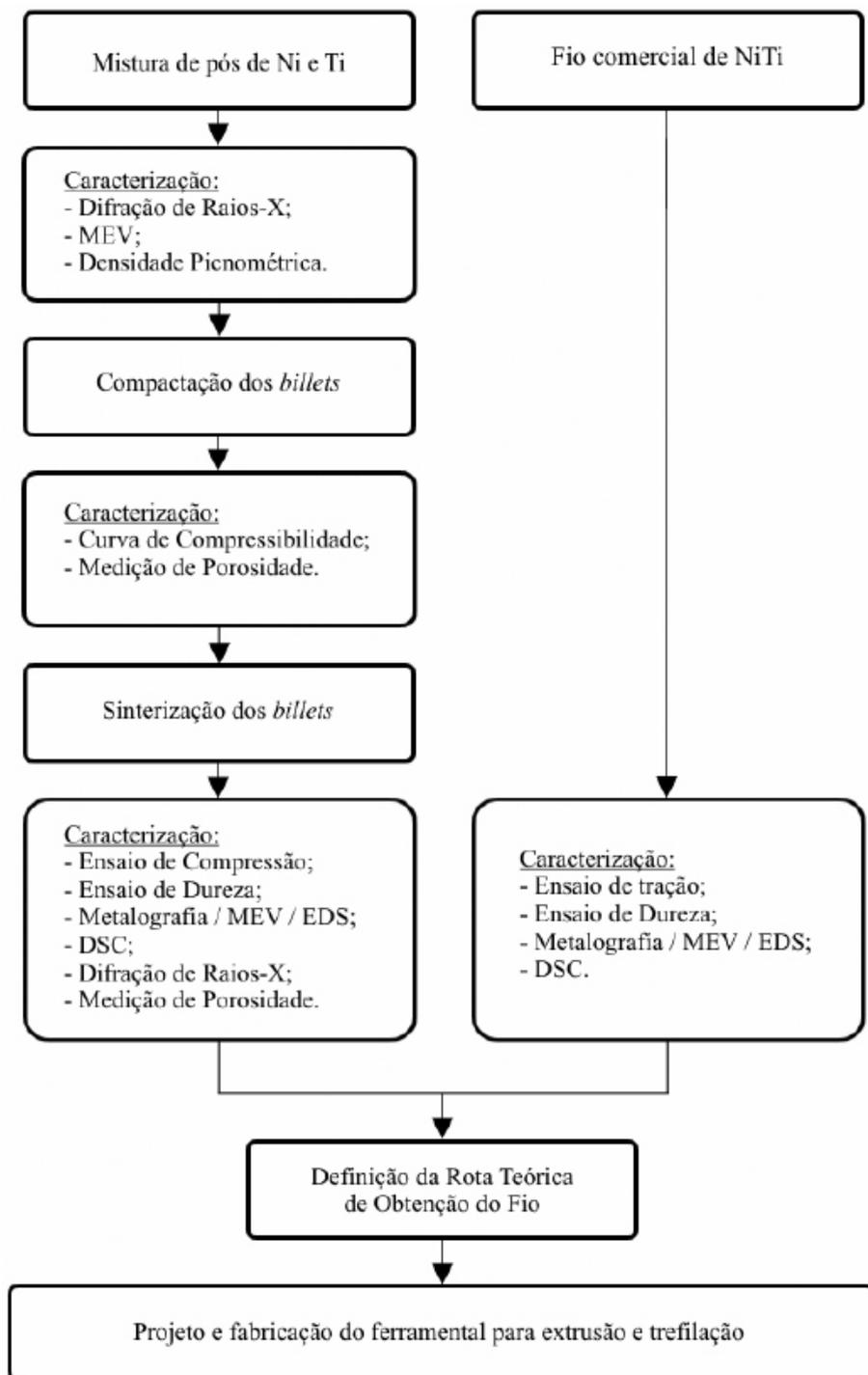


Figura 3.1 - Procedimento experimental adotado para o estudo de obtenção de fios de NiTi.

O procedimento adotado tem o objetivo de caracterizar o fio comercial de NiTi e comparar suas propriedades com as amostras obtidas por metalurgia do pó convencional. A obtenção da curva de escoamento do fio comercial é importante para que seja possível definir a rota teórica de obtenção do fio.

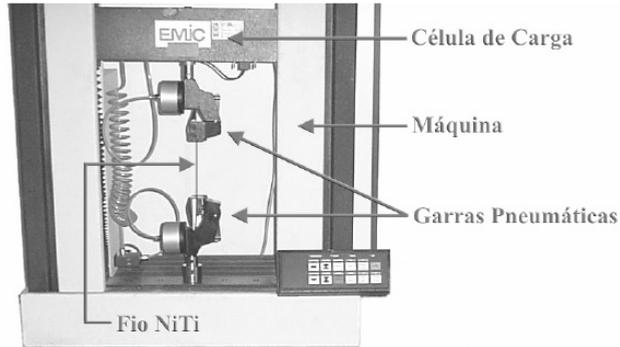
### **3.1. CARACTERIZAÇÃO DE FIO COMERCIAL DE NITINOL**

Os fios superelásticos de NiTi de diâmetro de 0,155mm que foram utilizados para caracterização foram comprados da empresa Nitinol Devices & Components Inc. (NDC, Fremont, Califórnia, E.U.A.), a liga escolhida do tipo S foi a SE508 em estado de fornecimento austenítico, recozido e com superfície polida (anexo I). A caracterização deste fio foi realizada através de ensaio de tração, medição de dureza, ensaio metalográfico, MEV, Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) e DSC.

#### **3.1.1. ENSAIO DE TRAÇÃO**

Para a realização de cálculos de redução de um corpo de seção transversal cilíndrica de Nitinol considerando etapas de recozimento, são necessários alguns dados fornecidos pelo ensaio de tração, como: limite de resistência  $R_e$ , tensão de ruptura verdadeira  $R_r$ , entre outros.

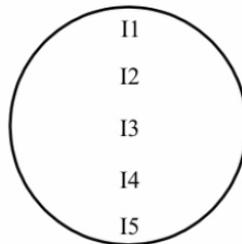
Tendo em vista que foram comprados fios de Nitinol diretamente no mercado, optou-se por realizar o ensaio de tração para a obtenção direta dos dados [ASTM E 8M – 00b, 2000]. Foi utilizado um par de garras de aperto pneumático para ensaios de tração em fios e cordoneis de capacidade máxima 5kN de marca EMIC (São José dos Pinhais, Paraná, Brasil) modelo GR026. A máquina de ensaios universais EMIC DL 500 (com capacidade máxima de 5kN) foi utilizada com célula de carga de 1kN. Este ensaio (figura 3.2) foi realizado com velocidade constante de 1,5mm/min e na temperatura ambiente de 25°C.



**Figura 3.2** – Máquina de ensaios universais EMIC DL 500 equipada com acessórios para ensaio de tração de fios de NiTi.

### 3.1.2. ENSAIO DE DUREZA

O método de dureza escolhido para o fio foi o de microdureza Vickers por questão do tamanho da amostra ser muito reduzido. O microdurômetro utilizado foi o de marca Shimadzu (Kiyamachi-Nijo, Kyoto, Japão) e tipo M. O tempo de indentação foi de quinze segundos com carga de 100g na temperatura ambiente de 25°C [Yokoyama, 2005; ASTM E 384 – 99, 1999]. As indentações foram realizadas na seção transversal do fio de uma extremidade à outra, totalizando cinco pontos de medição (figura 3.3).



**Figura 3.3** – Distribuição das indentações no fio de NiTi ao longo da seção transversal.

### 3.1.3. ENSAIO METALOGRÁFICO, MEV E EDS

Na preparação para a análise metalográfica o fio foi cortado no equipamento modelo PANCUT – 70 de marca PANTEC, empresa PANAMBRA (São Paulo, São Paulo, Brasil) em sua seção transversal e foi embutido à quente em resina baquelite juntamente com uma amostra longitudinal. Realizado o embutimento, as amostras passaram pela seqüência de lixas #600 e #1200, girando a amostra em 90° na troca de granulometria para uma melhor remoção dos riscos. O polimento foi realizado em panos com pastas de diamante de granulometrias 4µm seguida de 1µm com lubrificação

através de álcool 96°GL.

Terminada a etapa de polimento foi realizado o ataque químico que foi administrado por um minuto na solução composta de: 30mL de ácido acético glacial, 5mL de ácido nítrico e 2mL de ácido fluorídrico. Com a microestrutura revelada foram realizadas as micrografias ópticas com registro fotográfico digital e também MEV com tensão de aceleração de 20kV e Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) no aparelho de marca JEOL (Akishima, Tóquio, Japão) modelo JSM 5800 do Centro de Microscopia (CME/UFRGS).

### 3.1.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

A Calorimetria Diferencial Exploratória foi realizada no Centro Tecnológico de Polímeros (CETEPO/SENAI) no equipamento DSC TA Q100 da empresa TA Instruments (New Castle, Delaware, E. U. A.). O software para aquisição de dados utilizado foi o TA Universal Analysis. A precisão calorimétrica utilizada no equipamento foi de 1%, baseada em amostras padrão.

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 portaamostra de alumínio não hermético, gás nitrogênio para o resfriamento e amostras de massa aproximada à 10mg [ASTM D 3418 – 03, 2003].

Esta análise foi realizada com o objetivo de identificar as temperaturas de transformação de fase que ocorrem e, conseqüentemente, avaliar a propriedade de memória de forma.

## 3.2. OBTENÇÃO DE *BILLETS* DE NITI

A etapa de obtenção de *billets* de NiTi foi realizada através da metalurgia do pó convencional, que se divide em: mistura de pós de Ni e Ti, compactação e sinterização.

A mistura dos pós foi caracterizada por análise de difração de raios-X, MEV e determinação da densidade picnométrica. Já a compactação ideal do *billet* foi analisada através da geração de uma curva de compressibilidade, e de sua porosidade.

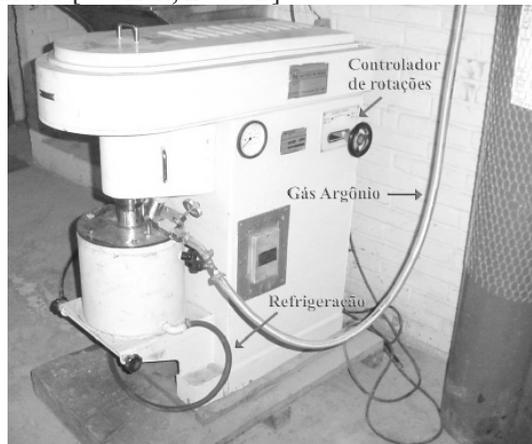
### 3.2.1. MISTURA DE PÓS DE NÍQUEL E TITÂNIO

Nesta mistura foram utilizados pós de níquel e titânio (figura 3.4) com 99,8% e 99,5% de pureza, respectivamente. Ambos possuem granulometria abaixo de 325mesh (equivalente a 44,5µm) e foram fornecidos pela empresa Alfa Aesar (Hard Will, Massachusetts, E. U. A.).



**Figura 3.4** – Pós de níquel e titânio utilizados para a compactação dos billets de Nitinol.

A mistura de pós foi realizada em um moinho atritor de marca NETZSCH (Pomerode, Santa Catarina, Brasil) modelo MOLINEX PE 5 utilizando atmosfera controlada de argônio e refrigeração à água; a rotação foi fixada em 800RPM pelo tempo de 4h na proporção de 50% em massa de pó de Ni e 50% em massa de pó de Ti (figura 3.5). Também foi utilizado lubrificante estearato de zinco em 1% da massa total de Ni e Ti e a razão de esferas e pó foi de 10:1 em massa, respectivamente. Estudos anteriores demonstraram que o tempo de 4 horas de mistura foi o mais adequado e este parâmetro foi fixado [Vearick, 2006 B]



**Figura 3.5** – Moinho atritor utilizado para realizar a mistura dos pós de níquel e titânio no LdTM/UFRGS.

Os ensaios de difração de raios-X da mistura de pós foram realizados com tensão de operação de 40kV em um aparelho de marca Philips modelo X'pert MPD (Eindhoven, Brabante do Norte, Holanda) com monocromador de grafite e ânodo de cobre, presente no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS). A análise ao MEV da mistura foi obtida com tensão de aceleração de 20kV no aparelho de

marca JEOL (Akishima, Tóquio, Japão), modelo JSM 5800 do Centro de Microscopia (CME/UFRGS).

A densidade picnométrica foi determinada através de um multipicnômetro de marca Quantachrome (Boynton Beach, Flórida, E. U. A.) que fornece o volume verdadeiro de materiais sólidos ou na forma de pó. Isto significa que o valor medido é correspondente à densidade de uma amostra sem porosidade. A técnica de medição utiliza o princípio de Arquimedes no deslocamento de fluido, no caso, o gás hélio [Nyberg, 2005]. Este gás penetra em poros de até  $1\text{Å}$  (10-10m). Conhecidos o volume e a massa da amostra, sua densidade verdadeira é determinada.

### 3.2.2. COMPACTAÇÃO

Os *billets* de Nitinol de dimensões de 8,3mm de diâmetro e 12,45mm de altura foram obtidos em uma matriz de compactação projetada no LdTM/UFRGS (figura 3.6) em aço ABNT D6 com dureza final de 50HRC de modo que os corpos de prova resultantes obedecessem a razão de altura/diâmetro de 1,5, visto que é condição necessária para o ensaio de compressão [ASTM E 9 – 89a, 2000]. Para isto foram realizados testes que comprovaram que a massa de 3,8g da mistura de 4 horas de pó de níquel e titânio é suficiente para atingir a razão desejada.

Com a definição da massa do *billet*, é necessária a realização da curva de compressibilidade para determinação da força ideal para compactação. O procedimento foi realizado da seguinte forma: pesam-se algumas amostras de 3,8g de pó que são compactadas progressivamente, amostra por amostra, aumentando-se a força gradualmente. Cada *billet* será resultado de uma força de compactação diferente, mas com a mesma massa. Após as compactações foi medida a densidade à verde de cada corpo de prova, dividindo-se a massa pelo volume, que é obtido pelo método de Arquimedes [Nyberg, 2005], originando os pontos da curva de compressibilidade.

A prensa apresentada na figura 3.7 foi utilizada para a compactação dos *billets* no LdTM/UFRGS e possui capacidade máxima de 300tonf. Os equipamentos acoplados a esta foram: uma matriz fechada de compactação (figura 3.6), uma célula de carga confeccionada e calibrada no LdTM/UFRGS com capacidade máxima de 20tonf conectada ao condicionador de sinais da empresa Hottinger Baldwin Messtechnik (HBM, Merck, Darmstadt, Alemanha) modelo KWS/T-5 e um multímetro digital para leitura da força de compactação.



**Figura 3.6** – Matriz de compactação e punções fabricados no LdTM/UFRGS para obtenção dos billets de 8,3mm de diâmetro e 12,45mm de altura.

Para a medição de porosidade do *billet* à verde (definido pela curva de compressibilidade) primeiro mediu-se a densidade utilizando o método de Arquimedes com água destilada e após, comparou-se o valor encontrado com o valor de densidade picnométrica da mistura dos pós de Ni e Ti (correspondente à um *billet* sem porosidade). Esta diferença percentual entre as densidades é a porosidade resultante do *billet* [Nyberg, 2005]. Para as medições foram utilizados *billets* somente compactados e também impermeabilizados com verniz incolor. Esta diferenciação foi experimentada para verificar a possibilidade de alteração de resultados da densidade/porosidade por penetração da água destilada nos poros.



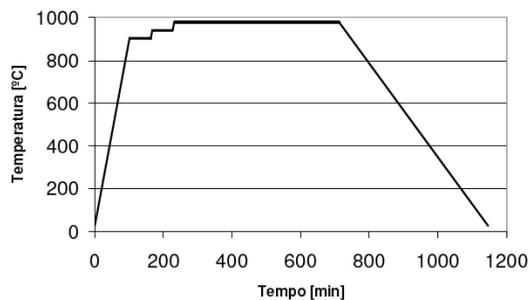
**Figura 3.7** – Equipamento existente no LdTM/UFRGS utilizado para as compactações dos billets de Nitinol.

### 3.2.3. SINTERIZAÇÃO

O processo de sinterização dos *billets* utilizou um forno construído e presente no LdTM/UFRGS (figura 3.8). O gás argônio foi utilizado para evitar a oxidação das amostras, enquanto que a refrigeração utilizou água corrente em temperatura ambiente para evitar o superaquecimento e conseqüente desprendimento da união flange/tubo cerâmico. Na figura 3.9 é apresentada a curva de sinterização com patamares (taxa de aquecimento de  $2,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) que foi executada através de programação do controlador do forno.



**Figura 3.8** – Forno de sinterização fabricado no LdTM/UFRGS.



**Figura 3.9** – Ciclo térmico utilizado na sinterização ( $980^{\circ}\text{C}$ ) de NiTi [Vearick, 2006 B].

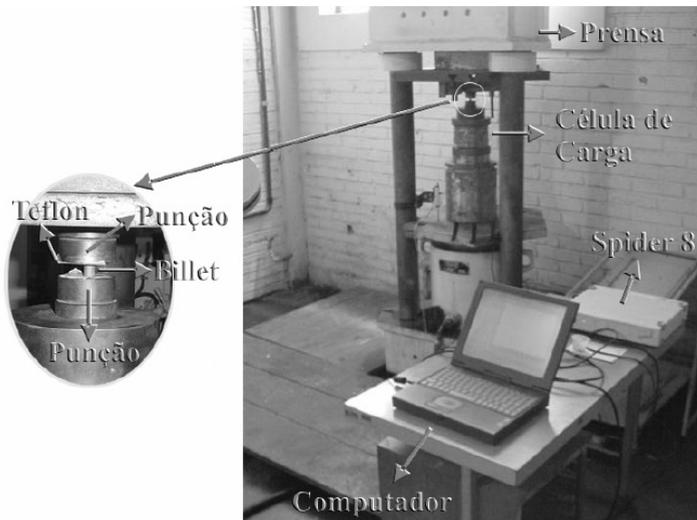
## 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS *BILLETS* DE NITINOL OBTIDOS

Os *billets* de Nitinol obtidos foram caracterizados através do ensaio de compressão para obtenção da curva de escoamento, medição de dureza, ensaio metalográfico, MEV, EDS, difração de raios-X, DSC e medição de porosidade. A porosidade do *billet* resultante da sinterização foi realizada utilizando o mesmo método do *billet* compactado [Nyberg, 2005].

### 3.3.1 ENSAIO DE COMPRESSÃO

Este ensaio também utilizou a prensa de capacidade máxima de 300tonf (figura 3.10) e a força foi medida utilizando uma célula de carga de capacidade máxima de 300tonf que foi desenvolvida e calibrada no LdTM/UFRGS. Os punções utilizados e recomendados pela literatura foram os apresentados em detalhe na figura 3.10 com o lubrificante teflon® aplicado as duas interfaces *billet*/punção. A velocidade utilizada foi constante e de 0,1mm/s, a temperatura foi de 25°C e o *billet* respeitou a razão de diâmetro/altura de 1,5 indicada pela norma [ASTM E 9 – 89a, 2000].

O sistema de aquisição de dados utilizado foi o Spider 8 da empresa HBM com o software Catman Express V.3.1 que possibilitou a aquisição de dados da curva média de tensão vs. deformação.



**Figura 3.10** – Montagem experimental para o ensaio de compressão à 25°C dos billetes de Nitinol no LdTM/UFRGS.

### 3.3.2. MEDIÇÃO DE DUREZA

Os *billets* possuem porosidade relativamente alta, então a microdureza não é a técnica mais adequada para obter uma média geral para a amostra, pois as medidas realizadas apresentam desvio-padrão alto. Como alternativa para este problema, utilizou-se a dureza Rockwell de escala C com identador de diamante esferocônico com ângulo de 120°, pré-carga de 10kgf e carga de 150kgf por quinze segundos em temperatura ambiente de 25°C. As identações foram empregadas na seção transversal

do *billet* seguindo a mesma distribuição das realizadas no fio comercial de NiTi (figura 3.3) e o durômetro utilizado foi o da marca MITUTOYO (Suzano, São Paulo, Brasil) série 90118.

### 3.3.3. ENSAIO METALOGRAFICO, MEV, EDS E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A preparação metalográfica dos *billets* seguiu o mesmo procedimento adotado para o fio comercial, com exceção da seqüência de lixas #120, #240, #320, #400, #600 e #1200.

Neste caso também foram realizadas as análises micrográficas ao microscópio óptico, MEV e EDS no CME/UFRGS com os mesmos parâmetros e aparelhos que os utilizados para os fios comerciais. Já os ensaios de difração de raios-X foram realizados com tensão de operação de 40kV em um aparelho de marca Philips modelo X'pert MPD (Eindhoven, Brabante do Norte, Holanda) com monocromador de grafite e ânodo de cobre, presente no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS).

### 3.3.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

A Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) dos *billets* de NiTi foi realizada com o mesmo equipamento e parâmetros descritos no item 3.1.4 com o intuito de comparação com a DSC obtida no fio comercial e citada pela literatura (figura 2.1).

Este ensaio promove a determinação da temperatura em que ocorrem as transformações de fase e também comprova a propriedade de memória de forma do *billet* de NiTi obtido.

Os resultados e discussões preliminares apresentados são baseados na caracterização do fio comercial de Nitinol e do *billet* obtido por metalurgia do pó convencional. Primeiramente serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização do fio comercial, após os resultados dos *billets* produzidos e, finalmente, é apresentada uma rota teórica de obtenção do fio.



# 4

## CAPÍTULO

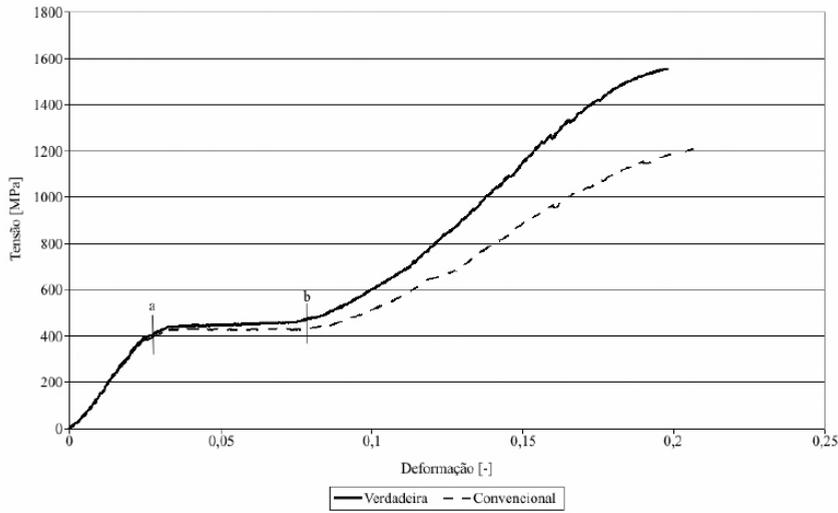
# RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1. CARACTERIZAÇÃO DE FIO COMERCIAL DE NITINOL

A caracterização do fio comercial de Nitinol engloba a apresentação da curva de escoamento e a avaliação da propriedade de superelasticidade. Também são apresentadas algumas micrografias, dureza e a composição química indicada através de EDS. São identificadas as temperaturas de transformações de fase e, conseqüentemente, é avaliada a propriedade de memória de forma.

### 4.1.1. CURVA DE ESCOAMENTO

A figura 4.1 apresenta as curvas convencional e verdadeira de tensão vs. Deformação obtidas até a ruptura do fio de 0,155mm de diâmetro comprado da empresa NDC.



**Figura 4.1** – Curva de escoamento obtida por ensaio de tração de fio de NiTi de 0,155mm de diâmetro.

Conforme a literatura, a superelasticidade é caracterizada por um patamar de deformação elástica total entre 5 e 8 % (figura 2.3) e que é representado pelo trecho a-b. A curva obtida na figura 4.1 possui o referido patamar a-b bem definido e apresenta uma deformação elástica total de aproximadamente 8%, o que segundo a literatura investigada, comprova a propriedade de superelasticidade do fio em questão. O ponto b desta curva identifica o valor do limite de resistência,  $R_e$  [MPa], do fio e a tabela 4.1 apresenta uma comparação entre os dados obtidos no ensaio de tração e os informados pelo fornecedor (anexo I) [Poncet, 2005; Shaw, 1995].

**Tabela 4.1** – Comparativo entre dados obtidos pelo ensaio de tração e fornecidos pela NDC.

Propriedade	NDC	Ensaio de tração convencional
Tensão de ruptura e máxima, [MPa]	1100-1150	1250±10
Limite de resistência, [MPa]	450	425±1,34

Os valores de tensão de ruptura, limite de resistência e alongamento até a ruptura encontrados na curva de escoamento (figura 4.1 e tabela 4.1) estão dentro dos limites estabelecidos pela literatura consultada (tabela 2.1) para o Nitinol em estado austenítico [Shaw, 1995]. Esta constatação leva a crer que o fio de Nitinol encontra-se preferencialmente no seu estado austenítico quando ensaiado em temperatura ambiente de 25°C.

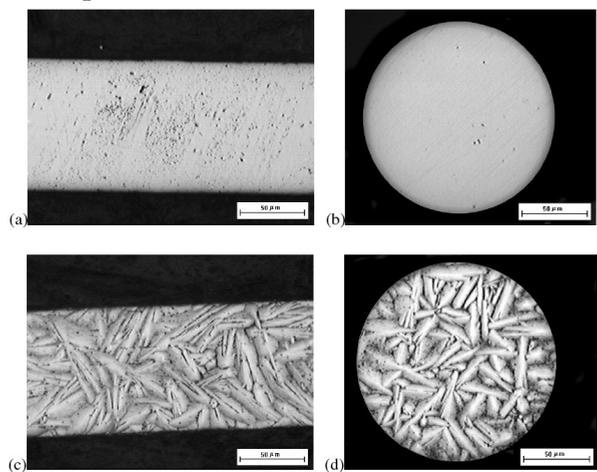
### 4.1.2. DUREZA

As medições de microdureza Vickers realizadas na seção transversal do fio de NiTi com 0,155mm de diâmetro (anexo I) apresentaram um valor médio de 424,58HV com um desvio padrão de 6,44. Há uma diferença média de aproximadamente 26HV em relação ao valor médio de 450HV citado pela literatura em um fio de Ni-Ti com diâmetro de 0,5mm e com tensão de ruptura de 1700MPa à temperatura ambiente de 25°C [Yokoyama, 2005]. Infelizmente estes valores de dureza não puderam ser comparados com os do fornecedor, já que este não apresenta tais informações.

### 4.1.3. MICROESTRUTURA E EDS

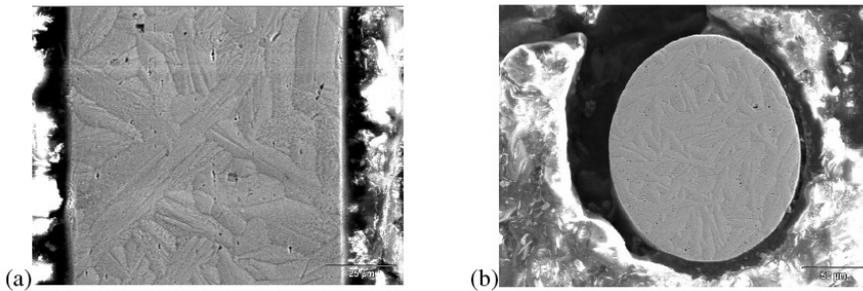
Na figura 4.2 são apresentadas micrografias ópticas da seção longitudinal e transversal do fio de NiTi sem e com ataque químico e na figura 4.3 encontram-se as micrografias obtidas ao MEV em sentido longitudinal e transversal do fio com ataque químico.

Nas micrografias da figura 4.2 (c) e (d) nota-se a presença de estruturas com aspecto de agulhas, o que poderia indicar a presença de uma fase martensítica. No entanto, a informação do fabricante é a de que o fio encontra-se totalmente transformado na fase austenítica quando à temperatura ambiente de 25°C.



**Figura 4.2** – Micrografias ópticas do fio de NiTi da empresa NDC em seu estado original de fornecimento (a) em sentido longitudinal e sem ataque químico; (b) em sentido transversal e sem ataque químico; (c) em sentido longitudinal e com ataque químico e (d) em sentido transversal e com ataque químico.

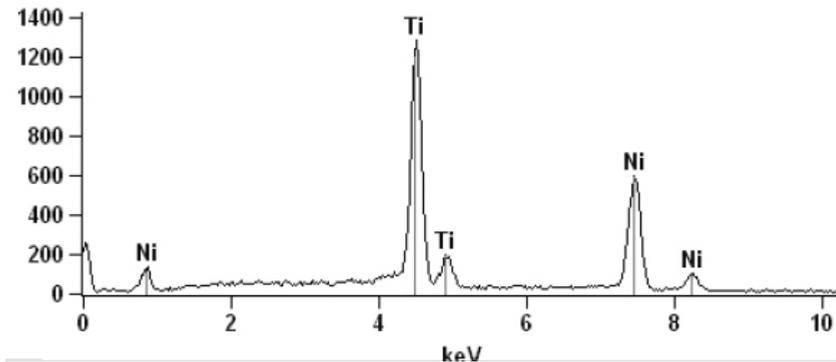
Neste ponto não é possível descartar a possibilidade de que uma transformação martensítica possa ter sido induzida pela deformação mecânica durante a preparação da amostra, já que a literatura consultada cita que enquanto a austenita possui uma estrutura cúbica de corpo centrado bem ordenada com apenas 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 [Funakubo, 1987; Otsuka, 1999; Wasilevski, 1975; Wu, 2000]. Uma alternativa possível para detectar este problema pode ser a aplicação da técnica de eletropolimento na preparação metalográfica.



**Figura 4.3** – Micrografia ao MEV do fio de Nitinol comercial com ataque químico na seção (a) longitudinal e (b) transversal.

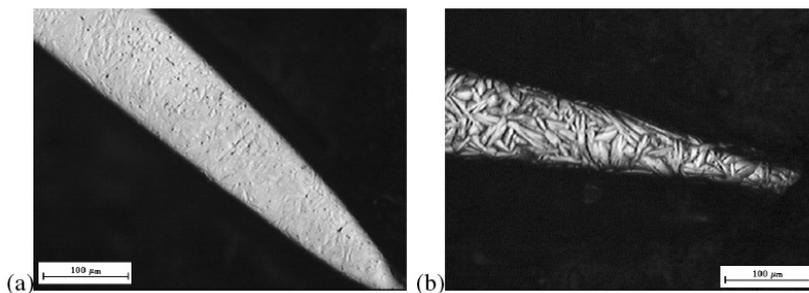
A figura 4.4 apresenta um espectrograma de EDS realizado no fio de Nitinol comercial, apresentando  $50,04 \pm 0,60\%$  at. Ti e  $49,96 \pm 0,98\%$  at. Ni e  $44,97\%$  em massa de Ti e  $55,03\%$  em massa de Ni. O espectrograma de EDS praticamente não apresenta diferença na quantidade de  $55,03\%$  em massa de Ni em comparação com os valores de  $55,8\%$  em massa de Ni fornecidos pelo fabricante do fio (anexo I), o que demonstra que esta liga de NiTi pode ser considerada equiatômica. Este dado é importante, pois a literatura informa que quanto mais próximo da equiatomicidade a liga estiver, maiores chances de não haver a formação de intermetálicos, como o NiTi<sub>2</sub> e o Ni<sub>3</sub>Ti. Estes não apresentam memória de forma e quando presentes em quantidades significativas podem interferir no desempenho de dispositivos fabricados a partir desta matéria-prima [Bram, 2002].

Infelizmente não foi possível realizar a análise de difração de raios-X nos fios por estes possuírem uma área extremamente pequena. A única possibilidade seria a realização de uma análise por microdifração de raios-X.



**Figura 4.4** – Espectro de EDS do fio comercial de NiTi.

A figura 4.5 mostra a superfície longitudinal do fio após o ensaio de tração na zona de estricção de um corpo de prova ensaiado até a ruptura. Nota-se nitidamente uma diminuição do diâmetro do fio, o que demonstra que este material possui um comportamento dúctil quando tracionado à temperatura ambiente de 25°C.



**Figura 4.5** – Micrografias ópticas mostrando a zona de ruptura de um fio de NiTi da empresa NDC ensaiado em tração (a) sem ataque químico e (b) com ataque químico.

#### 4.1.4. TRANSFORMAÇÕES DE FASE

A figura 4.6 mostra o termograma de DSC realizado no fio de NiTi em seu estado de fornecimento e suas temperaturas de transformação de fase. No resfriamento, o início da transformação martensítica,  $M_i$ , se dá em  $-81,68^\circ\text{C}$ , o pico em  $-121,14^\circ\text{C}$  e o final,  $M_f$ , ocorre em  $-145,39^\circ\text{C}$ , já no aquecimento, o início da transformação austenítica,  $A_i$ , é dado em  $-37,71^\circ\text{C}$ , o pico em  $-1,06^\circ\text{C}$  e termina,  $A_f$ , em  $35,74^\circ\text{C}$ . A empresa fornecedora do fio (anexo I) apresenta somente o valor de  $A_f$  entre 5 e  $18^\circ\text{C}$ .

Assim como o termograma apresentado na figura 2.1, o do fio (figura 4.6) também apresenta a transição da fase martensítica romboédrica bem pronunciada, com  $R_i$  igual a  $28,90^\circ\text{C}$ , pico em  $2,84^\circ\text{C}$  e  $R_f$  igual a  $-33,76^\circ\text{C}$ . A literatura cita que não é obrigatória a presença explícita desta fase da martensita, mas indica que esta é considerada benéfica para um melhor comportamento do efeito de memória de forma [Uchil, 1998].

Estas temperaturas constatadas provam que realmente o fio de NiTi comercial possui a propriedade de memória de forma e que na temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$  o material encontra-se quase totalmente transformado na fase austenítica. Cruzando estes dados com o que foi discutido sobre as micrografias apresentadas pelas figuras 4.2 e 4.3, é confirmada a hipótese de que a microestrutura do fio tenha sido transformada em uma variante da fase martensítica através de deformação mecânica na preparação das amostras.

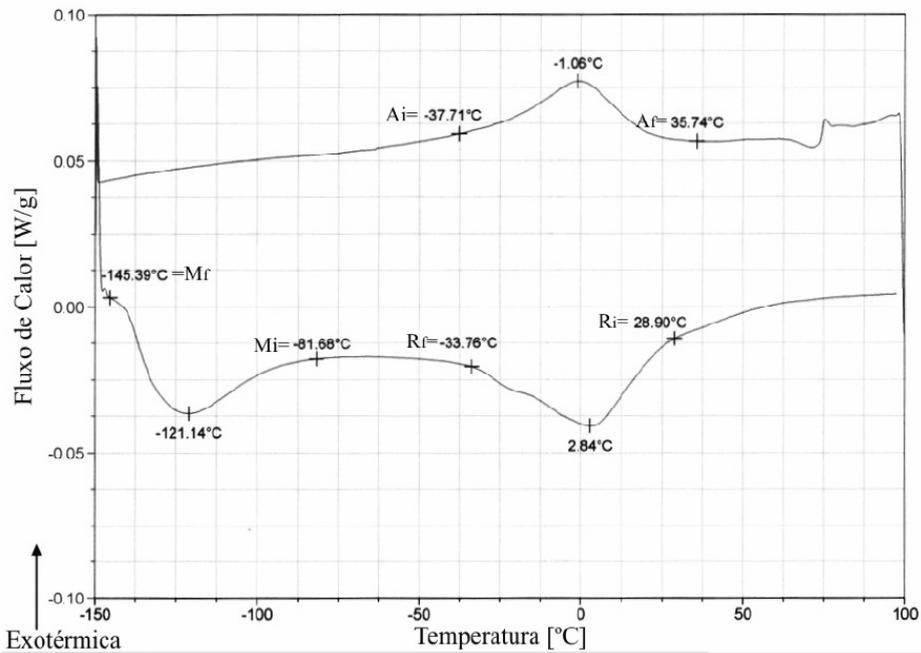


Figura 4.6 – Termograma de DSC do fio de NiTi em seu estado de fornecimento.

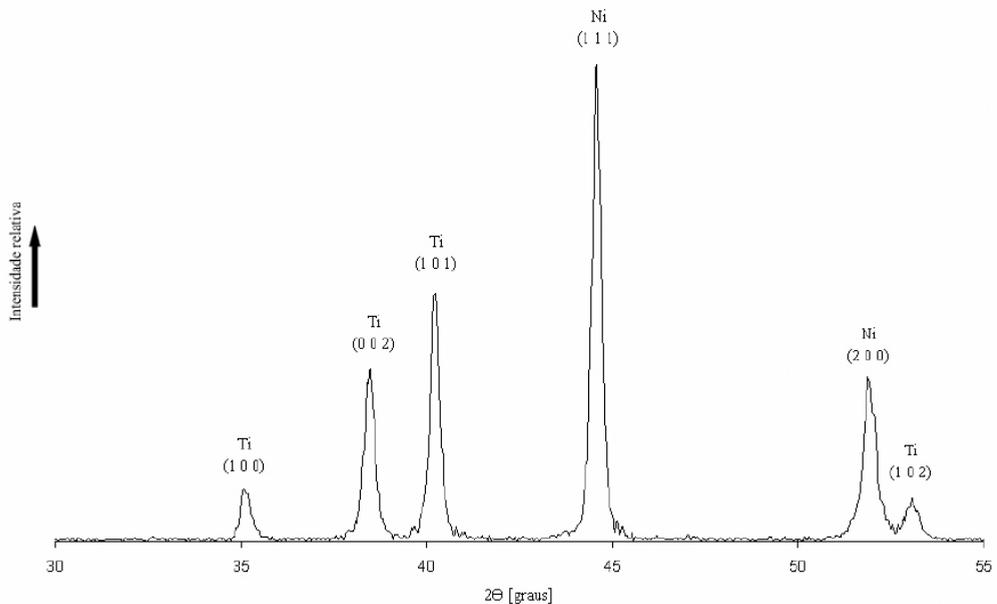
## 4.2. OBTENÇÃO DE BILLETS DE NITINOL

A obtenção do *billet* de Nitinol compactado é avaliada desde a mistura dos pós através de difração de raios-X, MEV, obtenção da curva de compressibilidade

e análise de porosidade. Após a sinterização apresenta-se a curva de escoamento do material, difração de raios-X, MEV, EDS, porosidade e avalia-se as propriedades de superelasticidade e memória de forma.

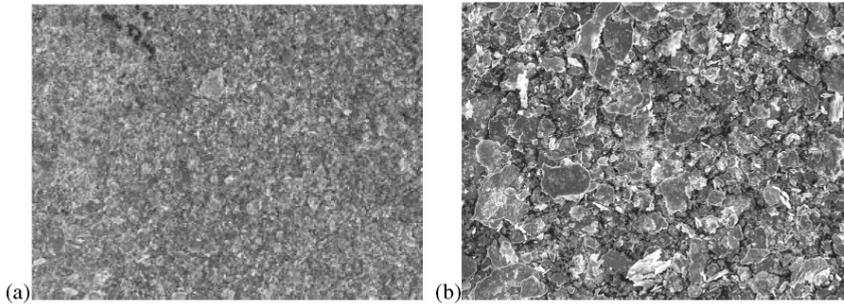
#### 4.2.1. AVALIAÇÃO DA MISTURA DOS PÓS DE NÍQUEL E TITÂNIO

Após a mistura equiatômica dos pós de níquel e titânio por 4h no moinho atritor foi realizada uma análise de difração de raios-X (figura 4.7) para determinar a composição de fases presentes. Foi constatado que não houve a formação de pré-liga, já que no difratograma foram encontrados somente picos relativos ao Ni e Ti e não relativos à compostos formados entre eles. Assim, a deformação mecânica imposta pelo moinho e a temperatura não foram suficientes para a formação de ligação entre os elementos químicos envolvidos.



**Figura 4.7** – Difratograma de raios-X da mistura de 4h de pós de Ni e Ti.

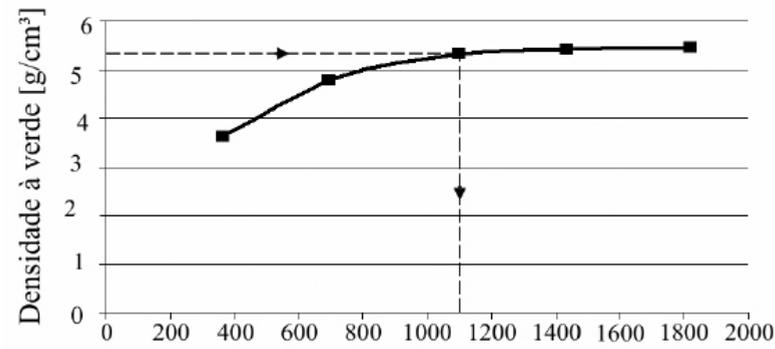
A figura 4.8 apresenta uma micrografia ao MEV da mistura não-compactada dos pós de Ni e Ti com tempo de mistura de 4h em diferentes aumentos. A densidade picnométrica, que apresenta a máxima compactação que a mistura deste pó pode apresentar, revelou um valor médio de 5,94g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 4.8** – Micrografia ao MEV da mistura de pó de 4h com (a) aumento de 50x e (b) aumento de 200x.

#### 4.2.2. BILLET COMPACTADO

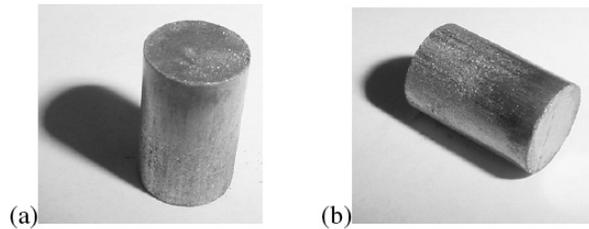
Nota-se na curva de compressibilidade apresentada na figura 4.9 um comportamento característico, a partir de certa pressão de compactação não há uma alteração significativa na densidade à verde. Com esse dado se obtém uma pressão de compactação mínima de aproximadamente 1100MPa, (veja as setas na figura 4.9) que é o ponto onde a curva começa a ficar estabilizada e que corresponde à aproximadamente 6tonf de compactação para o *billet* de 8,3mm de diâmetro e de 12,45mm de altura (figura 4.10).



**Figura 4.9** – Curva de compressibilidade do billet de 8,3mm de diâmetro.

Após a escolha da pressão mais adequada de compactação obteve-se a densidade média de 5,33g/cm<sup>3</sup> (utilizando o método de Arquimedes) para o *billet* à verde (figura 4.10). Assumindo-se que a densidade picnométrica (5,94g/cm<sup>3</sup>) fornece a densidade máxima da mistura de pó (sem a presença de porosidade), a densidade de 5,33g/cm<sup>3</sup> medida no *billet* representa uma porosidade comparativa de 10,3%. O comparativo

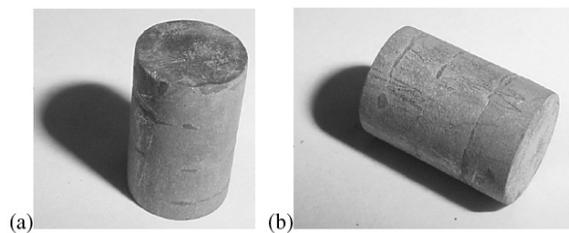
realizado entre as medidas de densidade e porosidade realizadas pelo método de Arquimedes com e sem a impermeabilização com verniz incolor não revelaram discrepâncias significativas. Isto prova que não há penetração da água destilada nos poros do *billet* e então, não há necessidade de utilização de impermeabilizantes para a medição de porosidade.



**Figura 4.10** – Fotografia do *billet* à verde com dimensões de 8,3mm de diâmetro e 12,45mm de comprimento (a) em pé e (b) deitado.

### 4.2.3. *BILLET* SINTERIZADO

O *billet* sinterizado (figura 4.11) foi obtido mantendo o seu formato original, mas apresentou uma variação dimensional considerável em relação à amostra somente compactada. O diâmetro médio foi aumentado de 8,3mm para 8,5mm e seu comprimento médio de 12,45mm passou para 12,55mm, o que significa que o volume aumentou de 673,62mm<sup>3</sup> para 712,15mm<sup>3</sup>. Isto representa um aumento de 5,41% de volume do *billet* sinterizado em relação ao compactado.

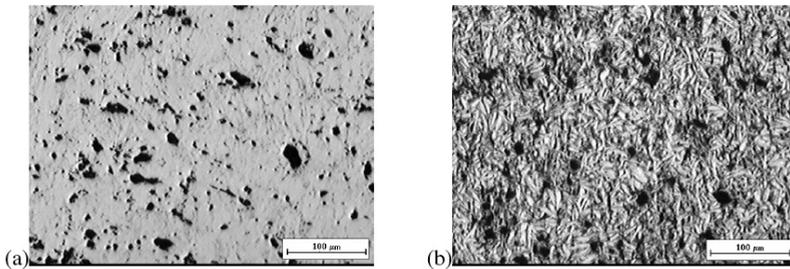


**Figura 4.11** – Fotografia do *billet* sinterizado com dimensões de 8,5mm de diâmetro e 12,55mm de comprimento (a) em pé e (b) deitado.

O comparativo realizado entre as medidas de densidade e porosidade realizadas pelo método de Arquimedes com e sem a impermeabilização com verniz incolor também não revelaram discrepância significativa neste caso. Mais uma vez demonstrando que não há penetração da água destilada nos poros do *billet* e então, não há necessidade de utilização de impermeabilizante.

A densidade obtida após a sinterização apresentou um valor médio de  $5,01\text{g/cm}^3$ . Notase que houve uma diminuição da densidade em relação ao *billet* compactado ( $5,33\text{g/cm}^3$ ) e uma conseqüência direta destes valores é o crescimento de porosidade de  $10,3\%$  no *billet* à verde para  $15,7\%$  no *billet* sinterizado. Acredita-se que este fato é devido a queima do lubrificante e presença de ar no momento da sinterização, aumentando assim, a quantidade de poros no material.

A figura 4.12 mostra micrografias do *billet* após sinterização com e sem ataque. A porosidade média medida encontrada de  $15,7\%$  é menor do que os  $18,8\%$  que Greiner et. al. reportam em NiTi obtido através de processo de compressão isostática à quente (figura 2.10). Isto significa que com um método de obtenção de liga mais simples proposto neste trabalho, obteve-se melhores resultados em porosidade [Greiner, 2005].



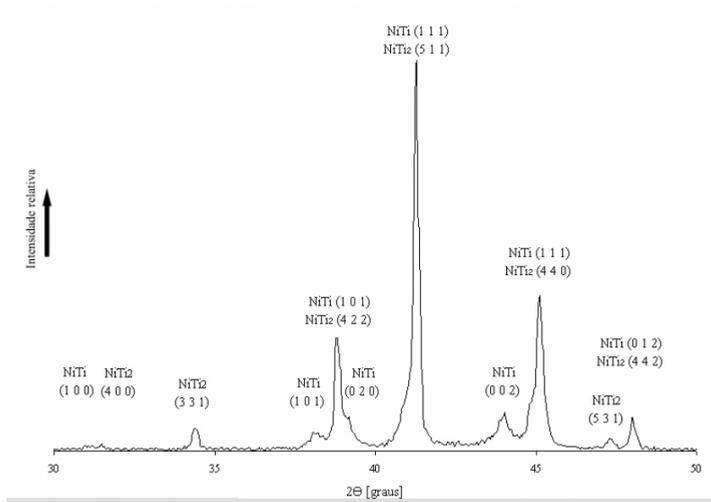
**Figura 4.12** – Micrografia óptica da seção longitudinal do *billet* sinterizado (a) sem ataque e (b) com ataque químico.

Um método que possivelmente pode reduzir mais a porosidade é o de utilizar a compactação isostática à frio ao invés da uniaxial realizada neste trabalho. A compactação isostática fornece uma distribuição muito mais homogênea da força de compactação por ser realizada em todas as direções ao redor do *billet*.

A figura 4.13 apresenta um difratograma de raios-X obtido para o *billet* sinterizado. Observa-se a presença da fase NiTi e da NiTi<sub>2</sub> em menores proporções. Não são observados picos de Ni e ou Ti, demonstrando que o processo de sinterização obteve sucesso. A fase NiTi encontrada, segundo sua estrutura cristalina, é do tipo monoclinica. Segundo a literatura, esta estrutura está associada a uma fase martensítica do NiTi, o que comprova a obtenção da liga de NiTi com fase martensítica monoclinica à temperatura ambiente de  $25^{\circ}\text{C}$ . Também foi constatada que a fase NiTi<sub>2</sub> apresentada possui uma estrutura do tipo cúbica de face centrada [Funakubo, 1987; Otsuka, 1999; Wasilevski, 1975; Wu, 2000].

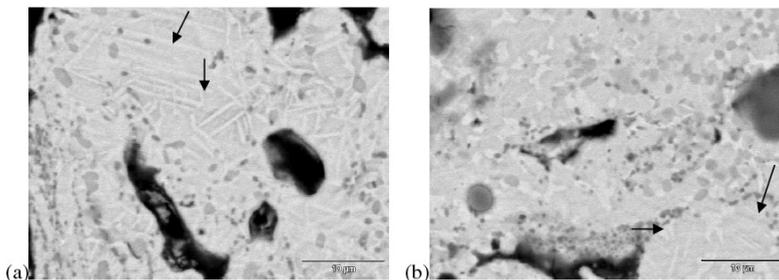
McNeese et. al. reportam o aparecimento de agulhas, como as observadas na figura 4.14, como sendo NiTi em uma fase martensítica maclada. Comparando-se

a figura 4.14 com a micrografia obtida por McNeese et. al. (figura 2.9), observa-se boa semelhança e , também, nota-se que a região clara corresponde à formação de NiTi, a cinza à NiTi2 e a mais escura, à porosidade. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por difração de raios-X, demonstrando a presença do estado martensítico das amostras analisadas à temperatura ambiente de 25°C [McNeese, 2000].



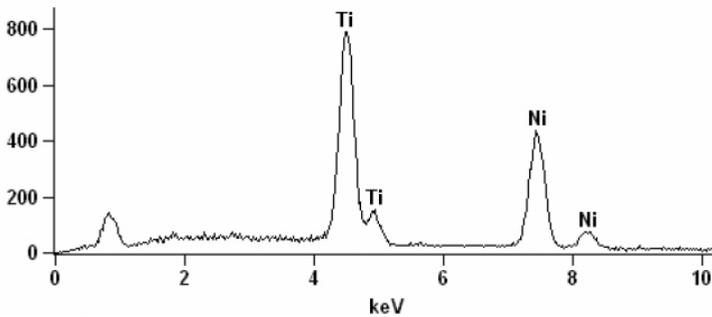
**Figura 4.13** – Difratoograma de raios-X do billet sinterizado.

Cabe ressaltar, no entanto, que não pode ser descartado até o presente momento desta discussão efeitos da preparação da amostra que poderiam levar a transformação do material para a fase martensítica, já que em ambos os casos (difração de raios-X e micrografia) as amostras foram preparadas utilizando métodos mecânicos.



**Figura 4.14** – Micrografia ao MEV do billet sinterizado (a) na seção longitudinal e (b) na seção transversal.

A figura 4.15 apresenta o espectrograma de EDS do *billet* sinterizado na seção longitudinal com  $51,54 \pm 1,30\%$  at. Ti e  $48,46 \pm 1,59\%$  at. Ni e  $46,46 \pm 1,17\%$  em massa de Ti e  $53,54 \pm 1,75\%$  em massa de Ni em comparação aos  $55,8\%$  em massa de Ni apresentado pelo fabricante do fio comercial (anexo I). Isto demonstra que o *billet* pode ser considerado de NiTi aproximadamente equiatômico.



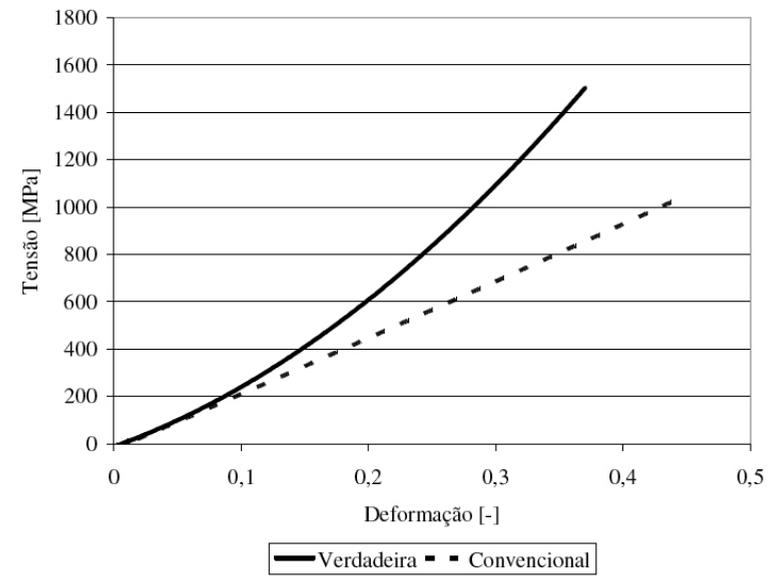
**Figura 4.15** – Espectrograma de EDS da seção longitudinal do *billet* sinterizado.

Analisando os dados da difração de raios-X (figura 4.13) e do espectrograma de EDS (figura 4.15) conjuntamente com o diagrama de fases (figura 2.7), nota-se que a região da fase NiTi possui uma faixa muito estreita e que, segundo McNeese et. al., qualquer diferença no percentual de Ni e Ti da liga pode acarretar na formação de outras fases intermetálicas [McNeese, 2000]. Neste caso como há um maior teor de Ti, observou-se a formação de NiTi<sub>2</sub> em pequenas quantidades relativas (figura 4.13).

#### 4.2.4. CURVA DE ESCOAMENTO

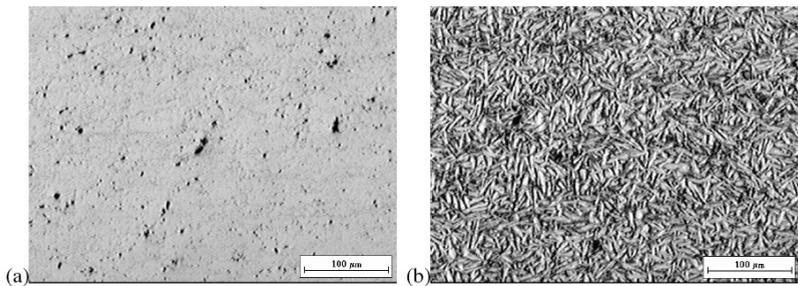
A figura 4.16 mostra a curva de escoamento dos *billets* de NiTi sinterizados que foi obtida através de ensaio de compressão até a ruptura, à temperatura ambiente de 25°C.

Conforme Duerig, et. al., o valor do limite de resistência,  $R_e$  [MPa], médio no caso do NiTi é definido na deformação de 1% para curvas que não apresentem o patamar de escoamento bem definido, o que representa um  $R_e$  de 75MPa na curva da figura 4.16 [Duerig, 1990]. A tensão de ruptura convencional apresentou um valor médio de 1050MPa em uma deformação de aproximadamente 45%. Comparando os dados da figura 4.16 com os apresentados na tabela 2.1, vê-se que os valores de tensão de ruptura, limite de resistência e deformação até a ruptura estão todos dentro dos limites determinados para a liga de Nitinol superelástica no estado martensítico.



**Figura 4.16** – Curva de escoamento do bilhet de NiTi obtida através de ensaio de compressão à temperatura ambiente de 25°C.

A figura 4.17 mostra uma micrografia óptica de um *bilhet* sinterizado que foi submetido ao ensaio de compressão. Nota-se nitidamente que a porosidade, como esperado, foi muito reduzida em relação ao *bilhet* somente sinterizado (compare com a figura 4.12).



**Figura 4.17** – Micrografia óptica (a) sem ataque e (b) com ataque na região central longitudinal do bilhet de 8,3mm de diâmetro ensaiado em compressão para uma deformação de aproximadamente 45%.

#### 4.2.5. DUREZA

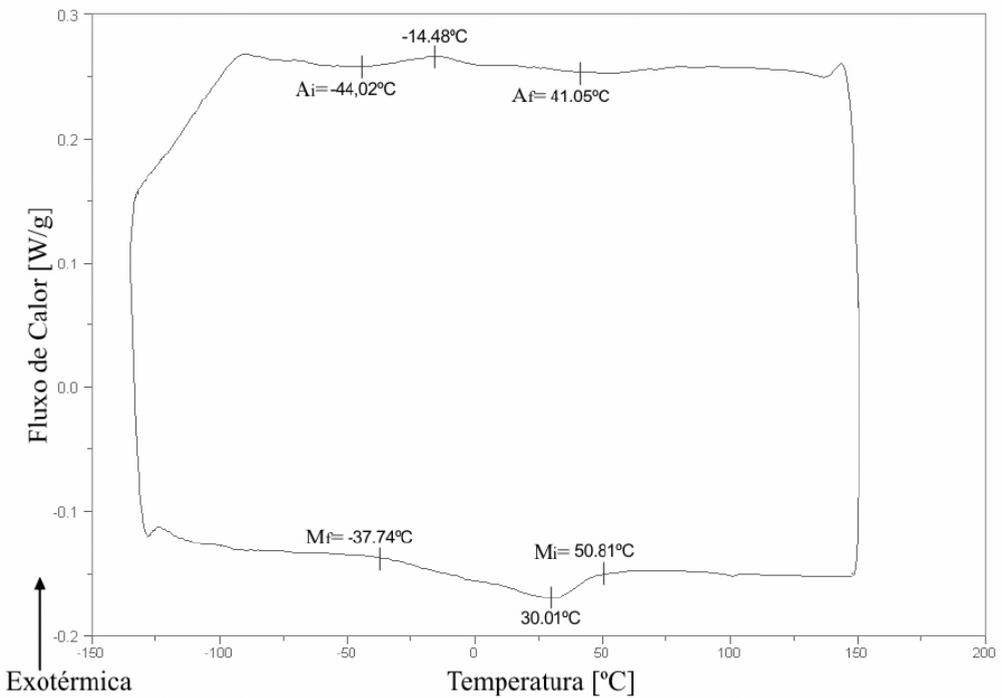
A dureza Rockwell realizada na seção transversal do *billet* apresentou um valor médio de  $44,10 \pm 4,79$ HRC, sendo que este valor corresponde à aproximadamente 434HV. Comparando este valor com o obtido através de microdureza Vickers do fio comercial vê-se que há uma diferença média de apenas 10HV a mais na medida do *billet*. Em relação ao valor médio de 450HV encontrado por Yokoyama et. al. em um fio de Ni-Ti recozido com diâmetro de 0,5mm e com tensão de ruptura de 1700MPa obtida através de ensaio de tração à temperatura ambiente de 25°C, há apenas uma diferença média de 16HV [Yokoyama, 2005].

#### 4.2.6. TRANSFORMAÇÕES DE FASE

A figura 4.18 mostra o termograma de DSC realizado no *billet* de NiTi e suas temperaturas de transformação de fase. O início da transformação martensítica,  $M_i$ , se dá em 50,81°C, o pico em -30,01°C e o final,  $M_f$ , ocorre em -37,74°C, já o início da transformação austenítica,  $A_i$ , é dado em -44,02°C, o pico em -14,48°C e termina,  $A_f$ , em 41,05°C.

É importante atentar para o fato de que este termograma de DSC não apresenta a transição da fase martensítica romboédrica bem definida, mas Schüller et. al. afirmam que isto não compromete a liga de apresentar o efeito de memória de forma e superelasticidade [Schüller, 2004]. Segundo Shaw et. al., dependendo do modo de obtenção da liga e o histórico termo-mecânico do material é possível que esta transformação seja muito sensível e que não seja constatada através desta análise. [Shaw, 1995].

Estas temperaturas de transformação de fase constatadas (figura 4.18), a difração de raios-X do *billet* sinterizado (figura 4.13), as micrografias (figura 4.14) e a curva de escoamento obtida pelo ensaio de compressão (figura 4.16) provam que realmente o *billet* obtido possui a propriedade de memória de forma e que à temperatura ambiente de 25°C esta liga encontra-se na transição de fase martensítica com a fase austenítica. Este dado novamente reforça a idéia de que o *billet* pode ter apresentado uma estrutura martensítica induzida pelo procedimento adotado para a preparação das amostras.



**Figura 4.18** – Termograma de DSC do billet de NiTi obtido.

Wu et. al. indica que o histórico termomecânico que o *billet* deve ser submetido para a obtenção do fio implica em mudanças nas temperaturas de transformação de fase, portanto, é provável que os termogramas apresentados pela liga sofram alterações ao longo do processamento, modificando-se em relação àquele apresentado na figura 4.18. O controle das temperaturas de transformação de fase também é realizado através do ajuste de percentual atômico de Ni e Ti na liga. Uma variação de apenas 1% at. de Ni ou Ti na composição de ligas que apresentam mais de 55% at. de Ni pode variar as temperaturas de transformação de fase em até 100°C [Wu, 2001].

Para que o fio obtido através do *billet* possua o mesmo comportamento do fio comercial utilizado para a confecção de *stents* é interessante que as temperaturas de transformação de fase sejam manipuladas para que se tenha a fase austenítica à temperatura ambiente.

### 4.3. ROTA TEÓRICA DE OBTENÇÃO DO FIO BASEADA NO FIO COMERCIAL

Após a caracterização do fio comercial de Nitinol e o sucesso na obtenção do *billet* utilizando metalurgia do pó convencional é necessário realizar o processamento deste material para que se possa obter o produto final, ou seja, o fio.

Neste capítulo é proposta uma rota teórica de obtenção do fio partindo do *billet* como geometria inicial. Para a obtenção do fio de NiTi a partir do *billet* obtido, propõe-se a redução através de um processo de extrusão seguido de trefilação. Este primeiro passo é necessário, pois não há comprimento suficiente para iniciar diretamente a trefilação.

A literatura prevê uma redução máxima em extrusão à temperatura de 900-950°C de *billets* de Nitinol envoltos por cobre de até 20:1, o que significa uma deformação verdadeira,  $\_A = 2,3$ . O lubrificante recomendado para a operação é o estearato de sódio em pó [Müller, 2001].

O conjunto-matriz de extrusão proposto na figura 4.19 com os desenhos de fabricação apresentados nos anexos II ao V apresenta uma redução de  $\_A = 1,55$ , considerando a utilização de um *billet* de NiTi de  $D_i = 10\text{mm}$  de diâmetro inicial e  $H_i = 12,45\text{mm}$  (*billet* à verde de 8mm envolto por um tubo de cobre com espessura de 1mm) e a redução para  $D_f = 4,6\text{mm}$  e  $H_f = 58\text{mm}$ . O punção deve ter uma redução de seção cônica por motivo de concentração de tensões. Tanto o punção (anexo II), como o envoltório bipartido (anexo III) e a cinta (anexo V) devem ser fabricados em aço ABNT H13, temperado e revenido com dureza final de 55HRC.

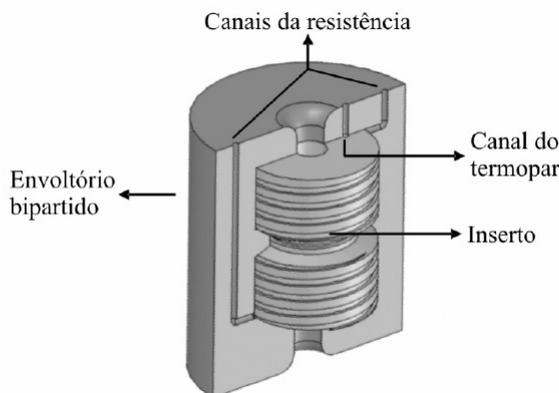


Figura 4.19 – Modelo 3D da matriz de extrusão projetada.



**Figura 4.20** – Modelo 3D mostrando o detalhe do encaixe do inserto na matriz bipartida com seus canais para inserção de termopar e da resistência.

O inserto proposto para extrusão (figura 4.20) deve ser confeccionado em Stellite® HS21 (ASTM A732 Gr.21). O *billet* deve ser aquecido em forno auxiliar até a temperatura de 900°C e o sistema de aquecimento da matriz manterá a temperatura de 500°C durante a operação de extrusão [Muller, 2001; Wu, 2001]. A figura 4.21 mostra a matriz de extrusão já fabricada.

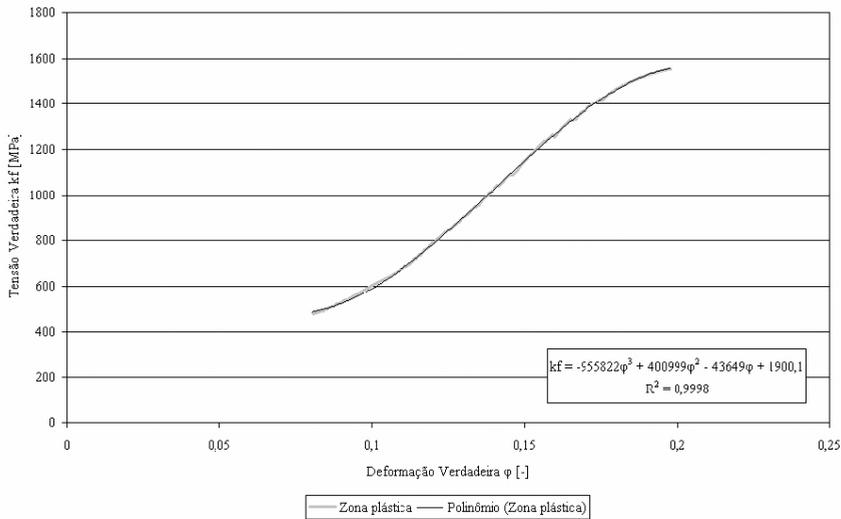


**Figura 4.21** – Fotografia da matriz de extrusão montada com o aquecedor

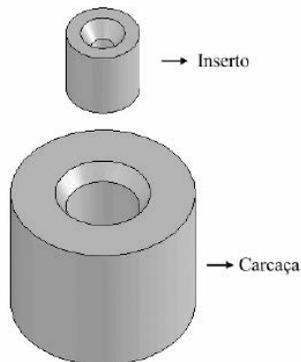
O processo de trefilação teórico deverá, então, iniciar com o *billet* de NiTi extrudado, sinterizado e recozido (figura 3.9) com as dimensões de  $D_i = 4,6\text{mm}$  e  $H_i = 48\text{mm}$ .

Da curva de escoamento verdadeira apresentada na figura 4.1 retira-se os dados de limite de escoamento,  $R_e$ , igual a 425MPa e tensão de ruptura,  $R_r$ , igual a 1555MPa, que neste caso é igual a tensão máxima,  $R_{m\acute{a}x}$ .

Aproximando-se a curva de escoamento verdadeira na sua região de interesse (desde o limite de escoamento até a tensão máxima) por uma equação que rege seu comportamento (figura 4.22), pode-se então, calcular a resistência ao escoamento do material,  $k_f$  [MPa], em função da deformação verdadeira,  $\varphi$  [-]. Arbitrando uma redução fixa por passe de  $\_A = 0,15$  apresenta-se (tabela 4.2) um número de 46 reduções até atingir o diâmetro de 0,157mm. O projeto da primeira feira de trefilação proposta é apresentado na figura 4.23 e os desenhos de fabricação nos anexos VI e VII. As subseqüentes feiras devem respeitar a mesma  $\_A = 0,15$  e geometria.



**Figura 4.22** – Aproximação polinomial da região plástica da curva de escoamento verdadeira do fio de NiTi de 0,155mm de diâmetro da empresa NDC.



**Figura 4.23** – Desenho da montagem do inserto na carcaça de trefilação.

**Tabela 4.2** – Reduções teóricas baseadas na curva de escoamento do fio comercial de NiTi.

Redução	$D_i$ [mm]	$D_f$ [mm]	$H_i$ [mm]	$H_f$ [mm]
1	4,6000	4,2676	58,00	67,39
2	4,2676	3,9593	67,39	78,29
3	3,9593	3,6732	78,29	90,96
4	3,6732	3,4078	90,96	105,68
5	3,4078	3,1615	105,68	122,79
6	3,1615	2,9331	122,79	142,66
7	2,9331	2,7212	142,66	165,74
8	2,7212	2,5245	165,74	192,57
9	2,5245	2,3421	192,57	223,73
10	2,3421	2,1729	223,73	259,94
11	2,1729	2,0159	259,94	302,00
12	2,0159	1,8702	302,00	350,88
13	1,8702	1,7351	350,88	407,66
14	1,7351	1,6097	407,66	473,64
15	1,6097	1,4934	473,64	550,29
16	1,4934	1,3855	550,29	639,34
17	1,3855	1,2854	639,34	742,81
18	1,2854	1,1925	742,81	863,02
19	1,1925	1,1063	863,02	1002,69
20	1,1063	1,0264	1002,69	1164,96
21	1,0264	0,9522	1164,96	1353,49
22	0,9522	0,8834	1353,49	1572,53
23	0,8834	0,8196	1572,53	1827,02

Redução	$D_i$ [mm]	$D_f$ [mm]	$H_i$ [mm]	$H_f$ [mm]
24	0,8196	0,7604	1827,02	2122,70
25	0,7604	0,7054	2122,70	2466,22
26	0,7054	0,6545	2466,22	2865,34
27	0,6545	0,6072	2865,34	3329,05
28	0,6072	0,5633	3329,05	3867,81
29	0,5633	0,5226	3867,81	4493,75
30	0,5226	0,4848	4493,75	5220,99
31	0,4848	0,4498	5220,99	6065,93
32	0,4498	0,4173	6065,93	7047,60
33	0,4173	0,3871	7047,60	8188,15
34	0,3871	0,3592	8188,15	9513,27
35	0,3592	0,3332	9513,27	11052,84
36	0,3332	0,3091	11052,84	12841,57
37	0,3091	0,2868	12841,57	14919,78
38	0,2868	0,2661	14919,78	17334,31
39	0,2661	0,2469	17334,31	20139,59
40	0,2469	0,2290	20139,59	23398,87
41	0,2290	0,2125	23398,87	27185,61
42	0,2125	0,1971	27185,61	31585,17
43	0,1971	0,1829	31585,17	36696,73
44	0,1829	0,1697	36696,73	42635,52
45	0,1697	0,1574	42635,52	49535,41
46	0,1574	0,1460	49535,41	57551,93

Segundo Schüller et. al., entre os passes calculados é sempre necessária a realização de operação de recozimento à 500°C por 1h para que não haja ruptura [Schüller, 2004]. É importante citar que não foram consideradas as perdas pelo processo, ou seja, na rota teórica considera-se a conservação de volume integral para cálculo do comprimento final alcançado.



# 5

## CAPÍTULO

### CONCLUSÕES

A comparação dos dados obtidos através da caracterização experimental do fio comercial de NiTi investigado com os dados e as informações da literatura foram de fundamental importância para o sucesso no desenvolvimento do *billet* de NiTi por metalurgia do pó convencional.

O comportamento mecânico do fio comercial, expresso pelas curvas de tensão vs. deformação (figura 4.1), comprovou a propriedade de superelasticidade e demonstrou que o material encontrava-se preferencialmente no estado austenítico na temperatura ambiente de 25°C. Já as micrografias obtidas (figura 4.2, 4.3 e 4.5) apresentaram uma estrutura com aspecto de agulhas, o que é característico de uma estrutura martensítica. As análises de DSC (figura 4.6) comprovaram a propriedade de memória de forma e demonstraram que o fio, na temperatura ambiente de 25°C, encontrava-se no final da transformação da martensita para a austenita. A análise conjunta destes resultados (ensaio de tração, micrografias e DSC) demonstrou que o fio encontra-se preferencialmente na fase austenítica e que a deformação mecânica durante a preparação das amostras provavelmente induziu a transformação da microestrutura do fio para uma estrutura martensítica (figura 4.2, 4.3 e 4.5).

A análise semi-quantitativa dos dados fornecidos pela técnica de EDS do fio de NiTi (figura 4.4) fornece a informação de que a liga pode ser considerada equiatômica,

confirmando a afirmação do fornecedor (anexo I).

Houve a constatação de uma diferença significativa na temperatura final de transformação austenítica,  $A_f$ , que foi informada pelo fabricante como estando no intervalo de 5 a 18°C (anexo I) enquanto as análises de DSC (figura 4.6) demonstraram valor de aproximadamente 35°C.

A caracterização da liga desenvolvida neste trabalho, através da análise conjunta dos resultados das análises de difração de raios-X (composição de fases) (figura 4.13), microestrutura (figuras 4.12, 4.14 e 4.17), EDS (composição química) (figura 4.15), ensaios mecânicos (figura 4.16) e DSC (transformações cristalográficas) (figura 4.18), leva a conclusão de que a metalurgia do pó convencional mostrou-se viável para a produção da liga de NiTi aproximadamente equiatômica. As análises realizadas também indicaram que propriedades de memória de forma e superelasticidade foram alcançadas para os *billets* produzidos. Também é possível afirmar que a liga obtida encontra-se na transição da fase martensítica com a austenítica na temperatura ambiente de 25°C e que as micrografias (figuras 4.12, 4.14 e 4.17) e a difração de raios-X do *billet* sinterizado (figura 4.13) podem ter apresentado uma estrutura martensítica induzida pelo procedimento adotado para a preparação da amostras.

A porosidade média encontrada no *billet* sinterizado foi de 15,7% e é menor do que os 18,8% que Greiner et. al. reportam em NiTi obtido através de processo de compressão isostática à quente (figura 2.10). Isto significa que, com um método de obtenção de liga mais simples proposto neste trabalho, é possível obter resultados razoáveis em termos de porosidade.

A partir dos resultados obtidos com a da liga de NiTi através de metalurgia do pó e da literatura foi possível propor uma rota teórica de fabricação dos fios. O processamento é iniciado a partir da extrusão à quente dos *billets* compactados utilizando apenas uma redução  $_A = 2,3$ . O aquecimento da matriz à 500°C é realizado através da resistência envolta no inserto desta (figura 4.20). Já os *billets* devem ser aquecidos em forno auxiliar em temperaturas de até 900°C, sempre lembrando que o NiTi é muito reativo com o oxigênio. A trefilação à frio foi definida como sendo realizada em 46 passes de reduções iguais de  $_A = 0,15$  (tabela 4.2) intercalados por operações de recozimento à temperatura de 500°C por 1h [Schüller, 2004].

# 6

# CAPÍTULO

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A continuidade deste trabalho é proposta através do processamento da liga de NiTi obtida, ou seja, extrusão seguida de trefilação. O diagrama da figura 6.1 mostra em linhas tracejadas o roteiro sugerido e em linhas contínuas o que já foi realizado.

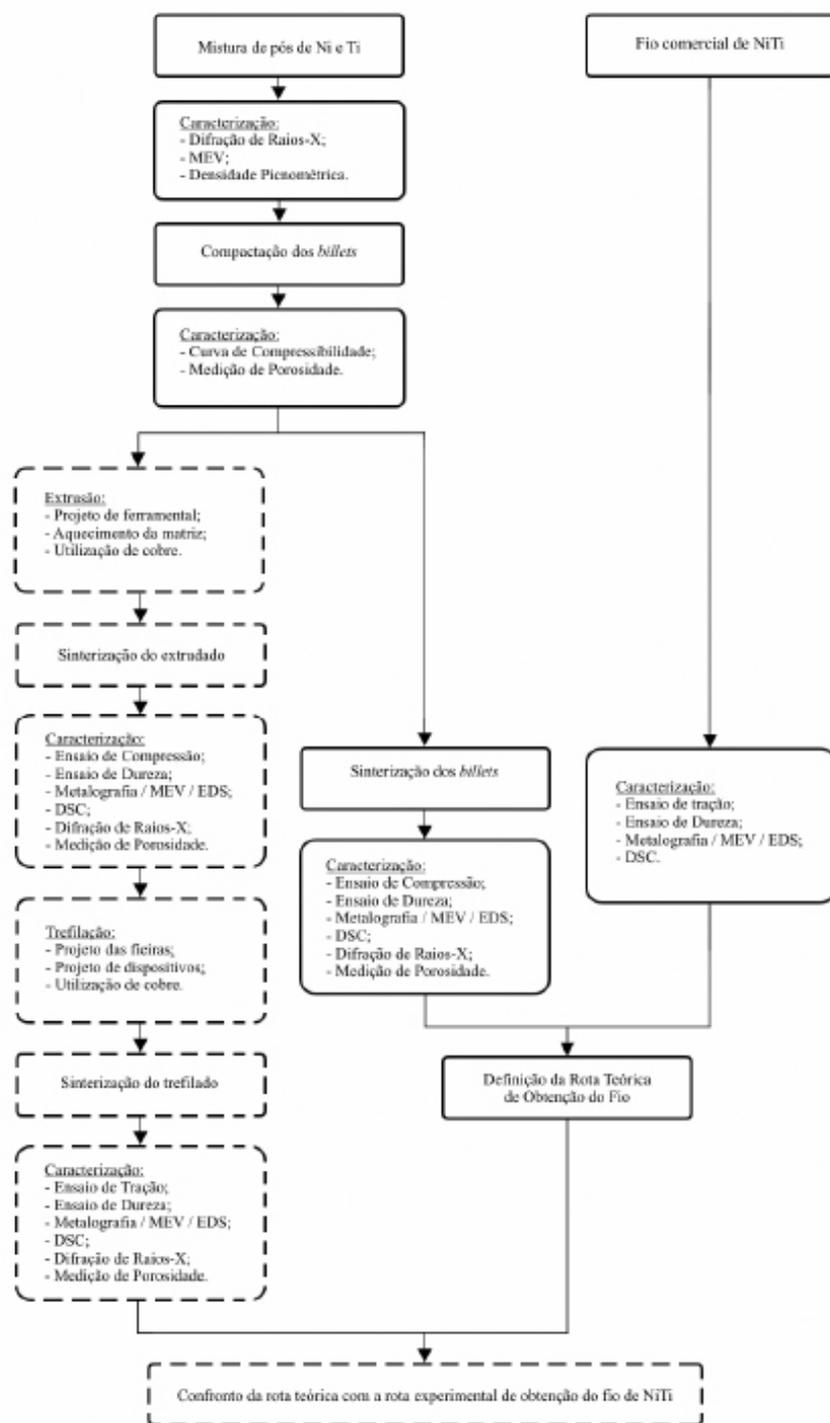


Figura 6.1 – Diagrama proposto para a obtenção do fio de NiTi.

As matrizes e sistemas auxiliares que são sugeridos estão apresentados ao longo da rota teórica de obtenção do fio (capítulo 4.3) e nos anexos II ao VII. É interessante realizar a comparação dos dados teóricos com os que serão obtidos através dos ensaios de extrusão e trefilação.

O estudo da redução de tempo de mistura dos pós de Ni e Ti e da pressão de compactação podem possibilitar uma otimização do processo de obtenção dos fios e o acompanhamento das modificações nas temperaturas de transformação de fases, teor de oxigênio e de carbono e o comportamento mecânico da liga podem auxiliar em um maior controle das propriedades desejadas para o produto final.

O processamento também pode ser desenvolvido diretamente através da trefilação. A mistura dos pós de Ni e Ti deve ser inserida e pré-compactada dentro de tubos de cobre (figura 6.2) que devem ser selados na extremidade inferior e, após, trefilados.



**Figura 6.2** – Tubo de cobre comercial com a mistura de pós de Ni e Ti pré-compactado em seu interior.



## REFERÊNCIAS

- [Altan, 1999] Altan, T.; Oh, S.; Gegel, H. *Conformação de Metais: Fundamentos e Aplicações*. São Paulo: EESC/USP, 1999. 366p.
- [ASTM D 3418 – 03, 2003] ASTM D 3418 – 03 – Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. American Society for Testing and Materials – 7p.
- [ASTM E 384 – 99, 1999] ASTM E 384 – 99 – Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. American Society for Testing and Materials – 24p.
- [ASTM E 8M – 00b, 2000] ASTM E 8M – 00b – Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric]. American Society for Testing and Materials – 22p.
- [ASTM E 9 – 89a, 2000] ASTM E 9 – 89a (Reapproved 2000) - Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature. American Society for Testing and Materials – 8p.
- [Bram, 2002] Bram, M.; Ahmad-Khanlou, A.; Heckmann, A.; Fuchs, B.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D. Powder Metallurgical Fabrication Processes for NiTi Shape Memory Alloy Parts. *Materials science and Engineering*. v. A337. 2002. 254-263p.
- [Button, 2004] Button, S. T. *Trefilação*. São Paulo: ABM, 2004. 63p. (Caderno

Técnico).

- [Chiaverini, 2001] Chiaverini, V. *Metalurgia do Pó: Técnica e Produtos*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001. 326p.
- [Chikkamaranahalli, 2005] Chikkamaranahalli, S.; Vallance, R. R.; Khan, A. Precision Instrument for Characterizing Shape Memory Alloy Wires in Bias Spring Actuation. *Review of Scientific Instruments*. v. 76. 2005. 0651051-0651055p.
- [Duerig, 1990] Duerig, T. W.; Melton, K. N.; Stöckel, D.; Wayman, C. M. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. London: Butterworth-Heinemann, 1990. 499p.
- [Duerig, 1999] Duerig, T.; Pelton, A.; Stöckel, D. An Overview of Nitinol Medical Applications. *Materials Science and Engineering*. v. A273-275. 1999. 149-160p.
- [Funakubo, 1987] Funakubo, H. *Shape Memory Alloys*. New York: Gordon & Bleach, 1987.
- [Greiner, 2005] Greiner, C.; Oppenheimer, S. M.; Dunand, D. C. High Strength, Low Stiffness, Porous NiTi with Superelastic Properties. *Acta Biomaterialia*. v. I. 2005. 705- 716p.
- [Johnson, 1971] Johnson, W.; Mellor, P. B. *Plasticity for Mechanical Engineers*. London: Van Nostrand Reinhold, 1971. 412p.
- [Krone, 2005] Krone, L.; Mentz, J.; Bram, M.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D. The Potential of Powder Metallurgy for the Fabrication of Biomaterials on the Basis of Nickel-Titanium: A Case Study with a Staple Showing Shape Memory Behaviour. *Advanced Engineering Materials*. v. 7. 2005. 613-619p.
- [Locci, 2003] Locci, A. M.; Orrù, R.; Cao, G.; Munir, Z. A. Field-Activated Pressure-Assisted Synthesis of NiTi. *Intermetallics*. v. 11. 2003. 555-571p.
- [McNeese, 2000] McNeese, M. D.; Lagoudas, D. C.; Pollock, T. C. Processing of TiNi from Elemental Powders by Hot Isostatic Pressing. *Materials Science and Engineering*. v. A280. 2000. 334-348p.
- [Müller, 2001] Müller, K. Extrusion of Nickel-Titanium Alloys Nitinol to Hollow Shapes. *Journal of Materials Processing Technology*. v. 111. 2001. 122-126p.
- [Nyberg, 2005] Nyberg, E.; Miller, M.; Simmons, K.; Weil, K. S. Microstructure and Mechanical Properties of Titanium Components Fabricated by a New Powder Injection Molding Technique. *Materials Science and Engineering*. v. C25. 2005. 336-342p.
- [Otsuka, 1999] Otsuka, K.; Ren, X. Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys. *Intermetallics*. v. 7. 1999. 511-528p.
- [Poncet, 2005] Poncet, P. P. Nitinol Medical Device Design Considerations. Disponível em <[http://www.memry.com/technology/pdfs/Niti\\_devicedesign.pdf](http://www.memry.com/technology/pdfs/Niti_devicedesign.pdf)>. Acesso em 13 de dezembro de 2005.

- [Robertson, 2003] Robertson, S. W.; Imbeni, V.; Notkina, E.; Wenk, H. R.; Ritchie, R. O. Texture in Tubes and Plates of the Superelastic/Shape-Memory Alloy Nitinol. In: Shape Memory and Superelastic Technologies Conference. 2003. California. Proceedings of the Shape Memory and Superelastic Technologies Conference. California: Memlo Park. 2003.
- [Ryhänen, 1999] Ryhänen, J. Biocompatibility Evaluation of Nickel-Titanium Shape Memory Metal Alloy. Oulu, 1999. 118p. Dissertação de mestrado - Faculty of medicine, Department of Surgery of Oulu University.
- [Schaeffer, 2004] Schaeffer, L. Conformação Mecânica. Porto Alegre: Imprensa Livre, 2004. 167p.
- [Schüller, 2004] Schüller, E.; Bram, M.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D. Phase Transformation Temperatures for NiTi Alloys Prepared by Powder Metallurgical Processes. Materials Science and Engineering. v. A378. 2004. 165-169p.
- [Shaw, 1995] Shaw, J. A.; Kyriakides, S. Thermomechanical Aspects of NiTi. Journal of the Mechanics and Physics of Solids. v. 48. 1995. 1243-1281p.
- [Souza, 1982] Souza, S. A. Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos: Fundamentos Teóricos e Práticos. São Paulo: Edgard Blücher, 1982. 286p.
- [Talbert, 1996] Talbert, S. H.; Avitzur, B. Elementary Mechanics of Plastic Flow in Metal Forming. England: West Sussex, 1996. 388p.
- [Talkingelectronics, 2006] <<http://www.talkingelectronics.com/projects/nitinol/nitinol-1.html>>. Acesso em 29 de maio de 2006.
- [Uchil, 1998] Uchil, J.; Mohanchandra, K. P.; Mahesh, K. K.; Kumara, K. G. Thermal and Electrical Characterization of R-Phase Dependence on Heat-Treat Temperature in Nitinol. Physica B. v. 253. 1998. 83-89p.
- [Vearick, 2006 A] Vearick, S. B. Confecção e Avaliação de Órtese de Nitinol Auto-Expansível com Aplicação em Vias Aéreas. Porto Alegre, 2006. 44p. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [Vearick, 2006 B] Vearick, S. B.; Michelon, M. D. O.; Milke, E. C.; Schaeffer, L. Obtenção da Liga de Nitinol por Metalurgia do Pó Convencional. In: 61º Congresso Anual da ABM. 2006. Rio de Janeiro. Anais do 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro: Rio de Janeiro. 2006.
- [Wasilevski, 1975] Wasilevski, R. J. On the Nature of the Martensitic Transformation. Metallurgical Transactions. v. 6A. 1975. 1405-1418p.
- [Wu, 2000] Wu, S. K.; Lin, H. C. Recent Development of Ni-Ti-Based Shape Memory Alloys in Twain. Materials Chemistry and Physics. 2000. 81-92p.
- [Wu, 2001] Wu, M. H. Fabrication of Nitinol Materials and Components. In: Shape Memory and Superelastic Technologies. 2001. Kunming. Proceedings of the

International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. Kunming: 2001.

- [Yokoyama, 2005] Yokoyama, K.; Kaneko, K.; Ogawa, T.; Moriyama, K.; Asaoka, K.; Sakai, J. Hydrogen Embrittlement of Work-Hardened Ni-Ti Alloy in Fluoride Solutions. *Biomaterials*. v. 26. 2005. 101-108p.
- [Yoshida, 2001] Yoshida, K.; Watanabe, M.; Ishikawa, H. Drawing of a Ni-Ti Shape-Memory-Alloy Fine Tubes Used in Medical Tests. *Journal of Materials Processing Technology*. v. 118. 2001. 251-255p.
- [Zhang, 1992] Zhang, N.; Khosrovabadi, P. B.; Lindenhovius, J. H.; Kolster, B. H. TiNi Shape Memory Alloys Prepared by Normal Sintering. *Materials Science and Engineering*. v. A150. 1992. 263-270p.

**ANEXOS**

## ANEXO I – Propriedades do fio de NiTi de 0,155mm de diâmetro da empresa NDC.

### Material Data Sheet

### Nitinol SE508 Wire\*

#### PHYSICAL PROPERTIES

Melting Point:	2390°F	1310°C
Density:	0.234 lb/in <sup>3</sup>	6.5 g/cm <sup>3</sup>
Electrical Resistivity:	32 µohm-in	82 µohm-cm
Modulus of Elasticity:	6-11 x 10 <sup>6</sup> psi	41-75 x 10 <sup>3</sup> MPa
Coefficient of Thermal Expansion:	6.1 x 10 <sup>-6</sup> /°F	11 x 10 <sup>-6</sup> /°C

#### MECHANICAL PROPERTIES

Ultimate Tensile Strength (UTS):	160-200 x 10 <sup>3</sup> psi	1100-1150 MPa
Total Elongation (min):	10%	10%

#### SUPERELASTIC PROPERTIES

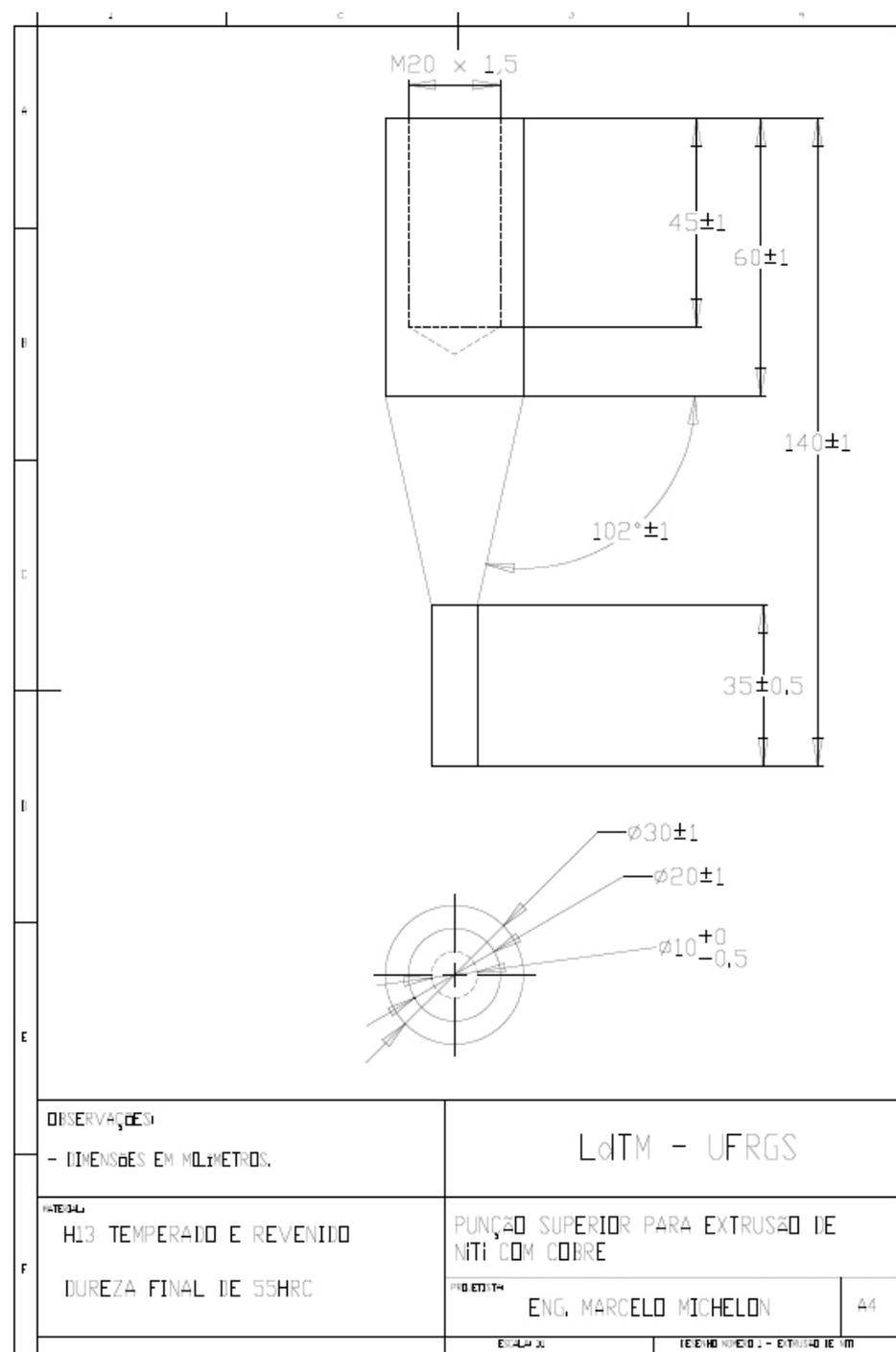
Loading Plateau Stress @ 3% strain (min):	65 x 10 <sup>3</sup> psi	450 MPa
Permanent Set (after 6% strain) (max):	0.2%	0.2%
Transformation Temperature (A <sub>p</sub> ):	41 to 64° F	5 to 18° C
Nickel (nominal):	55.8 wt. %	
Titanium:	Balance	
Oxygen (max):	0.05 wt. %	
Carbon (max):	0.02 wt. %	

#### COMMENTS

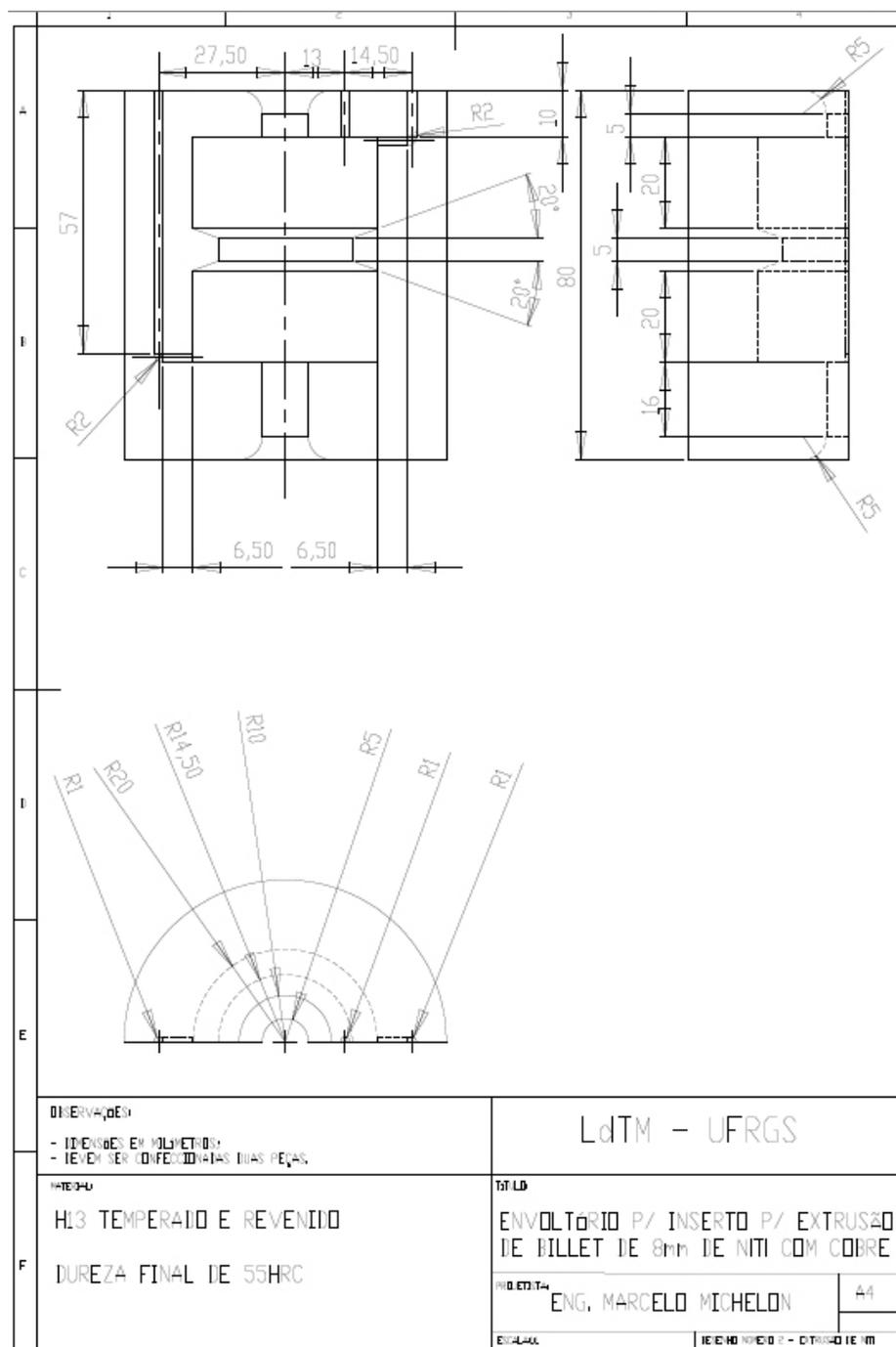
These values should only be used as guidelines for developing material specifications. Properties of Nitinol Alloys are strongly dependent on processing history and ambient temperature. The mechanical and superelastic properties shown here are typical for standard superelastic straight wire at room temperature tested in uniaxial tension. Bending properties differ, and depend on specific geometries and applications. Modulus is dependent on temperature and strain. Certain shapes or product configurations may require custom specifications. Materials are also available in the cold-worked or annealed conditions.

*\*All values are typical, at room temperature. SE508 is a binary alloy suitable for superelastic applications at room and/or body temperature.*

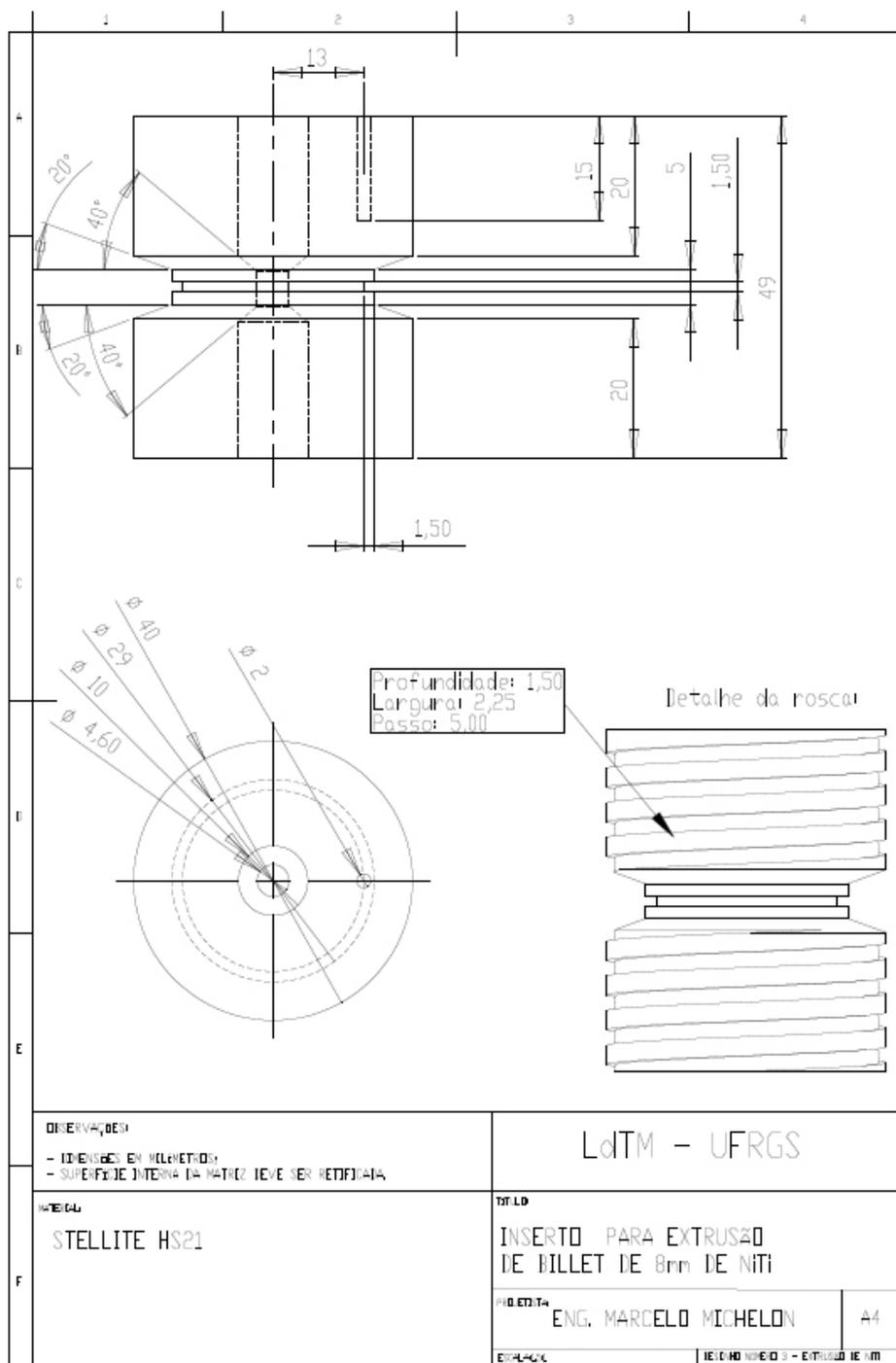


**ANEXO II** – Punção de extrusão para *billets* de Nitinol.

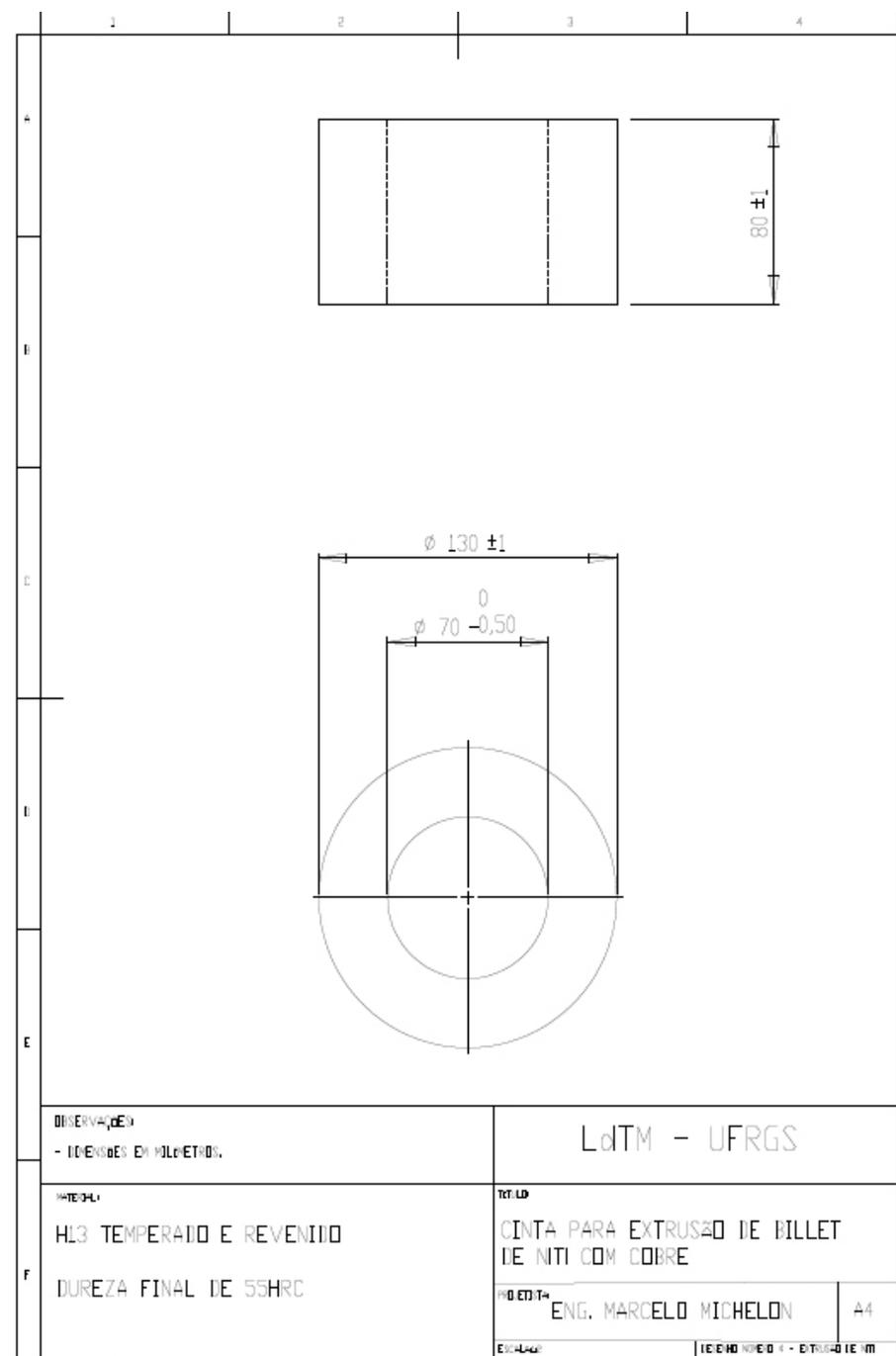
### ANEXO III – Envolvório bipartido para extrusão de *billet* de Nitinol.

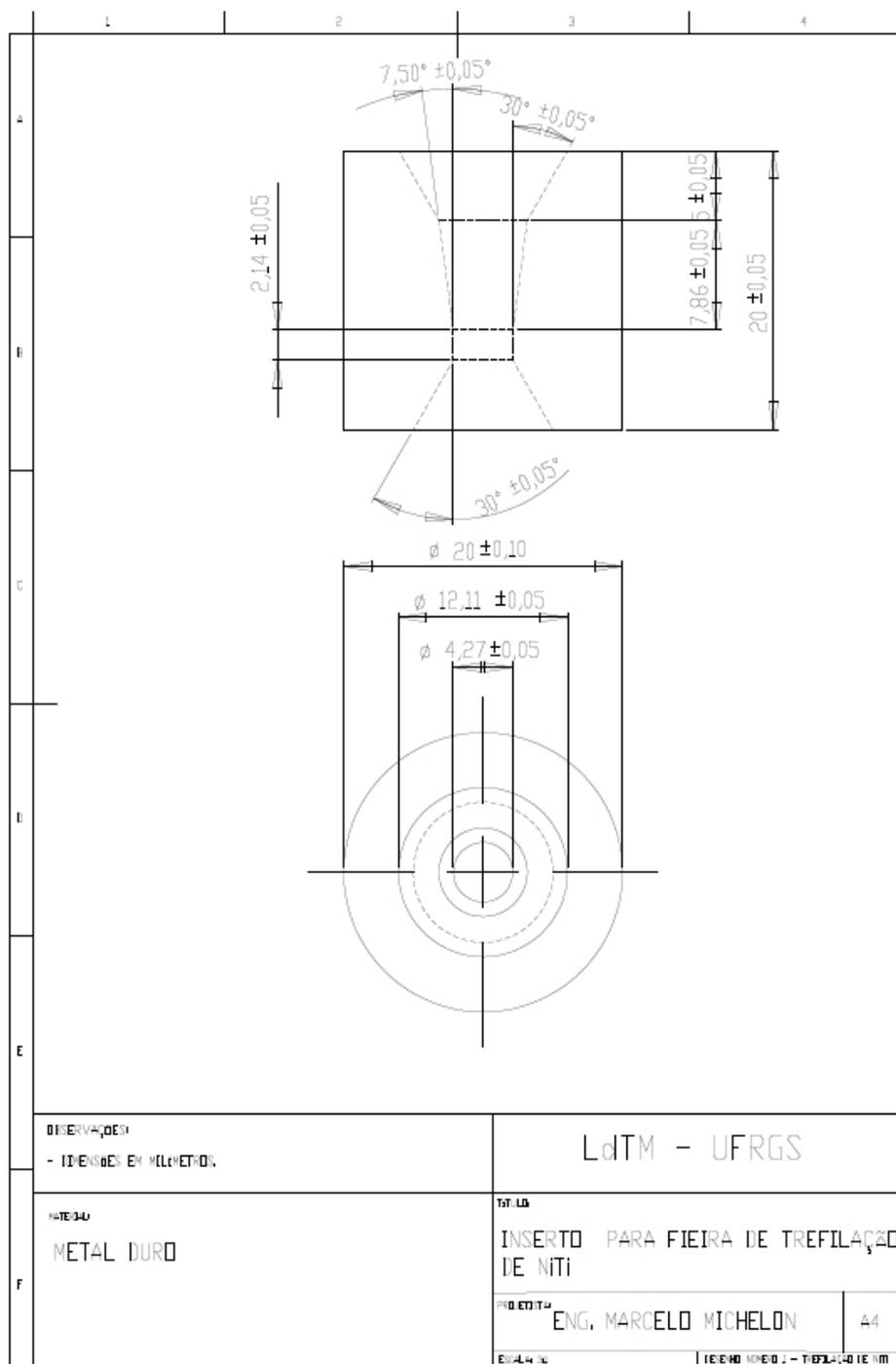


## ANEXO IV – Inseto para extrusão de *billets* de Nitinol.



## ANEXO V – Cinta para fixação de matriz bipartida de extrusão.



**ANEXO VI – Feira para trefilação de Nitinol.**

## ANEXO VII – Carcaça para fieira de trefilação de Nitinol

