

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LUAN RAFAEL SILVA

**ESTUDO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZAÇÃO DE LIGAS
Ni-Ti-Fe**

POÇOS DE CALDAS/MG
2017

LUAN RAFAEL SILVA

**ESTUDO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZAÇÃO DE LIGAS
Ni-Ti-Fe**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Ligas Metálicas para Aplicações Tecnológicas
Orientadora: Prof. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos

POÇOS DE CALDAS/MG

2017

S586e Silva, Luan Rafael .
Estudo de moagem de alta energia e sinterização de ligas Ni-Ti-Fe. / Luan Rafael
Silva. - Poços de Caldas. 2017.

83 f. -

Orientadora: Erika Coaglia Trindade Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, MG. 2017.

1. Transformações martensíticas . 2. Ligas Memória de Forma. 3. Nitinol . I . Ramos,
Erika Coaglia Trindade .(orient.). II. Título.

CDD 620.189322

LUAN RAFAEL SILVA

**ESTUDO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SINTERIZAÇÃO DE
LIGAS Ni-Ti-Fe**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Ligas Metálicas
para Aplicações Tecnológicas.

Aprovada em: 31 de julho de 2017.

Prof(a.) Dr(a). Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Prof(a.) Dr(a). Lucíola Lucena de Sousa

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Prof(a.) Dr(a). Renato Chaves Souza

Instituição: IFSP Campus São João da Boa Vista

AGRADECIMENTOS

Nada na vida é conquistado de maneira solitária e unicamente pelos esforços de um único indivíduo. Neste trabalho contei com a contribuição de várias pessoas as quais devo agradecimentos.

A Deus a cima de tudo, pois sem a fé, nada disso teria sido alcançado e se existe algo maior que nos guia, ele com certeza esteve ao meu lado.

A minha orientadora Érika Coaglia Trindade Ramos pela colaboração intelectual, dedicação e atenção nas orientações que me guiaram na realização da pesquisa.

Aos professores que atuam no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas por todo o suporte oferecido no decorrer do programa.

Aos meus colegas e amigos Diego Henrique de Almeida e Lais dos Santos Rodrigues essenciais em minha formação e símbolos de amizade.

Aos colegas de mestrado pela partilha de conhecimento e ajuda.

A Universidade Federal de Alfenas, nossa instituição e todos os seus colaboradores, que foram a base para que tudo isso acontecesse.

Aos professores Carlos Angelo Neves, Gilberto Carvalho Coelho do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena por todo o auxílio na pesquisa.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena e ao discente Lucas Moreira Ferreira, pelo auxílio e colaboração nas etapas desta pesquisa.

A meus pais Rowilson do Carmo da Silva e Vânia Aparecida da Silva, que me deram educação e me formaram enquanto ser humano, os meus maiores ensinamentos com certeza foram aprendidos em casa, agradeço pelo empenho, carinho e amor que recebo todos os dias.

A minha irmã Leticia Caroline Silva por sempre estar do meu lado.

A minha namorada Leticia Nascimento por todo amor, carinho e apoio, tornando mais suave o caminho até aqui.

A todos os amigos, professores e colegas de trabalho que torcem por mim e que com certeza fazem parte desta trajetória.

Desejo que você:

Não tenha medo da vida, tenha medo de não vivê-la.

Não há céu sem tempestades, nem caminhos sem acidentes.

Só é digno do pódio quem usa as derrotas para alcançá-lo.

Só é digno da sabedoria quem usa as lágrimas para irrigá-la.

Os frágeis usam a força; os fortes, a inteligência.

Seja um sonhador, mas una seus sonhos com disciplina,

Pois sonhos sem disciplina produzem pessoas frustradas.

Seja um debatedor de ideias.

Lute pelo que você ama.

Augusto Cury

RESUMO

As ligas Ni-Ti, também conhecidas como Nitinol, são baseadas na fase martensítica NiTi (estrutura monoclinica B'19), exibem propriedades únicas, como efeito de memória de forma e super elasticidade. A sua temperatura de transformação martensítica depende da composição e processamento do Nitinol. Seu valor típico é uma faixa de temperatura entre -80 a 100° C. A utilização de elemento de liga pode contribuir para evitar a formação indesejável de Ni₃Ti e NiTi₂. De acordo com a seção isotérmica a 900°C do sistema Ti-Ni-Fe, existe uma ampla região monofásica estendida do NiTi ao FeNi. A moagem de alta energia pode produzir nanomateriais e estruturas metaestáveis. O presente trabalho relata a caracterização microestrutural das ligas Ni₅₀Ti₄₈Fe₂ e Ni₅₀Ti₄₅Fe₅ preparadas por trituração de bolas de alta energia e subsequente sinterização. As misturas de pó elementar foram processadas em diferentes tempos (1, 3 e 5 horas) num moinho de esferas planetário Fritsch P-5 sob atmosfera de argônio utilizando frascos de aço endurecido (225 mL) e esferas (12 mm de diâmetro), velocidade rotativa de 200 rpm, E uma proporção em peso bola-pó de 10:1. Corpos verdes com 10 mm de diâmetro foram compactados por prensagem axial e sinterizados a 900°C, por 16h sob atmosfera de argônio. As informações sobre as transformações de fase nos pós moídos e ligas sinterizadas foram obtidas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de dispersão de energia e análise térmica (DSC / TG). Apenas os picos Ni e Ti foram observados em padrões DRX dos pós Ni₅₀Ti₄₈Fe₂ e Ni₅₀Ti₄₅Fe₅ moídos durante 5 h. Além disso, os maiores picos de Ni e Ti foram alargados e movidos de direção, indicando que os átomos de ferro foram preferencialmente dissolvidos na estrutura de Ni para formar soluções sólidas estendidas. As microestruturas das ligas Ni₅₀Ti₄₈Fe₂ e Ni₅₀Ti₄₅Fe₅ sinterizadas foram formadas principalmente pela fase NiTi (estrutura monoclinica B'19), e suas transformações martensíticas foram próximas a 50°C.

Palavras-chave: Nitinol. Ligas Memória de Forma. Transformações martensíticas.

Abstract

Ni-Ti alloys, also known as Nitinol, are based on the martensitic NiTi phase (monoclinic B'19 structure) exhibit unique properties such as shape memory effect and super elasticity, and its martensitic transformation temperature depends on the nitinol composition and processing. Its typical value is a temperature range between - 80-100 °C. The use of alloying can contribute to avoid the undesirable Ni₃Ti and NiTi₂ formation. According to the isothermal section at 900°C of the Ti-Ni-Fe system, it exists a wide single-phase region extended from the NiTi to FeNi. High-energy ball milling can produce nanomaterials and metastable structures. The present work reports on the microstructural characterization of the Ni₅₀Ti₄₈Fe₂ and Ni₅₀Ti₄₅Fe₅ alloys prepared by high-energy ball milling and subsequent sintering. The elemental powder mixtures were processed for different times (1, 3 and 5 hours) in a planetary Fritsch P-5 ball mill under argon atmosphere using hardened steel vials (225 mL) and balls (12mm diameter), rotary speed of 200 rpm, and a ball-to-powder weight ratio of 10:1. Green bodies with 10 mm diameter were compacted by axial pressing and sintered at 900°C for 16h under argon atmosphere. Information on the phase transformations in the milled powders and sintered alloys were obtained by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry, and thermal analyses (DSC/TG). Only the Ni and Ti peaks were noted in XRD patterns of the Ni₅₀Ti₄₈Fe₂ and Ni₅₀Ti₄₅Fe₅ powders milled for 5 h. In addition, the major Ni and Ti peaks were broadened and moved toward the indicating that the iron atoms were preferentially dissolved into the Ni lattice to form extended solid solutions. The microstructures of the sintered Ni₅₀Ti₄₈Fe₂ and Ni₅₀Ti₄₅Fe₅ alloys were mainly formed by the NiTi phase (monoclinic B'19 structure), and their martensitic transformations were close to 50°C.

Keywords: Nitinol. Shape memory alloys. Martensitic transformations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Esquema dos tipos de transformações martensíticas.	24
Figura 2-	Esquema do ciclo de transformações martensíticas que dão origem ao efeito memória de forma.	25
Figura 3-	Mecanismo do EMF.	25
Figura 4-	Diagrama de fases sistema Ni-Ti	29
Figura 5-	Diagrama de fases sistema Fe-Ni.	32
Figura 6-	Diagrama de fases sistema Fe-Ti.....	33
Figura 7-	Seção Isotérmica do sistema NiTiFe.....	34
Figura 8-	Curva de polarização esquemática para um metal que exibe a camada passiva.	37
Figura 9-	Diagrama de blocos das etapas da pesquisa.....	39
Figura 10-	Imagens da mistura de pós $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ (%at) moídas por 1 hora obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	45
Figura 11-	Imagens da mistura de pós $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ (%at) moídas por 3 horas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	46
Figura 12-	Imagens da mistura de pós de $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ (%at) moídas por 5 horas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	47
Figura 13-	Espectros de difração de raios X da mistura de pós $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ (%at) moídos respectivamente por 1, 3 e 5 horas.	48
Figura 14-	Pico principal do Ni na mistura de pós $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ nos tempos de moagem de 1h, 3h e 5h.	49
Figura 15-	Pico principal do Ti na mistura de pós $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ nos tempos de moagem de 1h, 3h e 5h.	49
Figura 16-	Termogramas de DSC para a mistura de pós $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ submetidos a moagem por 1h.	50
Figura 17-	Termogramas de DSC para a mistura de pós $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ submetidos a moagem por 3h.	51
Figura 18-	Termogramas de DSC para a mistura de pós $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ submetidos a moagem por 5h.	51
Figura 19-	Imagens da mistura de pós de $Ni_{50}Ti_{45}Fe_5$ (%at) moídas por 1 hora obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	53
Figura 20-	Imagens da mistura de pós de $Ni_{50}Ti_{45}Fe_5$ (%at) moídas por 3 horas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	54

Figura 21-	Imagens da mistura de pós de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídas por 5 horas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	55
Figura 22-	Difratograma de raios X dos pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídos respectivamente por 1, 3 e 5 horas.	56
Figura 23-	Pico principal do Ni na mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ nos tempos de moagem de 1h, 3h e 5h.	57
Figura 24-	Pico principal do Ti na mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ nos tempos de moagem de 1h, 3h e 5h.	57
Figura 25-	Termogramas de DSC para o pó moído $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ moído por 1h. ...	58
Figura 26-	Termogramas de DSC para o pó moído $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ moído por 3h. ...	59
Figura 27-	Termogramas de DSC para o pó moído $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ moído por 5h. ...	59
Figura 28-	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) moídas por 1 hora.	62
Figura 29-	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) moídas por 3 horas.	63
Figura 30-	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) moídas por 5 horas.	64
Figura 31-	Difratograma de raios X das amostras sinterizadas da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) proveniente de pós moídos respectivamente por 1, 3 e 5 horas.	66
Figura 32-	Termogramas de DSC para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ proveniente da moagem dos pós por 1h.	67
Figura 33-	Termogramas de DSC para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ proveniente da moagem dos pós por 3h.	67
Figura 34-	Termogramas de DSC para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ proveniente da moagem dos pós por 5h.	68
Figura 35-	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídas por 1 hora.	69

Figura 36-	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídas por 3 horas.....	70
Figura 37-	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídas por 5 horas.....	71
Figura 38-	Difratograma de raios X das amostras sinterizadas da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) proveniente de pós moídos respectivamente por 1, 3 e 5 horas.	73
Figura 39-	Termogramas de DSC para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ proveniente da moagem dos pós por 1h.	74
Figura 40-	Termogramas de DSC para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ proveniente da moagem dos pós por 3h.	74
Figura 41-	Termogramas de DSC para a amostra sinterizada $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ proveniente da moagem dos pós por 5h.....	75
Figura 42-	Curva de polarização cíclica das ligas $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$, em solução eletrolítica o 1,5 SBF, pH= 7,4 e temperatura de 36,5°C.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Af	Temperatura de fim da reversão da martensita em austenita.
Ai	Temperatura de início da reversão da martensita em austenita no aquecimento.
BPR	Ball to Powder Ratio
Co	Cobalto
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E_{corr}	Potencial de Corrosão
ECS	Eletrodo de referência de calomelano saturado
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EMF	Efeito Memória de Forma
EPE	Efeito Pseudo Elástico
Epp	Potencial de Passivação
Fe	Ferro
I_{critica}	Corrente de transição ativa-passiva
INCO	International Nickel Company
LMF	Ligas Memória de Forma
MA	Mechanical Alloying
MAE	Moagem de Alta Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mf	Temperatura de fim da transformação martensítica.
Mi	Temperatura inicial da transformação austenita em martensita no resfriamento.
N₂	Gás Nitrogênio
Ni	Níquel
NOL	Naval Ordnance Laboratory
PBS	Solução tampão de fosfato
RPM	Rotações Por Minuto
SBF	Simulated Body Fluid
Ti	Titânio
TM	Transformações Martensíticas
WC	Carbeto de Tungstênio

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Composição da solução eletrolítica, o 1,5 SBF (<i>Simulated Body Fluid</i>) pH= 7,4.	43
Tabela 2-	Média dos valores de massa específica, densidade relativa e porosidade para os ensaios sem esmalte.	60
Tabela 3-	Média dos valores de massa específica, densidade relativa e porosidade para os ensaios com esmalte.	61
Tabela 5-	Limites mínimos e máximos dos elementos Ni, Ti e Fe dissolvido na estrutura das principais fases da liga Ni ₅₀ Ti ₄₈ Fe ₂ (%at)	65
Tabela 6-	Limites mínimos e máximos do elemento Ni, Ti e Fe dissolvidos na estrutura das principais fases da liga Ni ₅₀ Ti ₄₅ Fe ₅ (%at).	72
Tabela 7-	Potenciais eletroquímicos (E _{corr} , I _{cor} e I _{pass}) identificados nas curvas de polarização.	77

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS GERAIS	15
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	MOAGEM.....	16
2.1.1	Moinhos de alta energia	17
2.1.2	Variáveis importantes na moagem de alta energia	18
2.1.3	Tipos de moinho	18
2.1.4	Moinho planetário	19
2.1.5	Material e preenchimento do jarro	19
2.1.6	Velocidade do moinho	19
2.1.7	Tempo de moagem	20
2.1.8	Corpos moedores	20
2.1.9	Razão de corpos moedores em função da quantidade de matéria-prima	20
2.1.10	Atmosfera de moagem	21
2.1.11	Temperatura	21
2.2	LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA (LMF).....	22
2.3	TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS.....	23
2.4	LIGAS Ni-Ti.....	27
2.5	BINÁRIO Ni-Ti.....	29
2.6	BINÁRIO Fe-Ni	32
2.7	BINÁRIO Fe-Ti.....	33
2.8	SEÇÃO ISOTÉRMICA Ni-Ti-Fe	34
2.9	CORROSÃO DE UM METAL.....	35
2.10	PASSIVAÇÃO	36
2.11	BIOCOMPATIBILIDADE DAS LIGAS Ni-Ti.....	38

3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	39
3.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	40
3.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.	40
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	40
3.5	SINTERIZAÇÃO	41
3.6	MASSA ESPECÍFICA (MÉTODO DE ARQUIMEDES)	41
3.7	ANÁLISE DE CORROSÃO	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE MISTURAS DE PÓS DE Ni-Ti-Fe.....	44
4.2	ENSAIOS DE CORROSÃO	75
5	CONCLUSÃO	78
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
	REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da sociedade moderna existe uma busca contínua de novos materiais que sejam capazes de satisfazer as demandas de tecnologia e conforto da sociedade. Para tanto, pesquisas científicas trabalham sistematicamente na melhora de propriedades e desempenho dos materiais. A melhoria nas propriedades químicas, físicas e mecânicas implica no surgimento de materiais avançados, tecnologia muito utilizada em lasers, circuitos integrados, medicina e aeronaves (SURYANARAYANA, 2001).

Entre os materiais que surgem com potencial interessante nesse cenário de inovação e melhoria dos materiais, estão as ligas com efeito memória de forma (EMF), que são ligas com característica particular de que após uma deformação, recebendo um tratamento térmico apropriado, retornar ao seu tamanho e forma original, ou seja, anterior a deformação (PUSHIN, 2012).

Atualmente, as ligas com memória de forma veem sendo muito estudadas, principalmente por apresentar potencial em atender aplicações em diversas áreas, desde medicina em extensores coronários até na construção civil em vigas compósitas para estruturas submetidas a vibrações (HUANG, 2010).

Dentre as diversas ligas que apresentam efeito memória de forma, destacam-se as ligas compostas por Níquel e Titânio (Ni-Ti), que despertaram grande interesse comercial devido a atender outras características importantes como: boa resistência mecânica, resistência a corrosão, durabilidade e, em particular, na área da medicina devido a boa biocompatibilidade (FERREIRA, 2015).

Para que a liga tenha comportamento de memória de forma, é necessário que ocorra transformações de fases do composto Ni-Ti, tais transformações ocorrem a temperaturas próximas da temperatura ambiente e estão relacionadas com as formações de estruturas martensíticas. A transformação em si, é fortemente dependente da composição da liga (STOVER et al., 2002).

Nas ligas Ni-Ti existe uma ampla flexibilidade de solubilização de elementos, o que permite trabalhar na inserção de outros elementos, a fim de se obter modificações significativas nas propriedades mecânicas, estruturais e temperaturas de transformação da liga (EGGELER et al., 2006).

Desta forma o objetivo deste trabalho é estudar o efeito da moagem de alta energia, em tempos diferentes, aplicada em matérias-primas para obtenção de uma

liga Ni-Ti-Fe, observar e analisar o efeito do elemento Fe na estrutura de ligas Ni-Ti as quais apresentam memória de forma (EMF).

1.1 OBJETIVOS GERAIS

O trabalho tem como objetivo estudar o efeito da moagem de alta energia, em tempos diferentes, aplicada em misturas de pós elementares para obtenção de uma liga Ni-Ti-Fe.

As ligas serão obtidas por meio de pós-elementares de Ni, Ti e Fe, os quais foram misturados nas composições de $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ e $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$, e processados em moinhos de alta energia por tempos diferentes. O intuito é estudar as características micro estruturais das ligas, assim como o efeito do ferro, em composições diferentes, nas transformações martensíticas que dão característica de memória de forma à liga Ni-Ti.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho procurou abordar os seguintes itens considerados como os de maior relevância tecnológica.

- a) Estudar os principais parâmetros da técnica de moagem de energia para obtenção de ligas;
- b) Sinterização de ligas Ni-Ti-Fe;
- c) Caracterizar a evolução microestrutural da liga proporcionada pelo processamento das matérias primas em moinhos de alta energia;
- d) Estudar as transformações martensíticas em ligas memória de forma;
- e) Estudar o efeito do elemento Fe, nas características das ligas Ni-Ti.
- f) Avaliar a resistência a corrosão das ligas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MOAGEM

Com o intuito de desenvolver uma superliga de níquel resistente a altas temperaturas, em 1966 John Benjamin, financiado pela *International Nickel Company* (INCO), elaborou um método para produção de misturas homogêneas a partir de pós-elementares. Benjamin encontrou dificuldades técnicas para obtenção das misturas e produzir ligas considerando alguns fatores:

- a) Pós-elementares na constituição das ligas;
- b) Utilizar um moinho de alta energia, a fim de facilitar a deformação plástica das partículas e conseqüentemente a soldagem a frio, reduzindo o tempo de processamento;
- c) Extinguir a utilização de tensoativos evitando a contaminação do material;
- d) Usufruir da constante ação de soldagem e fratura obtendo partículas com estrutura refinada, pós-ultrafinos, todavia com partículas não tão pequenas e estáveis (TAKIMI,2004).

Este processo foi patenteado pela INCO recebendo o nome *Mechanical Alloying* (MA), e utiliza-se MAE para descrever processos de moagem de alta energia, estes termos ainda são utilizados pela comunidade científica (TAKIMI,2004).

No início dos anos 80, a viabilidade de formação de estruturas amorfas através da técnica MAE, alavancou o reconhecimento do MA como um promissor método de processamento de matérias em situações de não-equilíbrio termodinâmico. A partir deste ponto surgiram vários trabalhos e pesquisas científicas publicadas envolvendo a técnica na síntese de fases metaestáveis. Foi verificado ainda que a mistura de diferentes pós via MAE pode possibilitar a indução de reações químicas a temperaturas muito menores do que as normalmente requeridas, processo chamado de síntese mecanicamente ativada (KUBASKI, 2010).

Diversos pontos importantes fazem com que a técnica seja aplicada para os mais diversos materiais, alguns pontos são citados abaixo:

- Produção de uma segunda fase dispersóide;
- Aumento da solubilidade sólida;
- Refinamento do grão, podendo-se atingir escalas nanométricas;
- Surgimento de novas fases cristalinas e semi-cristalinas;
- Novas fases amorfas;
- Desordenamento de intermetálicos ordenados;
- Criação de ligas com elementos normalmente incompatíveis.

2.1.1 Moinhos de alta energia

Geralmente o processamento de materiais em moinhos de alta energia se dá pela inserção de matéria prima, que consiste em uma mistura de pós-elementares com tamanho de partículas entre 1 a 200 μm , os pós são misturados nas devidas proporções, as quais se desejam, com outras substâncias (corpos moedores, agentes de controle de processo, aditivos) e colocados no interior do moinho. Ocorre então o processamento em um período de tempo estimado, até que seja adquirida uma mistura homogênea, ou seja, até que todas as partículas apresentem composição proporcional ou em limite aceitável, àquela em que foram inicialmente colocadas no moinho (SURYANARAYANA, 2001).

As matérias primas utilizadas no processo consistem em metais puros, pós pré-ligados, ligas metálicas, fases intermetálicas, carbetos, óxidos e em caso de processos macanoquímicos: cloretos e sais orgânicos. Podem ser utilizadas misturas de pós dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil (TAKIMI,2004).

Vamos nos concentrar no processo dúctil-dúctil, características das amostras do trabalho em questão. Nos componentes com essa característica prevalecem os mecanismos de soldagem durante o processamento. Tal mecanismo consiste no achatamento das partículas por um micro forjamento, seguido pela formação de estruturas lamelares aumentando o tamanho da partícula e por fim ocorre o endurecimento, resultante da deformação, e as partículas então se fragmentam sofrendo um arredondamento. É a partir deste ponto que a moagem de alta energia começa necessariamente a acontecer, em decorrência da diminuição do espaçamento interlamelar, a ligação química passa a acontecer em um nível

atômico, proporcionando a formação de solução sólida, intermetálicos e até amorfos (COELHO et al., 2006).

2.1.2 Variáveis importantes na moagem de alta energia

Devem ser considerados alguns fatores importantes que afetam diretamente os resultados obtidos no processamento de matérias primas por moagem de alta energia, por isso a técnica não é tão simples de ser executada. Para que se obtenham bons resultados (naquilo que se espera do processamento), devem se considerar alguns parâmetros de processo, tais como:

- a) Tipo de moinho;
- b) Material do Jarro;
- c) Nível de preenchimento do jarro;
- d) RPM ou velocidade de moagem;
- e) Tempo de moagem;
- f) Corpos moedores: tipo, tamanho, material, etc;
- g) Razão de corpos moedores em função da quantidade de matéria prima;
- h) Atmosfera de trabalho;
- i) Temperatura.

2.1.3 Tipos de moinho

Diferentes equipamentos podem ser utilizados, como moinhos de alta energia, a fim de se obter os mais diversos materiais. Tais equipamentos se diferem pela eficiência da moagem, capacidade de processo, energia de processamento pelo impacto com os corpos moedores e utilização ou não de acessórios como sistemas de arrefecimento, aquecimento e controle de atmosfera de moagem (TAKIMI,2004).

Os principais equipamentos são moinhos vibratórios, moinhos planetários e moinho de atrito. A escolha, portanto, do moinho a ser utilizado será em função do tipo de matéria prima processada, quantidade e constituição final que se espera do processamento (SURYANARAYANA, 2001).

2.1.4 Moinho planetário

O moinho planetário consiste em um jarro com movimentos de rotação e translação, daí o nome em alusão ao movimento dos planetas.

Os movimentos associados, produzem uma força centrífuga que induzem a interação de material, corpos moedores e parede do jarro, proporcionando a moagem e mistura da amostra. Os modernos equipamentos possibilitam o controle independente de velocidade de rotação e translação, aumentando a eficiência de moagem (TAKIMI,2004).

Em comparação com moinhos vibratórios, os moinhos planetários são considerados de baixa energia, uma vez que a frequência de impacto é bem menor (SURYANARAYANA, 2001).

2.1.5 Material e preenchimento do jarro

O material que constitui o jarro do moinho, uma vez que a matéria prima a ser processada ficará no interior do container e as paredes do mesmo estarão em constante impacto com os corpos moedores, pode ocorrer contaminação da amostra pelo desprendimento de material do container, alterando assim a composição química. São utilizados aços de elevada dureza, aço ferramenta, aço inoxidável e liga Tungstênio – Cobalto (WC-Co) para confecção desses containers. Outro fator importante é o espaço disponível dentro do container após se colocar o material a ser processado, ou seja, o nível de preenchimento do container. A moagem se dá a partir dos impactos causados entre parede, corpo moedor e amostra, por isso é importante que haja espaço para a movimentação dos elementos dentro do container. Geralmente, deixam-se aproximadamente 50% do volume do jarro vazio, caso contrário não haverá espaço suficiente para o processamento (SURYANARAYANA, 2001).

2.1.6 Velocidade do moinho

A velocidade do moinho implica diretamente na quantidade de energia aplicada para o processamento, isso faz deste, um dos fatores mais impactantes na técnica MAE. Quanto mais veloz for o moinho, ou seja, quanto maior for a rotação,

maior será a frequência de impactos dentro do container. No entanto, para cada tipo de moinho existe uma velocidade limite, a partir da qual os corpos moedores se alojam nas paredes do container e não mais promovem as colisões necessários para o processamento da amostra.

Além disso, a alta velocidade do moinho implica no aumento da temperatura e para cada caso, existe uma temperatura limite ideal de trabalho. O aumento da temperatura pode ser vantajoso ou não para o processamento (SURYANARAYANA, 2001).

2.1.7 Tempo de moagem

O tempo de moagem é outro fator importante, se não o mais importante no processamento por MAE. O tempo ao qual a amostra será processada se dá em função de um conjunto de variáveis: tipo de moinho, temperatura, velocidade e é característica também do material processado. Nem sempre um maior tempo de moagem implica em melhores resultados, em alguns casos pode haver contaminação, assim como, formação de algumas fases micro estruturais indesejáveis, resultados de um longo tempo de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

2.1.8 Corpos moedores

A utilização de corpos menores implica num maior número de corpos moedores por unidade de volume, gerando uma maior frequência de impacto e tornando o processamento mais eficiente.

Os corpos moedores mais comuns são de aços de alta dureza, aço inoxidável, WC-Co salvos alguns processamentos especiais (TAKIMI,2004).

2.1.9 Razão de corpos moedores em função da quantidade de matéria-prima

A razão entre corpos moedores e material identificado como BPR (*Ball-To-Powder-Ratio*), atua diretamente no tempo de moagem. Quanto maior for a razão BPR menor será o tempo de moagem requerido. É fácil de entender esta relação,

quando a razão BPR é alta, maior será a frequência de colisões por unidade de tempo e maior será a energia transmitida (SURYANARAYANA, 2001).

2.1.10 Atmosfera de moagem

O maior problema relacionado à atmosfera de moagem está na possibilidade de contaminação da matéria prima a ser processada. Por isso os materiais são processados em atmosferas inertes ou sob o efeito de vácuo.

Os gases inertes mais utilizados para ocupação da atmosfera de trabalho são o Argônio e o Hélio. A utilização do gás nitrogênio (N_2), gás relativamente mais barato, induz a formação de nitretos, sendo assim, a menos que a formação de nitretos seja objetivo do processamento, não se utiliza o N_2 como inerte (SURYANARAYANA, 2001).

2.1.11 Temperatura

A temperatura de moagem tem um efeito expressivo no processamento por MAE, principalmente na produção de materiais nano estruturados, onde ocorrem processos de difusão na formação de fases cristalinas, fases intermetálicas, amorfas e na redução do tamanho de grãos.

O aumento da temperatura no decorrer do processo de moagem, é explicado principalmente pela transferência de energia gerada pelos impactos entre corpos moedores, amostra e parede onde parcelas dessas energias são dissipadas em forma de calor (SURYANARAYANA, 2001).

2.2 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA (LMF)

As ligas com memória de forma representam uma classe de materiais particulares que a cada dia ganha destaque e mais interesse de pesquisa, devido à grande aplicabilidade nos mais diversos setores industriais, biomedicina e odontologia.

O termo Efeito Memória de Forma (EMF) é usado para denominar uma classe de materiais que podem sofrer uma deformação plástica a uma temperatura relativamente baixa, de modo que quando exposto a uma temperatura maior, retorna à forma anterior a deformação (JACKSON et al., 1972).

As pesquisas iniciais que surgiram como avanço científico para a concepção do EMF se deram por volta dos anos de 1890. Adolf Martens observou a fase martensítica em alguns metais. A partir de então se desencadeou no século seguinte um intenso interesse de pesquisas acerca do tema. O termo transformação martensítica termoelástica surgiu para explicar o fenômeno de transformação reversível da martensita em 1949 (LAGOUDAS, 2008).

Mesmo depois das descobertas citadas, foi somente em 1963 que o pesquisador Buehler e sua equipe observou o efeito memória de forma em ligas equiatômicas de Níquel- Titânio (Ni-Ti), avançando-se assim significativamente na tecnologia do uso de ligas memória de forma (LAGOUDAS, 2008).

Outras ligas, se não a Ni-Ti, também apresentam o EMF, tais como Ag-Cd, Cu-Sn e Fe-Pt. No entanto as características particulares do Ni-Ti, tais como; boa resistência mecânica, boa biocompatibilidade e boa resistência a corrosão, fizeram dessa a liga com maior nível de exploração comercial. As primeiras aplicações das ligas Ni-Ti se deram em acoplamentos hidráulicos de aviões, navios e submarinos seguidos de satélites e na área ortodôntica. Hoje, estas ligas foram bastante estudadas e desenvolvidas, atuando nos mais diversos segmentos: naval, nuclear, aeronáutico, robótico, ortopédico, automotivo, médicos, entre outros (DUERIG, 2002; FUNAKABO, 1987).

2.3 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

A martensita, resultado de uma Transformação Martensítica (TM), é uma solução sólida substitucional ou intersticial induzida termicamente ou mecanicamente à estrutura da liga. Em consequência, tem-se a presença de relevo de superfície, imperfeições de rede, planos de hábito e relações de orientação. Inicialmente, a TM consiste em uma deformação por cisalhamento resultado de movimentos cooperativos de átomos, que propiciam uma correspondência de rede, entre a fase matriz e a fase martensítica. Estes pequenos movimentos atômicos, pequenos em relação à distância interatômica, são suficientes para uma mudança macroscópica associada ao processo de EMF e Efeito Pseudoelástico ou Superelasticidade (EPE) (OTSUKA; WAYMAN, 1998; PORTER, 1992).

As transformações martensíticas consistem na transformação de fase sem que haja difusão de átomos, uma vez que ocorrem em temperaturas baixas. É definida como uma mudança ordenada dos átomos e de uma expansão da rede austenita. Essa mudança se baseia em um leve deslocamento dos átomos através de um processo de cisalhamento o que dá origem a estruturas metaestáveis. Depois que acontece o processo de cisalhamento ocorre então a nucleação e o crescimento a uma taxa muito alta de grãos de martensita no interior da matriz austenita (KHACHIN, 1989).

Alguns fatores podem afetar a transformação martensítica, como a cristalografia da fase matriz, composição da liga e o estado de tensão antes e durante a transformação. Para materiais nanoestruturados, a alta concentração de defeitos assim como o tamanho reduzido dos cristais pode afetar a estabilidade térmica da transformação (FERREIRA, 2015).

As transformações martensíticas podem ser termicamente induzidas ou mecanicamente induzidas. O fenômeno termodinâmico é governado pela diferença de energia livre de Gibbs apresentado na fase Austenita, na fase Martensita e no trabalho mecânico (movimento atômico).

As transformações martensíticas que caracterizam o EMF e EPE nas ligas NiTi podem apresentar de duas maneiras: através da reversibilidade da fase martensítica B19' (monoclínica) para austenita B2 (cúbica) ou por duas etapas de transformação, onde ocorre o aparecimento da fase intermediária R (trigonal) ou B19 (hexagonal) (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

Em ligas NiTi com a adição de Fe, ocorre o aparecimento da fase R, esta transformação B2->R ocorre de forma cíclica e com baixa histerese ($\sim 2^\circ\text{C}$) apresentando uma recuperação de forma de cerca de 0,8% (INAMURA et al., 2006; KRISHNAN, et al, 2008).

Xu (1999) estudou as transformações martensíticas de uma liga $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_2$ fundidas em forno a vácuo de alta frequência a 900°C por 24 horas observando um ciclo de transformação que variava de -60°C a 12°C .

A Figura 1 esquematiza os tipos de transformações martensíticas existentes para ligas a Base de Ni-Ti.

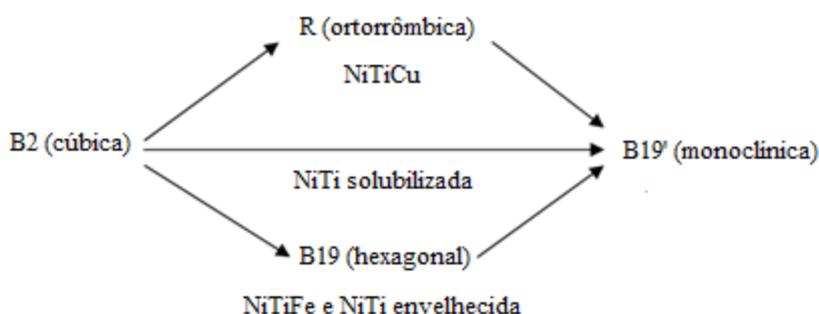


Figura 1- Esquema dos tipos de transformações martensíticas.

Fonte: Adaptado de OTSUKA; WAYMAN, (1998).

Nota-se que a fase B2 solubilizada tende, a partir do resfriamento, a se transformar de forma espontânea diretamente em B19', enquanto que ligas NiTiFe tendem a se transformar em B19' a partir da fase intermediária B19 e R (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

Para Otsuka e Wayman (1998) "As temperaturas de transformação podem ser determinadas medindo-se algumas propriedades físicas em função da temperatura". Por definição as temperaturas de transformação são:

- M_i : Temperatura inicial da transformação austenita em martensita no resfriamento.
- M_f : Temperatura de fim da transformação martensítica.
- A_i : Temperatura de início da reversão da martensita em austenita no aquecimento.
- A_f : Temperatura de fim da reversão da martensita em austenita. Esta é a temperatura acima da qual a martensita torna-se totalmente instável.

A Figura 2 apresenta um esquema do ciclo de transformação martensítica que dá a liga característica de efeito memória de forma.

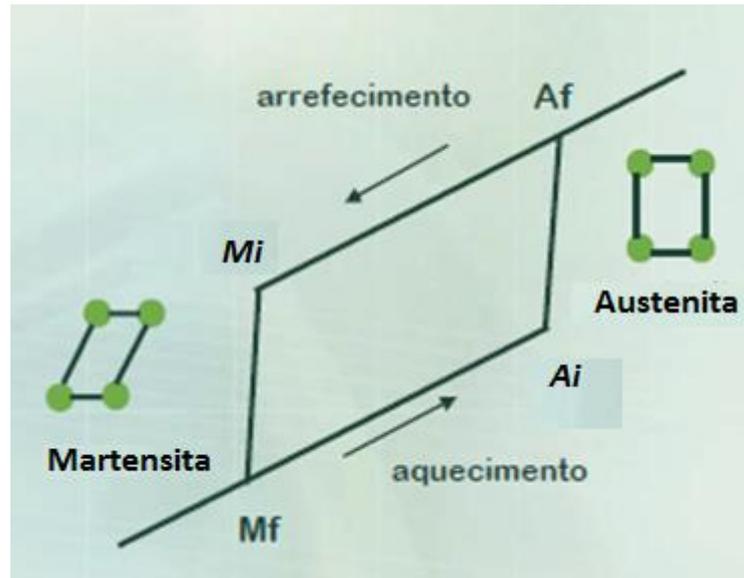


Figura 2- Esquema do ciclo de transformações martensíticas que dão origem ao efeito memória de forma.

Fonte: Adaptado de OTSUKA; WAYMAN, 1998.

A origem de EMF se dá a partir da presença das TM reversíveis sob aquecimento, ocorrendo quando a deformação ocorre abaixo da temperatura M_f (estado totalmente martensítico), ou em temperaturas entre M_f e A_i (parcialmente martensítico), e aquecida acima da temperatura A_f em que a martensita torna-se instável.

Otsuka e Wayman (1998), apresentam um modelo simplificado a partir de um mono cristal de austenita de modo a facilitar a compreensão do mecanismo de EMF. A Figura 3 apresenta esquematicamente o mecanismo do EMF.

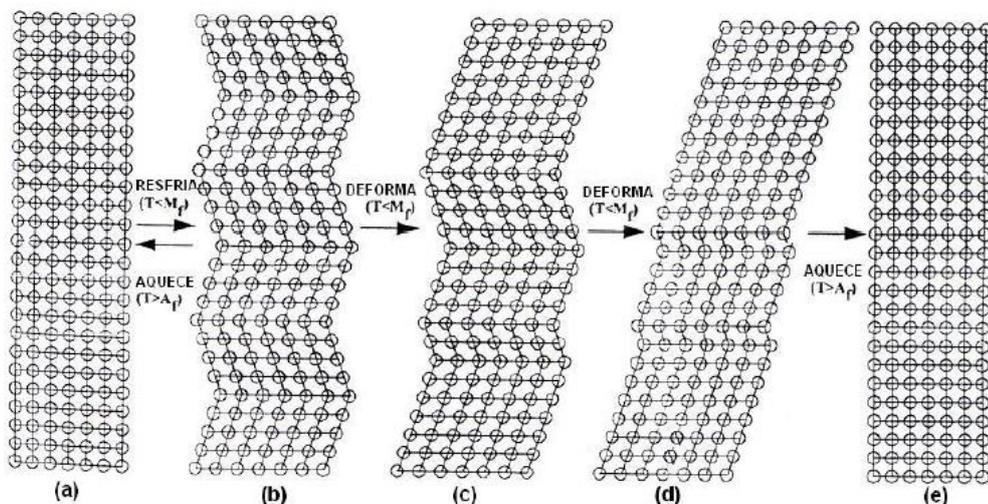


Figura 3- Mecanismo do EMF.

Fonte: OTSUKA; WAYMAN, (1998).

Quando ocorre o resfriamento, da fase austenita até uma temperatura inferior a M_f , o mesmo pode transformar-se em até 24 variantes de martensitas, sem mudança de forma macroscópica. A Figura 3b mostra duas dessas variações. Agora, se uma tensão externa for aplicada, ocorre a movimentação por cisalhamento dos contornos de macla compensando a força da tensão. Como pode ser observado nas Figuras 3c e 3d, a martensita tende a se orientar em uma única direção, essa modificação causa uma deformação em escala macroscópica. Assim, o monocristal de martensita formado com a deformação em temperatura inferior a M_f se transforma em monocristal de austenita durante o aquecimento, e restaura a forma ou o tamanho original (EMF) ao atingir a temperatura A_f , este fenômeno é representado pela Figura 3e (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

O efeito memória de forma pode se apresentar de duas maneiras: unidirecional ou bidirecional, essa variação acompanha o comportamento mecânico do material em relação ao ciclo térmico. O comportamento mais trivial é o unidirecional, que são aqueles materiais que apresentam uma recuperação de forma em alta temperatura, mas o resfriamento posterior não leva o material ao estado deformado. Neste caso, o EMF tem comportamento irreversível e um novo ciclo só será possível sob uma nova deformação no estado martensítico e um novo aquecimento acima da temperatura A_i . Ligas que apresentam EMF unidirecional podem ser treinadas e condicionadas a possuírem memória de forma reversível (EMF bidirecional) de modo que a amostra sofre um alongamento na transformação austenita-martensita e uma contração na transformação reversa, repetidamente a cada ciclo térmico (STOECKEL, 1989).

A superelasticidade, chamada também de Efeito Pseudoelástico (EPE), consiste na capacidade do material recuperar-se de uma deformação que supera seu limite elástico, quando é removida a tensão de carregamento, voltando a sua forma original. Tal recuperação é explicada pela indução da martensita por uma tensão mecânica em temperaturas onde a austenita é normalmente estável, ou seja, ocorre a transformação reversa no descarregamento. Esta recuperação acontece a temperaturas constantes e podem atingir um valor de 10% (OTSUKA; WAYMAN, 1998).

2.4 LIGAS NI-TI

As ligas formadas por Níquel e Titânio (Ni-Ti) também chamadas Nitinol, receberam este nome em homenagem ao laboratório de armas navais da marinha americana (*Naval Ordnance Laboratory- NOL*), obteve a partir de então grande destaque por suas propriedades mecânicas, superelásticas e de biocompatibilidade (LAGOUDAS, 2008).

As ligas Nitinol, que apresentam EMF, tem como base o composto intermetálico equiatômico NiTi. Tal composto é caracterizado pela solubilidade de Ni e Ti, assim como de outros metais. Esta ampla flexibilidade de solubilização de elementos, permite se trabalhar na adição de outros elementos, a fim de se obter modificações significativas nas propriedades mecânicas, estruturais e temperaturas de transformação da liga. Nas ligas Ni-Ti é comum um excesso do elemento Ni, aproximadamente 1%, é também comum à inserção de terceiros elementos como Fe e Cr que possibilitam a diminuição da temperatura de transformação. Muitas vezes, o Cu também pode ser inserido como terceiro elemento reduzindo a histerese de transformação assim como a tensão necessária para ceder a martensita. Alguns elementos, no entanto, são indesejáveis na microestrutura da liga, como por exemplo Oxigênio e o Carbono os quais interferem na temperatura de transformação e atrapalham nas características mecânicas do material (EGGELER et al., 2006).

O grupo de ligas resultante do sistema Ni-Ti apresentam propriedades interessantes, atrativas comercialmente para a indústria de engenharia de materiais e médica. As ligas ricas em Níquel, particularmente recebem um interesse especial uma vez que se pode ajustar a temperatura de transformação de fase pela quantidade de Ni. Essas temperaturas de transformação são de importância destacável no ponto de vista tecnológico, já que determinam, entre outras propriedades, a temperatura de atuação do EMF e define propriedades termodinâmicas e cinéticas do material (EGGELER et al., 2006).

Matsumoto (1991), a partir de seus resultados experimentais, concluiu em seu trabalho a possível adição de um terceiro elemento à liga NiTi, desde que o elemento adicional apresentasse pressão de vapor inferior a 1Pa e temperatura de fusão menor que 2273° C, sendo assim viável a adição de elemento como Fe, Co, Au, Pd entre outros na preparação de ligas NiTi com pequenas variações de composição.

Yadav et al. (2010), comparou em seu trabalho duas ligas fundidas em forno por indução de rádio frequência de composição $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ e $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_4$ observando que a substituição por Fe favorece a formação da fase NiTi em decorrência da diminuição da fase Ti_2Ni .

É necessário um controle rigoroso e detalhista da composição da liga pois as temperaturas de transformação são muito sensíveis a qualquer variação. Isso torna o processo de fabricação um tanto quanto complicado tecnicamente além de se exigir equipamentos precisos quando se quer alcançar uma composição precisa que permita ajustar a temperatura de transformação e as propriedades mecânicas do material (DLOUHÝ et al., 2006).

2.5 BINÁRIO Ni-Ti

O diagrama de fases do sistema Ni-Ti atualmente aceito, mostrado na Figura 4, é baseado no trabalho de Agraval et al., (2010). Este sistema apresenta como fases sólidas estáveis as seguintes fases: Ni_{ss}, Ti_{ss}, TiNi₃, TiNi e Ti₂Ni.

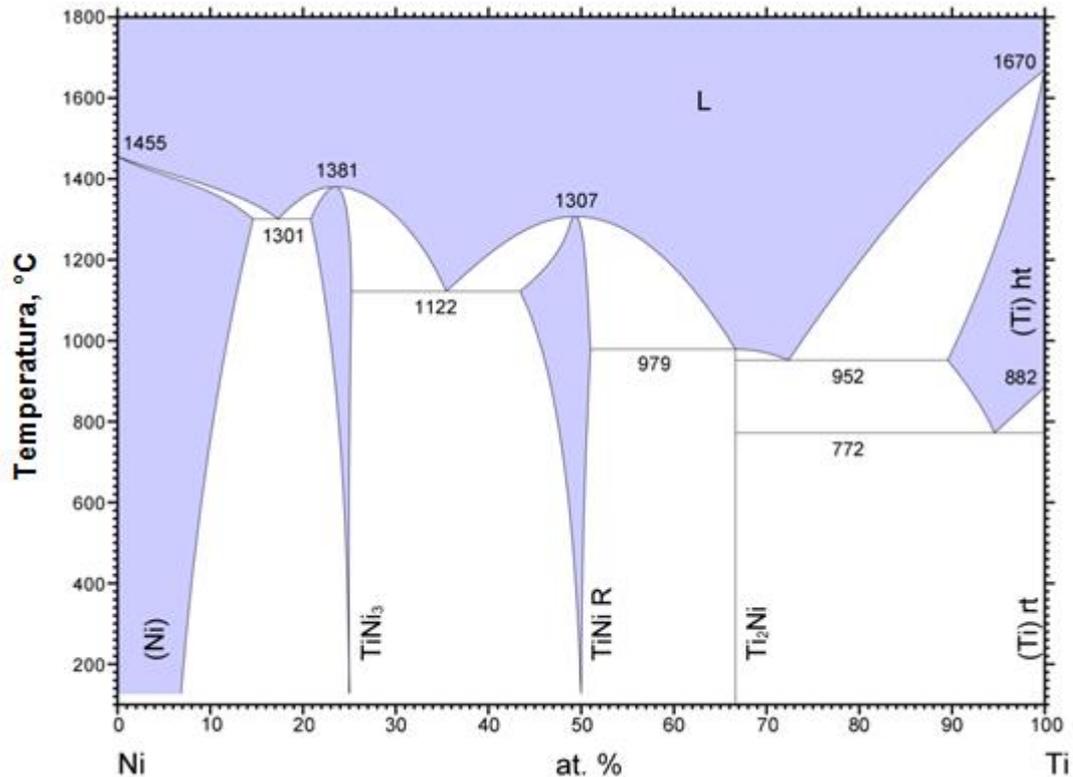


Figura 4- Diagrama de fases sistema Ni-Ti.

Fonte: Agraval et al., (2010).

No centro do diagrama da Figura 4, há uma região estreita de composição que varia de 49 a 51 (%at) de Ti na qual se caracteriza as ligas Nitinol com EMF. Nota-se que para uma faixa bem restrita de temperatura (acima de 600°), próxima a regiões de composição equiatômicas, há uma região de fase única denominada austenita B2. A fase B2 consiste em uma solução sólida substitucional de Ni e Ti, com estrutura cristalina CCC (Cúbica de Corpo Centrado). Na vizinhança da região de B2 são observadas outras duas fases monofásicas: Ti₂Ni (com maior teor de Ti) e a fase TiNi₃ (com maior teor de Ni) (KHACHIN,1989).

Na região B2 (região central), lado rico em Ni, há uma relação interessante entre temperatura e limite de solubilidade onde se consegue facilmente o endurecimento por precipitação. Tal fenômeno pode ocorrer por dois mecanismos: a

partir de um resfriamento lento de uma alta temperatura ou pelo envelhecimento da liga em diferentes faixas de temperatura após o tratamento térmico de têmpera.

Segundo Otsuka e Wayman (1998), em uma liga $Ni_{52}Ti_{48}$, há três faixas de temperatura de envelhecimento em relação a decomposição:

1. Abaixo de $680^{\circ}C$ precipitando Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 e $TiNi_3$;
2. Entre 680° e 750° precipitando Ti_2Ni_3 ;
3. Entre 750° e 800° precipitando $TiNi_3$.

Os autores ressaltam ainda a fase metaestável Ti_3Ni_4 , a qual aparece nos primeiros estágios de temperatura de envelhecimento, que se apresentam em placas finas estáveis na estrutura B2 e formam regiões de deformação à sua volta aumentando a resistência da matriz e melhorando o comportamento de EMF e EPE.

Já no lado rico em Ti, as ligas não podem ser endurecidas por precipitação, precipitando Ti_2Ni , uma vez que o limite de solubilidade é quase vertical, (Figura 4) (OTSUKA; KAKESHITA, 2002; OTSUKA; WAYMAN, 1998).

Os processos de precipitação podem ser utilizados para ajustar as temperaturas de transformação responsáveis pelo EMF e EPE de acordo com o que se espera do desempenho da liga.

O que se observa é que as ligas Nitinol, e mesmo as ligas acrescidas de outro elemento, situadas nessa região central equiatômica, são ligas polimórficas, ou seja, podem apresentar duas ou mais fases. O EMF é caracterizado então pelas transformações entre estas fases. No lado de maior teor de Ni, o limite de solubilidade deste elemento na fase Ni-Ti diminui com a diminuição da temperatura até $500^{\circ}C$, a partir deste ponto se torna desprezível, já no lado com maior teor de Ti, o limite de solubilidade é praticamente vertical, ou seja, independe da temperatura. Sendo assim, temos que em ligas com valores maiores que 50 (%at) de Ni há a tendência da decomposição da fase Ni-Ti em $TiNi_3$. Em decorrência dessa decomposição ocorre, geralmente, o surgimento de duas fases intermediárias Ti_3Ni_4 e Ti_2Ni_3 (DLOUHÝ et al., 2006).

A fase Ti_3Ni_4 é determinante na melhora das características do EMF e EPE (Efeito Pseudoelástico), pois ao se precipitar forma plaquetas finas que intensificam essas propriedades. No processamento das ligas são realizados tratamentos termomecânicos a fim de facilitar a precipitação dessas plaquetas metaestáveis a fim de evidenciar o EMF e o EPE (DLOUHÝ et al., 2006).

Para Otsuka e Wayman (1998), ligas com 50,5 (%at) ou mais de Ni são consideradas ricas em Níquel, abaixo desse valor são denominadas pobres em Ni. As ligas ricas em Níquel também apresentam essas plaquetas de Ti_3Ni_4 . A precipitação ocorre nas regiões de contorno de grão e é proveniente da redistribuição de forças na microestrutura.

Nas ligas de Ni-Ti obtidas a partir do processamento da matéria prima por moagem de alta energia, são observadas quantidades grandes de compostos intermetálicos de Ni_3Ti e $NiTi_2$ assim como a fase B2. A simples presença dessas fases precipitadas na matriz da liga é capaz de prejudicar as propriedades da liga, para que isso não ocorra é necessário a não participação destas fases precipitadas nas transformações martensíticas (OTSUKA; WAYMAN,1998).

2.6 BINÁRIO Fe-Ni

O diagrama de fases aceito, o qual apresenta o sistema Fe-Ni, mostrado na Figura 5, é baseado no trabalho de Swazendruber et al., (1991). Este sistema apresenta como fases sólidas estáveis as seguintes fases: Fe, FeNi₃ e (Fe,Ni).

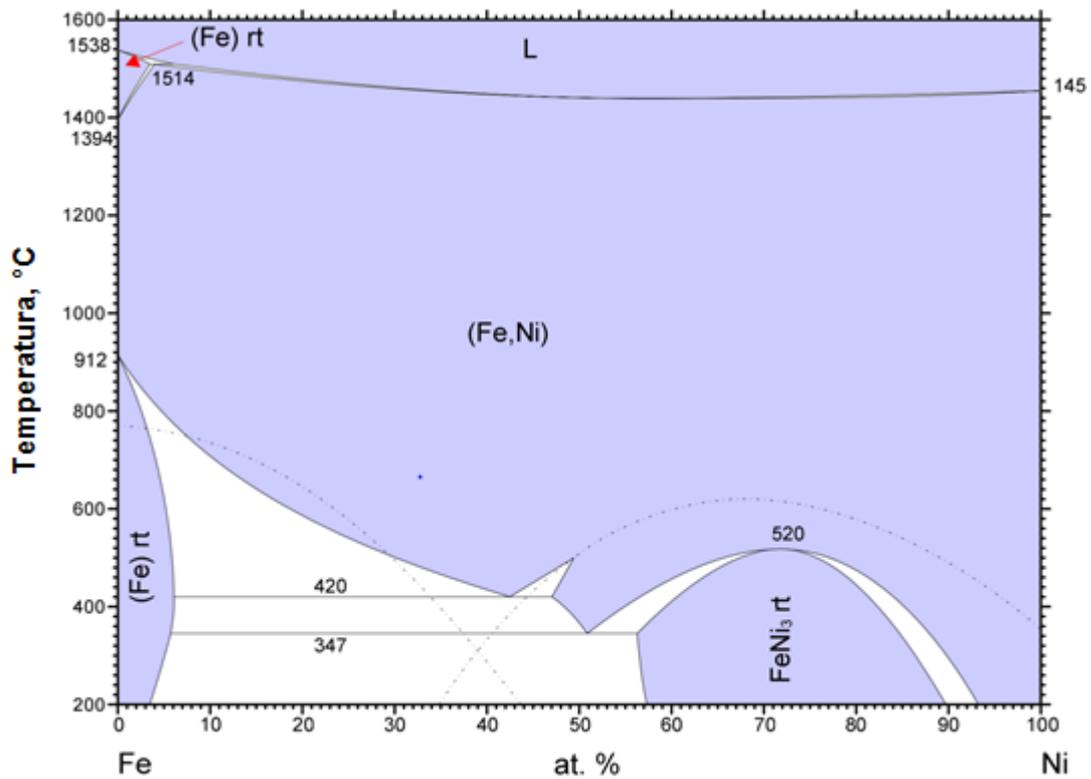


Figura 5- Diagrama de fases sistema Fe-Ni.

Fonte: Swazendruber et al., (1991).

2.7 BINÁRIO Fe-Ti

O diagrama de fases aceito, o qual apresenta o sistema Fe-Ti mostrado na Figura 6, é baseado no trabalho de Ohtani et al (2006). Este sistema apresenta como fases sólidas estáveis as seguintes fases: (Fe), TiFe_2 , TiFe , (Ti) e (Ti).

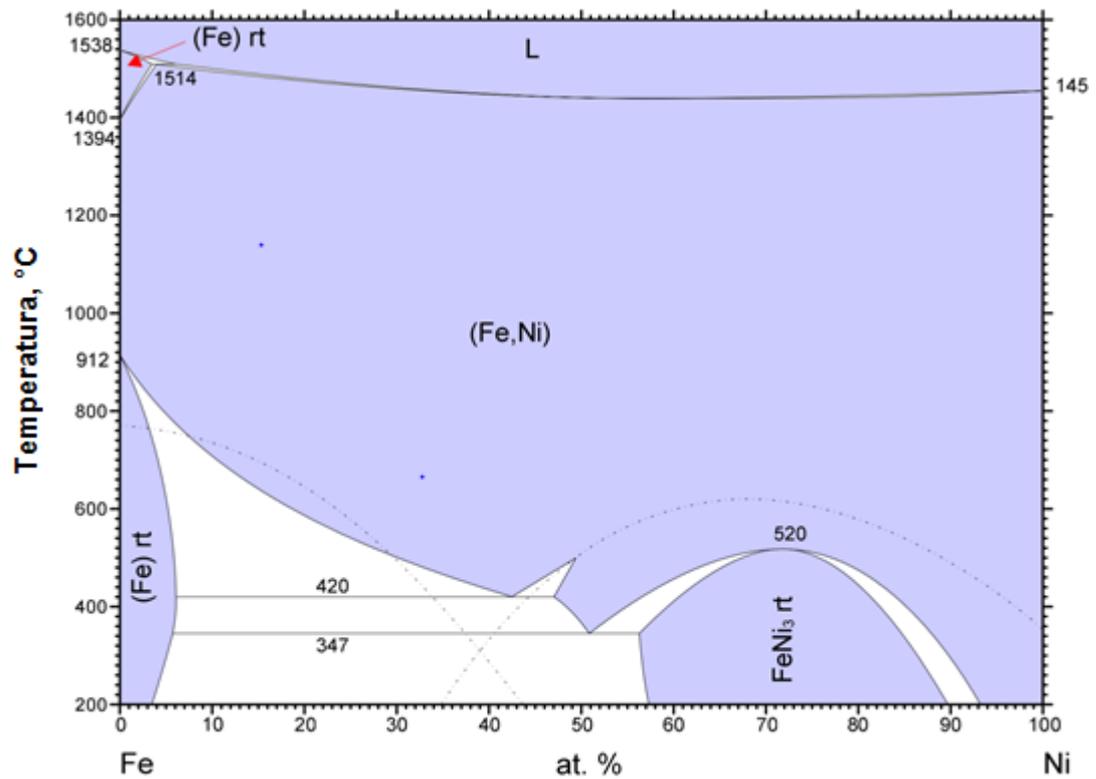


Figura 6- Diagrama de fases sistema Fe-Ti .

Fonte: Ohtani et al., (2006).

2.8 SEÇÃO ISOTÉRMICA Ni-Ti-Fe

Gupta (1990) apresenta em seu trabalho a seção isotérmica do sistema NiTiFe a 900°C, como podemos observar na Figura 7.

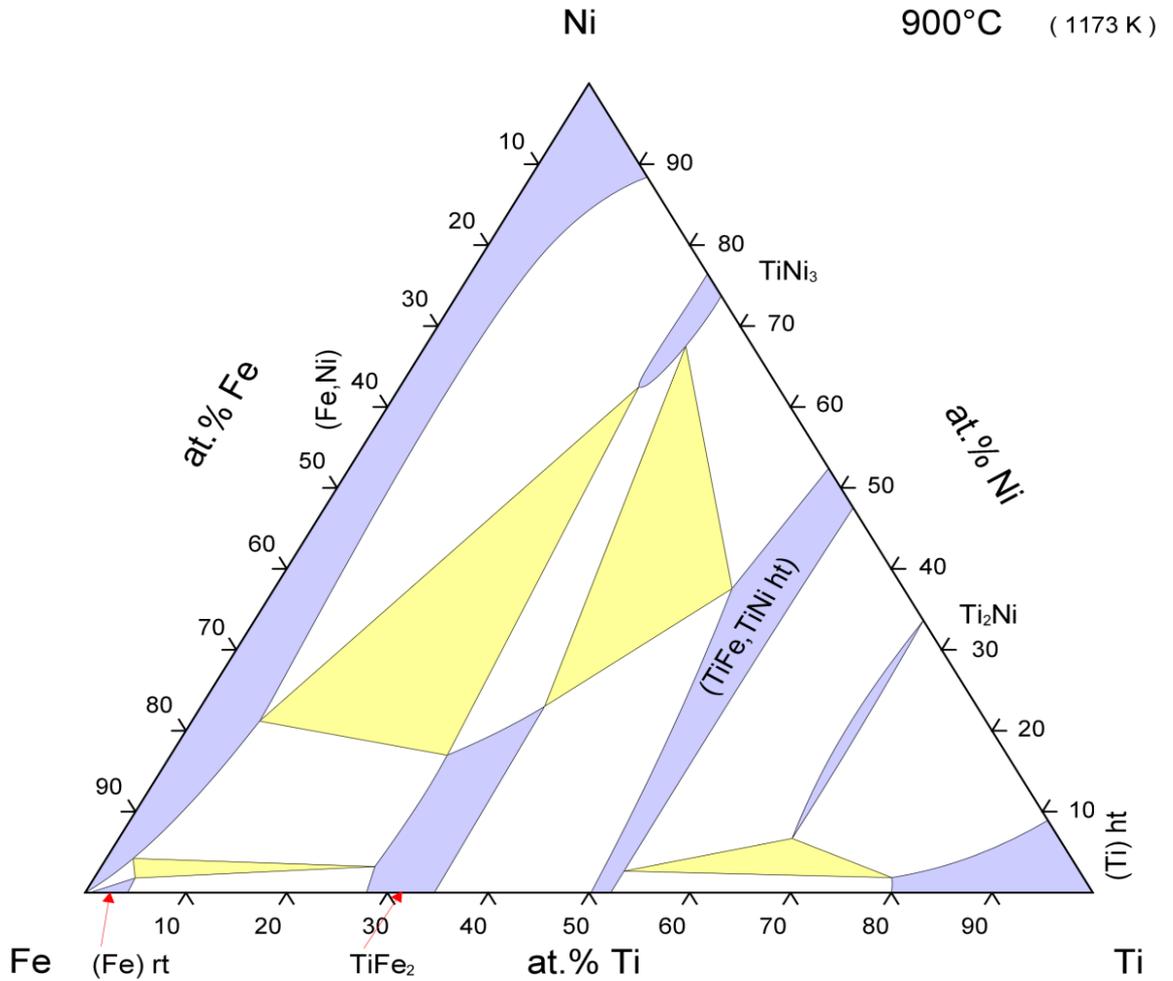


Figura 7- Seção Isotérmica do sistema NiTiFe.

Fonte: GUPTA (1990).

2.9 CORROSÃO DE UM METAL

A corrosão de um material metálico é definida como a deterioração do material por reações químicas, ou eletroquímicas, com o ambiente. Tais reações químicas são de características irreversíveis e acompanhadas da dissolução de um elemento presente na estrutura do material para um meio corrosivo. O processo corrosivo de natureza eletroquímica consiste em um contexto onde duas ou mais reações diferentes ocorrem simultaneamente e de modo espontâneo, tais reações ocorrem de duas maneiras: reações anódicas (oxidação) e reações catódicas (redução). Sendo assim os processos corrosivos envolvem necessariamente dois eletrodos de naturezas distintas, um anodo e um catodo. (CALLISTER, 2008).

Os processos corrosivos podem ser monitorados através do potencial de corrosão que nada mais é do que o potencial assumido por um metal em um meio de baixa resistência elétrica. Pode-se determinar o potencial de corrosão pela intersecção de curvas de polarização anódica e catódica. O potencial pode ser medido de maneira direta ou pode-se acompanhar seu valor ao longo do tempo. Chamamos de eletrodo de trabalho o metal que quer se medir o potencial de corrosão, e de eletrodo de referencia aquele que será comparado com o primeiro. Os eletrodos de referência mais utilizados nas medições eletroquímicas são os eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre (WOLYNEC, 2003).

2.10 PASSIVAÇÃO

O fenômeno de passivação é definido como a perda de reatividade química que alguns metais e ligas apresentam quando submetidos a condições ambientais específicas tornando-se inertes, ou seja, menos expostos aos processos corrosivos (CALLISTER, 2008; LIMA, 2007).

A passivação corresponde a formação de uma camada protetora superficial, resultado de um processo de oxidação do metal, a qual impede que essa reação prossiga. Existem duas teorias que explicam a natureza da formação destes filmes protetores: (SMITH, 1990).

- a) *Teoria do filme de óxido* – o filme é sempre um produto da reação de oxidação do metal (por exemplo, óxidos metálicos ou outros compostos) que passa a constituir uma barreira física entre este e o meio ambiente, diminuindo a velocidade da reação.
- b) *Teoria da adsorção* – Os metais que se passivam estão cobertos por filmes de oxigênio adsorvido quimicamente. Esta camada de oxigênio substitui as moléculas de H₂O adsorvidas normalmente e faz baixar a velocidade de dissolução anódica que envolve a hidratação dos íons metálicos.

O titânio, assim como as ligas de titânio, pertence ao seleto grupo de metais que apresentam a capacidade de auto-passivação, ganhando destaque pela excelente resistência a corrosão e boa biocompatibilidade. O filme formado é constituído de TiO₂. Segundo Hanawa (1999), este filme de TiO₂ presente na superfície das ligas de titânio regenera-se rapidamente se for destruído. De acordo com a teoria dos filmes passivos, o titânio possui simultaneamente uma superfície ativa e passiva que em contato com os eletrólitos apresenta um processo de contínua dissolução e precipitação.

Para a liga Nitinol, a camada passiva formada não permanece estável tanto quanto para o titânio, no entanto apresenta melhores resultados se comparada com aços inoxidáveis. Uma vez que o aço inoxidável também é constituído de Ni não se pode desconsiderar sua presença no filme passivo constituído em maior quantidade por TiO₂. Rondelli et al (2006), citado por Figueira (2008), comparou a liga de NiTi com a de aço inoxidável 316L e utilizando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) concluiu que o filme de proteção formado na liga Nitinol imerso

em solução tampão de fosfato (*PBS*) apresenta uma resistência superior ao formado no aço inoxidável 316L nas mesmas condições.

As curvas de polarização podem explicar o fenômeno de passivação de um metal, através de alguns parâmetros encontrados no processo de corrosão. A Figura 8 apresenta uma curva de polarização esquemática para um metal que exibe a camada passiva.

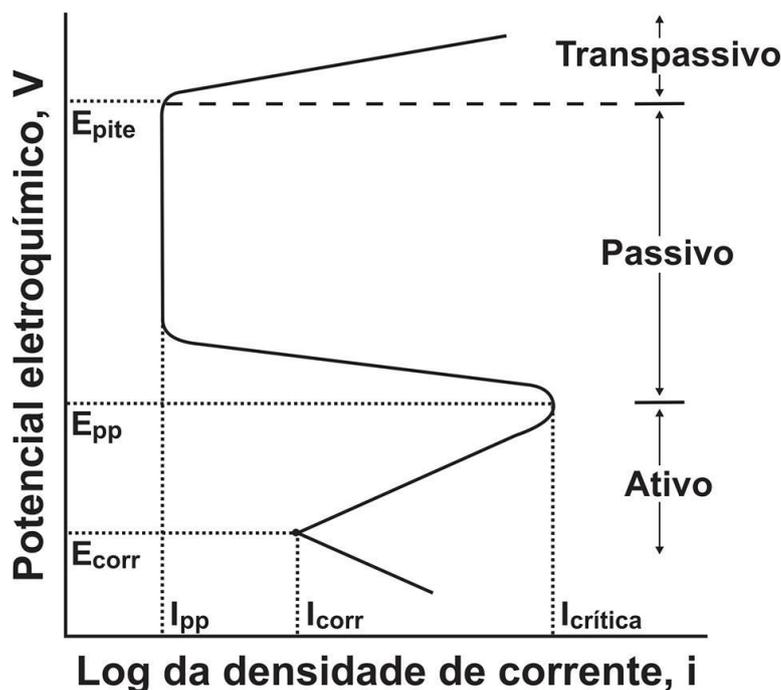


Figura 8- Curva de polarização esquemática para um metal que exibe a camada passiva.

Fonte: Adaptado de CALLISTER, (2008).

Na Figura 8, nota-se que o comportamento do material metálico pode ser definido em três regiões: Ativo, Passivo e Transpassivo. Na região Ativa, região de baixo potencial observa-se um comportamento linear, comportamento este igual ao de metais que não apresentam característica de formação da camada passiva, quando se aumenta o potencial elétrico acima do valor de E_{corr} (Potencial de corrosão), até valores que atinjam o E_{pp} (Potencial de Passivação), a densidade de corrente aumenta consideravelmente e atinge um valor crítico ($I_{critica}$) chamada de corrente de transição ativa-passiva. O intervalo de potencial entre estes dois pontos é que ocorre a formação de um filme passivo. (CALLISTER, 2008; MARTINS, 2006).

2.11 BIOCOMPATIBILIDADE DAS LIGAS NI-TI

A biocompatibilidade de um material qualquer é definida pelas reações do tecido adjunto ao material. Quando um material é introduzido ao corpo humano, este pode sofrer uma série de degradações a partir de mecanismos de corrosão, abrasão, tensão entre outros. No entanto a avaliação da biocompatibilidade de um material metálico é avaliada em termos da resistência a corrosão, obviamente outros fatores como a interação eletroquímica do material com o corpo, que pode ou não resultar na liberação de íons, além da toxicidade do material também são levados em consideração (SILVA,1989).

As ligas a base de Níquel-Titânio apresentam propriedades que as classificam como ligas potenciais para construção de elementos biocompatíveis com vasta aplicação na medicina e na ortodontia, destacando-se principalmente a boa resistência à oxidação proveniente do elemento Titânio (ORÉFICE; MANSUR, 2012).

A resistência à corrosão, e conseqüentemente a biocompatibilidade, das ligas Nitinol se dá principalmente pela presença do Titânio. Tal característica é atribuída pela formação de uma densa camada superficial de óxido com caráter anfótero a qual se forma quando o Titânio está exposto ao ar. Essa camada atribui ao material uma boa estabilidade em meios corrosivos (PONCIANO, 2010).

Apesar de bem tolerado pelo organismo a aplicação do Nitinol para biomateriais ainda é vastamente estudado e discutido no meio científico, pois tanto o Titânio quanto o Níquel são considerados tóxicos por muitos pesquisadores e são os principais reveses de biomateriais a base de aços inoxidáveis pela presença do Níquel e ligas de Titânio. Como as ligas Nitinol é composta pelo composto interatômico Ni-Ti, tem-se um elevado teor de níquel quando comparados com os aços inoxidáveis mais utilizados na medicina, no entanto o Níquel está estabilizado no composto interatômico e não inserido na estrutura para melhoria de propriedades mecânicas como na estrutura de aços inoxidáveis, com isso, a força de ligação entre os componentes é maior do que em elementos de liga, fazendo com que o Níquel não seja liberado na forma de íons (MORGAN, 2004).

Wever et al.(1997), concluiu em sua pesquisa que a liga Nitinol não proporcionou reações citotóxicas, alérgicas ou genotóxicas, e que, somadas a aceitação do organismo, tais ligas podem ser consideradas materiais biologicamente compatíveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas realizadas no trabalho estão apresentadas na Figura 9 por um diagrama de blocos.

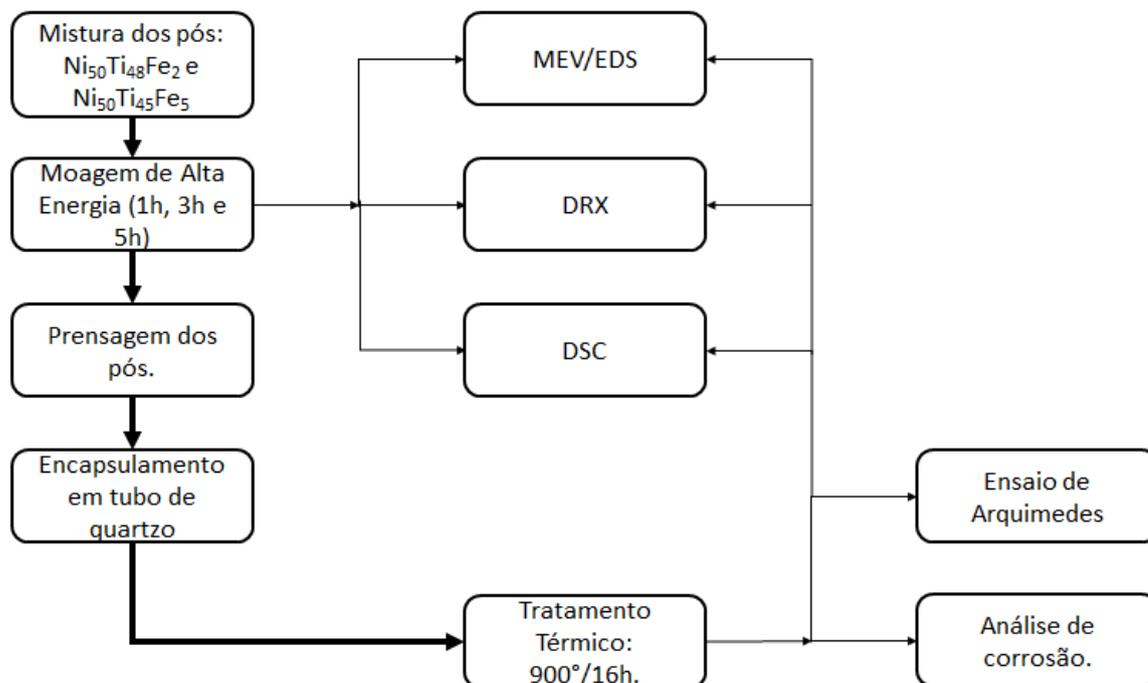


Figura 9- Diagrama de blocos das etapas da pesquisa.

Fonte: Do autor.

Foram utilizadas as seguintes matérias-primas para obtenção das ligas $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at): pós elementares de Ti (Alfa Aesar, pureza 99,9%), Ni (Alfa Aesar, pureza de 99,9%), Fe (Alfa Aesar, pureza 99,9%).

3.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

O processo de moagem de alta energia das ligas foi realizado em um moinho de bolas planetário Fritsh P-5 a temperatura ambiente. Para o processamento dos pós foram adotados os seguintes parâmetros: esferas de aço endurecido de 10 mm de diâmetro; velocidade de rotação de 300 rpm; relação de esferas/pós 10:1, vaso de 225ml de volume e atmosfera de Argônio. Tanto as esferas como o vaso são de aço endurecido.

As amostras foram submetidas à moagem e coletadas em diferentes tempos: 1h, 3h e 5h, foram manipuladas em atmosfera de argônio a fim de se minimizar o risco de contaminação assim como evitar perdas de matéria-prima.

3.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A calorimetria diferencial de varredura (DSC- *Differential Scanning Calorimetry*) foi realizada em um equipamento *NETZSCH STA 449F3* instalado no Laboratório LabMat na UNIFAL-MG. As análises foram realizadas em cadinho de alumina, atmosfera de argônio com range de temperatura de 30° a 1100°C a uma taxa de aquecimento de 10°/min. Para observar as possíveis transformações martensíticas nas ligas sinterizadas, o ensaio foi realizado com um range de temperatura de – 80C á 150°C e mesma taxa de aquecimento.

3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.

Os experimentos de difração de raios X dos pós de moagem de alta energia e das amostras tratadas termicamente foram realizados em equipamento de marca *Rigaku modelo Ultima IV* instalado na UNIFAL-MG, à temperatura ambiente, usando radiação de Cu-K. Os seguintes parâmetros foram adotados: tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, ângulo de difração de 10° e 80°, passo de 0,02°, tempo de contagem de 3s. A partir dos difratogramas de raios X, as fases presentes em pós e produtos consolidados foram determinadas com base nas fichas JCPDS (JCPDS, 1979) e com o auxílio do programa de computador *Powdercell* (NOLZE; KRAUS, 1998).

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para observação e estudo dos constituintes das misturas $Ni_{50}Ti_{45}Fe_5$ e $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ assim como as micro estruturas formadas após sinterização utilizou-se a técnica de Microscopia eletrônica de varredura.

Imagens das partículas de pós processados por moagem de alta energia e das ligas tratadas termicamente: $Ni_{50}Ti_{45}Fe_5$ e $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$, em seus respectivos tempos de moagem: 1h, 3h e 5h, foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com sistema de microanálise completo contendo espectrômetro

EDS, processador de sinais e computador, marca *Hitachi modelo TM 3000* instalado no Departamento de Engenharia de Materiais em Lorena. Os teores de Ni, Ti e Fe encontrados em fases das ligas foram obtidas por EDS-MEV, usando os padrões elementares internos em regiões com dimensões adequadas para evitar a interferência de fases vizinhas. Para a realização das análises as amostras foram embutidas a frio em resina, foi então realizado o lixamento partindo da lixa de granulometria 180 até a 2000 mesh, só então foi realizado o polimento das amostras a fim de se obter uma superfície ideal para a análise.

3.5 SINTERIZAÇÃO

As misturas de composição $Ni_{50}Ti_{45}Fe_5$ e $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$, em seus respectivos tempos de moagem: 1h, 3h e 5h, foram prensados em uma matriz metálica de 10 mm de diâmetro, utilizando-se uma força de 3 toneladas, a fim de se obter pastilhas circulares de corpo de prova para a realização da sinterização.

Foram obtidas 4 pastilhas para cada composição: $Ni_{50}Ti_{45}Fe_5$ e $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ e seus respectivos tempos de moagem: 1h, 3h e 5h.

As amostras obtidas foram encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera de argônio e sinterizadas. A temperatura de sinterização do forno foi de 900°C, na qual foram submetidas por 16 horas.

3.6 MASSA ESPECÍFICA (MÉTODO DE ARQUIMEDES)

A massa específica das amostras $Ni_{50}Ti_{45}Fe_5$ e $Ni_{50}Ti_{48}Fe_2$ em seus respectivos tempos de moagem: 1h, 3h e 5h, após tratamento térmico á 900°C por 16h, foi determinada por meio do Método de Arquimedes. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM B962-14. O líquido saturante utilizado foi água ($\rho_{\text{água}} = 0,9982\text{g/cm}^3$) e as massas das amostras foram determinadas em uma balança digital, com precisão de 0,01g.

Para a realização do ensaio mediu-se a massa a seco (m_s) das amostras, em seguida aplicou-se camadas de esmalte para a selagem da amostra e mediu-se a massa a seco com esmalte (m_e). Por fim, mediu-se a massa imersa aparente (m_i) e por meio da Equação 1 foi determinada a massa específica:

$$\rho = \frac{m_s \rho_{\text{água}}}{m_e - m_i} \quad (1)$$

Para a obtenção da densidade relativa utilizou-se a Equação 2, em que, dividiu-se a massa específica obtida pela Equação 1 pela massa específica teórica decada composição.

$$\rho_{\text{relativa}} = \left(\frac{\rho}{\rho_{\text{teórico}}} \right) * 100 \text{ (\%)} \quad (2)$$

A porosidade foi obtida por meio da Equação 3.

$$\text{Porosidade total} = 1 - \rho_{\text{relativa}} \quad (3)$$

Para medição somente dos poros abertos presentes nas amostras e previamente processadas por diferentes tempos de moagem, os ensaios convencionais de Arquimedes foram conduzidos sem a aplicação do esmalte, onde as amostras foram imersas em água por 24 horas.

3.7 ANÁLISE DE CORROSÃO

Os ensaios realizados para análise de corrosão foram realizados nas amostras: Ni₅₀Ti₄₅Fe₅ de tempo de moagem de 1 hora e Ni₅₀Ti₄₈Fe₂ de tempo de moagem de 1 hora, as quais apresentavam menor porosidade fator que afeta diretamente o resultado de corrosão. Utilizou-se a técnica de polarização por circuito aberto (OCP) e de polarização potência-dinâmica cíclica, com o objetivo de estudar a liberação de substâncias que podem ser nocivas ao organismo. As técnicas consistem na aplicação de um potencial elétrico o qual passa por uma varredura contínua em função do tempo medindo-se a corrente elétrica em função do potencial. Este procedimento segue a norma técnica ASTM G5-94 (2011).

Os ensaios foram realizados na UNIFAL Campos Poços de Caldas utilizando como solução eletrolítica o 1,5 SBF (*Simulated Body Fluid*) pH = 7,4 na temperatura de 36,5°C (temperatura corpórea), um potenciostato da marca *Metrohm: Autolab/PGSTART302*, conectado a uma célula eletroquímica de três eletrodos: um contra-eletrodo de platina de área igual a 2,1cm², um eletrodo de referência de

calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho constituído das pastilhas de Ni-Ti-Fe fixadas a um suporte de teflon. Os ensaios foram realizados três vezes a fim de se garantir a confiabilidade dos resultados.

No ensaio de polarização potencioestática, as curvas de polarização foram obtidas variando o potencial de corrosão (E) de -1,5 V (ECS) a + 3,0 V com passo de 0,001 V e velocidade de varredura de 0,001 V/s.

As pastilhas ensaiadas foram lixadas com lixas d'água de diferentes granulometrias variando de 180 a 600 mesh e área de trabalho foi de aproximadamente 0,785cm².

A Tabela 1 apresenta a composição da solução eletrolítica, o 1,5 SBF (*Simulated Body Fluid*) pH = 7,4.

Tabela 1- Composição da solução eletrolítica, o 1,5 SBF (*Simulated Body Fluid*) pH= 7,4.

Reagentes	1,5 SBF
NaCl	12,053 g
NaHCO ₃	0,533 g
KCl	0,338 g
K ₂ HPO ₄	0,264 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,467 g
HCl 1,0M	58,5 mL
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,579 g
Na ₂ SO ₄	0,108 g
((HOCH ₂) ₃ CNH ₂)	9,177 g
HCl 1,0M	0 a 7,5 mL

Fonte: (ASTM G5-94 ,2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE MISTURAS DE PÓS DE Ni-Ti-Fe

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e DSC das misturas de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) obtidas por moagem de alta energia nos tempos de 1h, 3h e 5h.

As Figuras 10, 11 e 12 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os pós de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) nos tempos de moagem de 1, 3 e 5 horas, respectivamente.

Observam-se nitidamente as mudanças nas partículas em decorrência do tempo de moagem, evidenciando assim o comportamento dúctil- dúctil no processo, característica das amostras. Nos componentes com essa característica prevalecem os mecanismos de soldagem durante o processamento. Podemos notar na liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ de tempo de moagem de 1 hora (Figura 10), o aglomerado de partículas menores em torno de partículas maiores, já nos pós de tempo de moagem de 3 horas, nota-se que as partículas já estão consolidadas em uma única partícula de tamanho maior, ou seja, as partículas menores em decorrência do tempo de moagem se fundiram às partículas maiores. Além disso, observa-se que em função do tempo de moagem, como notamos para liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ processada por 5 horas, temos uma homogeneização do tamanho das partículas.

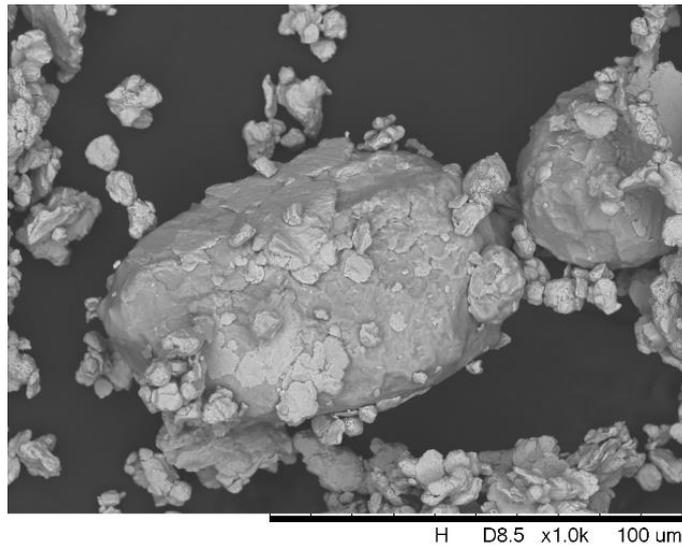
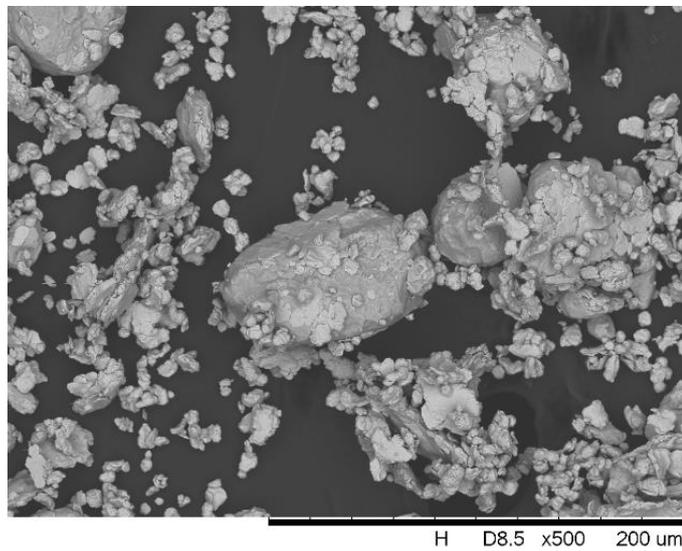
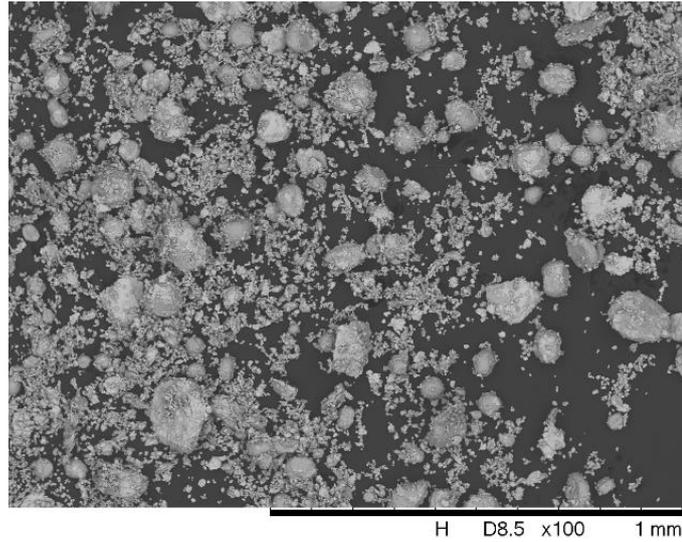


Figura 10- Imagens da mistura de pós Ni₅₀Ti₄₈Fe₂ (%at) moídas por 1 hora obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Fonte: Do autor.

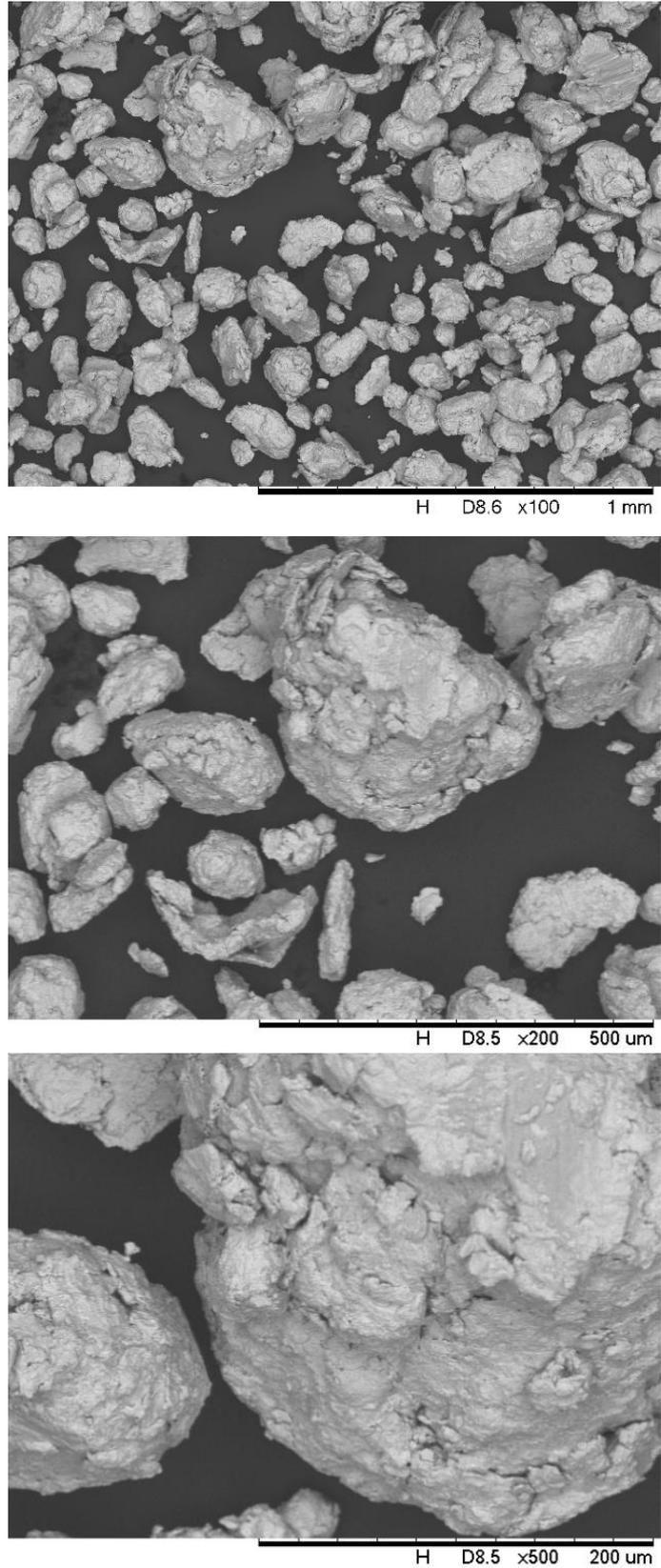


Figura 11 - Imagens da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) moídas por 3 horas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Fonte: Do autor.

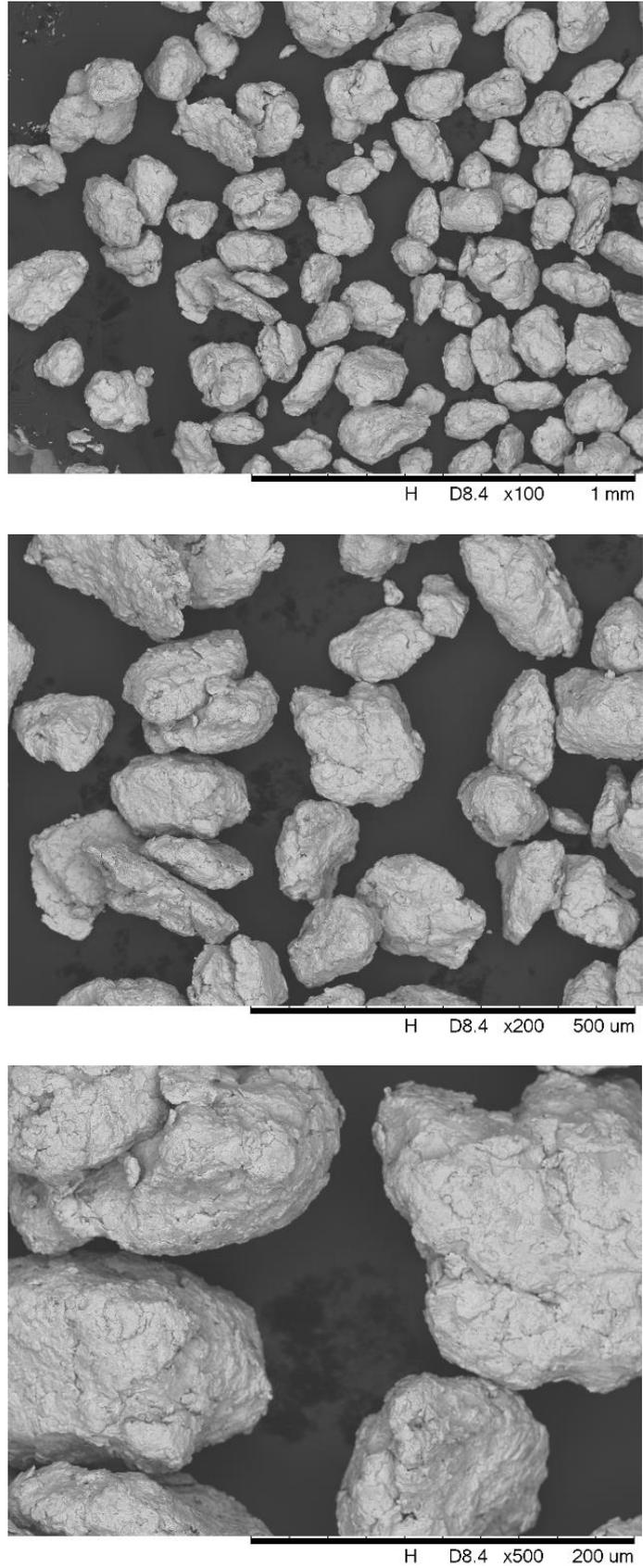


Figura 12- Imagens da mistura de pós de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) moídas por 5 horas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Fonte: Do autor.

Os espectros de difração de raios X da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) moídas por 1h, 3h e 5h, estão mostrados na Figura 13. Nota-se somente a presença de picos de Níquel, Titânio e Ferro, o que comprova que não houve a formação de nenhuma fase durante o processo de moagem de alta energia. Observa-se uma diminuição na intensidade e um ligeiro deslocamento referente aos picos principais do Níquel e do Titânio. Observa-se ainda, que conforme o tempo de moagem aumenta, há uma variação na intensidade e um ligeiro deslocamento do pico, ou seja, quando se aumenta o tempo de moagem ocorre um deslocamento do pico e diminuição da intensidade.

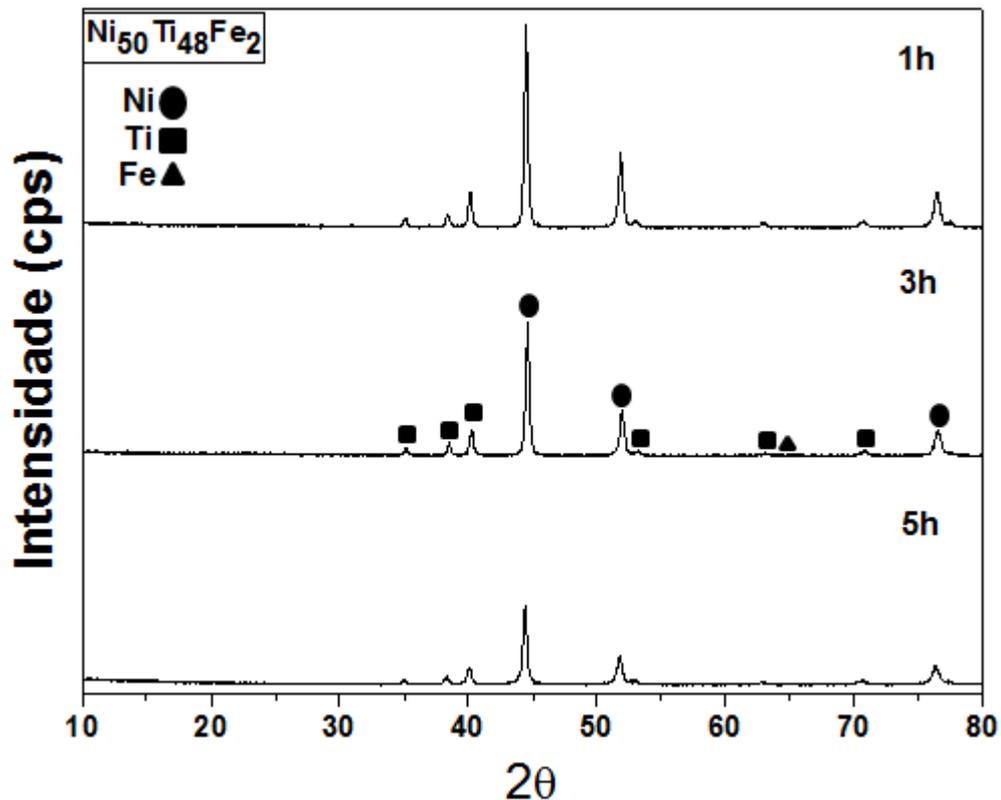


Figura 13- Espectros de difração de raios X da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) moídos respectivamente por 1, 3 e 5 horas.

Fonte: Do autor.

As Figuras 14 e 15 mostram uma comparação dos picos de Níquel e Titânio da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ nos diferentes tempos de moagem.

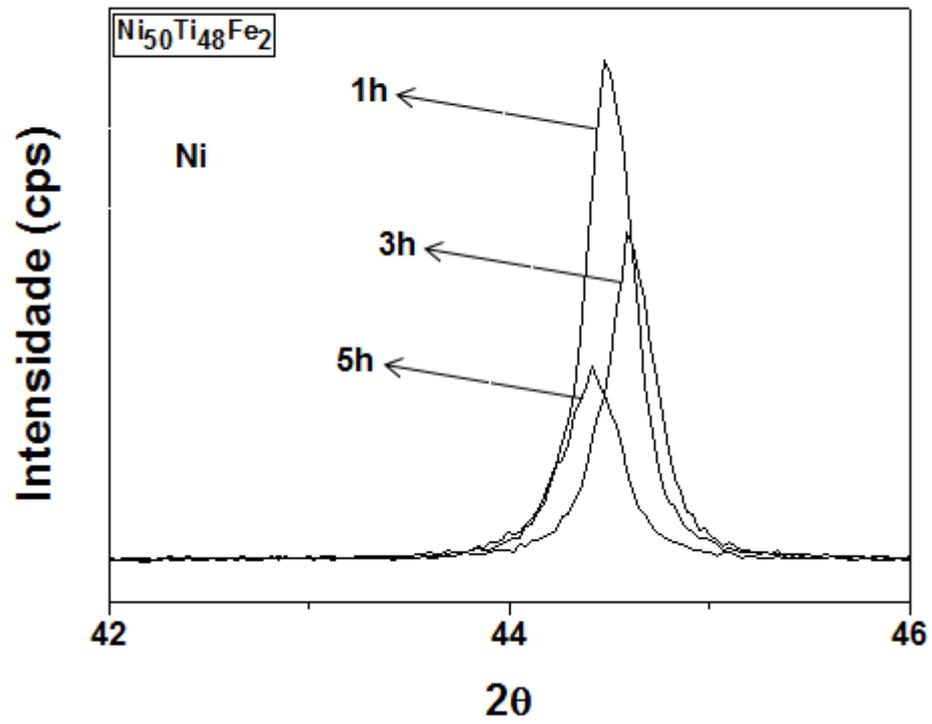


Figura 14- Pico principal do Ni na mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ nos tempos de moagem de 1h, 3h e 5h.

Fonte: Do autor.

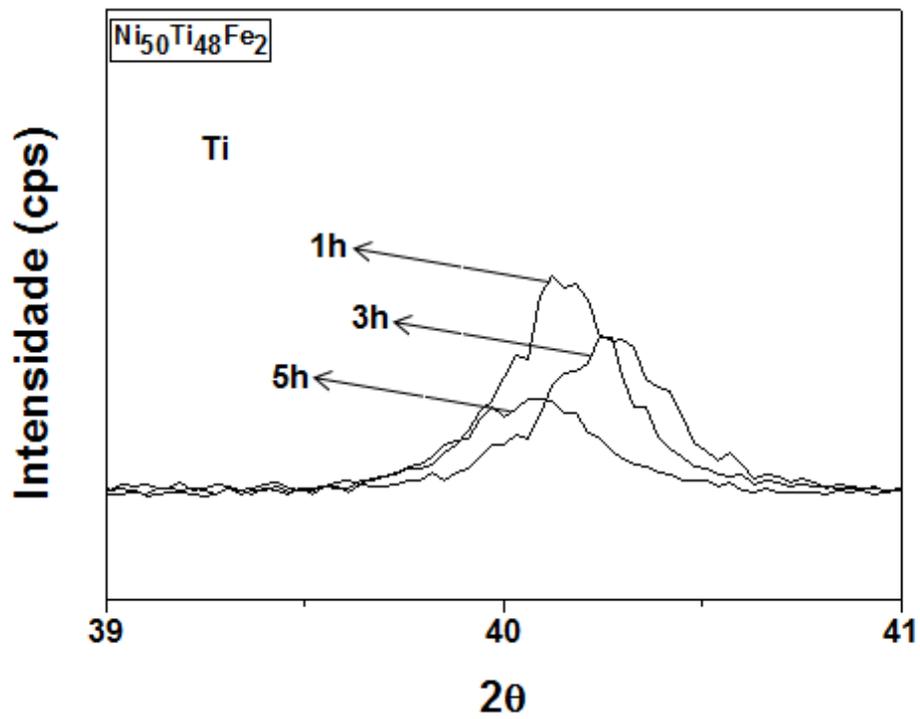


Figura 15- Pico principal do Ti na mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ nos tempos de moagem de 1h, 3h e 5h.

Fonte: Do autor.

Os deslocamentos dos picos do Ni podem estar relacionados com a mudança nos parâmetros de rede em função do tempo de moagem, que vai de 3,5247 Å em 1h, 3,5250 Å para 3h e 3,5205 Å para 5h. Tal fenômeno está relacionado com a severa deformação plástica sofrida pelo material, sugerindo a ocorrência de um desordenamento atômico dos compostos. Também ocorrem mudanças nos parâmetros de rede para o elemento Ti que é de 2,9486 Å para 1h, 2,9510 Å para 3h e 2,9382 Å para 5h.

A estabilidade estrutural do pó moído foi investigada por medidas de DSC. As Figuras 16, 17 e 18 mostram os termogramas de DSC registrados durante o aumento da temperatura para amostras de composição $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ nos respectivos tempos de moagem 1h, 3h e 5h.

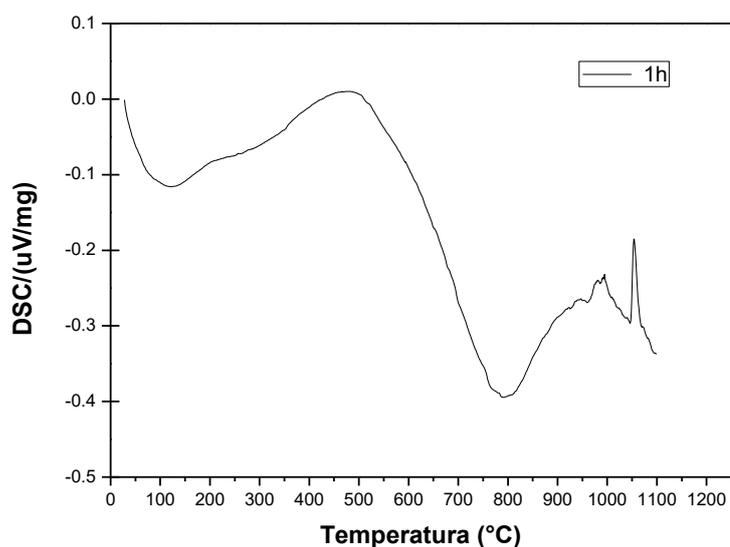


Figura 16- Termogramas de DSC para a mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ submetidos a moagem por 1h.

Fonte: Do autor.

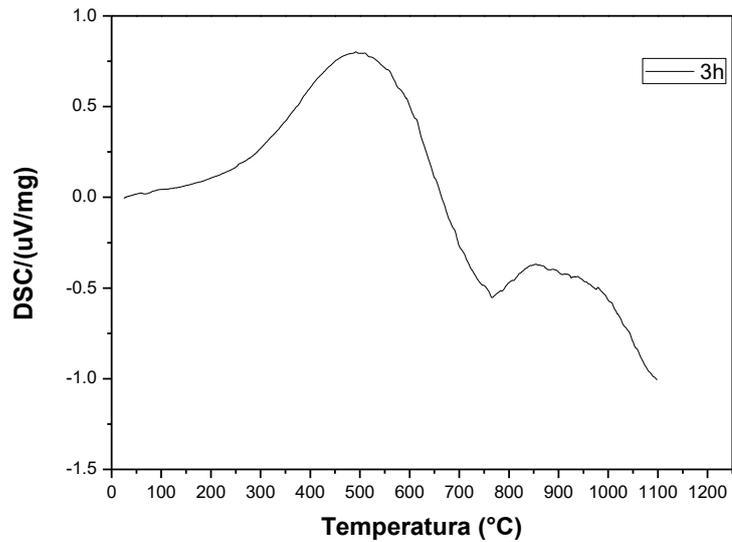


Figura 17- Termogramas de DSC para a mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ submetidos a moagem por 3h.
Fonte: Do autor.

As corridas de DSC (linha preta) nas Figuras 16 e 17 mostram uma absorção importante de energia térmica de 480°C até 800°C, o que pode estar associado a processos de difusão atômica. Também se pode observar nas corridas, um pico exotérmico em aproximadamente 480°C.

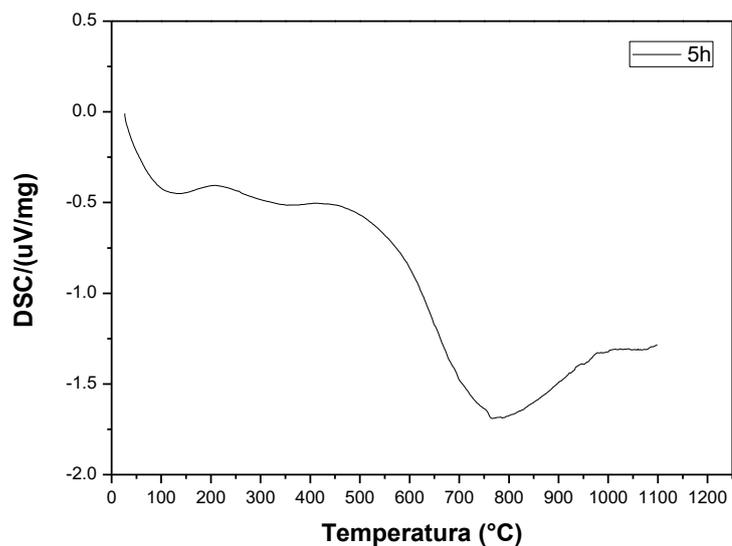


Figura 18- Termogramas de DSC para a mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ submetidos a moagem por 5h.
Fonte: Do autor.

Nota-se que para liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ submetidos à moagem por 5 horas, o pico exotérmico que ocorria por volta dos 480°C se torna ausente, persistindo apenas a absorção térmica de 400°C até 800°C . Este fenômeno pode ser resultado do maior tempo de processamento de moagem.

As Figuras 19, 20 e 21 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os pós de composição $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) nos diferentes tempos de moagem: respectivamente 1h, 3h e 5h.

O mesmo comportamento dúctil-dúctil pode ser observado para as amostras de composição $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at). O processo de soldagem, mecanismo predominante na moagem das amostras em questão, se consolida em função do tempo de processamento, onde as partículas menores em decorrência do tempo se fundem ao redor de partículas maiores, a partir daí ocorre a homogeneização e as partículas passam a ter formatos e tamanhos semelhantes.

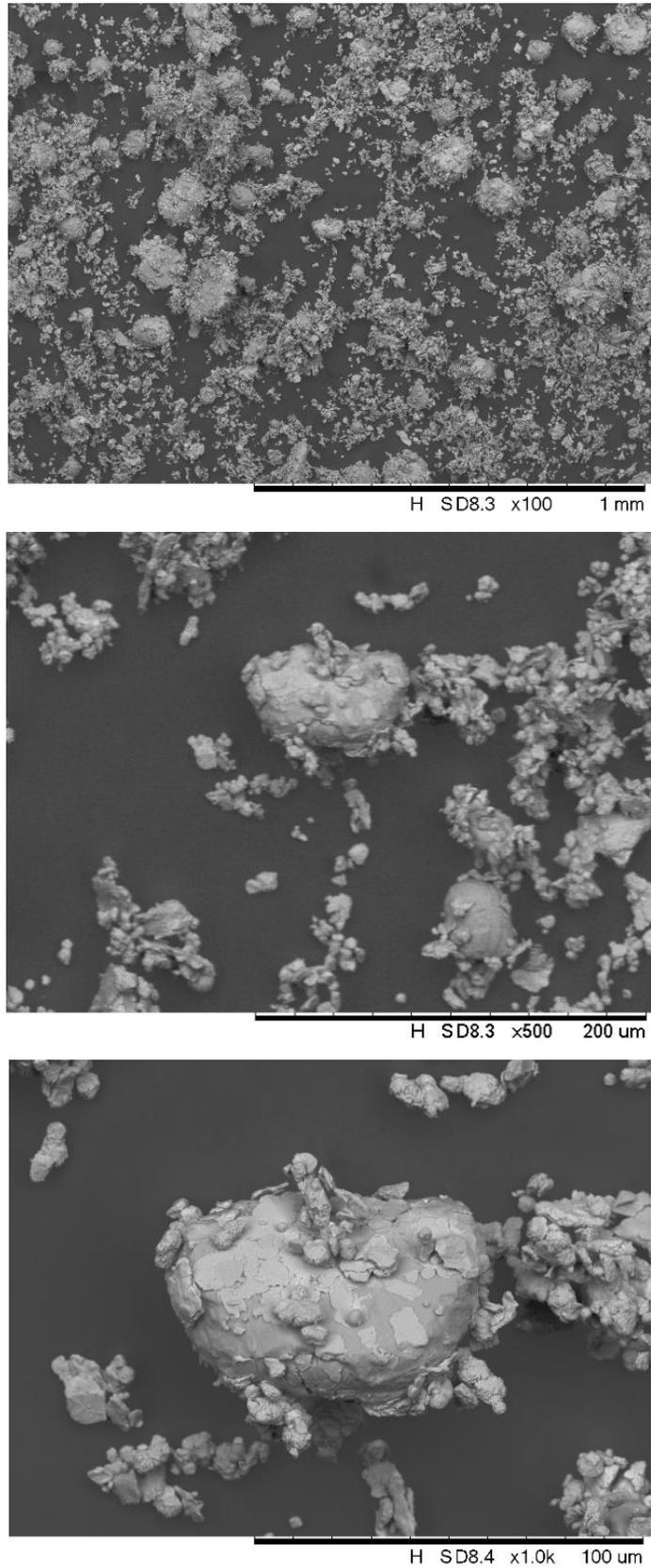


Figura 19- Imagens da mistura de pós de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídas por 1 hora obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Fonte: Do autor.

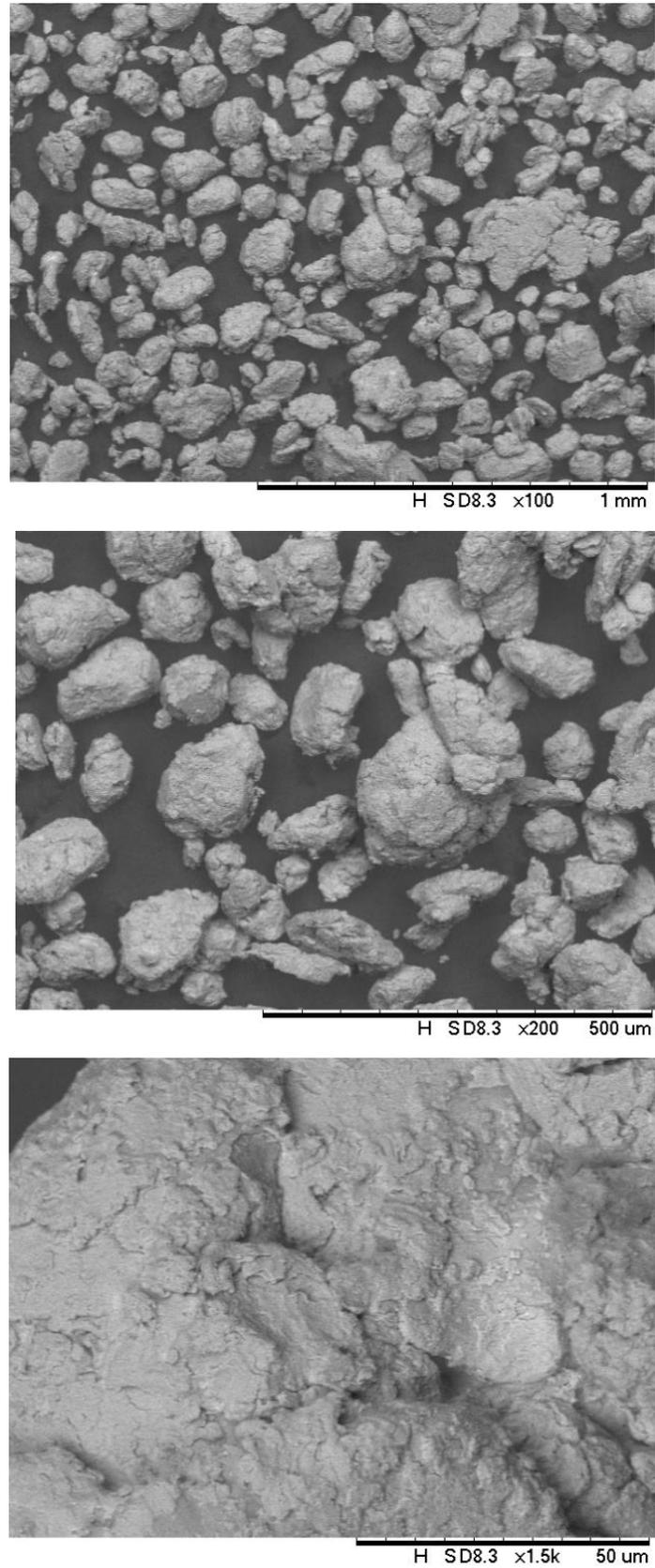


Figura 20- Imagens da mistura de pós de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídas por 3 horas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Fonte: Do autor.

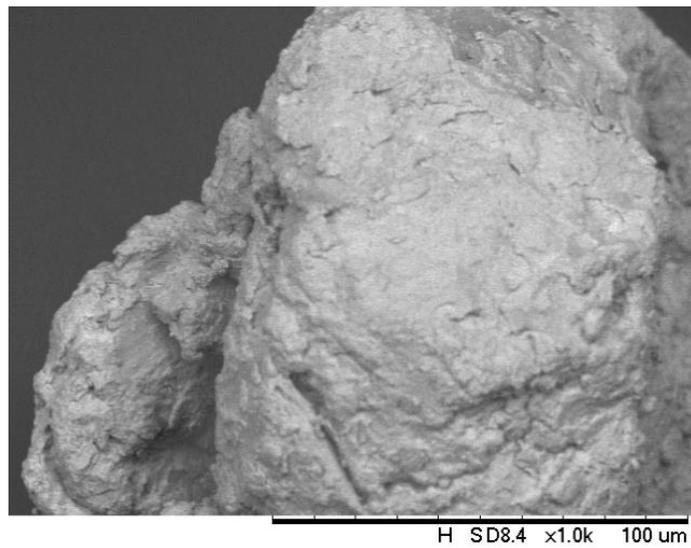
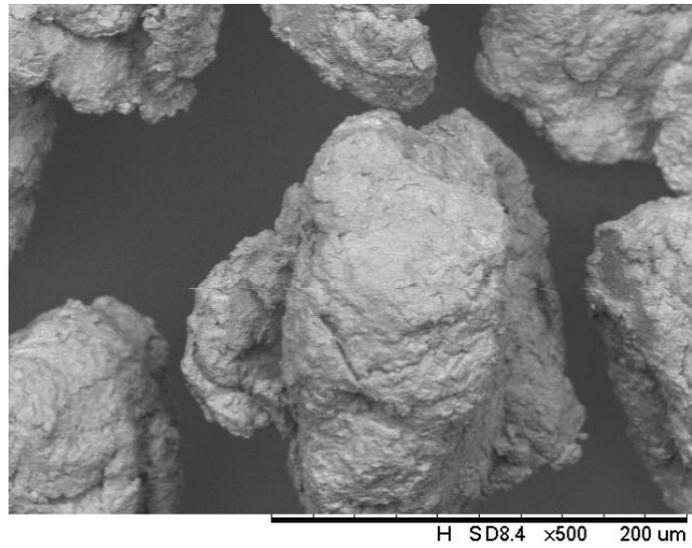
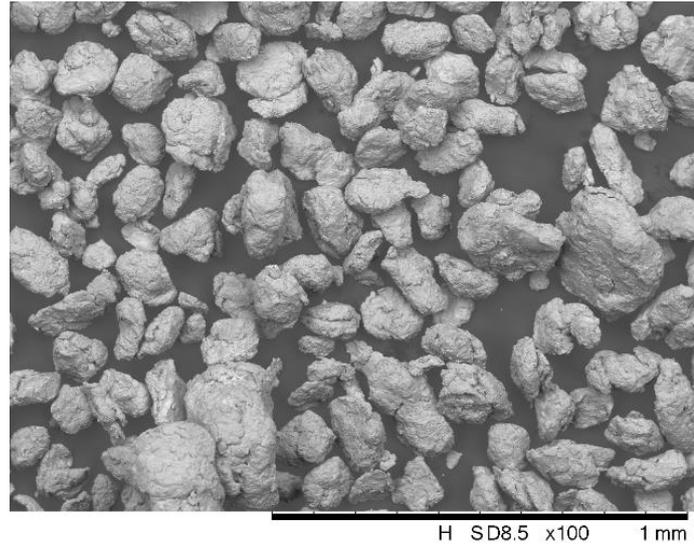


Figura 21- Imagens da mistura de pós de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídas por 5 horas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Fonte: Do autor.

Os resultados de difração de raios X dos pós da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) processados por diferentes tempos de moagem estão mostrados na Figura 22.

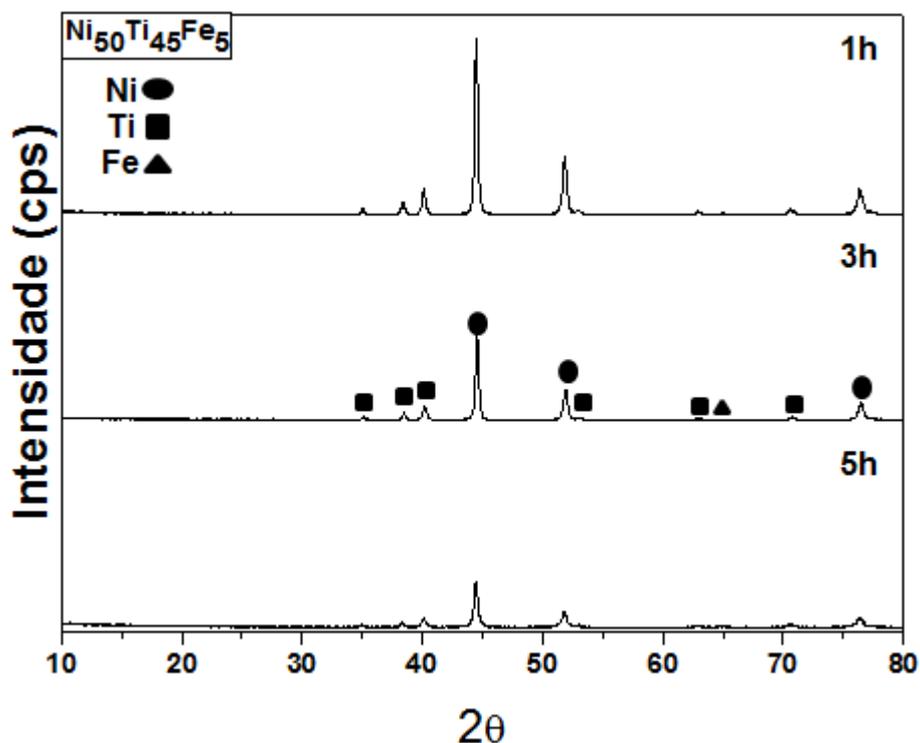


Figura 22- Difratoograma de raios X dos pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídos respectivamente por 1, 3 e 5 horas.

Fonte: Do autor.

Nota-se que os picos identificados pela difratometria realizada na liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ são também correspondentes aos picos elementares de Níquel, Titânio e Ferro, ou seja, analogamente a outra liga não houve a formação de nenhuma fase decorrente do processo de moagem de alta energia. O mesmo fenômeno de deslocamento de pico e diminuição de intensidade, relacionada ao tempo de moagem, também pode ser observado para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at), na qual ocorrem mudanças no parâmetro de rede do elemento Ni em função do tempo de moagem que vai de 3,5212 Å em 1h, 3,5274 Å para 3h e 3,5167 Å para 5h. Nas Figuras 23 e 24 podemos notar nitidamente tais fenômenos para os picos principais de Ni e Ti.

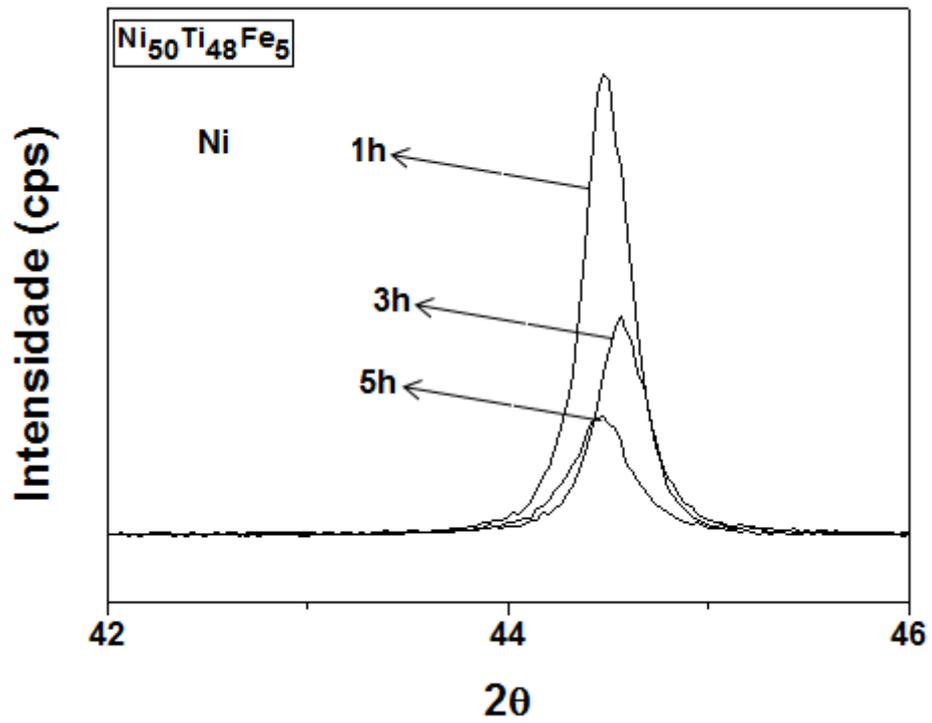


Figura 23- Pico principal do Ni na mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ nos tempos de moagem de 1h, 3h e 5h.
Fonte: Do autor.

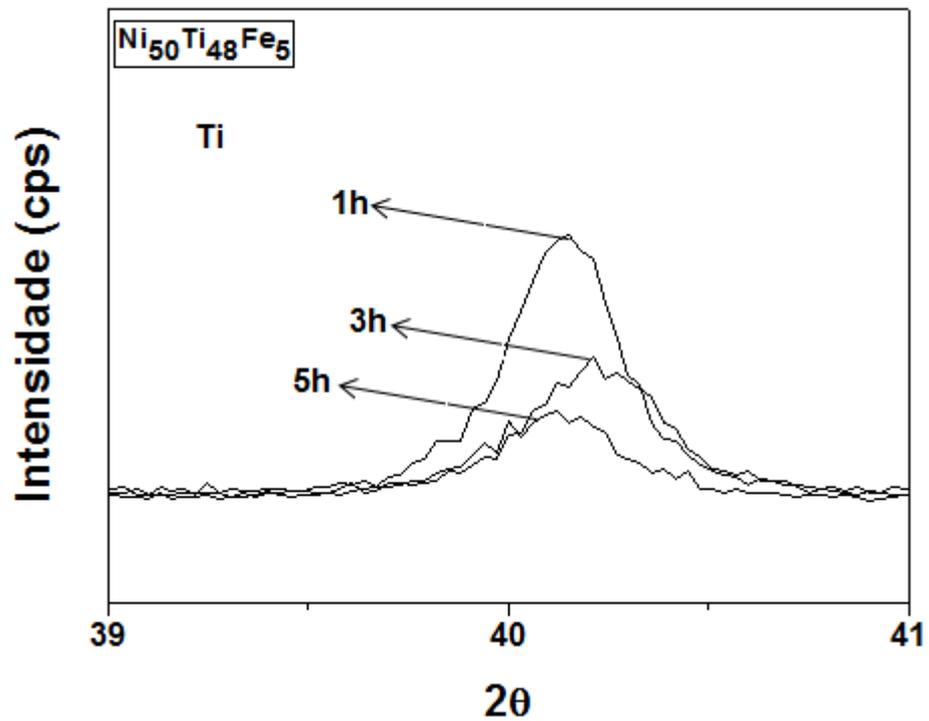


Figura 24- Pico principal do Ti na mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ nos tempos de moagem de 1h, 3h e 5h.
Fonte: Do autor.

O Ti também apresenta mudanças nos parâmetros de rede, onde para 1h é de 2,9502 Å, para 3h é de 2,9521 Å e para 5h é de 2,9505 Å.

Observa-se que a queda de intensidade dos picos é mais acentuada para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$, acredita-se que tal comportamento é decorrente da maior quantidade de ferro na composição sugerindo que o elemento Fe está sendo dissolvido na estrutura dos outros elementos.

A estabilidade estrutural do pó moído foi investigada por medidas de DSC. As Figuras 25, 26 e 27 mostram os termogramas de DSC registrados durante o aumento da temperatura para amostras de composição $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ nos respectivos tempos de moagem 1h, 3h e 5h.

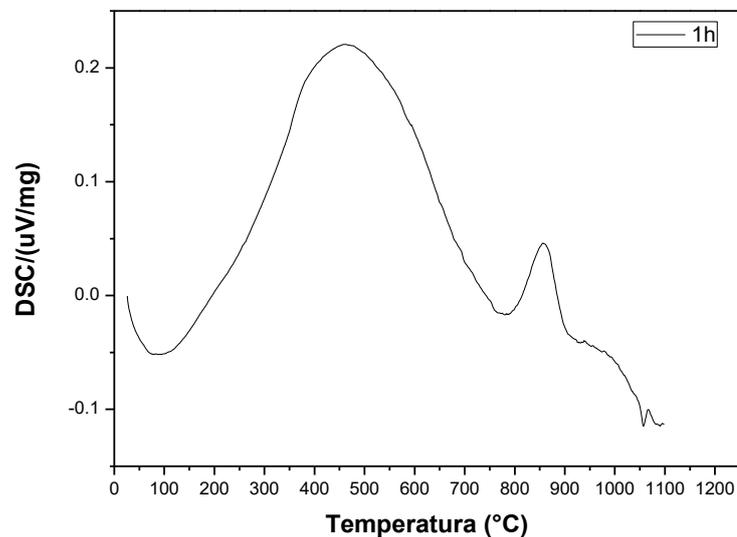


Figura 25- Termogramas de DSC para o pó moído $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ moído por 1h.

Fonte: Do autor.

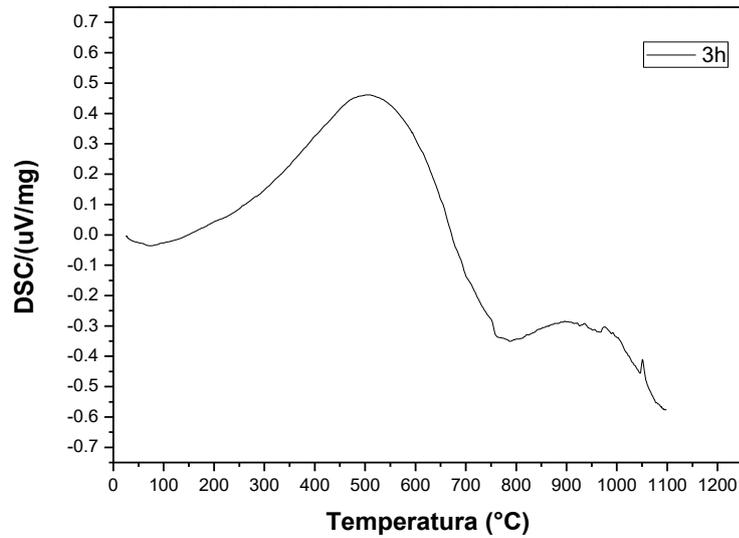


Figura 26- Termogramas de DSC para o pó moído $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ moído por 3h.
Fonte: Do autor.

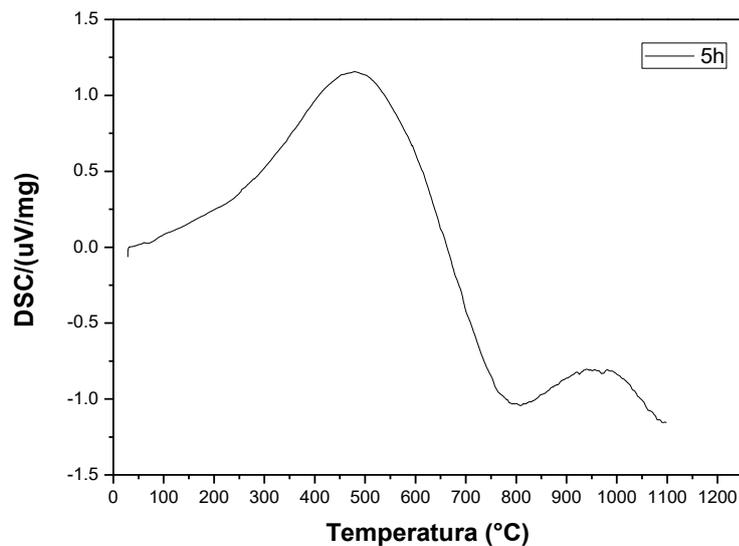


Figura 27- Termogramas de DSC para o pó moído $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ moído por 5h.
Fonte: Do autor.

As análises de DSC para as ligas de maior concentração de Fe se comportaram de modo semelhante mostrando uma absorção importante de energia térmica de 480°C até aproximadamente 800°C, no entanto o pico exotérmico que ocorre por volta dos 480°C não persiste nas ligas processadas por tempo de cinco horas.

Os pós compactados, encapsulados em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio e sinterizadas à 900°C foram caracterizados. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para porosidade, assim como a caracterização por meio de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e DSC das pastilhas sinterizadas de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) obtidas por moagem de alta energia nos tempos de 1h, 3h e 5h.

As tabelas 2 e 3 apresentam os resultados de massa específica, densidade relativa e porosidade obtida pelo método de Arquimedes para ensaio com aplicação de esmalte. Como foram realizados ensaios de duas amostras para cada composição e tempo de moagem, fez-se uma média simples para obterem os valores de massa específica, densidade relativa e porosidade tanto para os ensaios sem esmalte quanto para com esmalte. A Tabela 2 apresenta a média dos valores de massa específica, densidade relativa e porosidade para os ensaios sem esmalte, enquanto a Tabela 3 apresenta a média dos valores de massa específica, densidade relativa e porosidade para os ensaios com esmalte.

Tabela 2- Média dos valores de massa específica, densidade relativa e porosidade para os ensaios sem esmalte.

Amostras /Tempo de moagem	Massa Específica (g/cm³)	Densidade relativa (%)	Porosidade (%)
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2/1\text{h}$	3,848	80,17	19,82
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2/3\text{h}$	3,915	81,55	18,44
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2/5\text{h}$	3,964	82,59	17,405
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5/1\text{h}$	4,180	87,08	12,92
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5/3\text{h}$	3,901	81,27	18,72
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5/5\text{h}$	4,209	87,68	12,32

Fonte: Do autor

Tabela 3- Média dos valores de massa específica, densidade relativa e porosidade para os ensaios com esmalte.

Amostras /Tempo de moagem	Massa Específica (g/cm³)	Densidade relativa (%)	Porosidade (%)
Ni ₅₀ Ti ₄₈ Fe ₂ /1h	4,626	96,37	3,62
Ni ₅₀ Ti ₄₈ Fe ₂ /3h	4,369	91,01	8,99
Ni ₅₀ Ti ₄₈ Fe ₂ /5h	4,435	92,39	7,60
Ni ₅₀ Ti ₄₅ Fe ₅ /1h	4,476	95,83	4,16
Ni ₅₀ Ti ₄₅ Fe ₅ /3h	4,394	91,54	8,46
Ni ₅₀ Ti ₄₅ Fe ₅ /5h	4,082	91,67	8,33

Fonte: Do autor

As amostras Ni₅₀Ti₄₈Fe₂ e Ni₅₀Ti₄₅Fe₅ de menor tempo de processamento apresentaram um valor menor de porosidade, resultado do menor tamanho de partículas dos pós da mistura, ou seja, quanto maior o tempo de moagem, devido a características dúcteis dos materiais, as partículas ganhavam aumento de tamanho, isso faz com que após o tratamento térmico as amostras constituídas de pós com maior granulometria apresentassem valores mais altos de porosidade.

As amostras obtidas após a sinterização a 900°C por 16h: Ni₅₀Ti₄₈Fe₂ e Ni₅₀Ti₄₅Fe₅ (%at) em seus respectivos tempos de moagem foram caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e DSC.

Pelo diagrama de fases da liga NiTi pode-se observar que à temperatura ambiente o NiTi é um composto linear localizado entre Ti₂Ni + NiTi e NiTi + TiNi₃, indicando assim uma possível ocorrência de fases secundárias intermetálicas. Conforme esperado, foi observada a formação destas fases após a sinterização. As Figuras 28, 29 e 30 apresentam as micrografias da liga Ni₅₀Ti₄₈Fe₂, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, nos tempos diferentes de moagem, nas quais é possível a identificação das fases formadas pela sinterização.

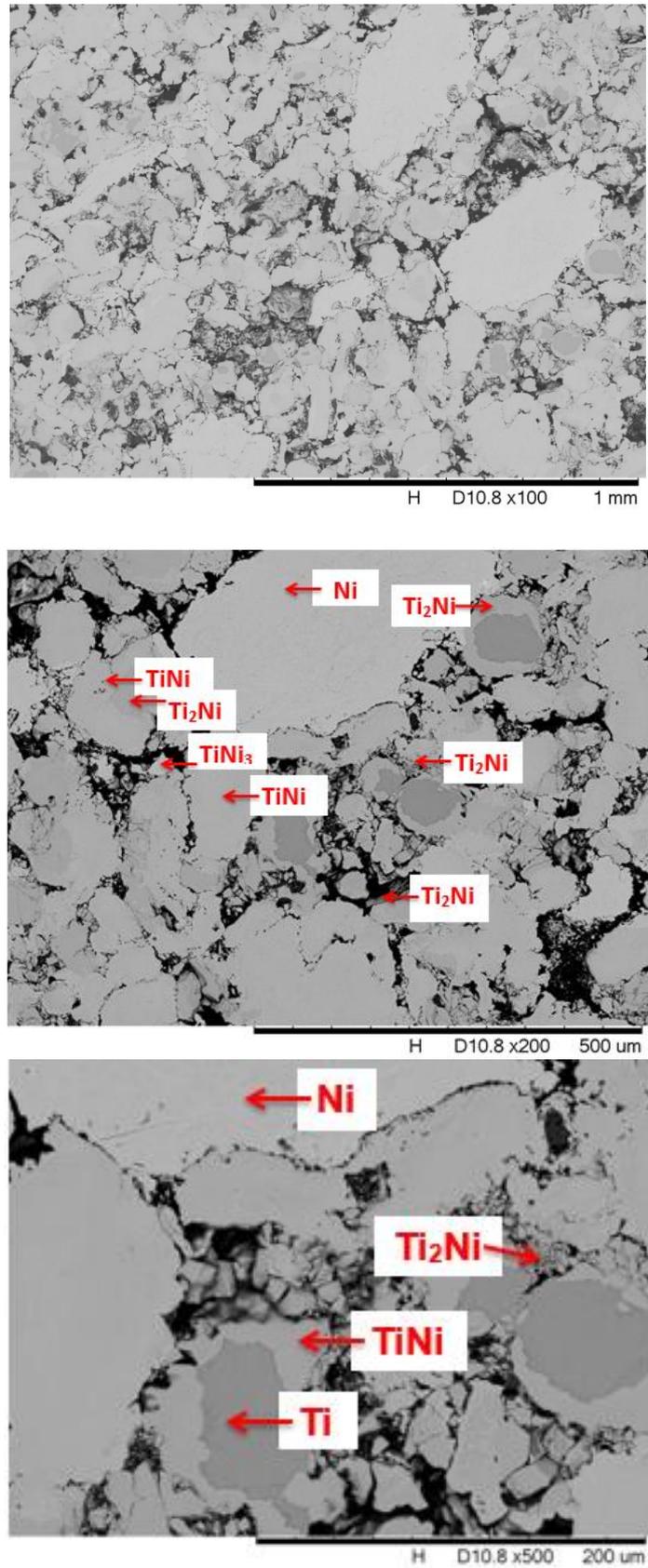


Figura 28- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) moídas por 1 hora.

Fonte: Do autor.

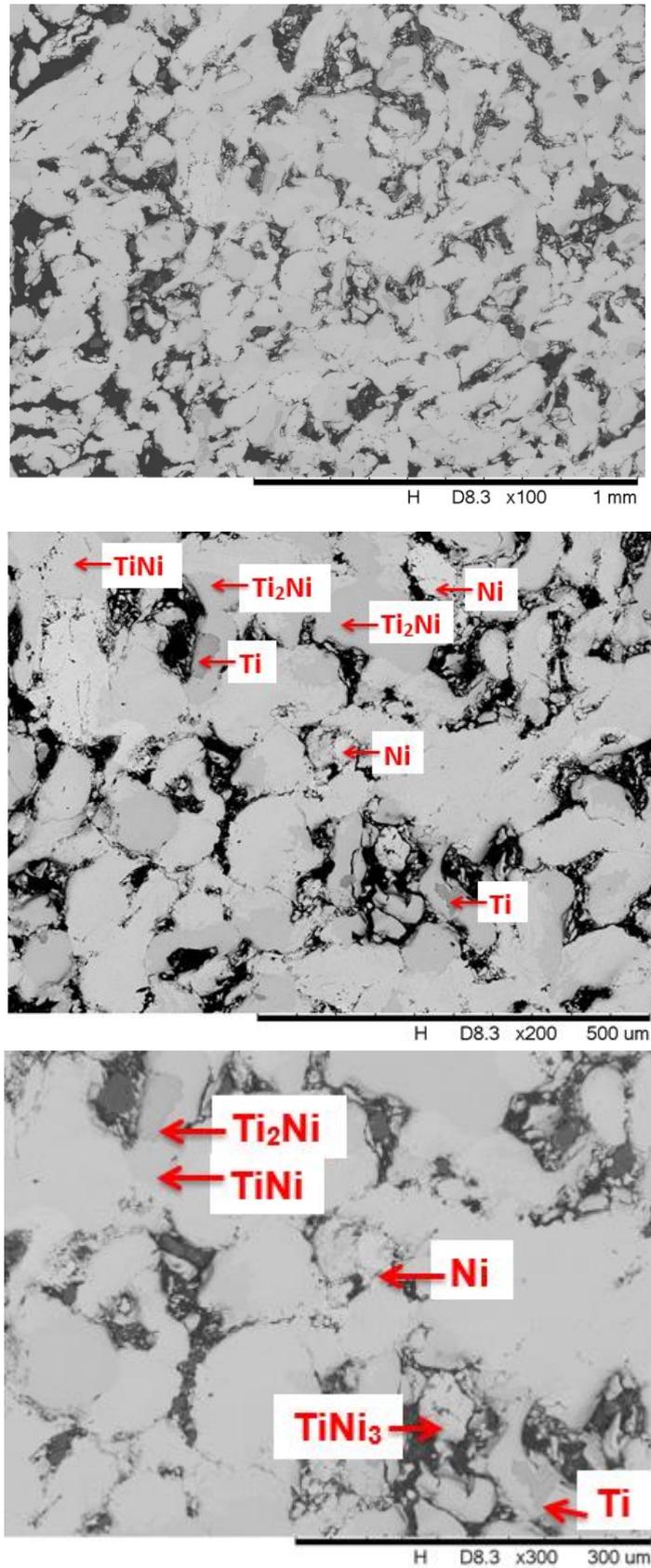


Figura 29- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) moídas por 3 horas.

Fonte: Do autor.

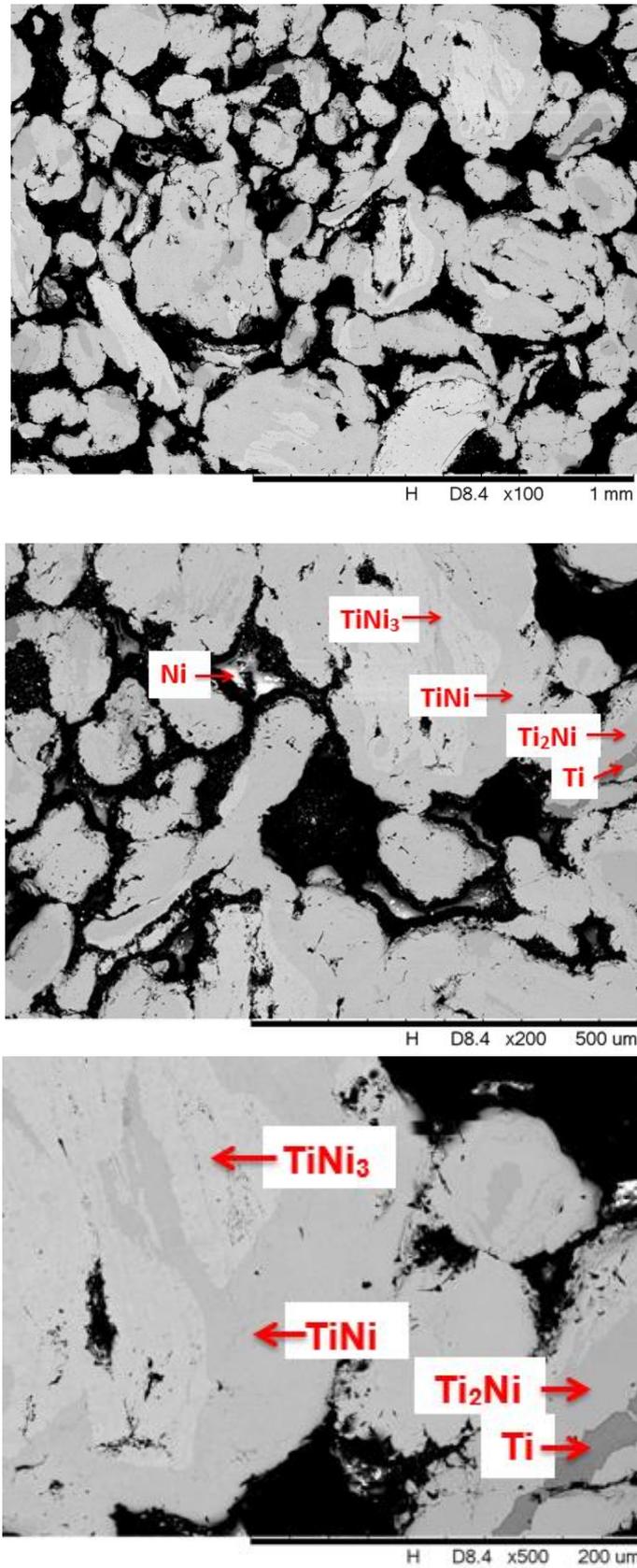


Figura 30- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) moídas por 5 horas.

Fonte: Do autor.

Os teores de Ni, Ti e Fe (%at) das fases formadas nas microestruturas das ligas sinterizadas $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ estão mostradas na Tabela 5, estes resultados foram obtidos em microanálises por EDS. Os valores indicam que o composto NiTi dissolveu teores de Fe que variam de 1,22 a 5,89 (%at) para ligas processadas por MAE por 1h, 0,57 a 1,95 (%at) para as de 3h e 2,43 a 2,68(%at) nas ligas processadas por 5h. Já o composto Ti_2Ni apresentou dissolução do elemento Fe em teores menores. Segundo Gupta (2001), nas ligas tratadas a 900°C , a fase TiNi_3 dissolve até aproximadamente 14 (%at) de Fe, a fase Ti_2Ni pode solubilizar até cerca de 26 (%at) de Fe, cita ainda que o elemento Fe substitui prioritariamente o Ni nas estruturas das fases.

Tabela 4- Limites mínimos e máximos dos elementos Ni, Ti e Fe dissolvido na estrutura das principais fases da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at)

$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$			
Fases/ tempo	Ni (%at)	Ti (%at)	Fe (% at)
TiNi (1h)	43,18 a 51,50	45,6 a 51,27	1,22 a 5,89
TiNi (3h)	40,8 a 46,17	52,91 a 59,12	0,57 a 1,95
TiNi (5h)	48,46 a 49,39	48,84 a 50,6	2,43 a 2,68
Ti₂Ni (1h)	31,73 a 34,44	64,23 a 67,30	0,79 a 1,31
Ti₂Ni (3h)	31,54 a 33,53	65,67 a 67,21	0,57 a 1,95
Ti₂Ni (5h)	0 a 32,85	0 a 67,15	0 a 1,13
TiNi₃ (1h)	63,19 a 73,43	26,56 a 32,92	0 a 3,88
TiNi₃ (3h)	-----	-----	-----
TiNi₃ (5h)	-----	-----	-----

Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos pelas análises de DRX confirmam as fases formadas, durante o processo de sinterização, as quais foram identificadas por microanálise de EDS. Os espectros de DRX das amostras $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) processados por diferentes tempos de moagem estão mostrados na Figura 31.

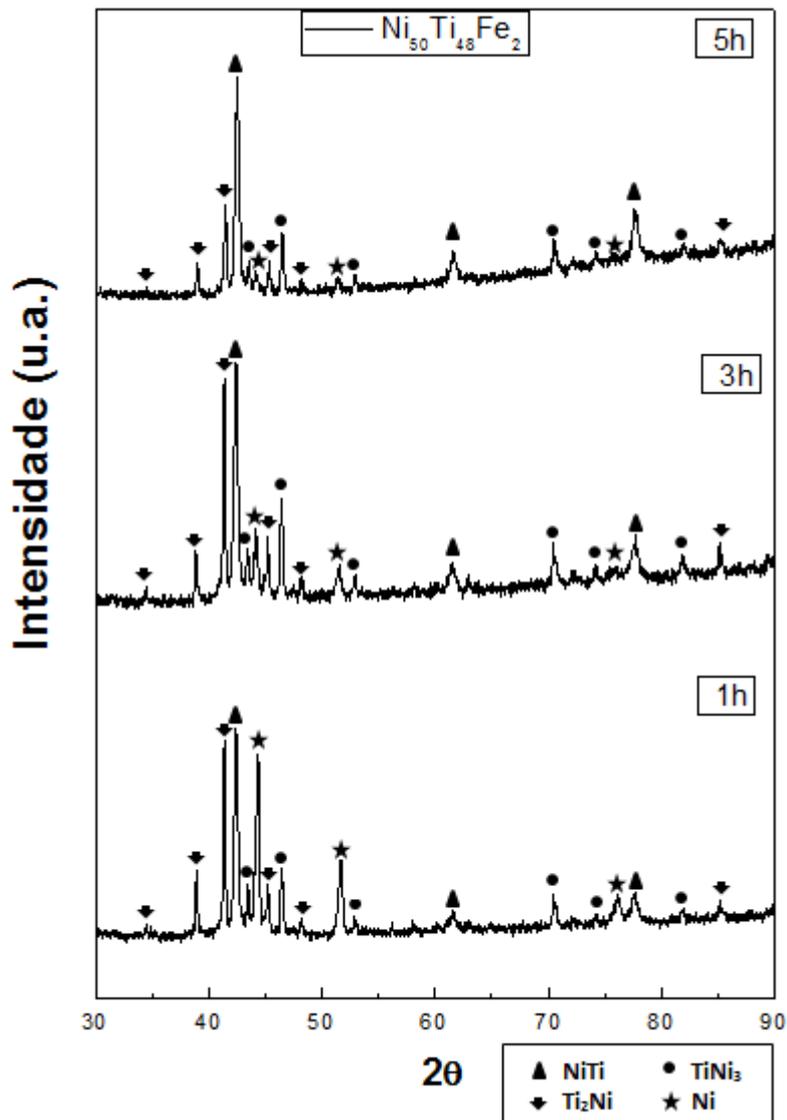


Figura 31- Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ (%at) proveniente de pós moídos respectivamente por 1, 3 e 5 horas.

Fonte: Do autor.

Como esperado, foram observados picos correspondentes as fases NiTi , TiNi_3 e Ti_2Ni . Pelos difratogramas, identificou-se também o pico correspondente ao elemento Ni , o qual em decorrência do tempo de moagem diminui a intensidade. Além deste fenômeno, pode-se também verificar, em relação ao tempo de moagem, a diminuição de intensidade das fases: Ti_2Ni e TiNi_3 , com exceção da fase equiatômica NiTi , mostrando a efetividade do processo de moagem para a formação desta fase. Não foram identificados picos do elemento Fe , e tão pouco notado nas micrografias, mostrando assim que todo o Fe foi dissolvido nas fases que surgiram (Tabela 5).

A estabilidade estrutural das amostras sinterizadas foi investigada por medidas de DSC. A fim de identificar as possíveis transformações martensíticas que caracterizam o EMF e o EPE. Foram realizadas análises térmicas de -80°C até 150°C . As Figuras 32, 33 e 34 mostram os termogramas de DSC registrados durante o aumento e diminuição da temperatura para amostras de composição $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ nos respectivos tempos de moagem 1h, 3h e 5h.

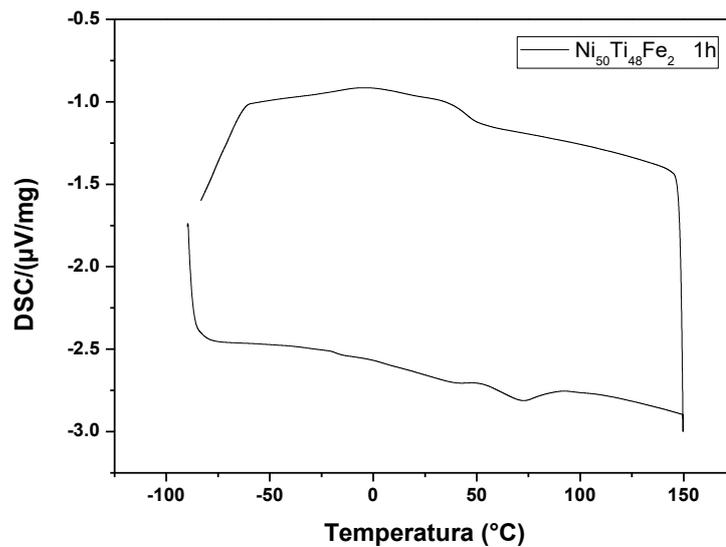


Figura 32- Termogramas de DSC para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ proveniente da moagem dos pós por 1h.

Fonte: Do autor.

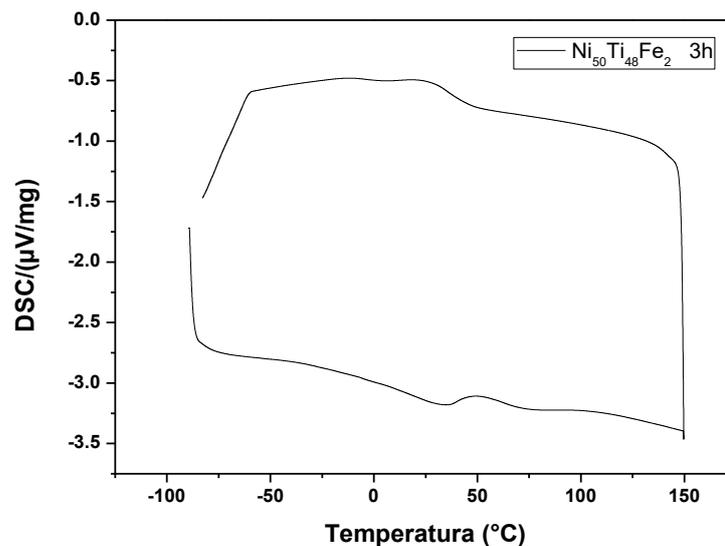


Figura 33- Termogramas de DSC para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ proveniente da moagem dos pós por 3h.

Fonte: Do autor.

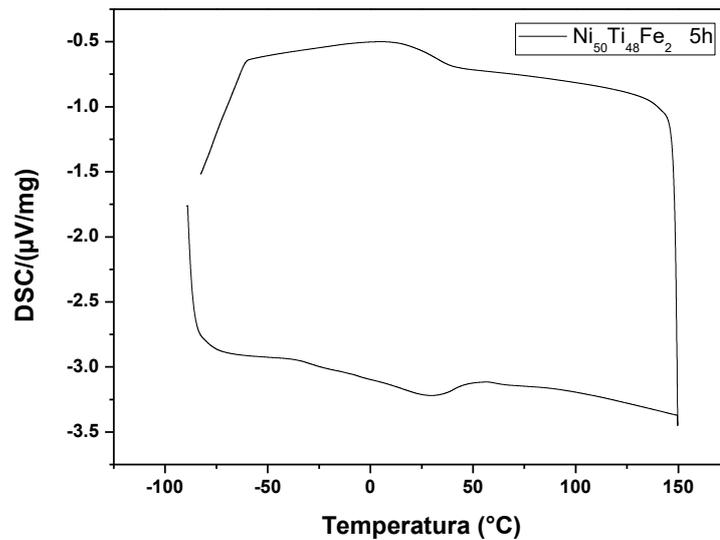


Figura 34- Termogramas de DSC para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ proveniente da moagem dos pós por 5h
Fonte: Do autor.

As corridas térmicas apontam pequenos picos exotérmicos durante o aquecimento que podem indicar a ocorrência de uma transformação martensítica, nota-se na Figura 32 que para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ submetidos à moagem de 1h este pico acontece por volta de 54°C , já a transformação reversa, a qual ocorre no resfriamento, ocorre em cerca de 50°C . para as amostras de mesma composição e tempos de moagem de 3 e 5 horas representados respectivamente nas Figuras 33 e 34, os picos exotérmicos ocorrem por volta de 50°C e as transformações reversas ocorrem em cerca de 48°C .

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam as micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, da amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ nos tempos diferentes de moagem, onde, assim como para a amostra de composição $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$, foram identificadas a formação das fases: Ti_2Ni , TiNi_3 e NiTi .

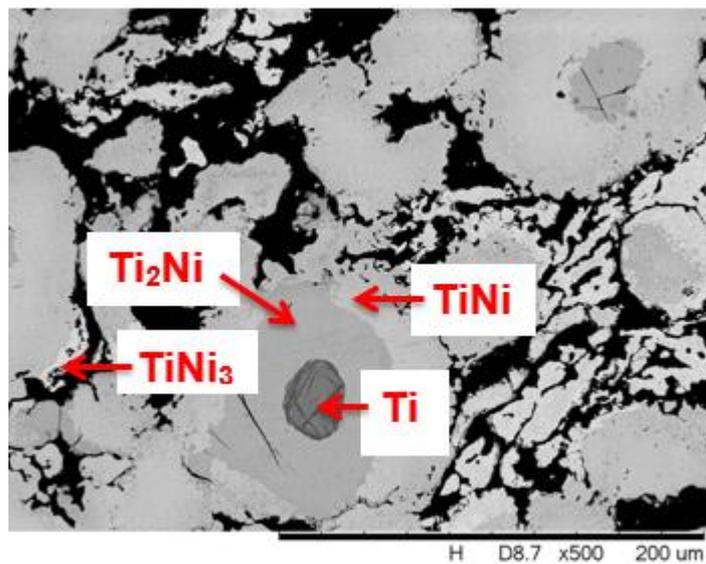
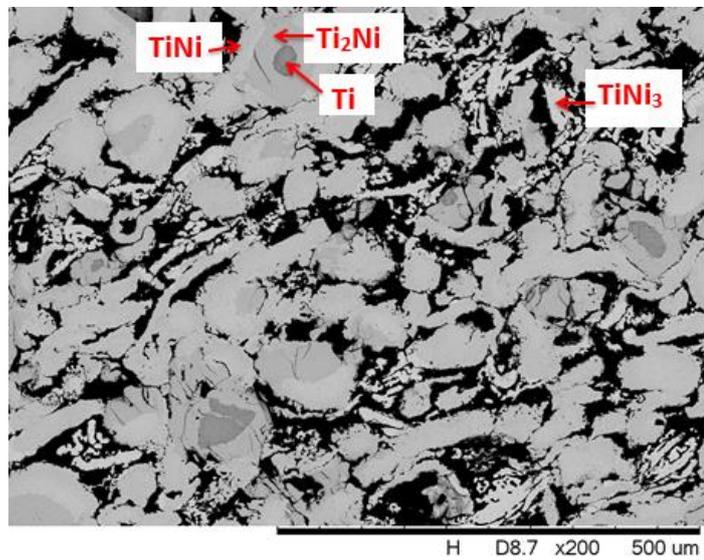
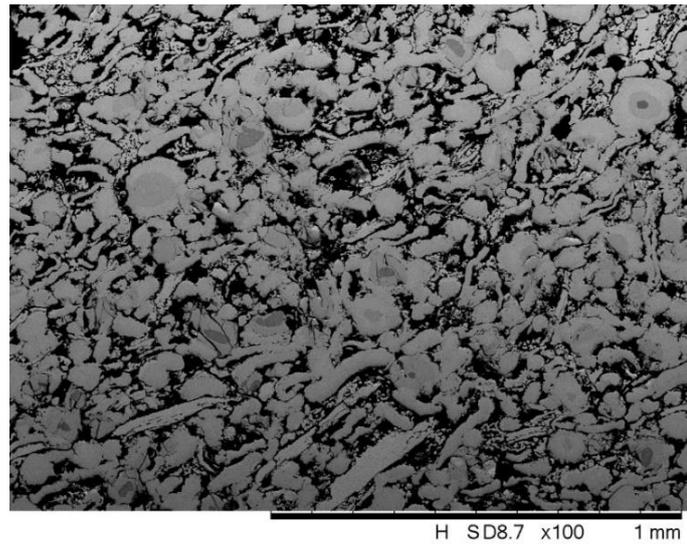


Figura 35- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídas por 1 hora.

Fonte: Do autor.

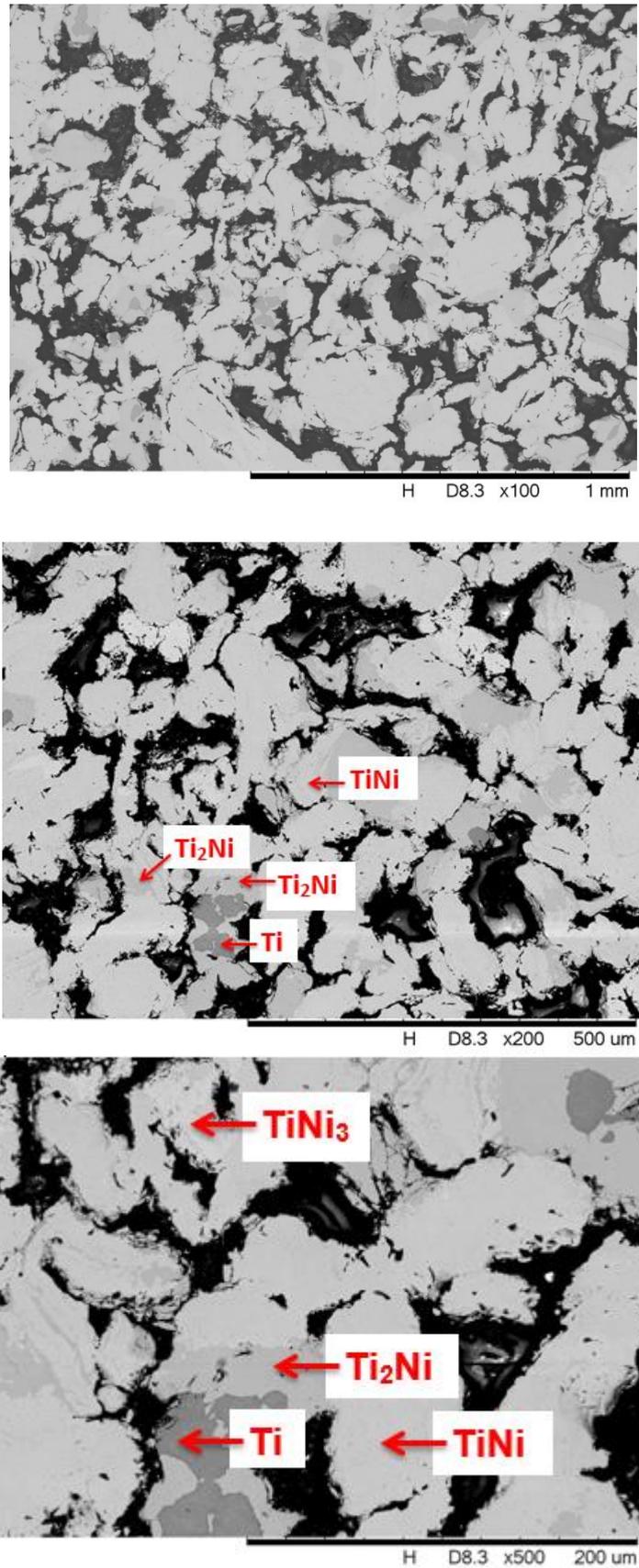


Figura 36- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) moídas por 3 horas.

Fonte: Do autor.

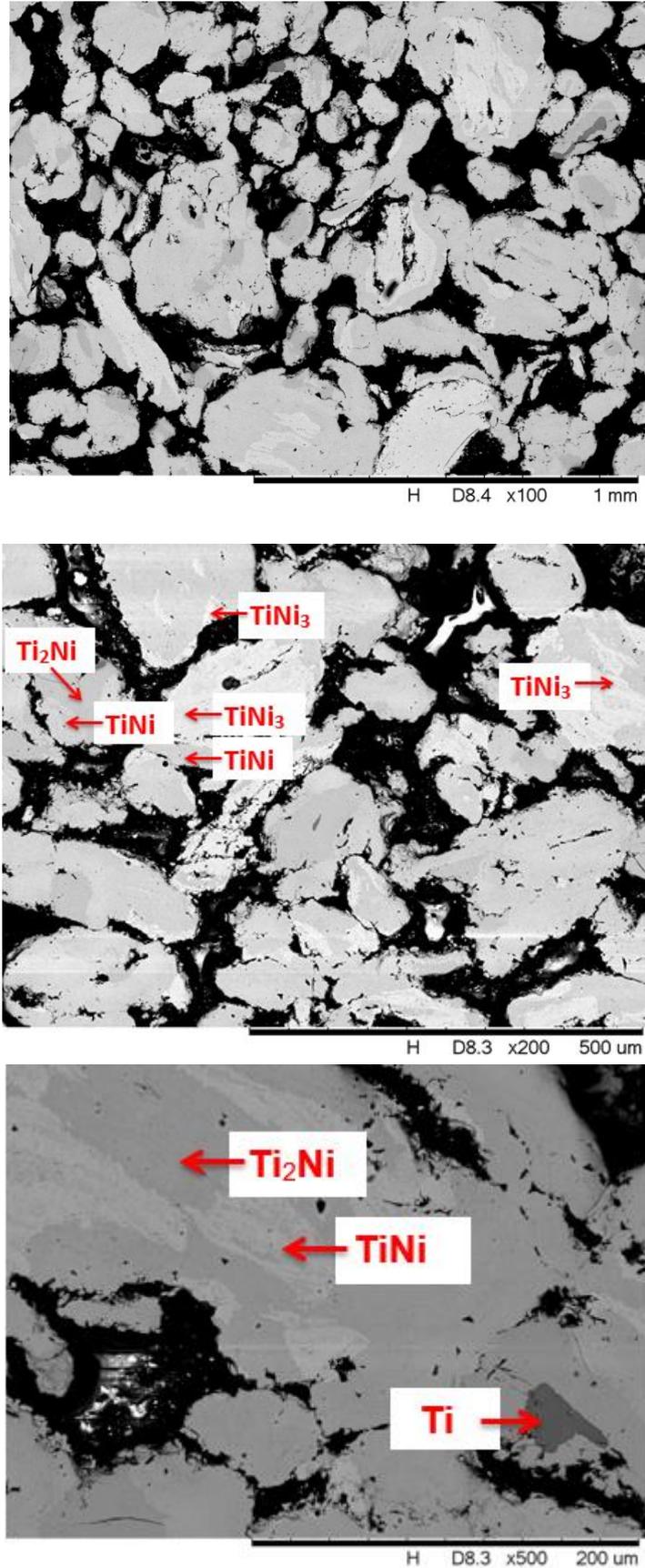


Figura 37- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra sinterizada obtida da mistura de pós $Ni_{50}Ti_{45}Fe_5$ (%at) moídas por 5 horas.

Fonte: Do autor.

Os teores de Ni, Ti e Fe (%at), obtidos em microanálises por EDS, das fases formadas nas microestruturas das ligas sinterizadas $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ estão mostradas na Tabela 6. Os valores indicam que o composto NiTi dissolveu teores mais elevados de Fe, se comparados com a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$, o que já era esperado pela maior quantidade de Fe. Os valores de Fe dissolvidos na fase NiTi variam de 1,9 a 11,16 (%at) para ligas processadas por MAE por 1h, 0,0 a 9,36 (%at) para as de 3h e 6,05 a 9,99 (%at) nas ligas processadas por 5h. O composto Ti_2Ni também apresentou dissolução do elemento Fe em teores menores conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 5- Limites mínimos e máximos do elemento Ni, Ti e Fe dissolvidos na estrutura das principais fases da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at).

Fases/ tempo	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$		
	Ni (%at)	Ti (%at)	Fe (% at)
TiNi (1h)	38,29 a 48,16	47,58 a 53,17	1,9 a 11,16
TiNi (3h)	43,16 a 49,27	50,10 a 55,8	0,0 a 9,36
TiNi (5h)	40,86 a 43,51	46,81 a 50,56	6,05 a 9,99
Ti₂Ni (1h)	30,08 a 32,80	66,04 a 66,87	0,95 a 3,6
Ti₂Ni (3h)	28,46 a 33,25	66,77 a 71,53	0,0 a 5,05
Ti₂Ni (5h)	28,04 a 29,82	66,66 a 68,55	3,5 a 5,1
TiNi₃ (1h)	68,74 a 72,64	25,71 a 29,21	1,64 a 2,045
TiNi₃ (3h)	-----	-----	-----
TiNi₃ (5h)	57,34 a 70,7	21,20 a 27,61	3,82 a 5,06

Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos pelas análises de DRX confirmam as fases formadas, durante o processo de sinterização, as quais foram identificadas por microanálise de EDS. Os espectros de DRX das amostras da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) processados por diferentes tempos de moagem estão mostrados na Figura 38.

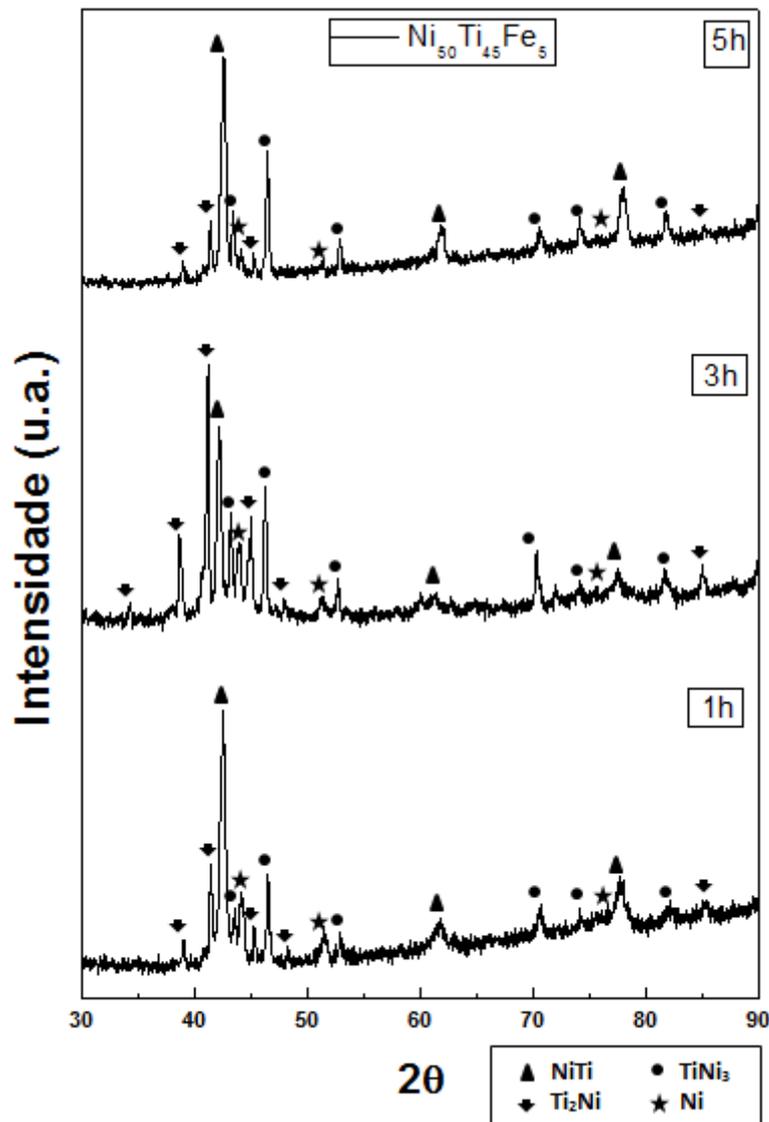


Figura 38- Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ (%at) proveniente de pós moídos respectivamente por 1, 3 e 5 horas.

Fonte: Do autor.

Foram encontrados, picos correspondentes as fases NiTi , TiNi_3 e Ti_2Ni . Pelos difratogramas identificou-se também o pico correspondente ao elemento Ni o qual analogamente a outra composição de liga perdeu intensidade em decorrência do tempo de moagem. O aumento do tempo de moagem para liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ favoreceu a formação das fases NiTi e TiNi_3 . Além disso, não foram identificados picos do elemento Fe , assim como não foi observado sua presença nas micrografias, entendendo assim que todo o Fe foi dissolvido nas estruturas das fases.

A estabilidade estrutural das amostras $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ sinterizadas também foi investigada por medidas de DSC. No intuito de identificar as possíveis

transformações martensíticas que caracterizam o EMF e o EPE, foram realizadas corridas térmicas de -80°C até 150°C . As Figuras 39, 40 e 41 mostram os termogramas de DSC registrados durante o aumento e diminuição da temperatura para amostras.

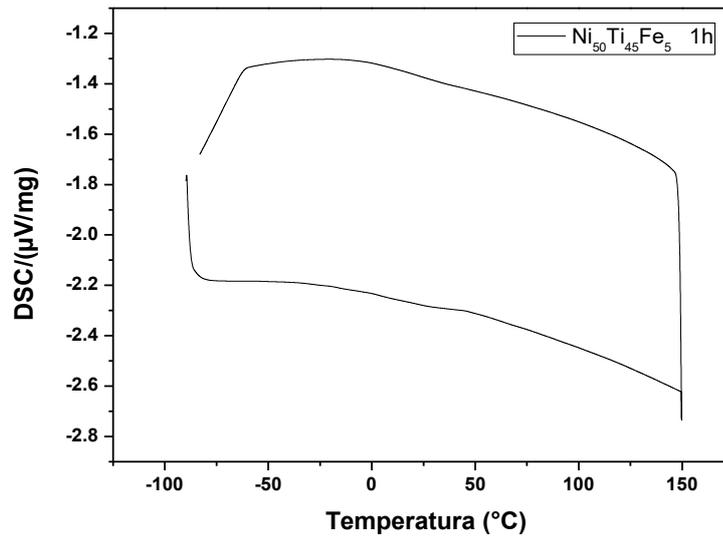


Figura 39- Termogramas de DSC para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ proveniente da moagem dos pós por 1h.

Fonte: Do autor.

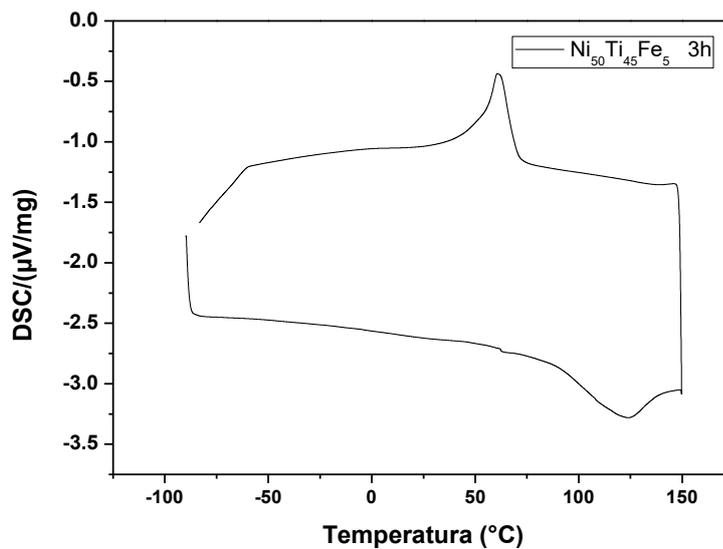


Figura 40- Termogramas de DSC para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ proveniente da moagem dos pós por 3h.

Fonte: Do autor.

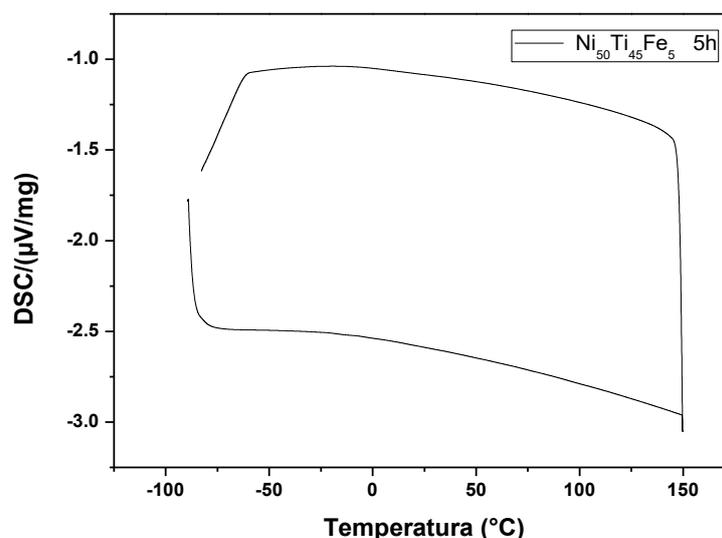


Figura 41- Termogramas de DSC para a amostra sinterizada $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ proveniente da moagem dos pós por 5h.

Fonte: Do autor.

Nota-se que para a amostra de composição $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ e tempo de moagem de 3 horas, apresentado na Figura 40, foram registrados picos, indicativos de transformações martensíticas. Um pico exotérmico, registrado no aquecimento, ocorre por volta de 125°C , e para o resfriamento a transformação de reversão ocorre em aproximadamente 52°C . Ao compararmos as ligas de composições diferentes, notamos a diferença significativa das temperaturas de transformação, reforçando assim a influência da composição da liga nas temperaturas de transformação.

Não foram registradas transformações nas ligas de 1 e 5 horas, indicando que talvez as transformações estejam ocorrendo fora do range de temperatura da análise, ou sugere-se que a taxa de aquecimento escolhida para a análise não foi suficiente para registrar as transformações de fases.

4.2 ENSAIOS DE CORROSÃO

As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica obtidas em solução eletrolítica de 1,5 SBF (Simulated Body Fluid), $\text{pH}=7,4$ na temperatura de $36,5^{\circ}\text{C}$ (temperatura corpórea), são apresentadas na Figura 42.

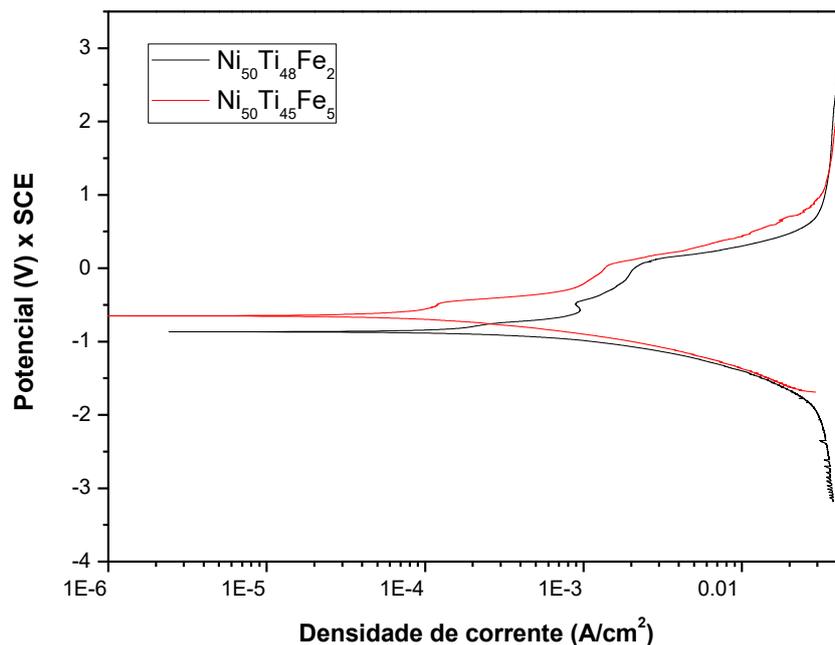


Figura 42- Curva de polarização cíclica das ligas $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$, em solução eletrolítica 0 1,5 SBF, pH= 7,4 e temperatura de 36,5°C.

Fonte: Do autor.

Os valores mais positivos de E_{corr} para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$, indica que a camada formada foi mais estável quando comparada com a $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$. As curvas de polarização obtidas para esse substrato, em todas as condições estudadas, mostraram uma região passiva, onde a densidade de corrente se manteve constante, indicando a formação de uma película de proteção enquanto os valores do potencial de corrosão sofreram pequena variação. Quando atingido o valor de densidade corrente passiva (0,040 A/cm^2 para liga de 5% de Fe e de 0,038 A/cm^2 para a liga de 2% de Fe) e potencial de aproximadamente 1V ocorre a quebra do filme iniciando assim o processo de corrosão. Após ocorreu a transpassivação e um ligeiro aumento de corrente na região passiva.

Figueira (2007), em seu trabalho ensaiou a liga equiatômica Nitinol em face a corrosão nestas mesmas condições, explicando o aumento de corrente por uma provável liberação de O_2 uma vez que as ligas de titânio não apresentam corrosão por picadas para potenciais até 9V.

Os potenciais eletroquímicos (E_{cor} , i_{cor} e i_{pass}) identificados nas curvas de polarização são apresentados na Tabela 7.

Tabela 6- Potenciais eletroquímicos (E_{corr} , I_{corr} e I_{pass}) identificados nas curvas de polarização.

Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm²)	I_{pass} (A/cm²)
Ni ₅₀ Ti ₄₅ Fe ₅	-0,5443	3.5139	0.0408
Ni ₅₀ Ti ₄₈ Fe ₂	-0,8663	5.1314	0.0388

Fonte: Do autor.

Figueira (2007), constatou para a liga equiatômicas Nitinol um E_{corr} ligeiramente superior aos apresentados na Tabela 7, mostrando que a inserção do Fe na estrutura da liga tem influência na resistência a corrosão. Observe ainda que as ligas com maior concentração de Fe apresentaram melhores resultados, indo de encontro com a lógica de que o Fe prejudica a liga quanto à corrosão, tal fenômeno pode ser explicado pela porosidade apresentada pelas amostras, ou também, pelo preenchimento dos interstícios pelo elemento Fe, uma vez que embora não sucessível a corrosão por picos as ligas Nitinol estão expostas a corrosão intersticial.

5 CONCLUSÃO

A técnica de moagem de alta energia adotada, apesar das características de ductilidade dos componentes, possibilitou a obtenção de ligas Ni-Ti-Fe com microestruturas homogêneas.

Apenas os picos Ni e Ti foram observados em padrões DRX dos pós das misturas $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$, fato independente do tempo de moagem, ou seja, não houve formação de nenhuma fase durante o processamento de Moagem de Alta Energia.

Os picos principais de Ni e Ti foram alargados e movidos de direção, indicando que os átomos de ferro foram preferencialmente dissolvidos na estrutura de Ni para formar soluções sólidas estendidas.

As microestruturas das ligas $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ sinterizadas foram formadas principalmente pela fase NiTi (estrutura monoclinica B'19), e suas transformações martensíticas foram próximas respectivamente a 50°C e 125°C.

Foram encontrados nos difratogramas de DRX para as amostras de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$ e $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$, sinterizadas a 900°C durante 16h, picos correspondentes as fases NiTi, TiNi_3 e Ti_2Ni . Pelos difratogramas identificou-se também o pico correspondente ao elemento Ni o qual perdeu intensidade em decorrência do tempo de moagem.

Os valores mais positivos de E_{corr} para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$, indica que a camada de passivação formada foi mais estável quando comparada com a $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{48}\text{Fe}_2$, ou seja, a liga obtida a partir da mistura $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45}\text{Fe}_5$ se comportou melhor em face ao processo corrosivo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Preparação de ligas NiTi utilizando outras técnicas de moagem de alta energia.
- b) Utilizar agentes controladores de processo para minimizar a soldagem a frio excessiva e analisar o efeito de sua adição nas transformações de fases e propriedades mecânicas das ligas obtidas.
- c) Verificar a possibilidade de utilizar a técnica de sinterização SPS para obtenção de materiais mais densos.
- d) Determinar as temperaturas de transformação martensítica por análise calorimétrica (DSC) e realizar medidas eletroquímicas dos materiais obtidos neste trabalho

REFERÊNCIAS

- AGRAVAL, P.G.; et al. Thermodynamic assessment of the Ni-Ti system, Abstr. 11th Int. Conf. Crystal **Chem. Internet. Compd.**, V.3, 2010.
- ASSAD, M.; et al. Porous titanium-nickel for intervertebral fusion in a sheep model: part 2. Surface analysis and nickel release assessment. **Biomed Mater Eng**, v.64, p.121-129, 2002.
- AYERS, R.A.; et al. Effect of nitinol implant porosity on cranial bone ingrowth and apposition after 6 weeks. *Biomed Mater. Res*, v.45, p.42-47, 1999.
- CALLISTER JR.; W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**, 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- COELHO, R. E.; SILVA, M. C. A.; AMBROZIO, F. Estudo de ligas Ti-Ni processadas por moagem de alta energia seguidas de conformação a quente sob vácuo in 17°Cbecimat, 2006, Foz do Iguaçu-PR. **Anais...** 2006.
- DLOUHÝ, A.; BOJDA, O.; HOLEC, D. Ni₄Ti₃ precipitate structures in Ni-rich NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering**, v.481, p.462-465, 2008.
- DUERIG, T. W. The use of superelasticity in modern medicine. **MRS Bulletin**, v.27, n-2, p.101-104, 2002.
- EGGELER, G.; DLOUHÝ, A.; YAWNY, A.; SOMSEN, CH.; MICHUTTA, J. **Elementary martensitic transformation processes in Ni-rich NiTi single crystals with Ni₄Ti₃ precipitates**, v.54, p. 3525-3542, 2006.
- FERREIRA, A.S. **Síntese da liga nanoestruturada Ti₅₀Ni₂₅Fe₂₅ (B2) e caracterização em condições ambiente e extremas**. 2015. 115f. Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais.- UFSC, Florianópolis, 2015.
- FIGUEIRA N.C.A. **Caracterização do comportamento face à corrosão da liga NiTi- Qualidade em aplicações biomédicas**. 2008. 124f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) -Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2008.
- FUNAKABO, H. **Shape memory alloys**. Stanford University. Tokyo, 1987.
- GEROLDO, A. C. B. **Estudo do efeito de memória de forma de fios ortodônticos da liga Ni-Ti nas condições comercial e após tratamentos térmicos**. 2009. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de materiais). PUCRS. Porto Alegre. 2009.
- Gupta K.P.; The Fe-Ni-Ti (iron-nickel-titanium) system, Phase Diagrams Ternary Nickel Alloys, **Indian Inst. Metals**, p. 321-343, 1990.
- HANAWA T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. **Material Science and Engineering**, v. 267, p 260-266, 1999.

HUANG W. M.; et al. Shape memory materials, **Materials Today**. School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, v. 13, p. 54-61, 2010.

INAMURA T. et al. Martensitic transformation behavior and shape memory properties of Ti-Ni-Pt melt-Spun Ribbons. **Material Transactions**, v. 47, n-3, p.540-545, 2006.

JACKSON.C.M.; WAGNER,H.J.; WASILEWSKI, R. J. **The alloy with memory: its physical metallurgy, properties and applications**. Washington: Nasa,1972.

KHACHIN V.N. Martensitic transformation and shape memory effect in B2 intermetallic compounds of titanium. **Revue de Physique Appliquee**, v.24, n-7, 1989.

KRISHNAN V. B.; et al. Analysis of neutron diffraction spectra acquired in situ during mechanical loading of shape memory NiTiFe at low temperatures. **Materials Science and Engineering A**, v.481, p.3-10, 2008.

KUBASKI, E. T. **Efeito das variáveis de moagem e dos moinhos de alta energia sobre a síntese de compostos intermetálicos NI AL**. São Paulo: USP (tese de doutorado).

LAGOUDAS, D.C. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. 1. ed. New York: Springer, 2008.

LIMA, L. I. L. **Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço Inoxidável ferrítico AISI 439 soldado**. 2007. 110f. dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), -UFMG, Minas Gerais, 2007.

MARTINS, M. **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 6A**. 2006. 260f. tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de materiais) -USP, São Paulo, 2006.

MATSUMOTO, H. Addition of an element to NiTi alloy by an electron-beam melting method. **Journal of Materials Science Letters**, v. 10, p.417-419, 1991.

MATSUMOTO, H. Possibility of preparation of multicomponent samples by electron-beam melting method. **Journal of Materials Science Letters**, v.10, p.596-597, 1991.

MORGAN, N. B. Medical Shape memory alloy applications - the market and its products. **Materials Science & Engineering**, v.378, p.16-23, 2004.

OHTANI H.; et al. Thermodynamic analysis of the Fe-Ti-P ternary system by incorporating first-principles calculations into the CALPHAD approach, **CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem**, v.30, p.147-158, 2006.

OTSUKA, K.; KAKESHITA, T. Science and Technologic of Shape-Memory Alloys: **New Developments**. **MRS Bulletin**, v.27, p. 91-98, 2002.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape memory alloys**. 1^oed. New York: Cambridge University Press, 1998.

PONCIANO, R. C. O. **Estudo da Toxicidade de Ligas de Ni-Ti: uma Contribuição para o Uso de Ligas Nacionais e a Ortodontia**. 2010, 85f, dissertação (mestrado em Engenharia de Materiais) -UFCG, Paraiba, 2010.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. 3^oed, New York: Champman and Hall, 1992.

PUSHIN A. V.; POPOV A. A.; e PUSHIN V. G.; Effect of the deviation of the chemical composition from the stoichiometric composition on the structural and phase transformations and properties of rapidly quenched Ti₅₀+xNi₂₅-xCu₂₅ alloys, **Phys. Met. Metallogr**, v.113, p.283–294, 2012.

SALJE E. K.; ZHANG. H.; e PLANES A. Martensitic transformation B2–R in Ni–Ti–Fe: experimental determination of the Landau potential and quantum, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20,n-27, p.216-275, 2008.

SANTOS, L.P.S. **Caracterização Óptica e Estrutural de PbTiO₃ Nanoestruturado Obtido por Moagem Mecânica de Alta Energia**. 2002, 51f, tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –USP, São Carlos, SP, 2002.

SASHIHARA, E.M. **Produção da liga Ni-Ti com efeito memória de forma em forno de fusão por feixe eletrônico e sua caracterização**. 2007, 157f, tese (doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - ITA, São José dos Campos, 2007.

SILVA, R. A. G. **“Estudos de degradação e de passivação de biomateriais utilizados em cirurgia ortopédica”**, 1989, 392f, tese (doutorado em Engenharia de Mateiriais) - FEUP, Porto, 1989.

SMITH, W. F. **“Principles of Materials Science and Engineering”**, 2^oed., McGraw-Hill, New York ,1990.

STOECKEL, D. Fabrication and properties of nickel-titanium shape memory alloy wires. **Wire Journal International**, v.22 , n-4, p.20-40, 1989.

STOVER, D.; et al. Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. **Materials Science and Engineering**, v. 337, p. 254-263, 2002.

SWARTZENDRUBER L.J., ITKIN V.P., e ALCOCK C.B., The Fe-Ni (Iron-Nickel) System, **J. Phase Equilib.**, v.12, p. 288-312, 1991.

SURYANAYANA C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Material Science**, v.46, p.1-184, 2001.

TAKIMI, A. S. **Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspersão térmica hipersônica (HVOF)**. 2004, 91f, tese (doutorado em Materiais)- UFRS, Porto Alegre, 2004.

THIEDEMANN, U.; et al. Temperature Dependence of the Mixing Enthalpy of Liquid Ti-Ni and Fe-Ti-Ni Alloys, **J. Non-Cryst. Solids**, v.376, p.1-270, 1999.

WEVER, D.J.; VELDHUIZEN, A.G.; SANDERS M.M.; SCHAKENRAAD, J.M.; VAN HORN, J.R. **Biomaterials**, v.18, n- 16, p.1115-1120, 1997.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. v.49, Edusp, São Paulo, 2003.

XU, H.; et al. Martensitic Transformation of the Ti50Ni48Fe2 Alloy Deformed at Different Temperatures, **Materials Science Engineering**. v.281, n-2, p.234-238, 2000.