



**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**REBECA VIEIRA DE OLIVEIRA**

**POTENCIALIDADE DE USO DE PÓS ELEMENTARES DE Ti E DE  
Ni PARA OBTENÇÃO DE LIGA DE NiTi EQUIATÔMICA VIA  
PROCESSOS DE METALURGIA DO PÓ**

Rio de Janeiro

2019

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**REBECA VIEIRA DE OLIVEIRA**

**POTENCIALIDADE DE USO DE PÓS ELEMENTARES DE Ti E DE Ni PARA OBTENÇÃO DE LIGA DE NiTi EQUIATÔMICA VIA PROCESSOS DE METALURGIA DO PÓ**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Andersan dos Santos Paula – D.Sc.

Prof. Luis Paulo Mendonça Brandão – D.Sc.

Pesquisador Jorge Vicente Lopes da Silva –D.Sc.

Rio de Janeiro

2019

c2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha  
Rio de Janeiro – RJ      CEP: 22.290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do (s) autor (es) e do (s) orientador (es).

xxxx	Oliveira, Rebeca Vieira de
xxxx	Potencialidade de Uso de Pós Elementares de Ti e de Ni para Obtenção de Liga de NiTi Equiatômica via Processos de Metalurgia do Pó / Rebeca Vieira de Oliveira; orientada por Andersan dos Santos Paula, Luiz Paulo Mendonça Brandão e Jorge Vicente Lopes da Silva – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2019. 225f. : il. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019. 1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Ligas NiTi. 3. Metalurgia do Pó. 4. Impressão 3D. I. Paula, Andersan dos Santos, Brandão, Luiz Paulo Mendonça, da Silva, Jorge Vicente Lopes. II. Instituto Militar de Engenharia.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**REBECA VIEIRA DE OLIVEIRA**

**POTENCIALIDADE DE USO DE PÓS ELEMENTARES DE Ti E DE Ni PARA  
OBTENÇÃO DE LIGA DE NiTi EQUIATÔMICA VIA PROCESSOS DE  
METALURGIA DO PÓ**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Andersan dos Santos Paula – D.Sc.  
Prof Luis Paulo Mendonça Brandão – D.Sc.  
Pesquisador Jorge Vicente Lopes da Silva – D.Sc.

Aprovada em 13 de dezembro de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Andersan dos Santos Paula, D.Sc. do IME - Presidente

---

Prof. Luis Paulo Mendonça Brandão, D.Sc. do IME

---

Pesquisador Jorge Vicente Lopes da Silva, D.Sc. do CTI

---

Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva, D.Sc do IME

---

Prof. Carlos Nelson Elias, D.Sc do IME

---

Prof<sup>a</sup>. Palloma Vieira Mutterle, D.Sc da UnB

---

Prof. Alexandre Antunes Ribeiro, D.Sc. da UNA e do INT

Rio de Janeiro

2019

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e ao  
meu amor, Hugo, pelo apoio incondicional.  
Etapa singular da minha vida com a participação  
essencial de todos vocês.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus, por me guiar e abençoar com saúde e força para a conclusão desta etapa.

Agradeço aos meus pais, Rosana Vieira de Oliveira e Luiz Otavio Fonseca de Oliveira, por tudo que me ensinaram, por todo amor, carinho, apoio, orientações e compreensão. Os senhores são o meu orgulho e me sinto honrada por tê-los como pais.

Aos meus queridos irmãos, Ramon Vieira de Oliveira e Rômulo Vieira de Oliveira, que sempre souberam a hora certa de demonstrar o amor, carinho e atenção. Vocês são incríveis.

Ao meu amor, Hugo Hoyer Burnett Junior, agradeço por todo apoio e companheirismo. Suas palavras de incentivo, ajuda e companhia constantes foram e seguem imprescindíveis para mim.

Agradeço à minha orientadora Andersan dos Santos Paula (D.C) e ao professor Luiz Paulo Mendonça Brandão (D.C.) por todo suporte e conhecimentos transmitidos ao longo dessa jornada.

Agradeço aos professores da banca examinadora, que contribuíram diretamente para o desenvolvimento e melhorias do presente trabalho.

Agradeço a Divisão de Tecnologias Tridimensionais do Centro de Tecnologia da Informação (CTI) Renato Archer, na cidade de Campinas – SP, em especial aos pesquisadores Jorge Vicente Lopes da Silva (D.C.) e Paulo Inforçati Neto (M.Sc.), por todo apoio e colaboração no desenvolvimento dos processamentos via Manufatura Aditiva por Fusão Seletiva a *Laser*. Além do suporte como orientador, nesta tese de doutorado, do pesquisador Jorge Vicente Lopes da Silva (D.C)

Agradeço a Universidade de Brasília – UnB, em especial a Professora Palloma Vieira Mutterle (D.C.), pela parceria estabelecida e acesso aos laboratórios de preparação metalográfica.

Agradeço ao IPqM pelo suporte na realização dos ensaios de densidade nas amostras em forma de pó.

Agradeço a JB Química pelo fornecimento do pó de Ni e, a Brats e ao Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT) de São Paulo pelo apoio quanto ao fornecimento, através de doação, do pó de Ti HDH.

Ao projeto MIDAS fomentado entre 2014 e 2017 pelo o programa Europeu de Ações Marie Curie, possibilitando assim que a presente tese de doutorado fosse desenvolvida com interação

do Laboratório de Energia e Geologia (LNEG) – Portugal, do Centro de Investigação em Materiais (CENIMAT/i3N) da Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL) - Portugal, da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Universidade Politécnica de Timisoara (UPT) - Romênia, e da Faculdade de Física da Universidade das Ilhas de Baleares (UIB) - Espanha.

Ao pesquisador Filipe Neves (D.Sc.), do LNEG, pelo seu apoio e expertise no processamento dos pós de Ni e Ti via *mechanical alloying* e posterior procedimento para caracterização metalográfica destes pós.

Ao professor Corneliu M. Craciunescu (D.Sc), da FEM/UPT, pela disponibilização do sistema de sinterização a plasma (SPS).

Ao professor Alexandre Antunes Ribeiro e ao técnico Fabio Henrique Silva do Instituto Nacional de Tecnologia por todo apoio nos ensaios de densidade com uso do picnometro de hélio no Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

A minha querida amiga, Fabiana da Silva Santos, por todo carinho, incentivo, paciência e ajuda.

Aos amigos do IME, Rodolfo, Bruna, Renato, Danilo, Andrey, Bruna, Talita e Gabriel, que dispuseram de suas horas para auxiliarem no desenvolvimento deste trabalho por meio de preparações, *mechanical alloying* (LNEG), prensagens no Laboratório de Cerâmicos do IME, sinterizações no IME, caracterizações e análises em MEV/EDS, DRX e Ressonância Magnética, realizados no IME, e densidade realizados no IPqM e INT, que foram de extrema importância para este trabalho.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo aporte financeiro destinado ao desenvolvimento do presente trabalho.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	28
1.1	POSICIONAMENTO DA TESE.....	30
1.2	JUSTIFICATIVA .....	32
1.3	OBJETIVOS .....	34
1.3.1	Objetivo Geral .....	34
1.3.2	Objetivos Específicos .....	34
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	36
2.1	ASPECTOS GERAIS DAS LIGAS NiTi .....	36
2.2	EFEITO MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE EM LIGAS NiTi.....	39
2.3	MÉTODOS DE ELABORAÇÃO DE LIGAS NiTi.....	41
2.3.1	Elaboração / Fundição (Processo VAR versus VIM).....	41
2.3.2	Metalurgia do Pó.....	47
2.3.2.1	Rotas Convencionais .....	49
2.3.2.1.1	Sinterização Convencional .....	49
2.3.2.1.2	Sinterização a Plasma – <i>Spark Plasma Sintering</i> (SPS).....	55
2.3.2.2	Manufatura Aditiva.....	59
2.3.2.2.1	Microestrutura NiTi por FSL.....	63
2.3.2.2.2	Efeitos dos Parâmetros de Processo .....	67
2.3.2.2.3	Defeitos Estruturais e Propriedades.....	71
2.3.3	Considerações Gerais em Função da Rota de Fabricação .....	75
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
3.1	MATERIAIS.....	77
3.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	78

3.2.1	Processamentos.....	78
3.2.1.1	Mistura dos Pós Individuais.....	78
3.2.1.2	Sinterização Convencional .....	80
3.2.1.3	Sinterização a Plasma (SPS).....	81
3.2.1.4	Fusão Seletiva a <i>Laser</i> (FSL) .....	82
3.2.1.5	Refusão em Forno a Arco Elétrico em Atmosfera de Argônio .....	84
3.2.2	Caracterizações .....	85
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
4.1	CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS .....	95
4.1.1	Propriedade Magnética .....	95
4.1.2	Densidade .....	97
4.1.3	Morfologia.....	98
4.1.4	Difração de Raios X.....	105
4.2	RESULTADOS DOS PROCESSAMENTOS NO VAR E DE METALURIGA DO PÓ	109
4.2.2	Refusão a Arco Elétrico - VAR.....	109
4.2.2.1	Densidade e Porosidade - VAR.....	109
4.2.2.2	Aspecto Microestrutural - VAR.....	110
4.2.2.3	Composição Química Elementar Associada à Microestrutura - VAR .....	112
4.2.2.4	Difração de Raios X - VAR.....	114
4.2.2.5	Ultramicrodureza Instrumentada Associada a Microestrutura - VAR .....	116
4.2.3	Sinterização a Plasma - SPS .....	122
4.2.3.1	Densidade - SPS .....	122
4.2.3.2	Aspecto Microestrutural - SPS .....	124
4.2.3.3	Composição Química Elementar Associada à Microestrutura - SPS .....	132

4.2.3.4	Difração de Raio X - SPS .....	138
4.2.3.5	Ultramicrodureza Instrumentada - SPS .....	143
4.2.4	Sinterização Convencional - SC .....	156
4.2.4.1	Densidade e Porosidade - SC.....	156
4.2.4.2	Aspecto Microestrutural - SC .....	158
4.2.4.3	Composição Química Elementar Associada à Microestrutura - SC.....	163
4.2.4.4	Difração de Raio X - SC.....	170
4.2.4.5	Ultramicrodureza Instrumentada - SC.....	172
4.2.5	Fusão Seletiva a Laser – FSL .....	181
4.2.5.1	Estereoscópio - FSL.....	181
4.2.5.2	Densidade e Porosidade - FSL.....	183
4.2.5.3	Aspecto Microestrutural - FSL .....	187
4.2.5.4	Composição Química Elementar Associada à Microestrutura - FSL.....	195
4.2.5.5	Difração de Raio X - FSL.....	200
4.2.5.6	Ultramicrodureza Instrumentada - FSL.....	201
5.	CONCLUSÃO.....	209
6.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	212
7.	REFERÊNCIAS .....	213
8.	APÊNDICE.....	221
9.	ANEXO I.....	226

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1 Rotas de fabricação de produtos de NiTi (Adaptado de Elahinia, <i>et al.</i> 2012).....	29
FIG. 1.2 Fluxograma dos processamentos e materiais adotados na presente tese de doutorado. .....	35
FIG. 2.1 Diagrama de Fases do sistema NiTi no equilíbrio (MASSALKI <i>et al.</i> , 1990 <i>apud</i> FRENZEL <i>et al.</i> , 2010). ....	37
FIG. 2.2 Diagrama esquemático representando a região de efeito de memória de forma e superelasticidade, com eixos coordenados de temperatura e tensão. (OTSUKA e WAYMAN <i>apud</i> TEIXEIRA, 2017).....	40
FIG. 2.3 Diagrama tridimensional tensão-deformação-temperatura que mostra a deformação e o comportamento de efeito memória de forma em ligas NiTi com memória de forma (Adaptado de ASCE <i>et al.</i> , 2004). ....	41
FIG. 2.4 Diagrama esquemático do processo VAR (Adaptado de BEAMAN <i>et al.</i> , 2014). ...	45
FIG. 2.5 Morfologias dos pós de partida (a) Ti (b) Ni (KHASHAYAR <i>et al.</i> , 2017).....	50
FIG. 2.6 Imagens de MEV das amostras compactadas após sinterização a 1050 °C e vários tempos de retenção (a) 2h de tempo de retenção (b) 4h de retenção (c) 6h de retenção (KHASHAYAR <i>et al.</i> , 2017).....	51
FIG. 2.7 Padrão DRX de (a) amostras sinterizadas e (b) amostras solubilizadas - similar as amostras sinterizadas, todas as amostras solubilizadas apresentam padrões idênticos (Adaptado de KHASHAYAR <i>et al.</i> , 2018). ....	53
FIG. 2.8 Desenho esquemático do dispositivo de Sinterização a Plasma – SPS (Adaptado de ZHAO, <i>et al.</i> , 2005).....	56
FIG. 2.9 Caminho de transferência de material durante a sinterização (Adaptado de SUÁREZ, <i>et al.</i> , 2013).....	57
FIG. 2.10 Representação das principais etapas de manufatura por camada (OLIVEIRA, 2017). .....	60
FIG. 2.11 Processo FSL: modelo CAD da parte posterior (A); modelo CAD preparado para a FSL (B); interação do laser com o pó durante a FSL (C); estrutura finalizada em NiTi por FSL (D); barra de escala de 10 mm (Adaptado de HABIJAN, <i>et al.</i> , 2013). .....	62
FIG. 2.12 Diagrama esquemático do comportamento da piscina de material fundido do processo de fusão seletiva a <i>laser</i> (Adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2018). ....	64

FIG. 2.13 Esquema de construção e visão das peças construídas com orientações de 0°, 45° e 90°. A direção de construção (BD – <i>building direction</i> ) e direções de varredura (SD – <i>scanning directions</i> ) (DADBAKHS <i>et al.</i> , 2016).....	65
FIG. 2.14 DRX das peças de NiTi fabricadas por FSL antes e após tratamento de recozimento. (Adaptado de DADBAKHS <i>et al.</i> , 2016). .....	66
FIG. 2.15 (a) Vista superior - padrão cúbico de trilhas contendo placas grandes (parecendo ser martensita auto-acomodada) e, (b) imagem EBSD de vista lateral mostrando as placas martensíticas grandes e subgrãos austeníticos alongados e muito finos (nota: o tamanho muito pequeno dos subgrãos limitou a clareza da estrutura do EBSD). (Adaptado de DADBAKHS <i>et al.</i> , 2016). .....	66
FIG. 2.16 Influência da potência do laser e velocidade de varredura na qualidade e largura das trilhas únicas: (a) micrografias de trilhas únicas produzidas com diferentes combinações de parâmetros de processo; (b) evolução quantitativa da largura da trilha, dependendo da velocidade de varredura e potência do laser (Adaptado de HABERLAND <i>et al.</i> , 2014). .....	70
FIG. 2.17 Influência da densidade de energia na formação de materiais densos (Adaptado de HABERLAND <i>et al.</i> , 2014). .....	71
FIG. 2.18 Curvas DSC das amostras de NiTi antes e após o tratamento para todos os parâmetros de FSL usados em um ambiente de oxigênio relativamente alto. Picos adicionais ou mais amplos podem aparecer em algumas curvas (como FSL) como uma indicação para transformações não homogêneas e / ou fases intermediárias (Adaptado de SPEIRS <i>et al.</i> , 2016).....	73
FIG. 2.19 Curvas DSC das amostras de NiTi antes e após o tratamento para todos os parâmetros de FSL usados em um ambiente com baixo oxigênio. Picos adicionais ou mais amplos podem aparecer em algumas curvas como uma indicação para transformações não homogêneas e / ou fases intermediárias (Adaptado de SPEIRS <i>et al.</i> , 2016).....	74
FIG. 3.1 Esquema dos cortes nos cilindros de FSL para caracterização via microscopia e ultramicrodureza instrumentada. ....	87
FIG. 3.2 Corte longitudinal nos cilindros de FSL em estudo. ....	89
FIG. 3.3 Curva da carga aplicada versus profundidade de indentação sob condição de carga e descarga em ensaio de ultramicrodureza instrumentada (Adaptado de TAYLOR, 2010; GURGEL, 2016).....	91
FIG. 3.4 Variação da carga com a profundidade de indentação obtida no ensaio de dureza instrumentada em uma liga de NiTi (GALL, <i>et al.</i> , 2001). ....	93
FIG. 4.1 Relação entre o espectro de absorção e a primeira derivada para RME (Adaptado de AL`TAHULER E KOZYREV, 1963 <i>apud</i> AGUILERA, 2016).....	96
FIG. 4.2 Primeira derivada para RME do pó Ni em estudo. ....	97

FIG. 4.3 Curvas de magnetização do ferro, cobalto e níquel a temperatura ambiente (eixo x esquemático para representação de H). Os valores no SI para saturação de magnetização em A/m são $10^3$ vezes os valores em emu/cm <sup>3</sup> do cgs (CULLITY E GRAHAM, 2009). .....	97
FIG. 4.4 Micrografia (MEV) de Ni, em estudo no presente trabalho, formado por aglomerados compostos por partículas esféricas. ....	99
FIG. 4.5 Micrografia (MEV) de pós individuais utilizados no processo HIP (a) Níquel, tamanho nominal de partícula <45 $\mu$ m (Adaptado de BRAM <i>et al.</i> , 2002). ....	99
FIG. 4.6 Micrografia (MEV) de Ti HDH, em estudo no presente trabalho, com geometria irregular.....	100
FIG. 4.7 Micrografia (MEV) de pó de Ti com partículas com tamanho entre 62 e 177 $\mu$ m (RODRIGUES <i>et al.</i> , 2006). ....	100
FIG. 4.8 Micrografia (MEV) de pós de Ti: a) Ti HDH; b) Ti por atomização a gás (KATO, 1999). ....	101
FIG. 4.9 Micrografia (MEV) para NiTi por simples mistura, em estudo no presente trabalho. ....	102
FIG. 4.10 Micrografia (MEV) do NiTi 15 min por mechanical alloying fixado em fita de carbono para análise. ....	103
FIG. 4.11 Micrografia (MEV) das partículas de NiTi obtidas por <i>mechanical alloying</i> no tempo de mistura de 15min. O pó foi embutido a quente com uso de resina fenólica com <i>filler</i> de carbono. ....	104
FIG. 4.12 Micrografia (MEV) das partículas do pó da liga Ni50%at.Ti preparado por <i>mechanical alloying</i> por a) 15 min; b) 45 min; e c)120 min (NOVÁK <i>et al.</i> , 2017). ....	105
FIG. 4.13 Superposição dos difratogramas das amostras de pó de Ni das primeira e segunda remessas da JB Química (radiação de Cu K- $\alpha$ ). ....	106
FIG. 4.14 Superposição dos difratogramas das amostras de pó de Ti HDH das primeira e segunda remessas (radiação de Cu K- $\alpha$ ). ....	107
FIG. 4.15 Superposição dos difratogramas das amostras por simples mistura dos pós de Ni e de Ti (radiação de Cu K- $\alpha$ ). ....	108
FIG. 4.16 Superposição dos difratogramas das amostras de pós produzidos por <i>mechanical alloying</i> Ni-Ti (radiação de Cu K- $\alpha$ ). ....	109
FIG. 4.17 Micrografias (MEV) da amostra de simples mistura refundida no VAR, detector de elétrons secundários, com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x. ....	111

FIG. 4.18 Micrografias (MEV) da amostra de <i>mechanical alloying</i> refundida no VAR, detector de elétrons secundários, com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x. .....	111
FIG. 4.19 Microestrutura resultante da análise no MEV com detector de elétrons retroespalhados da liga NiTi fundida convencionalmente (JIANG <i>et al.</i> , 2013).	112
FIG. 4.20 EDS em mapa composicional das amostras a) SM-VAR e, b) MA-VAR. Aumento de 5000x, indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono. .....	113
FIG. 4.21 EDS em linha das amostras a) SM-VAR, b) MA-VAR. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II. ....	113
FIG. 4.22 DRX da amostra de simples mistura refundida no VAR (SM-VAR). Radiação de Co K- $\alpha$ . ....	115
FIG. 4.23 DRX da amostra de <i>mechanical alloying</i> refundida no VAR (MA-VAR). Radiação de Co K- $\alpha$ . ....	115
FIG. 4.24 DRX, com radiação de Cu-K $\alpha$ , das amostras a) como simplesmente fundida e, homogeneizada por b) 0, c) 1, d) 2, e) 3, f) 4, g) 6 e h) 8 h (FOROOZMEHR <i>et al.</i> , 2011). ....	116
FIG. 4.25 Dureza HT115 das amostras refundidas no VAR. ....	120
FIG. 4.26 Dureza dinâmica elasto-plástica das amostras refundidas no VAR. ....	120
FIG. 4.27 Dureza dinâmica plástica das amostras refundidas no VAR. ....	121
FIG. 4.28 Dureza de indentação das amostras refundidas no VAR. ....	121
FIG. 4.29 Módulo de indentação das amostras refundidas no VAR. ....	122
FIG. 4.30 Valores de densidade de amostras de NiTi sinterizadas em diversas temperaturas (SHEARWOOD <i>et al.</i> , 2005). ....	123
FIG. 4.31 Densidades das amostras do processamento via SPS. ....	124
FIG. 4.32 Micrografias (MEV) da amostra SM-SPS-850°C-5min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x. .....	126
FIG. 4.33 Micrografias (MEV) da amostra SM-SPS-850°C-10min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x. .....	126
FIG. 4.34 Micrografias (MEV) da amostra SM-SPS-950°C-5min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x. .....	127

FIG. 4.35 Micrografias (MEV) da amostra SM-SPS-950°C-10min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x. .....	127
FIG. 4.36 Micrografias (MEV) da amostra MA-SPS-850°C-5min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x. .....	129
FIG. 4.37 Micrografias (MEV) da amostra MA-SPS-850°C-10min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x. .....	130
FIG. 4.38 Micrografias (MEV) da amostra MA-SPS-950°C-5min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 2000x; d) 3000x. .....	131
FIG. 4.39 Micrografias (MEV) da amostra MA-SPS-950°C-10min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 2000x; d) 3000x. .....	131
FIG. 4.40 Micrografias das amostras de NiTi sinterizadas com tamanho de partícula de 45 µm e temperaturas de (a,b) 700 °C, (c,d) 800 °C e (e,f) 900 °C (VELMURUGAN <i>et al.</i> , 2018).....	132
FIG. 4.41 EDS em mapa composicional das amostras SM-SPS sinterizadas a: a) 850°C-5min, b) 850°C-10min, c) 950°C-5min, d) 950°C-10min. Aumento de 1000x, indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono .....	134
FIG. 4.42 EDS em mapa composicional das amostras MA-SPS sinterizadas a: a) 850°C-5min, b) 850°C-10min, c) 950°C-5min, d) 950°C-10min. Aumento de 1000x, indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono. ....	135
FIG. 4.43 EDS em linha das amostras SM-SPS sinterizadas a: a) 850°C-5min, b) 850°C-10min, c) 950°C-5min, d) 950°C-10min. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.....	136
FIG. 4.44 EDS em linha das amostras MA-SPS sinterizadas a: a) 850°C-5min, b) 850°C-10min, c) 950°C-5min, d) 950°C-10min. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.....	137
FIG. 4.45 DRX amostras SM-SPS-850°C (influência do tempo). SM-SPS-850°C-5min em vermelho e SM-SPS-850°C-10min em azul. ....	138
FIG. 4.46 Resultados de EDS, difratograma e microestrutura por MEV da amostra de NiTi (A1) processada por SPS a 850 °C por 5 min (CIRSTEA <i>et al.</i> , 2015).....	139
FIG. 4.47 DRX amostras SM-SPS-950°C (influência do tempo). SM-SPS-950°C-5min em vermelho e SM-SPS-950°C-10min em azul. ....	139
FIG. 4.48 DRX amostras MA-SPS-850°C (influência do tempo). MA-SPS-850°C-5min em vermelho e MA-SPS-850°C-10min em azul. ....	140

FIG. 4.49 DRX amostras MA-SPS-950°C (influência do tempo). MA-SPS-950°C-5min em vermelho e MA-SPS-950°C-10min em azul. ....	141
FIG. 4.50 Perfis de difração de raio X das amostras de NiTi por SPS a 900 °C com a) 45 µm e b) 10 µm (VELMURUGAN <i>et al.</i> , 2019). ....	142
FIG. 4.51 Resultados de DRX de pó nanométrico e amostras de NiTi sinterizadas de em diferentes temperaturas (SHEARWOOD <i>et al.</i> , 2005).....	143
FIG. 4.52 Regiões para medições de ultramicrodureza – SM-SPS-950°C-10min.....	144
FIG. 4.53 Regiões para medições de ultramicrodureza – MA-SPS-950°C-10min. ....	144
FIG. 4.54 Comparativo entre as médias das amostras SM-SPS-950°C-10min e SM-VAR. .	154
FIG. 4.55 Comparativo entre as médias das amostras MA-SPS-950°C-10min e MA-VAR.	155
FIG. 4.56 Micrografias oriundas de microscopia óptica destacando em preto a porosidade presente nas amostras SM-SC-850°C/2h e SM-SC-950°C/2h. ....	156
FIG. 4.57 Micrografias oriundas de microscopia óptica destacando em preto a porosidade presente nas amostras MA-SC-850°C/2h e MA-SC-950°C/2h.....	157
FIG. 4.58 Micrografias (MEV) da amostra SM-SC-850°C-2h com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 100x; b) 500x; c) 1000x; d) 2000x.....	159
FIG. 4.59 Micrografias (MEV) da amostra SM-SC-950°C-2h com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 100x; b) 500x; c) 1000x; d) 2000x.....	160
FIG. 4.60 Modelo dos estágios de sinterização de misturas grosseiras de Ni/Ti em temperaturas até 950 °C, a) T<765 °C, b) T=850 °C e, c) T=950 °C (WHITNEY <i>et al.</i> , 2009). ....	160
FIG. 4.61 Micrografias (MEV) das amostras a) MA-SC-850°C/2h; b) MA-SC-950°C-2h com uso do detector de elétrons retroespalhados. ....	161
FIG. 4.62 Micrografias (MEV) das amostras a) MA-SC-850°C-2h e, b) MA-SC-950°C-2h com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: I) 100x; II) 1000x; III) 3000x; IV) 10000x. ....	162
FIG. 4.63 Micrografia (MEV) da amostra sinterizada a 1050 °C com tempo de 2 h (KHASHAYAR <i>et al.</i> , 2017).....	163
FIG. 4.64 EDS em mapa composicional das amostras SM-SC sinterizadas a: a) 850°C-2h e, b) 950°C-2h. Aumento de 500x, indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono. ....	164
FIG. 4.65 Destaque a linha (verde) da análise MEV/EDS em linha da amostra SM-SC-850°C-2h. ....	165

FIG. 4.66 EDS em linha da amostra SM-SC sinterizada a 850°C-2h. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II. ....	165
FIG. 4.67 Destaque a linha (verde) da análise MEV/EDS em linha da amostra SM-SC-950°C-2h. ....	166
FIG. 4.68 EDS em linha da amostra SM-SC sinterizada a 950°C-2h. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II. ....	166
FIG. 4.69 Destaque a linha (amarela) da análise MEV/EDS em linha da amostra MA-SC-850°C-2h.....	168
FIG. 4.70 Destaque a linha (amarela) da análise MEV/EDS em linha da amostra MA-SC-950°C-2h.....	168
FIG. 4.71 EDS em linha da amostra MA-SC sinterizada a 850°C-2h. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II. ....	169
FIG. 4.72 EDS em linha da amostra MA-SC sinterizada a 950°C-2h. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II. ....	169
FIG. 4.73 EDS em mapa composicional das amostras MA-SC sinterizadas a: a) 850°C-2h e, b) 950°C-2h. Aumento de 20000x e 10000x, respectivamente, indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono. ....	170
FIG. 4.74 DRX das amostras após sinterização convencional com pós de simples mistura (SM-SC-850°C-2h em vermelho; SM-SC-950°C-2h em azul).....	170
FIG. 4.75 DRX das amostras após sinterização convencional com pós de <i>mechanical alloying</i> (MA-SC-850°C-2h em vermelho; MA-SC-950°C-2h em azul).....	172
FIG. 4.76 SM-SC-950°C-2h – exemplo de regiões (interface e branco) para as medições de ultramicr dureza instrumentada. ....	173
FIG. 4.77 Médias das regiões das amostras SM-SC-950°C-2h e MA-SC-950°C-2h em comparação às amostras SM-VAR e MA-VAR. ....	180
FIG. 4.78 Imagens obtidas por estereoscópio das vistas superior, lateral e inferior dos cilindros de FSL processados com valores entre 95W e 21,32 J/mm <sup>3</sup> e, 150W e 30 J/mm <sup>3</sup> . ....	183
FIG. 4.79 Micrografias oriundas de microscopia óptica destacando a porosidade presente no cilindro FSL-95W-21,32J/mm <sup>3</sup> . ....	184
FIG. 4.80 Micrografias oriundas de microscopia óptica destacando a porosidade presente no cilindro FSL-125W-30J/mm <sup>3</sup> . ....	185
FIG. 4.81 Micrografias oriundas de microscopia óptica destacando a porosidade presente no cilindro FSL-150W-30J/mm <sup>3</sup> . ....	186

FIG. 4.82 Densidade relativa das peças de NiTi fabricadas por FSL em função da densidade de energia. Micrografias selecionadas apresentam a evolução da microestrutura à medida que a energia aumenta (WALKER, 2014).....	187
FIG. 4.83 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-95W-21,32J/mm <sup>3</sup> região 1 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x. ....	189
FIG. 4.84 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-95W-21,32J/mm <sup>3</sup> região 2 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x. ....	190
FIG. 4.85 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-95W-21,32J/mm <sup>3</sup> região 3 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x. ....	191
FIG. 4.86 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-125W-30J/mm <sup>3</sup> região 1 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x. ....	192
FIG. 4.87 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-125W-30J/mm <sup>3</sup> região 3 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x. ....	193
FIG. 4.88 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-150W-30J/mm <sup>3</sup> região 1 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x. ....	194
FIG. 4.89 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-150W-30J/mm <sup>3</sup> região 3 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x. ....	195
FIG. 4.90 EDS em linha da amostra FSL-95W-21,32J/mm <sup>3</sup> por região: a) Região 1; b) Região 2; c) Região. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II. ....	196
FIG. 4.91 EDS em linha da amostra FSL-125W-30J/mm <sup>3</sup> por região: a) Região 1; b) Região 3. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II. ....	197
FIG. 4.92 EDS em linha da amostra FSL-150W-30J/mm <sup>3</sup> por região: a) Região 1; b) Região 3. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II. ....	198
FIG. 4.93 EDS em mapa composicional da amostra FSL-95W-21,32J/mm <sup>3</sup> nas regiões: a) Região 1; b) Região 2; c) Região 3. Aumento de 1000x indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono. ....	199
FIG. 4.94 EDS em mapa composicional da amostra FSL-125W-30J/mm <sup>3</sup> nas regiões: a) Região 1; b) Região 3. Aumento de 1000x indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono. ....	199

FIG. 4.95 EDS em mapa composicional da amostra FSL-150W-30J/mm <sup>3</sup> nas regiões: a) Região 1; b) Região 3. Aumento de 1000x indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono.....	200
FIG. 4.96 DRX cilindros de FSL nas condições selecionadas para análise detalhada.....	201
FIG. 4.97 Regiões para ensaio de ultramicrodureza nas amostras a) FSL-125W e, b) FSL-150W. ....	202
FIG. 4.98 Comparativos entre as médias por região analisada nas amostras FSL-125W e FSL-150W e, amostra SM-VAR.....	208

## LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Parâmetros de fabricação (SAEDI <i>et al.</i> , 2018). .....	68
TAB. 3.1 Composição química (% em peso) do Ni fornecido pela JB Química. ....	77
TAB. 3.2 Composição química (% em peso) do Ti HDH fornecido pela Brats. ....	77
TAB. 3.3 Graus de Ti comercial (MATTHEW e DONACHIE, 2000). ....	78
TAB. 3.4 Percentual de pó solto obtido após ensaio a 300 rpm/15min. ....	79
TAB. 3.5 Condições de Processamento na SC no presente trabalho. ....	81
TAB. 3.6 Condições de Processamento na SPS no presente trabalho. ....	82
TAB. 3.7 Parâmetros adotados na FSL no presente trabalho em etapa exploratória. ....	83
TAB. 3.8 Parâmetros adotados na FSL no presente trabalho para análise detalhada. ....	84
TAB. 4.1 Densidades dos pós obtidas em ensaio de picnometria de hélio. ....	98
TAB. 4.2 Análise das densidades – amostras VAR. ....	110
TAB. 4.3 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra SM-VAR. ....	119
TAB. 4.4 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra MA-VAR. ....	119
TAB. 4.5 Análise comparativa das densidades – amostras SPS .....	123
TAB. 4.6 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra SM-SPS-950°C-10min. .....	152
TAB. 4.7 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra MA-SPS-950°C-10min. .....	153
TAB. 4.8 Análise comparativa das densidades – amostras SC. ....	158
TAB. 4.9 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra SM-SC-950°C-2h. ....	179
TAB. 4.10 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra MA-SC-950°C-2h. ....	179
TAB. 4.11 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra FSL 125W. ....	207
TAB. 4.12 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra FSL 150W. ....	207
TAB. 8.1 Densidade pó de Ni em estudo. ....	221
TAB. 8.2 Densidade em pó Ti HDH em estudo. ....	222
TAB. 8.3 Densidade do pó de Ni-Ti simples mistura em estudo. ....	222

TAB. 8.4 Densidade do pó de Ni-Ti <i>mechanical alloying</i> 15 min em estudo.....	223
TAB. 8.5 Densidade do pó de Ni-Ti <i>mechanical alloying</i> 30 min “A” em estudo. ....	224
TAB. 8.6 Densidade do pó de Ni-Ti <i>mechanical alloying</i> 30 min “B” em estudo. ....	224

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2-1 Vantagens da MP em relação aos materiais e ao processamento para produções em larga escala. (Fonte: Grupo Setorial de Metalurgia do Pó <i>apud</i> LOBO - 2014)...	49
Quadro 2-2 Classificação dos processos de manufatura aditiva (OLIVEIRA, 2017)..	61
Quadro 3-1 Processos de Mistura dos Pós Individuais.....	79
Quadro 3-2 Caracterizações dos pós (Ni, Ti, NiTi SM e NiTi MA)..	85
Quadro 3-3 Parâmetros do ensaio de ressonância magnética.....	85
Quadro 3-4 Procedimentos para preparar as amostras para análises por MO, MEV, EDS e Ultramicrodureza.....	88
Quadro 3-5 Preparação das amostras para as análises de DRX.....	89
Quadro 3-6 Preparação das amostras para análise de Densidade.....	90
Quadro 3-7 Equipamentos utilizados para as diversas análises adotadas no presente estudo..	94
Quadro 4-1 Resumo da inspeção visual dos aspectos externos dos cilindros produzidos por FSL a partir da simples mistura de pós de Ni e Ti HDH.....	182

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

EL	Estereolitografia
SE	Superelasticidade

### SIGLAS

CS	<i>Conventional Sintering</i> – Sinterização Convencional (SC)
DRX	Difração de Raio X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EBM	<i>Electrons Beam Melting</i> – Fusão com Feixe de Elétrons
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
EMF	Efeito Memória de Forma
FSL	Fusão Seletiva a <i>Laser</i>
HDH	Hidretado e desidretado
HIP	<i>Hot Isostatic Pressing</i> – Compactação Isostática a Quente
LENS	<i>Laser Engineered Net Shaping</i> – Moldagem Líquida Projetada a Laser
MA	<i>Mechanical Alloying</i>
MARFOS	<i>Mechanicaly Activated Reactive Forging Synthesis</i> – Síntese de Forjamento Reativo Ativado Mecanicamente
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MIM	Modelagem por Injeção de Metal
MO	Micróscopio Óptico
NiTi	Intermetálico níquel-titânio de composição equiatômica
SHS	<i>Self-propagating High Temperature Synthesis (combustion)</i> – Sinterização a Alta Temperatura com Auto-propagação (combustão)
SLM	<i>Selective Laser Melting</i> – Fusão Seletiva a Laser
SLS	<i>Selective Laser Sintering</i> – Sinterização Seletiva a Laser
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i> – Sinterização a Plasma

VIM	<i>Vacuum Induction Melting</i> – fusão por indução a vácuo
VAR	<i>Vacuum Arc Remelting</i> – refusão a arco elétrico

## SÍMBOLOS

a	Constante para indentador Vickers e Berkovich para cálculo das durezas dinâmicas DH-1 e DH-2
$A_f$	Temperatura final de reversão da martensita em fase-mãe
$A_i$	Temperatura de início de reversão da martensita em fase-mãe
$A_p$	Área de projeção do indentador
b	Constante da equação para cálculo da área da projeção do indentador Berkovich
B19'	Martensita com estrutura monoclinica
B2	Austenita, com estrutura cúbica do tipo CsCl, fase-mãe das ligas de NiTi
c	Constante para indentador Vickers e Berkovich para cálculo da dureza HT115
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CsCl	Cloreto de Césio
$d_f$	Diâmetro do feixe no processo de fusão seletiva a laser
DH	Dureza dinâmica
DHT115-1	Dureza dinâmica elasto-plástica, resultante da medida com o indentador Berkovich (Triangular de 115°)
DH115-2	Dureza dinâmica plástica, resultante da medida com o indentador Berkovich (Triangular de 115°)
$d_t$	Largura da trilha no processo de fusão seletiva a laser
$\Delta h$	Espaço de varredura no processo de fusão seletiva a laser
E	Módulo de elasticidade
$\varepsilon$	Densidade de energia
$E_{it}$	Módulo da indentação
F	Carga = força
$F_G$	Força máxima

gf	Gramma-força
h	Deslocamento do indentador
h <sub>c</sub>	Profundidade de contato
H <sub>it</sub>	Dureza de indentação
h <sub>máx</sub>	Profundidade máxima da indentação
h <sub>p</sub>	Profundidade final após a descarga – indentação permanente
h <sub>r</sub>	Profundidade de indentação com perfeito retorno elástico
HT115	Dureza Berkovick, triangular de 115°
L	Média das alturas do triângulo formado pela impressão da indentação
M	Fase produto
M <sub>f</sub>	Temperatura final da transformação martensítica
M <sub>i</sub>	Temperatura de início da transformação martensítica
P	Potência do feixe no processo de fusão seletiva a laser
ρ <sub>r</sub>	Densidade relativa do pó
R	Fase-R, martensita de estrutura trigonal com distorção romboédrica no ângulo α
R <sub>f</sub>	Temperatura final da transformação em fase-R
R <sub>i</sub>	Temperatura de início da transformação em fase-R
S	Rigidez de contato entre indentador e amostra
t	Espessura da camada de pó no processo de fusão seletiva a laser
v	Velocidade de varredura no processo de fusão seletiva a laser
ν <sub>i</sub>	Coefficiente de Poisson do indentador
ν <sub>s</sub>	Coefficiente de Poisson da amostra

## RESUMO

As ligas NiTi equiatômicas apresentam características que suscitaram e ainda instigam pesquisas em busca de novas aplicações e conhecimentos a respeito de suas propriedades termomecânicas associadas à memória de forma e superelasticidade. Com diversas possibilidades de aplicação que vão desde a indústria aeronáutica até usos na medicina e odontologia, novos e constantes estudos se fazem necessários para o desenvolvimento de técnicas de processamento cada vez mais voltadas à redução de custos e à garantia de qualidade na aplicação final dos produtos. Alinhado a essa busca por formas mais eficientes de obtenção da liga NiTi, o presente trabalho teve por objetivo analisar as potencialidades de uso dos pós elementares de Ni de oxirredução e Ti HDH (hidretação-dehidretação), de fabricação nacional, na obtenção da liga NiTi equiatômica a partir de três rotas de processamento via metalurgia do pó (sinterização convencional - SC, sinterização a plasma - SPS e fusão seletiva a *laser* - FSL) em comparação ao processo de refusão a arco elétrico (VAR). Foram utilizados dois processos de mistura dos pós individuais (simples mistura e *mechanical alloying*), de modo a também verificar os efeitos das misturas na formação da liga NiTi em conjunto com os parâmetros de processos. Foram analisadas a porosidade via microscopia óptica, a densidade por picnometria de hélio, a microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a composição química elementar por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS), as fases por difração de raios X e dureza por ultramicrodureza instrumentada. Para todas as rotas de fabricação consideradas nesse trabalho, à exceção da FSL que não fez uso do pó oriundo de *mechanical alloying*, observou-se que o uso desse pó se mostrou mais favorável à formação da liga NiTi possivelmente em virtude da formação de uma estrutura lamelar contendo Ni e Ti isolados em cada lamela. A refusão a arco elétrico (VAR), para ambos os processos de mistura dos pós, mostrou-se eficaz na formação de austenita B2 e precipitados característicos do sistema NiTi, sendo, portanto, mais efetiva que os demais processos (SC, SPS e FSL) na formação da liga NiTi. Para SC e SPS foi constatado o efeito do uso do pó por *mechanical alloying* na formação da liga NiTi, visto que nessa condição foram obtidas austenita B2, martensita B19' e precipitados do sistema NiTi, porém foram observados resquícios de Ni e Ti, o que indicou que os parâmetros utilizados na SC e SPS não foram suficientes para promoverem a completa difusão entre Ni e Ti. Com uso do pó por simples mistura na SC, SPS e FSL, não foi observada a formação de austenita B2 e sim a presença de Ni e Ti residuais e a formação de precipitados ricos em Ni ( $Ni_3Ti$ ,  $Ni_4Ti_3$ ) e ricos em Ti ( $Ti_2Ni$ ).

Palavras-chaves: Ligas NiTi, Refusão a Arco Elétrico, Fusão Seletiva a Laser, Sinterização a Plasma, Sinterização Convencional, Microestrutura.

## ABSTRACT

The equiatomic NiTi alloys present characteristics that have aroused and still instigate research in search of new applications and knowledge about their thermomechanical properties associated with shape memory effect and superelasticity. With several possibilities of application ranging from the aeronautical industry to uses in medicine and dentistry, new and constant studies are necessary for the development of processing techniques increasingly focused on cost reduction and quality assurance in the final application of the products. Aligned with this search for more efficient ways of obtaining the NiTi alloy, the present work aimed to analyze the potentialities of use of the elementary powders of oxireducing Ni and Ti HDH (hydration-dehydration) national manufacture in obtaining the equiatomic NiTi alloy from three processing routes via powder metallurgy (conventional sintering, spark plasma sintering and selective laser melting - SLM) compared with vacuum arc remelting process (VAR). Two mixing processes of the individual powders (simple mixing and mechanical alloying) were used to also verify the effects of mixtures on the formation of the NiTi alloy in conjunction with the process parameters. Were analyzed porosity by optical microscopy, density by helium pycnometry, microstructure by scanning electron microscopy (SEM), elemental chemical composition by X-Ray energy dispersion spectroscopy (EDS), phases by X-Ray diffraction and hardness by ultra-microhardness instrumented. For all manufacturing routes considered in this study, except for SLM that did not use the powder derived from mechanical alloying, it was observed that the use of this powder was more favorable to the formation of the NiTi alloy possibly due to the formation of a lamellar structure containing isolated Ni and Ti. The vacuum arc remelting (VAR), for both processes of mixing powders, proved to be effective in the formation of austenite B2 and characteristic precipitates of the NiTi system, being therefore more effective than the other processes (CS, SPS and SLM) in the formation of the NiTi alloy. For CS and SPS the effect of using the powder by mechanical alloying on the NiTi alloy formation was verified since in this condition B2 austenite, B19' martensite and NiTi system precipitates were obtained, but remnants of Ni and Ti were observed, which indicated that the parameters used in CS and SPS were not sufficient to promote the full diffusion between Ni and Ti. With the use of powder by simple mixture in CS, SPS and SLM, the formation of B2 austenite was not observed, but the presence of residual Ni and Ti and the formation of ni-rich precipitates ( $Ni_3Ti$ ,  $Ni_4Ti_3$ ) and rich in Ti ( $Ti_2Ni$ ) was.

Key-word: NiTi Alloys, Vaccum Arc Remelting, Selective Laser Melting, Spark Plasma Sintering, Conventional Sintering, Microstructure.

## 1. INTRODUÇÃO

Enquanto um composto intermetálico ordenado baseado em uma composição equiatômica, as ligas NiTi apresentam características funcionais interessantes associadas a recuperação da forma, ou seja, o efeito memória de forma e a superelasticidade, e significativa resistente à corrosão e à abrasão, de acordo com OTSUKA e KAKESHITA (2002).

Dentre as propriedades apresentadas pelo intermetálico NiTi, duas em especial fazem da liga NiTi um material de vasta aplicabilidade e fonte de pesquisas. A primeira, conhecida como efeito memória de forma (EMF), é entendida como a capacidade que o material possui de recuperar a forma, após deformação plástica no campo de estabilidade da martensita, sobre o efeito do incremento de temperatura acompanhado de mudança de fase.

A segunda, definida como superelasticidade (SE), consiste na recuperação da forma inicial quando da retirada da tensão aplicada, no campo de estabilidade da austenita, que resultou numa deformação e transformação de fase martensítica, sob condição isotérmica. Com isso, a liga NiTi se apresenta como um material de significativas possibilidades de aplicação que permeiam, segundo CLUFF, *et al.* (2017), desde a indústria aeronáutica até a medicina e odontologia.

Também conhecida por Nitinol, a liga de NiTi teve seu efeito memória de forma inicialmente verificado nos anos 60, por meio de um trabalho desenvolvido no laboratório americano U.S *Naval Ordnance Laboratory*. A partir de então diversas pesquisas foram desenvolvidas a fim de se compreender as propriedades e comportamento da liga sob diversos ambientes e condições de aplicação.

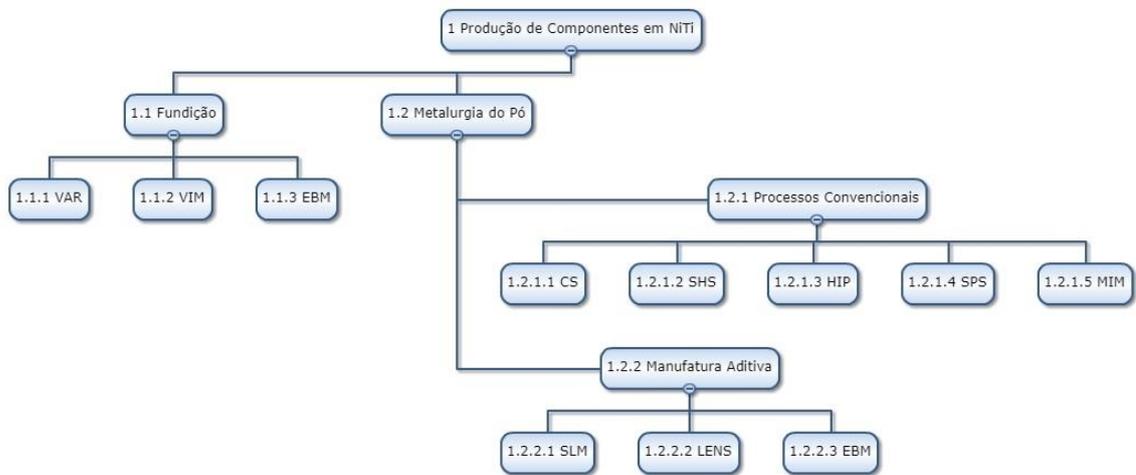
Por meio da exploração inicial das características da liga NiTi, MARGOLIN, *et al.* (1953) e POOLE e HUME-ROTHERY (1954), verificaram que esta liga assume uma organização cúbica de corpo centrada (CCC) desordenada, em altas temperaturas, e que em um intervalo de temperatura inferior assume, por uma transformação de ordem-desordem, uma estrutura ordenada cúbica do tipo cloreto de cério (CsCl), conhecida por austenita B2 ou fase mãe. Ao ser resfriada, a liga passa por uma transformação martensítica que origina a fase B19', que de acordo com OTSUKA e REN (2005), apresenta uma estrutura monoclinica.

Segundo OTSUKA e REN (2005), quando esta liga possui níveis mais elevados de tensão residual devido à densidade de discordâncias e/ou presença de precipitados coerentes e semi-coerentes, poderá apresentar uma fase intermediária denominada fase R, que promove um

incremento da resistividade elétrica com temperatura de histerese pequena. Tal fase, segundo FUKUDA, *et al.* (1992), apresenta estrutura trigonal com distorção romboédrica no ângulo  $\alpha$ .

Diferentemente de muitos materiais, para a obtenção de produtos de NiTi não existe uma única rota de fabricação e também se destaca o elevado custo, principalmente em virtude da dificuldade no processamento e do controle de propriedades deste material em função da aplicação. Neste sentido, ELAHINIA, *et al.* (2016) ressaltaram que ao longo dos anos várias etapas e formas de processamento, no que diz respeito à elaboração da liga, como fundição e metalurgia do pó, vem sendo desenvolvidas para obtenção de dispositivos e peças à base de NiTi, que apresentem EMF e SE.

Frente às diversas rotas para fabricação de NiTi, partindo-se de Ni e Ti puros, ELAHINIA, *et al.* (2012) apresentaram dois grupos principais, a saber, fundição e metalurgia do pó, conforme ilustrado na FIG. 1.1. Neste sentido, para o primeiro grupo os autores ressaltaram a importância de três processos: refusão a arco elétrico (*vacuum arc remelting* – VAR), fusão por indução a vácuo (*vacuum induction melting* – VIM) e fusão por feixe de elétrons (*electron beam melting* – EBM).



ROTAS DE FABRICAÇÃO – EM INGLÊS	ROTAS DE FABRICAÇÃO – EM PORTUGUÊS
Vacuum Arc Remelting	Refusão a Arco Elétrico
Vacuum Induction Melting	Fusão por Indução a Vácuo
Electron Beam Melting	Fusão por Feixe de Elétrons
Conventional Sintering	Sinterização Convencional
Self-Propagating High Temperature Synthesis (combustion)	Sinterização a Alta Temperatura com Auto Propagação (combustão)
Hot Isostatic Pressing	Compactação Isostática a Quente
Spark Plasma Sintering	Sinterização a Plasma
Metal Injection Molding	Injeção/Modelagem de Metal
Selective Laser Melting	Fusão Seletiva a Laser
Laser Engineered Net Shaping	Moldagem Líquida Projetada a Laser
Electron Beam Melting	Fusão por Feixe de Elétrons

FIG. 1.1 Rotas de fabricação de produtos de NiTi (Adaptado de Elahinia, *et al.* 2012).

Para as rotas de fabricação tendo por base a metalurgia do pó, ELAHINIA, *et al.* (2012) segregaram em dois outros grupos, a saber, processos convencionais e manufatura aditiva. Enquanto processos convencionais, ressaltaram rotas como a sinterização convencional (SC), sinterização em alta temperatura com auto propagação (combustão), pressão isostática a quente, sinterização a plasma e injeção de metais. Já para os processos caracterizados pelos princípios da manufatura aditiva, apresentaram a sinterização seletiva a *laser*, fusão seletiva a *laser*, moldagem líquida projetada a *laser* e fusão por feixe de elétrons.

Para a obtenção da liga NiTi, normalmente, faz-se uso dos pós individuais de Ni e Ti, que após serem submetidos a mistura, são direcionados para processos subsequentes de sinterização, fusão, moldagem, entre outros.

Desta forma, frente à prática comum de mistura dos pós individuais e de alta pureza de Ni e Ti para obtenção da liga, como evidenciado nos artigos acima citados, o processo de mistura por *mechanical alloying* se apresenta como uma rota otimizadora na formação da liga, visto que acelera o processo de difusão final na formação da liga no processo posterior de sinterização.

## 1.1 POSICIONAMENTO DA TESE

Arelado à escolha de três rotas de processamento via metalurgia do pó para obtenção de amostras de NiTi equiatômicas, o caráter singular desta tese também se fez presente na opção de se trabalhar em conjunto com pós de Ti HDH e de Ni obtido por processo de oxirredução. Ainda, cabe ressaltar que ambos os pós foram fabricados por empresas brasileiras (Brats e JB Química, respectivamente). No que tangencia o Ti HDH, também é possível ser fabricado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), sendo este, portanto, mais um aspecto que agregou valor e caráter de ineditismo a este trabalho.

Por ser produzido a partir de cavacos de Ti como uma atividade de recuperação e reciclagem do material, o Ti HDH atualmente desponta como uma alternativa economicamente mais viável do que as rotas convencionais de fabricação de pós de Ti. Estas rotas convencionais, segundo QIAN e FROES (2015), são rotas de processamento bem definidas no mercado (atomização por gás, atomização a plasma e esfereoidização por indução a plasma, por exemplo). Nesta perspectiva, esta forma de produção do Ti HDH traz como aspecto diferenciador e desafiador a necessária verificação e compreensão do comportamento deste pó frente às rotas escolhidas de fabricação, visto que as partículas deste Ti HDH não apresentam

uma morfologia esférica, considerada ideal para escoamento durante os processamentos, e uma granulometria bem superior aos pós comerciais esféricos de alta pureza.

Por sua vez, o pó de níquel utilizado neste trabalho foi obtido por um processo de recuperação do níquel a partir da sucata de níquel que consiste, em linhas gerais, em submeter a sucata aos efeitos de uma solução a base de amônia e outros, formando o carbonato de níquel, que em seguida é submetido à calcinação para obtenção do óxido de níquel, que após o processo de oxirredução para metalização, é transformado em níquel de elevada pureza.

Como mencionado por CRUNDWELL, *et al.* (2011), a aplicabilidade desta rota de fabricação de pó de níquel, a partir de um processo estruturado de reciclagem das sucatas de níquel, colabora para a redução da velocidade de esgotamento das minas de níquel (recursos naturais), demanda menor consumo energético quando comparado aos processos tradicionais de extração e refino do metal, e evita a produção de resíduos na extração em minas.

Neste trabalho, foram definidos dois regimes distintos de mistura dos pós individuais de Ni e Ti HDH. O primeiro método foi o de simples mistura em moinho planetário sem uso de bolas, com regime de agitação de 350 rpm, e o segundo método estabelecido foi por *mechanical alloying* (MA) com uso de esferas de aço inoxidável com 15 mm de diâmetro.

Como apresentado por NEVES, *et al.* (2007), um dos principais problemas associados às rotas de metalurgia do pó é a obtenção de produtos densos e homogêneos do intermetálico NiTi, visto que, em muitas situações os produtos são uma mistura de NiTi com a formação de outras fases intermetálicas indesejáveis, como NiTi<sub>2</sub> e Ni<sub>3</sub>Ti. Neste cenário, a realização de misturas por meio do *mechanical alloying* surge como uma opção interessante.

O processamento de material particulado em moinhos de alta energia com uso de bolas, que contempla a mistura de pós de diferentes metais ou ligas/compostos, com a transferência de material para obtenção de uma liga homogênea é definido, de acordo com SURYANARAYANA (2001), por *mechanical alloying*. Como este processo de mistura possibilita a obtenção de pós nanocristalinos com estrutura metaestável e, ainda, atua como uma rota para indução de reações químicas, para alterar a reatividade dos sólidos (ativação mecânica) e induzir transformações de fase, este se faz um processo de mistura interessante para formação do intermetálico NiTi com baixo tempo de processamento, formação do intermetálico em temperaturas baixas e pouca contaminação.

Neste sentido, a escolha das rotas de processamento trabalhadas nessa tese considerou o caráter inovador das rotas de manufatura aditiva, em especial a fusão seletiva a laser (FSL ou SLM – *selective laser melting*), como também, a possibilidade de utilização de uma técnica de

sinterização a plasma frente ao projeto MIDAS - *Micro and Nanoscale Design of Thermally Actuating Systems*, que foi coordenado no Brasil pela Prof<sup>a</sup> Andersan dos Santos Paula. Ainda, para compor a análise comparativa, vislumbrou-se na sinterização convencional e na fusão a arco rotas viáveis de pesquisa.

O alinhamento dessa tese ao projeto MIDAS se fez uma vez que este teve por finalidade suscitar o interesse e viabilizar pesquisas de materiais que apresentassem efeito memória de forma e/ou superelasticidade, explorando suas aplicabilidades e otimizando processos de fabricação. Desta maneira, a disponibilidade dos equipamentos para sinterização a plasma e fusão a arco na Universidade Politécnica de Timisoara, na Romênia, foram alternativas viáveis para realização dos processamentos.

Ainda, no que se refere à produção de amostras por manufatura aditiva, por meio da fusão seletiva a *laser*, isso se fez possível em virtude da parceria estabelecida com a Divisão de Tecnologias Tridimensionais do Centro de Tecnologia da Informação (CTI) Renato Archer, na cidade de Campinas – SP.

Desta forma, partindo-se de uma rota de processamento associada à fundição (fusão a arco) e três rotas associadas à metalurgia do pó, sendo duas constituintes do grupo de processos convencionais (sinterização convencional e a plasma) e a terceira integrante das técnicas de manufatura aditiva (via fusão seletiva a laser), o presente trabalho buscou avaliar rotas de processamento selecionadas quanto a viabilidade da obtenção de liga NiTi equiatômica.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Atualmente, frente às constantes e cada vez mais aceleradas inovações tecnológicas, faz-se necessário explorar exaustivamente as possibilidades de uso das técnicas disponíveis e, ainda, vislumbrar novos mecanismos. Neste sentido, por meio deste trabalho se buscou compreender os efeitos que diferentes rotas de processamento, que foram desenvolvidas e com diferentes níveis de consolidação ao longo dos últimos anos, tem na formação da liga NiTi via metalurgia do pó.

Em virtude dos investimentos de grande vulto necessários para o crescimento da produção frente às demandas, observa-se uma oportunidade interessante para o desenvolvimento e aplicabilidade do Ti HDH no mercado, uma vez que apresenta custo de produção mais baixo por ser oriundo de um processo de reciclagem de cavaco de Ti. Além disso, como se trata de partículas com geometria irregular, o presente estudo se faz relevante ao verificar o

comportamento destas partículas em quatro rotas de processamento (via metalurgia do pó e fundição) que são possíveis de serem aplicadas comercialmente, o que poderá gerar novos procedimentos e ajustes operacionais para que sejam produzidos materiais com a superelasticidade desejada para atividade fim.

A proposição de se explorar neste trabalho o uso do Ni oriundo de um processo de oxirredução de sucata de níquel está alinhada a essa percepção de uso futuro uma vez que também apresenta, de acordo com CRUNDWELL, *et al.* (2011), aspectos interessantes em relação a preservação do meio ambiente. A saber: redução da velocidade de esgotamento das minas de níquel, contribuindo para a redução dos contaminantes nas minas de extração; e, recuperação e transformação de materiais por meio da reciclagem.

Enquanto um dos resultados prévios obtidos nesta tese, foi observado após o processo de mistura por *mechanical alloying* dos pós individuais de Ni e Ti HDH, uma diferença significativa de rendimento frente aos tempos de mistura estabelecidos (15 e 30 min). Para o tempo menor, obteve-se um rendimento maior de 82 a 84%, ao passo que para a moagem em 30 min, o rendimento verificado foi de 40%. Ainda, foi possível constatar por análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV), após embutimento a quente do pó NiTi, a formação de estrutura lamelar característica da liga NiTi, em ambos os tempos de moagem.

A rápida obtenção da liga NiTi por *mechanical alloying* no tempo de 15 minutos, ao invés de tempos como 60 ou 120 minutos que são mais comuns de se encontrar na literatura, é um dos pontos de interesse da matéria prima utilizada neste trabalho (pó de Ti HDH). Com um tempo de processamento reduzido (15 min) e capaz de formar a liga NiTi, evita-se perda de material por aglomeração, que é comum em mistura por *mechanical alloying* e, também reduz a exposição do pó ao oxigênio e nitrogênio durante a síntese mecânica, o que contribui para redução da contaminação por esses elementos.

Ainda, o presente estudo agregou conhecimento ao comparar e explorar as capacidades produtivas da fusão seletiva a *laser*, sinterização convencional, sinterização a plasma e refusão a arco, para fabricação de materiais de NiTi a partir das matérias primas selecionadas para o trabalho.

Neste intuito, o presente trabalho também visou fomentar novos estudos para consolidação e verificação dos possíveis efeitos de superelasticidade da liga ao ser submetida a condições diversas de processamento posterior, observando as propriedades apresentadas pelas amostras e otimizando os parâmetros de fabricação de peças, para que sejam caracterizadas com o adequado controle composicional e baixo tempo de processamento, quando comparado as rotas

tradicionais. Bem como, futuras buscas por outras faixas de composição enriquecidas em Ti, que visem o efeito memória de forma pela estabilidade da fase martensítica a temperatura ambiente.

### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve por objetivo geral avaliar as potencialidades de uso dos pós elementares de Ni de oxirredução e Ti HDH para viabilizar a obtenção de liga de NiTi equiatômica a partir de três diferentes rotas de processamento via metalurgia do pó (que envolvem ciclagem térmica conjugada ou não a etapa de compactação) em comparação ao processo VAR.

#### 1.3.2 Objetivos Específicos

Com uso dos pós elementares de Ni de oxirredução e de Ti HDH misturados em moinhos sem bolas (simples mistura) e por *mechanical alloying*, como representado na FIG. 1.2, este trabalho teve por objetivos específicos:

- Analisar as possibilidades do emprego de diferentes rotas de processamento via metalurgia do pó com uso da sinterização convencional (SC), sinterização a plasma (SPS) e manufatura aditiva, via fusão seletiva a laser (FSL);
- Comparar a efetividade de formação da liga NiTi a partir da refusão a arco elétrico com os demais processamentos (SC, SPS e FSL).

Para analisar a viabilidade dos processamentos adotados para estabelecimento do objetivo geral deste estudo, foram realizadas caracterizações dos pós individuais, dos pós após simples mistura, dos pós após *mechanical alloying* e das amostras obtidas pelas distintas rotas de processamento (VAR, SC, SPS e FSL). Foram conduzidas distintas análises com auxílio das seguintes técnicas:

- Análise de densidade dos pós individuais de Ni, Ti e das misturas NiTi por picnometria de hélio;
- Análise da porosidade por microscopia óptica das amostras para avaliar qualitativamente a densificação induzida pelas rotas de processamento;

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a morfologia, distribuição de fases, homogeneidade microestrutural (com auxílio do detector de elétrons retroespalhados) e distribuição de Ni e Ti entre as fases (por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS));
- Difração de Raios X (DRX) dos pós individuais, das misturas e das amostras obtidas em cada rota de processamento, com objetivo de identificar as fases presentes a temperatura ambiente;
- Ultramicrodureza instrumentada para as amostras obtidas nas condições finais de processamento que apresentaram maior densificação e aspectos microestruturais associados as fases vinculadas aos intermetálicos do sistema Ni-Ti, com base na avaliação microestrutural via MEV/EDS e fases identificadas por DRX.

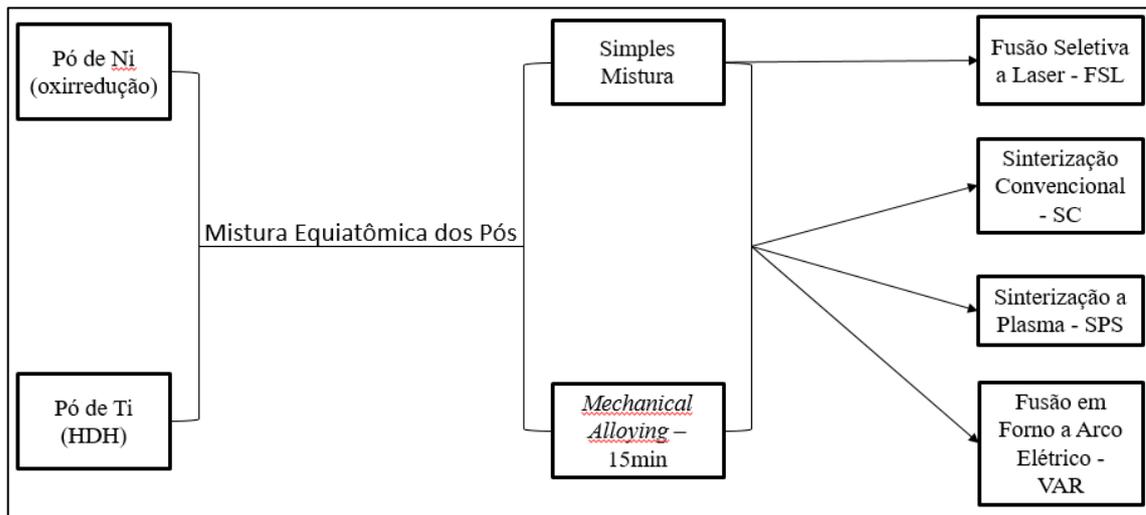


FIG. 1.2 Fluxograma dos processamentos e materiais adotados na presente tese de doutorado.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ASPECTOS GERAIS DAS LIGAS NiTi

Nas últimas décadas o interesse em materiais inteligentes cresceu vertiginosamente, com intuito de compreender e verificar a aplicabilidade das propriedades destes materiais em diversos segmentos. Como apresentado por TAKAGI (1990), entende-se por material inteligente aquele que responde às mudanças ambientais da melhor maneira possível e manifesta suas propriedades e funcionalidades de acordo com as mudanças. Nesta perspectiva, as ligas NiTi com composição próxima a equiatômica são categorizadas como materiais inteligentes.

Como apresentado por PAIVA e SAVI (2006), os materiais inteligentes podem ser destinados à produção de sensores e atuadores nas chamadas estruturas inteligentes e, durante o funcionamento são capazes de alterar forma e rigidez, entre outras propriedades, por meio da imposição de campos elétricos, eletro-magnéticos, de temperatura ou de tensão.

Quanto as características primárias da liga NiTi, OTSUKA e WAYMAN (1998) ressaltaram a alta resistência à corrosão, boa resposta aos processos de deformação a quente, resistência a deformação a frio frente ao rápido encruamento, temperatura de fusão de 1300 °C e densidade de 6,45 g/cm<sup>3</sup>.

A liga NiTi que possui o diagrama de fases conforme ilustrado na FIG. 2.1 é um composto intermetálico ordenado que com composição próxima a equiatômica apresenta efeito memória de forma e superelasticidade associada a transformação martensítica termoelástica. Segundo DUERIG, *et al.* (2013), a fase NiTi se apresenta como fase estável até a temperatura ambiente, porém, por possuir uma gama estequiométrica muito estreita, evidencia junto a matriz metálica precipitados de uma segunda fase intermetálica abaixo de 800 °C.

No trabalho desenvolvido por OTSUKA e REN (2005) foi apresentada de maneira sucinta a evolução das descobertas e, definições de conceitos acerca do diagrama de fases do composto intermetálico NiTi. Neste sentido, dentre os diversos pontos que hoje se tem por estabelecidos quanto as principais características do intermetálico NiTi frente ao diagrama de fases (FIG. 2.1), pode-se observar que: nas fronteiras da fase NiTi o lado rico em Ti se apresenta com uma curva com posicionamento quase vertical; a fronteira do lado rico em Ni sofre reduções com diminuição significativa da temperatura e, a solubilidade por sua vez, torna-se desprezível em torno dos 500°C.

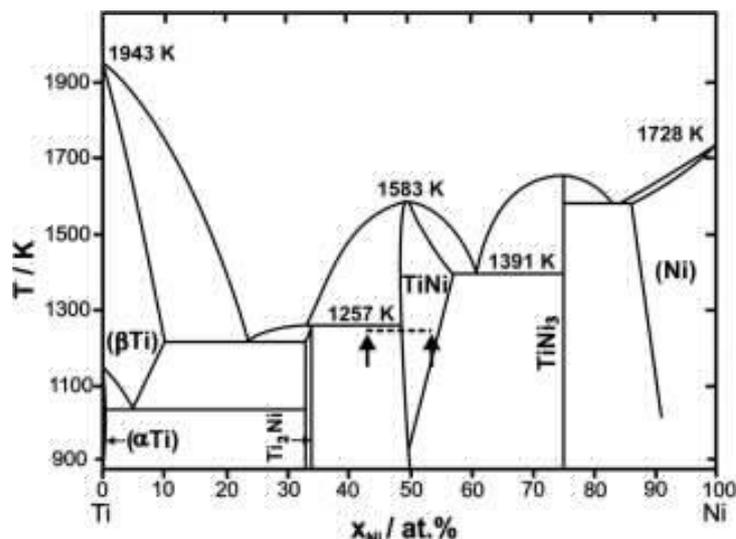


FIG. 2.1 Diagrama de Fases do sistema NiTi no equilíbrio (MASSALKI *et al.*, 1990 *apud* FRENZEL *et al.*, 2010).

Como apresentado por DUERIG, *et al.* (2013), dentro da faixa de composição em que a fase NiTi existe a temperatura ambiente, a temperatura de início da transformação martensítica ( $M_i$ ) depende fortemente da composição, particularmente para ligas ricas em Ni, uma vez que ligas ricas em Ti apresentam menor sensibilidade em virtude da formação de precipitados de Ti que deixa a composição da matriz praticamente a mesma.

De acordo com OTSUKA e WAYMAN (1998), ainda que o habitual da transformação martensítica seja acontecer em uma única etapa, é possível verificar ocorrência desta em duas ou múltiplas etapas com sobreposição, no caso da liga NiTi, iniciando o processo na fase-mãe (B2 – austenita) migrando para a fase trigonal com distorção romboédrica no ângulo  $\alpha$  (fase R) e por fim assumindo a fase B19' (martensita com estrutura monoclinica). A verificação destas etapas da transformação só podem ser observadas frente ao nível de tensões residuais introduzidas na matriz de NiTi, em virtude da deformação plástica associada ao incremento da densidade de discordância ou, em detrimento de precipitados coerentes e/ou semicoerentes na matriz. Assim, cabe salientar que fatores como tratamento térmico, tratamento termomecânico, adição de elementos de liga, teor de Ni e impurezas, podem promover alterações no EMF e SE.

Por meio do diagrama de fases do intermetálico NiTi e, em consonância com o trabalho de OTSUKA e REN (2005), a transformação martensítica na liga pode ocorrer por três diferentes rotas, a saber,  $B2 \rightarrow B19'$ ,  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ ,  $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$  quando se trata de ligas ternárias de NiTiCu, visto que a formação da fase B19 que é ortorrômbica, só ocorre nessas ligas ternárias. Desta maneira, constata-se que as ligas NiTi apresentam fases associadas a

matriz, em distintos campos de temperatura, e, precipitados característicos em condição e fora da condição de equilíbrio.

Neste sentido, como apresentado por OTSUKA e REN (2005), tem-se que as fases B2, R e B19' são associadas a matriz, os precipitados  $Ni_3Ti$  e  $NiTi_2$  são observados na condição de equilíbrio, em que o primeiro pode ser encontrado em ligas ricas em Ni e equiatômica, e o segundo em ligas ricas em Ti, segundo PAULA (2006). Por sua vez, o  $Ni_4Ti_3$  e  $Ni_3Ti_2$  são verificados fora da condição de equilíbrio enquanto fases metaestáveis em ligas ricas em Ni e equiatômicas.

A fase B2 tem estrutura cúbica do tipo cloreto de cério, que quando aquecida acima de 1090 °C assume a estrutura cúbica de corpo centrado, por meio de uma transição de ordem-desordem e, esta fase, de acordo com OTSUKA e REN (2005), desempenha um papel essencial na transformação martensítica e nos efeitos de memória de forma associados. Já a fase R, caracteriza-se como uma fase intermediária trigonal com distorção romboédrica no ângulo  $\alpha$ . Por sua vez, a fase B19' surge no resfriamento da fase B2 que, por meio de uma transformação adifusional reversível, dá origem a fase monoclinica B19' de forma direta, quando existe baixo nível de tensão residual na matriz de B2, ou em etapas (duas ou múltiplas) após a formação da fase R, quando há um incremento na tensão residual na matriz de B2.

Em relação as fases precipitadas, observa-se:

- $Ni_4Ti_3$  que se apresenta como plaquetas finas coerentes a matriz, com estrutura romboédrica;
- $Ni_3Ti_2$  que, como apresentado por OTSUKA e WAYMAN (1998), era comumente compreendido como produto da reação peritetóide ( $NiTi + Ni_3Ti \rightarrow Ni_3Ti_2$ ), agora é também identificado, no caso de tratamento de envelhecimento, como uma forma primária da formação do produto  $Ni_3Ti$  e que traz por característica, como apresentado por OTSUKA e REN (2005), uma estrutura tetragonal em altas temperaturas, estrutura monoclinica a baixas temperaturas e, estrutura ortorrômbica em temperaturas intermediárias.
- $Ni_3Ti$  que apresenta uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede  $a = 0,51010$  nm e  $c = 0,83067$  nm, como apresentado nos trabalhos de GONG, et al. (1998) e OTSUKA e REN (2005), em referência as pesquisas de LAVES e WALLBAUM (1939) e TAYLOR e FLOYD (1950), respectivamente;
- $Ti_2Ni$  que apresenta uma estrutura cúbica de face centrada com 96 átomos por célula unitária, de acordo com YURKO et al. (1959), com parâmetro de rede de 1.1278nm.

## 2.2 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE EM LIGAS NiTi

Segundo HODGSON (1990), o termo efeito memória de forma (EMF) pode ser aplicado a um grupo de materiais metálicos que possuem a habilidade de retornarem a uma forma ou tamanho inicialmente definido, ao serem submetidos a um adequado processamento térmico. Neste sentido, estes materiais podem ser deformados plasticamente a uma temperatura relativamente baixa e, quando expostos a altas temperaturas, reassumem a forma original.

Por sua vez, a superelasticidade (SE) é uma propriedade apresentada em materiais que ao serem deformados isotermicamente (temperatura acima e próxima a  $A_f$ ), a partir do campo da fase mãe (A), experimentam a mudança de fase de A para martensita (M), e, recuperam a forma e fase original quando, de acordo com OTSUKA e WAYMAN, (1998), retira-se a carga inicialmente aplicada.

Outra propriedade que engloba, em consonância com PAULA (2006), a superelasticidade é o comportamento elástico característico de materiais poliméricos como a borracha. Esta se faz presente em materiais que, ao serem deformados em temperaturas acima de  $A_i$ , com um misto de fase mãe e martensítica, retomam a forma após a remoção da carga em condição isotérmica, porém sem retorno completo. Para que o retorno completo ocorra é necessário aquecê-lo acima de  $A_f$ . Assim, o efeito como borracha e a superelasticidade, em campos distintos de temperatura, definem a pseudoelasticidade nestes materiais.

Na FIG. 2.2 é representado o diagrama tensão x deformação, de OTSUKA e WAYMAN (1998), no qual são identificadas as regiões características de efeito memória de forma e pseudoelasticidade (efeito como borracha e superelasticidade). Por meio deste, é possível observar também a região em que o comportamento semelhante ao da borracha ocorre e, tal fato se dá em virtude de uma sobreposição do EMF e da pseudoelasticidade no intervalo de temperatura entre  $A_i$  e  $A_f$ .

Frente a coexistência entre a fase mãe e o produto da transformação martensítica, na região definida como comportamento elástico da borracha, tem-se que após ser deformado o material no intervalo entre  $A_i$  e  $A_f$  e, ao ser removida a carga aplicada em uma condição isotérmica, conforme apresentado por OTSUKA e WAYMAN (1998), a retomada da forma original do material não se dará integralmente.

Ainda, outro aspecto a ser observado na FIG. 2.2 é a existência de três linhas associadas a tensão crítica. As duas retas de tensão crítica associadas ao deslizamento de discordâncias, linhas (R) e (S), delimitam os limites para verificação do EMF e SE. Ou seja, segundo OTSUKA

e WAYMAN (1998), para que haja EMF ou SE em um material, faz-se necessário que a tensão aplicada ao material esteja abaixo da tensão crítica máxima para início do deslizamento, pois, independente da remoção da carga aplicada e de tentativas de aquecimento do material, este não terá a deformação, advinda dos deslizamentos de discordâncias, recuperada.

Nesta perspectiva, como mencionado por ASCE, *et al.* (2004), outra maneira de representar e compreender os efeitos memória de forma, superelasticidade e comportamento elástico de materiais poliméricos que apresentam a deformação plástica convencional, é por meio do diagrama tensão-deformação-temperatura (FIG. 2.3).

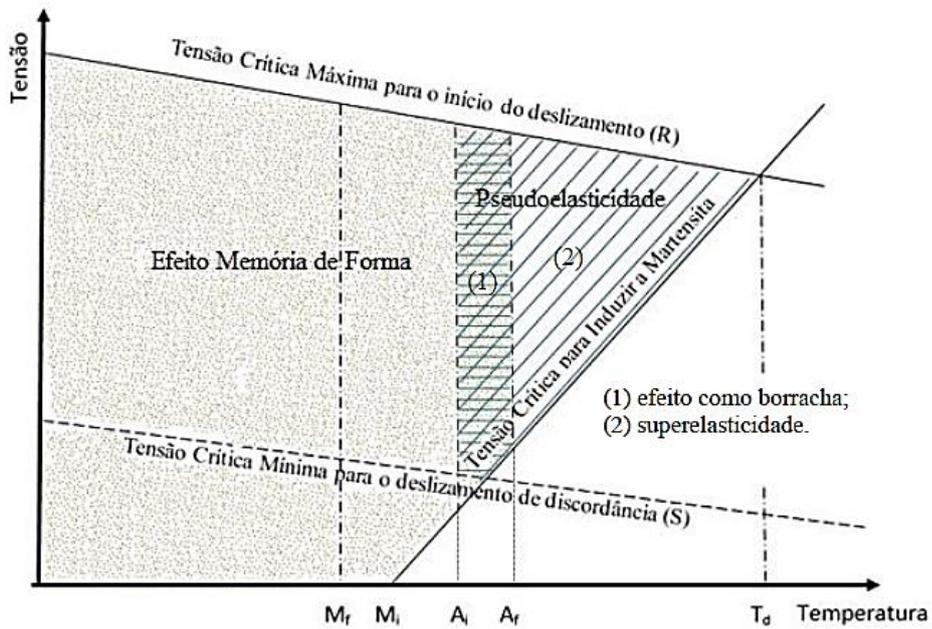


FIG. 2.2 Diagrama esquemático representando a região de efeito de memória de forma e superelasticidade, com eixos coordenados de temperatura e tensão. (OTSUKA e WAYMAN *apud* TEIXEIRA, 2017).

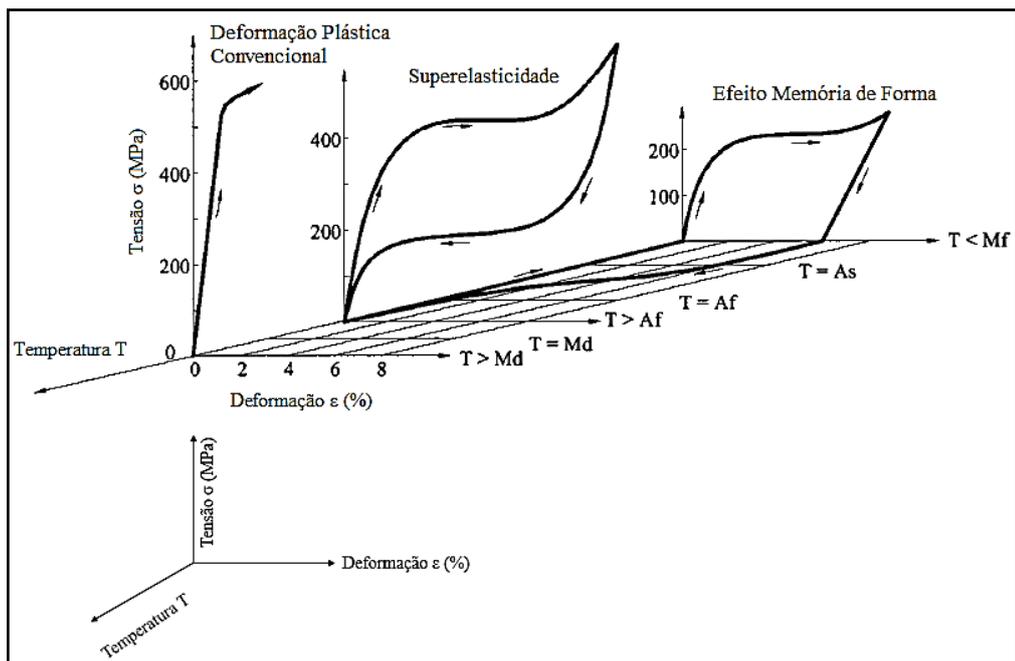


FIG. 2.3 Diagrama tridimensional tensão-deformação-temperatura que mostra a deformação e o comportamento de efeito memória de forma em ligas NiTi com memória de forma (Adaptado de ASCE *et al.*, 2004).

## 2.3 MÉTODOS DE ELABORAÇÃO DE LIGAS NiTi

Como representado na FIG. 1.1 e, com base no trabalho de ELAHINIA, *et al.* (2012), existem diversas rotas de processamento que viabilizam a fabricação de peças e componentes em NiTi com a observância do EMF ou SE. No entanto, todas as rotas têm início por algum método de elaboração para obtenção da liga constituída pela matriz com o intermetálico NiTi. Desta maneira, torna-se relevante para este trabalho, apresentar as características, vantagens e desvantagens de tais métodos.

### 2.3.1 Elaboração / Fundição (Processo VAR versus VIM)

Dentre os processos normalmente aplicados para elaboração de ligas de NiTi a partir de processos de fusão que resultam em produtos fundidos para obtenção de produtos semiacabados/acabados, como chapas, tubo, barras e fios, a fim de produzir via operações posteriores de conformação (corte, embutimento e dobramento, por exemplo) peças e componentes para um produto final, tem-se que neste contexto a deformação a quente se faz relevante, pois além de reduzir a energia gasta (pela menor resistência do material em

temperaturas do campo da deformação a quente) também permite, em conjunto com a componente térmica, uma maior homogeneização da estrutura fundida, quando comparada a tratamentos térmicos de recozimento para homogeneização de peças fundidas na sua forma final por processos de fundição convencional.

No âmbito da etapa de fusão/fundição, as segregações observadas no sistema NiTi estão associadas a formação dos intermetálicos característicos desta liga ( $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ), durante o processo de solidificação, bem como a possibilidade de campos associados apenas ao Ni, Ti ou NiTi, como apontado nos trabalhos de NISHIDA, *et al.* (1986) e OTSUKA e WAYMAN (1998), e mediante a análise do diagrama de fases do sistema NiTi no equilíbrio (FIG. 2.1).

Ainda, como mencionado por RIGO, *et al.* (2005) e, NAYAN, *et al.* (2007), frente a reatividade do titânio ao oxigênio, nitrogênio e carbono, poderá ocorrer a formação de compostos não metálicos que poderão tanto segregar nos contornos, como se combinar ao Ni ou Ti, desviando a composição almejada da liga NiTi e as possibilidades de precipitação controlada posteriormente por meio de tratamentos de solubilização e envelhecimento.

Como mencionado por NAYAN, *et al.* (2007), as propriedades funcionais do intermetálico NiTi, como por exemplo o efeito memória de forma, podem ser significativamente modificadas por meio de pequenas alterações na composição, trabalho mecânico e tratamento térmico. Sendo o objeto de estudo desta tese o processo de fusão somente, neste sentido destaca-se outro fator importante a se controlar, onde RIGO, *et al.* (2005) mencionaram que o principal problema associado a produção de NiTi é a contaminação por carbono e oxigênio, que fragilizam o material e desviam a temperatura de transformação martensítica para valores inferiores.

Corroborando a afirmação de RIGO, *et al.* (2005), NAYAN, *et al.* (2007) alegaram que a grande reatividade do titânio ao oxigênio, nitrogênio e carbono, acaba por gerar a formação de óxidos ( $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$  na fusão e  $\text{Ti}_2\text{O}$  no estado sólido), óxido-nitreto e carbonetos, que dificultam o ajuste composicional do intermetálico. No que se refere aos desvios nas temperaturas de transformação, WU (2002) salientou que isto se dá frente a sensibilidade que estas apresentam em relação as pequenas variações composicionais de Ni ou Ti.

De acordo com WU (2002), a suscetibilidade das temperaturas de transformação às pequenas variações composicionais do Nitinol aumenta com o percentual de Ni na liga, de tal maneira que para ligas com percentual em peso de Ni superior a 55% o incremento em 1% em percentual atômico de Ni ou Ti, na concentração da liga, resulta em uma mudança de aproximadamente 100 °C nas temperaturas de transformação.

Nesta perspectiva e, objetivando evitar a contaminação e garantir alta pureza do composto intermetálico, o uso de fusão em atmosfera controlada (vácuo ou atmosfera inerte) para obtenção do intermetálico NiTi se apresenta como uma alternativa viável, uma vez que o processo VIM (fusão por indução a vácuo) permite a obtenção de um intermetálico com composição química homogênea, como resultado da aplicação de forças eletrodinâmicas que promovem agitação da massa fundida e que, em consonância com NAYAN, *et al.* (2007), garante maior homogeneidade química e microestrutural.

Entretanto, como apresentado por JIANG, *et al.* (2012), a fusão por indução a vácuo também viabiliza a formação de carbeto de titânio (TiC) em virtude do uso de cadinho de grafite. Assim, com a formação de TiC no intermetálico NiTi durante a fusão e solidificação, ocorre um aumento composicional de Ni na matriz da liga e, uma redução da temperatura de transformação martensítica e sua respectiva reversão. Ainda, somado as mudanças de temperaturas de transformação causadas pela formação de TiC e  $Ti_4Ni_2O$  (óxido complexo de titânio e níquel formado no banho metálico), tem-se que estes podem fragilizar, de acordo com FUNAKUBO (1987), o material a base de NiTi. Em solução a estes problemas coloca-se como opção a refusão a arco elétrico (VAR).

Segundo YU (2001), a refusão a arco elétrico é um processo a vácuo para obtenção de lingotes constituídos por ligas de alta performance, superligas e aços especiais. Existem variações deste processo onde se estabelece inicialmente a condição de vácuo e posteriormente a introdução de uma atmosfera de um gás inerte (normalmente argônio) para manutenção do arco elétrico, inicialmente aberto por curto-circuito anodo-catodo, semelhante ao princípio do processo de soldagem a arco elétrico com gás inerte e eletrodo de tungstênio não consumível (TIG), que permite a liga da matéria-prima que constituía a liga. Para tal, este processo é constituído por algumas etapas que abarcam diferentes áreas da física, contemplando, por exemplo, transferência de massa e calor, dinâmica dos fluídos, transformações de fase e eletromagnetismo.

Enquanto um método de fusão que possibilita a fabricação de lingotes mais homogêneos no que tange à segregação, a refusão a arco elétrico viabiliza a obtenção de materiais metálicos de maior pureza e menores teores residuais de elementos que contribuem para a fragilidade dos materiais. Este processo de refusão, conforme BRÜCKMANN e SCHOLZ (1996), permite a obtenção de uma estrutura solidificada que dificilmente pode ser obtida pelas rotas convencionais de fundição e que, segundo os autores, remonta a década de cinquenta a utilização desse processamento na produção de materiais utilizados na indústria aeronáutica,

despontando como o primeiro processo de refusão aplicado a produção em nível comercial de superligas.

Como apresentado por ELAHINIA, *et al.* (2012), a fusão por arco elétrico pode ser classificada em dois tipos no que se refere ao sistema de aquecimento, de modo que o processo pode se dar por uso de eletrodo não consumível (catodo de tungstênio) ou, por uso de eletrodo consumível.

O processo VAR por uso de eletrodo não consumível se assemelha ao princípio da soldagem TIG, no qual o aquecimento se dá por meio de um arco elétrico originado pelo eletrodo não consumível (de tungstênio), em meio a uma atmosfera controlada (inerte por aplicação de hélio ou argônio). Segundo ELAHINIA, *et al.* (2012), este processo é comumente utilizado na produção de peças em pequenas escalas e consiste, basicamente, na fusão de materiais que dispostos em um molde de cobre são irradiados pelo arco de argônio originado pelo eletrodo feito de uma haste de tungstênio. Desta maneira, a medida que o material líquido é depositado no cadinho e solidifica-se, este conjunto sofre uma rotação e é refundido para garantia da homogeneidade da composição. No entanto, como uma pequena camada da seção inferior, em contato direto com o cadinho de cobre, permanece no estado sólido, faz-se necessário que essa etapa de refusão seja repetida algumas vezes, de maneira que um único passo de fusão a arco geralmente não é suficiente para fornecer um lingote homogêneo.

Em consonância com a FIG. 2.4 e com o trabalho de BEAMAN, *et al.* (2014), de forma mais comum, a refusão a arco elétrico é um processo que faz uso de um arco elétrico mantido entre um eletrodo consumível (catodo) e o topo do lingote secundário (anodo). O processo inicia com o carregamento de um eletrodo de liga com geometria esférica em um cadinho de cobre arrefecido com água em um forno.

Em seguida, é feito vácuo no interior do forno e, posteriormente, por meio do estabelecimento de uma alimentação de corrente contínua, é formado um arco elétrico entre o catodo (eletrodo) e anodo (material de partida alocado na parte inferior do cadinho). Como este arco aquece tanto o eletrodo como o material de partida, tem-se que a medida que a ponta do eletrodo começa a fundir, o metal no estado líquido começa a se depositar no cadinho de cobre (refrigerado a água) e assim o lingote vai assumindo a geometria característica do interior do cadinho.

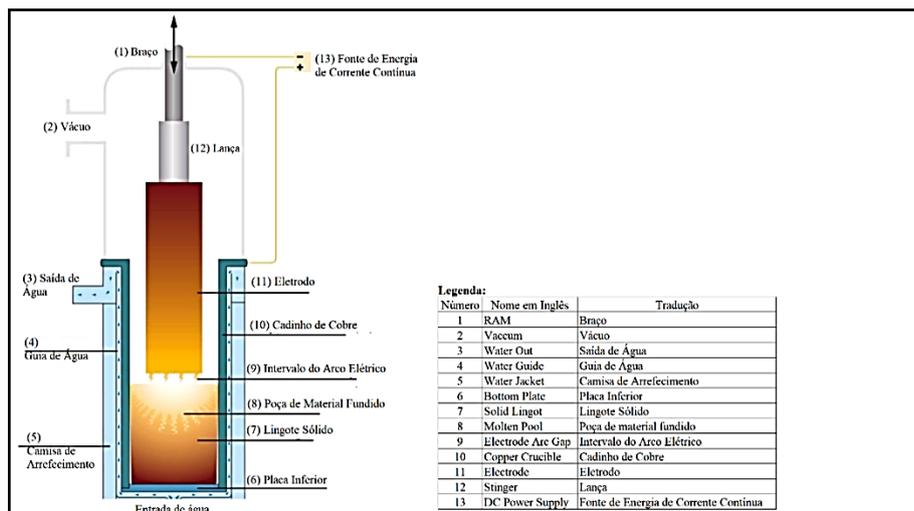


FIG. 2.4 Diagrama esquemático do processo VAR (Adaptado de BEAMAN *et al.*, 2014).

Como apresentado por BRÜCKMANN e SCHOLZ (1996), diversos trabalhos de pesquisa sobre o comportamento dos arcos foram realizados com uso de pressões entre 100 kPa e  $5 \times 10^{-2}$  Pa, de tal forma que foi possível verificar que pressões abaixo de 2 Pa são adequadas para aplicações industriais e, assim, estabelece-se como faixa razoável para refusão o intervalo de 1 Pa a  $10^{-1}$  Pa. Ainda, os autores ressaltaram que quando do uso de gases inertes, a refusão poderá ser realizada a pressões de até 10 kPa, porém afirmam que à medida que a pressão aumenta, a taxa de fusão diminui devido a perdas térmicas mais elevadas através da fase gasosa.

Segundo MUCSI (2005), a ignição do arco elétrico pode ocorrer por duas maneiras distintas, a saber, pela utilização de cavacos finos do mesmo metal que será fundido ou, com um centelhador de alta tensão que gera o arco de baixa corrente. Quando gerado pelo uso de cavacos finos, observa-se uma espécie de explosão em virtude do aquecimento do cavaco que libera vapores que viabilizam a passagem de corrente necessária para se estabelecer o arco elétrico.

Como apresentado por MUCSI (2005), o processo VAR permite a fabricação de lingotes com morfologia de solidificação anisotrópica, uma vez que há intenso gradiente térmico devido ao arco elétrico e, demanda cuidados operacionais frente ao risco de ocorrerem salpicos metálicos e formação de heterogeneidades nos lingotes, variações na diferença de potencial existente entre eletrodo e lingoteira e, perfuração da estrutura em virtude do comportamento do arco elétrico (desvio do topo do lingote para a lateral da lingoteira).

Assim, como o processo VAR é, de acordo com MIR, *et al.* (2010), comumente utilizado na fabricação de metais reativos, como titânio e zircônio, e também para ligas à base de níquel

e aços especiais, referindo-se, portanto, com uma técnica para desenvolvimento de materiais de altíssimo desempenho, utilizados em aplicações de ponta que exigem uma fiabilidade excepcional, é imprescindível que a definição dos parâmetros operacionais seja adequada para se obter a melhor qualidade, bem como esteja adequada ao uso a que se destinará o material.

Frente a natureza operacional do processo de refusão a arco elétrico e das especificidades quanto aos ciclos de refusão para homogeneidade do material, este processo apresenta como pontos positivos, quando comparado ao VIM, a menor contaminação por oxigênio uma vez que se faz uso de atmosfera inerte ou aplica-se vácuo e, permite a elaboração de produtos livres, quase em sua totalidade, da contaminação por carbono, haja vista que o cadinho utilizado neste processo é de cobre e por isso, segundo WU (2002), o produto final poderá apresentar concentração de carbono inferior a 200 ppm.

Alinhado ao argumento apresentado por ELAHINIA, *et al.* (2012), no que se refere a aplicação do processo VAR com uso de eletrodo não consumível para produção de peças em pequenas escalas, tem-se também a adequação deste processo à necessidade de estudos e elaboração de novas ligas com uso de menor quantidade de matéria prima (20 a 60 g). A exemplo desta aplicação, nesta tese de doutorado se fez uso do forno VAR com eletrodo não consumível de maneira semelhante a realizada por SANTOS (2017), que em sua dissertação de mestrado fez uso de forno VAR com eletrodo não consumível para refusão de amostras de NiTi anteriormente elaboradas em forno VIM.

Resumidamente, com base na soldagem TIG, o processo explorado nesta tese contemplou o uso de um cadinho de cobre de menor dimensão, inserido numa câmara onde inicialmente se estabeleceu uma condição de médio a alto vácuo e, posteriormente, fez-se a purga com gás argônio. Desta maneira, o circuito elétrico composto pelo gás argônio, o catodo e anodo promoveu a abertura e manutenção do arco elétrico que foi responsável por fundir a carga (disposta no interior do cadinho) que resultou na liga objeto deste estudo e, cujo grau de pureza foi avaliado em função da qualidade do vácuo, ausência de contaminante no gás inerte e composição química dos pós utilizados (quanto a pureza pertinente a rota de fabricação e possibilidade de oxidação até o uso).

Como apresentado por FOROOZMEHR, *et al.* (2011), o processo de fusão a arco é amplamente utilizado na produção da liga NiTi com efeito memória de forma, porém, como não há a aplicação de forças eletromagnéticas neste processo, são necessárias várias repetições da etapa de refusão e longos tempos de homogeneização. Com esses aspectos em mente, os pesquisadores prepararam por meio do processo VAR com eletrodo não consumível, a liga NiTi

com composição nominal equiatômica, com objetivo de avaliar a evolução microestrutural durante a homogeneização.

Para tal, a câmara foi evacuada duas vezes para a pressão de  $5 \times 10^{-3}$  mbar e preenchida com argônio de elevada pureza (99,99% vol) a pressão de 700 mbar para o arco elétrico. Ainda, atentos a possibilidade de contaminação por oxigênio residual, uma peça de titânio foi fundida e mantida no estado líquido durante 1 min. Desta maneira, dando sequência ao processo e visando promover a mistura efetiva, a refusão foi repetida quatro vezes e em seguida as peças com dimensões de 10 mm x 10 mm x 2 mm foram homogeneizadas em um forno tubular sob atmosfera de argônio e submetidas a ciclo de tratamento térmico composto por rápido aquecimento até 600 °C com taxa de 15 °C/min, seguido por um aquecimento lento até 1000 °C com a mesma taxa. Ao atingir os 1000 °C, as peças foram mantidas nessa temperatura por 8 h e depois resfriadas em água.

Assim, a microestrutura observada nas peças simplesmente fundidas apresentou grande segregação com a presença de austenita B2, martensita B19',  $Ti_2Ni$  e  $Ni_3Ti$ . Ao comparar os efeitos da homogeneização com a peça simplesmente fundida, verificaram que o quantitativo de fase B2 aumentou com o aumento do tempo de encharque e que a segregação reduziu pela dissolução de fases indesejáveis ( $Ni_3Ti$  e  $Ti_2Ni$ ) e, também, constataram uma redução na dureza, de modo que após 4 h de homogeneização a única fase presente a temperatura ambiente na microestrutura de Ti—50%at Ni foi a austenita B2.

### 2.3.2 Metalurgia do Pó

A grande área do conhecimento, metalurgia do pó (MP), tem por objetivo processar materiais metálicos e não metálicos, inicialmente em forma de pó, para transformá-los em peças resistentes, sem necessariamente atingir o ponto de fusão do constituinte majoritário. De tal maneira, o processamento consiste, de acordo com BRAGA, *et al.* (2007), na obtenção do pó, moagem, conformação e sinterização.

Por meio da MP é possível fabricar peças aplicáveis aos mais variados segmentos industriais, apresentando-se como uma rota interessante de fabricação por permitir uma relativa velocidade de processamento, produção em larga escala e baixo custo. Somado a esses pontos, o processo de fabricação de peças por MP também permite, quando comparado aos processos convencionais, redução de impurezas e controle composicional.

Associado a indústria automobilística, LOBO (2014) apresentou em seu trabalho o Quadro 2-1 que evidencia as principais vantagens do uso da metalurgia do pó na fabricação de peças em grande escala. Desta forma, é possível verificar que a MP permite uma redução dos custos por consentir a fabricação de peças já na geometria final desejada ou bem próxima a isso; viabiliza a junção de vários componentes por um único processo; e, permite ajustar e controlar propriedades em função da composição da liga e teor de pureza, por exemplo.

Frente a dependência da qualidade e especificidades do pó para o bom andamento do processo de fabricação por MP, aspectos como o tamanho médio das partículas, morfologia, porosidade, estrutura, densidade aparente, composição química, pureza, compressibilidade e velocidade de escoamento, são propriedades que interferem nas características do produto final e que são inerentes ao processo de obtenção do pó.

Somado ao impacto das características iniciais do pó, que estão associadas as rotas de obtenção (moagem, atomização, eletrólise, condensação e redução, por exemplo), os mecanismos de mistura dos pós, bem como os de compactação e a sinterização, influenciam diretamente nas propriedades observadas pelo material fabricado a partir da MP.

Em relação a mistura, como apresentado por SURYANARAYANA (2001), há grande preocupação com relação as possibilidades de contaminação dos pós durante a mistura por *mechanical alloying* (MA), frente ao pequeno tamanho de partícula, disponibilidade de significativa área superficial e devido também a formação de novas superfícies durante a moagem. Neste sentido, a magnitude da contaminação dos pós pode estar relacionada ao tempo de moagem, atmosfera na qual os pós são moídos, a intensidade do moinho, a diferença entre força/dureza do material particulado com o meio de moagem, bem como a natureza dos materiais das bolas utilizadas no moinho e os pós a serem misturados.

A exemplo do que foi realizado por ZHANG, *et al.* (2016), pode-se fazer uso de gás inerte, como o argônio, para purgar o pó no container antes da moagem de maneira a reduzir a oxidação dos pós durante a mistura, evitando assim a formação de  $TiO_2$  em virtude de possível incorporação de oxigênio no material no estado sólido.

Em consonância com BRAGA, *et al.* (2007), a etapa de sinterização é de fundamental importância para as propriedades do material obtido por MP, visto que esta etapa origina a microestrutura do material fabricado. A sinterização promove a consolidação do pó por meio do aquecimento do mesmo, de modo que as partículas que inicialmente estavam segregadas, após o aquecimento, que resulta no coalescimento, formam um corpo agregado com elevada resistência mecânica. Neste sentido, a redução da área superficial e da energia superficial

causada pela formação dos agregados é a força motriz para o processo de sinterização, pois os contornos de grão formados com as partículas agregadas possuem menor energia quando comparado a energia superficial das partículas soltas e dispersas do pó (alta energia – sólido/vapor).

<b>ECONOMIA PROVENIENTE DA TECNOLOGIA <i>NEAR NET SHAPE</i></b>	<b>PROCESSOS DE JUNÇÃO NÃO CONVENCIONAIS</b>	<b>PROPRIEDADES PROJETÁVEIS E CONTROLÁVEIS, FUNÇÃO DE:</b>
Maior produtividade;	Possibilidade de montagem de vários componentes em um mesmo processo de fabricação.	Composição da liga;
Maior automação;		Densidade;
Minimização do uso de matéria-prima;		Teor de pureza;
Menor número de sequências de usinagem complexas;		Controle de processo.
Possibilidade de produção de peças de média complexidade com uma estreita tolerância dimensional.		

Quadro 2-1 Vantagens da MP em relação aos materiais e ao processamento para produções em larga escala. (Fonte: Grupo Setorial de Metalurgia do Pó *apud* LOBO - 2014).

De acordo com ELAHINIA, *et al.* (2012), existem duas técnicas para fabricação de ligas NiTi por Metalurgia do Pó, sendo elas a sinterização do metal puro em pó e sinterização da liga em pó. Segundo SILVESTRE (2016), é possível encontrar alguns entraves na produção de ligas NiTi por MP, como por exemplo, a formação de óxidos uma vez que o teor de oxigênio de amostras sinterizadas é elevado, e a obtenção de amostras porosas em virtude da diferença de difusividade do Ti e Ni.

### 2.3.2.1 Rotas Convencionais

#### 2.3.2.1.1 Sinterização Convencional

Dentre as diversas rotas de fabricação de peças a partir dos pós de Ni e Ti, a sinterização convencional é um dos processos utilizados para obtenção de peças porosas da liga NiTi e se apresenta, de acordo com SADRNEZHAAD e HOSSEINI (2009), como uma alternativa simples e barata, porém, traz algumas desvantagens, como por exemplo, o longo tempo para

sinterização, formação de compostos intermetálicos e distribuição não homogênea dos tamanhos dos poros. Desta maneira, segundo os autores, tais características conduzem a um fraco EMF e baixa resistência mecânica.

Segundo ELAHINIA, *et al.* (2012), o processo de obtenção de amostras por sinterização convencional consiste, basicamente, na preparação de um compacto à verde com pós de Ni e Ti e a sinterização deste próximo a temperatura de fusão, para obtenção da liga binária NiTi por meio da difusão dos elementos. ELAHINIA, *et al.* (2009) corroboram a observação de SADRNEZHAAD e HOSSEINI (2009) quanto ao período longo para sinterização das peças, bem como quanto ao tamanho dos poros que apresentam forma irregular.

Partindo de pós de Ni e Ti com tamanhos médios de partículas de 12,57  $\mu\text{m}$  e 27,20  $\mu\text{m}$ , respectivamente e, morfologias pontiagudas e esféricas (FIG. 2.5), KHASHAYAR *et al.* (2017) avaliaram os efeitos do tempo de retenção da sinterização convencional sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas das amostras. A mistura dos pós de partida para obtenção de uma composição nominal de 60% em peso de Ni foi promovida em um moinho de bolas por 45 min, com uma razão em peso das esferas-pós de 3:1. Compactados a uma carga de 400 MPa, os discos de 20 mm foram sinterizados em um forno com vácuo de  $3 \times 10^{-3}$  Pa em três estágios. No primeiro, foi promovido aquecimento até 700  $^{\circ}\text{C}$  com taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Em seguida, com uma taxa mais lenta de aquecimento, 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , as amostras foram conduzidas de 700  $^{\circ}\text{C}$  até 900  $^{\circ}\text{C}$ . Por fim, reaplicando a taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  o sistema foi aquecido até 1050  $^{\circ}\text{C}$  e então foi mantida essa temperatura por diferentes tempos de retenção, 2h, 4h e 6h. Ao final, o forno foi resfriado lentamente.

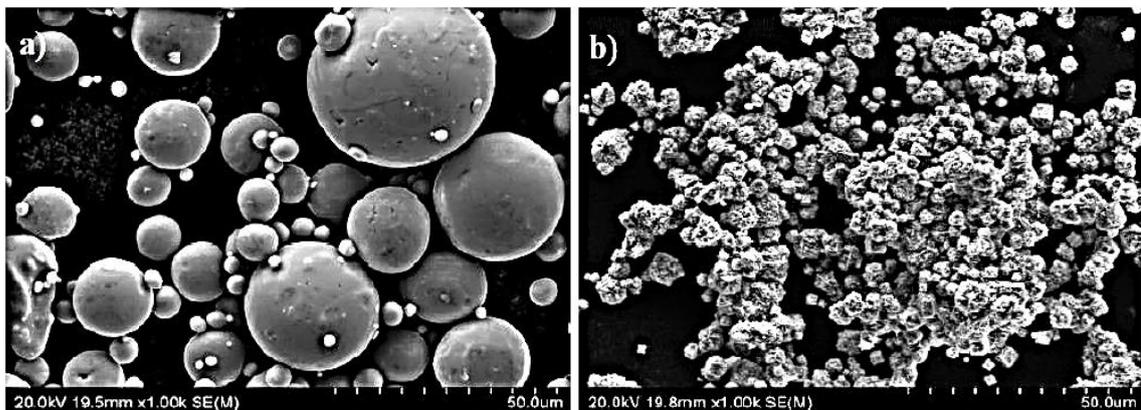


FIG. 2.5 Morfologias dos pós de partida (a) Ti (b) Ni (KHASHAYAR *et al.*, 2017).

Como característica microestrutural resultante dos três tempos de retenção, KHASHAYAR *et al.* (2017) verificaram com auxílio do MEV (FIG. 2.6) amostras muito porosas e com a maioria desses poros interconectados. Enquanto fases presentes nas amostras, identificadas por análise de DRX, constataram a predominância da fase austenítica B2 com a presença minoritária de martensita B19', dos intermetálicos  $Ti_2Ni$ ,  $Ni_3Ti$  e da fase metaestável  $Ni_3Ti_2$ .

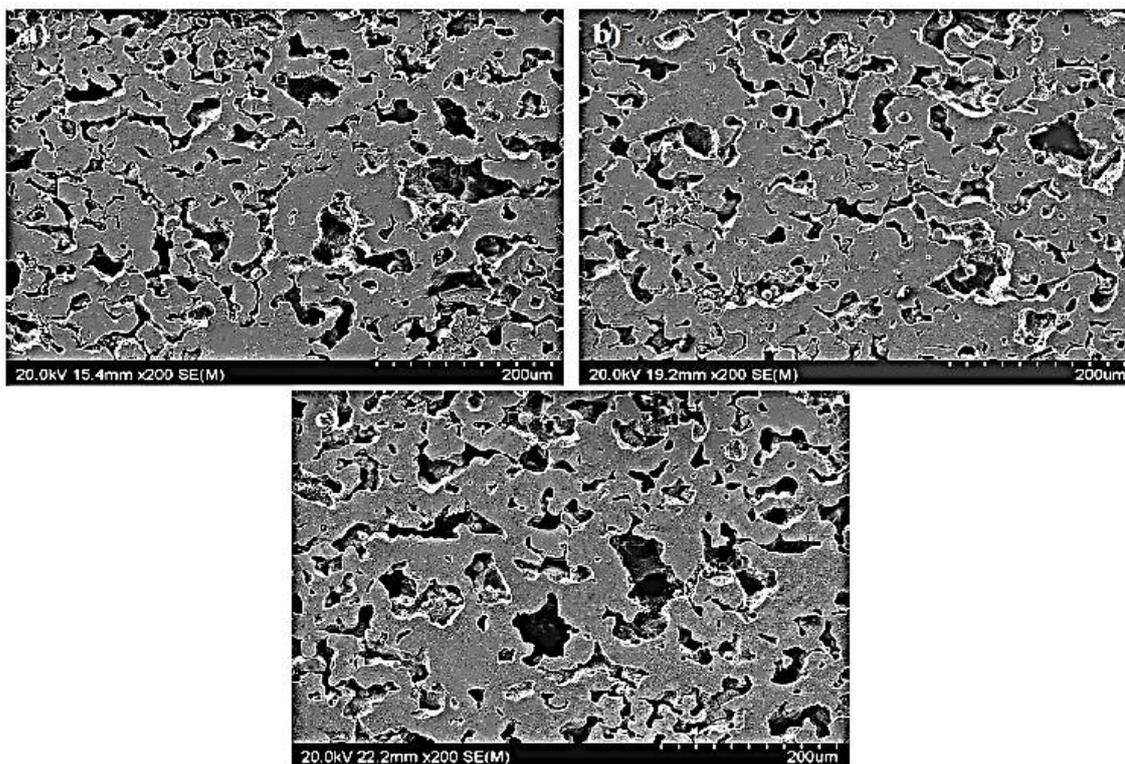


FIG. 2.6 Imagens de MEV das amostras compactadas após sinterização a 1050 °C e vários tempos de retenção (a) 2h de tempo de retenção (b) 4h de retenção (c) 6h de retenção (KHASHAYAR *et al.*, 2017).

Partindo dos mesmos pós de Ni e Ti mencionados no trabalho de 2017, no ano posterior KHASHAYAR *et al.* (2018) fizeram uso de um misturador rotacional cuja razão em peso era de 1,5:1 por 45 min e submeteram o pó resultante da mistura ao mesmo processo de compactação realizado por KHASHAYAR *et al.* (2017). Em seguida, para o processo de sinterização, objetivou-se analisar apenas dois tempos de retenção (30 min e 4h) e, duas rotas de aquecimento aplicadas a esses tempos, a saber: a primeira, taxa de 10 °C/min até 700 °C, 2 °C/min de 700 °C até 900 °C e, 10 °C/min de 900 °C até 1050 °C; a segunda, taxa de 10 °C/min para aquecimento direto da temperatura ambiente até 1050 °C.

Para ambas as rotas seguidas de sinterização, o resfriamento se deu no interior do forno até a temperatura ambiente. Parte das amostras foram submetidas a tratamento térmico posterior em forno sem atmosfera controlada, após terem sido seladas em tubos de quartzo. A primeira etapa do tratamento térmico consistiu no aquecimento até 1050 °C por 2h, faixa na qual o intermetálico 60NiTi está na fase austenítica de NiTi. Em seguida, os tubos de quartzo foram quebrados e as amostras foram rapidamente resfriadas em água para inibir a precipitação das fases Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>.

Por análise de DRX (FIG. 2.7), KHASHAYAR *et al.* (2018) constataram que independente do tempo de retenção (30 min ou 4h) as fases observadas foram as mesmas nas amostras apenas sinterizadas, o que evidencia que o tempo de 30 min foi suficiente para consumir todo Ni e Ti. Ainda, foi possível verificar a formação de pequenos picos de martensita B19', bem como picos relacionados as fases ricas em Ni, a saber, Ni<sub>3</sub>Ti devido a lenta taxa de resfriamento após sinterização e, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> cuja presença não pode ser confirmada, porém não pode ser desconsiderada em amostras sinterizadas uma vez que os principais picos do Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> se sobrepõem aos das fases NiTi (B2) e Ni<sub>3</sub>Ti.

Após a solubilização, as únicas fases observadas foram a NiTi austenita B2 e Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> que apresentaram ligeiros deslocamentos dos picos em comparação as amostras sinterizadas e, tal fato pode ser atribuído as deformações ou alterações composicionais das amostras em virtude do tratamento térmico.

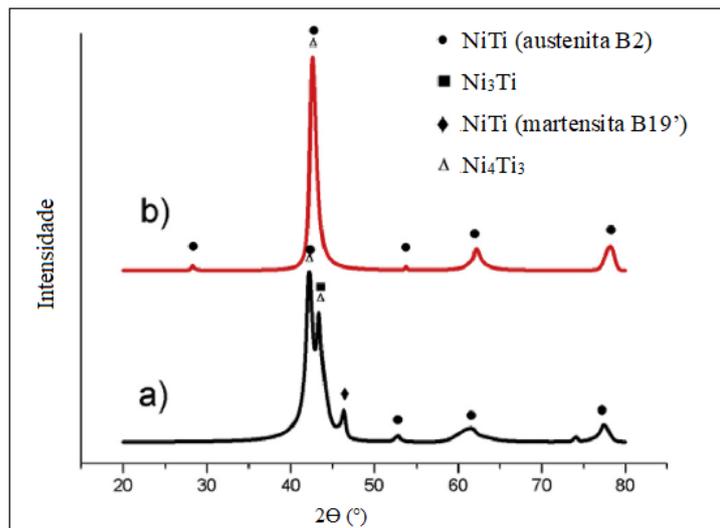


FIG. 2.7 Padrão DRX de (a) amostras sinterizadas e (b) amostras solubilizadas - similar as amostras sinterizadas, todas as amostras solubilizadas apresentam padrões idênticos (Adaptado de KHASHAYAR *et al.*, 2018).

Para complementar a análise de DRX, foi feita análise por EDS que permitiu identificar outras fases como  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  nas amostras sinterizadas. Como característica observada por imagens de MEV, a fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$  apresentou morfologia globular e estava como precipitado na matriz NiTi.

Como evidenciado no trabalho de NEVES, *et al.* (2007), o pó de níquel com tamanho de partícula inferior a  $44\ \mu\text{m}$  e o de titânio com partículas menores que  $105\ \mu\text{m}$ , foram misturados para alcance da composição almejada (50Ni-Ti). Tal mistura deu-se com uso de um moinho planetário com possibilidade de controle independente da energia e frequência de choque, foi utilizada uma rotação de 350 rpm no sentido horário para o disco e de 200 rpm no sentido anti-horário para os frascos de aço com volume de 45 mL. Também, com uso de bolas com diâmetros de 15 mm para uma carga de pó de 10 g, a razão trabalhada das bolhas para o pó foi de 7:1.

Nesta conjuntura, os pós foram misturados por cerca de 4 horas para induzir a formação do gradiente químico e em seguida, o pó resultante foi compactado com uma carga uniaxial de 350 MPa em uma matriz de cobre, com 16 mm de diâmetro externo, em uma caixa com atmosfera de nitrogênio. Após compactação a amostra foi submetida aos ensaios de densificação por meio da extrusão a quente, que foi realizada em uma máquina de ensaio de tração da Instron, em temperaturas de  $600\ ^\circ\text{C}$  e  $700\ ^\circ\text{C}$ . Desta forma, foi possível obter um controle sobre a extrusão reativa em uma temperatura de processo considerada relativamente baixa ( $700\ ^\circ\text{C}$ ), com a obtenção de corpos de prova multifásicos e de alta densidade que, quando submetidos a

tratamentos térmicos subsequentes (como a solubilização a 950 °C por 24 h seguido de resfriamento em água), experimentaram mudanças consideráveis a nível microestrutural com a formação de matrizes de NiTi e uma dispersão homogênea de NiTi<sub>2</sub>.

Em trabalho posterior, NEVES, *et al.* (2008) produziram ligas NiTi por meio do processo de síntese por forjamento reativo ativado mecanicamente (MARFOS), partindo da mistura de pós individuais de Ni e Ti por meio de ativação mecânica durante processo de moagem nas mesmas condições de uso do moinho planetário no estudo realizado em 2007, até o momento da densificação das pastilhas compactadas. Neste ponto, as pastilhas foram densificadas por forjamento e não extrusão, também nas temperaturas de 600 °C e 700 °C, com aplicação de carga máxima de 935 MPa em uma máquina de ensaio de tração/compressão da Instron. Seguido a densificação, as amostras foram submetidas a tratamentos de solubilização (950 °C por 24 h) e envelhecimento (500 °C por 48 h), em atmosfera controlada (argônio), seguidas por resfriamento em água. Assim, foram obtidos produtos amplamente densos (99,4%), com estruturas nanocristalinas multifásicas que, após tratamento de homogeneização apresentaram a formação da matriz NiTi com percentual de Ni superior ao equiatômico e, com regiões dispersas das fases NiTi<sub>2</sub> e Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>x</sub>.

Já no trabalho de ZHAO, *et al.* (2009), o objetivo era a formação de ligas de NiTi com porosidade superior a 90%, por meio da sinterização de pastilhas a vácuo. Neste sentido, partindo dos pós individuais de Ni, Ti e NaCl, com tamanhos de partículas entre 50 e 75 µm e pureza maior que 99,5% para o Ti, partículas com tamanhos entre 4 e 7 µm e pureza maior que 99,9% para o Ni e, partículas com tamanhos entre 500 e 800 µm e pureza superior a 99,5% para o NaCl, estes pós foram pesados e misturados a temperatura ambiente.

Com uso de pistões com diâmetro de 24 mm e comprimento de 15 mm, utilizados para comprimir o pó e obter a pastilha a verde, a pressão aplicada internamente durante a prensagem a frio foi de 200 a 600 MPa. Seguida a prensagem, as pastilhas foram colocadas em água para dissolver as partículas de NaCl. Finalizado o processo de dessalinização, o processo de sinterização foi realizado em forno a vácuo a 950 °C por duas horas, seguido por resfriamento das amostras no forno até 200 °C e resfriamento em água a temperatura ambiente. Assim, com a completa remoção do NaCl durante a dessalinização, as partículas de Ni e Ti foram completamente sinterizadas e, desta maneira, foi possível constatar que a porosidade do material final aumenta com o quantitativo adicionado de NaCl, em certas condições de pressão de formação das pastilhas e que, quando mantida constante a quantidade de NaCl, a porosidade diminuiu vagarosamente com o aumento da pressão de formação das pastilhas.

#### 2.3.2.1.2 Sinterização a Plasma – *Spark Plasma Sintering* (SPS)

O processo de sinterização a plasma, também conhecido como sinterização por pulso de corrente elétrica, é uma rota de sinterização que faz uso, segundo SUÁREZ, *et al.* (2013), de uma força uniaxial e uma corrente elétrica direta por pulso, à baixa pressão, para viabilizar a compactação do pó em alta velocidade.

De acordo com o trabalho de ZHAO, *et al.* (2005), o equipamento utilizado para a sinterização a plasma, como ilustrado na FIG. 2.8 consiste em uma câmara a vácuo que em seu interior dispõe de um sistema de compressão composto por dois travessões, alimentados pela fonte de energia (corrente em pulsos), que exercem pressão uniaxial sobre um molde de grafite, dentro do qual é alocada a amostra na forma de pó a ser sinterizada. Para controle e conhecimento da temperatura durante o processo, tem-se um termopar acoplado ao molde.

Este processo de sinterização por uso de corrente pulsada, assistido por aplicação de pressão sobre a matriz e direcionamento de descargas (faíscas) sobre o pó, promove, de acordo com ZHANG, *et al.* (2015), a ativação superficial das partículas de modo que a formação de pescoço ocorre em baixa temperatura e em pouco tempo, quando comparado a sinterização convencional.

Em linhas gerais, durante o processo de sinterização a plasma o calor é gerado pelo fluxo de corrente pulsada através dos travessões e matriz de grafite até atingir as partículas do pó. Assim, a descarga pode ser criada entre as partículas do pó que causa a geração de alta temperatura na superfície de contato das partículas e isso resulta na fusão local. Desta forma, de acordo com VELMURUGAN, *et al.* (2018), os pescoços são formados entre as partículas quando as zonas fundidas se conectam e solidificam em virtude da rápida transferência de calor pela superfície. Como a temperatura de sinterização é mantida por um tempo específico com uma pressão uniforme, a difusão ocorre na superfície e nos contornos de grão.

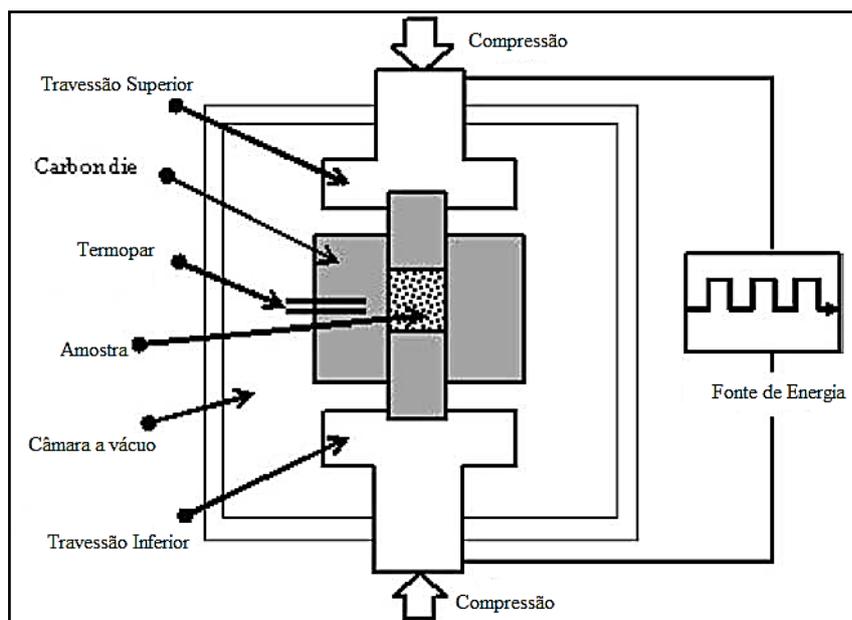


FIG. 2.8 Desenho esquemático do dispositivo de Sinterização a Plasma – SPS (Adaptado de ZHAO, *et al.*, 2005).

Segundo SUÁREZ, *et al.* (2013) e em consonância com a ilustração apresentada na FIG. 2.9, que evidencia o caminho de transferência de material, no processo de sinterização a plasma é possível aplicar altas taxas de aquecimento e resfriamento ao material, o que incrementa a densificação frente aos mecanismos difusionais que promovem o crescimento de grão, e assim, mantém-se as propriedades intrínsecas dos pós em seus produtos totalmente densos.

Em virtude da alta velocidade característica deste processo (taxas de aquecimento podem chegar a 1000 °C/min) a sinterização a plasma é um método rápido, no qual a aplicação da potência de aquecimento não se faz apenas sobre o volume do pó homogeneamente compactado na escala macroscópica, visto que o aquecimento é feito, a nível microscópico, nos locais exatos em que a energia é necessária para o processo de sinterização. Este fato, segundo SUÁREZ, *et al.* (2013), imputa menor crescimento de grão e suprime a decomposição das partículas do pó.

Como neste processo existe certa dificuldade para se obter uma distribuição homogênea da temperatura e adequada condutividade elétrica do pó, tem-se que minimizar os gradientes de temperatura dentro da amostra a fim de se alcançar uma sinterização homogênea, atentando-se, de acordo com SUÁREZ, *et al.* (2013), para a condutividade térmica característica do material, espessura da parede da matriz e espessura dos papéis de grafite utilizados para evitar o contato direto da amostra com as paredes.

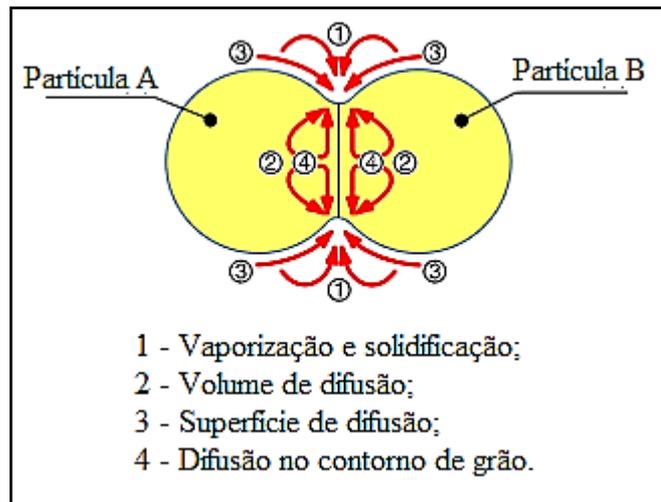


FIG. 2.9 Caminho de transferência de material durante a sinterização (Adaptado de SUÁREZ, *et al.*, 2013).

A sinterização a plasma por propiciar rápida densificação do material e reduzido crescimento de grão vem despontando como uma rota viável e mais eficiente, dentre os métodos de sinterização, segundo ZHANG, *et al.* (2015), para materiais cerâmicos, metais, ligas e compósitos. Neste cenário, para materiais metálicos é possível obter, frente as pequenas modificações do tamanho de grão, que colaboram para preservação da microestrutura, materiais densos e com elevado limite de escoamento, segundo WOLFF, *et al.* (2016).

Em virtude do elevado ponto de fusão da liga NiTi (1310 °C), os métodos utilizados para a fabricação de materiais porosos, em consonância com ZHANG, *et al.* (2015), estão limitados às rotas de fabricação por metalurgia do pó. Nesta perspectiva, trabalhos como o de ZHAO, *et al.* (2005) que obtiveram amostras de NiTi com porosidade de 13% e 25% e alta ductilidade e, de ZHANG, *et al.* (2015) que fabricaram amostras de NiTi com porosidade entre 18% e 61% com tamanho médio de poro entre 21 e 245  $\mu\text{m}$  e, que eram constituídas quase em sua totalidade pela única fase NiTi, porém com pequenas presenças de  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , são exemplos de pesquisas desenvolvidas abarcando a SPS.

No trabalho desenvolvido por ZHANG, *et al.* (2016), alinhado as estruturas compósitas de NiTi poroso e hidroxiapatita (HA) para promoção do crescimento ósseo e integração de implantes com o tecido circundante, foi feita a produção de compostos de NiTi poroso com hidroxiapatita, por uso da sinterização a plasma (SPS). Como etapa inicial de preparação, foi feita a mistura dos pós individuais de Ni (pureza maior que 99,7%) e Ti (pureza superior a 99,5%) na proporção de 49,2 e 50,8%at, em um moinho planetário com uso de bolas de aço

inoxidável, com relação entre as massas dos pós e das bolas de 3:1, e, com rotação de 300 rpm durante 10 horas.

Buscando evidenciar o efeito da hidroxiapatita no NiTi poroso, pós nanocristalinos de HA com pureza superior a 99,5% e, diferentes percentuais em peso (3,5 e 10% em peso) foram misturados mecanicamente (300 rpm por 2 horas) com NiTi. Em seguida, partículas com tamanhos de 100 a 500  $\mu\text{m}$  de carbonato hidrogenado de amônia ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) foram misturadas ao Ni-Ti-HA. O pó resultante foi então compactado a frio em uma prensa hidráulica (aplicação de 300 MPa) com uso de molde de aço com dimensões de 15 mm de diâmetro e 20 mm de altura. Posteriormente, as amostras a verde foram sinterizadas por sinterização a plasma (SPS – *Spark Plasma Sintering*) a 1000 °C por 10 minutos.

Pesquisas como a de FARBANIEC, *et al.* (2014), que utilizaram a sinterização a plasma para processar amostras multimodais de níquel a granel a partir de misturas de pós, obtendo por meio de ensaios de tração a verificação do aumento da resistência mecânica (470 MPa) em comparação com o níquel grosseiro convencional, porém com deformação plástica moderada (macroscópica) de aproximadamente 2,8% e, de ZOHARI, *et al.* (2015) que criaram camadas de nano compósitos de Ni-TiC *in situ* em substratos de aços por uso da SPS, evidenciam a ampla aplicabilidade do processo de sinterização a plasma para amostras fabricadas a partir de pós de Ni, Ti e liga NiTi.

Ainda, convergindo duas técnicas também utilizadas nessa tese (*mechanical alloying* e SPS), tem-se o trabalho de VELMURUGAN, *et al.* (2018) no qual partindo de pós individuais de Ni e Ti de alta pureza e tamanhos de partículas entre 37-40  $\mu\text{m}$  e 44-47  $\mu\text{m}$ , respectivamente, foi realizada a mistura de alta energia em moinho planetário por 30 horas. Em seguida, a mistura resultante foi sinterizada em diferentes temperaturas (700, 800 e 900 °C) com taxa de aquecimento de 50 °C/min e pressão constante de 30 MPa. Neste trabalho, uma das observações principais consistiu na verificação de que a temperatura de sinterização combinada com a carga elétrica teve melhor influência na deformação plástica nas partículas de Ni e Ti com a aplicação de pressão, resultando em pastilhas de NiTi com alta densidade (98%). Assim, concluíram que a densidade teórica pode ser alcançada para liga NiTi nanoestruturada por meio do SPS a uma temperatura de 900 °C, que pode estar associado ao aumento do regime plástico das superfícies dos elementos Ni e Ti com partículas mais delgadas.

### 2.3.2.2 Manufatura Aditiva

A manufatura aditiva, também conhecida como impressão 3D, é comumente conhecida como o processo de fabricação por adição de material, que consiste, conforme ASTM (2015), em um mecanismo de fabricação de uma peça por meio da união de materiais, partindo de um modelo de informações digitais (aspectos geométricos), pela deposição dos materiais por camada.

Conforme apresentado por KRUTH (1991), até o surgimento da manufatura aditiva, os processos de fabricação consistiam na remoção ou deformação de materiais, o que acarretava perdas significativas de material base. Neste sentido, o despontar das técnicas de fabricação por manufatura aditiva inovaram ao se apresentarem como uma alternativa aos excessos de perda de materiais, uma vez que a produção é feita pela adição do material conforme parâmetros previamente estabelecidos.

O processo construtivo de uma peça por manufatura aditiva se assemelha, segundo BERMAN (2012), ao funcionamento de impressoras de jato de tinta, no entanto, se difere pelo uso de pós que são depositados em camadas sobre uma plataforma e que gradativamente assumem a geometria definida em programas computacionais como o CAD.

De acordo com ELAHINIA, *et al.* (2016), dentre as possíveis rotas de produção de dispositivos de NiTi, ainda não se dispõe de uma receita de fabricação para artefatos deste material por meio da manufatura aditiva. Neste ponto, os pesquisadores mencionam a importância de uma preparação dos pós com a devida acurácia, visto que a proporção entre os elementos Ni e Ti é fundamental para a obtenção das propriedades desejadas.

Somado ao controle da razão de mistura dos elementos, que proporcionam propriedades diferentes, como por exemplo, EMF para ligas ricas em Ti e SE para ligas ricas em Ni, os mecanismos de preparação do pó também interferem, visto que, de acordo com ELAHINIA, *et al.* (2016), afetam a distribuição das partículas, tamanho das partículas e o grau de impureza do pó.

Assim como em outros mecanismos de fabricação, a produção de artefatos por manufatura aditiva demanda a definição de parâmetros de processo que permitam a obtenção do produto final dentro dos padrões almejados. Neste contexto, a busca por parâmetros de processo ideais na manufatura permite a obtenção de produtos com baixa impureza e alta densidade.

As diversas técnicas de produção por manufatura aditiva apresentam três etapas básicas para produção, que de acordo com SRIVATSAN E SUDARSHAN (2016), consistem, inicialmente, na criação de um modelo sólido computadorizado em três dimensões. Em seguida,

o arquivo gerado é encaminhado para uma máquina de manufatura aditiva, para ser manipulado e orientar tanto a posição quanto orientação das partes a serem construídas. Por fim, inicia-se o processo de construção camada por camada. Na FIG. 2.10 é ilustrado, de maneira simplificada, o processo.

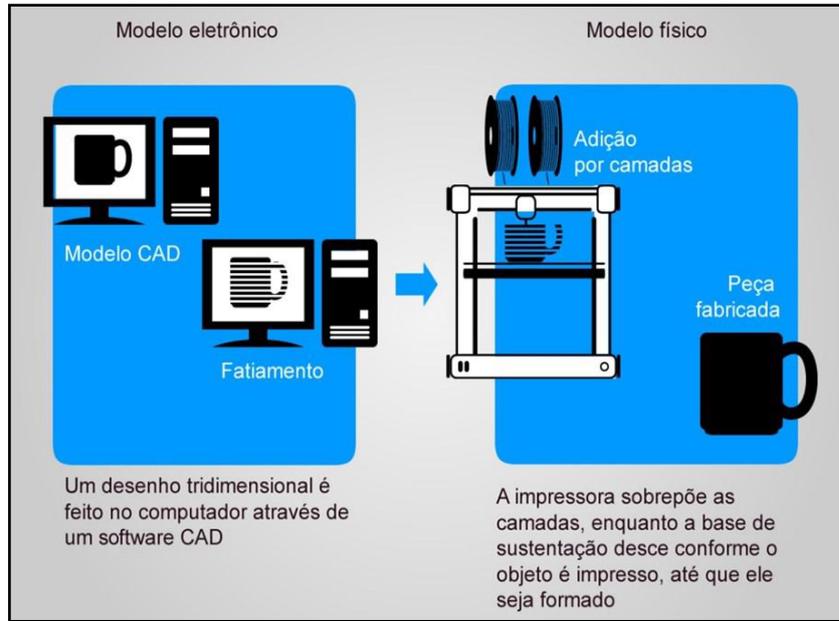


FIG. 2.10 Representação das principais etapas de manufatura por camada (OLIVEIRA, 2017).

De acordo com o apresentado por CHUA, *et al.* (2010), uma das maneiras coerentes de categorizar as técnicas de manufatura aditiva é pela forma da matéria prima. Neste sentido, pode-se trabalhar com um material sólido, líquido ou matéria prima em forma de pó, e dentre essas três segmentações, tem-se, conforme ilustrado no Quadro 2-2, as técnicas de fabricação.

Dentre as técnicas presentes no Quadro 2-2 e as rotas de processamento por manufatura aditiva apresentadas por ELAHINIA, *et al.* (2012), foram abordadas, em virtude de ampla usabilidade nas indústrias, centros de pesquisas e aderência a este trabalho, as seguintes: Estereolitografia (EL), Modelagem por Fusão e Deposição, Manufatura Laminar de Objetos, Sintetização Seletiva a Laser e Impressão (jato de tinta) 3D, Fusão Seletiva a Laser (FSL), Moldagem Líquida Projetada a Laser e Fusão por Feixe de Elétrons.

MATERIAL LÍQUIDO	MATERIAL SÓLIDO	MATERIAL EM PÓ
Estereolitografia (Stereolithography - SL)	Modelagem por Fusão e Deposição (Fused Deposition Modeling - FDM)	Sinterização Seletiva a Laser (Selective Laser Sintering - SLS)
Impressão a jato de tinta (Ink-jet Printing - IJP) - Polyjet	Manufatura Laminar de Objetos (Laminated Object Manufacturing - LOM)	Sinterização a Laser (Laser Sintering) - EOSINT
IJP - In Vision	Tecnologias com lâminas de papel (Paper Lamination Technology - PLT)	Impressão Tridimensional (3 Dimensional Printing)
	IJP - Thermojet	Fabricação da Forma Final a Laser (Laser Engineered Net Shaping - LENS)
	IJP – Benchtop	3DP - ProMetal

Quadro 2-2 Classificação dos processos de manufatura aditiva (OLIVEIRA, 2017).

Na fusão seletiva a laser, do inglês *selective laser melting* (SLM), técnica utilizada nessa tese, o processo se inicia com a criação de sucessivas camadas transversais que foram previamente concebidas e definidas em um programa CAD, a partir da deposição de pó na plataforma de construção do equipamento.

A deposição de pó na plataforma de construção é feita por meio do arraste do pó disponível em um reservatório, que possui controle de altura no eixo vertical e, que ao se alinhar com a plataforma de construção uma espécie de pá com material polimérico na borda, faz o arraste do pó pela plataforma de construção. Assim, após o espalhamento uniforme do material, o laser é ativado e percorre o pó disposto na plataforma, “escrevendo”, de acordo com CLARE, *et al.* (2008), o padrão de camada no leito de pó conforme detalhamento feito no CAD.

Após a aplicação direta do laser, a plataforma de construção sofrerá ajustes em seu posicionamento vertical (eixo z – altura), de modo que em consonância com os parâmetros construtivos definidos no arquivo em CAD, uma nova camada de pó será espalhada na plataforma, e novo regime de aplicação do laser será feito. Este processo irá se repetir até que todos os aspectos construtivos da peça, previamente desenhados em CAD e transmitidos a máquina de FSL, sejam processados no pó respeitando a espessura de cada camada que, segundo CLARE, *et al.* (2008), pode variar de 25 a 200 µm.

Por meio da FIG. 2.11 é possível constatar as quatro etapas principais do processo de fusão seletiva a laser apresentadas por HABIJAN, *et al.* (2013). Neste sentido, verifica-se por meio da imagem A o modelo tridimensional desenhado em CAD, que é segregado em camadas horizontais com espessuras definidas (imagem B), com aspectos geométricos estabelecidos e

com a projeção de um suporte para fixação das camadas no substrato. Na imagem C é possível observar o momento da interação do laser com o pó disposto na plataforma de construção e a fusão que a incidência no feixe causa na região de pó atingida. Por fim, tem-se na imagem D como resultado do processo de fusão seletiva a laser a peça projetada em CAD após sua solidificação.

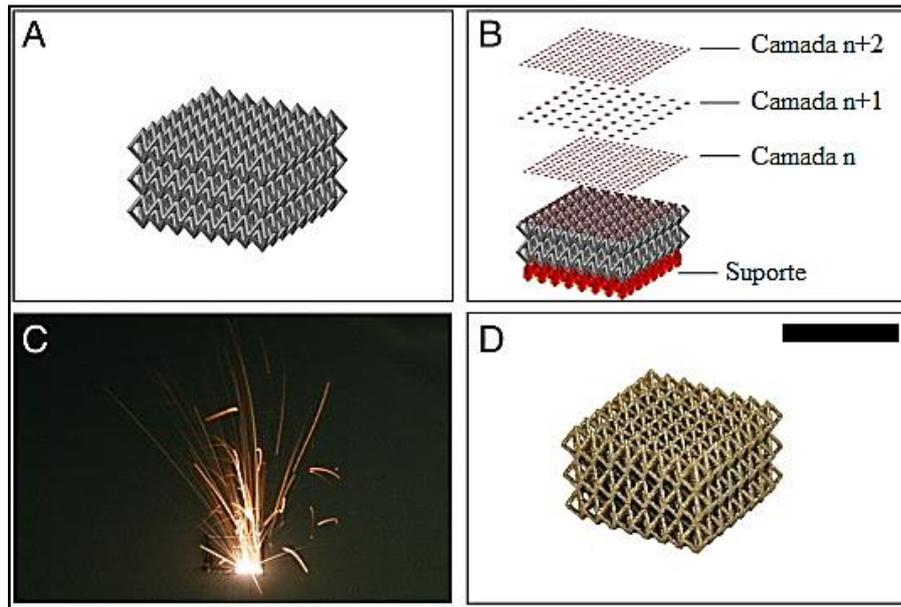


FIG. 2.11 Processo FSL: modelo CAD da parte posterior (A); modelo CAD preparado para a FSL (B); interação do laser com o pó durante a FSL (C); estrutura finalizada em NiTi por FSL (D); barra de escala de 10 mm (Adaptado de HABIJAN, *et al.*, 2013).

PATTANAYAK, *et al.* (2011) afirmam que a construção de peças tridimensionais por meio da FSL pode ser feita a partir de pós metálicos sem a necessidade de outra etapa adicional de processamento. Porém, salientam que para a obtenção de peças livres de defeitos, faz-se necessário testar, definir e otimizar os parâmetros apropriados para cada material utilizado no equipamento, como por exemplo, a potência do laser e a velocidade de escaneamento.

Nesta perspectiva, tratando-se da produção de peças de NiTi por meio da fusão seletiva a laser, SHISHKOVSKY, *et al.* (2012) produziram pela primeira vez amostras de nitinol sólido por esta rota de fabricação, aplicando uma potência de laser de 50 W, diâmetro do feixe de laser de 60  $\mu\text{m}$  e velocidades de varredura de 100 e 160 mm/s sob aquecimento adicional de quase 5000  $^{\circ}\text{C}$ . A densidade aparente relativa do NiTi processado por SLM foi de aproximadamente 97% do estado sólido, com endurecimento adicional da matriz de Nitinol (540 - 735 HV) após um rápido arrefecimento a laser. Ainda, os autores apresentaram como aspectos positivos desta

rota de fabricação a ausência do níquel livre e de qualquer transformação de fase intermetálica NiTi durante a rápida solidificação.

Outra possível aplicação da fusão seletiva a laser para ligas NiTi é a fabricação de implantes com características de pseudoelásticidade enquanto absorvedores de choque e, pseudoplasticidade por meio de um reduzido módulo de Young e da possibilidade de facilitar o efeito memória de forma unidimensional. Tal fato se dá em virtude da flexibilidade de ajuste dos parâmetros a serem estabelecidos na FSL para produção de peças de NiTi com pseudoelastidade e pseudoplasticidade. Ainda, é possível, como apresentado por BORMANN (2012), a construção de peças com regiões com temperaturas de transformação de fase distintas.

#### 2.3.2.2.1 Microestrutura NiTi por FSL

Como evidenciado no item anterior, o processo de fusão seletiva a *laser* consiste no fornecimento de aporte térmico (feixe de *laser*) à uma superfície coberta por pó, cujos grãos são rapidamente aquecidos a uma temperatura superior à de fusão ou até mesmo ao ponto de ebulição. Uma breve descrição física do processo, de acordo com LI e GU (2014), consiste na irradiação do *laser* na superfície do leito de pó de maneira que parte dele é refletida e o restante é absorvido pelo pó. A parte absorvida funde o pó e gera uma pequena piscina de material fundido, que a medida que é solidificada conecta trilhas adjacentes e camadas vizinhas. Nesta perspectiva, para correta descrição do comportamento térmico inerente ao processo, deve-se não apenas considerar a condução térmica, como também as perdas de calor por convecção e radiação.

Alinhados a argumentação de LI e GU (2014), WANG *et al.* (2018) apresentaram, como evidenciado na FIG. 2.12, um esquema do processo de FSL, as regiões formadas, os efeitos e as possibilidades de variações microestruturais causadas pela fusão seletiva a laser.

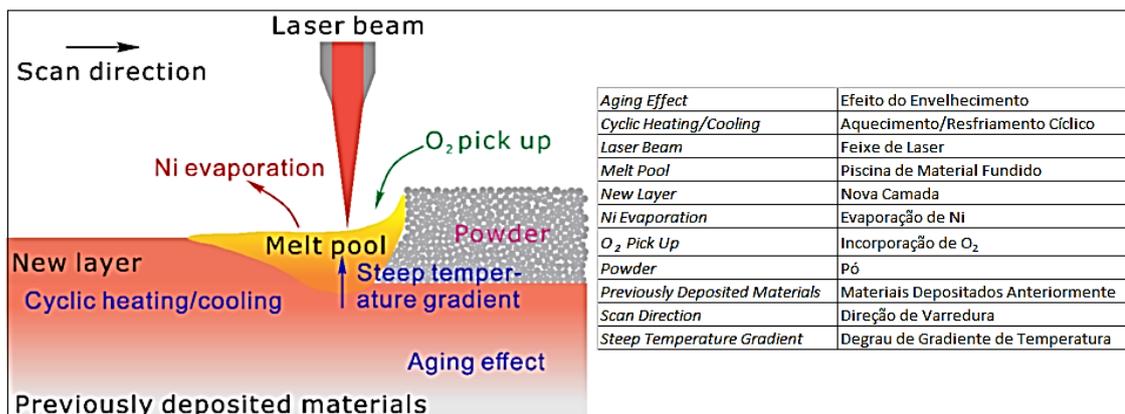


FIG. 2.12 Diagrama esquemático do comportamento da piscina de material fundido do processo de fusão seletiva a laser (Adaptado de WANG *et al.*, 2018).

De maneira repetitiva durante todo o processo por FSL, os pós são fundidos e rapidamente solidificados quando o laser se afasta devido à alta taxa de resfriamento, formando então as camadas impressas do material. Como esse processo se repete, as camadas previamente formadas passam então por um ciclo de aquecimento e resfriamento sucessivo. Esse processo então contribui para uma evolução microestrutural complexa durante a FSL, que afeta diretamente as características de transformações e propriedades funcionais das peças de NiTi (WANG *et al.* 2018).

A exemplo, como o níquel possui ponto de ebulição inferior ao do titânio (2912,85 °C e 3286,85 °C, respectivamente) a pressão de vapor de equilíbrio do Ni é muito maior que a do Ti, haverá redução na razão Ni/Ti devido à perda de Ni durante a FSL, o que impactará nas temperaturas de transformação da liga NiTi. Para pós ricos em Ni também poderá ocorrer a formação do precipitado Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> para temperaturas inferiores a 473 K, que afetará as propriedades mecânicas do material impresso.

Partindo de pó de NiTi obtido por atomização a plasma com composição de Ni<sub>50,2</sub> % at e tamanho médio de partícula entre 25 e 45 µm, cujo tamanho em conjunto com a superfície lisa e morfologia esférica contribuíram para uma deposição uniforme do pó, DADBAKHS *et al.* (2016) buscaram compreender a textura induzida por FSL em ligas de NiTi. Para tal, produziram amostras com orientações angulares diferentes em relação a plataforma de construção (0°, 45° e 90° - FIG. 2.13), porém com as mesmas dimensões (6 x 6 x 12 mm) e parâmetros de processo (30µm de espessura da camada, 60 µm de espaço de varredura, 250 W de potência do feixe e 1100 mm/s de velocidade de varredura).

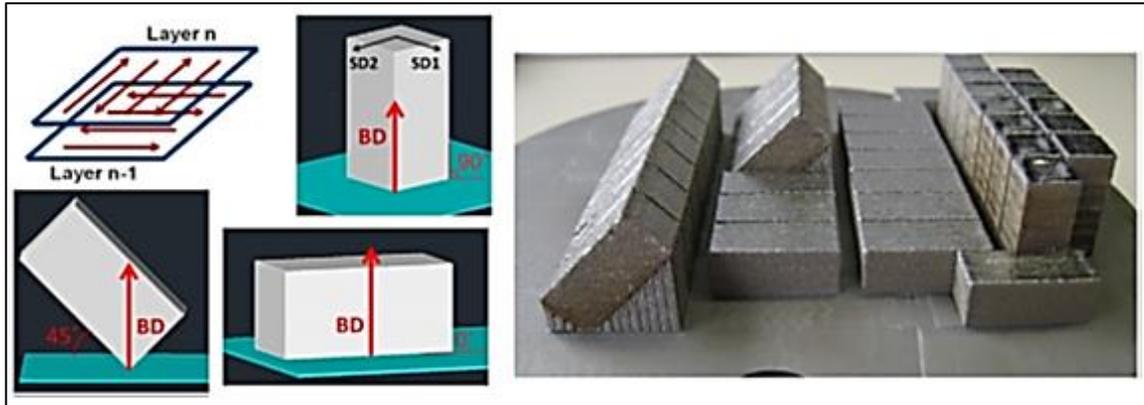


FIG. 2.13 Esquema de construção e visão das peças construídas com orientações de 0°, 45° e 90°. A direção de construção (BD – *building direction*) e direções de varredura (SD – *scanning directions*) (DADBAKSH *et al.*, 2016).

Por análise de DRX, DADBAKSH *et al.* (2016), constataram que as peças originadas por FSL apresentavam o pico característico de austenita B2, mas também picos menores da estrutura monoclínica (martensítica) B19'. Visando compreender o efeito do recozimento nas peças fabricadas por FSL, essas foram submetidas a aquecimento em forno com atmosfera controlada (argônio) a 830 °C por 25 min e resfriadas no forno. Como resultado na análise de DRX (FIG. 2.14), observaram que os picos de martensita foram significativamente intensificados e que alguns picos muito fracos após o recozimento embora não tenham sido indexados, podem representar uma pequena fração de alguns precipitados ( $Ti_2Ni$ ,  $Ti_4Ni_2O$  ou,  $Ni_4Ti_3$ ).

Por microscopia foi possível verificar que a etapa após o recozimento seguida de resfriamento no forno imputou mudanças microestruturais gerando o surgimento de uma segunda fase ordenada, de tal maneira que martensitas finas apareceram ao redor das bordas em comparação com os grãos austeníticos maiores no interior das trilhas criadas pelo *laser*. De acordo com DADBAKSH *et al.* (2016), a formação da segunda fase pode ocorrer devido a uma ligeira segregação composicional, ou seja, uma pequena concentração de soluto de Ni pode ser empurrada para as bordas das trilhas do *laser* com fluxos de Marangoni durante a fusão do laser, especialmente na presença de concentração excessiva de Ni.

As curvas de DSC evidenciaram que as peças antes do recozimento eram majoritariamente austeníticas a temperatura ambiente, mas que o subsequente recozimento induziu a formação de martensita (temperatura de transformação martensítica superior na amostra recozida). Na FIG. 2.15 é ilustrada a microestrutura observada nas amostras antes do recozimento. Por uma

vista superior (a) tem-se o padrão cúbico de trilhas contendo grandes placas (martensita auto acomodada) e, por uma vista lateral (b) com imagem de EBSD observa-se as placas de martensita e subgrãos austeníticos alongados e finos.

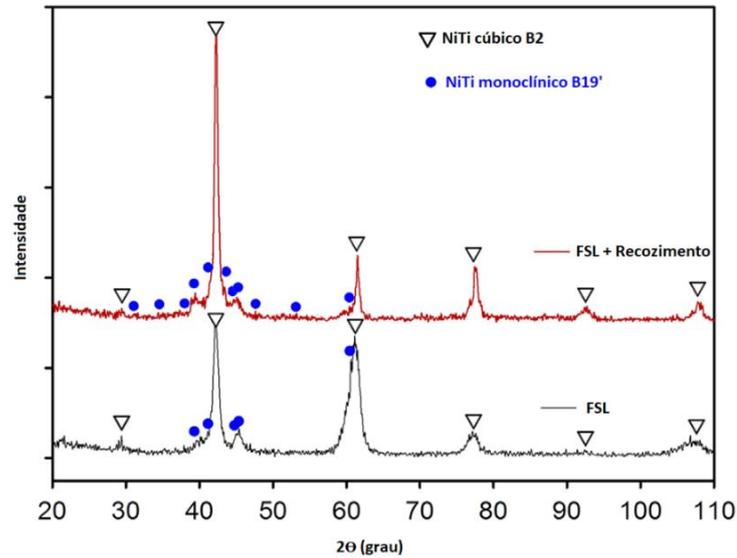


FIG. 2.14 DRX das peças de NiTi fabricadas por FSL antes e após tratamento de recozimento. (Adaptado de DADBAKSH *et al*, 2016).

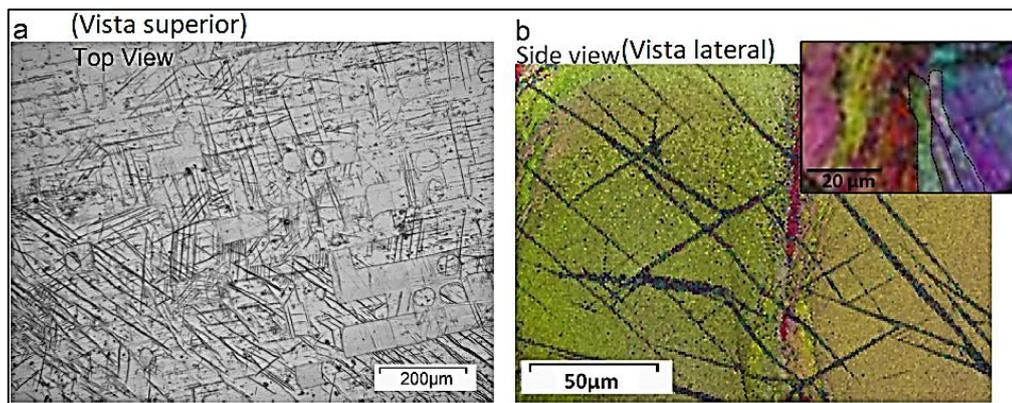


FIG. 2.15 (a) Vista superior - padrão cúbico de trilhas contendo placas grandes (parecendo ser martensita auto-acomodada) e, (b) imagem EBSD de vista lateral mostrando as placas martensíticas grandes e subgrãos austeníticos alongados e muito finos (nota: o tamanho muito pequeno dos subgrãos limitou a clareza da estrutura do EBSD). (Adaptado de DADBAKSH *et al*, 2016).

Usualmente, no intermetálico NiTi a martensita pode aparecer em duas configurações, a primeira é a martensita livre de tensão que não está associada a nenhuma deformação macroscópica, pois apresenta uma estrutura cristalográfica multivariante que minimiza o

desarranjo estrutural com a fase austenítica. Já a segunda configuração, de acordo com PETRINI e MIGLIAVACCA (2011), denominada martensita induzida por tensão, está associada à deformação macroscópica visto que se caracteriza por uma estrutura cristalográfica de variante simples que são alinhadas em uma direção predominante.

No trabalho de DOMASHENKOV *et al.* (2017), cujo objetivo era avaliar os efeitos do uso de três substratos na construção de amostras por FSL partindo de pó de NiTi cuja geometria em sua maior parte era esférica, constatou-se que a fase formada majoritariamente foi a austenita B2 com picos menores de fase R e precipitados de Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>. Assim, como o aquecimento prévio do pó a 600 °C não foi suficiente para promover a dissolução da fase Ti<sub>2</sub>Ni, verificou-se que as microestruturas das amostras de NiTi produzidas por FSL eram compostas por grãos austeníticos com regiões martensíticas de fase R e que como as estruturas martensíticas foram observadas dentro das trincas, isto sugere que a fase R frágil representa os pontos de alívio de tensões residuais.

#### 2.3.2.2.2 Efeitos dos Parâmetros de Processo

Um dos principais desafios na produção de itens de NiTi por Fusão Seletiva a Laser é encontrar parâmetros adequados de processo que impactam diretamente nas propriedades dos materiais fabricados. Neste sentido, WALKER (2014) salientou que a energia fornecida pelo sistema tem que ser alta o suficiente para garantir materiais totalmente densos, porém a aplicação de grande potencial energético poderá comprometer características importantes do material gerando, por exemplo, textura superficial ruim e aumento da captação de impurezas.

Trata-se, portanto, da busca por um ponto ótimo entre energia aplicada e velocidade de varredura do laser, visto que quando se opera, por exemplo, com baixa velocidade do laser, o feixe incide por mais tempo em uma mesma região o que acarreta em maior aporte térmico, gerando regiões (piscinas) de material fundido com instabilidade e superfícies irregulares, de acordo com WALKER (2014). Essas áreas podem afetar a deposição de pó da camada subsequente e, por conseguinte, a criação de cavidades (vazios) dentro das peças. Neste sentido, para compreensão dos parâmetros inerentes ao processo e como se correlacionam, tem-se a equação da densidade de energia (EQ 2.1).

$$\varepsilon = P / (v \times h \times t) \quad 2.1$$

Onde,

$\epsilon$  é a densidade de energia [J/mm<sup>3</sup>];  
 P é a potência do feixe [W];  
 v é a velocidade de varredura [mm/s];  
 h é o espaço de varredura;  
 t é a espessura da camada de pó.

Em linhas gerais, verifica-se em trabalhos como o de WALKER (2014) que a densidade relativa de estruturas tridimensionais aumenta com o aumento da densidade de energia (menor velocidade de varredura do laser ou maior potência do laser). Porém, ao se trabalhar com altas energias pode-se obter poros no interior das peças, o que gera uma menor densidade.

Com o intuito de compreender os efeitos dos parâmetros de processo nas peças fabricadas por FSL, SAEDI *et al.* (2018) analisaram o impacto da potência do *laser* variando entre 100 e 250 W mantendo espaço de varredura, espessura da camada e velocidade de varredura constantes, bem como a influência da velocidade de varredura para potências de 100 W e 250 W, como resumo apresentado na TAB. 2.1.

TAB. 2.1 Parâmetros de fabricação (SAEDI *et al.*, 2018).

Nr da Amostra	Potência do Feixe [W]	Velocidade de Varredura	Densidade de Energia
		[mm/s]	[J/mm <sup>3</sup> ]
A1	100	1000	27,8
A2	150	1000	41,7
A3	200	1000	55,5
A4	250	1000	69,4
B1	100	125	222,2
B2	100	175	158,7
B3	100	225	123,4
B4	100	500	55,5
C1	250	875	79,4
C2	250	1000	69,4
C3	250	1250	55,5
C4	250	1500	46,3

Ao manter a velocidade de varredura constante e incrementar a potência do feixe, conforme TAB. 2.1, pode-se verificar que o menor valor de P produziu amostra de menor densidade com poros tanto esféricos, originados pelo gás retido na piscina formada por material fundido ou

pela evaporação do Ni, quanto irregulares que podem estar associados a instabilidade da piscina de material fundido ou devido à falta de fusão completa do material. Em contrapartida, a amostra produzida com maior P apresentou maior densidade e microestrutura mais uniforme.

Ainda, SAEDI *et al.* (2018) constataram que para níveis moderados de densidade de energia (55,5 a 79,4 J/mm<sup>3</sup>) e potência igual ou superior a 200 W, a microestrutura resultante apresentou grãos mais quadrados e, para densidades de energia mais elevadas (a partir de 123,4 J/mm<sup>3</sup>) e potência de 100 W os grãos apresentaram uma estrutura mais alongada.

No trabalho de revisão conduzido por KHOO *et al.* (2018) no que tangencia os efeitos dos parâmetros de processo da FSL na obtenção de peças de NiTi foram observados diversos trabalhos que permitiram concluir que quando a densidade de energia aplicada ao leito de pó é superior ao valor ideal, verificam-se três efeitos adversos: aumento da porosidade, temperaturas de transformação e impurezas. Nesse sentido, corroboraram a influência dos parâmetros de processos nas características de transformação, propriedades mecânicas, porosidade e características geométricas e, também, evidenciaram que peças fabricadas por FSL podem apresentar comparável efeito memória de forma e superelasticidade de peças de NiTi fabricadas por rotas convencionais, mas sua resposta difere de acordo com a direção de carregamento. Além disso, é possível produzir peças de NiTi por FSL que exibam transformação de fase mais gradual do que dos itens obtidos por rotas convencionais.

De maneira a evidenciar a complexidade de análise dos parâmetros que influenciam na produção de peças por FSL, HABERLAND *et al.* (2014) apresentaram as equações 2.2 e 2.3 que se diferenciam da EQ 2.1 por também levarem em consideração as sobreposições resultantes das trilhas criadas pelo *laser*, o diâmetro do feixe e a densidade relativa do pó. Assim, se a configuração dos parâmetros de processo resultar em uma trilha do laser com largura ( $d_t$ ) menor que o espaço de varredura ( $\Delta h$ ), não haverá sobreposição entre trilhas adjacentes e a equação 2.2 será suficiente. No entanto, se  $d_t$  exceder o espaço de varredura, a equação 2.3 será utilizada levando-se em consideração a sobreposição das trilhas.

$$\varepsilon = P / (\rho_r \times d_f \times t \times v) \quad \text{para } \Delta h \geq d_t \quad 2.2$$

$$\varepsilon = [P / (\rho_r \times d_f \times t \times v)] [2 - (\Delta h/d_t)] \quad \text{para } 0 < \Delta h < d_t \quad 2.3$$

Onde,

$\varepsilon$  é a densidade de energia [J/mm<sup>3</sup>];

P é a potência do feixe [W];

v é a velocidade de varredura [mm/s];

$\rho_r$  é a densidade relativa do pó [bed/a.u];

$d_f$  é o diâmetro do feixe [mm];

$d_t$  é a largura da trilha [mm];

$\Delta h$  é o espaço de varredura [mm];

$t$  é a espessura da camada de pó [mm].

Na análise dos efeitos dos parâmetros em trilhas isoladas, HABERLAND *et al.* (2014), conseguiram evidenciar que com o aumento da densidade de energia, por meio do aumento da potência do *laser* e/ou diminuição da velocidade de varredura, ocorre um aumento da largura das trilhas (FIG. 2.16). Essa análise se torna aplicável a definição dos parâmetros ideais de processamento, uma vez que especialmente na aplicação de alta energia pode-se observar morfologias típicas de cordões de solda e, para entradas de energia muito baixas (alta velocidade de varredura e baixa potência do laser), no entanto, faixas muito estreitas e parcialmente interrompidas podem ser vistas. Nesses casos, a dimensão da piscina de material fundido é insuficiente para formar uma estrutura contínua.

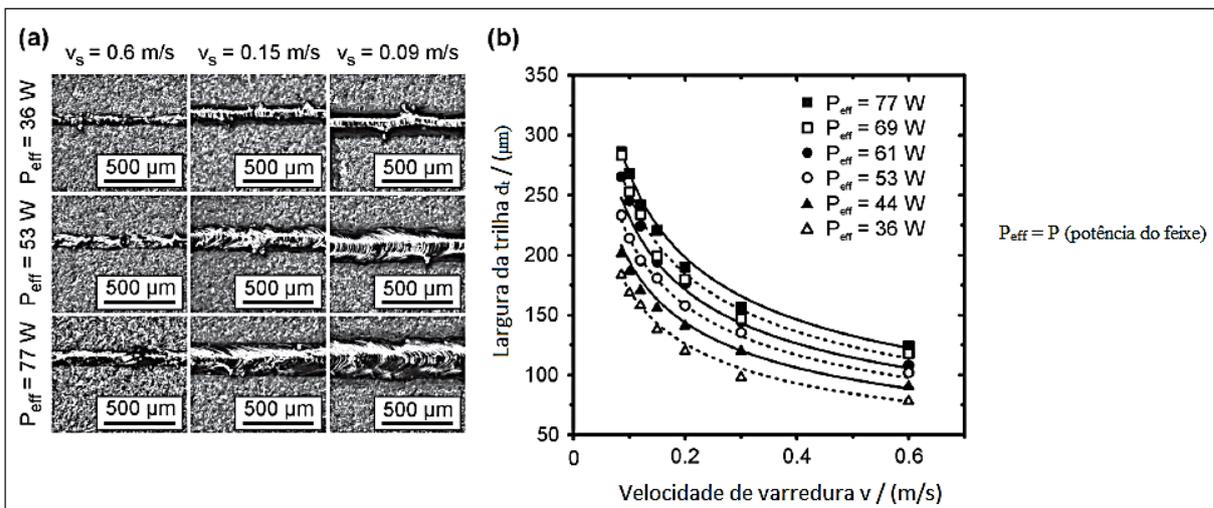


FIG. 2.16 Influência da potência do laser e velocidade de varredura na qualidade e largura das trilhas únicas: (a) micrografias de trilhas únicas produzidas com diferentes combinações de parâmetros de processo; (b) evolução quantitativa da largura da trilha, dependendo da velocidade de varredura e potência do laser (Adaptado de HABERLAND *et al.*, 2014).

Ainda, HABERLAND *et al.* (2014), evidenciaram a influência da energia fornecida ao pó no leito de construção na produção de materiais densos, considerando as equações 2.2 e 2.3. Nesse sentido, os valores mais baixos de densidade foram próximos a 60%, que está na faixa da densidade de empacotamento do leito de pó e, o uso de baixa energia resulta em grandes

poros de cerca de 500  $\mu\text{m}$ . As micrografias apresentadas na FIG. 2.17 mostram partículas de pó não derretidas ou insuficientemente derretidas envolvidas nesses poros, de tal modo que verificaram que uma entrada de energia mínima de cerca de 200  $\text{J}/\text{mm}^3$  é necessária para consolidar completamente o material. Por fim, usando essa entrada de energia, constataram que densidades de 99% ou mais podem ser alcançadas e que a aplicação de energia mais alta não melhora significativamente a densidade, em verdade, verificaram que ocorre uma ligeira diminuição da densidade com entradas de energia muito altas.

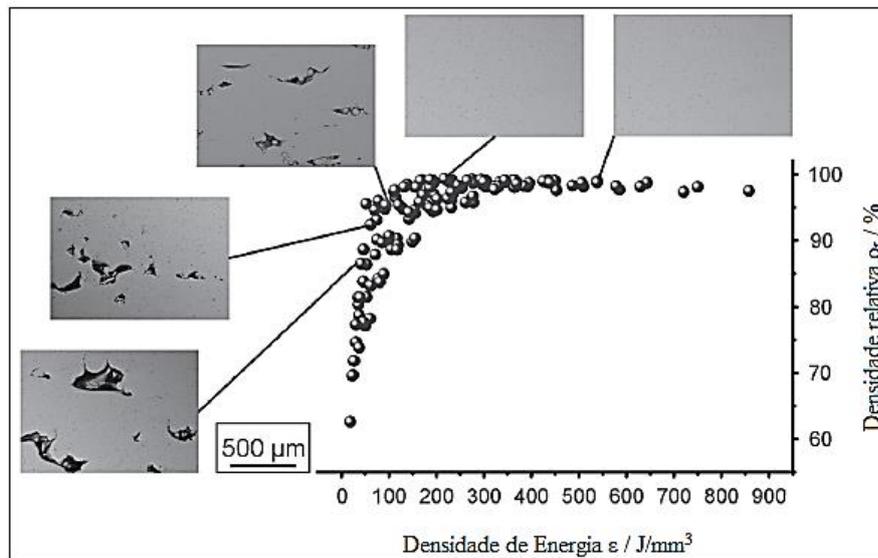


FIG. 2.17 Influência da densidade de energia na formação de materiais densos (Adaptado de HABERLAND *et al.*, 2014).

#### 2.3.2.2.3 Defeitos Estruturais e Propriedades

Em virtude da natureza do processo de FSL, o tamanho das partículas do pó influencia diretamente nas propriedades do artefato impresso, por isso, busca-se uma faixa intermediária de tamanho de partícula que proporcione a obtenção de artefato com as propriedades desejadas para aplicação final. Nesse sentido, como apresentado por WALKER (2014), observa-se que pós muito finos em geral apresentam baixo potencial de escoamento pela plataforma de construção em decorrência das forças de Van Der Waals e maior teor de impurezas, que resultam da alta razão superficial entre área e volume.

Ainda, como apresentado por DOMASHENKOV *et al.* (2017), pós formados com partículas muito pequenas apresentam elevado potencial de absorção superficial de oxigênio, que de acordo com ZHU *et al.* (2003) pode ocorrer segundo a reação

$\text{NiTi} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ni}_4\text{Ti} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{TiO}_2$ , e que favorece a formação de trincas na amostra gerada por FSL.

A influência da concentração de oxigênio na câmara de FSL é tão significativa que SPEIRS *et al.* (2016) estudaram os efeitos para processamento com baixa concentração de oxigênio ao realizarem seguidas “purgas” até que a concentração chegasse próxima a 220 ppm  $\text{O}_2$  e, com alta concentração ao lavar a câmara com argônio por duas vezes antes do processamento começar, o que permitiu uma concentração de aproximadamente 1800 ppm  $\text{O}_2$ . Além disso, trataram algumas amostras de FSL a 1000 °C por 120 min após a selagem em tubos de quartzo cheios de argônio, seguido por têmpera em água.

Como resultado, verificaram que amostras produzidas em ambiente com alta concentração de oxigênio mostram uma clara diminuição da temperatura de transformação com o aumento da potência do laser e da velocidade de varredura. E que, ainda que o tratamento posterior das amostras tenha proporcionado um aumento dos picos, não foi suficiente para promover o alinhamento para todos os parâmetros (FIG. 2.18). Isso pode sugerir que essas partes sofreram algumas mudanças de composição de acordo com os parâmetros FSL utilizados. Por outro lado, as amostras produzidas em ambiente com baixa concentração de  $\text{O}_2$  exibiram uma faixa muito mais baixa no comportamento de transformação entre os parâmetros FSL usados, o que sugere que os parâmetros de varredura usados para essas amostras têm uma influência mínima no comportamento de transformação das peças FSL, principalmente após o tratamento da solução (FIG. 2.19).

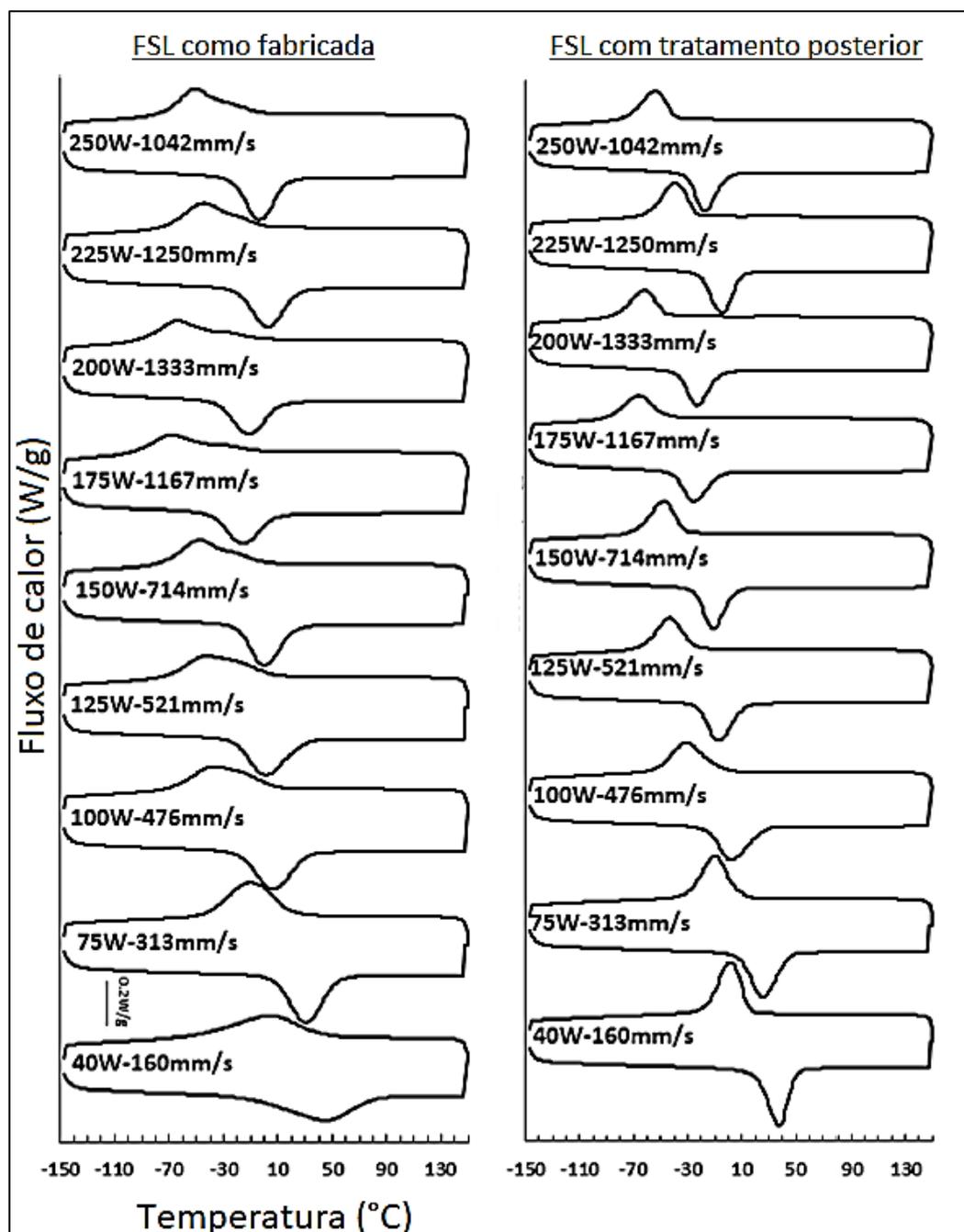


FIG. 2.18 Curvas DSC das amostras de NiTi antes e após o tratamento para todos os parâmetros de FSL usados em um ambiente de oxigênio relativamente alto. Picos adicionais ou mais amplos podem aparecer em algumas curvas (como FSL) como uma indicação para transformações não homogêneas e / ou fases intermediárias (Adaptado de SPEIRS *et al.*, 2016).

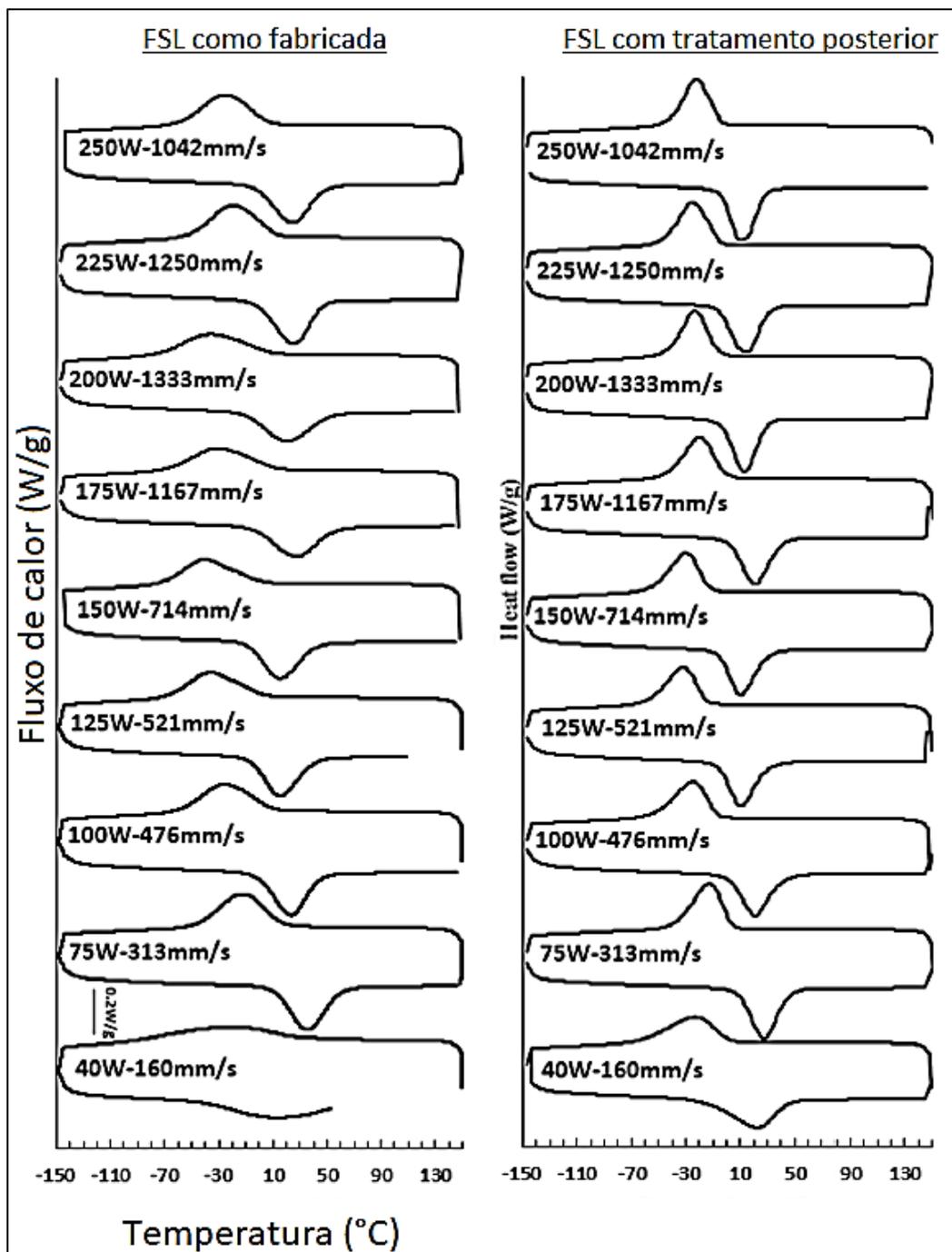


FIG. 2.19 Curvas DSC das amostras de NiTi antes e após o tratamento para todos os parâmetros de FSL usados em um ambiente com baixo oxigênio. Picos adicionais ou mais amplos podem aparecer em algumas curvas como uma indicação para transformações não homogêneas e / ou fases intermediárias (Adaptado de SPEIRS *et al.*, 2016).

Um dos fatores geradores de trincas em amostras fabricadas por FSL é o gradiente térmico durante o processo. Uma das formas de mitigar esse fator é aquecer previamente o pó na máquina de FSL. No entanto, embora essa medida contribua para a redução do gradiente

térmico durante o processo, como observado por DOMASHENKOV *et al.* (2017), há um aumento das trincas no pó fundido em decorrência da oxidação do NiTi a altas temperaturas.

Outro aspecto é o tipo de base de construção, ou também chamado de substrato, que é a superfície na qual a amostra será construída no leito de impressão. O uso de substratos influencia na porosidade e trincas na amostra de NiTi resultante. A exemplo do trabalho de DOMASHENKOV *et al.* (2017), é possível gerar amostras com baixa porosidade ao utilizar Inconel 718, mas ao se utilizar inox 304L é possível obter amostras com praticamente a mesma densidade, 99,6%, porém com número consideravelmente reduzido de trincas.

### 2.3.3 Considerações Gerais em Função da Rota de Fabricação

Tomando por base o trabalho de ELAHINIA, *et al.* (2012) e, frente a possibilidade de se verificar os efeitos que distintas rotas de processamento para obtenção de amostras de NiTi podem causar quanto as características principais da liga, ou seja, de superelasticidade (SE) e efeito memória de forma (EMF), a presente tese teve por finalidade avaliar e comparar tais efeitos quanto a formação do intermetálico NiTi em composição equiatômica, a partir da sinterização convencional, sinterização a plasma e manufatura aditiva via fusão seletiva a laser, em comparação ao método de fusão/fundição com auxílio de um forno VAR.

Neste ponto cabe salientar que, como apresentado por FUNAKUBO (1987), no processo de elaboração do NiTi por fusão/fundição tem-se a possibilidade de contaminação por carbono oriundo da matéria-prima e/ou do cadinho, em virtude da grande solubilidade do carbono em níquel líquido e da afinidade deste pelo titânio. Desta maneira, torna-se difícil impedir a incorporação do carbono e assim o intermetálico NiTi apresenta, normalmente, um percentual de carbono entre 0,2 e 0,6%at.

Frente a esta afirmação, tratativas associadas ao uso de cadinhos de cobre no processo VAR e folhas de grafite na sinterização a plasma surgem como alternativas para minimizar a contaminação por carbono e, estas serão utilizadas como alternativas neste trabalho de pesquisa. A incorporação destas alternativas aos processos VAR e SPS se fazem importantes para formação do intermetálico, pois, como discutido por FUNAKUBO (1987) e SHUGO, *et al.* (1982) *apud* OTSUKA e WAYMAN (1998), a incorporação do carbono na matriz sólida do NiTi irá gerar decréscimo em  $M_i$   $M_s$  (temperatura de início da transformação martensítica) e, o aumento na fração volumétrica de TiC enquanto precipitado produzirá o aumento da concentração de Ni, que também direcionará a temperatura  $M_s$  para valores mais baixos.

Desta maneira, como a refusão a arco elétrico (VAR) possibilita fabricação de materiais mais homogêneos quanto à segregação, tornando possível a obtenção de materiais de maior pureza e menor fragilidade, optou-se por utilizá-la como rota de fundição em comparação: à sinterização convencional que, segundo SADRNEZHAAD e HOSSEINI (2009), é uma alternativa simples para fabricação de peças porosas de NiTi, mas demanda longo tempo para sinterização e forma compostos intermetálicos; à fusão seletiva a *laser* que viabiliza, de acordo com PATTANAYAK, *et al.* (2011), a construção de peças tridimensionais a partir de pós metálicos sem a necessidade de outra etapa adicional de processamento; à sinterização por plasma que, de acordo com WOLFF, *et al.* (2016), permite a fabricação de materiais metálicos densos e com elevado limite de escoamento.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesse estudo foram compostos por pós individuais e de elevada pureza dos elementos níquel e titânio, sendo o primeiro fornecido pela empresa JB Química (Suzano / SP) e o segundo pela empresa Brats (Cajamar / SP). Estes fabricantes, por meio de certificados de fabricação (apresentados de maneira resumida nas TAB. 3.1 e TAB. 3.2), informaram que o percentual médio em peso de Ni e Ti foi de 99,56% e 99,41%, respectivamente. O pó de níquel com morfologia esférica, segundo o fornecedor, foi produzido via rota de oxirredução, enquanto o Ti foi obtido pelo processo HDH, com morfologia irregular e facetada devido a moagem entre as etapas de hidratação e desidratação.

TAB. 3.1 Composição química (% em peso) do Ni fornecido pela JB Química.

ELEMENTOS	VALORES (% EM PESO)
Carbono (C)	0,07
Níquel (Ni)	99,56

TAB. 3.2 Composição química (% em peso) do Ti HDH fornecido pela Brats.

ELEMENTOS	VALORES (%EM PESO)
C	0,02
H	0,04
O	0,41
N	0,04
Fe	0,08
Ti	99,41

Como o percentual de elementos de liga no titânio permite a sua classificação em grau de pureza, conforme preconizado pela ASTM para sua comercialização, foram dispostos na TAB. 3.3 os limites percentuais em peso dos elementos de liga para cada grau de titânio estabelecido pela ASTM, sendo o titânio de menor grau o considerado de maior pureza.

Desta forma, o Ti HDH fornecido pela Brats pode ser classificado como de grau 1, ressaltando pequenas diferenças quanto aos percentuais de H, O e N. A diferença de 0,025% para o H pode estar associada a injeção de hidrogênio no titânio durante o processo HDH, o que sugere que sua remoção na etapa de desidratação não foi suficiente para atingir o limite

instituído pela ASTM em 0,015% em peso. Já as diferenças de 0,23% e 0,01% de O e N, respectivamente, podem estar associadas a avidez do Ti em incorporar esses elementos e a qualidade do vácuo na câmara do forno no qual o Ti foi hidretado e posteriormente desidretado.

TAB. 3.3 Graus de Ti comercial (MATTHEW e DONACHIE, 2000).

GRAU DE Ti	LIMITES DOS ELEMENTOS DE LIGA [% EM PESO]				
	N	C	H	Fe	O
ASTM Grau 1	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18
ASTM Grau 2	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25
ASTM Grau 3	0,05	0,08	0,015	0,30	0,35
ASTM Grau 4	0,05	0,08	0,015	0,50	0,40
ASTM Grau 7	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25

## 3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 3.2.1 Processamentos

Os métodos experimentais empregados nesta tese de doutorado contemplaram duas áreas principais, a saber, processamento e caracterização. Neste sentido, na FIG. 1.2 foram apresentadas as rotas de processamento consideradas para cada condição dos pós individuais de Ni e Ti como recebidos, mistura NiTi obtida por simples mistura e, a mistura NiTi feita por *mechanical alloying*.

Neste cenário, a motivação para realização destas etapas de processamento e análise das tendências de formação do intermetálico sem posterior tratamento termomecânico surgiu após leitura de diversos trabalhos, como por exemplo, SURYANARAYANA, 2001, SANTOS, et al., 2006, NEVES, et al., 2007, NEVES, et al., 2008, ELAHINIA, et al., 2011, SUÁREZ, et al., 2013, ELAHINIA, et al., 2016, ANDANI, et al., 2016, SHIVA, et al., 2015, OLIVEIRA, et al., 2017.

#### 3.2.1.1 Mistura dos Pós Individuais

Como evidenciado no Quadro 3-1, para obter a mistura equiatômica de NiTi a partir da mistura dos pós individuais de Ni e Ti HDH, foram utilizados dois métodos de mistura, a saber, simples mistura em moinho planetário sem uso de bolas e por *mechanical alloying* com tempos de 15 e 30 min de mistura.

Para simples mistura dos pós de Ni e Ti foi utilizado um Moinho Planetário da Retsch Modelo PM100 em um regime de agitação com rotação de 350 rpm, com mudanças de direção a cada 5 min, período de uma hora para mistura e ausência de bolas ou mecanismos para otimização de choques entre partículas.

No processo de *mechanical alloying* foi utilizado um moinho planetário PM 400 da Retsch, com esferas de aço inoxidável com 15 mm de diâmetro, cuja razão em peso dessas para com os pós foi de 20:1; aplicou-se uma rotação de 300 rpm, em tempos de moagem de 15 min e 30 min, com 5 min de rotação e 3 min de pausa.

PROCESSOS DE MISTURA	CARACTERÍSTICAS			
	Uso de Esferas	Rotação	Mudança de Direção / Pausa	Tempo de Mistura
<b>Simple Mistura</b>	Sem uso	348 rpm	A cada 5 min	Tempo total de 1 h
<b>Mechanical Alloying 15 min</b>	Esferas de 15 mm de diâmetro – razão em peso esfera-pó de 20:1	300 rpm	Moagem por 5 min seguida por pausa de 3 min	Tempo total de 15 min
<b>Mechanical Alloying 30 min</b>	Esferas de 15 mm de diâmetro – razão em peso esfera-pó de 20:1	300 rpm	Moagem por 5 min seguida por pausa de 3 min	Tempo total de 30 min

Quadro 3-1 Processos de Mistura dos Pós Individuais.

Partindo-se de 18 g de mistura Ni-Ti, realizaram-se dois ensaios ('A' e 'B') com 30 min de síntese mecânica. Porém, em virtude do baixo rendimento (da ordem de 40%), optou-se por seguir com a síntese por 15 min, uma vez que esta viabilizou a obtenção no total dos containers de 74,54 g de pó NiTi. Na TAB. 3.4, foram apresentados os rendimentos obtidos nas sínteses, em percentual da quantidade de pó solto, obtidos após o ensaio a 300 rpm por 15 min. Frente a problemas na selagem da tampa do container utilizado no moinho, o resultado obtido no ensaio 'C' não foi considerado para este trabalho.

TAB. 3.4 Percentual de pó solto obtido após ensaio a 300 rpm/15min.

% PÓ SOLTO OBTIDO NOS ENSAIOS A 300RPM/15MIN – POR CONTAINER					
'C'	'D'	'E'	'F'	'G'	'H'
77	83	84	83	83	82

A definição destas rotas de processamento para o presente trabalho e uso da simples mistura e do *mechanical alloying*, foi realizada com base nos seguintes pontos:

- Prévia revisão bibliográfica quanto as rotas de fabricação comumente utilizadas em metalurgia do pó para o intermetálico NiTi;
- Poucos estudos na literatura que investigaram as influências das morfologias do Ni obtido por oxirredução e Ti HDH em rotas distintas de fabricação;
- Constatação de que o Ti, enquanto material com alta biocompatibilidade, vem sendo amplamente explorado no desenvolvimento de tecnologias de manufatura aditiva. Porém, não foram observados trabalhos que contemplassem o comportamento das partículas irregulares do Ti HDH durante o escoamento e interação com o feixe de *laser* característico da sinterização ou da fusão seletiva a *laser*. Neste caso da FSL, foi limitado o uso apenas à simples mistura, devido à exigência de ao menos 1,5 kg de pó para alimentação da máquina utilizada e poder-se produzir somente próximo de 18 g de pó via *mechanical alloying*;
- No interesse em verificar a resposta destas morfologias ao processo de mistura por *mechanical alloying*, haja vista que em artigos disponíveis na literatura, utilizam-se comumente, tempos elevados de mistura (superior ou igual a 24 horas), e em testes prévios neste trabalho foram alcançados resultados promissores quanto ao rendimento da mistura, formação do intermetálico NiTi em tempo relativamente curto de mistura e baixa contaminação.

### 3.2.1.2 Sinterização Convencional

Foram fabricadas pastilhas em uma prensa com matriz de 20 mm de diâmetro, feitas a partir das misturas NiTi obtidas por simples mistura e *mechanical alloying*.

Por ser uma prensa manual e tendo em vista o fator humano de aplicação de força com uso da alavanca do pistão, as pastilhas foram prensadas em um regime de aplicação de carga de 1ton por 30 segundos e na sequência incremento de carga até 6ton e permanência por 1 min. Desta maneira, a compactação ocorreu com tensão de 187,29 MPa.

Após prensagem dos pós, as pastilhas foram submetidas à sinterização convencional, nas temperaturas de 850 °C e 950 °C, com tempo de encharque de 2 horas, tanto para a simples mistura como para o *mechanical alloying*, em forno tubular de atmosfera controlada (argônio), sob taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, como resumido na tabela abaixo.

TAB. 3.5 Condições de Processamento na SC no presente trabalho.

	Mistura	Pastilha	Temperatura de Processo	Taxa	Tempo	Nome da amostra
Sinterização Convencional	Simples Mistura	20 mm	850 °C	10 °C/min	2 h	SM_SC_850°C/2h
			950 °C			SM_SC_950°C/2h
	Mechanical Alloying		850 °C			MA_SC_850°C/2h
	950 °C		MA_SC_950°C/2h			

As temperaturas acima citadas para o processo de sinterização convencional foram selecionadas com base em trabalhos da literatura, como de WHITNEY, *et al.* (2009), que avaliaram a influência da granulometria dos pós de Ni no processo de sinterização de NiTi, por impactar na temperatura de transformação do titânio alfa em titânio beta durante o aquecimento, que é uma característica microestrutural importante que controla o comportamento de sinterização dos pós de NiTi.

Neste sentido, verificaram que a utilização de pós de Ni muito finos faz com que esta transformação ocorra à temperatura eutetóide (765 °C), ao passo que o uso de pós de Ni grosseiros causa uma transformação progressiva para Ti-β de 765 a 882 °C. E, ainda, observaram que, a 950 °C, uma grande fração volumétrica de Ti-β permanece na mistura grosseira de Ni/Ti, enquanto que em misturas de pós finos de Ni/Ti esta fase é quase eliminada. Somado a isso, constataram que, para aquecimentos acima de 950 °C, ocorre a fusão do Ti-β, que dá início a uma grande reação exotérmica nas misturas grossas de Ni/Ti. Assim, concluíram que a utilização de Ni com menor granulometria (mais fino) reduz significativamente a exotermia desta reação e, assim, o controle da granulometria das partículas do pó de níquel pode viabilizar um controle da sinterização reativa das misturas de Ni e Ti.

### 3.2.1.3 Sinterização a Plasma (SPS)

No presente trabalho, o equipamento utilizado para fabricação das pastilhas de NiTi prensadas a quente foi fabricado pela FCT Group, modelo Systeme GmbH, que viabiliza a sinterização de pós-metálicos por meio da aplicação direta de plasma.

Constituído por um vaso refrigerado a água de parede dupla, um sistema de aquecimento programável, sistema para injeção de gás e vácuo, sistema hidráulico para prensagem de

materiais e sistema integrado para controle de temperatura, a pressão aplicada sobre o molde de grafite (25 mm de diâmetro) no qual foi depositado o material foi de 25 kN (50,93 MPa).

Assim como procedido na sinterização convencional, as condições de processamento para sinterização a plasma contemplaram 2 temperaturas (850 °C e 950 °C), com dois tempos de processamento (5 e 10 min), como indicado na TAB. 3.6.

Tais temperaturas foram definidas considerando a temperatura de fusão do intermetálico de NiTi (1300 °C) e a possibilidade de formação de líquido a temperaturas inferiores quando da presença do óxido complexo de  $Ti_4Ni_2O$ . Por isso, foi adotada a prática de limitar a temperatura de tratamento térmico para ligas massivas de NiTi, ou seja, temperatura máxima de encharque sempre inferior a 1000 °C.

TAB. 3.6 Condições de Processamento na SPS no presente trabalho.

SINTERIZAÇÃO A PLASMA	CARACTERÍSTICAS			
	Diâmetro da Matriz	Massa Inicial	Temperatura de Processo	Tempo
	25 mm	10 g	850 °C	5 e 10 min
			950 °C	5 e 10 min

#### 3.2.1.4 Fusão Seletiva a *Laser* (FSL)

A máquina utilizada para fabricação das amostras por meio da manufatura aditiva, na modalidade de fusão seletiva a *laser* (FSL), foi fabricada pela empresa *Concept Laser*, modelo Mlab Cusing R e desenvolvida para fusão a *laser* de materiais metálicos, como por exemplo, aço inoxidável, ligas de cromo cobalto, ligas de titânio, titânio puro, bronze, prata, entre outros.

Esta máquina realiza ensaios à temperatura ambiente (15 - 30 °C), com atmosfera passível de inertização em nitrogênio ou argônio, velocidade máxima de escaneamento de 7 m/s e potência máxima do feixe de *laser* de 200 W. Dispõe ainda de três possíveis bases (configurações de volume de trabalho) para deposição do pó e construção da peça, com diferentes dimensionais (50 x 50 x 50 mm em [x, y, z], 70 x 70 x 80 mm em [x, y, z] e, 100 x 100 x 100 mm em [x, y, z]).

Arelado ao equipamento Mlab e enquanto uma etapa necessariamente predecessora ao início da impressão 3D, o *software* Magics RP é uma ferramenta de planejamento e modelagem 3D para aplicação em tecnologias de manufatura aditiva, por meio da qual é possível desenhar, planejar e configurar parâmetros de construção das peças que serão impressas. Além disso,

também é possível avaliar as melhores orientações e planejar o suporte necessário para as mesmas.

Em virtude da quantidade disponível dos pós obtidos a partir das misturas (simples e *mechanical alloying*) e de avaliação prévia quanto a quantidade necessária de pó para confecção dos corpos de prova por FSL, foram fabricados cilindros com 10 mm de diâmetro e 10 mm de altura, apenas com pó resultante da simples mistura.

Partindo-se de uma estratégia de impressão denominada laser *cusing* ou varredura em ilhas, foram realizados testes prévios considerando os parâmetros de processo apresentados na TAB. 3.7. Em virtude dos resultados observados para essas condições, foram definidas três potências de feixe, com velocidades de varredura distintas e, conseqüentemente, diferentes densidades de energia, como ilustrado na TAB. 3.8, tomando por base a EQ 2.1 rerepresentada abaixo, com intuito de avaliar os potenciais desses parâmetros em formar uma liga equiatômica. A explicação para a escolha desses parâmetros foi estruturada no item 4.2.3 deste trabalho.

TAB. 3.7 Parâmetros adotados na FSL no presente trabalho em etapa exploratória.

CARACTERÍSTICAS						
Diâmetro do Cilindro	Altura do Cilindro	Espaço de Varredura	Espessura da Camada	Potência do Feixe	Velocidade de Varredura	Densidade de Energia
10 mm	10 mm	0,11 mm	0,03 mm	95 W	1350 mm/s	21,32 J/mm <sup>3</sup>
					1212 mm/s	25,00 J/mm <sup>3</sup>
					1010 mm/s	30,00 J/mm <sup>3</sup>
				100 W	866 mm/s	34,99 J/mm <sup>3</sup>
					758 mm/s	39,98 J/mm <sup>3</sup>
					1515 mm/s	25,00 J/mm <sup>3</sup>
				125 W	1263 mm/s	29,99 J/mm <sup>3</sup>
					1082 mm/s	35,01 J/mm <sup>3</sup>
					947 mm/s	40,00 J/mm <sup>3</sup>
				150 W	1818 mm/s	25,00 J/mm <sup>3</sup>
					1515 mm/s	30,00 J/mm <sup>3</sup>
					1299 mm/s	34,99 J/mm <sup>3</sup>
				180 W	1136 mm/s	40,01 J/mm <sup>3</sup>
					1250 mm/s	45,71 J/mm <sup>3</sup>

TAB. 3.8 Parâmetros adotados na FSL no presente trabalho para análise detalhada.

Diâmetro do Cilindro	Altura do Cilindro	Espaço de Varredura	Espessura da Camada	Potência do Feixe	Velocidade de Varredura	Densidade de Energia
10 mm	10 mm	0,11 mm	0,03 mm	95 W	1350 mm/s	21,32 J/mm <sup>3</sup>
				125 W	1263 mm/s	30,00 J/mm <sup>3</sup>
				150 W	1515 mm/s	

$$\varepsilon = P / (v \times h \times t) \quad 2.1$$

Onde,

$\varepsilon$  é a densidade de energia [J/mm<sup>3</sup>];

P é a potência do feixe [W];

v é a velocidade de varredura [mm/s];

h é o espaço de varredura, mantido constante a 0,11 mm;

t é a espessura da camada de pó, mantida constante a 0,03 mm.

### 3.2.1.5 Refusão em Forno a Arco Elétrico em Atmosfera de Argônio

Neste trabalho, o equipamento utilizado para fabricação das pastilhas por meio da refusão a arco elétrico foi o modelo Arc Melter AM 200 que atinge temperatura de até 3500 °C e permite a fusão de até 200 g de material.

Esse forno de refusão a arco elétrico dispõe de um eletrodo de tungstênio, de maneira que a formação do arco se dá a partir do fechamento do curto circuito numa câmara com atmosfera de argônio. Desta maneira, as pastilhas a verde de NiTi oriundas da simples mistura e *mechanical alloying*, que foram prensadas nos mesmos padrões das utilizadas na sinterização convencional, foram fundidas em cadinhos de cobre refrigerados internamente com água.

A câmara de alto vácuo deste equipamento é feita de aço inoxidável, com eletrodo móvel, placa da base refrigerada a água, volume mínimo de 16 dm<sup>3</sup>, opera com gás argônio em uma pressão de até 2000 mbar e dispõe de um braço articulado para manipular amostras de no mínimo 20 mm de diâmetro sem quebrar o vácuo da câmara. Ainda, apresenta um isolamento elétrico para garantir a ignição segura do arco.

Assim, após a prensagem (31,21 MPa/ 30 s seguida por aplicação de 187,29 MPa/ 1 min) dos pós oriundos da simples mistura e *mechanical alloying*, as pastilhas a verde foram submetidas a refusão a arco elétrico atingindo vácuo de  $1,8 \times 10^{-5}$  mbar.

### 3.2.2 Caracterizações

Como o princípio desta pesquisa teve por base a obtenção de amostras maciças partindo da mistura dos pós individuais, estes foram caracterizados, como apresentado no Quadro 3-2.

MATERIAIS	CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ni</li> <li>• Ti HDH</li> <li>• NiTi Simples Mistura</li> <li>• NiTi <i>Mechanical Alloying</i></li> </ul>	Propriedade Magnética Tamanho de Partícula MEV/EDS DRX Densidade

Quadro 3-2 Caracterizações dos pós (Ni, Ti, NiTi SM e NiTi MA).

A aplicabilidade da análise de propriedade magnética dos pós se fez necessária em virtude da dificuldade inicialmente observada no equipamento de FSL no momento de espalhar o pó na superfície de construção. O mesmo estava aderindo à borracha presente na haste que faz o espalhamento do pó. Por esta razão, optou-se por analisar o caráter magnético dos pós para verificar se o fato observado foi em decorrência dessas características. Assim, com uso do espectrômetro de ressonância magnética modelo Varian E-12, disponível no IME, foram feitas análises dos pós individuais de Ni, Ti e da mistura NiTi obtida por simples mistura e foram utilizados os parâmetros destacados no Quadro 3-3.

PARÂMETROS	
Campo Magnético Aplicado	FS = 4450 Gauss
Range (faixa de aplicação do campo)	SR = 10.000 Gauss
Ganho (número de contagens por segundo)	RG = 6,3 x 10
Modulação da Amplitude	MA = 1,00 x 10 <sup>0</sup> Hz
Tempo de Ensaio	TC = 0,03 min
Tempo para Percorrer o Eixo x	ST = 0,5 s

Quadro 3-3 Parâmetros do ensaio de ressonância magnética.

As análises dos pós com uso do microscópio eletrônico de varredura, disponível no IME, aplicada aos pós de Ni, Ti HDH, Ni e Ti simples mistura, fez-se uso de fita de carbono para

deposição das partículas no porta-amostra e foram ajustados os parâmetros para ensaio, conforme indicado abaixo:

- Tensão de aceleração dos elétrons: 20 kV;
- Distância de trabalho: ~10 mm;
- Abertura: 5;
- Spot size: 5;
- Corrente de emissão: 208,8  $\mu$ A.
- Detector de elétrons secundários: contraste de 44,0 e brilho de 38,8%;
- Detector de elétrons retroespalhados: contraste de 48,3 e brilho de 79,0%.

Para o pó de Ni-Ti obtido por *mechanical alloying* a análise foi realizada no MEV FEG modelo Philips XL 30 disponível no LNEG (Laboratório Nacional de Energia e Geologia), e para tal foi feito embutimento a quente (150 °C) do pó com uso de resina condutora e preparação superficial. Esta preparação se deu por uma etapa primária de lixamento por meio de lixas de SiC de 500, 1000 e 1200 mesh e, em seguida foram feitos polimentos sequenciais, a saber:

- Polimento 1: solução lubrificante composta por 2 g de alumina N + 100 mL de água destilada + 10 mL de água oxigenada 30%;
- Polimento 2: pasta de diamante de 3  $\mu$ m + solução lubrificante composta por 100 mL de lubrificante vermelho + 10 mL de água oxigenada 30%;
- Polimento 3: pasta de diamante de 1  $\mu$ m + solução lubrificante composta por 100 mL de lubrificante vermelho + 10 mL de água oxigenada 30%.

Em relação ao ensaio de densidade dos pós, foi utilizado um picnômetro de hélio Micromeritics modelo AccuPyc 1330, disponível no IPqM, calibrado a uma temperatura de 24,7 °C e foram realizados 10 purgas para medição do volume de cada amostra, desvio do volume, densidade, desvio da densidade e tempo de ensaio por purga. Assim, ao final do ensaio, foi possível obter o volume médio de amostra e a respectiva densidade.

Para análise de DRX dos pós considerados nessa tese, foi utilizado equipamento de modelo XPERT MPD da PANalytical, com anodo de cobre, voltagem de 45 kV e corrente de 40 mA. Em um modo contínuo de escaneamento, a varredura foi feita no intervalo de 10 a 110° para 2 $\theta$ , com step size de 0,05° e tempo de contagem de 2,0 s.

Com intuito de observar os aspectos superficiais, presença de poros e tendências de formação do intermetálico pela identificação das fases e distribuição composicional no volume microestrutural das amostras processadas pelas rotas de fabricação consideradas neste trabalho

(FSL, SPS, SC e VAR), bem como propriedades mecânicas, foram feitos cortes de precisão, lixamentos mecânicos, polimentos mecânicos e eletrolítico, bem como decapagem nas amostras para os respectivos ensaios, como indicado nos quadros abaixo.

Para as amostras de FSL a análise microestrutural foi realizada ao longo das alturas dos cilindros por meio da extração de amostras transversais, inicialmente, das regiões próximas à base, meio e topo do cilindro, como ilustrado na FIG. 3.1, uma vez que a base foi a região de início da fabricação dos cilindros. Com a evolução das análises na condição de 95 W, ao comparar as 3 regiões foram constatados poucos efeitos na região 2 (metade da altura) no que se refere às alterações significativas na porosidade e aspectos microestruturais, como pode ser evidenciado no capítulo de Resultados e Discussão. Por esta razão os demais cilindros foram seccionados gerando apenas as regiões 1 (próximo à base) e 3 (próximo ao topo) para estudo.

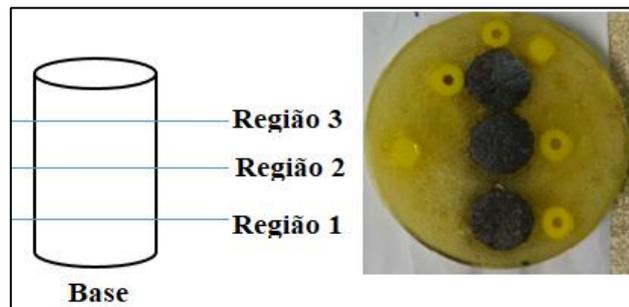


FIG. 3.1 Esquema dos cortes nos cilindros de FSL para caracterização via microscopia e ultramicrodureza instrumentada.

<b>MO / MEV / EDS / ULTRAMICRODUREZA</b>	
<b>Processamento</b>	<b>Preparação</b>
Sinterização a Plasma Fusão Seletiva a <i>Laser</i>	<p>Embutimento a frio.</p> <p>Lixamento mecânico com lixas de #320, 400, 500, 600, 1200, 1500 e 2000.</p> <p>Polimento mecânico com:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solução branca: 2 g alumina 1 <math>\mu\text{m}</math> + 10 mL <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> 30% + 100 mL <math>\text{H}_2\text{O}</math> destilada. Pano de polimento de alta dureza.</li> <li>• Solução rosa: 100 mL lubrificante rosa + 10 mL <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> 30% + aplicação de pasta de diamante 3 <math>\mu\text{m}</math> no pano de polimento de dureza média.</li> </ul>
Refusão a Arco Elétrico	<p>Embutimento a frio.</p> <p>Lixamento mecânico com lixas de #320, 400, 500, 600, 1200, 1500 e 2000.</p> <p>Polimento eletrolítico:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solução: 20% de ácido sulfúrico e 80% de metanol;</li> <li>• Voltagem: 15 V;</li> <li>• Tempo de polimento: 15 s.</li> </ul>
Sinterização Convencional	<p>Embutimento a frio.</p> <p>Lixamento mecânico com lixas de #600, 1200, 1500 e 2000.</p> <p>Polimento mecânico com:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solução branca: 2 g alumina 1 <math>\mu\text{m}</math> + 10 mL <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> 30% + 100 mL <math>\text{H}_2\text{O}</math> destilada. Pano de polimento de alta dureza.</li> <li>• Solução rosa: 100 mL lubrificante rosa + 10 mL <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> 30% + aplicação de pasta de diamante 3 <math>\mu\text{m}</math> no pano de polimento de dureza média.</li> </ul>

Quadro 3-4 Procedimentos para preparar as amostras para análises por MO, MEV, EDS e Ultramicrodureza.

Para análise de DRX dos cilindros obtidos por FSL, foram produzidas amostras mediante cortes longitudinais dos cilindros (FIG. 3.2) obtidos nas seguintes condições:

- FSL-95W-21,32J/mm<sup>3</sup>;
- FSL-125W-30J/mm<sup>3</sup>;
- FSL-150W-30J/mm<sup>3</sup>.

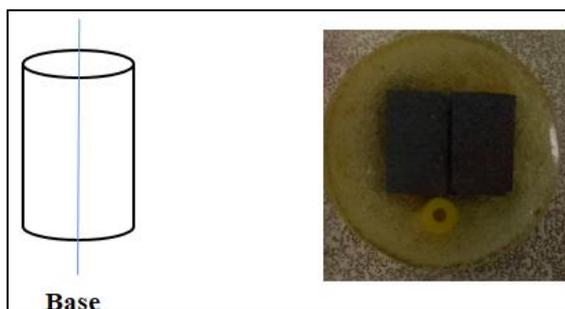


FIG. 3.2 Corte longitudinal nos cilindros de FSL em estudo.

<b>DRX</b>	
<b>Processamento</b>	<b>Preparação</b>
Sinterização a Plasma	Embutimento a frio. Lixamento mecânico com lixas de #80, 220, 320, 400, 500, 600, 1200, 1500, 2000. Decapagem ácida: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solução: 45% H<sub>2</sub>O + 45% HNO<sub>3</sub> + 10% HF;</li> <li>• Tempo: 40 s.</li> </ul>
Fusão Seletiva a <i>Laser</i>	Embutimento a frio. Lixamento mecânico com lixas de #320, 400, 500, 600, 1200, 1500 e 2000. Decapagem ácida: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solução: 45% H<sub>2</sub>O + 45% HNO<sub>3</sub> + 10% HF;</li> <li>• Tempo: 40 s.</li> </ul>
Sinterização Convencional	Embutimento a frio. Lixamento mecânico com lixas de #600, 1200, 1500 e 2000. Decapagem ácida: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solução: 45% H<sub>2</sub>O + 45% HNO<sub>3</sub> + 10% HF;</li> <li>• Tempo: 40 s.</li> </ul>
Refusão a Arco Elétrico	Embutimento a frio. Lixamento mecânico com lixas de #320, 400, 500, 600, 1200, 1500 e 2000. Polimento eletrolítico: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solução: 20% de ácido sulfúrico e 80% de metanol;</li> <li>• Voltagem: 15V;</li> <li>• Tempo de polimento: 15s.</li> </ul>

Quadro 3-5 Preparação das amostras para as análises de DRX.

<b>DENSIDADE</b>	
<b>Processamento</b>	<b>Preparação</b>
Fusão Seletiva a <i>Laser</i> Sinterização Convencional Sinterização a Plasma Refusão a Arco Elétrico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• As amostras de SPS foram lixadas com lixa #80 para remoção de grafite;</li> <li>• Em seguida, foram cortados pequenos pedaços das amostras (FSL, SC, SPS e VAR), buscando diâmetro de 15mm.</li> </ul>

Quadro 3-6 Preparação das amostras para análise de Densidade.

O ensaio de densidade das amostras maciças foi realizado no INT, por meio de um picnômetro de hélio modelo Quantachrome Ultrapycnometer 1000, de modo que para cada amostra considerada foi medida a massa e foram realizadas 5 purgas para medição do volume de amostra, densidade e desvio da densidade. Assim, ao final do ensaio, foi possível obter o volume médio das amostras e as respectivas densidades.

Em virtude da natureza de realização do ensaio de ultramicrodureza instrumentada, cabe neste ponto salientar alguns aspectos inerentes ao ensaio. Aplicável à caracterização de propriedades mecânicas diversas, que também poderiam ser definidas por ensaios uniaxiais de tração e testes de compressão, o ensaio de ultramicrodureza instrumentada é comumente aplicado ao estudo da dureza dinâmica dos materiais enquanto correlação da força máxima aplicada durante a carga com a profundidade do indentador resultante.

A dureza convencional (HT115 – dureza Berkovich) a partir do ensaio de ultramicrodureza com indentador Berkovich (triangular de 115°) leva em consideração a componente plástica atrelada ao processo de deformação frente à resistência à penetração da amostra e pode ser calculada mediante EQ 3.1 Já a dureza dinâmica (DH), permite relacionar a profundidade máxima (h<sub>máx</sub>) associada à dureza dinâmica elasto-plástica (DHT115-1 – EQ 3.2) ou à profundidade associada ao retorno elástico (h<sub>r</sub>) atrelado a dureza dinâmica plástica (DHT115-2 – EQ 3.3). Assim, a dureza dinâmica viabiliza correlacionar a deformação plástica e elástica de uma amostra por uso do indentador Vickers (DHV) ou indentador Berkovich (Triangular de 115° - DHT115).

$$HT115 = c. F_{\max} / L^2 \quad 3.1$$

$$DHT115-1 = a. F_{\max} / h_{\max}^2 \quad 3.2$$

$$DHT115-2 = a \cdot F_{m\acute{a}x} / h_r^2$$

3.3

Onde:

c: constante para o indentador Berkovich Triangular de 115° no valor de 160,07;

L: altura média do triângulo formado pela impressão da indentação Berkovich Triangular de 115° (µm);

a: constante para indentador Vickers e Berkovich no valor de 3,8584;

$F_{m\acute{a}x}$ : força/ carga máxima aplicada (mN);

$h_{m\acute{a}x}$ : profundidade máxima da indentação (µm);

$h_r$ : ponto de interseção da reta tangente com a curva de descarregamento (FIG. 3.3) a partir da força máxima ( $F_{m\acute{a}x}$ ) com o eixo horizontal vinculado à profundidade de indentação (µm).

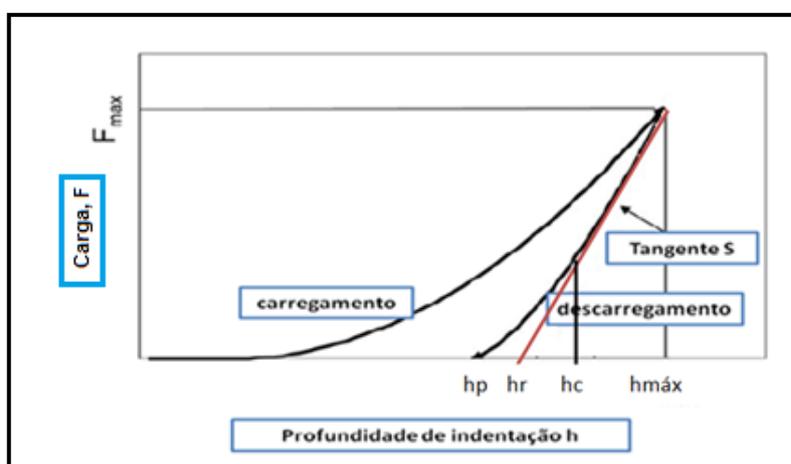


FIG. 3.3 Curva da carga aplicada versus profundidade de indentação sob condição de carga e descarga em ensaio de ultramicr dureza instrumentada (Adaptado de TAYLOR, 2010; GURGEL, 2016).

Além disso, com os dados obtidos pelo ensaio de ultramicr dureza, é possível determinar a dureza de indentação ( $H_{it}$ ), que representa o ponto em que a perfuração do indentador na superfície do material abandona o regime elástico e inicia a deformação plástica. Outro ponto também a ser considerado é a possibilidade de associar a  $H_{it}$  à tensão limite de escoamento plástico, tomando por base a EQ 3.4.

$$H_{it} = F_{m\acute{a}x} / A_p \quad 3.4$$

Onde:

$A_p$ : área da projeção do indentador associada à profundidade de contato do indentador na superfície do material (EQ 3.5 e 3.6);

$$A_p = b h_c^2 \quad 3.5$$

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \cdot (h_{m\acute{a}x} - h_r) \quad 3.6$$

Onde  $b = 23,96$  para indentador Berkovich, e  $\varepsilon$  depende da geometria do indentador, sendo este último para os indentadores Vickers e Berkovich (Triangular de  $115^\circ$ ).

Por fim, a partir da EQ 3.7 é possível estabelecer o módulo de  $E_{it}$  que se aproxima ao módulo de Young.

$$E_{it} = \frac{1 - (v_s)^2}{\left(\frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot A_p}\right) - \left(\frac{1 - (v_i)^2}{E_i}\right)} \quad 3.7$$

Onde:

i: características associadas ao indentador;

s: características associadas as amostras;

$v_i$ : coeficiente de Poisson do indentador;

$v_s$ : coeficiente de Poisson da amostra;

S: rigidez do contato entre o indentador e a amostra, que é calculado por  $dF/dh$ .

Como apresentado por GALL *et al.* (2001), a interpretação das respostas das amostras de NiTi ao ensaio de ultramicrodureza instrumentada é complexa devido às possibilidades de deformação apresentadas por essas ligas com efeito memória de forma. Nesse sentido, tem-se que dependendo da temperatura do ensaio, do nível de deformação e da tensão aplicada, esse material poderá deformar elasticamente ou inelasticamente, com a possibilidade de a deformação inelástica ocorrer por movimento de discordâncias, transformação martensítica induzida por tensão ou reorientação da martensita. Somado a isso, tem-se que a deformação plástica por movimento de discordâncias poderá ocorrer nas fases mãe e martensítica, com uma tensão crítica de cisalhamento significativamente maior na última fase.

Neste contexto, considerando o gráfico apresentado na FIG. 3.4, que ilustra a dinâmica dos mecanismos de deformações durante a indentação, tem-se que a dureza da liga NiTi com efeito memória de forma pode depender da resistência à deformação devido ao movimento de discordâncias e à formação/reorientação das variantes de martensita. Assim, tem-se que área sob a curva de descarregamento é indicada como energia recuperada visto que para o NiTi a energia de deformação é recuperada por meio do relaxamento da rede cristalina (reticulado) ou por meio de transformação matensítica reversa. Por fim, a área disposta entre as curvas de carga e descarga no gráfico evidencia a energia dissipada, que em se tratando de NiTi pode ocorrer pelo movimento de discordâncias, pela formação e/ou reorientação martensítica.

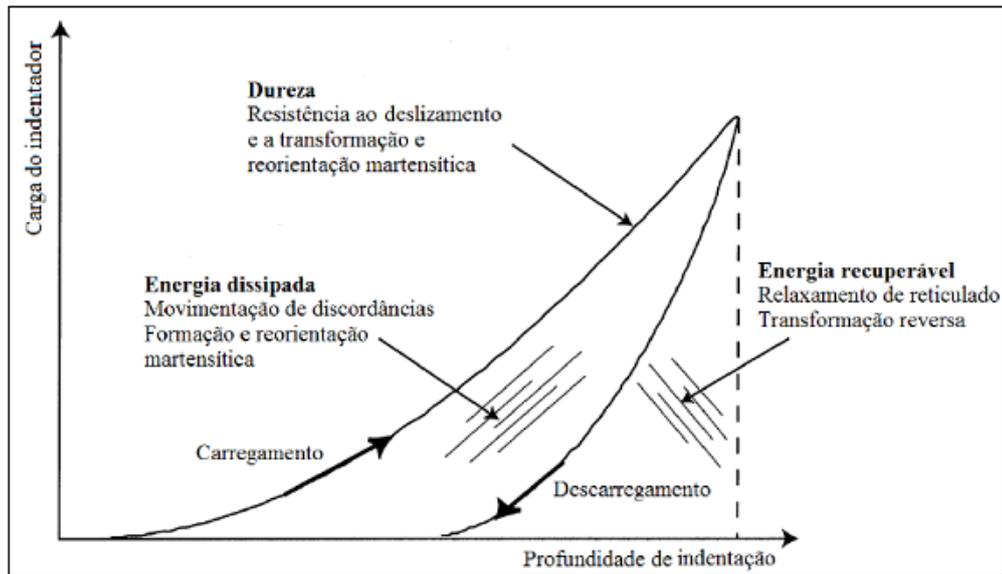


FIG. 3.4 Variação da carga com a profundidade de indentação obtida no ensaio de dureza instrumentada em uma liga de NiTi (GALL, *et al.*, 2001).

Desta maneira, os ensaios de ultramicrodureza realizados nas amostras maciças dessa tese foram conduzidos com uso de um ultramicrodurômetro instrumentado com indentador triangular de  $115^\circ$ , marca Shimadzu e modelo DUH-211S, instalado na Universidade Federal Fluminense (UFF) em Volta Redonda / RJ – Brasil. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (temperatura controlada em  $20^\circ\text{C}$ ), com aplicação de carga de 20 gf (196,13 mN) sem tempo de permanência na carga máxima, com taxa de carregamento/descarregamento de 13,32 mN/s e com a realização de 10 indentações por amostra.

Para entendimento dos resultados apresentados a partir do capítulo 4 dessa tese, no Quadro 3-7 segue detalhamento dos equipamentos utilizados para as caracterizações acima mencionadas.

**EQUIPAMENTOS UTILIZADOS**

<b>Análise</b>	<b>Modelo</b>
Densidade	Picnômetro de Hélio - Quantachrome Ultrapycnometer 1000
Difração de Raio X (DRX)	<ul style="list-style-type: none"><li>• DRX XPERT MPD (para os pós)</li><li>• DRX XPERT PRO MRD da PANalytical (amostras maciças)</li></ul>
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	MEV FEI Quanta 250 FEG MEV FEG modelo Philips XL 30
Ressonância Magnética	Varian E-12
Ultramicrodureza Instrumentada	Ultramicrodurômetro DUH-211S - Shimadzu

Quadro 3-7 Equipamentos utilizados para as diversas análises adotadas no presente estudo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos e a discussão correspondente e conduzida mediante as condições de processamento evidenciadas no capítulo 3, de Materiais e Métodos, e, por meio das caracterizações e análises realizadas com auxílio dos equipamentos descritos no Quadro 3-7.

### 4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS

#### 4.1.1 Propriedade Magnética

Como mencionado no capítulo 3, de Materiais e Métodos, a análise das propriedades magnéticas dos pós se fez necessária em virtude da dificuldade inicialmente observada no equipamento de FSL no momento de espalhar o pó na superfície de construção, visto que estava aderindo à borracha presente na haste que faz o espalhamento do pó. Como este aspecto poderia ser relacionado às propriedades magnéticas dos pós, foi conduzido o ensaio de ressonância magnética.

A técnica utilizada considera que algumas partículas, como mencionado por MELO (2014), comportam-se como ímãs, de tal maneira que, ao serem dispostas entre polos de um eletroímã, a orientação do eixo magnético dessas partículas em relação aos polos interfere na energia das partículas.

Em consonância com trabalho de AGUILERA (2016) e como evidenciado na comparação entre o espectro de absorção e a primeira derivada para a RME (ressonância magnética eletrônica) feita por AL`TAHULER E KOZYREV (1963), FIG. 4.1, a largura entre os picos ( $\Delta H$ ) é proporcional ao campo de anisotropia magnética do material analisado. Isto porque o espectro da RME representa a derivada primeira da curva de absorção de energia do material quando este apresenta distribuição homogênea dos tamanhos de partícula.

Nesta perspectiva e, com apoio da curva característica da derivada primeira para RME (FIG. 4.1) com a presença de dois picos (primeiro negativo e o segundo positivo), foi possível identificar apenas o segundo pico para amostra de Ni como recebido.

Como é possível observar na FIG. 4.2, este pico apresentou um vale com largura significativa que indica maior facilidade de alinhamento dos spins, uma vez que há a relação direta entre a largura do vale e o campo de anisotropia, a saber, quanto mais largo o vale, maior o campo magnético de anisotropia. Neste sentido, o níquel se apresenta com muitos domínios

magnéticos que evidenciam sua característica de material metálico capaz de se comportar como ímã, sendo, portanto, ferromagnético, pois apresenta caráter magnético sem aplicação de campo externo. Tal resultado corrobora a afirmação de DAVIS (2000), que pontua o níquel, em conjunto com o ferro e o cobalto (FIG. 4.3), como um dos elementos fortemente ferromagnético a temperatura ambiente.

Para os pós de Ti HDH e da simples mistura de Ni e Ti, não foram observados picos no espectro da derivada primeira para RME. Tal fato pode estar associado a característica paramagnética do titânio.

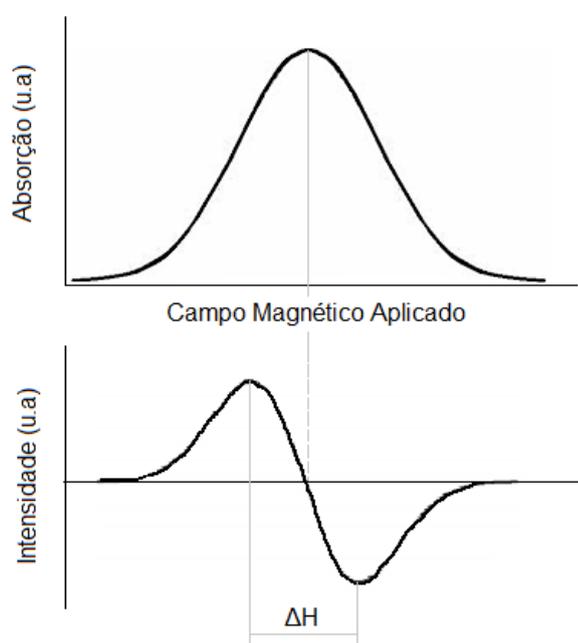


FIG. 4.1 Relação entre o espectro de absorção e a primeira derivada para RME (Adaptado de AL`TAHULER E KOZYREV, 1963 *apud* AGUILERA, 2016).

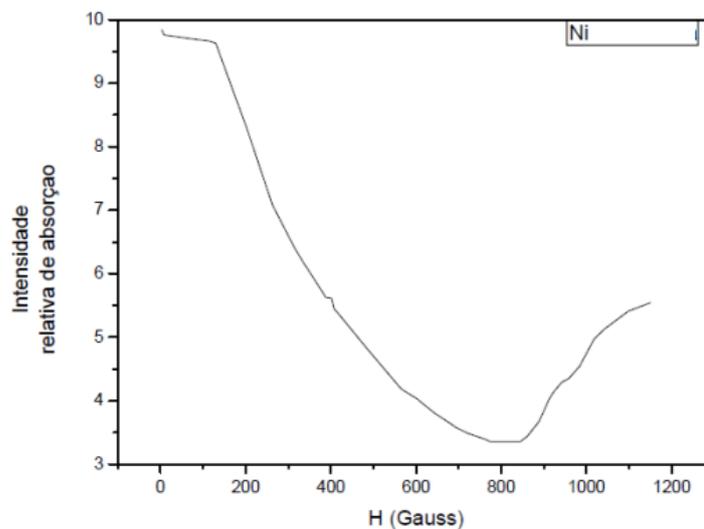


FIG. 4.2 Primeira derivada para RME do pó Ni em estudo.

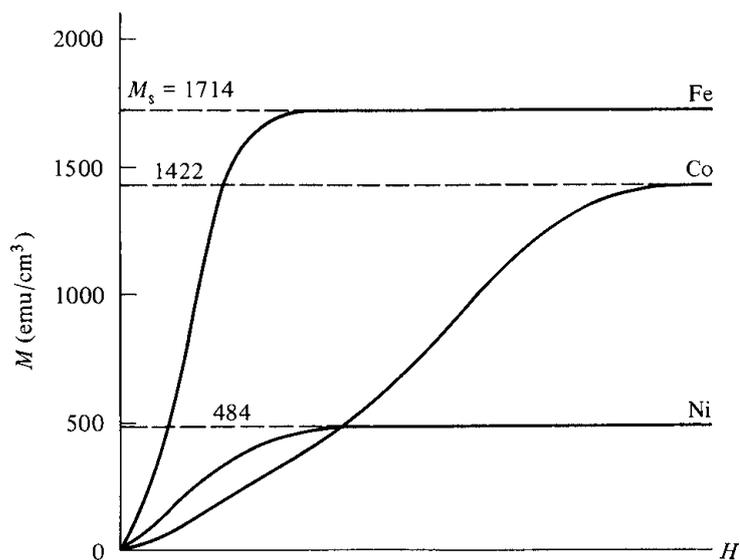


FIG. 4.3 Curvas de magnetização do ferro, cobalto e níquel a temperatura ambiente (eixo x esquemático para representação de H). Os valores no SI para saturação de magnetização em A/m são  $10^3$  vezes os valores em emu/cm<sup>3</sup> do cgs (CULLITY E GRAHAM, 2009).

#### 4.1.2 Densidade

As análises de densidade foram feitas para os pós individuais de Ni, Ti e, para as misturas NiTi por simples mistura e por *mechanical alloying* nas dependências do IPqM. Os resultados detalhados dos ensaios estão dispostos em tabelas no Apêndice desta tese.

Por meio dos valores médios obtidos para as densidades dos pós e, analisando com auxílio da TAB. 4.1 a diferença entre os valores obtidos no ensaio com picnômetro de hélio e os valores

de referência na literatura, verificou-se que estes estão próximos uma vez que os valores de referência considerados são:

- Ni:  $d_{Ni} = 8,9 \text{ g/cm}^3$  (ASM HANDBOOK, 2009);
- Ti HDH:  $d_{Ti \text{ HDH}} = 4,51 \text{ g/cm}^3$  (KATO, 1999);
- NiTi:  $d_{NiTi} = 6,45 \text{ g/cm}^3$  (HODGSON *et al.*, 1990).

TAB. 4.1 Densidades dos pós obtidas em ensaio de picnometria de hélio.

MATERIAL	DENSIDADE	DESVIO	VOLUME MÉDIO [cm <sup>3</sup> ]	DESVIO
	MÉDIA DO ENSAIO [g/cm <sup>3</sup> ]	PADRÃO DA DENSIDADE [g/cm <sup>3</sup> ]		PADRÃO DO VOLUME [cm <sup>3</sup> ]
Ni	8,8881	0,0228	1,0621	0,0027
Ti HDH	4,4750	0,0027	2,1810	0,0013
NiTi simples mistura	6,1484	0,0159	1,5923	0,0041
NiTi <i>mechanical alloying</i> 15 min	6,1132	0,0045	1,6276	0,0012

Assim, os resultados obtidos na análise de densidade confirmam que os pós fabricados por JB Química (Ni) e Brats (Ti HDH) apresentam densidades próximas aos valores citados na literatura e, tanto a simples mistura quanto a mistura por *mechanical alloying* permitiram a obtenção de um pó composto Ni-Ti, cujas densidades também se aproximam do valor de referência para a densidade da liga de NiTi de peça massiva.

#### 4.1.3 Morfologia

Com uso de microscópio eletrônico de varredura, foi possível analisar a morfologia dos pós de Ni, Ti, NiTi SM e NiTi MA. Como é possível observar na FIG. 4.4, para o pó Ni foi observado uma estrutura em *clusters* (aglomerados formados por partículas esféricas), sendo semelhante ao observado por BRAM, *et al.* (2002) ao analisar o tamanho de partícula do pó de níquel (<45  $\mu\text{m}$ ) utilizado no processamento de pó de NiTi por HIP (compactação isostática a quente), vide FIG. 4.5.

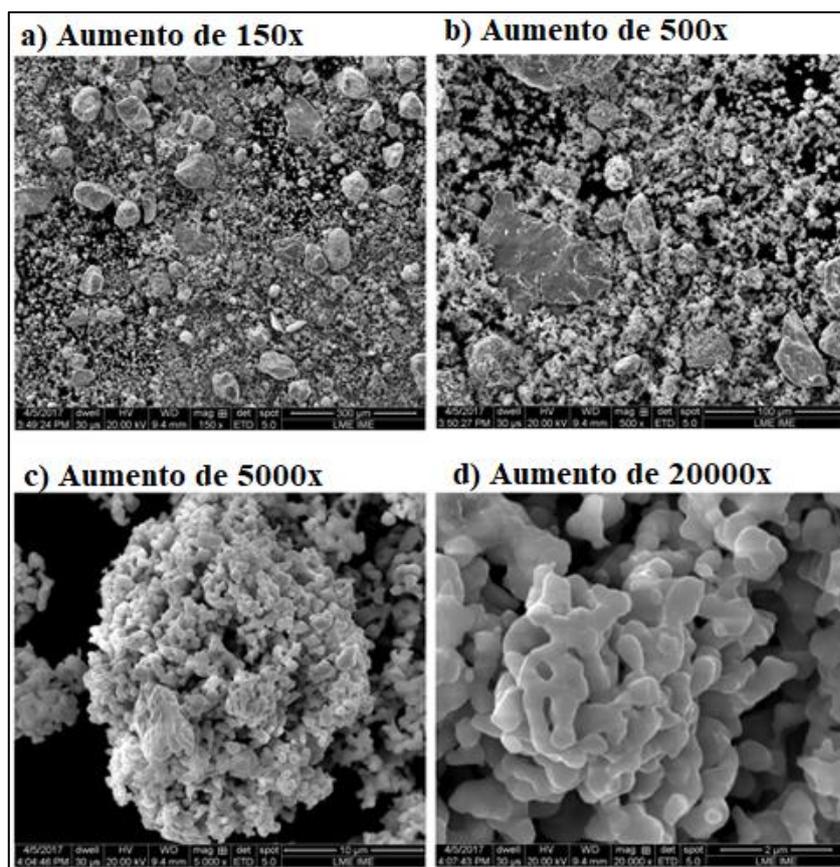


FIG. 4.4 Micrografia (MEV) de Ni, em estudo no presente trabalho, formado por aglomerados compostos por partículas esféricas.

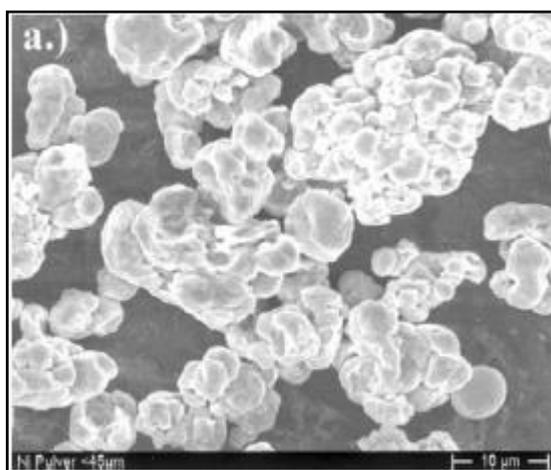


FIG. 4.5 Micrografia (MEV) de pós individuais utilizados no processo HIP (a) Níquel, tamanho nominal de partícula  $<45 \mu\text{m}$  (Adaptado de BRAM *et al.*, 2002).

Para o Ti HDH (FIG. 4.6), também como verificado anteriormente na literatura e, a exemplo dos trabalhos de RODRIGUES, *et al.* (2006), FIG. 4.7, e de KATO (1999), foram observadas partículas com geometrias irregulares, com aspecto facetado. Como apresentado

por KATO (1999), a irregularidade observada nas partículas de Ti HDH faz com que essas se distingam por completo da geometria esférica apresentada pelas partículas de Ti quando obtidas pelo processo de atomização a gás (FIG. 4.8). Ainda, assim como observado em trabalhos como o de GOSO e KALE (2011), foi possível observar na superfície das partículas um aspecto de clivagem, que pode ser atribuído à etapa de cominuição do hidreto de titânio via processo HDH, que possui elevada dureza e fragilidade, que, portanto, facilita a fragmentação das partículas.

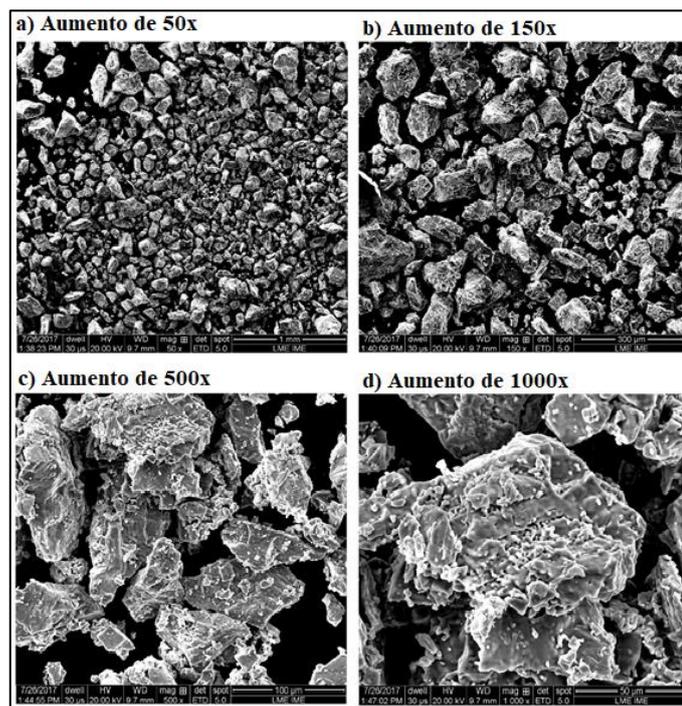


FIG. 4.6 Micrografia (MEV) de Ti HDH, em estudo no presente trabalho, com geometria irregular.

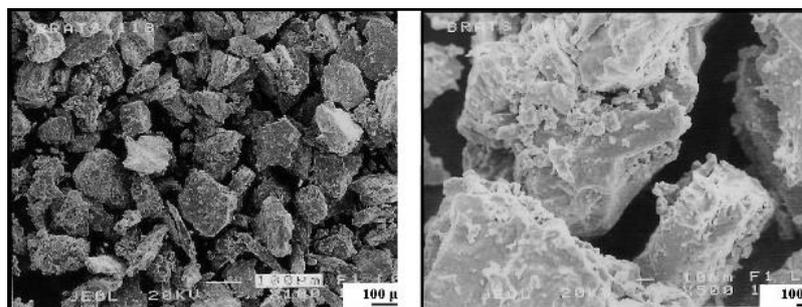


FIG. 4.7 Micrografia (MEV) de pó de Ti com partículas com tamanho entre 62 e 177 μm (RODRIGUES *et al.*, 2006).

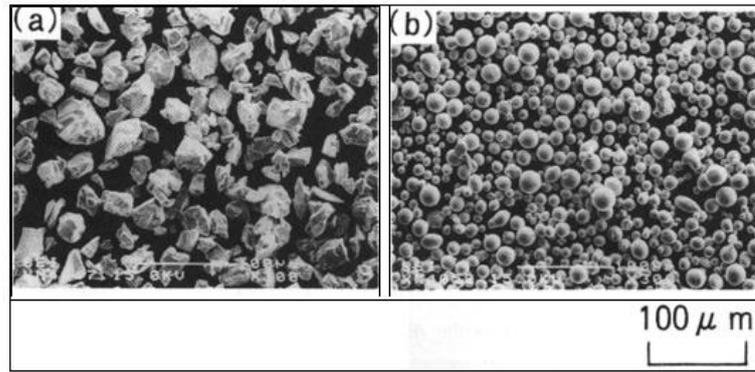


FIG. 4.8 Micrografia (MEV) de pós de Ti: a) Ti HDH; b) Ti por atomização a gás (KATO, 1999).

Ao analisar as imagens para o pó da simples mistura de Ni e Ti (vide FIG. 4.9), foi possível observar uma aparente interação superficial das partículas de Ni e Ti, de maneira que algumas partículas de Ni ficaram aderidas na superfície das partículas de titânio, sem adentrarem no seu interior por não ter sido empregada a mistura mecânica com alta energia. Ainda, foram verificadas regiões com partículas de Ni isoladas e partículas de Ti com pouca ou quase nenhuma deposição de Ni em sua superfície. Tais verificações são coerentes à condição de mistura empregada nos pós de Ni e Ti, frente a ausência de bolas que ocasionariam choques mais efetivos e que resultaria na deformação das partículas e consequente interação no interior das partículas de Ti.

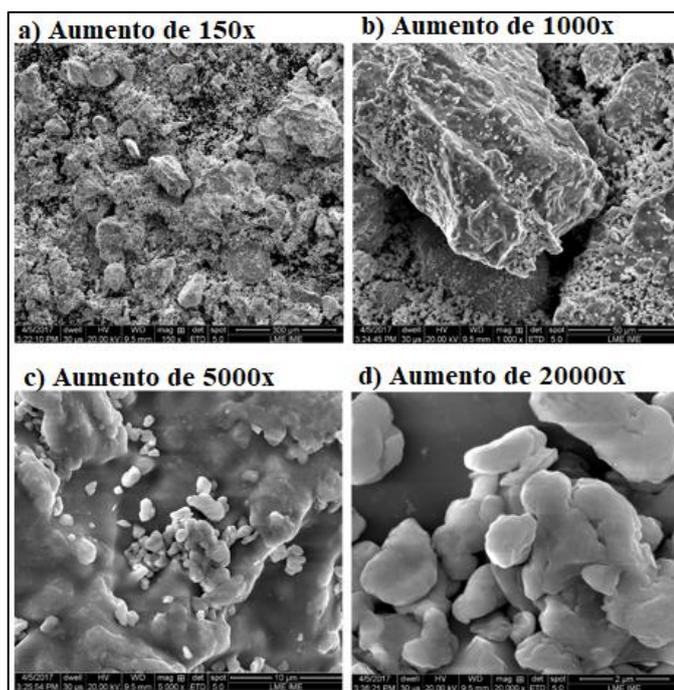


FIG. 4.9 Micrografia (MEV) para NiTi por simples mistura, em estudo no presente trabalho.

Para o pó de Ni-Ti obtido por *mechanical alloying* para o tempo de mistura de 15 min, foram obtidas imagens de duas preparações do pó (FIG. 4.10 e FIG. 4.11). A primeira, feita com a simples deposição do pó em fita de carbono, a qual permitiu observar uma estrutura das partículas diferenciada da observada para Ni e Ti por simples mistura. Verificou-se a formação de partículas unificadas, sem a deposição superficial de Ni nas partículas de Ti. Tal fato pode estar associado ao uso de bolas de aço inox no processo de mistura, que se mostraram eficientes para promover choques mais efetivos entre as partículas de Ni e Ti, gerando deformação das partículas e a junção das mesmas, formando estrutura como apresentada na FIG. 4.10.

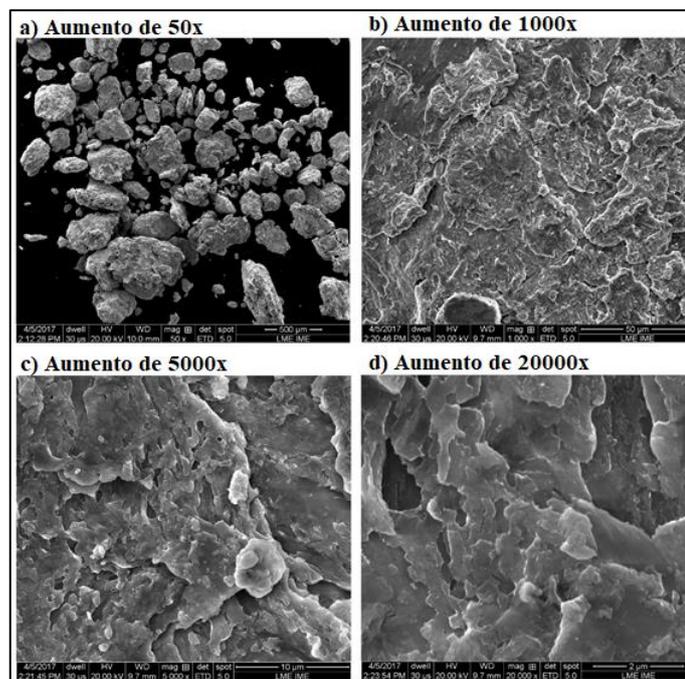


FIG. 4.10 Micrografia (MEV) do NiTi 15 min por mechanical alloying fixado em fita de carbono para análise.

Por meio da segunda forma de preparação do pó de Ni-Ti originado por *mechanical alloying* foi possível observar a formação de uma estrutura lamelar (FIG. 4.11), ainda com heterogeneidades entre as partículas. Assim, o processamento da mistura mecânica de alta energia dos pós de Ni e Ti induziu a formação e partículas altamente deformadas.

Os resultados para Ni-Ti por MA foram semelhantes aos obtidos por NOVÁK *et al.* (2017) e evidenciados na FIG. 4.12, os quais implementaram uma mistura via moagem de alta energia por 15 min com uma razão em peso de esfera-pó de 70:1, com a observância da estrutura lamelar composta por partículas deformadas de Ni e de Ti, e com o início da formação de NiTi<sub>2</sub> e traços de NiTi nas interfaces entre as partículas deformadas de Ni e Ti. Com aumento do tempo de mistura para 45 min, as partículas de Ti não foram observadas e, com o tempo de 120 min ocorreu a formação da matriz de NiTi com partículas dispersas de NiTi<sub>2</sub>.

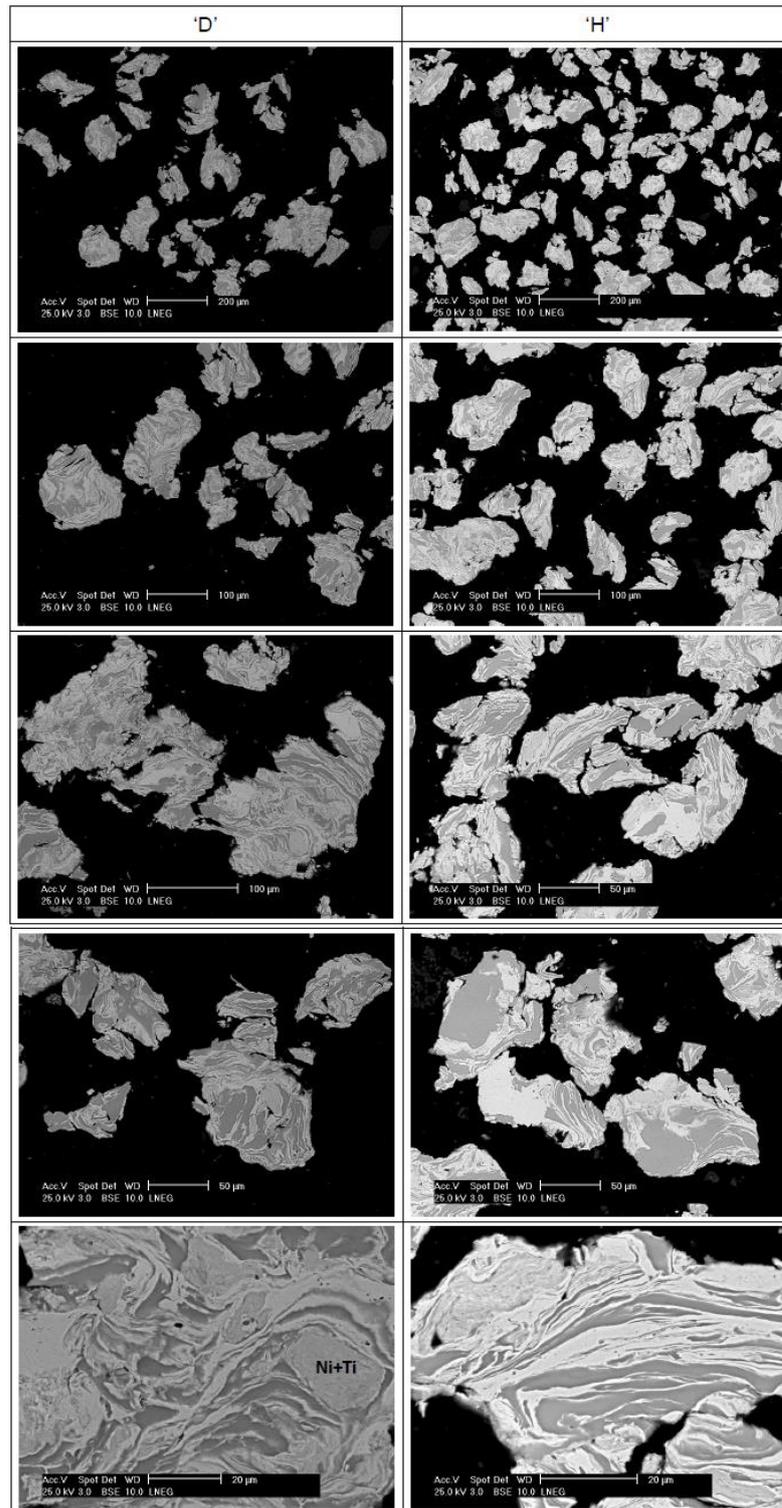


FIG. 4.11 Micrografia (MEV) das partículas de NiTi obtidas por *mechanical alloying* no tempo de mistura de 15min. O pó foi embutido a quente com uso de resina fenólica com *filler* de carbono.

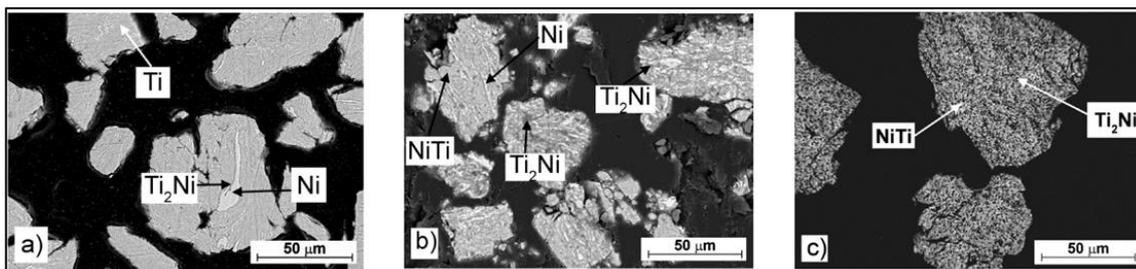


FIG. 4.12 Micrografia (MEV) das partículas do pó da liga Ni50%at.Ti preparado por *mechanical alloying* por a) 15 min; b) 45 min; e c) 120 min (NOVÁK *et al.*, 2017).

#### 4.1.4 Difração de Raios X

As análises de DRX realizadas nos pós de Ni e de Ti recebidos para o estudo, nas amostras de pós processados, bem como nas pastilhas sinterizadas (SC e SPS) e fundidas por VAR e por manufatura aditiva (FSL) tiveram por objetivo confirmar a natureza dos materiais de partida e da evolução estrutural destes do ponto de vista cristalográfico, após processamento. Para tais verificações foram utilizadas as fichas JCPDS 004-0850 e JCPDS 044-1294 referentes, respectivamente, ao Ni e Ti, bem como as fichas associadas às fases, precipitados e inclusões característicos para a liga NiTi, dispostas no Anexo I.

Como foram recebidas duas remessas dos materiais da JB Química (níquel) e da Brats (titânio HDH), as análises de DRX foram feitas em duplicata, e os difratogramas obtidos foram superpostos, para comparar com os picos característicos de Ni, Ti e da mistura destes pós.

Para as amostras de Ni como recebidas, a superposição dos picos (FIG. 4.13) evidenciou que não há divergências entre os pós de Ni fornecidos pela JB Química, visto que os picos característicos se sobrepuseram com pequenos deslocamentos. O Ni da primeira remessa apresentou picos nos seguintes ângulos: 44,61°, 51,96°, 76,49°, 93,05° e 98,56°; para o Ni da segunda remessa os picos foram em: 44,58°, 51,93°, 76,47°, 93,03° e 98,53°.

Os picos encontrados nos ensaios das duas remessas de níquel foram comparados aos picos da ficha de Ni JCPDS 004-0850 (Anexo I), ambos apresentaram pequenos desvios (não superiores a 0,12°), demonstrando bom ajuste dos picos identificados nas amostras com os picos definidos na ficha utilizada na identificação do níquel.

As pequenas diferenças angulares observadas para ambas as amostras de níquel podem estar associadas à composição química dos pós, impurezas em solução sólida do Ni ou, também, à deformação que o processo de moagem final atribui ao pó, o que se apresenta como alternativa predominante para o pó de níquel fornecido pela empresa JB Química, uma vez que a etapa

final do processo contempla uma moagem e separação pela granulometria do material. Como apresentado por CULLITY (1978), quando o material é submetido a deformação poderão ocorrer dois fenômenos com os picos de difração em detrimento da natureza da deformação, a saber, deslocamento do pico em relação ao ângulo de referência ou alargamento dos picos.

De acordo com CULLITY (1978), o deslocamento dos picos é verificado quando há tensão uniforme que se propaga por longas distâncias na rede, gerando uma deformação uniforme e consequente mudança na distância interplanar média (aumentará) em razão da tensão e ocorrerá deslocamento do pico de difração. Já o alargamento do pico será decorrente de uma deformação plástica (não uniforme) que gera distorções na rede (observada entre grãos vizinhos ou entre conjuntos de grãos), de modo que não serão verificados espaçamentos interplanares constantes de longo alcance. Assim, com a presença de regiões com diferentes espaçamentos interplanares ocorrerá o alargamento dos picos.

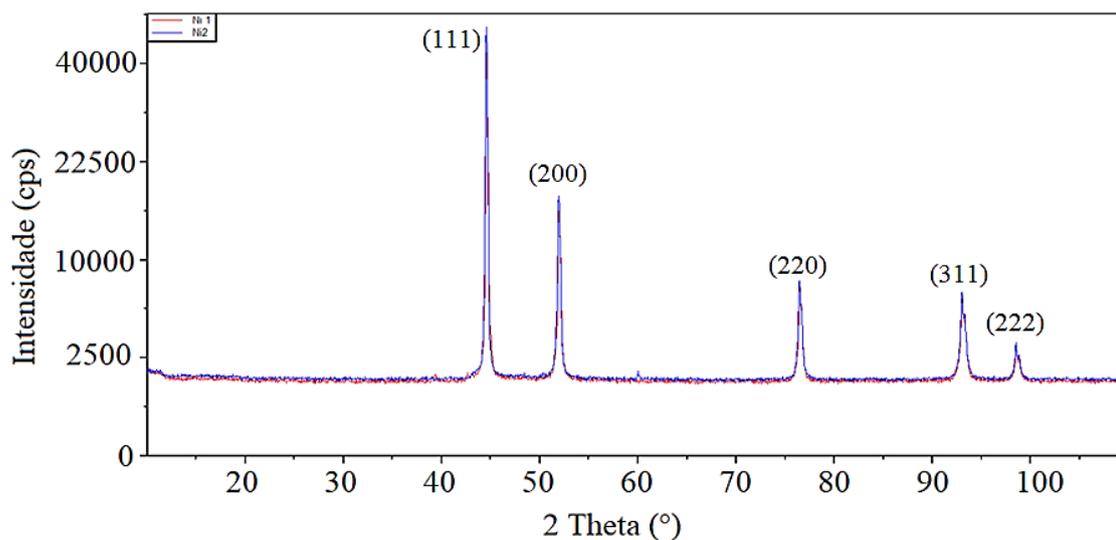


FIG. 4.13 Superposição dos difratogramas das amostras de pó de Ni das primeira e segunda remessas da JB Química (radiação de Cu K- $\alpha$ ).

Para os pós de Ti HDH fornecidos pela Brats, também foi possível constatar a sobreposição dos picos entre as amostras da primeira e segunda remessa (FIG. 4.14). No pó da primeira remessa foram identificados os picos em: 35,19°, 38,45°, 40,25°, 53,05°, 63,05°, 70,65°, 74,26°, 76,28°, 77,45°, 82,30°, 86,82°, 92,68°, 102,40°, 105,88° e 109,14°. Para o Ti da segunda remessa os picos foram em: 35,19°, 38,48°, 40,28°, 53,09°, 63,09°, 70,72°, 74,28°, 76,32°, 77,48°, 82,33°, 86,85°, 92,76°, 102,41°, 105,92° e 109,15°.

Com auxílio das informações contidas na ficha JCPDS 044-1294 (Anexo I) que caracterizam os picos do metal Ti, foi possível avaliar os picos encontrados para as amostras de Ti HDH e constatar, frente às análises, que as amostras apresentaram pequenos desvios angulares (inferiores a  $0,14^\circ$ ) em comparação aos valores de  $2\theta$  da ficha e isto indica que o material fornecido pela Brats de fato se caracteriza como Ti HDH.

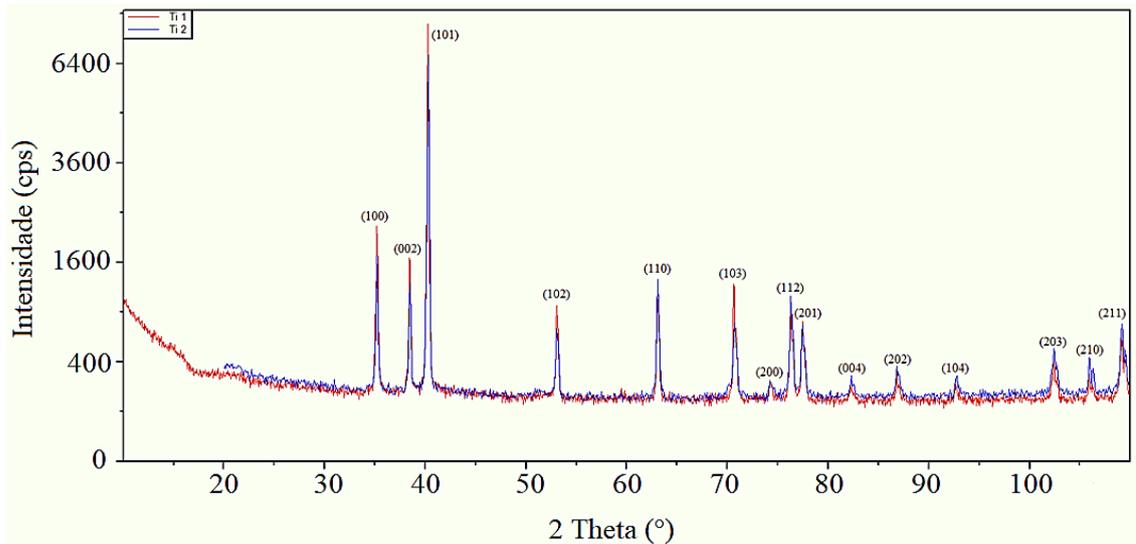


FIG. 4.14 Superposição dos difratogramas das amostras de pó de Ti HDH das primeira e segunda remessas (radiação de Cu K- $\alpha$ ).

As amostras de NiTi originadas da simples mistura sem ação mecânica em moinho planetário sem bolas também foram analisadas por difração de raio X, no intuito de avaliar se as misturas sem uso de incremento significativo de temperatura e tampouco mecanismos de imposição de deformação mecânica acima dos limites de deformação elástica do material, foram eficientes e resultaram em fases normalmente observadas em ligas NiTi. Assim, foi possível identificar os seguintes picos:

- Simples Mistura de Ni e Ti dos pós da 1<sup>a</sup> remessa:
  - Ni:  $44,59^\circ$ ;  $51,95^\circ$ ;  $74,35^\circ$ ;  $76,47^\circ$ ;  $93,04^\circ$ ;  $98,54^\circ$ ;
  - Ti:  $35,17^\circ$ ;  $38,44^\circ$ ;  $40,23^\circ$ ;  $52,03^\circ$ ;  $63,03^\circ$ ;  $70,66^\circ$ ;  $77,43^\circ$ ;  $82,25^\circ$ ;  $86,81^\circ$ ;  $102,36^\circ$ ;  $109,10^\circ$ ;
- Simples Mistura de Ni e Ti dos pós da 2<sup>a</sup> remessa:
  - Ni:  $44,58^\circ$ ;  $51,94^\circ$ ;  $76,48^\circ$ ;  $93,06^\circ$ ;  $98,55^\circ$ ;
  - Ti:  $35,14^\circ$ ;  $38,41^\circ$ ;  $40,21^\circ$ ;  $53,03^\circ$ ;  $62,99^\circ$ ;  $70,60^\circ$ ;  $109,09^\circ$ .

Desta forma, tomando por base os picos identificados inicialmente para os pós individuais de Ni e Ti, a análise dos difratogramas das misturas Ni-Ti, FIG. 4.15, foi feita partindo da premissa que em virtude do mecanismo de mistura aplicado (sem uso de bolas), o que ocorreu foi apenas a simples mistura dos pós, sem a formação de componentes característicos do sistema Ni-Ti. Assim, os picos identificados nas amostras corroboraram essa premissa e, de fato, foram identificados apenas picos característicos de Ni e Ti, isolados.

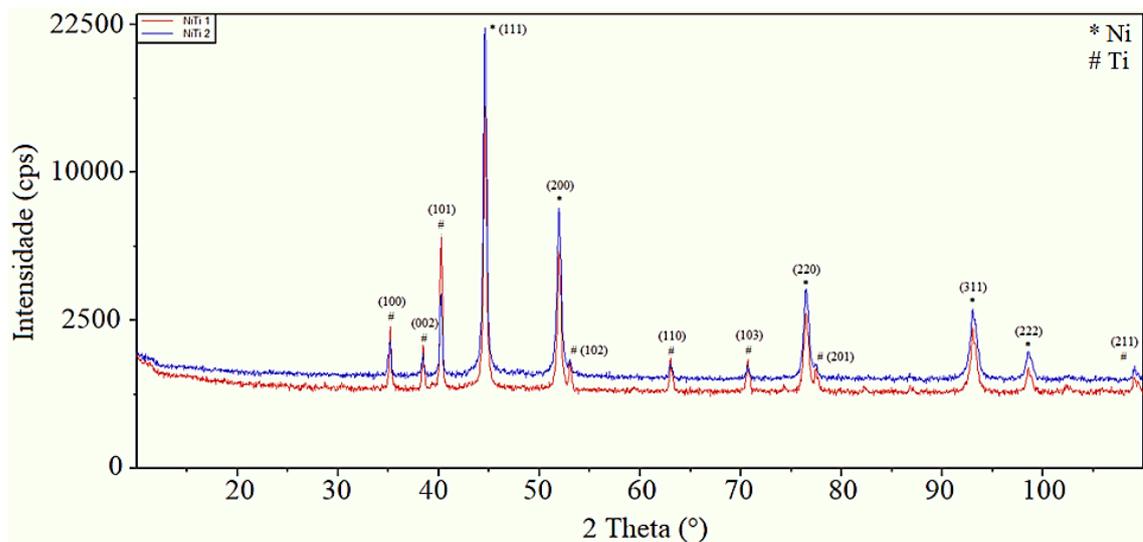


FIG. 4.15 Superposição dos difratogramas das amostras por simples mistura dos pós de Ni e de Ti (radiação de Cu K- $\alpha$ ).

Para os pós obtidos por *mechanical alloying*, também foram feitas análises por DRX para verificar a possibilidade de formação de picos característicos do sistema Ni-Ti. Neste sentido, partindo-se dos resultados obtidos nas análises dos pós individuais, os picos identificados anteriormente foram utilizados como referência para avaliação e comparação com os picos identificados nos pós de *mechanical alloying*. Na FIG. 4.16 são mostrados os difratogramas superpostos dos sete pós oriundos da mistura por *mechanical alloying*, com tempos de 15 min e 30 min. Verificou-se boa correlação entre os picos, com pequenas variações de intensidade. Ainda, foi possível identificar os picos como Ni e Ti sem a formação, neste primeiro momento, de picos correspondentes ao sistema Ni-Ti, como por exemplo, fase R, B2, B19', precipitados, óxidos e carbetos.

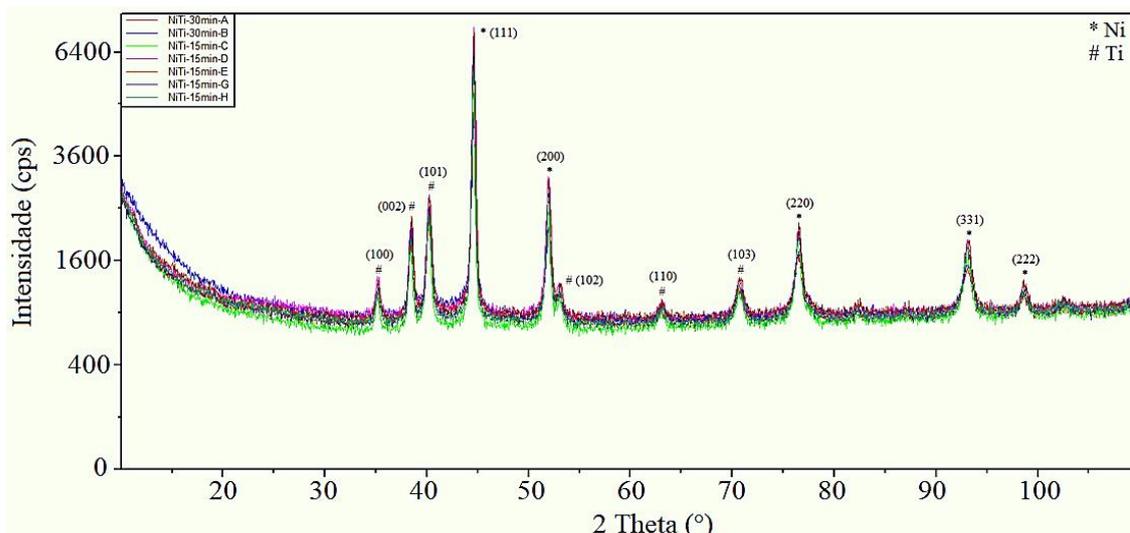


FIG. 4.16 Superposição dos difratogramas das amostras de pós produzidos por *mechanical alloying* Ni-Ti (radiação de Cu K- $\alpha$ ).

## 4.2 RESULTADOS DOS PROCESSAMENTOS NO VAR E DE METALURIGIA DO PÓ

Como procedido para as análises dos pós individuais e das misturas de Ni e de Ti, também foram realizadas análises das amostras de Ni-Ti obtidas por fusão (VAR) e metalurgia do pó (SC, SPS e FSL), a saber: densidade via picnometria, aspecto superficial macro via estereoscopia, porosidade via microscopia óptica, microestrutura via microscopia eletrônica de varredura associada à composição química elementar, fases presentes via difração de raio X e propriedades mecânicas das fases via ultramicrodureza instrumentada. Visando otimizar uma análise comparativa entre as amostras obtidas pelas rotas de processamento desta tese, os resultados foram sequenciados partindo-se da condição de maior percentual formado do intermetálico NiTi para o menor.

### 4.2.2 Refusão a Arco Elétrico - VAR

#### 4.2.2.1 Densidade e Porosidade - VAR

Com base nos resultados apresentados na TAB. 4.2 foi possível constatar o efeito da mistura dos pós no processo de densificação das amostras, resultante das análises no picnômetro de hélio, de tal modo que a existência de uma estrutura lamelar de Ni+Ti na amostra de MA pode ter contribuído para uma homogeneidade composicional mais efetiva e por consequência uma maior densificação quando em comparação à amostra de SM. Cabe ressaltar que ambas as amostras apresentaram densidades próximas ao valor teórico para NiTi que é de 6,45 g/cm<sup>3</sup>.

TAB. 4.2 Análise das densidades – amostras VAR.

MATERIAL	DENSIDADE MÉDIA DO	VOLUME MÉDIO [cm <sup>3</sup> ]	MASSA MÉDIA
	ENSAIO [g/cm <sup>3</sup> ]		DA AMOSTRA [g]
Amostra SM-VAR	6,4504	0,3073	1,9823
Amostra MA-VAR	6,4968	0,2505	1,6277

#### 4.2.2.2 Aspecto Microestrutural - VAR

As micrografias obtidas por MEV nas amostras extraídas dos lingotes resultantes da refusão no VAR das misturas dos pós de Ni e de Ti foram obtidas do centro do lingote. Nesse sentido, com apoio das FIG. 4.17 e FIG. 4.18, foi possível verificar em baixo aumento as regiões colunares e em maiores aumentos o fundo da matriz em conjunto com a segunda fase, óxido ou carbeto distribuídos na matriz (aspecto explorado no item 4.2.2.4 referente à análise de DRX).

As imagens apresentadas evidenciaram os efeitos esperados para a microestrutura das amostras obtidas por fusão e solidificação. O processo de fusão foi com uso de cadinho de cobre resfriado a água, o que influencia no gradiente da temperatura do material fundido, ocorrendo assim uma rápida solidificação do material. Nessa conjuntura, em ambas as amostras foi possível classificar a solidificação como dendrítica. Portanto, diferente do crescimento de grãos regulares quando a condição de processamento imputa baixas taxas de resfriamento. De acordo com JIANG *et al.*, (2013) a aplicação de processos com rápida solidificação, cujas taxas de resfriamento são superiores às dos processos convencionais de solidificação, promove significativas diferenças microestruturais nas ligas de NiTi.

Ao comparar as imagens de SM-VAR (amostra de simples mistura refundida no VAR) e MA-VAR (amostra de *mechanical alloying* refundida no VAR) foi possível verificar a formação de dendritas mais definidas na amostra de MA-VAR, que são a segunda fase precipitada e/ou inclusões dispersas na matriz metálica. Em alguns pontos ocorreu o início da formação de dendritas secundárias. Essa diferença pode estar associada ao mecanismo de mistura dos pós, de maneira que o pó de MA que já apresentava uma estrutura lamelar pode ter favorecido a formação mais intensa dessas dendritas.

Na análise da FIG. 4.19 é possível constatar que os resultados obtidos para ambas as amostras são semelhantes ao apresentado por JIANG *et al.* (2013), os quais identificaram a formação das dendritas com regiões ricas em Ti e a presença de Ti<sub>2</sub>Ni na refusão a arco elétrico.

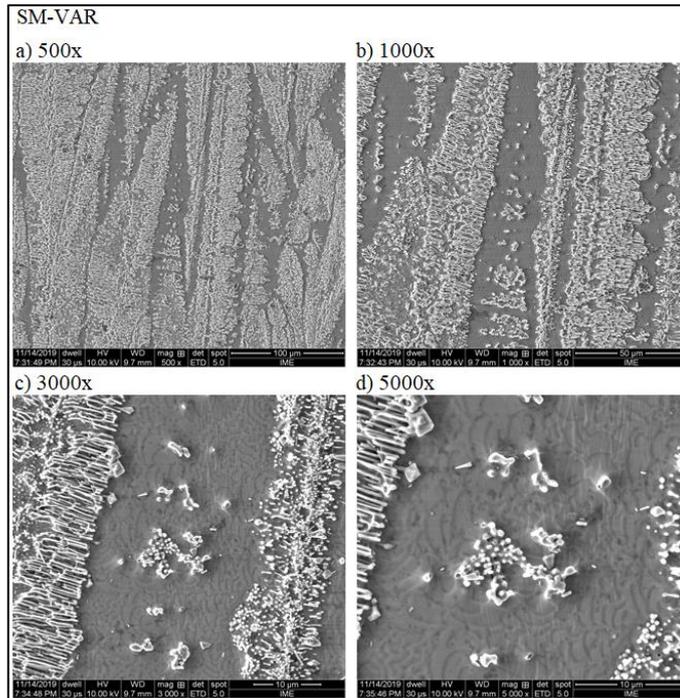


FIG. 4.17 Micrografias (MEV) da amostra de simples mistura refundida no VAR, detector de elétrons secundários, com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x.

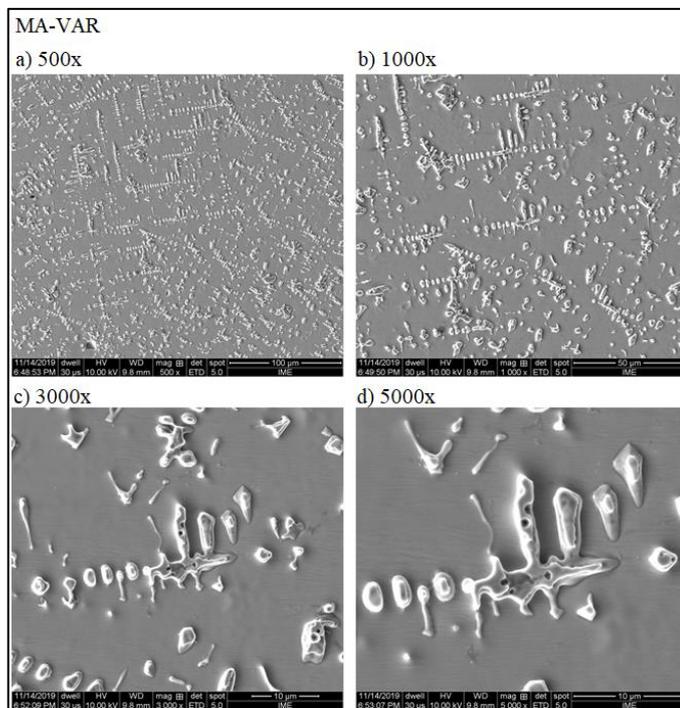


FIG. 4.18 Micrografias (MEV) da amostra de *mechanical alloying* refundida no VAR, detector de elétrons secundários, com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x.

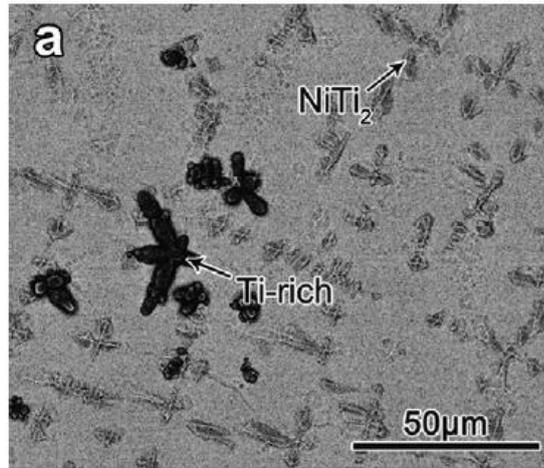


FIG. 4.19 Microestrutura resultante da análise no MEV com detector de elétrons retroespalhados da liga NiTi fundida convencionalmente (JIANG *et al.*, 2013).

#### 4.2.2.3 Composição Química Elementar Associada à Microestrutura - VAR

As análises de composição química elementar via EDS da microestrutura observada anteriormente com auxílio do MEV das amostras extraídas dos lingotes resultantes da refusão no VAR foram feitas tanto com a aplicação de mapeamento em linha como em área. Dessa forma, partindo do mapeamento em área (FIG. 4.20) nas amostras SM-VAR e MA-VAR foi possível observar as regiões com maiores concentrações de Ni e Ti, bem como a presença em menores concentrações de oxigênio e carbono localizados próximos ao titânio. As evidências de oxigênio e carbono não são significativas para serem associadas à inclusões (TiC e  $Ti_4Ni_2O$ ) formadas na fusão no VAR, e possivelmente são devido à oxidação superficial das amostras fundidas após a preparação metalográfica, que se faz mais significativa em regiões mais ricas em Ti, e contaminação por resíduos na etapa final de lavagem com álcool das amostras que precede a secagem.

Com mapeamento em linha de ambas as amostras (FIG. 4.21), por meio do gráfico de distância versus % atômico, foi possível constatar que não existem regiões nas quais os percentuais atômicos de Ni e/ou Ti são nulos, bem como evidenciar que a difusividade do Ti no Ni foi mais efetiva do que do Ni no Ti.

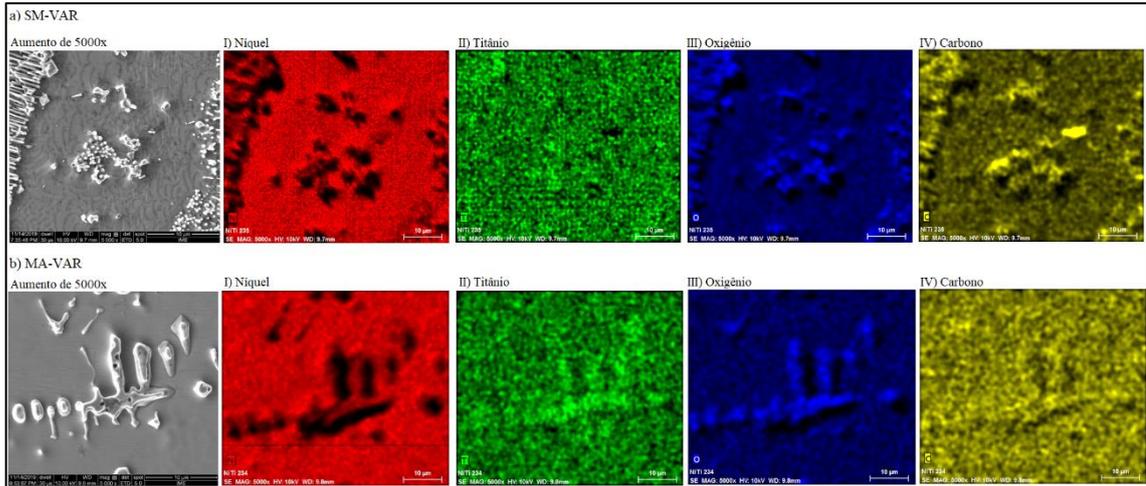


FIG. 4.20 EDS em mapa composicional das amostras a) SM-VAR e, b) MA-VAR. Aumento de 5000x, indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono.

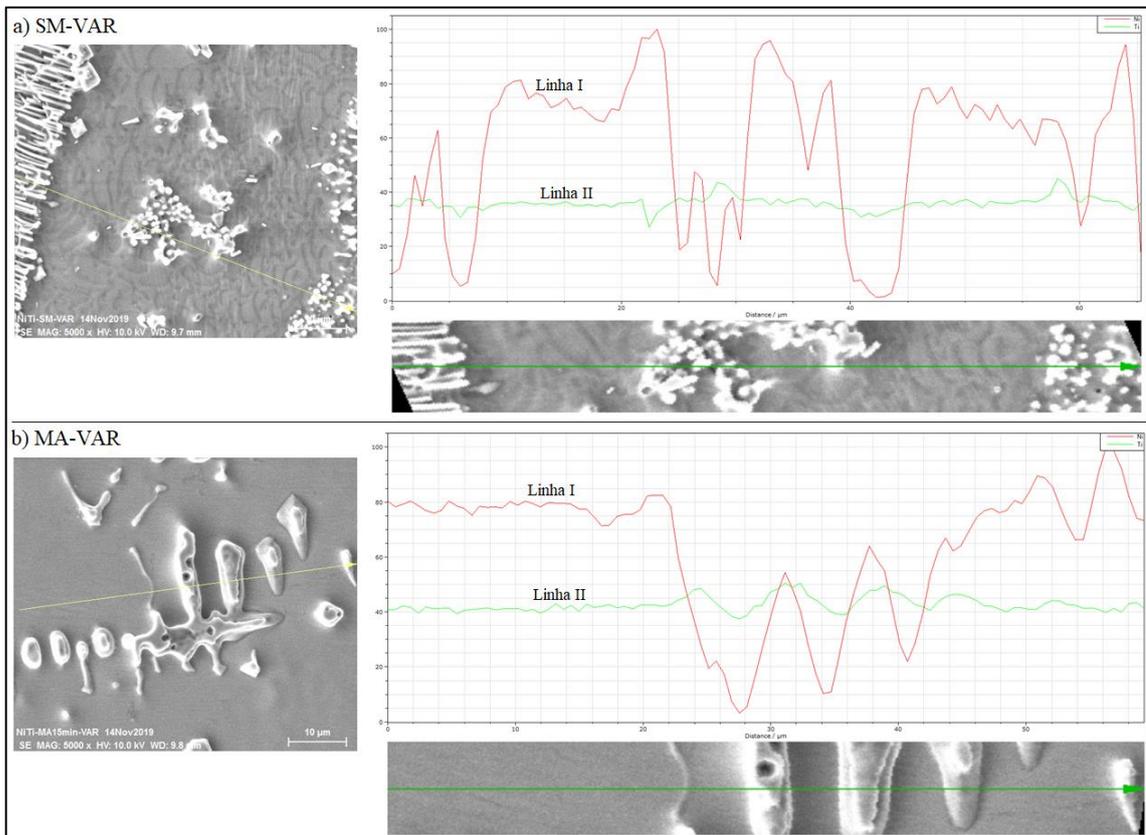


FIG. 4.21 EDS em linha das amostras a) SM-VAR, b) MA-VAR. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.

#### 4.2.2.4 Difração de Raios X - VAR

As análises de DRX nas amostras de VAR permitiram a identificação das fases inicialmente observadas via MEV/EDS. Como foi constatada na análise de EDS, a ausência de regiões de Ni puro ou Ti puro, bem como a formação de dendritas com variações composições ao longo da estrutura, o que se esperava identificar no DRX eram picos que refletissem a efetividade do VAR na formação da matriz intermetálica NiTi e na presença de precipitados do sistema Ni-Ti.

Nesse sentido, com apoio das FIG. 4.22 e FIG. 4.23 que refletem a indexação dos picos resultantes das análises de DRX nas amostras SM-VAR e MA-VAR, respectivamente, foi observado somente o pico (110) da austenita B2, próximo a  $49,67^\circ$  de 2Theta na amostra SM-VAR e dois picos de austenita B2 ((100) próximo  $34,55^\circ$  de 2Theta e (110) próximo a  $49,67^\circ$  de 2Theta) na amostra MA-VAR, o que evidencia a formação da liga NiTi em ambas as amostras.

No tocante à formação de precipitados, foi possível constatar a presença de  $Ni_3Ti_2$  na amostra SM-VAR e, a presença de  $Ni_3Ti$  e  $Ti_2Ni$  na amostra de MA-VAR. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por FOROOZMEHR *et al.* (2011), que produziram a liga NiTi equiatômica por meio do VAR, utilizando como materiais de partida peças metálicas de Ni e Ti puros e, avaliaram a evolução microestrutural durante a homogeneização em diferentes tempos (1, 2, 3, 4, 6 e 8h).

Ao comparar as fases presentes no difratograma das amostras VAR (FIG. 4.23) com as fases observadas nos difratogramas obtidos por FOROOZMEHR *et al.* (2011) na FIG. 4.24, foi possível constatar que mesmo sem tratamento térmico de homogeneização posterior ao VAR a condição de processamento da amostra MA-VAR como a SM-VAR foram efetivas na formação de austenita B2 e intermetálicos característicos do sistema Ni-Ti. Ao passo que FOROOZMEHR *et al.* (2011) só conseguiram resultados sem a presença de B19' a partir do tempo de homogeneização de 4 h (FIG. 4.24 – letra f). Assim, considerando a presença de intermetálicos, os resultados das amostras VAR estariam, em grau de semelhança, entre as condições de 2 h (FIG. 4.24 – letra d) e 4 h (FIG. 4.24 – letra f) de homogeneização do trabalho de FOROOZMEHR *et al.* (2011).

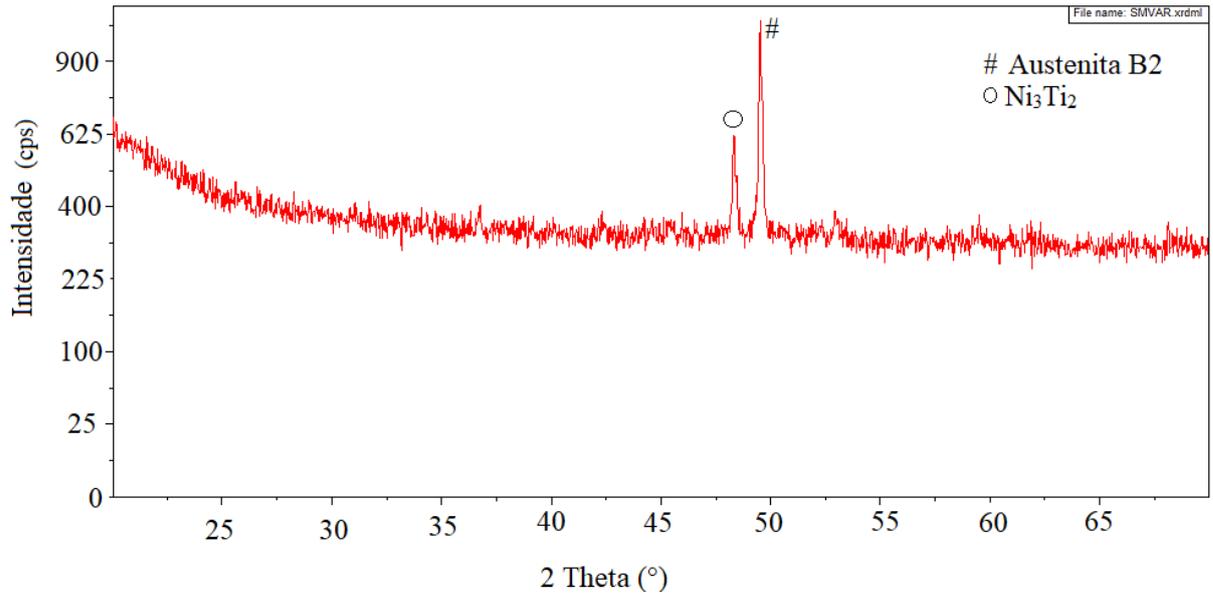


FIG. 4.22 DRX da amostra de simples mistura refundida no VAR (SM-VAR). Radiação de Co K- $\alpha$ .

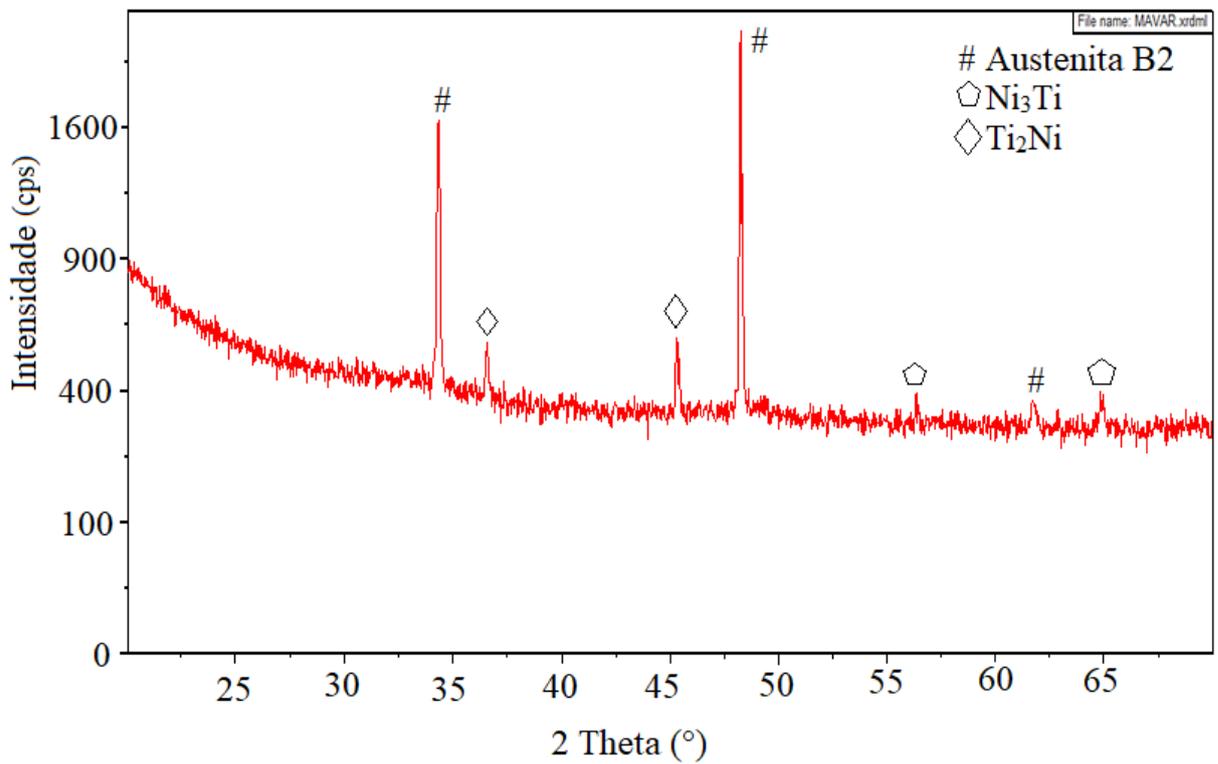


FIG. 4.23 DRX da amostra de *mechanical alloying* refundida no VAR (MA-VAR). Radiação de Co K- $\alpha$ .

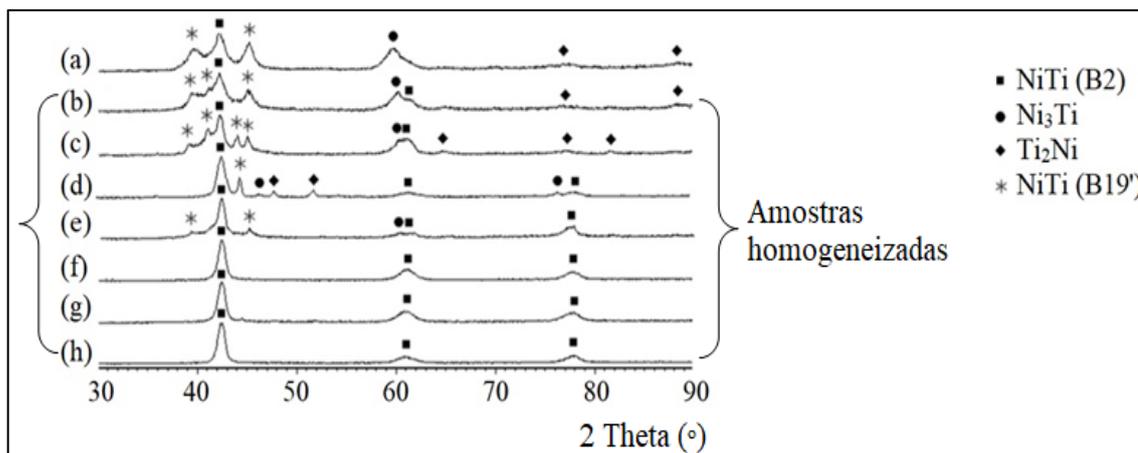


FIG. 4.24 DRX, com radiação de Cu-K $\alpha$ , das amostras a) como simplesmente fundida e, homogeneizada por b) 0, c) 1, d) 2, e) 3, f) 4, g) 6 e h) 8 h (FOROOZMEHR *et al.*, 2011).

#### 4.2.2.5 Ultramicrodureza Instrumentada Associada a Microestrutura - VAR

As indentações próprias do ensaio de ultramicrodureza instrumentada foram feitas nas amostras SM-VAR e MA-VAR a uma distância média de 0,4mm entre elas, mantendo-se a aleatoriedade das regiões marcadas. Com base nas TAB. 4.3 e TAB. 4.4 e figuras que se seguem (FIG. 4.25 a FIG. 4.29), no que se refere à dureza Berkovich (HT115), dureza dinâmica elasto-plástica (DHT115-1), dureza dinâmica plástica (DHT115-2), dureza de indentação (Hit) e módulo de indentação (Eit), foi possível constatar que os valores médios apresentados pela amostra produzida a partir do pó da simples mistura foram inferiores aos da amostra produzida com pó do *mechanical alloying*.

A amostra MA-VAR apresentou uma dureza HT115 e DHT115-1, 18,84% e 50,56% superior à da amostra SM-VAR, respectivamente. A diferença percentual da dureza dinâmica plástica entre as amostras de VAR foi de 6,93%, já a dureza de indentação da amostra MA-VAR foi 34,76% superior à da amostra SM-VAR, que também apresentou um módulo de indentação significativamente inferior ao da amostra MA-VAR (diferença de 48.501,00 N/mm<sup>2</sup>).

Esses resultados podem ser correlacionados com a análise microestrutural das amostras SM-VAR e MA-VAR, visto que na amostra MA-VAR foram observados espaçamentos dendríticos menores (distâncias entre os braços dendríticos), o que favoreceu uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica entre as dendritas e este fato, como ressaltado por PEIXOTO (2009), favorece o comportamento mecânico.

Sendo assim, os resultados apresentados nas TAB. 4.3 e TAB. 4.4 em conjunto com as análises microestrutural (FIG. 4.17 e FIG. 4.18), DRX (FIG. 4.22 e FIG. 4.23) e EDS (FIG. 4.20 e FIG. 4.21) e, com as equações (EQ 3.1 a EQ 3.7) apresentadas na seção 3.2.2 deste trabalho, permitem o entendimento de que:

- Em sendo a dureza HT115 medida após a remoção do indentador a partir das dimensões da impressão do indentador na superfície da amostra e sendo inversamente proporcional ao quadrado da altura média do triângulo formado pela impressão do indentador na superfície da amostra (EQ 3.1), tem-se que como o valor médio de  $L$  para a amostra SM-VAR foi superior em  $0,94 \mu\text{m}$  ao da amostra MA-VAR, então isto refletiu em um HT115 inferior em  $83,53 \text{ N/mm}^2$ ;
- Como indicado na EQ 3.2, a dureza dinâmica elastoplástica DHT115-1 é inversamente proporcional ao quadrado da profundidade máxima da indentação ( $h_{\text{máx}}$ ) sendo medida durante o ensaio por meio dessa profundidade quando da aplicação de tensão máxima. Desta maneira, como o  $h_{\text{máx}}$  médio da amostra SM-VAR foi superior ao da amostra MA-VAR em  $0,63 \mu\text{m}$ , então a dureza dinâmica elasto-plástica da amostra MA-VAR foi maior do que da amostra SM-VAR em  $160,36 \text{ N/mm}^2$ ;
- A dureza dinâmica plástica (DHT115-2), como evidenciado na EQ 3.3, é inversamente proporcional ao quadrado de  $h_r$  que representa o ponto de interseção da reta tangente com a curva de descarregamento a partir de  $F_{\text{máx}}$  com o eixo horizontal vinculado à profundidade de indentação. Neste sentido, o valor médio de DHT115-2 é medido por meio da estimativa da profundidade de indentação em função da condição de retorno elástico perfeito. Como a diferença entre os valores médios de  $h_r$  das amostras SM-VAR e MA-VAR foi de  $0,18$ , então DHT115-2 da amostra MA-VAR foi superior ao da amostra SM-VAR em  $66,84 \text{ N/mm}^2$ ;
- Como  $L$  e  $h_{\text{máx}}$  da amostra SM-VAR foram maiores do que os da amostra MA-VAR, a amostra de VAR partindo do pó de simples mistura apresentou menor resistência à indentação, apresentando-se como menos resistente à indentação do que a amostra MA-VAR; e, como a diferença entre os valores de  $h_{\text{máx}}$  e  $h_r$  ( $0,8 \mu\text{m}$ ) para a amostra SM-VAR é superior a diferença entre estes valores ( $0,35 \mu\text{m}$ ) para a amostra MA-VAR, pode-se assim inferir que a amostra SM-VAR apresentou uma maior capacidade de retorno elástico;
- Apesar das durezas HT115 e DHT115-2 referenciarem a dureza à indentação do material sem efeitos da deformação elástica, é notório o efeito da anisotropia na

dimensão da cavidade da indentação resultante, uma vez que  $L$  é muito maior que  $h_r$ , refletindo assim numericamente na diferença nos valores destas durezas;

- O valor inferior de DHT115-1 em relação a DHT115-2 se justifica pelo fato de DHT115-1 levar em consideração o valor da profundidade de indentação aliada as deformações elástica e plástica em conjunto ( $h_{m\acute{a}x}$ ).
- Sendo a dureza de indentação ( $H_{it}$ ) inversamente proporcional à área de projeção do indentador ( $A_p$ ), onde esta última é diretamente proporcional ao quadrado da profundidade de contato ( $h_c$ ), que retrata a profundidade limítrofe para início da deformação plástica durante o progresso da penetração do indentador, tem-se que matematicamente o valor de  $h_c$  é resultado da diferença entre  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_r$  com efeito da geometria do indentador representada pela constante  $\epsilon$ , como indicado nas EQ 3.4 a EQ 3.6. Tem-se que quanto maior o valor de  $A_p$ , maiores serão as tensões associadas ao início da deformação plástica no material que são representadas por menores valores de  $H_{it}$ , e vice-versa. Com isto, para análise de  $H_{it}$  quanto à dureza da indentação que está associada ao início da deformação plástica, deve-se ter numericamente uma interpretação inversa as demais durezas (HT115, DHT115-1 e DHT115-2). Ou seja, quanto menor o valor de  $H_{it}$  mais resistente é o material ao início da deformação plástica, e vice-versa. Assim, o fato de  $H_{it}$  da amostra SM-VAR ser inferior em 1.767,42 N/mm<sup>2</sup> ao da amostra MA-VAR indica que a profundidade de contato verificada para a amostra SM-VAR foi maior do que o da amostra MA-VAR, o que reflete em uma maior área de projeção e conseqüentemente mais resistente é a amostra SM-VAR ao início da deformação plástica. Com isso, as regiões indentadas da amostra SM-VAR iniciaram sua deformação plástica a uma profundidade maior do que da amostra MA-VAR, tendo, portanto, uma tensão de escoamento plástico superior ao da amostra MA-VAR;
- Como o módulo de indentação ( $E_{it}$ ) está relacionado à área de projeção do indentador e à rigidez elástica da amostra na região indentada, como indicado na EQ 3.7, então valores inferiores de  $E_{it}$  indicam módulo de elasticidade de valores inferiores, ou seja, menor rigidez elástica e menor profundidade de contato ( $h_c$ ). Por esta perspectiva e sendo  $E_{it}$  função da rigidez elástica da amostra, tem-se que o fato de  $E_{it}$  da amostra MA-VAR ser maior do que da amostra SM-VAR (em 48.501 N/mm<sup>2</sup>) indica que a amostra oriunda do pó de *mechanical alloying* apresenta maior rigidez elástica, o que sugere que os precipitados em segunda fase na matriz NiTi dessa amostra foram mais efetivos ao incrementar as tensões necessárias para promover uma mesma quantidade

de deformação elástica do que a segunda fase precipitada na amostra SM-VAR (tem menor Eit).

Assim, os resultados apresentados podem ser correlacionados às análises de DRX, nas quais foi observada a presença de austenita B2 nas amostras SM-VAR e MA-VAR, martensita B19' apenas na amostra SM-VAR e precipitados ( $Ti_2Ni$  e  $Ni_3Ti$  na amostra MA-VAR;  $Ni_3Ti_2$  na amostra SM-VAR). Nesse sentido, a presença mais significativa dos precipitados ( $Ni_3Ti$  e  $Ti_2Ni$ ) na matriz metálica de NiTi da amostra MA-VAR, quando em comparação à presença de  $Ni_3Ti_2$  na matriz metálica da amostra SM-VAR, pode ter contribuído para os valores superiores de HT 115, DHT115-1, DHT115-2, Hit e Eit apresentados pela amostra MA-VAR.

TAB. 4.3 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra SM-VAR.

SM-VAR	L [ $\mu m$ ]	$h_{m\acute{a}x}$ [ $\mu m$ ]	$h_r$ [ $\mu m$ ]	HT 115 [N/mm <sup>2</sup> ]	DHT115-1 [N/mm <sup>2</sup> ]	DHT115-2 [N/mm <sup>2</sup> ]	Hit [N/mm <sup>2</sup> ]	Eit [N/mm <sup>2</sup> ]
<b>Média</b>	9,39	2,11	1,31	359,72	156,82	897,88	3316,77	25418,00
<b>Desvio Padrão</b>	0,50	0,08	0,09	37,41	12,57	195,14	387,11	1683,12
<b>Erro</b>	0,32	0,05	0,05	23,66	7,95	123,42	244,83	1064,50

TAB. 4.4 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra MA-VAR.

MA-VAR	L [ $\mu m$ ]	$h_{m\acute{a}x}$ [ $\mu m$ ]	$h_r$ [ $\mu m$ ]	HT 115 [N/mm <sup>2</sup> ]	DHT115-1 [N/mm <sup>2</sup> ]	DHT115-2 [N/mm <sup>2</sup> ]	Hit [N/mm <sup>2</sup> ]	Eit [N/mm <sup>2</sup> ]
<b>Média</b>	8,45	1,48	1,13	443,25	317,18	964,72	5084,19	73919,00
<b>Desvio Padrão</b>	0,34	0,05	0,07	35,67	22,06	245,92	558,88	2134,58
<b>Erro</b>	0,22	0,03	0,05	22,56	13,95	155,53	353,47	1350,03

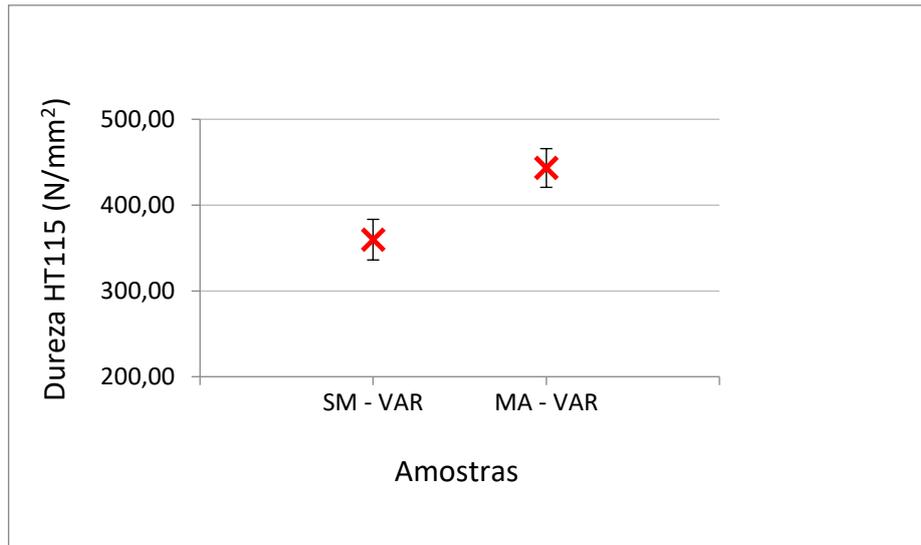


FIG. 4.25 Dureza HT115 das amostras refundidas no VAR.

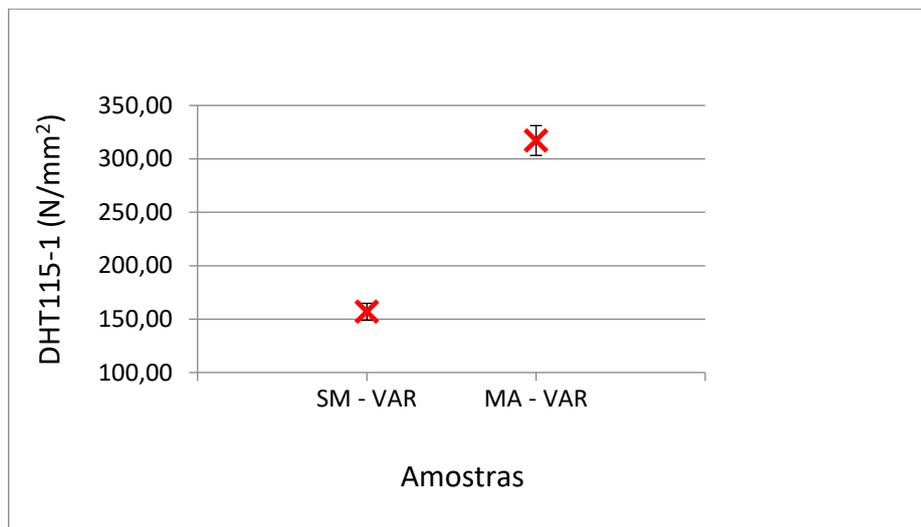


FIG. 4.26 Dureza dinâmica elasto-plástica das amostras refundidas no VAR.

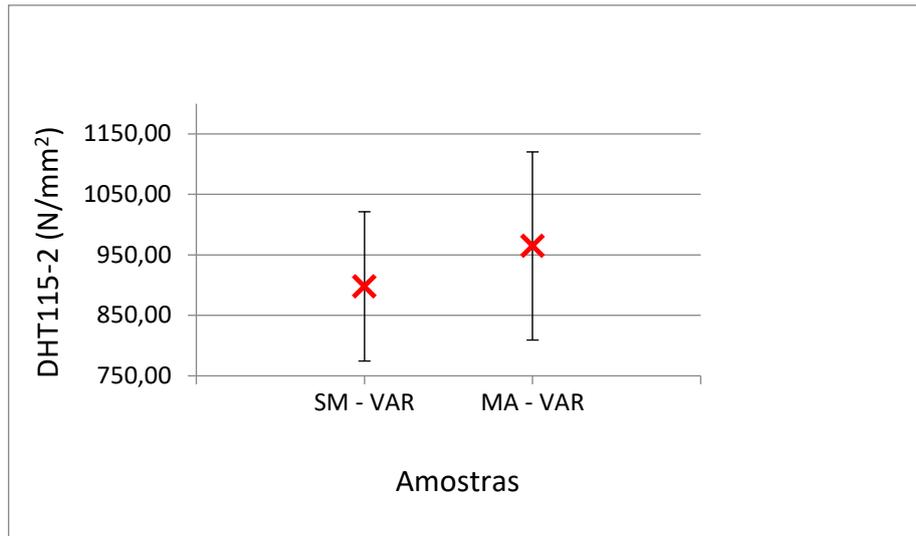


FIG. 4.27 Dureza dinâmica plástica das amostras refundidas no VAR.

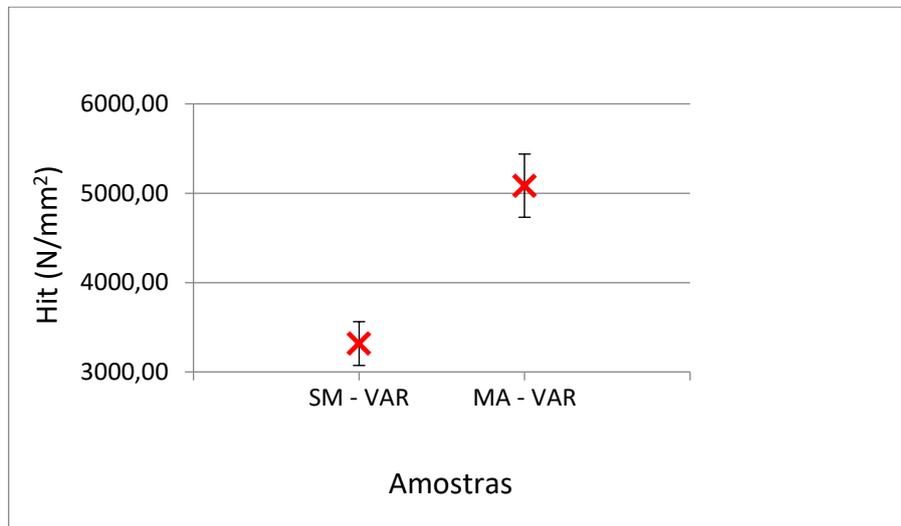


FIG. 4.28 Dureza de indentação das amostras refundidas no VAR.

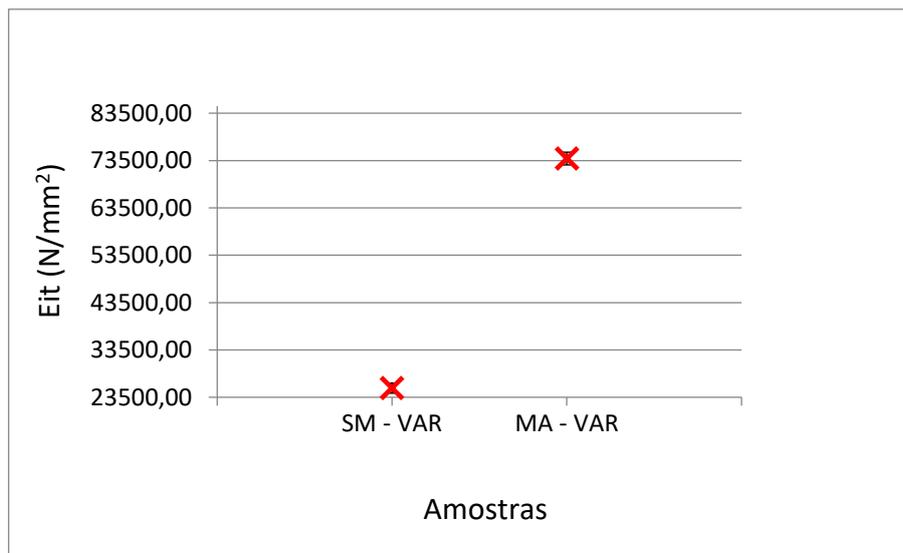


FIG. 4.29 Módulo de indentação das amostras refundidas no VAR.

#### 4.2.3 Sinterização a Plasma - SPS

##### 4.2.3.1 Densidade - SPS

Os dados apresentados na TAB. 4.5 indicam que aumentando o tempo de sinterização a plasma de 5 min para 10 min, mantendo a mesma temperatura, a variação de densidade não é significativa. No entanto, aumentando a temperatura há aumento das densidades das amostras produzidas a partir do pó de simples mistura, não havendo diferença da densidade das amostras produzidas com pó de *mechanical alloying*. Esses resultados das amostras de simples mistura corroboram com resultados de trabalhos da literatura, como o de SHEARWOOD *et al.* (2005), uma vez que o incremento da temperatura de sinterização contribui para a produção de peças mais densas (FIG. 4.30).

TAB. 4.5 Análise comparativa das densidades – amostras SPS

MATERIAL	DENSIDADE MÉDIA DO		VOLUME MÉDIO [cm <sup>3</sup> ]	MASSA MÉDIA [g]
	ENSAIO [g/cm <sup>3</sup> ]			
SM-SPS-850°C-5min	6,4243		0,3268	2,0993
SM-SPS-850°C-10min	6,3300		0,3076	1,9469
SM-SPS-950°C-5min	7,5978		0,1319	1,0022
SM-SPS-950°C-10min	7,9986		0,1609	1,2871
MA-SPS-850°C-5min	6,8917		0,3404	2,3456
MA-SPS-850°C-10min	6,5487		0,3509	2,2982
MA-SPS-950°C-5min	6,4836		0,3019	1,9572
MA-SPS-950°C-10min	5,4257		0,3929	2,1315

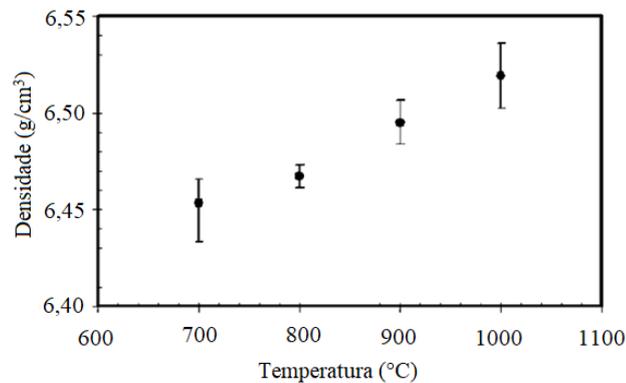


FIG. 4.30 Valores de densidade de amostras de NiTi sinterizadas em diversas temperaturas (SHEARWOOD *et al.*, 2005).

Na análise da influência da temperatura de sinterização, os resultados apresentados neste trabalho mostram que a densidade das amostras de SPS oriundas de *mechanical alloying* foram ligeiramente diferentes da observada para as amostras de simples mistura. Para amostras de *mechanical alloying*, foi verificada a redução da densidade com incremento de temperatura e tempo de processo, ao contrário do observado por FARVIZI *et al.* (2018), que constataram considerável porosidade nas amostras sinterizadas a 900 °C, mas com o incremento de temperatura houve um aumento da densidade relativa de 81% para 86% a 950°C e densidade relativa de 97% a 1000 °C.

Cabe ressaltar que embora tenha sido observado esse comportamento das amostras de MA-SPS, as amostras de MA-SPS-850°C-5min, MA-SPS-850°C-10min e MA-SPS-950°C-5min

apresentaram densidades próximas à densidade teórica do NiTi,  $6,45\text{g/cm}^3$  (HODGSON *et al.*, 1990), com diferenças percentuais de 6,84%, 1,53% e 0,52%, respectivamente.

No presente trabalho os resultados de densidade apresentaram pequenas dispersões em relação ao valor médio da literatura. Como mostrado na FIG. 4.31 os valores de densidade das amostras de SM-SPS-950°C foram superiores a  $7\text{ g/cm}^3$  e a densidade da amostra MA-SPS-950°C-10min foi inferior a  $6\text{ g/cm}^3$ . Estes resultados podem ser associados aos limites de detecção do equipamento e ao reduzido número de repetições do ensaio (5 purgas).

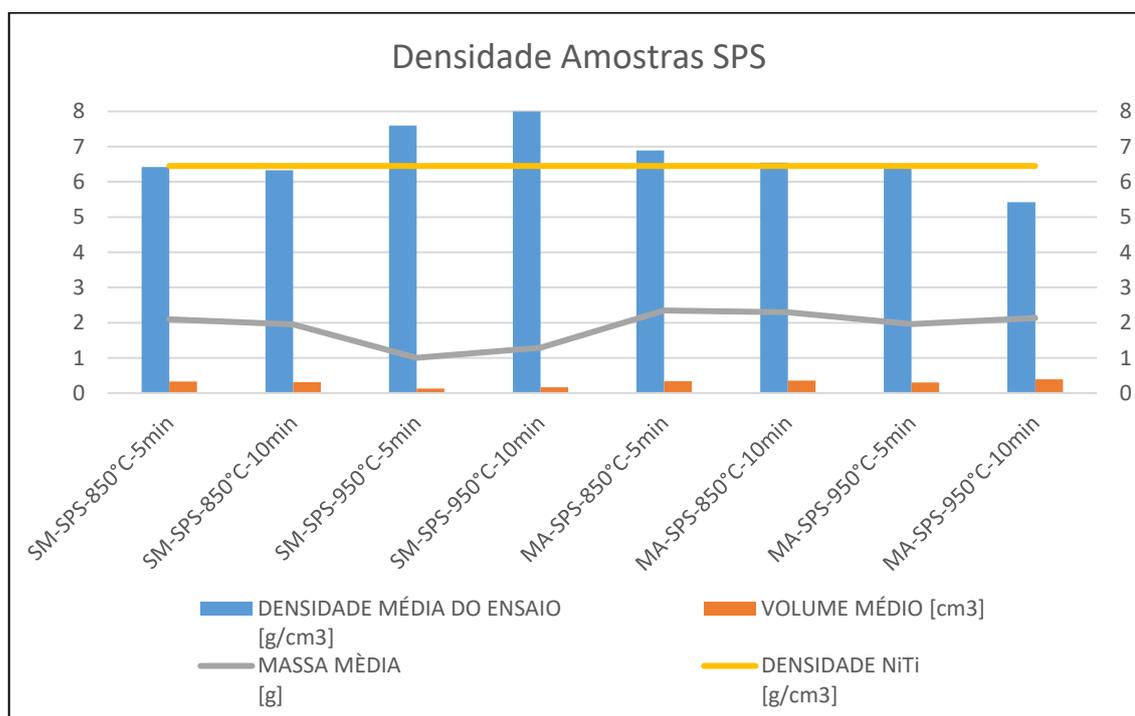


FIG. 4.31 Densidades das amostras do processamento via SPS.

#### 4.2.3.2 Aspecto Microestrutural - SPS

Para análise das microestruturas após sinterização a plasma, as amostras foram observadas no MEV em aumentos gradativos entre 500x e 5000x com auxílio do detector de elétrons retroespalhados. O objetivo foi avaliar os impactos das variações dos parâmetros de processo nas microestruturas, bem como dos mecanismos de mistura.

Nas amostras produzidas com pós de simples mistura foi observada relevante formação de ilhas compostas majoritariamente por Ti, dispersas na matriz, e ilhas ricas em Ni. Ao analisar as duas amostras produzidas a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , observou-se o efeito do tempo de processamento na

microestrutura, de modo que o incremento de 5 min promoveu uma ligeira redução no tamanho das ilhas e na quantidade formada (

FIG. 4.32 e FIG. 4.33).

Com incremento de 100 °C na temperatura de sinterização, o processo de coalescimento dos grãos das amostras de SM foi mais efetivo, ainda sendo possível observar regiões mais escuras ricas em titânio, porém com uma interconexão entre os grãos, evidenciando as regiões de transição composicional características do processo de difusão, bem como alojamento dos grãos (FIG. 4.34 e FIG. 4.35). Dessa maneira, para as amostras produzidas com pó de simples mistura as condições de sinterização aplicadas (850 °C / 950 °C e, 5 min / 10 min) não foram suficientes para gerar uma microestrutura monofásica e uma matriz metálica baseada no intermetálico NiTi.

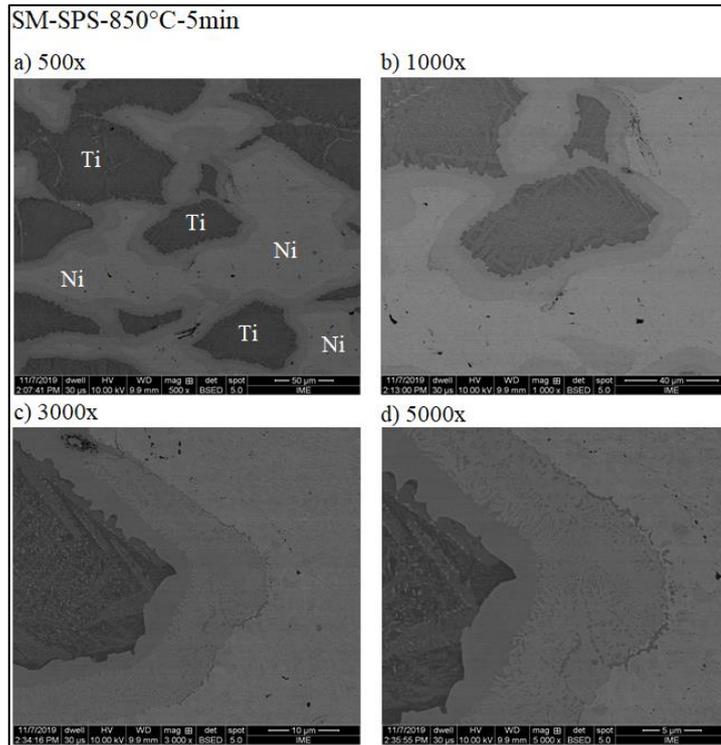


FIG. 4.32 Micrografias (MEV) da amostra SM-SPS-850°C-5min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x.

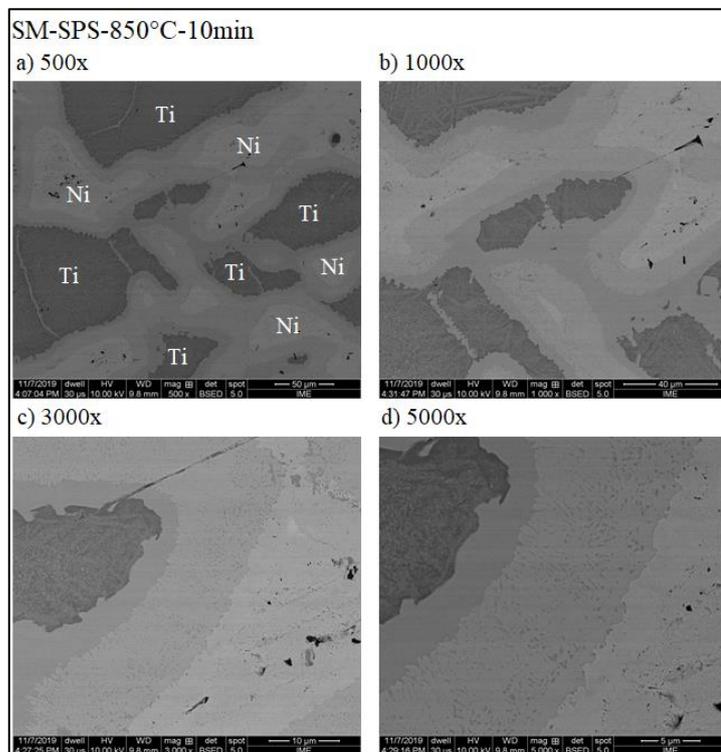


FIG. 4.33 Micrografias (MEV) da amostra SM-SPS-850°C-10min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x.

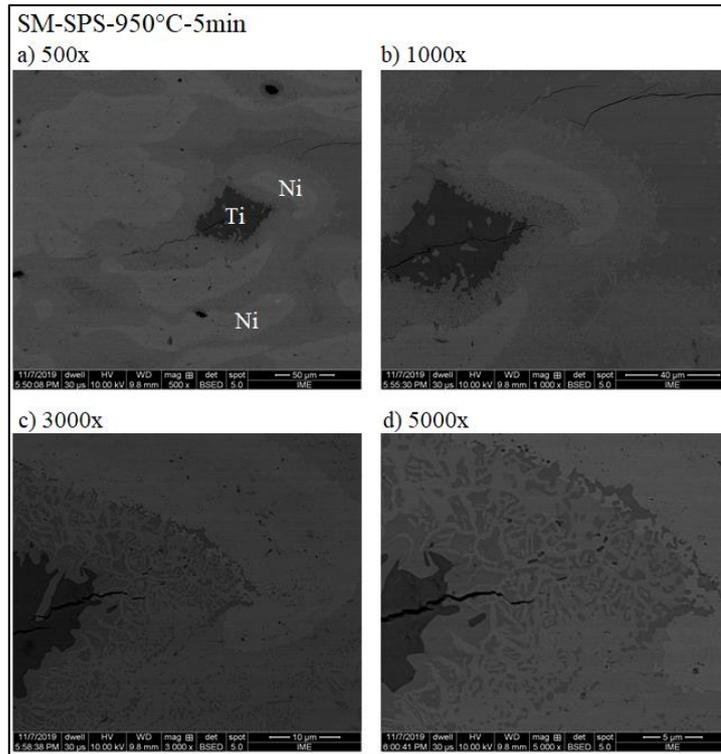


FIG. 4.34 Micrografias (MEV) da amostra SM-SPS-950°C-5min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x.

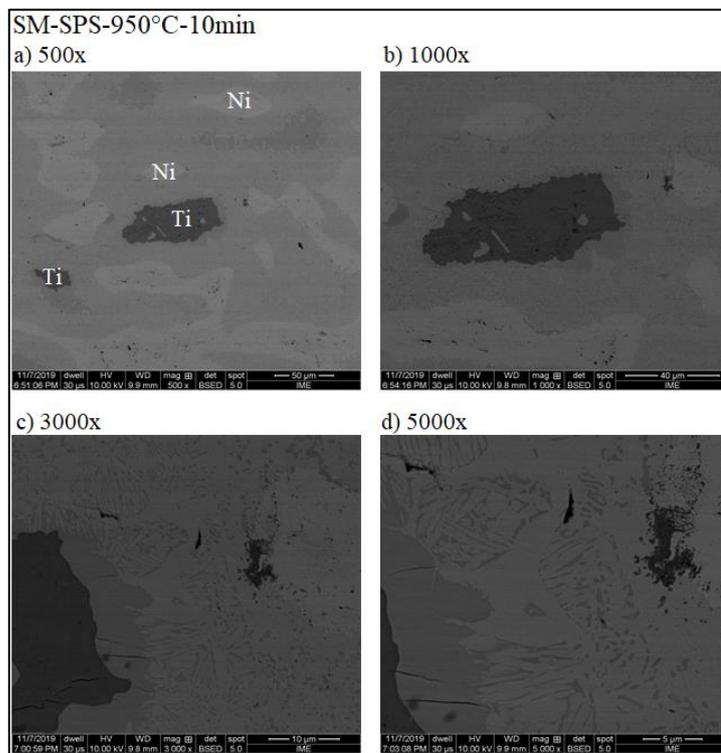


FIG. 4.35 Micrografias (MEV) da amostra SM-SPS-950°C-10min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x.

Nas amostras produzidas com pós de *mechanical alloying* (FIG. 4.36 a FIG. 4.39) foram observadas as ilhas compostas majoritariamente por Ti e dispersas na matriz, porém significativamente menores das que as observadas nas amostras de SM. Ao analisar os efeitos dos tempos de processamento a uma temperatura constante, foi possível observar tanto para 850 °C quanto para 950 °C que o período de 10 min favoreceu os processos difusionais do Ti no Ni e a evolução da microestrutura para lamelas menos espessas. A gradativa redução da espessura das lamelas que constituem as regiões lamelares na microestrutura, que são de elementos puros intercalados (Ni e Ti), dando lugar entre as lamelas destas regiões à um gradiente composicional entre elementos envolvidos (camada de liga), o que permite inferir que este comportamento evolui em direção ao objetivo do trabalho de formar uma matriz metálica constituída primeiro por intermetálicos  $Ni_xTi_y$  até a condição pretendida de NiTi.

A evolução dos processos difusionais com incremento de 100 °C na temperatura de sinterização a plasma tornou-se evidente, sendo favorecida com o maior tempo de processamento, de maneira que as regiões ricas em Ni foram significativamente reduzidas, assim como as ilhas de Ti. Porém, ao avaliar as imagens com maiores aumentos ainda foi possível constatar regiões de Ni e Ti puros.

Os resultados obtidos para as amostras de MA foram semelhantes aos de VELMURUGAN *et al.* (2018) com a presença de pequenos poros, regiões com Ni e Ti que não reagiram durante a SPS e formação da matriz NiTi, ainda sem completa difusão das partículas (FIG. 4.40). VELMURUGAN *et al.* (2018) ressaltaram que as partículas não reagidas de Ni e Ti à temperatura de 700 °C foram envolvidas no processo difusional quando a temperatura de processo passou para 900 °C, e o tamanho de partícula foi reduzido de 45 para 10  $\mu\text{m}$ , de tal maneira que a solução sólida intersticial de NiTi foi sinterizada a partir da estrutura celular que poderia ser dissolvida e formada estrutura acicular.

Por fim, cabe ressaltar que para a definição das fases presentes nas amostras produzidas por SPS, localizadas nas interfaces verificadas em virtude dos tons de cinza formados nas micrografias de MEV (detector de elétrons retroespalhados), seria necessária a aplicação de técnicas complementares com uso de MET e MEV/EBSD, técnicas estas que não foram escopo desta tese.

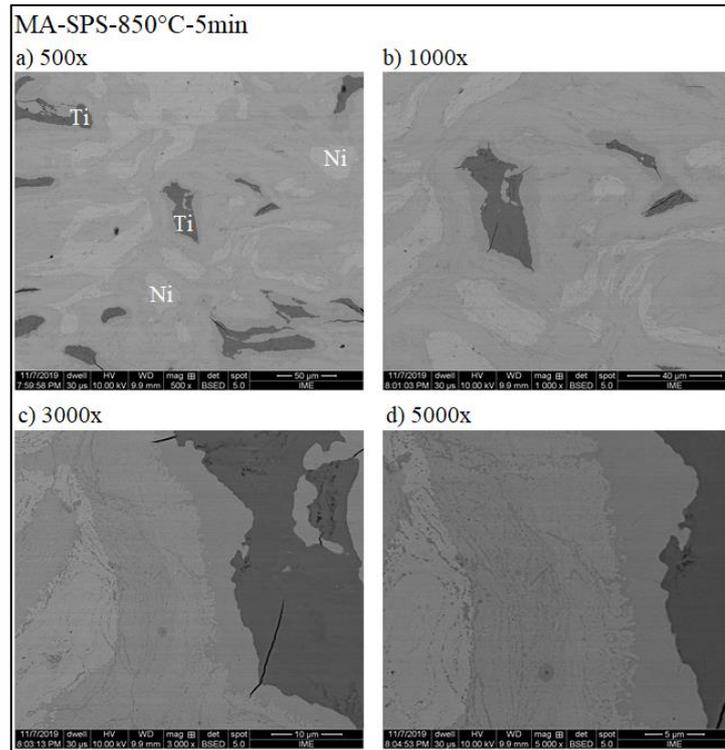


FIG. 4.36 Micrografias (MEV) da amostra MA-SPS-850°C-5min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x.

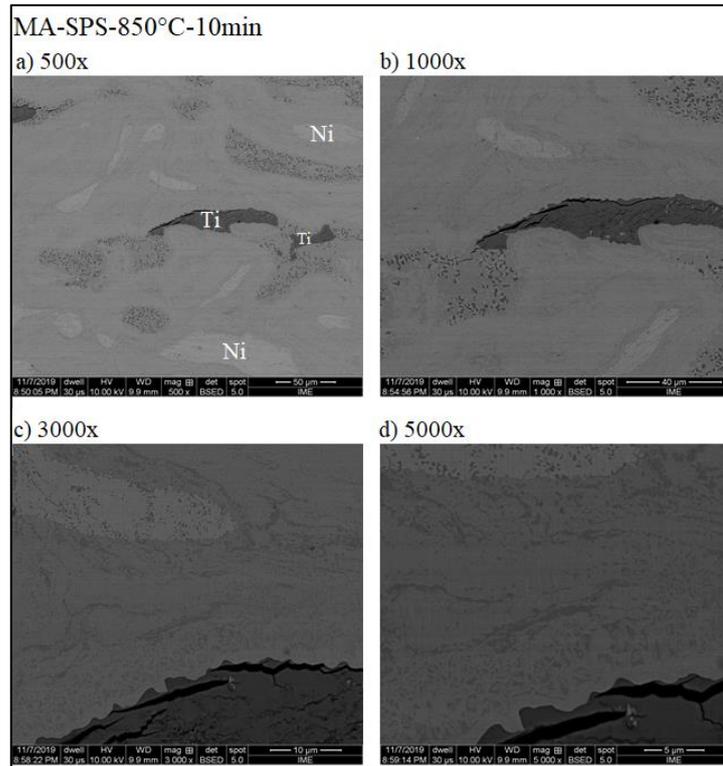


FIG. 4.37 Micrografias (MEV) da amostra MA-SPS-850°C-10min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 3000x; d) 5000x.

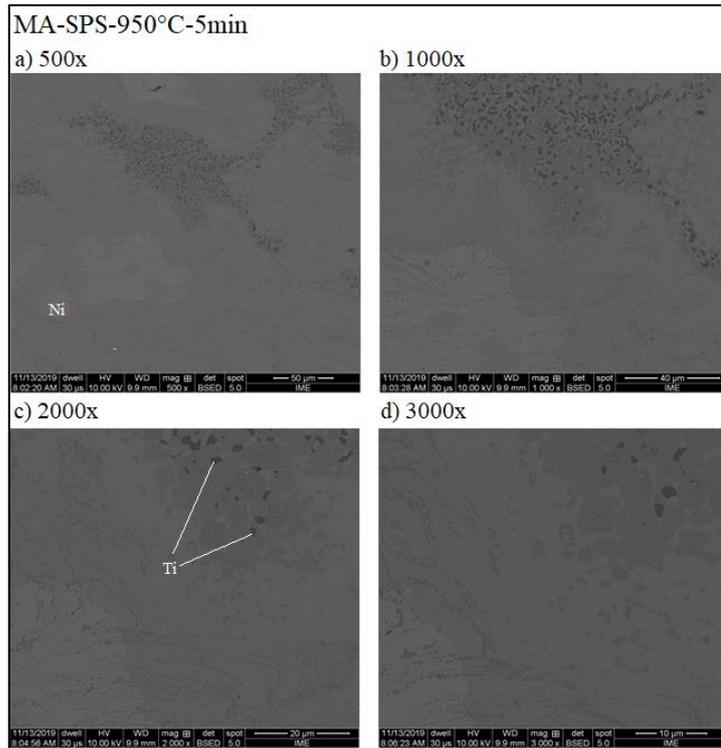


FIG. 4.38 Micrografias (MEV) da amostra MA-SPS-950°C-5min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 2000x; d) 3000x.

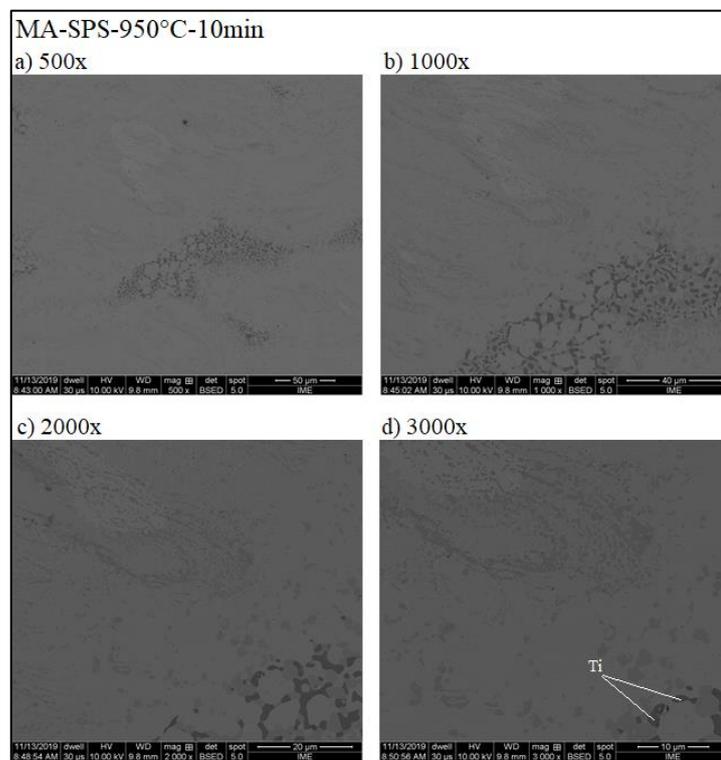


FIG. 4.39 Micrografias (MEV) da amostra MA-SPS-950°C-10min com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 500x; b) 1000x; c) 2000x; d) 3000x.

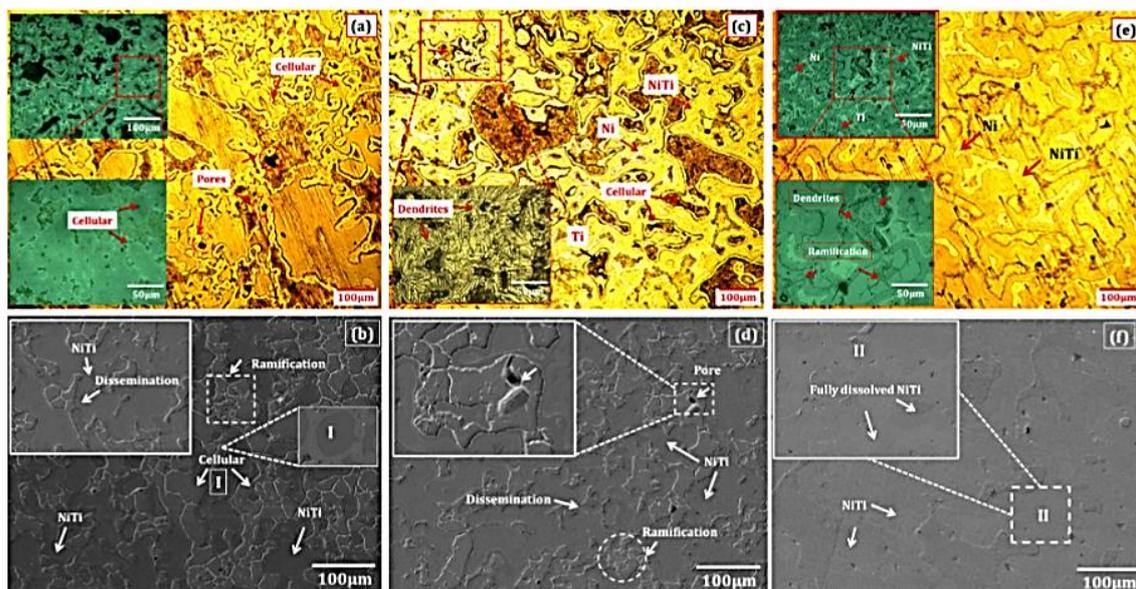


FIG. 4.40 Micrografias das amostras de NiTi sinterizadas com tamanho de partícula de 45  $\mu\text{m}$  e temperaturas de (a,b) 700  $^{\circ}\text{C}$ , (c,d) 800  $^{\circ}\text{C}$  e (e,f) 900  $^{\circ}\text{C}$  (VELMURUGAN *et al.*, 2018).

#### 4.2.3.3 Composição Química Elementar Associada à Microestrutura - SPS

Com apoio dos mapas composicionais das amostras de simples mistura e *mechanical alloying* produzidas por sinterização a plasma em duas temperaturas distintas (850  $^{\circ}\text{C}$  e 950  $^{\circ}\text{C}$ ) e dois tempos (5 min e 10 min), foi possível verificar a contaminação por oxigênio e carbono, ainda que em baixas concentrações (FIG. 4.41 e FIG. 4.42). No entanto, as evidências de oxigênio e carbono são pouco significativas e não podem ser associadas às inclusões ( $\text{TiC}$  e  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ ) visto a sinterização ocorre no estado sólido. Por fim, possivelmente são devido à oxidação superficial das amostras sinterizadas no SPS após a preparação metalográfica, que se faz mais significativa em regiões mais ricas em Ti, e contaminação de C por resíduos na etapa final de lavagem com álcool das amostras que precede a secagem.

Quanto à origem desta contaminação, cabe lembrar a presença prévia desses elementos nos pós individuais de Ni e Ti, bem como a oxidação intrínseca no manuseio dos pós durante os processos de mistura e durante a realização dos ensaios por SPS para colocá-los na matriz de grafite. Matriz esta que em conjunto com as folhas de grafite utilizadas para revestir a matriz e reduzir as possibilidades de fusão do pó na mesma, também podem se apresentar como fontes de contaminação por C.

No tocante à presença de regiões marcadamente compostas por Ni e Ti em elevadas concentrações, foi possível constatar que tanto para as amostras de SM quanto para as de MA,

houve a permanência de ilhas de Ti e regiões ricas em Ni. No entanto, com incremento tanto da temperatura quanto do tempo de processamento no SPS, foram observadas reduções nessas regiões para ambos os mecanismos de mistura.

Considerando a forma de mistura como única variável distinta, os mapas composicionais em conjunto com os EDS em linha (FIG. 4.43 e FIG. 4.44) evidenciaram a maior convergência das amostras de MA em direção à formação do intermetálico, com menores regiões marcadamente compostas por Ni e Ti e aproximações dos percentuais atômicos desses elementos em determinadas áreas analisadas. Ainda, com uso do EDS em linha, foram observadas as flutuações composicionais permeando regiões distintas das amostras e assim pôde-se compreender as regiões mais claras como sendo áreas com predominância de Ni e as regiões mais escuras com predominância de Ti.

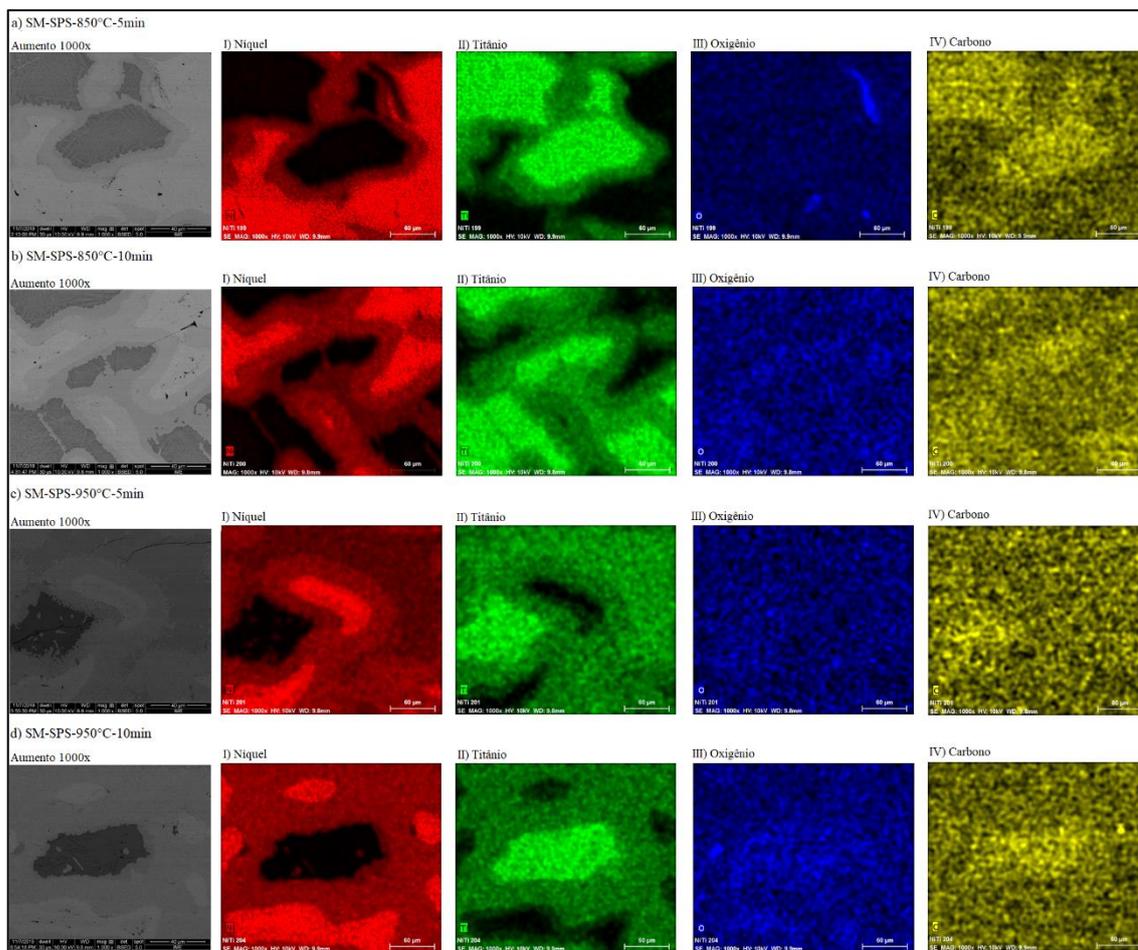


FIG. 4.41 EDS em mapa composicional das amostras SM-SPS sinterizadas a: a) 850°C-5min, b) 850°C-10min, c) 950°C-5min, d) 950°C-10min. Aumento de 1000x, indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono

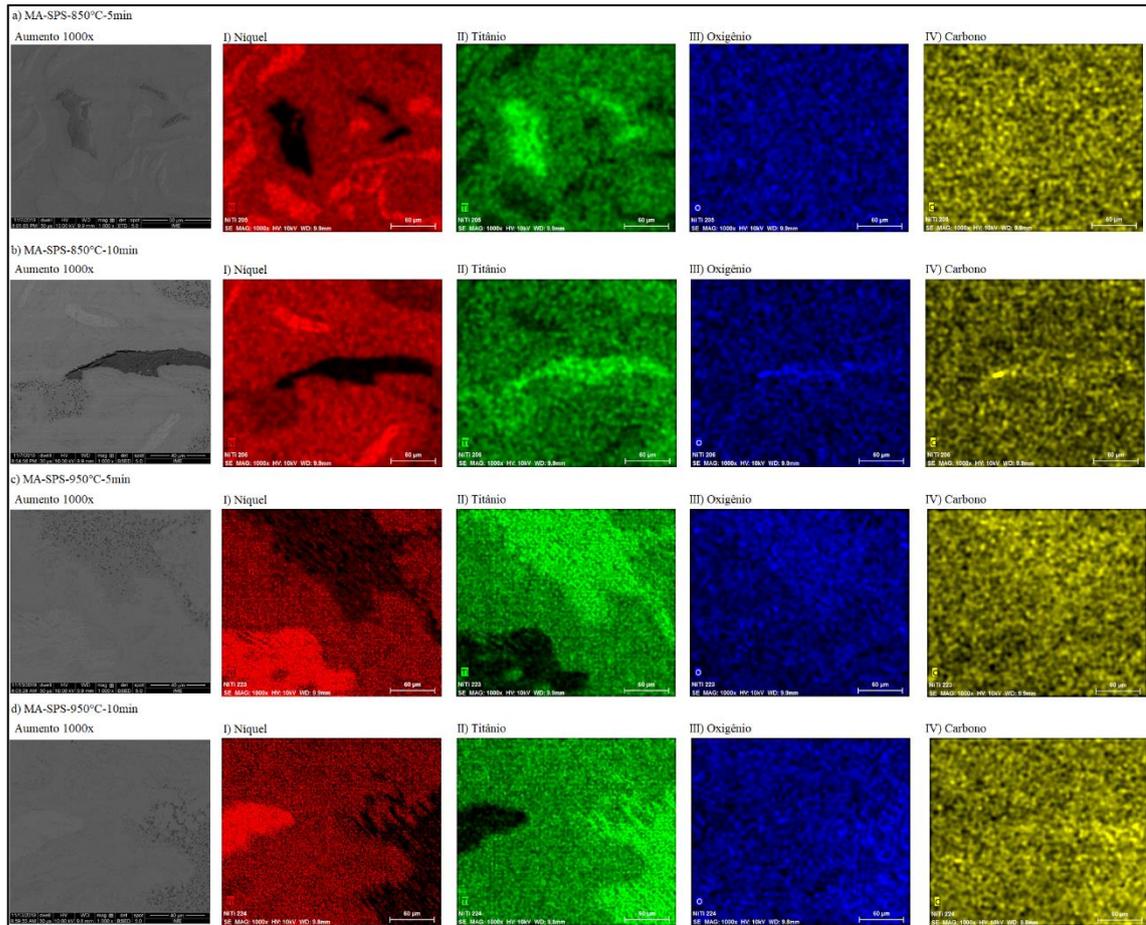


FIG. 4.42 EDS em mapa composicional das amostras MA-SPS sinterizadas a: a) 850°C-5min, b) 850°C-10min, c) 950°C-5min, d) 950°C-10min. Aumento de 1000x, indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono.

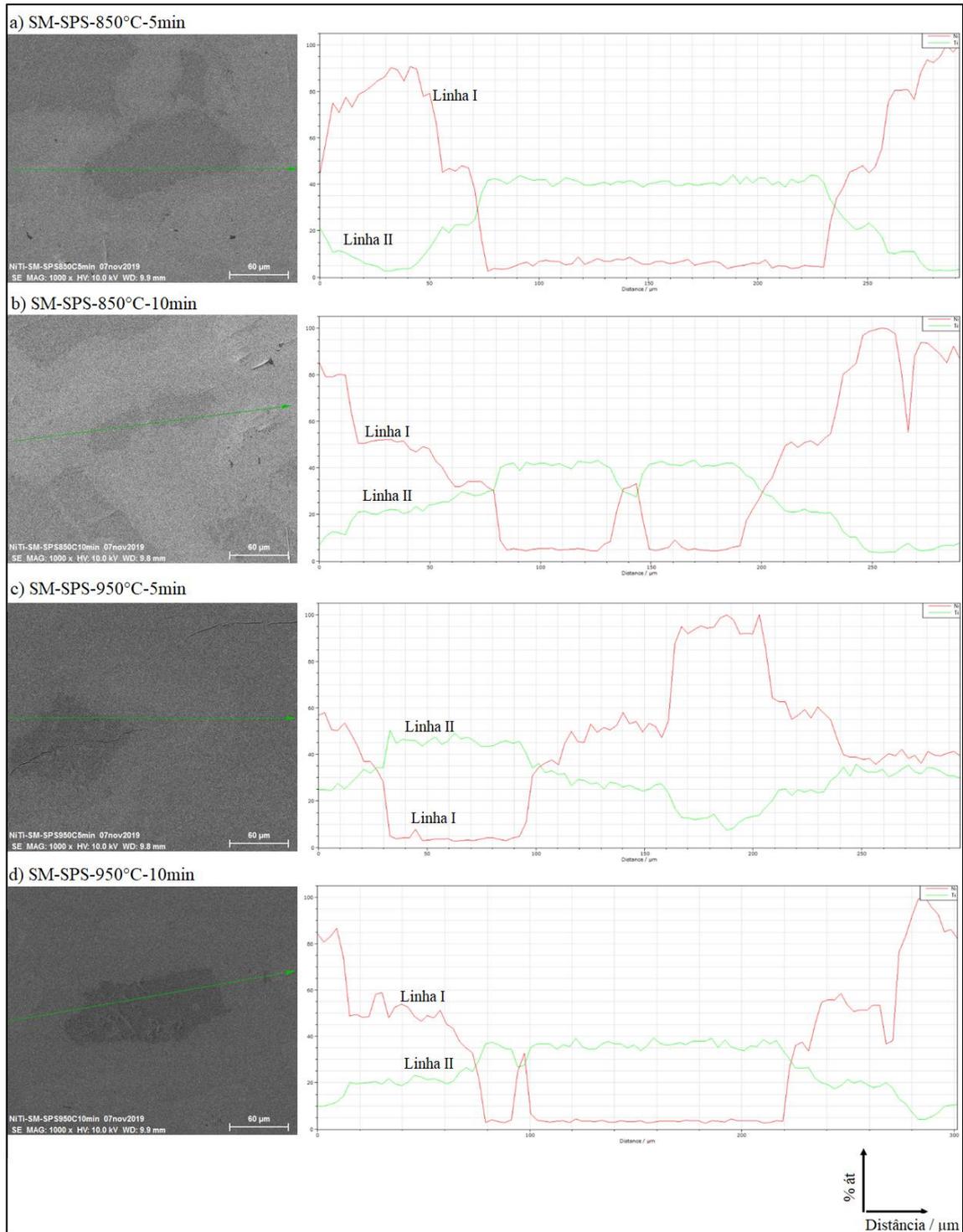


FIG. 4.43 EDS em linha das amostras SM-SPS sinterizadas a: a) 850°C-5min, b) 850°C-10min, c) 950°C-5min, d) 950°C-10min. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.

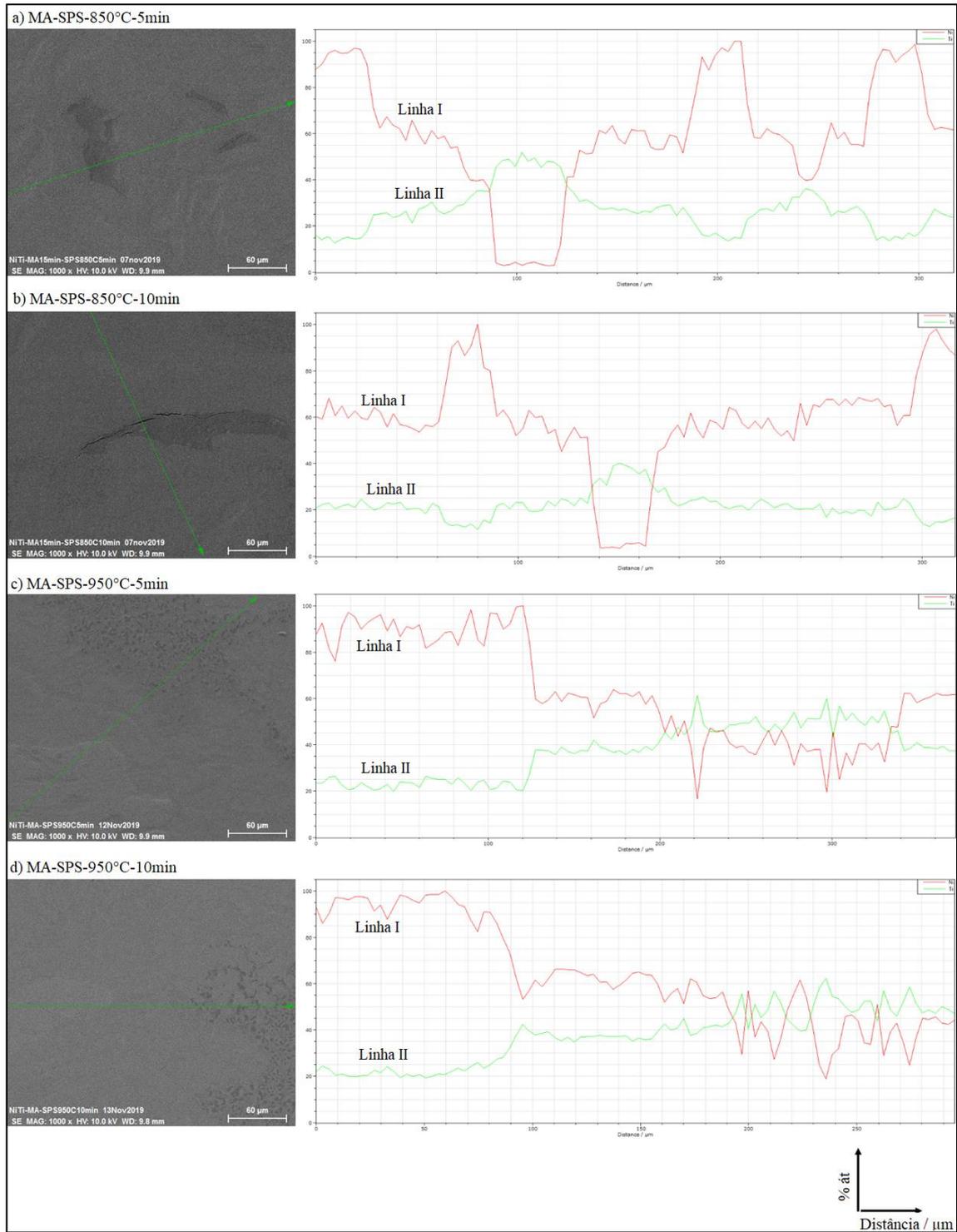


FIG. 4.44 EDS em linha das amostras MA-SPS sinterizadas a: a) 850°C-5min, b) 850°C-10min, c) 950°C-5min, d) 950°C-10min. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.

#### 4.2.3.4 Difração de Raio X - SPS

Ao realizar a análise dos picos de DRX das amostras de simples mistura sinterizadas a plasma à temperatura de 850 °C e com base na FIG. 4.45, foi possível verificar a presença de Ni e Ti, como observado nas imagens de MEV (

FIG. 4.32 e FIG. 4.33) e por EDS (FIG. 4.41 - letras a e, b), bem como fases ricas em Ni ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ) e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Com o incremento de 5 min no tempo de processamento, não foram observadas novas fases, mas sim uma redução da intensidade dos picos. Os resultados obtidos para SM-SPS-850°C-5min se assemelham aos obtidos por CIRSTEA *et al.* (2015), como evidenciado na FIG. 4.46.

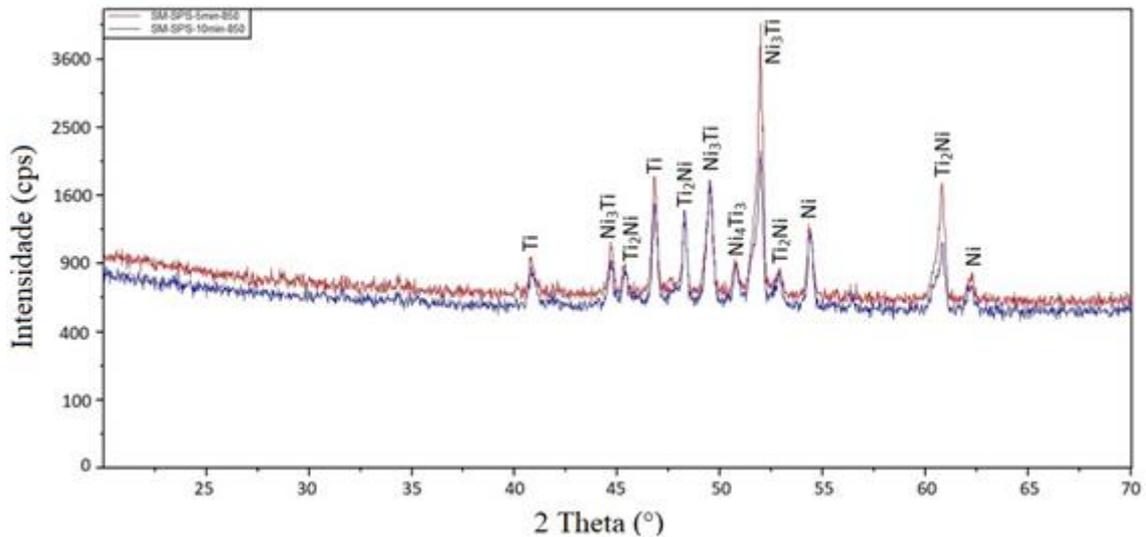


FIG. 4.45 DRX amostras SM-SPS-850°C (influência do tempo). SM-SPS-850°C-5min em vermelho e SM-SPS-850°C-10min em azul.

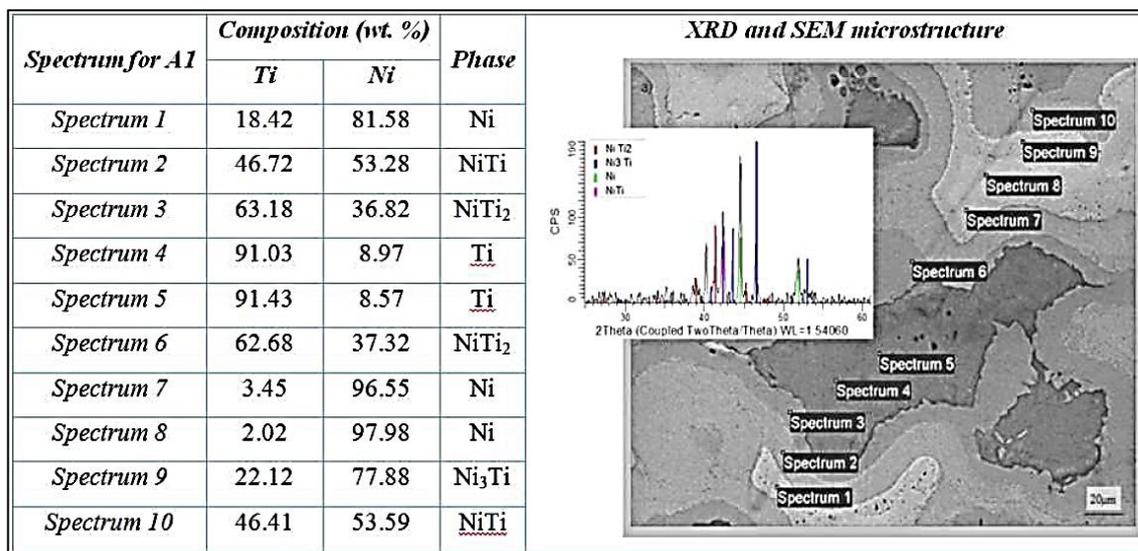


FIG. 4.46 Resultados de EDS, difratograma e microestrutura por MEV da amostra de NiTi (A1) processada por SPS a 850 °C por 5 min (CIRSTEA *et al.*, 2015).

Nas amostras de simples mistura sinterizadas na temperatura de 950 °C (FIG. 4.47), também foi verificada a presença de Ni e Ti, como observado nas imagens de MEV (FIG. 4.34 e FIG. 4.35) e por EDS (FIG. 4.41 – letras c e, d), bem como fases ricas em Ni (Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>) e Ti<sub>2</sub>Ni.

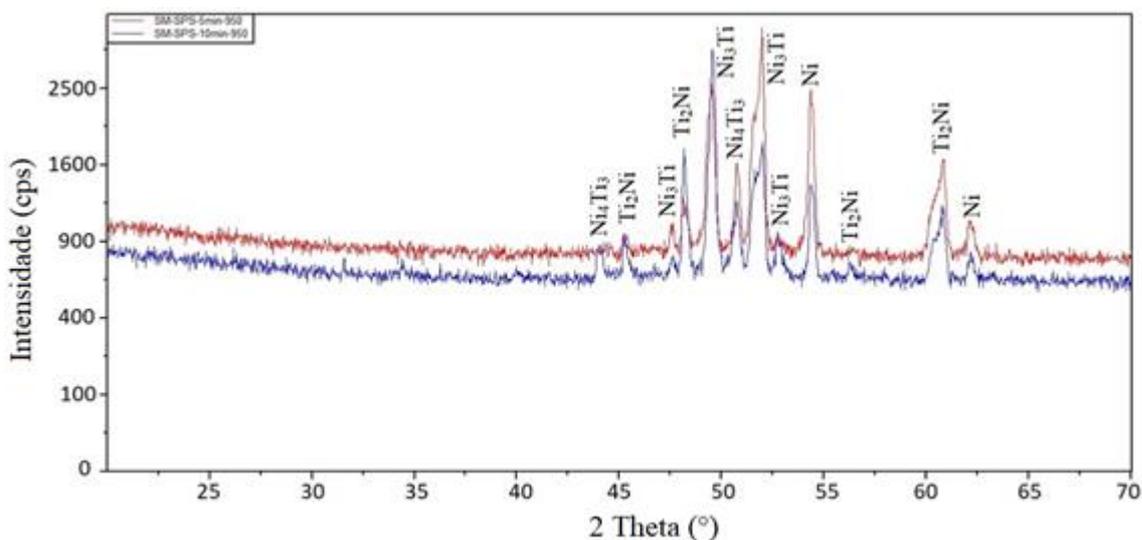


FIG. 4.47 DRX amostras SM-SPS-950°C (influência do tempo). SM-SPS-950°C-5min em vermelho e SM-SPS-950°C-10min em azul.

Nas amostras de *mechanical alloying*, o comportamento em resposta ao incremento do tempo a uma temperatura constante (FIG. 4.48 e FIG. 4.49) foi semelhante ao observado nas amostras de simples mistura sinterizadas a 850°C. Ou seja, a uma mesma temperatura, incrementando o tempo de processamento em 5 minutos, esse aumento não gerou alterações

significativas nas fases presentes em decorrência de novas deformações da rede frente ao maior tempo de exposição à temperatura de sinterização e à carga aplicada, sendo assim observadas as seguintes fases para as amostras MA-SPS-850°C-5min, MA-SPS-850°C-10min, MA-SPS-950°C-5min e MA-SPS-950°C-10min: permanência de Ni e Ti individuais; austenita B2; martensita B19'; Ni<sub>3</sub>Ti; e, pequena presença de TiO<sub>2</sub> como evidenciado na análise de EDS (FIG. 4.42).

Semelhante ao apontado para a amostra MA-VAR, como a mistura dos pós foi feita para a obtenção de uma liga equiatômica, a formação de B19' não era esperada. Este fato pode estar associado à significativa fração volumétrica de segunda fase rica em níquel, que ao remover níquel da matriz metálica faz com que a matriz se enriqueça em titânio e desloque a temperatura de início de transformação martensítica ( $M_i$ ) para uma temperatura superior a ambiente, mas mantendo a temperatura de término da transformação martensítica ( $M_f$ ) abaixo da temperatura ambiente, ocasionando assim a formação de B19' e coexistência com a fase B2.

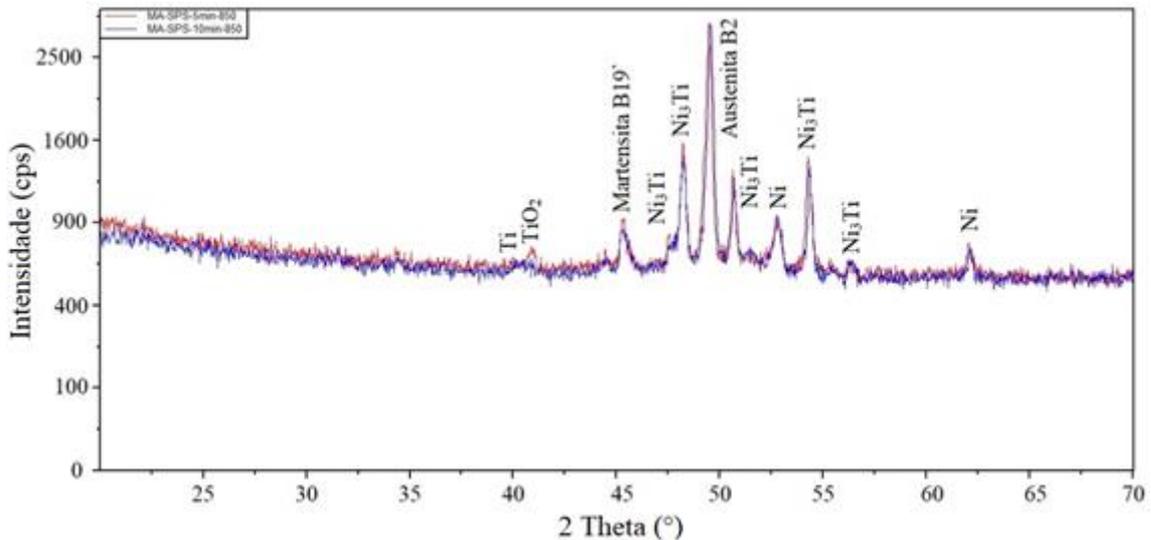


FIG. 4.48 DRX amostras MA-SPS-850°C (influência do tempo). MA-SPS-850°C-5min em vermelho e MA-SPS-850°C-10min em azul.

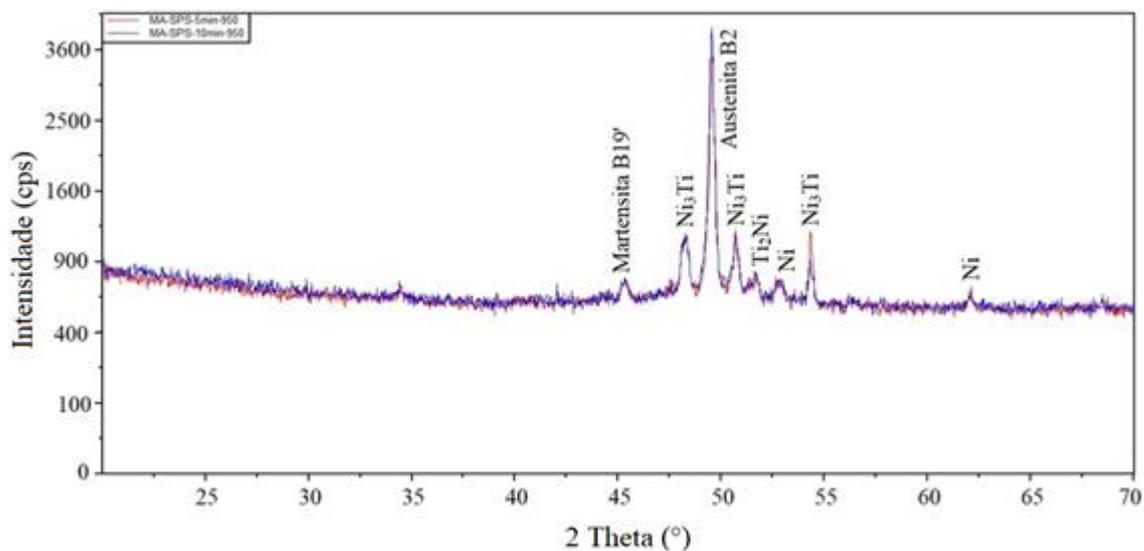


FIG. 4.49 DRX amostras MA-SPS-950°C (influência do tempo). MA-SPS-950°C-5min em vermelho e MA-SPS-950°C-10min em azul.

No que se refere à presença das fases austenita B2,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , as fases identificadas para as amostras de SPS oriundas do *mechanical alloying* são semelhantes às fases apresentadas no trabalho de VELMURUGAN *et al* (2019), que partindo de pós com dois tamanhos de partículas (10 e 45  $\mu\text{m}$ ) sinterizaram as amostras a 900 °C. Os difratogramas obtidos foram evidenciados na FIG. 4.50. As fases intermetálicas como  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  podem ser formadas durante a consolidação da liga NiTi e podem afetar a composição da liga vinculada a matriz de NiTi que venha se formar, porém, de acordo com VELMURUGAN *et al* (2019), a redução do tamanho de partícula e o aumento da temperatura de sinterização contribuíram para a decomposição acelerada da liga NiTi em  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

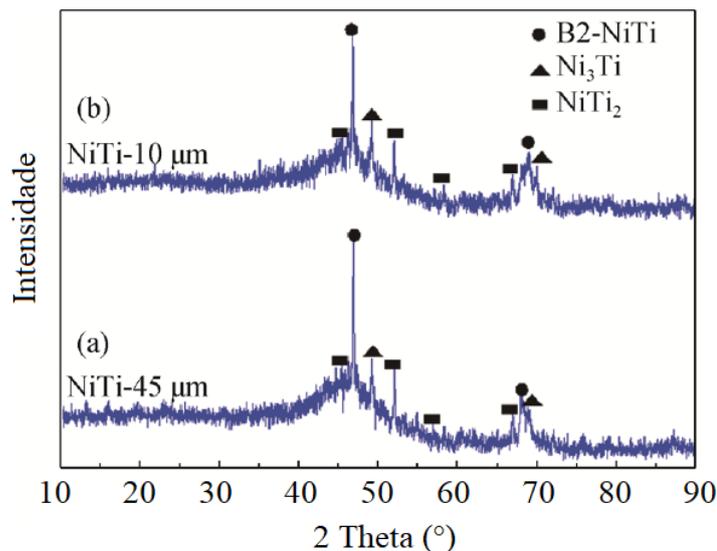


FIG. 4.50 Perfis de difração de raio X das amostras de NiTi por SPS a 900 °C com a) 45  $\mu\text{m}$  e b) 10  $\mu\text{m}$  (VELMURUGAN *et al.*, 2019).

Em referência ao trabalho de SHEARWOOD *et al.* (2005), os quais produziram amostras por SPS em quatro temperaturas (700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C) partindo de pó nanométrico em razão equiatômica obtido de um fio de NiTi, foi possível observar semelhanças com os resultados obtidos para as amostras de SPS partindo do pó de *mechanical alloying* (FIG. 4.48 e FIG. 4.49). Como evidenciado no difratograma (FIG. 4.51) o pó nanométrico era cristalino e composto por 2 fases (austenita e martensita), sem a presença aparente de  $\text{TiO}_2$ . Em todas as condições de sinterização o resultado de DRX indicou a presença de fases intermediárias como  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e, as fases austenita B2 e martensita B19'.

De acordo com SHEARWOOD *et al.* (2005), embora o tempo de sinterização tenha sido de apenas 5 min a alta temperatura de sinterização promoveu significativa interdifusão de átomos de Ni e de Ti no estado sólido, do que inicialmente eram regiões de Ti e de Ni puros, e levou à formação de diferentes fases intermetálicas.

Assim, observou-se uma distinção dos resultados nesta tese e no trabalho de SHEARWOOD *et al.* (2005) no que se refere à presença remanescente de Ni e Ti, possivelmente em virtude dos tamanhos de partícula e geometria do Ti HDH, de modo que os tempos e temperaturas considerados nessa tese não foram efetivos o suficiente para promover a completa interdifusão das partículas de Ni e Ti na matriz NiTi.

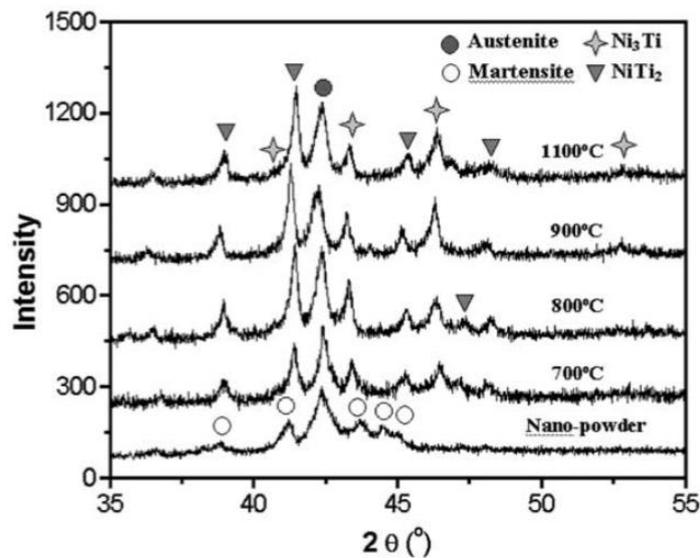


FIG. 4.51 Resultados de DRX de pó nanométrico e amostras de NiTi sinterizadas de em diferentes temperaturas (SHEARWOOD *et al.*, 2005).

No sentido de avaliar o efeito da temperatura, para as amostras de SM foi observado um deslocamento entre alguns picos obtidos nas amostras a 850 °C com as amostras a 950 °C, fato este que pode estar associado à ação de tensão sobre as fases presentes, de modo que o incremento de temperatura acarretou em uma deformação da rede. Esse fato também pode ter sido favorecido pelo mecanismo de simples mistura, o qual não foi suficiente para promover uma maior interação das partículas de Ni e Ti. Ou seja, a simples deposição superficial de partículas de Ni nas partículas de Ti torna-se mais suscetível aos efeitos da temperatura do que as regiões lamelares de Ni+Ti formadas por *mechanical alloying*. Para as amostras de *mechanical alloying*, a temperatura não impactou na formação de fases distintas, apenas interferiu nas intensidades dos picos formados.

#### 4.2.3.5 Ultramicrodureza Instrumentada - SPS

Como evidenciado nas micrografias oriundas das análises conduzidas por MEV

FIG. 4.32 a FIG. 4.39), as amostras de SPS apresentaram regiões com diferentes tonalidades dos grãos, rugosidade e relevo. Por esta razão, foram realizadas 10 indentações em cada uma dessas regiões, como ilustrado nas FIG. 4.52 e FIG. 4.53. Para análise comparativa, foram considerados os somatórios das indentações e as respectivas médias e erros associados, bem como o desvio padrão.

Com base nos resultados das análises anteriores, foram selecionadas para o ensaio de ultramicrodureza as condições de SPS que apresentaram maior tendência de formação da liga NiTi homogênea para cada condição de mistura. Portanto, foram submetidas aos ensaios as amostras SM-SPS-950°C-10min e MA-SPS-950°C-10min.

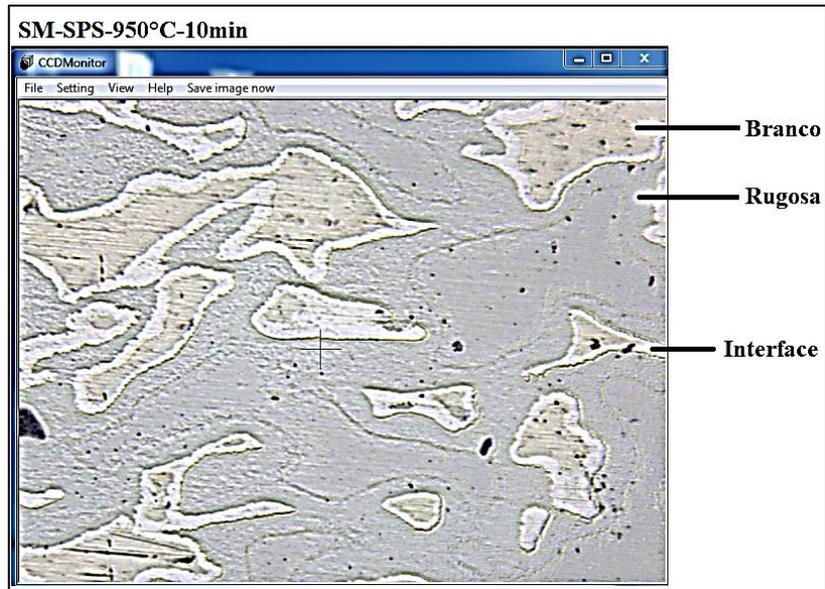


FIG. 4.52 Regiões para medições de ultramicrodureza – SM-SPS-950°C-10min.

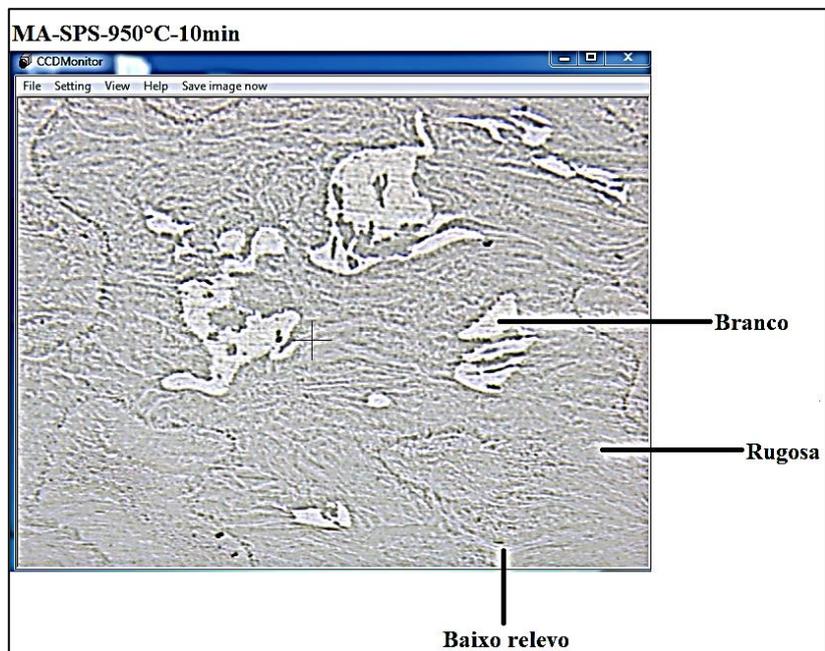


FIG. 4.53 Regiões para medições de ultramicrodureza – MA-SPS-950°C-10min.

Com base nos gráficos da FIG. 4.54 foi possível observar os resultados das três regiões da amostra SM-SPS-950°C-10min, de tal maneira que a região chamada de “branco” apresentou os menores valores de dureza em comparação as demais regiões, “rugosa” e “interface. Com apoio dos dados organizados na TAB. 4.6 foi possível constatar que:

- Em sendo a dureza HT115 medida após a remoção do indentador a partir das dimensões da impressão do indentador na superfície da amostra e sendo inversamente proporcional ao quadrado da altura média do triângulo formado pela impressão do indentador na superfície da amostra (EQ 3.1), tem-se que como o valor médio de L para região de “branco” foi superior às regiões “rugosa” e “interface” em 5,12  $\mu\text{m}$  e 6,14  $\mu\text{m}$ , respectivamente, resultou em um HT115 inferior aos demais (197,61  $\text{N/mm}^2$ ), seguido pelo HT115 da região “rugosa” (528,80  $\text{N/mm}^2$ ) e da região “interface” (697,22  $\text{N/mm}^2$ );
- Como dureza dinâmica elastoplástica (DHT115-1) é inversamente proporcional ao quadrado da profundidade máxima da indentação ( $h_{\text{máx}}$ ), EQ 3.2, tem-se que a observância dos valores médios de  $h_{\text{máx}}$  em ordem decrescente das regiões de “branco” à “interface” evidenciam o impacto na dureza dinâmica elastoplástica, de modo que na região de “interface” DHT115-1 foi maior (697,22  $\text{N/mm}^2$ ) do que nas demais regiões haja vista o seu menor valor médio de profundidade máxima ( $h_{\text{máx}} = 1,39 \mu\text{m}$ ), seguido pela região “rugosa” (DHT115-1 = 279,77  $\text{N/mm}^2$ ) e “branco” (DHT115-1 = 144,87  $\text{N/mm}^2$ );
- Com relação a dureza dinâmica plástica (DHT115-2), a região de “branco” apresentou valores significativamente menores em comparação às regiões da “interface” e “rugosa”, da ordem de 24,91% e 20,93%, respectivamente. Como DHT115-2 é inversamente proporcional ao quadrado de  $h_r$ , tem-se que o menor valor de DHT115-2 (220,55  $\text{N/mm}^2$ ), em comparação às demais regiões da amostra SM-SPS-950°C-10min, decorre de seu maior  $h_r$  (0,25  $\mu\text{m}$ ); a região “rugosa” apresentou DHT115-2 superior à da região “interface”, porém também evidenciou maior desvio para o ensaio. Neste sentido, ao avaliar os erros para cada região foi possível constatar interseção entre os valores mínimo e médio de  $h_r$  da região “rugosa” (1  $\mu\text{m}$  – 1,05  $\mu\text{m}$ ) com os valores médio e máximo de  $h_r$  da região “interface” (0,99  $\mu\text{m}$  – 1,02  $\mu\text{m}$ ), o que sugere que os valores de DHT115-2 entre essas regiões não são significativamente diferentes.
- Como L e  $h_{\text{máx}}$  da região de “branco” foram maiores do que os das regiões “rugosa” e “interface”, a região de “branco” apresentou menor resistência à indentação, sendo,

portanto, mais macia do que as demais; e, como a diferença entre os valores de  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_r$  ( $0,30 \mu\text{m}$ ) para a região de “branco” é inferior à diferença entre estes valores da região “rugosa” ( $0,53 \mu\text{m}$ ) e “interface” ( $0,40 \mu\text{m}$ ), pode-se assim inferir que a região de “branco” apresentou uma menor capacidade de retorno elástico;

- Apesar das durezas HT115 e DHT115-2 referenciarem a dureza à indentação do material sem efeitos da deformação elástica, é notório o efeito da anisotropia na dimensão da cavidade da indentação resultante, uma vez que  $L$  é muito maior que  $h_r$ , refletindo assim numericamente na diferença dos valores destas durezas;
- Os valores de DHT115-1 em comparação aos valores de DHT115-2 foram menores para as três regiões da amostra. Isso se justifica pelo fato de que DHT115-1 leva em consideração o valor da profundidade de indentação aliada às deformações elástica e plástica em conjunto ( $h_{m\acute{a}x}$ );
- Sendo a dureza de indentação ( $H_{it}$ ) inversamente proporcional à área de projeção do indentador, tem-se que uma maior área de projeção ( $A_p$ ), onde esta última é diretamente proporcional ao quadrado da profundidade de contato ( $h_c$ ). Valor este que retrata a profundidade limítrofe para início da deformação plástica durante o progresso da penetração do indentador, tem-se que matematicamente o valor de  $h_c$  é resultado da diferença entre  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_r$  com efeito da geometria do indentador representada pela constante  $\varepsilon$ , como indicado nas EQ 3.4 a EQ 3.6. Assim, quanto maior o valor de  $A_p$ , maiores serão as tensões associadas ao início da deformação plástica no material que são representadas por menores valores de  $H_{it}$ , e vice-versa. Com isto, para análise de  $H_{it}$ , quanto à dureza da indentação, que está associada ao início da deformação plástica, deve-se ter numericamente uma interpretação inversa as demais durezas (HT115, DHT115-1 e DHT115-2). Ou seja, quanto menor o valor de  $H_{it}$  mais resistente é o material ao início da deformação plástica, e vice-versa. Assim, o fato de  $H_{it}$  da região de “branco” ser inferior em  $3.451,14 \text{ N/mm}^2$  da região “rugosa” e  $4.378,79 \text{ N/mm}^2$  da região de “interface” indica que a profundidade de contato verificada por essa região foi maior do que na região “rugosa” e de “interface”, o que reflete em uma maior área de projeção e conseqüentemente mais resistente é a região “branco” ao início da deformação plástica. Com isso, as regiões indentadas da região de “branco” iniciaram sua deformação plástica a uma profundidade maior do que às demais regiões, tendo, portanto, uma tensão de escoamento plástico superior ao apresentado pelas regiões “rugosa” e de “interface”;

- Como a diferença entre os valores médios de  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_f$  reflete em parte dos cálculos para estimar a dureza de indentação, tem-se que o fato da diferença entre os valores de  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_f$  ( $0,53 \mu\text{m}$ ) da região “rugosa” SM-VAR ser superior à diferença entre estes valores ( $0,4 \mu\text{m}$ ) para a região da “interface” e região de “branco” ( $0,3 \mu\text{m}$ ), pode-se assim inferir que a região “rugosa” apresenta uma maior capacidade de retorno elástico;
- Como o módulo de indentação ( $E_{it}$ ) está relacionado à área de projeção do indentador e à rigidez elástica da amostra na região indentada, como indicado na EQ 3.7, então valores inferiores de  $E_{it}$  indicam módulo de elasticidade de valores inferiores, ou seja, menor rigidez elástica e menor profundidade de contato ( $h_c$ ). Por esta perspectiva e sendo  $E_{it}$  função da rigidez elástica da amostra, tem-se que o fato de  $E_{it}$  da região de “interface” ser maior do que as demais regiões (em  $21.947 \text{ N/mm}^2$  da região “branco” e  $22.063 \text{ N/mm}^2$  da “rugosa”) indica que essa região apresenta maior rigidez elástica;

Com apoio da análise no MEV/EDS, quanto a morfologia e microanálise composicional elementar, da microestrutura da amostra SM-SPS-950°C-10min, (FIG. 4.41- letra d e FIG. 4.43 – letra d), é possível compreender que as regiões identificadas no ensaio de ultramicrodureza são:

- Região “branco”: composta majoritariamente por Ti com baixo percentual de Ni (solução sólida de Ti com pequena parte de soluto de Ni);
- Região de “interface”: representa a camada de liga com gradiente de Ni e Ti;
- Região “rugosa”: rica em Ni com baixo percentual de Ti (solução sólida de Ni com pequena parte de soluto de Ti).

Dessa maneira, para avaliar comparativamente os resultados da amostra SM-SPS-950°C-10min que mais se aproximam dos resultados da amostra SM-VAR, considera-se a região de “interface” (FIG. 4.52) por evidenciar a camada de liga com gradiente de Ni e Ti. A amostra SM-VAR apresentou, em linhas gerais, dureza inferior ao observado na região de “interface” da amostra SM-SPS-950°C-10min, aproximando desta região apenas na dureza dinâmica plástica (como evidenciado na FIG. 4.54).

Neste cenário, embora não tenha sido verificado nas micrografias em MEV (FIG. 4.35) e na análise de DRX (FIG. 4.47) a formação da liga NiTi na amostra SM-SPS-950°C-10min, a presença mais significativa dos precipitados  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  nesta amostra pode ter contribuído para os valores superiores de HT115, DHT115-1, DHT115-2, Hit e Eit em comparação à amostra SM-VAR.

Com apoio dos dados organizados na

TAB. 4.7 e dos gráficos na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** que evidenciam os resultados obtidos no ensaio de ultramicrodureza da amostra MA-SPS-950°C-10min, foi possível constatar que:

- Para a amostra MA-SPS-950°C-10min a região intitulada “branco” apresentou comportamento oposto ao observado na região de “branco” da amostra SM-SPS-950°C-10min, de tal maneira a apresentar valores de HT115, DHT115-1, DHT115-2, Hit e Eit superiores aos verificados nas regiões “rugosa” e “baixo relevo”;
- Para a dureza HT115 as regiões analisadas apresentaram valores crescentes no sentido da região de “baixo relevo” para a região de “branco”, de tal maneira que esta última apresentou uma média 267,96 N/mm<sup>2</sup> superior à média da região “rugosa” e, 275,69 N/mm<sup>2</sup> superior à região de “baixo relevo”. Como HT115 é inversamente proporcional ao quadrado da altura média do triângulo formado pela impressão do indentador na superfície da amostra (EQ 3.1), verifica-se, portanto, que o menor valor médio de L para região de “branco”, inferior as regiões “rugosa” e “baixo relevo” em 1,35 µm e 1,41 µm, respectivamente, resultou em um HT115 superior aos demais (819,76 N/mm<sup>2</sup>), seguido pelo HT115 da região “rugosa” (551,80 N/mm<sup>2</sup>) e da região “baixo relevo” (544,07 N/mm<sup>2</sup>);
- Em valores absolutos, a região de “branco” apresentou uma dureza dinâmica elastoplástica (DHT115-1) superior em 149,13 N/mm<sup>2</sup> e 147,58 N/mm<sup>2</sup> das regiões “rugosa” e “baixo relevo”. Como DHT115-1 é inversamente proporcional ao quadrado da profundidade máxima da indentação (h<sub>máx</sub>), tem-se que os valores mais elevados de DHT115-1 são obtidos para os menores valores de h<sub>máx</sub>. Assim, pode-se constatar na
- TAB. 4.7 que h<sub>máx</sub> da região de “branco” foi inferior à profundidade máxima de indentação da região “rugosa” e de “baixo relevo” em 0,27 µm e 0,26 µm, respectivamente. Logo, DHT115-1 da região de “branco” superior à região “rugosa” e de “interface” em 149,13 N/mm<sup>2</sup> e 147,58 N/mm<sup>2</sup>, respectivamente, justifica-se pelas diferenças dos valores médios de h<sub>máx</sub>;
- Como as regiões “rugosa” e “baixo relevo” apresentaram interseções entre os valores de L e hr, considerando a incorporação dos respectivos erros, isto pode ter ocasionado a proximidade entre os valores médios de HT115 e DHT115-1 dessas regiões;
- Como a dureza dinâmica plástica (DHT115-2) é inversamente proporcional ao quadrado de hr (EQ 3.3), que representa o ponto de interseção da reta tangente com a curva de descarregamento a partir de F<sub>máx</sub> com o eixo horizontal vinculado à profundidade de

indentação, tem-se que o valor médio de DHT115-2 é medido por meio da estimativa da profundidade de indentação em função da condição de retorno elástico perfeito. Assim, tem-se que menores valores médios de DHT115-2 estão associados à valores maiores de  $h_r$ . Logo, como o valor médio de  $h_r$  da região de “branco” (0,84  $\mu\text{m}$ ) é inferior aos valores de  $h_r$  das demais regiões (1,05  $\mu\text{m}$  para região “rugosa”; e, 0,99  $\mu\text{m}$  para a região de “baixo relevo”), a região de “branco” apresentou maior valor de DHT115-2;

- Como os valores médios de  $L$  e  $h_{m\acute{a}x}$  da região de “branco” foram menores do que os das regiões “rugosa” e “baixo relevo”, a região de “branco” apresentou maior resistência à indentação, sendo assim menos macia do que as demais; e, como a diferença entre os valores de  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_r$  (0,40  $\mu\text{m}$ ) para a região de “branco” é inferior à diferença entre estes valores das regiões “rugosa” (0,46  $\mu\text{m}$ ) e “baixo relevo” (0,51  $\mu\text{m}$ ), pode-se assim inferir que a região de “branco” apresentou uma menor capacidade de retorno elástico;
- Apesar das durezas HT115 e DHT115-2 referenciarem a dureza à indentação do material sem efeitos da deformação elástica, é notório o efeito da anisotropia na dimensão da cavidade da indentação resultante, uma vez que  $L$  é muito maior que  $h_r$ , refletindo assim numericamente na diferença dos valores destas durezas;
- Os valores de DHT115-1 em comparação aos valores de DHT115-2 foram menores para as três regiões da amostra MA-SPS-950°C-10min, visto que DHT115-1 leva em consideração o valor da profundidade de indentação aliada às deformações elástica e plástica em conjunto ( $h_{m\acute{a}x}$ );
- Para análise de  $H_{it}$  quanto à dureza da indentação, que está associada ao início da deformação plástica, deve-se ter numericamente uma interpretação inversa as demais durezas (HT115, DHT115-1 e DHT115-2). Ou seja, quanto menor o valor de  $H_{it}$  mais resistente é o material ao início da deformação plástica, e vice-versa. Assim, o fato de  $H_{it}$  da região de “branco” ser superior em 3.003,81  $\text{N}/\text{mm}^2$  da região “rugosa” e 2.573,87  $\text{N}/\text{mm}^2$  da região de “baixo relevo” indica que a profundidade de contato verificada por essa região foi menor do que na região “rugosa” e de “baixo relevo”, o que reflete em uma menor área de projeção e conseqüentemente menos resistente é a região “branco” ao início da deformação plástica. Com isso, as regiões indentadas da região de “branco” iniciaram sua deformação plástica a uma profundidade menor do que às demais regiões, tendo, portanto, uma tensão de escoamento plástico inferior ao apresentado pelas regiões “rugosa” e de “interface”;

- Como a diferença entre os valores médios de  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_r$  reflete na dureza de indentação, tem-se que as interseções (considerando os respectivos erros) entre os valores  $h_r$  da região “rugosa” (0,99  $\mu\text{m}$  – 1,05  $\mu\text{m}$  - 1,11  $\mu\text{m}$ ) e os valores  $h_r$  da região “baixo relevo” (0,94  $\mu\text{m}$  - 0,99  $\mu\text{m}$  – 1,04  $\mu\text{m}$ ), foram suficientes para que  $H_{it}$  da região “baixo relevo” fosse superior à região “rugosa”;
- Como o módulo de indentação ( $E_{it}$ ) está relacionado à área de projeção do indentador e à rigidez elástica da amostra na região indentada, como indicado na EQ 3.7, então valores inferiores de  $E_{it}$  indicam módulo de elasticidade de valores inferiores, ou seja, menor rigidez elástica e menor profundidade de contato ( $h_c$ ). Por esta perspectiva e sendo  $E_{it}$  função da rigidez elástica da amostra, tem-se que o fato de  $E_{it}$  da região de “branco” ser maior do que as demais regiões (em 28.063 N/mm<sup>2</sup> da região “rugosa” e 32.537 N/mm<sup>2</sup> de “baixo relevo”) indica que essa região apresenta maior rigidez elástica.

Com apoio da análise no MEV/EDS, quanto a morfologia e microanálise composicional elementar, da microestrutura da amostra MA-SPS-950°C-10min, (FIG. 4.42- letra d e FIG. 4.44 – letra d), é possível compreender que as regiões identificadas no ensaio de ultramicrodureza são:

- Região “branco”: composta por Ti com significativo percentual de Ni (solução sólida de Ti com soluto de Ni) que gera endurecimento em solução sólida do Ti;
- Região de “rugosa”: representa a camada de liga com gradiente de Ni e Ti;
- Região “baixo relevo”: rica em Ni com percentual de até aproximadamente 30%át Ti (solução sólida de Ni com parte de soluto de Ti).

Dessa maneira, para avaliar comparativamente os resultados da amostra MA-SPS-950°C-10min que mais se aproximam dos resultados da amostra MA-VAR, considera-se a região “rugosa” (FIG. 4.53) por evidenciar a camada de liga com gradiente de Ni e Ti.

Com apoio dos gráficos comparativos dispostos na FIG. 4.55, foi possível observar que, com exceção dos valores de  $H_{T115}$  e  $E_{it}$ , existem interseções entre os demais resultados das amostras MA-VAR e MA-SPS-950°C-10min ao considerar os valores médios e os erros atribuídos. Isto evidencia que as respostas dessas amostras ao ensaio de ultramicrodureza se aproximaram. Este fato pode estar associado ao fenômeno observado nas micrografias oriundas da análise no MEV (FIG. 4.39) da gradativa redução da espessura das regiões lamelares na microestrutura, que são de elementos puros intercalados (Ni e Ti) para ter entre as lamelas destas regiões um gradiente composicional entre elementos envolvidos (camada de liga),

evoluindo em direção ao objetivo do trabalho de formar uma matriz metálica constituída primeiro por intermetálicos  $Ni_xTi_y$  até a condição pretendida de NiTi, aproximando-se portanto da condição da amostra MA-VAR.

TAB. 4.6 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra SM-SPS-950°C-10min.

SM-SPS-950°C-10min		L	h <sub>máx</sub>	h <sub>r</sub>	HT 115	DHT115-1	DHT115-2	Hit	Eit
Região	Valor	[μm]	[μm]	[μm]	[N/mm <sup>2</sup> ]				
Branco	Média	12,874	2,22	1,92	197,61	144,87	220,55	1972,38	50169,00
	Desvio Padrão	1,508	0,24	0,25	50,08	34,01	74,13	541,14	6109,93
	Erro	0,954	0,15	0,16	31,68	21,51	46,89	342,25	3864,26
Rugosa	Média	7,75	1,58	1,05	528,80	279,77	1053,78	5423,52	50053,00
	Desvio Padrão	0,44	0,09	0,08	58,34	28,49	163,33	669,52	4501,16
	Erro	0,28	0,05	0,05	36,90	18,02	103,30	423,40	2846,79
Interface	Média	6,73	1,39	0,99	697,22	358,68	885,37	6351,17	72116,00
	Desvio Padrão	0,30	0,06	0,05	59,56	28,71	71,95	597,58	4855,57
	Erro	0,19	0,04	0,03	37,67	18,15	45,51	377,94	3070,93

TAB. 4.7 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra MA-SPS-950°C-10min.

MA-SPS-950°C-10min		L [μm]	h <sub>máx</sub> [μm]	h <sub>r</sub> [μm]	HT 115 [N/mm <sup>2</sup> ]	DHT115-1 [N/mm <sup>2</sup> ]	DHT115-2 [N/mm <sup>2</sup> ]	Hit [N/mm <sup>2</sup> ]	Eit [N/mm <sup>2</sup> ]
Região	Valor								
Branco	Média	6,21	1,24	0,84	819,76	455,87	1361,43	8612,04	87372,00
	Desvio	0,31	0,06	0,08	73,77	46,03	377,16	1372,89	5912,15
	Padrão	0,20	0,04	0,05	46,66	29,11	238,54	868,29	3739,17
Rugosa	Média	7,56	1,51	1,05	551,80	306,74	1008,01	5608,23	59309,00
	Desvio	0,27	0,06	0,10	41,43	26,49	393,79	967,52	3533,09
	Padrão	0,17	0,04	0,06	26,21	16,76	249,05	611,91	2234,52
Baixo relevo	Média	7,62	1,50	0,99	544,07	308,29	1282,50	6038,17	54835,00
	Desvio	0,31	0,07	0,08	42,17	25,96	271,92	746,32	3043,42
	Padrão	0,20	0,04	0,05	26,67	16,42	171,98	472,01	1924,83

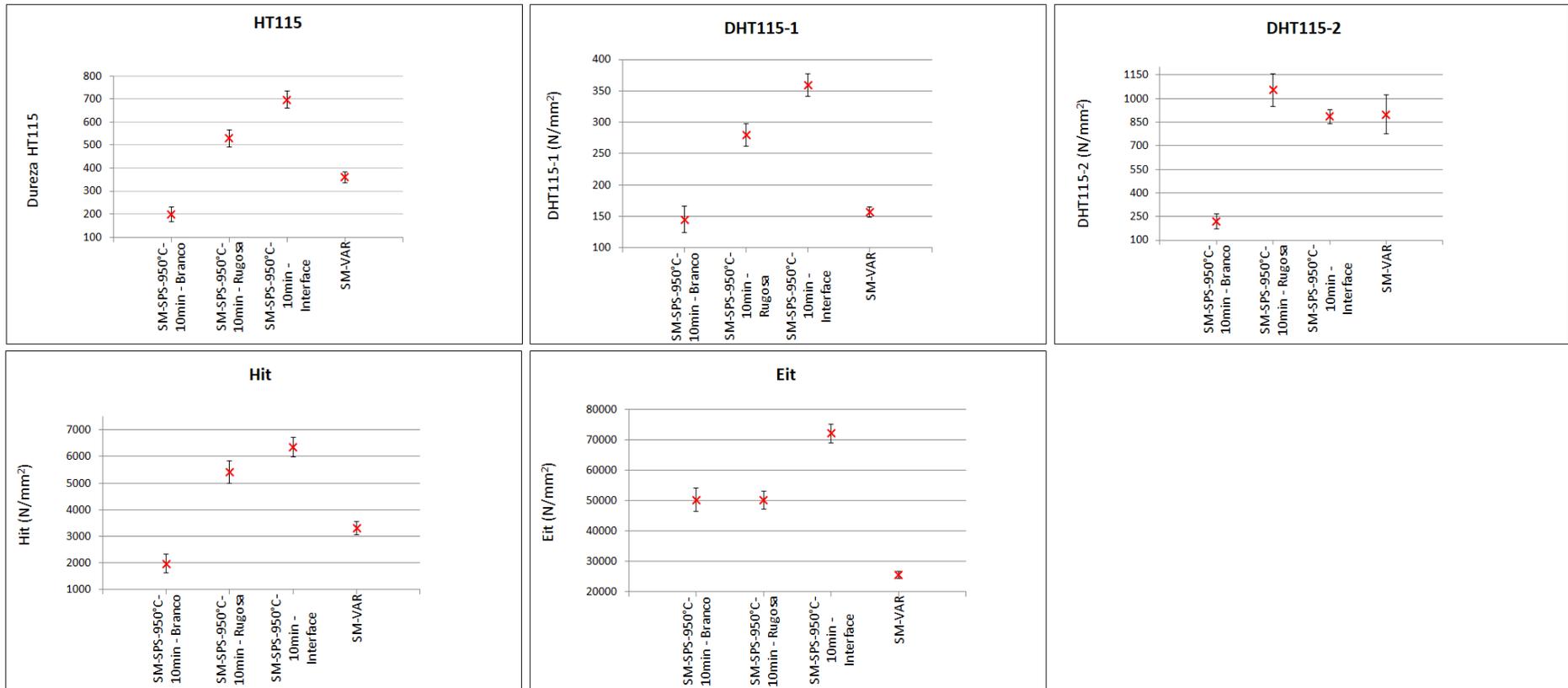


FIG. 4.54 Comparativo entre as médias das amostras SM-SPS-950°C-10min e SM-VAR.

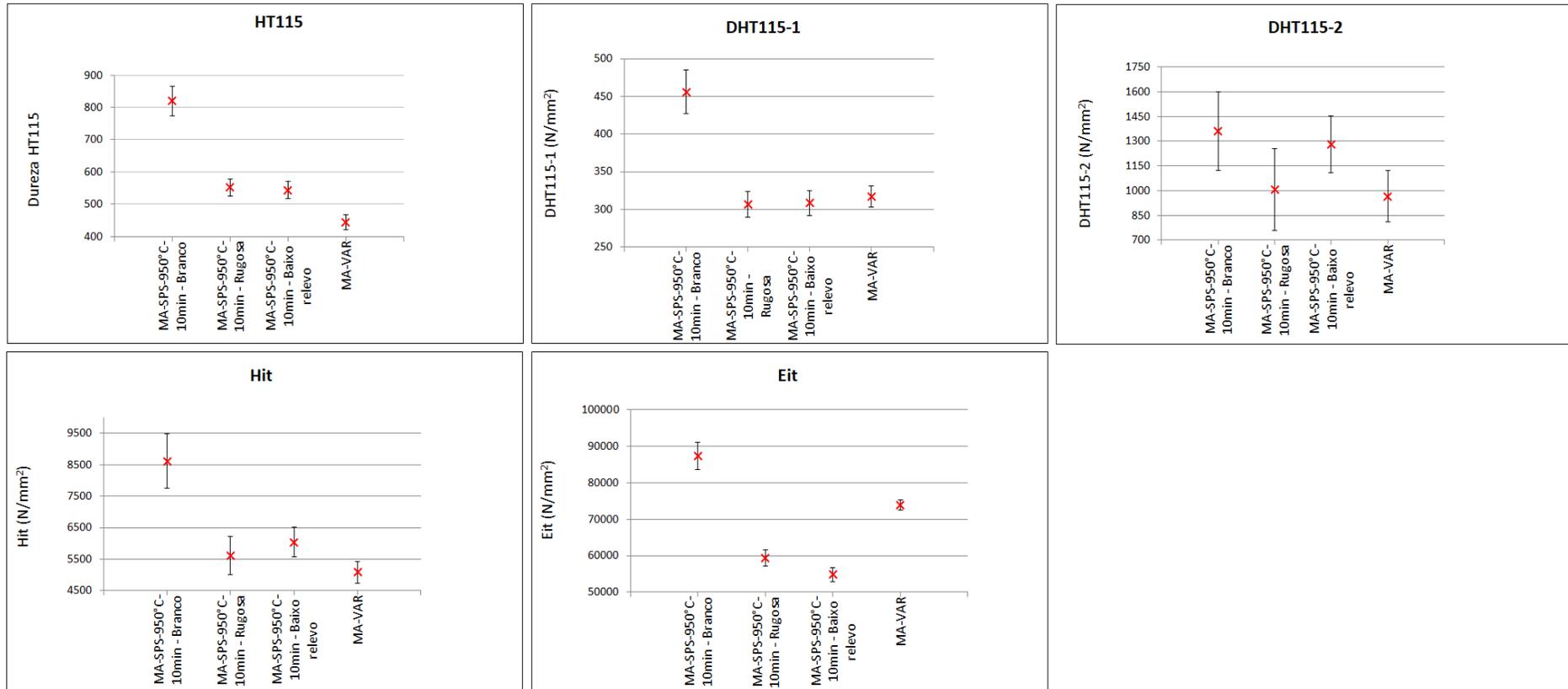


FIG. 4.55 Comparativo entre as médias das amostras MA-SPS-950°C-10min e MA-VAR.

#### 4.2.4 Sinterização Convencional - SC

##### 4.2.4.1 Densidade e Porosidade - SC

As micrografias obtidas por microscopia óptica indicaram a presença de poros nas amostras sinterizadas convencionalmente. Comparando inicialmente as amostras de simples mistura foi observada uma evolução na microestrutura no sentido de aparente redução dos poros (em tamanho e número) com incremento de temperatura, bem como uma tendência na formação de conexões entre os grãos. Na amostra sinterizada a 850 °C o maior espaço entre as partículas não permitiu a formação de uma matriz contínua (FIG. 4.56). A alta porosidade pode estar associada ao mecanismo de simples mistura que, somado à geometria irregular do Ti HDH e diferença de distribuição granulométrica entre pós de Ti HDH e de Ni, não contribuíram para a densificação da amostra na condição prévia a verde.

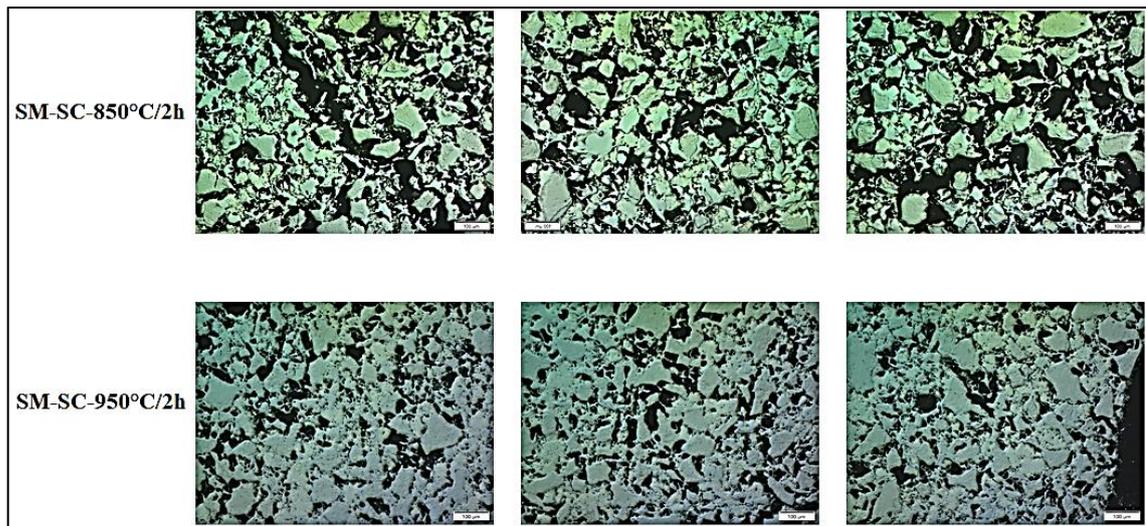


FIG. 4.56 Micrografias oriundas de microscopia óptica destacando em preto a porosidade presente nas amostras SM-SC-850°C/2h e SM-SC-950°C/2h.

Nas amostras de *mechanical alloying* (FIG. 4.57), também foi possível observar o efeito do incremento de temperatura na direção de formação de grãos interconectados, semelhante ao ocorrido nas amostras de simples mistura. No entanto, uma diferença considerável para as amostras de *mechanical alloying* foi a formação de grãos mais alongados, apresentando ainda considerável porosidade, porém tendendo à formação de uma matriz mais homogênea no formato.

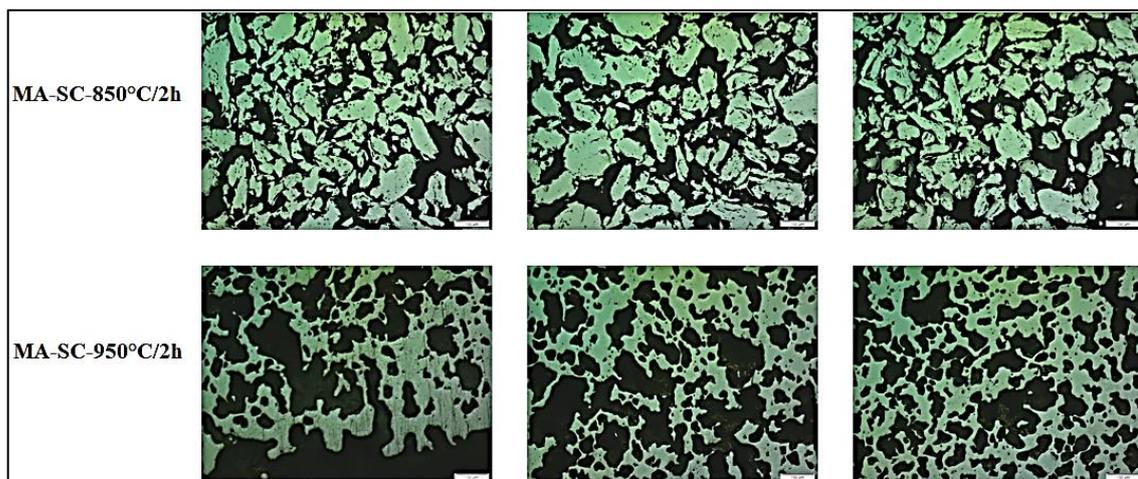


FIG. 4.57 Micrografias oriundas de microscopia óptica destacando em preto a porosidade presente nas amostras MA-SC-850°C/2h e MA-SC-950°C/2h.

Para análise de densidade das amostras de SM e MA sinterizadas convencionalmente, foram feitas novas compactações, cerca de 2 anos após as primeiras, e sinterizações a 850 °C e 950 °C destas misturas de pós guardadas neste período. Nesta oportunidade, observou-se que para ambas as condições de mistura e temperaturas, ocorreu oxidação, sendo mais expressiva a 950 °C na amostra de SM. Essa restrição também foi observada na literatura em trabalhos com sinterização convencional de pós mais finos, sendo verificada a necessidade de limitar a temperatura de sinterização a 980 °C em virtude da formação de óxidos que fundem a amostra. Nesta tese, esse efeito foi observado para uma temperatura 30 °C inferior, o que pode ser explicado pela oxidação superficial das partículas de pó e pela maior suscetibilidade à oxidação, mesmo que seja uma camada de óxido passivante do Ti HDH puro em relação ao níquel e do que na forma conjugada ao Ni na estrutura resultante do *mechanical alloying*.

A oxidação das amostras também pode estar associada à condição de operação do forno durante o processamento, uma vez que foi observada a instabilidade do regulador de pressão do gás argônio. Sendo assim, a sinterização pode ter ocorrido com fluxo instável de argônio, não resultando em uma operação com baixa concentração de oxigênio.

Os resultados das análises de densidade das amostras de sinterização convencional foram dispostos na TAB. 4.8. As densidades das amostras SM-SC-850°C-2h, MA-SC-850°C-2h e MA-SC-950°C-2h foram próximas ao valor teórico da liga NiTi (6,45 g/cm<sup>3</sup>). Para a amostra de SM-SC-950°C-2h, foram feitas 4 tentativas de análise e não foi possível determinar a densidade por meio desse ensaio. Este fato pode estar associado à fusão superficial da amostra, relatada anteriormente, e que também pode ter contribuído para a pequena diferença observada

entre as amostras de MA sinterizadas a 850 °C e 950 °C, uma vez que o esperado era obter maior densidade em maior temperatura. Sendo importante destacar que as amostras prensadas e sinterizadas especificamente para os ensaios de picnometria foram preparadas quase 2 anos depois das sinterizações das amostras nas mesmas condições para as demais caracterizações (MO, MEV, DRX e ultramicrodureza). Em função da reatividade do Ti ao oxigênio, acentuada pela sua forma em pó, é bem possível que uma carga significativa de partículas de pó de Ti envoltas em  $Ti_xO_y$  tenha reduzido a temperatura limítrofe para sinterização do Ni-Ti sem fase líquida.

TAB. 4.8 Análise comparativa das densidades – amostras SC.

MATERIAL	DENSIDADE MÉDIA DO		MASSA MÉDIA [g]
	ENSAIO [g/cm <sup>3</sup> ]	VOLUME MÉDIO [cm <sup>3</sup> ]	
SM-SC-850°C-2h	6,2755	0,7743	4,8589
SM-SC-950°C-2h	-	-	4,6106
MA-SC-850°C-2h	6,6316	0,7414	4,9170
MA-SC-950°C-2h	6,4245	0,7017	4,5082

#### 4.2.4.2 Aspecto Microestrutural - SC

As análises das microestruturas no MEV foram realizadas em quatro amostras sinterizadas convencionalmente, com os códigos:

- SM-SC-850°C/2h
- SM-SC-950°C/2h
- MA-SC-850°C/2h
- MA-SC-950°C/2h

Com uso de aumentos gradativos no MEV foi possível observar em ambas as amostras originadas por simples mistura e sinterizadas convencionalmente (FIG. 4.58 e FIG. 4.59) a presença de ilhas de Ti (regiões mais escuras), circundadas por fases secundárias caracterizadas por tonalidades de cores (do preto ao cinza) que evidenciam o processo difusional, e regiões mais claras de predominância de Ni residual.

Para identificar as fases presentes nas interfaces das fases seria necessário aplicar técnicas com uso de MET e MEV/EBSD, as quais fogem ao escopo deste trabalho. Nesse sentido, seria possível analisar a eficiência tanto dos processos de mistura como dos parâmetros de

sinterização e comparar ao modelo conceitual (FIG. 4.60) dos estágios de sinterização em misturas grosseiras de NiTi apresentado por WHITNEY *et al.* (2009).

Nas amostras SM-SC-850°C-2h e SM-SC-950°C-2h, as morfologias dos grãos foram irregulares, com diferentes tamanhos, presenças significativas de poros e pouca homogeneidade. Estas características evidenciam que os parâmetros de sinterização não foram suficientes para promover a formação de uma matriz com grãos integrados, homogênea e com contornos de grãos bem definidos, o que pode ter ocorrido em virtude da característica do pó de simples mistura que não formou lamelas de Ni+Ti, ocorrendo a deposição de partículas de Ni sobre o Ti HDH e a própria geometria facetada do Ti HDH também pode ter contribuído.

Ao analisar o efeito do incremento de 100 °C na temperatura de sinterização nas amostras de SM (FIG. 4.59), houve pequena redução dos poros (em tamanho e número) sendo possível ainda observar regiões de vazios, heterogeneidades e a formação de ilhas de Ti dispersas.

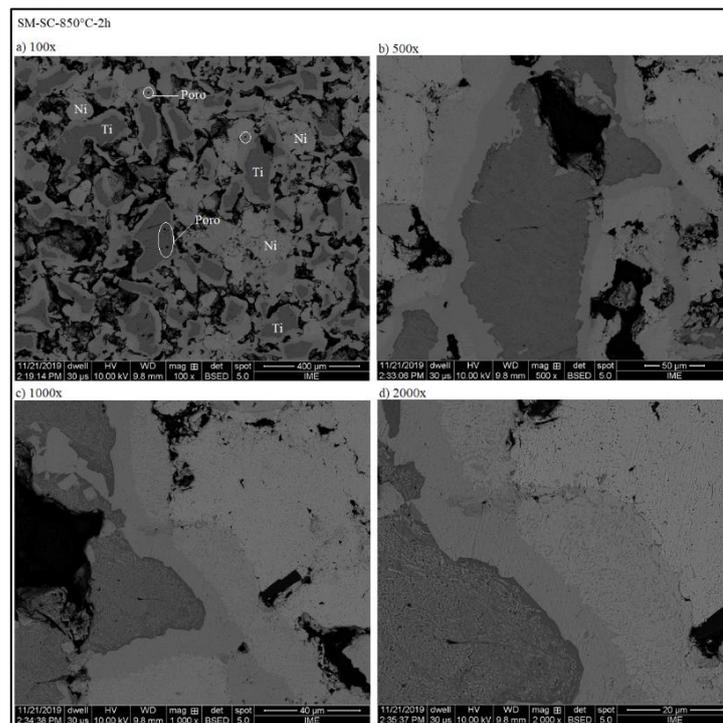


FIG. 4.58 Micrografias (MEV) da amostra SM-SC-850°C-2h com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 100x; b) 500x; c) 1000x; d) 2000x.

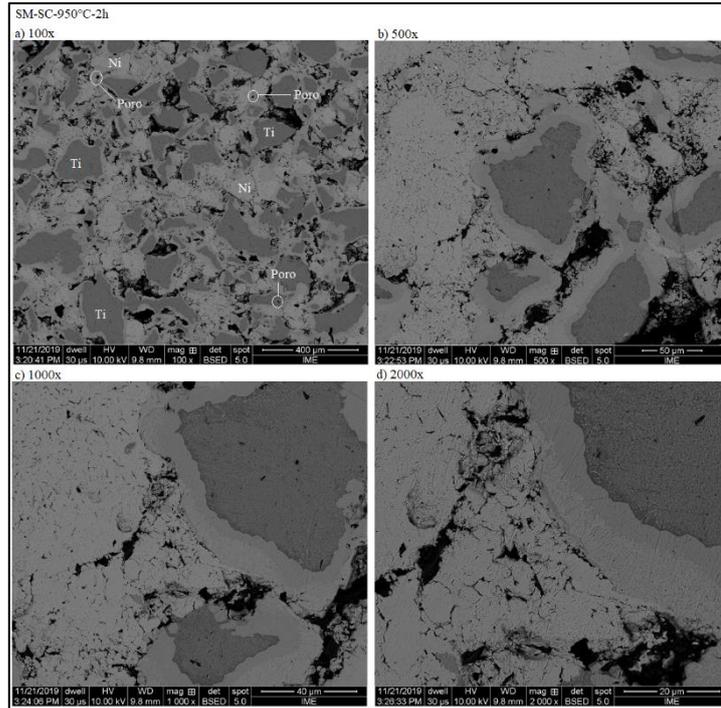


FIG. 4.59 Micrografias (MEV) da amostra SM-SC-950°C-2h com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 100x; b) 500x; c) 1000x; d) 2000x.

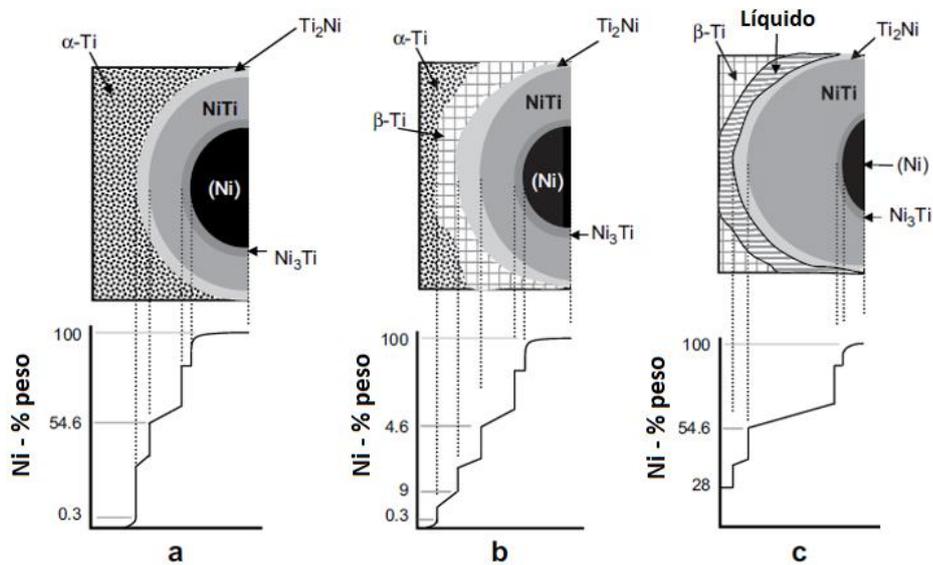


FIG. 4.60 Modelo dos estágios de sinterização de misturas grosseiras de Ni/Ti em temperaturas até 950 °C, a)  $T < 765$  °C, b)  $T = 850$  °C e, c)  $T = 950$  °C (WHITNEY *et al.*, 2009).

Pode-se observar na FIG. 4.61, letras (a) e (b), que as amostras sinterizadas a partir do pó misturado por *mechanical alloying* apresentaram significativa porosidade, mas evidenciaram a formação, ainda que não integral, de grãos interconectados, o que KHASHAYAR *et al.* (2017)

denominaram de poros interconectados. Com o incremento de 100 °C na temperatura de sinterização, a amostra MA-SC-950°C-2h (FIG. 4.61 b) manteve porosidade, porém apresentou significativa evolução na formação de grãos mais alongados, com regiões claras de interconectividade entre o que antes eram grãos dispersos.

Ao comparar as duas imagens de MEV com aumento de 50x das amostras MA-SC-850°C-2h e MA-SC-950°C-2h, apresentadas na FIG. 4.61, foi possível constatar que a temperatura de 850 °C no tempo considerado de 2h não foi suficiente para promover a formação de uma matriz com contornos de grão definidos e que cumprem sua função de vizinhança/limite entre grãos. Os grãos apresentaram tamanhos diversos, forma heterogênea e significativa porosidade. Para a temperatura de 950 °C verificou-se que o incremento de temperatura induziu a formação de uma matriz com porosidade significativa, mas que deixa clara a tendência de maior conectividade entre os grãos, por meio de uma maior eficiência no processo de coalescência dos grãos durante a sinterização.

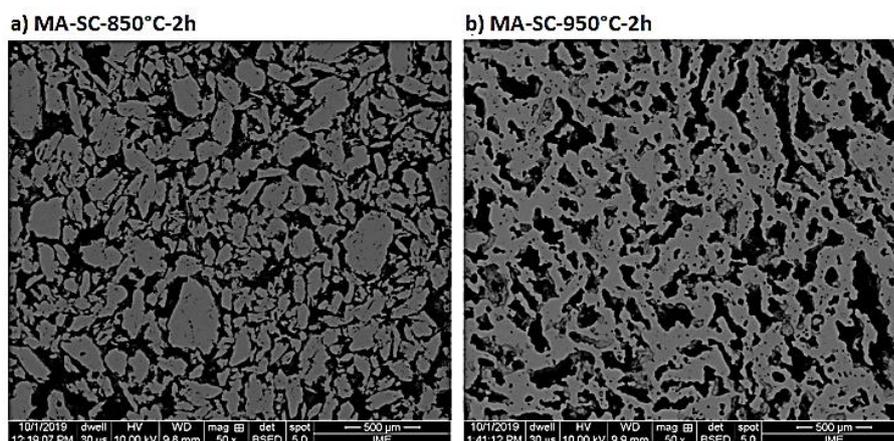


FIG. 4.61 Micrografias (MEV) das amostras a) MA-SC-850°C/2h; b) MA-SC-950°C-2h com uso do detector de elétrons retroespalhados.

Com aumentos superiores no MEV tanto para a amostra MA-SC-850°C-2h como para a MA-SC-950°C/2h, foi possível constatar a formação de lamelas (FIG. 4.62) semelhantes as observadas nas imagens de MEV do pó de MA (FIG. 4.11), bem como regiões mais claras que evidenciam maior percentual atômico de Ni (representado com Ni\* nas micrografias) e regiões mais escuras que não são compostas majoritariamente por Ti (representadas por Ni+Ti nas micrografias). Este resultado indica a possibilidade de formação do intermetálico NiTi com percentuais variando entre 40 e 60%át. Cabe ressaltar que em ambas as temperaturas foi possível observar a permanência de poros distribuídos na matriz.

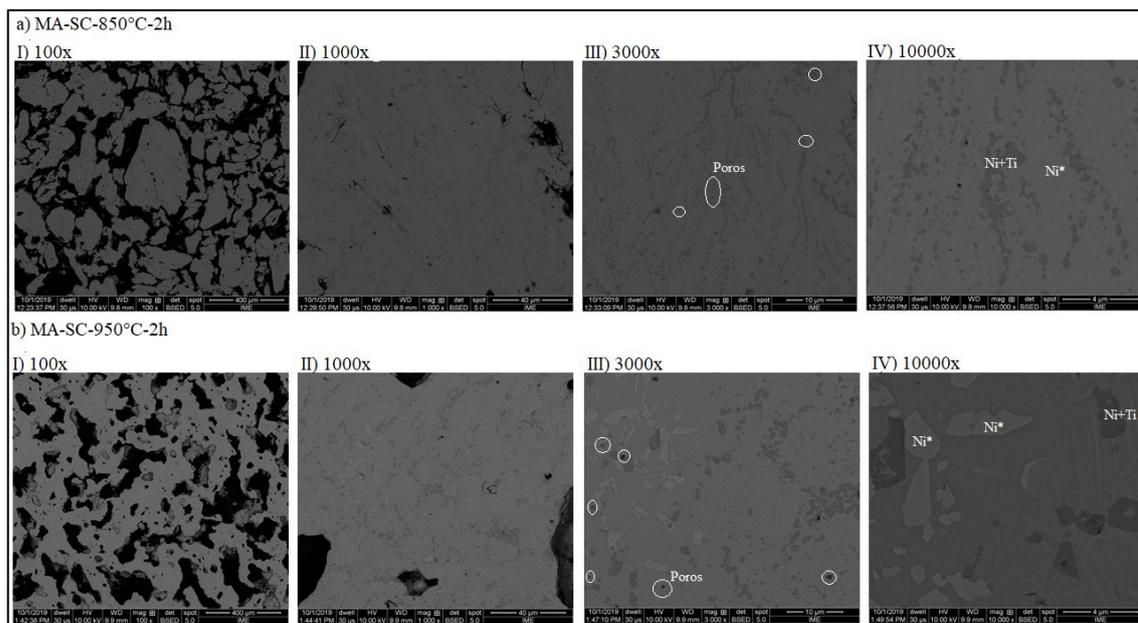


FIG. 4.62 Micrografias (MEV) das amostras a) MA-SC-850°C-2h e, b) MA-SC-950°C-2h com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: I) 100x; II) 1000x; III) 3000x; IV) 10000x.

A influência da temperatura em promover a coalescência mais efetiva entre os grãos durante o processo de sinterização foi observada no trabalho de KHASHAYAR *et al.* (2017). Ao comparar a estrutura obtida após sinterização a 1050 °C com tempo de 2 horas (FIG. 4.63), às morfologias obtidas nas amostras MA-SC-850°C-2h e MA-SC-950°C-2h, foi possível observar a maior interconectividade entre os grãos em temperatura mais elevada.

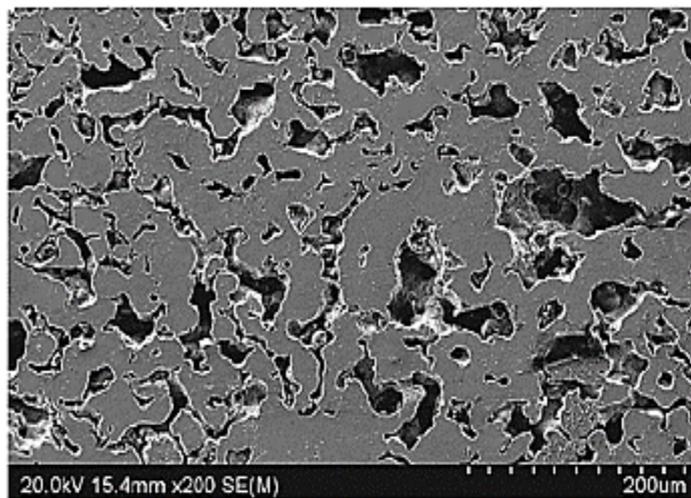


FIG. 4.63 Micrografia (MEV) da amostra sinterizada a 1050 °C com tempo de 2 h (KHASHAYAR *et al.*, 2017).

#### 4.2.4.3 Composição Química Elementar Associada à Microestrutura - SC

Nos mapas composicionais, gerados nas análises no MEV/EDS, apresentados na FIG. 4.64, é possível constatar que as amostras sinterizadas convencionalmente a partir dos pós advindos da simples mistura apresentaram regiões marcadamente compostas por Ni (regiões mais claras), por Ti (regiões mais escuras) e regiões com presença de oxigênio e carbono. No entanto, as evidências de oxigênio e carbono são pouco significativas e não podem ser associadas às inclusões (TiC e Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O) visto que a sinterização ocorre no estado sólido. Por fim, possivelmente são devido à oxidação superficial das amostras sinterizadas após a preparação metalográfica, que se faz mais significativa em regiões mais ricas em Ti, e contaminação de C por resíduos na etapa final de lavagem com álcool das amostras que precede a secagem.



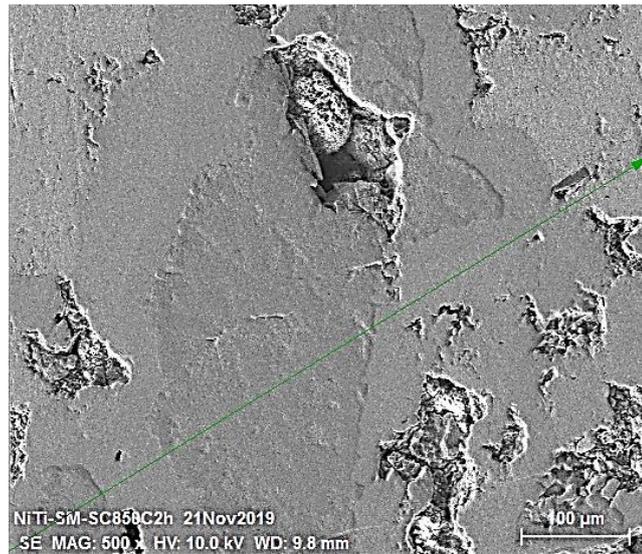


FIG. 4.65 Destaque a linha (verde) da análise MEV/EDS em linha da amostra SM-SC-850°C-2h.

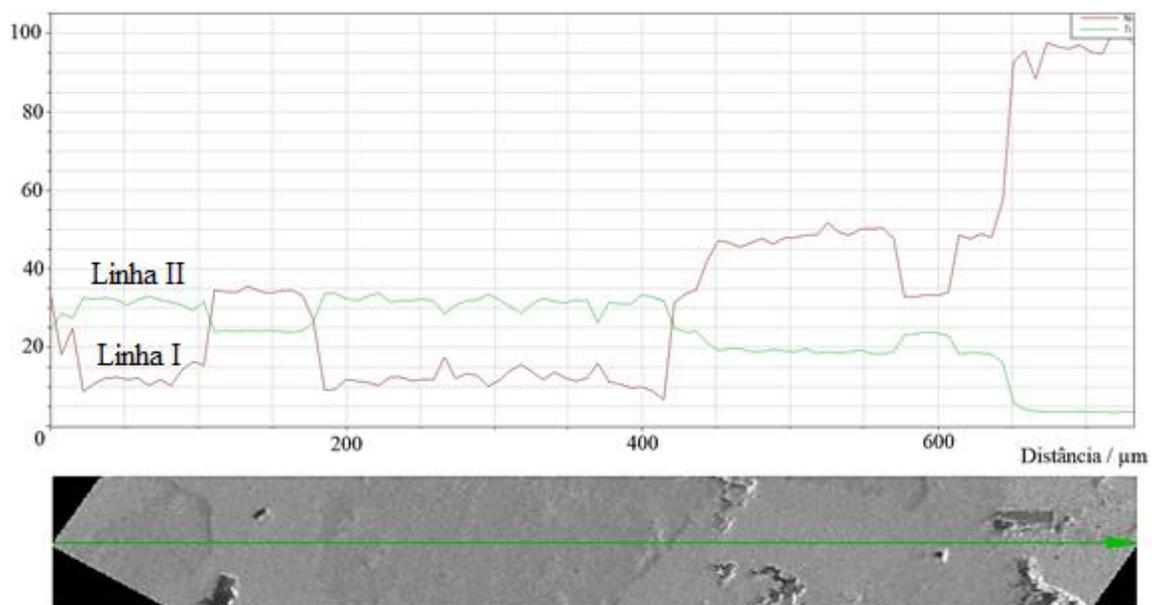


FIG. 4.66 EDS em linha da amostra SM-SC sinterizada a 850°C-2h. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.

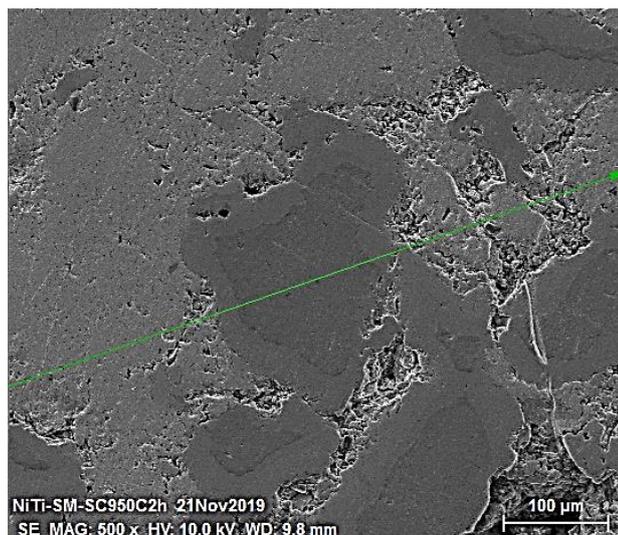


FIG. 4.67 Destaque a linha (verde) da análise MEV/EDS em linha da amostra SM-SC-950°C-2h.

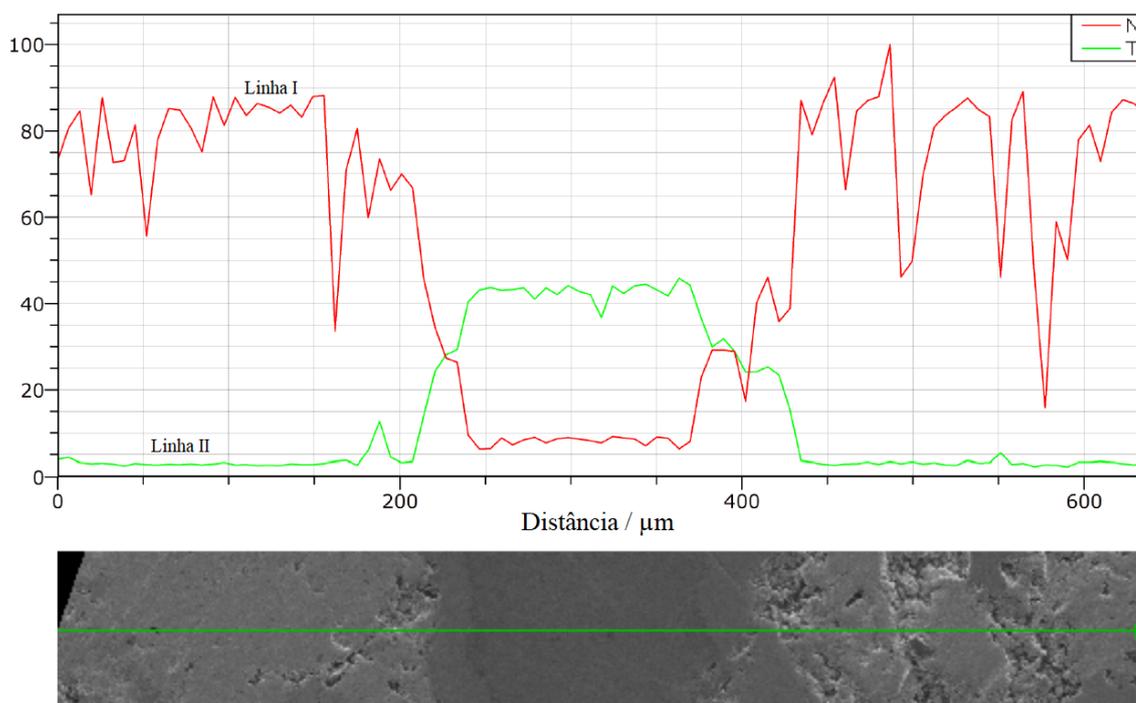


FIG. 4.68 EDS em linha da amostra SM-SC sinterizada a 950°C-2h. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.

Nas amostras sinterizadas a partir do pó de *mechanical alloying*, também foi realizado a análise de EDS em linha (FIG. 4.69 e FIG. 4.70) com a geração dos gráficos ilustrados nas FIG. 4.71 e FIG. 4.72. Foi possível observar que os grãos mais claros apresentaram maior percentual de Ni, perpassando também por regiões de alterações composicionais entre Ni e Ti. No entanto, em ambos os regimes de temperatura os grãos mais escuros não apresentaram uma composição

majoritária de Ti e sim uma tendência à formação de um patamar composicional de Ni e Ti variando entre 40 e 60%at o que sugere maior possibilidade de formação do intermetálico NiTi.

Esse fato se mostra alinhado à tendência observada no pó de *mechanical alloying* que evidenciou a formação de lamelas compostas com Ni+Ti com pequenas diferenças percentuais. Sendo assim, o aporte térmico da sinterização convencional pode ter contribuído com essa formação lamelar inicial do pó para evolução no fenômeno de formação da liga. Este fato será discutido com apoio da análise de DRX que se segue e em confronto com os aspectos microestruturais observados no MEV.

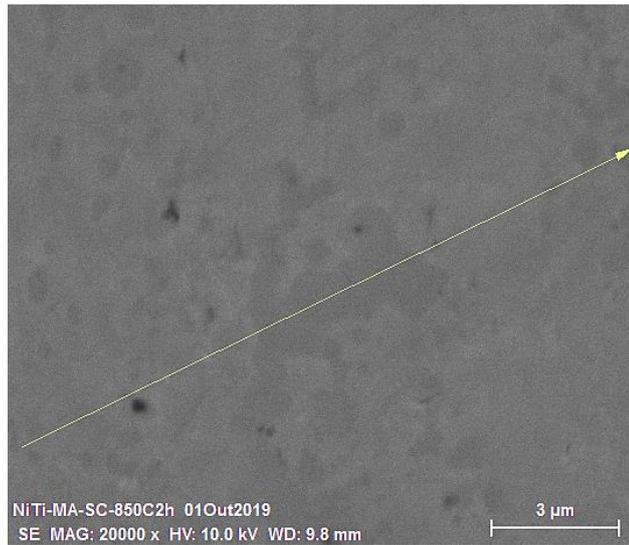


FIG. 4.69 Destaque a linha (amarela) da análise MEV/EDS em linha da amostra MA-SC-850°C-2h.

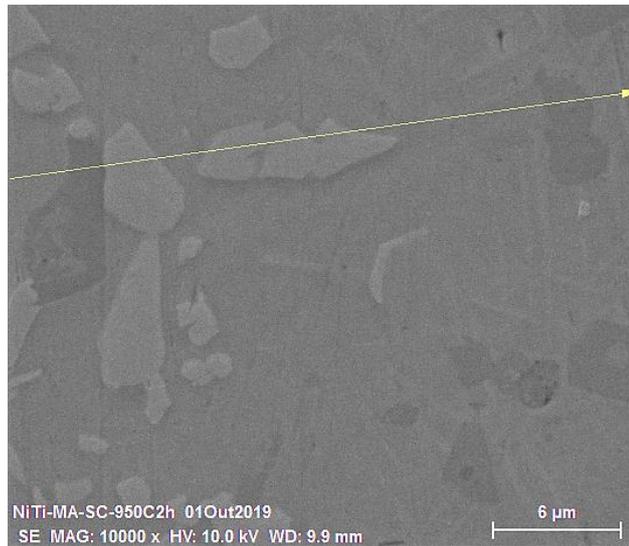


FIG. 4.70 Destaque a linha (amarela) da análise MEV/EDS em linha da amostra MA-SC-950°C-2h.

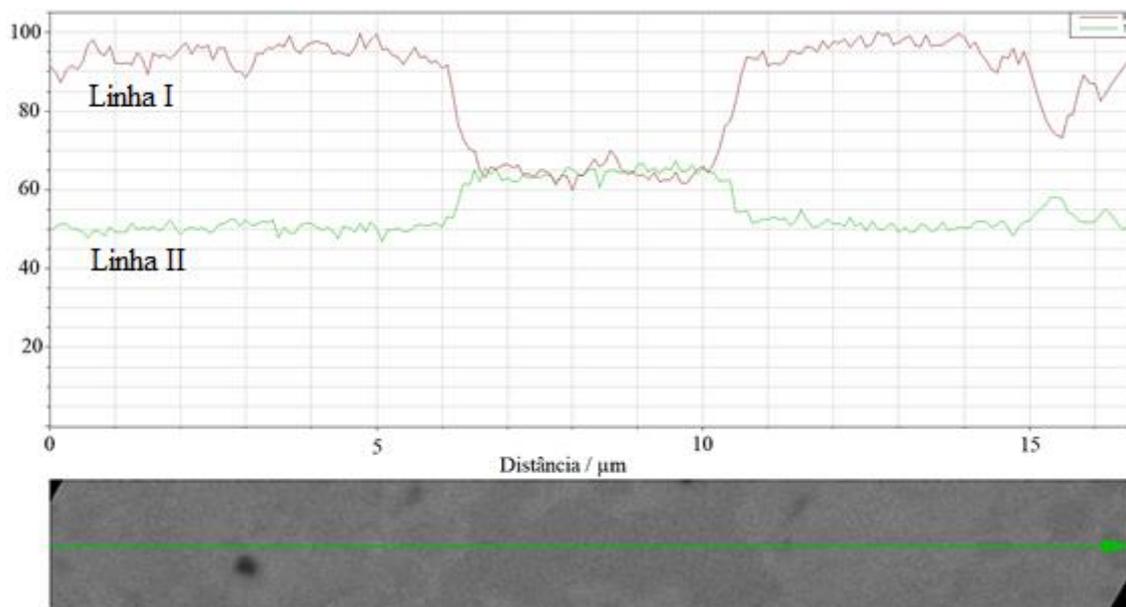


FIG. 4.71 EDS em linha da amostra MA-SC sinterizada a 850°C-2h. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.

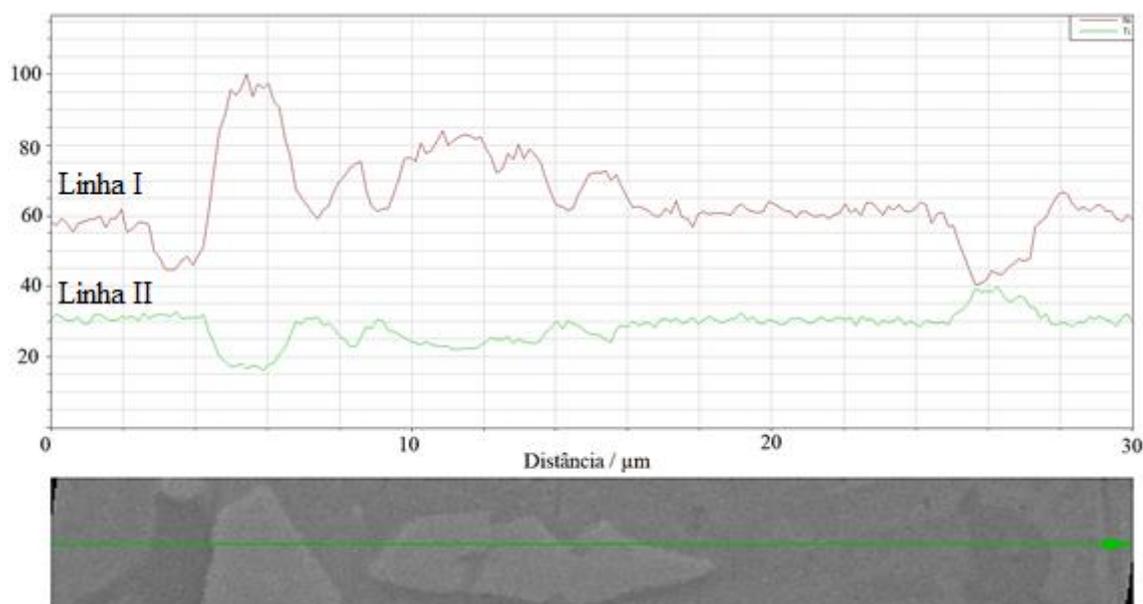


FIG. 4.72 EDS em linha da amostra MA-SC sinterizada a 950°C-2h. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.

No que se refere à presença de oxigênio e carbono (FIG. 4.73), pôde-se verificar claramente as regiões de predominância de Ni e Ti, bem como a baixa incidência de O e C.

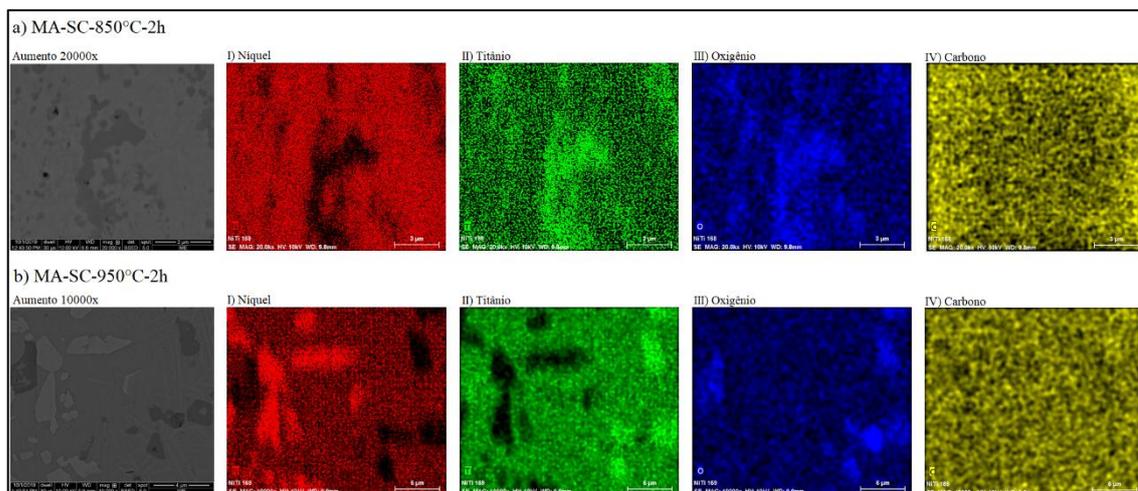


FIG. 4.73 EDS em mapa composicional das amostras MA-SC sinterizadas a: a) 850°C-2h e, b) 950°C-2h. Aumento de 20000x e 10000x, respectivamente, indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono.

#### 4.2.4.4 Difração de Raio X - SC

Nas amostras sinterizadas convencionalmente (850 °C e 950 °C) e produzidas a partir do pó oriundo da simples mistura, foi possível identificar picos nas análises de DRX (FIG. 4.74) relativos à permanência de Ni e Ti, que corrobora a análise por EDS (FIG. 4.64), bem como a formação de picos relativos à formação de precipitados ricos em Ti ( $\text{NiTi}_2$ ) e em Ni ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ).

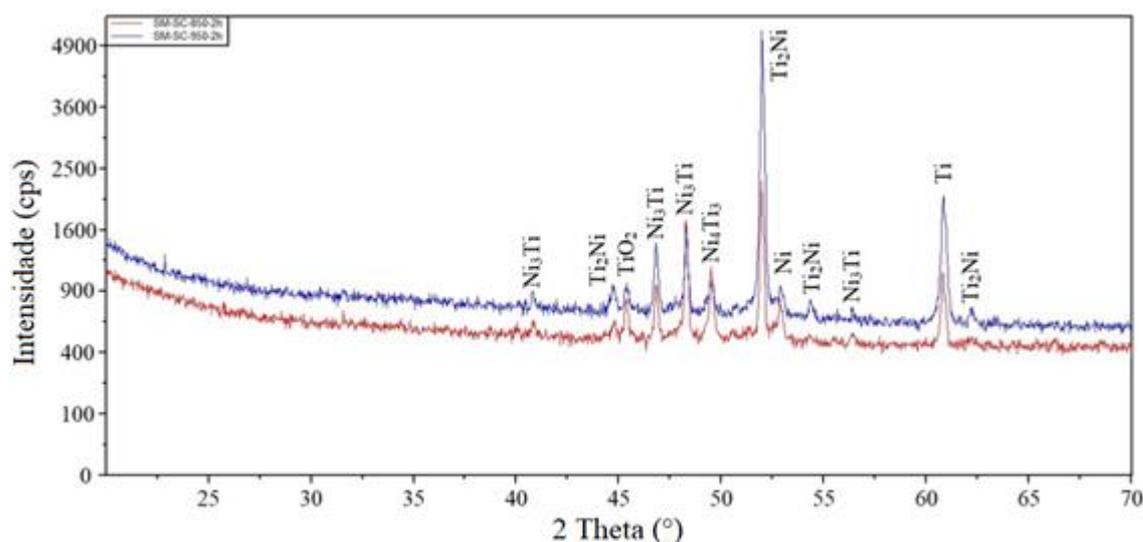


FIG. 4.74 DRX das amostras após sinterização convencional com pós de simples mistura (SM-SC-850°C-2h em vermelho; SM-SC-950°C-2h em azul).

Os resultados das análises das amostras de simples mistura são semelhantes aos trabalhos de WHITNEY *et al.* (2009) e KHASHAYAR *et al.* (2018), com a ressalva da não formação da matriz NiTi. Isto pode ser associado à natureza da mistura dos pós, que não foi eficiente na geração de choques efetivos a ponto de formar as lamelas características de NiTi, bem como o tamanho das partículas dos pós. Nesse sentido, WHITNEY *et al.* (2009) evidenciaram a influência do tamanho de partícula de Ni na formação de uma microestrutura mais homogênea, bem como o crescimento de NiTi<sub>2</sub>, NiTi e Ni<sub>3</sub>Ti durante o aquecimento nas interfaces entre os pós puros de Ni e de Ti, o que conduz a uma gradual redução da fração volumétrica de Ni e Ti.

O crescimento das fases intermetálicas ocorre de maneira mais acelerada em misturas feitas a partir de partículas de Ni mais finas. Para partículas muito finas (1,2 µm), a difusão do Ni no Ti alfa é acelerada o suficiente para que a transformação em Ti beta ocorra por meio da reação eutetóide a 765 °C. Já para misturas mais grosseiras (90 µm), intermediárias (40 µm) e finas (10 µm), a transformação ocorre gradualmente na faixa de temperatura de 765 a 882 °C.

Nas amostras sinterizadas convencionalmente com pó obtido por *mechanical alloying* (FIG. 4.75), constatou-se a presença marcante do pico característico de austenita B2, do pico de menor intensidade de martensita B19' e picos de intermetálicos ricos em Ni (Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>). Assim como observado nas amostras de MA-VAR e MA-SPS, a formação da martensita B19' pode ter ocorrido em virtude da significativa fração volumétrica de segunda fase rica em níquel, que ao remover níquel da matriz metálica faz com que a matriz se enriqueça em titânio e desloque a temperatura de início de transformação martensítica ( $M_i$ ) para uma temperatura superior à ambiente, mas mantendo a temperatura de término da transformação martensítica ( $M_f$ ) abaixo da temperatura ambiente, ocasionando assim a formação de B19' e coexistência com a fase B2.

Foi possível verificar a presença de TiO<sub>2</sub> que pode ser atribuída à presença prévia de O<sub>2</sub> identificada no pó de MA e a oxidação durante a sinterização devido ao resfriamento lento.

Para as amostras de MA, foi possível constatar, também em coerência com a análise de EDS (FIG. 4.71 e FIG. 4.72), que não foram formados picos característicos de Ni e Ti individuais, o que sugere a eficácia dos parâmetros utilizados na sinterização convencional para a interdifusão desses elementos. Também, não foram verificadas fases ricas em Ti, e sim ricas em Ni. Portanto, os resultados se assemelham aos obtidos por KHASHAYAR *et al.* (2017) no que tangencia à formação das fases associadas a matriz (austenita B2 e martensita B19') e à formação dos precipitados característicos para ligas equiatômicas e ricas em Ni (Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>).

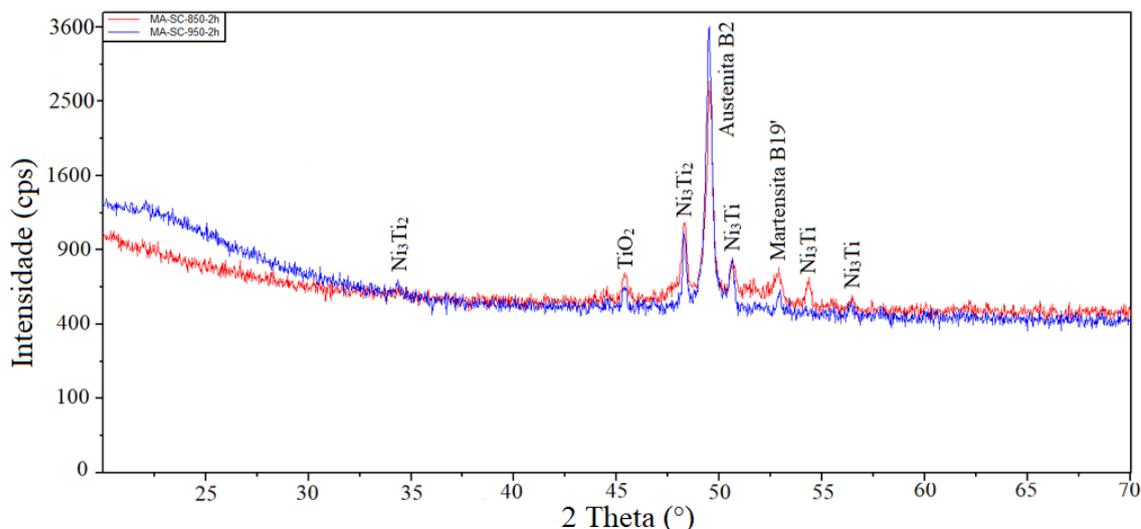


FIG. 4.75 DRX das amostras após sinterização convencional com pós de *mechanical alloying* (MA-SC-850°C-2h em vermelho; MA-SC-950°C-2h em azul).

Como o único fator diferenciador entre as amostras sinterizadas convencionalmente foi o pó utilizado (simples mistura ou *mechanical alloying*), tem-se que a presença remanescente de Ni e Ti nas amostras de simples mistura pode estar associada à diferença na interdifusão destes elementos. Pois, como a simples mistura não gerou choques efetivos, resultando em uma deposição superficial de partículas de Ni no Ti, em regiões isoladas de Ni e também de Ti, o processo de sinterização imposto para as duas temperaturas consideradas nesse trabalho não foram suficientes para promover completa difusão desses elementos na matriz.

Esse fato não foi observado nas amostras sinterizadas com pós de partida do *mechanical alloying* e isso pode estar associado à formação da estrutura lamelar, ainda que com alguma heterogeneidade, por meio da mistura de alta energia. Como este procedimento de mistura promove uma diminuição das distâncias de difusão e incrementa a reação entre Ni e Ti com a formação do intermetálico, então as condições de sinterização foram suficientes para promover a difusão dos elementos que ainda estavam isolados após a mistura de alta energia.

#### 4.2.4.5 Ultramicrodureza Instrumentada - SC

Como evidenciado nas imagens por MO e MEV, as amostras de SC apresentaram heterogeneidades com a presença de regiões ricas em Ni como também regiões ricas em

Ti, com variações de composição entre regiões. Assim, com base em resultados anteriores, foram selecionadas para o ensaio de ultramicrodureza as condições de SC que evidenciaram maior tendência de formação da liga NiTi para cada condição de mistura. Portanto, as amostras SM-SC-950°C-2h e MA-SC-950°C-2h foram submetidas ao ensaio, sendo realizadas 10 indentações em cada grupo de regiões possíveis de distinção no ultramicrodurômetro.

Como ilustrado na FIG. 4.76, na amostra SM-SC-950°C-2h foi possível realizar indentações em 2 regiões marcadamente distintas (branco e interface). Porém, devido às dificuldades para identificar as interfaces na amostra MA-SC-950°C-2h, optou-se por realizar as indentações em apenas 1 (uma) região.

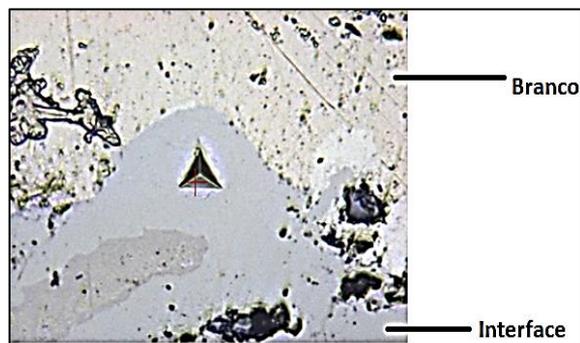


FIG. 4.76 SM-SC-950°C-2h – exemplo de regiões (interface e branco) para as medições de ultramicrodureza instrumentada.

Com base nos resultados do ensaio de ultramicrodureza da amostra SM-SC-950°C-2h apresentados na TAB. 4.9 e, considerando as análises microestrutural (FIG. 4.59), EDS (FIG. 4.64 e FIG. 4.68) e DRX (FIG. 4.74) apresentadas neste trabalho, bem como utilizando as equações (EQ 3.1 a EQ 3.7) como norteadoras da discussão dos resultados de ultramicrodureza, tem-se que:

- A dureza HT115 da região de “branco” representa apenas 20,66% do valor HT 115 da região da “interface”. Nesse sentido, como a dureza HT115 é medida após a remoção do indentador a partir das dimensões da impressão do indentador na superfície da amostra e, é inversamente proporcional ao quadrado da altura média do triângulo formado pela impressão na superfície da amostra (EQ 3.1), o fato da região de “interface” ter apresentado dureza HT115 superior à da região de “branco” decorre do menor valor médio de L para região de “interface” (8,86  $\mu\text{m}$ , em comparação à 19,59 da região de “branco”);

- Por meio da EQ 3.2 é possível verificar que a dureza dinâmica elastoplástica (DHT115-1) é inversamente proporcional ao quadrado da profundidade máxima da indentação ( $h_{m\acute{a}x}$ ). De tal forma, valores superiores de DHT115-1 decorrem de baixos valores de  $h_{m\acute{a}x}$ . Neste sentido, ao avaliar os valores de  $h_{m\acute{a}x}$  para as regiões de “branco” e “interface”, por meio da TAB. 4.9, constata-se uma diferença de 1,81  $\mu\text{m}$  da região de “branco” para a de “interface”, o que implica em uma maior dureza elastoplástica na região de “interface”. Este fato foi observado com os valores de DHT115-1 obtidos para as regiões de “branco” e “interface”, respectivamente, 51,91  $\text{N}/\text{mm}^2$  e 179,11  $\text{N}/\text{mm}^2$ ;
- Como a dureza dinâmica plástica (DHT115-2), como evidenciado na EQ 3.3, é inversamente proporcional ao quadrado de  $h_r$ , que representa o ponto de interseção da reta tangente com a curva de descarregamento a partir de  $F_{m\acute{a}x}$  com o eixo horizontal vinculado à profundidade de indentação, o valor médio de DHT115-2 é medido por meio da estimativa da profundidade de indentação em função da condição de retorno elástico perfeito. Desta forma, como o valor médio de  $h_r$  da região de “interface” corresponde à 40,71% do valor médio de  $h_r$  da região de “branco”, então DHT115-2 desta última é inferior ao da região de “interface” em aproximadamente 565,54  $\text{N}/\text{mm}^2$ ;
- Em sendo os valores médios de  $L$  e  $h_{m\acute{a}x}$  da região de “branco” maiores do que os da região de “interface”, a região de “branco” apresentou menor resistência à indentação, sendo, portanto, menos resistente à indentação do que a região de “interface”; e, como a diferença entre os valores de  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_r$  (0,66  $\mu\text{m}$ ) para a região de “interface” é superior à diferença entre estes valores (0,46  $\mu\text{m}$ ) para a região de “branco”, pode-se assim inferir que a região de “interface” apresentou uma maior capacidade de retorno elástico;
- Os valores observados para DHT115-1 em ambas as regiões analisadas são inferiores aos valores de DHT115-2. À exemplo, para a região de “interface”, a diferença entre DHT115-1 e DHT115-2 é da ordem de 461,42  $\text{N}/\text{mm}^2$ . Este fato se justifica visto que DHT115-1 considera o valor da profundidade de indentação aliada às deformações elástica e plástica em conjunto ( $h_{m\acute{a}x}$ );
- O fato de  $H_{it}$  (681,34  $\text{N}/\text{mm}^2$ ) da região de “branco” ser inferior ao da região de “interface” (3.434,62  $\text{N}/\text{mm}^2$ ) indica que a profundidade de contato verificada para a região de “branco” foi maior do que o da região de “interface”, o que reflete

em uma maior área de projeção e, conseqüentemente, maior é resistência da região de “branco” ao início da deformação plástica. Desta maneira, as regiões indentadas da região de “branco” iniciaram sua deformação plástica a uma profundidade maior do que da região de “interface”, tendo, portanto, uma tensão de escoamento plástico superior à da região de “interface”. Essas correlações se fazem possíveis uma vez que a dureza de indentação ( $H_{it}$ ) é inversamente proporcional à área de projeção do indentador ( $A_p$ ), onde esta última é diretamente proporcional ao quadrado da profundidade de contato ( $h_c$ ), que retrata a profundidade limítrofe para início da deformação plástica durante o progresso da penetração do indentador. Portanto, tem-se que matematicamente o valor de  $h_c$  é resultado da diferença entre  $h_{máx}$  e  $h_r$  com efeito da geometria do indentador representada pela constante  $\varepsilon$ , como indicado nas EQ 3.4 a EQ 3.6. Nesta conjuntura, quanto maior o valor de  $A_p$ , maiores serão as tensões associadas ao início da deformação plástica no material, que são representadas por menores valores de  $H_{it}$ . Por esta razão, para análise de  $H_{it}$  quanto à dureza da indentação que está associada ao início da deformação plástica, deve-se ter numericamente uma interpretação inversa as demais durezas (HT115, DHT115-1 e DHT115-2). Portanto, quanto menor o valor de  $H_{it}$  mais resistente é o material ao início da deformação plástica;

- Como valores inferiores de  $E_{it}$  indicam módulo de elasticidade de valores inferiores, ou seja, menor rigidez elástica e menor profundidade de contato ( $h_c$ ). Haja vista que o módulo de indentação ( $E_{it}$ ) está relacionado à área de projeção do indentador e à rigidez elástica da amostra na região indentada, como indicado na EQ 3.7, tem-se que o fato de  $E_{it}$  da região de “interface” ser maior (31.904 N/mm<sup>2</sup>) do que o da região de “branco” (19.393 N/mm<sup>2</sup>) indica que a região de “interface” apresenta maior rigidez elástica.

Conforme observado nas micrografias em MEV (FIG. 4.59) e indicado nos resultados de difração de raios X (FIG. 4.74), o processo de sinterização convencional para o pó de simples mistura não permitiu a efetiva formação da liga Ni-Ti, sendo obtida uma amostra porosa e com contornos destes poros irregulares, com a matriz metálica composta por ilhas de Ti, Ni, precipitados ricos em Ti ( $Ti_2Ni$ ) e ricos em Ni ( $Ni_3Ti$  e  $Ni_3Ti_2$ ). Desta maneira, para estabelecer uma comparação entre os resultados de ultramicrodureza da

amostra SM-VAR e os resultados da amostra SM-SC-950°C-2h, deve-se considerar a região de “interface”.

Com auxílio dos gráficos dispostos na FIG. 4.75 é possível constatar que com exceção de DHT115-2, a região de “interface” apresentou valores médios superiores aos obtidos pela amostra SM-VAR no ensaio de ultramicrodureza. Cabe salientar que por uso dos erros atribuídos às medidas, são observadas regiões de interseção entre os valores de HT115, DHT115-1,  $H_{it}$  e  $E_{it}$  da amostra SM-VAR e da região de “interface” da amostra SM-SC-950°C-2h. Assim, a presença mais significativa de precipitados ( $Ni_3Ti$ ,  $Ti_2Ni$  e  $Ni_4Ti_3$ ) na amostra oriunda de sinterização convencional pode ter contribuído para a obtenção de valores de dureza próximos aos obtidos em uma amostra refundida com a formação da liga Ni-Ti.

No tocante à amostra MA-SC-950°C-2h, as indentações foram realizadas em apenas uma região, denominada “região 1”. Desta maneira, os resultados obtidos no ensaio de ultramicrodureza dessa amostra serão comparados diretamente com os observados na amostra MA-VAR (TAB. 4.4). Assim, tem-se que:

- Em sendo a dureza HT115 inversamente proporcional ao quadrado da altura média do triângulo formado pela impressão do indentador na superfície da amostra (EQ 3.1), tem-se que como o valor médio de  $L$  para a amostra MA-VAR foi superior em  $0,17 \mu m$  ao da amostra MA-SC-950°C-2h, então esta apresentou um HT115 superior ao da amostra MA-VAR em  $17,45 N/mm^2$ ;
- Uma vez que a dureza dinâmica elastoplástica DHT115-1 (EQ 3.2) é inversamente proporcional ao quadrado da profundidade máxima da indentação ( $h_{m\acute{a}x}$ ), valores superiores de  $h_{m\acute{a}x}$  acarretam valores inferiores de DHT115-1. Desta maneira, como o  $h_{m\acute{a}x}$  médio da amostra MA-VAR é inferior ao da amostra MA-SC-950°C-2h em  $0,13 \mu m$ , então a dureza dinâmica elastoplástica da amostra MA-VAR é maior do que da amostra MA-SC-950°C-2h em  $48,39 N/mm^2$ ;
- Como a dureza dinâmica plástica (DHT115-2), EQ 3.3, é inversamente proporcional ao quadrado de  $h_r$ , a diferença de  $0,08 \mu m$  entre os valores médios de  $h_r$  das amostras MA-VAR e MA-SC-950°C-2h, refletiram nos resultados de DHT115-2, de tal maneira que a amostra MA-VAR apresentou uma dureza dinâmica plástica de aproximadamente  $149,13 N/mm^2$  superior à amostra MA-SC-950°C-2h;

- Como os valores de  $L$  e  $h_{m\acute{a}x}$  da amostra MA-VAR foram maiores do que os da amostra MA-SC-950°C-2h, a amostra de VAR apresentou menor resist\ecencia \`a indenta\c7\~ao, apresentando-se como menos resistente \`a indenta\c7\~ao do que a amostra MA-SC-950°C-2h; e, como a diferen\c7a entre os valores de  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_r$  (0,4  $\mu\text{m}$ ) para a amostra MA-SC-950°C-2h \`e superior a diferen\c7a entre estes valores (0,35  $\mu\text{m}$ ) para a amostra MA-VAR, pode-se assim inferir que a amostra MA-SC-950°C-2h apresentou uma maior capacidade de retorno el\`astico;
- Ao observar os dados na TAB. 4.10, bem como os gr\`aficos de DHT115-1 e DHT115-2 na FIG. 4.77, pode-se verificar que os valores m\`edios de DHT115-1 para ambas as amostras s\~ao inferiores aos valores de DHT115-2. Tal fato est\`a relacionado \`a natureza de c\`alculo de DHT115-1 que considera o valor da profundidade de indenta\c7\~ao aliada \`as deforma\c7\~oes el\`astica e pl\`astica em conjunto ( $h_{m\acute{a}x}$ );
- Como dito anteriormente, os valores de  $H_{it}$  demandam uma interpreta\c7\~ao inversa das demais durezas, pois quanto menor o valor de  $H_{it}$  mais resistente \`e o material ao in\`icio da deforma\c7\~ao pl\`astica, e vice-versa. Assim, o fato de  $H_{it}$  da amostra MA-SC-950°C-2h ser inferior em 701,38 N/mm<sup>2</sup> em compara\c7\~ao ao da amostra MA-VAR, indica que a profundidade de contato verificada para a amostra sinteriza\c7\~ao convencional foi maior do que o da amostra MA-VAR, o que reflete em uma maior \`area de proje\c7\~ao e conseq\`uentemente maior resist\ecencia da amostra MA-SC-950°C-2h ao in\`icio da deforma\c7\~ao pl\`astica. Com isso, as regi\~oes indentadas nesta iniciaram sua deforma\c7\~ao pl\`astica a uma profundidade maior do que da amostra MA-VAR, tendo, portanto, uma tens\~ao de escoamento pl\`astico superior ao da amostra MA-VAR;
- Como o m\`odulo de indenta\c7\~ao ( $E_{it}$ ) est\`a relacionado \`a \`area de proje\c7\~ao do indentador e \`a rigidez el\`astica da amostra na regi\~ao indentada, como indicado na EQ 3.7, ent\~ao valores inferiores de  $E_{it}$  indicam m\`odulo de elasticidade de valores inferiores, ou seja, menor rigidez el\`astica e menor profundidade de contato ( $h_c$ ). Assim, sendo o valor m\`edio de  $E_{it}$  da amostra MA-VAR maior do que da amostra MA-SC-950°C-2h (diferen\c7a de 14.152 N/mm<sup>2</sup>), isto indica que a amostra de VAR apresenta maior rigidez el\`astica.

Assim, verifica-se que os valores obtidos na amostra MA-SC-950°C-2h s\~ao pr\`oximos aos resultados da amostra MA-VAR, com a exist\ecencia de regi\~oes de interse\c7\~ao

(HT115, DHT115-2 e  $H_{it}$ ) ao considerar os respectivos erros associados às medidas realizadas. Dessa forma, as propriedades da amostra MA-VAR que se mostraram ligeiramente superiores às da amostra MA-SC-950°C-2h, DHT115-1 (diferença de 48,39 N/mm<sup>2</sup>), DHT115-2 (diferença de 149,13 N/mm<sup>2</sup>), Hit (diferença de 701,38 N/mm<sup>2</sup>) e Eit (diferença de 14.152 N/mm<sup>2</sup>) podem estar associadas à maior densificação da amostra oriunda do processo de refusão, quando comparada à característica porosa da amostra advinda da sinterização convencional cujos resultados no ensaio de ultramicrodureza se aproximaram da amostra MA-VAR possivelmente em virtude dos precipitados observados em sua matriz metálica ( $Ni_3Ti$  e  $Ni_3Ti_2$ ).

TAB. 4.9 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra SM-SC-950°C-2h.

SM-SC-950°C-2h		L	h <sub>máx</sub>	h <sub>r</sub>	HT 115	DHT115-1	DHT115-2	Hit	Eit
Região	Valor	[μm]	[μm]	[μm]	[N/mm <sup>2</sup> ]				
Branco	Média	19,59	3,85	3,39	86,18	51,91	74,99	681,34	19393,00
	Desvio Padrão	2,89	0,86	0,81	19,88	16,84	22,91	229,14	5497,77
	Erro	1,82	0,55	0,51	12,57	10,65	14,50	144,92	3477,10
Interface	Média	8,86	2,04	1,38	417,21	179,11	640,53	3434,62	31904,00
	Desvio Padrão	1,09	0,36	0,28	97,92	54,19	223,50	1137,83	9252,32
	Erro	0,69	0,23	0,18	61,93	34,27	141,35	719,63	5851,68

TAB. 4.10 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra MA-SC-950°C-2h.

MA-SC-950°C-2h		L	h <sub>máx</sub>	h <sub>r</sub>	HT 115	DHT115-1	DHT115-2	Hit	Eit
Região	Valor	[μm]	[μm]	[μm]	[N/mm <sup>2</sup> ]				
Região 1	Média	8,28	1,61	1,21	460,70	268,79	815,59	4382,81	59767,00
	Desvio Padrão	0,30	0,07	0,06	35,07	21,55	95,09	426,99	5630,16
	Erro	0,19	0,04	0,04	22,18	13,63	60,14	270,06	3560,83

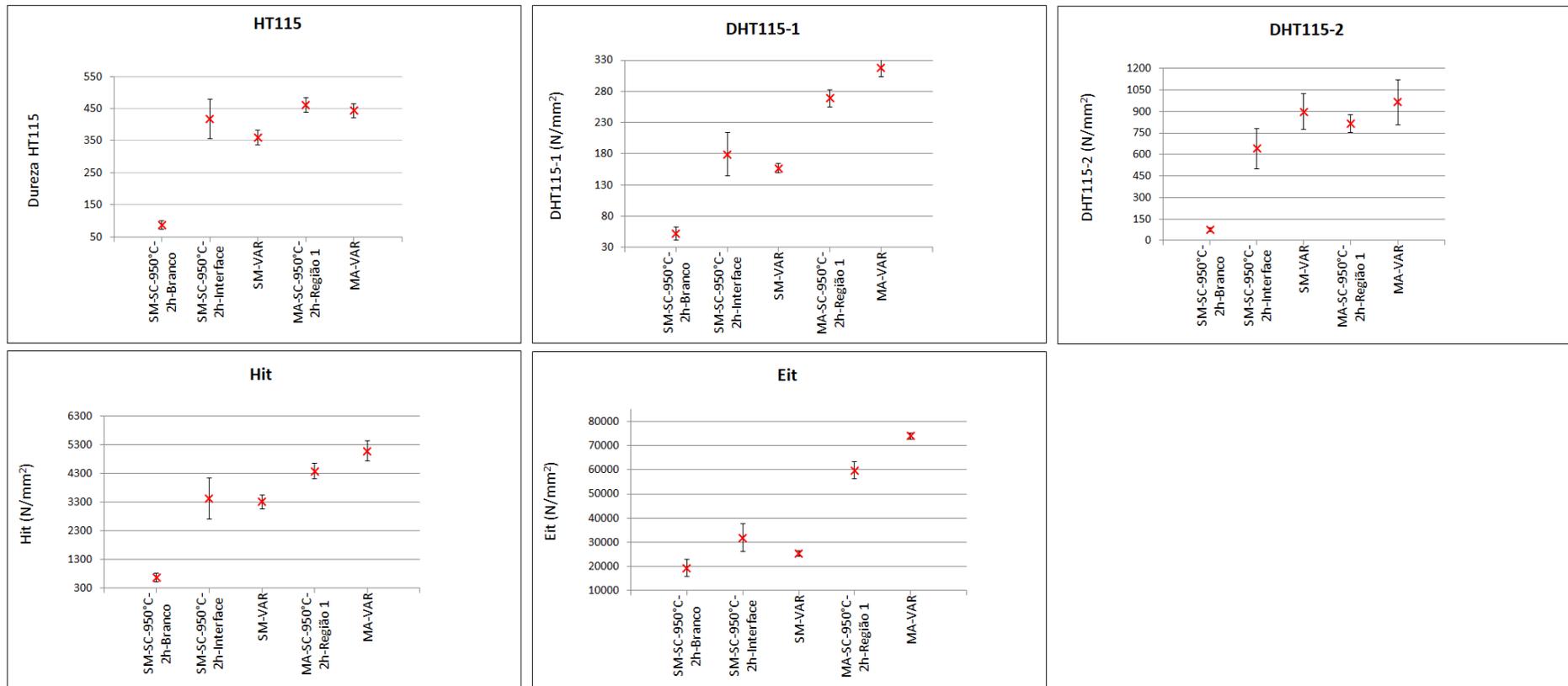


FIG. 4.77 Médias das regiões das amostras SM-SC-950°C-2h e MA-SC-950°C-2h em comparação às amostras SM-VAR e MA-VAR.

#### 4.2.5 Fusão Seletiva a Laser – FSL

Como mencionado no capítulo 3, foram mantidos constantes dois parâmetros de processo da FSL, a saber, espaço de varredura e espessura da camada, de tal maneira que foram avaliados os efeitos da potência do *laser* e da velocidade de varredura para produção de pequenos cilindros a partir da simples mistura de pós de Ni e Ti HDH, como apresentado nos itens a seguir.

##### 4.2.5.1 Estereoscópio - FSL

Para definir os parâmetros do processo de FSL a serem explorados nesta tese, foram produzidos diversos cilindros com distintas potências e velocidades de varredura. Nestes cilindros (de teste), foram feitas análises preliminares dos aspectos externos a olho nu e com auxílio de uma lupa. Posteriormente, as imagens desses cilindros foram registradas com uma câmera digital acoplada à lente ocular de um estereoscópio. O objetivo destas análises foi identificar a presença de trincas e pontos de fragilidade (em decorrência de defeitos na fusão dos pós nas camadas sucessivas) na estrutura solidificada e selecionar os melhores parâmetros de processo dentre aqueles selecionados.

No Quadro 4-1 é apresentado um resumo dos parâmetros testados e as análises resultantes das inspeções visuais. Foi possível observar pontos de fragilidade nos cilindros, superfícies irregulares, trincas transversais (considerando o sentido de construção do cilindro na vertical) e trincas nas bases dos cilindros.

Normalmente os suportes sobre os quais as peças são impressas são construídos com o próprio pó para impressão das amostras e são removidos após a conclusão do processo por meio de cortes a frio. No entanto, como a simples mistura de NiTi não estava aderindo à plataforma de construção, ao ser espalhada sobre ela, optou-se por fundir algumas camadas do pó na plataforma, analisar sua aderência e iniciar a fusão das camadas subsequentes para construção dos cilindros. Dessa forma, as camadas previamente fundidas ficaram com superfície irregular o que, potencialmente, contribuiu para a baixa aderência entre elas e os suportes dos cilindros, sendo possível promover a separação manualmente.

<b>Inspeção Visual / Estereoscópio</b>			
<b>Potência do Laser [W]</b>	<b>Velocidade de Varredura [mm/s]</b>	<b>Densidade de Energia [J/mm<sup>3</sup>]</b>	<b>Análise</b>
95	1350	21,32	Amostra piloto – referência no trabalho
100	1212	25,00	Fratura
	1010	30,00	Trincas transversais a olho nu
	866	34,99	Trincas transversais a olho nu
	758	39,98	Trincas transversais a olho nu
125	1515	25,00	Trincas transversais a olho nu
	1263	29,99	Trincas transversais a olho nu
	1082	35,01	Empenamento
	947	40,00	Empenamento
150	1818	25,00	Trincas transversais a olho nu
	1515	30,00	Trincas transversais com lupa
	1299	34,99	Empenamento
	1136	40,01	Empenamento e mudança na aparência do material (fusão intensa – ensaio abortado)
180	1250	45,71	Empenamento e mudança na aparência do material (fusão intensa - ensaio abortado).

Quadro 4-1 Resumo da inspeção visual dos aspectos externos dos cilindros produzidos por FSL a partir da simples mistura de pós de Ni e Ti HDH.

Com a combinação dos parâmetros de processo foi possível verificar uma evolução na formação das bases dos cilindros e ao longo da altura dos mesmos, no sentido de que a ocorrência de trincas e vazios foram reduzindo com o incremento na potência do feixe. No entanto, ao aumentar a potência e ultrapassar a densidade de energia de 30 J/mm<sup>3</sup>, efeitos como empenamento dos cilindros e fraturas à meia altura começaram a ser observados (FIG. 4.78). Por essas razões e, somado ao fato de terem sido observadas diferenças sutis entre a condição de 95 W e de 100 W, optou-se por explorar nesta tese as seguintes condições:

- FSL – 95W – 21,32J/mm<sup>3</sup>;
- FSL – 125W – 30J/mm<sup>3</sup>;
- FSL – 150W – 30J/mm<sup>3</sup>.

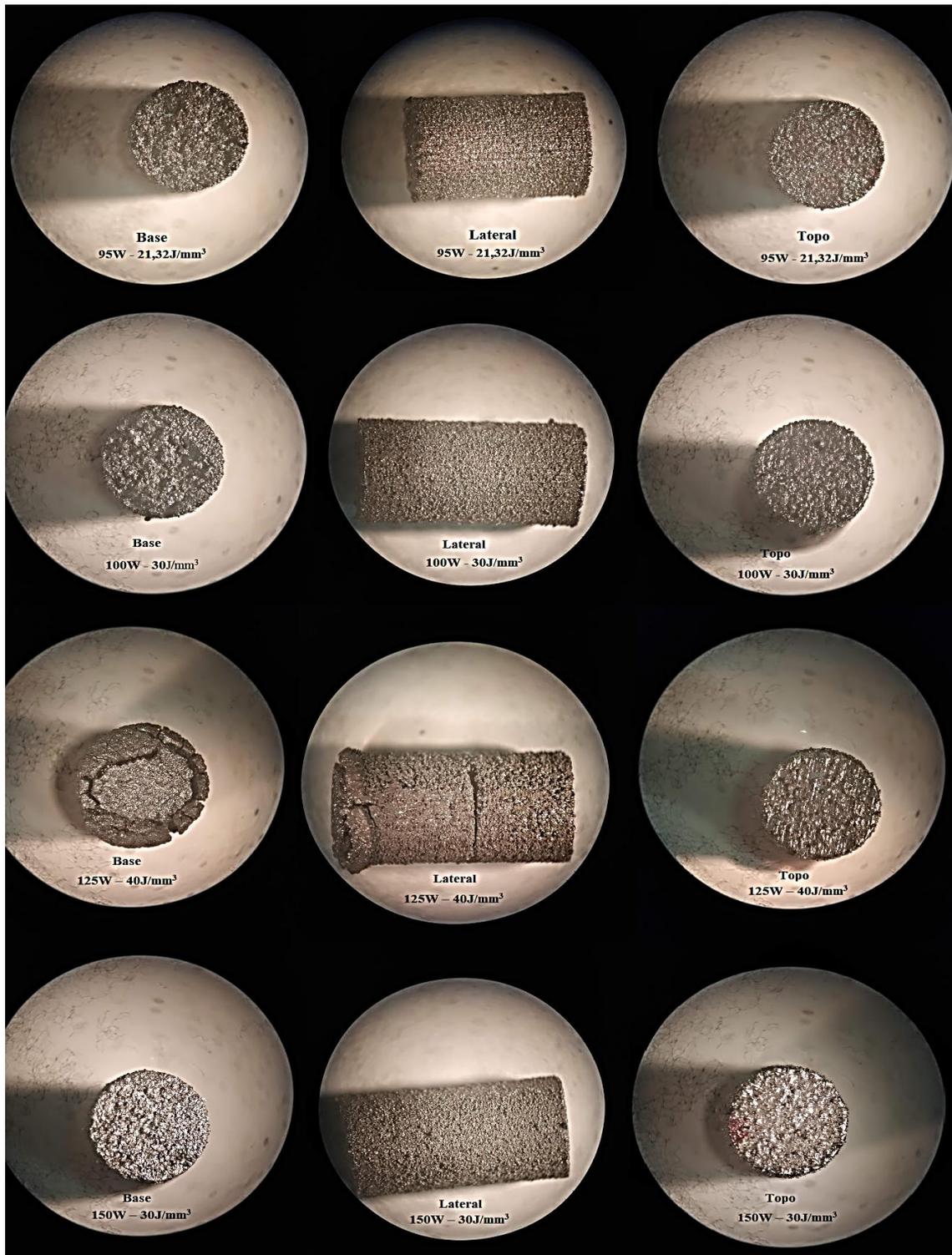


FIG. 4.78 Imagens obtidas por estereoscópio das vistas superior, lateral e inferior dos cilindros de FSL processados com valores entre 95W e 21,32 J/mm<sup>3</sup> e, 150W e 30 J/mm<sup>3</sup>.

#### 4.2.5.2 Densidade e Porosidade - FSL

Com intuito de avaliar a formação de poros nos cilindros obtidos por FSL, foram coletadas 3 (três) micrografias em regiões aleatórias das seções transversais circulares de

cada região, com aumento de 50x no microscópio óptico. Na análise do cilindro FSL-95W-21,32J/mm<sup>3</sup> não foram verificadas significativas diferenças na região 2 (metade da altura) quando comparada às regiões de base (região 1) e topo (região 3), de modo que em todas foram observados poros bem distribuídos, de tamanhos diversos e áreas de significativa ausência de material (circulado em vermelho - FIG. 4.79). Ainda que com presença significativa de poros em sua estrutura, a FSL a 95 W permitiu a geração de cilindros com uma densidade média de 6,6850 g/cm<sup>3</sup>.

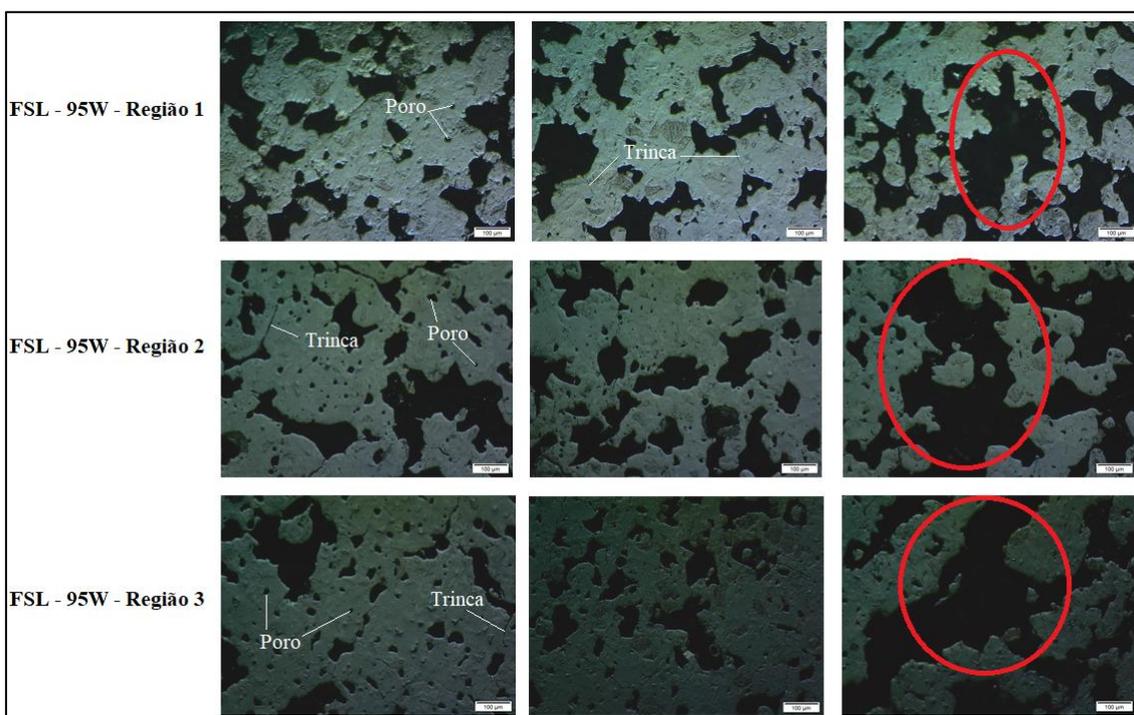


FIG. 4.79 Micrografias oriundas de microscopia óptica destacando em preto a porosidade presente no cilindro FSL-95W-21,32J/mm<sup>3</sup>.

Ao incrementar a potência do feixe para 125 W e densidade de energia para 30 J/mm<sup>3</sup>, o efeito na porosidade, como evidenciado na FIG. 4.80, foi a redução no tamanho médio dos poros que também se apresentaram em tamanhos diversos. Para essa condição de FSL, a densidade média obtida com uso de picnômetro de hélio foi de 6,7342 g/cm<sup>3</sup>.

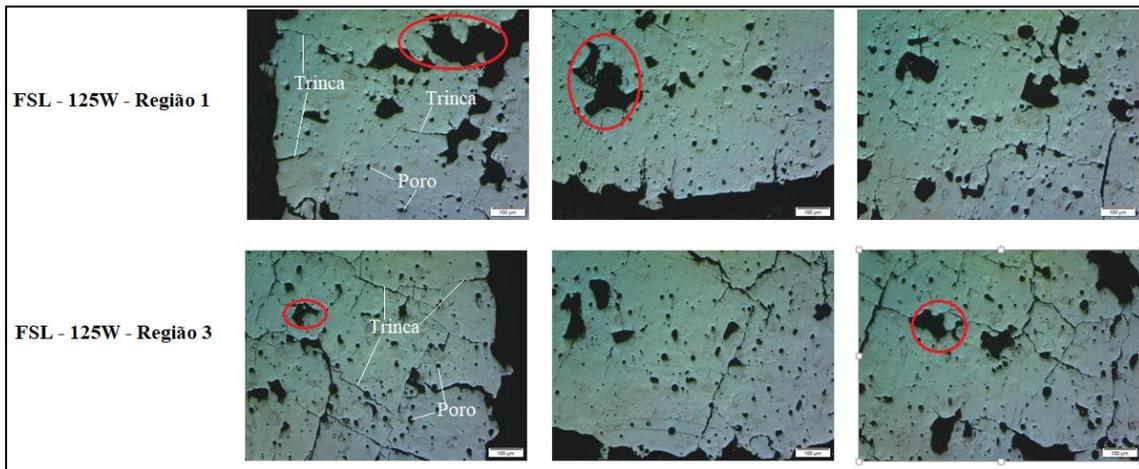


FIG. 4.80 Micrografias oriundas de microscopia óptica destacando em preto a porosidade presente no cilindro FSL-125W-30J/mm<sup>3</sup>.

Por fim, para o cilindro FSL-150W-30J/mm<sup>3</sup> (FIG. 4.81), no qual não houve incremento na densidade de energia, apenas na potência do *laser*, foi observada uma redução na formação de poros nas seções transversais, ressaltando-se que os poros não apresentaram tamanho e geometria homogêneos. Para essa condição de processamento, a densidade média foi de 6,3204 g/cm<sup>3</sup>. Ainda, cabe salientiar a presença de trincas, principalmente na região do topo, porém em menor quantidade e com larguras inferiores as observadas no cilindro FSL-125W-30J/mm<sup>3</sup>. Comparativamente ao cilindro de 95 W, o de 150 W apresentou maior número de trincas, provavelmente em virtude do alívio das tensões ocasionadas pela maior densidade de energia. No entanto, esse maior aporte térmico promoveu uma fusão mais efetiva, formando uma matriz mais homogênea e com poucas regiões de vazios.

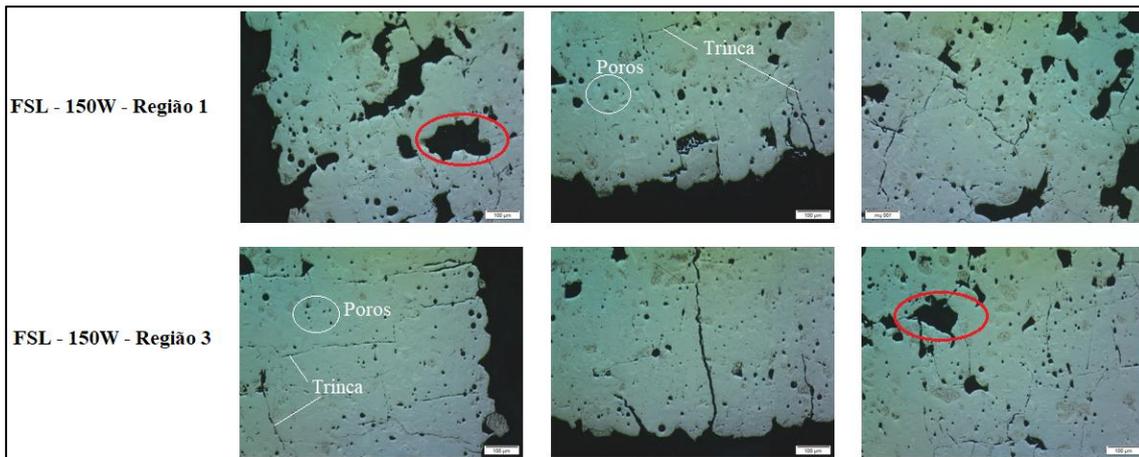


FIG. 4.81 Micrografias oriundas de microscopia óptica destacando em preto a porosidade presente no cilindro FSL-150W-30J/mm<sup>3</sup>.

Os resultados obtidos apresentam uma correlação com o trabalho de WALKER (2014) no que se refere aos efeitos da densidade de energia (FIG. 4.82) com a densidade (porosidade, por conseguinte), qual seja, para baixa densidade de energia obtêm-se amostras com elevada porosidade (baixa densidade). Nesta tese, essa premissa se mostrou verdadeira ao ser possível observar a redução da porosidade (aumento da densidade média) com incremento de densidade de energia em 8,68 J/mm<sup>3</sup>, comparando-se as amostras de FSL-95W e FSL-125W.

No entanto, ao comparar as amostras de 125 W e 150 W, foi possível verificar uma redução da densidade média de 6,14% na amostra de 150 W. Tal constatação pode estar associada à conjugação dos efeitos do incremento de potência do *laser* em 20% e da velocidade de varredura em 19,95%, pois de acordo com WALKER (2014), uma das correlações observadas nos processos de FSL é o efeito da menor velocidade ou aplicação de maior potência do *laser* para gerar amostras mais densas.

Neste caso, ainda que mantida a mesma densidade de energia, o menor tempo de aporte térmico por região pode não ter sido suficiente para fundir em sua totalidade as partículas do pó, em virtude da maior velocidade de varredura, mostrando-se semelhante à observação feita por HABERLAND *et al* (2014). Dessa maneira, essas partículas parcialmente fundidas podem ter ficado retidas nos poros, contribuindo assim para uma menor densidade média da amostra e sendo necessário um maior tempo de incidência do feixe para promover a completa consolidação do material.

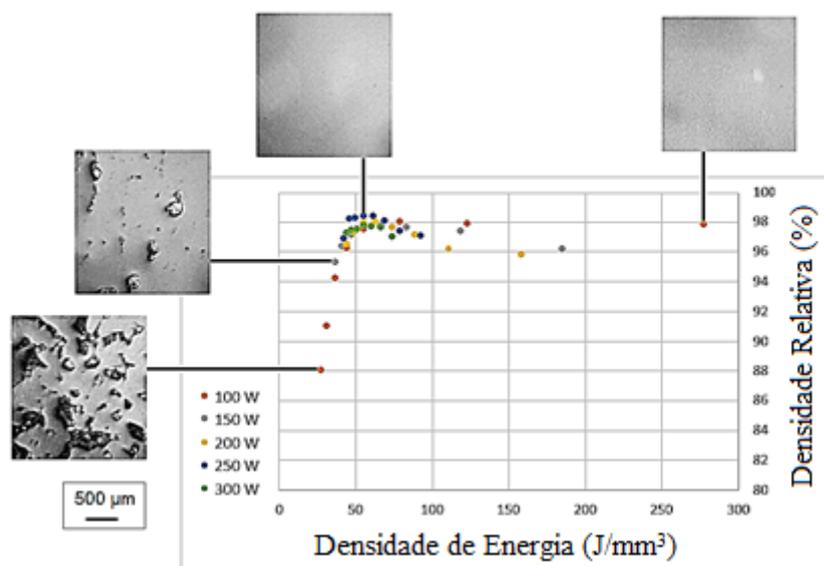


FIG. 4.82 Densidade relativa das peças de NiTi fabricadas por FSL em função da densidade de energia. Micrografias selecionadas apresentam a evolução da microestrutura à medida que a energia aumenta (WALKER, 2014).

#### 4.2.5.3 Aspecto Microestrutural - FSL

Iniciando análise no MEV pela amostra de FSL produzida a 95 W e 21,32 J/mm<sup>3</sup> (FSL-95W-21,32J/mm<sup>3</sup>), por meio do detector de elétrons retroespalhados, foi possível constatar com apoio das imagens apresentadas na FIG. 4.83, que na região 1, mais próxima à base do cilindro, a amostra apresentou: significativa porosidade; regiões ricas em titânio; e, gradientes composicionais (região circulado em vermelho) partindo da região mais clara (regiões ricas em Ni) para regiões mais escuras (com predominância do Ti). Foi possível verificar poros dispersos na estrutura e nas ilhas de titânio, bem como trincas.

Na região 2 (FIG. 4.84), à meia altura do cilindro, constatou-se uma morfologia próxima à observada na região 1, com a permanência de trincas ao longo da seção transversal, poros, regiões mais claras com Ni em maior concentração, regiões escuras (ilhas de Ti) e, gradientes composicionais em direção as ilhas ricas em titânio.

Na região 3 (FIG. 4.85), as trincas, poros e regiões ricas em Ni e regiões ricas em Ti também foram observadas. Uma diferença pôde ser constatada no formato das ilhas ricas em Ti, uma vez que as observadas nas regiões 1 e 2 possuem geometria semelhante à observada no pó de Ti HDH. Já nas ilhas verificadas na região 3, elas começaram a apresentar uma forma mais arredondada.

De maneira geral, para as condições de processamento dos cilindros desenvolvidos para essa tese que não apresentaram trincas à vista desarmada (125 e 150 W com densidade de energia de  $30 \text{ J/mm}^3$ ) em comparação àquela processada no menor par de potência-densidade de energia (95 W -  $21,32 \text{ J/mm}^3$ ), foram coletadas imagens por MEV (FIG. 4.86 a FIG. 4.89).

Por essas imagens, foi possível observar regiões com ilhas ricas em titânio, o que evidencia que as condições de processamento por FSL não foram suficientes para promoverem a completa interdifusão das partículas de Ni e Ti, bem como mudanças morfológicas das microestruturas, com a evidência de gradientes difusionais (circulado em vermelho nas figuras abaixo), de tal maneira que para a compreensão e definição das fases presentes nessas vizinhanças, seria necessário o uso de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

As trincas longitudinais observadas em todas as condições de processamento podem ter sido geradas no momento do corte dos cilindros, pois como o processo de fusão seletiva incorpora tensões internas no material, advindas das condições bruscas tanto de aquecimento como resfriamento, no momento do corte ocorreu o alívio de tensões com a propagação de trincas.

Quanto à característica porosa das amostras, tem-se dois aspectos a serem considerados com base nas imagens apresentadas abaixo (FIG. 4.83 a FIG. 4.89). O primeiro, observado nas imagens com aumento de 50x (letras (a) das FIG. 4.83 a FIG. 4.89), é a presença de poros mais grosseiros, o que sugere que não houve completa coalescência das partículas da mistura de pós Ni-Ti por meio do aporte térmico dos ensaios. De tal maneira, com incremento da potência foi observada a formação de estruturas com maior densificação.

O segundo aspecto, observado com apoio das imagens com aumento de 500x (letras (b) das FIG. 4.83 a FIG. 4.89), está atrelado à formação de poros menores, formados durante o processo de fusão do pó, uma vez que todo material em estado líquido absorve gases. Mas, uma vez gerado o rápido resfriamento do material, a formação dos poros se deu em decorrência do aprisionamento destes gases na estrutura, dando origem aos poros tendendo a uma geometria mais esférica.

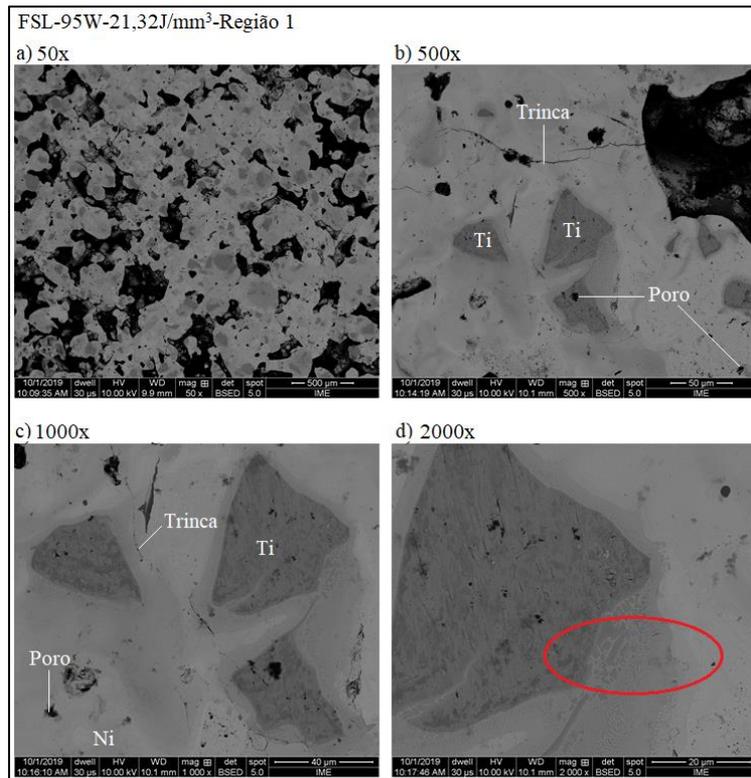


FIG. 4.83 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-95W-21,32J/mm<sup>3</sup> região 1 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x.

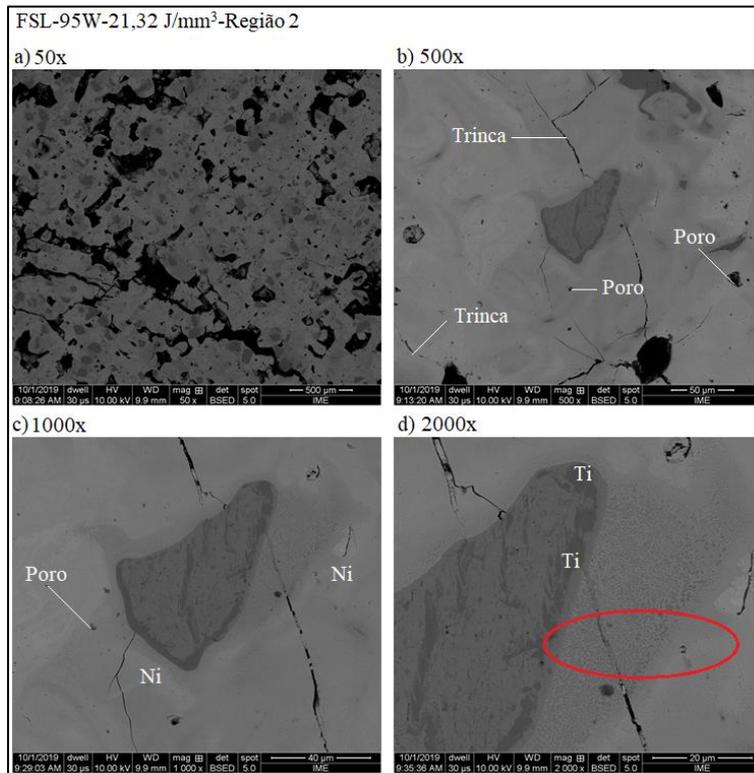


FIG. 4.84 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-95W-21,32J/mm<sup>3</sup> região 2 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x.

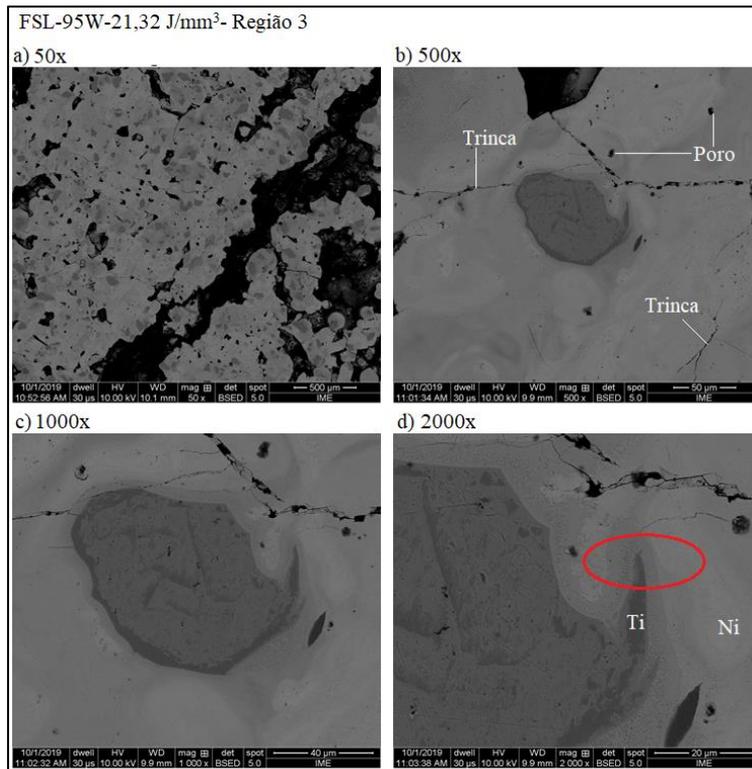


FIG. 4.85 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-95W-21,32J/mm<sup>3</sup> região 3 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x.

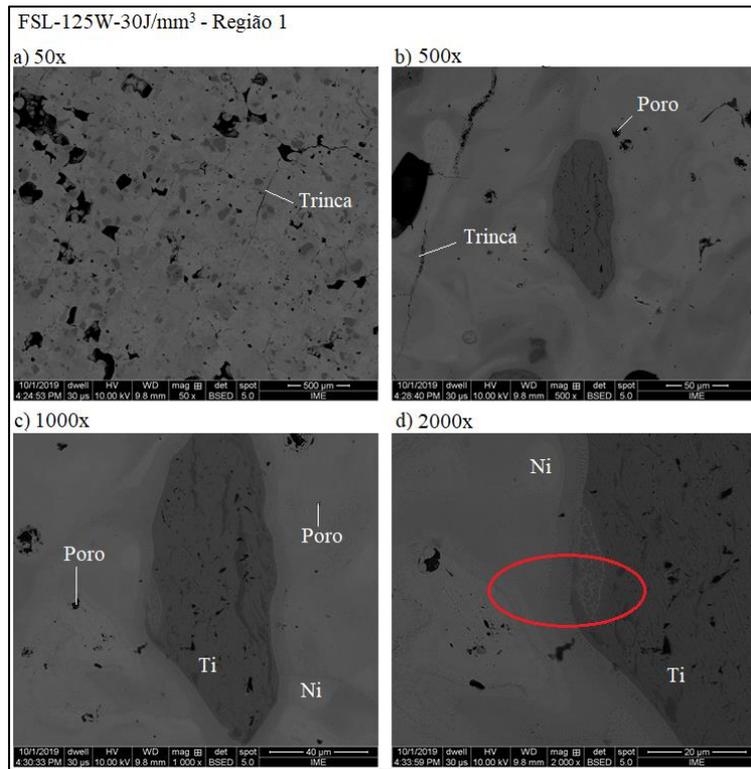


FIG. 4.86 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-125W-30J/mm<sup>3</sup> região 1 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x.

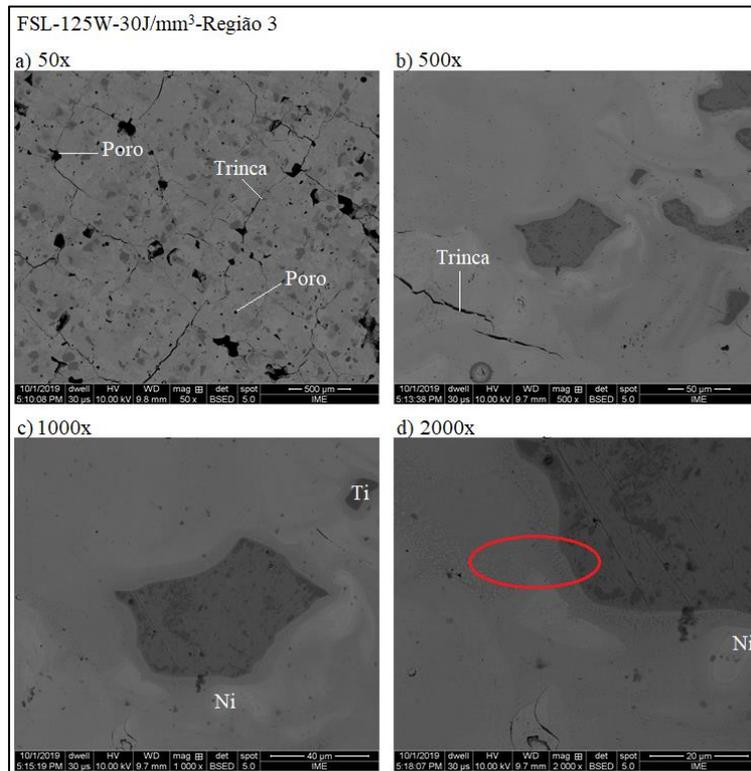


FIG. 4.87 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-125W-30J/mm<sup>3</sup> região 3 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x.

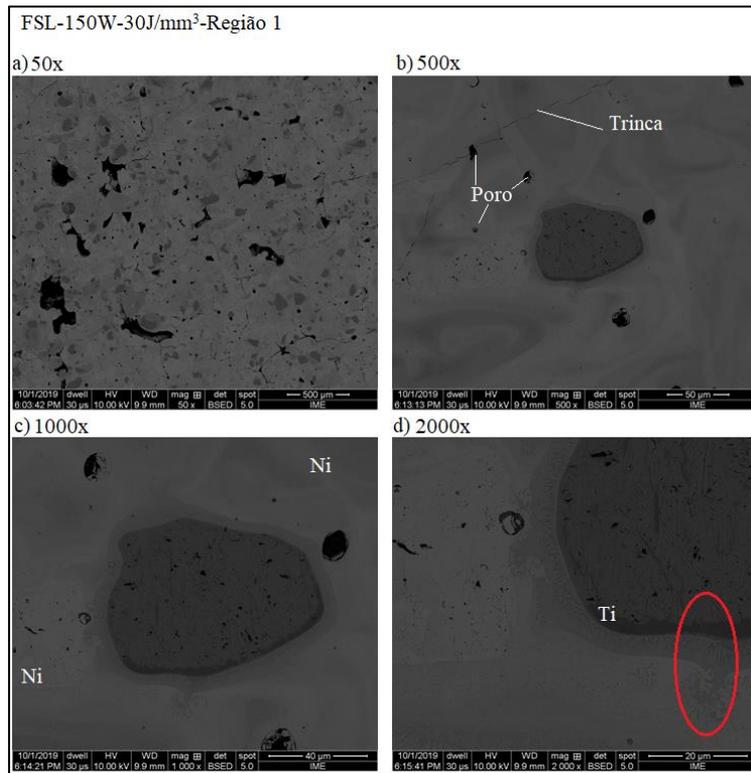


FIG. 4.88 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-150W-30J/mm<sup>3</sup> região 1 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x.

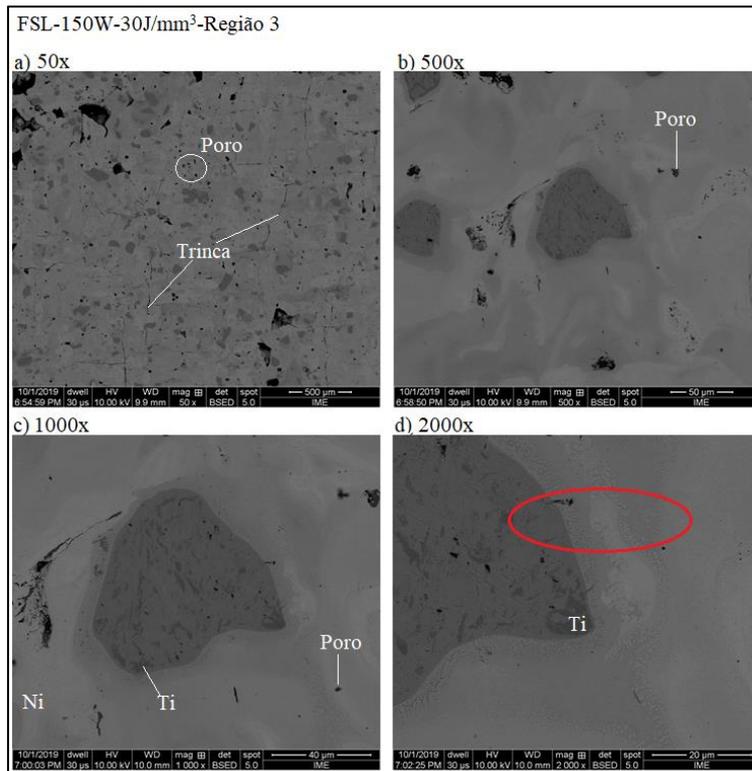


FIG. 4.89 Micrografias (MEV) do cilindro FSL-150W-30J/mm<sup>3</sup> região 3 com uso do detector de elétrons retroespalhados com aumentos de: a) 50x; b) 500x; c) 1000x e; d) 2000x.

#### 4.2.5.4 Composição Química Elementar Associada à Microestrutura - FSL

A análise da composição química das amostras geradas por FSL foi realizada nas seções circulares utilizadas para análise microestrutural. Para o primeiro cilindro, FSL-95W-21,32J/mm<sup>3</sup>-R1, como indicado na FIG. 4.90, constatou-se alternância de regiões com predominância de níquel e titânio e, regiões de gradiente composicional. Assim, ao avaliar as imagens de MEV (FIG. 4.83 a FIG. 4.85) foi possível observar que as regiões mais claras são predominantemente compostas por Ni e as regiões mais escuras são compostas por titânio em maior concentração, o que indica que os parâmetros considerados não foram potencialmente efetivos para a ocorrência de uma boa interdifusão entre Ni e Ti na proporção equiatômica e que o tamanho das partículas de titânio também pode ter contribuído, uma vez que ainda foi possível observar a permanência de ilhas de titânio e regiões com Ni.

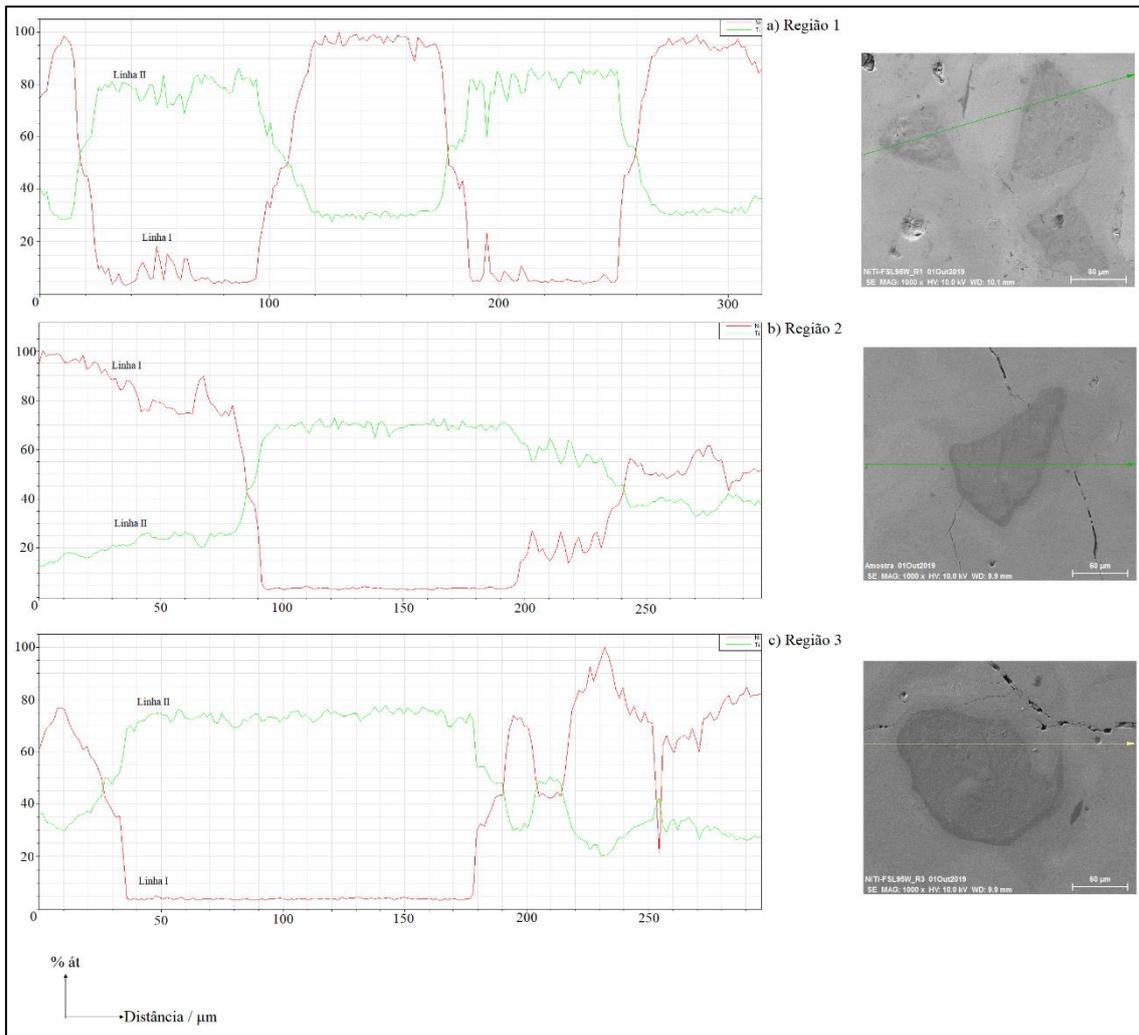


FIG. 4.90 EDS em linha da amostra FSL-95W-21,32J/mm<sup>3</sup> por região: a) Região 1; b) Região 2; c) Região. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.

Assim como observado no cilindro produzido com potência de 95 W, para os cilindros FSL-125W-30J/mm<sup>3</sup> (FIG. 4.91) e FSL-150W-30J/mm<sup>3</sup> (FIG. 4.92) também foram observadas regiões com predominância de Ni e outras com predominância de Ti (regiões escuras), perpassando por áreas de inversão de composição, ou seja, ao passar de uma região clara para escura, tem-se diminuição gradativa do níquel e aumento composicional do titânio, e vice-versa.

Cabe ressaltar que para nenhuma das condições aplicadas de FSL foram observadas regiões de Ti com percentual atômico nulo no EDS, de modo a fortalecer a compreensão de que embora o Ti tenha difundido no Ni (pois o níquel tem ponto de fusão menor), os parâmetros de processo não foram suficientes para promover a completa interdifusão entre as partículas e consumir por completo o Ti disponível. Ainda, como não foram

evidenciados patamares no EDS com composições de Ni e Ti próximas a equiatômica, isso sugere a não formação da liga. Os mapas composicionais, apresentado nas FIG. 4.93, FIG. 4.94 e FIG. 4.95 evidenciam as regiões ricas em Ti (II) e as regiões ricas em Ni (I), de modo a ser possível constatar a permanência tanto os átomos de Ni como os átomos de Ti das respectivas partículas de Ni e de Ti que não se difundiram significativamente entre estas partículas durante o processo.

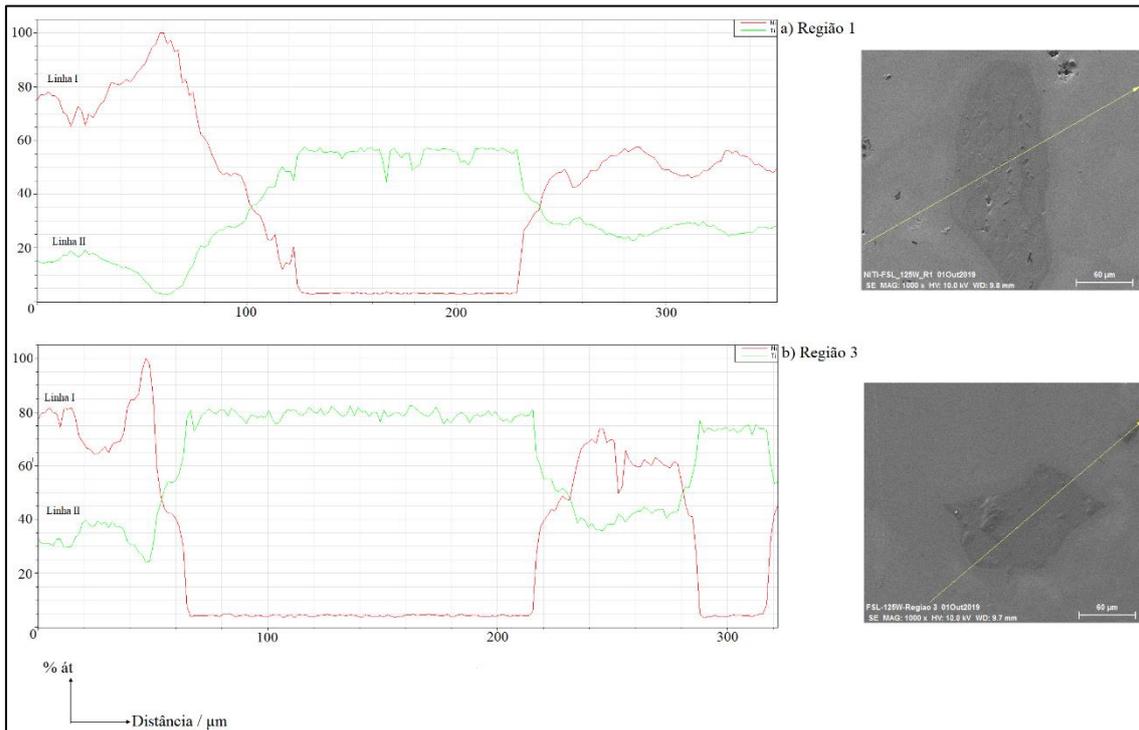


FIG. 4.91 EDS em linha da amostra FSL-125W-30J/mm<sup>3</sup> por região: a) Região 1; b) Região 3. Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.

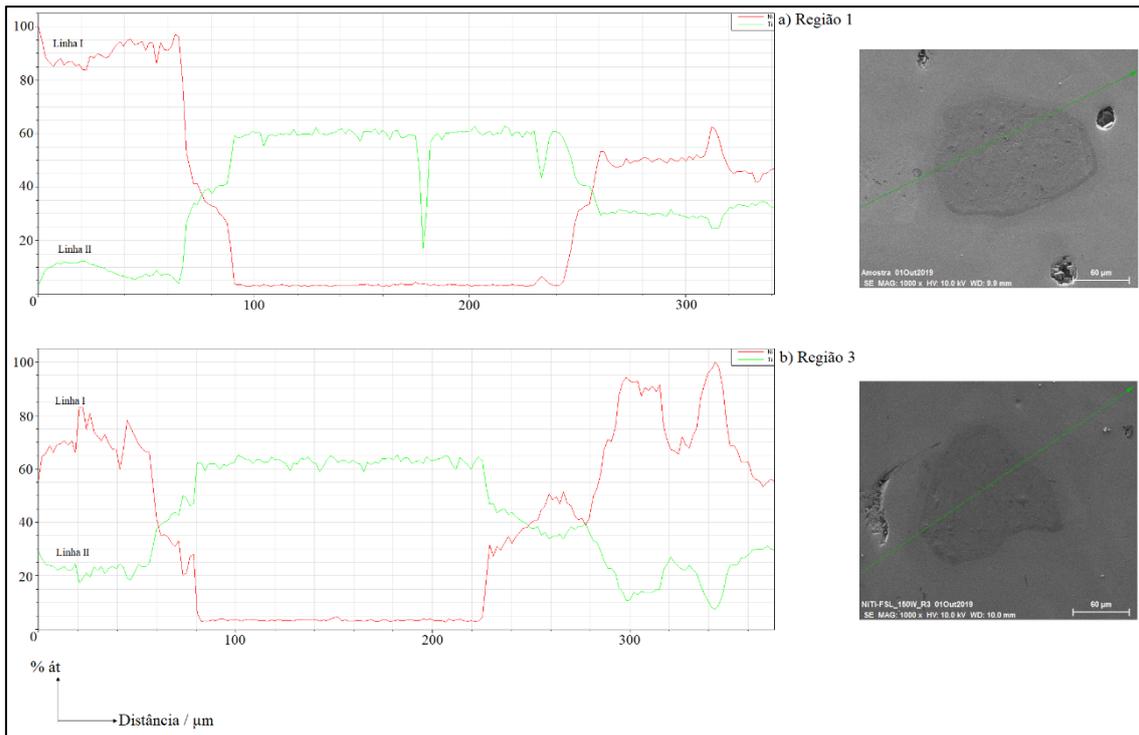


FIG. 4.92 EDS em linha da amostra FSL-150W-30J/mm<sup>3</sup> por região: a) Região 1; b) Região 3.

Níquel identificado como linha I e titânio identificado como linha II.

Como o pó originado por simples mistura evidenciou pequena presença de carbono e oxigênio e, como a atmosfera de argônio reduz, mas não promove a completa remoção de oxigênio, consideram-se esses elementos para análise por EDS. Nesse sentido, as FIG. 4.93, FIG. 4.94 e FIG. 4.95 evidenciam a presença desses elementos em pequenas quantidades e em poucas regiões dos cilindros de FSL associadas a trincas, poros e depressões na superfície de preparação metalográfica. Com isso, as evidências de oxigênio e carbono são pouco significativas e não podem ser associadas às inclusões (TiC e Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O) visto que a fusão seletiva aparentemente não causou a fusão completa das partículas do pó de Ti HDH. Por fim, possivelmente são devido à oxidação superficial das amostras sinterizadas após a preparação metalográfica, que se faz mais significativa em regiões mais ricas em Ti, e contaminação de C por resíduos na etapa final de lavagem com álcool das amostras que precede a secagem.

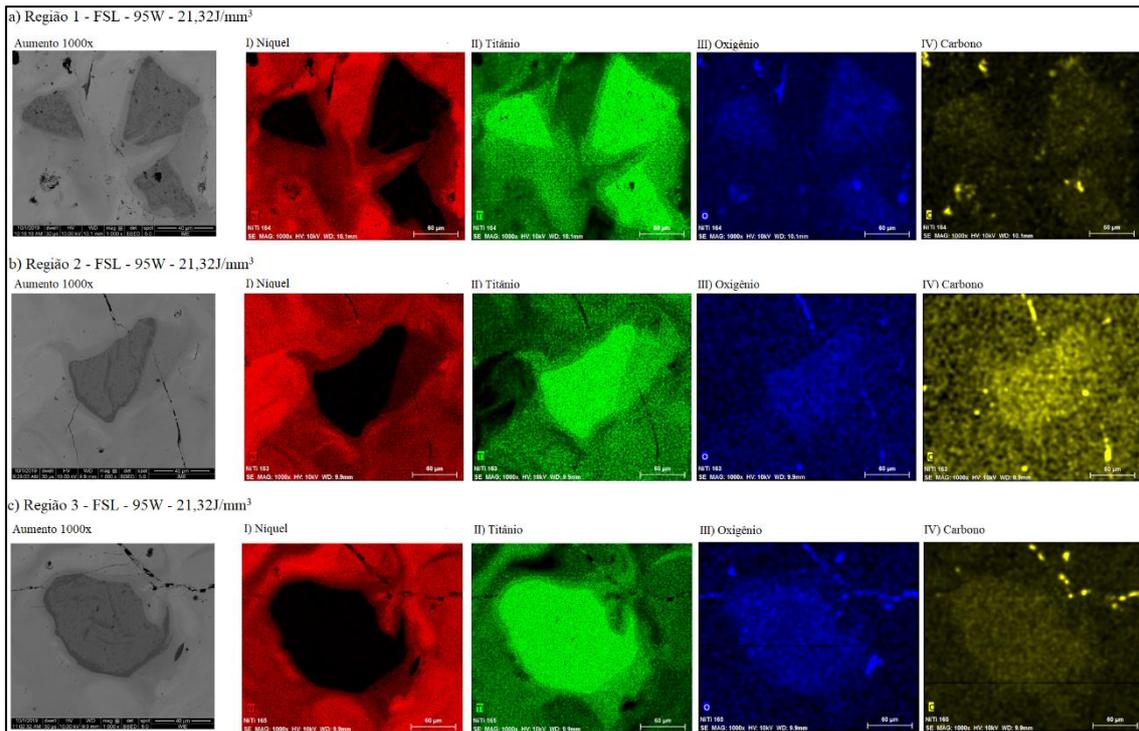


FIG. 4.93 EDS em mapa composicional da amostra FSL-95W-21,32J/mm<sup>3</sup> nas regiões: a) Região 1; b) Região 2; c) Região 3. Aumento de 1000x indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono.

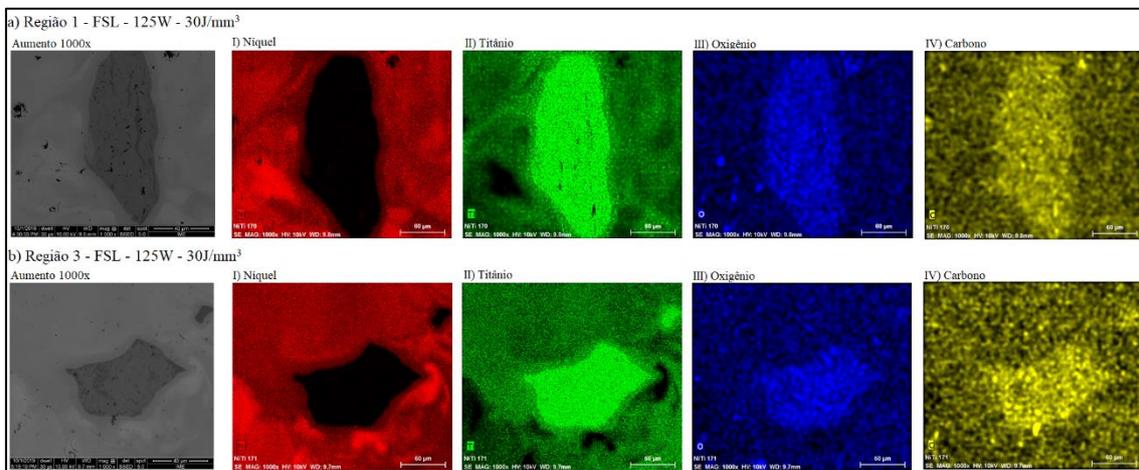


FIG. 4.94 EDS em mapa composicional da amostra FSL-125W-30J/mm<sup>3</sup> nas regiões: a) Região 1; b) Região 3. Aumento de 1000x indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono.

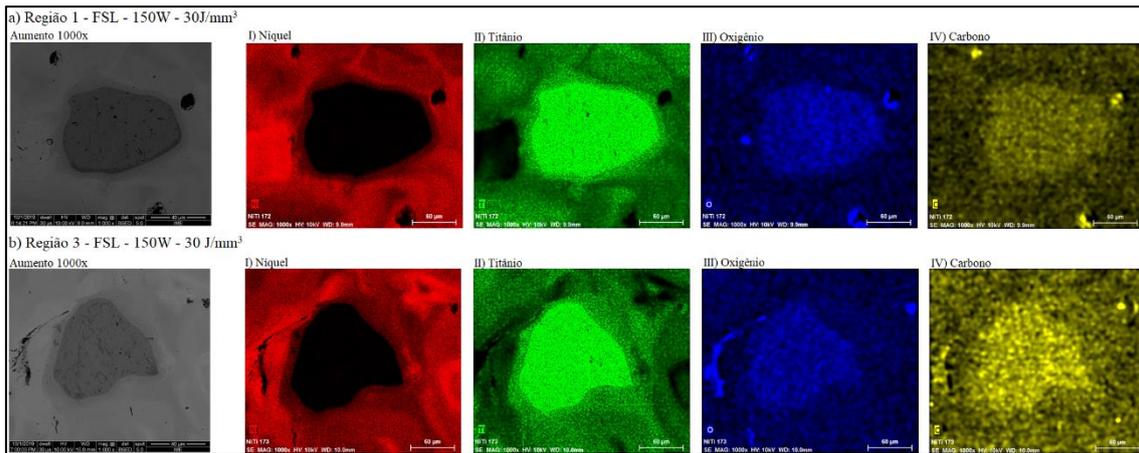


FIG. 4.95 EDS em mapa composicional da amostra FSL-150W-30J/mm<sup>3</sup> nas regiões: a) Região 1; b) Região 3. Aumento de 1000x indicando detecção de: I) Níquel; II) Titânio; III) Oxigênio; IV) Carbono.

#### 4.2.5.5 Difração de Raio X - FSL

Por meio da sobreposição dos difratogramas (FIG. 4.96) das condições selecionadas (95W-21,32J/mm<sup>3</sup>, 125W-30J/mm<sup>3</sup> e 150W-30J/mm<sup>3</sup>) para análise detalhada e, com base nos resultados das análises por MEV (FIG. 4.83 a FIG. 4.89) e EDS (FIG. 4.90 a FIG. 4.92), foi possível observar a presença de picos característicos dos elementos individuais Ni e Ti, bem como o fato de que os parâmetros utilizados não foram eficientes na formação das fases características da matriz NiTi, a saber, austenita B2, martensita B19' e nem fase R, diferindo-se, portanto, de resultados como os de DADBAKSH *et al.* (2016) e DOMASHENKOV *et al.* (2017). No entanto, os picos indexados nessa tese evidenciam a formação de intermetálicos ricos em Ni (Ni<sub>3</sub>Ti e Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>) e ricos em Ti (Ti<sub>2</sub>Ni), bem como a presença de TiO<sub>2</sub>, o que está de acordo com as flutuações composicionais observadas nas análises por EDS e da presença de oxigênio.

Alguns aspectos do pó de simples mistura utilizado para fabricação dos cilindros por FSL também podem ter contribuído para a não formação da liga NiTi equiatômica. Como evidenciado anteriormente nessa tese, foram utilizados pós de Ni e Ti, individuais, e foi realizada a simples mistura verificando uma aparente interação superficial das partículas de Ni e Ti, com alguns grãos de Ni depositados na superfície dos grãos de Ti, sem adentrarem ao interior do grão, ou seja, a simples mistura, como evidenciado também por DRX e EDS, não foi suficiente para formar o intermetálico NiTi, sendo portanto uma condição diferente de se trabalhar com pós atomizados a plasma e já produzidos a partir de tarugos da liga NiTi previamente formada.

Dessa maneira, pode-se considerar que a formação dos intermetálicos ricos em Ni pode estar associada à diferença entre os pontos de fusão dos dois elementos ( $T_F \text{ Ni} = 1455 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_F \text{ Ti} = 1668 \text{ }^\circ\text{C}$ ), de modo que o Ti se difundiu provavelmente com maior facilidade em direção para regiões circunvizinhas de Ni fundido, do que o inverso para o Ni em direção ao Ti ainda sólido. No entanto, talvez em detrimento também do tamanho de partícula do Ti (superior ao Ni) e sua geometria facetada, a densidade de energia não promoveu a completa fusão das partículas de Ti e, assim, não houve a completa interdifusão entre os elementos na formação da liga e surgiram as regiões ricas em Ti.

Ainda, no tocante à presença de  $\text{TiO}_2$ , pode-se considerar a contaminação prévia do pó de simples mistura, evidenciado em análise de EDS, bem como a característica do processo de FSL como ilustrado na FIG. 2.12 que possibilita a incorporação de oxigênio do ambiente (argônio reduz a presença de  $\text{O}_2$ , mas não o elimina por completo) nas regiões circunvizinhas de material fundido.

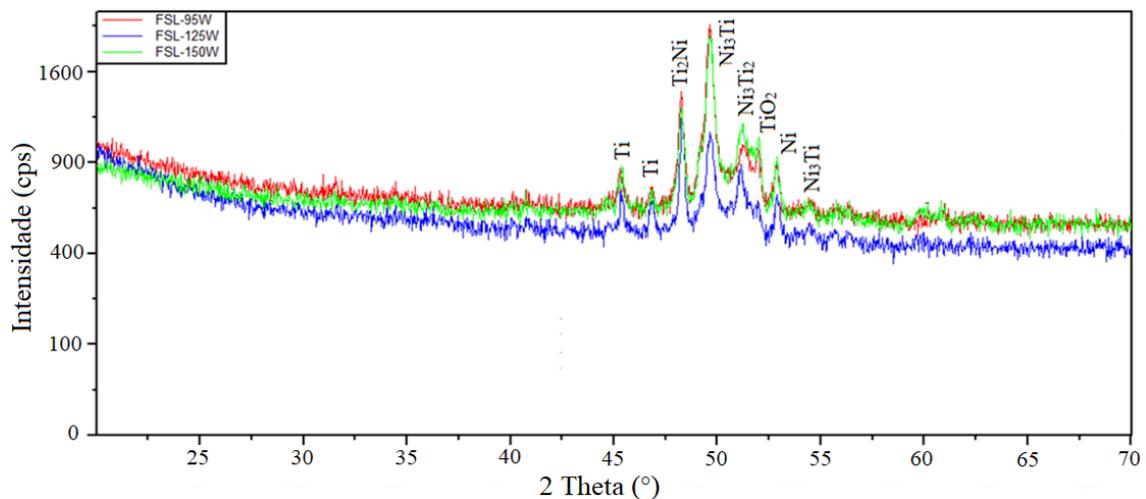


FIG. 4.96 DRX cilindros de FSL nas condições selecionadas para análise detalhada.

#### 4.2.5.6 Ultramicrodureza Instrumentada - FSL

Como evidenciado nas imagens por MO (FIG. 4.79 a FIG. 4.81) e MEV (FIG. 4.83 a FIG. 4.89), as amostras de FSL também apresentaram regiões passíveis de diferenciação entre regiões ricas em Ni, ricas em Ti, bem como aspectos de relevo. Por essa razão foram realizadas 10 indentações em cada uma dessas regiões, como ilustrado na FIG. 4.97 e, para análise comparativa, foram considerados os somatórios dessas indentações e as respectivas médias, erros e desvio padrão. Frente aos resultados das análises anteriores, foram selecionadas para o ensaio de ultramicrodureza as condições de FSL que

evidenciaram não apenas melhor tendência de formação da liga NiTi, como também evidenciaram significativa redução na propagação de trincas e menor porosidade frente ao aporte térmico do processo. Foram submetidas aos ensaios as amostras FSL-125W e FSL-150W.

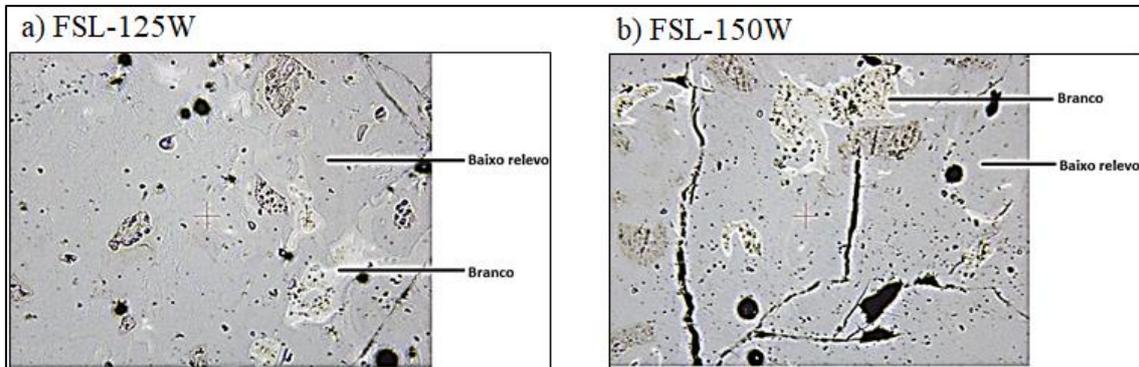


FIG. 4.97 Regiões para ensaio de ultramicrodureza nas amostras a) FSL-125W e, b) FSL-150W.

Como em ambas as amostras, FSL-125W e FSL-150W, foram realizadas indentações em 2 regiões (“branco” e “baixo relevo”), a análise comparativa estabelecida foi entre as regiões semelhantes das amostras e, posteriormente, com a amostra SM-VAR. Assim, com auxílio dos resultados apresentados nas TAB. 4.11 e TAB. 4.12 e dos gráficos ilustrados na FIG. 4.98, tem-se que:

- Em sendo a dureza HT115 medida após a remoção do indentador a partir das dimensões da impressão do indentador na superfície da amostra e sendo inversamente proporcional ao quadrado da altura média do triângulo formado pela impressão na superfície da amostra (EQ 3.1), tem-se que como o valor médio de L para a região de “branco” da amostra FSL-150W foi superior em  $0,23 \mu\text{m}$  ao valor médio de L da amostra FSL-125W, então isto refletiu em um valor médio de HT115 inferior em  $57,03 \text{ N/mm}^2$ ; nas regiões de “baixo relevo” também foi observada a mesma correlação entre as amostras, de tal modo que a amostra FSL-150W apresentou valor médio de L com diferença de  $0,23 \mu\text{m}$  em relação ao valor médio de L da amostra FSL-125W. Com isso, HT115 da amostra FSL-150W foi menor do que o da amostra FSL-125W em  $44,7 \text{ N/mm}^2$ ;
- Como indicado na EQ 3.2, a dureza dinâmica elastoplástica DHT115-1 é inversamente proporcional ao quadrado da profundidade máxima da indentação ( $h_{\text{máx}}$ ) sendo medida durante o ensaio por meio dessa profundidade quando da

aplicação de tensão máxima. Desta maneira, como o  $h_{\text{máx}}$  médio da região de “branco” da amostra FSL-125W é superior ao da região de “branco” na amostra FSL-150W em  $0,06 \mu\text{m}$ , então a dureza dinâmica elastoplástica da região de “branco” na amostra FSL-150W é maior (em  $57,12 \text{ N/mm}^2$ ) do que o da região de “branco” na amostra FSL-125W; a região de “baixo relevo” da amostra FSL-150W também apresentou valor superior ao de DHT115-1 da região de “baixo relevo” da amostra FSL-125W, isto devido ao valor médio de  $h_{\text{máx}}$  da região de “baixo relevo” da amostra FSL-125W ( $1,29 \mu\text{m}$ ) que é maior do que o da região de “baixo relevo” da amostra FSL-150W ( $1,27 \mu\text{m}$ );

- Sendo a dureza dinâmica plástica (DHT115-2), como evidenciado na EQ 3.3, inversamente proporcional ao quadrado de  $h_r$  que representa o ponto de interseção da reta tangente com a curva de descarregamento a partir de  $F_{\text{máx}}$  com o eixo horizontal vinculado à profundidade de indentação, tem-se que o valor médio de DHT115-2 é medido por meio da estimativa da profundidade de indentação em função da condição de retorno elástico perfeito. Como a diferença entre os valores médios de  $h_r$  das regiões de “branco” das amostras FSL-125W e FSL-150W foi de  $0,01$ , era de se esperar que DHT115-2 da região de “branco” da amostra FSL-150W fosse superior. No entanto, observou-se o contrário, de tal forma que a região de “branco” da amostra FSL-125W apresentou DHT115-2 com uma diferença de  $24,54 \text{ N/mm}^2$ . Este fato pode estar associado à dispersão dos dados, frente à uma maior amplitude do desvio padrão e erro da amostra FSL-150W, de tal forma que os valores mínimo, médio e máximo de DHT115-2 da amostra FSL-125W estão contidos no intervalo de valores de DHT115-2 da amostra FSL-150W (vide FIG. 4.98);
- Para as regiões de “baixo relevo”, os valores médios de  $h_r$  foram iguais ( $0,93 \mu\text{m}$ ), porém, foi observada uma maior dispersão no desvio padrão e erro associados ao valor médio de DHT115-2 para a amostra FSL-150W, que apresentou dureza dinâmica plástica mais elevada, de tal forma que o intervalo de valores possíveis para DHT115-2 da amostra FSL-125W está contido nos limites da FSL-150W. Assim, os dados da amostra de FSL-125W se mostram estatisticamente mais confiáveis do que os da amostra FSL-150W, em virtude da menor dispersão dos dados;

- Como os valores médios de  $L$  e  $h_{m\acute{a}x}$  das regiões de “baixo relevo” em ambas as amostras foram maiores do que os observados para as regiões de “branco”, tem-se que as regiões de “baixo relevo” apresentaram menor resistência à indentação, apresentando-se como menos resistente a indentação;
- Ainda que pequena a diferença ( $0,05 \mu\text{m}$ ) entre os valores obtidos da subtração entre  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_r$  das regiões de “branco”, a amostra FSL-125W apresentou uma diferença entre os valores de  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_r$  ( $0,31 \mu\text{m}$ ) superior a diferença entre estes valores ( $0,26 \mu\text{m}$ ) para a amostra FSL-150W, o que permite inferir que a região de “branco” da amostra FSL-125W apresentou uma maior capacidade de retorno elástico;
- Apesar das durezas HT115 e DHT115-2 referenciarem a dureza à indentação do material sem efeitos da deformação elástica, é notório o efeito da anisotropia na dimensão da cavidade da indentação resultante, uma vez que  $L$  é muito maior que  $h_r$ , refletindo assim numericamente na diferença nos valores destas durezas;
- Como observado em ambas as regiões analisadas nas amostras de FSL, os valores médios de DHT115-1 foram inferiores aos valores médios de DHT115-2. À exemplo, para a região de “baixo relevo” da amostra FSL-150W a diferença entre DHT115-1 e DHT115-2 foi de  $830,11 \text{ N/mm}^2$ . Tal comportamento se justifica pelo fato de que DHT115-1 leva em consideração o valor da profundidade de indentação aliada às deformações elástica e plástica em conjunto ( $h_{m\acute{a}x}$ );
- Sendo a dureza de indentação ( $H_{it}$ ) inversamente proporcional à área de projeção do indentedor ( $A_p$ ), onde esta última é diretamente proporcional ao quadrado da profundidade de contato ( $h_c$ ), que retrata a profundidade limítrofe para início da deformação plástica durante o progresso da penetração do indentedor, tem-se que matematicamente o valor de  $h_c$  é resultado da diferença entre  $h_{m\acute{a}x}$  e  $h_r$  com efeito da geometria do indentedor representada pela constante  $\epsilon$ , como indicado nas EQ 3.4 a EQ 3.6. Assim, quanto maior o valor de  $A_p$ , maiores serão as tensões associadas ao início da deformação plástica no material que são representadas por menores valores de  $H_{it}$ , e vice-versa. Com isto, para análise de  $H_{it}$  quanto à dureza da indentação que está associada ao início da deformação plástica, deve-se ter numericamente uma interpretação inversa as demais durezas (HT115, DHT115-1 e DHT115-2). Ou seja, quanto menor o valor de  $H_{it}$  mais resistente é o material ao início da deformação plástica, e vice-versa. Assim, o fato de  $H_{it}$  da região de

“branco” da amostra FSL-125W ser inferior em  $460,53 \text{ N/mm}^2$  a mesma região da amostra FSL-150W indica que a profundidade de contato verificada nessa região da amostra FSL-125W foi maior do que o da amostra FSL-150W, o que reflete em uma maior área de projeção e conseqüentemente mais resistente é a amostra FSL-125W ao início da deformação plástica. Com isso, as regiões indentadas da amostra FSL-125W iniciaram sua deformação plástica a uma profundidade maior do que da amostra FSL-150W, tendo, portanto, uma tensão de escoamento plástico superior ao da amostra FSL-150W; o mesmo entendimento também se faz presente para a região de “baixo relevo” dessas amostras, haja vista que o valor médio de  $H_{it}$  para essa região na amostra FSL-125W foi  $427,25 \text{ N/mm}^2$  menor do que da amostra FSL-150W;

- Como o módulo de indentação ( $E_{it}$ ) está relacionado à área de projeção do indentador e à rigidez elástica da amostra na região indentada, como indicado na EQ 3.7, então valores inferiores de  $E_{it}$  indicam módulo de elasticidade de valores inferiores, ou seja, menor rigidez elástica e menor profundidade de contato ( $h_c$ ). Assim, tem-se que o fato de  $E_{it}$  da região de “branco” da amostra FSL-150W ser maior do que o da região de “branco” da amostra FSL-125W (em  $28.124 \text{ N/mm}^2$ ) indica que a região de “branco” da amostra FSL-150W apresenta maior rigidez elástica; ao avaliar os valores médios de  $E_{it}$  para as regiões de “baixo relevo” das amostras de FSL, também se verifica que a região de “baixo relevo” da amostra FSL-150W apresenta maior rigidez elástica, uma vez que possui um  $E_{it}$  superior em  $9.504 \text{ N/mm}^2$ .

Como observado nas micrografias por MEV das amostras FSL-125W (FIG. 4.86 e FIG. 4.87) e FSL-150W (FIG. 4.88 e FIG. 4.89), o incremento na potência do feixe em 25W mantendo constante a densidade de energia não promoveu mudanças significativas entre as morfologias dessas amostras, sendo singelas diferenças com relação às trincas, ocorrência de poros, formação de ilhas ricas em Ni, ricas em Ti e regiões de difusão composicional. Esses aspectos podem ter contribuídos para a proximidade dos valores de dureza observados nessas amostras.

Os resultados da difração de raios X dessas amostras (FIG. 4.96) corroborou as análises feitas por MEV e EDS, de modo que a fusão seletiva a *laser* não foi suficiente para promover a formação da matriz metálica NiTi, sendo verificada a permanência de

Ni e Ti individuais e, a formação de precipitados ricos em Ni ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$ ) e ricos em Ti ( $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ).

Assim, observando que os valores médios de dureza das amostras FSL-125W e FSL-150W foram superiores aos resultados da amostra SM-VAR, como ilustrado nos gráficos da FIG. 4.98, tem-se que a presença mais expressiva dos precipitados  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  na matriz podem ter contribuindo mais para o endurecimento dessas amostras do que a dureza observada na amostra SM-VAR composta por austenita B2 e precipitado  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$ .

TAB. 4.11 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra FSL 125W.

FSL 125W		L	h <sub>máx</sub>	h <sub>r</sub>	HT 115	DHT115-1	DHT115-2	Hit	Eit
Região	Valor	[μm]	[μm]	[μm]	[N/mm <sup>2</sup> ]				
Branco	Média	6,17	1,19	0,88	831,57	493,92	1231,11	8299,67	112696,00
	Desvio Padrão	0,31	0,39	0,07	83,52	69,47	194,39	1165,48	22782,19
	Erro	0,20	0,24	0,04	52,82	43,93	122,94	737,11	14408,73
Baixo Relevo	Média	6,79	1,29	0,93	695,64	423,58	1206,58	7383,17	89381,00
	Desvio Padrão	0,62	0,12	0,11	115,96	75,95	252,41	1461,19	16712,83
	Erro	0,39	0,08	0,07	73,34	48,04	159,64	924,14	10570,12

TAB. 4.12 Resultados de ultramicrodureza instrumentada da amostra FSL 150W.

FSL 150W		L	h <sub>máx</sub>	h <sub>r</sub>	HT 115	DHT115-1	DHT115-2	Hit	Eit
Região	Valor	[μm]	[μm]	[μm]	[N/mm <sup>2</sup> ]				
Branco	Média	6,40	1,13	0,87	774,54	550,44	1200,47	8760,20	140820,00
	Desvio Padrão	0,39	0,09	0,08	86,13	80,58	227,38	1422,12	25096,25
	Erro	0,25	0,05	0,05	54,47	50,96	143,81	899,43	15872,26
Baixo Relevo	Média	7,02	1,27	0,93	650,94	451,64	1281,75	7810,42	98885,00
	Desvio Padrão	0,64	0,18	0,16	107,53	130,52	541,76	2801,10	25710,01
	Erro	0,40	0,11	0,10	68,01	82,55	342,64	1771,57	16260,44

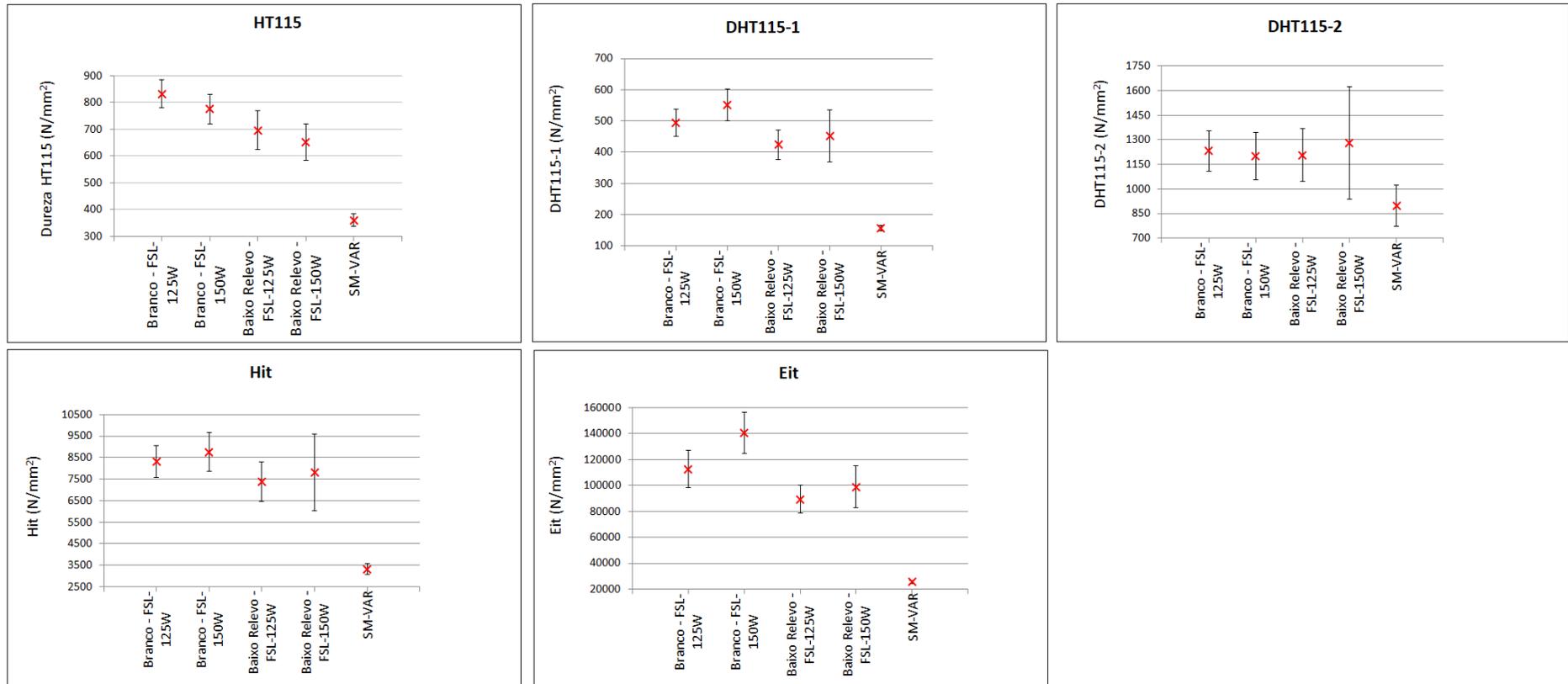


FIG. 4.98 Comparativos entre as médias por região analisada nas amostras FSL-125W e FSL-150W e, amostra SM-VAR.

## 5. CONCLUSÃO

Considerando o objetivo geral estabelecido para essa tese, que foi verificar as potencialidades de uso dos pós elementares de Ni obtido por oxirredução e Ti HDH para viabilizar a obtenção da liga NiTi equiatômica a partir de três diferentes rotas de processamento via metalurgia do pó em comparação ao processo VAR, pôde-se concluir que:

- Entre os procedimentos de mistura utilizados, simples mistura e *mechanical alloying*, o segundo promoveu maior contato entre as partículas de Ni e Ti, com a formação de uma estrutura lamelar, ainda com heterogeneidade;

- O tempo de mistura por *mechanical alloying* de 15 min apresentou melhor resultado em relação ao rendimento da mistura com tempo de 30 min. O rendimento do *mechanical alloying* por 30 min foi de 40% de pó solto após mistura em moinho e, o rendimento para mistura em 15 min foi superior a 75%;

- A refusão em arco elétrico produziu amostras com formação da matriz austenítica B2, o que evidenciou a formação da liga NiTi nas amostras SM-VAR e MA-VAR e a presença de precipitados característicos do sistema Ni-Ti ( $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$  em ambas as amostras;  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  na amostra MA-VAR);

- O uso do pó proveniente de *mechanical alloying* na refusão a arco elétrico (VAR) parece ter fomentado a formação de uma matriz de NiTi com uma segunda fase mais fina e dispersa quando em comparação à observada na amostra de VAR proveniente do pó de simples mistura;

- A aplicação de duas técnicas distintas de sinterização (convencional e a plasma) evidenciou os efeitos positivos da aplicação constante de carga durante o processo de sinterização a plasma para obtenção de amostras mais densas. No entanto, em ambas as sinterizações com uso de pós de simples mistura, foi possível observar a permanência de ilhas de Ti, de modo que os parâmetros de processo não foram suficientes para promoverem a completa interdifusão do Ti no Ni;

- Como em ambos os processos de sinterização foram utilizadas as temperaturas de 850 °C e 950 °C, pôde-se constatar a influência do pó de partida (*mechanical alloying*) e da temperatura mais elevada no sentido de incrementarem o potencial de formação da liga, de modo que as melhores condições foram das amostras MA-SC-950°C-2h e MA-SPS-950°C-10min. Para a sinterização a plasma, os incrementos temporais com uso de temperaturas constantes tiveram baixo impacto no sentido de favorecer a formação de uma estrutura mais homogêna. Assim, o incremento de 100 °C se mostrou mais efetivo;

- Com a aplicação da técnica de fusão seletiva a laser com a utilização de um único tipo de mistura para os pós individuais de Ni e Ti HDH (simples mistura), foi possível constatar os efeitos dos parâmetros de processos nos cilindros produzidos, de maneira que o incremento de densidade de energia na ordem de  $8,68 \text{ J/mm}^3$  se mostrou efetivo na redução de poros e, em conjunto com o incremento na potência para 150 W, permitiu gerar amostras com menores formações de trincas, com uma microestrutura ainda com segregações de regiões ricas em Ni e ricas em Ti, porém com dureza superior às apresentadas pelas amostras advindas dos outros processos considerados nesta tese;

- A amostra MA-VAR apresentou valores de dureza superiores aos da amostra SM-VAR e este fato pode estar relacionado à presença mais significativa dos precipitados ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ) junto à matriz metálica de NiTi da amostra MA-VAR;

- A amostra SM-VAR apresentou dureza inferior ao observado na região de “interface” da amostra SM-SPS-950°C-10min. Assim, a presença mais significativa dos precipitados  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  na amostra de SPS pode ter contribuído para os valores superiores de dureza;

- Os valores de ultramicrodureza das amostras MA-VAR e MA-SPS-950°C-10min se aproximaram. Este fato pode estar associado à gradativa redução da espessura das regiões lamelares na microestrutura da amostra MA-SPS-950°C-10min;

- A amostra SM-VAR apresentou valores de dureza inferiores aos da amostra SM-SC-950°C-2h. Porém, como foram observadas regiões de interseção entre os valores de dureza dessas amostras, a presença mais significativa de precipitados ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  e  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ) na amostra de sinterização convencional pode ter contribuído para valores de dureza próximos aos da amostra refundida;

- Os resultados de dureza das amostras MA-VAR e MA-SC-950°C-2h foram próximos, sendo verificada uma ligeira superioridade para a amostra refundida. Isto pode estar associado à maior densificação gerada pelo VAR. A proximidade dos valores de dureza pode ter ocorrido em virtude dos precipitados ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$  e  $\text{Ni}_3\text{Ti}_2$ ) na matriz metálica da amostra MA-SC-950°C-2h;

- Como as amostras FSL-125W e FSL-150W não apresentaram a formação da matriz metálica relativa ao NiTi em suas estruturas, as durezas superiores às apresentadas pela amostra SM-VAR podem ter sido em decorrência do endurecimento por precipitados nas regiões de composição intermediária entre as ricas em Ni e em Ti;

- Apesar das proximidades observadas entre as durezas das amostras oriundas de SC, SPS e FSL com as produzidas por VAR, este fato não pode ser utilizado para afirmar que houve formação da liga NiTi por essas rotas de processamento como ocorrido nas amostras de VAR;

- Tanto as formas de mistura como as temperaturas, tempos, densidades de energia e potências se mostraram efetivos na geração de melhorias microestruturais no sentido de fomentar em estudos futuros a formação da liga NiTi. Pôde-se verificar que as condições de maiores temperaturas e tempos de sinterização (convencional e a plasma), bem como o uso de pó de *mechanical alloying* para os processos de SC, SPS e VAR, e aplicação de maior energia por volume para FSL, mostraram-se mais efetivos na geração de amostras mais densas, com menor propagação de trincas, com redução nos tamanhos e quantitativos de poros, bem como na formação da matriz metálica que tenda ao intermetálico NiTi;

- Os pós de partida utilizados nesta tese (Ni por oxirredução e Ti HDH) em conjunto com os mecanismos de mistura foram os fatores diferenciadores, visto que a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura foram desenvolvidos partindo de pós de Ni-Ti pré ligados, ou seja, partindo-se de pós que já evidenciavam a formação do intermetálico NiTi e com tempos de mistura por *mechanical alloying* superiores a 15 min;

- Alinhado ao propósito de análise das possibilidades de formação da liga NiTi por meio de duas formas de mistura e três processamentos em comparação ao VAR, tem-se que:

- O VAR se mostrou efetivo na formação da liga NiTi com austenita estável a temperatura ambiente para ambas as condições de mistura;

- A sinterização convencional e a plasma se mostraram efetivas na formação da liga apenas com uso do pó de *mechanical alloying*; a continuidade desses processos com incremento de tempo e temperatura para o pó de simples mistura seria uma rota a ser investigada para formação da liga;

- Os parâmetros utilizados na fusão seletiva a laser com pó de simples mistura não foram suficientes para formar a liga NiTi e permitir a observância da resposta mecânica da matriz metálica objetivada por meio do ensaio de ultramicr dureza;

- Para obtenção da liga NiTi com uso de pós de Ni por oxirredução e Ti HDH, o VAR se mostrou mais eficiente que SPS, SC e FSL;

- Dentre as rotas de SC, SPS e FSL, as rotas de maiores temperaturas e tempos conjugas com uso do pó de *mechanical alloying* para SC (MA-SC-950°C-2h) e SPS (MA-SPS-950°C-10min) foram as que mais se aproximaram dos resultados observados nas amostras de VAR.

## 6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como continuidade deste estudo, as seguintes temáticas:

- I. Explorar a sinterização convencional em ambiente de vácuo com tubos selados de quartzo, no intuito de incrementar o tempo de permanência do material na temperatura de 950 °C e /ou incrementar a temperatura de sinterização;
- II. Investigar novos tempos de mistura por mechanical alloying que permitam a conjugação dos aspectos relativos à baixa contaminação, redução da perda de pó (maior rendimento da mistura) e formação efetiva de lamelas características de NiTi;
- III. Realizar novos ensaios para as condições de processamentos consideradas nessa tese com tempo de MA otimizado e verificar efeitos na tendência e/ou efetiva formação da liga;
- IV. Investigar os efeitos dos tamanhos de partícula nas rotas de processamento, buscando reduzir o tamanho médio das partículas de Ti HDH ao tamanho das partículas de Ni, para compreensão dos efeitos interacionais das partículas considerando as diferentes formas (mais esférica para Ni e facetada para o Ti HDH);
- V. Estudar os efeitos dos parâmetros do processo de FSL, a exemplo da velocidade de varredura, mantendo-se constante a potência e densidade de energia. Avaliar também a eficiência do processo com uso de pó advindo de mistura por mechanical alloying;
- VI. Estudar as fases originadas nas diferentes rotas de processamento por meio das técnicas de MET e MEV/EBSD.
- VII. Estudar a aplicação de tratamentos termomecânicos após os processos considerados nessa tese, com intuito de avaliar os efeitos na progressão de formação do intermetálico NiTi.

## 7. REFERÊNCIAS

AGUILERA, Letícia dos Santos. **Método de Arraste Utilizado para a Determinação do Comportamento Magnético de Nanopartículas de Ferrita Mista Mn-Zn**. [Dissertação de Mestrado] // Instituto Militar de Engenharia, 2016.

ANDANI, Mohsen Taheri; HABERLAND, Christoph; WALKER, Jason M; KARAMOOZ, Mohammadreza; TURABI, Ali Sadi; SAEDI, Soheil; Rahmanian, Rasool; KARACA, Haluk; DEAN, David; KADKHODAEI, Mahmoud; ELAHINIA, Mohammad. **Achieving Biocompatible Stiffness in NiTi through Additive Manufacturing**. [Artigo] // Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2016.

ASCE, Reginald DesRoches; McCORMICK, Jason; DELEMONT, Michael. **Cyclic Properties of Superelastic Shape Memory Alloy Wires and Bars**. [Artigo] // Journal of Structural Engineering, 2004 – vol. 130 – pp. 30-46.

ASM HANDBOOK. **ASM Handbook – Fundamentals of Modeling for Metals Processing – Density of Metals and Alloys**. [Handbook] // ASM International Handbook Committee, 2009 - vol. 22A – pp. 599-601.

ASTM. **ISO/ASTM 52900:2015 (E): Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles - Terminology**. [Norma] // 2015.

BEAMAN, Joseph J.; LOPEZ, Luis Felipe; WILLIAMSON, Rodney L. **Modeling of the Vacuum Arc Remelting Process for Estimation and Control of the Liquid Pool Profile**. [Artigo] // Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control, 2014 – vol. 136 – 031007-1.

BERMAN, Barry. **3-D Printing: The New Industrial Revolution**. [Artigo] // Business Horizons, 2012 – vol. 55 - pp. 155 – 162.

BORMANN, Therese; SCHUMACHER, Ralf; MULLER, Bert; MERTMANN, Matthias; WILD, Michael. **Tailoring Selective Laser Melting Process Parameters for NiTi Implants**. [Artigo] // Journal of Materials Engineering and Performance, 2012 – vol. 21 (12) – pp. 2519 – 2524.

BRAGA, Neila de Almeida; FERREIRA, Neidenêi Gomes; CAIRO, Carlos Alberto Alves. **Obtenção de Titânio Metálico com Porosidade Controlada por Metalurgia do Pó**. [Artigo] // Quim. Nova, 2007 – vol. 30 – n<sup>o</sup> 2 – pp.450-457.

BRAM, M.; AHMAD-KHANLOU, A.; HECKMANN, A.; FUCHS, B.; BUCHKREMER, H.P. **Powder Metallurgical Fabrication Processes for NiTi Shape Memory Alloy Parts**. [Artigo] // Materials Science and Engineering, 2002 – vol. A337 – pp.254-263.

BRÜCKMANN, Gerhard; SCHOLZ, Harald. **Handbook of Vacuum Arc Science and Technology**. 1996.

CHUA, Chee Kai; LEONG, Kah Fai; LIM, Chu Sing. **Rapid Prototyping Principles and Applications**. Terceira edição. [Livro]. – 2010.

CIRSTEA, Cristiana Diana; LUNGU, Magdalena; BALAGUROV, Alexander M.; MARINESCU, Virgil; CULICOV, Otilia; SBARCEA, Gabriela; CIRSTEA, Vasile. **Shape Memory NiTi and NiTiCu Alloys Obtained by Spark Plasma Sintering Process.** [Artigo] // Advanced Engineering Forum, 2015 - vol. 13 – pp. 83-90.

CLARE, Adam T.; CHALKER, Paul R.; DAVIES, Sean; SUTCLIFFE, Christopher J.; TSOPANOS, Sozos. **As Selective Laser Melting of High Aspect Ratio 3D Nickel–Titanium Structures Two Way Trained for MEMS Applications.** [Artigo] // Int J Mech Mater Des, 2008 – vol. 4 – pp. 181–187.

CLUFF, Daniel R.; CORBIN, Stephen F.; GHARGHOURI, Michael A. **Investigating the Influence of Ti Powder Purity on Phase Evolution During NiTi Sintering Using in-situ Neutron Diffraction.** [Artigo] // Intermetallics, 2017 - vol. 83 – pp. 43 – 54.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**, 2a ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd edition. Wiley, New Jersey [Livro] – 2009 - 550pp.

DADBAKHS, S.; VRANCKEN, B.; KRUTH, J-P.; LUYTEN, J.; HUMBEECK, J. Van. **Texture and Anisotropy in Selective Laser Melting of NiTi Alloy.** [Artigo] // Materials Science & Engineering, 2016 – vol. A 650 – pp. 225-232.

DAVIS, Joseph, R. **Nickel, Cobalt and their Alloys.** [Livro] // ASM Specialty Handbook, 2000.

DOMASHENKOV, A.; DOUBENSKAIA, M.; SMUROV, I.; SMIRNOV, M.; TRAVIANOV, A. **Selective Laser Melting of NiTi Powder.** Lasers in Manufacturing Conference. 2017.

DUERIG, Thomas W.; MELTON, K. N.; STÖCKEL, D. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys.** Butterworth-Heinemann, 2013.

ELAHINIA, Mohammad; HASHEMI, Mahdi; TABESH, Majid; BHADURI, Sarit B. **Manufacturing and Processing of NiTi Implants: A review.** [Artigo] // Materials Science, 2012 – vol. 57 – pp. 911–946.

ELAHINIA, Mohammad; MOGHADDAM, Narges Shayesteh Moghaddam; ANDANI, Mohsen Taheri; AMERINATANZI, Amirhesam; BIMBER, Beth A.; HAMILTON, Reginald F.. **Fabrication of NiTi through Additive Manufacturing: A Review.** [Artigo] // Materials Science, 2016 – vol. 83 – pp. 630–663.

FARBANIEC, L.; DIRRASA, G.; KRAWCZYNSKAB, A.; MOMPIOUB, F.; COUQUEC, H.; NAIMID, F.; BERNARDD, F.; TINGAUD, D. **Powder Metallurgy Processing and Deformation Characteristics of Bulk Multimodal Nickel.** [Artigo] // Materials Characterization, 2014 – vol. 94 – pp. 126-137.

FARVIZI, M; JAVAN, M. Kahkhaei; AKBARPOUR, M. R.; KIM, H. S. **Fabrication of NiTi and NiTi-nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites by Powder Metallurgy Methods: Comparison of Hot**

**Isostatic Pressing and Spark Plasma Sintering.** [Artigo] // *Ceramics International*, 2018 – vol. 44 – pp. 15981–15988.

FOROOZMEHR, A.; KERMANPUR, A.; ASHRAFIZADEH, F.; KABIRI, Y. **Investigating Microstructural Evolution During Homogenization of the Equiatomic NiTi Shape Memory Alloy Produced by Vacuum Arc Remelting.** [Artigo] // *Materials Science and Engineering A*, 2011 – vol. 528 – pp.7952-7955.

FRENZEL, J.; GEORGE, E.P.; DLOUHY, A.; SOMSEN, Ch.; WAGNER, M.F.-X.; EGGELER, G. **Influence of Ni on Martensitic Phase Transformations in NiTi Shape Memory Alloys.** [Artigo] // *Acta Materialia*, 2010 – vol. 58 – pp. 3444–3458.

FUNAKUBO, HIROYASU. **Shape Memory Alloys – Precision Machinery and Robotics.** Gordon and Breach Science Publishers, 1987 – vol. 1.

GALL, K [et al]. **Instrumented Micro-Indentation of NiTi Shape Memory Alloys.** *Acta Materialia*, 2001 - v.49 - pp. 3205-3217.

GONG, F.F.; WEN, X.L.; SHEN, H.M.; WANG, Y.N.; JIANG, E.Y. **Microstructures and Thermomechanical Properties of Sputter-Deposited NiTi(Fe) Shape Memory Alloy Films.** [Artigo] // *Materials Letters*, 1998 – vol. 34 – pp. 312-317.

GOSO, X.; KALE, A. **Production of Titanium Metal Powder by the HDH Process.** [Artigo] // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2011 – vol. 111(3) – pp. 203-210.

HABIJAN, T.; Haberland, C.; MEIER, H.; FRENZEL, J.; WITTSIEPE, J.; WUWER, C.; GREULICH, C. SCHILDHAUER, T.A.; KOLLER, M. **The Biocompatibility of Dense and Porous Nickel–Titanium Produced by Selective Laser Melting.** [Artigo] // *Materials Science and Engineering*, 2013 – vol. 33 – pp. 419–426.

HABERLAND, Christoph; ELAHINIA, Mohammad; WALKER, Jason M.; MEIER, Horst.; FRENZEL, Jan. **On the Development of High Quality NiTi Shape Memory and Pseudoelastic Parts by Additive Manufacturing.** [Artigo] // *Smart Materials and Structures*, 2014 – vol. 23 – 13 pp.

HODGSON, Darel E.; WU, Ming H.; BIERMANN, Robert J. **Shape Memory Alloys.** *ASM Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.* ASM Handbook Committee, 1990 - vol. 2 - pp. 897-902.

JIANG, Hongjie; CAO, Shanshan.; KE, Changbo; MA, Xiao; ZHANG, Xinping. **Fine-Grained Bulk NiTi Shape Memory Alloy Fabricated by Rapid Solidification Process and its Mechanical Properties and Damping Performance.** [Artigo] // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2013 – vol. 29(9) – pp. 855-862.

JIANG, Shu-yong; ZHANG, Yan-qiu; FAN, Hong-tao. **Fracture Behavior and Microstructure of as-cast NiTi Shape Memory Alloy.** [Artigo] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012 - vol. 22 – pp. 1401-1406.

KATO, Kiyotaka. **Effect of Sintering Temperature on Density and Tensile Properties of Titanium Compacts by Metal Injection Molding.** [Artigo] // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1999 – vol. 46 – n° 8 – pp. 865-869.

KHOO, Zhong Xun.; LIU, Yong.; AN, Jia.; CHUA, Chee Kai.; SHEN, Yu Fang.; KUO, Che Nan. **A Review of Selective Laser Melted NiTi Shape Memory Alloy.** [Artigo] // Materials, 2018 – vol. 11 – 12 pp.

KRUTH, J.P. **Material Ingress Manufacturing by Rapid Prototyping Techniques.** [Artigo] // Annals of the CIRP, 1991 - vol. 40 – pp. 603-614.

LOBO, Cândido Jorge de Sousa. **Estudo das Propriedades Mecânicas de Ligas Fe-Ni e Fe-Ni-Mo Processadas por Metalurgia do Pó.** [Tese de Doutorado] // Universidade Federal do Ceará - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

MARGOLIN, H. M., ENCE, E., NIELSEN, J. P. **Titanium-Nickel Phase Diagram.** [Artigo] // Trans. AIME, 1953 – vol. 197 – pp. 243-247.

MATTHEW, J.; DONACHIE, Jr. **Titanium: A Technical Guide.** [Livro] // ASM International, 2000, 2 ed.

MELO, G. B. M. **Remoção de Manchas de Óleo em Meio Aquoso Utilizando Nanopartículas Magnéticas Dispersas em Matriz de Parafina.** [Dissertação Mestrado] // Instituto Militar de Engenharia, 2014.

MIR, Hafid El; JARDY, Alain; BELLOT, Jean-Pierre; CHAPELLE, Pierre; LASALMONIE, David; SENEVAT, Jean. **Thermal Behavior of the Consumable Electrode in the Vacuum Arc Remelting Process.** [Artigo] // Journal of Materials Processing Technology, 2010 - vol. 210 - pp. 564-572.

MUCSI, Cristiano Stefano. **Proposição de um Processo Alternativo à Fusão via Forno VAR para a Consolidação de Cavacos Prensados de Zircaloy e Estudo do Sistema Dinâmico do Arco Elétrico.** [Tese Doutorado] // Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 2005.

NAYAN, N.; GOVIND ; SAIKRISHNA, C.N.; RAMAIAH, K. Venkata; BHAUMIK, S.K.; NAIR, K. Suseelan; MITTAL, M.C. **Vacuum Induction Melting of NiTi Shape Memory Alloys in Graphite Crucible.** [Artigo] // Materials Science and Engineering, 2007 – vol. A 465 – pp. 44 – 48.

NEVES, F; MARTINS, I; CORREIA, J. B.; OLIVEIRA, M.; GAFFET, E. **Reactive Extrusion Synthesis of Mechanically Activated Ti-50Ni Powders.** [Artigo] // Intermetallics, 2007 - vol. 15 – pp. 1623 – 1631.

NEVES, F; MARTINS, I; CORREIA, J. B.; OLIVEIRA, M.; GAFFET, E. **Mechanically Activated Reactive Forging Synthesis (MARFOS) of NiTi.** [Artigo] // Intermetallics, 2008 - vol. 16 – pp. 889 – 895.

NOVÁK, Pavel; MORAVEC, Hynek; VOJTECH, Vladimír; KNAISLOVÁ, Anna; SKOLÁKOVÁ, Andrea; KUBATÍK, Tomáš Frantisek; KOPECEK, Jaromír. **Powder**

**Metallurgy Preparation of NiTi Shape-Memory Alloy Using Mechanical Alloying and Spark-Plasma Sintering.** [Artigo] // Materials and Technology, 2017 – vol. 51 – pp. 141–144.

OLIVEIRA, J.P.; MIRANDA, R.M.; FERNANDES, F.M. **Welding and Joining of NiTi Shape Memory Alloys: A Review.** [Artigo] // Progress in Materials Science, 2017 – vol. 88 – pp.412-466

OTSUKA, Kazuhiro; KAKESHITA, Tomoyuki. **Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments.** [Artigo] // MRS Bulletin, 2002 - vol. 27 – pp. 91-100.

OTSUKA, K., REN, X. **Physical Metallurgy of Ti–Ni-based Shape Memory Alloys.** Progress in Materials Science, 2005 - vol. 50 – pp. 511-678.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials.** [Livro] // Cambridge University Press, 1998.

PAIVA, Alberto; SAVI, Marcelo Amorim. **An Overview of Constitutive Models for Shape Memory Alloys.** [ Artigo] // Mathematical Problems in Engineering, 2006.

PATTANAYAK, Deepak K.; FUKUDA, A.; MATSUSHITA,T.; TAKEMOTO,M.; FUJIBAYASHI,S.; SASAKI, K.; NISHIDA, N.; NAKAMURA, T.; KOKUBO, T. **Bioactive Ti Metal Analogous to Human Cancellous Bone: Fabrication by Selective Laser Melting and Chemical Treatments.** [Artigo] // Acta Biomaterialia, 2011 – vol. 7 – pp. 1398–1406.

PAULA, Andersan dos Santos. **Tratamentos Termomecânicos de Ligas do Sistema Ni-Ti Caracterização Estrutural e Optimização das Propriedades Associadas ao Efeito de Memória de Forma.** [Tese Doutorado] // Universidade Nova de Lisboa Faculdade de Ciências e Tecnologia - Departamento de Ciência dos Materiais, 2006.

PEIXOTO, Leandro César de Lorena. **Microestrutura de Solidificação e Resistências Mecânica e à Corrosão de Ligas Pb-Sn Diluídas.** [Tese Doutorado] // Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica – Departamento de Engenharia de Materiais, 2009.

PETRINI, Lorenza; MIGLIAVACCA, Francesco. **Biomedical Applications of Shape Memory Alloys.** [Artigo] // Journal of Metallurgy, 2011 – pp. 1-15.

POOLE, D. M., HUME-HOTHERY, W. **The Equilibrium Diagram of the System Nickel-Titanium.** [Artigo] // J./Inst. Metals, 1954 -vol. 83 - pp. 473-474.

QIAN, Ma; FROES, Francis H. **Titanium Powder Metallurgy; Science, Technology and Applications.** [Livro] // Elsevier Inc, 2015.

RIGO, O.D.; OTUBO, J.; NETO, C. Moura.; MEI, P.R. **NiTi SMA Production Using Ceramic Filter During Pouring the Melt.** [Artigo] // Journal of Materials Processing Technology, 2005 –vol. 162–163 – pp. 116–120.

RODRIGUES, Daniel; TOSETTI, João Pedro; NETO, Flávio Beneduce; SALGADO, Lucio; FILHO, Francisco Ambrósio. **Titanium Powder on Surface Conditioning of**

**Osseointegrable Surgical Implants Topographics Aspects.** [Artigo] // Materials Science Forum, 2006 – vol. 530-531 – pp. 310-314.

SADRNEZHAAD, S.K.; HOSSEINI, S.A. **Fabrication of Porous NiTi-Shape Memory Alloy Objects by Partially Hydride Titanium Powder for Biomedical Applications.** [Artigo] // Materials and Design, 2009 – vol. 30 – pp.4483–4487.

SAEDI, Soheil; MOGHADDAM, Narges Shayesteh; AMERINATANZI, Amirhesam; ELAHINIA, Mohammad; KARACA, Haluk E. **On the Effects of Selective Laser Melting Process Parameters on Microstructure and Thermomechanical Response of Ni-Rich NiTi.** [Artigo] // Acta Materialia, 2018 – vol. 144 – pp. 552-560.

SAEI, Soheil; TURABI, Ali Sadi; ANDANI, Mohsen Taheri; MOGHADDAM, Narges Shayesteh; ELAHINIA, Mohammad; KARACA, Haluk Ersin. **Texture, Aging, and Superelasticity of Selective Laser Melting Fabricated Ni Rich NiTi Alloys.** [Artigo] // Materials Science & Engineering, 2017 – vol. A 686 – pp. 1–10.

SANTOS, Edson Costa; SHIOMI, Masarani; OSAKADA, Kozo; LAOUI, Tahar. **Rapid Manufacturing of Metal Components by Laser Forming.** [Artigo] // International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2006 – vol. 46 – pp. 1459–1468.

SANTOS, Fabiana da Silva. **Produção de Arames via Forjamento Rotativo e Fundição por Sucção a Vácuo, em Escala Laboratorial, A Partir de Liga de NiTi Elaborada por Processo VIM.** [Dissertação de Mestrado] // Instituto Militar de Engenharia, 2017.

SANTOS, Juarez Fontana dos. **Relatório Técnico 36 – Perfil do Titânio.** [Relatório] // Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM, 2010. Disponível em <[http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P16\\_RT36Perfil\\_do\\_Titxnio.pdf/90cfddec-0e1b-44bf-a01d-9e781507baeb](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf/90cfddec-0e1b-44bf-a01d-9e781507baeb)>. Acesso em 21. mar. 2017.

SHEARWOOD, C.; FU, Y.Q.; YU, L.; KHOR, K.A. **Spark Plasma Sintering of TiNi Nano-Powder.** [Artigo] // Scripta Materialia, 2005 – vol. 52 (2005) – pp. 455 – 460.

SHISHKOVSKY, I.; YADROITSEV, I.; SMUROV, I. **Direct Selective Laser Melting of Nitinol Powder.** [Artigo] // Physics Procedia, 2012 – vol. 39 – pp. 447 – 454.

SHIVA, S.; PALANI, I.A.; MISHRA, S.K., PAUL, C.P., KUKREJA, L.M. **Investigations on the Influence of Composition in the Development of Ni–Ti Shape Memory Alloy using Laser Based Additive Manufacturing.** [Artigo] // Optics & Laser Technology, 2015 – vol. 69 – pp. 44–51.

SILVESTRE, Marcus Nathan. **Obtenção da Liga NiTi por Metalurgia do Pó.** [Dissertação Mestrado] // Universidade Estadual Paulista, 2016.

SPEIRS, Mathew.; WANG, X.; BAELEN, S. Van.; AHADI, A.; DADBAKSH, S.; KRUTH, J.P.; HUMBEECK, J. Van. **On the Transformation Behavior of NiTi Shape-Memory Alloy Produced by SLM.** [Artigo] // Shap. Mem. Superelasticity, 2016 – vol. 2 – pp. 310–316.

SRIVATSAN, T.S.; SUDARSHAN, T.S. **Additive Manufacturing: Innovations, Advances and Applications**. [Livro]. – 2016, pp. 4.

SUÁREZ, M.; FERNÁNDEZ, J.L.; MENÉNDEZ, J.L.; TORRECILLAS, R.; KESSEL, H.U.; HENNICKE, J.; KIRCHNER, R.; KESSEL, T. **Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, Sintering Applications**. [Artigo] // Dr. Burcu Ertug (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/53706. 2013. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/sintering-applications/challenges-and-opportunities-for-spark-plasma-sintering-a-key-technology-for-a-new-generation-of-mat>>. Acesso em 18. Mar. 2017.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling**. Progress in Materials Science, 2001 – vol. 46 – pp.1-184.

TAKAGI, Toshinori. **A Concept of Intelligent Materials**. [Artigo] // Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1990 - vol. 1 - n° 2 – pp. 149-156.

TAYLOR, A. F., FRANCIS C. S., **Handbook of Nanophysics**, 2010.

VELMURUGAN, C.; SENTHILKUMAR, V.; BISWAS, K; YADAV, S. **Densification and Microstructural Evolution of Spark Plasma Sintered NiTi Shape Memory Alloy**. [Artigo] // Advanced Powder Technology, 2018 – vol. 29 – pp. 2456–2462.

VELMURUGAN, C.; SENTHILKUMAR, V.; KAMALA, P.S. **Microstructure and corrosion behavior of NiTi shape memory alloys sintered in the SPS process** // [Artigo] // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2019 – vol. 26 – pp. 1311.

WALKER, Jason M. **Additive Manufacturing Towards the Realization of Porous and Stiffness-Tailored NiTi Implants**. [Tese Doutorado] // Universidade de Toledo, 2014.

WANG, Xiebin.; KUSTOV, Sergey.; HUMBEECK, Jan Van. **A Short Review on the Microstructure, Transformation Behavior and Functional Properties of NiTi Shape Memory Alloys Fabricated by Selective Laser Melting**. [Artigo] // Materials, 2018 – vol. 11 – pp. 1683.

WHITNEY, M.; CORBIN, S.F.; GORBET, R.B. **Investigation of the Influence of Ni Powder Size on Microstructural Evolution and the Thermal Explosion Combustion Synthesis of NiTi**. [Artigo] // Intermetallics, 2009 – vol. 17 - pp. 894-906.

WOLFF, Cyprien; MERCIER, Sébastien; COUQUE, Hervé; MOLINARI, Alain; BERNARD, Frédéric; NAIMI, Foad. **Thermal-Electrical-Mechanical Simulation of the Nickel Densification by Spark Plasma Sintering Comparison with Experiments**. [Artigo] // Mechanics of Materials, 2016 – vol. 100 – pp. 126–147.

WU, Ming H. **Fabrication of Nitinol Materials and Components**. [Artigo] // Materials Science Forum, 2002 – vol. 394-395 – pp. 285 - 292.

YU, Kuang-Oscar. **Modeling for Casting and Solidification Processing**. CRC Press, New York. [Livro]. - 2001 – 720 pp.

YURKO, G.A.; BARTON, J.W.; PARR, J. Gordon. **The Crystal Structure of Ti<sub>2</sub>Ni**. [Artigo] // Acta Crystallographica, 1959 – vol. 12 - pp. 909.

ZHANG, L.; HE, Z.Y.; ZHANG, Y.Q.; JIANG, Y.H.; ZHOU, R. **Enhanced in Vitro Bioactivity of Porous NiTi-HA Composites with Interconnected Pore Characteristics Prepared by Spark Plasma Sintering**. [Artigo] // Materials and Design, 2016 – vol. 101 – pp. 170 – 180.

ZHANG, L.; ZHANG, Y.K.; JIANG, Y.H.; ZHOU, R. **Superelastic Behaviors of Biomedical Porous NiTi Alloy with High Porosity and Large Pore Size Prepared by Spark Plasma Sintering**. [Artigo] // Journal of Alloys and Compounds, 2015 – vol. 644 – pp.513–522.

ZHAO, Ying.; TAYA, Minoru, Taya.; KANG, Yansheng.; KAWASAKI, Akira. **Compression Behavior of Porous Niti Shape Memory Alloy**. Acta Materialia, 2005 – vol. 53 – pp. 337 – 343.

ZHAO, Xingke.; SUN, Hongbo.; LAN, Lan.; HUANG, Jihua.; ZHANG, Hua.; WANG, Yu. **Pore Structures of High-Porosity NiTi Alloys made from Elemental Powders with NaCl Temporary Space-Holders**. [Artigo] // Materials Letters, 2009 – vol. 63 – pp. 2402 – 2404.

ZHU, L.; TRÉPANIÉ, C.; PELTON, A.R. **Oxidation of Nitinol and its Effect on Corrosion Resistance**. [Artigo] // ASM Materials & Process for Medical Device Conference. 2003.

ZOHARI, Shokat.; SADEGHIAN, Zohreh; LOTFI, Behnam; BROECKMANN, Christoph. **Application of Spark Plasma Sintering (Sps) for the Fabrication of in Situ Ni–TiC Nanocomposite Clad Layer**. [Artigo] // Journal of Alloys and Compounds, 2015 – vol. 633 – pp. 479 – 483.

## 8. APÊNDICE

### Resultados da Análise das Densidades dos Pós

TAB. 8.1 Densidade pó de Ni em estudo.

<b>MATERIAL: Ni</b>				
<b>Massa:</b> 9,4400g				
<b>Temperatura de Ensaio:</b> 25°C				
<b>Volume da Célula:</b> 12,1431cm <sup>3</sup>				
Volume [cm <sup>3</sup> ]	Desvio do Volume [cm <sup>3</sup> ]	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Desvio da Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Tempo [h:min:s]
1,0584	-0,0036	8,9187	0,0306	0:08:45
1,0591	-0,0030	8,9132	0,0251	0:11:22
1,0599	-0,0022	8,9062	0,0181	0:13:54
1,0609	-0,0012	8,8981	0,0100	0:16:31
1,0612	-0,0009	8,8959	0,0078	0:19:07
1,0619	-0,0001	8,8893	0,0012	0:21:39
1,0629	0,0008	8,8810	-0,0071	0:24:16
1,0644	0,0023	8,8685	-0,0197	0:26:43
1,0662	0,0041	8,8542	-0,0340	0:29:12
1,0659	0,0038	8,8562	-0,0319	0:31:37
Volume Médio: 1,0621cm <sup>3</sup>		Desvio Padrão: 0,0027cm <sup>3</sup>		
Densidade Média: 8,8881g/cm <sup>3</sup>		Desvio Padrão: 0,0228g/cm <sup>3</sup>		

TAB. 8.2 Densidade em pó Ti HDH em estudo.

<b>MATERIAL: Ti HDH</b>				
<b>Massa:</b> 9,7600g				
<b>Temperatura de Ensaio:</b> 25,2°C				
<b>Volume da Célula:</b> 12,1431cm <sup>3</sup>				
Volume [cm <sup>3</sup> ]	Desvio do Volume [cm <sup>3</sup> ]	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Desvio da Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Tempo [h:min:s]
2,1788	-0,0022	4,4795	0,0044	0:08:02
2,1805	-0,0005	4,4761	0,0010	0:10:24
2,1797	-0,0013	4,4777	0,0027	0:12:49
2,1809	-0,0001	4,4752	0,0001	0:15:11
2,1812	0,0002	4,4747	-0,0004	0:17:31
2,1816	0,0006	4,4739	-0,0012	0:19:54
2,1811	0,0001	4,4748	-0,0002	0:22:16
2,1838	0,0028	4,4693	-0,0057	0:24:44
2,1808	-0,0002	4,4755	0,0004	0:27:13
2,1816	0,0006	4,4738	-0,0012	0:29:31
Volume Médio: 2,1810cm <sup>3</sup>		Desvio Padrão: 0,0013cm <sup>3</sup>		
Densidade Média: 4,4750g/cm <sup>3</sup>		Desvio Padrão: 0,0027g/cm <sup>3</sup>		

TAB. 8.3 Densidade do pó de Ni-Ti simples mistura em estudo.

<b>MATERIAL: Ni-Ti Simples Mistura</b>				
<b>Massa:</b> 9,7900g				
<b>Temperatura de Ensaio:</b> 25,3°C				
<b>Volume de Material:</b> 12,1431cm <sup>3</sup>				
Volume [cm <sup>3</sup> ]	Desvio do Volume [cm <sup>3</sup> ]	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Desvio da Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Tempo [h:min:s]
1,5851	-0,0071	6,1761	0,0277	0:09:04
1,5884	-0,0039	6,1636	0,0152	0:11:37
1,5893	-0,0030	6,1601	0,0117	0:14:23
1,5900	-0,0023	6,1573	0,0089	0:16:55
1,5920	-0,0003	6,1494	0,0010	0:19:29
1,5933	0,0011	6,1443	-0,0041	0:22:02
1,5951	0,0028	6,1375	-0,0109	0:24:36
1,5947	0,0024	6,1390	-0,0094	0:27:04
1,5964	0,0041	6,1325	-0,0159	0:29:29
1,5985	0,0063	6,1243	-0,0214	0:31:53
Volume Médio: 1,5923cm <sup>3</sup>		Desvio Padrão: 0,0041cm <sup>3</sup>		

---

Densidade Média: 6,1484g/cm<sup>3</sup>

Desvio Padrão: 0,0159g/cm<sup>3</sup>

---

TAB. 8.4 Densidade do pó de Ni-Ti *mechanical alloying* 15 min em estudo.

---

**MATERIAL: Ni-Ti *Mechanical Alloying* 15 min**

**Massa:** 9,9500g

**Temperatura de Ensaio:** 25,5°C

**Volume de Material:** 12,1431cm<sup>3</sup>

---

Volume [cm <sup>3</sup> ]	Desvio do Volume [cm <sup>3</sup> ]	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Desvio da Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Tempo [h:min:s]
1,6262	-0,0014	6,1185	0,0053	0:08:01
1,6273	-0,0003	6,1144	0,0012	0:10:22
1,6257	-0,0019	6,1205	0,0072	0:12:47
1,6271	-0,0005	6,1152	0,0019	0:15:13
1,6274	-0,0002	6,1142	0,0009	0:17:47
1,6284	0,0007	6,1105	-0,0028	0:20:09
1,6284	0,0008	6,1104	-0,0029	0:22:30
1,6274	-0,0003	6,1142	0,0009	0:25:02
1,6286	0,0010	6,1096	-0,0037	0:27:37
1,6298	0,0022	6,1051	-0,0082	0:29:56

---

Volume Médio: 1,6276cm<sup>3</sup>                      Desvio Padrão: 0,0012cm<sup>3</sup>

Densidade Média: 6,1132g/cm<sup>3</sup>                      Desvio Padrão: 0,0045g/cm<sup>3</sup>

---

TAB. 8.5 Densidade do pó de Ni-Ti *mechanical alloying* 30 min “A” em estudo.

<b>MATERIAL: Ni-Ti Mechanical Alloying 30 min “A”</b>				
<b>Massa:</b> 6,3700g				
<b>Temperatura de Ensaio:</b> 26,2°C				
<b>Volume de Material:</b> 12,1444cm <sup>3</sup>				
Volume [cm <sup>3</sup> ]	Desvio do Volume [cm <sup>3</sup> ]	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Desvio da Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Tempo [h:min:s]
1,0366	-0,0017	6,1449	0,0099	0:08:16
1,0374	-0,0009	6,1405	0,0055	0:10:36
1,0394	0,0011	6,1286	-0,0065	0:13:00
1,0372	-0,0011	6,1412	0,0062	0:15:21
1,0389	0,0006	6,1317	-0,0033	0:17:55
1,0339	-0,0044	6,1614	0,0263	0:20:23
1,0395	0,0012	6,1279	-0,0071	0:22:49
1,0385	0,0002	6,1337	-0,0013	0:25:11
1,0397	0,0014	6,1265	-0,0085	0:27:41
1,0419	0,0036	6,1138	-0,0213	0:30:10
Volume Médio: 1,0383cm <sup>3</sup>		Desvio Padrão: 0,0022cm <sup>3</sup>		
Densidade Média: 6,1350g/cm <sup>3</sup>		Desvio Padrão: 0,0129g/cm <sup>3</sup>		

TAB. 8.6 Densidade do pó de Ni-Ti *mechanical alloying* 30 min “B” em estudo.

<b>MATERIAL: Ni-Ti Mechanical Alloying 30 min “B”</b>				
<b>Massa:</b> 6,3700g				
<b>Temperatura de Ensaio:</b> 26,2°C				
<b>Volume de Material:</b> 12,1444cm <sup>3</sup>				
Volume [cm <sup>3</sup> ]	Desvio do Volume [cm <sup>3</sup> ]	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Desvio da Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Tempo [h:min:s]
0,9730	-0,0022	6,1653	0,0136	0:08:03
0,9736	-0,0016	6,1623	0,0102	0:10:24
0,9747	-0,0005	6,1558	0,0031	0:12:45
0,9752	0,0000	6,1527	-0,0000	0:15:07
0,9746	-0,0006	6,1565	0,0038	0:17:30
0,9752	0,0000	6,1524	-0,0003	0:19:54
0,9752	0,0001	6,1523	-0,0004	0:22:21
0,9757	0,0005	6,1496	-0,0031	0:24:48
0,9763	0,0011	6,1450	-0,0069	0:27:18
0,9784	0,0032	6,1327	-0,0200	0:29:41
Volume Médio: 0,9752cm <sup>3</sup>		Desvio Padrão: 0,0015cm <sup>3</sup>		

---

Densidade Média: 6,1527g/cm<sup>3</sup>

Desvio Padrão: 0,0003g/cm<sup>3</sup>

---

## 9. ANEXO I

### Picos de DRX Passíveis de Ocorrência em Ligas NiTi

CoK $\alpha$  ( $\lambda = 1,78\text{\AA}$ )

CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54\text{\AA}$ )

#### Austenita (B2)

Estrutura cúbica do tipo CsCl e grupo espacial Pm -3 m. Cálculos realizados no *software* CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados obtidos por radiação CuK $\alpha$ 1+2 ( $\lambda = 1,541874\text{\AA}$ ), geraram os valores em radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78\text{\AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ do CoK $\alpha$ ( $^{\circ}$ )	2 $\theta$ do CuK $\alpha$ ( $^{\circ}$ )
2,997	2,4	(1 0 0)	34,55	29,79
2,119	100,0	(1 1 0)	49,67	42,63
1,730	1,2	(1 1 1)	61,91	52,87
1,499	21,2	(2 0 0)	72,87	61,87
1,340	2,0	(2 1 0)	83,22	70,16
1,224	49,3	(2 1 1)	93,34	78,04
1,060	18,5	(2 2 0)	114,27	93,27

### Martensita (B19')

Cálculos realizados no *software* Carine Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados obtidos por radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ) e radiação  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

Estrutura monoclinica, grupo espacial  $\text{P2}_{1/m}$ , com parâmetros reticulares:  $a_0 = 2,887 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 4,120 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 4,626 \text{ \AA}$  e  $\beta = 98,8347^\circ$ .

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ do $\text{CoK}\alpha$ ( $^\circ$ )	2 $\theta$ do $\text{CuK}\alpha$ ( $^\circ$ )
4,571	100,0	(0 0 1)	22,46	19,40
2,346	31,8	(1 1 0)	44,59	38,34
2,285	14,6	(0 0 2)	45,85	39,39
2,203	26,0	(1 1 -1)	47,66	40,93
2,060	10,4	(0 2 0)	51,19	43,92
1,987	18,3	(1 1 1)	53,22	45,61
1,878	15,0	(0 2 1)	56,58	48,43
1,751	11,6	(1 1 -2)	61,10	52,19
1,542	7,0	(1 1 2)	70,50	59,92
1,530	6,8	(0 2 2)	71,14	60,45
1,524	3,3	(0 0 3)	71,46	60,74
1,427	2,5	(2 0 0)	77,17	65,36
1,425	2,5	(2 0 -1)	77,30	65,42
1,359	4,1	(1 1 -3)	81,82	69,08
1,306	1,8	(2 0 1)	85,92	72,29
1,303	1,7	(2 0 -2)	86,16	72,45
1,237	2,8	(1 3 0)	92,02	76,99
1,225	2,7	(0 2 3)	93,19	77,92
1,215	2,6	(1 3 -1)	94,19	78,69
1,210	2,5	(1 1 3)	94,71	79,09
1,175	2,3	(1 3 1)	98,48	81,93
1,173	2,2	(2 2 0)	98,71	82,11
1,172	2,2	(2 2 -1)	98,82	82,16
1,143	1,0	(0 0 4)	102,27	84,76
1,134	1,0	(2 0 2)	103,41	85,53
1,132	1,0	(2 0 -3)	103,67	85,79
1,120	1,9	(1 3 -2)	105,24	86,92
1,103	1,8	(2 2 1)	107,59	88,59
1,101	1,8	(2 2 -2)	107,87	88,75
1,083	1,7	(1 1 -4)	110,53	90,72
1,059	1,5	(1 3 2)	114,37	93,34
1,030	0,7	(0 4 0)	119,56	96,81

### Martensita (Fase R)

Cálculos realizados no *software* Carine Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados obtidos por radiação CuK $\alpha$ 1+2 ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ). Estrutura trigonal e grupo espacial P3.

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ do CoK $\alpha$ ( $^\circ$ )	2 $\theta$ do CuK $\alpha$ ( $^\circ$ )
2,473	50,6	(2 -1 -1)	42,21	36,30
2,462	100	(2 1 -1)	42,41	36,47
2,432	48,1	(2 1 1)	42,95	36,94
2,141	31,9	(2 0 -2)	49,15	42,18
2,115	30,6	(2 2 0)	49,80	42,72
2,017	52,2	(2 1 -2)	52,39	44,91
2,006	25,6	(3 0 0)	52,70	45,17
2,006	25,6	(2 2 -1)	52,70	45,17
1,985	24,6	(2 2 1)	53,30	45,67
1,911	43,1	(3 0 -1)	55,54	47,55
1,896	41,9	(3 1 0)	56,02	47,95
1,825	18,2	(3 -1 -1)	58,40	49,94
1,817	35,9	(3 1 -1)	58,69	50,17
1,801	17,4	(3 1 1)	59,26	50,65
1,745	15,4	(2 2 -2)	61,36	52,40
1,716	4,8	(2 2 2)	62,51	53,35
1,679	26,6	(3 0 -2)	64,05	54,62
1,66	25,5	(3 2 0)	64,88	55,30
1,619	23,1	(3 -1 -2)	66,73	56,83
1,616	22,9	(3 1 -2)	66,87	56,94
1,607	22,4	(3 2 -1)	67,29	57,29
1,593	21,7	(3 2 1)	67,97	57,84
1,505	8,6	(4 0 0)	72,54	61,58
1,468	7,8	(3 -2 -2)	74,68	63,30
1,464	15,3	(3 2 -2)	74,92	63,50
1,464	15,3	(4 0 -1)	74,92	63,50
1,456	15	(4 1 0)	75,40	63,89
1,443	7,2	(3 2 2)	76,20	64,53
1,428	6,9	(3 0 -3)	77,15	65,29
1,426	6,9	(4 -1 -1)	77,27	65,40
1,42	13,5	(4 1 -1)	77,66	65,71
1,41	6,6	(4 1 1)	78,32	66,23
1,41	6,6	(3 3 0)	78,32	66,23
1,389	12,3	(3 1 -3)	79,74	67,37
1,378	5,9	(3 3 -1)	80,50	67,98
1,368	5,8	(3 3 1)	81,21	68,54
1,353	11	(4 0 -2)	82,31	69,41
1,339	10,5	(4 2 0)	83,36	70,24
1,321	9,9	(4 -1 -2)	84,75	71,34
1,318	9,8	(4 1 -2)	84,99	71,53

1,312	9,6	(4 2 -1)	85,47	71,91
1,303	9,4	(4 2 1)	86,21	72,48
1,29	9	(3 2 -3)	87,29	73,33
1,285	4,4	(3 3 -2)	87,72	73,67
1,268	4,2	(3 3 2)	89,20	74,82
1,236	3,8	(4 -2 -2)	92,17	77,11
1,231	7,4	(4 2 -2)	92,65	77,48
1,216	3,5	(4 2 2)	94,14	78,62
1,211	6,9	(4 0 -3)	94,65	79,00
1,204	3,4	(5 0 0)	95,38	79,55
1,197	6,6	(4 3 0)	96,11	80,11
1,188	6,4	(4 -1 -3)	97,08	80,85
1,187	6,3	(4 1 -3)	97,19	80,93
1,183	6,3	(5 0 -1)	97,63	81,26
1,178	6,1	(5 1 0)	98,19	81,68
1,178	6,1	(4 3 -1)	98,19	81,68
1,17	6	(4 3 1)	99,10	82,35
1,163	2,9	(3 3 -3)	99,91	82,96
1,163	2,9	(5 -1 -1)	99,91	82,96
1,159	5,8	(5 1 -1)	100,38	83,31
1,153	2,8	(5 1 1)	101,10	83,84
1,144	0,9	(3 3 3)	102,20	84,65
1,124	5,1	(4 -2 -3)	104,76	86,52
1,123	5,1	(5 0 -2)	104,90	86,62
1,123	5,1	(4 2 -3)	104,90	86,62
1,119	5	(4 3 -2)	105,43	87,01
1,113	4,9	(5 2 0)	106,25	87,59
1,106	4,8	(4 3 2)	107,22	88,29
1,105	4,8	(5 -1 -2)	107,36	88,39
1,102	4,8	(5 1 -2)	107,78	88,70
1,098	4,7	(5 2 -1)	108,36	89,10
1,091	4,6	(5 2 1)	109,38	89,83

### Precipitado Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>

Cálculos realizados no *software* Carine Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 39-1113 em radiação CuK $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ) e radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ do CoK $\alpha$ ( $^\circ$ )	2 $\theta$ do CuK $\alpha$ ( $^\circ$ )
2,388	30	(1 3 1)	43,76	37,64
2,245	15	(2 0 2)	46,71	40,13
2,092	100	(1 2 2)	50,36	43,21
1,845	20	(3 1 2)	57,68	49,35
1,675	15	(2 3 2)	64,19	54,76
1,489	20	(4 2 2)	73,41	62,30
1,220	20	(5 3 2)	93,69	78,30

### Precipitado Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>

Valores extraídos da ficha JCPDS 90-0006 em radiação CuK $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ) e radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ do CoK $\alpha$ ( $^\circ$ )	2 $\theta$ do CuK $\alpha$ ( $^\circ$ )
6,72578	-	(002)	15,21	13,15
4,16684	-	(101)	24,67	21,31
4,12903	-	(011)	24,90	21,51
3,36289	-	(004)	30,69	26,49
3,13389	-	(103)	33,00	28,46
3,11720	-	(013)	33,18	28,62
3,00514	-	(111)	34,45	29,71
2,54094	-	(113)	41,01	35,30
2,29211	-	(105)	45,70	39,28
2,28571	-	(015)	45,83	39,39
2,24070	-	(006)	46,81	40,22
2,19037	-	(200)	47,95	41,18
2,17064	-	(020)	48,41	41,58
2,08236	-	(202)	50,61	43,43
2,06556	-	(022)	51,05	43,80
2,02672	-	(115)	52,10	44,68
1,95513	-	(210)	54,16	46,41
1,92481	-	(121)	55,08	47,19
1,87718	-	(212)	56,60	48,46
1,83513	-	(204)	58,02	49,64
1,82369	-	(024)	58,42	49,98
1,78397	-	(123)	59,85	51,17
1,69047	-	(214)	63,54	54,22
1,57599	-	(125)	68,77	58,52
1,56635	-	(206)	69,25	58,92
1,55919	-	(026)	69,61	59,22

1,54159	-	(220)	70,53	59,96
1,50257	-	(222)	72,64	61,69
1,47338	-	(216)	74,32	63,05
1,45145	-	(301)	75,64	64,11
1,43871	-	(231)	76,43	64,75
1,40130	-	(224)	78,86	66,70
1,38847	-	(303)	79,73	67,40
1,37681	-	(033)	80,54	68,04
1,37681	-	(311)	80,54	68,04
1,36670	-	(131)	81,26	68,62
1,32257	-	(313)	84,59	71,25
1,31366	-	(133)	85,30	71,80
1,27403	-	(305)	87,83	74,41
1,28321	-	(035)	88,62	73,79
1,27008	-	(226)	88,97	74,68
1,23077	-	(315)	92,63	77,50
1,22342	-	(135)	93,35	78,05
1,20719	-	(230)	95,00	79,30
1,20648	-	(321)	95,07	79,36
1,18828	-	(232)	97,00	80,82
1,16962	-	(323)	99,09	82,39
1,13620	-	(234)	103,13	85,37
1,10464	-	(325)	107,35	88,43
1,09519	-	(400)	108,71	89,39
1,08503	-	(040)	110,22	90,46
1,08102	-	(402)	110,83	90,89
1,07141	-	(042)	112,34	91,94
1,06279	-	(236)	113,74	92,90
1,06197	-	(410)	113,87	93,00
1,04999	-	(141)	115,91	94,38
1,04891	-	(412)	116,10	94,51
1,04118	-	(404)	117,48	95,43
1,03278	-	(044)	119,03	96,46
1,02528	-	(143)	120,47	97,41
1,02477	-	(331)	120,57	97,47
1,01261	-	(414)	123,02	99,05
1,00171	-	(333)	125,37	100,52
0,98391	-	(406)	129,53	103,05
0,98084	-	(145)	130,29	103,50
0,97780	-	(420)	131,07	103,95
0,97663	-	(046)	131,37	104,13
0,97223	-	(240)	132,53	104,80
0,96741	-	(422)	133,85	105,54
0,96241	-	(242)	135,26	106,33
0,95992	-	(335)	135,99	106,73
0,95970	-	(416)	136,06	106,76
0,93880	-	(424)	142,89	110,26
0,93409	-	(244)	144,65	111,10
0,89628	-	(426)	166,43	118,49

0,89199	-	(246)	172,34	119,42
---------	---	-------	--------	--------

### Precipitado Ni<sub>3</sub>Ti

Cálculos realizados no *software* Carine Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 75-0878 em radiação CuK $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ) e radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ do CoK $\alpha$ ( $^\circ$ )	2 $\theta$ do CuK $\alpha$ ( $^\circ$ )
4,413	0,1	(1 0 0)	23,27	20,10
3,897	0,6	(1 0 1)	26,40	22,80
3,024	0,8	(1 0 2)	34,23	29,52
2,548	0,4	(1 1 0)	40,89	35,19
2,345	0,1	(1 0 3)	44,61	38,36
2,207	8,9	(2 0 0)	47,56	40,86
2,133	47,2	(2 0 1)	49,32	42,35
2,076	38,0	(0 0 4)	50,77	43,56
1,949	100,0	(2 0 2)	54,34	46,57
1,879	0,1	(1 0 4)	56,54	48,42
1,725	20,3	(2 0 3)	62,12	53,03
1,668	0,1	(2 1 0)	64,49	55,01
1,635	0,1	(2 1 1)	65,96	56,20
1,609	0,2	(1 1 4)	67,17	57,19
1,554	0,1	(1 0 5)	69,88	59,41
1,548	0,2	(2 1 2)	70,19	59,69
1,512	3,7	(2 0 4)	72,12	61,25
1,471	0,1	(3 0 0)	74,46	63,15
1,429	0,1	(2 1 3)	77,04	65,25
1,327	5,9	(2 0 5)	84,24	70,97
1,300	0,1	(2 1 4)	86,41	72,66
1,274	12,8	(2 2 0)	88,63	74,41
1,224	0,1	(3 1 0)	93,29	78,00
1,211	0,1	(3 1 1)	94,60	79,00
1,200	0,1	(3 0 4)	95,75	79,85
1,172	9,6	(2 0 6)	98,82	82,14
1,146	0,1	(1 0 7)	101,90	84,50
1,119	0,1	(3 1 3)	105,38	86,96
1,103	0,4	(4 0 0)	107,59	88,56
1,101	0,2	(3 0 5)	107,87	88,77
1,094	2,3	(4 0 1)	108,88	89,55

### Precipitado Ti<sub>2</sub>Ni

Cálculos realizados no *software* Carine Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 72-0442 em radiação CuK $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ) e radiação Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ do CoK $\alpha$ ( $^{\circ}$ )	2 $\theta$ do CuK $\alpha$ ( $^{\circ}$ )
6,535	16,9	(1 1 1)	15,65	13,54
4,002	0,1	(2 2 0)	25,70	22,19
3,413	0,1	(3 1 1)	30,23	26,09
3,268	5,0	(2 2 2)	31,61	27,27
2,830	0,7	(4 0 0)	36,66	31,59
2,597	7,0	(3 3 1)	40,08	34,51
2,311	29,3	(4 2 2)	45,30	38,95
2,178	100,0	(5 1 1)	48,24	41,42
2,001	25,6	(4 4 0)	52,82	45,28
1,913	4,3	(5 3 1)	55,45	47,48
1,887	8,7	(4 4 2)	56,28	48,20
1,790	0,1	(6 2 0)	59,63	50,98
1,726	0,8	(5 3 3)	62,08	53,00
1,706	1,5	(6 2 2)	62,89	53,67
1,634	1,7	(4 4 4)	66,01	56,26
1,585	1,9	(7 1 1)	68,32	58,15
1,513	1,3	(6 4 2)	72,06	61,23
1,474	4,4	(7 3 1)	74,28	63,03
1,415	0,6	(8 0 0)	77,95	65,97
1,383	1,3	(7 3 3)	80,11	67,70
1,373	0,1	(6 4 4)	80,81	68,27
1,334	17,5	(8 2 2)	83,70	70,54
1,307	5,0	(5 5 5)	85,84	72,22
1,298	0,9	(6 6 2)	86,58	72,78
1,266	0,3	(8 4 0)	89,34	74,99
1,242	2,4	(7 5 3)	91,55	76,63
1,235	3,5	(8 4 2)	92,22	77,17
1,207	0,1	(6 6 4)	95,01	79,34
1,187	0,6	(9 3 1)	97,14	80,96
1,155	0,1	(8 4 4)	100,81	83,63
1,138	8,2	(9 3 3)	102,90	85,23
1,110	1,9	(10 2 0)	106,61	87,89
1,094	2,1	(9 5 1)	108,88	89,48

### Precipitado TiC

Cálculos realizados no *software* Carine Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 32-1383 em radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ) e radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d (Å)	Intensidade (%)	(hkl)	2θ do CoKα (°)	2θ do CuKα (°)
2,499	80	(1 1 1)	41,73	35,91
2,168	100	(2 0 0)	48,47	41,71
1,530	60	(2 2 0)	71,14	60,45
1,305	30	(3 1 1)	86,00	72,37
1,249	17	(2 2 2)	90,89	76,14
1,082	10	(4 0 0)	110,68	90,80
0,993	13	(3 3 1)	127,35	101,79
0,968	25	(4 2 0)	133,68	105,50
0,883	25	(4 2 2)	149,56	121,38
0,833	16	(5 1 1)	163,54	135,36

### Óxido $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$

Cálculos realizados no *software* Carine Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 72-0443 em radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ) e radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d (Å)	Intensidade (%)	(hkl)	2θ do CoKα (°)	2θ do CuKα (°)
6,540	9,7	(1 1 1)	15,64	13,53
4,005	0,7	(2 2 0)	25,68	22,18
3,415	1,6	(3 1 1)	30,21	26,07
3,270	0,4	(2 2 2)	31,59	27,25
2,832	1,7	(4 0 0)	36,63	31,57
2,599	4,5	(3 3 1)	40,05	34,48
2,312	31,4	(4 2 2)	45,28	38,92
2,18	100,0	(5 1 1)	48,19	41,38
2,003	27,9	(4 4 0)	52,76	45,25
1,915	2,5	(5 3 1)	55,39	47,44
1,888	11,4	(4 4 2)	56,25	48,16
1,791	0,2	(6 2 0)	59,59	50,94
1,727	0,9	(5 3 3)	62,04	52,96
1,708	5,3	(6 2 2)	62,81	53,62
1,635	2,3	(4 4 4)	65,96	56,21
1,586	3,6	(7 1 1)	68,27	58,11
1,514	1,3	(6 4 2)	72,01	61,18
1,475	2,8	(7 3 1)	74,23	62,98
1,416	0,5	(8 0 0)	77,88	65,91
1,384	1,6	(7 3 3)	80,04	67,64
1,374	0,1	(6 4 4)	80,74	68,22

1,335	19,7	(8 2 2)	83,62	70,48
1,308	4,4	(5 5 5)	85,75	72,16
1,299	1,6	(6 6 2)	86,49	72,71
1,267	0,4	(8 4 0)	89,25	74,92
1,243	1,9	(7 5 3)	91,45	76,56
1,236	3,3	(8 4 2)	92,12	77,11
1,208	0,1	(6 6 4)	94,91	79,27
1,187	0,3	(9 3 1)	97,14	80,88
1,139	9,1	(9 3 3)	102,78	85,16
1,111	1,4	(10 2 0)	106,47	87,81
1,095	1,2	(9 5 1)	108,74	89,40
1,090	3,3	(10 2 2)	109,47	89,93

### Óxido TiO<sub>2</sub>

Cálculos realizados no *software* CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 87-0920 em radiação CuK $\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação CoK $\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

d ( $\text{\AA}$ )	Intensidade (%)	(hkl)	2 $\theta$ do CoK $\alpha$ ( $^{\circ}$ )	2 $\theta$ do CuK $\alpha$ ( $^{\circ}$ )
3,248	100,0	(1 1 0)	31,81	27,44
2,488	43,6	(1 0 1)	41,92	36,07
2,297	6,5	(2 0 0)	45,59	39,19
2,187	17,1	(1 1 1)	48,03	41,25
2,055	6,0	(2 1 0)	51,33	44,03
1,688	48,0	(2 1 1)	63,64	54,31
1,624	14,2	(2 2 0)	66,46	56,64
1,479	6,4	(0 0 2)	73,99	62,78
1,543	6,5	(3 1 0)	70,45	59,90
1,424	0,5	(2 2 1)	77,36	65,50
1,360	15,7	(3 0 1)	81,75	69,00
1,346	7,7	(1 1 2)	82,79	69,82
1,304	0,9	(3 1 1)	86,08	72,42
1,274	0,2	(3 2 0)	88,63	74,41
1,244	1,6	(2 0 2)	91,36	76,52
1,201	0,9	(2 1 2)	95,64	79,79
1,170	3,1	(3 2 1)	99,05	82,35
1,149	2,1	(4 0 0)	101,54	84,20
1,114	0,8	(4 1 0)	106,05	87,50
1,094	4,9	(2 2 2)	108,88	89,52

### Metal Ni

Cálculos realizados no *software* CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 88-2326 em radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ), geraram os valores em radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

<b>d</b> ( $\text{\AA}$ )	<b>Intensidade</b> (%)	<b>(hkl)</b>	<b>2<math>\theta</math> do CoK<math>\alpha</math></b> ( $^{\circ}$ )	<b>2<math>\theta</math> do CuK<math>\alpha</math></b> ( $^{\circ}$ )
1,992	100,0	(1 1 1)	53,08	45,50
1,725	41,2	(2 0 0)	62,12	53,05
1,220	15,7	(2 2 0)	93,69	78,31

### Metal Ti

Cálculos realizados no *software* CaRIne Crystallography 3.0, com a geometria de Bragg-Brentano, aberturas variáveis e sem dispersão anômala, a partir de dados extraídos da ficha JCPDS 44-1294 em radiação  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ) e radiação  $\text{Co-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$ ).

<b>d</b> ( $\text{\AA}$ )	<b>Intensidade</b> (%)	<b>(hkl)</b>	<b>2<math>\theta</math> do CoK<math>\alpha</math></b> ( $^{\circ}$ )	<b>2<math>\theta</math> do CuK<math>\alpha</math></b> ( $^{\circ}$ )
2,555	25	(1 0 0)	40,77	35,09
2,341	30	(0 0 2)	44,69	38,42
2,243	100	(1 0 1)	46,76	40,17
1,726	13	(1 0 2)	62,08	53,01
1,475	11	(1 1 0)	74,23	62,95
1,332	11	(1 0 3)	83,85	70,66
1,278	1	(2 0 0)	88,28	74,16
1,248	9	(1 1 2)	90,98	76,22
1,232	6	(2 0 1)	92,51	77,37
1,171	1	(0 0 4)	98,93	82,29
1,122	1	(2 0 2)	104,98	86,76