

# CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PÓS Ni-Ti E Ni-Ti-Nb PRODUZIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Cláudia Braga Martins<sup>1</sup>, Gilbert Silva<sup>2</sup>, Bruno Bacci Fernandes<sup>3</sup>, Érika Coaglia Tindade Ramos<sup>4</sup>, Daniela Aparecida Mardegan<sup>5</sup>, Alfeu Saraiva Ramos<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 3, 5, 6</sup> Universidade do Vale do Paraíba / Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (UNIVAP-IP&D), Avenida Shishima Hifumi, 2991 – CEP 12244-000 – São José dos Campos-SP-Brazil, [cmartins@univap.br](mailto:cmartins@univap.br), [alfeu@univap.br](mailto:alfeu@univap.br).

<sup>4</sup> Centro Técnico Aeroespacial / Instituto Tecnológico de Aeronáutica (CTA-AMR), Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 – CEP 12228-900 – São José dos Campos-SP-Brazil, [erika@phase.faequil.br](mailto:erika@phase.faequil.br).

**Resumo-** Este trabalho relata a preparação de pós Ni-50Ti e Ni-40Ti-10Nb e Ni-30Ti-20Nb (at.%) por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico. O processo de moagem é executado em temperatura ambiente num moinho de bolas planetário. Os pós moídos são compactados e subsequentemente tratados a 900°C por 1h sob atmosfera de argônio. Foram utilizados para caracterização dos pós moídos e das ligas tratadas termicamente a difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Uma fase metaestável é formada inicialmente nos pós de Ni-50Ti e Ni-40Ti-10Nb moídos por 1h. O composto B2-NiTi é formado nestas misturas. O desordenamento do composto B2-NiTi acontece devido à deformação de rede interna após moagem por 30 h. Duas fases são identificadas em pós Ni-50Ti e Ni-40Ti-10Nb moídos por 60h: a fase metaestável citada anteriormente, e uma fase amorfa. Nos pós de Ni-30Ti-20Nb é notada somente a presença de um halo amorfo. Ocorre um relaxamento estrutural da fase B2-NiTi. Uma pequena quantidade de Ni<sub>3</sub>Ti e NiTi<sub>2</sub> também é formada após tratamento térmico. Contaminação com ferro menor que 2 at.%.

**Palavras-chave:** biomateriais, elementos de liga mecânica, ligas de titânio, intermetálicos

**Área do Conhecimento:** III – Engenharias

## Introdução

O diagrama de fases Ni-Ti acessado indica a presença das seguintes fases sólidas estáveis: Ni<sub>ss</sub>(ss – solução sólida), Ni<sub>3</sub>Ti, NiTi, NiTi<sub>2</sub>, e Ti<sub>ss</sub> (ss – solução sólida) (SCHLESINGER, 1994). As fases Ni<sub>3</sub>Ti e NiTi são formadas por transformações congruentes, enquanto a fase NiTi<sub>2</sub> pela reação peritética L+NiTi<sub>2</sub>↔NiTi.

As ligas de Ni-Ti são utilizadas para dispositivos dentários tais como implantes cirúrgicos e arames ortodônticos devido suas características de biocompatibilidade, além de sua superelasticidade e sua resistência à fadiga, pelo seu efeito de memória de forma. Alguns trabalhos envolvendo a preparação de ligas à base de Ni contendo a fase NiTi vêm sendo realizados (RAMOS, 2004; RAMOS, 2002; BENSEBAA, 2005). O uso de nióbio, zircônio, molibdênio, e/ou tântalo adicionados podem melhorar as características de biocompatibilidade e diminuir a temperatura de reações em estado sólido deste material (LU, 2005).

Estudos recentes indicam que a tensão de escoamento pode ser melhorada mantendo os valores de alongamento em nanoestruturas de titânio produzidas por deformação plástica severa (ISNARD, 2005). Técnicas de processamento de

pós fora do equilíbrio são utilizadas no preparo materiais metaestáveis e nanocristalinos. A homogeneidade química e microestrutural pode ser atingida por ativação térmica e/ou mecânica (SILVA, 2004; GU, 2005; FERNANDES, 2005). Fases Ni-Ti amorfas e nanocristalinas podem ser produzidas por *mechanical alloying* (SURYANARAYANA, 2001). Este trabalho relata a preparação de misturas de pós Ni-50at%Ti, Ni-40at%Ti-10at%Nb, e Ni-30at%Ti-20at%Nb por moagem de alta energia e tratamento térmico subsequente.

## Materiais e Métodos

Pós elementares de alta pureza são utilizados inicialmente para preparar pós de Ni-50at%Ti, Ni-40at%Ti-10at%Nb, e Ni-30at%Ti-20at%Nb por *mechanical alloying* e tratamento térmico adicional: Ni (99.8p%, irregular, <200 mesh), Ti (99.9p%, esférico, <150 mesh), e Nb (99.7p%, angular, <200 mesh).

O processo de moagem é executado em um moinho planetário de bolas *Fritsch P-5* sob atmosfera de argônio com esferas de aço inoxidável (12 e 19mm de diâmetro) e vasos de moagem (225mL), em velocidade de 200rpm e uma relação de peso esferas/pós de 10:1. Uma

pequena quantidade de pós é coletada dos vasos após diferentes tempos de moagem: 1, 10, 30 e 60 h. O processo reverso é adotado a cada duas horas para quebrar o estado fixo de colisões nos vasos, minimizando os mecanismos de soldagem a frio durante o moagem de pós dúcteis.

Na seqüência, os pós moídos são tratados termicamente a 900°C por 1h sob atmosfera de argônio a fim de obter as microestruturas de equilíbrio.

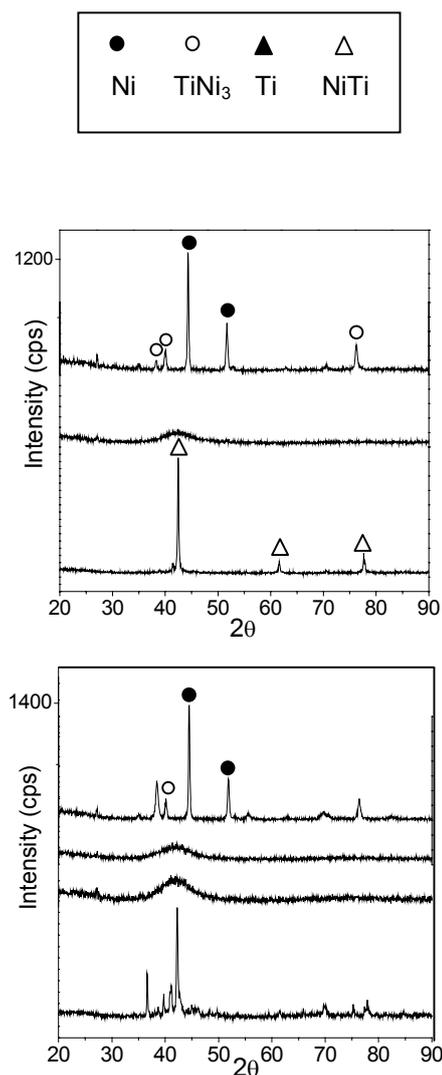
Os pós moídos e tratados são caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por EDS. O experimento de DRX é realizado em temperatura ambiente em um equipamento *Seifert* usando radiação de Cu-K $\alpha$  com filtro de Ni. As fases presentes nos pós Ni-50at%Ti, Ni-40at%Ti-10at%Nb, e Ni-30at%Ti-20at%Nb são indexadas nos arquivos JCPDS (SWARTHMORE, 1979). O programa computacional *Powdercell* também é utilizado para identificar as fases formadas nos pós moídos e tratados termicamente (NOLZE, 1998). Imagens retro-espalhadas obtidas por MEV que mostram as diferentes morfologias e microestruturas são obtidas no equipamento LV-1450 LEO MEV. Os teores de Ni, Ti, Nb e Fe são medidos por microanálise de EDS utilizando padrões internos e aceleração de voltagem de 15KeV.

## Resultados e Discussão

Os padrões de DRX dos pós de Ni-50at%Ti, Ni-40at%Ti-10at%Nb, e Ni-30at%Ti-20at%Nb em tempos diferentes de moagem são mostrados na Figura1. Picos de Ni, Ti e Nb podem ser observados nos pós Ni-Ti moídos por 1h. Também é notada a presença de um pico desconhecido perto do ângulo de difração ( $2\theta$ ) de 27.1 nos pós Ni-50Ti e Ni-40Ti-10Nb moídos por 1h, sugerindo que seja uma estrutura metaestável. O experimento de DRX em pós de Ni-Ti moídos por 10h não se realizou por causa da pouca quantidade de pós coletada dos frascos devido à excessiva soldagem a frio que acontece entre as partículas dúcteis, que cobrem continuamente as esferas e a superfície dos vasos durante o processo de moagem. Seguindo o processo de moagem, é notada a presença de um halo localizado próximo aos ângulos de difração da fase NiTi (B2-estrutura), sugerindo que uma fase amorfa é formada nos pós Ni-Ti moídos por 30h. Além disso, o pico metaestável desconhecido formado durante a fase inicial de moagem dos pós de Ni-50Ti e Ni-40Ti-10Nb também é identificado. Trabalho anterior envolvendo ligas de Ni-Ti indicam que fases amorfas podem ser encontradas durante o processo de *mechanical alloying* somente após a formação da fase do B2-NiTi (GU, 2005). Além disso, é notado que o

desordenamento intermetálico pode acontecer pela deformação de rede interna durante a moagem. Resultados semelhantes são encontrados em nosso grupo de pesquisa durante a preparação das combinações Ni<sub>3</sub>Ti e NiTi<sub>2</sub>. Nenhuma mudança significativa é notada nos pós de Ni-Ti depois de moagem por 60h.

Imagens obtidas por MEV dos pós Ni-50at%Ti, Ni-40at%Ti-10at%Nb, e Ni-30at%Ti-20at%Nb em tempos de moagem diferentes (1,10,30 e 60h) são mostradas na Figura2. Os tamanhos das partículas de pó são maiores nos pós contendo maior quantidade de nióbio após moagem por 1h. Seguindo o processo até 10h, ocorre o aumento das partículas de pós denotando a excessiva soldagem a frio que acontece entre partículas dúcteis. Na seqüência os tamanhos das partículas dos pós são novamente reduzidos após a moagem de 30h, sugerindo que as fases intermetálicas podem ter sido formadas nos vasos. A presença de agregados é mais acentuada em pós de Ni-30at%Ti-20at%Nb contendo partículas de pó menores. Após a moagem de 60h é observado que existem partículas menores de 50mm com morfologia arredondada e distribuição uniforme.



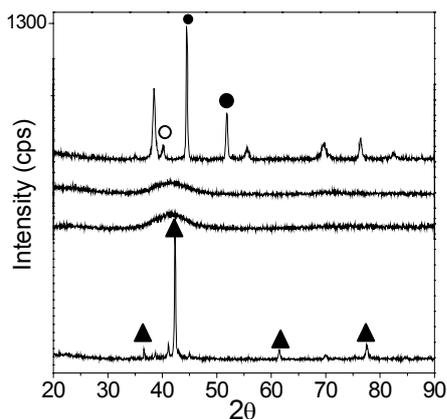


Figura 1- Padrões de DRX dos pós de (a) Ni-50at.%Ti, (b) Ni-40at%Ti-10at%Nb, e (c) Ni-30at%Ti-20at%Nb.

A Figura 1 mostra padrões de DRX com os pós Ni-50at.%Ti, Ni-40at%Ti-10at%Nb, e Ni-30at%Ti-20at%Nb moídos e tratados a 900°C por 1h. Os resultados indicam a presença de picos intensos de NiTi (estrutura B2). Os resultados confirmam o

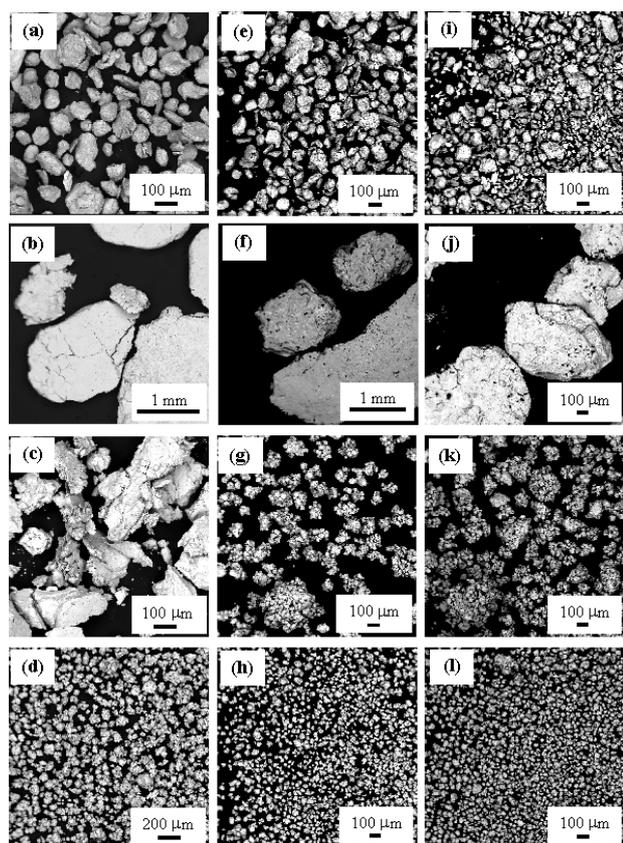


Figura2 – Imagens obtidas por MEV dos pós de Ni-50Ti (a-d), Ni-40Ti-10Nb (e-h), Ni-30Ti-20Nb (j-l), com tempos de moagem diferentes para: (a, e, i) 1h, (b, f, j) 10h, (c, g, k) 30h e (d, h, l) 60h.

relaxamento estrutural acontecido em pós de NiTi depois de tratados termicamente.

Imagens obtidas por MEV dos pós Ni-50at.%Ti, Ni-40at%Ti-10at%Nb, e Ni-30at%Ti-20at%Nb moídos e tratados a 900°C por 1h são mostrados na Figura3. A Tabela 1 mostra os teores de Ni, Ti, Nb e Fe localizados nas fases dos pós de Ni-Ti e Ni-Ti-Nb moídos e tratados termicamente. De acordo com o DRX, as microestruturas das ligas de Ni-Ti e Ni-Ti-Nb tratadas termicamente indicam a presença de maior parte da fase B2-NiTi. O conteúdo de Ni da fase-B2 varia entre 46.3 – 54.4at.%, dependendo da composição da liga. Esta fase dissolveu uma quantidade significativa de pós de até 9.6at.%Nb em Ni-30Ti-20Nb após tratamento térmico. Uma pequena quantidade de Ni<sub>3</sub>Ti e NiTi<sub>2</sub> também é localizada nos pós de Ni-Ti e Ni-Ti-Nb moídos e tratados termicamente. As fases β –Ti(Nb) e γ – NiNb são detectadas somente nos pós de Ni-30Ti-20Nb moídos e tratados termicamente, que podem ter contribuído para a obtenção dos pequenos tamanhos de partículas nesta mistura de pós. A contaminação por ferro menor que 2at.% é localizada nesta mistura de pós.

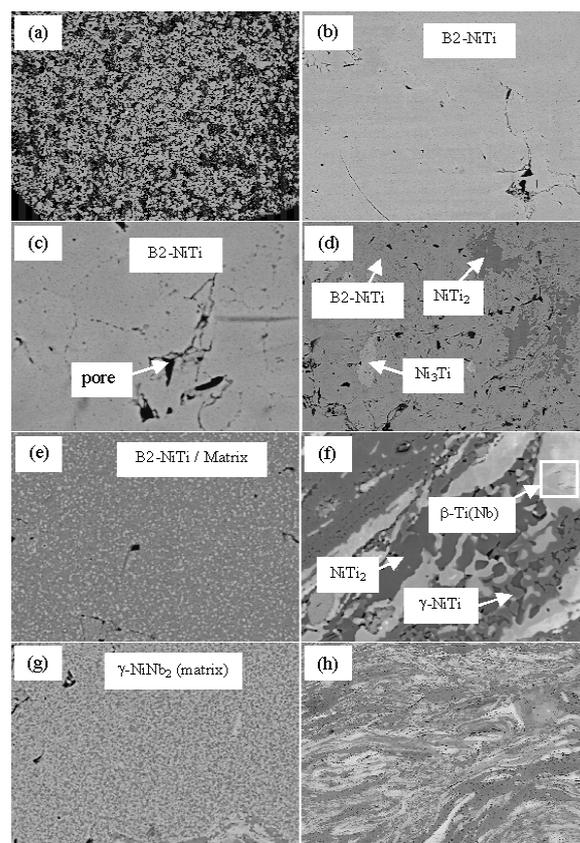


Figura3 – Imagens obtidas por MEV dos pós Ni-50at.%Ti (a-d), Ni-40at%Ti-10at%Nb (e, f), e Ni-30at%Ti-20at%Nb (g, h) moídos e tratados termicamente a 900°C por 1h.

Tabela1 – Teores de Ni, Ti e Nb (at.%) medidos por microanálises de EDS das fases dos pós de Ni-50Ti, Ni-40Ti-10Nb e Ni-30Ti-20Nb moídos e tratados termicamente a 900°C por 1h.

Alloy	Phase/Element	Ni	Ti	Nb
Ni-50at%Ti	NiTi (matrix)	47.3-51.6	48.4-52.7	----
	Ni <sub>3</sub> Ti	74.8-72.8	25.2-27.2	----
	NiTi <sub>2</sub>	32.4-35.9	64.1-67.6	----
Ni-40at%Ti-10at%Nb	NiTi (matrix)	46.3-51.8	48.2-50.9	0-2.8
	NiTi <sub>2</sub>	31.4-32.9	65.1-66.6	2.2-3.5
	□-Ti(Nb)	----	23.3-49.51	50.5-76.7
Ni-30at%Ti-20at%Nb	NiTi	50.8-54.4	37.1-39.6	8.5-9.6
	Ni <sub>3</sub> Ti	57.5-58.9	24.3-26.2	16.3-16.8
	γ-NiNb (matrix)	42.3-52.1	11.9-15.6	36.0-42.1

## Conclusões

O moinho de bolas de alta energia em temperatura ambiente produz uma grande quantidade da fase B2-NiTi nas misturas dos pós elementares de Ni-50Ti, Ni-40Ti-10Nb e Ni-30Ti-20Nb.

Uma fase metaestável é inicialmente formada durante o estágio inicial de moagem. Seguindo o processo de moagem por 30h, é notado o desordenamento do composto B2-NiTi devido à deformação de rede interna. Duas fases são identificadas nos pós de Ni-50Ti, Ni-40Ti-10Nb moídos por 60h: a fase metaestável formada inicialmente e uma fase amorfa. Nos pós de Ni-30Ti-20Nb é notada somente a presença de um halo amorfo.

Um relaxamento estrutural da fase B2-NiTi acontece com tratamento térmico dos pós Ni-50Ti, Ni-40Ti-10Nb e Ni-30Ti-20Nb. Uma pequena quantidade de Ni<sub>3</sub>Ti e NiTi<sub>2</sub> também é formada após tratamento térmico a 900°C por 1h e uma pequena contaminação de ferro menor que 2at.% é localizada.

## Agradecimentos

Alfeu Saraiva Ramos agradece à FAPESP pelo suporte financeiro (01/07025-1 e 02/01400-8).

## Referências

- BENSEBAA, N; ALLEG, S; GRENÈCHE, J.M. J. *Alloys and Compounds*, 393 (2005), p. 194.
- FERNANDES, B.B; NUNES, C.A; RODRIGUES, G; RAMOS, E.C.T; SANDIM, H.R.Z; RAMOS, A.S. In: 16th International Plansee Seminar, 1 (2005), p. 593.
- FERNANDES, B.B; RAMOS, E.C.T; SUZUKI, P.A; RAMOS, A.S. J. *Met. and Nan. Mat* (in press).
- GU, Y.W; GOH, C.W; GOI, L.S; LIM, C.S; JARFORS, A.E.W; TAY, B.Y; YONG, M.S. *Mat. Sci. Eng. A*, 392 (2005), p. 222.

- ISNARD, O; POP, V; CHICINAS, I. J. *Magnetism and Magnetic Mat*, 290-291 (2005), p. 1535.
- LU, C.J. AND LI, Z.Q. *Journal of Alloys and Compounds*, 395 (2005), p. 88.
- NOLZE, G; KRAUS, W. *PowderCell 2.0 for Windows, Powder Diffr.* 13 (1998), p. 256.
- RAMOS, E.C.T; NUNES, C.A; COELHO, G.C. 57<sup>o</sup> Intern. ABM Congress (2002), p. 359.
- RAMOS, E.C.T; NUNES, C.A; COELHO, G.C; RAMOS, A.S. J. *Metastable and Nanocrystalline Materials*, 20-21 (2004), p. 201.
- SCHLESINGER, M.E. *Journal of Phase Equilibria*, 15 (1994), p. 90.
- SILVA, G; RAMOS, E.C.T; SILVÉRIO, D.M; RAMOS, A.S; CARDOSO, K.R; NUNES, C.A. J. *Metastable and Nanocrystalline Mat*, 20-21 (2004), p. 145.
- SURYANARAYANA, C. *Progress in Materials Science*. 46 (2001), p. 1.
- SWARTHMORE. *JCPDS: Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys*, 1979.