

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM LIGAS NITI COM EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA

Estefani Alves da Silva Calabria¹, Rita de Cássia Mendonça Sales Contini¹,
Jorge Otubo², Heide Heloíse Bernardi¹.

¹Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos – Prof. Jessen Vidal, Centro Paula Souza, Avenida Cesare Monsueto Giulio Lattes, 1350, Distrito Eugênio de Melo –12247-014 – São José dos Campos-SP, Brasil, estefani.calabria@fatec.sp.gov.br, rita.sales@fatec.sp.gov.br, heide.bernardi@fatec.sp.gov.br.

²Instituto Tecnológico de Aeronáutica/Departamento de Materiais e Processos, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acácias - 12228-900 - São José dos Campos - SP, Brasil, jotubo@ita.br.

Resumo

Com o avanço da tecnologia dos materiais, a utilização de ligas de NiTi tem grande aplicabilidade tanto como materiais de engenharia, assim como biomateriais. As ligas NiTi são bastante utilizadas em aparelhos ortodônticos e em *stents*, pois são materiais seguros para serem utilizados em contato com os fluidos corpóreos, por conta da sua resistência a corrosão. Devido a isso, este trabalho, visa simular um ambiente mais agressivo do que o fluido corporal (0,9% NaCl), por meio de uma solução de NaCl com 3,5% de concentração. Para desenvolver este estudo, foram realizados ensaios de imersão de acordo com a norma ASTM G 31-72, em ligas NiTi na condição forjada e em duas composições químicas distintas (Ti-55,27%p.Ni e Ti-56,00%p.Ni). Para uma análise inicial, foram realizadas medidas de dureza nas amostras após o processo de forjamento. Para realizar os ensaios de corrosão, os corpos de prova (cdp's) ficaram imersos na solução, com tempo total de 720 horas. Após o ensaio de corrosão, as amostras foram analisadas via MEV/EDS e DRX. Além disso, foi realizado o cálculo de perda de massa, para avaliar a porcentagem de corrosão que afetaria o material em relação ao tempo.

Palavras-chave: Corrosão, Efeito de Memória de Forma, NiTi.

Área do Conhecimento: Engenharia de Materiais e Metalúrgica.

Introdução

As ligas com Efeito de Memória de Forma (EMF) tem atraído muito interesse em seu uso como materiais funcionais para muitas aplicações em engenharia, como estruturas ativas, adaptativas e estruturas inteligentes. Estas ligas estão sendo estudadas para aplicações em aerofólios de carro, *winglets* e atuadores de aeronaves e robóticos (ALMEIDA et al. 2015, HAN et al. 2016, KIM et al. 2016, WANG W. et al. 2016, WANG C. et al. 2016). Além disso, a indústria biomédica também possui particular interesse por estas ligas devido a sua boa resistência à corrosão e biocompatibilidade. As ligas de NiTi com porosidade permite o crescimento do tecido ósseo promovendo boa adesão entre o dispositivo médico e o osso (KIM e JEON 2010, ELAHINIA et al. 2012).

O EMF está associado à transformação reversível da fase martensita-austenita e à reorientação das variantes de martensita. Em ligas NiTi equiatômicas, o EMF é um fenômeno que ocorre em associação com a transformação martensítica termoelástica, da fase mãe com a estrutura ordenada B2 (CCC) para a fase com estrutura monoclinica B19', ou em dois estágios B2 → R → B19' (OTSUKA e WAYMAN 1998).

Outra propriedade da liga NiTi é a resistência a corrosão, pois a corrosão é um processo químico, eletroquímico ou eletrolítico que causa a degradação na estrutura do material. Esse fenômeno é muito comum em elementos metálicos, diminuindo a vida útil do material, causando também perda de elétrons por conta da oxidação, pois através do contato da superfície do material com o oxigênio ou líquidos ocorre a corrosão. Nos *stents*, por exemplo, as ligas NiTi formam uma camada passiva de óxido de titânio (TiO₂) que contribui com a resistência a corrosão, porém o meio oxidante pode afetar essa camada e liberar Ni o que pode causar efeitos biológicos adversos provocando reações alérgicas,

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

tóxicas e cancerígenas quando em contato prolongado com fluídos e tecidos corpóreos (CRONEMBERGER 2018).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo estudar duas composições de ligas NiTi com microestruturas diferentes, nas condições deformadas (forjadas), a fim de avaliar aspectos relativos em relação à influência da composição nas propriedades de resistência à corrosão desses materiais.

Metodologia

Os materiais utilizados nesse estudo foram as ligas NiTi com EMF, produzidas em forno de indução a vácuo (VIM). Os lingotes produzidos foram conformados (forjamento a quente) até diâmetro de 10 mm, sendo este o material de partida para ambas as ligas. A composição química das ligas está descrita na Tabela 1. Para facilitar a identificação e o entendimento dos resultados, as amostras serão nomeadas da seguinte maneira: Ti-55,27%p.Ni como Ti55Ni e Ti-56,00%p.Ni como Ti56Ni.

Tabela 1 - Composição Química (%peso) das ligas NiTi.

Liga	Ti (%p)	Ni (%p)	C (%p)	O (%p)
Ti-55,27%p.Ni (Ti55Ni)	Balanço	55,27	0,060	0,0564
Ti-56,00%p.Ni (Ti56Ni)	Balanço	56,00	0,036	0,0515

Fonte: os autores.

Com o intuito de preparar a superfície para os ensaios de corrosão, foi necessário fazer uma preparação metalográfica utilizando as seguintes etapas: (a) embutimento em resina fenólica a quente; (b) lixamento até gramatura de 1200; (c) polimento com suspensão de pasta de diamante (6 μ m e 1 μ m) e finalizá-las com polimento em sílica coloidal. Para o processo de embutimento foi utilizado um equipamento da AROTEC do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos da FATEC SJ. O processo de polimento foi feito utilizando uma politriz automática da ALLIED modelo Met-Pret3, utilizando uma força de 22N, do Laboratório Metalográfico do ITA.

As medidas de dureza Vickers foram efetuadas posteriormente ao processo de preparação metalográfica, para verificar se as características mecânicas têm influência na corrosão dessas ligas. Foi utilizado um durômetro da Future-Tech modelo FM-7000, instalado no Instituto de Estudos Avançados – IEAV/DCTA. Foram obtidos os valores de dureza para as amostras com uma carga de 200 g durante 15 segundos. Foram feitos 10 ensaios de dureza para cada amostra.

Foram realizados ensaios de corrosão por imersão em solução de NaCl 3,5% em temperatura ambiente, de acordo com a norma ASTM G 31-72. Os ensaios de imersão foram feitos em triplicata e as soluções utilizadas tiveram o pH medido utilizando um phmetro da marca INSTRUTHERM PH-1900. Todas as amostras tiveram suas dimensões medidas com o auxílio de um paquímetro e suas massas quantificadas em uma balança analítica de precisão (0,0001g) da marca BEL ENGINEERING. As dimensões das amostras para a realização do ensaio foram 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Em seguida, as amostras foram imersas em 50 ml da solução e colocadas dentro de um dessecador, para controle da temperatura. Após um período total de 720 horas imersas, as amostras foram retiradas dos recipientes, lavadas com água deionizada, secas e pesadas novamente.

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) TESCAN VEGA3 da Shimatzu no modo de elétrons secundários (SE) equipado com EDS e com filamento de tungstênio a fim de avaliar a superfície das amostras após o ensaio de imersão. As análises de DRX (*X-Ray Diffraction*) foram realizadas no difratômetro de raios-X da marca PANalytical modelo Empyrean, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), tensão de 45kV, corrente de 40 mA, varredura entre 2θ de 10° a 90° (amostras corroídas) e 20° a 120° (amostras iniciais) com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

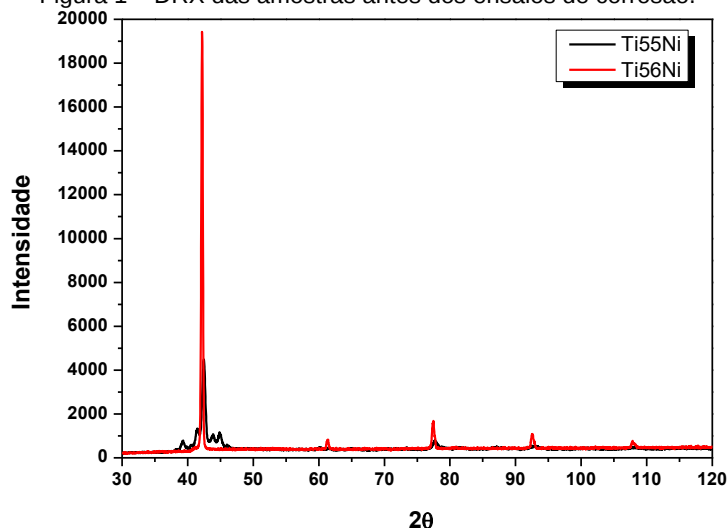
Resultados

As ligas Ti55Ni e Ti56Ni nas condições forjadas foram caracterizadas por medidas de dureza realizadas na escala Vickers. As amostras forjadas possuem uma dureza de $221,5 \pm 9,4 \text{ HV}$ (Ti55Ni) e $266,6 \pm 5,0 \text{ HV}$ (Ti56Ni), mostrando ser materiais com uma elevada resistência mecânica. A Figura 1 mostra os difratogramas das amostras Ti55Ni e Ti56Ni nas condições forjadas antes de serem

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

submetidas ao ensaio de corrosão. É possível observar que a liga Ti55Ni possui uma microestrutura predominante martensítica, enquanto a liga Ti56Ni possui uma microestrutura predominante austenítica. Os valores de cada pico são aproximadamente 41° (B19' fase martensítica) e 43°, 62° e 78° (B2 fase austenítica). Por isso, há uma diferença entre os valores de dureza, pois possuem microestruturas (fases) diferentes.

Figura 1 – DRX das amostras antes dos ensaios de corrosão.



Fonte: os autores.

Foram realizados ensaios de perda de massa por imersão em todos os corpos de provas (cdp's). Antes do ensaio de corrosão, foi medido o pH inicial de cada solução das amostras, obtendo uma média de 6,58. O pH de uma solução de NaCl varia de 6 a 7, sendo um pH ácido para neutro. Durante a realização do ensaio, a temperatura ambiente variou entre 20°C e 27°C.

Com o tempo total de imersão de 720 horas, os cdp's foram retirados das soluções, lavados com água deionizada e secos com ar quente. Foi feito a medida do pH da solução e as amostras foram pesadas para verificar a massa. A Tabela 2 apresenta os dados do pH das soluções e das massas iniciais e finais das amostras. Esses dados são importantes para calcular a perda de massa de cada amostra durante o processo de corrosão.

Tabela 2- Especificações das amostras antes de serem ensaiadas em solução de NaCl 3,5%.

Amostras	Massa Inicial(g)	Massa Final (g)	pH Final
1 – Ti55Ni	0,7793	0,7791	6,60
2 – Ti55Ni	0,6139	0,6140	6,60
3 – Ti55Ni	0,4613	0,4607	6,56
1 – Ti56Ni	0,5686	0,5691	6,70
2 – Ti56Ni	0,8374	0,8381	6,70
3 – Ti56Ni	0,6328	0,6332	6,70

Fonte: os autores.

A partir desses dados foi possível calcular a porcentagem de perda de massa das amostras Ti55Ni e Ti56Ni, após imersão em solução de NaCl 3,5%. Para isso utilizou-se a Equação 1:

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

$$\% \text{ de perda de massa} = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (1)$$

A Tabela 3 mostra os resultados das porcentagens de perda de massa para todas as amostras das ligas Ti55Ni e Ti56Ni. Pode-se observar que não há perda de massa maior que 1%. Algumas amostras apresentaram ganho de massa, pois houve o acúmulo e oxidação em regiões não polidas dos cdp's.

Tabela 3–Porcentagem de perda de massa após serem ensaiadas em solução de NaCl 3,5%.

Amostras	Perda de massa (%)
1– Ti55Ni	0,025664
2– Ti55Ni	-0,01629
3– Ti55Ni	0,130067
1– Ti56Ni	-0,08794
2– Ti56Ni	-0,08359
3– Ti56Ni	-0,06321

Fonte: os autores.

Subsequentemente ao cálculo de porcentagem da perda de massa, torna-se possível calcular a taxa de corrosão (TC) utilizando a Equação 2 (de acordo com a norma ASTM G31 -72). A Tabela 4 mostra os dados e os resultados da taxa de corrosão obtidos para cada amostra.

$$TC = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (2)$$

Onde:

K = Constante (mm/ano) $8,76 \times 10^4$

W = Perda de massa em g

A= Área em cm^2

T = Tempo em Horas

D = Densidade do material em g/cm^3

Tabela 4 –Taxa de corrosão nas amostras.

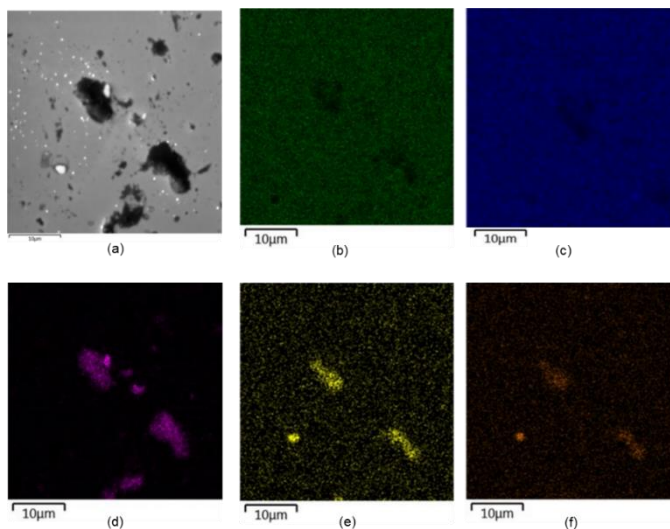
Amostras	K	W (g)	A(cm^2)	T (h)	D (g/cm^3)	TC mm/ano
1– Ti55Ni	87600	0,0002	0,8987	720	6,35	0,0043
2– Ti55Ni	87600	-0,0001	0,8987	720	6,35	-0,0021
3– Ti55Ni	87600	0,0006	0,8987	720	6,35	0,0128
1– Ti56Ni	87600	-0,0005	0,8491	720	6,35	-0,0113
2– Ti56Ni	87600	-0,0007	0,8655	720	6,35	-0,0155
3– Ti56Ni	87600	-0,0004	0,8655	720	6,35	-0,0089

Fonte: os autores.

A Figura 2 mostra análises de EDS em uma região da liga Ti55Ni indicando qualitativamente a composição química da amostra. Mediante essas imagens é possível observar cinco elementos químicos na microestrutura do corpo de prova, são eles: Níquel (Ni), Titânio (Ti), Cloro (Cl), Sódio (Na) e o Carbono (C). Em relação ao Ni e ao Ti eles estão predominantemente em toda área analisada devido a composição da liga. Já os elementos Cl, Na e C estão concentrados em algumas regiões da amostra. Isso é resultante da solução de NaCl no qual essas amostras foram submetidas para o ensaio de corrosão e a região onde estes elementos se encontram pode estar relacionado às regiões de início de corrosão do material.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

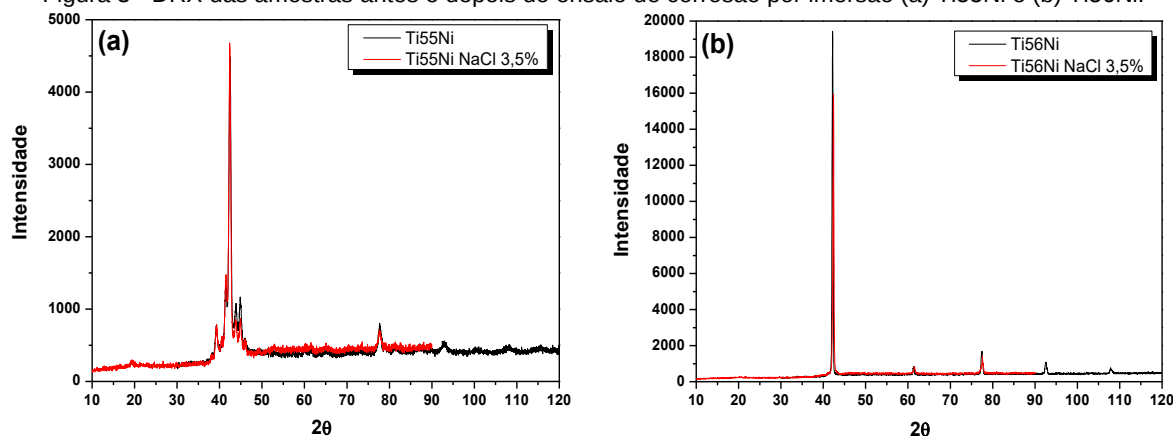
Figura 2 – Análise de EDS na liga Ti55Ni após imersão na solução; (a) área analisada, (b) mapa do elemento Ti, (c) mapa do elemento Ni, (d) mapa do elemento C, (e) mapa do elemento Cl e (f) mapa do elemento Na.



Fonte: os autores.

A Figura 3 mostra os difratogramas comparando as ligas Ti55Ni e Ti56Ni antes e depois do ensaio de corrosão. É possível observar que não há mudanças em relação as fases presentes após o ensaio de corrosão. Pode ser observado que as amostras Ti56Ni apresentam com maior intensidade os picos relacionados a fase austenítica, não tendo nenhum pico significativo para formação de óxido, nem mesmo o TiO_2 . No entanto as amostras da liga Ti55Ni mostram ainda os picos relacionados as fases presentes (martensita), porém apresenta pequenos picos em torno de $19,4^\circ$ e 48° que podem estar relacionados ao TiO_2 , porém esse óxido não é produto da corrosão, ele é uma película passivadora que se forma nas ligas NiTi.

Figura 3 - DRX das amostras antes e depois do ensaio de corrosão por imersão (a) Ti55Ni e (b) Ti56Ni.



Fonte: os autores.

Discussão

Mediante os resultados da Taxa de Corrosão (TC), é possível observar a quantidade de oxidação do material pela perda de massa na estrutura ou superfície por ano. Por conta do pH (6,41) da solução ser próximo ao pH neutro, as ligas não demonstraram alto índice de corrosão, apesar do longo período imersas (720h). Com o cálculo da perda de massa por corrosão, é possível visualizar que ambas ligas possuem uma boa resistência à corrosão em solução de 3,5% de NaCl, por conta da fina camada passiva que o material possui, demonstrando que por ano nem 1% da estrutura do material será afetada

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

pela corrosão, corroborando assim, com as aplicações desses materiais, principalmente como biomateriais.

Quando há uma comparação entre as amostras imersas no NaCl 3,5%, ambas Ti55Ni e Ti56Ni demonstram TC parecidas, mesmo possuindo composições e microestruturas (fases) diferentes.

Conclusão

Ao longo do estudo da resistência à corrosão nas Ligas NiTi com EMF, foi possível verificar indícios de corrosão em ambas as amostras na solução utilizada neste estudo. Apesar das amostras estarem imersas nas soluções por um tempo de até 720h, a liga de NiTi demonstrou-se muito resistentes à soluções de NaCl 3,5%.

As análises de EDS mostram um acúmulo de resíduo nas amostras submetidas às soluções de NaCl, porém não evidencia nenhum ponto agressivo de corrosão. Já as análises de DRX mostram a presença de TiO₂ na liga Ti55Ni, porém na liga Ti56Ni não é identificado nenhum pico relacionado a formação de um óxido, somente as fases existentes inicialmente no material.

Referências

ALMEIDA, Thais Campos de; SANTOS, Osmar de Sousa; OTUBO, Jorge. Construction of a morphing wing rib actuated by a NiTi wire. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 7, p. 454-464, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (FILADEFIA, PENNSYLVANIA). ASTM G31-72: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals.

CRONEMBERGER, Maria Eurenice Rocha. Estudo da resistência à corrosão em ligas de memória de forma NiTiNb com diferentes teores de Nb. 2018.

ELAHINIA, Mohammad H. et al. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. **Progress in materials science**, v. 57, n. 5, p. 911-946, 2012.

KIM, Yeon-wook; JEON, Kyung-su. Shape memory characteristics of powder metallurgy processed Ti50Ni50 alloy. **Physics Procedia**, v. 10, p. 17-21, 2010.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. Shape Memory Materials Cambridge Univ. **Press, New York**, 1998.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PIBIT-CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Tecnológica (Projeto: 152289/2021-6). Ao Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica por proporcionar as análises no equipamento DRX e ao Departamento de Materiais e Processos do ITA pela utilização do MEV.