

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
TECNOLOGIA EM MATERIAIS

LEILA ROSANGELA ESPOSITO JARDIM

ANÁLISE DA LIGA NITINOL COM MEMÓRIA DE FORMA

São Paulo

2018

LEILA ROSANGELA ESPOSITO JARDIM

ANÁLISE DA LIGA NITINOL COM MEMÓRIA DE FORMA

Trabalho de Graduação apresentado a
Faculdade de Tecnologia de São Paulo para a
obtenção do título de Tecnóloga em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Domingos Xavier.

Coorientador: Dr. Silvano Leal.

São Paulo

2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, esposo e irmão.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por minha vida, a minha amada família que me apoio e me ajudou durante minha jornada, em especial a meus pais, Maria R. do Nascimento e Augusto Esposito, a meu esposo Jairo O. Jardim meu querido irmão Natan Esposito, minha madrastra Sueli Esposito, meus avós maternos Reny do Nascimento e Antônio do Nascimento, meus avós paternos Oerci Esposito e Abel Esposito e a meus queridos tios Alexandre Esposito, Sandra Esposito e Abel Esposito (em memória).

A Meus amigos que sempre estiveram ao meu lado tornando as dificuldades passageiras, Ana Paula Queiroz Araújo, Jonathan Clementino, Adalto Vasconcelos, Stefany Senas, Josivanir, Renata Dórea, Jaqueline Tiemy, Stephany Veronezi, Yasmim Adeo, Natali James, Karine Rosa, Ariadne Silva e Jessica Silva.

Ao professor orientador Dr. Marcos Xavier, ao coorientador Silvano Leal, aos professores Dr. Davinson Mariano, Me. Luís Fernando, Dra. Vanessa Duarte Del Cacho, Dra. Regina Ricotta, Dra. Suzana Abreu e Edgar Dutra.

Ao auxiliar docente Caio Rodrigues e ao auxiliar docente Sérgio Pamboukian.

À Sandinox, empresa que forneceu amostras dos materiais para o desenvolver do trabalho, aos seus colaboradores do setor de vendas Thiago e Vinícios, e ao sócio diretor Sr. João Reis.

RESUMO

As ligas com memória de forma também conhecidas como SMA (*Shape Memory Alloy*), podem ter uma forma pré-determinada e gravada sob circunstâncias bem específicas e ao serem deformadas plasticamente podem retornar sua forma original a uma dada temperatura, uma vez que essas deformações não rompem as ligações entre átomos. Isso ocorre, pois, a microestrutura responsável por guardar a forma é austenítica. A liga apresenta na temperatura ambiente uma fase monoclinica denominada martensita. Esta fase pode sofrer maclação, que é o principal fator para que ocorra o mecanismo de memória de forma, quando a fase martensita é aquecida até a temperatura de transformação, retornando a fase austenítica, ou seja, uma transformação de fase. A mudança na fase cristalina é o fator que faz com que o material retorne a forma original. Esse mecanismo pode ser encontrado em algumas ligas, como por exemplo, ouro- cádmio e cobre- zinco, porém, a mais conhecida e utilizada comercialmente é o Nitinol, que é composta por níquel e titânio. A liga Nitinol possui vasta aplicação pois além da propriedade de memória de forma apresenta superelasticidade também conhecida como (pseudoelasticidade), alta resistência a corrosão e biocompatibilidade. Neste trabalho foi utilizada a liga Nitinol com memória de forma e a Nitinol superelástica que seguem os requisitos da norma ASTM F2063. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos, microscopia óptica, ensaios mecânicos de tração e dureza com intuito de analisar suas propriedades e microestrutura acerca do fenômeno de memória de forma comparado as diferenças desse fenômeno em ambas as ligas.

Palavras Chave: Nitinol, Memória de Forma, Transformação de Fase, Microestrutura, Superelasticidade.

ABSTRACT

Shape memory alloys may have a predetermined shape and are engraved under very specific circumstances, when they are plastically deformed, these alloys may return to their original shape at a given temperature, since these deformations do not break the bonds between atoms. This occurs, therefore, the microstructure responsible for keeping the shape is austenitic. The alloy presents at the ambient temperature a monoclinic phase called martensite. This phase can undergo maclation, which is the main factor for the memory mechanism to occur, when the martensite phase is heated to the transformation temperature, returning to the austenitic phase, that is, a phase transformation. The change in the crystalline phase that causes the material to return to its original shape. This mechanism can be found in some alloys, for example, gold-cadmium and copper-zinc, but the best known and commercially used is Nitinol, which is composed of nickel and titanium. The Nitinol alloy has a wide application because besides the property of shape memory it also presents superelasticity with (pseudoelasticity), high resistance to corrosion and biocompatibility. In this work we will use the shape memory alloy F2063, which will be subjected to thermal treatments and optical and scanning (SEM) microscopy, to analyze its properties and microstructure.

Keywords: Nitinol, Shape Memory, Phase Transformation, Microstructure, superelasticity.

LISTA DE SÍMBOLOS

A_f	Temperatura de término da transformação austenítica
A_s	Temperatura de início da transformação austenítica
$B_{19'}$	Martensita monoclinica
B_2	Austenita cúbica (tipo CsCl)
M_e	Temperatura de transformação da martensita explosiva
M_f	Temperatura de término da transformação martensítica
M_s	Temperatura de início da transformação martensítica
Ni	Níquel
NiTi	Nitinol
R	Fase intermediária com estrutura trigonal com distorção romboédrica
R_f	Temperatura de término da transformação romboédrica
R_s	Temperatura de início da transformação romboédrica
Ti	Titânio

LISTA DE ABREVIACÕES

CFC	Cúbica de Face Centrada
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDE	Energia de Defeito de Empilhamento
EMF	Efeito de Memória de Forma
LRT	Limite de Resistência
NOL	Naval Ordnance Laboratory
SE	Superelasticidade
SMA	Shape Memory Alloy

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Pontos importantes do diagrama NiTi (Paula, 2006).....	29
Tabela 2: Propriedades físicas do Nitinol (PAULA, 2006).	38
Tabela 3: Propriedades do Nitinol, aço inoxidável, titânio puro e (Ti -6Al -4V) (MICHELON, 2008)	40
Tabela 4: Composição da matéria prima (Certificado de qualidade Sandinox).	55
Tabela 5: Informações sobre a matéria prima utilizada (Certificado de qualidade Sandinox).	55
Tabela 6: Valores obtidos pelo ensaio de tração.....	63
Tabela 7:Microdureza Vickers obtida na amostra com EMF e com SE.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da célula unitária (a) que dá origem a (b) martensita (Paula, 2007).	27
Figura 2: Representação esquemática da célula (a) unitária austenita que dá origem a (b) fase- R (Paula, 2007).	27
Figura 3: Diagrama de equilíbrio de fases para liga NiTi. Adaptado (HONBOGEN, 2004).	28
Figura 4: Diagrama tempo- temperatura- transformação (TTT) de uma liga NiTi 52% de Ni (SOMSEN et.al 1999).	29
Figura 5: Transformação de fase da austenita para martensita (Wayman et al. 1990).	31
Figura 6: Formação da fase martensítica (traduzida de Van Der Wijst, 1992).	31
Figura 7: Mecanismo de acomodação da estrutura martensítica (Wayman et al. 1990).	32
Figura 8: Esquema de contornos de macla (WAYMAN et al. 1990).	32
Figura 9: Movimento dos contornos de macla resultado da aplicação de força cisalhante (WAYMAN et al. 1990).	33
Figura 10: Transformação de fase (WAYMAN et al. 1990).	33
Figura 11: DSC realizado em fio de Nitinol usado em ortodontia (BAWART et al. 1999).	34
Figura 12: DSC de um fio de uma liga equiatômica de NiTi (SHAW 1995).	35
Figura 13: Em (a) o corpo é deformado elasticamente e recupera sua forma assim que a força é retirada; em (b) a deformação é maior que o limite elástico do material e a deformação é permanente. Em (c) o material é deformado permanentemente em baixa temperatura, e ao ser aquecido recupera sua forma original (REIS, 2001).	36
Figura 14: Representação esquemática do efeito memória de forma (DUCOS, 2006).	40
Figura 15: Curva tensão x deformação apresentando propriedades da superelasticidade do Nitinol (SHAW, 1995).	42
Figura 16: Curva tensão x deformação martensítica dos corpos de prova retirados longitudinalmente e transversalmente à direção de laminação (DUERING, 1990). ..	42

Figura 17: Polarização anódica de arcos ortodônticos de nitinol com três soluções distintas de saliva simulada. (Mirjalili, Momeni et al. 20013).	44
Figura 18: Potencial de corrosão do nitinol em (1) adição de íons cloreto, em (2) adição de íons fluoreto (Mirjalili, Momeni et al. 20013).	44
Figura 19: Comportamento em fadiga do Nitinol soldado a laser (YAN, YANG, LIU, 2007).	45
Figura 20: Relação da densidade de compactação do Ferro em função da pressão de compactação (CHIAVERINI, 2001).	48
Figura 21: A micrografia de uma liga NiTi em (a) equiatômica trabalhada a quente em que pode ser visualizada partículas finas de segunda fase e (b) mostra partículas com tamanhos mais grosseiros de uma liga 52% at. Ni (DUERING, 1990).	49
Figura 22: Micrografia por MEV da liga NiTi equiatômica mostra estrutura martensítica, liga obtida compressão isostática a quente (MC NEESE, 2000).	49
Figura 23: Curva tensão x deformação de tubo de NiTi de diâmetro externo e 0,5 de espessura (YOSHIDA, 2001).	51
Figura 24: Fio de Nitinol tratado termicamente Fonte: (adaptado DUCOS, 2006).	52
Figura 25: Em (a) mostra um fio de nitinol tensionado devido a irregularidade dos dentes. Em (b) os dentes alinhados devido ao material voltar a forma original (DUCOS, 2008).	52
Figura 26: Coronariografia mostrando em (A e B) o comprometimento do fluxo sanguíneo (ISHII, 2007).	53
Figura 27: Coronariografia após o implante de três stents em (A) e em (B) uma angiografia mostrando a restauração do fluxo sanguíneo (ISHII, 2007).	53
Figura 28: Ilustra um stent cardíaco (MORGAN, 2004).	53
Figura 29: Forno elétrico modelo FE50RPN marca Flyever.	56
Figura 30: Em (a) o fio da liga de Nitinol superelástica em um molde para estabelecer uma forma, e em (b) o mesmo procedimento para o fio com memória de forma.	56
Figura 31: Equipamento DSC Laboratório (LPCM).	57
Figura 32: Máquina de microdureza Vickers Mitutoyo HM.	58

Figura 33: Imagem das amostras em processo de cura em (a) e em (b) imagem das amostras de Nitinol memória de forma original e tratamento térmico, superelástica original e com tratamento térmico.	59
Figura 34: Imagem da politriz em (a) e em (b) imagem do polimento mecânico.	59
Figura 35: Microscópio óptico Zeiss.	59
Figura 36: Em (a) a amostra de Nitinol com memória de forma com a forma já gravada, (b) amostra deformada, (c) amostra após aquecimento.	60
Figura 37: Em (a) o fio de Nitinol após gravar a forma, em (b) o fio é deformado sob ação de uma tensão e em (c) o fio volta a forma gravada ao retirar a tensão.	60
Figura 38: Ensaio DSC da liga de Nitino com memória de forma	61
Figura 39: Curva tensão X deformação da liga NiTi com memória de forma.	62
Figura 40: Curva tensão X Deformação da liga NiTi superelástica.	62
Figura 41: Amostras de fios de Nitinol lixadas e polidas 500 x de aumento. Em (a) superelástica, em (b) com memória de forma.	64
Figura 42: Micrografia dos fios de Nitinol com ataque químico de Kroll II 500 x de aumento. Em (a) a liga NITi superelástica e em (b) a liga NiTi com EMF.	64

SUMÁRIO

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
1.1. Introdução.....	24
2. Objetivo	25
3. NITINOL.....	25
3.1. Estrutura atômica.....	26
3.2. Diagrama de fases da liga Nitinol	28
3.3. Transformação de fase das ligas NiTi.....	30
4. TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS	35
5. CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS.....	36
5.1. Transformação martensítica atérmica.....	36
5.2. Transformação martensítica explosiva	37
5.3. Transformação martensítica isotérmica.....	37
5.4. Transformação martensítica termoelástica	37
6. PROPRIEDADES DO NITINOL.....	38
6.1. Efeito de memória de forma.....	38
6.2. Superelasticidade e comportamento mecânico das ligas NiTi.....	40
6.3. Resistência a corrosão	43
6.4. Resistência a fadiga.....	44
6.5. Biocompatibilidade	46
7. PROCESSO DE OBTENÇÃO DA LIGA	47
7.1. Extrusão	50
7.2. Trefilação	51
8. ESTUDO DAS APLICAÇÕES	52
9. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
9.1. Materiais.....	54
9.2. Métodos	55
9.2.1. Tratamento térmico	55
9.2.2. Ensaio de DSC.....	56
9.2.3. Ensaio de tração.....	57
9.2.4. Ensaio de Microdureza	57
9.2.5. Microscopia óptica.....	58
10. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
10.1. Tratamento Térmico.....	60
10.2. Ensaio de DSC.....	61

10.3.	Ensaio de tração.....	62
10.4.	Ensaio de Microdureza	63
10.5.	Microscopia óptica.....	64
11.	CONCLUSÕES	66
12.	PESQUISAS FUTURAS	67
13.	REFERÊNCIAS	68

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Introdução

Exemplo de materiais avançados no ramo da engenharia, são os materiais chamados “inteligentes” que respondem de forma pré-determinada a estímulos causados pelo ambiente (LAGO, 2016). A liga com memória de forma também conhecida como (Shape Memory Alloy) de Nitinol, se enquadra nos materiais avançados. É uma liga equiatômica, formada pelos elementos níquel e titânio. Foi descoberta ao redor dos anos 1960. O efeito memória de forma também pode ser encontrado em outras ligas, como por exemplo, ouro- cádmio, cobre- zinco. O Nitinol se destacou com ampla aplicação devido a descoberta de sua excelente biocompatibilidade, alta resistência a corrosão e superelasticidade também chamada (pseudoelasticidade). Sua vasta aplicação na área médica, está em dispositivos (próteses, stents e instrumentos cirúrgicos, como por exemplo, agulhas, capilares, tubos- guia, cateteres) e na odontologia. Outras aplicações estão em dispositivos eletrônicos, rebites, conexão de atuadores automobilísticos entre outros (DURING, 1999).

As ligas com memória de forma são materiais metálicos que podem voltar a sua forma previamente definida ao passarem por um ciclo termomecânico adequado, a capacidade desse material é de retornar a forma após sofrer uma deformação. Isso se deve a mudança de fase que ocorre na estrutura cristalina do material. O que ocorre de fato, é que após a forma ser definida previamente, o material deformado a temperaturas baixas, recupera sua forma ao ser aquecido. A superelasticidade é uma propriedade também conhecida como pseudoelasticidade. Este é um evento isotérmico que envolve armazenamento de energia potencial.

O primeiro produto de nitinol empregado com sucesso foi o *Cryofit* da *Raychem Corporation*. Esse produto se tratava de um acoplador de tubulação, e sua produção teve início em 1969. O material resolveu o problema de acoplamento de fluido hidráulico dentro de um caça F-14 construído pela Grumman Aerospace Corporation (WIGGERS,2007)

Grande parte dos produtos à base de NiTi são importados e isto eleva o custo do material, como o caso dos stents, o qual tem aplicações muito importantes na área

médica como: tratamento de estenoses, aneurismas, dentre outras. Neste caso o material de Nitinol tem estrutura cilíndrica o qual tem a função de expandir e/ou contrair com a temperatura do corpo humano.

O desenvolvimento de novos materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos ou os compósitos, visa alcançar aplicações ainda não exploradas, enfatizando o custo do material que será fabricado de acordo com a sua aplicação. Os metais classificam-se em dois grupos, as ligas metálicas ferrosas e as ligas metálicas não ferrosas. As não ferrosas podem ser representadas pelo aço, e as não ferrosas representadas pelas ligas de cobre, alumínio, entre outras. As ligas são formadas visando sempre unir as melhores propriedades de cada material afim de se obter um resultado satisfatório e superior em relação ao material puro (Callister, 2012). As ligas de níquel e titânio mencionadas são exemplos de materiais com vasta aplicação, porém, devido à complexidade do processo os custos da liga são elevados. No Brasil não se fabrica o nitinol o material é importado.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como principal objetivo, demonstrar o efeito de memória de forma a fim de comparar uma liga de nitinol superelástica e uma liga com memória de forma que não possui a pseudoelasticidade. Objetiva-se analisar algumas Características desses materiais com ensaios de DSC, microscopia óptica ensaio de tração e microdureza.

3. NITINOL

A liga metálica Nitinol é composta por níquel e titânio em composição aproximadamente equiatômica com percentuais de níquel variando entre 54% a 57%, esses valores constam na norma ASTM F2063. O Nitinol foi descoberto em 1960 pelo engenheiro metalúrgico Willian F. Buehler, a liga recebeu esse nome devido ao laboratório onde foram desenvolvidas suas pesquisas e aos dois principais elementos da liga, assim o Nitinol é um acrônimo de *Nickel* e *Titanium Naval Ordnance Laboratory* (NOL) (Duerling, 1990).

O efeito de memória de forma foi demonstrado pela primeira vez em 1932 pelo físico sueco Olander em uma liga de ouro- cádmio, após essa descoberta várias outras ligas passaram a ser investigadas, e o fenômeno de memória de forma foi encontrado em diversas ligas, como por exemplo, Cu- Zn, Ag- Cd, Fe- Co- Ni- Ti, Au- Cd, porém, devido a excelentes propriedades o Nitinol ganhou maior espaço no mercado.

O Nitinol possui ótimas propriedades elétricas e mecânicas, alta resistência à corrosão e à fadiga, essas propriedades podem ser iguais ou superiores a do aço inoxidável ABNT 316L e da liga de titânio ASTM F 136, além de apresentar excelente biocompatibilidade. Quando uma corrente elétrica passa pela liga de Nitinol é induzida transformação de fase devido ao calor gerado, a fase martensita passa a austenita, podendo esta liga ser aplicada em atuadores elétricos e sensor de temperatura. A sua aplicação na área de saúde, como por exemplo, fios ortodônticos, fios guia, stents, materiais ortopédicos, se deve a sua excelente biocompatibilidade. [Duering, 1990].

3.1. Estrutura atômica

Existem muitos aspectos a serem observados no que diz respeito aos precipitados e a estrutura cristalina das fases existentes nas ligas de Nitinol próximas da composição equiatômica. Os precipitados influenciam a forma como se dá a transformação martensítica.

As ligas binárias de NiTi podem apresentar três fases distintas: martensita (B19'), fase R denominada (R) e austenita (B2), além de precipitados como: (Ni₄Ti₃, Ni₃Ti₂ e Ni₃Ti) em ligas ricas em Ni (níquel), e (Ti₂Ni) em ligas ricas em Ti (titânio).

A figura 1 a seguir mostra que a austenita é uma fase cúbica do tipo B2 (CsCl) e é estável a altas temperaturas. A austenita encontra-se estável a temperatura ambiente em ligas superelástica ricas em Ni. Porém em ligas Nitinol com memória de forma composição equiatômica e rica em Ti a austenita é estável acima da temperatura ambiente, eventualmente só acima de 100°C (Paula, 2006).

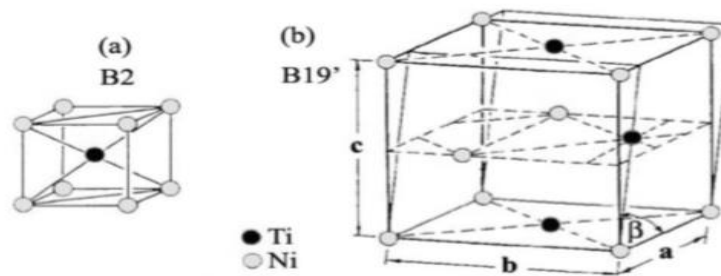


Figura 1: Esquema da célula unitária (a) que dá origem a (b) martensita (Paula, 2007).

A martensita (B19') é uma estrutura monoclinica e estável a baixas temperaturas. As duas fases austenita e fase R podem coexistir em alguns casos dependendo do teor de níquel e histórico termomecânico da liga. No caso das ligas superelásticas a martensita é estável somente abaixo da temperatura ambiente, podendo estar presente a temperatura ambiente caso haja aplicação de uma tensão no material. Se a martensita for obtida em uma única etapa de transformação, ela passa de austenita para martensita ($B2 \rightarrow B19'$), se for em duas etapas de transformação passa de austenita para fase romboédrica em seguida para martensita ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$). Em duas etapas tem-se a fase R que é uma estrutura trigonal romboédrica no ângulo α (ângulo que aumenta com aumento da temperatura) a figura 2 abaixo representa esquematicamente a distorção que é descrita pela matriz de deformação de Bain (Paula, 2006).

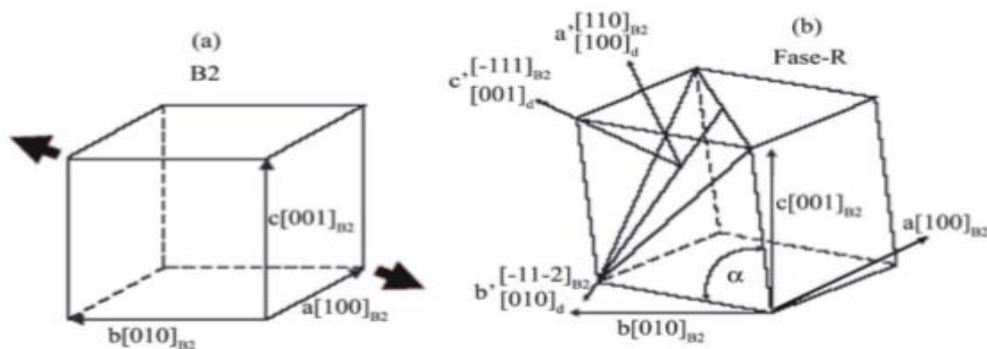


Figura 2: Representação esquemática da célula (a) unitária austenita que dá origem a (b) fase- R (Paula, 2007).

A composição da liga é de extrema importância pois os elementos de liga, em concentrações fora das especificações, podem prejudicar as transformações martensíticas, um exemplo é dado pela adição de cobre. A adição de cobre nas ligas

a base de níquel e titânio promovem o aparecimento de uma martensita ortorrômbica denominada B19 que precede a martensita B19' (PAULA, 2006).

3.2. Diagrama de fases da liga Nitinol

Como podemos observar na Figura 3 a região de formação da liga é caracterizada pela formação de uma solução sólida denominada fase β , porém, para temperaturas menores que 600 °C, não demonstrada na Figura 3, a formação de solução sólida tem um range muito pequeno de 50 a 50,5%, e é por esse motivo que muitas ligas de NiTi apresentam além da fase β , compostos intermetálicos estáveis como TiNi_3 (PAULA, 2006).

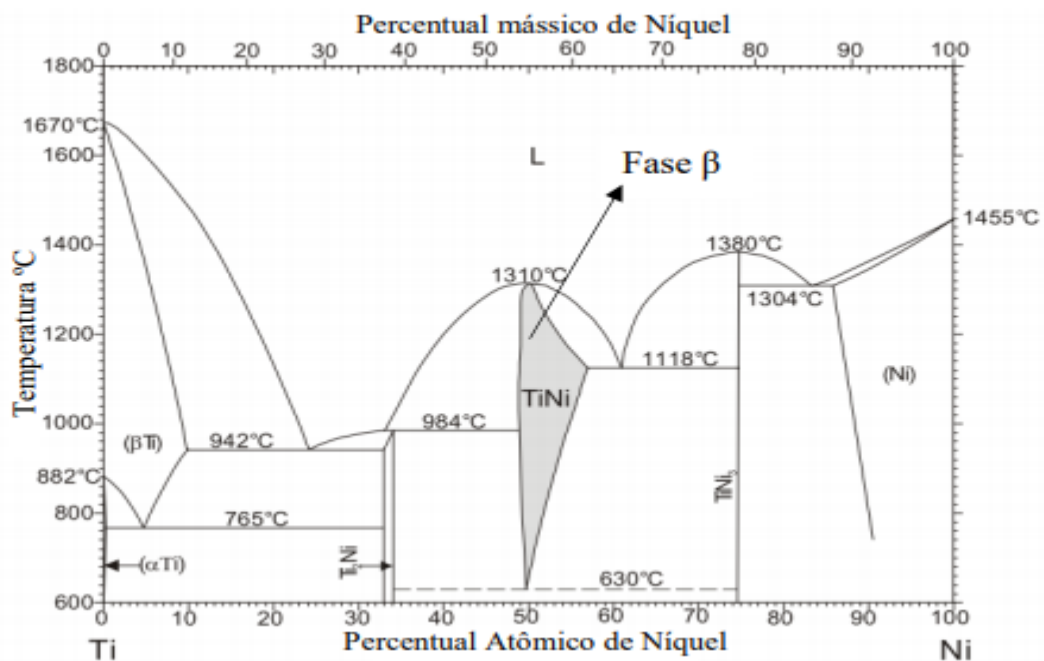


Figura 3: Diagrama de equilíbrio de fases para liga NiTi. Adaptado (HONBOGEN, 2004).

Ligas tratadas termicamente podem apresentar fases intermetálicas metaestáveis (Ti_3Ni_4 e Ti_2Ni_3) como pode ser mostrado na Figura 4, que apresenta uma curva TTT de uma liga de NiTi 52% at Ni. O envelhecimento em temperaturas inferiores a 680 °C, a solução sólida supersaturada se decompõe homogeneamente em fase β e o intermetálico Ti_3Ni_4 . Este intermetálico possui estrutura romboédrica, são muito finos e coerente com a matriz. A presença de precipitados promove

melhorias no efeito de memória de forma e superelasticidade (PAULA, 2006). Alguns pontos importantes do diagrama de fases da liga NiTi são mostrados na tabela 1 a seguir (PAULA, 2006).

Tabela 1: pontos importantes do diagrama NiTi (Paula, 2006).

Reação	Composição % Ti			Temperatura	Tipo de reação
	Mínimo	Ponto triplo	Máximo		
$L \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$	67	76	90	942	Eutético
$L + \text{NiTi} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}$	50,5	66,7	68	984	Peritético
$L \leftrightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$	25	39	43	1118	Eutético
$L \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{Ti} + \text{Ni}$	13,7	16,5	25	1304	Eutético
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ni}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$	67	95,5	99,8	765	Eutético
$\text{NiTi} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{Ti}$	25	50,5	66,7	630	Eutético
$L \leftrightarrow \text{NiTi}$	50			1310	Congruente
$L \leftrightarrow \text{Ni}_3\text{Ti}$	25			1380	Congruente
$L \leftrightarrow \text{Ni}$	0			1455	Fusão
$L \leftrightarrow \beta\text{Ti}$	100			1670	Fusão
$\beta\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{Ni}$	100			882	Alotrópica

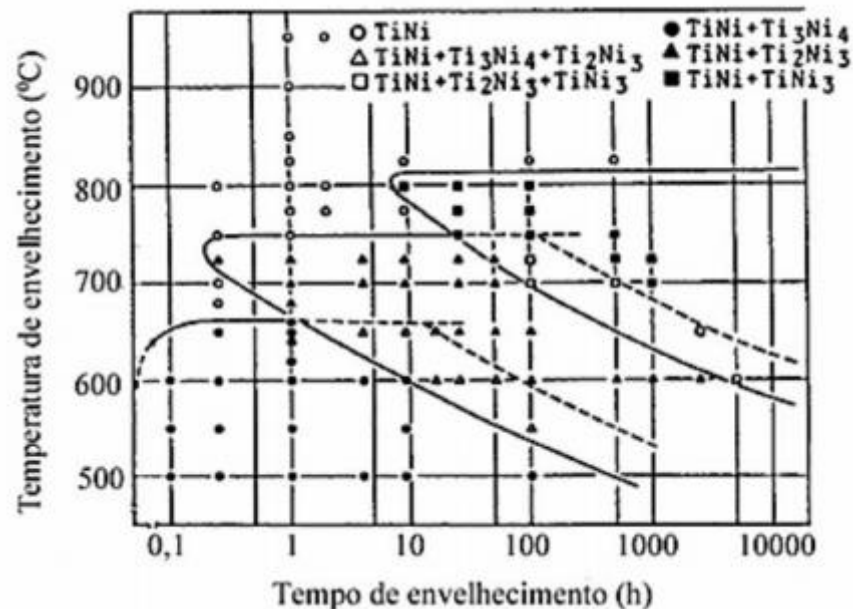


Figura 4: Diagrama tempo- temperatura- transformação (TTT) de uma liga NiTi 52% de Ni (SOMSEN et.al 1999).

O diagrama da figura 4 mostra que o tratamento térmico realizado abaixo de 680 °C por um tempo de 0,1 hora forma precipitados do tipo Ti_3Ni_4 , esse precipitado favorece o efeito de memória de forma. O envelhecimento prolongado favorece a decomposição do precipitado metaestável em Ti_2Ni_3 e $TiNi_3$. (SOMSEN, 1999). Segundo Duering, Melton e Stockel (2013) a microestrutura das ligas equiatômicas de NiTi são caracterizadas por apresentarem pequenas quantidades de precipitados intermetálicos dispersos em uma matriz austenítica/martensítica. Já as não equiatômicas apresentam precipitados maiores dispersos de forma pouco homogênea na matriz. Como o titânio tem alta reatividade com o oxigênio, é quase que inevitável que tenha um percentual de oxigênio nas ligas de NiTi. A presença de oxigênio reduz a solubilidade do níquel no titânio podendo formar $TiNi_3$ em ligas ricas em Ti. A presença do oxigênio é responsável por formar a fase Ti_4Ni_2O , denominada fase β_2 . Ao longo do envelhecimento este óxido promove a nucleação heterogênea de precipitados ao redor dos óxidos.

O carbono também é considerado um contaminante encontrado nessas ligas. Quando o limite de solubilidade desse elemento é excedido, ocorre a formação de TiC. A formação de TiC enriquece a liga em níquel fazendo com que ocorra uma diminuição na temperatura de transformação martensítica, favorecendo assim o comportamento superplástico. Apesar da dureza desse precipitado e da dificuldade que o mesmo promove durante a trefilação, eles tendem a se alinhar no sentido da trefilação minimizando as dificuldades devido a alta dureza e permitindo a continuidade da deformação. O excesso de precipitados prejudica o efeito de superelasticidade (PAULA, 2006).

3.3. Transformação de fase das ligas NiTi

A transformação cristalográfica de austenita para martensita pode ser dividida em duas partes: a mudança nos parâmetros de rede da estrutura e o cisalhamento orientado da rede. A mudança nos parâmetros de rede consiste na movimentação atômica necessária para produzir uma nova estrutura. A fase austenítica está ilustrada em (a), a estrutura martensítica está ilustrada em (b) e (d) e em (c) e (b) mostra o cisalhamento dos planos como ilustra a figura 5.

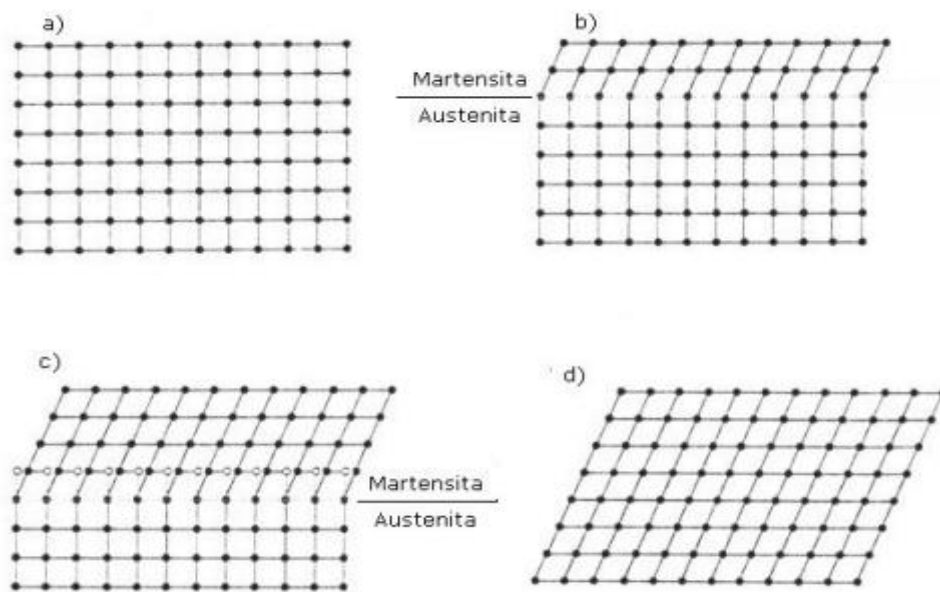


Figura 5: Transformação de fase da austenita para martensita (Wayman et al. 1990).

Na figura 5 acima é possível notar que um pequeno deslocamento de cada átomo é necessário para que se forme uma nova estrutura. Como resultado da somatória desses deslocamentos temos uma estrutura martensítica.

A martensita produzida pela mudança nos parâmetros de rede (cisalhamento) consiste em uma etapa de acomodação, essa martensita possui volume e forma diferente da estrutura austenítica pela qual se encontra envolvida como ilustrado na Figura 6.

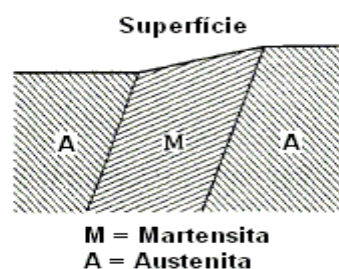


Figura 6: Formação da fase martensítica (traduzida de Van Der Wijst, 1992).

Existem dois mecanismos gerais para que ocorra esta acomodação o escorregamento figura 7 (a) e a maclação figura 7 (b). Os dois mecanismos possuem

estrutura martensítica, mas é possível notar uma diferença de orientação das células no arranjo atômico da rede. O escorregamento é um processo comum de acomodação permanente, este mecanismo resulta em deformação permanente do material. A maclação comporta mudanças na estrutura, o que permite o retorno de forma na estrutura, este deverá ser o mecanismo predominante para que ocorra EMF figura 7 (b) ou figura 8.

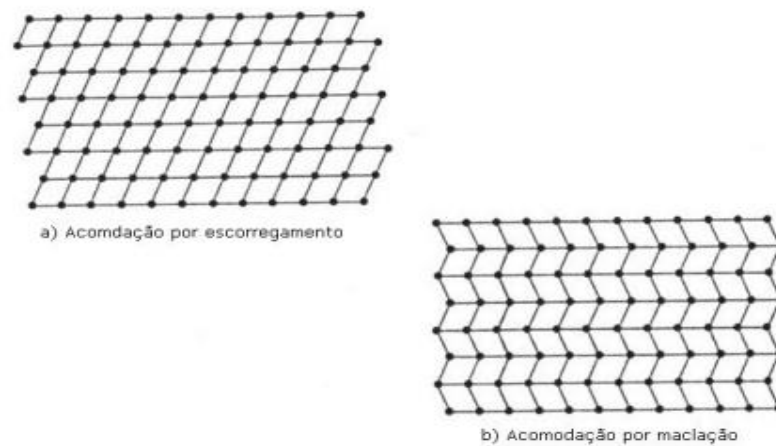


Figura 7: Mecanismo de acomodação da estrutura martensítica (Wayman et al. 1990).

A estrutura martensítica possui uma facilidade em sofrer deformações, e a razão desse processo está associada a mobilidade dos contornos de macla. Os contornos de macla possuem baixa EDE, isso proporciona alta mobilidade permitindo de maneira fácil a acomodação da estrutura em uma nova fase de acordo com a tensão aplicada conforme a figura 8.

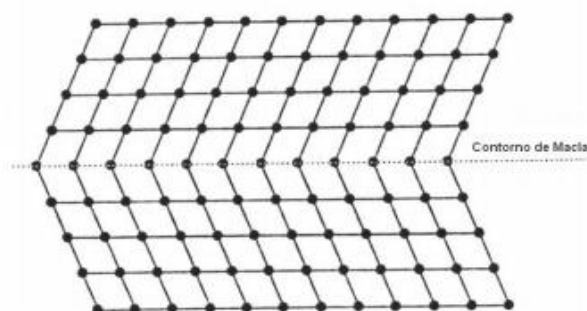


Figura 8: Esquema de contornos de macla (WAYMAN et al. 1990).

O movimento dos contornos de macla, que tem como resultado uma tensão cisalhante, produz martensita orientada em uma direção preferencial como mostra a figura 9.

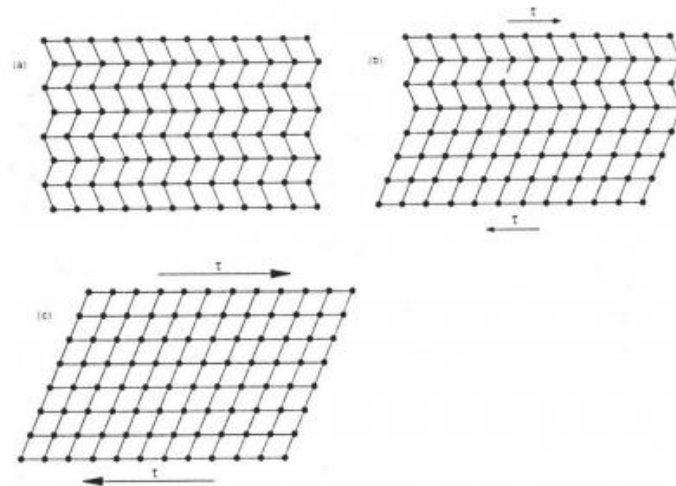


Figura 9: Movimento dos contornos de macla resultado da aplicação de força cisalhante (WAYMAN et al. 1990).

Nas figuras 10, 11 ou 12 a seguir, é possível visualizar as mudanças graduais que ocorrem nas estruturas austenita e martensita ao passarem pelo patamar de transformação. As temperaturas M_s , M_f , A_s , A_f chamadas “temperatura crítica”, são demonstradas indicando começo e fim das transformações austenítica e começo e fim das transformações martensíticas.

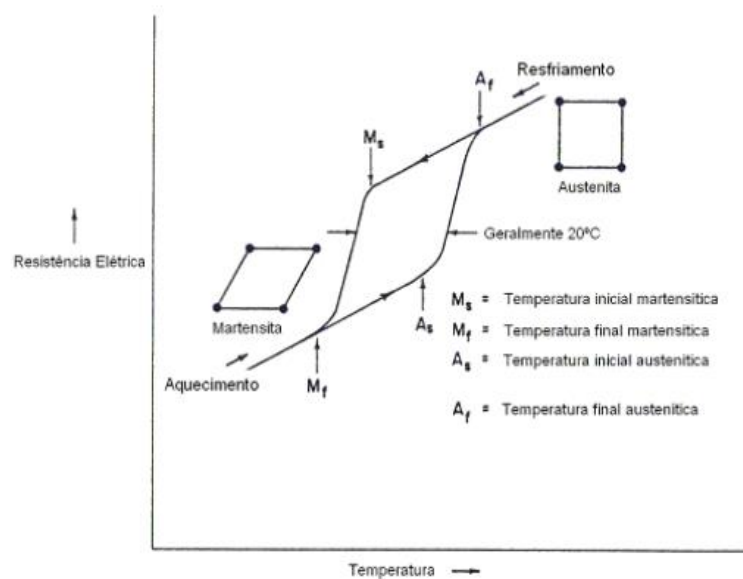


Figura 10: Transformação de fase (WAYMAN et al. 1990).

Nota-se que a partir do aquecimento a martensita estável sob tensão nula, começa a se transformar em austenita quando atinge a temperatura A_s (temperatura de início de transformação austenítica) entre A_s e A_f (fim da transformação austenítica) as duas fases coexistem, acima da temperatura A_f (fim da transformação austenítica) o material apresenta estrutura inteiramente austenítica. No resfriamento em que a temperatura é igual ou acima de A_f , a martensita inicia sua formação (M_s) e assim o material apresenta estrutura inteiramente martensítica. De acordo com a figura 11, há uma histerese associada a transformação de fase nas ligas de Nitinol. A histerese pode ser definida como a diferença entre as temperaturas nas quais o material, no aquecimento, está 50% transformado em austenita e no resfriamento 50% transformado em martensita.

Na figura 12 podemos entender melhor as transformações de fase ao longo de uma faixa de temperatura. A figura apresenta curvas de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) de um fio de nitinol superelástico. Visualiza-se pela figura que a histerese do material é muito pequena, quase 10°C e as transformações ocorrem em um curto intervalo de temperatura. A fase austenítica se forma completamente a $34,7^\circ\text{C}$ e a fase martensítica estará completamente formada quando resfriada até $11,6^\circ\text{C}$.

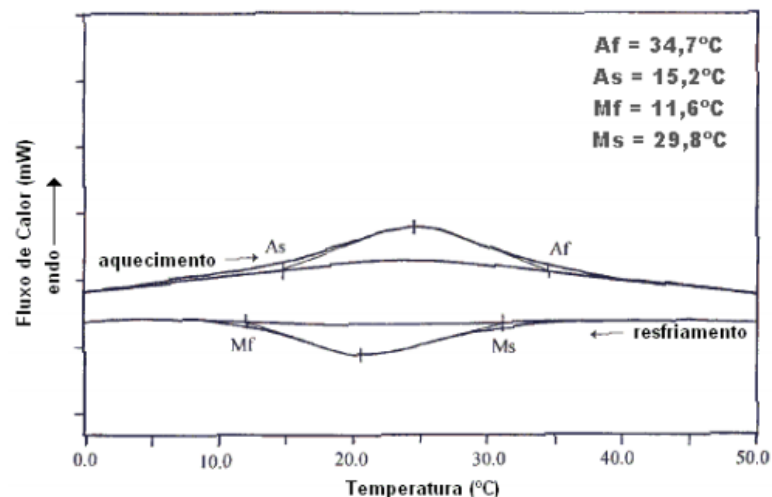


Figura 11: DSC realizado em fio de Nitinol usado em ortodontia (BAWART et al. 1999).

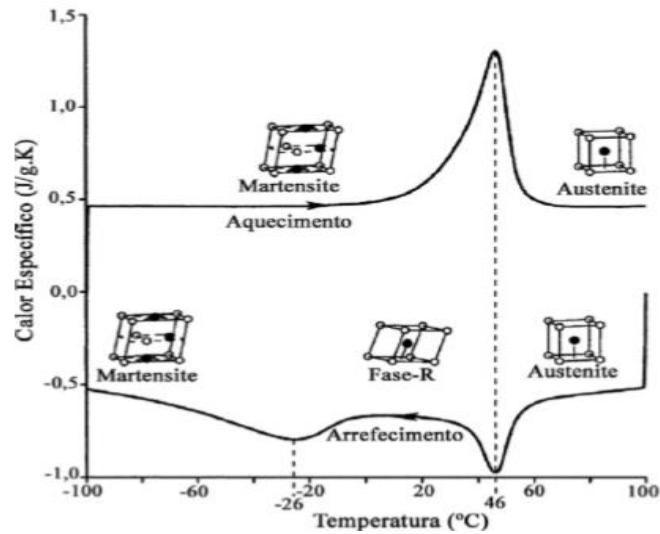


Figura 12: DSC de um fio de uma liga equiatômica de NiTi (SHAW 1995).

4. TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

A transformação martensítica é definida como uma transformação de fase no estado sólido e é ausente de difusão, resultante de movimentos coordenados e/ ou cooperativos entre os átomos da fase matriz.

As transformações martensíticas possuem algumas características: a fase martensita pode ser uma solução sólida substitucional ou intersticial; a composição química da fase martensítica é a mesma da matriz, austenítica; a transformação é acompanhada por variação dimensional ou aparecimento de relevo.

Nestas ligas, se a transformação for ativada por variação de temperatura o efeito é chamado de EMF (efeito de memória de forma), se a transformação ocorrer por aplicação de tensão o fenômeno é chamado de pseudoelasticidade também chamado de (Superelasticidade).

Como já mencionado anteriormente, é a estrutura da fase martensítica que promove o retorno da forma em uma determinada classe de ligas. Essas ligas, ao serem submetidas à tratamentos termomecânicos, ocorre uma reorientação das variantes na estrutura que geram forças de restituição e recuperam a forma original do material.

Como visto no capítulo anterior a austenita se transforma em martensita em uma temperatura denominada M_s , a martensita se transforma por completo quando atinge a temperatura M_f , nesse estágio alguma austenita que não tenha conseguido se transformar em martensita recebe o nome de austenita retida. No sentido oposto, a transformação reversa, ou seja, transformação austenítica ocorre no aquecimento até a temperatura A_s e termina em A_f , então a estrutura do material se torna completamente austenítica (DUCOS, 2006). A faixa de temperatura para que ocorra as transformações de fase varia de acordo com a composição química do material e tratamento térmico feito no lingote no processo de fabricação. Na (figura 13) podemos visualizar as transformações de memória de forma que acontecem por tensão aplicada e por calor fornecido.

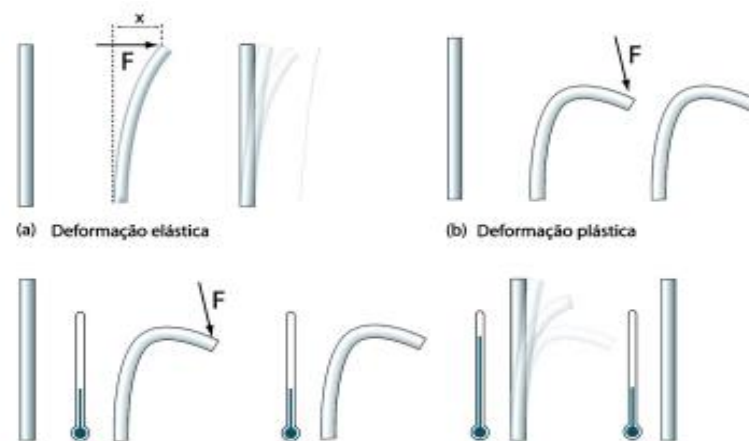


Figura 13: Em (a) o corpo é deformado elasticamente e recupera sua forma assim que a força é retirada; em (b) a deformação é maior que o limite elástico do material e a deformação é permanente. Em (c) o material é deformado permanentemente em baixa temperatura, e ao ser aquecido recupera sua forma original (REIS, 2001).

5. CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

5.1. Transformação martensítica atérmica

Se a amostra for mantida em uma isotérmica com temperatura abaixo da M_s e acima da M_f durante o processo de resfriamento, a transformação martensítica cessará quando toda a amostra estiver na presente temperatura. A fase somente irá

crescer caso a temperatura decresça. O processo de nucleação do material é ausente de ativação térmica denominando-se transformação martensítica atérmica (PAULA, 2006).

5.2. Transformação martensítica explosiva

No caso de aços, a transformação ocorre de maneira abrupta em que uma grande quantidade da fase martensítica é formada em um único evento. Esse tipo de transformação abrupta chama-se transformação martensítica explosiva, e a temperatura para que essa transformação ocorra é denominada M_e . Quando essa fase se forma o campo de tensões em torno dos campos da placa de martensita produz grandes concentrações de tensões, e por esse motivo ocorre a autocatálise, ou seja, novas placas de martensita são nucleadas a partir das já existentes (PAULA, 2006).

5.3. Transformação martensítica isotérmica

Neste caso a quantidade de martensita formada é função da isotérmica de tratamento, e em função do tempo. Assim a martensita isotérmica se diferencia da atérmica por ser dependente do tempo.

Na transformação isotérmica as primeiras martensitas formadas produzem novos locais de nucleação de placas de martensita causando o subsequente aumento na taxa de nucleação. Porém, com o passar do tempo a taxa de formação de martensita diminui ocorrendo o efeito chamado efeito de particionamento, ou seja, a fração de volume transformado por evento de nucleação decresce progressivamente a medida que a fração volumétrica da matriz austenítica se divide em quantidades cada vez menores (PAULA, 2006).

5.4. Transformação martensítica termoelástica

No caso de transformação martensítica termoelástica, uma vez nucleados os cristais de martensita, esses crescem com velocidade proporcional a de resfriamento. Dessa forma se o calor for fornecido aos cristais eles decrescem (encolhem). Neste caso, a energia livre total associada à transformação é menor que a energia livre

necessária para a nucleação da martensita nos aços. A transformação martensítica termoelástica é cristalograficamente reversível. Nos aços comerciais as transformações martensíticas são não reversíveis, ao aquecer um aço comercial logo acima da M_s obtém-se uma microestrutura que se divide em ferrita e cementita.

A transformação martensítica termoelástica é caracterizada devido a fase martensita formada se reverter completamente para estrutura da fase matriz (austenita) quando aquecida acima da M_s . (PAULA, 2006).

6. PROPRIEDADES DO NITINOL

Para um entendimento amplo das propriedades macroscópicas do Nitinol é importante entender os seus mecanismos de transformações microestruturais, como mencionadas nos capítulos anteriores deste trabalho. A literatura científica possui uma vasta informação disponível sobre esse assunto. Nos próximos capítulos será apresentada as versões mais aceitas pela comunidade científica sobre o efeito de memória de forma (MICHELON, 2008). Algumas propriedades físicas da liga Nitinol serão sucintamente apresentadas na tabela 2 a seguir:

Tabela 2: Propriedades físicas do Nitinol (PAULA, 2006).

Propriedades	Austenita (B2)	Martensita (B19')
Resistência elétrica, $\Omega.m$	$10,0 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-7}$
Condutividade Térmica, $W/(m.Kg)$	18,0	8,6
Susceptibilidade magnética, $H/(m.Kg)$	$4,8 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$
Coeficiente de dilatação, K^{-1}	$11,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$
Calor específico, $J/(Kg.K)$	$3,2 \times 10^2$	
Calor latente de transformação, J/Kg	$2,4 \times 10^4$	

6.1. Efeito de memória de forma

O termo memória de forma refere-se a habilidade de alguns materiais ao passarem por tratamentos termomecânicos conhecido também como (treinamento) lembrarem uma determinada forma já pré-estabelecida. Uma vez que o Nitinol é

deformado, mesmo deformações severas, e a baixas temperaturas, permanecerá deformado até que seja aquecido, e com isso retornará a sua forma original. As transformações de fases austenita/ martensita são responsáveis pela propriedade de EMF (efeito de memória de forma) da liga. Essas transformações envolvem fases sólidas que ocorrem a velocidades muito elevadas em processos não difusionais. As modificações na estrutura cristalina do material são atribuídas à diferença de energia livre entre as estruturas do constituintes envolvidas no processo. A austenita possui estrutura CFC bem ordenada que apresenta apenas uma variante, já a martensita pode apresentar mais de vinte e quatro variantes para o caso mais geral, a estrutura da martensita vai depender do tipo de transformação sofrida pelo material. (FUNAKUBO, 1987; OTSUKA, 1999; WASILEVSKI, 1975; WU, 2000, MICHELON, 2008).

Na transformação de fase estão presentes duas estruturas: a martensítica: monoclinica, estável a baixas temperaturas e baixa resistência a deformação; a estrutura austenítica, cúbico de corpo centrado, estável em altas temperaturas e resistente a deformação, uma terceira estrutura pode surgir entre a martensita e austenita, que é a estrutura romboédrica demonstrada no capítulo 2.1. As mudanças de estrutura ocorrem de dois modos principais: temperatura e tensão. Para que a transição ocorra a temperatura de uso da liga deve ser menor que a M_f (*martensita finish*) ou então superior a A_f (*austenite finish*). Se levarmos em consideração uma possível transformação para uma estrutura romboédrica induzida por tensão haverá também as temperaturas R_s e R_f (DUCOS, 2006).

Quando ocorre transformação de austenita para martensita são consideradas duas etapas: a primeira se refere a uma mudança nos parâmetros de rede da estrutura, e a segunda por uma deformação orientada da rede. A primeira constitui em toda a movimentação atômica necessária para formar uma nova estrutura. Já no segundo, ocorre o cisalhamento orientado da rede que constitui em acomodar uma nova estrutura, isso ocorre, pois, a estrutura martensítica tem volume e forma distinta da austenítica. A acomodação pode ocorrer por escorregamento ou por maclação. Por escorregamento é o mecanismo mais simples de ocorrer, porém, resulta em deformação permanente. Já no caso de maclação mecânica permite o retorno a estrutura original (WIGGERS, 2007). Na (figura 14) temos ilustração do mecanismo de deformação por maclação.

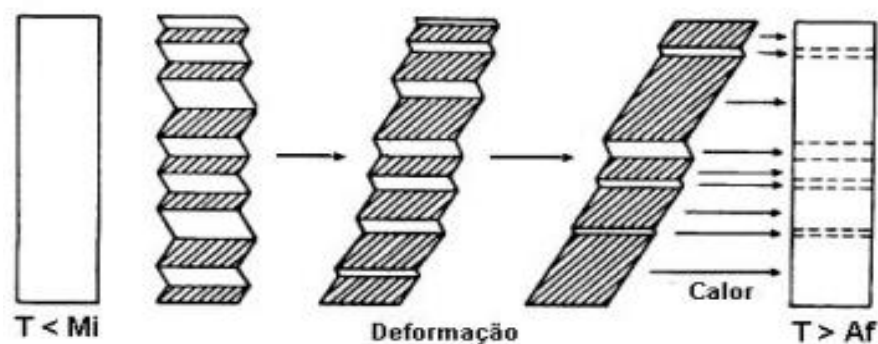


Figura 14: Representação esquemática do efeito memória de forma (DUCOS, 2006).

6.2. Superelasticidade e comportamento mecânico das ligas NiTi

O comportamento das curvas de tensão e deformação nas ligas de NiTi são diferentes das curvas encontradas nos aços. As ligas de Nitinol demonstram comportamentos mecânicos diferenciados que dependem em qual fase que o material está sendo ensaiado: martensítica ou austenítica. (DUERING, 1990). A tabela 3 a seguir é comparativa, mostra algumas propriedades mecânicas do Nitinol, aço inoxidável, titânio puro e Ti- 6Al 4V.

Tabela 3: Propriedades do Nitinol, aço inoxidável, titânio puro e (Ti -6Al -4V) (MICHELON, 2008)

	Nitinol		Aço Inoxidável	Titânio Puro	Ti -6Al -4V
	Austenita	Martensita			
Tensão de Ruptura [MPa]	800-1500	103-1100	483-1850	570-740	920-1140
Limite de Resistência [MPa]	100-800	50-300	190-1213	390	830-1070
Módulo de Elasticidade [GPa]	70-110	21-69	190-200	105-110	100-110
Alongamento na ruptura [%]	1-20	Até 60	12-40	16	8

A propriedade de superelasticidade do Nitinol é também conhecida como pseudoelasticidade. Este é um evento que envolve o armazenamento de energia potencial, e é isotérmico por natureza. Neste caso a transformação de fase reversível é induzida por tensão. Ao contrário da memória de forma a transformação de fase não ocorre com a mudança de temperatura. As curvas de tensão deformação do Nitinol apresentada na figura 15 foram realizadas a temperatura constante de 70°C. o material especificamente nesta temperatura (maior que A_f) encontra-se com uma estrutura cúbica de corpo centrado austenítica. A tensão aplicada no trecho de (o- a) representa deformação elástica da austenita. Elevando o nível de tensão aplicada a austenita começa a ficar instável e ocorre a nucleação da martensita monoclinica induzida por tensão. Uma visualização macroscópica de alongação é percebida no patamar (a- b), que ocorre devido a mudança de fase para uma estrutura monoclinica. Neste instante, as duas fases coexistem e a deformação que chega à aproximadamente 5% não é homogênea.

A partir do ponto (b), liberando o carregamento, ocorre o retorno elástico de uma fase predominantemente martensítica. Da mesma forma que a austenita fica instável no carregamento, acontece a instabilidade da martensita até o ponto (b'), onde ocorre a nucleação da austenita. Continuando o descarregamento ocorre um patamar de transformação onde as duas fases coexistem novamente e o corpo de prova sofre encurtamento macroscópico. A partir de (a'), o material retorna até a fase inicial chegando a (0). Esta característica é chamada superelasticidade. No trajeto (b- a) a deformação exige um acréscimo de tensão causada pela distorção elástica da martensita monoclinica. No trecho (c-d) a martensita começa a apresentar planos de escorregamento onde as deformações permanentes ocorrem, no ponto (d) o material não apresenta escorregamentos dos planos cristalinos, ponto onde ocorre ruptura.

De acordo com as características de cada liga e seu histórico termomecânico, o patamar (a- b) pode variar de uma curva contínua com um ponto de inflexão até uma reta horizontal. Por causa de tal variação na tensão de escoamento arbitra-se que a tensão de escoamento seja localizada a 1% de deformação convencional quando não há o trajeto (a- b) visível. A orientação dos grãos que é gerada pelo seu beneficiamento é um outro aspecto importante, pois, ocasiona uma modificação na curva tensão e deformação como mostra a (figura 16) (MICHELON, 2008).

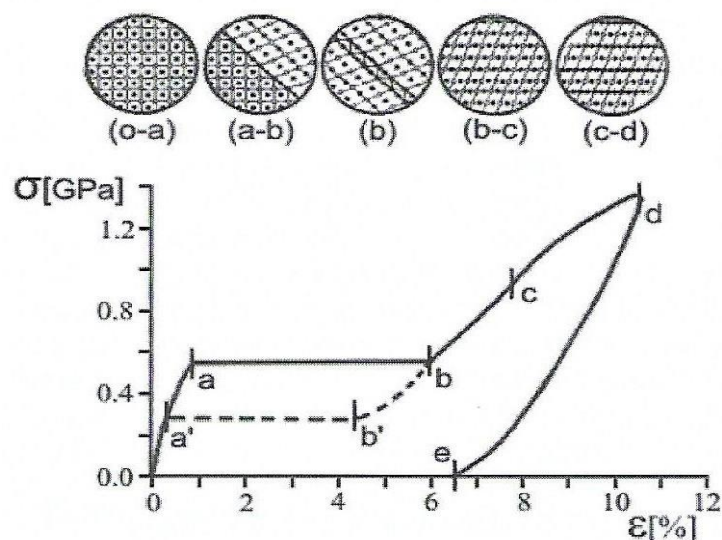


Figura 15: Curva tensão x deformação apresentando propriedades da superelasticidade do Nitinol (SHAW, 1995).

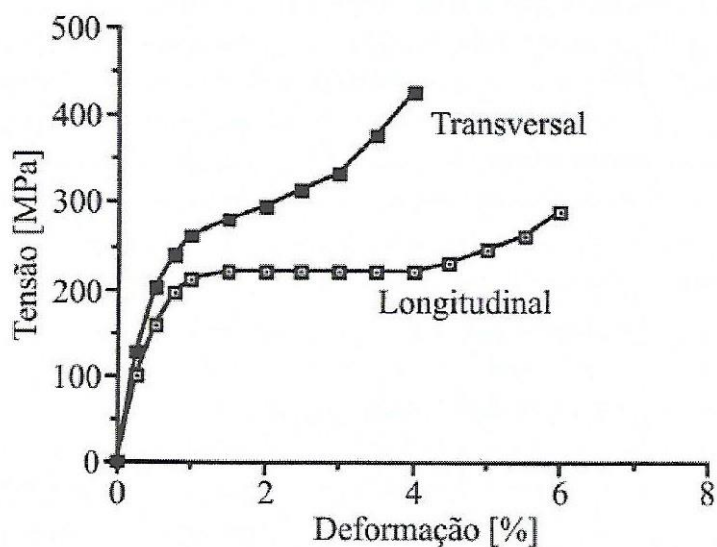


Figura 16: Curva tensão x deformação martensítica dos corpos de prova retirados longitudinalmente e transversalmente à direção de laminação (DUERING, 1990).

A superelasticidade é caracterizada pela grande histerese de tensão deformação observada em um material deformado cuja temperatura em que a fase presente seja predominantemente austenita. Essa propriedade é utilizada principalmente na área ortodôntica. Na prática um fio de Nitinol ortodôntico é carregado de tensão ao ser torcido ou ter uma força aplicada, o procedimento conta com o auxílio dos *brackets*. Essa aplicação de tensões induz transformações

martensíticas. A energia acumulada durante a transformação martensítica é armazenada na estrutura cristalina do metal, assim os dentes mal alinhados são corrigidos com o passar do tempo. Após a remoção da carga esse material tende a volta a sua configuração inicial ocorrendo a transformação reversa martensita/austenita, como liberação de energia acumulada. Esta liberação de energia acumulada ocorre de maneira suave, uma vez que os dentes mal alinhados resistem a essa deformação, mas não conseguem impedi-la. Assim após severas deformações, o fio é recuperado, com remoção da carga em uma temperatura constante (DUCOS, 2006).

6.3. Resistência a corrosão

O estudo da resistência a corrosão do Nitinol, principalmente na aplicação de fios ortodônticos é de extrema importância, pois, deve-se conhecer bem esta propriedade já que o material fica em contato direto com substâncias ácidas do corpo humano. Neste tipo de aplicação a ineficácia dessa propriedade pode levar sérios riscos a saúde do usuário que estará em contato direto com o material.

Quando comparadas aos aços inoxidáveis, as ligas de Nitinol encontram-se em posição notável no que se refere a resistência a corrosão por isso essas ligas são utilizadas em ambiente agressivos, como por exemplo, os fios ortodônticos. A impressionante resistência a corrosão que tem esse material se deve ao fato de que é formada uma camada de passivação denominada TiO_2 , esse filme que possui uma alta estabilidade, se forma naturalmente e é responsável pela biocompatibilidade do material.

Esse filme passivo pode ser quebrado em soluções muito ácidas com grande quantidade de íons como (Cl^-) cloreto e (F^-) fluoreto, a quebra do filme passivo pode ocorrer como tempo de exposição do material a esse meio, concentração desses reagentes e heterogeneidades no material (WIGGERS, 2007). A taxa de corrosão do Nitinol aumenta drasticamente na presença de íons fluoreto. Um experimento de saliva simulada foi realizado por Mirjalili e colaboradores (2013), a figura 17 a seguir mostra como a adição de íons cloreto e fluoreto influenciam na resistência a corrosão dessa liga através de um experimento realizado com saliva simulada.

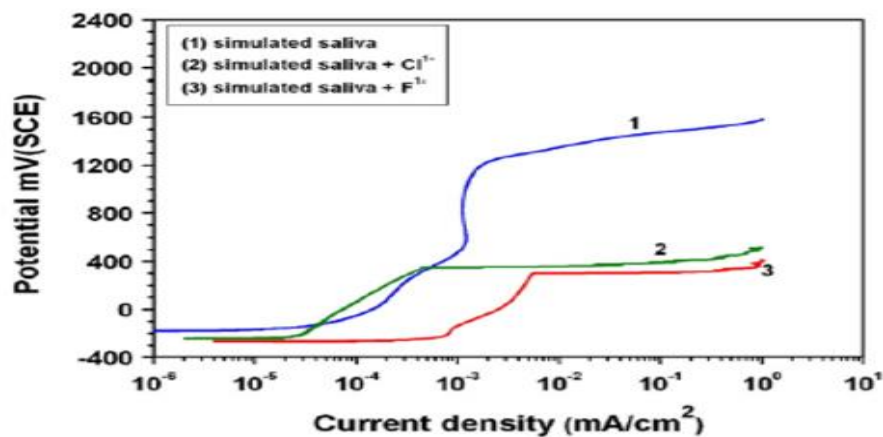


Figura 17: Polarização anódica de arcos ortodônticos de nitinol com três soluções distintas de saliva simulada. (Mirjalili, Momeni et al. 20013).

Na curva 1 da figura 18 foi adicionado íons cloreto na solução de saliva simulada. Na curva 2 da figura 18 adicionou-se íons fluoreto, foi observada uma queda no potencial devido a adição desse íon.

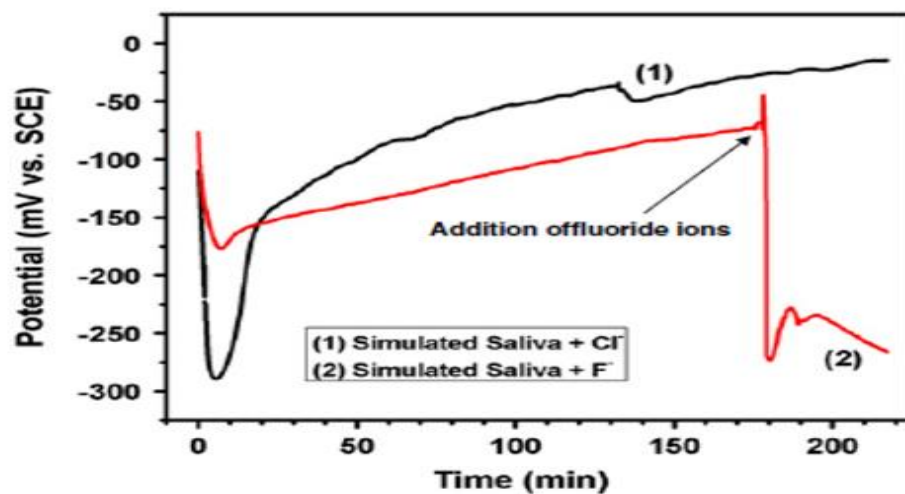


Figura 18: Potencial de corrosão do nitinol em (1) adição de íons cloreto, em (2) adição de íons fluoreto (Mirjalili, Momeni et al. 20013).

6.4. Resistência a fadiga

Muitos estudos são feitos visando um aumento na resistência do material principalmente resistência a fadiga. Na maioria das aplicações a capacidade do

material de resistir a fadiga é um dos fatores mais exigidos. Exemplo disso são os *stents* vasculares, que devem ter resistência a fadiga de dez anos o que equivale a quatro milhões de ciclos, por esse motivo o estudo mais centrado dos fatores que afetam a vida em fadiga e os mecanismos de nucleação e propagação de trinca são essenciais (YAN,2007).

A camada de passivação (TiO_2) por ser extremamente frágil pode ser um fator determinante para a nucleação de trincas nessas ligas.

O tratamento térmico é um fator que aumenta a vida útil do material, porém, é necessária uma temperatura ideal pois os precipitados podem ser finos e coerentes com a matriz ou podem ser precipitados com grande heterogeneidade na sua distribuição ao longo do material (WIGGERS, 2007). Yan observou que tratamentos térmicos de uma hora a 400°C proporciona maior resistência a fadiga ao material do que a 500°C por uma hora como ilustra a Figura 19.

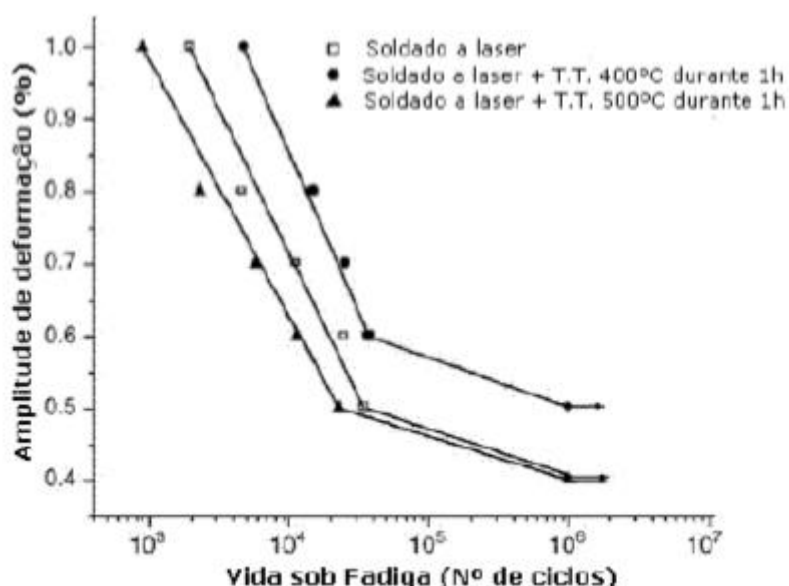


Figura 19: Comportamento em fadiga do Nitinol soldado a laser (YAN, YANG, LIU, 2007).

Análises mostram aspectos incomuns do nitinol, o aumento da resistência a fadiga com o aumento da tensão média, está associada com os domínios de alta densidade de discordâncias, tensões internas, microfissuras e estabilização da martensita. Alguns estudos apontam que a acomodação martensita induzida por tensão promove maior resistência a fadiga nas ligas NiTi (WIGGERS).

A morfologia de superfícies fraturadas, propagação de trinca até o final da fratura e até os mecanismos de análise de falha são pouco registrados na literatura o que torna a área atrativa para pesquisas.

6.5. Biocompatibilidade

Com o passar do tempo os seres vivos começam a envelhecer e se desgastar, os motivos do envelhecimento ainda não são bem compreendidos, mas as consequências são bastante visíveis. Para algumas pessoas os ossos começam a desgastar, os dentes e as articulações começam a doer. Existem muitos motivos pelos quais os seres humanos precisam dos materiais de engenharia que têm um importantíssimo papel, como por exemplo, estruturar ossos quebrados enquanto se recuperam ou até mesmo substituí-los, restaurar ou substituir dentes, entre outros. (ORÉFICE, 1998).

A compatibilidade entre o material e o meio biológico em que ele deve permanecer é chamada de biocompatibilidade. As reações que o material vai provocar ou não é que determinam o grau de biocompatibilidade.

São utilizadas cultura de célula *in vitro* para o estudo desse fenômeno, esses testes permitem isolar a reação de cada célula do meio fisiológico, que fornecem dados mais completos entre o sistema imunológico e o meio biológico.

Após ser implantado, o material é cercado por proteínas, células e íons que podem promover reações corrosivas no local. Segundo Willians et. al. 1996 todo metal sofre corrosão dentro do corpo humano. Sugere-se que a biocompatibilidade do Nitinol e sua propriedade de resistência a corrosão sejam decorrentes da presença do TiO_2 na camada superficial, de vestígios de Ni e de uma camada de fosfato de cálcio que se forma após a exposição ao meio.

Segundo Dhan (1990) muitos estudos são feitos em torno da propriedade de biocompatibilidade das ligas de NiTi. Essas ligas possuem grande quantidade de Ni quando comparada com aços inoxidáveis. O Ni é um composto altamente tóxico biocumulativo que apresenta riscos em caso de alta exposição. Porém, a liga de nitinol forma uma camada de passivação na superfície do material composta de TiO_2 que não contém Ni, além disso, é um material composto intermetálico e as forças de

ligação Níquel e Titânio são muito maiores que nos aços inoxidáveis. Testes tem mostrado que o NiTi tem maior resistência à corrosão que os aços inoxidáveis.

Os produtos de NiTi tem sido implantado em humanos desde a década de 80 na Europa e na Ásia, e desde 1990 vem sendo implantado também *stent* vasculares e não vasculares. Nos EUA, durante os últimos anos, vários produtos foram aprovados pela FDA (*Food And Drug Administration*) (WIGGERS, 2007).

7. PROCESSO DE OBTENÇÃO DA LIGA

Devido à alta reatividade, as ligas aproximadamente equiatômica de Nitinol são processadas à vácuo. Dois métodos muito utilizados são: fundição por indução a vácuo e arco com eletrodo consumível em vácuo (*vacuum consumable arc melting*). Algumas técnicas experimentais como: por plasma e fundição por arco não consumível também são utilizadas.

A metalurgia do pó apresenta diversas rotas como método de fabricação alternativo, as mais utilizadas são: síntese por combustão, sinterização reativa e compressão isostática à quente.

Segundo Chiaverini, a metalurgia do pó é o processo de fabricação que se diferencia dos demais processos metalúrgicos pelas seguintes características: como matéria prima são utilizados pós metálicos e não metálicos; ausência total ou parcial de fase líquida no processo; produção de peças com formas definitivas dentro de tolerâncias muito estreitas, sem que seja necessárias operações de usinagem ou qualquer outro tipo de acabamento; obtenção das peças em series, o que o torna competitivo em relação a outros processos (CHIAVERINI, 2001).

Existem várias técnicas para a obtenção de pós, são duas as etapas principais depois que os pós são obtidos: compactação e sinterização.

A sinterização consiste em sinterizar ou aquecer o metal ou liga metálica a uma temperatura de 2/3 da temperatura de fusão do material.

Na compactação ou moldagem, é aplicada uma pressão nos pós, à temperatura ambiente, cujas cavidades do molde correspondem a forma da peça que geralmente possuem dimensões finas. Nesse processo é necessário determinar a compressibilidade e o quanto a massa de pó pode ser densificada pela aplicação de

pressão, a (figura 20) mostra que a operação de compactação faz o volume decrescer, quanto menor esse decréscimo no volume menor será o nível de porosidade alcançado ao fim da sinterização.

Existem muitos fatores que afetam a compressibilidade de um pó, como por exemplo, dureza do metal; irregularidade das partículas de pó; porosidade da partícula; substâncias não metálicas como os óxidos; elementos de liga entre outros fatores.

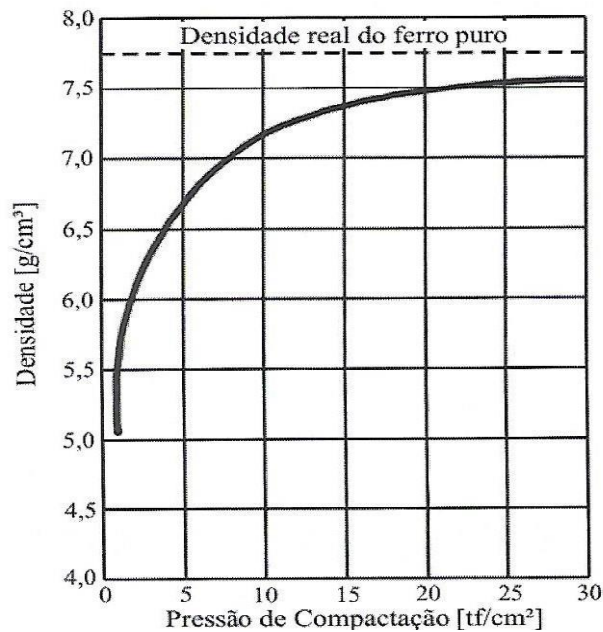


Figura 20: Relação da densidade de compactação do Ferro em função da pressão de compactação (CHIAVERINI, 2001).

O processo de metalurgia do pó apresenta dificuldades devida a formação de outras fases intermetálicas como NiTi_2 e Ni_3Ti que não apresentam memória de forma. Devido a alta reatividade do Ti com o oxigênio formando $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ que é isoestrutural com o NiTi_2 dificultando a identificação de uma fase única. Se a liga se afastar muito da composição estequiométrica os precipitados serão maiores e afetará o trabalho a quente da liga de Nitinol quando rica em titânio causando fragilidade. A figura 21 a seguir mostra aspectos micrográficos dos precipitados em composições bem próximas da equiatômica e de uma rica em Ni.

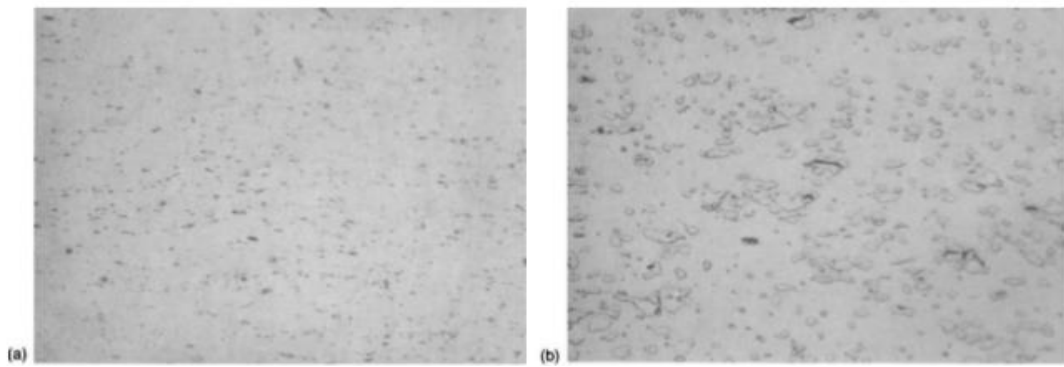


Figura 21: A micrografia de uma liga NiTi em (a) equiatômica trabalhada a quente em que pode ser visualizada partículas finas de segunda fase e (b) mostra partículas com tamanhos mais grosseiros de uma liga 52% at. Ni (DUERING, 1990).

A figura 22 a seguir ilustra uma imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura, a liga é equiatômica (50% at. de Ni e 50% at. de Ti). A liga ilustrada foi obtida por compressão isostática a quente, em que foram utilizados pós finos de níquel e titânio com granulometria de 50 μ m. O pó foi inserido em tubos de aço inoxidável por prensagem, em seguida colocados em vácuo por 24h seguido de selagem por soldagem. A sinterização foi a 900°C (hipoeutética) por 9h e recozimento a 900°C por 2h. a estrutura apresenta martensita maclada com NiTi₂ nas regiões escuras.

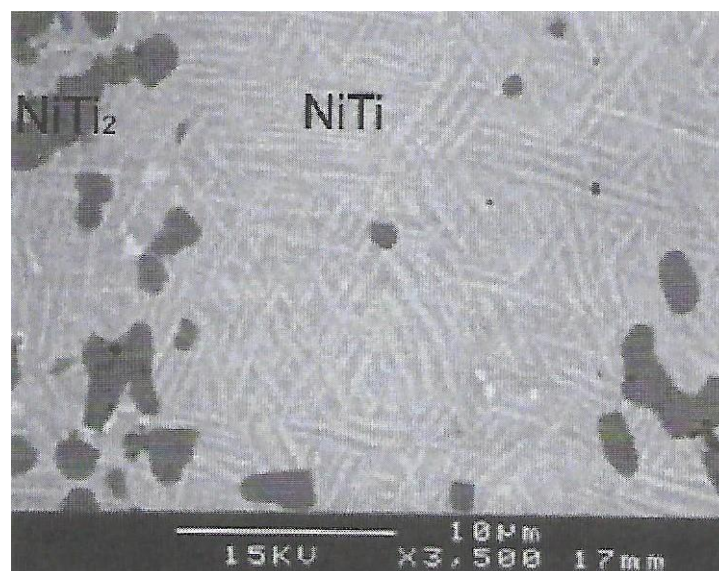


Figura 22: Micrografia por MEV da liga NiTi equiatômica mostra estrutura martensítica, liga obtida compressão isostática a quente (MC NEESE, 2000).

São utilizados alguns métodos de solidificação rápida, como por exemplo, sinterização por combustão e síntese por choque, porém, esses métodos apresentam porosidade substancial e problemas no controle das dimensões da peça. As ligas de Nitinol possuem restrições quanto a impurezas que influenciam drasticamente nas temperaturas de transformação martensítica da liga, mesmo em teores mínimos o controle de elementos de liga deve ser rigoroso. Outros problemas em relatados na obtenção da liga por metalurgia do pó estão relacionados a porosidade, homogeneidade e densidade após a sinterização, temperaturas acima de 942°C apresentam maior porosidade e aumento da homogeneidade.

O processo de sinterização por dois estágios é uma solução para este problema, neste processo utiliza-se uma temperatura abaixo da eutética no primeiro estágio e abaixo da eutética para o segundo estágio. Assim obtém-se uma rápida homogeneização causada pela fundição parcial da liga, sem ter grande perda de densidade.

7.1. Extrusão

O processo de extrusão é caracterizado por forçar um tarugo ou *billet*, geralmente aquecido, a passar por uma matriz que tem forma desejada. Este é um processo de conformação que surgiu mais recentemente. Existem dois tipos de extrusão: direta e indireta. Na extrusão indireta não há atrito entre a câmara e o *billet*, sendo esta a sua principal vantagem.

A versatilidade desse método de conformação permite uma grande diversidade de geometrias, grande precisão dimensional e pouca ou nenhuma operação de usinagem.

Na extrusão a quente de ligas de Nitinol, devido a alta afinidade entre esses metais, utiliza-se um tubo de cobre envolto no *billet*, com finalidade de evitar que ocorra interação entre o Nitinol e as ferramentas. O Aço AISI H19 utilizado para confecção de matrizes, AISI H13 para punções. As ferramentas trabalham aquecidas a 460°C, o *billet* é aquecido na faixa entre 850°C- 950°C. O lubrificante que melhor auxilia para um bom escoamento do NiTi durante a extrusão é o estearato de sódio (MICHELON, 2008).

7.2. Trefilação

A trefilação é um processo de conformação muito antigo e com grande aplicação industrial, promove um excelente acabamento superficial e tolerâncias dimensionais fechadas. O método consiste em puxar através de uma matriz (fieira) a alta velocidade um produto previamente laminado, extrudado ou fabricado com uma seção transversal sólida ou oca.

Nas ligas de Nitinol a trefilação realizada utilizando o plug com Haste a tensão é maior e melhor é o acabamento superficial. A figura 23 mostra uma curva de tensão e deformação de tubos de 8mm de diâmetro e 0,5 de espessura.

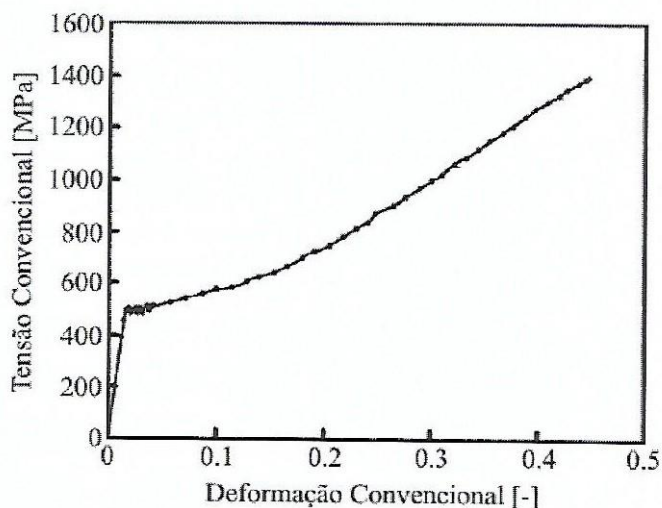


Figura 23: Curva tensão x deformação de tubo de NiTi de diâmetro externo e 0,5 de espessura (YOSHIDA, 2001).

Um fator a ser considerado na trefilação das ligas de Nitinol é o retorno elástico que ocorre após o processo. Alguns resultados experimentais mostram que o retorno elástico pode ficar entre 1 e 4% do diâmetro inicial sem plug, e de 3 a 6% se tiver o plug com haste (MICHELON, 2008).

Existem estudos que focam um processo alternativo para a produção das ligas de Nitinol, um exemplo é a fusão de feixe de elétrons podendo diminuir a contaminação por carbono e oxigênio em até dez vezes comparado ao processo de fusão por indução a vácuo (OTUBO, 2006). A presença de carbono e oxigênio podem influenciar nas temperaturas de transformação da fase martensítica, por este motivo o processo de fabricação das ligas Nitinol deve ter controle rigoroso dos elementos residuais. (OTUBO, 2007).

8. ESTUDO DAS APLICAÇÕES

Como mencionado neste trabalho, as ligas com superelasticidade de NiTi são aplicáveis principalmente na área da ortodontia. Isso se deve as propriedades de resistência a corrosão da liga e sua biocompatibilidade bem como as transformações de fase envolvidas retratadas no capítulo 5.5, na figura 24 abaixo o fio de NiTi foi tratado termicamente e gravou o formato ilustrado.

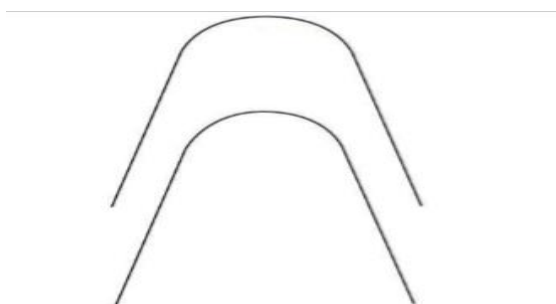


Figura 24: Fio de Nitinol tratado termicamente Fonte: (adaptado DUCOS, 2006).

Na figura 25 (a) pode ser visualizado que não há alinhamento nos dentes, as transformações de fase devido as tensões aplicadas no fio fazem com que o material retorne a sua forma original.

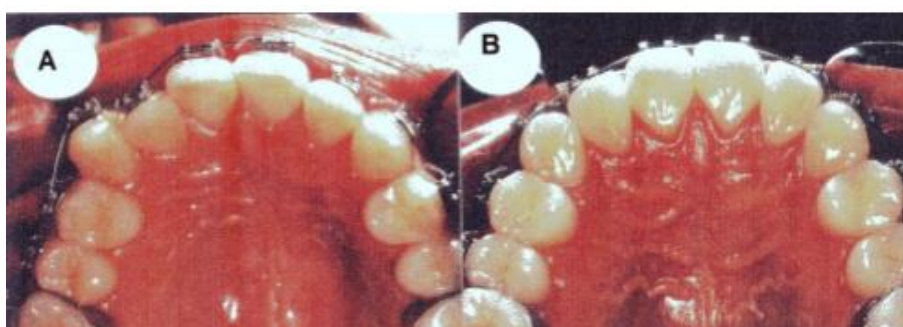


Figura 25: Em (a) mostra um fio de nitinol tensionado devido a irregularidade dos dentes. Em (b) os dentes alinhados devido ao material voltar a forma original (DUCOS, 2008).

Na figura 25 (a) é visível que o material está sofrendo uma certa tensão, o fio tende a voltar a forma original, os dentes tendem a resistir, mas não impedem que o

material retorne. Em (b) a ilustração deixa claro que os dentes se alinham, e o material terá sua forma recuperada.

Citado anteriormente, os stents figura 28 tem uma função muito importante, pois, podem desobstruir veias importantes como as do pescoço cérebro e coração. A ilustração figura 26 e 27 mostram o quadro clínico de uma paciente de 40 anos com um quadro de hipertensão e fumante. (ISHII, 2007)

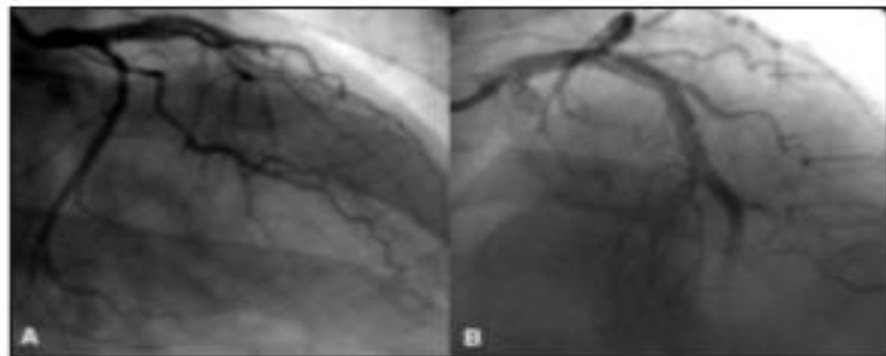


Figura 26: Coronariografia mostrando em (A e B) o comprometimento do fluxo sanguíneo (ISHII, 2007).

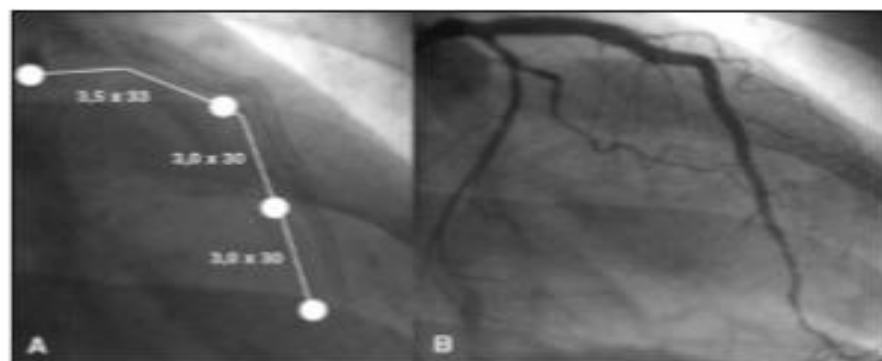


Figura 27: Coronariografia após o implante de três stents em (A) e em (B) uma angiografia mostrando a restauração do fluxo sanguíneo (ISHII, 2007).

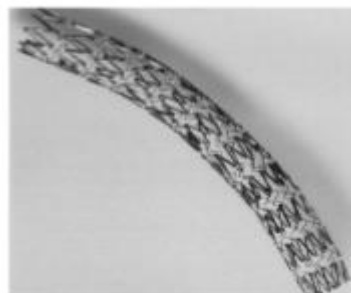


Figura 28: Ilustra um stent cardíaco (MORGAN, 2004).

Devido as excelentes propriedades as ligas com efeito de memória de forma também são utilizadas como materiais estruturais, um exemplo, é o experimento envolvendo ligas de NiTi com memória de forma mostrando que o Nitinol apresenta pico de maior amortecimento em relação a outras ligas como, alumínio comercial e aço inoxidável. As ligas EMF apresentam amortecimento não só durante a transformação de fase para a martensita, mas também na fase martensita a baixas temperaturas, resultado da absorção de energia pelos contornos de macla e alta mobilidade da interface martensítica (SILVA, 2011).

Outra aplicação das ligas EMF é na construção de atuadores leves e silenciosos, devido a propriedade de o material retornar a forma original aplicando um ciclo térmico adequado. Por tanto para esse tipo de aplicação o material deve resistir a grandes deformações plásticas, e em seguida, recuperar sua forma quando o material é aquecido ou quando uma carga é removida. O material se comporta como um músculo metálico. Essa área da robótica pretende substituir atuadores de grande peso e ruidosos como, motores, válvulas solenóides etc. (ROMANO, 2008).

A fase martensita possui capacidade de dissipar vibrações mecânicas, isso ocorre devido a absorção de energia gerada pelos contornos de macla da martensita. Esta fase apresenta excelente resistência a fadiga, além do EMF (WIGGERS, 2007).

9. MATERIAIS E MÉTODOS

9.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados fios de NiTi em composição aproximadamente equiatômica. A diferença na composição química dessas ligas influencia diretamente nas aplicações. As superelásticas, por exemplo, são aplicáveis em *stents* e fios ortodônticos. Já as com efeito de memória de forma tem atuação em altas temperaturas. A tabela a seguir mostra a composição química das ligas e suas características de transformação A_s e A_f de acordo com o tratamento térmico feito no lingote no momento de sua fabricação, composição química em percentual de níquel e espessura. Dados obtidos pela Sandinox, fornecedor dos fios NiTi. Os fios de NiTi foram medidos em laboratório e apresentaram 0,5mm de espessura.

Tabela 4: composição da matéria prima (Certificado de qualidade Sandinox).

Elemento	Ni	C	Co	Cu	Cr	H	Fe	Nb	N	O	Ti
Composição	54,5 a 57	500 ppm	500 ppm	100 ppm	100 ppm	50 ppm	500 ppm	250 ppm	500 ppm	500 ppm	balanço

Tabela 5: Informações sobre a matéria prima utilizada.

Nitinol	Temperatura A _s no lingote °C	Espessura mm	Aplicação
Superelástica	-35 a -10	0,7	Stents, fios ortodônticos...
Memória de forma	>85	0,682	Atuadores em alta temperatura

As ligas foram medidas no laboratório de metais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo e apresentaram aproximadamente 0,5mm de espessura.

9.2. Métodos

9.2.1. Tratamento térmico

O tratamento térmico de modo geral, têm o objetivo de modificar as propriedades do material podendo modificar a morfologia, concentração e distribuição dos defeitos, o tratamento térmico é realizado com o objetivo principal de atribuir melhorias nas propriedades mecânicas do material, podendo melhorar também as propriedades elétricas e magnéticas (GÁRLIPP, 1973).

O tratamento térmico realizado na liga de Nitinol, com o auxílio de forno elétrico modelo FE50RPN marca Flyever (figura 29), a uma temperatura de 500°C por 5 minutos, seguido de têmpera, teve como objetivo gravar uma forma nos fios de Nitinol. Os procedimentos foram realizados tanto na liga superelástica quanto na liga com memória de forma. O tratamento térmico foi realizado no Laboratório de Mecânica da Faculdade de Tecnologia de São Paulo. As amostras foram devidamente presas em moldes com formatos específicos como mostra a figura 30.



Figura 29: Forno elétrico modelo FE50RPN marca Flyever.

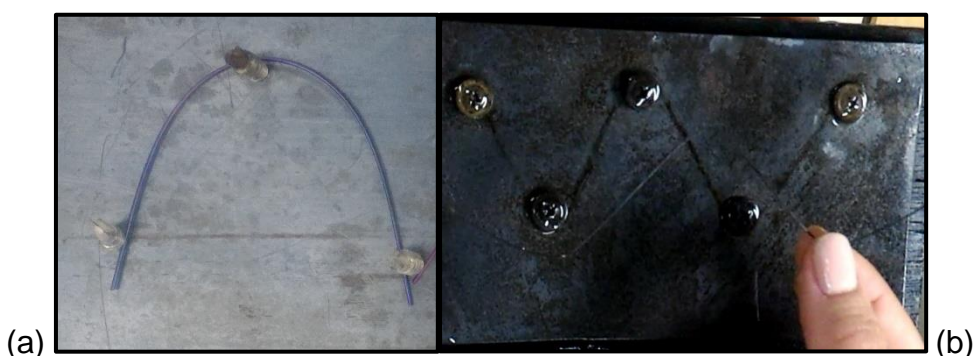


Figura 30: Em (a) o fio da liga de Nitinol superelástica em um molde para estabelecer uma forma, e em (b) o mesmo procedimento para o fio com memória de forma.

9.2.2. Ensaio de DSC

O ensaio de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), tem como objetivo principal analisar os picos de transformação, em que uma dada temperatura promove transformação de fase no material. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (LPCM), equipamento Shimadzu DSC- 60 com atmosfera protetora de nitrogênio. A amostra foi cortada tomando os devidos cuidados para que o material não fosse encruado, em seguida a amostra foi pesada apresentando aproximadamente 10 mg para a amostra com EMF e 20mg para amostra com SE, com auxílio de balança analítica Shimadzu AY220, em seguida a amostra foi limpa com álcool para remover possíveis contaminações geradas durante

o manuseio, posteriormente foram colocadas no cadinho de alumínio e analisadas a uma taxa de 20°C por minuto.



Figura 31: Equipamento DSC Laboratório (LPCM).

9.2.3. Ensaio de tração

O ensaio de tração consiste na aplicação de uma força crescente num corpo sólido promovendo a deformação do material na direção do esforço, com o objetivo de esticar ou alongar o material, os esforços são medidos pela própria máquina e o corpo de prova é tracionado até a ruptura (SOUZA,1982).

O ensaio de tração foi realizado no fio com EMF e no fio com SE ambos de Nitinol, os fios tinham um comprimento de 50mm de área útil e 0,5mm de espessura para o fio com SE e 0,5mm de espessura para o fio com EMF, os corpos de prova foram tracionados até a ruptura. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da Universidade Federal do ABC.

9.2.4. Ensaio de Microdureza

Em metalurgia física a dureza é definida como sendo a resistência que o metal tem a deformação quando uma carga é aplicada. No método vickers, o material é

deformado por um penetrador de diamante que tem forma de pirâmide de base quadrada com um ângulo de 136° entre as faces opostas. As dimensões calculadas nas pontas da impressão da pirâmide no material é que fornecem os dados de dureza do material (SOUZA, 1982). Realizou-se o ensaio no Laboratório de Soldagem da Faculdade de Tecnologia de São Paulo. O microdurômetro utilizado é da marca Mitutoyo, Hardness Testing Machine HM como mostra a figura abaixo.



Figura 32: Máquina de microdureza Vickers Mitutoyo HM.

9.2.5. Microscopia óptica

O microscópio óptico utiliza luz visível e lentes de vidro, essas lentes são capazes de aumentar o tamanho de estruturas muito pequenas para serem observadas (MOREIRA, 2013).

Por se tratar de fios de Nitinol, as amostras foram embutidas para ser possível o manuseio durante preparação, como mostra a figura 33, as amostras foram lixadas, passaram pela sequência de lixas de 280, 400, 600, 1000, 1200, foram marcadas para orientar a troca da posição em ângulos de 90° , em cada troca de lixa figura 34. Em seguida passaram por polimento mecânico com alumina em solução e posteriormente atacadas com solução de Krol II em tempos de 30 segundos para a liga com efeito de memória de forma e 60 segundos para liga com superelasticidade. O polimento mecânico das ligas de Nitinol é crítico devido as transformações que podem ser induzidas no material durante o procedimento. As microestruturas foram observadas

pelo microscópio óptico marca Zeiss. O ensaio metalográfico realizou-se no Laboratório de Metais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo.



Figura 33: Imagem das amostras em processo de cura em (a) e em (b) imagem das amostras de Nitinol memória de forma original e tratamento térmico, superelástica original e com tratamento térmico.



Figura 34: Imagem da politriz em (a) e em (b) imagem do polimento mecânico.



Figura 35: Microscópio óptico Zeiss.

10. RESULTADOS E DISCUSSÕES

10.1. Tratamento Térmico

Com o tratamento térmico aplicado, conseguiu-se gravar a forma nas duas amostras, a superelástica e a com memória de forma, como ilustram as figuras 36 e 37 a seguir. As ligas tiveram comportamento diferentes.

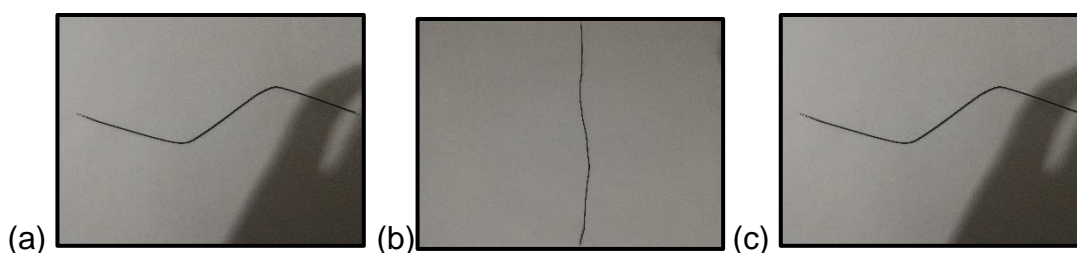


Figura 36: Em (a) a amostra de Nitinol com memória de forma com a forma já gravada, (b) amostra deformada, (c) amostra após aquecimento.

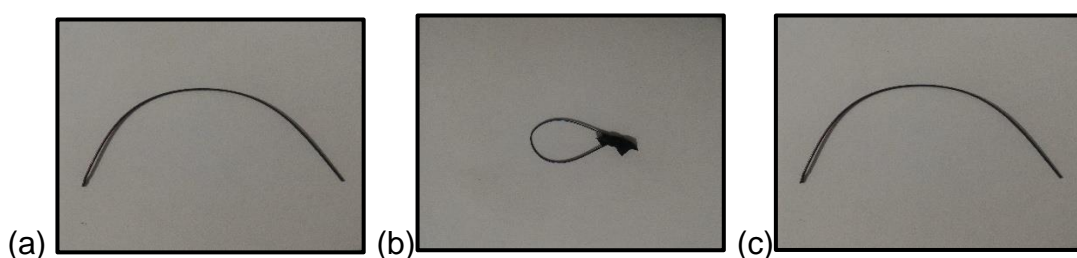


Figura 37: Em (a) o fio de Nitinol após gravar a forma, em (b) o fio é deformado sob ação de uma tensão e em (c) o fio volta a forma gravada ao retirar a tensão.

O tratamento térmico realizado em mesmo tempo e mesma temperatura gravou a forma desejada nos fios de NiTi, tanto no fio com superelasticidade, quanto no fio com memória de forma. Foi possível verificar na prática as diferenças entre as duas amostras, que apresentaram comportamento diferentes para recuperação da forma, mesmo tendo passado pelo mesmo tratamento térmico. A liga com memória de forma, figura 36, ilustra em (a) o material com a forma gravada, em (b) o material após deformação, e em (c) o material voltando a forma original após o material passar por aquecimento. Já a figura 37 mostra a liga de NiTi superelástica com a forma gravada em (a), mudando de forma ao aplicar uma tensão em (b) e voltando a sua forma após o descarregamento dessa tensão em (c). As ligas com memória de forma NiTi

conseguem voltar a sua forma original graças a estrutura martensítica ser termoelástica e sofrer maclação mecânica. As maclas de deformação ocorrem quando se torna difícil a deformação plástica por escorregamento dos planos.

A maclação mecânica exige pequenos movimentos atômicos e são uma importante heterogeneidade com um papel importante no início da recrystalização. Quando a EDE (energia de defeito de empilhamento) é baixa ela desfavorece a mobilidade das discordâncias, desfavorecendo a deformação por deslizamento e favorecendo a maclação (PADILHA, 2005).

10.2. Ensaio de DSC

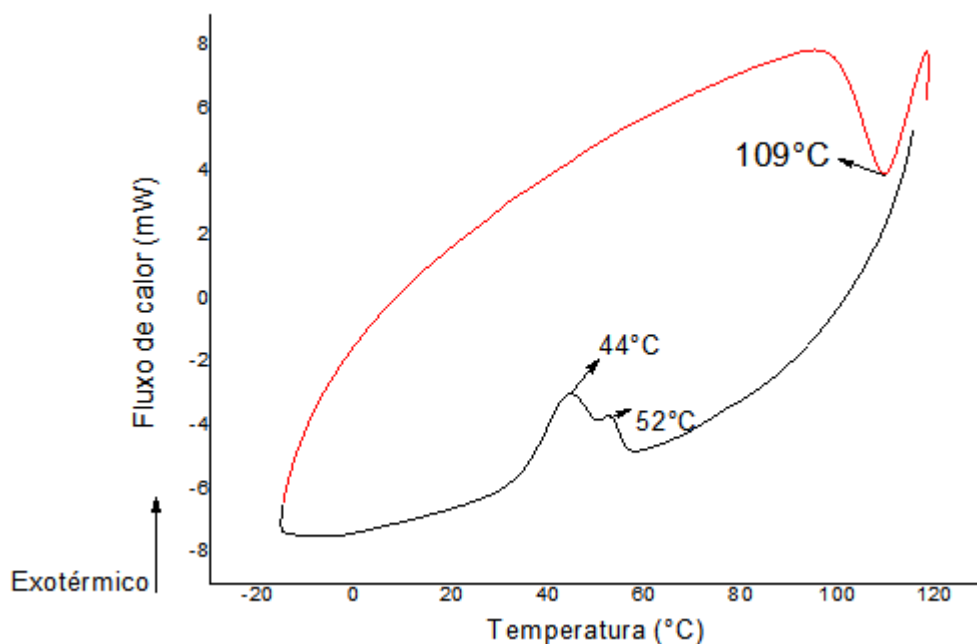


Figura 38: Ensaio DSC da liga de Nitinol com memória de forma

Através do ensaio de DSC realizado na amostra com memória de forma e com a ajuda de software, foi possível encontrar valores entre 103,3 °C para início da transformação (A_s) e 115,8 °C para (A_f) no aquecimento, e no resfriamento 53,4 °C para a (R_s) e 51,4 °C para a (R_f). Esta fase intermediária aparece em picos muito pequenos, e em algumas ligas são imperceptíveis (PAULA, 2006). Para a martensita os valores no resfriamento de início e fim de formação da fase foram: 51,7 °C(M_s) e

40,4 °C (M_f). Os valores encontrados foram condizentes em com os dados fornecido pelo fabricante e com a literatura retratada neste trabalho.

10.3. Ensaio de tração

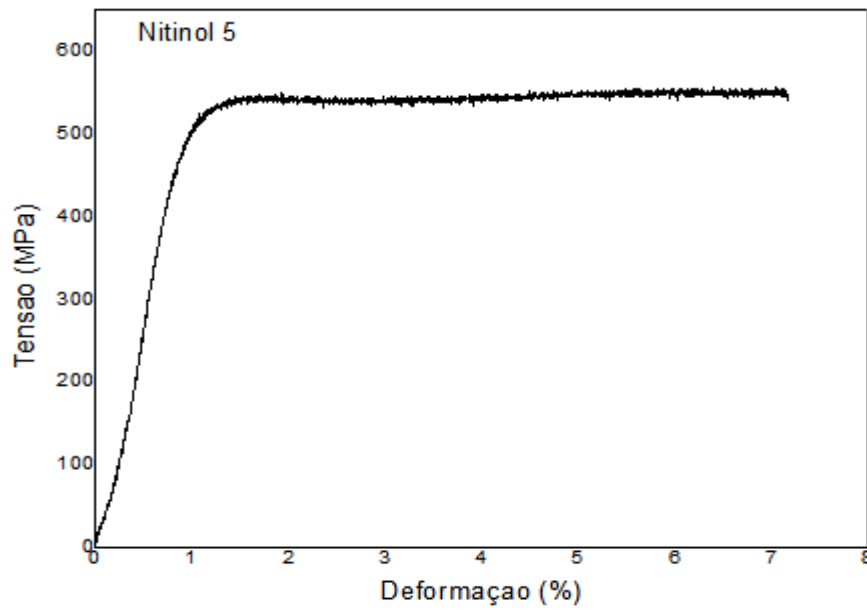


Figura 39: Curva tensão X deformação da liga NiTi com memória de forma.

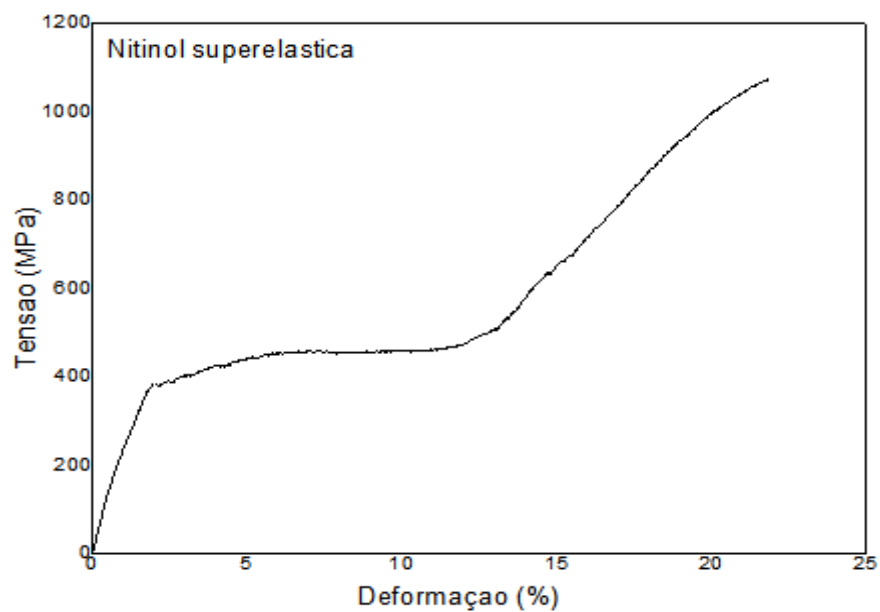


Figura 40: Curva tensão X Deformação da liga NiTi superelástica.

Comparando as figuras acima é possível notar que as ligas de Nitinol com memória de forma figura 39 tem um comportamento mecânico diferente da liga Nitinol superelástica figura 40 os resultados obtidos se mostram eficientes de modo que podem ser encontrados na literatura. A tabela 7 a seguir mostra os valores encontrados para a amostra superelástica e para a com EMF (efeito de memória de forma). O gráfico das ligas com EMF apresentam curva características devido as transformações de fase que ocorrem no material durante o ensaio (MICHELON, 2008).

Tabela 6: valores obtidos pelo ensaio de tração

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Tensão da fase elástica (MPa)	Deformação máxima %
Nitinol (EMF)	550	513	7
Nitinol (SE)	1068	365	21

10.4. Ensaio de Microdureza

Tabela 7: Microdureza Vickers obtida na amostra com EMF e com SE

Amostras	Média	Desvio Padrão
(EMF) Nitinol original	214	5
(EMF) Nitinol com tratamento térmico	243	5
(SE) com tratamento térmico	339	5
(SE) original	328	4

O aumento de dureza nas ligas tratadas termicamente com relação as amostras originais, se deve a uma distribuição homogênea dos precipitados devido ao tratamento térmico realizado (SASHIHARA, 2007). Os precipitados melhoram as propriedades de memória de forma e superelasticidade. Pela literatura retratada as ligas com superelasticidade apresentam maior dureza do que as ligas com efeito de memória de forma. Os resultados obtidos no ensaio de microdureza estão ilustrados na tabela 7.

10.5. Microscopia óptica

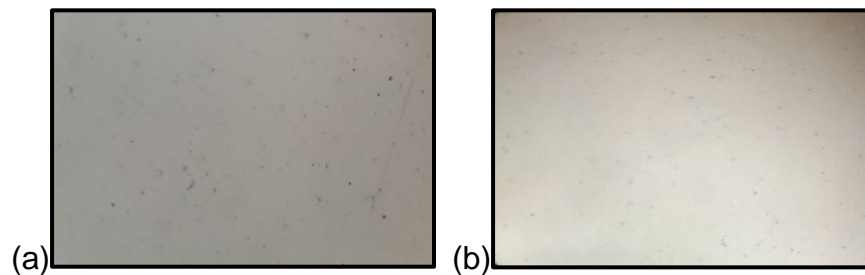


Figura 41: Amostras de fios de Nitinol lixadas e polidas 500 x de aumento. Em (a) superelástica, em (b) com memória de forma.

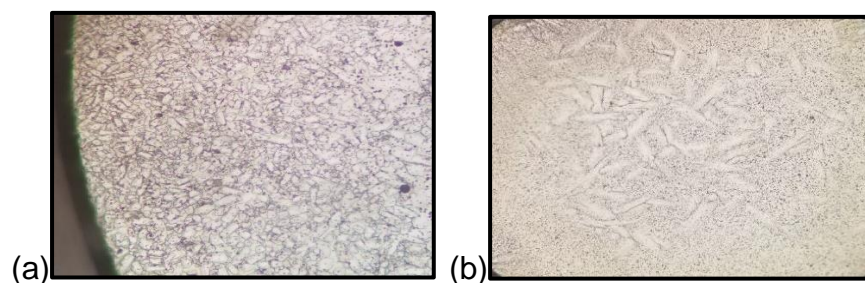


Figura 42: Micrografia dos fios de Nitinol com ataque químico de Kroll II 500 x de aumento. Em (a) a liga NITI superelástica e em (b) a liga NiTi com EMF.

Pode ser observado pela figura 42 após o polimento mecânico, que a liga NiTi superelástica apresenta maior quantidade de intermetálicos em (a) do que as com memória de forma em (b). Segundo a literatura retratada neste trabalho, as ligas superelásticas são mais ricas em níquel o que promove precipitados do tipo Ni_3Ti e NiTi_2 em maior quantidade. Quanto mais próxima da equiatomicidade a liga estiver menor é o risco de formação desses intermetálicos. Em quantidades significativas os intermetálicos prejudicam o desempenho de dispositivos (MICHELON, 2008).

Em temperaturas e tempos de tratamento térmico na liga rica em Ni há a formação de precipitados finos que favorece a propriedade de resistência a fadiga do material (WIGGERS, 2007).

Nas micrografias apresentadas na figura 43, nota-se em (a) que a estrutura parece com austenita e em (b) apresenta formatos de agulha que parecem martensita. Devido ao polimento mecânico, é difícil dizer que não houve transformação martensítica induzida pela deformação mecânica durante o processo de preparação

das amostras (MICHELON, 2008; DUCOS, 2006). O fabricante garante que fornece o material com microestrutura inteiramente austenítica.

11. CONCLUSÕES

Esta pesquisa abordou de forma teórica e prática algumas características da liga NiTi com objetivo principal de comparar as diferenças entre um fio de Nitinol com memória de forma e uma liga superelástica, no que diz respeito ao mecanismo de memória de forma, obtendo resultados satisfatórios. O estudo de caracterização da liga através de microscopia óptica, microdureza, DSC e ensaio de tração, foram condizentes com a literatura encontrada.

A curva de tração obtida foi condizente com literatura e o ensaio de microdureza mostra que após tratamento térmico, as amostras SE (superelástica) e EMF (efeito de memória de forma), mostraram aumento na dureza como era esperado.

Através do ensaio de DSC foi possível verificar os picos de transformação da liga NiTi com EMF (efeito de memória de forma), como retrata a literatura, e a folha de dados do fabricante, o que leva a um melhor entendimento referente as transformações de fase e comportamento do material em torno de uma dada temperatura.

A metalografia realizada nas amostras SE (superelástica) e com EMF (Efeito de Memória de Forma), se mostrou eficiente de modo a ser possível fazer comparações com a literatura encontrada.

12. PESQUISAS FUTURAS

São muitos os estudos que abordam as propriedades e mecanismos das ligas Nitinol, porém, há um vasto campo a ser explorado em torno dessa liga em termos das propriedades e dos mecanismos. A seguir ficam algumas sugestões de estudos que podem ser realizados em pesquisas futuras:

- Estudo da biocompatibilidade;
- Avaliar as propriedades elétricas;
- Análise de fratura;
- Estudo do comportamento térmico em ligas NiTi com superelasticidade.

13.REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**. 8ª ed. ed. São Paulo: LTC, 2012.

DIAS, R. F. **Efeito da Deformação Cíclica nas Propriedades Mecânicas de Uma Liga Níquel- Titânio Superelástica**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2005.

DUERING, T.; PELTON, A.; STOECKEL, D. An Overview Of Nitinol Medical Application. **Materials Science & Engineering**, Freemont, p. 149-160, 1999.

GÁRLIPP, W. **Tratamento Térmico**. 1ª ed. ed. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos , 1973.

ISHII, E. Y.; CHAMIÉ, D.; STAICO, R. Angioplastia com Implante de Stents para o Tratamento de Dissecção Coronária Espontânea; Relato de Caso. **Bras Cardiol Invas**, p. 77- 81, 2007.

LAGO, A. J. A. D.; TORRES, B. S.; MARQUEZ, M. G. Caracterização da Liga NiTi com Efeito de Memória de Forma. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 33, 2016. ISSN 2.

MICHAILIDIS, P. A.; SHAW, J. A.; GRUMMON, D. S. Superelasticity and Stability of a Shape Memory alloy Hexagonal Honeycomb Underil In- Plane Compression. **The University of Michigan, Aerospace Engineering Department**, Março 2009.

MICHELON, M. D. **Estudo para obtenção de fios de NiTi através de metalurgia do pó**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. 2008.

MORGAN, N. B. Medical Shape Memory Alloy Application - he Market and its Products. **Materials Science & Engineering**, Arvada, 2004.

ORÉFICE, R. L. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. 1ª ed. ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica : Guanabara Koogan, 2012.

OTUBO, J. et al. The Effects Vacuum Induction Melting and Electron Beam Melting Techniques on The Purity of NiTi Shape Memory Alloy. **Materials Science & Engineering**, Campinas, Fevereiro 2006.

OTUBO, J. et al. The Influence of Carbon and Oxygen Content on the Martensitic Transformation Temperatures and Enthalpies of NiTi Shape Memory Alloy. **Materials Science & Engineering**, Campinas , Feveriro 2007.

OTUBO, J. Materiais com Efeito de Memória de Forma, Características Principais e Possíveis Aplicações. **Instituto Tecnológico de Aeronáutica; Divisão de engenharia Mecânica-Aeronáutica**.

PADILHA, A. F. **Encruamento, Rescristalização Crescimento de Grãos e Textura**. 3ª. ed. São Paulo: ABM, 2005.

PAULA, A. D. S. **Tratamentos Termomecânicos do Sistema Ni-Ti Caracterização Estrutural e Otimização das Propriedades Associadas ao Efeito de Memória de Forma**. Universidade Nova Lisboa. Lisboa. 2006.

REIS, T. Q. W. P. **Caracterização da liga níquel titânio para ortodontia**. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. Janeiro, 2001.

ROMANO, R.; TANNURI, E. A. Scielo. **Scielo Articles Search**, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-17592008000100003>. Acesso em: 20 Junho 2018.

SANTOS, C. M. L. D. **LIGAS Ni-Ti RICAS EM Ni Tratamento Térmico, Termomecânico e Efeito de Micromemória de Forma**. Instituto Militar de engenharia. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, p. 156. 2006.

SILVA, J. N.; DE ARAUJO, J. C.; GONZALEZ, H. C. Estudo comparativo das propriedades dinâmicas de uma liga NiTi com memória de forma e materiais estruturais clássicos. **Revista Matéria**, Campina Grande, v. V.1, p. 830- 835, 2011. ISSN 1517- 7076.

SOUZA, S. A. D. **Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos**. 5ª. ed. São Paulo: [s.n.], 1982.

WIGGERS, W. D. S. **Estudo Sobre a Influência do Tratamento Térmico na Superelasticidade de Fios de Nitinol**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2007.

WU, M. H. Fabrication of Nitinol Materials and Components. **Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastc Technologies**, Kunming, 2001.

YAN, X. J.; YANG, D. Z.; LIU, X. P. Influence of Heat Treatment on the Fatigue Life of a Lase - Weldead NiTi Alloy Wire. **Materials Characterization**, 2007.