

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

RENAN PEREIRA DE GODOI

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA NITINOL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA  
2015

RENAN PEREIRA DE GODOI

## **ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA NITINOL**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina como avaliação para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

LONDRINA

2015



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia de Materiais



## TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Estudo e caracterização da liga nitinol

Por

Renan Pereira de Godoi

Monografia apresentada no dia 10 de junho de 2015 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Prof. Dr. Márcio Mendes Andreato

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof. Dr. Amadeu Lombardi Neto

(UTFPR – Coordenação de Engenharia Mecânica - COEME)

---

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Orientador

---

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

**A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por todas as graças e bênçãos que Ele tem derramado sobre a minha vida, por sempre estar ao meu lado, me auxiliando em minhas escolhas.

Agradeço aos meus pais, Bento e Elza, pelo apoio e pelo amor incondicional durante toda essa jornada, pelas poderosas orações que me fizeram atravessar barreiras intransponíveis, e pela paciência que demonstraram nos momentos difíceis.

Agradeço à minha namorada, Alessa, pelo amor, carinho, paciência e por estar sempre ao meu lado e não me deixando desistir. Por todas as ligações e viagens que mudavam meus dias e cada vez mais me motivavam

Agradeço a todas as pessoas da minha família, aos quais incluo os familiares da minha namorada, que sempre me apoiaram e rezavam por mim.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Odney, pela perseverança e pela disponibilidade em todos os momentos que foram cruciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos tanto os de Sorocaba, como os de Londrina que sempre me acolheram e estiveram juntos, aumentando a minha motivação e auxiliando em minhas dificuldades.

Agradeço a todos os professores e funcionários do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela transformação promovida através do conhecimento e por todo o apoio durante esse tempo de graduação.

A todos os funcionários da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Londrina pela disponibilidade de toda a dependência do campus.

## RESUMO

GODOI, Renan Pereira de. Estudo e Caracterização da Liga Nitinol. 2015. 77f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

A liga Nitinol tem uma vasta aplicação devido às propriedades de superelasticidade, memória de forma, biocompatibilidade e alta resistência à corrosão. Essas características estão presentes graças à combinação dos elementos níquel e titânio em composições equiatômicas. O efeito memória de forma, um dos efeitos mais interessantes e conhecidos nessas ligas, pode ser explicado através de transformações de fase austeníticas para martensíticas, que também propicia o aparecimento do fenômeno da superelasticidade. Essas transformações podem ocorrer através de estímulos mecânicos, elétricos e térmicos que induzem a reorientação da estrutura por mecanismos de maclação. Outra característica importante dessa liga é a sua biocompatibilidade, o que determina a maior parte de sua aplicação na área biomédica, na produção de *stents*, cateteres, implantes, dentre outros. O Brasil atualmente importa os produtos finais e também alguns lingotes que deverão passar por conformações posteriores, devido à pequena quantidade de informações que se tem disponível sobre essa liga. O alto valor nas importações e o valor agregado ao produto final motiva o desenvolvimento dessas ligas em território nacional. Neste trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica visando o estado da arte da liga Nitinol, abrangendo as propriedades de memória de forma, superelasticidade, propriedades mecânicas, biocompatibilidade, bem como métodos de caracterização, processamento e aplicações mais recorrentes. Isso motivou a caracterização de um fio Nitinol de origem importada que foi submetido a ensaios mecânicos como tração e microdureza, ensaios de DSC, análise metalográfica e determinação da densidade, comparando com padrões comerciais e valores encontrados na literatura.

**Palavras-chave:** Nitinol. Transformações de fase. Caracterização. Memória de Forma. Estado da Arte

## ABSTRACT

GODOI, Renan Pereira de. Study and Characterization of Nitinol alloy. 2015. 77f. Term paper (Bachelor in Materials Engineering) – Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2015.

The Nitinol alloy has a wide application due to superelasticity properties, shape memory, biocompatibility and high corrosion resistance. These features are present due the combination of nickel and titanium in equiatomic compositions. The shape memory effect, one of the most interesting effects associated with this alloys can be explained by austenitic to martensitic transformations. These transformations can also provide the phenomenon of superelasticity. These changes can occur through mechanical, electrical and thermal stimuli that induce reorientation of the structure by twinning mechanisms. Another important feature of this alloy is its biocompatibility, which determines most of its application in the biomedical field, the production of stents, catheters, implants, among others. The characterization of the phase transformations, with its transition temperature, and stress levels, is an important step to define the component or device to be manufactured. Brazil currently imports the end products and also some ingots must undergo further conformations due to small amount of information available about this alloy. The high value of imports, and the added value to the final product, motivates the development of these alloys in the country. This work was performed a literature review to the state of art of the Nitinol alloy, comprising many properties like shape memory, superelasticity, mechanical properties, biocompatibility, characterization methods, processing and applications. This led to the characterization of an imported Nitinol wire, subjected to mechanical testing as a tensile and hardness; DSC tests; metallographic analysis and density determination, compared to commercial standards and values found in the literature.

**Keywords:** Nitinol. Phase transformation. Characterization. Shape Memory Effect. State of Art

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Níquel-Titânio.....	14
Figura 2 – Representação parcial do diagrama de fases da liga Nitinol na composição equiatômica.....	14
Figura 3 – Auto acomodação das variantes martensíticas por maclação.....	16
Figura 4 - Transformação de fase em função da temperatura.....	17
Figura 5 - Demonstração da memória de forma unidirecional.....	18
Figura 6 – Comportamento de memória de forma da liga Nitinol variando a temperatura de transformação.....	19
Figura 7 - Representação das fronteiras do efeito de memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE).....	20
Figura 8 - Comportamento tensão-deformação do Nitinol com estrutura inicialmente austenítica.....	22
Figura 9 - Variação do comportamento tensão-deformação em função da natureza da carga.....	23
Figura 10 - Gráfico tensão-deformação em função da temperatura de ensaio (Td)..	24
Figura 11 - Comportamento tensão-deformação na fase romboédrica.....	25
Figura 12 - Comportamento em fadiga do Nitinol soldado a laser.....	27
Figura 13 - Polarização anódica de arcos ortodônticos de Nitinol em três soluções distintas de saliva "simulada".	28
Figura 14 - Potencial de corrosão do Nitinol: (1) Adição de íons cloreto; (2) Adição de íons fluoreto.....	29
Figura 15 - Micrografia óptica de duas fases da liga Nitinol. Em (a) observa-se a estrutura austenítica revelada; Em (b) observa-se a estrutura martensítica.....	35
Figura 16 - Exemplo de um diagrama de espectroscopia de energia dispersiva para a liga Nitinol.....	36
Figura 17 - Exemplo de curva DSC da liga Nitinol.....	37
Figura 18 - Variação da resistividade elétrica em função da temperatura.....	38
Figura 19 - Ilustração esquemática do processo VIM.....	40
Figura 20 - Ilustração esquemática do processo VAR.....	41
Figura 21 - Billet de Nitinol.....	44
Figura 22 - a) Stent com enxerto de poliéster; b) Stent não enxertado.....	51
Figura 23 - Comparação do comportamento mecânico do Nitinol em relação a alguns tecidos do corpo humano.....	52
Figura 24 - Estrutura com porosidade interconectada a base de Nitinol para implantes.....	53
Figura 25 - Adaptação dos mandris no mordente da máquina de ensaios: a) visão geral; b) visão ampliada de um dos mordentes.....	56
Figura 26 - Curva do ensaio de tração referente à amostra AIM1.....	61
Figura 27 - Curva do ensaio de tração referente à amostra AIM2.....	61

Figura 28 - Curva do ensaio de tração referente à amostra AIM3 .....	62
Figura 29 - Curva do ensaio de tração referente à amostra AIP1 .....	63
Figura 30 - Curva do ensaio de tração referente à amostra AIP2.....	63
Figura 31 - Curvas do ensaio de tração referente à amostra AIP3 .....	64
Figura 32 - Imagens da seção longitudinal da amostra importada, atacada com ácido fluorídrico. Aumentos: a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 500X e e) 1000X.....	66
Figura 33 - Imagens da seção transversal da amostra importada, atacada com ácido fluorídrico, aumentos: a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 500X e e) 1000X.....	67
Figura 34 - Imagens da seção longitudinal da amostra Thermoplus, atacada com ácido fluorídrico proveniente do condicionador Condac Porcelana. Aumentos: a) 100X, b) 200X, c) 500X e d) 1000X.....	68
Figura 35 - Imagens da seção transversal da amostra Thermoplus, atacada com ácido fluorídrico proveniente do condicionador Condac Porcelana. Aumentos: a) 100X, b) 200X, c) 500X e d) 1000X.....	69
Figura 36 - Gráfico DSC da amostra importada, como recebida, submetida a taxas de aquecimento distintas. ....	70
Figura 37 - Gráfico DSC da amostra Superelástica, como recebida, submetida a taxas de aquecimento distintas. ....	70
Figura 38 - Gráfico DSC da amostra Thermoplus, como recebida, submetida a taxas de aquecimento distintas. ....	71
Figura 39 - Amostra Importada submetida a tratamento térmico de têmpera, com taxas de aquecimento distintas. ....	72
Figura 40 - Amostra Importada submetida a tratamento térmico de envelhecimento, com taxas de aquecimento distintas. ....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperaturas de transição de ligas comerciais.....	21
Tabela 2 - Volumes das soluções para ataque metalográfico .....	58
Tabela 3 - Valores de Dureza para as amostras analisadas .....	65

## LISTA DE SÍMBOLOS

$M_s$ : *Martensite Start*; Temperatura para início da transformação martensítica;  
 $M_f$ : *Martensite Finish*; Temperatura final da transformação martensítica;  
 $A_s$ : *Austenite Start*; Temperatura para início da transformação austenítica;  
 $A_f$ : *Austenite Finish*; Temperatura final da transformação austenítica;  
 $R_s$ : *Romboedric Start*; Temperatura para início da transformação romboédrica;  
 $R_f$ : *Romboedric Finish*; Temperatura final da transformação romboédrica;  
 $M_d$ : Temperatura limite para ocorrência dos fenômenos de memória de forma e superelasticidade;  
 $T_d$ : Temperatura no momento do ensaio;  
 $Y_M$ : Escoamento na fase martensítica;  
 $Y_R$ : Escoamento na fase romboédrica.

## LISTA DE ABREVIações

EMF: Efeito de memória de forma;  
SE: Superelasticidade;  
EDS: *Energy dispersive spectroscopy*;  
DSC: *Differential Scanning Calorimetry*;  
VIM: *Vaccum Induction Melting*;  
VAR: *Vaccum Arc Remelting*.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	11
1.1. OBJETIVO .....	12
1.2. JUSTIFICATIVA.....	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.1. LIGA NITINOL.....	13
2.2. MEMÓRIA DE FORMA .....	16
2.3. SUPERELASTICIDADE .....	18
2.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	21
2.5. RESISTÊNCIA À FADIGA.....	25
2.6. RESISTÊNCIA À CORROSÃO .....	27
2.7. BIOCMPATIBILIDADE .....	30
2.8. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	31
2.8.1. Densidade.....	31
2.8.2. Ensaio de Tração .....	32
2.8.3. Ensaio de Flexão .....	33
2.8.4. Ensaio de Dureza e Microdureza .....	34
2.8.5. Metalografia .....	34
2.8.6. Microscopia Eletrônica .....	35
2.8.7. Análise Térmica .....	36
2.8.8. Ensaio de Resistividade elétrica.....	37
2.9. PROCESSAMENTO .....	38
2.10. APLICAÇÕES .....	48
2.10.1 Aplicações na área biomédica.....	48
2.10.2. Aplicações fora da área biomédica.....	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	54
3.1 Materiais .....	54
3.2 Métodos .....	55
Densidade.....	55
Tração.....	55
Dureza .....	57
Microscopia.....	57

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1. Densidade.....	59
4.2. Ensaio de Tração .....	60
4.3. Dureza .....	65
4.4. Metalografia .....	66
4.5. Ensaio DSC .....	69
5. CONCLUSÃO .....	73
6. TRABALHOS FUTUROS .....	74
REFERÊNCIAS .....	75

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos, ou compósitos, vêm sendo desenvolvidos visando à entrada em setores ainda não explorados, ou então buscando aplicações ainda não alcançadas pelos pesquisadores. Outro ponto forte que restringe e ao mesmo tempo motiva as pesquisas é o custo do componente, ou do material que será fabricado ou projetado para tal aplicação.

Uma das classes de materiais mais conhecida e estudada, principalmente por suas aplicações estruturais, são os materiais metálicos, e uma das razões para tamanho conhecimento é a vasta combinação de propriedades que pode ser obtido com a formação de ligas metálicas.

As ligas metálicas, devido à sua composição e ocorrência, são classificadas em dois grandes grupos, as ligas metálicas ferrosas e as ligas metálicas não ferrosas. As ligas ferrosas têm como principais representantes os aços, de grande importância industrial, e as ligas não ferrosas são todas aquelas que não levam em sua composição o ferro como constituinte majoritário. As ligas de cobre, alumínio, magnésio, titânio, dentre outras, são exemplos dessas ligas.

A necessidade de formação de uma liga metálica se dá pela junção das melhores propriedades de cada elemento envolvido e, dessa forma, cada liga possui uma particularidade que a diferencia e direciona sua aplicação; como exemplos: as ligas de níquel são extremamente resistentes à corrosão, as ligas de cobre são boas condutoras elétricas, as ligas de alumínio se destacam pela leveza (CALLISTER JR, 2012).

No universo das ligas metálicas, as ligas Níquel-Titânio vêm exercendo um papel de destaque nesse cenário, principalmente as ligas que possuem esses dois elementos em composição equiatômica, reconhecida comercialmente como Nitinol. Um número crescente de aplicações devido às características exclusivas decorrentes de sua estrutura é observado, porém o que barra seu uso em massa é que essas ligas apresentam alto valor agregado devido às dificuldades de processamento.

Atualmente, as indústrias brasileiras que trabalham com produtos Nitinol importam grande parte de seus produtos e subprodutos, mas o alto custo envolvido na importação motiva o desenvolvimento de processos produtivos.

## 1.1. OBJETIVO

Este trabalho foi dividido em dois objetivos principais. O primeiro foi o levantamento bibliográfico sobre a liga Nitinol. Esse estudo abordou alguns tópicos essenciais como os fenômenos de superelasticidade e memória de forma, propriedades mecânicas, resistência à corrosão e a fadiga, biocompatibilidade e os principais métodos de caracterização da liga, contribuindo em referencial teórico na visão da engenharia.

Visando a correlação dos fenômenos estruturais com algumas propriedades foram realizados ensaios tais como tração e microdureza; análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC); análises microestruturais através de microscopia óptica e determinação da densidade por picnometria no intuito de determinar algumas características interessantes à essa liga.

## 1.2. JUSTIFICATIVA

O principal motivo para a realização desse trabalho é a escassez de referências nacionais quanto a esse tipo de material. O número de publicações é reduzido, tanto em trabalhos teóricos como práticos quando comparado a materiais mais conhecidos como o aço. Esse trabalho visa, além da contribuição em termos experimentais, também a contribuição como referencial teórico.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. LIGA NITINOL

Os primeiros relatos existentes sobre a liga Nitinol datam do fim dos anos 50, mais precisamente em 1959, quando William Buehler anunciou a sua descoberta, visando encontrar outras ligas com características de memória de forma. O nome comercial atribuído à liga advém de uma combinação de palavras: as iniciais dos elementos principais (níquel e titânio) e do seu local de descoberta, no laboratório naval da marinha americana, no *Naval Ordnance Laboratory*.

O efeito de memória de forma foi demonstrado pela primeira vez em 1932 pelo físico Sueco Olander em seu estudo baseado em ligas compostas por Au-Cd, nas quais percebeu o retorno da liga à forma original após aquecimento. Esse fenômeno foi novamente demonstrado seis anos mais tarde por Greninger e Mooradian durante a pesquisa em ligas de Cu-Zn e Cu-Sn. A partir dessa época, várias outras ligas passaram a ser investigadas e esse fenômeno pode ser exibido por ligas Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Al-Ni, Cu-Zn, In-Ti, Ni-Al, Ni-Ti, Fe-Pt, Fe-Mn-Si, Fe-Pd e Fe-Co-Ni-Ti, sendo as principais representantes as ligas Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni e a liga Nitinol.

Três anos após o anúncio da descoberta das propriedades de memória de forma na liga Nitinol, Buehler, juntamente com Frederick Wang, revelaram o potencial de aplicações dessas ligas, abrindo um espaço para sua comercialização graças a novas técnicas de processamento, propriedades mecânicas superiores e menor custo em relação às ligas existentes no mercado, citadas no parágrafo acima (JANI *et al.*, 2013).

O diagrama de fases para a liga Ni-Ti é mostrado na Figura 1. Devido à complexidade da liga, seu conhecimento ainda não está amplamente consolidado na literatura técnico-científica em temperaturas abaixo de 630°C.

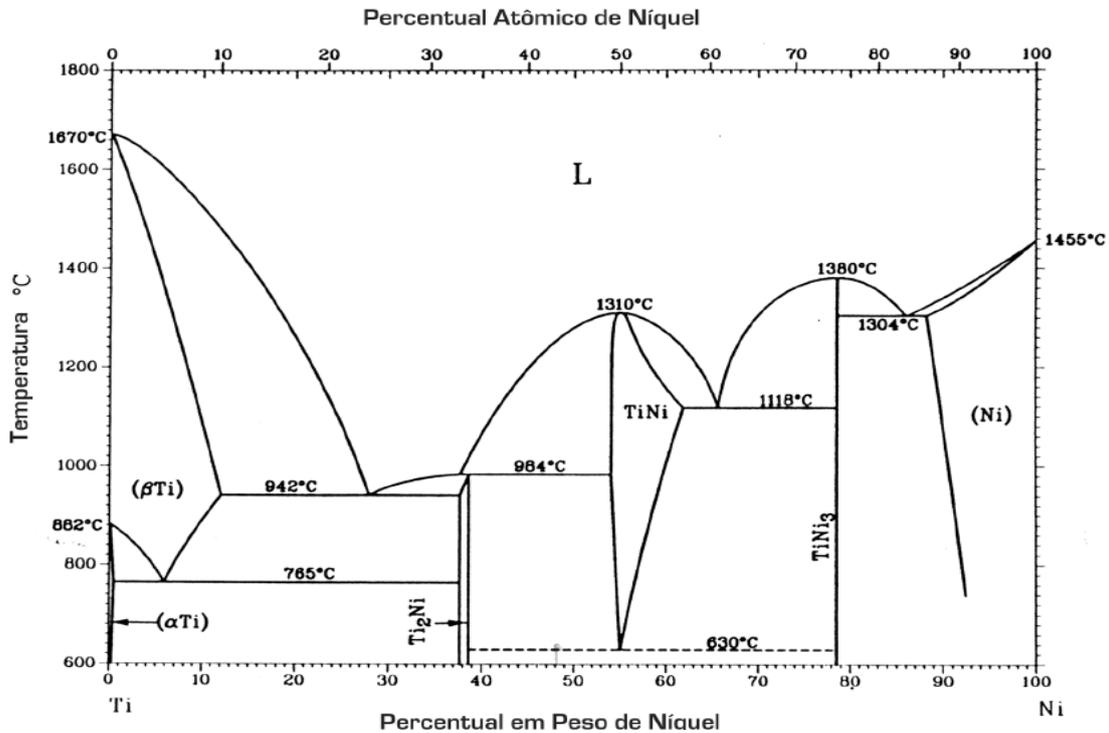


Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Níquel-Titânio.  
 Fonte: HANDBOOK (1991)

Visando uma maior compreensão de como ocorrem às transformações estruturais no Nitinol em temperaturas menores que 630°C, Campista (2005), em seu trabalho, nos mostra um diagrama elaborado por Kompatscher e colaboradores (2002), em porcentagem atômica, dando ênfase na área de composição entre 48% e 58% de níquel, como pode ser visto na Figura 2.

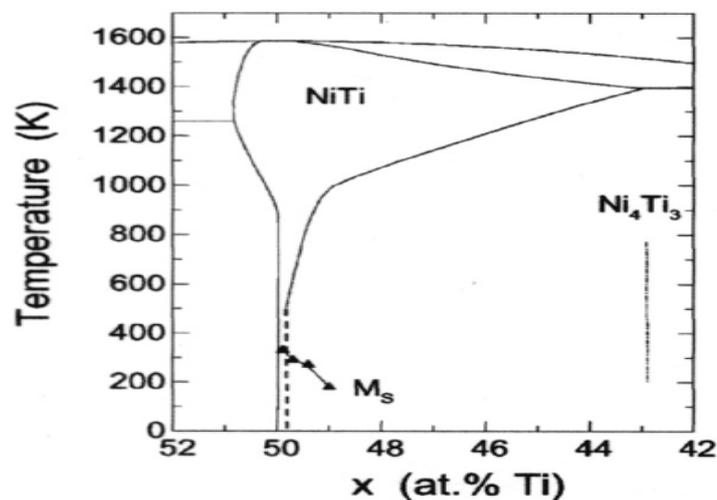


Figura 2 – Representação parcial do diagrama de fases da liga Nitinol na composição equiatômica.  
 Fonte KOMPATSCHER apud CAMPISTA (2005)

Nesse diagrama é possível observar a estreita composição da fase NiTi, que possui algumas características intrínsecas. Na fase TiNi, mostrada no diagrama de fase na Figura 1, estão certamente presentes duas estruturas: a estrutura martensítica, monoclinica, estável em baixas temperaturas e baixa resistência à deformação; a austenítica cúbica de corpo centrado, estabilizada em altas temperaturas e resistente à deformação. Uma terceira estrutura pode surgir no intermédio dessas comentadas, que é a estrutura romboédrica (DUCOS, 2006).

O fenômeno de transformação de fase está presente na liga Nitinol, conferindo a esta propriedades especiais. A mudança de estrutura ocorre de dois modos principais: temperatura e tensão. Devido às mudanças necessárias de temperatura para que ocorra a transição de fase, as ligas com memória de forma recebem as denominações de  $M_s$  (*Martensite Start*),  $M_f$  (*Martensite Finish*),  $A_s$  (*Austenite Start*) e  $A_f$  (*Austenite Finish*). Segundo Ducos, para que a transição ocorra, a temperatura de uso da liga deve ser menor que a temperatura  $M_f$  ou então superior à temperatura  $A_f$ . Se levarmos em conta a possível transformação para uma estrutura romboédrica induzida por tensão, temos também as temperaturas  $R_s$  e  $R_f$ . (DUCOS, 2006).

A transformação de austenita para martensita pode ser dividida em duas etapas: a primeira por uma mudança nos parâmetros de rede da estrutura e a segunda por uma deformação orientada da rede. A mudança nos parâmetros constitui em toda a movimentação atômica necessária para produzir uma nova estrutura. Já o cisalhamento orientado da rede constitui em acomodar essa nova estrutura, já que a estrutura martensítica possui volume e forma distintos da austenítica. A acomodação pode ocorrer de dois mecanismos, tanto por escorregamento, quanto por maclação. O escorregamento é o processo mais comum de acomodação, porém ele resulta numa deformação permanente, já a maclação permite o retorno à estrutura original (WIGGERS, 2007).

Na Figura 3 é possível observar o processo de acomodação por maclação. Pode ser observado o rearranjo da estrutura após ser submetida a diferentes condições de temperatura, bem como os planos de maclação, que se posicionam em imagem especular em relação à estrutura original.

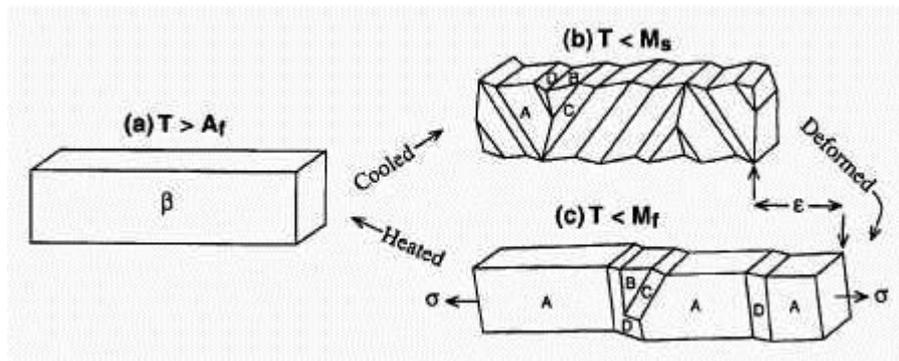


Figura 3 – Auto acomodação das variantes martensíticas por maclação.  
 Fonte: (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012)

## 2.2. MEMÓRIA DE FORMA

As transições de fase propiciam características interessantes na liga Nitinol, como o efeito de memória de forma. Esse termo se refere à habilidade de alguns materiais em retornarem à sua forma original depois de submetidos a uma deformação. Esse fenômeno pode ser induzido por tensão ou aquecimento. Quando levamos em conta o aquecimento, sempre que o material sofrer deformações em baixas temperaturas, estes permanecerão deformados até serem aquecidos acima da temperatura de transformação, retornando espontaneamente à sua forma original (WIGGERS, 2007).

A origem do efeito de memória de forma está relacionada com a presença de transformações martensíticas cristalograficamente reversíveis sob aquecimento, ou seja, o efeito de memória de forma ocorre quando a amostra é deformada abaixo da temperatura  $M_f$ , ou entre as temperaturas  $M_f$  e  $A_s$ , e aquecida acima da temperatura  $A_f$  em que a martensita se torna instável (SASHIHARA, 2007).

Na Figura 4 é possível observar que, durante o resfriamento da liga, a partir da temperatura  $M_s$ , a martensita é estável. Com isso, atinge-se a temperatura crítica para o início da transformação martensítica, que possui a estrutura monoclinica. Pode-se notar que no decorrer do resfriamento, ocorre um aumento na fração de martensita até uma temperatura em que toda a liga passa a ter essa estrutura, representada por  $M_f$  (CAMPISTA, 2005).

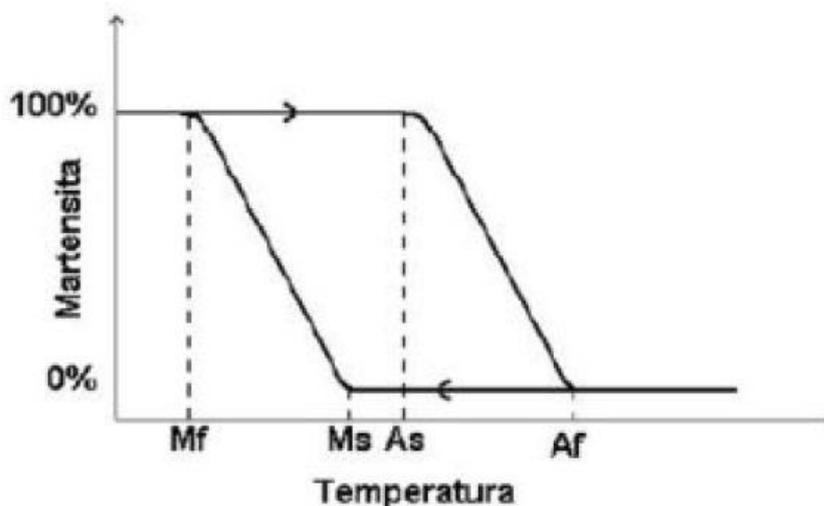


Figura 4 - Transformação de fase em função da temperatura  
 Fonte: Oréfica, Pereira e Mansur (2012)

O efeito de memória de forma pode ser classificado em unidirecional ou bidirecional, segundo o comportamento mecânico do material em função do ciclo térmico. O caso unidirecional, mais comum, engloba materiais que apresentam a recuperação em altas temperaturas, mas o resfriamento subsequente não leva o material ao estado deformado, ou seja, o efeito de memória de forma é irreversível no sentido de que o novo ciclo se consegue somente com nova deformação no estado martensítico e novo aquecimento em temperatura acima de  $A_f$  (SASHIHARA, 2007).

É possível, em algumas das ligas com memória de forma, a ocorrência do efeito bidirecional, isto é, a mudança de forma ocorre no aquecimento e no resfriamento. A magnitude dessa mudança de forma é menor quando comparada ao efeito unidirecional, pois uma tensão mais baixa deve ser exercida pela liga para tentar assumir a sua forma em baixas temperaturas. A alteração durante o aquecimento ainda pode exercer forças muito elevadas, como acontece na memória unidirecional.

Um número de métodos de tratamentos térmicos tem sido propostos para criar o efeito de memória de forma bidirecional, e todos contam com a introdução de concentradores de tensão microestruturais, que causam orientações da estrutura martensítica em direções preferenciais durante o resfriamento (HANDBOOK, 1991).

O efeito de memória de forma unidirecional pode ser visto na Figura 5, com a deformação de um fio a baixas temperaturas que, ao ser aquecido retorna ao seu

estado original. Com o resfriamento desse fio, não haverá uma nova mudança de forma, evento que ocorreria caso o fenômeno bidirecional estivesse presente nessa liga.



**Figura 5 - Demonstração da memória de forma unidirecional.**  
Fonte: REIS (2001)

### 2.3. SUPERELASTICIDADE

A microestrutura do Nitinol e suas transformações de fase também propiciam um fenômeno característico: a superelasticidade, que pode ser definida como a capacidade do material em sofrer grandes deformações quando submetido a um carregamento e retornar ao seu estado original com o alívio da carga. O efeito da superelasticidade só ocorrerá se o material estiver nas condições favoráveis à estrutura austenítica, e exposto a uma temperatura inferior à temperatura  $M_d$  (temperatura máxima na qual a martensita pode ser induzida por tensão), que se localiza acima de  $A_f$  (SASHIHARA, 2007).

O material, inicialmente com estrutura austenítica, quando tracionado além do seu limite elástico, sofre um escoamento aparente ao atingir um valor crítico de tensão. Isso nos evidencia o início da transformação martensítica. Dessa forma, o material é tracionado em tensões constantes até que toda a sua estrutura seja convertida em martensita. Com o alívio da tensão a martensita se recupera imediatamente e inicia a transformação reversa, reestabelecendo a estrutura austenítica ao longo do descarregamento.

A ação mecânica da tensão equivale a uma diminuição da temperatura, que corrobora para a estabilização da estrutura martensítica. Do ponto de vista

energético, esse fenômeno pode ser entendido como mais favorável à transformação de fase do que a ocorrência da deformação plástica (WIGGERS, 2007).

Pode-se comparar esse efeito da superelasticidade aos materiais perfeitamente elásticos, que seguem a lei de Hooke. Nesses sistemas, as ligações atômicas se estendem a um valor de aproximadamente 0,5% antes do início da deformação plástica. Para o Nitinol, enquanto não houver a transformação total de fase, pode ocorrer a recuperação elástica, sendo possível recuperar totalmente uma deformação de até 10% para algumas composições da liga (SASHIHARA, 2007).

Gráficos esquemáticos tensão-deformação das ligas Nitinol são apresentados na Figura 6 para diferentes temperaturas. Na curva A observa-se o comportamento da liga na fase austenítica, em uma temperatura acima de  $M_d$ . Esse comportamento assemelha-se à curva tensão deformação característica em aços estruturais, por exemplo. Esse fato ocorre pois o fenômeno de alteração cristalográfica de austenita para martensita que caracteriza o fenômeno da superelasticidade já não se faz presente nessas temperaturas devido a condição energética favorável para ocorrência da deformação plástica.

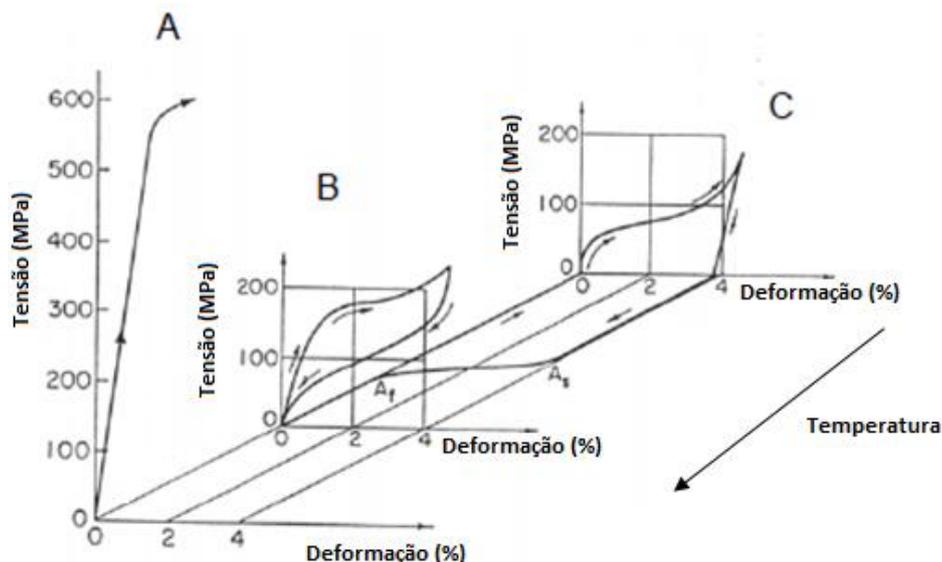


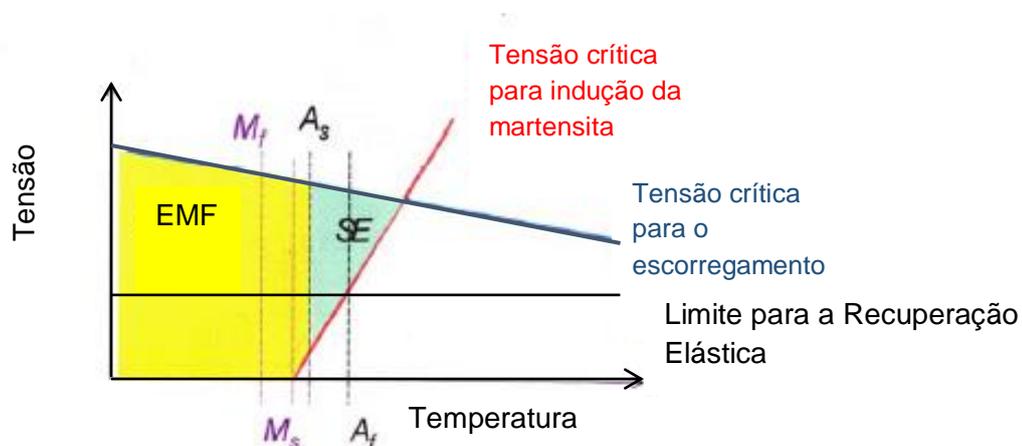
Figura 6 – Comportamento de memória de forma da liga Nitinol variando a temperatura de transformação.

Fonte: Adaptado de CAMPISTA apud SABURI (2005)

Em B, a uma temperatura inferior que em A, acima de  $A_f$  e abaixo de  $M_d$  e conseqüentemente ainda na fase austenítica, a curva mostra o comportamento superelástico da liga. Após a liberação da carga observa-se um retorno da deformação ao estado original do material.

Na curva C temos o ensaio de tração da liga em baixa temperatura, com estrutura martensítica estabilizada. Pode-se notar que a deformação ocorre em valores menores de tensão, gerando deformação plástica aparente no material. Após o alívio da tensão, caso ocorra um aumento na temperatura da liga, essa reverterá sua forma anterior à deformação, caracterizando a memória de forma, voltando a exibir a estrutura austenítica (CAMPISTA, 2005).

Os efeitos da superelasticidade podem ser relacionados à memória de forma se levar em consideração a temperatura e o carregamento em que o material está sujeito. A Figura 7 apresenta as fronteiras delimitadas para cada fenômeno.



**Figura 7 - Representação das fronteiras do efeito de memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE).**

**Fonte: Adaptado de Miyazaki e Otsuka apud Campista (2005)**

O efeito de memória de forma ocorre após uma deformação abaixo de  $M_f$ , seguido de um aquecimento acima de  $A_f$  e abaixo de  $M_d$ . Na faixa intermediária, entre  $M_f$  e  $A_f$ , os efeitos de memória de forma e superelasticidade competem entre si e podem ocorrer parcialmente dependendo da estrutura inicial e da condição térmica sofrida.

As regiões de memória de forma e de superelasticidade são também delimitadas pela tensão crítica para indução da martensita e pela tensão crítica para

o escorregamento, pois ao superar essas tensões o corpo fica sujeito à deformação plástica permanente (SASHIHARA, 2007).

Os fios Nitinol possuem variadas temperaturas de transformação, como pode ser observado na Tabela 1. Essas temperaturas caracterizam a aplicação da liga e são função da sua composição (VILLARINHO *et al.*, 2010).

**Tabela 1 - Temperaturas de transição de ligas comerciais**

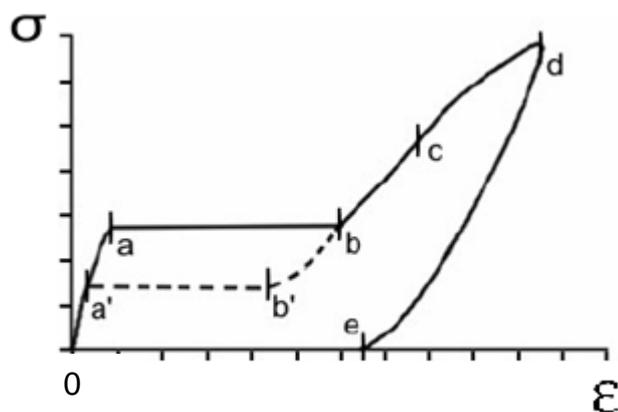
<b>Liga</b>	<b>Efeitos</b>	<b>Descrição</b>
Liga N	Superelasticidade	Liga com $A_f$ entre $-10^{\circ}\text{C}$ e $-15^{\circ}\text{C}$
Liga S	Superelasticidade	Liga com $A_f = 0^{\circ}\text{C}$ , mais dúctil que a liga N
Liga C	Superelasticidade	Liga impregnada com cromo, mais rígida que ligas S e N. $A_f$ entre $-10^{\circ}\text{C}$ e $-20^{\circ}\text{C}$ .
Liga B	Memória de Forma	Liga com $A_f$ entre $25^{\circ}\text{C}$ e $35^{\circ}\text{C}$
Liga M	Memória de Forma	Liga com $A_f$ entre $55^{\circ}\text{C}$ e $65^{\circ}\text{C}$ .
Liga H	Memória de Forma	Liga com $A_f$ entre $95^{\circ}\text{C}$ e $110^{\circ}\text{C}$ .

Fonte: Memory Metalle (2008).

## 2.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS

No caso do Nitinol, como apresentado previamente, o comportamento da curva de tensão-deformação é diferente do apresentado nos aços convencionais, pois depende da fase na qual material está sendo ensaiado, se martensítico ou austenítico (MICHELON, 2006).

Na Figura 8 temos uma curva teórica do comportamento tensão-deformação para a liga Nitinol com estrutura austenítica.



**Figura 8 - Comportamento tensão-deformação do Nitinol com estrutura inicialmente austenítica.**  
**Fonte: Adaptado de Michelon (2006)**

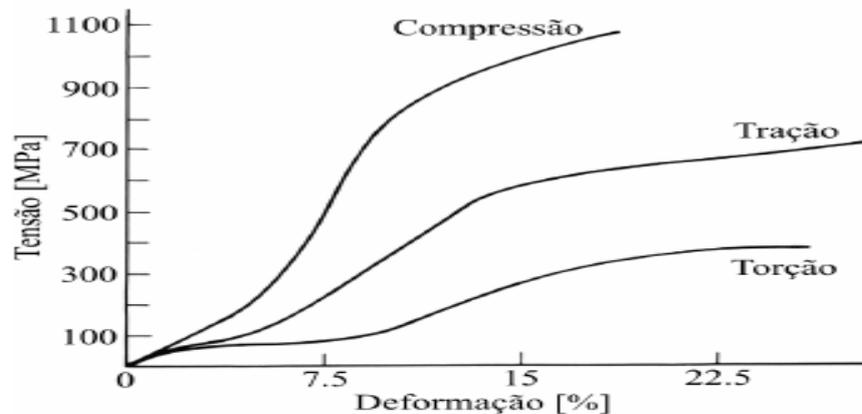
No trecho 0-a, a tensão aplicada representa apenas a deformação elástica da austenita. A partir desse nível de tensão aplicada, a austenita começa a ficar instável e ocorre a nucleação da martensita monoclinica induzida por tensão. Esta mudança para uma estrutura monoclinica ocasiona uma elongação macroscópica representada pelo patamar a-b, ocorrendo a existência de ambas as fases.

Liberando o carregamento a partir do ponto b, ocorre um retorno elástico da fase predominantemente martensítica. Assim como ocorre a instabilidade da austenita no carregamento, a martensita começa a ficar instável no descarregamento até o ponto b', onde se inicia a transformação da austenita. Continuando o descarregamento, ocorre um patamar de transformação onde austenita e martensita coexistem e o corpo de prova sofre uma contração. A partir do ponto a', a martensita se transforma completamente em austenita e o material retorna sua fase inicial chegando até o ponto 0, sem nenhuma deformação.

Seguindo o trajeto a partir do ponto b até o ponto c, a deformação começa a exigir um acréscimo de tensão causada pela distorção elástica da martensita monoclinica. Na deformação ocorrida no trecho c-d a martensita começa a apresentar planos de escorregamento, gerando deformações permanentes. No ponto d o material não apresenta mais escorregamento dos planos cristalinos, podendo chegar à ruptura caso ocorra um acréscimo de tensão (SANTOS, 2006).

Dependendo das particularidades da liga e do seu histórico termomecânico, o patamar a-b pode variar de uma curva contínua com um ponto de inflexão até uma reta horizontal. Por causa desta variação do comportamento do escoamento, arbitrase que a tensão de escoamento seja localizada a 1% da deformação convencional

quando não há o patamar a-b visível. O modo de carregamento também influencia nas propriedades mecânicas do Nitinol, como pode-se observar na Figura 9. Fica evidente a variação da resistência do Nitinol quanto às cargas de tração, compressão e torção.



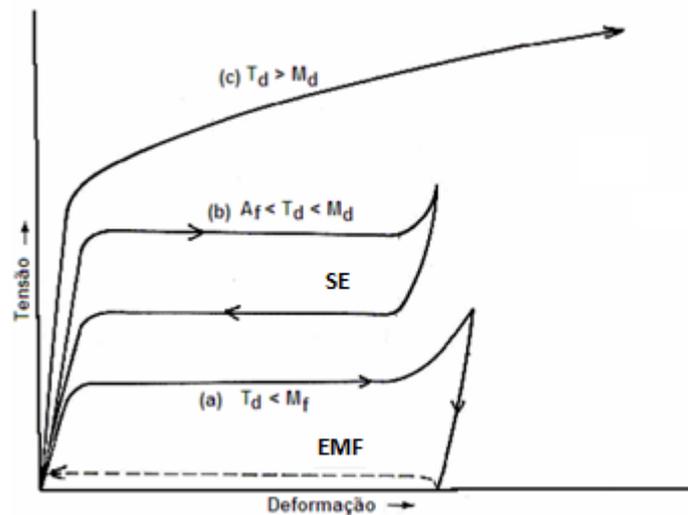
**Figura 9 - Variação do comportamento tensão-deformação em função da natureza da carga.**

**Fonte: Michelon (2006)**

Na Figura 10 são apresentadas curvas esquemáticas de tensão-deformação de uma liga Nitinol em função da temperatura de transformação, o que reflete o que foi comentado até agora. Na curva (a), onde a temperatura de ensaio ( $T_d$ ) é menor que  $M_f$  (material no estado martensítico), verifica-se um patamar de tensão constante durante a deformação, devido à reorientação da martensita. Após a liberação da tensão ocorre a recuperação da forma pelo aquecimento. Por estar numa temperatura mais baixa se comparada às demais curvas, nota-se uma resistência mecânica mais baixa, com valores menores de limite de resistência à tração, módulo de elasticidade e tensão patamar. Na curva (b), onde a temperatura de ensaio está entre  $A_f$  e  $M_d$  (estado austenítico), a deformação ocorre em um patamar superior de tensão onde a martensita é induzida, seguida de recuperação de forma, sob descarregamento num patamar inferior.

Na curva (c), onde  $T_d$  é maior que  $M_d$ , nota-se que a deformação plástica permanente da austenita antes que haja a formação da martensita induzida por tensão. Neste caso, a tensão crítica para a formação da martensita torna-se maior que a tensão necessária para promover a deformação plástica pelo processo de

escorregamento de discordâncias, devido a energia fornecida pela temperatura de ensaio (SASHIHARA, 2007).



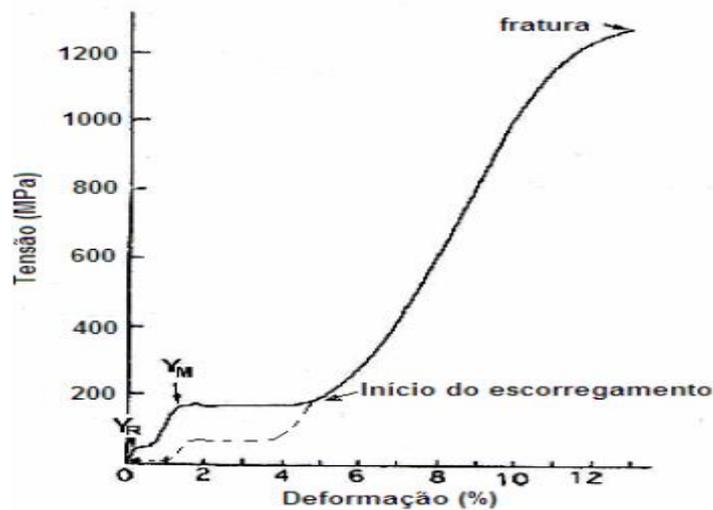
**Figura 10 - Gráfico tensão-deformação em função da temperatura de ensaio ( $T_d$ ).**

Fonte: Adaptado de Oréfica, Pereira e Mansur (2012)

Se a temperatura a qual a liga está exposta for no intervalo entre  $A_f$  e  $M_f$ , as curvas tensão-deformação apresentam características intermediárias às curvas (a) e (b) acima apresentadas. Além disso, essas curvas sugerem que a austenita possui uma resistência mecânica maior que a martensita, e que aumenta diretamente com a temperatura de deformação (SASHIHARA, 2007).

Quando a liga Nitinol está submetida a uma temperatura intermediária entre  $M_f$  e  $A_s$ , pode-se ter a presença da fase romboédrica. Essa fase possui algumas peculiaridades quando analisamos seu comportamento mecânico. A Figura 11 mostra um ensaio de tração, com tensão-deformação de engenharia, para uma liga nessa fase.

Sob tensão, o primeiro escoamento ocorre em  $Y_R$  que é o ponto de início da deformação devido ao rearranjo das variantes da fase romboédrica, apresentando uma deformação de 0,8%. O segundo escoamento ocorre em  $Y_M$  onde se inicia a deformação devido à formação da estrutura martensítica induzida por tensão, que apresenta uma deformação em torno de 5% incluindo aquela da fase romboédrica. Em seguida, com o aumento continuado de tensão, os mecanismos de deslizamento atuam e finalmente a fratura ocorre em torno de 15% de deformação.



**Figura 11 - Comportamento tensão-deformação na fase romboédrica.**  
**Fonte: Santos (2006)**

Alguns aspectos interferem no comportamento mecânico da liga Nitinol, pois alteram sua configuração microestrutural, como, por exemplo: o aumento no grau de laminação, que eleva a resistência à deformação plástica e conseqüentemente melhora a superelasticidade; a máxima recuperação da deformação ocorre na direção da laminação; a redução do tamanho de grão obtida por tratamentos térmicos é muito efetiva para melhorar a superelasticidade; a orientação dos grãos na estrutura, gerada pelo beneficiamento do material. Esses, por sua vez, alteram a temperatura de transformação e a deformação máxima da liga (SASHIHARA, 2007).

## 2.5. RESISTÊNCIA À FADIGA

A capacidade de resistir à fadiga é o principal fator exigido do material na maioria das aplicações. Muitos estudos são realizados visando um aumento na resistência do material a esse tipo de carregamento (MORGAN, 2004).

Para citar um exemplo, a agência reguladora de produtos médicos nos Estados Unidos, a norte-americana FDA (*Food and Drug Administration*), solicita que *stents* intravasculares devem ter uma resistência a fadiga de 10 anos, o que equivale a 400 milhões de ciclos. Isto significa que é essencial um melhor

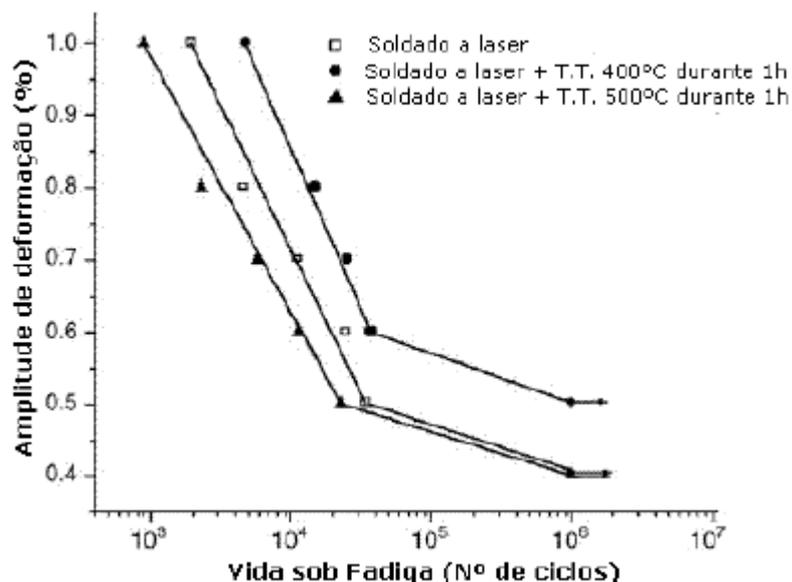
entendimento dos fatores que afetam a vida em fadiga e os mecanismos de nucleação e crescimento de trinca (YAN; YANG; LIU, 2007).

A natureza não linear da transformação de fase superelástica do Nitinol torna a teoria da fadiga tradicional difícil de ser aplicada. A fração volumétrica de martensita e o seu papel no mecanismo de fadiga ainda não são claramente compreendidos e não há uma conclusão se essas transformações auxiliam ou prejudicam a vida em fadiga do material.

Um fator determinante para a nucleação das trincas são as camadas de óxido. Estas tendem a auxiliar, em certos períodos de incubação, na iniciação da trinca por constituírem camada relativamente frágil, além de expor a superfície do material subjacente através de fissuras na camada de óxido, o que pode acelerar a corrosão (MORGAN, 2004).

Tratamentos térmicos podem ter um efeito benéfico na vida em fadiga, como pode ser observado no trabalho de Yan e colaboradores no qual é realizado um estudo sobre a influência da temperatura de tratamento térmico em fios de Nitinol soldados a laser. Ele observou que em tratamentos térmicos de uma hora a temperatura de 400°C o material possui uma maior resistência à fadiga quando comparado com um tratamento a 500°C pelo mesmo tempo, o que pode ser visto na Figura 12 (YAN; YANG; LIU, 2007).

Este fato está relacionado diretamente com o tamanho e a distribuição dos precipitados decorrentes do processo de tratamento térmico. O tratamento térmico a 400°C produziu precipitados finos e coerentes com a matriz, resultado diferente obtido com o tratamento térmico a 500°C, que apresentou precipitados com grande heterogeneidade na sua distribuição ao longo do material (WIGGERS, 2007).



**Figura 12 - Comportamento em fadiga do Nitinol soldado a laser.**  
**Fonte: Yan, Yang e Liu (2007)**

Análises das superfícies de fratura e microestrutura mostram que aspectos incomuns do Nitinol, como o aumento da resistência à fadiga com o aumento da tensão média, estão associados com os domínios de alta densidade de discordâncias, tensões internas, estabilização da martensita e microfissuras. Outros dados que sustentam a importância da microestrutura e fração volumétrica da fase martensítica, indicam que a resistência à fadiga do Nitinol é maior devido à acomodação da martensita induzida por tensão e que as discordâncias e os precipitados podem ser utilizados para melhorar a resistência do material.

Os mecanismos de análise de falhas, incluindo períodos de iniciação e propagação da trinca até a fratura final, bem como a morfologia das superfícies fraturadas ainda são fenômenos pouco retratados na literatura, revelando uma área atrativa para as pesquisas (MORGAN, 2004).

## 2.6. RESISTÊNCIA À CORROSÃO

A liga Nitinol encontra-se em uma posição notável quando comparada a materiais como o aço inoxidável no que tange a resistência à corrosão e por isso são

frequentemente utilizados em ambientes agressivos. A excelente resistência a corrosão é resultado da formação de um filme passivo estável de  $\text{TiO}_2$  que é formado naturalmente e é responsável pela biocompatibilidade do material. Devido à alta estabilidade deste filme que se explica a elevada resistência à corrosão da liga Nitinol.

Em determinadas condições agressivas, como, por exemplo, soluções altamente ácidas contendo íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) na presença de íons fluoreto ( $\text{F}^-$ ), a quebra do filme passivo pode ocorrer. Essa quebra se deve a alguns fatores como tempo de exposição ao ambiente corrosivo, concentração dos agentes corrosivos e presença de heterogeneidades no material (WIGGERS, 2007).

Examinando vários fios que continham titânio em sua composição, foi observado que a taxa de corrosão destas na presença de íons flúor aumenta em até 1000 vezes, ocorrendo também uma diminuição notável no potencial passivo e um colapso no filme também foi registrado.

Como exemplo, para testar a eficácia dos arcos ortodônticos fabricados em Nitinol, Mirjalili e colaboradores (2013) realizaram um teste em solução de saliva "simulada". A essa solução foram acrescentados primeiramente íons fluoreto e, posteriormente, íons cloreto. O resultado pode ser visto na Figura 13.

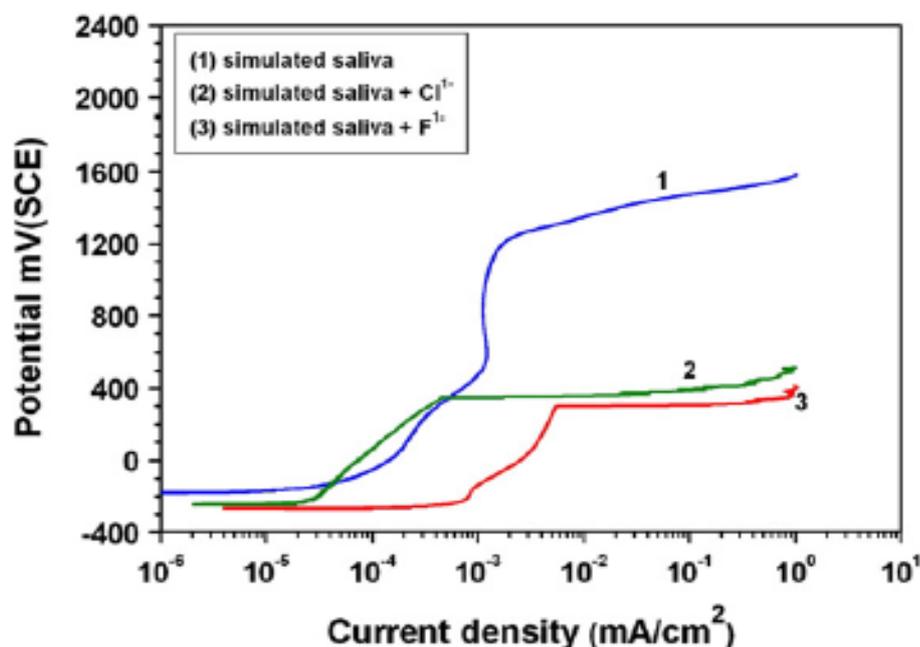


Figura 13 - Polarização anódica de arcos ortodônticos de Nitinol em três soluções distintas de saliva "simulada".  
Fonte: Mirjalili, Momeni, et al. (2013)

Com a adição de íons cloreto houve uma queda no potencial, como pode ser visto na curva 2 da Figura 13. A adição de íons fluoreto também ocasionou essa queda, exibida na curva 3 da Figura 13.

Para avaliar qual das soluções foi a mais efetiva no ataque, foi realizado um experimento contendo apenas as soluções com os íons fluoreto e cloreto, ambos em saliva simulada. Os resultados estão apresentados na Figura 14.

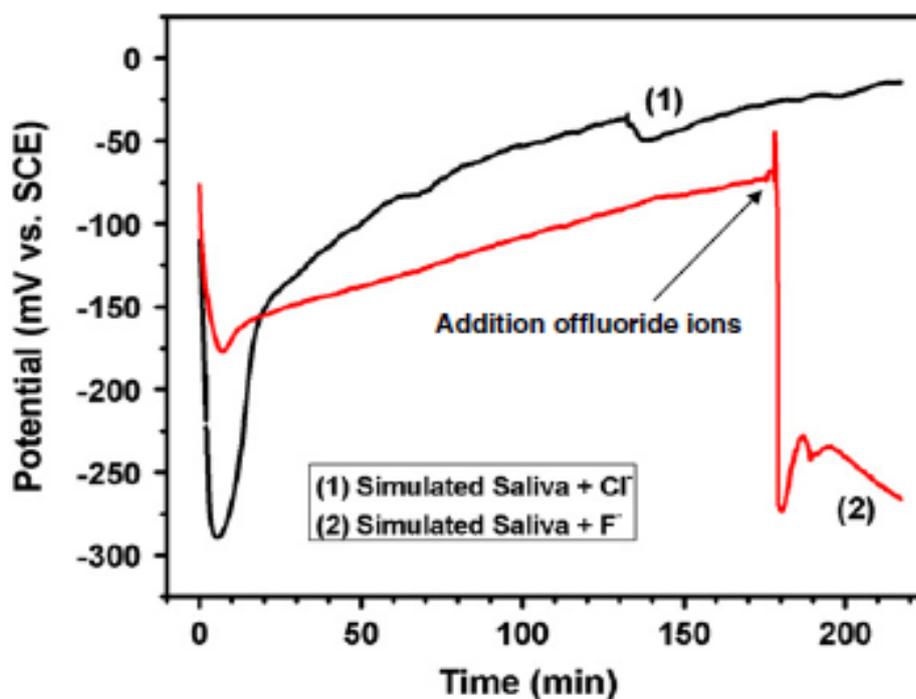


Figura 14 - Potencial de corrosão do Nitinol: (1) Adição de íons cloreto; (2) Adição de íons fluoreto.

Fonte: Mirjalili, Momeni, et al (2013)

Como pode ser observado, com a adição de íons de fluoreto, após 175 minutos o potencial de corrosão diminui abruptamente. Isto significa que assim que os íons fluoreto são adicionados à solução, a dissolução química da superfície continua, ao contrário do comportamento dos íons cloreto, onde não foi observado uma queda brusca no potencial após a inserção dos íons em longos intervalos de tempo.

Uma vez que o Nitinol tem estrutura cristalina, a corrosão pode ter vários pontos para início, como por exemplo a partir de regiões de contornos de grão, ou devido à heterogeneidades na espessura da camada de óxido sobre a superfície (MIRJALILI *et al.*, 2013).

## 2.7. BIOCAMPATIBILIDADE

Biocompatibilidade é basicamente a capacidade dos materiais em não se decompor sob condições próprias do corpo humano, assegurando suas propriedades mecânicas por longos períodos de tempo após a fabricação. Também significa que os materiais não liberam íons, ou que o fazem dentro dos limites aceitáveis pelo corpo humano e que não geram respostas alérgicas pelo paciente (REIS, 2001).

Para a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), a biocompatibilidade é definida como a capacidade de um biomaterial possuir uma resposta apropriada a uma aplicação específica, com o mínimo de reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas, quando em contato com os tecidos vivos ou fluidos orgânicos, de forma a viabilizar sua utilização sem prejuízos consideráveis à saúde do paciente. (AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL, 2011)

Dentre os biomateriais metálicos, os aços inoxidáveis, principalmente os austeníticos do tipo 316L, ligas de cobalto, titânio puro e suas ligas, são os mais usados. Eles possuem ampla aplicação em ortopedia, principalmente na confecção de próteses articuladas e ainda como elementos estruturais na fixação de fraturas.

Esses implantes, como outros componentes estruturais, estão sujeitos a falhas, gerando a fratura mecânica do implante através de desgaste, corrosão ou pela combinação desses eventos. Neste contexto, prioridades como resistência à corrosão, fadiga, desgaste e tenacidade à fratura são requisitos bastante importantes para um biomaterial.

A liga Nitinol apresentam algumas propriedades que as tornaram boas opções para aplicação em medicina e odontologia, como elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade. Dentre as múltiplas aplicações comerciais dessas ligas, merecem referência os cateteres e os *stents* de desobstrução venal e arterial, utilizados em cirurgias cardiovasculares e fios aplicados em aparelhos ortodônticos (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2012).

Numerosos estudos e pesquisas têm sido realizados sobre a biocompatibilidade do Nitinol, uma vez que essas ligas possuem um teor elevado de níquel quando comparado ao aço inoxidável, causando uma preocupação devido a toxicidade, pois o níquel é considerado tóxico, podendo levar ao câncer quando em altas concentrações ou pode causar reações alérgicas em menores concentrações.

Na liga Nitinol, o níquel está presente na forma de um composto intermetálico com o titânio, diferentemente das ligas convencionais, onde elementos são adicionados visando uma melhoria nas propriedades do material. Com isso, a força de ligação entre os componentes é maior do que em elementos de liga, fazendo com que o níquel não seja liberado na forma de íons, como pode acontecer com elementos de liga. Além disso, o Nitinol oxida, formando uma camada de  $TiO_2$  sem a presença de níquel na superfície. Na Europa e Ásia, esses produtos têm sido implantados em seres humanos desde a década de 80. Nos EUA, vários produtos tem recebido a aprovação da FDA durante os últimos anos (MORGAN, 2004).

Deve-se ter em mente que os materiais podem reagir de forma distinta em diferentes contextos e em diferentes organismos. Em outras palavras, embora muitos estudos de biocompatibilidade mostrarem que o Nitinol tem mostrado uma resposta satisfatória, isso não significa que ele é adequado para aplicações médicas (REIS, 2001).

## 2.8. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.8.1. Densidade

A densidade de um determinado material é considerada uma propriedade intensiva deste, ou seja, uma propriedade que não depende diretamente da quantidade de matéria. Portanto essa grandeza pode ser utilizada para distinguir um material puro de um material impuro, pois a densidade é função de sua composição e característica para cada substância.

Os procedimentos para a determinação de densidade são simples e seguem geralmente o mesmo padrão. Primeiramente pesa-se a amostra e em seguida determina-se o seu volume. Na maioria dos casos, os sólidos analisados possuem formas irregulares, com isso o volume pode ser determinado pelo método de deslocamento de um líquido conhecido (CÉSAR; DE PAOLI; ANDRADE, 2004).

A picnometria é uma das técnicas mais conhecidas e aplicadas para a determinação da densidade. Com o auxílio de um picnômetro (recipiente que possui o seu volume determinado com precisão) é possível, através da diferença de massas, calcular a densidade do material através da equação 1:

$$\rho = \frac{(m1 - m0)}{(m3 - m0) - (m2 - m1)} \quad (1)$$

Onde  $m_0$  é a massa do picnômetro,  $m_1$  representa a massa do picnômetro com a amostra,  $m_2$  refere-se a massa total do sistema e  $m_3$  representa a massa do picnômetro mais água (MOREIRA *et al.*, 2008)

Pouco se encontra sobre a determinação da densidade do Nitinol, sendo um pouco presente em catálogos de fornecedores e em alguns raros trabalhos. Uma boa fonte para pesquisa de propriedades de materiais é o banco de dados eletrônico MatWeb, que mostra valores de densidade para o Nitinol entre 6,45 g/cm<sup>3</sup> a 6,50 g/cm<sup>3</sup>. (MatWeb, 2015)

### 2.8.2. Ensaio de Tração

Ensaio de tração consiste na aplicação da carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até sua ruptura. Nesse ensaio algumas medidas como a deformação do corpo de prova, o limite de escoamento e o limite de resistência à tração são algumas das propriedades que podem ser determinadas diretamente (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

Tendo como foco a liga Nitinol, o objetivo num ensaio de tração é obter curvas que nos mostrem o fenômeno da superelasticidade, como comentado na seção referencial teórico, um caso especial da memória de forma. Para esses materiais, os ensaios de tração podem ser realizados a diferentes temperaturas para verificar a influência destas no comportamento do material. Também é comum o alívio da tensão após um valor de deformação para averiguar o retorno elástico da liga (VILLARINHO *et al.*, 2010).

Os dados mais comuns de se encontrar na literatura quanto à tração da liga Nitinol se referem à máxima deformação e ao limite de resistência à tração. Algumas vezes encontra-se também a chamada tensão de patamar, sendo encontrada a partir do primeiro patamar de transformação de fase no gráfico tensão-deformação. No Quadro 1 temos alguns valores de referência para essas grandezas. (CAMPISTA, 2005)

<b>Referência</b>	<b>LRT* (MPa)</b>	<b>Deformação Máxima (%)</b>	<b>Tensão de Patamar (MPa)</b>
(MatWeb, 2015)	960	15,5	N/D
(MatWeb, 2015)	1070	17,50	N/D
(MatWeb, 2015)	1240	12	N/D
(SASHIHARA, 2007)	895	10	N/D
(CAMPISTA, 2005)	1223	15,2	417
(CAMPISTA, 2005)	1300	14,9	420
(CAMPISTA, 2005)	1357	13,7	386
(SANTOS, 2006)	1090	20	240
(SANTOS, 2006)	1050	15	125

\*A sigla LRT refere-se ao limite de resistência à tração.

**Quadro 1- Valores de referência para o ensaio de tração**

### 2.8.3. Ensaio de Flexão

Segundo Garcia (2012), o ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de um corpo de prova, que pode estar nas condições apoiada ou engastada. Com isso, mede-se o valor da carga em função da deformação máxima, também chamada de flecha, deslocamento dos pontos de aplicação da carga, atingida na flexão (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

Os ensaios de flexão são realizados com o fio apoiado em três pontas com distância entre os pontos de apoio pré-estabelecidas. Essa distância é praticamente uma convenção dos trabalhos adotados na literatura, o que permite a comparação

imediate dos valores encontrados. Para avaliar o comportamento da liga, a carga pode ser retirada por um tempo, e novamente submeter o material à flexão (REIS, 2001).

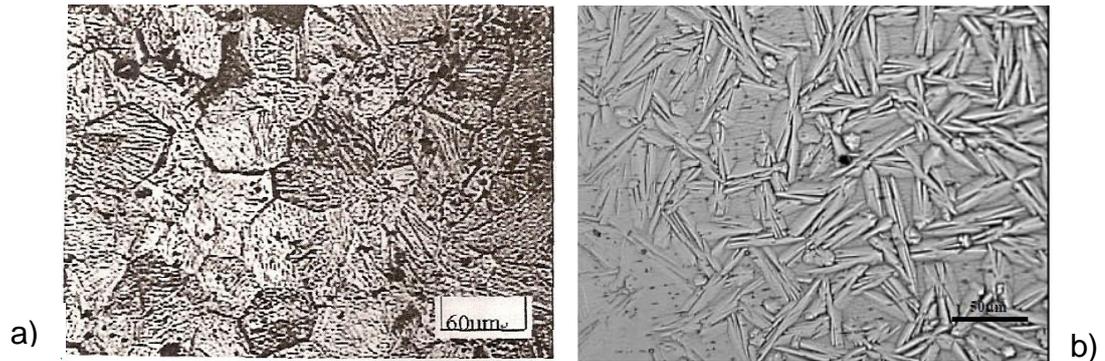
#### 2.8.4. Ensaio de Dureza e Microdureza

A dureza é uma propriedade mecânica cujo conceito se segue à resistência que um material, quando pressionado por outro apresenta ao risco ou à formação de uma marca permanente. Com isso, os ensaios para determinação dessa propriedade consistem na aplicação de uma carga na superfície do material, empregando um penetrador padronizado, produzindo uma marca superficial ou impressão (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

O tipo de ensaio usado varia de acordo com o tamanho da amostra disponível. Em alguns casos pode ser feito o uso da microdureza, principalmente quando o objetivo é analisar essa propriedade em fases diferentes da amostra. A forma do indentador e o tempo de carga sobre a amostra são padronizados por normas como a ASTM E 384 – 99 (MICHELON, 2006).

#### 2.8.5. Metalografia

Um método complementar para se entender os mecanismos envolvidos na deformação dos materiais com memória de forma é observar as mudanças que ocorrem na microestrutura a medida que se deforma a liga. Na Figura 15 temos estruturas típicas no Nitinol (DUCOS, 2006).



**Figura 15 - Micrografia óptica de duas fases da liga Nitinol. Em (a) observa-se a estrutura austenítica revelada; Em (b) observa-se a estrutura martensítica. Fonte: Ducos, 2006.**

Para a revelação da estrutura contida na amostra executa-se o polimento da mesma em lixas com diferentes granulometrias. Durante o polimento deve-se ter o cuidado para que esse não induza a transformação martensítica por deformação residual. De modo a contornar esse problema, são utilizados outros métodos de polimento, como o polimento eletrolítico na amostra.

Para que a microestrutura seja revelada, a amostra, após o polimento, deve ser atacada com uma solução ácida. Para a liga Nitinol, a solução deve conter ácido fluorídrico para ocorrer o ataque. As referências divergem um pouco sobre quais os outros ácidos que devem ser utilizados, mas geralmente os ácidos nítrico e acético são inseridos na composição (KNEWITZ *et al.*, 2008).

#### 2.8.6. Microscopia Eletrônica

O microscópio eletrônico de varredura geralmente é utilizado para a análise da superfície das amostras. As imagens obtidas nesse equipamento têm alta profundidade de foco devido à utilização de elétrons para a formação da imagem, o que leva a uma resolução maior, e conseqüente poder de ampliação (CANEVAROLO JR., 2007).

Em alguns equipamentos de microscopia eletrônica de varredura, é possível a análise dos elementos que compõem a amostra através do EDS (energy dispersive spectroscopy), que identifica os elementos químicos presente na amostra

pelos elétrons retroespalhados. Um exemplo de análise EDS da liga Nitinol pode ser visto na Figura 16 (KNEWITZ *et al.*, 2008).

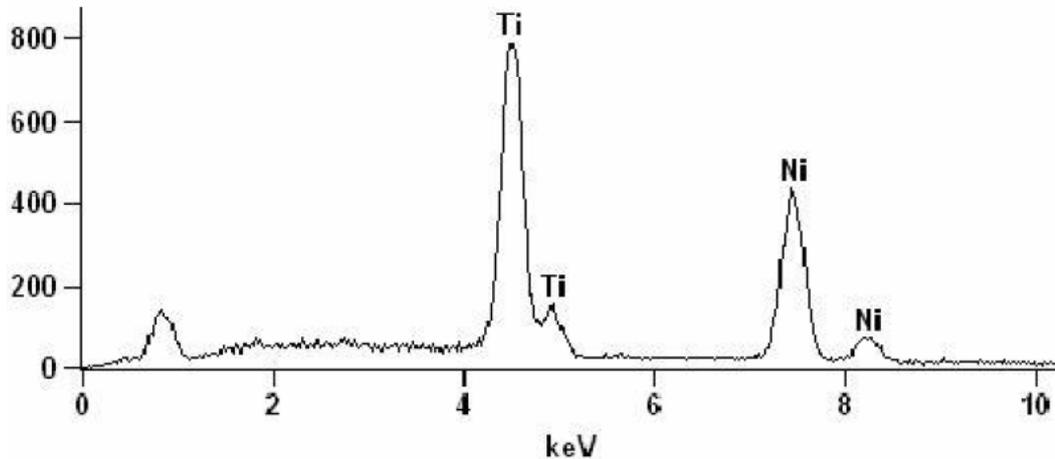


Figura 16 - Exemplo de um diagrama de espectroscopia de energia dispersiva para a liga Nitinol.

Fonte: Knewitz, Luna, et al (2008)

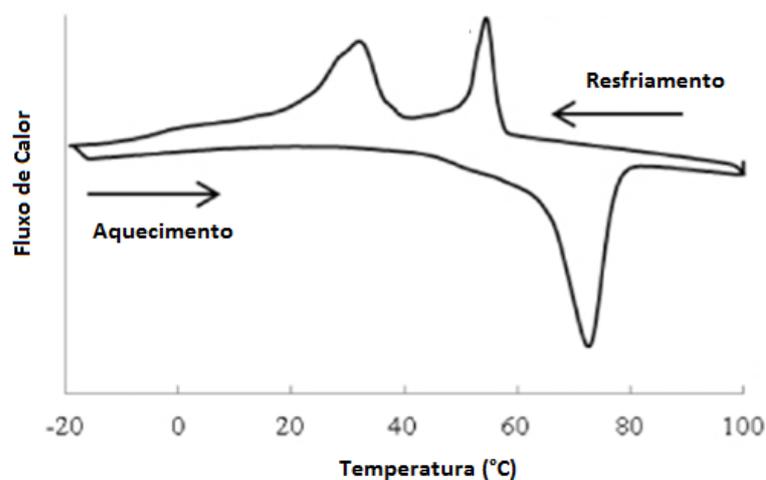
#### 2.8.7. Análise Térmica

O DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) mede a quantidade de calor emitida ou absorvida durante a mudança de fase em relação a uma amostra de comportamento conhecido. Uma das vantagens para esse tipo de ensaio é a pequena quantidade de amostra necessária para a realização das medidas (em torno de 5 a 30 mg) (VILLARINHO *et al.*, 2010).

Nos ensaios de DSC, para as ligas com memória de forma, é interessante cobrir a maior faixa de temperaturas possível, iniciando em temperaturas negativas e atingindo temperaturas máximas de até 500°C. Nesse ensaio, tendo em vista a susceptibilidade do material à oxidação em temperaturas a partir de 600°C deve-se utilizar atmosfera protetora de nitrogênio, argônio e outros gases inertes (REIS, 2001).

As normas ASTM F2004-00 estabelecem alguns parâmetros para o uso do DSC em ligas com memória de forma, tais como a massa de amostra entre 5 mg e 20 mg; ensaio realizado em cadinho de alumínio; taxas de aquecimento e resfriamento fixadas em 10°C/min; atmosfera de nitrogênio (REIS, 2001).

A Figura 17 ilustra alguns resultados de ensaios de DSC para a liga Nitinol. Os picos observados no gráfico são referentes às transformações de fase ocorridas com o aumento ou diminuição da temperatura (BRAZ FERNANDES *et al.*, 2010).

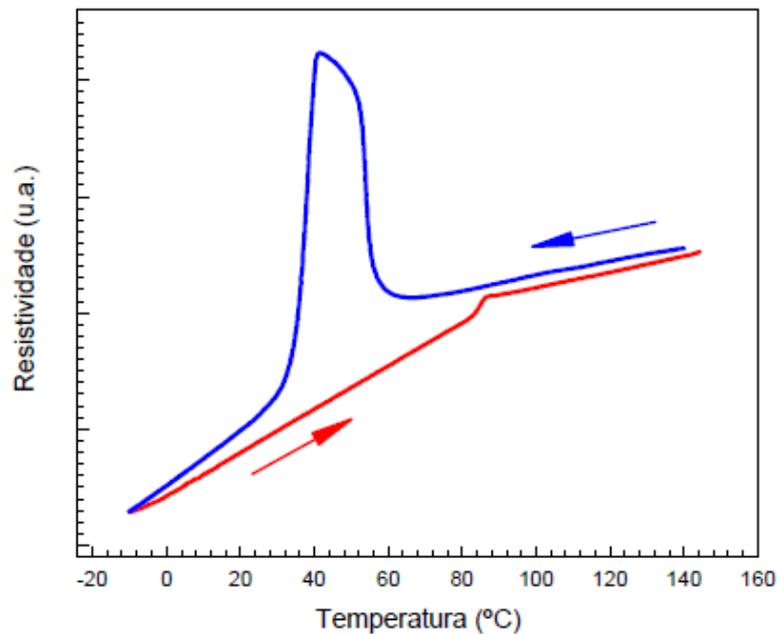


**Figura 17 - Exemplo de curva DSC da liga Nitinol.**  
Fonte: Adaptado de Sashihara (2007).

No resfriamento, o primeiro pico exotérmico é decorrente da transformação da fase austenítica para romboédrica. Posteriormente, o segundo pico exotérmico é resultado da transformação da fase romboédrica para martensítica. No aquecimento o comportamento de ambas as curvas, aumento suave da resistividade e pico endotérmico revelam a transformação reversa de uma única etapa, da fase martensítica para austenítica (SASHIHARA, 2007).

#### 2.8.8. Ensaio de Resistividade elétrica

Outra maneira amplamente utilizada nos primórdios dos estudos das ligas com memória de forma para a determinação das temperaturas de transformação foi a medida da resistividade elétrica da liga. Com o aumento ou diminuição da temperatura, tem-se o surgimento de picos na análise, que caracterizam a mudança de fase. O resultado que pode ser obtido por essa análise pode ser visto como exemplo na Figura 18 (VILLARINHO *et al.*, 2010)



**Figura 18 - Variação da resistividade elétrica em função da temperatura.**  
**Fonte: Braz Fernandes, Fava Gaspar, et al. (2010)**

## 2.9. PROCESSAMENTO

A utilização do Nitinol como material base em diversas aplicações é crescente, principalmente quando estamos falando em dispositivos médicos. Assim, é importante compreender os processos de fabricação e qual efeito esses acarretarão no desempenho final da liga (RUSSEL; PELTON, 2001).

As propriedades do Nitinol são sensíveis à composição química inicial, o que torna a principal dificuldade em seu processamento. A norma ASTM F2063-00 indica alguns teores máximos de impurezas permitidos nas ligas Nitinol voltadas para aplicações biomédicas. A contaminação desses elementos, além de fragilizar o material nas etapas de processamento a frio, faz com que a liga não exiba as propriedades com a eficiência desejada (SASHIHARA, 2007).

Um exemplo da influência dos contaminantes é a dos elementos carbono e oxigênio, que podem afetar as temperaturas de transformação, podendo resultar em um deslocamento de aproximadamente 100°C na mesma. Quando a concentração

de oxigênio excede 0,045%at, ocorre a formação de uma mistura eutética de NiTi e um óxido de  $Ti_4Ni_2O$ , que leva a uma diminuição do teor de titânio na matriz, reduzindo a temperatura de  $M_s$ . No caso da presença de carbono, também há a redução de titânio na matriz devido à formação de TiC, fragilizando o material. Com a evolução dos processos de produção, já é possível a obtenção de teores entre 0,007% e 0,016% de carbono e oxigênio respectivamente, evitando problemas futuros (SANTOS, 2006).

O processo de fabricação da liga Nitinol consiste basicamente de cinco etapas: fusão/lingotamento; forjamento/laminação a quente; trabalho a frio; conformação para a forma final e tratamento térmico para obter o efeito de memória de forma ou superelasticidade (SASHIHARA, 2007).

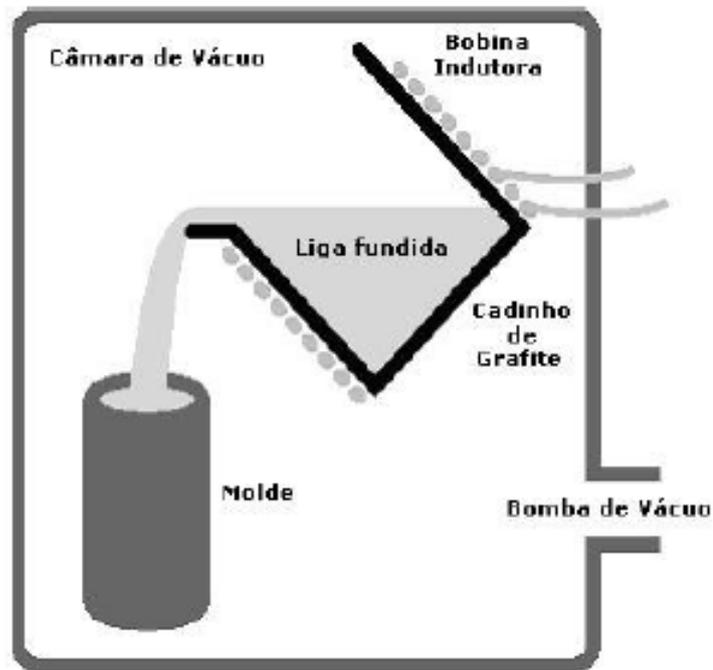
### **Fusão/Lingotamento**

Devido a problemas relacionados à contaminação de elementos indesejáveis, o método de fusão da liga e a matéria prima devem ser selecionados cuidadosamente para garantir um alto grau de pureza do Nitinol. A fusão da liga deve garantir a mistura do material, assegurando sua homogeneidade e uniformidade nas propriedades finais do lingote (RUSSEL; PELTON, 2001).

A atmosfera de fusão deve ser controlada visando garantir a pureza dos lingotes, assim todos os processos de fusão devem ser realizados em vácuo ou em atmosfera inerte. O titânio contido na liga é extremamente reativo na temperatura de fusão da liga (1300°C), logo, as propriedades do lingote e a composição química requerida não seriam atingidas caso a fusão fosse realizada em atmosfera reativa. Os dois métodos mais comuns de fabricação do Nitinol são: Vim (*Vaccum Inducion Melting*) e VAR (*Vaccum Arc Remelting*) (WIGGERS, 2007).

O processo VIM, que está esquematizado na Figura 19, consiste em agrupar todos os elementos constituintes da liga em um cadinho eletricamente condutor em uma câmara de vácuo e aquecer o cadinho através de indução elétrica. Uma vez fundidos os constituintes, o campo de indução movimenta o material fundido completamente, resultado na homogeneidade do material fundido. A homogeneidade é confirmada nos lingotes, onde uma variação de dois graus nas temperaturas de transformação é permitida. A fusão pelo método VIM pode ser

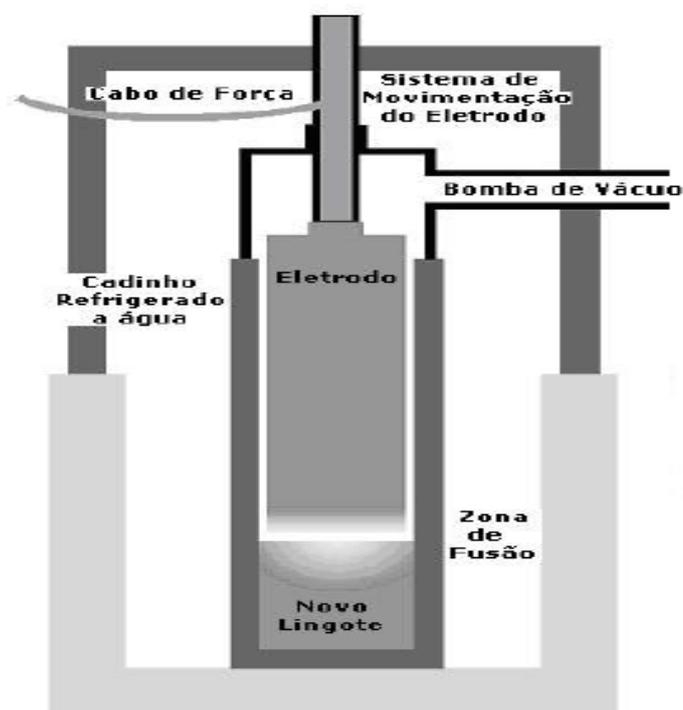
utilizada na produção de lingotes com faixas variadas de pesos. A principal desvantagem do VIM é a contaminação do lingote por uma pequena quantidade de carbono oriunda do cadinho de grafite. Níveis de carbono de 300 a 700 ppm são comuns na produção do Nitinol através deste processo (RUSSEL; PELTON, 2001).



**Figura 19 - Ilustração esquemática do processo VIM**  
Fonte: Russel (2001)

No processo VAR, mostrado na Figura 20, a matéria-prima é inicialmente compactada em uma pré-forma na qual será utilizada como eletrodo consumível. Um arco elétrico é inicialmente disparado entre o eletrodo e o fundo do cadinho, onde um determinado valor de corrente é aplicado continuamente causando a fusão contínua do eletrodo. O metal fundido é armazenado em um cadinho de cobre e resfriado a água, dificultando a contaminação do metal pelo material do cadinho. Em consequência disto, a fusão pelo processo VAR possibilita a obtenção de um alto grau de pureza no material, com teor de carbono inferior a 200ppm. A desvantagem deste método é a falta de homogeneização da liga provocada por este tipo de processo de fusão, pois não há uma mistura completa de todo o material fundido. Frequentemente é necessário fundir o Nitinol por um determinado número de vezes

para adquirir um razoável grau de mistura. Na maioria dos casos, o lingote é cortado em pequenos pedaços e é reagrupado em diferentes configurações no eletrodo passando novamente pelo processo de fusão por descarga elétrica com o intuito de obter-se um grau adequado de mistura. Este processo pode tornar-se muito oneroso e não proporcionar uma mistura ideal quando comparada ao processo VIM. O processo VAR é frequentemente utilizado para refinar os lingotes produzidos através do VIM (WIGGERS, 2007; RUSSEL; PELTON, 2001).



**Figura 20 - Ilustração esquemática do processo VAR**  
**Fonte: Russel (2001)**

Outros processos de fusão como fusão em arco não consumível, fusão por feixe de elétrons e fusão por plasma são usados em escalas experimentais. Esses processos vêm sendo adaptados para escalas industriais por permitirem a fabricação de ligas com baixíssimo teor de contaminantes e melhor controle de composição, podendo até adicionar outros elementos à liga (SASHIHARA, 2007).

## **Metalurgia do Pó**

Visando um controle preciso da microestrutura e composição, a metalurgia do pó se mostra uma solução para esse problema. Trata-se de um processo metalúrgico de fabricação de peças que se distingue dos processos convencionais pelas seguintes características: a utilização de pós metálicos e não metálicos como matérias primas; ausência de fase líquida ou presença apenas parcial durante o processo de fabricação; produção de peças definitivas ou praticamente definitivas, dentro de tolerâncias muito estreitas, geralmente sem necessidade de operações de usinagem posteriores ou de qualquer outro tipo de acabamento; obtenção de peças em grandes séries, tornando o processo altamente competitivo em relação aos processos convencionais; controle mais apurado de composição que afeta nas temperaturas de transformação (CHIAVERINI, 2001).

Quando tratamos da metalurgia do pó para a liga Nitinol, uma das dificuldades é a tendência de formação de fases intermetálicas, tais como  $NiTi_2$  e  $NiTi_3$ , que não apresentam memória de forma. Outra consequência negativa é a alta reatividade do titânio e a presença quase certa do oxigênio, o que pode gerar a formação de óxidos que são indesejáveis na estrutura (MICHELON, 2006).

A metalurgia do pó permite a obtenção de materiais porosos e estudos mostram que o Nitinol poroso recentemente tem atraído atenção em aplicações como material de implante. Os materiais com porosidade na faixa de 30-70% e o tamanho de poro de 60-100  $\mu m$  foram sintetizados por sinterização do Níquel e Titânio a temperaturas de pós elementares, com a presença da fase líquida (WU, 2001).

## **Conformação Mecânica**

Para a confecção de fios e demais dispositivos, as ligas Nitinol são fundidas em lingotes, ou pré-conformadas pela metalurgia do pó, e posteriormente são submetidas a outros tipos de conformação (KNEWITZ *et al.*, 2008).

Para adquirir o balanço final entre propriedades físicas e mecânicas requeridas na maioria das aplicações, as etapas de conformação a quente são seguidas por uma série de etapas de conformação a frio. O processo de

conformação mecânica a frio tem como objetivo fornecer o perfil final do produto, o acabamento superficial, o refinamento da microestrutura e as propriedades mecânicas do material (RUSSEL; PELTON, 2001).

Ligas de Nitinol são usualmente conformadas a frio a um percentual de 30 a 50% de redução da espessura, antes de passarem pela etapa de recozimento. Uma série de etapas de conformação a frio e recozimento são realizadas até o produto atingir a sua forma final (WIGGERS, 2007).

O trabalho a frio para o Nitinol é bastante desafiador, pois a liga endurece rapidamente com o trabalho a frio. Exige reduções múltiplas e frequente recozimento interpasso na temperatura de 600-800°C até que a dimensão final seja obtida (WU, 2001).

Após a fabricação do lingote, a microestrutura do Nitinol deve ser refinada através do processo de conformação mecânica para obtenção das propriedades desejadas. A microestrutura fundida da liga exibe uma ductilidade muito baixa, não apresentando memória de forma e superelasticidade. Essas deficiências são alteradas após a etapa de conformação mecânica a quente do lingote, modificando-se a estrutura do Nitinol e a forma do lingote. O processo de conformação a quente dependerá da forma final do produto, permitindo a utilização de técnicas como forjamento por pressão, forjamento rotacional, extrusão, laminação e estampagem. A conformação a quente é tipicamente processada a temperaturas que se encontram na faixa de 600°C a 800°C (WIGGERS, 2007).

### **Extrusão**

A extrusão caracteriza-se por forçar um tarugo, ou *billet*, normalmente aquecido a fluir através de uma matriz com a forma desejada. Uma grande diversidade de geometrias especiais pode ser produzida por extrusão em uma maneira rápida e econômica com grande precisão dimensional e com pouca ou nenhuma necessidade de operações de usinagem e acabamento superficial posterior. A versatilidade deste método pode ser estendida através da combinação de processos de trefilação e forjamento (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013).



**Figura 21 - Billet de Nitinol.**  
**Fonte: Michelin (2006)**

Para a extrusão do Nitinol a quente utiliza-se um tubo de cobre envolto no *billet* para evitar que ocorra interação entre o Nitinol e as ferramentas, devido à alta afinidade entre estes materiais. O aço AISI H19 é utilizado para a confecção de matrizes, o AISI H13 para punções e no caso de insertos, usa-se a liga Stellite HS21. A temperatura de aquecimento das ferramentas fica ao redor de 460°C, enquanto que o *billet* fica na faixa de 850°C a 950°C (MICHELON, 2006).

### **Trefilação**

A trefilação é uma das mais antigas operações de conformação e possui uma grande aplicação industrial. Este processo permite excelente acabamento superficial e tolerâncias dimensionais muito fechadas, podendo ser obtidos em produtos longos com seções transversais constantes. Na trefilação, um produto previamente processado é puxado através de uma matriz ou fieira, a uma velocidade relativamente alta (MICHELON, 2006).

Os fios de Nitinol podem ser trefilados facilmente em pequenos diâmetros, embora haja a retenção de óxidos superficiais, porém esse fato não altera o processo. Os lubrificantes utilizados com êxito para a trefilação desses fios incluem estearato de sódio, dissulfeto de molibdênio, lubrificante de grafite em água e lubrificantes a base de petróleo. Tubulações de Nitinol, embora difíceis de serem fabricadas, são feitas em escala comercial. Tubos pequenos, como 0,25mm de diâmetro externo, são produzidos por trefilação ao longo de um mandril não deformável (MICHELON, 2006).

Um importante fator a ser considerado na trefilação do Nitinol é o retorno elástico que ocorre após o processo. No caso de tubos, alguns resultados experimentais demonstram que o retorno elástico pode ficar entre 1 a 4% do diâmetro inicial após a operação de trefilação sem *plug* e de 3 a 6% no caso de *plug* com haste. Estes valores são aumentados após o recozimento (700°C por trinta minutos e após o resfriamento ao ar) podendo ficar entre 3 a 7% no caso sem *plug* e 8 a 9% no caso de *plug* com haste. Estes resultados são similares no caso de trefilação em fios Nitinol (MICHELON, 2006).

Embora a superelasticidade do Nitinol apresente uma significativa recuperação elástica quando deformada em ambos os estados, trabalhados e tratados termicamente a frio, a liga é dificilmente conformada a temperatura ambiente. Uma deformação elevada do Nitinol superelástico induz a martensita e, portanto, afeta as propriedades mecânicas e de transformação (WU, 2001).

### **Usinagem**

Embora seja difícil e proporcione um desgaste significativo da ferramenta, o Nitinol pode ser usinado com técnicas convencionais, tais como fresa, torneamento e furação. Ferramentas de metal duro com lubrificante clorado são recomendadas para estas operações. Processos abrasivos como a moagem, lixamento e corte por jato d'água com partículas abrasivas são utilizados com êxito para o Nitinol. Usinagem a laser, usinagem por eletroerosão e processos de corrosão fotoquímicos são usados para fabricar componentes de Nitinol como *stents*, *brackets* e filtros. Em particular, a usinagem a laser de Nd:YAG se tornou a preferida para a fabricação de *stents* tubulares (WU, 2001).

### **Solda**

A solda em Nitinol tem sido realizada com sucesso utilizando o laser de CO<sub>2</sub>, solda TIG (*Tungsten Inert Gas*) e soldagem por resistência, sob Ar, He ou outra atmosfera protetora. A degradação da resistência à tração e a resistência à deformação permanente foi notada principalmente na zona afetada termicamente. No processo a laser Nd:YAG, foi preservado 75% da resistência a tração do metal

de base e foi mantida uma deformação permanente inferior a 0,2% depois de uma deformação de 7% de um espécime superelástico de solda, que parece sofrer menor degradação térmica. O uso de um preenchimento consumível de metal na solda por resistência ajuda a reduzir o risco e aumenta a força de junção (WU, 2001).

### **Tratamento Térmico**

O tratamento térmico das ligas metálicas na teoria pode parecer muito simples e direto, porém existem alguns pequenos detalhes que podem tornar a compreensão do processo um pouco difícil. A dificuldade se origina quando visamos realizar vários objetivos simultâneos em ligas Nitinol. Há uma série de objetivos que podem ser desejados com o tratamento térmico dessas ligas, porém, em alguns casos esses tratamentos podem ser conflitantes, podendo ser necessário a alteração do método de fabricação.

O processamento do Nitinol, como mostrado acima, necessita de etapas sucessivas de conformação, que envolvem grandes deformações no material, especialmente em processos como a trefilação e a laminação. Essa deformação elevada faz com que o Nitinol endureça rapidamente e perca grande parte das suas propriedades intrínsecas, como a capacidade de recuperar deformações (RUSSEL; PELTON, 2001).

O recozimento irá proporcionar o fenômeno de memória de forma e a superelasticidade, contudo esse tratamento causará a diminuição da tensão de escoamento. O conflito entre a quantidade de deformação e os parâmetros de tratamento térmico reflete na necessidade de se atingir um ponto ótimo de combinação dessas duas etapas de processamento do Nitinol. O recozimento é recomendado após o material ser submetido a deformações de 30% a 40%. Esse tratamento é realizado em temperaturas entre 700°C e 800°C, com tempo variável entre 5 a 15 minutos nessa faixa de temperatura.

Este tratamento térmico faz com que ocorra um rearranjo das discordâncias que foram inseridas no material durante a conformação a frio e que impediam a mobilidade dos contornos de macla. As discordâncias são rearranjadas, e posicionadas de tal forma que originem subcontornos de grão, constituindo uma

estrutura de células livres de discordâncias, permitindo a movimentação dos contornos de macla (WIGGERS, 2007).

O tratamento térmico mais utilizado para as ligas Nitinol após o seu processo completo é o de envelhecimento, pois através deste é que são ajustadas as temperaturas finais de transformação de fase. Esse tratamento não é tão simples quanto parece, pois dependendo da variação composicional da liga a resposta será distinta. Para ligas com composição muito próxima da equiatômica (50% Ni- 50% Ti), verifica-se que quanto maior a temperatura do envelhecimento, maior a temperatura de transformação de fase. Já para as ligas com alto teor em Níquel, um aumento na temperatura de envelhecimento gera temperaturas de transformação mais baixas, devido às menores precipitações (RUSSEL; PELTON, 2001).

Durante o tratamento térmico de envelhecimento, a liga Nitinol se decompõe em uma sequência de compostos estáveis, que são definidos em função de algumas variáveis como tempo e temperatura de tratamento. Ao realizar esse tipo de tratamento é necessário saber quais precipitados se necessita obter, como por exemplo: se visamos a memória de forma, o precipitado a ser conseguido é o  $Ni_4Ti_3$ , se buscamos um aumento na resistência mecânica, os precipitados  $Ni_{14}Ti_{11}$   $Ni_3Ti_2$  e  $Ni_3Ti$  são preteridos (WIGGERS, 2007).

O tratamento térmico de envelhecimento é totalmente dependente do tempo, e como discutido acima, da composição da liga. Geralmente utilizam-se temperaturas na faixa de 400°C a 600°C, com intervalos de tempo variados.

Devido ao Nitinol se tratar de uma liga termicamente ativada, a sua forma final pode ser definida com a realização de outro tratamento térmico. Para isso, é utilizado o método de fixação da forma, onde a liga é engastada e exposta a temperaturas entre 450°C e 550°C durante alguns segundos. Após a liberação mecânica e o resfriamento do componente, a forma desejada pode ser obtida. Esse método é muito utilizado por dentistas na moldagem de arcos ortodônticos à arcada dentária do paciente (RUSSEL; PELTON, 2001).

Outros tratamentos térmicos como a têmpera e tratamentos superficiais podem ser encontrados na literatura, porém o envelhecimento e o recozimento são mais recorrentes devido à restauração dos fenômenos de memória de forma (RUSSEL; PELTON, 2001).

## 2.10. APLICAÇÕES

A liga Nitinol possui várias características que faz dela um material interessante para vários campos de aplicações, desde aplicações estruturais, aplicações como atuadores eletrônicos ou mecânicos, biomateriais, dentre outros campos. As aplicações em larga escala começaram na década de 70 em acoplamentos hidráulicos de aviões F14, navios e submarinos e posteriormente em antenas de satélites e fios ortodônticos. Para melhor apresentação, as aplicações serão divididas em duas classes: aplicações na área biomédica e aplicações fora da área biomédica (SASHIHARA, 2007).

### 2.10.1 Aplicações na área biomédica

O movimento em direção da cirurgia menos invasiva faz com que técnicas sejam executadas em um percentual maior da população, resultando em necessidades de intervenções cirúrgicas mais avançadas. O desempenho favorável do Nitinol na indústria biomédica se dá principalmente por duas características: a memória de forma e a superelasticidade. Juntamente com essas propriedades, a liga exibe uma excelente biocompatibilidade (HENDERSON; NASH; DEMPSTER, 2011).

A liga de Nitinol, pelas suas características específicas, têm tido ampla aplicação na área da bioengenharia. Podem-se ressaltar os arcos de fechamento de espaço dentário, *brackets* ortodônticos, *stents* endovasculares, fios para conectar partes ósseas, fixação intramedular, agulhas cirúrgicas, estiletes, cateteres, filtros cirúrgicos para prevenir embolia pulmonar, tecido de correção e ancoragem óssea, instrumentos de cirurgia nasal, diafragmas artificiais, dentre outros (CAMPISTA, 2005).

Provavelmente, o exemplo mais encontrado nas literaturas para aplicação da liga Nitinol é a produção de fios ortodônticos utilizados para correção da arcada dentária. Essa liga recebeu destaque na ortodontia por proporcionar forças mais leves e constantes ao longo do tratamento ortodôntico, uma característica desejável

para que se evitem danos ao tecido periodontal do paciente. Outras vantagens são menores tempos de tratamentos e menor desconforto para o paciente.

A elevada elasticidade da liga Nitinol permite que os arcos desta liga sejam manipulados e dobrados com grande facilidade durante o manuseio, e encaixem nos *brackets* sem se deformarem plasticamente. Além disso, a energia armazenada da região de deformação elástica dessa liga, neste caso revelada pela propriedade de resiliência, é consideravelmente maior que a do aço inoxidável o que reflete um maior trabalho disponível para mover o dente e conseqüentemente uma menor necessidade de troca de arcos (REIS, 2001).

A camada de passivação formada por óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), discutida na seção 2.6, pode ser dissolvida pelo contato com flúor gel acidulado, utilizado como profilaxia odontológica, logo os tratamentos realizados com arcos Nitinol devem fazer o uso de enxaguantes bucais sem flúor (BUCCI; CÂNDIDO ; PONCIANO, 2003).

Uma aplicação para o Nitinol, no campo da biocompatibilidade, é na confecção de próteses que auxiliam em tratamentos traumáticos, como por exemplo o grampo de *Judet*. Esses componentes são órteses inseridas no paciente, no intuito de tratar uma lesão torácica. Geralmente esses grampos são inseridos nas costelas do paciente, e até então se tinha um grande problema para se colocar essas órteses, devido aos materiais disponíveis. As ligas Nitinol, graças ao efeito de memória de forma resolvem esse problema, visto que a liga, antes de entrar em contato com o corpo e ser “aquecida” é extremamente maleável (MATINS *et al.*, 2009).

Os *stents* em Nitinol constituem uma das aplicações mais encontradas para essa liga. Trata-se de um pequeno tubo expansível que é colocado dentro da artéria, com o objetivo de mantê-la aberta, evitando a obstrução da mesma, o que poderia causar a diminuição ou o interrompimento do fluxo sanguíneo. Eles têm uma forma pré-definida para a configuração aberta, comprimidos em um cateter e em seguida empurrados para fora do cateter, deixados para expandir contra a parede do vaso. Tipicamente o *stent* é produzido por volta de 10% maior que a artéria a ser introduzido, de modo a assegurar sua ancoragem no local. Estes dispositivos são fabricados em uma malha ou fios soldados, cortados a laser ou fotogravados em

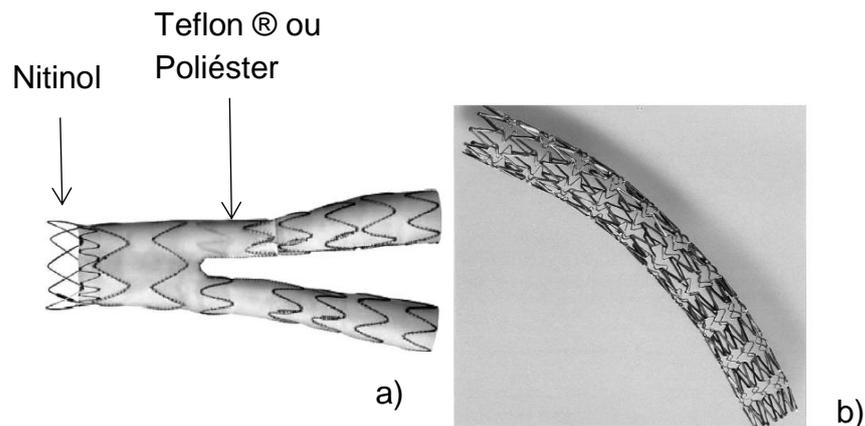
folhas. Os dispositivos preferenciais são os cortados a laser, sem soldas ou sobreposições (DUERIG; PELTON; STOECKEL, 1999).

Utilizar o Nitinol para a fabricação de *stents* significa utilizar um material que oferece características superiores quanto a memória de forma e superelasticidade. Os *stents* auto-expansores em Nitinol têm provado reduzir a extensão do recuo arterial em comparação com os procedimentos da angioplastia e proporcionar uma alternativa menos invasiva para o tratamento dessa doença (AZAOUZI *et al.*, 2013).

Um dos problemas associados à colocação do *stent* é uma restenose, fenômeno que gera o crescimento de um tecido através do *stent*, criando um bloqueio à corrente sanguínea. De modo a suprir essa deficiência, foi desenvolvida uma estrutura com material de enxerto, que é composto pela armação em Nitinol e o enxerto em politetrafluoretileno ou em poliéster. Esse *stent* enxertado pode ser visto na Figura 22 (MORGAN, 2004).

Nos dias atuais, o termo *stent* é reservado para dispositivos usados como substrato para preparar a passagem de lumens tubulares, como o esôfago, duto biliar, vasos sanguíneos, carótida e artérias femurais. O *stent* nos sistemas cardiovasculares é frequentemente utilizado como sequência de uma angioplastia, procedimento no qual um balão é colocado na artéria e expandido. Com a colocação do *stent* na artéria danificada, observa-se um aumento imediato no fluxo sanguíneo (DUERIG; PELTON; STOECKEL, 1999).

Outra aplicação do Nitinol na área médica é no controle de natalidade permanente *Essure*®. O seu funcionamento envolve a inserção de uma serpentina de Nitinol superelástico nas trompas de falópio. Ao longo de 12 semanas, um tecido cresce nessa serpentina e atua como uma barreira física. Trata-se de uma aplicação muito interessante, pois trabalha na contração do *stent*, visando bloquear a passagem pelo tecido em crescimento. Esse dispositivo tem eficácia comprovada de 99,8% de sucesso na prevenção da gravidez após dois anos de implante (MORGAN, 2004).



**Figura 22 - a) Stent com enxerto de poliéster; b) Stent não enxertado.**  
**Fonte: Morgan (2004)**

Outros dispositivos podem ser citados como o Homero Mamalok®, que consiste em um dispositivo para detecção do câncer de mama, utilizado por radiologistas para o diagnóstico da doença. Também está disponível o sistema de oclusão da comunicação intra-arterial, que permite a oclusão não cirúrgica de buracos na parede arterial do coração com diâmetros compreendidos entre 20 a 35 mm. O filtro de veia cava Simon é outro exemplo de aplicação do Nitinol na área médica.

Fios guia também são produzidos em Nitinol, de modo a explorar sua superelasticidade, evitando a torção do fio em curvas agudas e junções nos vasos sanguíneos. Esses fios possuem maior resistência à torção que os aços inoxidáveis, auxiliando na capacidade de manobra através dos vasos sanguíneos (TOWHIG *et al.*, 2014).

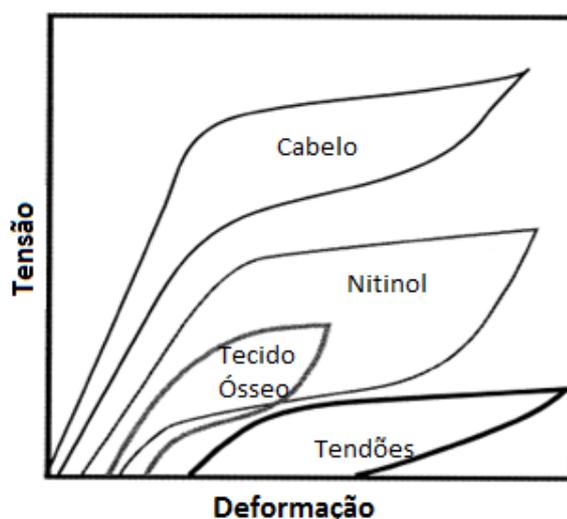
Os radiologistas, tradicionalmente, têm empregado a passagem desses fios guia como cateteres nas artérias e veias, como um teste puramente diagnóstico, conhecido como cateterismo. Essa abordagem teve sucesso por se tratar de um exame eficiente e minimamente invasivo. Com o avanço das técnicas de ressonância magnética, raios x e fluorescência, esse diagnóstico evoluiu, porém com a liga Nitinol ainda presente como cateter.

Algumas características requeridas por esse tipo de aplicação, e que são muito bem cumpridas pelo Nitinol, são a recuperação de altas deformações e boa resistência à torção.

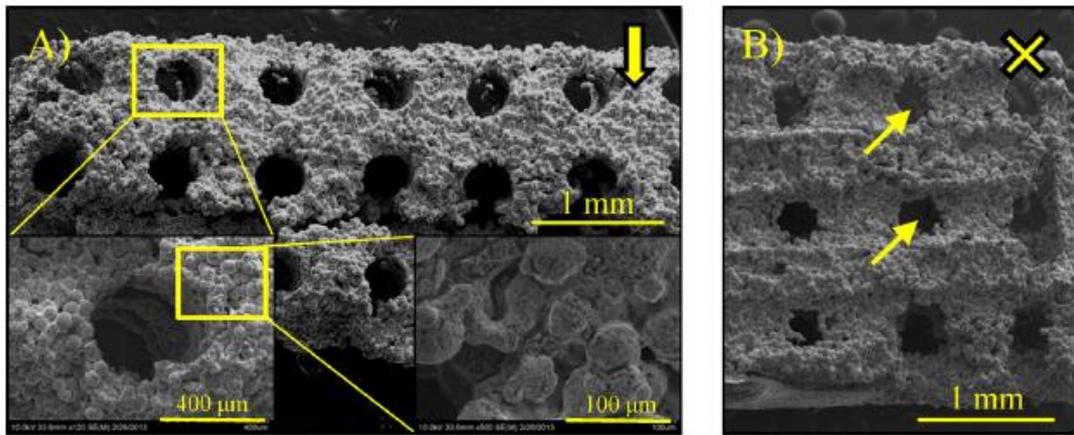
Outra característica importante do Nitinol, em comparação ao aço inoxidável (material pioneiro nessa aplicação), é a baixa sensibilidade do primeiro à ressonância, o que produz uma imagem mais limpa e mais nítida (MORGAN, 2004).

Estruturas porosas de Nitinol vêm sendo amplamente utilizadas como implantes ósseos devido à sua excelente biocompatibilidade, recuperação pelo efeito de memória de forma e devido às propriedades mecânicas que são próximas ao comportamento do tecido ósseo, como pode-se observar na Figura 23. A porosidade interconectada em implantes ósseos permite o transporte de fluidos dentro de uma estrutura para integração óssea. Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para criar estruturas porosas de Nitinol com o controle de algumas variáveis tais como forma, fração volumétrica e distribuição da porosidade (BEWERSE; BRINSON; DUNAND, 2014).

Os implantes podem ser de quadril, espaçadores de ossos, placas de crânio, dentre outros. Uma técnica de dissolução de um substrato tridimensional feito em aço inoxidável, proporcionou a estrutura porosa que pode ser vista na Figura 24. Esse corpo compactado será sinterizado para dar origem ao implante ósseo comentado acima (BEWERSE; BRINSON; DUNAND, 2014).



**Figura 23 - Comparação do comportamento mecânico do Nitinol em relação a alguns tecidos do corpo humano.**  
**Fonte: Adaptado de Duerig e Pelton (1999)**



**Figura 24 - Estrutura com porosidade interconectada a base de Nitinol para implantes.**  
**Fonte: Adaptado de Bewerse e Dunand (2014)**

### 2.10.2. Aplicações fora da área biomédica

Nas aplicações fora da área biomédica observa-se a versatilidade proporcionada pelo conjunto de propriedades do Nitinol. Aplicações como armações de óculos e de *soutiens*, antenas para telefones celulares, arcos para *headphones*, armações de vestidos de noiva, lustres para lâmpadas, dentre outras.

Dispositivos atuadores, que agem na verdade como sensores no caso de incêndio, como é o caso do atuador *Proteus-Link* que substituiu os links sensíveis ao calor. Essas ligas também podem atuar como um componente para disjuntores, no qual uma força compressiva pode atuar em hastes de Nitinol.

Existe um grande interesse militar para absorção de choque no material do colete, assim como placas de proteção em tanques de guerra, uma vez que a alta amplitude de tensão, combinada com um único impacto permite as condições ótimas das ligas com memória de forma para o amortecimento (HUMBEECK, 1999).

Armações para óculos com propriedades superelásticas são outro exemplo de aplicação do Nitinol. Essas armações podem ser torcidas em ângulos de até 180°, sem deformação permanente, porém, o mais importante, as armações proporcionam um conforto ao paciente, pois não pressionam o óculos contra a sua cabeça (DUERIG; PELTON; STOECKEL, 1999).

Segundo Song e colaboradores, embora a maioria das aplicações de ligas com memória de forma em estruturas civis ainda esteja em fase de teste, alguns têm sido implementadas para aplicações práticas com resultados eficazes, como por exemplo na basílica de São Francisco de Assis, na Itália, onde algumas colunas são feitas em Nitinol. O uso de ligas de memória de forma para o controle passivo da estrutura, baseia-se na capacidade de amortecimento da liga, que representa sua capacidade de dissipar energia de estruturas mecânicas sujeitas a cargas dinâmicas de vibração. Essa capacidade se dá pela reorientação martensítica que atua na absorção de impactos (SONG; MA; LI, 2006).

Jani e colaboradores (2013) citam várias referências para aplicações das ligas Nitinol em quatro grandes campos. No campo automobilístico é possível encontrar componentes do radiador, anéis do pistão, controle de transmissão, válvulas, atuadores, dentre muitas outras aplicações. Na área aeroespacial, componentes da asa e turbina de aviões, assim como atuadores e controladores em naves espaciais podem ser produzidos em ligas Nitinol. Na área da robótica, os atuadores predominam as aplicações (JANI *et al.*, 2013).

Como visto, a liga Nitinol não se restringe apenas a aplicações médicas, ampliando o seu campo de atuação, de modo a aperfeiçoar produtos já existentes no mercado, ou então abrindo as portas para produtos a serem desenvolvidos.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

Os fios Nitinol utilizados neste trabalho possuem três especificações distintas, sendo um deles de origem importada, com  $0,7 \pm 0,05$  mm de diâmetro, outro de origem nacional, modelo Thermoplus<sup>®</sup>, processado e distribuído pela Morelli Ortodontia, com 0,50 mm de diâmetro e um terceiro, modelo Superelástico, também fabricado pela Morelli Ortodontia, com 0,45 mm de diâmetro. Todos os fios foram utilizados como recebido.

## 3.2 Métodos

### Densidade

Para a determinação da densidade relativa por picnometria utilizou-se um picnômetro de 10mL e da balança analítica *Bioscale* 2204, com precisão de 0,1 mg, de acordo com o seguinte procedimento: as amostras foram cortadas em pequenos fragmentos, de modo que pudessem ser colocadas no picnômetro, pesadas, e seguiu-se o procedimento padrão da picnometria: mediu-se a massa do picnômetro vazio, em seguida a massa do picnômetro com amostra, depois a massa do picnômetro apenas com água e por fim, a massa do picnômetro com a amostra e água. Com esses valores utilizou-se a Equação 1 para o cálculo da densidade. Após a realização de cada medida, o picnômetro era lavado com água destilada e álcool etílico e submetido à secagem na estufa para a realização de novas medidas.

### Tração

Para o ensaio de tração foi utilizada a máquina universal de ensaios *Shijin* modelo WDW 100E, que possui uma célula de carga de 100 kN, com adaptações nos mordentes para fixação e realização do ensaio. Essa adaptação foi realizada com auxílio de mandris de 3/8", adaptados com hastes que foram fixadas nos mordentes da máquina de ensaio, como mostrado na Figura 25. A área de contato máxima entre o mandril e o fio é de 198,96 mm<sup>2</sup>.

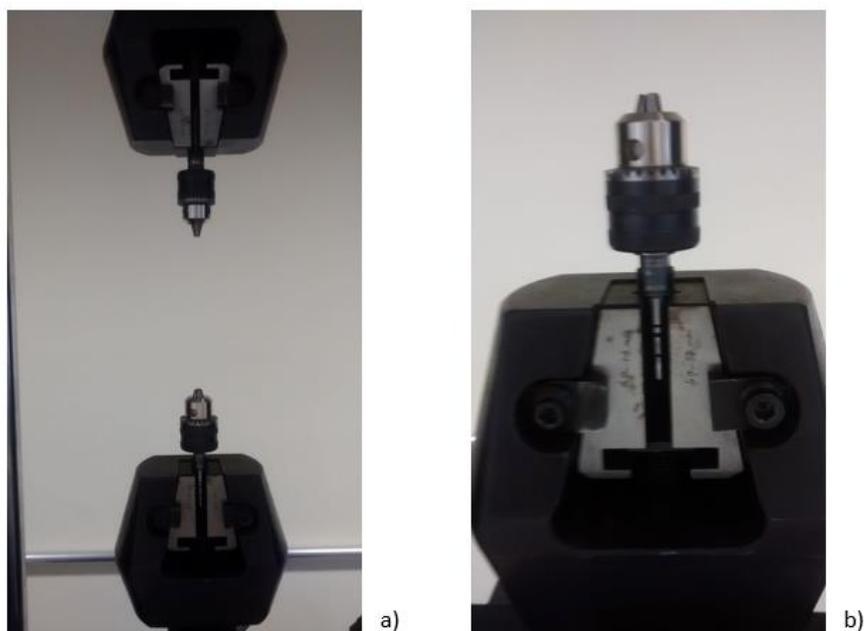


Figura 25 - Adaptação dos mandris no mordente da máquina de ensaios: a) visão geral; b) visão ampliada de um dos mordentes.

Seis fragmentos da amostra importada como recebidos foram cortados com um comprimento útil de 53 mm entre as garras, identificados de acordo com o Quadro 2:

Amostra	Descrição
AIM1	Amostra 1 com mandril adaptado
AIM2	Amostra 2 com mandril adaptado
AIM3	Amostra 3 com mandril adaptado
AIP4	Amostra 4 com mordente plano
AIP5	Amostra 5 com mordente plano
AIP6	Amostra 6 com mordente plano

Quadro 2 - Amostras utilizadas no ensaio de tração.

Para esse ensaio foi assumido taxas de deformação de 0,5 mm/min, conforme utilizado em referências anteriores. Nas primeiras medidas, os fios foram fixados nos mandris em suas extremidades, e nas medidas posteriores, os fios foram fixados nos mordentes planos da máquina de ensaios. O ensaio foi realizado até a ruptura do material. As adaptações nos mordentes e a utilização das garras planas

foram necessárias devido à pequena quantidade de material disponível para a análise, o que inviabilizava realizar os procedimentos segundo a norma para ensaios em fios.

## Dureza

Para a determinação da dureza do material, em função das dimensões disponíveis, foram realizados ensaios de microdureza *vickers* no microdurômetro Future Tech FM-800. O ensaio de dureza foi realizado nas amostras Importada, Superelástica e Thermoplus, seguindo a mesma metodologia: as amostras foram embutidas em baquelite (curada em 175°C), de modo a proporcionar uma ancoragem mecânica à amostra durante o ensaio. Foram realizadas cinco indentações em cada amostra, com uma carga de 500 gf durante cinco segundos. As diagonais do indentador eram calculadas com auxílio do software presente no microdurômetro e as medidas eram automaticamente calculadas.

## Microscopia

Para a realização das análises microestruturais, as amostras Importada e Thermoplus foram preparadas seguindo o procedimento padrão para observação metalográfica: primeiramente ocorreu o polimento das amostras, através de lixas abrasivas com granulometria de 100, 220, 600, 800 e 1200 grãos/cm<sup>3</sup>, com polimento em suspensão de partículas de alumina com diâmetro médio de 0,3 µm.

Após o polimento, as amostras foram atacadas durante 60 segundos por uma solução ácida contendo os ácidos fluorídrico e nítrico, na proporção de 1:1 e água destilada. Tendo em vista a dificuldade na obtenção do ácido fluorídrico comercial, foi analisada a viabilidade de um condicionador ácido para porcelanas, denominado comercialmente Condac Porcelana, como fonte alternativa para o ácido fluorídrico. Os volumes utilizados de cada reagente na solução podem ser visto na Tabela 2:

**Tabela 2 - Volumes das soluções para ataque metalográfico**

<b>Amostra Thermoplus</b>	<b>Amostra Importada</b>
2,0 mL de Condac Porcelana	10 mL de Ácido Fluorídrico
0,3 mL de Ácido Nítrico	1,53 mL de ácido Nítrico
1,7 mL de Água	10,46 mL de Água

Após o ataque com a solução ácida, as amostras foram visualizadas no microscópio óptico Carl Zeiss, com aumento de 50X, 100X, 200X, 500X e 1000X.

#### Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As temperaturas de transformação foram determinadas por ensaios DSC (*Differential Scanning Analysis*) da marca *Shimadzu* DSC-60, com fluxo de nitrogênio em 20mL/min. As amostras foram cortadas em pequenos fragmentos de modo a se ajustarem à dimensões dos cadinhos padrão do equipamento. Após o corte, as amostras eram limpas em álcool etílico, pesadas na balança analítica, com massas variando entre 5 mg a 26 mg, acomodadas no cadinho de alumínio e submetidas ao ensaio. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram de 10°C/min e 20°C/min, partindo da temperatura ambiente (entre 14°C a 20°C), até temperaturas finais de 100°C, 150°C e 300°C.

No intuito de observar os picos de transformação na amostra importada, foram submetidos a tratamento térmico dois fragmentos. Um dos fragmentos foi submetido a uma têmpera, com aquecimento até 510°C, com um patamar isotérmico por 30 minutos e subsequente resfriamento em água, e o outro fragmento foi submetido a um envelhecimento, com o mesmo aquecimento de 510°C, com o patamar isotérmico por 30 minutos, porém com um resfriamento lento dentro do forno, a 20°C/min, com redução dessa taxa em função da diminuição da temperatura.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Densidade

Os valores encontrados para a densidade das amostras importada, Thermoplus e Superelástica bem como a densidade relativa média estão exibidos nos Quadros 3,4 e 5 respectivamente:

<b>Amostra</b>	<b>m0 (g)</b>	<b>m1(g)</b>	<b>m2 (g)</b>	<b>m3 (g)</b>	<b>Densidade Relativa (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Importada</b>	10,552	11,314	21,187	20,542	6,474
<b>Importada</b>	10,547	11,289	21,175	20,543	6,701
<b>Importada</b>	10,551	11,282	21,253	21,153	6,428
<b>Importada</b>	10,548	11,280	21,156	20,532	6,731
<b>Importada</b>	10,553	22,284	21,149	20,535	6,210
<b>Densidade relativa média (g/cm<sup>3</sup>)</b>					6,509
<b>Desvio Padrão</b>					0,214

Quadro 3 - Valores de densidade relativa para a amostra importada.

<b>Amostra</b>	<b>m0 (g)</b>	<b>m1(g)</b>	<b>m2 (g)</b>	<b>m3 (g)</b>	<b>Densidade Relativa (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>ThermoPlus</b>	10,545	11,140	21,036	20,532	6,480
<b>ThermoPlus</b>	10,544	11,153	21,048	20,533	6,424
<b>ThermoPlus</b>	10,540	11,152	21,048	20,531	6,388
<b>ThermoPlus</b>	10,541	11,152	21,047	20,529	6,513
<b>ThermoPlus</b>	10,543	11,152	21,046	20,531	6,424
<b>Densidade relativa média (g/cm<sup>3</sup>)</b>					6,446
<b>Desvio Padrão</b>					0,049

Quadro 4 - Valores de densidade relativa para a amostra Thermoplus

<b>Amostra</b>	<b>m0 (g)</b>	<b>m1(g)</b>	<b>m2 (g)</b>	<b>m3 (g)</b>	<b>Densidade Relativa (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Superelástica</b>	10,542	11,412	21,267	20,530	6,510
<b>Superelástica</b>	10,543	11,384	21,237	20,528	6,340
<b>Superelástica</b>	10,542	11,369	21,231	20,527	6,686
<b>Superelástica</b>	10,541	11,374	21,226	20,524	6,327
<b>Superelástica</b>	10,541	11,373	21,240	20,538	6,368
<b>Densidade relativa média (g/cm<sup>3</sup>)</b>					6,447
<b>Desvio Padrão</b>					0,152

**Quadro 5 - Valores de densidade relativa para a amostra Superelástica**

Os resultados de densidade para a liga importada, levando em consideração os respectivos valores de desvio padrão, se mostram próximos com relação às ligas presentes no comércio nacional (Superelástica e Thermoplus) e todas estas se encontram dentro da faixa de variação mostrada no banco de dados eletrônico MatWeb, entre 6,45 g/cm<sup>3</sup> e 6,50 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.2. Ensaio de Tração

As Figuras a seguir mostram as curvas de tensão-deformação para as amostras ensaiadas em temperatura ambiente (aproximadamente 20°C).

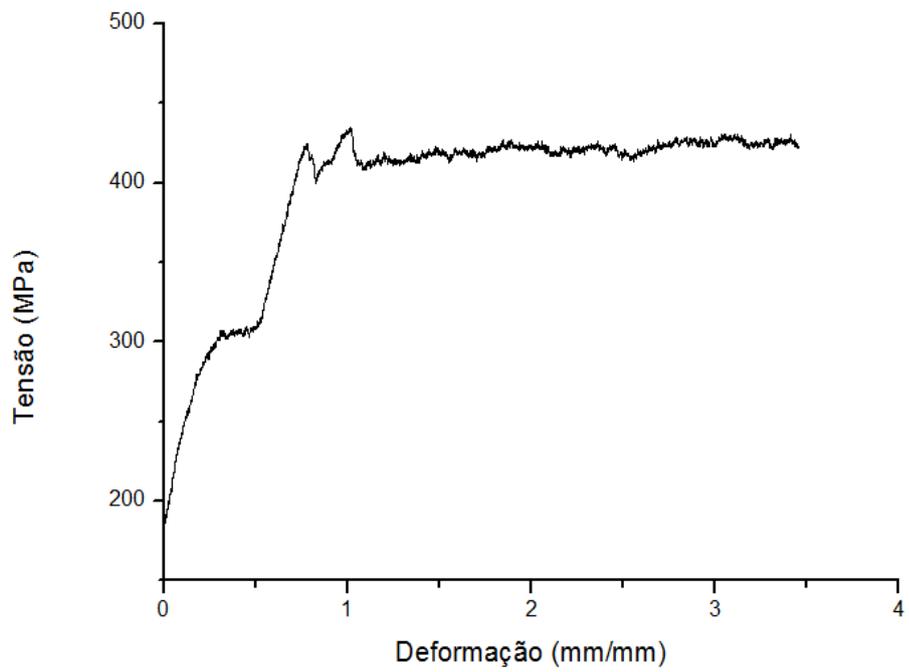


Figura 26 - Curva do ensaio de tração referente à amostra AIM1

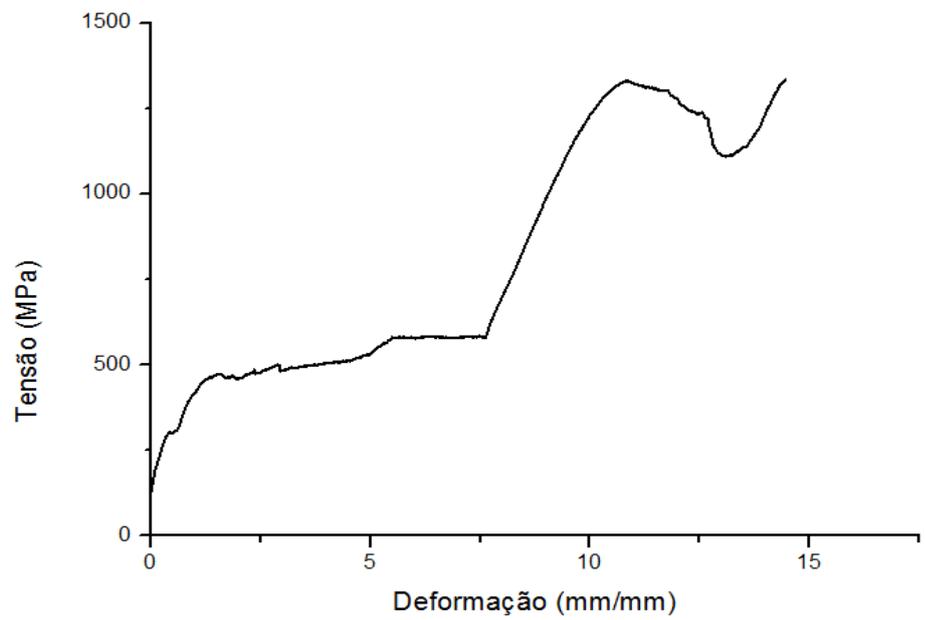
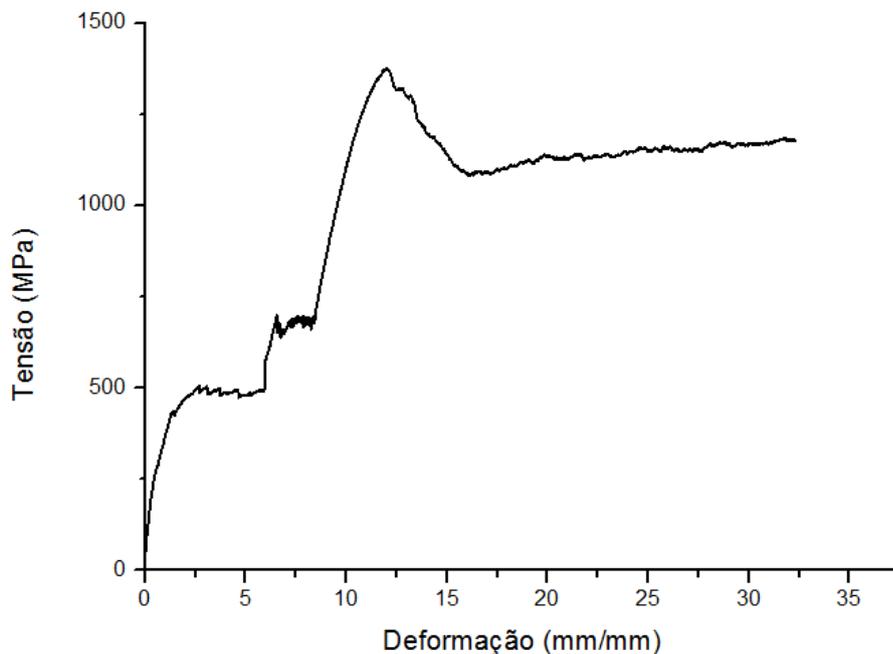
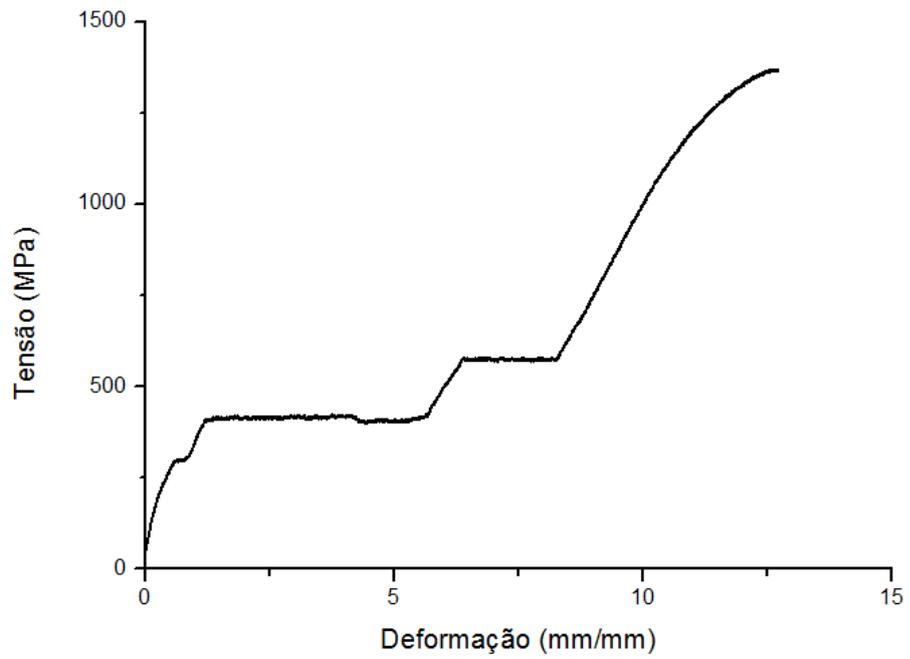


Figura 27 - Curva do ensaio de tração referente à amostra AIM2

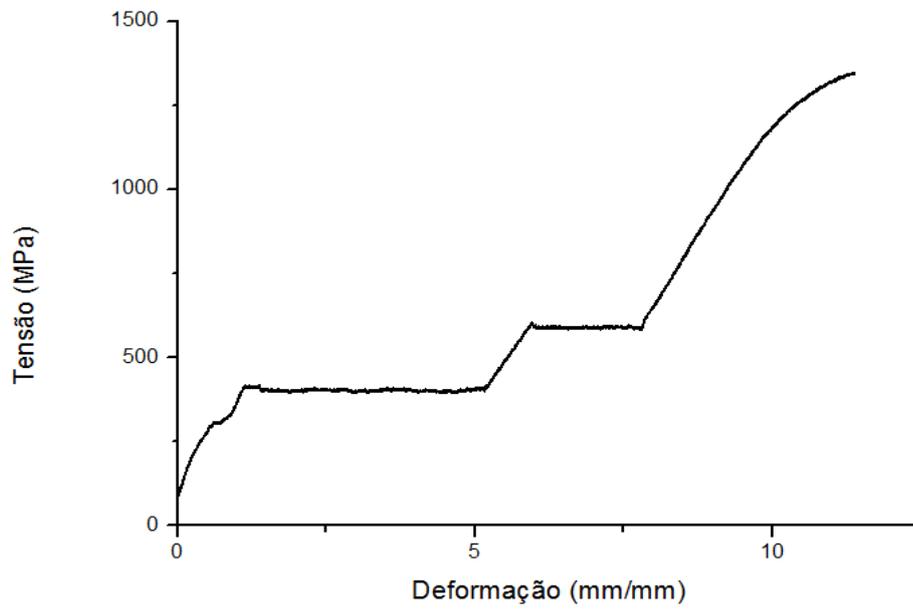


**Figura 28 - Curva do ensaio de tração referente à amostra AIM3**

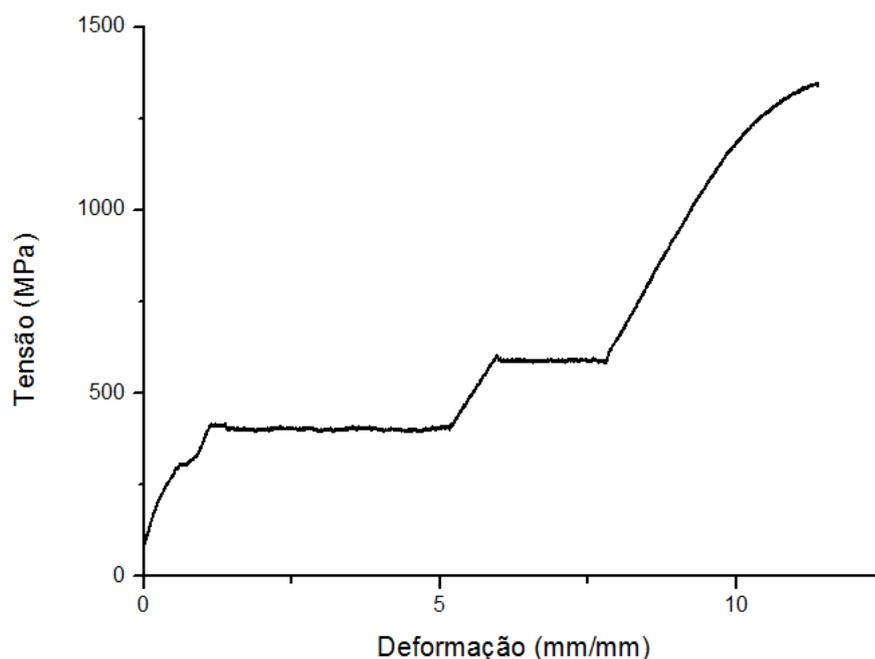
As Figuras 26 a 28 referem-se às amostras de origem importada ensaiadas com mandris adaptados aos mordentes. A Figura 26 mostra valores inferiores quanto a deformação máxima e limite de resistência em tração. Isto ocorreu devido à falta de aderência entre o mandril e o fio, gerando um deslizamento da amostra, sendo evidente pelo longo patamar após o limite de resistência à tração. O deslizamento também pode ser visto na Figura 28, que apresenta valores excessivos de deformação, não condizentes com a literatura. Outro problema apresentado pela adaptação foi a imprecisão nos patamares de transformação, onde ocorre a indução da martensita por deformação. As Figuras 29 a 31 exibem o comportamento tensão-deformação da amostra utilizando os mordentes planos para o ensaio, sem a interferência dos mandris.



**Figura 29 - Curva do ensaio de tração referente à amostra AIP1**



**Figura 30 - Curva do ensaio de tração referente à amostra AIP2**



**Figura 31 - Curvas do ensaio de tração referente à amostra AIP3**

Analisando as figuras acima, pode-se observar uma maior precisão na definição dos patamares e também a ausência do deslizamento da amostra no mordente. Esse ensaio se mostrou eficiente, pois exibiu valores similares aos encontrados na literatura para propriedades como, deformação máxima, tensão patamar e limite de resistência à tração. O Quadro 6 exhibe essas grandezas obtidas com o auxílio de um software para tratamento de dados.

<b>Curva</b>	<b>Deformação Máxima (%)</b>	<b>Tensão Patamar (MPa)</b>	<b>Limite de Resistência à Tração (MPa)</b>
<b>AIM1</b>	3,45	306	435
<b>AIM2</b>	14,45	585	1337
<b>AIM3</b>	32, 25	486	1371
<b>AIP1</b>	12,71	413	1367
<b>AIP2</b>	11,41	402	1345
<b>AIP3</b>	11,38	416	1341

**Quadro 6 - Valores de Deformação Máxima, Tensão Patamar e Limite de Resistência à tração para os gráficos tensão deformação da amostra importada.**

### 4.3. Dureza

Os valores de dureza para as amostras importada, superelástica e thermoplus como recebidas, e para as amostras importadas submetidas a tratamentos térmicos, estão mostrados na Tabela 3:

**Tabela 3 - Valores de Dureza para as amostras analisadas**

Amostra	Dureza (HV)					Média	Desvio Padrão
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5		
Thermoplus	397,7	449,6	529,5	440,4	399,8	443,4	47,8
Superelástica	421,3	440,4	407,5	399,2	421,5	417,9	14,1
Importada	379,4	410,6	387,8	438,7	412,1	405,7	23,3
Importada Temperada	497,9	349,5	478,7	541,5	578,2	489,1	102,6
Importada Envelhecida	491,8	670,9	535,3	421,6	423,6	508,6	87,1

Com base nesses dados, observa-se que a dureza da amostra importada se aproxima, em média, da amostra Superelástica e da amostra Thermoplus se levarmos em consideração os desvios. Na literatura é possível encontrar resultados que variam entre 365HV e 450HV para o material sem tratamento. Também foi avaliado a dureza do material após tratamentos térmicos distintos. Através dos resultados foi possível observar um leve aumento nos valores de dureza para ambas as amostras tratadas, em relação à dureza da amostra importada como recebida. Isso se deve, segundo Sashihara, a uma distribuição mais homogênea dos grãos e dos precipitados presentes após o tratamento térmico.

As medidas de dureza foram avaliadas nas amostras sem ataque, portanto não foi possível verificar a dureza de cada fase específica ou até mesmo de algum precipitado que poderia se fazer presente. Esse fato também justifica os altos valores de desvio padrão para a amostra envelhecida e para a amostra temperada, pois nessas espera-se uma quantidade maior de precipitados e, na amostra

envelhecida é notável a diminuição do desvio padrão em função da distribuição mais homogênea dos grãos e dos precipitados presentes após o tratamento térmico.

#### 4.4. Metalografia

As micrografias relativas à amostra importada, atacada com uma solução de ácido fluorídrico comercial durante 60 segundos estão mostradas na Figura 32, na seção longitudinal.

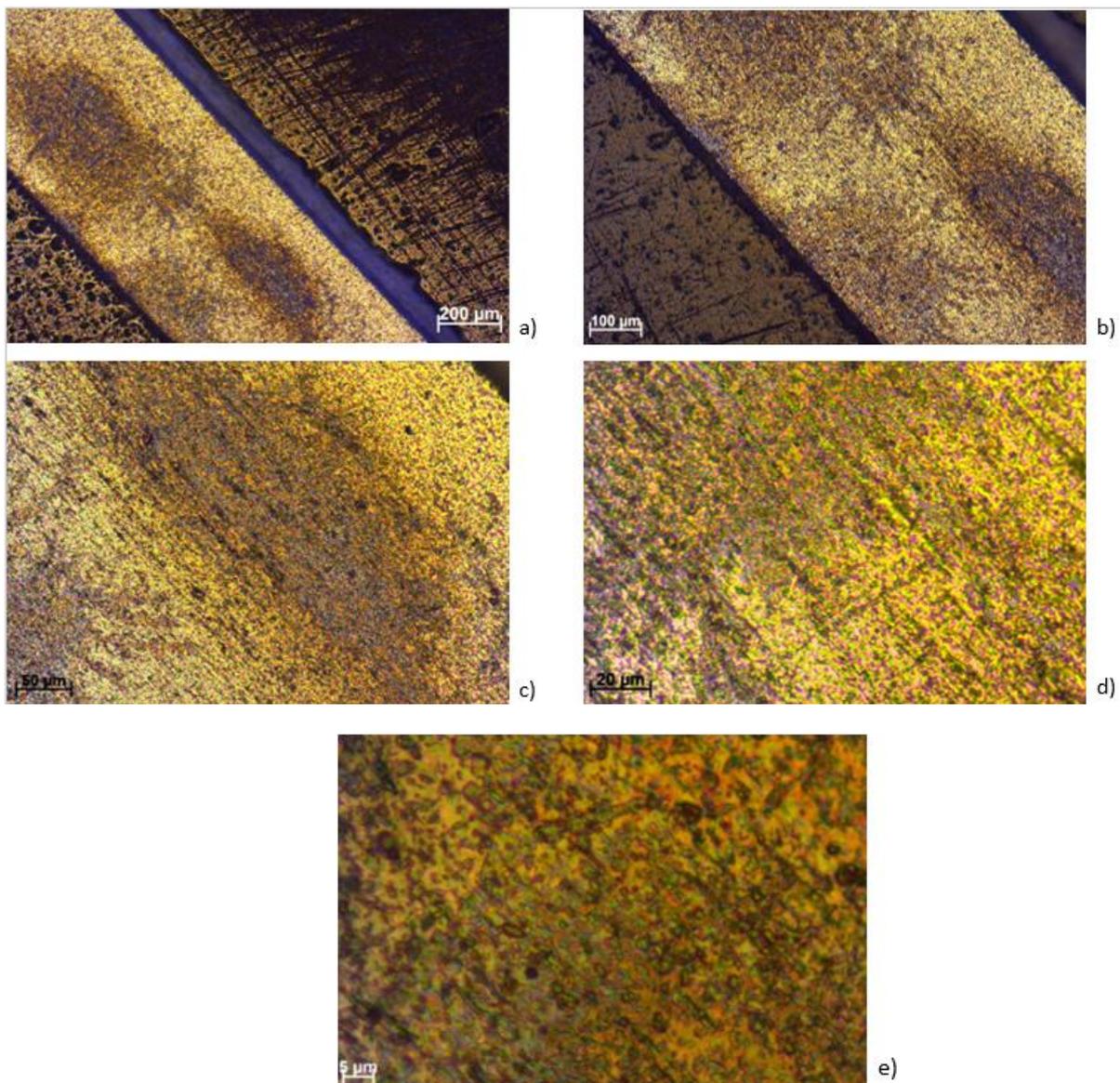
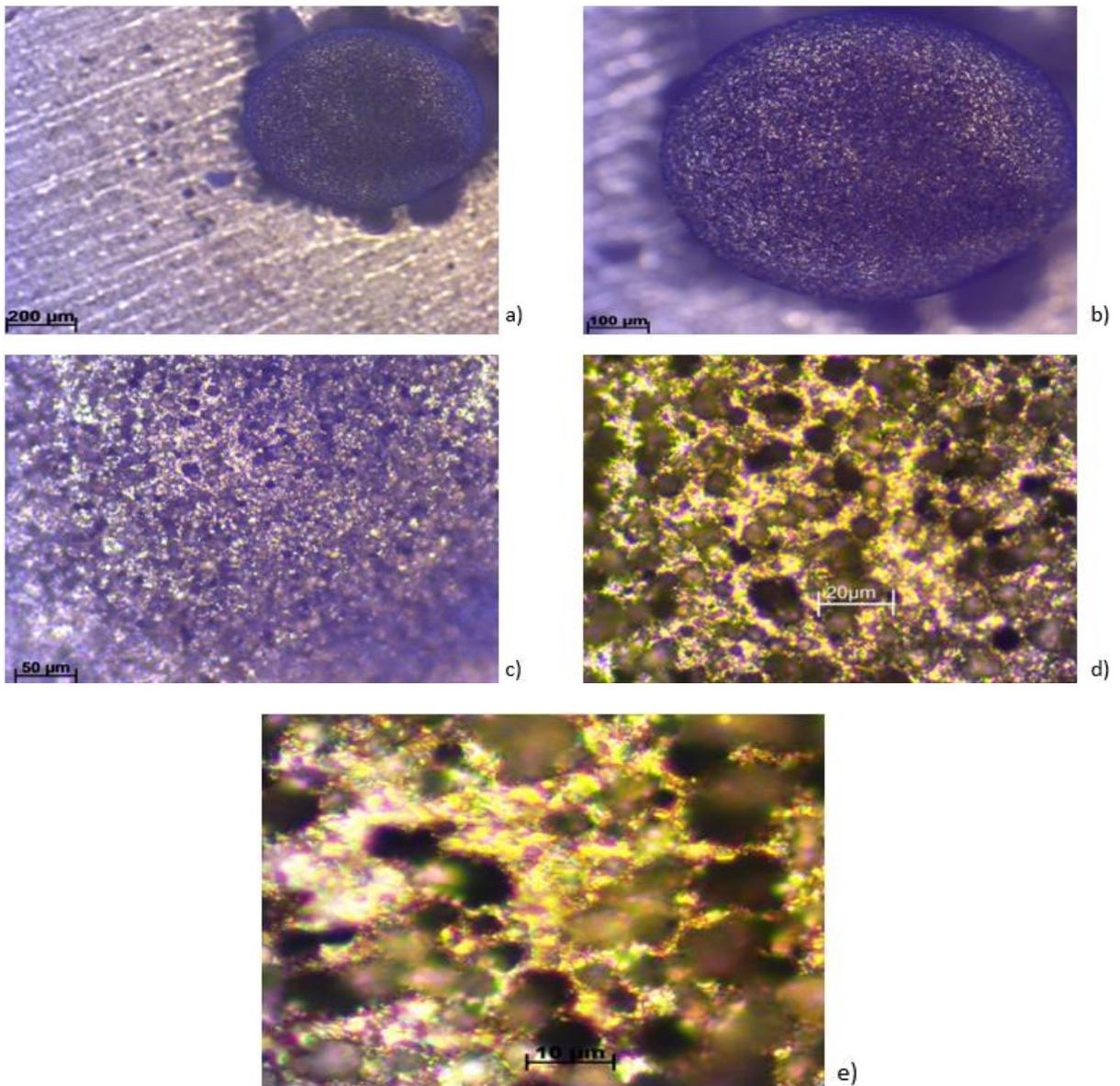


Figura 32 - Imagens da seção longitudinal da amostra importada, atacada com ácido fluorídrico. Aumentos: a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 500X e e) 1000X

Como pode ser observado pelas imagens, a eficiência do ataque foi muito baixa, revelando algumas regiões distintas nas imagens ampliadas em 200X, 500X e 1000X, e não é possível caracterizar a microestrutura. Na Figura 33 são exibidas as micrografias da seção transversal dessa mesma amostra.

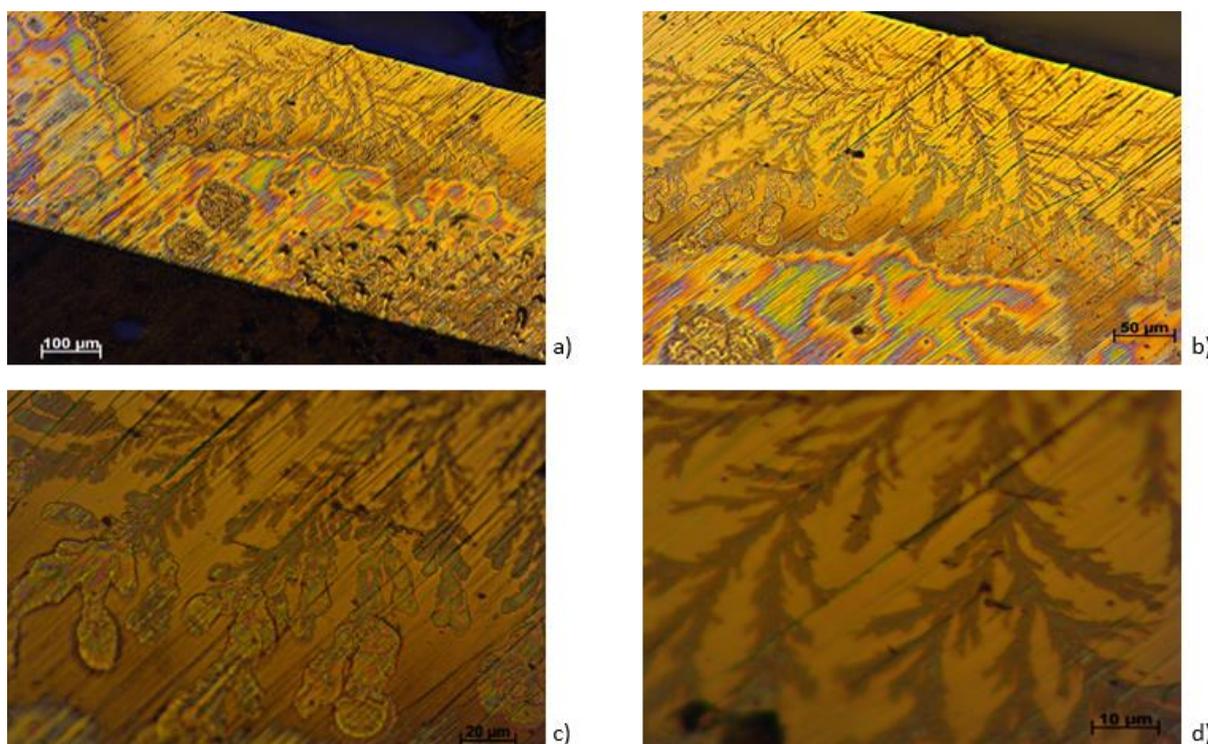


**Figura 33 - Imagens da seção transversal da amostra importada, atacada com ácido fluorídrico, aumentos: a) 50X, b) 100X, c) 200X, d) 500X e e) 1000X**

Na seção transversal foi observado que o ataque teve uma eficiência maior, mostrando alguns pontos de corrosão do material. Porém não foi possível, com o tempo de ataque usado, caracterizar a microestrutura presente nessa região.

Com o intuito de verificar a eficácia do condicionador Condac Porcelana como fonte alternativa de ácido fluorídrico para o ataque, a amostra Thermoplus foi

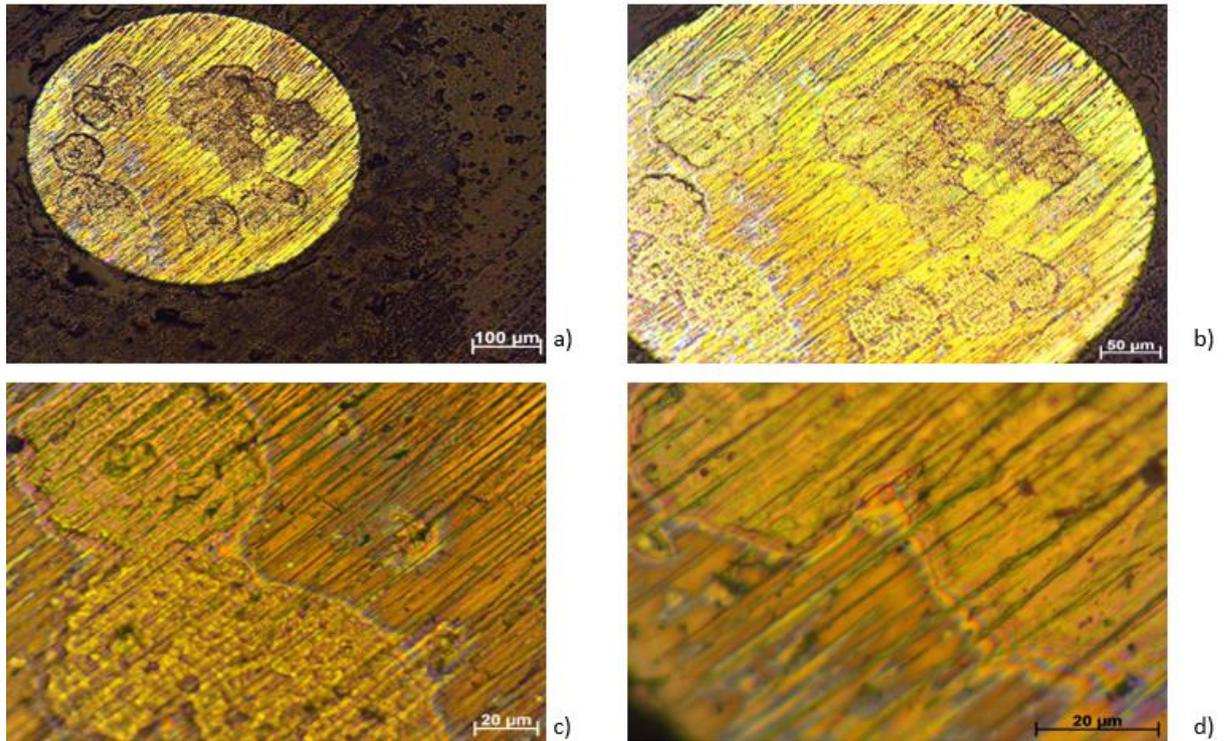
utilizada para observação metalográfica. A Figura 34 mostra imagens obtidas com o auxílio do microscópio para a seção longitudinal.



**Figura 34 - Imagens da seção longitudinal da amostra Thermoplus, atacada com ácido fluorídrico proveniente do condicionador Condac Porcelana. Aumentos: a) 100X, b) 200X, c) 500X e d) 1000X**

A partir das imagens da Figura 34, pode-se observar uma morfologia distinta da apresentada nas micrografias anteriores. Também não é possível caracterizar a microestrutura presente devido à baixa eficiência do ataque ácido, que apenas manchou a amostra, provavelmente devido a presença de outros componentes na solução como espessantes, tensoativos e corantes. Com isso, não foi possível confirmar a eficácia da solução Condac Porcelana, como uma fonte alternativa de ácido fluorídrico.

Na Figura 35 são apresentadas imagens da seção transversal da amostra atacada com essa mesma solução. A análise dessas micrografias nos evidenciou que o ataque não foi efetivo na seção transversal da amostra, sem revelar detalhes do ataque. Isso se deve a um possível plano oriundo do processo de polimento irregular, o que fica evidenciado pelas marcas mais fortes da lixa presentes nessa seção, o que pode ter impossibilitado uma maior eficiência no ataque.

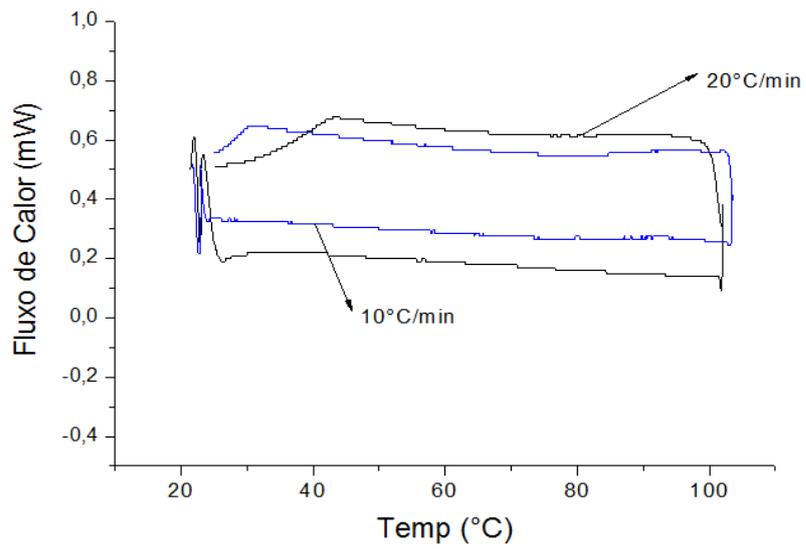


**Figura 35 -** Imagens da seção transversal da amostra Thermoplus, atacada com ácido fluorídrico proveniente do condicionador Condac Porcelana. Aumentos: a) 100X, b) 200X, c) 500X e d) 1000X

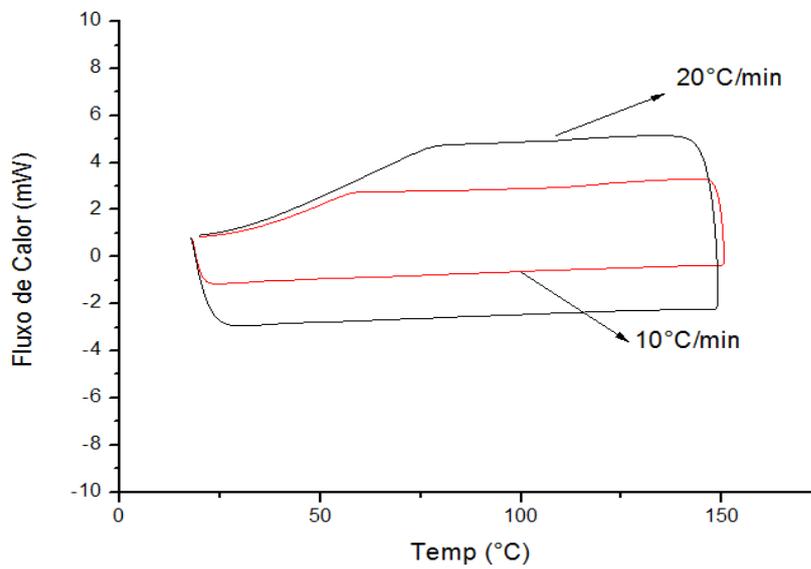
Na literatura muito pouco se encontra sobre a concentração dos ácidos que deve ser utilizada para se obter um ataque eficiente, com estruturas reveladas claramente.

#### 4.5. Ensaio DSC

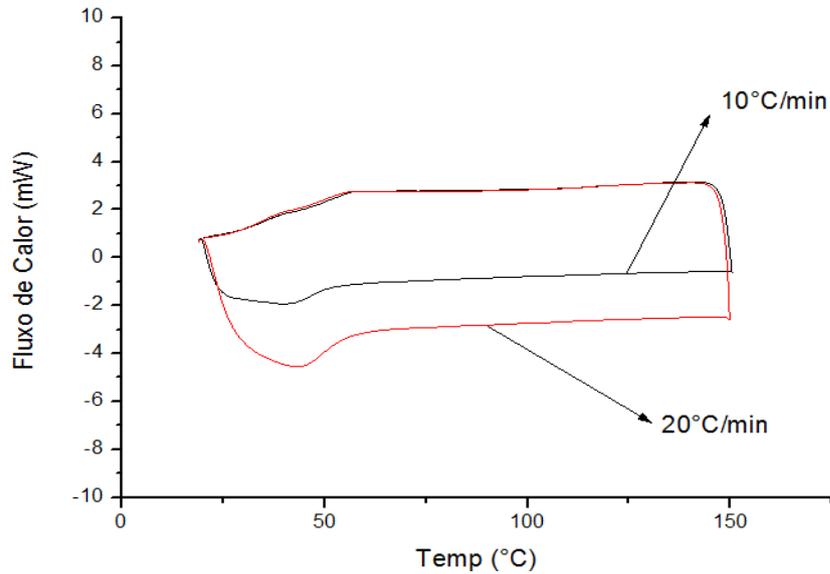
Os resultados do ensaio de calorimetria diferencial estão mostrados nas imagens a seguir. As Figuras 36, 37 e 38 mostram os gráficos para as amostras importada, Superelástica e Thermoplus como recebidas, respectivamente.



**Figura 36 - Gráfico DSC da amostra importada, como recebida, submetida a taxas de aquecimento distintas.**



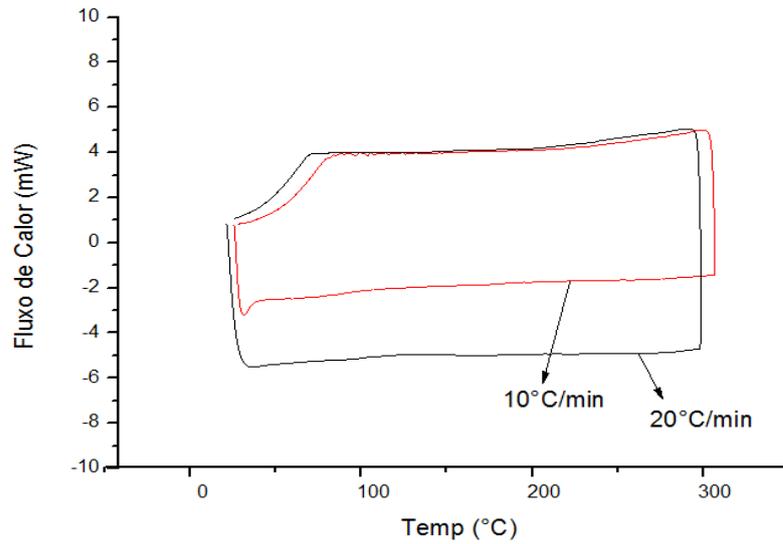
**Figura 37 - Gráfico DSC da amostra Superelástica, como recebida, submetida a taxas de aquecimento distintas.**



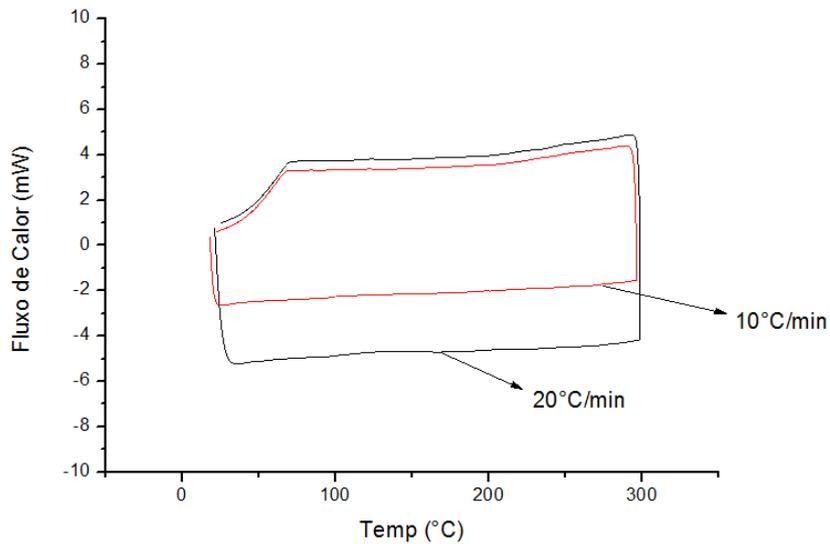
**Figura 38 - Gráfico DSC da amostra Thermoplus, como recebida, submetida a taxas de aquecimento distintas.**

Como pode ser observado, os resultados do DSC não mostraram os picos de transformação de fase esperados. A ausência dos picos pode ser devido a baixas temperaturas de transformação, que não foram observadas devido às limitações do equipamento, ou também devido à ausência de precipitados  $\text{Ni}_3\text{Ti}_4$ , responsáveis pela transformação de fase.

No intuito de eliminar a hipótese da ausência dos precipitados, a amostra importada foi submetida a tratamento térmico de envelhecimento e de têmpera, com objetivo de precipitar as fases  $\text{Ni}_3\text{Ti}_4$  e encontrar os picos de transformação, como realizado em estudos anteriores presentes na literatura. Esse resultado pode ser visto nas Figuras 39 e 40.



**Figura 39 - Amostra Importada submetida a tratamento térmico de têmpera, com taxas de aquecimento distintas.**



**Figura 40 - Amostra Importada submetida a tratamento térmico de envelhecimento, com taxas de aquecimento distintas.**

Como pode ser observado, nas Figuras 39 e 40, a ausência de picos prevaleceu após os tratamentos térmicos, evidenciando que as temperaturas de transição estão abaixo da temperatura inicial do ensaio (14 a 20°C).

## 5. CONCLUSÃO

Esse estudo abordou de forma teórica alguns tópicos essenciais relacionados à liga Nitinol, como fenômenos microestruturais, principais propriedades, formas de processamento e aplicações.

Com o decorrer do trabalho foram surgindo algumas ideias que fomentaram a caracterização de uma liga de origem importada adquirida com recursos próprios. Através do ensaio de picnometria, foi encontrado um valor de densidade de 6,509 g/cm<sup>3</sup> para o material, condizente com a literatura. Os valores encontrados nos ensaios de tração foram satisfatórios a ensaios realizados anteriormente para limite de resistência a tração, tensão de patamar e deformação máxima. Em virtude da quantidade de amostra disponível foram realizadas adaptações nos mordentes através de mandris, como uma alternativa para o ensaio. A adaptação se mostrou efetiva, porém requer algumas melhorias no aspecto do engaste da amostra ao mandril.

No ensaio de dureza obtiveram-se valores próximos às ligas comerciais utilizadas neste trabalho e a valores encontrados na literatura. Após o tratamento térmico houve um incremento na dureza do material, fato comprovado em referências publicadas anteriormente.

A metalografia foi realizada em duas amostras distintas, com soluções distintas. A amostra importada foi atacada com uma solução contendo ácido fluorídrico comercial, porém não foi possível caracterizar com clareza as fases presentes devido a alguns fatores como tempo de ataque e concentração da solução. Já a outra amostra foi atacada com uma solução contendo o condicionador ácido para porcelanas, o Condac Porcelana, como fonte alternativa de ácido fluorídrico. Também não foi possível a caracterização dessa amostra, provavelmente devido ao tempo de ataque e a concentração da solução.

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura foi realizado nas amostras comerciais e na amostra importada, porém em nenhuma dessas foi possível observar a existência dos picos de transformação de fase, nem mesmo nas amostras submetidas a tratamento térmico, o que nos leva a concluir que a liga está em uma temperatura abaixo da temperatura de ensaio, que foi por volta de 18°C.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista o tempo disponível para a realização do trabalho e alguns obstáculos que surgiram no desenvolvimento deste, é necessária a continuidade dos experimentos que será realizada abordando os seguintes tópicos:

- Alterar o modo de fixação do fio aos mordentes no ensaio de tração, de modo a encontrar valores quanto a retorno elástico da amostra;
- Realizar ensaio de flexão ao fio, adaptando um sistema para engastar o fio e realizar o ensaio;
- Modificar o tempo de ataque nas soluções ácidas visando uma melhor resolução das estruturas presentes na amostra;
- Avaliar propriedades elétricas e térmicas da amostra;
- Avaliar a composição química e modo de fratura com uma análise de microscopia eletrônica de varredura.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Manual do Registro e Cadastramento de Materiais de uso em Saúde**. ABDI. Brasília, p. 306. 2011.
- AZAOUZI, M. et al. Optimization based simulation of self-expanding Nitinol Stent. **Materials & Design**, Birmingham, v. 50, p. 12, March 2013.
- BEWERSE, C.; BRINSON, L. C.; DUNAND, D. C. NiTi with 3D-interconnected microchannels produced by liquid phase sintering and electrochemical dissolution of steel tubes. **Journal of Materials Processing Technology**, Evanston, v. 214, p. 1895-1899, Abril 2014.
- BRAZ FERNANDES, F. M. et al. Caracterização estrutural, térmica e mecânica de ligas Ni-Ti com memória de forma para aplicação em engenharia civil. **Reabilitar - Encontro Nacional de Conservação e Reabilitação de Estruturas**, Lisboa, 23-25 Junho 2010. 11.
- BUCCI, L.; CÂNDIDO, L.; PONCIANO, J. A. D. C. Avaliação da resistência a corrosão de fios ortodônticos Ni-Ti em saliva sintética contendo gel flúor acidulado. **7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos**, Santa Catarina, 12 Setembro 2003. 7.
- CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CAMPISTA, C. D. S. **Comportamento Mecânico das Ligas com Efeito Memória - Relação do Processamento Termomecânico com a Eficiência do Tratamento Ortodôntico**. [S.l.]: 94f., Tese de Mestrado (Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Programa de Pós Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro., 2005.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2007.
- CÉSAR, J.; DE PAOLI, M. A.; ANDRADE, J. C. D. A determinação da densidade de sólidos e líquidos. **Chemkeys - Liberdade Para Aprender**, Campinas, Julho 2004. 8.
- CHIAVERINI, V. **Metalurgia do Pó - Técnica e Produtos**. 4ª. ed. São Paulo: ABM, 2001.
- DUCOS, P. C. D. **Transformações de fase em ligas Níquel-Titânio para ortodontia**. [S.l.]: 74f. Dissertação de Mestrado (Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro., 2006.

DUERIG, T.; PELTON, A.; STOECKEL, D. An Overview of nitinol medical applications. **Materials Science & Engineering**, Freemont, 1999. 149-160.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, A. D. **Ensaio dos Materiais**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HANDBOOK, A. Properties and Selection: Non-Ferrous Alloys and Special - Porpouse Materials. In: \_\_\_\_\_ **ASM HANDBOOK**. [S.l.]: [s.n.], v. 10, 1991. Cap. 2, p. 3470.

HENDERSON, E.; NASH, D. H.; DEMPSTER, W. M. On the experimental testing of Nitinol wires for medical devices. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Glasgow, 17 Outubro 2011. 261-268.

HUMBEECK, J. V. Non-medical applications of shape memory alloys. **Materials Science & engineering**, Heverlee, 1999. 134-148.

JANI, J. M. et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. **Materials And Design**, Birmingham, 17 December 2013. 1078-1113.

KIMINAMI, C. S.; CASTRO, W. B. D.; OLIVEIRA, M. F. D. **Introdução aos Processos de Fabricação de Produtos Metálicos**. 1ª. ed. São Paulo: Blucher, 2013.

KNEWITZ, F. L. et al. Estudo Comparativo de Amostras de NiTi produzidas por Metalurgia do Pó. **Estudos Tecnológicos**, Porto Alegre, Jan/Abr 2008. 44-54.

MATINS, V. et al. Estudo Norteia a Estampagem de Peças Médicas em Ligas de Níquel -Titânio. **Corte & Conformação de Metais**, Porto Alegre, !4-16 Outubro 2009. 7.

MATWEB. **Material Property Data**, 2015. Disponível em: <<http://www.matweb.com/>>. Acesso em: 09 Fevereiro 2015.

MICHELON, M. D. **Estudo para obtenção de fios através de metalurgia do pó**. [S.l.]: 85f., Dissertação de Mestrado (Engenharia), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgica e de Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

MIRJALILI, M. et al. Comparative study on corrosion behavior of Nitinol and stainless steel orthodontic wires ins simulated saliva solution in presence of fluoride ions. **Materials Science and Engineering** , Mashhad, 20 Janeiro 2013. 2084 - 2093.

MOREIRA, M. E. C. et al. Atividade Antiinflamatória de Carboidrato Produzido por Fermentação Aquosa de Grãos de Quefir. **Química Nova** , v. 31, n. 7, p. 1738-1742, Setebbro 2008.

- MORGAN, N. B. Medical Shape memory alloy applications - the market and its products. **Materials Science & Engineering**, Arvada, 2004. 16-23.
- ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. D. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, v. 1, 2012.
- REIS, W. P. **Caracterização de Ligas Níquel Titânio para Ortodontia**. Rio de Janeiro: 146f. Dissertação de Mestrado (Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2001.
- RUSSEL, S. M.; PELTON, R. **Proceedings of the international conference on Shape Memory and Superelastic Technologies**. 1ª. ed. Pacific Grove : SMST, 2001.
- SANTOS, C. M. L. D. **Ligas Ni-Ti ricas em Ni - Tratamento Térmico, Termomecânico e Efeito de Micromemória de Forma**. [S.l.]: 156f. Tese de Doutorado (Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.
- SASHIHARA, E. M. **Produção da Liga Ni-Ti com efeito de memória de forma em forno de fusão por feixe eletrônico e sua caracterização**. [S.l.]: 157f. Tese de Mestrado (Ciências), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.
- SONG, G.; MA, N.; LI, H. N. Applications of shape memory alloys in civil structures. **Engineering Structures**, Houston, 17 Abril 2006. 1266-1274.
- TOWHIG, E. et al. Mechanical, microstructural and thermal properties of a 50:50 at.% Nickel-Titanium alloy subjected to a dieless drawing process. **Acta Materialia**, Casteltroy, v. 68, p. 10, January 2014.
- VILLARINHO, D. J. et al. Caracterização Parcial da Liga NiTiNOL autador através de pontos críticos de transformação de fases utilizando calorimetria diferencial de varredura. **Estudos Tecnológicos**, Porto Alegre, Abril 2010. 10.
- WIGGERS, W. D. S. **Estudo sobre a Influência do tratamento térmico na superelasticidade dos fios de Nitinol**. [S.l.]: 78f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais), 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 Superelastic Technologies**, Kunming, 2001. 285-292.
- YAN, X. J.; YANG, D. Z.; LIU, X. P. Influence of heat treatment on the fatigue life of a laser-welded NiTi alloy wire. **Materials Characterization**, v. 58, p. 262-266, 2007.