

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**WILLIAM DE SOUZA WIGGERS**

**EFEITO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DE FIOS  
DE NiTi CONFORMADOS A FRIO NA TEMPERATURA FINAL  
DE TRANSFORMAÇÃO AUSTENÍTICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Metais.

Orientador: Prof. Márcio Celso Fredel,  
Dr.-Ing.

FLORIANÓPOLIS  
2011



William de Souza Wiggers

**EFEITO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DE FIOS  
DE NiTi CONFORMADOS A FRIO NA TEMPERATURA FINAL  
DE TRANSFORMAÇÃO AUSTENÍTICA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de concentração: Metais.

Florianópolis, 08 de agosto de 2011.

---

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.  
Coordenador do Curso

Avaliada pela banca examinadora em 29 de julho de 2011.  
Banca Examinadora:

---

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing. - UFSC  
Orientador

---

Prof. Peterson Luiz Ferrandini, Dr. - UFRGS

---

Prof. Pedro Amedeo Nannetti Bernardini, Dr. - UFSC

---

Prof. Alexandre Lago, Dr. Rer. Nat. – UFSC



Para Maria Eduarda e Bárbara, forças motrizes da  
minha vida.



## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela qualidade de ensino oferecida durante o período de formação acadêmica.

À Nano, pela viabilização deste trabalho, bem como pela oportunidade profissional que obtive junto a empresa.

Ao Professor Dr.-Ing. Márcio Celso Fredel, pelo apoio e orientação prestados durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Gean Vitor Salmoria e ao Engenheiro Luiz Fernando Vieira, pela disponibilização e auxílio na realização dos ensaios dinâmicos-mecânicos.

Ao Mestre Engenheiro Waldemar Fernando Mello Martins, chefe e amigo, por todo o apoio e pelos bons momentos que tivemos ao longo desses dois anos de convivência na empresa.

À Engenheira Ana Paula Gomes Nogueira, a quem devo não só agradecer pela colaboração na realização deste trabalho, mas também gratidão pela dedicação e amizade prestadas no dia a dia dentro da empresa.

Ao Engenheiro Flávio Reis e ao técnico Juan Ely Soares da Silva, pela amizade e companheirismo prestados no convívio diário de trabalho.

Aos estagiários do curso de Engenharia de Materiais, Aline Manteiga, Daniel Goulart, Fábio da Costa Freitas e Juliano Baron, pelo suporte prestado.

Aos meus amigos, que sempre me trouxeram felicidade mesmo em momentos difíceis.

Aos meus pais, Álvaro e Salete e meus irmãos, Marlon, Thais, Júnior e Vitória, por todo o amor e momentos juntos que passamos, fazendo sempre lembrar-me da minha origem.

A minha esposa, Bárbara e minha filha, Maria Eduarda, que sempre me fortaleceram e me apoiaram, compartilhando as alegrias e dificuldades, nos tornando mais unidos a cada dia.



“Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?”  
Fernando A. N. Pessoa



## RESUMO

As ligas com memória de forma são definidas como uma distinta classe de materiais inteligentes que apresentam duas propriedades únicas: o efeito de memória de forma (EMF) e a superelasticidade. Estas propriedades são atribuídas à transformação de fase que as ligas de memória de forma apresentam em consequência da variação da temperatura (EMF) ou aplicação de tensão (superelasticidade). As temperaturas nas quais ocorrem as transformações de fase são parâmetros importantes para as condições de contorno no qual o material será aplicado, apresentando propriedades diferentes para cada fase. O NiTi é o material mais comumente estudado dentre as ligas de memória de forma. De acordo com literatura publicada, o EMF e a superelasticidade podem ser manipuladas por meio da deformação a frio, tratamento térmico ou a combinação de ambos. Dentre os parâmetros do processo de tratamento térmico do NiTi, o tempo é uma variável que exerce forte influência nas propriedades do material tratado. As temperaturas de transformação podem ser capturadas por diferentes técnicas de caracterização. Neste trabalho foi verificada a influência do tempo de tratamento térmico na temperatura final de transformação austenítica ( $A_f$ ) de fios de NiTi conformados a frio. Amostras, na forma de fios fornecidos no estado encruado, foram tratadas termicamente durante patamares de tempo de 20, 30 e 60 minutos a uma temperatura de 500°C. Para fins de comparação, também foram utilizadas amostras não tratadas. Após os tratamentos, o material foi caracterizado mecanicamente via ensaios de carregamento e descarregamento. Foram realizadas análises térmicas por meio de ensaios de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análises dinâmico-mecânica (DMA), com o objetivo principal de caracterizar as temperaturas finais de transformação austenítica. Verificou-se, por meio dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos, que as amostras sem tratamento não apresentaram patamares de tensão, diferenciando-se das amostras tratadas. À medida que se aumenta o tempo de tratamento ocorre a redução das tensões de patamares e o aumento da deformação residual. Nas amostras tratadas com 30 e 60 minutos ficou evidenciada a presença da fase R, verificada no ensaio de DSC e de carregamento e descarregamento. Os resultados obtidos por meio dos ensaios de DSC e DMA permitiram identificar que a intensidade da transformação de fase aumenta com o tempo de tratamento, devido à liberação da martensita ancorada na estrutura, aumentando a quantidade de material sujeito à

transformação. As tensões aplicadas nas amostras de DMA provocaram um aumento da  $A_f$  quando comparada com os resultados obtidos nos ensaios de DSC. O tempo de tratamento térmico modifica o comportamento mecânico e a temperatura final de transformação austenítica de fios de NiTi conformados a frio. Estas modificações estão associadas a fenômenos de restauração da estrutura encruada e precipitação de compostos intermetálicos. Alteração do tempo de tratamento pode acarretar em alterações no desempenho e características de componentes fabricados a partir desse material, permitindo a otimização das propriedades para adequação ao uso pretendido.

**Palavras-chave: NiTi; tratamento térmico; temperatura final de transformação austenítica.**

## ABSTRACT

Shape memory alloys are a distinct class of smart materials that have two unique properties, the shape memory effect (SME) and superelasticity. These properties are attributed to the phase transformation of shape memory alloys undergo as result of temperature variations (SME) or applied stress (superelasticity). The temperature range at which phase transformations take place are important parameters for the boundary conditions in which the material will be applied, exhibiting different properties for each phase. NiTi is the most commonly studied shape memory material. The published literature shows that the properties of NiTi can be manipulated through cold work, heat treatment or a combination of both. Among the parameters of the NiTi heat treatment process, time is a variable that exerts strong influence on the properties of the treated material. The transformation temperatures can be captured by different characterization techniques. This study evaluated the influence of heat treatment time on the austenite finish temperature ( $A_f$ ) of cold worked NiTi. Cold worked wire samples, were heat treated at 500°C for 20, 30 and 60 minutes. For comparison purposes, were also tested untreated samples. After treatments, the material was mechanically characterized via loading and unloading tests. Thermal analysis were also performed by differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA) in order to characterizing the austenite finish temperature. It was found, through results acquired in mechanical tests, the untreated samples showed no plateau stress, differentiating the samples treated. The increase on the heat treatment time leads a decrease of plateau stresses and raise the residual strain level. The samples treated at 30 and 60 minutes revealed the presence of R phase, observed in DSC and loading and unloading tests. The results obtained by DSC and DMA tests have identified the intensity of the phase transformation increases with treatment time, due to release of the 'pinned' martensite, increasing the amount material undergoing the transformation. The applied stress on the DMA tests cause an increase at the  $A_f$  comparing the results obtained at the DSC tests. The heat treating time modifies the mechanical behavior and the austenite finish temperature of cold worked NiTi wires. These changes are associated with phenomena of structure recovery and precipitation of intermetallic compounds. Changing the treatment time may result in changes in performance and features of

components manufactured from this material, allowing the optimization of properties to suit the intended use.

**Keywords: NiTi; heat treatment; austenite finish temperature.**

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: William J. Buehler , 1968, em uma demonstração sobre as propriedades do NiTi.....	5
Figura 2: a) Estrutura cúbica da austenita. b) Estrutura monoclínica da martensita .....	8
Figura 3: Esquema da transição da fase cúbica B2 (a) para a fase triclínica R (b). .....	9
Figura 4: Modelo simplificado para a transformação martensítica .....	10
Figura 5: Curva de tensão vs. deformação a 70°C de uma liga de NiTi, ilustrando também as alterações micro-estruturais que ocorrem no material. Amostra inicialmente austenítica. ....	11
Figura 6: Curva de tensão vs. deformação a 10°C de uma liga de NiTi, ilustrando também as alterações micro-estruturais que ocorrem no material. Amostra inicialmente martensítica. ....	13
Figura 7: Curva de tensão vs. deformação a 10°C para uma liga de NiTi, ilustrando também as alterações micro-estruturais que ocorrem no material. Amostra apresenta inicialmente a fase R.....	15
Figura 8: Transformação de fase de uma liga de memória de forma. ...	16
Figura 9: Diagrama esquemático dos compartimentos do DSC por compensação de energia. ....	18
Figura 10: Ilustração esquemática de um equipamento de DSC por fluxo de calor .....	18
Figura 11: Termograma de um ensaio de calorimetria diferencial de temperatura de uma liga de NiTi .....	20
Figura 12: Representação esquemática do equipamento para DMA, produzido pela TA Instruments, modelo DMA - Q800.....	22
Figura 13: Respostas do material ao carregamento oscilatório. a) O material responde como um sólido perfeitamente elástico, em fase com a tensão aplicada; b) Quando o material responde como um material puramente viscoso, fora de fase com a tensão aplicada; c) O material responde como um material viscolástico, com ângulo $\delta$ de diferença entre as curvas; d) A relação entre as componentes em fase, $E^*$ , $E'$ , e $E''$ . .....	23

Figura 14: Exemplificação dos módulos de armazenamento $E'$ e de perda $E''$ .....	24
Figura 15: Exemplo de ensaio de DMA de uma liga de NiTi, com as curvas $E'$ e $\tan \delta$ .....	25
Figura 16: Representação esquemática da movimentação atômica observada em materiais que apresentam elasticidade Hookiana e em materiais superelásticos.....	27
Figura 17: Curvas de tensão versus deformação de diversos materiais . .....	28
Figura 18: Comportamentos <i>one-way</i> e <i>two-way</i> .....	29
Figura 19: Efeito da temperatura no comportamento mecânico do NiTi.. .....	30
Figura 20: Efeito da temperatura de teste na deformação permanente de um fio de NiTi submetido à tração, a partir dos dados obtidos na figura 19 .....	31
Figura 21: Efeito da temperatura de teste nas tensões de patamar, a partir dos dados obtidos da figura 19.....	32
Figura 22: Curva tensão vs. Deformação de uma liga de Ti-47,5Ni-2,5Fe (% em número de átomos) tratada termicamente a 500°C por 1 hora após 30% de laminação a frio. O teste foi realizado a -80°C.....	33
Figura 23: Capacidade de amortecimento em função da temperatura para a liga de NiTi, o alumínio, aço inoxidável e latão.....	35
Figura 24: Relação entre a amplitude de deformação e número de ciclos suportados até a falha de um fio de NiTi soldado a laser e submetido a diferentes condições de tratamento térmico .....	37
Figura 25: Representação esquemática do processo <i>Vacuum Induction Melting</i> (VIM).....	40
Figura 26: Representação esquemática do processo <i>Vacuum Arc Remelting</i> (VAR). .....	42
Figura 27: Influência da composição química da liga binária de NiTi na temperatura final de transformação austenítica.....	43
Figura 28: Processo de conformação mecânica a frio mais utilizados na confecção do NiTi; a) Trefilação: processo mais utilizado na confecção de fios; b) Laminação: produção de chapas .....	45

Figura 29: Fio de Ni-Ti-V após 40% de conformação a frio e tratado termicamente durante 1 hora em determinadas temperaturas.....	46
Figura 30: Deformação residual do fio descrito na figura 29. Este ensaio foi realizado aplicando-se uma deformação de 8,0% a 20°C em função da temperatura de tratamento térmico .....	47
Figura 31: Tensões de patamar em função da temperatura de tratamento térmico, do mesmo material citado na figura 29 .....	47
Figura 32: Efeito do tratamento térmico na microestrutura do NiTi, constituído por 49,8% de Ni.....	48
Figura 33: Diagrama de fase NiTi.....	49
Figura 34: Curva Tempo-Temperatura-Transformação para liga Ti-52%Ni (% em número de átomos). .....	50
Figura 35: Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão, apresentando o efeito da temperatura de envelhecimento na microestrutura de NiTi, envelhecida durante uma hora após o tratamento térmico de solubilização. Temperatura de envelhecimento: a) 400°C; b) 500°C; c) 600°C. ....	51
Figura 36: Escultura “ <i>Espoir-Desespoir</i> ” do artista Olivier Deschamps, contendo partes móveis confeccionadas em NiTi. ....	53
Figura 37: Fio ortodôntico em aço. Em (a) e (c) o início do tratamento com o fio consideravelmente flexionado. Em (b) e (d) o mesmo paciente 2 meses depois.....	54
Figura 38: Simon NiTi filter.....	55
Figura 39: a) Representação de um aneurisma na artéria aorta com a colocação de uma endoprótese. b) Unidade do <i>stent</i> de NiTi. c) e d) respectivas dimensões da unidade do <i>stent</i> .....	56
Figura 40: Relação entre a força de resistência radial (FRR) e força externa crônica (FEC) de um <i>stent</i> com a curva de carregamento e descarregamento do NiTi superelástico.....	57
Figura 41: Fluxograma demonstrando a sequência dos procedimentos realizados no estudo. ....	59
Figura 42: Típica curva de tensão versus deformação do NiTi Superelástico ilustrando alguns termos de engenharia (TSP, TIP e D <sub>F</sub> ) em uma curva de carregamento e descarregamento .....	63
Figura 43: Máquina universal de ensaios, modelo EMIC – DL 500.....	64

Figura 44: Dispositivo para fixação de fios de NiTi na máquina universal de ensaios. ....	64
Figura 45: Gráfico de DSC demonstrando método para aquisição da temperatura final de transformação austenítica.....	66
Figura 46: Máquina para DSC, modelo Shimadzu – DSC-60. ....	67
Figura 47: a) Máquina para DMA, fabricado pela TA Instruments, modelo DMA - Q800; b) Garra de flexão, com amostra fixada no modo <i>single cantilever</i> . ....	68
Figura 48: Curvas de tensão-deformação obtidas com a realização dos ensaios de carregamento e descarregamento. a) encruado; b) 20minutos; c) 30minutos; d) 60minutos a 500°C. ....	71
Figura 49: Relação entre tensões de patamar, deformação residual e tempo de tratamento das amostras ensaiadas na figura 48. ....	73
Figura 50: Resultados das análises de DSC das amostras: sem tratamento (a), com 20 (b), 30 (c) e 60 minutos de tratamento térmico. ....	75
Figura 51: Temperatura final de transformação austenítica em função do tempo de tratamento térmico.....	78
Figura 52: Módulo de perda das amostras não tratadas (a), e tratadas com 20 (b), 30 (c) e 60(d) minutos de tratamento. ....	79
Figura 53: Módulo de armazenamento das amostras não tratadas (a), e tratadas com 20 (b), 30 (c) e 60(d) minutos de tratamento. ....	81
Figura 54: Tan $\delta$ das amostras não tratadas (a, b, c), e tratadas com 20 (d, e, f), 30 (g, h, i) e 60(j, k, l) minutos de tratamento. ....	83
Figura 55: Comparação dos resultados da $A_f$ para as duas técnicas de caracterização aplicadas em função do tempo de tratamento térmico... ..	85

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Exemplos de reações detectáveis via DSC.....	19
Tabela 2: Influência de elementos de liga e impurezas nas propriedades mecânicas do NiTi .....	43
Tabela 3: Informações sobre a matéria-prima selecionada. ....	60



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 JUSTIFICATIVA.....	1
1.2 OBJETIVOS .....	3
<b>1.2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>3</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>5</b>
2.1 HISTÓRICO DA LIGA NiTi.....	5
2.2 ESTRUTURA ATÔMICA DAS LIGAS DE NiTi .....	7
2.3 Transformação de Fase do NiTi .....	9
2.4 Caracterização das Temperaturas de Transformação de Fase do NiTi .....	17
<b>2.4.1 DSC</b> .....	<b>17</b>
<b>2.4.2 DMA</b> .....	<b>21</b>
2.5 PROPRIEDADES DAS LIGAS DE NiTi.....	25
<b>2.5.1 Superelasticidade</b> .....	<b>26</b>
<b>2.5.2 Memória de Forma</b> .....	<b>28</b>
<b>2.5.3 Propriedades Mecânicas</b> .....	<b>29</b>
<b>2.5.4 Capacidade de Amortecimento</b> .....	<b>33</b>
<b>2.5.5 Resistência à fadiga</b> .....	<b>36</b>
<b>2.5.6 Resistência à Corrosão</b> .....	<b>37</b>
<b>2.5.7 Biocompatibilidade</b> .....	<b>38</b>
2.6 PROCESSAMENTO DAS LIGAS DE NiTi .....	39
<b>2.6.1 Processo de obtenção das ligas de NiTi</b> .....	<b>39</b>
<b>2.6.2 Influência das impurezas e elementos de liga nas propriedades do NiTi</b> .....	<b>42</b>

<b>2.6.3</b>	<b>Conformação mecânica .....</b>	<b>44</b>
<b>2.6.4</b>	<b>Tratamento Térmico .....</b>	<b>45</b>
<b>2.7</b>	<b>APLICAÇÕES DAS LIGAS DE NiTi .....</b>	<b>52</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>59</b>
<b>3.1</b>	<b>MATERIAIS.....</b>	<b>59</b>
<b>3.1.1</b>	<b>NiTi .....</b>	<b>59</b>
<b>3.2</b>	<b>MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Tratamento térmico.....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Ensaio de carregamento e descarregamento.....</b>	<b>62</b>
<b>3.2.3</b>	<b>DSC .....</b>	<b>65</b>
<b>3.2.4</b>	<b>DMA.....</b>	<b>67</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1</b>	<b>ENSAIOS DE CARREGAMENTO E DESCARREGAMENTO .....</b>	<b>69</b>
<b>4.2</b>	<b>DSC.....</b>	<b>74</b>
<b>4.3</b>	<b>DMA.....</b>	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES.....</b>	<b>91</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>93</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 JUSTIFICATIVA

O NiTi, também denominado por Nitinol, é um composto intermetálico equiatômico (apresentado também composições aproximadas), ou seja 50% Ni e 50% Ti em número de átomos, que sofre transformações de fase no estado sólido, geralmente em uma faixa de temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , variando de acordo com sua composição química e processamento termomecânico realizado no material (DUERIG; STOECKEL; JOHNSON, 2003, p. 7).

As ligas de NiTi são conhecidas através de suas propriedades de superelasticidade e memória de forma. Ligas com memória de forma são descritas como ligas que apresentam capacidade de recuperação de uma forma pré-fixada, quando aquecida acima de uma determinada temperatura de transformação ( $A_f$ ) (COSTANZA; TATA; CALISTI, 2010, p. 113). O termo superelasticidade refere-se a excepcional capacidade de recuperação elástica desta liga (STÖCKEL, 2000, p.531).

O efeito de memória de forma também é encontrado em outras ligas como por exemplo: CuAlNi, CuZnAl, AuCd, FeMn, entretanto, as ligas de NiTi são as mais estudadas e utilizadas devido a sua resistência a corrosão, ductilidade, resistência a fadiga, alta recuperação a deformação (efeito de memória de forma), biocompatibilidade, etc (COSTANZA; TATA; CALISTI, 2010, p. 113).

As peculiares propriedades das ligas de memória de forma estão diretamente associadas as transformações displasivas (martensíticas) que ocorrem no material. Estas transformações podem ser induzidas pelo aquecimento (ou resfriamento) e em determinados regimes pela aplicação de tensão (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p. 1244).

As temperaturas finais de transformação martensítica ( $M_f$ ) e austenítica ( $A_f$ ) são definidas como as temperaturas necessárias para completar as transformações de fase martensítica e austenítica respectivamente. Praticamente, todas as propriedades físicas, como por exemplo: resistividade elétrica, reflectividade óptica, características de amortecimento, calor específico, são diferentes nas fases austenítica e martensítica, apresentando também curvas de histereses similares (GIL; PLANELL, 1998, p. 474).

Desde a descoberta do efeito de memória de forma, metalurgistas investigam métodos para o controle das temperaturas de transformação das propriedades mecânicas da liga através da adição de elementos de

liga, melhoramento das técnicas de fundição e de processamento termomecânico do material (PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.107).

O crescimento do uso das ligas de NiTi na indústria médica se intensificou nos últimos 20 anos. Houve um incentivo na transição do tradicional procedimento cirúrgico aberto que requer um longo tempo de recuperação no hospital, para as técnicas cirúrgicas minimamente invasivas que proporcionam maior segurança e comodidade ao paciente (HUNTER *et al. apud* PELTON, 2000, p.107). Esta demanda de procedimentos minimamente invasivos requer uma instrumentação inovadora, projetada por engenheiros e físicos. Atualmente é grande a utilização do NiTi como componente fundamental de dispositivo e equipamentos. Um exemplo do uso deste material em aplicações médicas é a utilização do NiTi para confecção de stents e filtros.

Os stents de NiTi, apresentam vantagens, principalmente sobre o aço inox, devido ao efeito de superelasticidade. Essas vantagens incluem aproximadamente 8% de “deformação elástica” reversível e compatibilidade com imagem de ressonância magnética por ser uma liga não magnética (DUERIG; PELTON; STOCKEL, 1996, p.569). Os stents de NiTi também são utilizados como componentes na fabricação de endopróteses vasculares auto-expansíveis. Os stents superelásticos são confeccionadas em um diâmetro maior do que o do vaso, os mesmos são comprimidos no interior de um cateter, sendo “liberados” em uma região “alvo” da artéria. A performance dos stents superelásticos está limitada pela habilidade do material armazenar energia elástica quando comprimido no interior do cateter, retornado a sua forma original após a liberação, fazendo do NiTi a escolha ideal para esta aplicação (DUERIG; TOLOMEO; WHOLEY, 2000, p.235).

Uma das considerações importantes no projeto de stents é a rigidez do dispositivo sob carregamento circunferencial. Esta rigidez é geralmente definida como “força radial” ou “resistência circunferencial” do stent. Esta característica está relacionada com a capacidade do dispositivo ancorar-se em uma pré-determinada região do vaso sanguíneo (TOLOMEO; SLATER; WU, 2000, p.517). A força radial está diretamente associada com as propriedades superelásticas do material. A superelasticidade, também denominada como pseudo-elasticidade, é característica da fase austenítica do NiTi, e conseqüentemente esta propriedade é mais evidente acima da temperatura final de transformação austenítica ( $A_f$ ).

De acordo com estudos realizados (VOJTĚCH, 2011; AGHAMIRI, 2010; JIANG, 2010; MALARD, 2010; SADIQ, 2010; MENTZ, 2008; PELTON, 2000) o tratamento térmico pode modificar as temperaturas de transformação de fase do NiTi, conseqüentemente modificando as propriedades do material. As temperaturas de transformação podem ser verificadas através de diferentes métodos, como por exemplo: verificação da resistividade em função da temperatura, calorimetria exploratória diferencial (DSC), bend and free recovery (BFR), análise dinâmico mecânica (DMA). Entretanto, determinados estudos apontam diferenças entre as temperaturas de transformação dependendo da técnica de caracterização utilizada (NESPOLI, 2011; SILVA, 2009). O tempo é uma variável importante no processo de tratamento térmico do NiTi. Geralmente, os estudos realizados sobre a influência do tratamento térmico nas propriedades da liga avaliam o comportamento das temperaturas de transformação utilizando apenas uma técnica de caracterização. Uma vez que o método de caracterização influencia no resultado da temperatura de transformação se faz necessário a realização de um estudo objetivando caracterizar estas temperaturas utilizando diferentes técnicas verificando a influência do tempo de tratamento nas temperaturas de transformação de fase do material.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Analisar a influência do tempo de tratamento térmico na temperatura final de transformação austenítica de fios de NiTi trabalhados à frio.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Analisar a temperatura final de transformação austenítica de fios de NiTi encruados, submetidos a diferentes tempos de tratamento, utilizando calorimetria exploratória diferencial e análise dinâmico mecânica como técnicas de caracterização;
- Caracterizar o comportamento superelástico do material via ensaios de carregamento e descarregamento analisando a influência da mudança do tempo de tratamento;

- Verificar a influência da técnica de caracterização no resultado da temperatura final de transformação austenítica.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 HISTÓRICO DA LIGA NiTi

Em janeiro de 1958 William J. Buehler (figura 1), um metalurgista do Naval Ordnance Laboratory (NOL) completou suas pesquisas sobre uma série de ligas de ferro-alumínio. Buehler nasceu em Detroit, Michigan, em 25 de outubro de 1923, graduou-se em Engenharia Química em 1944 e finalizou o mestrado em Engenharia Metalúrgica em 1948 pela Universidade Estadual de Michigan. Ele foi promovido como metalurgista em janeiro de 1952 e em julho de 1956 foi promovido com metalurgista físico (KAUFFMAN; MAYO, 1996, p.2).



Figura 1: William J. Buehler , 1968, em uma demonstração sobre as propriedades do NiTi. (KAUFFMAN; MAYO, 1996, p.3).

Após a finalização do trabalho com ligas de ferro-alumínio, Buehler iniciou suas pesquisas com compostos inter-metálicos binários.

Um dos sistemas estudados, uma liga equiatômica de níquel-titânio, imediatamente exibiu maior resistência ao impacto e ductilidade comparando com outras ligas. (KAUFFMAN; MAYO, 1996, p.4).

Em 1959 Buehler decide concentrar seus estudos com composições equiatômicas de níquel-titânio e deixar o trabalho sobre sistemas inter-metálicos em segundo plano. O pesquisador nomeou sua descoberta como NITINOL (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) (KAUFFMAN; MAYO, 1996, p.4).

No início dos anos 60, durante uma apresentação, uma tira do material foi passada em torno da mesa de reunião e flexionada repetidamente por todos os presentes. Um dos diretores técnicos, Dr. David S. Muzzey aplicou calor na tira dobrada utilizando um isqueiro e então todos ficaram perplexos com o comportamento do material, que esticou longitudinalmente. A descoberta da memória de forma era a parte faltante de mudanças anteriormente constatadas durante a variação de temperatura. Esta descoberta serendípida transformou-se no motivo final para o direcionamento dos estudos na liga de NiTi (KAUFFMAN; MAYO, 1996, p.6).

O progresso das ligas de NiTi no mercado veio lentamente, pois haviam problemas relacionados ao custo e ao processamento do material. Um dos problemas na fabricação do dessas ligas era a inconsistência entre os lotes produzidos. Um grupo de pesquisa do NOL liderado por Buehler e pelo Dr. Frederick E. Wang continuou a trabalhar para refinar o processo de fabricação da liga até conseguir eliminar erros e diminuir algumas aleatoriedades do processo (KAUFFMAN; MAYO, 1996, p.10).

O primeiro produto bem sucedido de uma liga de NiTi foi o Cryofit™ da Raychem Corporation. Este produto consistia basicamente de um acoplador de tubulação, e foi inicialmente produzido em 1969. O material resolveu o problema de acoplamento de uma linha de fluido hidráulico dentro de um caça F-14 construído pela Grumman Aerospace Corporation. Os engenheiros da Grumman procuravam uma alternativa à difícil tarefa de unir as linhas de fluido hidráulico que se encontravam próximas à carcaça de alumínio do avião (KAUFFMAN; MAYO, 1996, p.10).

Com o melhoramento das técnicas de fabricação, o uso comercial das ligas de NiTi aumentou nas décadas de 70 e 80, incorporando essas ligas a aplicações médicas e produtos relacionados à saúde, aplicações militares e até sendo utilizado em roupas íntimas femininas (KAUFFMAN; MAYO, 1996, p.12).

O mercado médico exerceu grande influência no processo de desenvolvimento das ligas de NiTi. O surgimento e desenvolvimento de procedimentos cirúrgicos menos invasivos resultaram não somente no aprimoramento da qualidade dos fios de NiTi, mas também no desenvolvimento de tubos produzidos a partir deste material aplicando-se novas técnicas de usinagem e conformação (MORGAN, 2004, p.16).

De acordo com a publicação da Acmite Market Intelligence (2010, p.1), a demanda global por metais na área biomédica foi estimada em US\$ 11,5 bilhões em 2009, representando um acréscimo de 6% em relação ao ano anterior. Essa taxa de crescimento vem aumentando nos últimos anos e espera-se que em 2015 o rendimento possa ultrapassar os US\$ 17 bilhões, e até 2018 os US\$ 21,1 bilhões.

As potencialidades originais oferecidas pelas ligas de NiTi resultaram em muitos produtos onde o custo comparativamente elevado desses (quando comparado ao aço inoxidável da classe médica convencional tal como 304 e 316 L) não impede a sua comercialização bem sucedida (MORGAN, 2004, p.17).

## 2.2 ESTRUTURA ATÔMICA DAS LIGAS DE NiTi

As transformações do estado sólido podem ocorrer por dois modos: difusional e displasiva. Transformações difusionais são aquelas onde uma nova fase somente poderá ser formada através de uma movimentação atômica aleatória sobre distâncias relativamente longas. Uma movimentação atômica de longo alcance na difusão é necessária, pois a nova fase possui composição química diferente da matriz da qual é formada. Sendo assim uma migração atômica é requerida para este tipo de transformação, necessitando de tempo e temperatura. Em contraste a transformação displasiva não requer movimentação por longas distâncias. Para este tipo de transformação os átomos, cooperativamente, se rearranjam em uma nova fase formando uma estrutura cristalina mais estável, mas sem mudança na natureza química da matriz. Este tipo de transformação não necessita de uma migração atômica, fazendo com que este fenômeno ocorra praticamente independente do tempo. As transformações martensíticas são geralmente do tipo displasiva, sendo formadas através do resfriamento de uma fase constituída a temperaturas superiores, chamada de *parent phase* ou austenita (WAYMAN; DUERIG, 1990, p.3).

A austenita do sistema equiatômico do NiTi possui estrutura cúbica simples, constituindo uma ordenação do tipo B2 (comumente

chamada também de CsCl) (WAYMAN; DUERIG, 1990, p.8). A fase martensítica das ligas de NiTi apresenta estrutura monoclinica e essa é denominada como B19' (TANG *et al*, 1999, p.3460). As estruturas atômicas cúbica e monoclinica nas ligas de NiTi estão ilustradas na figura 2.

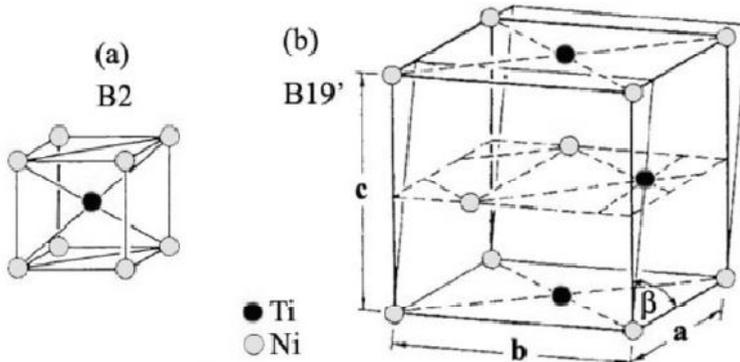


Figura 2: a) Estrutura cúbica da austenita. b) Estrutura monoclinica da martensita (TANG *et al*, 1999, p.3458-3460).

A martensita (B19') pode ser obtida em uma única etapa de transformação  $B2 \rightarrow B19'$  ou em duas etapas de transformação  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ . Na transformação em duas etapas, obtém-se a fase-R, que é uma estrutura trigonal com ângulo  $\alpha$  (figura 3 – b) a partir da fase cúbica B2 (austenita) (OTSUKA; REN, 2005, p.533). A célula unitária da fase-R é criada a partir da célula B2 pelo alongamento seguindo uma das quatro direções equivalentes  $\langle 111 \rangle$ . A figura 3 representa a origem da fase R a partir das direções cristalográficas da fase B2 (austenita). É geralmente aceito que o ângulo  $\alpha$ , diminuiu com o decréscimo da temperatura e também da tensão, ou seja, a distorção triclinica aumenta com o decréscimo da temperatura, sendo este efeito mais acentuado para as ligas de NiTi ricas em Ni (OTSUKA; REN, 2005, p.535).

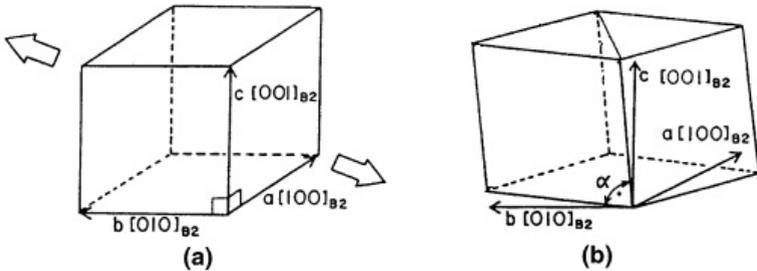


Figura 3: Esquema da transição da fase cúbica B2 (a) para a fase triclinica R (b) (Modificada de: OTSUKA; REN, 2005, p.535).

Há fatores como a adição de elementos de ligas e/ou tratamentos térmicos de envelhecimento (devido à precipitação) que podem modificar a forma como ocorre a transformação martensítica, assim como também as fases existentes nas ligas à base de NiTi. Um exemplo disto é a adição de cobre nas ligas à base de NiTi que promove o aparecimento de uma martensita ortorrômbica (B19) precedendo o aparecimento da martensita monoclinica (B19') (PAULA, 2006, p.35).

### 2.3 TRANSFORMAÇÃO DE FASE DO NiTi

As propriedades termomecânicas comumente encontradas nas ligas de NiTi, como a superelasticidade e a memória de forma, estão diretamente relacionadas com o comportamento do material no estado sólido e sua transição entre as fases martensita (B19') e austenita (B2). Essa transição pode ser induzida tanto pelo aquecimento quanto pelo resfriamento, ou ainda através da aplicação de um carregamento (ou descarregamento) (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1245).

A transformação martensítica é um processo de natureza não difusional nos sólidos, em que cada átomo se move cooperativamente, frequentemente causada por um mecanismo de cisalhamento no interior da célula cristalina. Como já mencionado, a fase encontrada em temperaturas mais altas, a austenita, tem célula cúbica (alta simetria), enquanto a martensita, encontrada em temperaturas mais baixas possui menor simetria. A transformação de fase encontra-se esquematicamente ilustrada pela figura 4 (OTSUKA; WAYMAN, 1998, p.3).

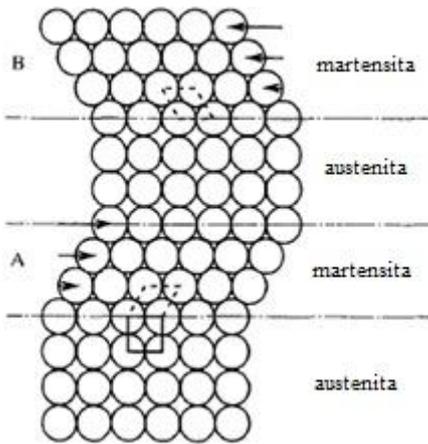


Figura 4: Modelo simplificado para a transformação martensítica (Traduzida de: OTSUKA; WAYMAN, 1998, p.3).

Quando a temperatura do sistema é reduzida até o início da faixa de transição de fase, inicia-se o mecanismo de cisalhamento entre os planos atômicos, conforme apresentado na figura 4. A martensita pode ser encontrada na região A e B, com a mesma estrutura cristalográfica, porém com diferentes orientações entre os planos. Todavia, se a temperatura do sistema é elevada, a martensita se torna instável, o que resulta na transformação reversa, fazendo com que o material retorne à fase austenítica. Caso essa transformação seja cristalograficamente reversível, a martensita retorna à austenita com a mesma orientação. Este é o mecanismo que dá origem ao fenômeno de memória de forma em ligas de NiTi (OTSUKA; WAYMAN, 1998, p.3).

A figura 5 apresenta um gráfico tensão-deformação de uma liga de NiTi ensaiado a 70°C sob condições isotérmicas. Nessa temperatura o material se encontra acima do limite final de austenitização ( $A_f$ ), portanto o material apresenta-se inicialmente na fase austenítica (estrutura cúbica) (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1245).

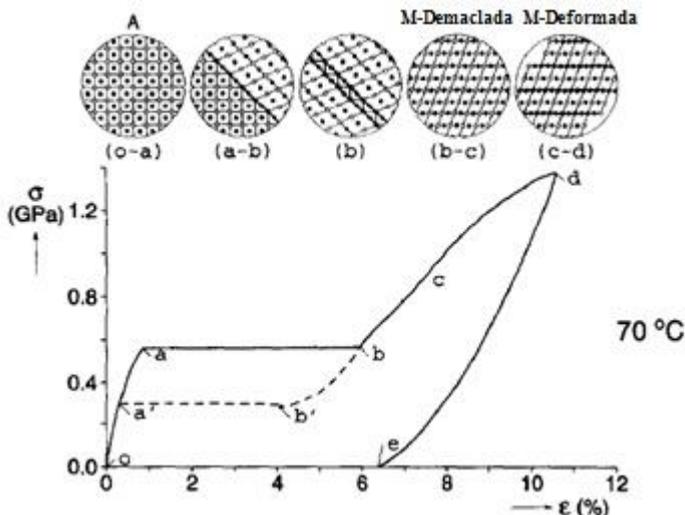


Figura 5: Curva de tensão vs. deformação a 70°C de uma liga de NiTi, ilustrando também as alterações micro-estruturais que ocorrem no material. Amostra inicialmente austenítica (Traduzida de: SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1246).

Inicialmente (carregamento o-a), a tensão aplicada provoca apenas distorções elásticas na rede cristalina. Ao atingir um determinado valor de tensão a austenita torna-se instável, causando a formação (nucleação) da martensita induzida por tensão (MIT). A mudança da estrutura de cúbica para monoclinica resulta no alongamento macroscópico. A figura 5 apresenta uma representação esquemática das alterações estruturais. Caso o teste seja executado sob condições controladas de deslocamento, a fase martensítica expande sobre toda a amostra à tensão constante (patamar a-b). Durante esta etapa, ambas as fases coexistem e a deformação é heterogênea. Por este motivo, a deformação indicada na figura representa um valor médio da deformação do comprimento útil da amostra (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1246).

No descarregamento, a partir do final do patamar (ponto b), inicialmente ocorre a liberação da energia elástica acumulada na fase martensítica predominante. Similar ao carregamento, onde a austenita torna-se instável, a martensita também se torna instável quando a tensão aplicada é reduzida a um nível crítico (ponto b', nucleação da austenita) e o material inicia a transformação reversa (martensita-austenita). Em

condições controladas de descarregamento, a transformação reversa resulta em outro patamar de tensão ( $b'-a'$ ). Nesse patamar a martensita e a austenita novamente coexistem, evidenciando, macroscopicamente, na redução do comprimento da amostra. No ponto  $a'$  o material retornou totalmente a fase austenítica, seguindo o mesmo caminho do carregamento até o descarregamento total da amostra. O material foi submetido a um carregamento até a deformação de 6%, e apesar de que parte do trabalho mecânico não tenha sido recuperada, a deformação foi recuperada. Esta característica é conhecida como pseudo-elasticidade ou superelasticidade (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1247).

Conforme mencionado anteriormente, ao final do patamar de tensão (a-b) a maior parte do material transformou-se em martensita, entretanto, em um policristal, conforme testado na figura 5, algumas porções residuais de austenita ainda encontram-se na microestrutura, transformando-se apenas a níveis superiores de tensões. Acima do ponto b, o aumento na deformação requer aumento da tensão aplicada (b-c-d). Inicialmente, o mecanismo principal de deformação é a distorção elástica no reticulado da estrutura cristalina da martensita, acompanhado pela gradual transformação das porções remanescentes de austenita do material. Quando a deformação alcança o valor de aproximadamente 7,5% (próximo ao ponto c), a tensão chega a um nível onde a estrutura martensítica inicia o escorregamento, provocando a deformação permanente do material, assim como o decaimento da curva tensão vs. deformação (pequena redução do módulo). A aproximadamente 1,4 GPa de tensão. Inicia-se uma segunda região de relativamente baixo módulo, onde sob contínua deformação, finalizará na ruptura da amostra. Na situação apresentada na figura 5, a tensão foi descarregada ao atingir 10,5% de deformação na amostra (d-e). Neste processo, determinada porção da fase martensítica retorna ao estado austenítico, contudo o material remanesce com uma deformação residual superior a 6% (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1247).

A figura 6 ilustra o resultado de um ensaio isotérmico uniaxial, similar ao anterior representado pela figura 5, entretanto a 10°C. Neste caso, a amostra foi resfriada a -196°C (nitrogênio líquido) e em seguida permitiu-se o aquecimento gradativo a temperatura ambiente, antes de ensaiar a 10°C (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1247).

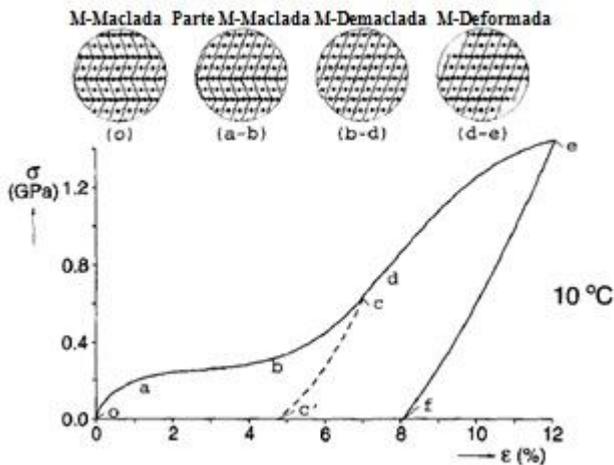


Figura 6: Curva de tensão vs. deformação a 10°C de uma liga de NiTi, ilustrando também as alterações micro-estruturais que ocorrem no material. Amostra inicialmente martensítica (Traduzida de: SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1247).

A microestrutura presente neste caso difere-se do caso anterior, onde a martensita foi induzida pelo carregamento. Os reticulados cristalinos que apresentam baixo grau de simetria, assim como na estrutura monoclinica, possuem configurações energéticas equivalentes, denominadas variantes, que são rotações e/ou imagens refletidas de umas as outras. Quando variantes possuem diferentes orientações locais e coerentes interseções, essas são denominadas de contornos de macla (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1248).

A martensita induzida por tensão consiste em uma única variante de acordo com o nível de tensão aplicada. No caso da martensita resultante do resfriamento, essa consiste em uma mistura aleatória de diversas variantes. A maclação proporciona um caminho para acomodação de alterações locais do reticulado cristalino durante a transformação de fase, de maneira a preservar as dimensões do material. Os contornos de macla possuem baixa energia e movimentam-se facilmente com a aplicação de tensão, e a movimentação desses via aplicação de tensão é denominado de demaclação, e resulta em uma mudança de orientação de uma variante em outra que está preferencialmente orientada na direção da tensão aplicada (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1248).

Quando a martensita maclada é tensionada ocorre a demaclação, que resulta em preservação do volume com o alongamento. Em materiais policristalinos, cristais favoravelmente alinhados na direção de carregamento deformam primeiramente a baixas tensões (o-a-b na figura 6). Já os menos alinhados deformam a tensões superiores (b-d). No ponto “d” praticamente toda a estrutura do material sofreu demaclação e o alongamento provocará, a partir deste ponto, à distorção do reticulado. Semelhante ao gráfico da figura 5, há a possibilidade de haver pequenas porções da estrutura maclada, que “demaclam” a níveis superiores de tensão no gráfico da figura 6 (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1248).

O descarregamento, a partir do ponto d (c-c') da figura 6, resulta inicialmente na recuperação elástica do material demaclado. A recuperação elástica é claramente inferior a aquela fornecida na demaclação, contudo, passa a aparente impressão de deformação permanente. A deformação pode ser removida aquecendo-se o material acima da temperatura  $A_f$ , transformando uma grande porção da martensita demaclada em austenita. Esta recuperação da dimensão é chamada de efeito de memória de forma. A chave para esta recuperação é a próxima congruência das dimensões macroscópicas da austenita e da martensita maclada e o fato que a estrutura cúbica, devido a sua alta simetria, é univariante (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1248).

Em determinadas ligas e dependendo do tratamento térmico realizado, é possível encontrar a fase R na temperatura ambiente. A figura 7 ilustra o gráfico de carregamento para uma amostra de NiTi que apresenta inicialmente a fase R, sendo o sistema estabilizado a 10°C de temperatura (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1248).

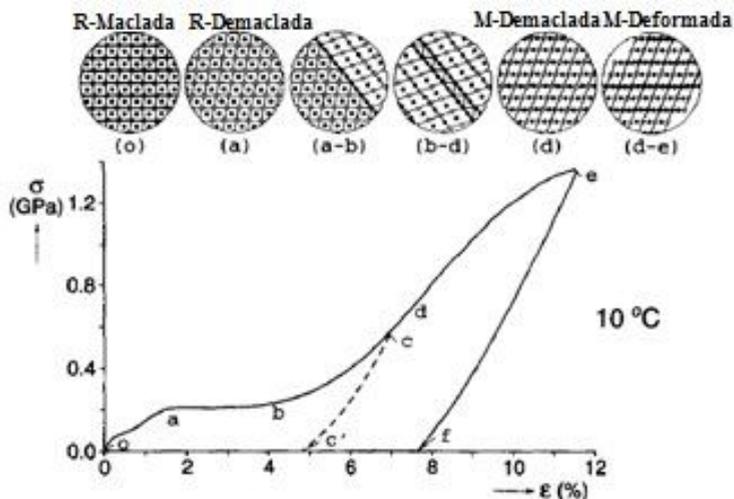


Figura 7: Curva de tensão vs. deformação a 10°C para uma liga de NiTi, ilustrando também as alterações micro-estruturais que ocorrem no material. Amostra apresenta inicialmente a fase R. (Traduzida de: SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1249).

Para qualquer ensaio uniaxial conduzido nas temperaturas entre  $A_f$  e  $M_f$ , a fase R intermediária afeta a resposta mecânica do material. Algumas diferenças podem ser observadas através do gráfico da figura 7, comparando com o comportamento da curva inicialmente martensítica, a mesma temperatura, da figura 6. A deformação acomodada pela demaçoção da fase R é significativamente inferior a aquela encontrada na demaçoção da martensita, contudo, a contínua elongação do material transforma a única variante da fase R em martensita demaçoada (patamar a-b da figura 7). Os fenômenos que ocorrem além do ponto b, durante o carregamento (b-c-d-e) e o descarregamento (c-c' e e-f), são similares aqueles descritos na curva tensão vs. deformação apresentados na figura 6 (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1248).

Quase todas as propriedades das estruturas austeníticas e martensíticas diferem entre si. Ao passar pela zona de transformação ocorrem mudanças graduais nessas propriedades. Este fenômeno realiza-se conforme apresentado na figura 8. As temperaturas,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  e  $A_f$ , estão indicadas na figura e referem-se, respectivamente, onde inicia e termina a transformação martensítica e onde se inicia e termina a

transformação austenítica. Ao iniciar o aquecimento a martensita, a partir da sua condição metaestável, sob tensão nula, começa transformar-se em austenita ( $A_s$  – temperatura inicial austenítica). Entre  $A_s$  e  $A_f$  (temperatura final austenítica), ambas as fases estão presentes. Acima de  $A_f$ , o material é austenítico. No resfriamento a partir de temperaturas igual ou acima de  $A_f$ , a martensita inicia sua formação ( $M_s$  – temperatura inicial martensítica), e o material torna-se completamente martensítico ao atingir  $M_f$  (temperatura final martensítica) (HOLTZ; SADANANDA; IMAN, 1999, p.137).

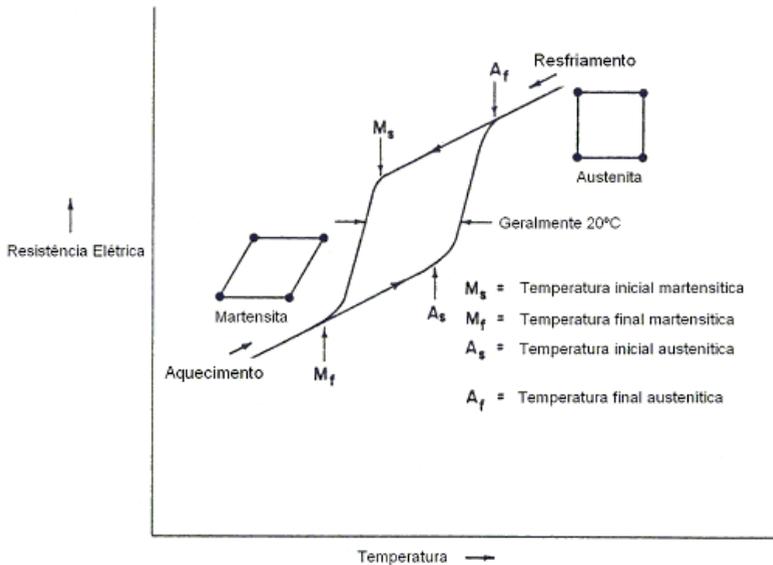


Figura 8: Transformação de fase de uma liga de memória de forma (Traduzida de: WAYMAN; DUERIG, 1990, p.10).

É possível notar observando a figura 8 que há uma histerese associada a esta transformação de fase, em outras palavras, as temperaturas de transformação no resfriamento diferem das temperaturas de transformação no aquecimento. Mais precisamente, a histerese pode ser definida como a diferença entre as temperaturas nas quais o material está 50% transformado em austenita no aquecimento e 50% transformado em martensita no resfriamento (RYHÄNEN, 1999, p.25).

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE DO NiTi

Existem algumas técnicas capazes de identificar as temperaturas de transição de fases em ligas com memória de forma. A calorimetria diferencial exploratória (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas, porém esta não fornece informações abrangentes sobre o efeito pseudoelástico, mas identifica com certa precisão as temperaturas de transformação de fases que ocorrem nas ligas de NiTi. Com a análise dinâmico-mecânica (DMA) é possível identificar as transições de fases e também analisar a resposta mecânica do material e suas propriedades superelásticas em diferentes faixas de frequência de oscilação e tensão (BESSEGHINI, VILLA, PORTMAN, 2006, p.1).

### 2.4.1 DSC

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) monitora os efeitos do calor associados às transições de fase e reações químicas em função da temperatura. Em um ensaio de DSC a diferença de fluxo de calor entre a amostra e uma referência, que se encontram à mesma temperatura, é registrada em função da temperatura. A referência é um material inerte, tal como alumina, ou apenas um cadinho vazio. As temperaturas da amostra e da referência aumentam a uma taxa constante. Uma vez que o DSC é um ensaio sob pressão constante, o fluxo de calor é equivalente à variação de entalpia entre a amostra e a referência.

Essa técnica se divide em dois tipos, a DSC por fluxo de calor e a DSC por compensação de calor (HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 1996, p.9). Em um sistema de DSC por compensação de energia, a variação da temperatura na amostra é suprida por uma alteração correspondente no sistema de aquecimento. A diferença entre a amostra e a referência pode ser medida através da quantidade de energia elétrica necessária para manter o  $\Delta T$  entre as mesmas, igual a zero. A amostra e a referência são posicionadas em compartimentos separados com aquecimento resistivo individual, conforme mostra a figura 9, e são monitorados com auxílio de termopares ou termômetros resistivos (HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 1996, p.17).

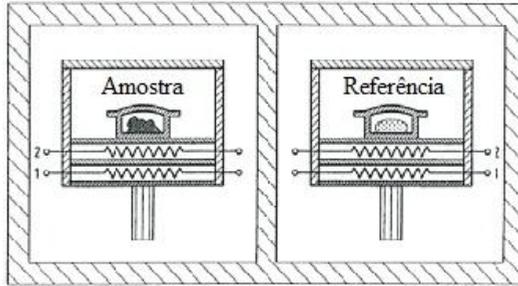


Figura 9: Diagrama esquemático dos compartimentos do DSC por compensação de energia. (Modificado de: HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 1996, p. 18).

No DSC por fluxo de calor se dispõe as duas amostras em um mesmo forno. A técnica analisa o fluxo de calor, ou seja, o potencial elétrico formado pela diferença de temperatura entre a amostra e a referência. A aquisição de dados ocorre por meio do posicionamento dos cadinhos sobre uma base de metal altamente condutora, geralmente platina. A figura 10 apresenta uma ilustração esquemática de um equipamento de DSC que opera utilizando o princípio de fluxo de calor. Cada amostra possui um sensor de temperatura que permite o acompanhamento da variação da temperatura (HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 1996, p. 10).

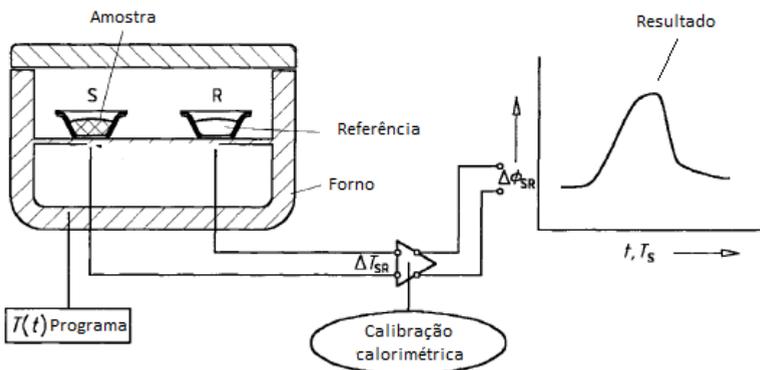


Figura 10: Ilustração esquemática de um equipamento de DSC por fluxo de calor (Traduzida de: HEMMINGER; SARGE, p. 17).

Em ambas as configurações de ensaio, a análise via DSC pode gerar um gráfico de fluxo de calor em função do tempo ou temperatura. O objetivo deste é avaliar as alterações na linha base, como os picos e degraus. Apesar disso, há outras mudanças provenientes de efeitos adversos, como impurezas e heterogeneidades, que ao serem identificados, podem ser corrigidos no tratamento matemático das curvas (TURI, 1997, p.82).

O DSC é uma técnica analítica destinada às mais diversas aplicações. A tabela 1 apresenta vários fenômenos relacionados aos mais variados materiais que podem ser identificados através desses métodos. Não há uma restrição em relação aos materiais que podem ser analisados por essa técnica, entretanto, fatores como a interação da amostra e o material dos equipamentos podem amplificar os efeitos adversos à análise. Da mesma forma, recomenda-se a escolha adequada da faixa de temperatura utilizada para cada tipo de material analisado (WENDLANDT, 1986, p.360).

Tabela 1: Exemplos de reações detectáveis via DSC (Traduzido de: WENDLANDT, 1986, p.360).

Fenômeno	Variação de Entalpia	
	Endotérmica	Exotérmica
<i>Físico</i>		
Transição Cristalina	x	x
Fusão	x	
Vaporização	x	
Sublimação	x	
Adsorção		x
Dessorção	x	
Absorção	x	
Transição Ponto Curie	x	
Transição Vítrea	<i>Alteração na linha de base, sem picos.</i>	
Transição Cristal-líquido	x	
Transição Capacidade Calorífica	<i>Alteração na linha de base, sem picos.</i>	
<i>Químico</i>		
Quimissorção		x
Dessolvatação	x	
Desidratação	x	
Decomposição	x	x
Degradação por Oxidação		x
Oxidação em atmosfera Gasosa		x
Redução em atmosfera gasosa	x	
Reações de Redução-Oxidação	x	x
Reações no estado sólido	x	x
Combustão		x
Polimerização		x
Pré-cura		x
Catálise		x

A figura 11 apresenta um termograma de DSC de uma liga de NiTi, no qual o material foi aquecido e resfriado na faixa de temperatura compreendida entre  $-70$  a  $100^{\circ}\text{C}$ . No aquecimento, a baixas temperaturas, o material encontra-se na fase martensítica (M). O pico encontra-se aproximadamente a  $50^{\circ}\text{C}$ , e corresponde a uma transição de natureza endotérmica para a fase austenítica (A). A área abaixo deste pico representa o calor latente de transformação. As linhas tracejadas indicam os valores de início ( $A_s$ ) e fim ( $A_f$ ) da transformação. Para temperaturas entre estes valores as duas fases coexistem no material (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1245).

Na curva inferior da figura 11, o material foi resfriado a partir de  $100$  a  $-70^{\circ}\text{C}$ . A transformação inicia com a fase austenítica e finaliza na fase martensítica, possuindo também a fase intermediária R. Ambas as transições são de natureza exotérmica. As fases austenita e martensita são as responsáveis pelo comportamento não usual do material (SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1245).

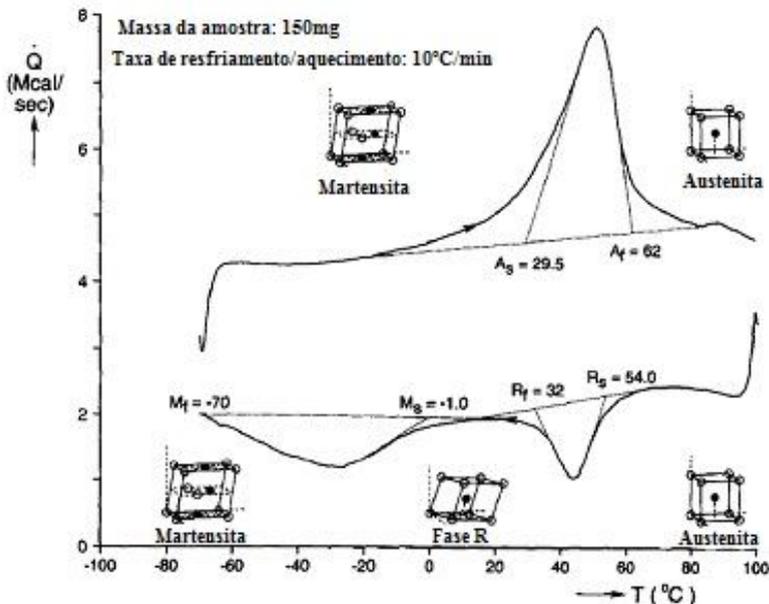


Figura 11: Termograma de um ensaio de calorimetria diferencial de temperatura de uma liga de NiTi (Traduzida de: SHAW; KYRIAKIDES, 1995, p.1245).

Em ligas de NiTi é comum não se observar a transformação da fase martensítica para a fase R durante o aquecimento da amostra em ensaios de DSC, isto porque a transformação entre a martensita e a austenita ocorre sobre a faixa de temperatura onde a fase R é presente, e uma vez que a austenita se forma, não retornará à fase R. No ensaio de DSC esse fato pode ser interpretado no gráfico como se o pico de transformação encontrado durante o aquecimento fosse largo o suficiente para sobrepor a região da fase R e da transformação martensita-austenita (JORDAN *et al*, 1995, p.494).

#### **2.4.2 DMA**

Na análise dinâmico-mecânica, a amostra é aquecida a uma taxa constante, dentro de uma faixa de interesse, na qual também se aplica uma força oscilatória e de natureza senoidal, a uma frequência constante. Há vários modos de se aplicar o carregamento, tais como tração, flexão, compressão e torção, sendo escolhidos conforme a geometria da amostra a ser analisada e a temperatura a ser aplicada, ou ainda simulando a força a que o componente deverá ser submetido em serviço (SILVA, 2009, p.24).

De modo geral, o equipamento para a realização do ensaio de DMA (figura 12) é composto pelo motor de acionamento, que fornece a força de deformação senoidal ao material. O suporte da unidade de eixo e o sistema de orientação transferem a força do motor de acionamento para os suportes que prendem a amostra. O sensor de deslocamento identifica a deformação da amostra que ocorre com a aplicação da força. Há também o sistema de controle de temperatura que é basicamente o forno e os suportes das amostras (FOREMAN; REED, p.2).

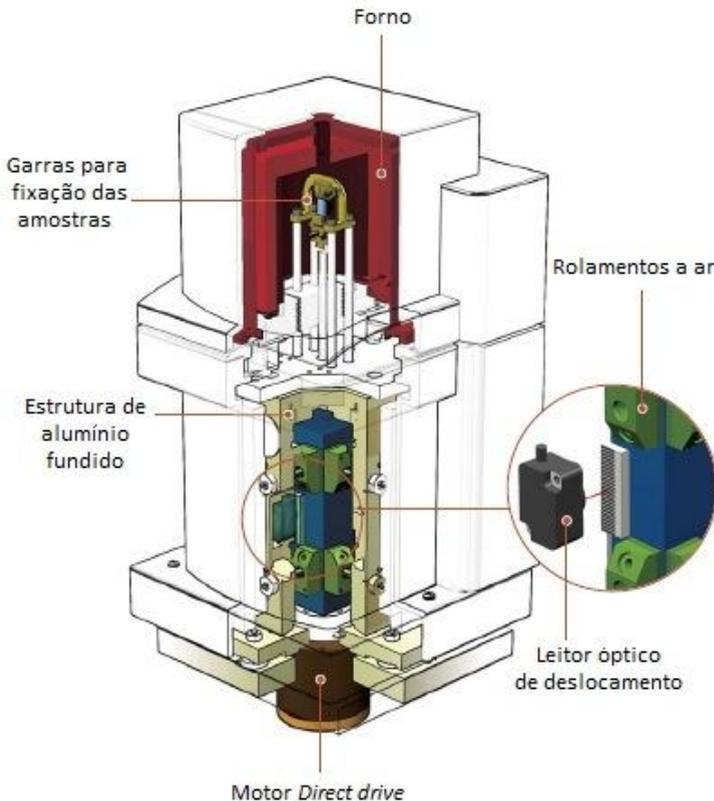


Figura 12: Representação esquemática do equipamento para DMA, produzido pela TA Instruments, modelo DMA - Q800 (Traduzida de: TA INSTRUMENTS).

Quando um material elástico é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal, dentro de seu limite de elasticidade linear, este responde imediatamente (ou seja, sem atraso de tempo), através de uma deformação também senoidal. Por outro lado, quando um material plástico (ou viscoso) é solicitado nas mesmas condições, a resposta também será senoidal, mas atrasada (defasada) em  $90^\circ$  com relação à solicitação (CANEVAROLO, 2007, p.263).

Em materiais viscoelásticos, tais como polímeros apresentam, quando deformados, um comportamento simultâneo característico de materiais elásticos e plásticos. Assim, ao se ensaiar este tipo de materiais, solicitando-os com tensão cíclica (por exemplo, senoidal),

este apresentará uma deformação como resposta, também senoidal, porém atrasada (defasada) de um ângulo  $\delta$  com relação à solicitação. Este atraso é o resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares (ou atômicos) (CANEVAROLO, 2007, p.264).

Por meio da medição da diferença de fase entre a resposta do material ao carregamento oscilatório, pode-se obter o módulo complexo do material ( $E^*$ ). Este módulo é separado em duas componentes, uma relacionada ao armazenamento de energia ( $E'$ ), e outra relativa a perda de energia ( $E''$ ). A tangente delta ( $\tan \delta$ ) é também denominada por capacidade de amortecimento (*damping*) ou atrito interno, definida como a razão entre os dois módulos ( $E''/E'$ ) (MENARD, 1999, p.63).

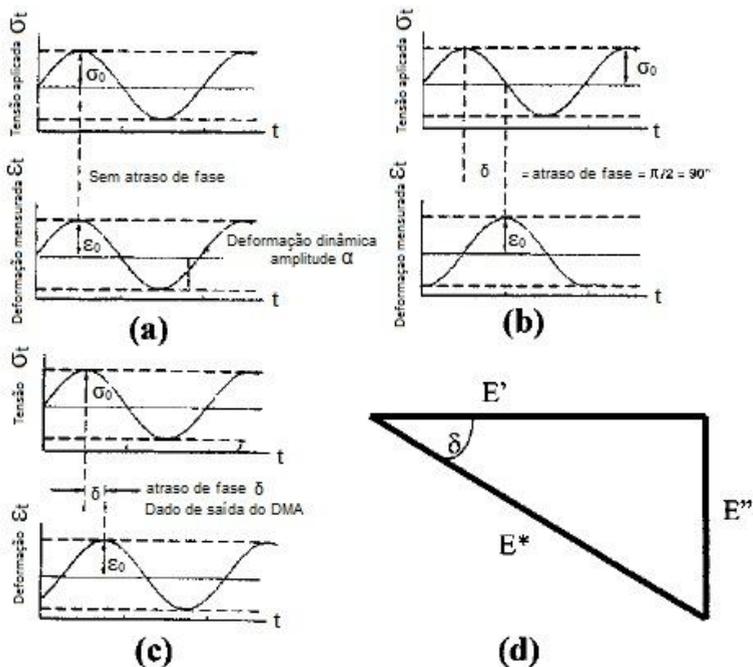


Figura 13: Respostas do material ao carregamento oscilatório. a) O material responde como um sólido perfeitamente elástico, em fase com a tensão aplicada; b) Quando o material responde como um material puramente viscoso, fora de fase com a tensão aplicada; c) O material responde como um material viscolástico, com ângulo  $\delta$  de diferença entre as curvas; d) A relação entre as componentes em fase,  $E^*$ ,  $E'$ , e  $E''$  (MENARD, 1999, p.63).

O módulo de armazenamento é a componente elástica e está relacionada à rigidez da amostra. Já o módulo de perda é a componente viscosa e está relacionada com a habilidade da amostra de dissipar energia mecânica através de movimentos atômicos. A tangente da diferença de fase,  $\tan \delta$ , fornece informação sobre a relação entre as componentes elásticas e inelásticas. Todos esses parâmetros podem ser calculados em função do tempo, temperatura, frequência ou amplitude (tensão ou deformação) dependendo da aplicação. Para exemplificar os módulos supracitados, toma-se como exemplo uma bola sendo largada, que após tocar na superfície não retorna exatamente para o mesmo local devido às perdas de movimento e fricção interna. A altura do retorno da bola pode ser relacionada com o módulo de armazenamento  $E'$ , o que nos fornece a resposta elástica do material sob as condições de temperatura, carga e frequência impostas, podendo ser traduzido como o módulo elástico do material. Logo, a perda de altura é relacionada com o módulo de perda  $E''$ , conforme apresentado na figura 14 (SILVA, 2009, p.25).

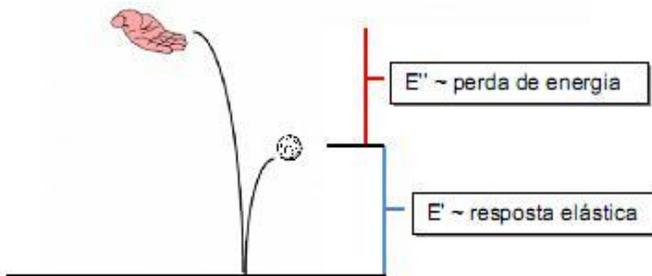


Figura 14: Exemplificação dos módulos de armazenamento  $E'$  e de perda  $E''$  (Silva, 2009, p.25).

Em análises dinâmico-mecânicas é possível analisar a temperatura de transição de fases a partir de alguns métodos, tais como a variação (queda ou elevação) da curva em  $E'$ , ou do surgimento de picos em  $E''$ , e em  $\tan \delta$  (CANEVAROLO, 2007, p. 268).

A  $\tan \delta$  é a variável de maior utilização na área de polímeros e também de materiais superelásticos, e está diretamente ligada a capacidade de amortecimento destes. Esta escolha leva em consideração o valor de temperatura definido por esta variável, sendo ela obtida através da razão entre os valores de módulo de elasticidade ( $E''/E'$ ) (CANEVAROLO, 2007, p. 268).

A figura 15 ilustra um exemplo de gráfico adquirido a partir de um ensaio de DMA em uma amostra de NiTi. A liga apresenta um pico de  $\tan \delta$  durante a sua transformação de fase, e também sofre aumento do módulo de armazenamento, o que indica maior rigidez mecânica do material. A amostra apresenta maior capacidade de amortecimento em baixas temperaturas (região martensítica), quando comparado ao estado austenítico (altas temperaturas). A mudança do módulo de armazenamento durante o processo de transformação de fase tem as mesmas razões da capacidade de amortecimento, ou seja, é um fenômeno associado ao movimento interno da estrutura do material. Assim, através do teste de DMA é possível determinar as temperaturas de transformação de fase em regime dinâmico, além de delimitar a alta capacidade de amortecimento em regiões de temperatura apresentados pelas ligas de NiTi (SILVA; GRASSI; ARAÚJO, 2009).

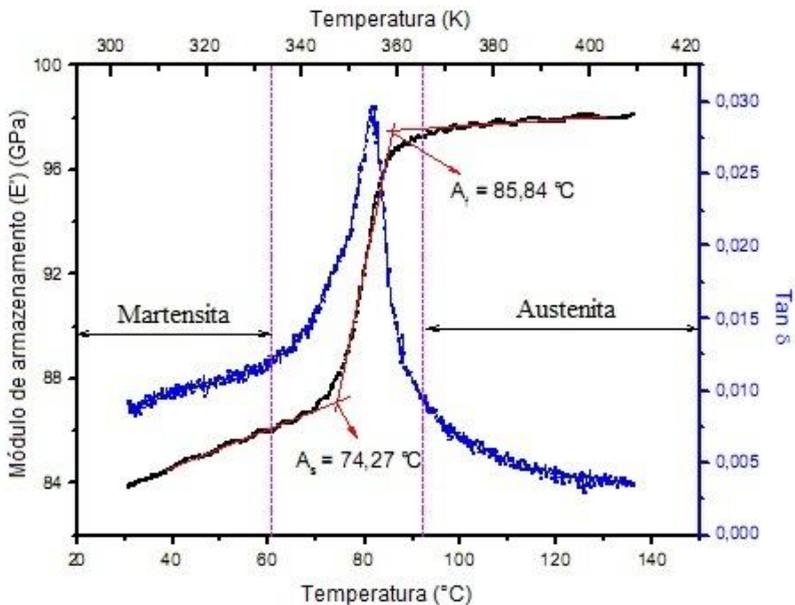


Figura 15: Exemplo de ensaio de DMA de uma liga de NiTi, com as curvas  $E'$  e  $\tan \delta$  (Traduzida de: SILVA; GRASSI; ARAÚJO, 2009).

## 2.5 PROPRIEDADES DAS LIGAS DE NiTi

### 2.5.1 Superelasticidade

Superelasticidade é a capacidade de materiais metálicos sofrer grandes deformações, causadas pela aplicação de tensões, e retornar a sua forma original ao fim do descarregamento das mesmas (CIVJAN; HUGET; DeSIMON, 1975, p.89).

É possível induzir à transformação martensítica através da aplicação de tensão quando o material encontra-se na fase austenítica, a uma temperatura superior a  $A_f$ . Este fenômeno ocorre, pois a ação mecânica equivale à diminuição da temperatura, ambos os fatores estabilizam a estrutura martensítica (WAYMAN; DUERIG, 1990, p.14). Geralmente conseguem-se deformações macroscópicas apreciáveis mediante a este processo, podendo atingir o valor de 10% em monocristais. (Martinez, 2001, p.9). Analisando este fenômeno através de um ponto de vista termodinâmico, significa que se torna mais fácil (menor energia livre) gerar fase martensítica no material, do que deformar-se plasticamente (formação e movimentação de discordâncias) (PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.110).

Este fenômeno pode ser melhor compreendido observando a figura 16. O diagrama compara a movimentação atômica em resposta à aplicação de tensão em um sistema elástico Hookiano tradicional (a) e em um material superelástico (b). Em sistemas elásticos Hookianos, presente em materiais convencionais como, por exemplo, em aços inoxidáveis, as ligações atômicas “alongam” geralmente até o valor de 0,5% antes do início da deformação plástica. Em contraste, a estrutura austenítica transforma-se em martensita quando o material atinge um determinado valor de tensão. Quando a magnitude da deformação aumenta, a quantidade de martensita na estrutura amplia. (PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.110).

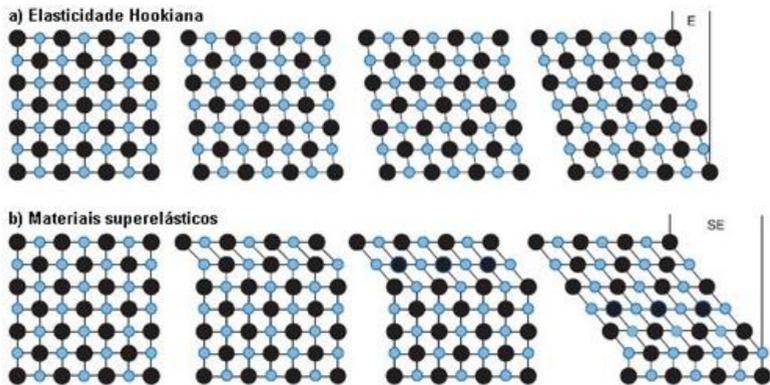


Figura 16: Representação esquemática da movimentação atômica observada em materiais que apresentam elasticidade Hookiana e em materiais superelásticos. (Traduzida de: PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.110).

A superelasticidade existe somente quando a temperatura do material está abaixo de  $M_d$  (*Martensite deformation temperature*), temperatura máxima na qual pode ocorrer martensita induzida por tensão, e acima de  $A_f$ . Caso a temperatura exceder  $M_d$  a martensita não pode ser induzida por tensão, entretanto se a temperatura apresenta-se abaixo de  $A_f$  a martensita induzida por tensão permanecerá estável durante o descarregamento e novamente nenhum patamar de descarregamento será observado. Para completa superelasticidade é necessária aplicação de temperaturas acima de  $A_f$ . Abaixo de  $M_s$ , a deformação ocorre por reorientação de martensita; entre  $M_s$  e  $A_f$ , a martensita é induzida por tensão (DUEBIG; ZADNO, 1990, p.373). Segundo Pelton, Dicello e Miyazaki (2000, p.116), entre  $A_s$  e  $A_f$ , a deformação ocorre parcialmente por martensita induzida por tensão e parcialmente por maclação de martensita. Para Duerig e Zadno (1990, p.373), entre  $A_f$  e  $M_d$ , a martensita induzida por tensão se torna instável durante o descarregamento e superelasticidade é observada; acima de  $M_d$  a deformação ocorre através dos mecanismos de escorregamento pois a martensita não pode mais ser induzida por tensão. A temperatura  $M_d$  é normalmente 25 a 50°C maior que  $A_f$  (DUEBIG; PELTON, 1994, p.1041).

As propriedades elásticas da liga NiTi podem ser comparadas com diferentes materiais através de ensaios mecânicos como o de tração, como mostra a figura 17.

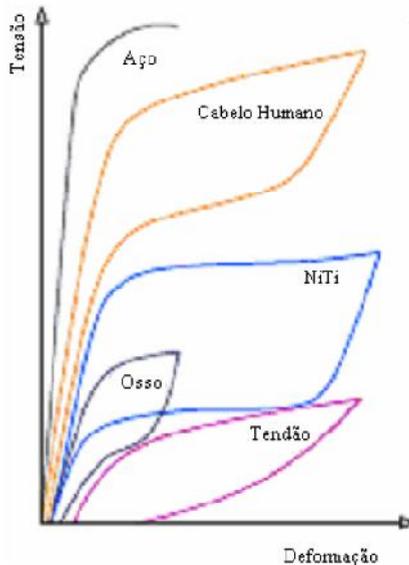


Figura 17: Curvas de tensão versus deformação de diversos materiais (Nogueira, 2006, p.34).

### 2.5.2 Memória de Forma

Memória de forma refere-se à habilidade de certos materiais “relembrem” da forma original, sempre que sofrerem deformações severas a baixas temperaturas (na fase martensítica), estes materiais permanecerão deformados até serem aquecidos (acima da temperatura austenítica) onde eles espontaneamente retornarão as suas formas originais. O ponto chave do fenômeno de memória de forma é a facilidade de o material transformar-se em martensita, possibilitando facilmente o retorno à estrutura original. (WAYMAN; DUERIG, 1990, p.3).

Quando uma liga com memória de forma está em seu estado martensítico, ela é facilmente deformada para uma nova forma. Entretanto, quando a liga é aquecida através da sua temperatura de transformação, ela reverte-se para austenita recuperando sua condição inicial com grande força (MERTMANN, 2000).

O efeito de memória de forma pode ser irreversível, chamado de *one-way*, ou reversível, fenômeno *two-way* (figura 18). Na parte

superior da figura 18, uma mola de material com memória de forma sofre um esforço externo abaixo de  $M_f$ . O formato original da mola (contraída) é recuperado pelo seu aquecimento acima de  $A_f$ . A condição contraída permanece quando o corpo de prova é novamente resfriado abaixo de  $M_f$ . Esta é a memória de forma *one-way*, a qual muda de forma, pela ação da temperatura, somente uma vez. Em contraste, no efeito de memória de forma *two-way*, ilustrado na parte inferior da figura 18, a mola alonga quando aquecida acima de  $A_f$ , mas, espontaneamente, contrai quando resfriada abaixo de  $M_f$ , repetindo este processo indefinidamente (WAYMAN; DUERIG, 1990, p.18).

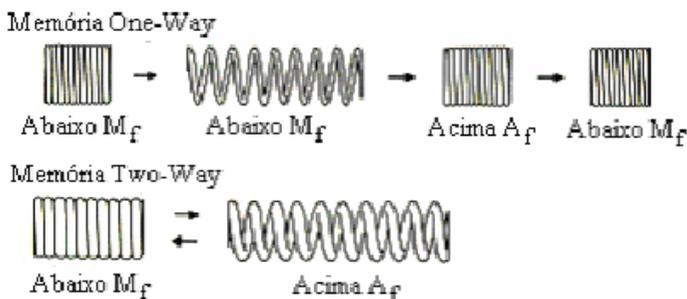


Figura 18: Comportamentos *one-way* e *two-way* (Traduzida de: WAYMAN; DUERIG, 1990, p.19).

### 2.5.3 Propriedades Mecânicas

O comportamento mecânico das ligas de NiTi é altamente influenciado pela temperatura de trabalho. A figura 19 apresenta várias curvas de tensão versus deformação em diferentes temperaturas de teste. O NiTi ensaiado nessa faixa de temperatura possui as seguintes temperaturas de transformação:  $A_s$  equivalente a  $-22^\circ\text{C}$  e  $A_f$  igual a  $11^\circ\text{C}$ . O ensaio foi realizado tracionando-se um fio de NiTi até o valor limite de 6% onde em seguida é realizado um descarregamento total, e por fim o fio é tracionado até a ruptura (PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.111).

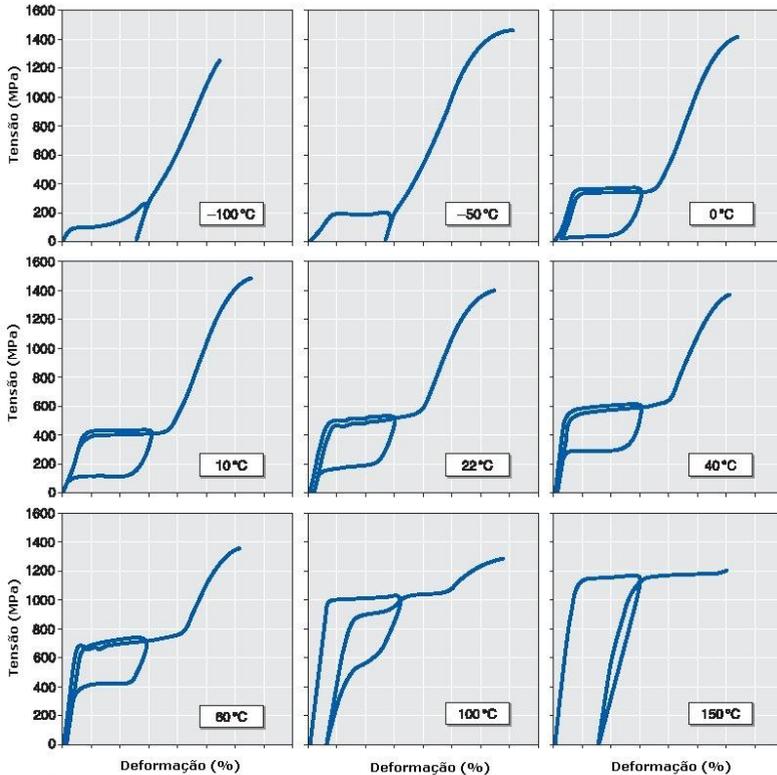


Figura 19: Efeito da temperatura no comportamento mecânico do NiTi.  
(Traduzida de: PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.112).

Conforme apresentado na figura anterior, a baixas temperaturas o fio encontra-se no estado martensítico e as deformações residuais são recuperadas quando o material é aquecido a temperaturas acima de  $A_f$  (efeito de memória de forma). De 0°C a 100°C as curvas de tração exibem “janelas” superelásticas, sendo cada vez mais difícil induzir a transformação martensítica com o aumento da temperatura. O aumento da deformação residual acompanha o aumento das tensões de patamar conforme a elevação da temperatura. O comportamento mecânico na temperatura de 100°C apresenta alta deformação residual acompanhada de uma curva de descarregamento bem definida, indicando que a deformação é acomodada a partir de uma combinação entre martensita induzida por tensão e deformação plástica convencional. Acima de 150°C o fio deforma-se quase completamente por deformação

plástica, resultando em uma curva de descarregamento linear. Analisando as curvas de tensão versus deformação é possível afirmar que  $M_d$  encontra-se entre 100 e 150°C. (PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.111).

É possível analisar o efeito da temperatura de ensaio nas curvas apresentadas na figura anterior observando a figura 20. A seguinte figura apresenta o efeito da temperatura de ensaio em função da deformação residual a uma deformação padrão de 6%. A baixas temperaturas as deformações residuais atingidas são causadas pela deformação martensítica através da movimentação dos contornos de macla, podendo ser recuperadas com o aquecimento a temperaturas superiores a  $A_f$ . As deformações residuais são próximas a zero nas temperaturas entre 0°C e 60°C, definindo o intervalo de temperatura no qual o material é superelástico. A maioria das aplicações médicas solicitam que o material seja superelástico entre a temperatura ambiente e a temperatura corpórea (aproximadamente 36,5°C), possibilitando, por exemplo, o uso dessa liga neste tipo de aplicação (PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.111).

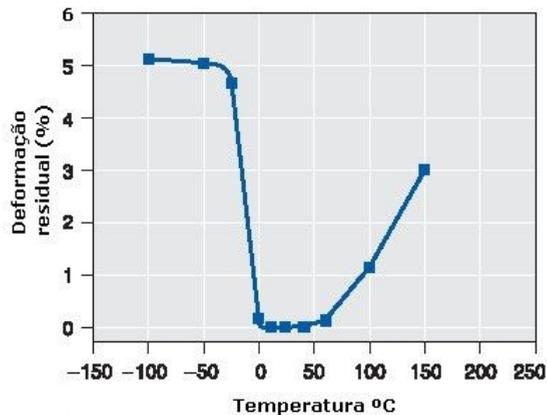


Figura 20: Efeito da temperatura de teste na deformação permanente de um fio de NiTi submetido à tração, a partir dos dados obtidos na figura 19 (Traduzida de: PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.113).

A figura 21 demonstra o efeito da temperatura de teste nas tensões do patamar superior (carregamento) e inferior (descarregamento). É possível observar que há uma relação linear de aumento entre as tensões de patamar para temperaturas de 0°C a 60°C na

tensão de patamar inferior e para temperaturas de 0°C a 150°C na tensão de patamar superior (PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.111).

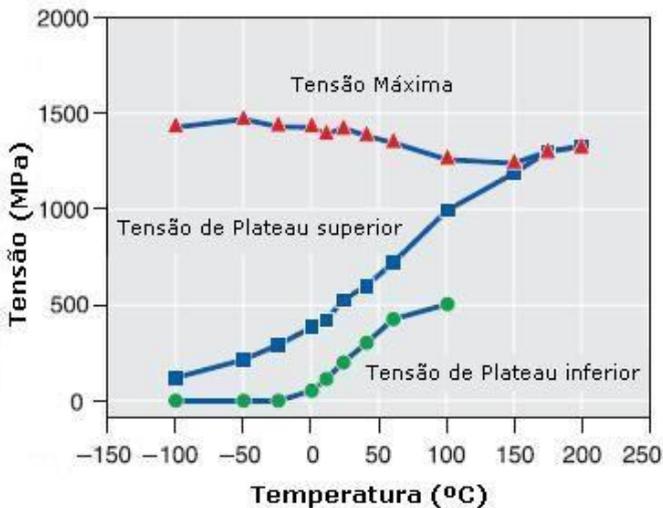


Figura 21: Efeito da temperatura de teste nas tensões de patamar, a partir dos dados obtidos da figura 19 (Traduzida de: PELTON; DICELLO; MIYAZAKI, 2000, p.113).

A transformação que precede a fase martensítica, onde ocorre a formação da fase R a partir da estrutura austenítica e que ocorre em ligas equiatômicas de NiTi termo-mecanicamente tratadas é também responsável por mudanças no comportamento mecânico dessas ligas. A transformação da fase R também é causa do aparecimento do efeito da memória de forma e da superelasticidade nessas ligas (SABURI, 1998, p.64).

Em contraste com a transformação da austenita (B2) para a martensita (B19'), que produz grande deformação (cerca de 7%), a mudança de fase da austenita para a fase R corresponde a apenas aproximadamente 0,8% em deformação e, portanto, a energia de recuperação associada com esta transformação é pequena. No entanto, a histerese de temperatura desta transformação é também pequena. Para aplicações em que é necessária uma mudança de forma reversível com uma pequena histerese a uma temperatura específica, como em sistemas sensores-atuadores, a transformação da fase B2 para a fase R é útil, e neste caso as transformações da fase B2 para R e da fase R para B19'

devem ocorrer em faixas de temperaturas bem distintas. Para aplicações em que é necessária a recuperação de forma em grande escala com energia suficiente, como para em acoplamentos da tubulação, a transformação da fase B2 para B19' é útil. Nesse caso o aumento da histerese não é um problema, mas sim um benefício (SABURI, 1998, p.64).

A figura 22 é um exemplo de um gráfico que representa um ensaio de tração realizado em uma liga de Ti-47,5Ni-2,5Fe (% em número de átomos) recozida a 500°C após a laminação a frio. O teste foi realizado a -80°C (48°C abaixo de  $R_s$ , e 30°C acima de  $M_s$ ). A primeira etapa (o-a) esta associada com a reorientação dos planos da fase R e a segunda etapa (a partir do ponto b) com a transformação da fase R para a martensita induzida por tensão. Uma vez que a temperatura de ensaio encontra-se entre  $R_s$  e  $M_s$ , a superelasticidade esta associada à transformação da fase R para martensita. A deformação residual é consequência do rearranjo de variante da fase R. Esta deformação desaparece com o aquecimento acima de  $A_f$  (SABURI, 1998, p.66).

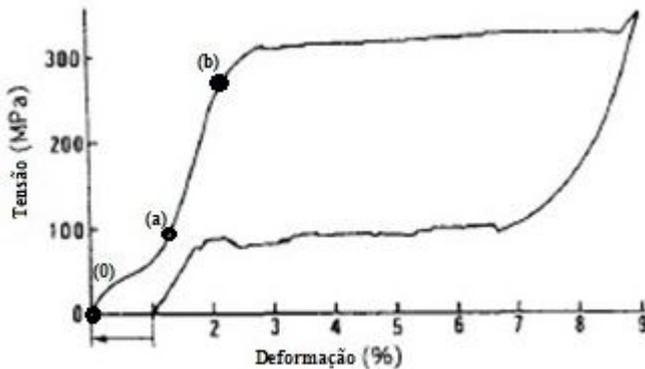


Figura 22: Curva tensão vs. Deformação de uma liga de Ti-47,5Ni-2,5Fe (% em número de átomos) tratada termicamente a 500°C por 1 hora após 30% de laminação a frio. O teste foi realizado a -80°C (Modificada e traduzida de: Saburi, 1998, p.65).

#### 2.5.4 Capacidade de Amortecimento

A capacidade de amortecimento, também caracterizada por atrito interno, é verificada nas ligas como memória de forma durante o processo de transformação e na fase martensítica. Os estudos realizados

das propriedades de amortecimento dessas ligas fazem com que se tornem um atrativo para aplicações específicas, como por exemplo, o uso como material a prova de bala, ou na construção civil como material para amortecimento de abalos sísmicos (HUMBEECK; STALMANS, 1998, p.165).

Duas faixas de temperaturas devem ser consideradas separadamente: a temperatura em que a liga NiTi se encontra totalmente na fase martensítica, e outra durante o processo de transformação de fase onde a martensita e a austenita são coexistentes. Geralmente o atrito interno das ligas com memória de forma é medido em experimentos a partir de uma taxa constante de aquecimento ou resfriamento, onde um pico relativo à transformação de fase aparece (HUMBEECK; STALMANS, 1998, p.165).

A capacidade de amortecimento da liga se torna função principalmente do volume de fase martensítica do material, pois durante a transição de fase, o valor da capacidade de amortecimento sofre uma redução, alcançando valores inferiores na fase austenítica. Isto significa que para aplicações onde o material é submetido a movimentos vibracionais a uma temperatura constante, uma liga 100% martensítica oferece melhor estabilidade em relação à capacidade de amortecimento. No caso de aplicações em que o material sofra alto impacto com baixa frequência, a região onde ocorre a transição entre as fases martensita e austenita pode ser interessante, desde que a martensita também seja induzida por tensão (HUMBEECK; STALMANS, 1998, p.166).

É geralmente aceito que o movimento reversível das interfaces entre as diferentes variantes é responsável pelo comportamento do amortecimento não-linear observado. A origem da perda de energia não é tão clara. Observações microscópicas revelaram alguns contrastes específicos nas interfaces que são explicados como discordâncias de interface. Estas discordâncias formam uma rede ordenada de discordâncias. Além disso, as discordâncias movimentam-se mais facilmente na martensita do que na fase austenítica, o que contribui para aumentar na capacidade de amortecimento na fase martensítica. De acordo com esse modelo, conclui-se que não se podem encontrar altos valores de atrito interno em amostras que consistem de uma única variante, ou seja, sem interfaces. A alta capacidade de amortecimento estaria também relacionada a outros defeitos específicos da estrutura martensítica (HUMBEECK; STALMANS, 1998, p.167).

Fatores externos também são responsáveis pela alteração da capacidade de amortecimento dos materiais. Esses fatores são a

temperatura, o tempo, a frequência e principalmente a amplitude de oscilação. Entre os fatores internos, ou seja, intrínsecos aos materiais, pode-se citar a composição da liga, o tamanho de grão, a densidade de interface martensítica, e defeitos na estrutura cristalina. Em qualquer caso, pode-se afirmar que a martensita encontrada em ligas de NiTi tem capacidade de amortecimento de pelo menos uma ordem de grandeza superior aos materiais clássicos como o aço (HUMBEECK; STALMANS, 1998, p.167).

A capacidade de amortecimento dos materiais pode ser quantificada através de análises dinâmico-mecânicas (DMA), onde o comportamento das ligas é observado utilizando diferentes amplitudes e frequências de oscilação, assim como diferentes faixas de temperatura (HUMBEECK, 2001, p.845).

A figura 23 ilustra um gráfico gerado por um ensaio de DMA realizado em diferentes amostras de ligas metálicas. Sendo estas uma liga a base de NiTi, o alumínio, o aço e o latão. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , com frequência de oscilação de 1Hz e amplitude de deflexão de  $5\mu\text{m}$  (SILVA, 2009, p.80).

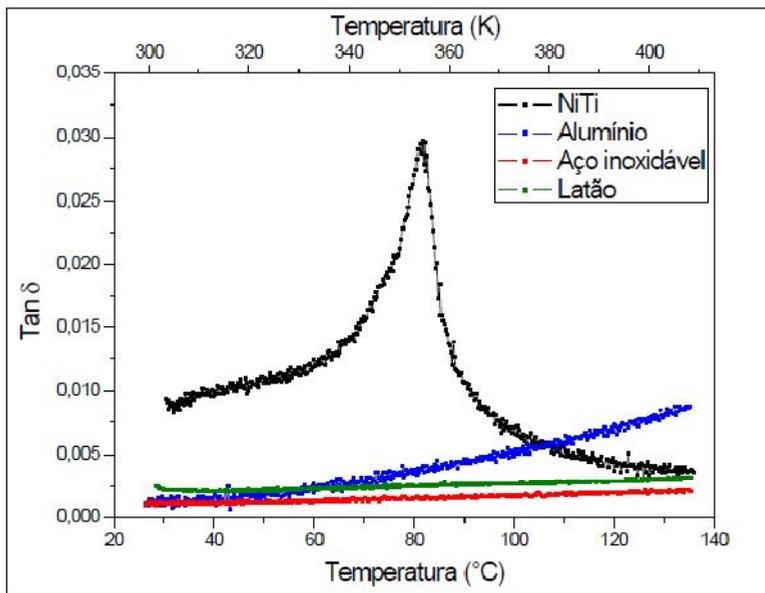


Figura 23: Capacidade de amortecimento em função da temperatura para a liga de NiTi, o alumínio, aço inoxidável e latão (SILVA, 2009, p.81).

Analisando a figura 23 é possível verificar que a capacidade de amortecimento da liga de NiTi é maior que nos materiais clássicos de engenharia, desde a temperatura ambiente até temperaturas intermediárias (em torno de 80 °C). Durante o aquecimento se percebe nos materiais clássicos um aumento de  $\tan \delta$ . Esse aumento é mais suave para as amostras de aço inoxidável e latão. Em altas temperaturas, após a transformação de fase da liga de NiTi, observa-se o decréscimo em sua capacidade de amortecimento devido à diferença de absorção de energia entre as fases martensita e austenita, enquanto o alumínio demonstra maiores valores de  $\tan \delta$ . Portanto, o alumínio apresenta maior absorção de energia do que as outras ligas em temperaturas mais elevadas (a partir de 100 °C) (SILVA, 2009, p.80).

### **2.5.5 Resistência à fadiga**

A vida sob fadiga é o principal fator exigido do material para aplicações em implantes biomédicos para a área cardiovascular. Para citar um exemplo, a agência regulamentadora de produtos médicos nos Estados Unidos (FDA), solicita que stents intravasculares (que podem ser fabricados a partir do NiTi) possuam resistência a fadiga de 10 anos (400 milhões de ciclos) em ambiente que simule o comportamento do corpo humano. 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, p.262).

Yan, Yang e Liu, (2007) realizaram um estudo sobre a influência da temperatura de tratamento térmico em fios de NiTi soldados a laser, analisando dados obtidos através de testes de fadiga por flexão rotacional e análise de imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Ele observou que em tratamentos térmicos de 1 hora a temperatura de 400°C o material possui uma maior vida em fadiga quando comparado a um tratamento de 500°C pelo mesmo tempo (figura 24). Este fato está relacionado diretamente com o tamanho e a coerência dos precipitados decorrentes do processo de tratamento térmico. O tratamento térmico a 400°C produziu precipitados finos (10nm) e coerentes com a matriz, resultado diferente obtido com o tratamento térmico a 500°C, que apresentou precipitados grosseiros e incoerentes.

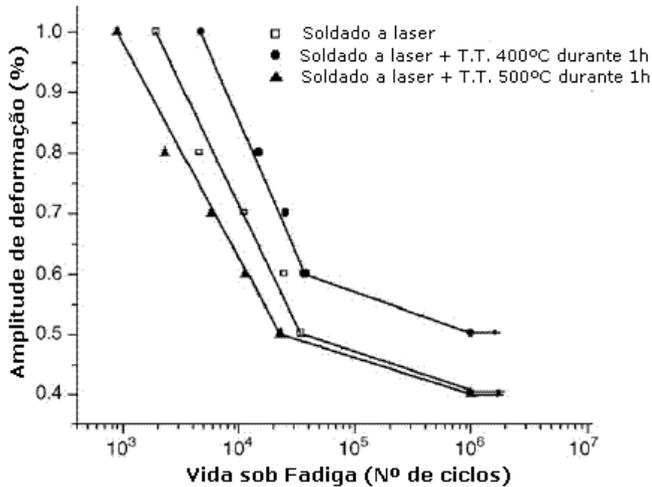


Figura 24: Relação entre a amplitude de deformação e número de ciclos suportados até a falha de um fio de NiTi soldado a laser e submetido a diferentes condições de tratamento térmico (Traduzida de: YAN; YANG; LIU, 2007, p.264).

### 2.5.6 Resistência à Corrosão

Utilizando as séries galvânicas como parâmetro de comparação, as ligas de NiTi encontram-se em uma posição um pouco mais nobre quando comparadas com os aços inoxidáveis 316, apresentando, sob corrosão, um comportamento similar. A excelente resistência à corrosão é resultado de uma camada muito fina e estável de óxido formada naturalmente, denominada de filme passivo. Devido à alta estabilidade deste filme, as ligas de NiTi apresentam resistência a várias formas de ataque corrosivo. Contudo, em determinadas condições agressivas, como por exemplo, em soluções altamente ácidas de cloreto, a quebra do filme passivo pode ocorrer. Como grande parte dos ambientes são altamente severos na maioria dos materiais de engenharia é comumente utilizado um revestimento protetivo sob estas condições de trabalho com o intuito de evitar a corrosão do material base (MELTON, 1990, p.34).

Zhu *et al.* (2003) realizou estudos sobre a formação e o crescimento da camada de óxido a partir de um fio de NiTi eletropolido, submetido a diferentes condições de tratamento térmico observando aspecto como, resistência à corrosão e espessura da camada de óxido. Este estudo detectou que a fina camada de óxido de titânio,

gerada pelo processo de eletropolimento possui espessura de aproximadamente  $0,01\mu\text{m}$ , o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico resulta em aumento da espessura da camada de óxido na faixa de temperaturas entre  $400$  e  $1000^\circ\text{C}$ . Amostras que detinham camadas óxidas com espessuras maiores que  $0,1\mu\text{m}$  apresentaram menor resistência à corrosão devido a defeitos e quebras na camada protetiva de  $\text{TiO}_2$ . Estes defeitos expõem fases ricas em níquel diminuindo a resistência à corrosão. Entretanto, camadas com espessuras acima de  $10\mu\text{m}$ , formam uma barreira isolante aumentando a resistência à corrosão do material.

### 2.5.7 Biocompatibilidade

Biocompatibilidade foi oficialmente definida durante a 2ª conferência da *European Society for Biomaterials Consensus* como sendo "a capacidade de um material de responder de forma adequada ao seu hospedeiro em uma aplicação específica". Há dois fatores principais que determinam a biocompatibilidade de um material: a reação do hospedeiro induzida pelo material e a reação de degradação do material no ambiente do corpo desse. Ao avaliar a biocompatibilidade do NiTi, esses dois devem ser considerados (RYHÄNEN, 1999, p.21).

Para estudar este fenômeno, testes utilizando cultura de células *in vitro* permitem isolar a reação de cada célula do meio fisiológico. Testes *in vivo* fornecem uma resposta mais completa envolvendo o meio biológico e o sistema imunológico (TREPANIER; PELTON, 2003, p.5).

Após o implante, o metal é cercado por uma série de íons, proteínas e células, que podem provocar reações corrosivas locais. Segundo Williams *et al.* (1996), todo implante de metal sofre corrosão dentro do corpo humano. É sugerido que a biocompatibilidade da liga de NiTi e sua boa propriedade anti-corrosiva, reportados na literatura, sejam decorrentes da presença predominante de  $\text{TiO}_2$  na camada superficial, da presença de Ni como um elemento vestigial e da formação de uma camada de fosfato de cálcio após exposição ao meio (WEVER *et al.*, 1998).

Numerosos estudos e pesquisas foram realizados nos últimos 30 anos sobre biocompatibilidade do NiTi, uma vez que ligas de NiTi apresentam mais níquel quando comparado ao aço inoxidável, causando preocupação quanto ao níquel, que é considerado tóxico. Entretanto, como NiTi é um composto intermetálico e não uma liga no sentido metalúrgico, a força de ligação entre níquel e titânio é muito maior no

NiTi do que a entre os elementos de liga do aço inoxidável. Além disso, como NiTi oxida, ele forma uma camada de  $TiO_2$  sem a presença de níquel na superfície. Testes de polarização em solução de Hank têm repetidamente mostrado que NiTi é quimicamente mais estável e menos susceptível a corrosão que aço inoxidável (SPECK; FRANKER, 1980). Na Europa e na Ásia, produtos de NiTi têm sido implantados em humanos desde a década de 80, e *stents* vasculares e não-vasculares desde 1990. Nos EUA, vários produtos têm recebido a aprovação da *Food and Drug Administration* (FDA) durante os últimos anos (LAGOUDAS; REDINIOTIS; KHAN, 2000, p.196).

## 2.6 PROCESSAMENTO DAS LIGAS DE NiTi

### 2.6.1 Processo de obtenção das ligas de NiTi

É crescente a utilização do NiTi como material de construção em diversos produtos, especialmente na indústria de dispositivos médicos, onde é utilizado em componentes críticos tais como *stents*, fios-guia, instrumentos cirúrgicos, e implantes ortopédicos. Para assegurar a qualidade destes produtos utilizados em tais dispositivos, é importante compreender os processos de fabricação do NiTi e seus efeitos nas propriedades e no desempenho final do material. Torna-se também importante conhecer as limitações dos processos de fabricação de modo que os projetos de produto sejam adaptados a formas viáveis de manufatura, e que novos métodos de fabricação sejam desenvolvidos (RUSSEL, 2001, p.1).

A sensibilidade das temperaturas de transformação do material em relação à composição da liga é uma consideração importante na seleção do um método de fusão do NiTi. Qualquer contaminante em uma determinada porção afetará a quantidade e composição química das fases presentes, possivelmente inviabilizando a utilização do material. Conseqüentemente, o método de fusão da liga e a matéria-prima devem ser selecionados para garantir um alto grau de pureza do NiTi. O método de fusão da liga deve garantir a mistura do material fundido assegurando homogeneidade e uniformidade nas propriedades finais do lingote (RUSSEL, 2001, p.2).

Para garantir a pureza dos lingotes, todos os processos de fusão devem ser realizados em vácuo ou em uma atmosfera inerte. O titânio contido na liga é extremamente reativo na temperatura de fusão, portanto, as propriedades do lingote e a composição visada não seriam

atingidas caso a fusão fosse realizada em atmosfera reativa. Os dois métodos mais comuns de fabricação do NiTi são: *Vacuum Induction Melting* (VIM) e *Vacuum Arc Remelting* (VAR). Outros métodos de fusão são utilizados a propósitos experimentais, não sendo usualmente empregados em produções comerciais (RUSSEL, 2001, p.3).

O *Vacuum Induction Melting* (figura 25) consiste em agrupar todos os elementos constituintes da liga em um cadinho eletricamente condutor (geralmente grafite) 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, resultando em 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 de poucos gramas até algumas toneladas. A principal desvantagem do VIM é a contaminação do lingote por uma pequena quantidade de carbono provida do cadinho de grafite. Níveis de carbono de 300 a 700ppm são comuns na produção do NiTi utilizando-se este processo (RUSSEL, 2001, p.3).

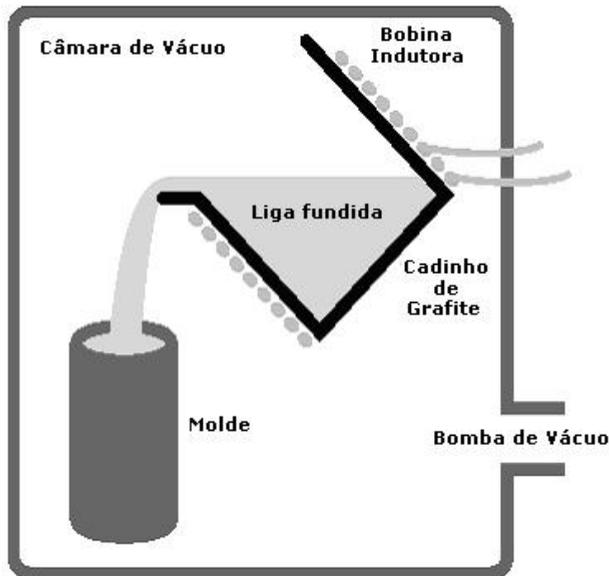


Figura 25: Representação esquemática do processo *Vacuum Induction Melting* (VIM) (Traduzida de: RUSSEL, 2001, p.4).

No processo *Vacuum Arc Remelting* (figura 26), a matéria-prima é inicialmente compactada em uma pré-forma pela 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 causando a fusão contínua do eletrodo. (RUSSEL, 2001, p.5). O metal fundido é armazenado em um cadinho de cobre 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 do material. 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 NiTi por um determinado número de vezes adquirindo 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 adequado grau de mistura. Este processo pode tornar-se muito custoso e não proporcionando uma mistura ideal quando comparada ao processo VIM. O processo VAR é frequentemente utilizado para refinar os lingotes produzidos através do VIM (RUSSEL, 2001, p.6).

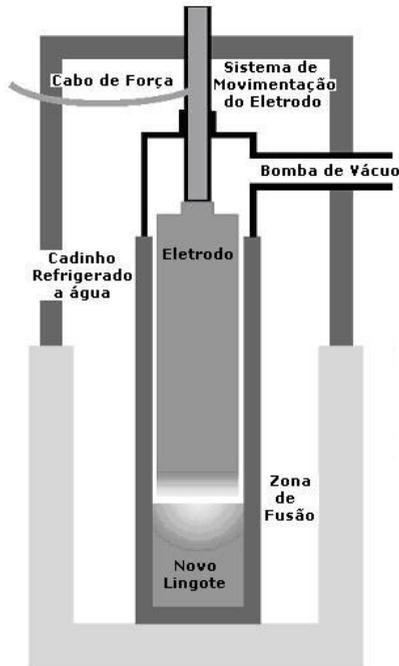


Figura 26: Representação esquemática do processo *Vacuum Arc Remelting* (VAR) (Traduzida de: RUSSEL, 2001, p.5).

### 2.6.2 Influência das impurezas e elementos de liga nas propriedades do NiTi

As propriedades finais do NiTi são dependentes das temperaturas nas quais ocorrerão as transformações de fase. A temperatura final de transformação austenítica ( $A_f$ ), representa a completa transformação da estrutura para fase austenítica no aquecimento. As temperaturas de transformação são determinadas principalmente pela quantidade de níquel e titânio contida na liga, sendo extremamente sensíveis a pequenas variações de composição. De acordo com a figura 27, a alteração de 1% na quantidade de níquel ou titânio resulta em uma mudança de 100°C na  $A_f$ . A maioria das aplicações requer um controle nas temperaturas de transformação de  $\pm 5^\circ\text{C}$ , refletindo uma tolerância na composição de  $\pm 0,05\%$  na quantidade dos elementos (RUSSEL, 2001, p.2).

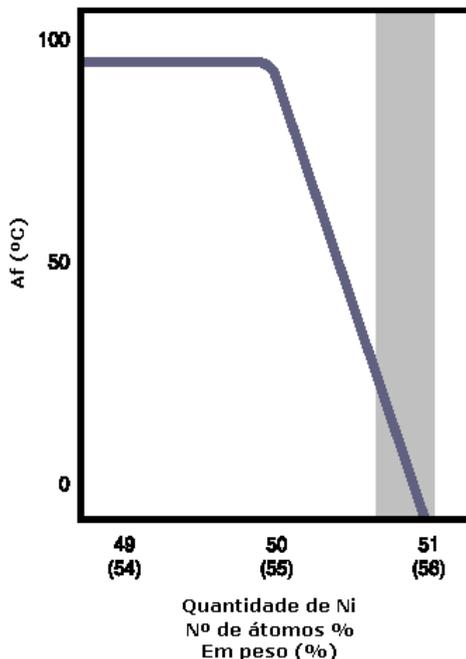


Figura 27: Influência da composição química da liga binária de NiTi na temperatura final de transformação austenítica (Traduzida de: RUSSEL, 2001, p.3).

A presença de impurezas no material poderá afetar as temperaturas de transformação do material também como suas propriedades mecânicas (tabela 2). A maioria dos elementos são depressores das temperaturas de transformação. Estes podem reagir com o titânio formando precipitados resultando em um enriquecimento na quantidade de níquel na matriz, acarretando na diminuição das temperaturas de transformação. Entretanto, a maioria desses elementos, simultaneamente, aumenta a resistência e diminui a ductilidade do lingote. (RUSSEL, 2001, p.2)

Tabela 2: Influência de elementos de liga e impurezas nas propriedades mecânicas do NiTi (Traduzida de: RAMAIAH; SAIKRISHNA; BHAUMIK, 2005, p.143).

	Cu	Co	Cr	Fe	Nb	V	Pd	Pt	Hf	Zr	C	O	N	H
Temperaturas de Transformação	→	↓	↓	↓	→	↓	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓
Resistência	↘	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Ductilidade	→	↓	↓	↑	→	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓

Em aplicações médicas, são exclusivamente utilizadas ligas binárias de NiTi devido a sua excelente biocompatibilidade, evitando-se a adição de elementos de liga ou a presença de impurezas (RAMAIAH; SAIKRISHNA; BHAUMIK, 2005, p.143).

### 2.6.3 Conformação mecânica

Após a fabricação do lingote, a microestrutura do NiTi 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, superelasticidade ou resistência à fratura. Estas deficiências são alteradas após etapas de conformação mecânica a quente do lingote, modificando-se a microestrutura do NiTi e alterando 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 a 800°C (em torno de 70 a 80% da temperatura de fusão) (RUSSEL, 2001, p.6).

A maioria dos produtos confeccionados a partir do NiTi não são utilizados quando processados apenas pela etapa de conformação a quente. Contudo os efeitos produzidos pelos processos de conformação a frio e tratamento térmico são de grande importância nas propriedades finais do material (RUSSEL, 2001, p.6).

Para adquirir o balanço final entre as propriedades físicas e mecânicas requeridas na maioria das aplicações, as várias etapas de conformação a quente são geralmente 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, 2001, p.6).

Ligas de NiTi são usualmente conformadas a frio a um percentual de 30 a 50% de redução de espessura, antes de passarem pela etapa de

recozimento. Uma série de etapas de conformação a frio e recozimento são realizadas até o produto atingir sua forma final. Trefilação (figura 28 – a) e laminação (figura 28 – b) são os processos de conformação mecânica a frio mais utilizados (RUSSEL, 2001, p.7).

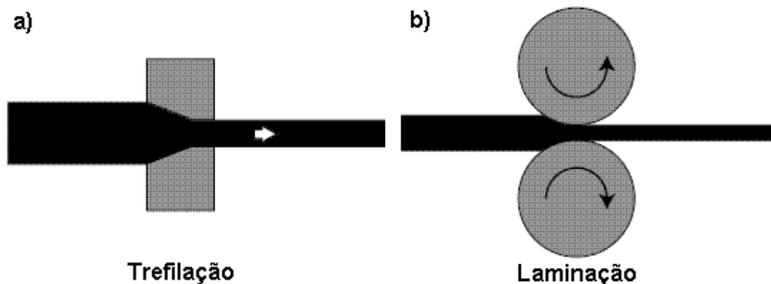


Figura 28: Processo de conformação mecânica a frio mais utilizados na confecção do NiTi; a) Trefilação: processo mais utilizado na confecção de fios; b) Laminação: produção de chapas (Traduzida de: RUSSEL, 2001, p.7).

#### 2.6.4 Tratamento Térmico

Em grande parte das aplicações, o NiTi não exibe um balanço final das propriedades desejadas após a etapa de conformação a frio. Entretanto, para obter suas propriedades especiais como superelasticidade e memória de forma, o material deverá sofrer um processo de tratamento térmico, subsequente a etapa de conformação (RUSSEL, 2001, p.8).

Quando o material é processado apenas pela etapa de conformação a frio sem ser submetido a um tratamento térmico posterior, o patamar é destruído na curva de tensão deformação. O NiTi com um percentual de deformação a frio de 20% possui alta tensão de escoamento, mas as propriedades de memória de forma são imperceptíveis e o material perde quase totalmente a capacidade de recuperar deformações. O recozimento irá restaurar o fenômeno de memória de forma e a superelasticidade, contudo, 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 NiTi (MELTON, 1990, p.30).

A conformação a frio introduz no material uma alta densidade de discordâncias aleatórias, impedindo a mobilidade dos contornos de

macla. O tratamento térmico faz com que haja um rearranjo dessas discordâncias, diminuindo a densidade das mesmas no material e posicionando-as de tal forma para que as discordâncias formem subcontornos de grão constituindo uma estrutura de “células”, livres de discordâncias, permitindo a movimentação dos contornos de macla. A presença desses subcontornos acarreta em uma melhora nas propriedades mecânicas do material (MELTON, 1990, p.30).

Conforme é reduzida a temperatura de tratamento térmico, maior é a quantidade de deformação plástica retida acarretando em um aumento de resistência da fase austenítica e diminuição da ductilidade, conforme é ilustrado na figura 29 (DUERIG; ZADNO, 1990, p.383).

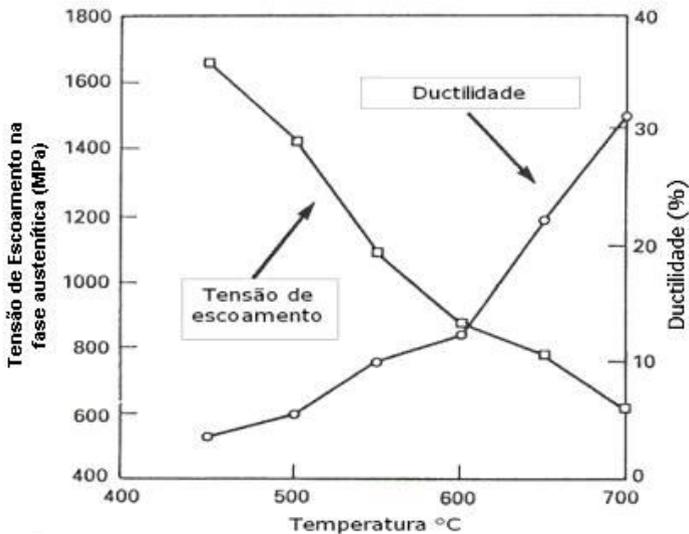


Figura 29: Fio de Ni-Ti-V após 40% de conformação a frio e tratado termicamente durante 1 hora em determinadas temperaturas (Traduzida de: DUERIG; ZADNO, 1990, p.383).

Temperaturas menores de tratamento térmico diminuem a deformação residual a temperatura ambiente (figura 30) e aumentam a tensão de patamar tanto no carregamento quanto no descarregamento (figura 31) (DUERIG; ZADNO, 1990, p.385).

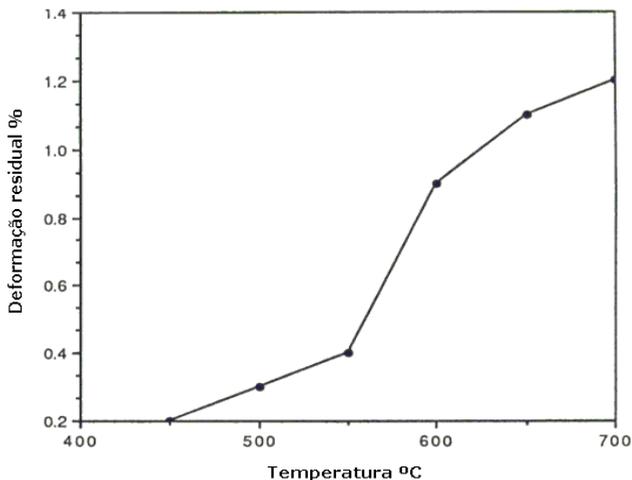


Figura 30: Deformação residual do fio descrito na figura 29. Este ensaio foi realizado aplicando-se uma deformação de 8,0% a 20°C em função da temperatura de tratamento térmico (Traduzida de: DUERIG; ZADNO, 1990, p.385).

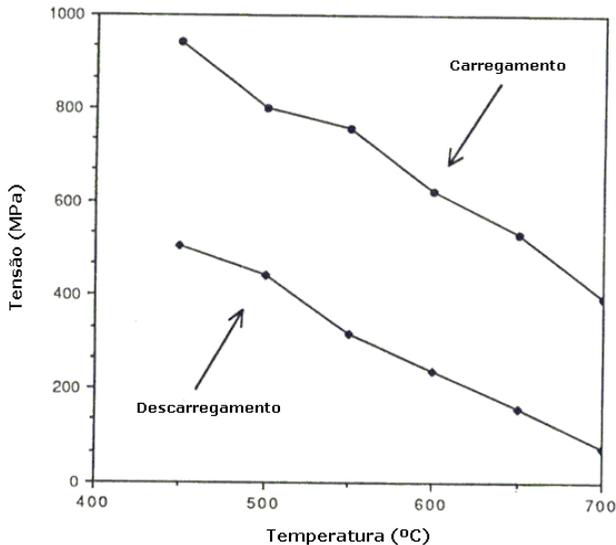


Figura 31: Tensões de patamar em função da temperatura de tratamento térmico, do mesmo material citado na figura 29 (Traduzida de: DUERIG; ZADNO, 1990, p.386).

Diminuir a temperatura de tratamento térmico melhora as propriedades superelásticas do NiTi, diminuindo o percentual de deformação residual, elevando o patamar de tensão, aumentando a capacidade do material de absorver energia sem causar deformações permanentes (DUERIG; ZADNO, 1990, p.385).

Diminuir a quantidade de deformação a frio tem efeito equivalente ao aumento da temperatura de tratamento térmico. Contudo o efeito gerado pelo tempo de tratamento térmico é mais complexo. Na maioria dos casos, curtos períodos de tempo equivalem a diminuir a temperatura de tratamento, contudo este efeito não é válido como regra (DUERIG; ZADNO, 1990, p.385).

A figura 32 revela que a alta densidade de discordância permanece mesmo com o tratamento térmico a 400°C (b) apresentado microestrutura similar ao material conformado a frio (a). Entretanto, a aniquilação de discordâncias e recristalização pode ser observada com tratamento térmico a 500°C (figura 33 – c), onde pequenos grãos recristalizados podem ser vistos. O tratamento térmico a 600°C produz a recristalização e o crescimento dos grãos (figura 33 – d) (MIYAZAKI, 1990, p.405).

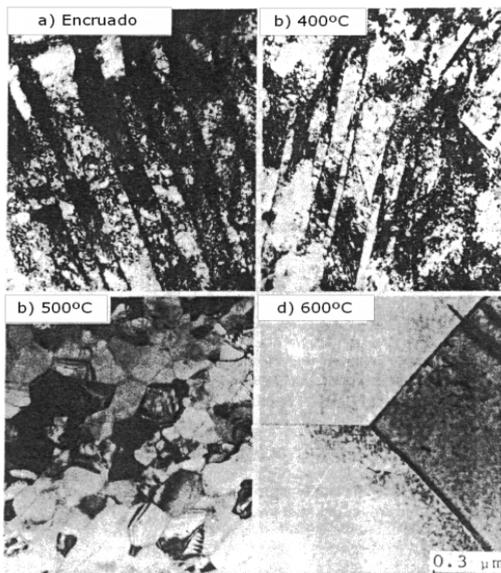


Figura 32: Efeito do tratamento térmico na microestrutura do NiTi, constituído por 49,8% de Ni (Miyazaki, 1990, p.405).

Muitas investigações foram realizadas sobre o diagrama de fase em equilíbrio do sistema NiTi e a região da fase B2 é conhecida por corresponder a uma gama muito estreita de composições a temperaturas abaixo de 650°C. A figura 33 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema NiTi. Verifica-se que o composto NiTi é estável apenas a uma determinada composição química acima da temperatura de 630°C.

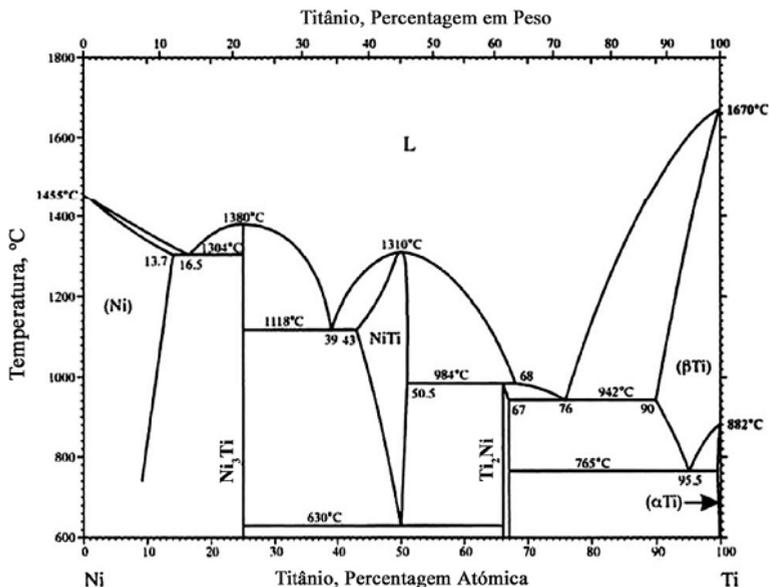


Figura 33: Diagrama de fase NiTi. (Fonte: PAULA, 2006, p. 29)

As Ligas de NiTi ricas em Ni se decompõem durante o tratamento térmico de envelhecimento em uma seqüência de compostos mais metaestáveis, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> e por último no composto estável Ni<sub>3</sub>Ti. Esses precipitados aumentam a resistência da matriz de NiTi, causando também alterações nas temperaturas de transformação da liga (DUERIG; ZADNO, 1990, p.386). Ligas de NiTi com teor de níquel superior a 50,5% (% em número de átomos) se decompõem durante o resfriamento lento a partir de altas temperaturas ou sobre o envelhecimento a uma temperatura abaixo de 700°C. Por exemplo, uma liga de NiTi com teor de níquel de 52% em peso decompõe-se na forma ilustrada pelo gráfico que representa a curva “tempo-temperatura-transformação” (TTT), ilustrada na figura 34 (SABURI, 1998, p.50).

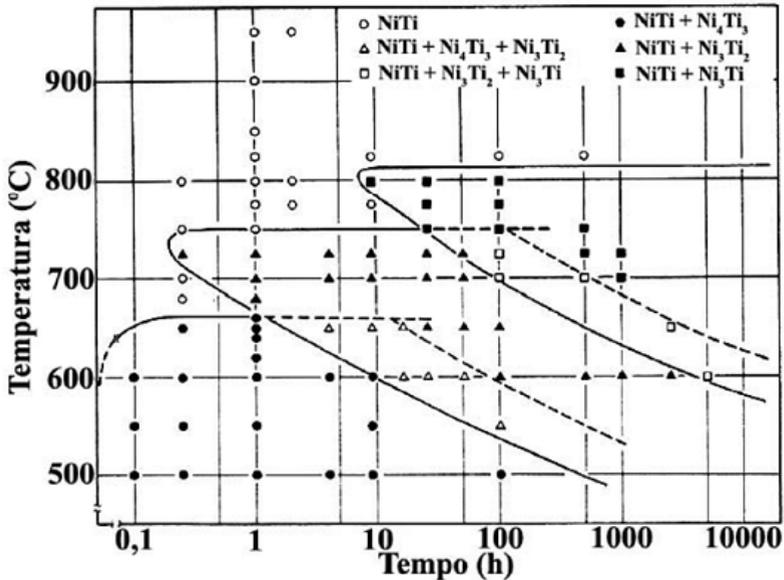


Figura 34: Curva Tempo-Temperatura-Transformação para liga Ti-52%Ni (% em número de átomos) (Traduzida de: Saburi, 1998, p.51).

Como visto na figura 34, existem três faixas de temperatura em cada uma das reações de decomposição são únicas:

- (a) Envelhecimento em temperaturas abaixo de 680°C.  
 $\text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_4\text{Ti}_3 \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$
- (b) Envelhecimento em temperaturas entre 680°C e 750°C.  
 $\text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$
- (c) Envelhecimento em temperaturas entre 750°C e 800°C.  
 $\text{NiTi} \rightarrow \text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$

Em qualquer uma das situações apresentadas anteriormente os produtos finais das reações de decomposição são os compostos NiTi e Ni<sub>3</sub>Ti. As fases Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> e Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> são metaestáveis. No item (a), as três fases Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> e NiTi aparecem nesta mesma sequência, e que representa uma ordem crescente do teor de Ni nas fases da liga. No item (b) somente a fase Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> antecede o aparecimento da fase Ni<sub>3</sub>Ti, enquanto no item (c) a fase Ni<sub>3</sub>Ti se forma diretamente a partir da fase NiTi (SABURI, 1998, p.51).

A figura 35 apresenta algumas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), ilustrando o efeito da temperatura de envelhecimento na microestrutura de uma liga de NiTi, constituída por 50,6% em número de átomos de Ni. Na etapa posterior as análises, a liga recebeu um tratamento térmico de solubilização a 1000°C, após esta etapa, foi realizado o envelhecimento as seguintes temperaturas: 400°C, 500°C e 600°C. A figura 35 (a) e (b) apresentam finos precipitados. Comparando as duas imagens é possível observar que o envelhecimento a 400°C foi mais efetivo que a 500°C, pois a densidade de precipitados é superior (MIYAZAKI, 1990, p.404).

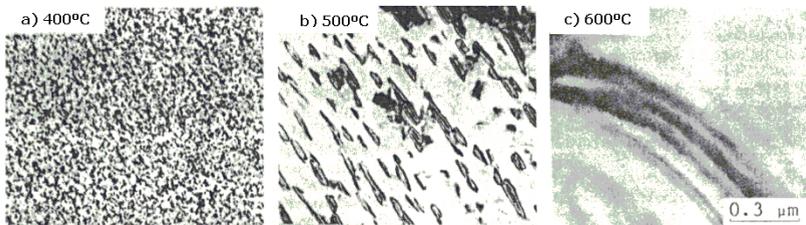


Figura 35: Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão, apresentando o efeito da temperatura de envelhecimento na microestrutura de NiTi, envelhecida durante uma hora após o tratamento térmico de solubilização. Temperatura de envelhecimento: a) 400°C; b) 500°C; c) 600°C (Miyazaki, 1990, p.404).

A fase  $Ni_4Ti_3$  tem estrutura romboédrica e se apresenta nos primeiros estágios de envelhecimento a baixas temperaturas, sob a forma de plaquetas finas em coerência com a matriz. Essa fase influencia diretamente nas propriedades das ligas de NiTi. A fase  $Ni_3Ti_2$  que tinha sido interpretada como sendo o produto de uma reação hipereutetóide ( $NiTi + Ni_3Ti \rightarrow Ni_3Ti_2$ ) é agora entendida como uma fase intermediária que antecede a formação do produto final  $Ni_3Ti$ . Além dessas fases, o produto de reações de oxidação  $Ni_2Ti_4O$  é comumente encontrado em ligas de NiTi (SABURI, 1998, p.51).

O tratamento térmico influencia não só na formação dos precipitados, mas também no comportamento das ligas em relação às temperaturas de transição de fases austenita-martensita e também da transição da fase R. É possível utilizar o tratamento de envelhecimento para corrigir a temperatura de transformação, caso a composição inicial da liga esteja incorreta. (OTSUKA; REN, 2005, p.634).

## 2.7 APLICAÇÕES DAS LIGAS DE NiTi

A peculiaridade das propriedades das ligas de memória de forma torna esta a melhor escolha (em alguns casos a única opção) para diversas aplicações. A maioria das aplicações comerciais das ligas de memória de forma podem ser agrupadas em três amplas categorias: dispositivos superelásticos, atuadores com memória de forma e dispositivos martensíticos (LEPPÄNIEMI, 2000, p.4).

Dispositivos superelásticos são utilizados em aplicações que demandam uma extraordinária flexibilidade das ligas de memória de forma. Estes materiais possuem a habilidade de absorver grandes quantidades de energia causada pela deformação do material, e liberá-las quando a tensão é removida (LEPPÄNIEMI, 2000, p.4).

Dispositivos atuadores utilizam o efeito de memória de forma para recuperar uma determinada forma com o aquecimento a temperaturas acima da temperatura de transformação do material (two-way). As temperaturas de transformação do NiTi são ajustadas de forma a serem utilizadas precisamente no intervalo requerido. (LEPPÄNIEMI, 2000, p.4).

A fase martensítica possui excepcional capacidade para dissipar vibrações mecânicas, gerada pela absorção de energia da estrutura de maclas da martensita. Outras duas características marcantes da fase martensítica utilizadas em suas aplicações é a excepcional resistência à fadiga e o fenômeno de memória de forma one-way. (LEPPÄNIEMI, 2000, p.4).

O NiTi tem sido utilizado também na arte, para criar esculturas com partes móveis. Olivier Deschamps fabricou uma escultura chamada “*Espoir-Desespoir*” (Esperança-Desespero). Quando o tempo está frio a liga de NiTi encontra-se na fase martensítica, representando uma mulher de joelhos segurando uma criança no chão. Caso haja uma elevação de temperatura, o NiTi transforma-se na fase austenita fazendo com que a mulher se levante erguendo a criança, conforme apresentado na figura 36.

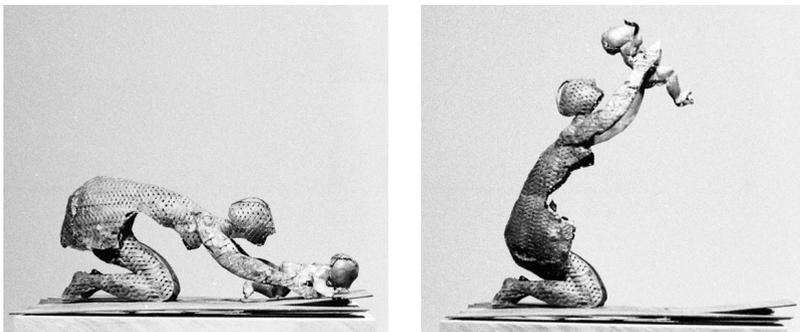


Figura 36: Escultura “*Espoir-Desespoir*” do artista Olivier Deschamps, contendo partes móveis confeccionadas em NiTi (MRSEC, 2007).

Além das aplicações já citadas, é no mercado médico que uso de ligas de NiTi têm sido cada vez mais requisitadas. Tais ligas possibilitam aplicações que nenhum outro implante de material conseguiu oferecer antes. Algumas aplicações comerciais têm sido desenvolvidas com sucesso desde 1970, quando o NiTi foi primeiramente utilizado com propósitos médicos. Essas aplicações incluem fios ortodônticos, filtros para veia cava e suturas de âncora para cirurgias. Nos anos 90, mais aplicações foram descobertas, dentre elas os *stents* uretrais, esofágicos e intracoronários, próteses para aneurismas, arames guias para cateterismo, ferramentas para construção de válvulas cardíacas, alguns implantes ortopédicos como implantes de quadril, grampos ósseos, placas de crânio e instrumentos de cirurgia pouco invasores (RYHÄNEN, 1999, p.24).

A propriedade pseudoelástica do NiTi é utilizada em dispositivos ortodônticos, como por exemplo, em arcos ortodônticos (figura 37). A fixação dos dentes no arco ortodôntico é realizada através de um dispositivo chamado de bragueta. O arco ortodôntico é fortemente fixo no dente, causando o alinhamento natural dos mesmos a partir de uma determinada tensão aplicada no arco. Caso seja utilizado um arco ortodôntico de NiTi na fase austenítica, a tensão aplicada no aperto ocasiona a transformação para a fase martensítica. Após o aperto, a força que o fio exerce para retornar à fase austenítica, puxa gradualmente o dente para a posição desejada. A vantagem do uso do NiTi é que o fio pode ser fixado mais fortemente do que outros tipos de fio, necessitando de um menor número de visitas ao ortodontista para realização de ajustes no aparelho. Como a força surge da transformação de fase, esta é mais homogênea e contínua com o decorrer do tempo

quando comparado à utilização de outros tipos de fio, os quais tendem a puxar com maior intensidade no início, entretanto, com o decorrer do tempo tendem a aliviar a tensão inicialmente aplicada. Procura-se assim, manter um único fio do início ao fim do tratamento, reduzindo drasticamente os incômodos e transtornos gerados pela realização de consultas para ajustes no aparelho ortodôntico (SACHDEVA; MIYAZAKI, 1990, p.456).



Figura 37: Fio ortodôntico em ação. Em (a) e (c) o início do tratamento com o fio consideravelmente flexionado. Em (b) e (d) o mesmo paciente 2 meses depois (REIS, 2001, p.58).

O primeiro dispositivo vascular confeccionado em NiTi é denominado de Simon NiTi Filter, utilizado no tratamento de embolia pulmonar (figura 38) (Simon *et al.* apud RYHÄNEN, 1999, p.53).

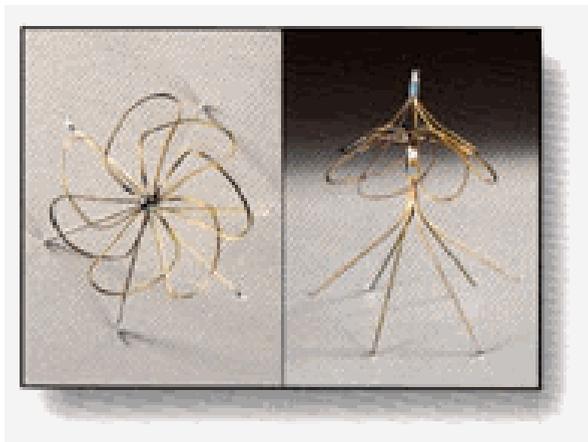


Figura 38: Simon NiTi filter (Frome, 2007).

O termo *stent* é aplicado na definição de dispositivos utilizados para sustentar ou envolver o interior de passagens tubulares ou lumens, principalmente dos vasos sanguíneos. No tratamento de aneurismas, os *stents* são revestidos por um determinado material (ePTFE, Dacron<sup>®</sup>, etc), sendo denominados de *stents graft* ou endoprótese vascular. O aneurisma é causado pelo enfraquecimento da parede da artéria, ocasionando um aumento no diâmetro do vaso sanguíneo, possibilitando a ruptura do mesmo. Intervenções cirúrgicas são frequentemente difíceis. O procedimento endovascular minimamente invasivo é realizado através da substituição da região afetada, “ancorando-se” uma endoprótese na região proximal do aneurisma, possibilitando que o fluxo sanguíneo desloque-se através do interior da endoprótese (figura 39) (DUERIG; PELTON; STÖCKEL, 1999, p.150).

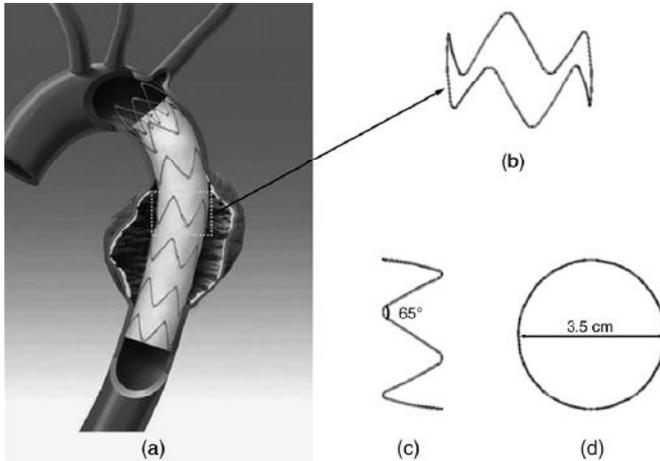


Figura 39: a) Representação de um aneurisma na artéria aorta com a colocação de uma endoprótese. b) Unidade do *stent* de NiTi. c) e d) respectivas dimensões da unidade do *stent* (LIU *et al*, 2007, p.403).

Para entender o funcionamento dos *stents* no organismo humano, é necessário definir algumas terminologias sobre as forças vasculares de formas cilíndricas em geral. Os vasos sanguíneos experimentam forças a partir de uma variedade de fontes, tais como a pressão de pulso do ciclo cardíaco, espasmos, balões de angioplastia, colocação de um *stent*, etc. Pressões aplicadas a qualquer estrutura cilíndrica, como um vaso sanguíneo, resultam em um carregamento circunferencial (força radial). Tanto a pressão aplicada quanto a resultante da tensão no vaso têm unidades de "força por unidade de área", mas diferem no sentido. A Pressão ( $p$ ) refere-se à força aplicada na parede do vaso sanguíneo, dividida pela área da superfície interna do vaso (DUERIG; TOLOMEO; WHOLEY, 2000, p.236).

Idealmente um *stent* deve resistir ao "esmagamento" durante processos fisiológicos normais (força de resistência radial), e ainda exercer uma pequena força externa na parede do vaso sanguíneo durante a recuperação (força externa crônica). A figura 40 demonstra uma curva de carregamento e descarregamento associada as forças exercidas de um *stent* durante sua aplicação. O patamar superior esta relacionado à força necessária para deformar o *stent*, ou a força de resistência ao esmagamento (força de resistência radial), e o patamar inferior está associado com a força exercida sobre o tecido do vaso sanguíneo durante a auto-expansão do *stent*. Com tratamentos térmicos adequados

e seleção correta da liga esses patamares podem ser otimizados para uma determinada aplicação (MORGAN, 2004, p.19).

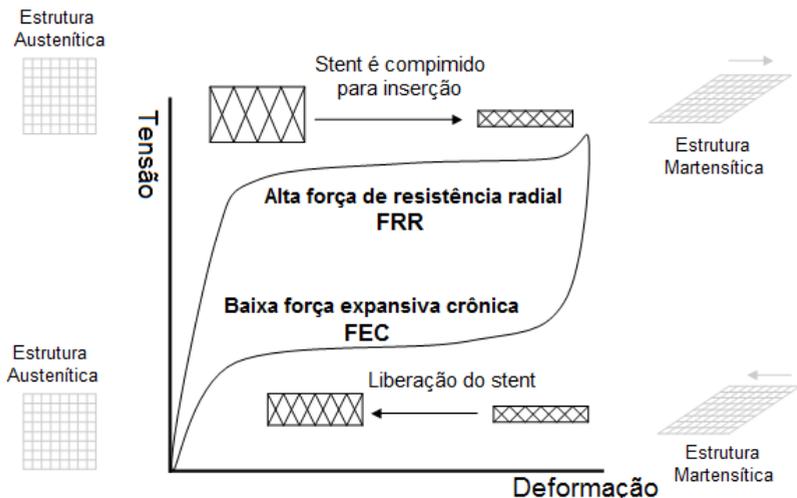


Figura 40: Relação entre a força de resistência radial (FRR) e força externa crônica (FEC) de um stent com a curva de carregamento e descarregamento do NiTi superelástico. (Adaptado de: Morgan, 2004, p.19).

É evidente que o NiTi oferece vantagens funcionais em relação às ligas convencionais para implantes em determinadas aplicações. Com as pesquisas sobre procedimentos médicos e técnicas de fabricação dessas ligas metálicas, o crescimento do mercado do NiTi em aplicações médicas também irá continuar (MORGAN, 2004, p.23).



### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A figura 41 ilustra um fluxograma que exemplifica a sequência das atividades experimentais realizadas neste trabalho.

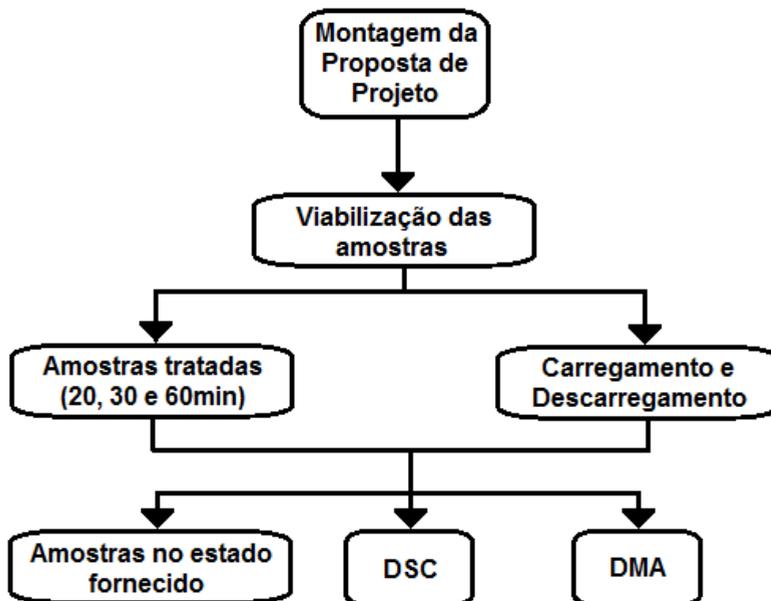


Figura 41: Fluxograma demonstrando a sequência dos procedimentos realizados no estudo.

### 3.1 MATERIAIS

#### 3.1.1 NiTi

Os ensaios foram realizados em amostras de fios de NiTi, com 0,4mm de diâmetro e 40,8% (percentual de redução de área) de deformação a frio (estado fornecido). Os fios foram comprados de um fabricante americano, fornecidos no estado encruado. A composição química dessas amostras encontra-se ilustrada na tabela 3, bem como seu aspecto superficial.

Tabela 3: Informações sobre a matéria-prima selecionada.

<b>Composição química (% em peso)</b>										<b>Superfície</b>
<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>O</b>	<b>H</b>	<b>Nb</b>	
0,0215	0,00051	55,95	0,0078	Bal.	0,00042	0,00042	0,022	0,005	0,00003	Óxido

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos consistem essencialmente em aquecer o material a uma determinada temperatura e esfriá-lo em determinadas condições. Esses processos são importantes quando se necessita modificar propriedades inerentes do material. No caso dos fios de NiTi, o tratamento térmico é realizado com o intuito de diminuir os efeitos da conformação a frio a que são submetidos, tornando-os menos susceptíveis à fraturas, além de promover alterações das propriedades no material (Pertilé, 2005, p.47).

Para a realização dos tratamentos primeiramente determinaram-se a temperaturas e os tempos de tratamento térmico. Esses parâmetros foram selecionados conforme informações encontradas na literatura e em estudos já realizados. Definiu-se que os tratamentos seriam realizados à temperatura de 500°C a atmosfera ambiente. Também foram pré-estabelecidos três tempos de tratamentos de tratamento que correspondem a 20, 30 e 60 minutos. Além das amostras tratadas termicamente, foram selecionadas amostras no estado fornecido para fins de comparação.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno com capacidade para atingir uma temperatura máxima de 1200°C. Utilizaram-se também outros três dispositivos necessários à execução dos tratamentos: um gabarito para fixação das amostras, um sistema para manipulação do gabarito, e um suporte do gabarito no interior do forno. O gabarito tem a função de manter o fio em um formato padrão durante o tratamento térmico, garantindo a forma desejada após o tratamento. Para manipulação do gabarito, colocação no interior do forno e retirada após o tratamento térmico, fez-se o uso de uma alça que apresenta capacidade de encaixar-se na cavidade do gabarito proporcionando a manipulação das peças quentes. O posicionamento do gabarito em uma posição padrão no interior do forno foi possível devido à utilização de um suporte de tratamento térmico, confeccionado em aço inox AISI 304, que tem como objetivo manter os gabaritos uma posição pré-definida, reduzindo diferenças entre lotes tratadas em um mesmo sistema de tratamento térmico.

Com o forno estabilizado a 500°C, as amostras foram inseridas e mantidas durante os tempos de tratamento pré-estabelecidos. Ao final do

tempo de tratamento, as amostras eram retiradas do forno e resfriadas em água à temperatura ambiente.

### 3.2.2 Ensaios de carregamento e descarregamento

Os ensaios mecânicos tem como objetivo avaliar o comportamento mecânico do material em consequência da realização dos tratamentos térmicos. As principais propriedades mecânicas do NiTi são determinadas através de ensaios de carregamento e descarregamento. Neste ensaio foram avaliadas as seguintes características:

- Tensão de patamar superior (TPS);
- Tensão de patamar inferior (TPI);
- Deformação residual ( $D_r$ ).

Os ensaios foram executados baseando-se na norma ASTM F2516-06 (*Standard Test Method for Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials*). A norma descreve que o ensaio deve ser realizado aplicando-se um carregamento da amostra, com velocidade constante de 4 mm/min (determinado com base nas dimensões do corpo de prova), até atingir uma deformação de 6%, onde a força é descarrega totalmente com a mesma velocidade.

A aquisição dos resultados do ensaio foi realizada conforme a norma citada anteriormente, definindo-se os seguintes parâmetros:

- Tensão de patamar superior (TPS): representa o valor de tensão para uma deformação 3% no carregamento.
- Tensão de patamar inferior (TPI): representa o valor de tensão para uma deformação de 2,5% no descarregamento.
- Deformação residual ( $D_r$ ): representa a diferença entre a deformação na tensão de 7MPa durante o descarregamento do ciclo e a deformação de 7MPa no carregamento.

A figura 42 apresenta uma curva de um ensaio de carregamento e descarregamento típico de uma liga de NiTi superelástica, indicando as tensões de patamares e a deformação residual ou permanente.

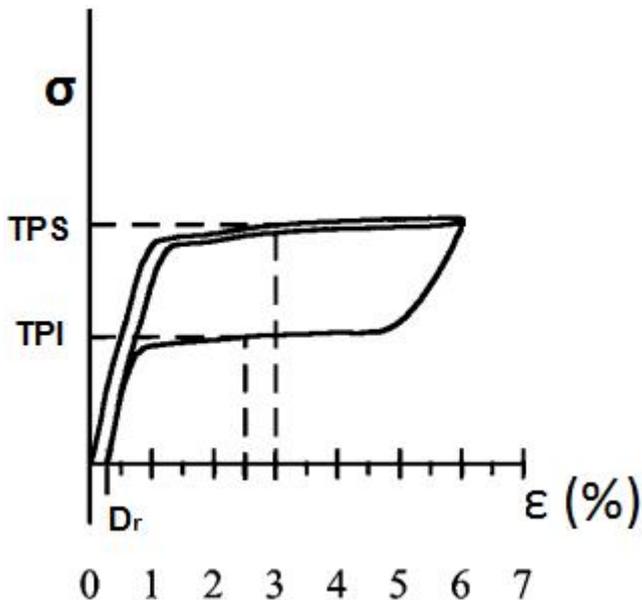


Figura 42: Típica curva de tensão versus deformação do NiTi Superelástico ilustrando alguns termos de engenharia (TSP, TIP e D<sub>r</sub>) em uma curva de carregamento e descarregamento (Modificada de: ASTM F2516-06).

Para o ensaio de carregamento e descarregamento foi utilizada uma máquina universal (figura 43), modelo EMIC – DL 500, para ensaios mecânicos. Esta possui uma capacidade máxima carga de 5000N, um curso útil de 1275mm com uma distância entre colunas de 400mm. Foi utilizada uma célula de carga com capacidade máxima de 100N, resolução de leitura de 0,01N, e incerteza de medição média de 0,04%.



Figura 43: Máquina universal de ensaios, modelo EMIC – DL 500.

Para fixação dos fios na máquina universal de ensaios utilizou-se a garra ilustrada na figura 44. Esta garra consiste basicamente de dois mandris que tem como função prender as extremidades do fio para a realização do ensaio. A garra possui um sistema de livre rotação em um dos mandris para que no momento do aperto do fio o mesmo não sofra uma torção, evitando mascarar os reais resultados do ensaio.

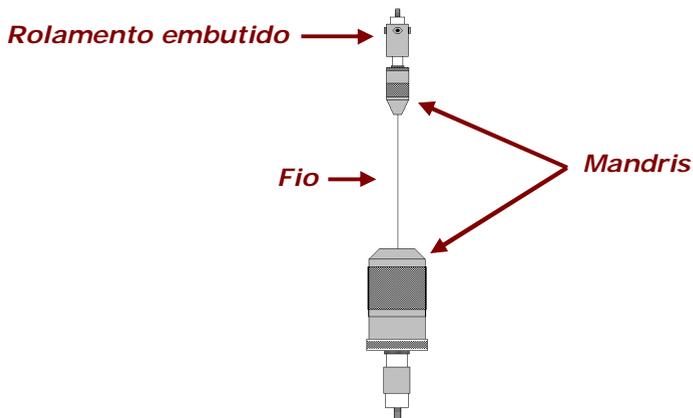


Figura 44: Dispositivo para fixação de fios de NiTi na máquina universal de ensaios.

Com base na norma para carregamento e descarregamento de fios de NiTi, definiu-se que o comprimento útil do corpo de prova teria 100

mm ( $\pm 2$ mm), mensurado através da distância entre as garras. Foram ensaiadas quatro amostras para cada condição (sem tratamento, 20min, 30min e 60min). Realizou-se a aquisição das medidas de deformação do fio utilizando-se o transdutor embutido da máquina de ensaio. Todos os ensaios mecânicos foram realizados a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

### 3.2.3 DSC

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) é uma das técnicas mais comumente utilizadas para medição das temperaturas de transformação de fase de ligas com memória de forma. A partir da curva obtida com a utilização desta técnica (fluxo de calor por temperatura), é possível capturar as temperaturas de transformação.

Os ensaios de DSC foram conduzidos em conformidade com a norma ASTM F2004-05 (*Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis*). Esta norma descreve um método para caracterização das temperaturas de transformação por DSC. De acordo com a norma, as temperaturas de caracterização são capturadas do gráfico de DSC, utilizando o método do encontro de tangentes. Como os objetivos deste estudo visam verificar a influência da temperatura final de transformação austenítica, foram apenas traçadas as tangentes para aquisição desta temperatura. A figura 45 apresenta um gráfico de DSC no qual foi extraída a temperatura final de transformação austenítica do material.

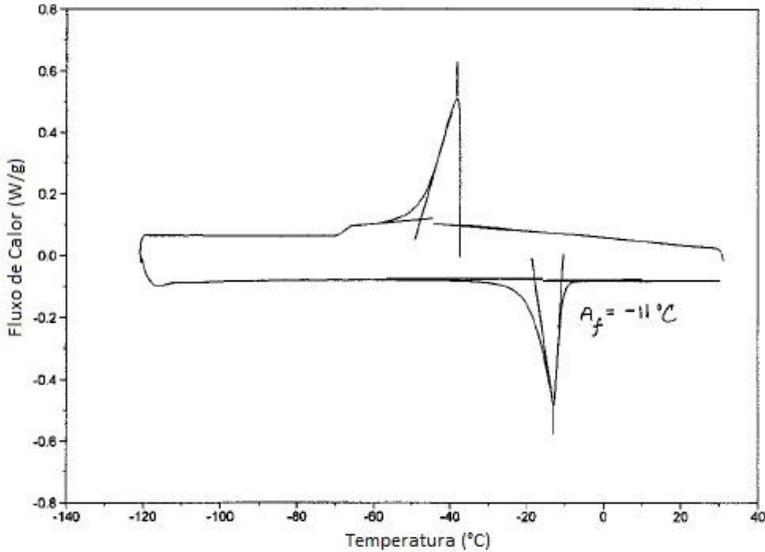


Figura 45: Gráfico de DSC demonstrando método para aquisição da temperatura final de transformação austenítica (Modificada de: ASTM F2004-05).

Para realização desta técnica foi utilizado um equipamento de calorimetria diferencial exploratória da marca Shimadzu, modelo DSC-60 (figura 46), que funciona utilizando o princípio de fluxo de calor. As amostras referentes às quatro condições foram cortadas em pedaços de 4mm de comprimento, somando uma quantidade de aproximadamente 30mg de material. Em seguida foram inseridas em um cadinho e analisadas durante o aquecimento de -80 a 120°C, à taxa de 5°C/min. Após a realização dos ensaios, os dados obtidos foram tratados e analisados utilizando-se o software OriginPro 8.5.



Figura 46: Máquina para DSC, modelo Shimadzu – DSC-60.

### 3.2.4 DMA

A caracterização de materiais via análise dinâmico-mecânica é geralmente utilizada em materiais poliméricos para determinação de algumas características, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea. Em ligas com memória de forma esta técnica é comumente utilizada para verificação das características de amortecimento do material, entretanto, também é utilizada para caracterizar as temperaturas de transformação de fases. A aquisição destas temperaturas é realizada por método similar ao encontrado na norma ASTM F2004-05, que utiliza o cruzamento das tangentes para determinação das temperaturas de transformação. Contudo, diferente da caracterização via DSC, são utilizados os gráficos de módulo de armazenamento ( $E'$ ) ou  $\tan \delta$  (razão entre o módulo de armazenamento e o módulo de perda) em função da temperatura para verificação das temperaturas de transformação. Para este estudo, foram obtidas as curvas de módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura, módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura e  $\tan \delta$  em função da temperatura. Esta última foi utilizada para capturar a temperatura final de transformação austenítica das amostras.

Os ensaios de DMA foram realizados utilizando o equipamento TA Instruments, modelo DMA - Q800 (figura 47 – a), alocado no CIMJECT/UFSC, apresentando resolução de força de  $1.10^{-5}$ N e resolução de deformação de  $1.10^{-9}$ m. Foram testadas três amostras para cada condição. Estas foram ensaiadas utilizando o módulo de flexão *single cantilever*, onde estas são fixadas em apenas dois pontos da garra, conforme apresentado na figura 47 – b. Neste modo de ensaio uma extremidade do fio se mantém fixa e a outra se movimenta, flexionando

a amostra e capturando a força necessária para realização do movimento, transformando-a nas duas componentes do módulo do material, utilizando os dados geométricos do fio (comprimento útil e diâmetro) inseridos antes da inicialização do ensaio. Foram analisadas amostras com comprimento útil de 16mm, durante o aquecimento de -80°C a 120°C, à taxa de 5°C/min. Nos fios foi aplicada uma deformação de flexão cíclica a uma amplitude de 0,5%, com frequência de oscilação de 1Hz.

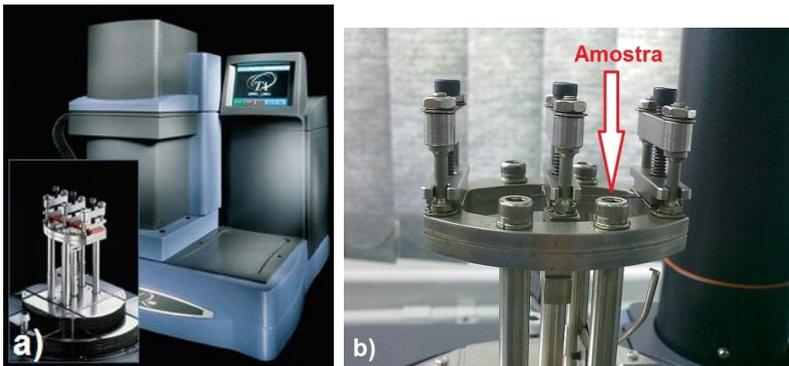


Figura 47: a) Máquina para DMA, fabricada pela TA Instruments, modelo DMA - Q800; b) Garra de flexão, com amostra fixada no modo *single cantilever*.

## 7 SUGESTÕES

Verificou-se com a realização deste trabalho que as técnicas para caracterização da  $A_f$ , e o tempo de tratamento térmico influenciam no resultado da temperatura final de transformação austenítica do material utilizado. Entretanto, a complementação deste trabalho, por meio da realização de análises extras, poderia reforçar e adicionar informações importantes para o melhor entendimento das propriedades e características do material. Ficam como sugestões para a continuação deste trabalho as seguintes atividades:

- Medir a temperatura final de transformação austenítica, nas condições de tratamento térmico estudadas, por meio do método de *bend and free recovery* (ASTM F2082-06, 2006);
- Realizar análise microestrutural do material nas condições estudadas avaliando aspectos como: tamanho de grão, tamanho, coerência e composição química dos precipitados gerados pelo processo de tratamento térmico utilizando como técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de transmissão, varredura (com sonda EDS) e análise de imagens;
- Realizar análise de DR-X do material nas condições estudadas executando uma varredura de aquecimento a partir de  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$  com o objetivo de avaliar o processo de transformação de fase nos gráficos de DR-X;
- Avaliar o comportamento sob fadiga do material nas condições estudadas, verificando a influência da existência da fase R na temperatura de ensaio.



## REFERÊNCIAS

AGHAMIRI, S. M. S.; AHMADABADI, M. N.; RAYGAN, S. Combined effects of different heat treatments and Cu element on transformation behavior of NiTi orthodontic wires. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, issue 3, p. 298-302, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616110001463>>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F2004-05**, Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, USA.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F2082-06**, Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, USA.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F2516-06**, Standard Test Method for Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, USA.

BERNAL, C. *et al.* Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, Vol. 25, n.5, p.849-855, 2002. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000500023&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000500023&script=sci_arttext)>. Acesso em: 22 de outubro de 2010.

BESSEGHINI, S; VILLA, E; PORTMAN, J. DMA characterization of a Ni50.5at%Ti shape memory alloys. **International Journal of Applied**

**Electromagnetics and Mechanics**, Vol. 1-2, p.33-38, 2006. Disponível em: <<http://iospress.metapress.com/content/d8d5vjtegjxjwb2/>>. Acesso em: 20 de agosto de 2010.

CALLISTER JUNIOR, William D. **Ciência e engenharia de materiais**: Uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. 589 p.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007, 448 p.

CHANG, S.H.; WU, S.K. Internal friction of B2 → B19' martensitic transformation of Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> shape memory alloy under isothermal conditions. **Materials Science and Engineering: A**, v. 454-455, p.379-383, abril de 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306025299>>. Acesso em: 23 de maio de 2011.

CHEN, Y *et al.* Damping capacity of TiNi-based shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, China, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809006288>>. Acesso em: 20 de outubro de 2010.

CHROBAK, D; STRÓŽ, D; MORAWIEC, H. Effect of early stages of precipitation and recovery on the multi-step transformation in deformed and annealed near-equiatomic NiTi alloy. **Scripta Materialia**, v.48, issue 5, p.571-576, março de 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964620200475X>>. Acesso em abril de 2011.

CIVJAN, S.; HUGET, E.F.; DeSIMON, L.B. Potential Applications of Certain Nickel-Titanium(Nitinol) Alloys. **J Dent Res**, p.89-96, 1975. Disponível em: <<http://jdr.sagepub.com/content/54/1/89.abstract>>. Acesso em: 26 de janeiro de 2010.

COSTANZA, G.; TATA, M.E.; CALISTI, C. Nitinol one-way shape memory springs: Thermomechanical characterization and actuator design. **Sensors and Actuators A: Physical**, 157, p. 113–117, 2010.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424709004804>>. Acesso em: 01 de fevereiro de 2011.

CHAN, C.M; TRIGWELL, S.; DUERIG, T.W. **Oxidation of an NiTi alloy**. Surface and Interface Analysis, v.5, p.349-354, 1990. Disponível em: <<http://www.nitinol.com/media/reference-library/068.pdf>>. Acesso em: 10 de agosto de 2010.

DUCOS, P.C. **Transformações de fase em ligas de níquel – titânio para ortodontia**. Dissertação de mestrado – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006, 74p. Disponível em: <[www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/ligasniquel\\_pauloducos.pdf](http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/ligasniquel_pauloducos.pdf)>. Acesso em: 15 de julho de 2010.

DUERIG, T. W.; STOECKEL, D.; JOHNSON, D. SMA: smart materials for medical applications", *In: European Workshop on Smart Structures in Engineering and Technology*, **Proceedings**, SPIE 4763, 7, 2002, Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1117/12.508666>>. Acesso em: 02 fevereiro de 2011.

DUERIG, T.W. Some unsolved aspects of Nitinol. **Materials Science and Engineering**, A 438–440, p.69–74, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306006897>>. Acesso em: 13 de novembro de 2010.

DUERIG, T.W.; PELTON, A.R. TiNi shape memory alloys. *In: BOYER, R.; COLLINGS, E.W.; WELSCH, G. Materials Properties Handbook: titanium alloys*. ASM International. p. 1035-1050, 1994.

DUERIG, T. W.; PELTON, A. R.; STÖCKEL D. An overview of nitinol medical applications. **Materials Science and Engineering**, A273-275, p.149-160, 1999. Disponível em: <<http://www.nitinol.com/media/reference-library/029.pdf>>. Acesso em: 15 de maio de 2010.

DUERIG, T.W.; PELTON, A. R.; STOCKEL, D. The use of superelasticity in medicine. **Metall - Fachzeitschrift fuer Handel, Wirtschaft, Technik und Wissenschaft Sonderdruck**. Aus Heft 9/96, Metall Verlag Huethig GmbH, p.569-574, 1996. Disponível em: <<http://www.nitinol.com/media/reference-library/035.pdf>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2011.

DUERIG, T.W; TOLOMEO, D.E; WHOLEY, M. An overview of superelastic stent design. **Min Invas Ther & Allied Technol.**: v.9(3/4), p.235-246, 2000. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20156021>>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2011.

DUERIG, T.W.; ZADNO, R. An engineer's perspective of pseudoelasticity. *In*: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M., **Engineering aspects of shape memory alloys**. Tiptree:Butterworth-Heinemann, p. 369-393, 1990.

FOREMAN, J.; REED, K. **Dynamic Mechanical Analyzers: How Do They Work?** TA Technical Publications, Ref. No. TA229. Disponível em: <[http://www.tainstruments.com/library\\_download.aspx?file=TA229.PDF](http://www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=TA229.PDF)>. Acesso em: 25 de agosto de 2010.

FROME, Ethan. Facoltà di Ingegneria, Università degli Studi di Trento. **SMA Applicazioni**. Disponível em: <[http://www.ing.unitn.it/~colombo/memoriatome'/HTM/09\\_Applicazioni.htm](http://www.ing.unitn.it/~colombo/memoriatome'/HTM/09_Applicazioni.htm)>. Acesso em: 06 ago. de 2007.

GIL, F. J.; PLANELL, J. A. Shape memory alloys for medical applications. In: INSTITUTION OF MECHANICAL ENGINEERS, Part H: Journal of Engineering in Medicine, v. 212, n. 6, 1998. **Proceedings**. Disponível em: <<http://journals.pepublishing.com/content/7254100172825x4k/>>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2011.

HEMMINGER, W.; SARGE, S.M. Chapter 1: Definitions, nomenclature, terms and literature. In: BROWN, Michael E., GALLAGHER, Patrick K. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. Vol. 1: Principles and Practice. Elsevier Science B.V., p. 1-73, 1998.

HODGSON, D. E.; WU, M. H.; BIERMANN, R. J. Shape Memory Alloys: Characterization Methods. In: **ASM Handbook**. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, v.2, ASM International, p.2524-2536, 1992.

HOLTZ, R.L.; SADANANDA, K.; IMAN, M.A. Fatigue thresholds of Ni-Ti alloy near the shape memory transition temperature. **International Journal of Fatigue**, v.21, p.137-45, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112399000651>>. Acesso em: 20 de agosto de 2010.

HÖHNE, G; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H. J. **Differential Scanning Calorimetry: an introduction for practitioners**. Berlin: Springer-Verlag, 1996. 222 p.

HUMBEECK, Jan Van. Non-medical applications of shape memory alloys. **Materials Science and Engineering**, v.273-275, p.134-148, 1999. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509399002932>>. Acesso em: 10 de dezembro de 2010.

HUMBEECK, Jan Van. Shape Memory Alloys: A Material and a Technology. **Advanced Engineering Materials**, v.11, p.837-850, 2001. Disponível em: <<http://www.citeulike.org/user/bescarff/article/3497620>>. Acesso em: 11 de janeiro de 2011.

HUMBEECK, J.V; STALMANS, R. Characteristics Of Shape Memory Alloys. *In*: OTSUKA, K; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, p.149-183, 1998.

JIANG, H. C. *et al.* Influences of Heat Treatment on Transformation o Behaviors of Near-Equiatomic Porous NiTi Shape Memory Alloy. **International Journal of Modern Physics B**, v. 24, n. 15 & 16, p. 2410–2416, 2010. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/2010IJMPB..24.2410J>>. Acesso em: 13 de julho de 2010.

JORDAN, L. *et al.* Study of the Phase Transformations in Ni-Ti Based Shape Memory Alloys. **Supplément au Journal de Physique III**, v.5, p.489-494, 1995. Disponível em: <<http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/25/36/61/PDF/ajp-jp4199505C275.pdf>>. Acesso em: 25 de agosto de 2010.

KAUFFMAN, G. B.; MAYO, I. The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. **Chemistry and History**. v.2, n.2, p.1-21, 1996. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/t0h1618327488j1w/>>. Acesso em: 13 de setembro de 2010.

LAGOUDAS, D.; REDINIOTIS, O.; KHAN, M. Applications of Shape Memory Alloys to Bioengineering and Biomedical Technology. *In*: 4TH

INTERNATIONAL WORKSHOP ON SCATTERING THEORY AND BIOMEDICAL APPLICATIONS, 4, Perdika, Greece, 1999, p. 195-207, **Proceedings**. Acesso em: <[http://eproceedings.worldscinet.com/9789812792327/9789812792327\\_0020.html](http://eproceedings.worldscinet.com/9789812792327/9789812792327_0020.html)>. Acesso em: 20 de agosto de 2010.

LAMMERING, R.; SCHMIDT, I. Experimental investigations on the damping capacity of NiTi components. **Smart Material and Structures**, v.10, p.853–859, 2001. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/0964-1726/10/5/301/pdf/sm1501.pdf>>. Acesso em: 02 de novembro de 2010.

LEPPÄNIEMI, Ari. **Shape memory alloys: applications and commercial aspects**. Tampere University of Technology, Institute of Automation and Control, 2000. Disponível em: <<http://www.ad.tut.fi/aci/courses/76527/Seminars2000/SMA.pdf>>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2010.

LIU, Y; HUMBEECK, J. Van. On the Damping Behaviour of NiTi Shape Memory Alloy. **Journal de Physique IV**, v. 7, issue C5, França, p. 519-524, 1997. Disponível em: <<http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/25/56/82/PDF/ajp-jp4199707C582.pdf>>. Acesso em: 10 de dezembro de 2010.

LIU, X.P *et al*. The effect of ageing treatment on shape-setting and superelasticity of a nitinol stent. **Materials Characterization**, v.59, p.402-406, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580307000836>>. Acesso em: 15 de agosto de 2010.

LUKÁŠ, P. *et al*. In situ neutron diffraction studies of the R-phase transformation in the NiTi shape memory alloy. **Applied Physics A Materials Science & Processing**, v.74, p.1121–1123, 2002. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/6vfy14e9yqpr1n71/>>. Acesso em: 02 de junho de 2010.

MACHADO, L.G; SAVI, M.A. Medical applications of shape memory alloys. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, p.683–691, 2003. Disponível em:  
<<http://www.scielo.br/pdf/bjmr/v36n6/4720.pdf>>. Acesso em: 30 de abril de 2010.

MALARD, B. *et al.* In situ investigation of the fast microstructure evolution during electropulse treatment of cold drawn NiTi wires. **Acta Materialia**, v. 59, issue 4, p. 1542-1556, 2011. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645410007731>>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2011.

MARTÍNEZ, R. S. **Caracterización de Aleaciones Base Ni-Ti Producidas por Solidificación Rápida (Melt-Spinning)**. Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciències (especialidad Física) por la Universitat de les Illes Balears. Departament de Física, 2001, 309 p. Disponível em:  
<<http://tdx.cat/bitstream/handle/10803/9432/trsm1de1.pdf?sequence=1>> . Acesso em 10 de setembro de 2010.

MELTON, K.N. NiTi based shape memory alloys. *In*: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M. **Engineering aspects of shape memory alloys**. Tiptree: Butterworth-Heinemann, 1990. p. 21-35.

MENTZ, J. *et al.* Influence of heat treatments on the mechanical properties of high-quality Ni-rich NiTi produced by powder metallurgical methods. **Materials Science and Engineering: A**, v. 481-482, p. 630-634, 25 maio de 2008. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509307011744>>. Acesso em: 05 de fevereiro de 2011.

MENARD, Kevin P. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**. CRC Press, 1999.

MERTMANN, M. **NiTi: the new material for implants and instruments**. Memory-Metalle GmbH, Weil am Rhein, Germany, 2000.

MILLER, David A.; LAGOUDAS, Dimitris C. Influence of cold work and heat treatment on the shape memory effect and plastic strain development of NiTi. **Materials Science and Engineering A**, v. 308, issue 1-2, p.161-175, junho de 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509300019821>>. Acesso em: 20 de abril de 2011.

MIYAZAKI, S. Thermal and Stress Cycling Effects and Fatigue Properties of Ni-Ti Alloys. *In*: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M **Engineering aspects of shape memory alloys**. Tiptree:Butterworth-Heinemann, 1990. p.395-413.

MORGAN, N.B. Medical shape memory alloy applications—the market and its products. **Materials Science and Engineering A**, 378 p.16–23, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509303015132>>. Acesso em: 10 de agosto de 2010.

MRSEC. **Materials Research Science and Engineering Center at the University of Wisconsin-Madison**. Disponível em: <[http://www.mrsec.wisc.edu/Edetc/SlideShow/slides/NiTi/NiTi\\_sculptures.html](http://www.mrsec.wisc.edu/Edetc/SlideShow/slides/NiTi/NiTi_sculptures.html)>. Acesso em: 24 março de 2011.

NESPOLI, A.; VILLAA, E.; BESSEGHINI, S. Characterization of the martensitic transformation in  $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_x$  alloys through pure thermal measurements. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, issue 3, p. 644-647, 21 janeiro 2011. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881002373X>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2011.

NOGUEIRA, Cláudio Menezes. **Estudo das Propriedades Mecânicas de Concretos Reforçados com Fibras Curtas com Efeito Memória de Forma**. Dissertação de mestrado - UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006, 144p. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/PASA-7ECJ7H>>. Acesso em: 20 de setembro de 2010.

OHKATA, I., TAMURA, H. R-phase transformation in the Ti-Ni shape memory alloy and its application. *In*: MRS FALL SYMPOSIUM, 1996, Boston, MA, USA; p. 345-355, dezembro 1996; Code 46250, **Proceedings**. Disponível em: <<http://journals.cambridge.org/action/displayJournal?jid=OPL>>. Acesso em 20 de setembro de 2010.

OTSUKA, K; REN, X. Physical Metallurgy of Ti–Ni-based Shape Memory Alloys. **Progress in Materials Science**, 50, p.511-678, 2005. Disponível em: <<http://www.nims.go.jp/ferroic/otuska%20and%20ren%20review%20paper.pdf>>. Acesso em: 20 de julho de 2010.

OTSUKA, K; WAYMAN, C.M. Introduction. *In*: OTSUKA, K; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, p.1-26, 1998.

PAULA, Andersan dos Santos. **Tratamentos termomecânicos de ligas do sistema Ni-Ti**: caracterização estrutural e otimização das propriedades associadas ao efeito de memória de forma. Tese de Doutorado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006, 340 p. Disponível em: <<http://run.unl.pt/handle/10362/1492>>. Acesso em: 20 de agosto de 2010.

PELTON, A.R.; DICELLO, J.; MIYAZAKI, S. Optimization of processing and properties of medical grade Nitinol wire. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SHAPE MEMORY AND SUPERELASTIC TECHNOLOGIES, SMST-2000, Asilomar, CA, Mau 2000*, p 361-366. **Proceedings**. NDC, CA. Disponível em: <<http://www.nitinol.com/media/reference-library/027.pdf>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2011.

PELTON, A.R.; STOECKEL, D; DUERIG, T.W. An overview of nitinol medical applications. **Materials Science and Engineering**, A273-275, p.149-160, 1999. Disponível em: <<http://www.nitinol.com/media/reference-library/029.pdf>>. Acesso em: 15 de agosto de 2010.

PELTON, A.R.; STOECKEL, D; DUERIG, T.W. Medical uses of Nitinol. **Materials Science Forum**, v.327-328, p.63-70, 2000. Disponível em: <<http://www.euroflex-gmbh.de/pdfs/medical.pdf>>. Acesso em: 15 de agosto de 2010.

PERTILÉ, L. B., **Caracterização mecânica e eletroquímica *in vitro* e *in vivo* da liga NiTi**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2005, 104 p.

PIEDBOEUF, M.C; GAUVIN, R. Damping behavior of shape memory alloys: strain amplitude, frequency and temperature effects. **Journal of Sound and Vibration**, v.214, issue 5, p.885–901, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022460X98915784>>. Acesso em 12 de janeiro de 2011.

POLINSKY, M.A., NORWICH, D.W., WU, M.H. A study of the effects of Surface modifications and processing on the fatigue properties of NiTi wire. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SHAPE MEMORY AND SUPERELASTIC TECHNOLOGIES, SMST-2006, Pacific Grove, CA, USA, maio de 2006*, p.1-18, **Proceedings**. Disponível em:

<[http://www.memry.com/sites/default/files/documents/Surface\\_Mod\\_Process\\_Fatigue\\_NiTi\\_Wire\\_SMST06.pdf](http://www.memry.com/sites/default/files/documents/Surface_Mod_Process_Fatigue_NiTi_Wire_SMST06.pdf)>. Acesso em: 15 de maio de 2011.

RAMAIAH, K. V.; SAIKRISHNA, C.N.; BHAUMIK, S.K. Processing of Ni-Ti Shape Memory Alloy Wires. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SMART MATERIALS STRUCTURES AND SYSTEMS*. ISSS, SC-23, p.141-147, 2005, **Proceedings**.

REIS, W. P., **Caracterização de Ligas de Ni-Ti para Ortodontia**. Dissertação de mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2001, 117 p. Disponível em: <[http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/widson\\_porto\\_reis.pdf](http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/widson_porto_reis.pdf)>. Acesso em 14 de abril de 2010.

RUSSEL, Scott M. Nitinol melting and fabrication. . *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SHAPE MEMORY AND SUPERELASTIC TECHNOLOGIES, SMST-2000*, Asilomar, CA, USA, maio de 2000, p.361-366. **Proceedings**. NDC, CA., p.1-9, 2000.

RYHÄNEN, Jorma. **Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory alloy**. Oulu, 1999. Academic Dissertation, Faculty of Medicine, University of Oulu. Finland. Disponível em: <<http://herkules oulu.fi/isbn9514252217/html/>>. Acesso em: 20 de agosto de 2010.

SABURI, T. Ti-Ni Shape Memory Alloys. *In: OTSUKA, K; WAYMAN, C.M. Shape Memory Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, p.49-96, 1998.

SACHDEVA, R. C. L.; MIYAZAKI. Superelastic Ni-Ti Alloys in Orthodontics. *In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M Engineering aspects of shape memory alloys*. Tiptree: Butterworth-Heinemann, p. 452-467, 1990.

SADIQ, H. *et al.* The effects of heat treatment on the recovery stresses of shape memory alloys. **Smart Materials Structure**, 19, 035021, 7 p., 2010. Disponível em: <[http://www.iraqcultural-au.org/news/sms10\\_3\\_035021.pdf](http://www.iraqcultural-au.org/news/sms10_3_035021.pdf)>. Acesso em: 10 de outubro de 2010.

SERNEELS, A. Shape memory alloy characterization and optimization. **SMST-1999, Proceedings of the First European Conference on Shape Memory and Superelasticity**, p. 6-23, 1999.

SHAHMIR, H.; NILI-AHMADABADI, M.; NAGHDI, F. Superelastic behavior of aged and thermomechanical treated NiTi alloy at  $A_f + 10^\circ\text{C}$ . **Materials & Design**, v.32, issue 1, p. 365-370, janeiro de 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306910003973>>. Acesso em: 11 de maio de 2011.

SHAW, John. A. ; KYRIAKIDES, Stelios. Thermomechanical aspects of niti. **J. Mech. Phys. Solids**, v.8, p.1243-1281, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002250969500024D>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2011.

SILVA, N. J. **Estudo do comportamento termomecânico de uma liga Ni-Ti com memória de forma usando análise dinâmico-mecânica (DMA)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009, 95p. Disponível em: <[http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\\_action=&co\\_obra=175365](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=175365)>. Acesso em: 10 de dezembro de 2010.

SILVA, N. J.; GRASSI, E. N. D; ARAÚJO, C. J. **A comparative study of dynamic properties between NiTi SMA and classical structural materials**. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, Symposium Z - Phase Transformation in Metallic Systems, 11, Rio de Janeiro, setembro de 2009. Disponível em:

<<http://www.sbpmat.org.br/icam2009dir/submission/autor/arquivos/Z505.pdf>>. Acesso em: 10 de dezembro de 2010.

SITTNER, P. *et al.* R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded NiTi polycrystals. **Mechanics of Materials**, v.38, p.475-492, 2006. Disponível em: <[http://department.fzu.cz/ofm/sma/publications/publis/Mech\\_of\\_Mat06-Rphase.pdf](http://department.fzu.cz/ofm/sma/publications/publis/Mech_of_Mat06-Rphase.pdf)>. Acesso em: 12 de setembro de 2010.

SITTNER, P.; LIUB, Y.; NOVAK, V. On the origin of Luders-like deformation of NiTi shape memory alloys. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 53, issue 8, p.1719–1746, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022509605000712>>. Acesso em: 25 de abril de 2011.

SPECK, K.; FRANKER, A. Anodic polarization behavior of NiTi and Ti-6Al-4V in simulated physiological solutions. **J Dent Res**, v.59, p.1590-1595, 1980. Disponível em: <<http://jdr.sagepub.com/content/59/10/1590>>. Acesso em: 20 de agosto de 2010.

STOECKEL, D; BONSIGNORE, C; DUDA, S. A survey of stent designs. **Min Invas Ther & Allied Technol**, 11(4), p.137-147, 2002. Disponível em: <<http://www.nitinol.com/media/reference-library/009.pdf>>. Acesso em: 20 de maio de 2010.

STÖCKEL, D. Nitinol medical devices and implants. **Min Invas Ther & Allied Technol**, 9(2), p.81-88, 2000. Disponível em: <<http://www.nitinol.com/media/reference-library/026.pdf>>. Acesso em: 20 de setembro de 2010.

TA INSTRUMENTS. **DMA Q800**, Catálogo de equipamentos, 2008. Disponível em: <<http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf>>. Acesso em: 10 de dezembro de 2010.

TANG, W. *et al.* New modelling of the B2 phase and its associated martensitic transformation in the Ti–Ni system. **Acta Materialia**. v. 47, issue 12, p. 3457-3468, 29 de setembro de 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645499001937>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2010.

TOLOMEO, D.; SLATER, T.; WU, P. Predictive modeling of radial strength for superelastic stents. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SHAPE MEMORY AND SUPERELASTIC TECHNOLOGIES, SMST-2000, Asilomar, CA, maio 2000, p 361-366. **Proceedings**. NDC, CA., p.517-521, 2000.

TREPANIER, C; PELTON, A.R. Biocompatibility and Corrosion Resistance of NiTi. **NDC, Nitinol Devices & Components, Inc.**, Fremont, CA, 2003, 9 p. Disponível em: <<http://www.euroflex-gmbh.de/pdfs/biocomp.pdf>>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2010.

TURI, E.A. **Thermal characterization of polymeric materials**. 2. ed. San Diego: *Academic Press*, 1997, 2420 p.

VAN DER WIJST, M.W.M. Shape Memory Alloys featuring Nitinol. **TU Eindhoven Faculteit der Werktuigbouwkunde Vakgroep WFW**, Veldhoven. 1992. Disponível em: <<http://alexandria.tue.nl/repository/books/628738.pdf>>. Acesso em: 20 de agosto de 2010.

VOJTĚCH, D *et al.* Effects of short-time heat treatment and subsequent chemical surface treatment on the mechanical properties, low-cycle fatigue behavior and corrosion resistance of a Ni–Ti (50.9 at.% Ni) biomedical alloy wire used for the manufacture of stents. **Materials Science and Engineering A**, 528, p. 1864–1876, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509310012086>>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2011.

WASILKOSKI, Cleuza Maria. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica.** Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002, 97p.

Disponível em:

<[http://www.aneel.gov.br/biblioteca/trabalhos/trabalhos/Dissertacao\\_Cleuza.pdf](http://www.aneel.gov.br/biblioteca/trabalhos/trabalhos/Dissertacao_Cleuza.pdf)>. Acesso em: 02 de outubro de 2010.

WAYMAN, C.M; DUERIG, T.W. An introduction to martensite and shape memory alloy. *In*: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M, **Engineering aspects of shape memory alloys.** Butterworth-Heinemann. p.3-20, 1990.

WENDLANDT, Wesley W.M. **Thermal Analysis.** 3.ed. New York (N.Y.): Interscience, 1986, 814 p.

WEVER, D.J. *et al.* Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. **Biomaterials.** v. 19, p. 761-769, 1998. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014296129700210X>>. Acesso em: 10 de junho de 2010.

WILLIAMS, D.F.; WILLIAMS R. L. Degradative effects of the biological environment on metals and ceramics. *In*: RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; ACHOEN, F.J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials Science; an introduction to materials in medicine**, vol. 1. Elsevier Academic Press, San Diego, p. 430-438, 1996.

WORLD BIOMEDICAL METAL MARKET. **Acmite Market Intelligence**, p.1-12, 2010. Disponível em:

<<http://www.acmite.com/brochure/Brochure-Biomedical-Metal-Market.pdf>>. Acesso em: 10 de setembro de 2010.

WU, M.H.; SCHETKY, L. McD. Industrial Applications of shape memory alloys. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SHAPE MEMORY AND SUPERELASTIC TECHNOLOGIES, SMST-2000, Asilomar, CA, May 2000*, p.171–182. **Proceedings**. NDC, CA.

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. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580306001252>>. Acesso em: 10 de agosto de 2010.

ZADNO, G. R.; DUERIG, T.W. Linear superelasticity in cold-worked NiTi. *In: DUERIG, T.W.; MELTON, K.N.; STÖCKEL, D.; WAYMAN, C.M, **Engineering aspects of shape memory alloys***. Butterworth-Heinemann. p.414-419, 1990.

ZHU, L. *et al.* Oxidation of Nitinol and its effect on Corrosion Resistance. *In: ASM MATERIALS & PROCESSES FOR MEDICAL DEVICE CONFERENCE, 2003*, NDC, Nitinol Devices & Components, Inc., Fremont, CA, 2003, **Proceedings**. Disponível em: <<http://www.nitinol.com/media/reference-library/003.pdf>>. Acesso em: 10 de abril de 2010.