

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**ESTUDO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES E DA
CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA NiTi SUBMETIDA A
DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA APLICAÇÃO EM ÓRTESE
METÁLICA**

Fernanda Albrecht Vechietti

Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

ESTUDO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES E DA
CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA NiTi SUBMETIDA A DIFERENTES
TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA APLICAÇÃO EM ÓRTESE METÁLICA

FERNANDA ALBRECHT VECHIETTI
Química Industrial

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre

2012

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Processos de Fabricação, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dr. -Ing. Lirio Schaeffer

LdTM/UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Peterson Luiz Ferrandini - UNESP

Profa. Dra. Célia Malfatti - UFRGS

Dr. Eng. Carlos Raimundo Frick Ferreira – UFRGS

Prof. Dr. Eng. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M/UFRGS

Dedico este trabalho com todo meu amor e carinho ao meu avô Mario Glovenir Albrecht (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus por colocar pessoas especiais no meu caminho e pela coragem de jamais desistir.

Aos meus pais Dório e Lisete Vechietti por estarem sempre ao meu lado e pelo amor incondicional.

Ao meu orientador Lirio Schaeffer pela oportunidade e orientação.

Aos meus avós Mário (*in memoriam*) e Geni Albrecht e Maria (*in memoriam*) e Augusto Vechietti (*in memoriam*) pelo carinho e ensinamentos.

A todos os meus familiares por acreditarem em mim e pela ajuda em todos os momentos em que precisei.

Ao meu amigo e exemplo Eng. MSc. Denis Jardim Villarinho pelos ensinamentos, dedicação e paciência para a realização deste trabalho.

Ao meu amigo Eng. MSc. Halston Mozetic pela ajuda, força e companheirismo.

Ao amigo Prof. Dr. Moises Mattos Dias.

Aos colegas do LdTM, Prof. MSc. Vinícius Martins, Eng^o Fábio Côrrea Junkes, Tecg^o Paulo Ricardo Böesch Jr, e a Eng^o. MSc. Carla Adriana Theis.

À minha amiga e MSc. Marciele Lubini pelo incentivo e ajuda.

Ao Prof. Dr. Carlos Ferreira do LAPOL pelas análises de DSC.

Ao LAMEF pela colaboração da realização das metalografias.

À Prof. Dra. Célia Maffalti pelas análises de AFM e Molhabilidade.

Ao Daion Fener pela ajuda.

Às amigas Alessandra Urrutia e Janaína Fontanive pela amizade ao longo desses anos e pelo incentivo.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por ter me oferecido um excelente ensino e pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte financeiro para que está dissertação pudesse ser realizada.

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE FIGURAS..... | IX |
| LISTA DE TABELAS..... | XII |
| LISTA DE SÍMBOLOS..... | XIII |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS..... | XIV |
| RESUMO..... | XV |
| ABSTRACT..... | XVI |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 OBJETIVO..... | 2 |
| 1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 2 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1 STENT..... | 4 |
| 2.1.1 CLASSIFICAÇÃO DOS STENTS..... | 6 |
| 2.1.2 STENTS DE NITI..... | 6 |
| 2.2 ANGIOPLASTIA CORONÁRIA TRANSLUMINAL PERCUTÂNEA..... | 8 |
| 2.2.1 REESTENOSE..... | 9 |
| 2.2.2 INTERFACE STENT – PAREDE CORONÁRIA..... | 10 |
| 2.3 MATERIAIS INTELIGENTES..... | 11 |
| 2.3.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA..... | 11 |
| 2.4 NITINOL..... | 12 |
| 2.4.1 HISTÓRICO DAS LIGAS DE NITI..... | 12 |
| 2.4.2 PROCESSO DE FRABRICAÇÃO DE LIGAS NITI..... | 13 |
| 2.4.1 ESTRUTURA ATÔMICA DO NITI..... | 15 |
| 2.4.5 TRANSFORMAÇÕES DE FASES DO NITI..... | 17 |
| 2.5 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS..... | 19 |
| 2.5.1 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA..... | 21 |
| 2.5.2 SUPERELASTICIDADE..... | 22 |
| 2.6 CARACTERIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES – ENSAIO DE DSC..... | 24 |
| 2.7 BIOMATERIAIS..... | 26 |
| 2.7.1 BIOCMPATIBILIDADE..... | 27 |
| 2.7.3 SUPERFÍCIE DA LIGA NITI..... | 30 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.8 | ALGUMAS APLICAÇÃO DA LIGA NiTi NA ÁREA MÉDICA | 32 |
| 2.9 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA NITI..... | 35 |
| 2.9.2 | ENSAIO DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA..... | 36 |
| 2.9.3 | ÂNGULO DE CONTATO – MOLHABILIDADE..... | 38 |
| 2.10 | INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS NiTi..... | 39 |
| 3. | PROCEDIMENTO E ANÁLISE EXPERIMENTAL | 42 |
| 3.1 | MATERIAIS | 42 |
| 3.2 | MÉTODOS..... | 42 |
| 3.2.1 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 42 |
| 3.3 | STENT..... | 42 |
| 3.4 | TRATAMENTO TÉRMICO..... | 43 |
| 3.5 | ENSAIO DE DSC – CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA | 46 |
| 3.6 | MICRO DUREZA | 46 |
| 3.7 | MICROSCOPIA ÓPTICA | 47 |
| 3.8 | MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA | 47 |
| 3.9 | MOLHABILIDADE..... | 48 |
| 3.10 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR EMISSÃO DE ENERGIA..... | 48 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 49 |
| 4.1 | ENSAIO DE DSC | 49 |
| 4.2 | MICROSCOPIA ÓPTICA | 61 |
| 4.3 | MICRODUREZA..... | 63 |
| 4.4 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ANÁLISE VIA EDS | 65 |
| 4.5 | MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA | 74 |
| 4.6 | MOLHABILIDADE..... | 81 |
| 5. | CONCLUSÕES..... | 82 |
| 6. | SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... | 84 |
| | REFERÊNCIAS | 85 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1. MODELOS DE STENTS METÁLICOS AUTO-EXPANSIVEL..... | 5 |
| FIGURA 2. MODELO DE STENTS DE NITI COM MEMÓRIA TÉRMICA EXPANSÍVEIS..... | 7 |
| FIGURA 3. STENT DE NITINOL AUTO - EXPANSÍVEL PARA O TRATAMENTO DE LESÕES DA AORTA TORÁCICA E VEIA CAVA ESPECIALMENTE NO CASO DE DISSECÇÃO OU ESTENOSES. | 8 |
| FIGURA 4. PROCEDIMENTO DE ANGIOPLASTIA. INSERÇÃO DE UM CATETER PELA ARTÉRIA FEMURAL (A). PROCEDIMENTO DA ANGIOPLASTIA POR CATETER BALÃO (B). USO DE STENT NA ANGIOPLASTIA. | 9 |
| FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA DA AUSTENITA (A) QUE DÁ ORIGEM A (B) MARTENSITA. | 16 |
| FIGURA 6. ESTRUTURA CRISTALINA DA FASE ROMBOÉDRICA DA FASE R DO NITI..... | 16 |
| FIGURA 7. DIAGRAMA DE FASES DO NITI..... | 18 |
| FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO DA DEFORMAÇÃO ELÁSTICA (A), DEFORMAÇÃO PLÁSTICA (B) E DEFORMAÇÃO PLÁSTICA COM RECUPERAÇÃO DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA (C)..... | 20 |
| FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DO EFM..... | 21 |
| FIGURA 10 - COMPORTAMENTO DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA, <i>ONE-WAY</i> E <i>TWO-WAY</i> | 22 |
| FIGURA 11. CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA UM AÇO, REPRESENTANDO SEU LIMITE ELÁSTICO DE APROXIMADAMENTE 0,2 % E PARA O NITI COM UM REGIME ELÁSTICO DE APROXIMADAMENTE DE 8%..... | 24 |
| FIGURA 12. STENT DE NITI PARA APLICAÇÃO EM VIAS AÉREAS PRODUZIDO NO LDTM..... | 32 |
| FIGURA 13. EXEMPLOS DE DIFERENTES TIPOS DE UTILIZAÇÕES PARA STENT DE NITI. NA PARTE SUPERIOR (A) ALGUNS STENTS PARA USO BILIAR, E NA PARTE INFERIOR (B) STENTS GASTRUODENAL/CÓLON..... | 33 |
| FIGURA 14. GRAMPO DE JUDET PARA ESTABILIZAÇÃO DE OSSOS DE COSTELAS FRATURADAS DESENVOLVIDO NO LDTM..... | 33 |
| FIGURA 15. APLICAÇÃO DO NITI EM INSTRUMENTO CIRÚRGICO COMO CÂNULA DE PUNÇÃO USADO EM PERFURAÇÃO E COMO AUXILIAR NA CONDUÇÃO DE INSTRUMENTOS POR UM TRAJETO PREVIAMENTE DETERMINADO. | 34 |
| FIGURA 16. GANCHOS DE COMPRESSÃO, DISPOSITIVOS MÉDICOS PROJETADOS PARA A MANIPULAÇÃO DA SUTURA ATRAVÉS DO TECIDO MOLE EM PROCEDIMENTOS CIRÚRGICOS ARTROSCÓPICOS. | 34 |
| FIGURA 17. CLIPES DE NITI UTILIZADOS PARA CORREÇÃO DE FRATURAS..... | 35 |
| FIGURA 18. ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA. | 37 |
| FIGURA 19. REPRESENTAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO θ ENTRE UMA GOTA LÍQUIDA E UMA SUPERFÍCIE. | 38 |
| FIGURA 20. MODELOS DO STENT DESENHADO PELO PROGRAMA SOLIDWORKS EM DIFERENTES ÂNGULOS..... | 43 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 21. FIOS DE NITI COM TRATAMENTO TÉRMICO: (A) FIO SEM TRATAMENTO TÉRMICO; (B) FIO DOURADO COM TT DE 530 °C; (C) FIO AZUL COM TT DE 570 °C..... | 44 |
| FIGURA 22. AMOSTRAS DAS CHAPAS COM TT: (A) AMOSTRA DOURADA COM TT DE 570°C ; (B) AMOSTRA AZUL COM TT DE 500 °C; (C) AMOSTRA CINZA ESCURO COM TT DE 850 °C; (D) AMOSTRA CINZA CLARO SEM TT..... | 44 |
| FIGURA 23. FORNO UTILIZADO PARA O TRATAMENTO TÉRMICOS DOS FIOS E CHAPAS DE NITL..... | 45 |
| FIGURA 24. EQUIPAMENTO DE DSC UTILIZADO PARA CARACTERIZAR AS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES DOS FIOS E DAS CHAPAS..... | 46 |
| FIGURA 25. MÉTODO USADO PARA DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO PARA AS CURVA DE DSC. ADAPTADO DA NORMA ASTM F2005-00..... | 49 |
| FIGURA 26. DSC DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO ENDOTÉRMICA (AQUECIMENTO) DA AMOSTRA 1 SEM TRATAMENTO TÉRMICO. | 51 |
| FIGURA 27. DSC DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO EXOTÉRMICA (RESFRIAMENTO) DA AMOSTRA SEM TRATAMENTO TÉRMICO. | 51 |
| FIGURA 28. DSC DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO ENDOTÉRMICA DA AMOSTRA 2 COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 530° C..... | 52 |
| FIGURA 29. DSC DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO EXOTÉRMICA DA AMOSTRA 2 COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 530°C..... | 52 |
| FIGURA 30. DSC DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO ENDOTÉRMICA DA AMOSTRA 3 COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 570°C..... | 53 |
| FIGURA 31. DSC DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO EXOTÉRMICA DA AMOSTRA 3 COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 570°C..... | 54 |
| FIGURA 32. GRÁFICO DE DSC PARA CURVA AMOSTRAS ENDOTÉRMICA PARA AMOSTRA 4 SEM TT..... | 55 |
| FIGURA 33. GRÁFICO DE DSC PARA CURVA AMOSTRAS EXOTÉRMICA PARA AMOSTRA 4 SEM TT..... | 56 |
| FIGURA 34. GRÁFICO DE DSC PARA CURVA AMOSTRAS ENDOTÉRMICA PARA AMOSTRA 5..... | 56 |
| FIGURA 35. GRÁFICO DE DSC PARA CURVA AMOSTRAS EXOTÉRMICA PARA AMOSTRA 5..... | 57 |
| FIGURA 36. GRÁFICO DE DSC PARA CURVA AMOSTRAS ENDOTÉRMICA PARA AMOSTRA 6..... | 58 |
| FIGURA 37. GRÁFICO DE DSC PARA CURVA AMOSTRAS EXOTÉRMICA PARA AMOSTRA 6..... | 58 |
| FIGURA 38. GRÁFICO DE DSC PARA CURVA AMOSTRAS ENDOTÉRMICA PARA AMOSTRA 7..... | 59 |
| FIGURA 39. GRÁFICO DE DSC PARA CURVA AMOSTRAS EXOTÉRMICA PARA AMOSTRA 7..... | 60 |
| FIGURA 40. GRÁFICO DE DSC PARA UMA AMOSTRA DE NITI TREFILADA SOLUBILIZADA E MEMORIZADA COM SURGIMENTO DE DOIS PICOS NÍTIDOS NA FASE DE AQUECIMENTO. | 60 |
| FIGURA 41. METALOGRAFIA DO FIO DE NITI SEM TRATAMENTO TÉRMICO. | 61 |
| FIGURA 42. METALOGRAFIA DA AMOSTRA 2 DO FIO DE NITI COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 530° C..... | 62 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 43. METALOGRAFIA DA AMOSTRA 3 DO FIO DE NITI COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 570° C..... | 62 |
| FIGURA 44. MEV DA SUPERFÍCIE DO FIO SEM TRATAMENTO TÉRMICO..... | 66 |
| FIGURA 45. EDS DA AMOSTRA DO FIO SEM TRATAMENTO TÉRMICO..... | 66 |
| FIGURA 46. MEV DA SUPERFÍCIE DO FIO SEM TRATAMENTO TÉRMICO..... | 67 |
| FIGURA 47. MEV DA SUPERFÍCIE DO FIO COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 530° C..... | 67 |
| FIGURA 48. EDS DA AMOSTRA DO FIO COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 530° C..... | 68 |
| FIGURA 49. MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 530°C..... | 68 |
| FIGURA 50. MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA COM TT DE 570°C..... | 69 |
| FIGURA 51. EDS DA AMOSTRA DO FIO COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 570° C..... | 69 |
| FIGURA 52. MEV DA SUPERFÍCIE DO FIO COM TT DE 570°C..... | 70 |
| FIGURA 53. MEV DA SUPERFÍCIE DA CHAPA COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 570° C. | 70 |
| FIGURA 54. EDS DA AMOSTRA DA CHAPA COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 570° C..... | 71 |
| FIGURA 55. MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA DA CHAPA COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 500° C..... | 71 |
| FIGURA 56. EDS DA AMOSTRA DA CHAPA COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 500° C..... | 72 |
| FIGURA 57. MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA DA CHAPA COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 850° C..... | 72 |
| FIGURA 58. EDS DA AMOSTRA DA CHAPA COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 850° C..... | 72 |
| FIGURA 59. MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA DA CHAPA SEM TRATAMENTO TÉRMICO..... | 73 |
| FIGURA 60. EDS DA AMOSTRA DA CHAPA SEM TRATAMENTO TÉRMICO..... | 73 |
| FIGURA 61. AFM DA AMOSTRA 4 SEM TRATAMENTO TÉRMICO. | 74 |
| FIGURA 62. AFM DA AMOSTRA 5 COM TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO DE 500° C. | 75 |
| FIGURA 63. AFM DA AMOSTRA 6 COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 850° C..... | 76 |
| FIGURA 64. AFM DA AMOSTRA 7 DOURADA COM TRATAMENTO TÉRMICO A 570°..... | 77 |
| FIGURA 65. AFM DA AMOSTRA 8 COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 530 ° C..... | 78 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1. AMOSTRAS DOS FIOS DE NITI ANALISADAS NESTE TRABALHO PARA O TRATAMENTOS TÉRMICO. | 43 |
| TABELA 2. ESPECIFICAÇÕES DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA AS AMOSTRAS DAS CHAPAS DE NITI. | 45 |
| TABELA 3. ENSAIOS DE DSC COM AS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES, ENTALPIAS E AS VARIAÇÕES DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA OS FIOS DE NITI. | 50 |
| TABELA 4. ENSAIOS DE DSC COM AS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA AS CHAPA DE NITI. | 55 |
| TABELA 5. RESULTADOS COM AS MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES PARA AS AMOSTRAS DE FIOS DE NITI. | 64 |
| TABELA 6. RESULTADOS COM AS MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DAS MICRODUREZAS PARA AS AMOSTRAS DAS CHAPAS DE NITI. | 64 |
| TABELA 7. ANÁLISES DAS RUGOSIDADES DAS AMOSTRAS DE AFM. | 79 |
| TABELA 8. RESULTADOS DAS MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES DA MOLHABILIDADE DAS AMOSTRAS DE CHAPAS DE NITI. | 81 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------------|---|
| A_s | Temperatura na qual ocorre o início da transformação austenítica durante o aquecimento da liga. |
| A_f | Temperatura na qual ocorre o final da transformação austenítica durante o aquecimento da liga. |
| ΔH | Varição da entalpia de formação. |
| Ht | Histerese térmica. |
| M_d | Temperatura máxima onde ocorre a transformação martensítica por tensão. |
| M_f | Temperatura na qual ocorre o final da transformação martensítica durante o processo de resfriamento da liga. |
| M_s | Temperatura na qual ocorre o início da transformação martensítica durante o processo de resfriamento da liga. |
| Mpa | Megapascal (N/m^2). |
| NiTi | Liga de Níquel-Titânio. |
| R'_s | Temperatura na qual ocorre o início da transformação, da fase R durante o resfriamento da liga. |
| R'_f | Temperatura na qual ocorre o final da transformação, da fase R durante o resfriamento da liga. |
| R_s | Temperatura na qual ocorre o início da transformação, da fase R durante o aquecimento da liga. |
| R_f | Temperatura na qual ocorre o final da transformação, da fase R durante o aquecimento da liga. |
| Ra | Rugosidade média. |
| Rv | Profundidade máxima do vale até a linha média. |
| Rz | Distância média entre os cinco picos máximo e os cinco vales máximos. |
| Rms | Médias quadráticas da rugosidade (variância). |
| $\acute{\alpha}$ | Fase martensítica. |
| γ | Fase austenítica. |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de normas técnicas |
| AFM | Atomic force microscopy – Microscopia de Força Atômica |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| DAC | Doença arterial coronariana |
| DSC | <i>Differential Scanning Calorimeter</i> . Calorímetro Diferencial de Varredura |
| EBM | <i>Electron Beam Melting</i> - Fusão por feixe de elétrons |
| EDS | <i>Energy Dispersion Spectrography</i> –Espectrografia por Dispersão de Energia |
| EFM | Efeito Memória de forma |
| DSC | <i>Differential Scanning Calorimeter</i> . Calorímetro Diferencial de varredura. |
| EMF | Efeito Memória de Forma |
| EUA | Estados Unidos da América |
| IPC | Intervenção Percutânea Coronária |
| LdTM | Laboratório de Transformação Mecânica da UFRGS |
| LAMEF | Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS |
| LAPOL | Laboratório de Polímeros da UFRGS |
| MEV | Microscopia eletrônica de Varredura |
| OMS | Organização Mundial da Saúde |
| SE | Superelasticidade |
| SMA | <i>Shape memoru alloys</i> – Ligas com memória de forma |
| SUS | Sistema Único de Saúde |
| Ti | Titânio |
| TT | Tratamento térmico |
| TTM | Temperatura de Transformação Martensítica |
| TTF | Temperatura de Transformação de fase |
| UFRGS | Universidade Federal do Rio Grande do Sul |
| VIM | <i>Vacuum Induction Melting</i> - fusão por indução a vácuo |

RESUMO

As temperaturas de transformações de fases são essenciais para trabalhar e caracterizar as ligas de NiTi, podendo-se assim, aproveitar de maneira eficiente suas propriedades de memória de forma e superelasticidade. O objetivo deste trabalho foi caracterizar as temperaturas de transformações de fases (A_s , A_f , M_s , M_f , R_s , R_f) e a superfície de chapas e fios quanto a sua morfologia e a molhabilidade da liga NiTi submetidos a diferentes tratamentos térmicos para aplicação como órtese coronária. Tratamentos térmicos influenciam diretamente nas temperaturas de transformações de fases e na superfície do material, portanto os fios e chapas foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos com diferentes tempos e temperaturas adquirindo diferentes colorações. Os fios foram submetidos a tratamentos térmicos de têmpera a temperaturas de 530 e 570°C, sendo analisados por DSC (*Differential Scanning Calorimeter*), microscopia óptica e microdureza. Quando comparados com o fio sem tratamentos térmico mostraram mudanças nas temperaturas de transformações de fases. O fio com tratamento térmico de 570°C apresentou as melhores temperaturas para aplicação como material biomédico. As superfícies dos fios foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e devido ao seu diâmetro de 0,15 mm não foi possível analisar o material por microscopia de força atômica (AFM) e molhabilidade. As análises foram feitas em chapas com os mesmos tratamentos térmicos realizados nos fios para que se pudesse chegar a um resultado semelhante. Nas amostras de chapas os tratamentos térmicos variaram entre 500 (envelhecimento), 570 e 850°C e as temperaturas de transformação de fases foram analisadas por DSC e as superfícies por AFM, MEV e molhabilidade. As chapas com tratamento térmico de 500 e 570° C apresentaram temperaturas de transformação A_f acima da temperatura corporal o que torna o material não indicado para aplicação como órtese (stent). A amostra 6 com tratamento térmico de 850° C não apresentou temperatura de transição martensítica. A análise de AFM teve como principal função escolher a rugosidade topográfica adequada ao ancoramento celular e revelou que a chapa com tratamento térmico de 570 °C foi a mais indicada em uso como órtese coronária.

Palavras-chave: Nitinol, stent coronário, temperatura de transformação de fases, superfície.

ABSTRACT

The phases transformation temperatures are essential to work and to characterize the NiTi alloys and may thus take advantage efficiently its properties shape memory and superelastic. The objective of this study was to characterize the phase transformation temperatures (A_s , A_f , M_s , M_f , R_s , R_f) and the surface of sheet and wires suffers morphology and wettability of the NiTi alloy subjected to different heat treatments to application as a coronary stent. Heat treatments directly influence in the temperatures of phase transformations and on the material surface, so the wires and sheet were subjected to different heat treatments with different times and temperatures, getting different colors. The wires were subjected to heat treatments of 530 and 570 °C and analyzed by DSC (Differential Scanning Calorimeter), optical microscopy and microhardness. When compared with the wire without heat treatment showed changes in the temperatures of phase transformations. The blue color wire showed the best temperatures for application as biomedical materials. The wires surfaces were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and due to its diameter of 0.15 mm was not possible to analyze the material by atomic force microscopy (AFM) and wettability. Therefore, the analyzes were performed in plates with the same heat treatments carried out on the wires so that it could reach to a similar result. In the sheet the heat treatments ranged between 500 (aging), 570 and 850 °C and the phase transformation temperatures were analyzed by DSC and the surfaces by AFM, SEM and wettability. The heat treatment sheet 500 and 570 °C to the temperature above the transformation temperature A_f body which makes the material is not suitable for use as the prosthesis (stent). Sample 6 with heat treatment at 850 °C showed no martensite transition temperature. The AFM analysis had as main function choose the appropriate topographic roughness to the cellular anchor and revealed that a sheet with heat treatment of 570 °C was the most suitable for use as a coronary stent.

Keywords: Nitinol, stent coronary, phases transformation temperatures, surface.

1. INTRODUÇÃO

As doenças cardiovasculares são responsáveis por 29,4 % de todas as mortes registradas no país em apenas um ano, conforme divulgado pelo Ministério da Saúde em 2012. Este fato reflete em mais de 308 mil óbitos, principalmente por infarto e acidente vascular cerebral (AVC). A alta frequência deste problema coloca o Brasil entre os dez países com maior índice de mortes por doenças cardiovasculares.

As doenças cardiovasculares são aquelas que afetam o coração e as artérias, assim como o infarto, AVC, arritmias cardíacas, isquemias ou anginas. A principal causa dessas doenças é a presença da aterosclerose, o acúmulo de placas de gordura nas artérias ao longo dos anos que acaba impedindo a passagem do sangue (Ministério da Saúde, 2012).

Vários procedimentos e equipamentos com o objetivo de diminuir ou até mesmo extinguir o manifesto de doenças cardiovasculares têm sido desenvolvidos. Um exemplo disso é o stent que tem sua utilização aumentada nos últimos anos. O processo de Angioplastia Coronária Percutânea, sendo o procedimento mais utilizado, juntamente com o uso de Stent, consiste na secção de uma artéria na região da virilha de onde se introduz um cateter que navega até o local onde a artéria se encontra obstruída, fazendo assim a desobstrução da mesma e juntamente com a aplicação do stent restabelecem a normalidade do fluxo sanguíneo.

Na fabricação dos primeiros dispositivos médicos foram usados materiais de cerâmica, polímeros, compósitos e um número restrito de metais convencionais. A partir deste século, o aço inóx uma liga resistente à corrosão foi introduzida, permitindo que uma vasta quantidade de próteses e orteses fossem utilizadas. As ligas de memória de forma (SMA) foram classificadas como os mais recentes materiais biomédicos impregando-se em materiais ortopédicos, odontológicos e dispositivos cardiovasculares.

As ligas NiTi vêm sendo dentre as ligas com memória de forma as mais utilizadas, principalmente pelas suas propriedades memória de forma, superelasticidade e por apresentar boa biocompatibilidade. As propriedades de memória de forma e superelasticidade surgem

neste tipo liga a partir das transformações martensíticas e austeníticas, sendo que também podem ocorrer por difusão. Os materiais quando implantados devem se adequar a sua funcionalidade e não podem comprometer nenhum órgão adjacente. Os fluídos corporais são altamente corrosivos e quando a superfície da liga NiTi não é tratada, o níquel pode se dissolver e desenvolver a citotoxicidade, histotoxicidade, hipersensibilidade e a imunogenicidade, podendo causar distúrbios na função de alguns órgãos. O tratamento térmico sendo um dos tratamentos mais conhecidos e simples pode formar uma camada de óxido de titânio que passa a proteger a superfície do material.

O sucesso de um implante deve-se a biocompatibilidade material, não havendo degradação e rejeição do organismo do paciente que está diretamente ligado a sua resposta imunológica. A biocompatibilidade de um material está estreitamente relacionada com a resposta fisiológica da célula em contato com a sua superfície. A caracterização da superfície está diretamente ligada na integração de implantes e no crescimento celular sobre a superfície do material. Por isso existe a intensão de estudar as temperaturas de transformação de fases a partir de diferentes tratamentos térmicos e caracterizar a superfície quanto à rugosidade e molhabilidade para aplicação médica. (Villarinho, 2010).

1.1 OBJETIVO

Estudar e caracterizar as temperaturas de transformação de fases austeníticas (A_s e A_f) e martensíticas (M_s e M_f) submetidas a diferentes tratamentos térmicos, melhorando as temperaturas de transformação de fases para aperfeiçoar as suas propriedades memória de forma e superelasticidade submetidos a diferentes tratamentos térmicos para aplicação médica.

1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar por Microscopia de Força Atômica a rugosidade e a topografia das superfícies, visando à suposta área adequada para adesão celular das amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

- Caracterizar as amostras de chapas com diferentes tratamentos térmicos quanto à molhabilidade, identificando a superfície mais hidrofílica.
- Comprovar por Microscopia Eletrônica de Varredura a porosidade das amostras e qualitativamente por Espectrometria de Energia Dispersiva a composição química das amostras com diferentes tratamentos térmicos.
- Avaliar a microdureza das amostras de fios e chapas com e sem tratamento térmico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 STENT

Stents são tubos expansíveis de malha metálica que foram desenvolvidos para atender as sequelas negativas do balão da angioplastia (Hanawa. T, 2009). A etimologia da palavra “Stent” está associada a um dentista inglês chamado Charles Thomas Stent (1807-1885) que desenvolveu um dispositivo para realizar impressões de dentes e da cavidade bucal. (Edwards Lifesciences, 2007).

No início do século XX tubos de vidro tornaram-se um protótipo de stents e foram implantados em vasos sanguíneos de animais e uma nova etapa foi realizada com a origem angioplastia transluminal percutânea (ATP) para a expansão de vasos sanguíneos através do aumento do diâmetro de um tubo com um cateter (Hanawa. T, 2009). Em 1965 um tubo em forma de T foi feito de silicone e borracha para o tratamento de estenose subglótica, e então o silicone tornou-se mais comumente usado como material para Stents. (Lee.P; Kupeli.E; Mehta.A.C, 2010).

O Dr. Charles Dotter no início da década de sessenta passou por um acidente no procedimento cirúrgico quando atravessou uma estenose ilíaca indevidamente com seu cateter diagnóstico. Este fato marcou o começo da radiologia intervencionista com experimentos em animais para tentar desobstruir artéria. Nesta tentativa, em 1964 ele propôs um dispositivo protético introduzido por vias percutâneas para manter a integridade do lúmen em doenças de vasos sanguíneos.

Os stents coronários foram desenvolvidos inicialmente em meados de 1980 e tornaram-se o método principal para realizar a Intervenção Percutânea Coronária (IPC). A ampla escolha dos stents para procedimentos de IPC vai de stents convencionais, stents com liberação de drogas, os quais são muito usados na contemporaneidade, stents biodegradáveis, poliméricos, dedicados a bifurcação, auto-expansíveis (Garg. S, Patrick. W, 2010).

Em 1983 Dotter e Cragg usaram stents de fios espiralados feitos de NiTi e tiveram resultados encorajadores com cateteres transluminais em artérias caninas. A partir deste

estudo estabeleceu-se o uso deste dispositivo em tratamentos não cirúrgicos em doenças vasculares. Em 1984 resultados da implantação de molas expansíveis foram reportados por Maass em aortas e veia cava de cães e bezerras que refletiram em desafios relacionados à trombose e a estenose (Edwards Lifesciences, 2007).

Palmaz e seus colegas em 1985 desenvolveram o primeiro stent de balão expandido e um ano mais tarde, Gianturco desenvolveu um stent espiral (balão-expandido) de aço inoxidável. O primeiro stent auto-expansível foi feito de Co (cobalto) e Cr (cromo) e clinicamente aplicado em 1986. O stent auto-expansível popularmente conhecido como “SMART” composto por uma liga superelástica de níquel-titânio são introduzidos neste mesmo cenário. A partir da década de noventa os Stent passam a ser utilizados em artérias coronárias e também passam a ser implantados em tratamentos de doenças cerebrovasculares, acidente vascular cerebral e reestenose (Hanawa. T, 2009).

Entretanto nos últimos anos modelos recentes de stents com eluição de medicamentos produziram menores taxas reestenose e revascularização (Lim.I.A.L, 2004). Na figura 1 estão representados stents auto-expansíveis de diferentes materiais (polímeros e metálicos) e modelos (recobertos e não recobertos) usados na medicina.

Figura 1. Modelos de Stents metálicos auto-expansível.



Fonte : (Irani.S et al, 2010).

2.1.1 CLASSIFICAÇÃO DOS STENTS

Os stents são classificados conforme seu mecanismo de expansão intravascular em: Expansíveis por balão e auto-expansíveis. Os expansíveis por balão, apresentam uma estrutura rígida para dar suporte para a artéria e os auto-expansíveis tendem resistir à compressão externa e apresentam força radial.

No caso dos Stents auto-expansíveis, eles apresentam rigidez e pouca flexibilidade longitudinal. Depois de montados sobre o cateter do balão de angioplastia, o stent é introduzido por uma bainha protetora até o local desejado e quando está em posição esta é retirada e o stent é expandido pela insuflação do balão. Os stents auto-expansíveis são confeccionados em sua maioria de aço inoxidável e quando implantados são comprimidos dentro de um cateter, formando um conjunto que é introduzido até o local indicado. O cateter quando em posição é retirado e o stent é expandido até um diâmetro já predeterminado. Mesmo apresentando alta flexibilidade o que facilita sua colocação, a resistência à compressão radial pode faltar. (Grudtner. M.A, 2001)

Outro uso de diferente tipo de stent são em vias aéreas danificadas por tumores malignos que podem ser classificados em dois grupos: órteses expansíveis por balão e por órteses auto-expansíveis. No caso das órteses expansíveis por balão, essas tem um diâmetro menor que o da via, sendo implantada por um sistema introdutor no interior da órtese pelo balão. Quando a órtese está posicionada no local da lesão, o balão é inflado, deformando-a plasticamente e deixando-a do tamanho da via área desejada. No segundo caso (auto-expansíveis) os stents são confeccionados do tamanho da via que será implantada e devido a sua elasticidade. São facilmente implantadas no sistema introdutor dispensando a utilização de balão (Vearick.S, 2006).

2.1.2 STENTS DE NiTi

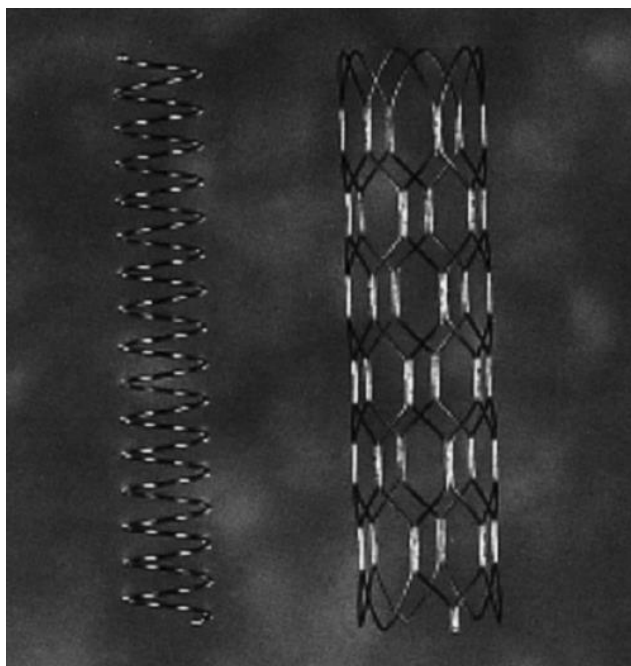
Uma grande variedade de metais ou ligas metálicas foram introduzidos atualmente na construção de dispositivos intravasculares, os exemplos mais conhecidos e frequentes são o aço inoxidável da série 316L, o Cromo-Cobalto e o NiTi. Para uma utilização dos stents com segurança algumas propriedades, como a resistência à corrosão são requeridas. Outro fator a

ser considerado é que o material deve ser forte o suficiente para resistir à força cíclica e deve possuir alta conformabilidade para diversas aplicações.

As características memória de forma, superelasticidade, propriedades mecânicas e a boa biocompatibilidade tornaram o Nitinol um material bastante atrativo na construção de dispositivos endovasculares. Um exemplo a ser citado que representa as propriedades dinâmicas do NiTi, beneficiando a performance do implante são os stents vasculares, auto-expansíveis, endoprótese e nos filtros de veia cava (Serafin, 2011). Na figura 2 estão representados diferentes modelos de stents de NiTi expansíveis com memória térmica.

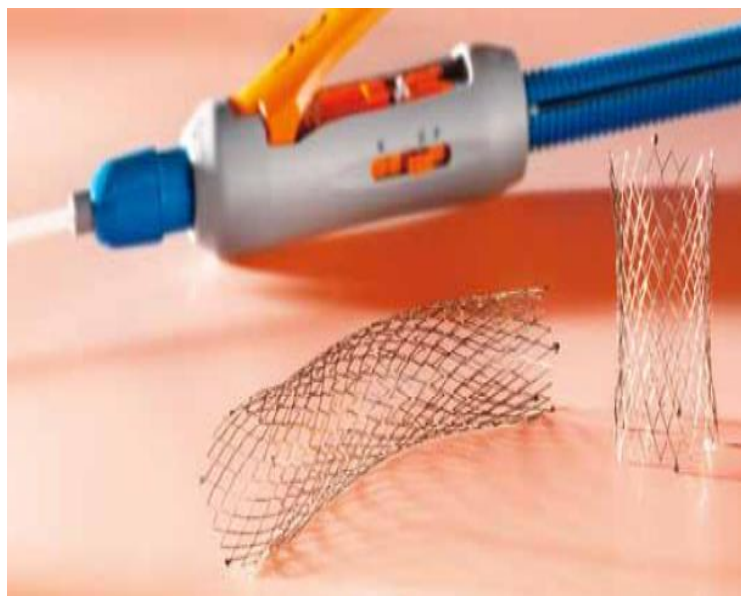
Os stents auto-expansíveis de NiTi (figura 3) apresentam um diâmetro menor a temperatura ambiente e expandem-se para um diâmetro pré-definido na temperatura corporal (37°C). A liga é deformada plasticamente a temperatura ambiente (fase martensítica) e após o implante ela retorna a sua forma original (já memorizada na fase austenítica adequada com o diâmetro do vaso – alvo) de acordo com a parede do vaso e com o aumento da temperatura no interior do corpo (Mani. G et al, 2007).

Figura 2. Modelo de Stents de NiTi com memória térmica expansíveis.



Fonte: (Mattos. M. A et al,1999).

Figura 3. Stent de nitinol auto - expansível para o tratamento de lesões da aorta torácica e veia cava especialmente no caso de dissecção ou estenoses.



Fonte : (JOTEC[®], 2012).

2.2 ANGIOPLASTIA CORONÁRIA TRANSLUMINAL PERCUTÂNEA

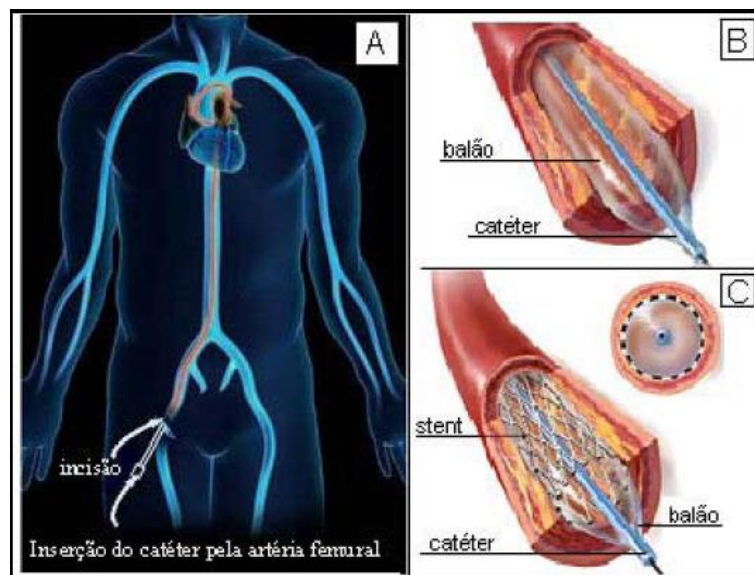
A angioplastia coronária transluminal, introduzida em 1997 por Andreas Grüntzig produziu um importante papel no manejo da cardiopatia isquêmica. A angioplastia por cateter-balão consiste em fazer um remodelamento da placa de ateroma para que possa ocorrer uma dilatação da obstrução coronariana. Este procedimento tem sido a intervenção coronária mais frequente e usada, ou com uso associado de outros dispositivos (Zago. A.J; Caramori.P.R.A; Manfroi.W.C,1997). O processo de angioplastia está representado pela figura 4.

A doença arterial coronariana (DAC) é o progressivo acúmulo da placa aterosclerótica do lúmen dentro de uma artéria coronária, a consequência típica do estreitamento luminal leva à diminuição da parede do vaso, redução gradual ou uma dramática perda súbita de suprimento sanguíneo para o miocárdio. O tipo mais comum de doença cardíaca coronária é a DAC, sendo responsável pela maior causa de mortes nos Estados Unidos. Na

revascularização de artérias obstruídas por placas ateroscleróticas a intervenção coronária percutânea (ICP) é amplamente usada em pacientes com sintomas de DAC.

Em procedimentos que incluem a ICP a intervenção coronária percutânea inclui o procedimento da angioplastia coronária transluminal percutânea, (também conhecida como angioplastia com balão, figura 4) a aterectomia e os stents. O uso dessas técnicas podem levar a uma complicação chamada reestenose que afeta 50% ou mais do lúmen (Gutman.D; Golomb.G, 2012).

Figura 4. Procedimento de angioplastia. Inserção de um cateter pela artéria femoral (a). Procedimento da angioplastia por cateter balão (b). Uso de stent na angioplastia.



Fonte : (Simões.M.M.S.G, 2006)

2.2.1 REESTENOSE

Reestenose é o resultado de danos arteriais com subsequente proliferação do tecido neointimal. A implantação de stents tornou-se o tratamento de escolhido em relação à angioplastia coronária transluminal percutânea devido à baixa incidência de reestenose (Gutman.D; Golomb.G, 2012).

A reestenose, definida como “ a reação de cura arterial após a lesão sofrida durante a revascularização coronária transluminal” é considerada como a principal desvantagem da angioplastia coronária desde sua criação. O uso de stent tem sido o meio mais aceito para reduzir a reestenose, e a resposta disso se deve à rápida e ampla adoção dos stents coronarianos que demonstram a redução das taxas de reestenose em comparação com a angioplastia coronariana transluminal percutânea (Lowe.H.C et al, 2002).

A cicatrização de uma lesão vascular envolve um processo com a utilização de enxertos vasculares, onde é observada a migração e a proliferação de células musculares lisas na camada intimal com a formação de um discreto espessamento intimal. Porém se a lesão vascular for extensa ou devido a algum estímulo prolongado, uma resposta cicatricial exagerada terá como consequência o desenvolvimento de um espessamento intimal, pois uma alteração da arquitetura da parede vascular ocorre. Quando acontece uma modificação do estado diferenciado da célula muscular lisa (responsável pela contração muscular) para um estado de proliferação e de migração para a camada intimal, envolvendo mudanças na sua morfologia e na expressão de proteínas. Genericamente essas alterações funcionais estão referidas como modulação fenotípica e contribuem para o desencadeamento de uma variedade de doenças vasculares como a reestenose arterial, hipertensão arterial, e a aterosclerose (Grudtner. M.A, 2001).

2.2.2 INTERFACE STENT – PAREDE CORONÁRIA

O tecido dos vasos sanguíneos humanos é constituído a partir de uma monocamada interna de células endoteliais que são rodeadas por uma camada exterior mais espessa de células musculares lisas e as células do tecido conjuntivo, tais como as células fibroblastos. As propriedades e as interações destes tipos de células são importantes para as funções fisiológicas do sistema vascular e muitos estudos já foram realizados nestes aspectos. As células endoteliais e as células musculares lisas são a base para doenças vasculares, o que resulta em uma grande preocupação médica na sociedade moderna. No tratamento padrão da angioplastia coronária quando ocorre à inserção de um stent, este conduz o rompimento da camada endotelial, deixando uma superfície livre para o fluxo de sangue (Biela. S. A, 2009).

As células da parede vascular (endoteliais, células musculares lisas e fibroblastos) são fundamentais para que um vaso possa desempenhar sua função normal, mantendo o canal para o fluxo de sangue. Células endoteliais ajudam a mediar os efeitos do crescimento de fatores transmissíveis pelo sangue e citotoxinas. As células musculares lisas e os fibroblastos desempenham um papel dinâmico na estrutura e na modulação do vaso e assim também na regulação da área luminal (Kenagy. R. D, Clowes. A. W, 2000).

2.3 MATERIAIS INTELIGENTES

Materiais inteligentes são conhecidos como *smart materials* e utilizados como atuadores e sensores em estruturas inteligentes. Estes materiais apresentam a capacidade de alterar forma, rigidez, frequências naturais e outras características mecânicas quando imposto à temperatura, campos elétricos, e eletromagnéticos. Sabe-se que os materiais com memória de forma, ou seja, as ligas metálicas recuperam a geometria original do corpo depois de uma imposição de um campo de temperatura e/ou de tensões que ocorre através das transformações de fase induzida no material (Paiva. A, 2003).

2.3.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

Quando um campo de temperatura e/ou tensões são impostas em ligas metálicas, permitem que a sua geometria original ou o seu desenvolvimento de consideráveis forças de restituição restringidas recuperem a sua forma original, recebendo a denominação de materiais com memória de forma (SMAs- Shape Memory Alloys). A recuperação da forma original nos SMAs deve-se as transformações de fase induzidas, representadas na maioria das vezes por duas diferentes fases cristalográficas: a autenita e a martensita.

As ligas com memória de forma apresentam comportamento termomecânico, no quais três fenômenos fundamentais são conhecidos: a pseudoelasticidade, a memória de forma e a transformação de fase devido à variação de temperatura (Paiva, 2003).

A primeira observação de transformação de fase sólida em liga de memória de forma foi na ligas Au-Cd feita por Ölander. Em 1949 efeitos semelhantes foram observados em ligas Cu-Zn e entre outras ligas, induzindo o conceito de uma transformação martensítica termoelástica. A liga NiTi foi descoberta no início dos anos de 1960, onde foi descoberto o SME (efeito de memória de forma) que refere-se ao seu comportamento observado na sua forma de recuperação. A pseudoelasticidade, também conhecida como superelasticidade apresenta a propriedade dos SMAs que está associado à transformação de tensão induzida, causada pela transformação de fase entre as fases austeníticas e martensíticas de um cristal (Huang et al, 2012).

As transformações de fase martensíticas são um processo não difuso que ocorrem em fases sólidas a velocidades elevadas, não dependem do tempo e apresentam extrema dependência da temperatura. A reversibilidade das transformações martensíticas é um importante fator, pois o material depois de submetido a várias vezes ao processo, não apresenta perda em suas propriedades e essas transformações são responsáveis pelas propriedades das ligas de memória de forma. A principal causa dessas transformações é recorrente da diferença de energia livre entre as estruturas envolvidas que alteram as ligações químicas, fazendo com que as transformações de fases sejam cristalográficas (Paiva, 2003).

Atualmente a liga com memória de forma, comercial mais comum é a de níquel e titânio (NiTi) que durante a década de 1970 teve várias aplicações comerciais, mas somente nos anos de 1990 a liga foi aplicada pela primeira vez na área biomédica no uso de STENTS. A partir de então, diversas aplicações nas áreas médica, industrial, aeroespacial, automotiva e exploração do petróleo são usadas com a liga NiTi, e o uso crescente da liga NiTi estimulou o pedido de patentes comerciais (Huang et al, 2012).

2.4 NITINOL

2.4.1 HISTÓRICO DAS LIGAS DE NiTi

A liga NiTi foi descoberta no ano de 1960 pelo Naval Ordinance Laboratory, contendo uma composição aproximadamente equiatômica de níquel e titânio (Szold, 2006). O nome deve-se a um acrônimo para os elementos presentes na liga; Ni para níquel e Ti para o titânio

(Thompson,S.A.1999). Também conhecida comercialmente como Nitinol, a liga NiTi pertence ao grupo referido como materiais inteligentes devido às suas propriedades e ao seu comportamento surpreendentemente diferente. A memória de forma e a superelasticidade tornaram-se propriedades tão notáveis que permitem o uso do nitinol em diversas áreas da medicina (Szold, 2006).

O efeito memória de forma foi redescoberto em 1962 que despertou um grande interesse comercial no uso em aplicativos como motores, acoplamentos, disjuntores e atuadores de automóveis. Esses processos além de intensos eram muitas vezes secretos. No início dos anos de 1970, metalúrgicos rapidamente resolveram o mistério, passando explicar o efeito memória de forma. Somente no final do século o nitinol passa a ser uma palavra conhecida no mundo da engenharia médica e para os fabricantes o seu crescimento torna-se explosivo. A superelasticidade já conhecida desde os anos 70, passa então a atrair atenção para aplicações médicas, particularmente em implantes de ligas de NiTi.

Ligas de NiTi exibem propriedades atrativas como superelasticidade com grandes deformações recuperáveis, efeito memória de forma excelentes resistência a corrosão e biocompatibilidade. Essas propriedades tornam o NiTi apropriado para uso em aplicações médicas (Vojtech.D, et al. 2008).

2.4.2 PROCESSO DE FRABRICAÇÃO DE LIGAS NiTi

As ligas de NiTi com memória de forma são conhecidas desde a década de 70, porém a literatura relacionada ao seu processamento de produção ainda é bastante escassa quando comparado a sua caracterização e ao fenômeno de transformação martensítica, devido a dificuldade do seu processo de fabricação.

A contaminação por carbono e oxigênio são considerados os piores problemas na produção de ligas NiTi , uma vez que esses compostos tornam o material final frágil e reduzem suas temperaturas martensíticas (Matheus, 2008).

Matheus. T. C.U em 2008 classificou em etapas conforme o processo de fabricação de ligas NiTi com memória de forma, que podem ocorrer na seguinte ordem:

- Processo de fusão;
- Trabalho a frio e a quente;
- Tratamento para memorização de forma;
- Acabamento e teste

O processo fusão por indução a vácuo - VIM (Vacuum Induction Melting) é o processo usual para a produção de ligas de NiTi com memória de forma. Nesse processo, cadinhos de alta densidade de grafite são usados para minimizar a contaminação de carbono do material fundido. O problema da contaminação por carbono deve-se ao fato do mesmo combinar-se com o Ti formando partículas de TiC que se precipitam resultando em uma matriz mais rica em teor de Ni (composição nominal). Isto resulta em uma desvantagem na diminuição das temperaturas de transformação martensítica.

Fusão por feixe de elétrons (EBM – *Electron Beam Melting*) conhecido desde a década de 50, usado para refinação de metais refratários de Mo, Ta, Nb e W e também em metais reativos como Ti, Zr, Hf e suas ligas é uma alternativa para o processo VIM. O EBM, desde 1997, vem sendo utilizado na produção de ligas de NiTi com memória de forma e sua principal vantagem é a eliminação da contaminação de carbono devido ao uso de um cadinho de cobre arrefecido em água. Já a contaminação por oxigênio é minimizada pelo uso de um forno de operação em alto vácuo. Desta forma, o conteúdo de carbono e oxigênio no produto final dependerá da quantidade do material inicial bruto. A principal desvantagem desse processo é a dificuldade de se controlar a composição química nominal, pois pode ocorrer a evaporação de algum componente alterando a temperatura de transformação martensítica. (Otubo. J. et al, 2004).

A fabricação de ligas NiTi com EMF aproximadamente equiatômicas apresentam alguns problemas básicos, como a necessidade de um controle rigoroso da composição química, a dificuldade de trabalho a frio e a necessidade de tratamento termo-mecânico para produção da propriedade de memória de forma. O material para a produção da liga é fundido a vácuo por indução de alta frequência com feixe de elétrons, plasma ou com arco de argônio, devido ao Ti (titânio) líquido reagir fortemente com o oxigênio nesse processo. A trabalhabilidade é outro fator importante, quando a quente com o aumento da temperatura acima de 527°C , precisamente próxima a 800°C, ela é considerada ideal para o trabalho a

quente. Já quando a trabalhabilidade é a frio a situação fica mais difícil, pois a composição da liga interfere diretamente e com o aumento do teor Ni (principalmente quando exceder a 51% essa situação pode piorar ainda mais o trabalho a frio). No processo de obtenção de fios, utiliza-se a trefilação como processo de conformação para a sua configuração final, e por fim o tratamento térmico que é basicamente o mesmo para a superelasticidade e para o efeito memória de forma (diretamente relacionadas). Outra forma de produção de ligas NiTi é realizada por novas e sofisticadas técnicas, através da metalurgia do pó (Figueiredo, 2006).

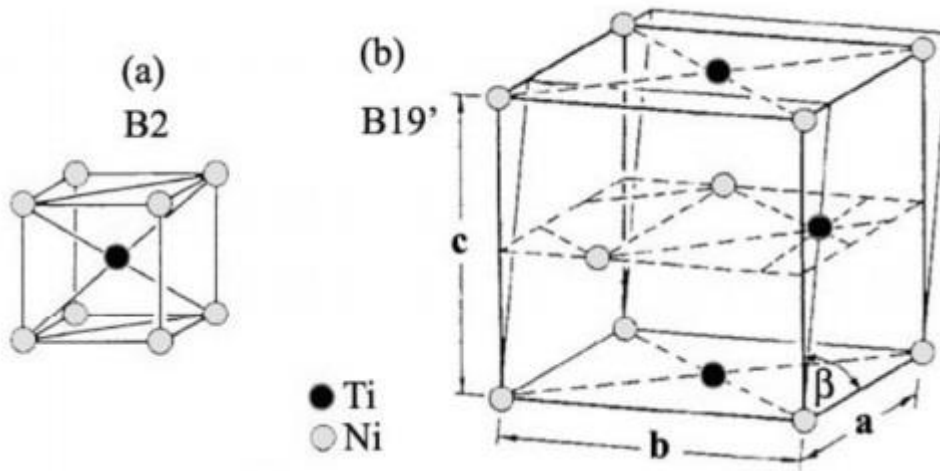
2.4.1 ESTRUTURA ATÔMICA DO NiTi

Na liga NiTi a austenita é a fase de alta temperatura que possui estrutura cúbica do tipo B2 (CsCl). A fase martensita é monoclinica (B'19) e representa a fase de baixa temperatura (Frenzel. J et al, 2010., Paula. A.S, 2006). A martensita pode ser obtida em uma única na etapa da fase B2 → B'19 ou ainda em duas etapas B2→R→B'19 (Otsuka; Rem, 2005). A mudança estrutural para a transformação martensítica se dá quando a estrutura de alta temperatura B2 é transformada na estrutura B'19, conforme mostrado na figura 5.

A liga NiTi , apresenta estrutura atômica tridimensional de grade simétrica, os átomos de níquel são cercados por quatro átomos de titânio. Forças atômicas que unem esses átomos formando uma estrutura de um cristal único podendo apresentar transição entre duas fases (A. Szold, 2006). O nitinol possui a capacidade inerente de alterar suas significativas propriedades mecânicas (Thompson. S. A, 1999).

A rede monoclinica (B'19) está caracterizada por três eixos diferentes com dois ângulos iguais a 90° e um diferente ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) e três eixos iguais e ângulos retos ($b = c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$) para a rede cúbica (Magela, 2010).

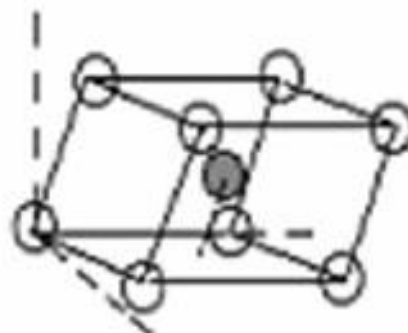
Figura 5. Representação da célula unitária da austenita (a) que dá origem a (b) martensita.



Fonte: (Paula. A.S, 2006).

A fase R representada pela estrutura cristalina romboédrica (figura 6), pode existir basicamente de três maneiras em ligas NiTi: trabalho a frio, envelhecimento da liga com maior teor de níquel, e com adição de um terceiro elemento. A transformação da fase R geralmente aparece como uma fase intermediária na maioria das ligas comercialmente trabalhadas a frio (recozida). Em processo de deformação esta fase afeta o comportamento mecânico da liga (Šittner. P et al, 2006).

Figura 6. Estrutura cristalina da fase romboédrica da fase R do NiTi.



Fonte: (Magela, 2010).

O termo trigonal é encontrado na literatura como outra denominação para a estrutura romboédrica (R da fase – R) que se caracteriza por apresentar três eixos iguais e inclinados: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (Magela, 2010).

Em ligas ricas em níquel quando envelhecidas em temperaturas apropriadas a fase martensítica R pode aparecer, ou ainda, quando Fe ou Al forem adicionados nessas ligas. A adição de um terceiro elemento como cobre ou paládio em ligas de NiTi podem resultar na fase B'19 (martensítica). As ligas de NiTi quando totalmente recozidas transformam-se da fase B2 (austenítica) diretamente para a fase B'19 (martensítica), porém quando as mesmas são tratadas termicamente consistem em duas fases de transformação, ou seja, da fase B2 para a fase R e somente depois desta passa para a fase B'19 no resfriamento (Sashihara.E.M, 2007).

2.4.5 TRANSFORMAÇÕES DE FASES DO NiTi

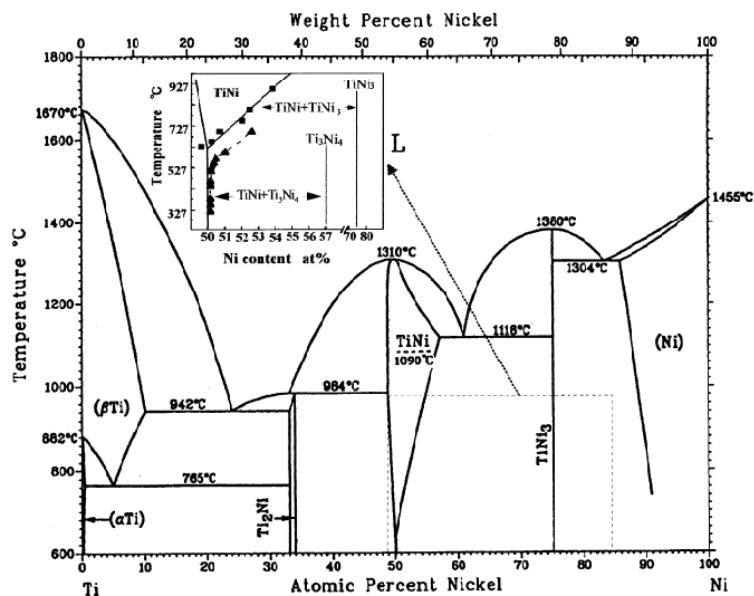
Em 1996 Kauffman e Mayo descreveram que ligas como NiTi com memória mecânica necessitam de certas características estruturais atômicas básicas, sendo que o primeiro requisito da fase sólida principal chamada de austenita, ocorre na temperatura mais alta (homenagem ao metalúrgico inglês Sir Willian Chandler Roberts-Austen, 1843-1902). O segundo requisito ocorre quando os átomos ordenados da fase austenítica passam de uma fase “sólida para sólida” por um cisalhamento complexo, o novo arranjo atômico ou nova fase foi denominada martensita (homenagem ao metalografista alemão Adolf Martens, 1850-1914).

A Transformação de transição austenita \leftrightarrow martensita que pode acontecer em uma faixa de temperatura crítica, ou ainda, em situações com aplicação de tensão induzida pela fase martensítica e ainda por deformação. Dentro da fase martensítica a movimentação dos átomos é bastante complexa para simplificar a liga NiTi deve ser pensada na forma sólida e em termos de diminuição de temperatura. Quando alcançada a faixa de 600 °C a transformação da estrutura austenítica e martensítica passa a ser uma estrutura cúbica “ordenada”, conhecida como estrutura do tipo CsCl (Kauffman.G.B.; Mayo. I, 1996).

Em ligas binárias de NiTi as transformações são denominadas pela mudança ordenada da estrutura B2 de alta temperatura para a estrutura B19 de baixa temperatura (monoclínica)

que se refere à fase martensítica (Jones et al. 2011, J. Frenzel et. al. 2010). O sistema binário é representado na figura 7 que apresenta uma estabilidade dominada pela fase austenítica em alta temperatura, acima de 630°C (também conhecida como B2). Esta fase é representada para ligas ricas em Ni quando comparadas com ligas equiatômicas, devido a uma forte variação do limite máximo de solubilidade do Ni com a temperatura. Já em ligas ricas em Ti (composição relativamente estequiométrica) a variação da solubilidade com a temperatura é bem mais reduzida. Na fase B2 (austenítica) a configuração de domínio permite para determinada liga a exploração de possibilidade da variação da temperatura de tratamento de recozimento ou solubilização a diferentes temperaturas, seguida de precipitação (Geroldo, 2009).

Figura 7. Diagrama de fases do NiTi.



Fonte :(Otsuka, K., Ren, X, 2005).

Para a fabricação de fios de nitinol dependendo do processo utilizado outra estrutura pode ocorrer. Quando o fio for deformado a frio irá comportar-se como um liga martensítica estável, mas quando fabricado a altas temperaturas é denominado de Ni-Ti ativo, sendo superelástico e termoativo. Nesta etapa uma fase austenítica inicial é apresentada com capacidade de transformação martensítica (Gouvêa et al. 2006).

O efeito memória de forma da liga NiTi pode existir na forma de duas diferentes estruturas cristalinas, ou seja, diferentes fases, conhecidas como martensítica a qual ocorre em

baixa temperatura e austenítica a qual ocorre em altas temperaturas (‘*parent phase*’). No aquecimento a martensita começa sua transformação para a fase austenítica e a temperatura em que ocorre este fenômeno é chamada de A_s , austenita start e a temperatura em que este fenômeno completa-se é chamado de A_f austenita final ‘*finish*’. No entanto, quando a austenita é resfriada inicia-se a mudança para a fase martensítica, essa temperatura em que ocorre esta transformação é chamada M_s , início da martensita e a temperatura em que toda a martensita já está completamente revertida é chamada M_f , martensita final ‘*finish*’. (Villarinho. D. J et al, 2010).

Sendo assim, tanto o efeito memória de forma como a superelasticidade são dois aspectos resultantes de uma transformação cristalina (peculiar) denominada transformação martensítica termoelástica (Reis, 2001).

A fase R (romboédrica) ou R-fase pode aparecer em certas circunstâncias como na aplicação de ciclos térmicos, tratamentos térmicos, e deformação química, entre uma fase austenítica que passa a transformar-se em martensítica, resultando em duas fases. Tal comportamento de transformação é definido por suas temperaturas características, a inicial representada por R_s e a final representada por R_f (Ubina.C; Flor.D.L; Ferrando.F, 2009).

2.5 TRANSFORMAÇÕES MARTENSÍTICAS

Os átomos que se movem cooperativamente e frequentemente por causa de um mecanismo de cisalhamento no interior da célula cristalina são denominados um processo que ocorre em sólidos de natureza não difusional, chamado de transformação martensítica (Wiggers, 2011).

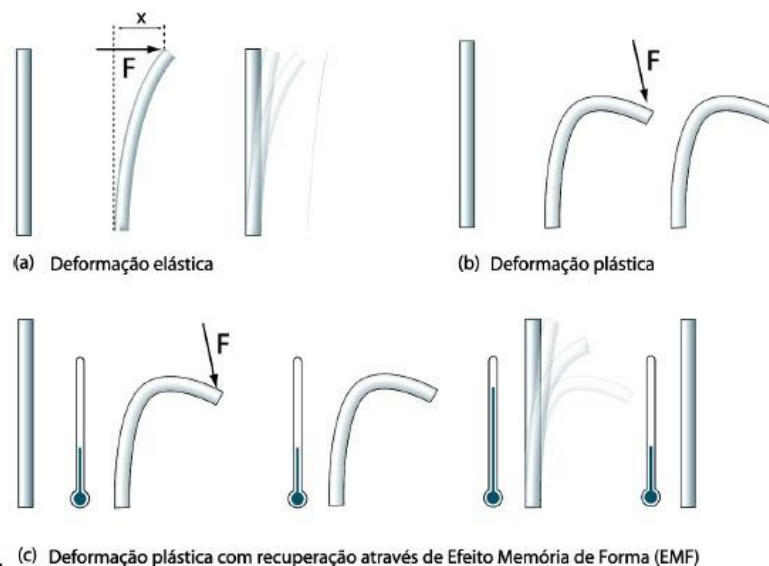
Na figura 8 (a) pode-se ver a representação de um corpo deformado elasticamente que tem sua forma recuperada tão logo e a força é retirada; em (b) a deformação é maior do que o limite elástico do material e a deformação são permanentes. Já em (c) o corpo deformado plasticamente, abaixo de determinada temperatura ao ser aquecido recupera totalmente sua forma; sendo este efeito típico do efeito memória de forma (EMF).

Apesar de a transformação martensítica ocorrer em ligas com memória de forma, quando tratamos de transformação reversa $\alpha' \rightarrow \gamma$ (austenítica) um mecanismo diferente é envolvido. Nestes tipos de ligas essa transformação reversa é favorecida pela energia elástica armazenada na rede durante o processo de transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \alpha'$) como exemplo o caso de uma mola comprimida em que o retorno de sua posição inicial é favorecido. Este motivo explica porque nestas ligas a temperatura A_s é frequentemente menor que do a M_s .

A transformação martensítica em ligas NiTi pode ser comprovada por microscopia óptica, através do alívio superficial que é esperado para este tipo de transformação (Reis, 2001)

O efeito memória de forma é um fenômeno de tal modo que a deformação plástica aparente é dada a uma temperatura abaixo de A_s que se recupera por aquecimento a uma temperatura acima de A_f , em virtude (cristalograficamente) da transformação inversa reversível.

Figura 8. Representação da deformação elástica (a), deformação plástica (b) e deformação plástica com recuperação do efeito memória de forma (c).



Fonte : (Reis.W, 2001).

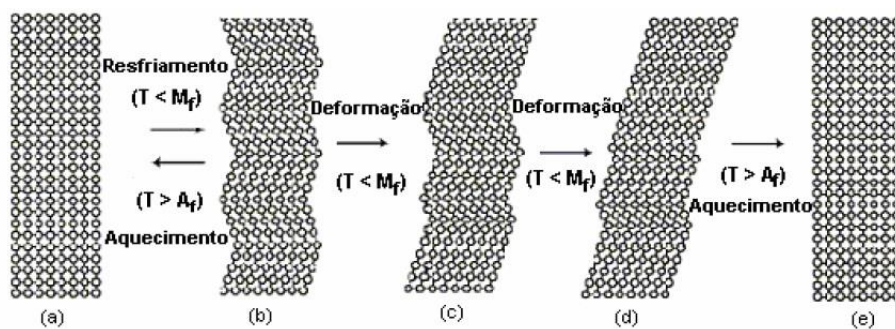
A superelasticidade, também chamada de pseudoelasticidade ocorre em temperaturas acima de A_f , sendo causada pela tensão induzida na transformação martensítica após o carregamento e pela subsequente transformação reversa após a descarga. Além do mais a reversibilidade cristalográfica é característica da transformação martensítica termoelástica, assim caracterizada pela pequena temperatura de histerese ($\Delta t = A_f - M_s$) que geram o movimento das interfaces martensítica (Otsuka. K.; Ren. X, 1998).

2.5.1 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

As ligas com memória de forma tem a capacidade de lembrar uma forma pré-determinada, mesmo sofrendo uma severa deformação. Conforme a temperatura uma liga com memória de forma pode ser austenítica, martensítica ou uma mistura delas. No caso das ligas de NiTi, transformação normalmente ocorre entre a fase de alta temperatura B2 (austenítica) e a fase de baixa temperatura martensítica B19' (Nurveren.K; Akdoğan.A; Huang.W.M, 2008).

Kim.H.C et al (2008) relata que as ligas com memória de forma tem características distintas como o efeito memória de forma e superelasticidade. Nas regiões de baixa temperatura a liga com memória de forma é carregada e depois descarregada e alguma tensão residual permanece. No entanto, se a temperatura é aumentada para uma temperatura específica a tensão residual desaparece e o efeito memória de forma da liga retorna a sua forma original, este fenômeno trata-se do efeito memória de forma.

Figura 9. Representação do mecanismo do EFM.

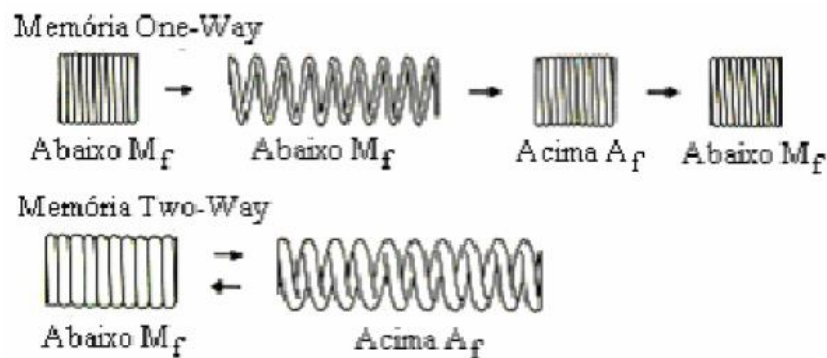


Fonte: (Figueiredo, 2006).

Na figura 9 o material está inicialmente austenítico (a) , quando sobre resfriamento forma a martensita auto-acomodada, multivariante (b). Posteriormente é submetido ao carregamento mecânico o que leva a indução da conversão da martensita multivariante em martensita univariante (demaclação ou reorientação de variantes), nessa fase o material adquiriu deformação residual (c). (d). Por último (e) a configuração inicial é recuperada através do aquecimento acima de A_f (Figueiredo, 2006).

O efeito memória de forma ocorre de forma irreversível, onde é chamado de *one-way* e ou de forma reversível, denominado *two-way*. Na figura 10 o efeito *one-way* mostra uma mola feita de um material com memória de forma que sofre um esforço externo abaixo de M_f . O aquecimento acima de A_f recupera o formato original da mola (contraída). A condição contraída permanece mesmo quando o corpo de prova é novamente resfriado a uma temperatura abaixo de M_f . Desta maneira, é chamada de forma *one-way*, ou seja, o material muda de forma pela ação da temperatura somente uma vez. No entanto o efeito memória de forma *two-way* está representado na parte inferior da figura 10, onde a mola alonga quando aquecida acima da A_f , e espontaneamente se contrai quando é resfriada abaixo de M_f , esse processo pode ser repetido indefinidamente (Wiggers, 2011).

Figura 10 - Comportamento do efeito memória de forma, *one-way* e *two-way*.



Fonte: (Wiggers, 2011).

2.5.2 SUPERELASTICIDADE

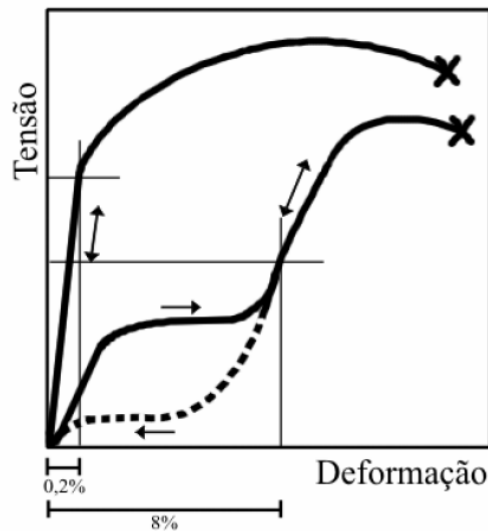
Superelasticidade ou pseudoelasticidade é definida como capacidade da liga em sofrer grandes deformações sem precisar sair do regime elástico que se encontra acima da

temperatura final de transformação austenítica (Villarinho et al, 2010). Materiais como titânio são utilizados em próteses que permitem uma deformação de pseudoelasticidade de 1%, comparado com nitinol que apresenta uma deformação de 8%, este valor aproxima-se das propriedades elásticas de recursos naturais como cabelos, ossos e tendões alcançando deformações próximas a 10% (Bast.F et al, 2011).

A aplicação de fios a partir da liga quase equiatômica NiTi para dispositivos médicos (stents- auto-expansíveis) representa uma importante terapia contra doenças cardiovasculares. A capacidade de o Nitinol resistir a grandes tensões até 10%, bem como deformações cíclicas experimentadas pelos vasos periféricos que ajudam a manter a permeabilidade desses vasos, fazendo o material ser otimamente compatível para resistir a grandes tensões. Isto ocorre devido à transição da primeira fase austenítica B2 para a fase martensítica B19 (monoclínica). Esse efeito da superelasticidade tem sido explorado para muitas outras aplicações biomédicas (Barney et al, 2011).

Na figura 11 a curva de tensão x deformação mostra o comportamento do nitinol que se apresenta diferente dos demais materiais convencionais, usados em aplicações médicas. O nitinol é um material que não tem um comportamento linear e seu limite elástico é bastante alto, onde o material pode ser muito deformado e posteriormente recupera toda a deformação. Essa deformação ocorre em grande parte à tensão praticamente constante, e assim como uma mola, a força necessária para estendê-lo é maior que a força de recuperação exercida na liberação (Vearick, 2006).

Figura 11. Curva Tensão x Deformação para um aço, representando seu limite elástico de aproximadamente 0,2 % e para o NiTi com um regime elástico de aproximadamente de 8%.



Fonte : (Vearick, 2006).

As propriedades do nitinol dependem fortemente da composição da liga, do tratamento térmico e do trabalho mecânico. Mudanças pequenas na composição com proporção de aproximadamente 50: 50 podem trazer grandes mudanças nas características funcionais. Ligas ricas em níquel resultam no efeito de superelasticidade, efeito bastante explorado em diversas aplicações médicas (Rogante et al, 2010).

2.6 CARACTERIZAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES – ENSAIO DE DSC

A primeira preocupação ao se trabalhar com ligas memória de forma é conhecer as temperaturas de transformação (M_s , M_f , A_s , A_f) e da fase R caso ela ocorra. As propriedades físicas de uma liga NiTi variam de acordo com a quantidade de cada fase presente no material e esta por sua vez é função da temperatura da liga. Logo, uma maneira de medir a temperatura em que uma fase dá lugar à outra, é medindo alguma propriedade física do material diretamente relacionada à quantidade de fase presente ao longo de determinada faixa de temperatura.

Existem pelo menos dez propriedades diferentes que podem ser relacionadas à transformação de fase, embora nem todas sejam de fácil medição ou suficientemente precisas para o fim científico. (Hogdson & Brown, 2000)

A maneira mais simples de estimar as temperaturas de transformação é através da variação da temperatura do corpo enquanto se aplica a ele uma força constante. Quando o alongamento do corpo começa a diminuir é o momento do início da transformação austenítica e quando o corpo tende a recuperar a forma original anterior a deformação.

Outra maneira bastante utilizada nos primórdios dos estudos das ligas com memória de forma para a determinação das temperaturas de transformação é a medida da resistividade elétrica da liga. No entanto, devido à baixa precisão dos resultados e da dificuldade de preparação da amostra, esse ensaio foi substituído, particularmente pelo DSC (*Differential Scanning Calorimeter*). Outra vantagem do DSC sobre o ensaio de resistividade elétrica é o resultado com maior resolução que permite o cálculo de ΔH (variação de entalpia de formação) da reação. Os dois ensaios não podem ser comparados entre si, pois não fornecem temperaturas de transformação coincidentes (Bradley & Brantley, 1996).

O DSC mede a quantidade de calor emitida ou absorvida durante a mudança de fase, em relação à amostra de comportamento conhecido. A martensita se forma no resfriamento com emissão de calor (reação exotérmica) e isso assinala um pico (ou vale dependendo do sentido convencionado pelo aparelho) na curva de resfriamento. As amostras para esse ensaio são pequenas e sua preparação não exige cuidados especiais; por isso o ensaio de DSC é largamente utilizado na determinação das temperaturas de transformação de ligas com memória de forma (Bradley & Brantley, 1996, 1996). As temperaturas de transformação das ligas de NiTi estão extremamente ligadas a composição da liga e aos tratamentos térmicos sofridos durante o processo de fabricação (Thompson.S.A, 2000).

Qualquer adição de níquel até o limite de 50%, em peso atômico, tem pouco efeito na temperatura de transformação, mas acima desse valor pequenas adições de níquel podem mudar drasticamente a temperatura de transformação e, por conseguinte as propriedades mecânicas da liga (Hogdson & Brown, 2000, Libenson et al, 1993).

2.7 BIOMATERIAIS

Existem muitas definições para biomateriais, porém a mais aceita nos últimos anos foi à conceituada pela Conferência de Consenso em 1982 que define biomaterial sendo qualquer substância ou combinações destas que estejam livres de fármacos e drogas, podendo ser tanto de origem animal ou sintética que são utilizadas por um longo ou curto intervalo de tempo, que apresentam a capacidade de substituir parcialmente ou totalmente qualquer tecido, órgão ou alguma função do organismo com a finalidade de manter ou melhorar a qualidade de vida de um indivíduo (Machado, 2007).

Os biomateriais são materiais usados para substituir ou reparar tecidos vivos danificados, mas devem ser criteriosamente escolhidos e testados quando usados em contato com o sangue ou outros tecidos. Durante o uso de biomateriais, estes não devem reagir quimicamente com os componentes do sangue e nem liberar resíduos químicos na corrente sanguínea. Variações importantes de resistência ou de consistência quando expostos ao calor ou ao frio não podem ser apresentadas quando usado um biomaterial. A questão da resistência ao impacto é outro fator importante, pois o material deve ser suficientemente resistente para evitar rupturas ou fraturas durante seu uso. Nos biomateriais o coeficiente de absorção de água devem ser baixo ou nulo, ou seja, impermeáveis a água e aos gases (com exceção em alguns casos). As superfícies com as quais entram em contato também devem ser polidas, ou muito lisas e devem apresentar potencial de cargas elétricas negativas para diminuir a formação de grumos celulares. Desta forma se diz que o material é biocompatível quando não causa nenhum tipo de influências negativas ao ambiente biológico (Villarinho, 2010).

Biotoleráveis: São os materiais apenas tolerados pelo organismo, quando seus tecidos adjacentes estão isolados pela formação de uma camada envoltória do tecido fibroso. Quando essa camada é induzida ocorre à liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e por outros produtos também liberados pelo material implantado. Porém, quanto maior o aumento de espessura do tecido fibroso formada, menor será a tolerabilidade dos tecidos do material. Podem-se considerar materiais biotoleráveis quase todos os polímeros sintéticos e metais em sua grande maioria.

Bioinertes: Também são considerados materiais tolerados pelo organismo, porém a formação do envoltório fibroso é mínima e quase não existe. Os componentes são mais realisticamente, praticamente não são liberados, ou em quantidades mínimas. As células fagocitárias aparecem em quantidade mínima na interface e a resposta fagocítica será passageira, onde uma fina cápsula irá ficar no lugar após o implante. Existem alguns casos em que essa camada é praticamente imperceptível. Os tipos mais utilizados de materiais bioinertes são alumina, zircônia, titânio, e ligas de titânio e carbono.

Bioativos: São materiais em que ocorre o processo de osteointegração, ligações químicas entre o material e o tecido ósseo. Os tecidos ósseos tem a capacidade de se ligarem a estes materiais, em função da similaridade química entre esses materiais e a parte mineral óssea. Dessa forma os tecidos ósseos ligam-se a estes materiais, permitindo a osteocondução que ocorre com o recobrimento de células ósseas. Os materiais bioativos mais importantes são os vidros e vidro-cerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

Reabsorvíveis: Essa classe pertence aos materiais que após um determinado tempo em contato com os tecidos são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Em aplicações clínicas esses materiais apresentam interessante função, pois, não necessitam de nova intervenção cirúrgica para sua retirada (implante). O fosfato tricálcico (TCP) e o ácido polilático são os principais exemplos dessa classe de materiais (Hench. L, 1999).

2.7.1 BIOCAMPATIBILIDADE

Quando um material estranho é inserido no corpo humano, ele reage como resultado do processo de corrosão e o tecido humano pode vir a reagir de diversas formas, causando reações que geralmente são indesejáveis e apresentam potencial de gerar inflamações crônicas. O contato com metais, produtos de corrosão ou sais metálicos são bastante comuns e afetam mais de 15% da população, causando a hipersensibilidade que pode ser imediata ou atrasada. Problemas como citotoxicidade, genotoxicidade, carcinogenicidade podem estar associados com íons metálicos (Singh. R.; Dahotre.N.B, 2007).

A biocompatibilidade é um aspecto que deve ser considerado em todos os componentes de um liga quanto aspectos tóxicos, cancerígenos e quanto à perda de cada componente, através do processo de corrosão e abrasão. No caso da liga NiTi, assim como o titânio, também é um material classificado altamente biocompatível. Já o níquel classifica-se como tóxico e incompatível, considerado um material potente que provoca hipersensibilidade quando comparado a outro metal ou liga (Arndt. M et al, 2005).

A presença de níquel, traz para as ligas usadas em materiais biomédicos importantes propriedades mecânicas, como resistência mecânica no aço inoxidável e superelasticidade e memória de forma para o nitinol. O elevado potencial de oxidação do níquel modifica as características eletroquímicas do material, melhorando a resistência a corrosão do material. (Dalla Corte, 2008). Mesmo trazendo boas propriedades mecânicas e eletroquímicas ao material, o níquel pode trazer riscos ao entrar no organismo através de implantes com dosagens diárias acima de 200 µg.

O níquel também é conhecido como um elemento químico tóxico e alergênico, embora seja essencial para o organismo humano. Estudos direcionam suas pesquisas para modificar a superfície do NiTi, removendo o níquel para melhorar sua resistência a corrosão e biocompatibilidade. O aparecimento de níveis baixos de níquel foi encontrado em testes *in vitro*, e mesmo quando exposto rapidamente a ambientes biológicos quantidades de níquel continuam sendo liberadas. Experimentos realizados com fios ortodônticos revelam que a liberação de Ni apresenta uma grande variação entre 0,2 a 7 µg cm⁻². O teor níquel liberado pode aumentar significativamente com o tempo, variando entre oito semanas e há meses (Shabalovskaya.S, 2008).

Nos metais a corrosão em soluções aquosas, geralmente ocorre via um mecanismo eletroquímico. Cada metal têm diferentes aptidões intrínsecas para corroerem e quanto mais nobre o metal, menor é a sua aptidão de corroer. Os inícios das corrosões acontecem na superfície do metal e em ambientes específicos, o que pode resultar em mudanças dos radicais de sua nobreza teórica. Depois de o implante metálico ser inserido no corpo humano, este metal é cercado por diversos íons, proteínas e células, os quais tem a capacidade de mudar o efeito das reações de corrosão local (Vargas, 2007).

Em aplicações no corpo humano, propriedades de superfície e resistência a corrosão são as características mais importantes para a biocompatibilidade com o ambiente corporal nas ligas NiTi. Diversos estudos relatam que o NiTi exibe uma fraca resistência a corrosão localizada em ambientes que contenham cloretos. Em particular a toxicidade e carcinogênese de íons de níquel liberados pela liga NiTi representam problemas importantes, quando a película com teor elevado de Ni (> 50 em% de Ni) é exposta a fluídos corporais , e assim o Ni é liberado para a superfície. Portanto, é necessário modificar a superfície da liga NiTi para melhorar sua resistência a corrosão e prevenir a liberação de íons de Ni. Vários métodos de tratamento têm sido relatados, tais como passivação química, oxidação anódica, eletropolimento, nitretação térmica e implantação de íons a plasma. Entre esses processos a anodização é o mais comum que se baseia em tratamento a baixa temperatura para ligas NiTi que pode levar a formação de películas superficiais de óxido (20 nm) melhorando a resistência do material (Bayat.N, Sanjabi. S, Barber.Z.H, 2011).

O corpo humano contém fluídos que constituem um sistema eletroquímico complexo e quando um material como NiTi é implantado, a corrosão ocorre espontaneamente e a energia livre do sistema tende a diminuir. Estudos foram realizados tentando simular os fluídos no corpo humano para analisar o comportamento e a boa resistência à corrosão da liga que pode ser atribuída a um filme passivante, composto basicamente por TiO₂ (dióxido de titânio). Conhecida como solução de Ringer ou Hank's, que tem a finalidade de simular os fluídos corporais e apresenta concentrações de espécies inorgânicas, orgânicas (grandes moléculas orgânicas) como proteínas de soro que equivalem aos fluídos do corpo humano (Hang.R et al, 2010).

Pesquisas realizadas em NiTi *in vitro* revelaram que quando exposto a solução 1% de NaCl, este é mais sensível à corrosão que o titânio, sendo que a corrosão na superfície ocorre principalmente por pites. A corrosão por pite, especula-se ocorrer devido à dissolução seletiva do níquel da liga NiTi. A melhor capacidade de passivação do filme à quebra química quando comparada à liga do aço 316 L (ABNT) foi outro resultado bastante importante revelado neste tipo de estudo. Já em estudos *in vivo* realizados em animais durante um período de 17 meses com placas de NiTi nenhum vestígio de corrosão generalizada ou localizada foi encontrada. Estudos com stents de NiTi , realizados em animais pelo período de 6 meses apresentaram

corrosão mínima (taxa de corrosão próxima de 0,0046 cm ao ano) , onde o tipo predominantemente foi a corrosão por pite (Vargas, 2007).

2.7.3 SUPERFÍCIE DA LIGA NiTi

Dispositivos metálicos ou instrumentos de nitinol tem sua estabilidade em ambientes complexos como fluídos do corpo que dependem praticamente da sua estabilidade do óxido de superfície, composto principalmente de TiO_2 . Ligas de NiTi mostram em suas superfícies uma tendência preferencial de oxidação para o titânio , resultando em uma camada superficial de óxido de TiO_2 (Campista, 2005).

Conseqüentemente, todo o níquel presente na superfície do nitinol está em seu estado elementar, sendo que os efeitos toxicológicos e o alto teor de níquel são conhecidos como as principais preocupações em relação ao nitinol, e como possível influência na biocompatibilidade desse material aplicado em implantes. O TiO_2 tem como principal funcionalidade aumentar a estabilidade da camada superficial, protegendo a forma e a estrutura do material à corrosão, criando uma barreira física e química contra a oxidação do níquel e evitando que o níquel seja liberado para o organismo (Clarke.B et al,2006).

A oxidação do NiTi acontece em temperaturas entre 300 e 900°C com tempos relativamente longos (horas) de oxidação. A superfície e a sub-superfície química são modificadas dramaticamente com a oxidação. O titânio por ter uma estabilidade termodinâmica maior que o TiO_2 e o NiO, quando oxidado resulta preferencialmente em uma zona rica TiO_2 e em uma zona empobrecida de Ti na sub-camada de uma fase de composição variável NiTi, Ni_3Ti , Ni_4Ti e Ni puro. Espessuras de oxidação afetam negativamente as características mecânicas e o efeito memória de forma no nitinol (Vojtech.D, et al. 2008).

O tratamento térmico é um dos métodos utilizados para produzir a camada de óxido de titânio resistente a corrosão sobre a superfície da liga NiTi que tem como função evitar os efeitos tóxicos e alérgicos da liberação dos íons de Ni. Outra característica importante é a transformação de fase entre austenita e martensitita que ocorre em intervalos de temperatura de - 50 e 110 °C e para o recozimento dessas ligas entre 300 e 600°C. Esses tratamentos

térmicos a temperatura elevadas em atmosfera resultam na oxidação da liga, com a formação do óxido de titânio e do óxido de níquel que podem vir a se formar na superfície da liga NiTi. Estudos revelam que quando tratada termicamente a 600°C uma camada de óxido de titânio (TiO₂) é formada na superfície para melhorar sua bioatividade. Quando tratadas a temperaturas entre 600 e 800 °C pequenas quantidades de níquel foram encontradas na superfície (Gu. Y.W, 2005).

A interação entre as células e implantes é influenciada pelos processos físicos e químicos, e a rugosidade da superfície do implante é um fator importante desses processos, a qual modula a resposta biológica dos tecidos em contato com o implante. A rugosidade da superfície de um biomaterial (*in vitro* e *in vivo*) influencia diretamente na morfologia celular, na ploriferação, orientação na síntese da matriz proteica. A interação célula-material, tais como entre células e os materiais mostram-se dependentes da química, da topográfica e da energia de superfície do substrato. Essas propriedades de superfície é determinante na absorção de moléculas biológicas e na sua conformação espacial (Wirth. C et al, 2005).

A adesão celular e o espalhamento das células são parâmetros importantes para a engenharia de implantes e a baixa eficiência de um biomaterial muitas vezes pode ser resultado da fraca integração do implante com o tecido circundante. A integração dos tecidos é condicionada pela adesão e pela capacidade de propagação das células como exemplo no caso dos fibroblastos quando implantados na superfície do material. O comportamento celular na superfície do biomaterial sobre as interações célula-implante, que estão correlacionadas com as propriedades de superfície. A hidroflicidade da superfície, textura, rugosidade, composição química da carga e a morfologia podem afetar diretamente as reações celulares em contato com o implante. Vários estudos tem mostrado que o sucesso de um implante não depende somente das propriedades físico-químicas da superfície do implante como a energia livre de superfície ou energia livre interfacial, mas também dependem da sua rugosidade (Ponsonnet. L et al, 2003).

2.8 ALGUMAS APLICAÇÃO DA LIGA NiTi NA ÁREA MÉDICA

O NiTi , em virtude do seu EMF, SE, e da sua biocompatibilidade razoavelmente boa vêm sendo utilizado por vários dispositivos médicos no ser humano, incluindo dispositivos ortopédicos, odontológicos, vasculares e cardiovasculares (Chan. C.W et al , 2012).

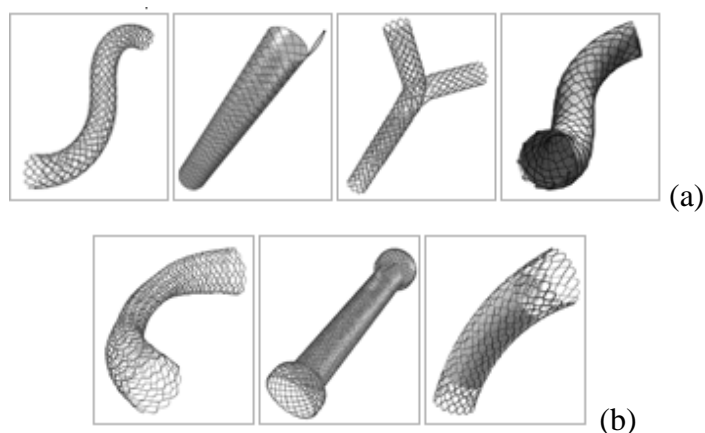
A liga NiTi têm elevadas propriedades mecânicas o que possibilita seu uso em dispositivos médicos devido ser facilmente maleável, auto-expansiva e auto-compressiva. Alças de instrumentos cirurgicos podem ter boa precisão e boa forma que se necessita em cirurgias e quando necessário pode recuperar sua forma inicial quando aquecidos. Este fato esta ligado com a maleabilidade que se destaca principalmente em terapias endovasculares (Mantovani. D et al. 2002). A figura 12 representa um modelo de stent para vias aéreas desenvolvido pelo LdTM (Laboratório de Transformação Mecânica) a partir de um gabarito padrão e submetido a tratamento térmico de 570° C. Já a figura 13 está representado diferentes modelos e aplicações de stents de NiTi como para uso biliar e gastruodenal/Cólon.

Figura 12. Stent de NiTi para aplicação em vias aéreas produzido no LdTM.



Fonte : Laboratório de Transformação Mecânica – UFRGS.

Figura 13. Exemplos de diferentes tipos de utilizações para Stent de NiTi. Na parte superior (a) alguns Stents para uso Biliar, e na parte inferior (b) Stents gastruodenal/Cólon.



Fonte : (Stent, 2012).

O NiTi também comercializado na forma de arame, onde pode ser encontrado comercialmente pela especificação F2063, é um material que tem excelente biocompatibilidade com os tecidos orgânicos. Essa biocompatibilidade faz o material ser empregado em aplicações na bioengenharia como ferramentas cardíacas, arames guias para cateterismo, instrumentos de cirurgias pouco invasoras, implantes de quadril, grampos ósseos e placas de crânio. A figura 14 representa um exemplo de material biomédico o grampo de Judet, produzido a partir de chapas de NiTi para estabilização de ossos da costela.

Figura 14. Grampo de Judet para estabilização de ossos de costelas fraturadas desenvolvido no LdTM.



Fonte : (Laboratório de Transformação Mecânica – UFRGS).

Em implantes e aplicações médicas, o uso do nitinol é definido pela ASTM F2063 (*Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical*). A

ASTM – American Society for Testing and Materials, sendo um órgão americano de normalização que desenvolve e publica normas técnicas para uma ampla gama de materiais, produtos, sistemas e serviços (Sandinox, 2012).

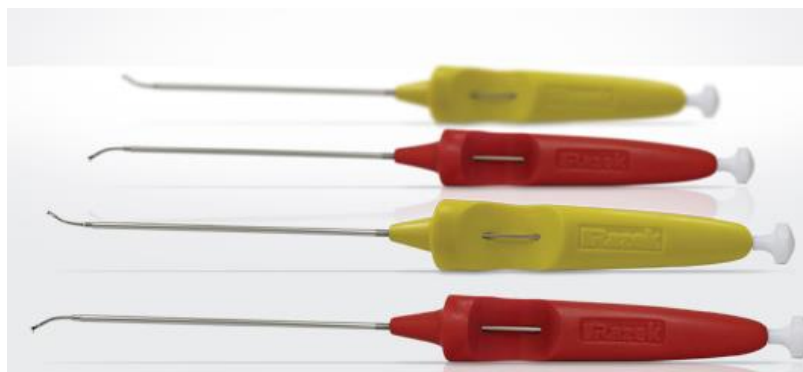
A compatibilidade mecânica com os tecidos vivos torna o Nitinol adequado para um diversificado campo de uso em implantes na área cardiovascular e ortopedia. Porém, essa biocompatibilidade é desafiada devido a elevado conteúdo de Ni considerado tóxico e por seus efeitos alérgicos (Shabalovskaya, 2009). As figuras 15 e 16 apresentam diferentes modelos de materiais biomédicos a partir da liga NiTi.

Figura 15. Aplicação do NiTi em instrumento cirúrgico como Cânula de Punção usado em perfuração e como auxiliar na condução de instrumentos por um trajeto previamente determinado.



Fonte : (Razek- Crânio e Coluna, 2012).

Figura 16. Ganchos de Compressão, dispositivos médicos projetados para a manipulação da sutura através do tecido mole em procedimentos cirúrgicos artroscópicos.



Fonte : (Razek, 2012).

O EMF das ligas NiTi têm a capacidade de recuperar a grande transformação de fase induzida por tensões e deformações, por um processo de aquecimento e resfriamento. As ligas NiTi apresentam excelentes características de memória de forma, superelasticidade, elevada corrosão e biocompatibilidade o que permite o material ser amplamente usado em diversas aplicações.

Os implantes metálicos de ligas NiTi foram utilizados somente em aplicações clínicas há duas décadas. Fios ortodônticos, fio guia em instrumentos endoscópicos, filtros de sangue coagulados e balões em tratamento cardiovasculares são alguns exemplos de aplicações da liga NiTi na área médica (Vargas, 2007). Os cliques para correções de fraturas são outra aplicação das ligas NiTi que pode ser observado na figura 17, o cliques indicado de vermelho representa a forma de colocação do material.

Figura 17. Cliques de NiTi utilizados para correção de fraturas.



Fonte : (Vargas, 2007).

2.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA NiTi

O microscópio eletrônico de varredura - MEV é uma ferramenta padrão de inspeção e análise utilizado em diversas áreas de pesquisas, capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. Este equipamento consiste em seu princípio de funcionamento na emissão de feixes de elétrons que são gerados dentro de uma coluna de alto vácuo por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), submetido à aplicação de diferença de

potencial variável entre 0,5 e 30 kV. Com essa variação de voltagem é permitida a variação da aceleração dos elétrons e, também, causa o aquecimento do filamento.

A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. No momento em que o feixe gerado passa por lentes condensadoras, estas diminuem o seu tamanho através de uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Acima da lente objetiva, encontram-se dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O vácuo necessário tanto para a coluna de elétrons como para a câmara da amostra é gerado por um sistema de bombas. A câmara da amostra possui uma parte importante que permite mover a amostra de baixo do feixe de elétrons e examinar o ângulo exigido pelo feixe. Então o feixe de elétrons, o feixe primário interage com a amostra resultando, entre outros efeitos como a emissão de elétrons refletidos, condução induzida pelo feixe e, frequentemente, cátodo luminescência (Oliveira. D.M.F, 2009).

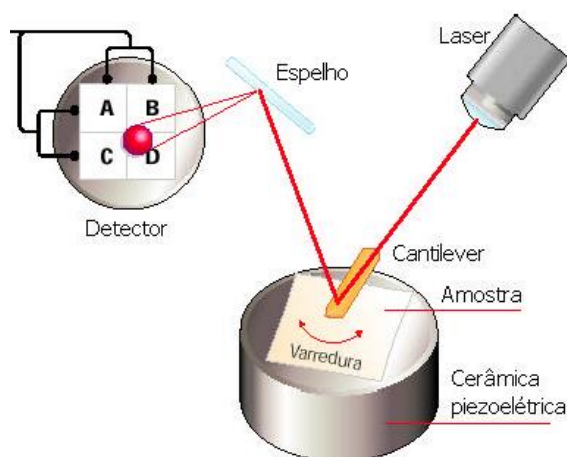
A microscopia eletrônica de varredura auxilia nas análises morfológicas superficiais, através da se qual pode analisar a superfície do material submetido a diferentes tratamentos superficiais e semelhanças significativas podem ser observadas na superfície do mesmo. A porosidade e heterogeneidade também podem ser analisadas por esta técnica, assim como superfícies com ranhuras, polidas e lixadas (Coutinho. M.P, 2007).

2.9.2 ENSAIO DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

O microscópio de força atômica, também é conhecido como AFM foi inventado por Binnig, Quate e Gerber, que observaram que a ponta de um microscópio de tunelamento com varredura exerce forças sobre a superfície de uma amostra na mesma ordem das forças interatômicas. O AFM utiliza sua interação entre as forças sonda-amostra para traçar o mapa da superfície. O uso do microscópio de força atômica pode ocorrer de diversas maneiras, porém, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte em sua extremidade livre onde está montada a sonda. E assim, essas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e amostra (Duarte.F.C, 2012).

Composto basicamente por uma ponta ou sonda, o AFM varre a superfície da amostra em estudo. Desta forma, mede-se a interação entre os átomos da ponta e os da superfície, e os resultados são transformados em imagens da amostra, recebendo ajuda de recursos computacionais. Diversas forças estão envolvidas nessa varredura, mas há dois tipos principais: As forças de atração e as forças de repulsão. As forças de atração chamadas de Van Der Waals, onde a origem é química, atuam a distâncias que variam de 100 nanômetros até algumas unidades desta escala. No entanto as forças de repulsão agem quando a ponta entra em contato com a superfície e sua origem acontece pelo princípio de exclusão de Pauli (quando dois corpos são impedidos de ocuparem o mesmo lugar no espaço). A figura 18 representa um esquema simplificado do microscópio AFM, onde a amostra está apoiada sobre uma cerâmica especial (piezoelétrica), que tem a função de posiciona-la por um braço de apoio, chamado *cantilever*.

Figura 18. Esquema simplificado de um microscópio de força atômica.



Fonte : (Souza.U.L, 2012).

Neste braço, incide-se a luz de um laser que reflete na superfície do *cantilever* e segue para um espelho e finalmente alcança um fotodetector de quatro seções. Esses fotodetectores medem as deflexões do braço causadas pelas rugosidades da amostra quando ela é varrida pela ponteira. E por fim, os resultados dessas medidas são transferidos para um computador que utiliza um *software* específico que transforma a informação em uma imagem da superfície.

O AFM apresenta várias aplicações, conforme o tipo de pesquisa. Quando a superfície de uma amostra é investigada, isto resulta no conhecimento das propriedades chamadas de tribológicas, assim como rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade, atrito, entre outras (Souza.U.L, 2012).

2.9.3 ÂNGULO DE CONTATO – MOLHABILIDADE

Na físico-química o estudo de líquidos coloides muito se destaca na medição do ângulo de molhabilidade entre uma gota de líquido e a superfície na qual ele repousa. Este ângulo pode ser observado na figura 19, onde é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano que contém a superfície em que o líquido se encontra depositado. Portanto, a molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre o sistema de três interfaces, o sólido, líquido e o vapor, ou seja, ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade (Ogeda. T.L, 2012).

Figura 19. Representação do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície.



Fonte : (Ogeda. T.L, 2012).

O primeiro conceito que se deve ter em relação à atividade celular em um biomaterial é a molhabilidade, que se define como sendo a capacidade de um líquido molhar uma superfície. Cada substrato tem seu diagrama da morfologia da molhabilidade que depende do tipo, formas dos sulcos da superfície e do ângulo de contato do material. Algumas diferenças como a umidade do ambiente, rugosidade, e a química da superfície podem separadas ou em um conjunto contribuir para discrepâncias significativas (Campos, 2007).

A molhabilidade de uma superfície pode ser quantificada pelo ângulo de contato de um líquido com um substrato sólido. Pode-se dizer que a molhabilidade da superfície é largamente dependente da energia de superfície e influencia o grau de contato entre o implante e o ambiente fisiológico, pois quanto maior a molhabilidade, maior será a interação da superfície do implante com o ambiente biológico. Consequentemente, a tensão crítica da superfície pode ser usada para avaliar a energia da superfície (Coutinho, 2007).

O estudo da energia superficial é muito importante no entendimento da molhabilidade. Já que em tecido vivo foi observado, como o osso, que tanto a hidrofilicidade como a hidrofobicidade influenciam de forma bastante significativa o comportamento celular (Campos, 2007).

2.10 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO EM LIGAS NiTi

O NiTi na maioria das suas aplicações, após a etapa de conformação a frio não exibe nenhum balanço das suas propriedades finais desejadas. Por esse motivo, a fim de obter suas principais propriedades como memória de forma e superelasticidade o material sofre um processo de tratamento térmico e a etapa de conformação ocorrerá subsequentemente (Wiggers. W. S, 2011).

O tratamento térmico necessário para que o EMF seja atingido encontra-se geralmente entre as temperaturas de 500°C e 800° C, porém este efeito pode ser conseguido com tempos mais longos com temperaturas entre 300 e 350 °C. Para que se possa induzir o efeito memória de forma no componente desejado, este deve ser mecanicamente estrangido durante o tratamento térmico na forma que se pretende adquirir (Geroldo. A.C.B, 2009).

As ligas NiTi atingem seu EMF e superelasticidade quando recebem o tratamento térmico adequado e possuem estequiometrias específicas, como por exemplo quando essa liga é submetida a temperatura de 900 °C e resfriada lentamente. Outros tipos de tratamento térmico também possibilitam a formação da fase martensítica, ocorrendo à transformação B2-

B19' por um dos três caminhos possíveis, isso depende do elemento liga e tratamento termomecânico (Vargas.A.L.M, 2007).

No tratamento térmico em ligas NiTi, é preciso ter alguns cuidados devido ao aparecimento das fases Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 e Ni_3Ti , que dependem do tempo e da temperatura do tratamento térmico. Essas fases podem ser controladas com o tratamento térmico. Em tempos curtos e em baixas temperaturas favorecem o surgimento do precipitado Ni_3Ti_4 , mas para tempos longos e altas temperaturas existe a grande possibilidade de formar a fase Ni_3Ti , juntamente com situações intermediárias a essas condições pode acontecer surgimento de da fase Ni_3Ti_2 (Pezarini.R.R, 2011).

Estudos in vitro indicam que a alta e duradoura liberação de íons podem indicar acúmulos de Ni na superfície do nitinol, sendo causados por diferentes vias, seja por tratamentos térmicos realizados a alta temperatura para melhorar suas propriedades mecânicas ou por recozimento dos defeitos da estrutura após deformação plástica, acompanhados por alteração da composição de fase da liga. Fases binárias ($NixTiy$) podem surgir como também seus óxidos, tendo como resultado a alteração da composição da liga da matriz adjacente. Este fato, além de favorece a liberação de Ni, altera suas propriedades mecânicas como suas temperaturas de transformações de fases e resistência à corrosão (Shabalovskaya, 2009).

O método mais simples para se obter uma camada de óxido de proteção para o níquel livre na superfície do NiTi é o tratamento térmico, que resulta num material de melhor biocompatibilidade (Gu.Y.W et al, 2005).

Campista (2005), estudou duas ligas de NiTi com diferentes teores de níquel na forma de fios, essas foram submetidas a tratamentos térmicos para que suas propriedades (termoativas e superelásticas) fossem ativadas. Nesses ensaios mecânicos foram analisados os comportamentos dessas ligas em relação à deformação a diferentes temperaturas. Na temperatura de 25 °C, a deformações foi de 18,65% para a liga superelástica e de 15,5% para a liga termoativada. Na temperatura de 37 °C a liga termoativada apresentou uma maior deformação de 14,7% do que para a liga superativada com valor de 12,7% que se caracterizaram na fase autêntica e valores elevados de escoamento a resistência máxima em relação às ligas termicamente tratadas.

O tratamento térmico (envelhecimento) é usado em ligas NiTi para corrigir a temperatura de transformação, devido a composição inicial incorreta. A importância deste método se deve ao equilíbrio entre as fases TiNi e Ti₃Ni₄. Outro fator relevante é o surgimento da fase R, praticamente constante a partir de um tempo curto de envelhecimento (1h). O comportamento da transição de fases B2 – B19' e a transição da fase R também são influenciados pelo tratamento térmico (Otsuka. K; Ren. X, 2005).

Em ligas equiatômicas ricas em Ni o efeito de pseudoelasticidade tem seu desempenho melhorado com tratamentos térmicos de recozimento com o objetivo de formar precipitados de Ni₃Ti₄, dificultando o deslizamento das discordâncias e facilitando a escalagem. Já nas ligas equiatômicas pobres em Ni, é necessário passar pelo processo de laminação a frio para aumentar a densidade de discordâncias, e conseqüentemente se realiza um recozimento em temperatura abaixo da temperatura de recozimento (Ducos. P. C. D, 2006).

3. PROCEDIMENTO E ANÁLISE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os fios foram adquiridos da empresa americana *Nitinol Devices & Components* com diâmetro de 0,155 mm, referência SE508 e lote 89157. A classificação do fio de nitinol foi feito por DSC, conforme sua temperatura de autenitização final.

A chapa de NiTi foi adquirida da empresa chinesa *Shangai Hehe International Trading Company*, com espessura de 0,50 mm X 300,00 mm X 400,00 mm e classificação como “BT” (*body temperature*). Conforme o fabricante a chapa fornecida era do tipo BT, mas ao analisarmos pelo DSC constatou-se que a A_f da chapa não encontrava-se nesta faixa de temperatura.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

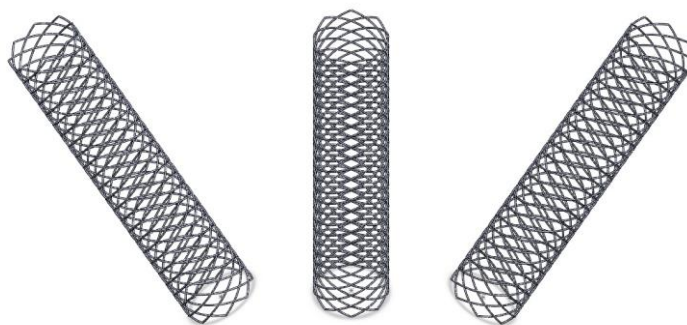
Foram preparadas três amostras de fios de NiTi com tamanho de de 30 mm e diâmetro de 0,155 mm. Das três amostras duas receberam tratamento térmico e a outra foi preparada sem nenhum tipo de tratamento.

Para o trabalho foram preparadas 4 amostras de chapas especificadas com 10,5 mm de largura , 14 mm de comprimento e diâmetro de 5 mm.

3.3 STENT

Na figura 20 está esquematizado o desenho modelo para a órtese metálica “Stent” que foi realizado pelo programa SOLIDWORKS – EDUCATION EDITION 2011. O stent foi modelado com um fio de 0,15 mm de diâmetro. O comprimento foi de 40 mm e largura de 8 mm.

Figura 20. Modelos do stent desenhado pelo programa SOLIDWORKS em diferentes ângulos.



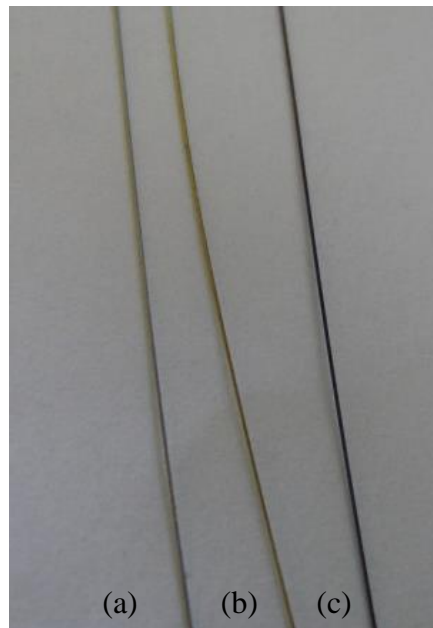
3.4 TRATAMENTO TÉRMICO

Os tratamentos térmicos com os tempos e temperaturas determinadas foram testados para que se alcançasse um tratamento adequado e que permita repetibilidade para qualquer amostra desejada, melhorando as suas temperaturas de transformação de fases e a superfície para aplicação médica. As amostras dos fios e chapas submetidos a tratamentos térmicos com diferentes temperaturas e tempos de exposição, estão representados nas tabelas 1 e 2. As amostras das chapas e fios estão representadas nas figuras 21 e 22 com as especificações de temperaturas, tempos e colorações do TT.

Tabela 1. Amostras dos fios de NiTi analisadas neste trabalho para o tratamentos térmico.

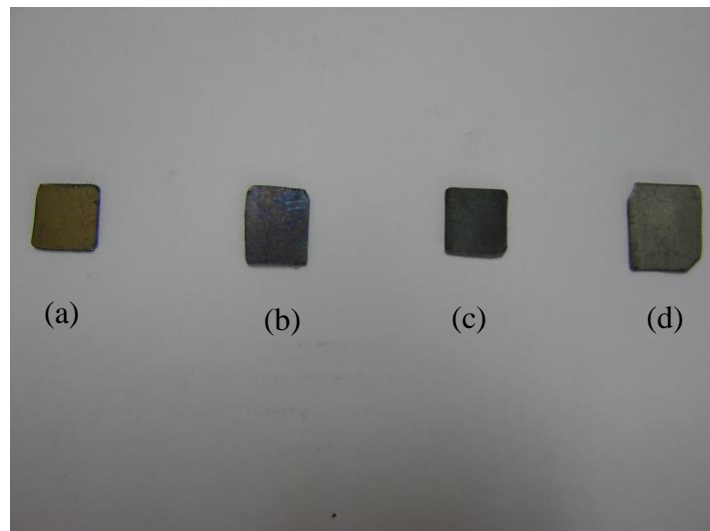
| Amostra | Temperatura °C | Tempo (minutos) | Coloração |
|--|-----------------------|------------------------|------------------|
| Amostra 1 sem tratamento térmico (como recebida) | ----- | ----- | Cinza clara |
| Amostra 2 | 530 | 10 | Dourada |
| Amostra 3 | 570 | 15 | Azul |

Figura 21. Fios de NiTi com tratamento térmico: (a) Fio sem tratamento térmico; (b) Fio dourado com TT de 530 °C; (c) Fio azul com TT de 570 °C.



Fonte: (arquivo pessoal).

Figura 22. Amostras das chapas com TT: (a) Amostra dourada com TT de 570°C ; (b) amostra azul com TT de 500 °C; (c) amostra cinza escuro com TT de 850 °C; (d) amostra cinza claro sem TT.



Fonte : (arquivo pessoal).

Tabela 2. Especificações dos Tratamentos térmicos para as amostras das chapas de NiTi.

| Amostra | Temperatura °C | Tempo (minutos) | Coloração |
|----------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| Amostra 4 | ----- | ----- | Cinza clara |
| Amostra 5 | 500 | 60 | Azul |
| Amostra 6 | 850 | 10 | Cinza escuro |
| Amostra 7 | 570 | 10 | Dourada |

O forno utilizado para os tratamentos térmicos foi da marca alemã HERAEUS do modelo K 1252f (figura 23). As amostras foram inseridas no forno com os parâmetros conforme tabela 1 e 2. Ao completar o tempo estimado as amostras foram retiradas do forno e um resfriamento rápido em água foi realizado.

Figura 23. Forno utilizado para o tratamento térmicos dos fios e chapas de NiTi.



Fonte: (Arquivo pessoal)

3.5 ENSAIO DE DSC – CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA

Os ensaios de DSC foram realizados no Laboratório de Polímeros (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O equipamento utilizado foi DSC Q 20 V 24.2 Build 107 (figura 24) com atmosfera protetora de nitrogênio. Os fios foram pesados em uma balança analítica com massa de 5 mg para cada amostras e colocadas em um cadinho de alumínio, onde foram tampadas e seladas.

As temperaturas iniciais e finais foram fixadas entre -80°C e 110°C e as taxas de aquecimento e resfriamento foram fixadas em 10°C por minuto de rampa.

Figura 24. Equipamento de DSC utilizado para caracterizar as temperaturas de transformação de fases dos fios e das chapas.



Fonte : (Villarinho, 2010)

3.6 MICRO DUREZA

Os ensaios de micro dureza Vickers nos fios e chapas foram realizados no LdTM, utilizando-se o equipamento INSIZE, modelo ISH – TDV 1 000 com tempo de indentação de 15 segundos e carga 200 gf, onde foram realizadas 3 indentações em cada amostra.

3.7 MICROSCOPIA ÓPTICA

As três amostras em fios foram preparadas no LdTM e LAMEF e dois segmentos de cada fio foram cortados e disposto para o embutimento a quente com resina de baquelite. O polimento foi realizado com lixa até 1200 e posteriormente atacadas com ácido fluorídrico (2mL), ácido nítrico (5mL) e ácido acético (30mL) no tempo total de 10 segundos. As imagens foram obtidas nas seções transversais das amostras em microscópio óptico.

3.8 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

As amostras de chapas foram analisadas em Microscópio de Força Atômica nanométricamente quanto sua morfologia e rugosidade com imagem em três dimensões, operando-se com modo de contato e sondas de nitreto de silício, “Nanosensores” e scanner com variação vertical de 8 μm , sendo área de varredura 125 μm x 125 μm . O microscópio de força atômica utilizado foi da marca SHIMADZU, modelo SPM – 9500J3 com ponta de prova (SPM – *scanning probe microscope*) do Laboratório de Corrosão- LAPEC da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Nos fios com diâmetro de 0,155 mm não foi possível realizar a análise. Portanto, as análises foram realizadas em chapas do tipo BT com os mesmos tratamentos térmicos realizados nos fios para que se pudesse chegar a um resultado aproximado quanto à morfologia e rugosidade dos fios.

A rugosidade da superfície foi analisada por medidas de R_a , R_z e R_{ms} , onde:

R_a = média em nanômetros entre a rugosidade da superfície.

R_z = média absoluta em nanômetros dos pontos mais baixos e mais altos.

R_{ms} = Médias quadráticas da rugosidade (variância).

3.9 MOLHABILIDADE

A análise de molhabilidade nas chapas foi realizada pelo método de gota séssil de água destilada por um aparelho desenvolvido pelo Laboratório de Corrosão – LAPEC na determinação do ângulo de contato entre a interface ar-superfície-líquido que foram medidos por goniometria (goniômetro Krüss).

A molhabilidade nos fios foi realizada nas chapas com os mesmos tratamentos térmicos pela dificuldade de desempenhar a técnica nos fios de espessura de 0,155 mm.

3.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR EMISSÃO DE ENERGIA

As análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras de fios e chapas foram realizadas no equipamento da marca O equipamento é *Scanning Microscope* modelo JSM-5800- Jeol do Centro de Microscopia da UFRGS para analisar as amostras quanto à sua morfologia.

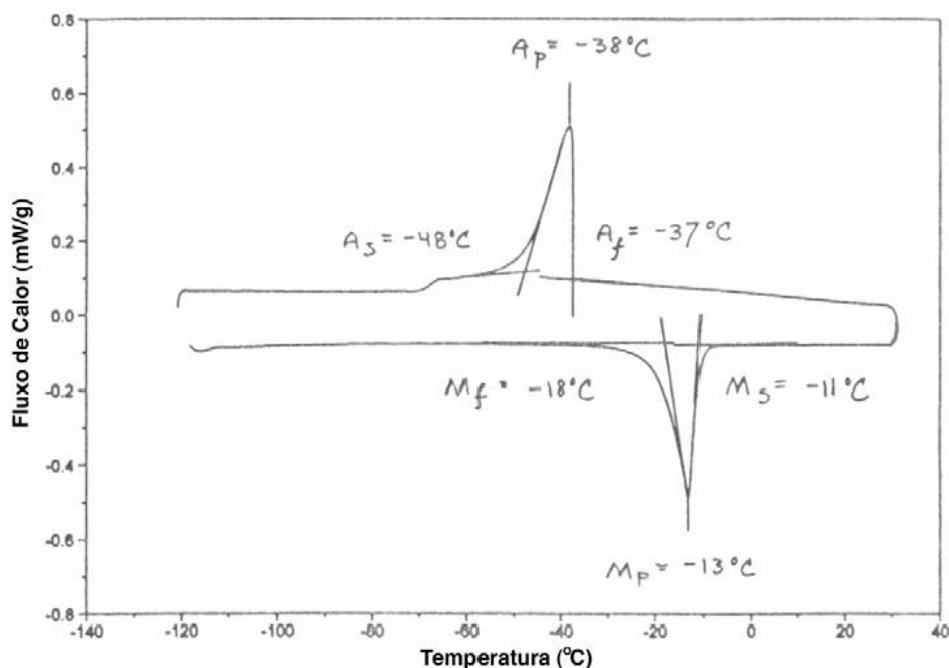
As amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos foram analisadas qualitativamente quanto a sua composição química.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ENSAIO DE DSC

Os ensaios de DSC foram realizados para caracterizar e comparar as amostras com diferentes tratamentos térmicos quanto às temperaturas de transformações de fases para aplicação médica. Conforme apresentados os resultados dos gráficos de DSC para este trabalho, a parte superior está representada pelos resfriamentos, picos negativos que indicam transformação exotérmica (transformação martensítica). As partes inferiores representam os aquecimentos, picos positivos que indicam transformação endotérmica (transformação austenítica). Para a figura 25 o gráfico está representado de forma inversa devido ao modelo do equipamento usado pelo autor, onde cada temperatura foi marcada no ponto de intersecção da linha base com extensão da reta de maior inclinação do pico da curva (Widson, 2001). Este método é estimado a incerteza em mais ou menos 2°C.

Figura 25. Método usado para determinação das temperaturas de transformação para as curva de DSC. Adaptado da norma ASTM F2005-00.



Fonte : (Widson, 2001)

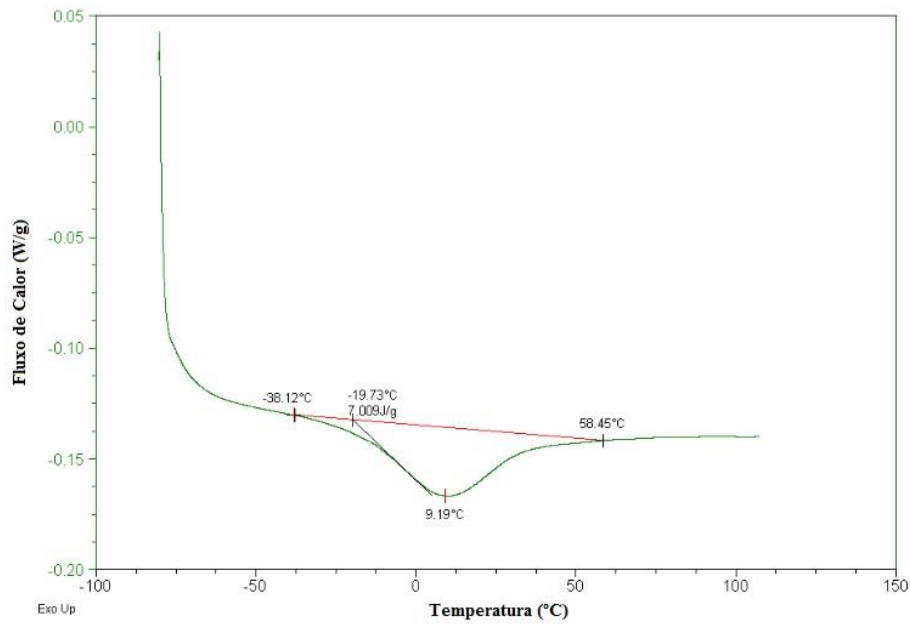
Nas tabelas 3 e 4 encontram-se as temperaturas de transformação de fases (A_s , A_f , M_s , M_f , R_s e R_f) determinadas pelos gráficos de DSC.

A tabela 3. apresenta os resultados dos ensaios realizados nas amostras de fios com suas temperaturas de transformações de fases para cada tratamento térmico com os tempos e suas temperaturas determinadas.

Tabela 3. Ensaio de DSC com as temperaturas de transformações de fases, entalpias e as variações dos tratamentos térmicos para os fios de NiTi.

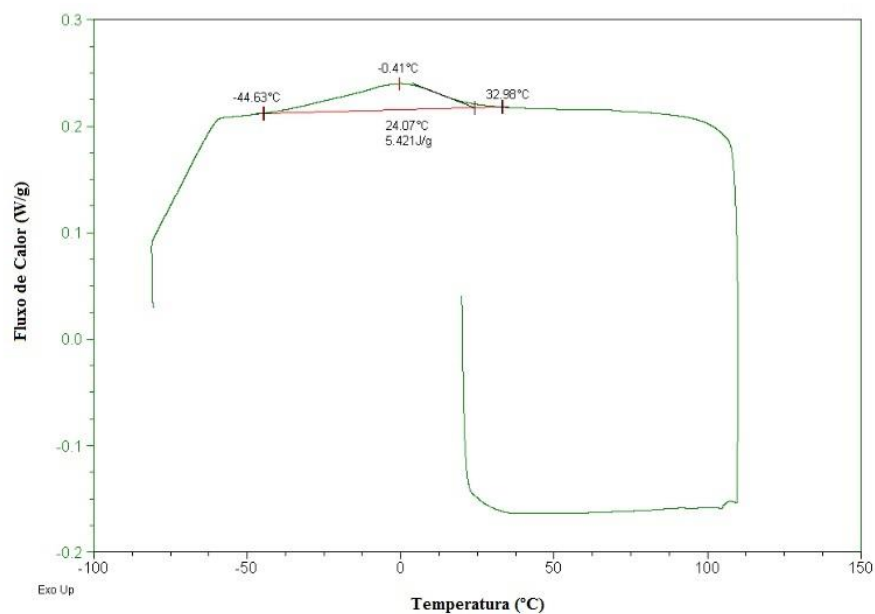
| Amostra | Temperatura (C°) | Tempo (minutos) | Resfriamento (c°) | | Aquecimento (C°) | | | |
|-----------|------------------|-----------------|-------------------|-------|------------------|-------|-------|-------|
| | | | M_s | M_f | A_s | A_f | R_s | R_f |
| Amostra 1 | - | - | 25 | - 30 | - 20 | 36 | - | - |
| Amostra 2 | 530 | 10 | 32 | - 10 | - 3 | 37 | - | - |
| Amostra 3 | 570 | 15 | 23 | 28 | 24 | 33 | 6 | 19 |

Figura 26. DSC das Temperaturas de Transformação endotérmica (aquecimento) da Amostra 1 sem tratamento térmico.



A amostra sem tratamento térmico (figura 26) apresentou um pico característico para a curva endotérmica com as temperaturas austeníticas que estão representadas na tabela 3. A temperatura A_f para a amostra sem tratamento térmico foi de 36°C que está muito próxima da temperatura corporal, sendo apropriada para uso em stents coronários, assim pode-se esperar a presença de austenita total ao entrar em contato com o corpo.

Figura 27. DSC das Temperaturas de Transformação exotérmica (resfriamento) da Amostra sem tratamento térmico.



Na figura 27 está demonstrada a curva exotérmica com um pico característico da transformação martensítica. A amostra sem tratamento térmico revelou a temperatura $M_f - 30^\circ\text{C}$ dificultando o uso do efeito memória de forma como material biomédico.

Figura 28. DSC das Temperaturas de Transformação endotérmica da amostra 2 com tratamento térmico de 530°C .

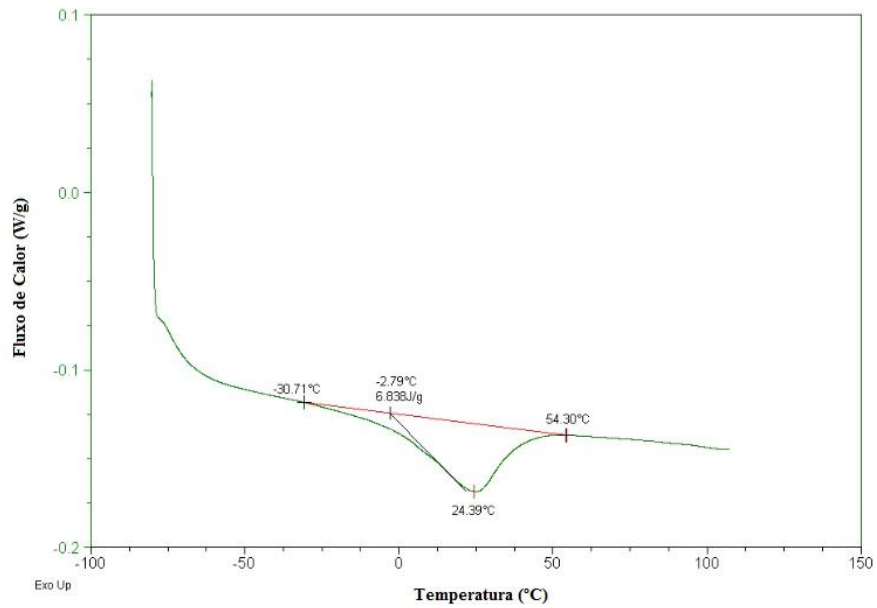
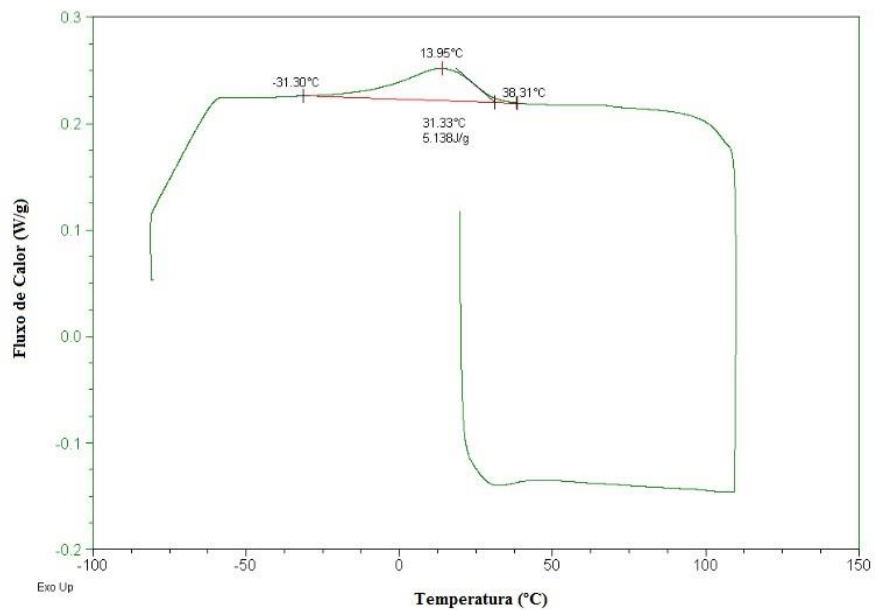


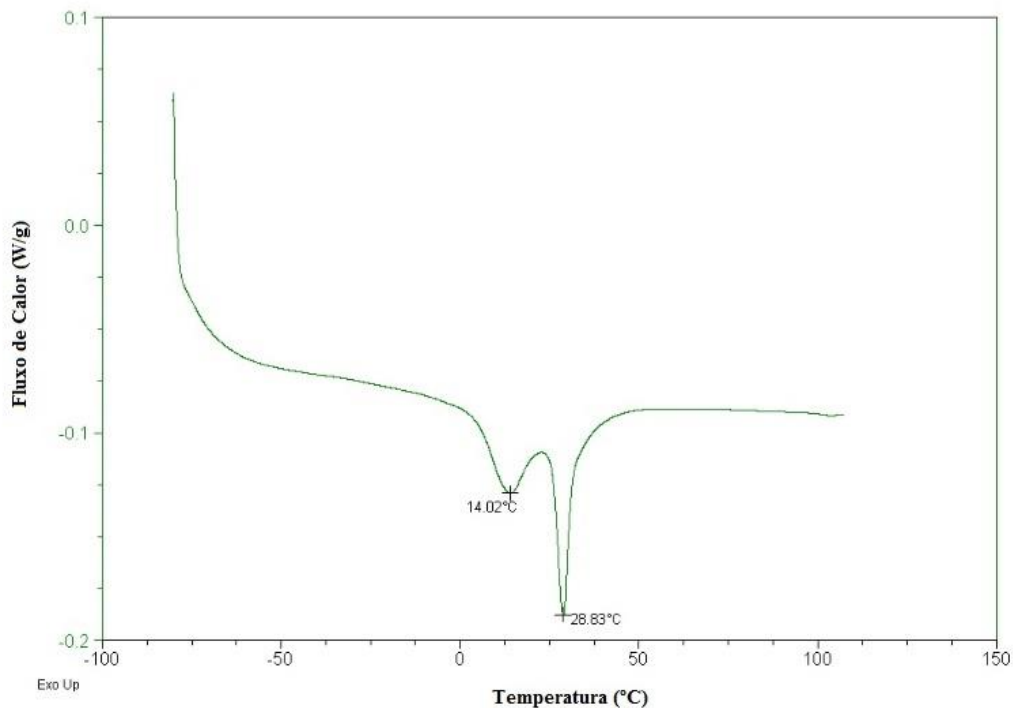
Figura 29. DSC das Temperaturas de Transformação exotérmica da amostra 2 com tratamento térmico de 530°C .



O ensaio de DSC para a curva endotérmica (figura 28) revela as temperaturas austeníticas pelo pico característico que estão representadas na tabela 3. A temperatura de fase A_f apresentou um valor de 37°C de acordo com a temperatura corporal. Mesmo com o pequeno aumento da temperatura A_f quando submetida ao tratamento térmico de 530°C é possível de utilizar o efeito de superelasticidade como stents a essa temperatura.

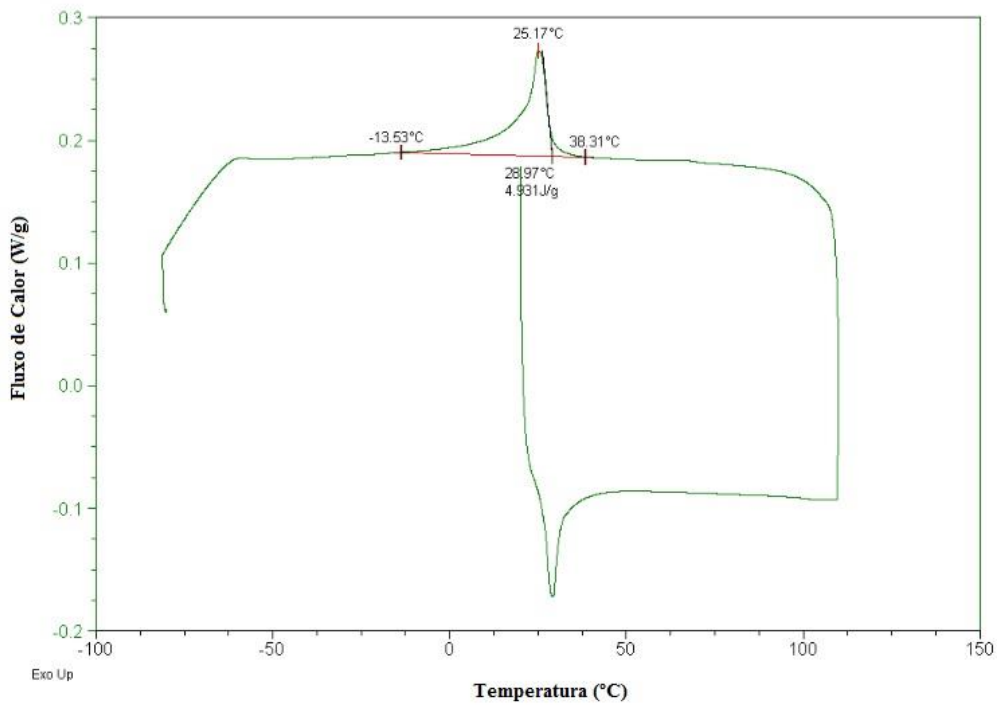
A figura 29 está representada pela curva exotérmica para a transformação martensítica caracterizada por um único pico. Nesta transformação, pode-se observar o aumento da M_f para -10°C com o tratamento térmico de 530°C que melhorou a temperatura para o uso da liga para sua implantação como órtese.

Figura 30. DSC das Temperaturas de Transformação endotérmica da amostra 3 com tratamento térmico de 570°C .



No ensaio de DSC para a curva endotérmica da figura 30 dois picos característicos estão presentes, sendo o primeiro referente a fase R. O segundo pico representa as fases de transformação austenítica com uma A_f de 33°C que sofreu decréscimo em relação a amostra sem tratamento térmico, ficando abaixo da temperatura corporal.

Figura 31. DSC das Temperaturas de Transformação exotérmica da amostra 3 com tratamento térmico de 570°C.



Com relação à figura 31 a temperatura M_f de 28°C sofreu um significativo aumento em comparação a amostra sem tratamento térmico com $M_f = -30^\circ\text{C}$, não precisando trabalhar com temperaturas baixas para utilizar o efeito memória de forma, facilitando sua aplicação como material biomédico. Isto infere que a temperatura ambiente de 25°C a peça estaria totalmente martensítica.

Conforme já mencionado os tratamentos térmicos, assim como o envelhecimento, influenciam nas transformações de fases. Por isso, o objetivo do DSC foi estudar e determinar a variação das temperaturas de transformação de fases (tabela 4) nas amostras com os tratamentos térmicos específicos, visando otimizar as temperaturas de transformação para aplicação como material biomédico.

Tabela 4. Ensaios de DSC com as temperaturas de transformações de fases dos tratamentos térmicos para as chapa de NiTi.

| Amostra | Temperatura (C°) | Tempo (minutos) | Resfriamento (C°) | | Aquecimento (C°) | | | |
|-----------|------------------|-----------------|-------------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | M _s | M _f | A _s | A _f | R _s | R _f |
| Amostra 4 | --- | --- | - 20 | - 46 | -6 | -1 | --- | --- |
| Amostra 5 | 500 | 60 | 42 | 16 | 34 | 47 | 21 | 30 |
| Amostra 6 | 850 | 10 | --- | --- | - 17 | 6 | --- | --- |
| Amostra 7 | 570 | 10 | 49 | 2 | 31 | 39 | 27 | 42 |

Figura 32. Gráfico de DSC para curva amostras endotérmica para amostra 4 sem TT.

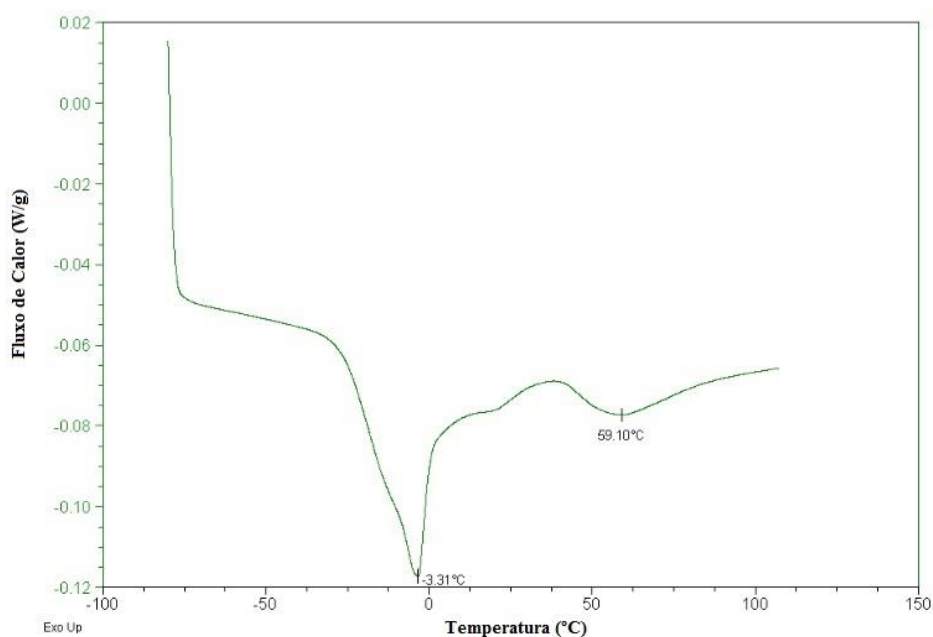
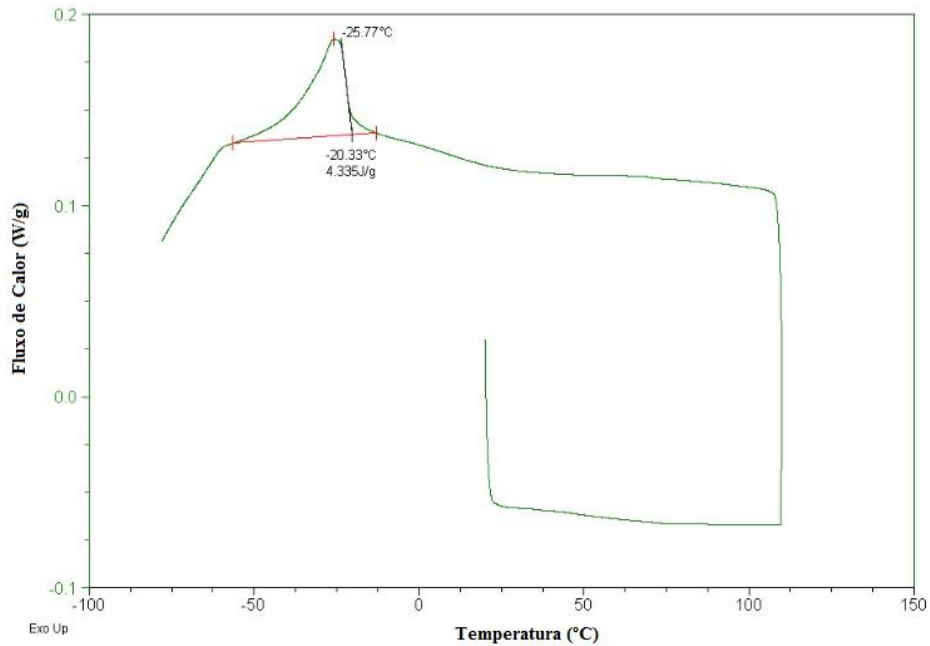
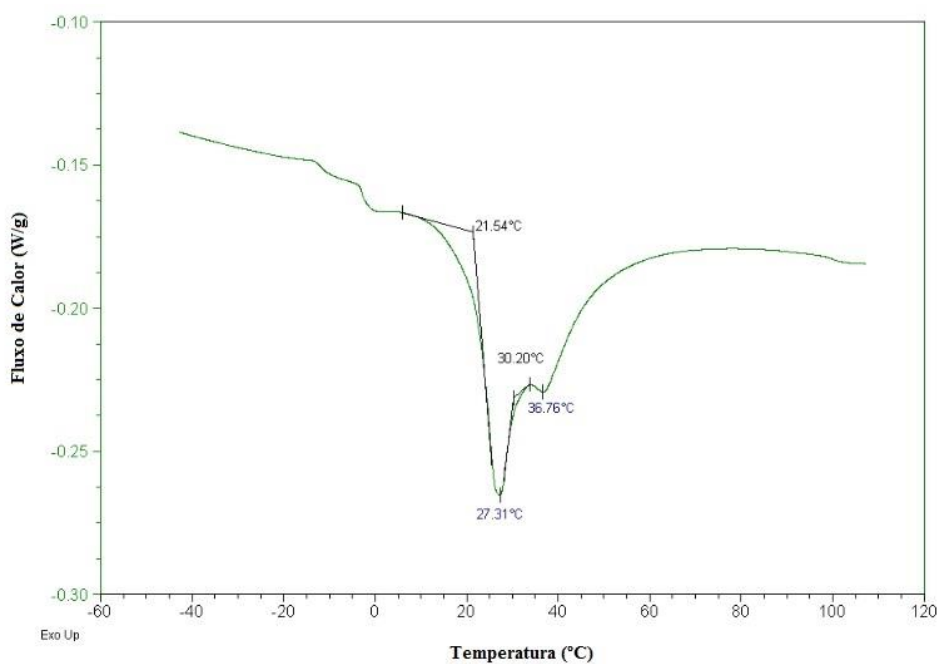


Figura 33. Gráfico de DSC para curva amostras exotérmica para amostra 4 sem TT.



As figuras 32 e 33 mostram as curvas endotérmica e exotérmica da amostra 4 (chapa) sem TT com baixas temperaturas para fases M_s , M_f , A_s e A_f que não favorecem seu uso como material biomédico. Conforme, Oliveira 2010 os pequenos picos que aparecem supostamente são ruídos oriundos do equipamento.

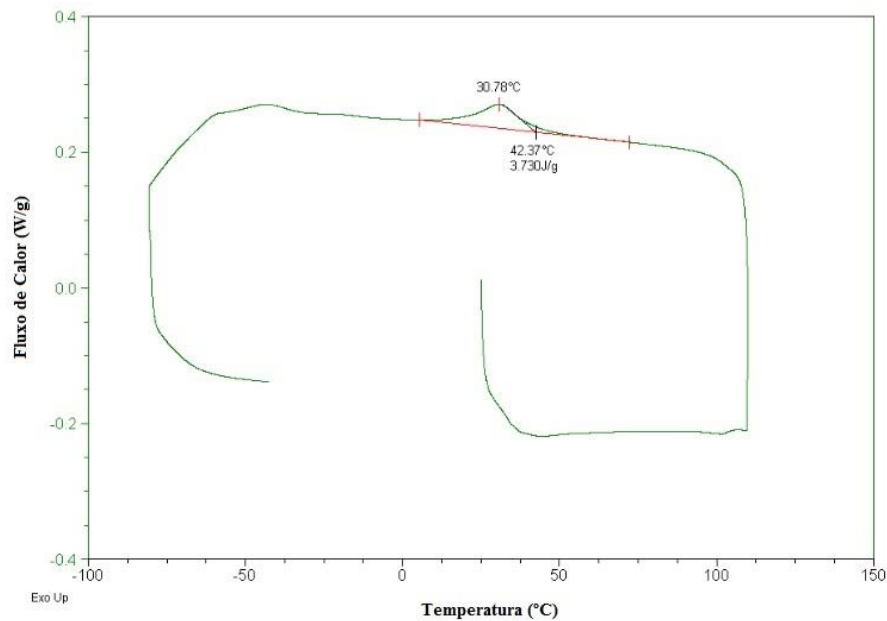
Figura 34. Gráfico de DSC para curva amostras endotérmica para amostra 5.



O tratamento de envelhecimento ocasiona o surgimento da fase R, permitindo duas transformações no aquecimento $B19' \rightarrow R$ e $R \rightarrow B2$ (Magela, 2010). Na figura 34 para a amostra 5 resultou em um pico característico da fase R no aquecimento (primeiro pico), os valores de R_s e os R_f são mostrados na tabela. O segundo pico é referente às temperaturas A_s e A_f (tabela 4).

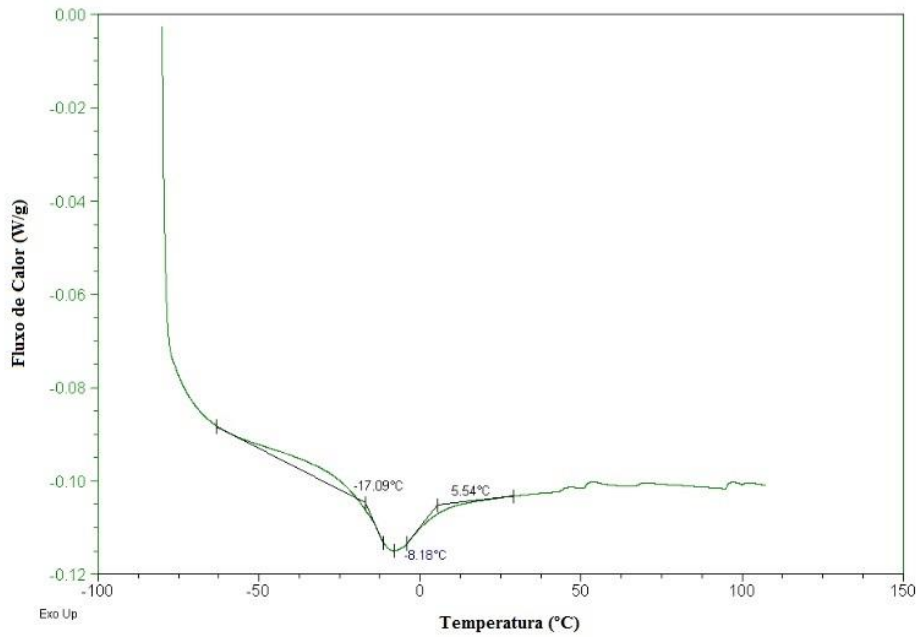
A formação da fase R para tratamentos de envelhecimentos esta diretamente relacionada com a heterogeneidade composicional criada na matriz B_2 e pela presença do precipitado Ni_4Ti_3 (Magela, 2010). Na literatura trabalhos com tratamentos de envelhecimentos por 1 hora e temperaturas entre 400 e 450° e 500° C causou o aparecimento dois picos nas curvas de aquecimentos e até três picos para a curva resfriamento (Allafi. J. K. et al, 2001; Allafi. J. K. et al, 2002).

Figura 35. Gráfico de DSC para curva amostras exotérmica para amostra 5.



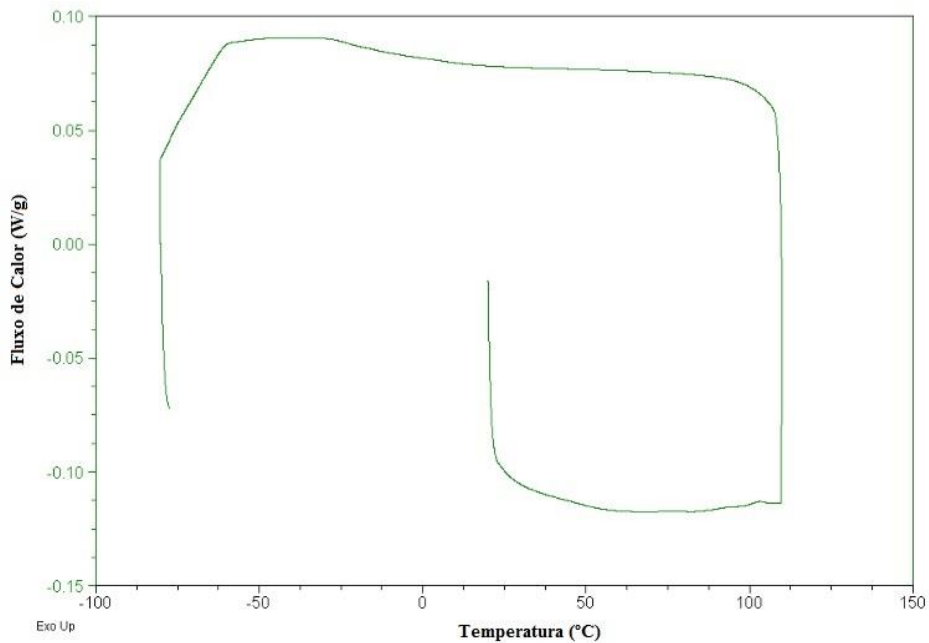
As temperaturas M_s e M_f aumentaram significativamente com o tratamento térmico de envelhecimento quando comparadas a amostra sem tratamento térmico. No resfriamento a amostra 5 (figura 35) apresenta somente um pico exotérmico que refere-se a fase martensítica, e os valores das temperaturas de transformação de fases (M_s e M_f) estão representados na tabela 4.

Figura 36. Gráfico de DSC para curva amostras endotérmica para amostra 6.



Na curva endotérmica da figura 36 um pico nítido está representado com as temperaturas de fases do aquecimento e uma significativa diminuição da temperatura A_s e um aumento da temperatura A_f com o TT de 850 °C pode ser observada, os valores estão representados na tabela 4. Esta diminuição de temperatura de fase não foi adequada para aplicação da liga como material biomédico. Uma vez que temperaturas muito baixas e altas dificultam o uso do material na hora do implante.

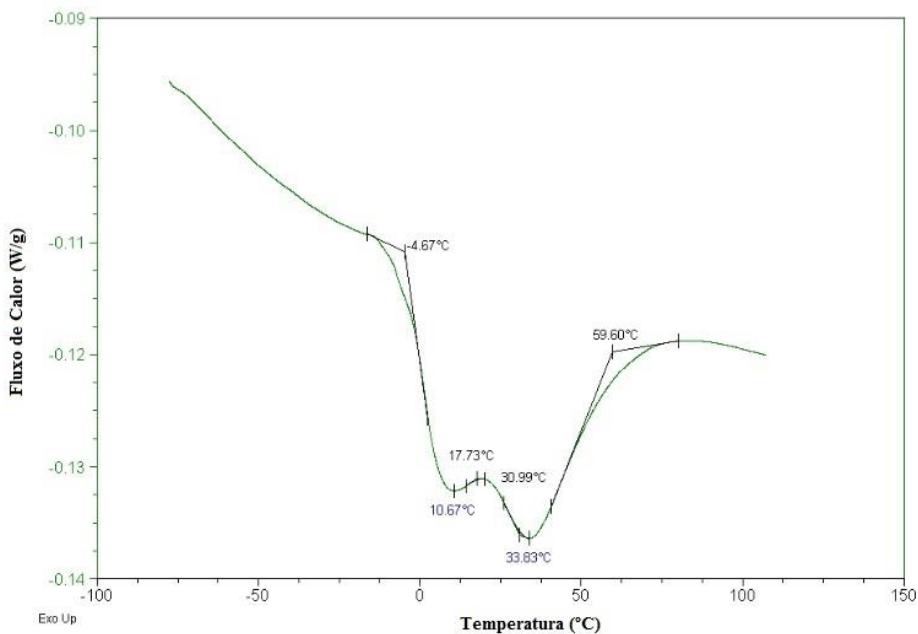
Figura 37. Gráfico de DSC para curva amostras exotérmica para amostra 6.



A amostra 6 (figura 37) não apresentou pico característico para a curva exotérmica na faixa de temperatura – 80 a 150 ° C para tratamento térmico a 850° C não ocorrendo o efeito memória de forma nessa faixa de temperatura. Conforme Campista (2005) não encontrou picos característicos para curvas exotérmicas (- 30 a 300°C), fato que indica que a condição para a transformação induzida por temperatura martensítica encontra-se em valores muito inferiores.

As amostras 5, 6 e 7 não apresentaram temperaturas de transformação de fases apropriadas para aplicação como órteses metálicas (stents), onde para a amostra 5 e 7 as temperaturas austeníticas encontraram-se acima da temperatura corporal e a amostra 6 não apresentou pico característico de transformação martensítica (efeito memória de forma) na faixa de temperatura apropriada para trabalhabilidade de ligas NiTi.

Figura 38. Gráfico de DSC para curva amostras endotérmica para amostra 7.



Na curva endotérmica da figura 38 dois picos nítidos estão presentes no aquecimento para as temperaturas, sendo o primeiro referente à fase R e o segundo a fase austenítica. As fases A_s e A_f estão representadas na tabela 4. Na curva exotérmica do resfriamento (figura 39) resultou na presença de um pico nítido martensítico. A fase M_f sofreu um aumento significativo na sua temperatura para 2° C melhorando a sua aplicação para o efeito memória de forma.

Figura 39. Gráfico de DSC para curva amostras exotérmica para amostra 7.

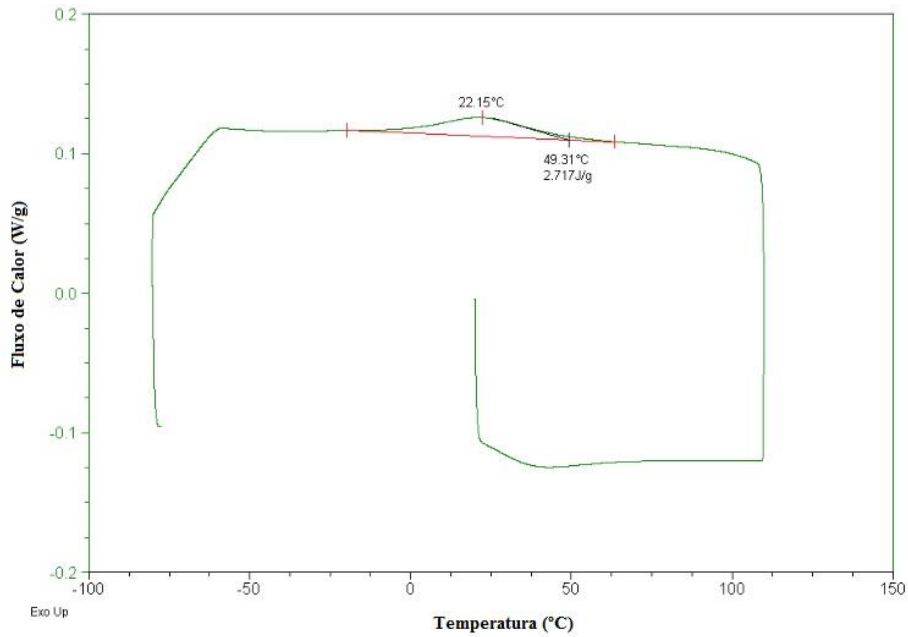
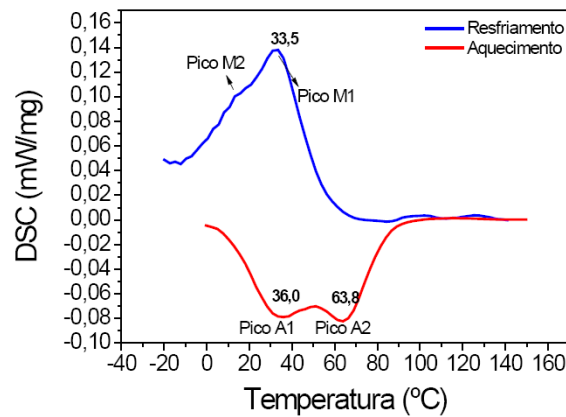


Figura 40. Gráfico de DSC para uma amostra de NiTi trefilada solubilizada e memorizada com surgimento de dois picos nítidos na fase de aquecimento.



Fonte : (Antunes, 2010).

Conforme Antunes (2010), a presença de dois picos sobrepostos pode ocorrer no aquecimento (figura 40). Porém, tal acontecimento foi presenciado para liga de NiTi trefilada e solubilizada a altas temperaturas e tempos mais longos. O surgimento dos dois picos sobrepostos pode indicar heterogeneidade da composição química e na região central à formação de precipitados, como Ti_4Ni_2O , sendo uma região rica em níquel.

Para este trabalho a fase A_s caracteriza o início do pico 1 e a fase A_f caracteriza o fim do pico 2.

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

As imagens de microscopia óptica foram obtidas das amostras dos fios sem tratamento térmico e com os tratamentos térmicos de 570° C e 530° C.

Figura 41. Metalografia do fio de NiTi sem tratamento térmico.



A figura 41 da amostra sem tratamento térmico apresenta a fase predominantemente martensítica. A fase predominante martensítica é característica da deformação a frio do processo de fabricação da liga. O ensaio de DSC (tabela 3) possibilitou supor que a temperatura ambiente (25°C) a fase martensítica está presente.

Figura 42. Metalografia da amostra 2 do fio de NiTi com tratamento térmico de 530° C.



Figura 43. Metalografia da amostra 3 do fio de NiTi com tratamento térmico de 570° C.



Na figura 43 observou-se uma estrutura martensítica (estrutura mais refinada) em relação a figura 42. Este fato pode ser esclarecido pelas temperaturas de transformação da amostra 3 terem apresentado as menores temperaturas para M_s 23° e A_f 33° C.

Geroldo, (2009) explica esse acontecimento a um provável coalescimento dos grãos cristalinos devido ao aumento da temperatura do tratamento térmico.

Reis, (2001) estudou diferentes tipos de fios de NiTi e observou por microscopia óptica menores quantidades da fase martensítica para o fio que possuía as menores temperatura $A_s = 10$ °C e $A_f = 5$ °C. A presença da estrutura de lâminas martensíticas em todas as amostras pode ser atribuído devido à diferença na velocidade de resfriamento.

As amostras 1, 2 e 3 dos fios, representadas pelas figuras 41, 42 e 43, apresentaram quantidades variáveis de austenita e martensita. Porém, percebe-se que todas as amostras quantidades semelhantes de martensita.

As temperaturas de transformação de fases A_s e A_f das amostras 1 ($A_s = - 20$ °C e $A_f = 36$ °C) , 2 ($A_s = - 3$ e e $A_f = 37$ °C) e 3 ($A_s = 24$ °C e $A_f = 33$ °C) dos ensaios de DSC indicam a existência da fase austenítica a temperatura ambiente, assim como foi observado por microscopia óptica a presença de austenita em todas as amostras.

4.3 MICRODUREZA

Os ensaios de microdurezas para as amostras dos fios estão representados na tabela 5, e para as amostras das chapas, na tabela 6. Os ensaios foram realizados pelo método Vickers com tempo de indentação de 15 segundos e carga de 200 gf e temperatura de 23° C.

Para ambas as amostras foram realizadas 3 indentações em casa amostras e com variação de 0,3 mm. Foram calculas as médias e os desvios padrões para os fios (Tabela 5) e chapas (tabela 6).

Tabela 5. Resultados com as médias e desvios padrões para as amostras de fios de NiTi.

| Amostra – Fio de 0,155 mm | Média Microdurezas (HV) Vickers | Desvio - Microdurezas (HV) Vickers |
|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Amostra 1 sem TT | 395 | ± 84 |
| Amostra 2 Dourada com TT de 530° C | 371 | ± 72 |
| Amostra 3 Azul com TT de 570° C | 370 | ± 39 |

Tabela 6. Resultados com as médias e desvios padrões das microdurezas para as amostras das chapas de NiTi.

| Amostra – Chapa de 0,50 mm X 300,00 mm X 400,00 mm | Média Microdurezas (HV) Vickers | Desvio - Microdurezas (HV) Vickers |
|--|---------------------------------|------------------------------------|
| Amostra 4 – Sem TT | 685 | ± 162 |
| Amostra 5 – TT de 500° C | 689 | ± 202 |
| Amostra 6 – TT de 850° C | 584 | ± 176 |
| Amostra 7 – TT de 570° C | 585 | ± 176 |

Observa-se na tabela 5 que para as amostras tratadas termicamente a dureza encontrada foi menor em relação à amostra não tratada. As amostras azul (570° C) e dourada (530° C) apresentaram durezas próximas e indicam quantidades de austenita menores que para a amostra sem TT, sendo que a amostra azul mostrou-se menos dura que a amostra dourada.

A amostra sem tratamento térmico apresentou em sua estrutura a fase martensítica como predominante, porém mostrou-se com maior valor de dureza. Na tabela 6 estão representadas as microdurezas para as amostras de chapas com valores muito próximos para a amostra 7 (570° C) e amostra 6 (850° C) C que apresentou o menor valor de microdureza. A amostra sem tratamento térmico também apresentou valores maiores de dureza que as amostras com TT.

A literatura indica que é esperado, teoricamente, valores de dureza mais baixos para amostra tratadas termicamente do que amostras sem tratamentos térmicos (Geroldo, 2009). Diversas análises de microdurezas foram realizadas em fios com tratamento térmico e sem TT e os resultados revelaram queda na dureza para os fios com TT, fato atribuído ao alívio de tensões que ocorre no fio com memória de forma (Geroldo, 2009 e Gouvêa et al, 2006).

A amostra 5 (500° C), representada na tabela 6, apresentou maior dureza o que se pode atribuir ao recozimento. Conforme a literatura a fase Ti_3Ni_4 se forma em estágios iniciais de envelhecimento em temperaturas abaixo de 600 e 680°C (Santos, 2006 e Ducos,2006). A fase precipitada Ti_3Ni_4 é formada no primeiro estágio em temperaturas abaixo de 600°C apresentando pequenas plaquetas coerentes com a matriz e produzindo distorções na rede. Isto é importante na produção do efeito memória de forma da liga e acaba por endurecer a matriz austenítica (Ducos, 2006).

O elevado valor para os desvios padrões ocorreu devido que em diferentes pontos das amostras os valores de micro durezas variavam bastante. Essa variação pode ser decorrente do tratamento térmico que não ocorreu de maneira homogênea nas amostras.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ANÁLISE VIA EDS

A morfologia das amostras de fios e chapas foram analisadas por MEV e para cada tratamento térmico observou-se diferentes morfologias. As amostras de fios e chapas também foram analisadas (qualitativamente) por EDS. Para os fios foram acrescentadas algumas imagens extras de MEV para melhor visualização da morfologia.

Observou-se que para os fios tratados termicamente a 530 °C (figuras 47 e 49) e a 570 °C (figuras 50 e 52) preservaram morfologia semelhante quando comparados com o fio não tratado termicamente (figura 44 e 46) não apresentando um refinamento significativo da morfologia.

A figura 45 apresenta o EDS do fio sem tratamento térmico com picos característicos de titânio e níquel.

Figura 44. MEV da superfície do fio sem tratamento térmico.

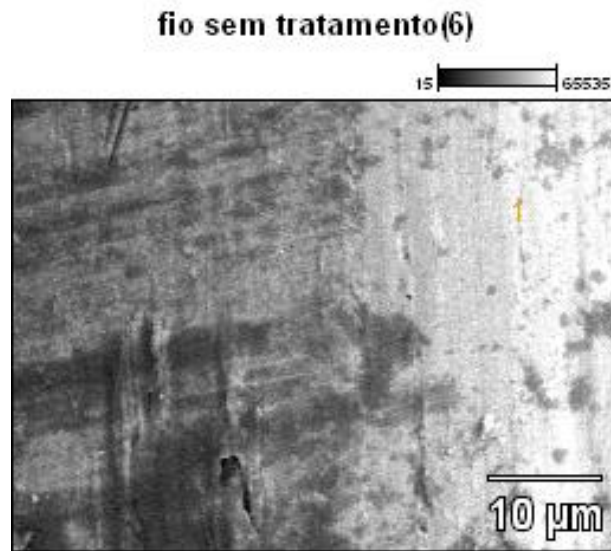


Figura 45. EDS da amostra do fio sem tratamento térmico.

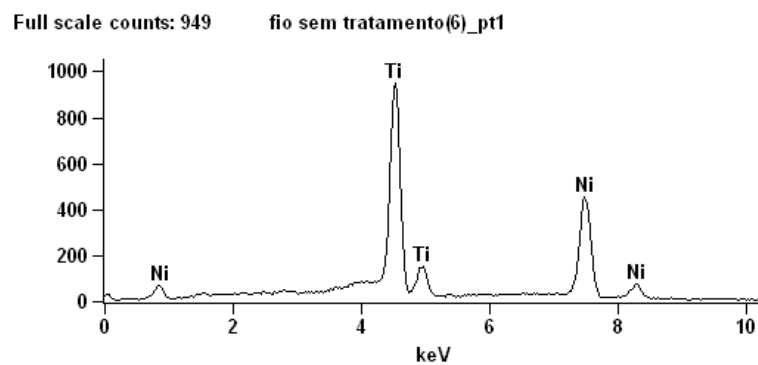
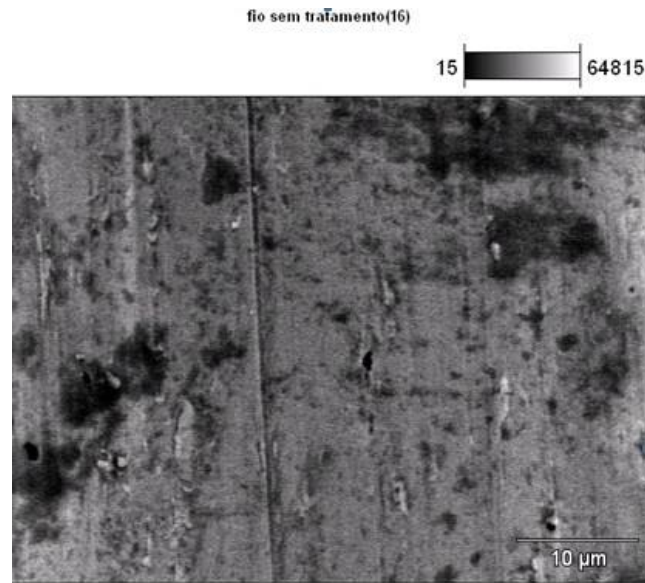


Figura 46. MEV da superfície do fio sem tratamento térmico.



Na figura 48 está representado o EDS do fio com tratamento térmico de 530° C com picos de titânio e níquel e semelhantes ao da figura 45.

Figura 47. MEV da superfície do fio com tratamento térmico de 530° C.

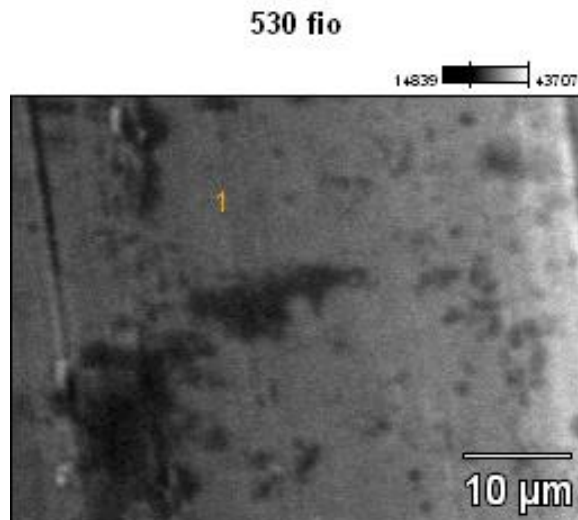


Figura 48. EDS da amostra do fio com tratamento térmico de 530° C.

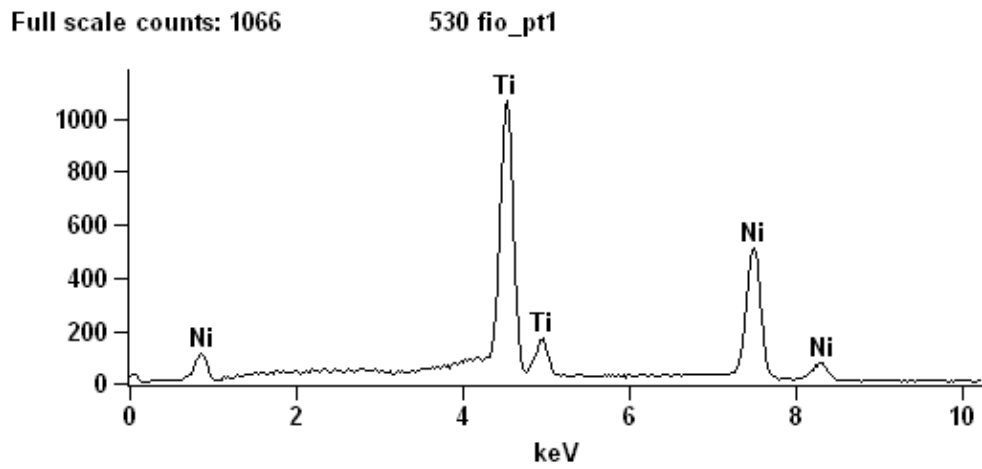
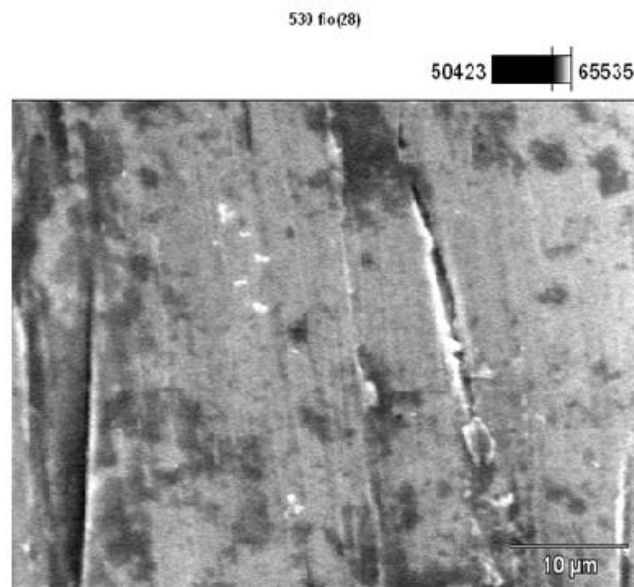


Figura 49. MEV da superfície da amostra com tratamento térmico de 530°C.



Na figura 51 está representado o EDS da amostra com TT de 570° C que apresentou picos característicos de Ni e Ti.

Figura 50. MEV da superfície da amostra com TT de 570°C.

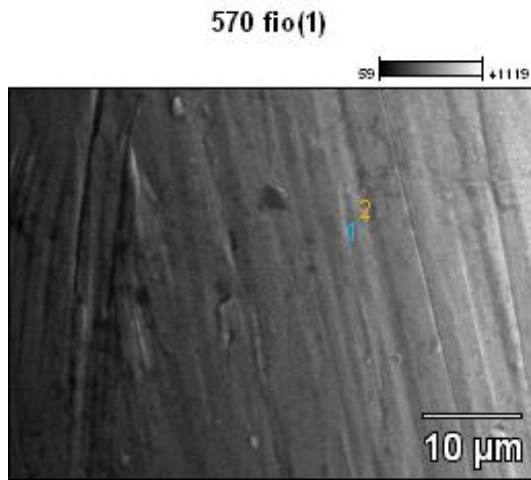


Figura 51. EDS da amostra do fio com tratamento térmico de 570° C.

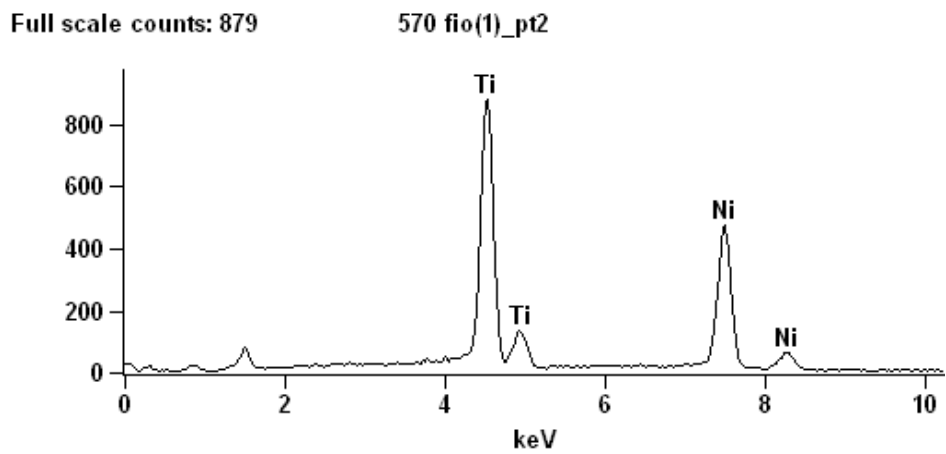
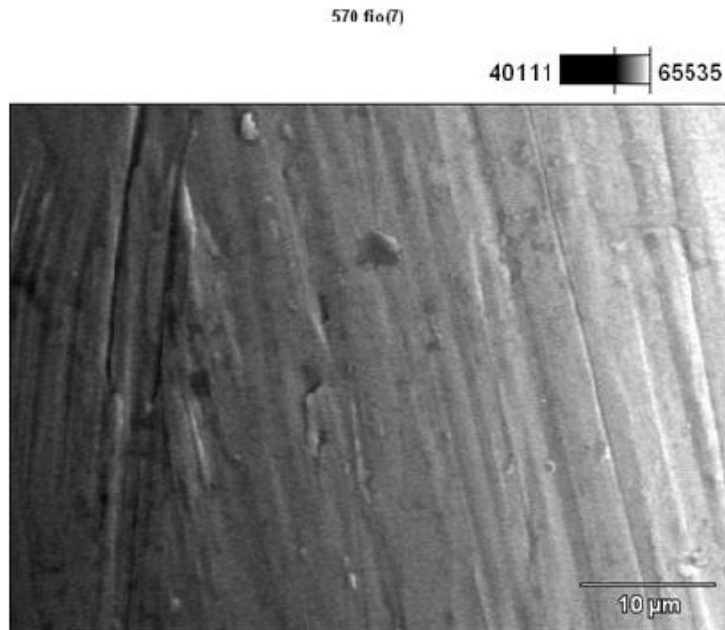


Figura 52. MEV da superfície do fio com TT de 570°C.



Nas figuras 53, 55, 57 e 59 estão representados os MEV para as amostras das chapas, onde se podem observar mudanças morfológicas das superfícies com diferentes tratamentos térmicos. A superfície da figura 53 para a amostra com tratamento térmico de 570° C apresentou uma morfologia irregular, porém preservou morfologia semelhante a amostras sem tratamento térmico (figura 59).

Figura 53. MEV da superfície da chapa com tratamento térmico de 570° C.

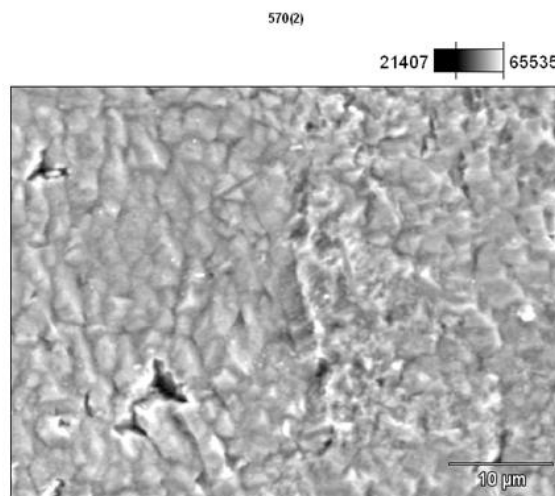
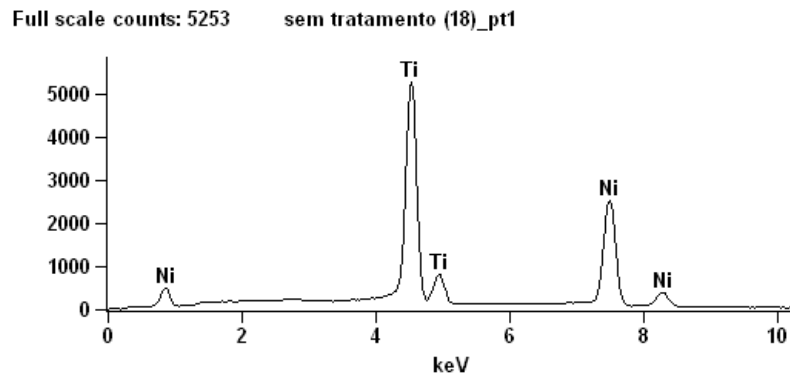


Figura 54. EDS da amostra da chapa com tratamento térmico de 570° C.



Conforme a figura 55 a amostra com tratamento térmico de 500° C (envelhecimento) revelou uma superfície com morfologia irregular e com presença de cavidades irregulares. Nas figuras 54, 56, 58 e 60 estão representados pela análise qualitativa de EDS, onde para todas as amostras de chapas foram encontrados picos de níquel e titânio característicos da liga NiTi.

Figura 55. MEV da superfície da amostra da chapa com tratamento térmico de 500° C.

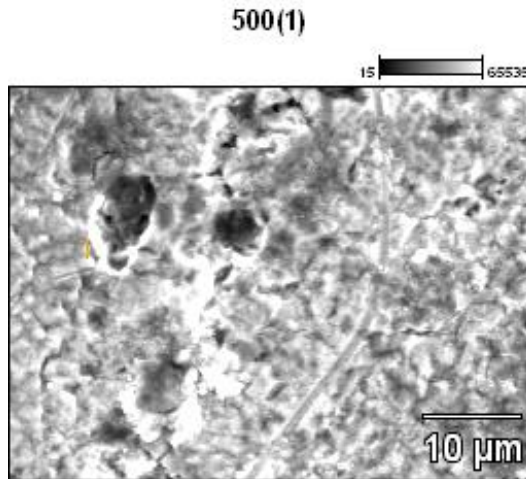


Figura 56. EDS da amostra da chapa com tratamento térmico de 500° C.

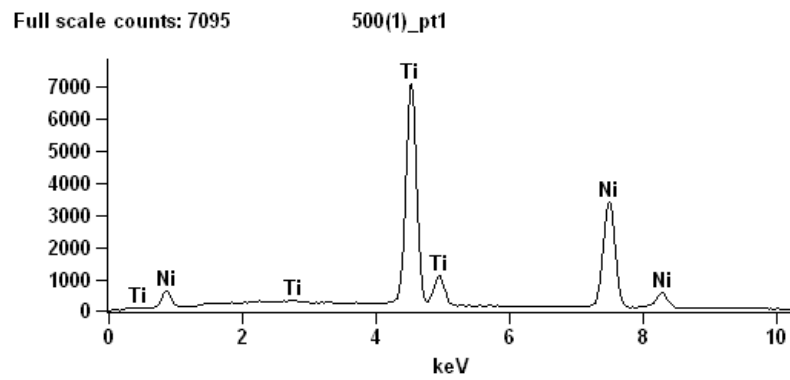


Figura 57. MEV da superfície da amostra da chapa com tratamento térmico de 850° C.

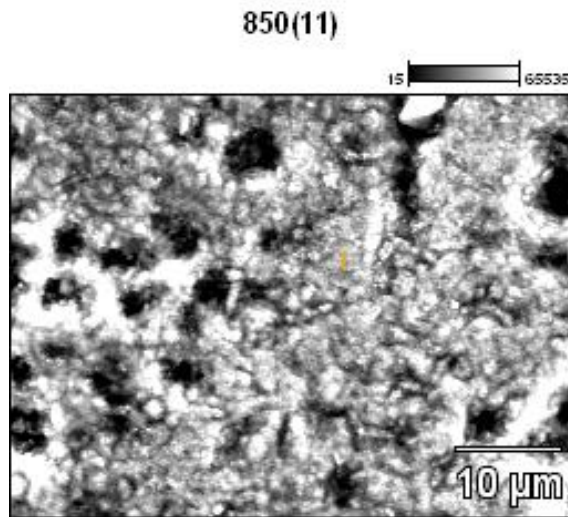
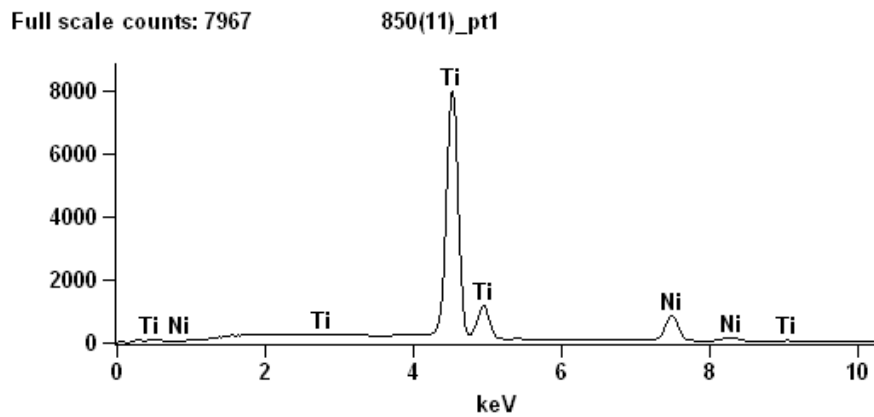


Figura 58. EDS da amostra da chapa com tratamento térmico de 850° C.



Na figura 57 a amostra tratada termicamente a 850 °C apresentou morfologia irregular e as cavidades mais irregulares de todas as amostras das chapas.

A superfície da amostra de chapa sem tratamento térmico é mostrada na figura 59 revelando que quando comparada as amostras com tratamentos térmicos a superfície se modifica significativamente quanto à morfologia e a presença de cavidades. As amostras dos fios (530 °C e 570 °C) e chapas (570 °C) tratadas termicamente a temperaturas e tempos menores preservam a morfologia semelhante a das amostras sem tratamentos térmicos.

Figura 59. MEV da superfície da amostra da chapa sem tratamento térmico.

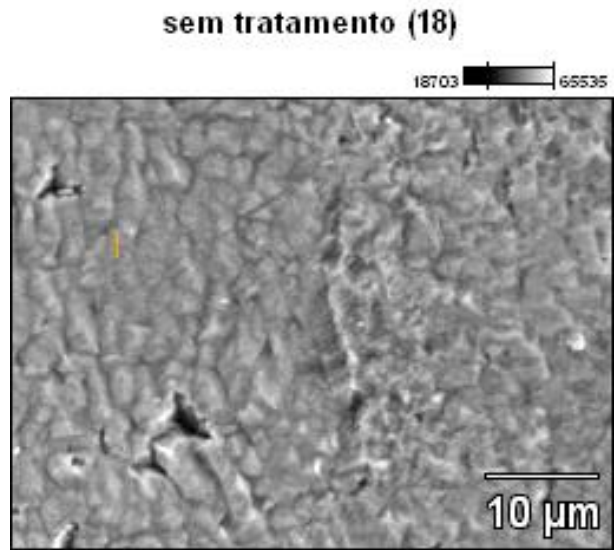
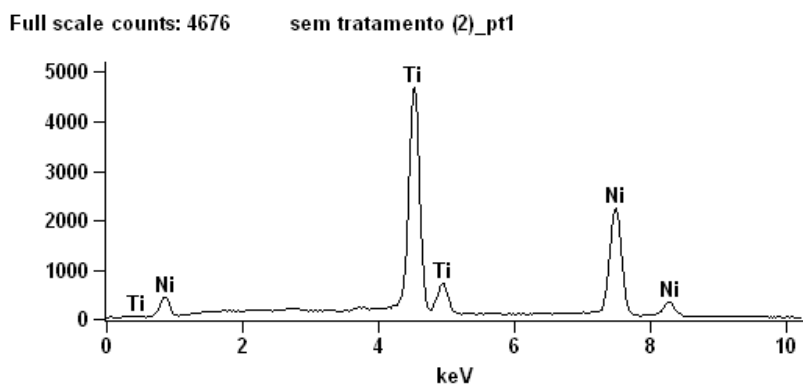


Figura 60. EDS da amostra da chapa sem tratamento térmico.

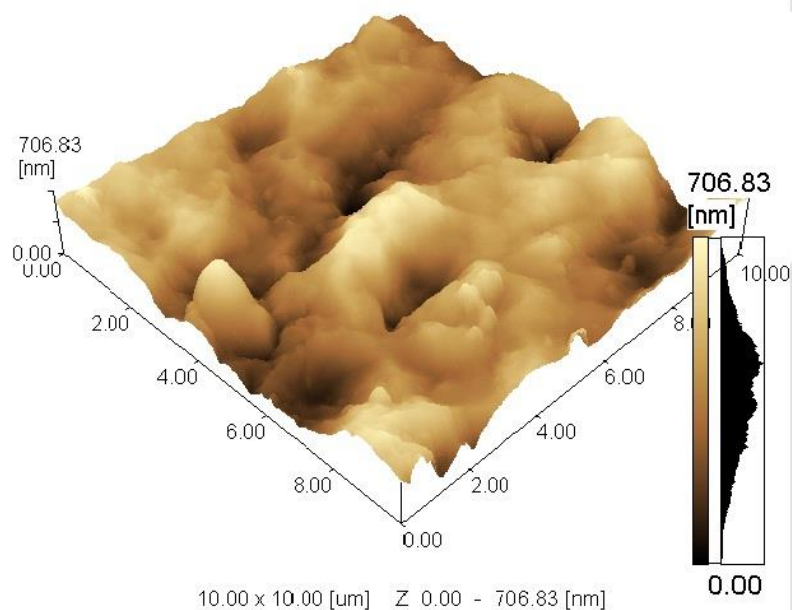


4.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A AFM foi realizada para determinar a rugosidade, analisar a morfologia das amostras e também analisá-las em relação ao possível ancorramento celular. Na apresentação dos resultados seguem na tabela 7 as rugosidades encontradas.

Nos fios de NiTi não foi possível realizar a análise de AFM como já explicado no procedimento experimental. Portanto, na tentativa de chegar a um resultado próximo, as análises foram feitas em chapas de NiTi com os mesmo tratamentos térmico realizados nos fios. As amostras 4, 7 e 8 foram comparadas quanto à morfologia para que se pudesse chegar a um resultado aproximado do ancoramento celular para fios de NiTi.

Figura 61. AFM da amostra 4 sem tratamento térmico.



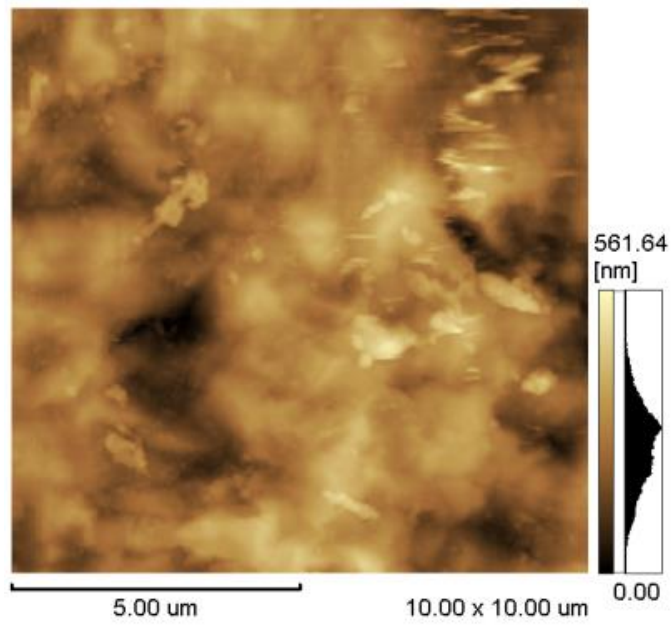
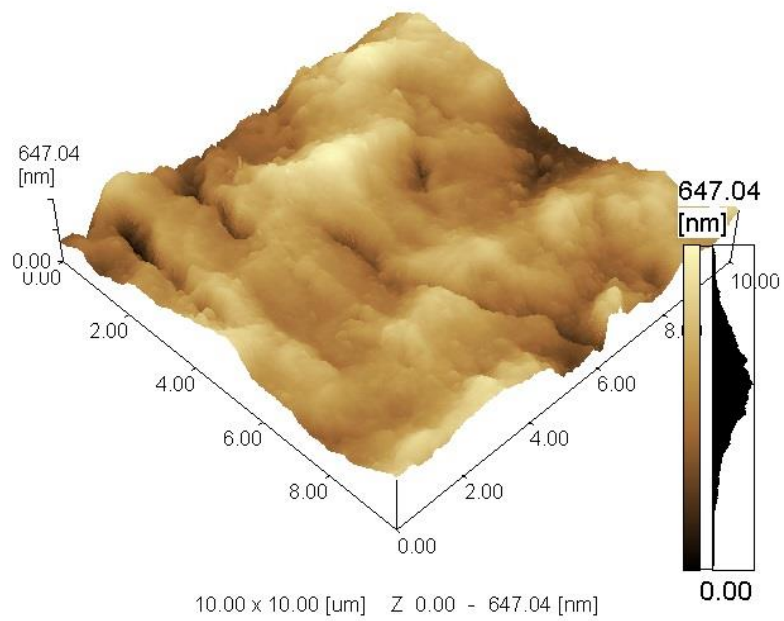


Figura 62. AFM da amostra 5 com tratamento térmico de envelhecimento de 500° C.



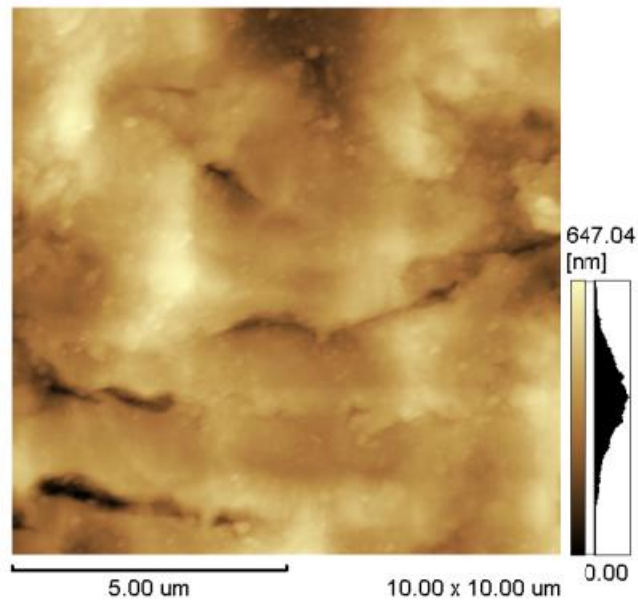
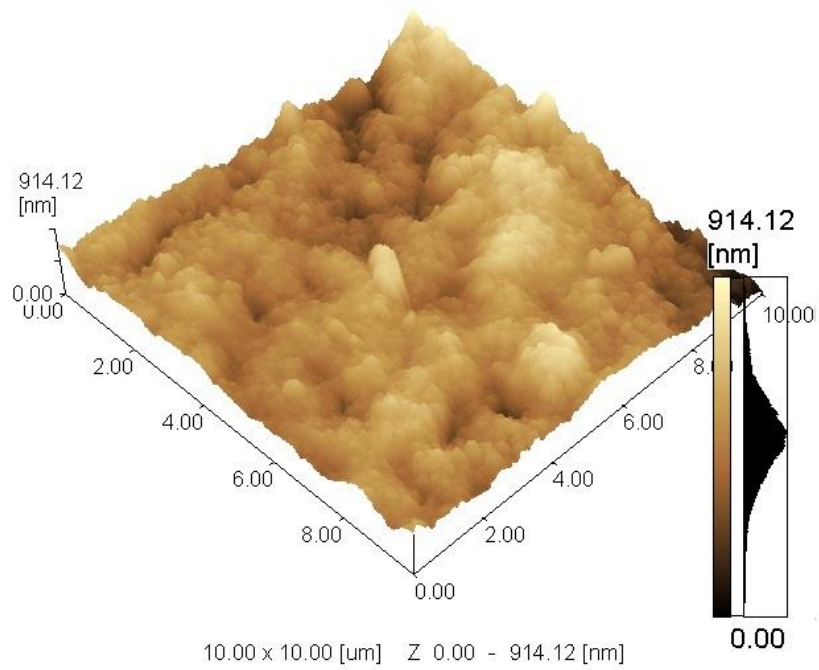


Figura 63. AFM da amostra 6 com tratamento térmico de 850° C.



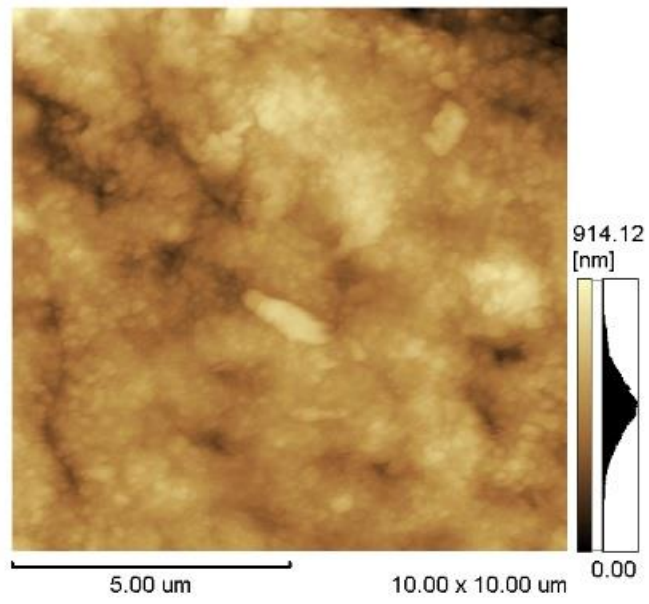
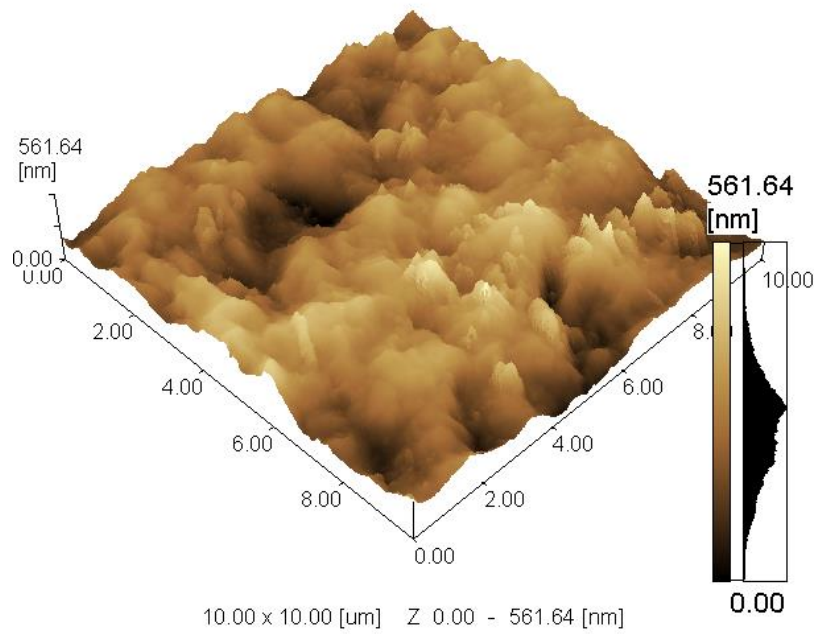


Figura 64. AFM da amostra 7 dourada com tratamento térmico a 570°.



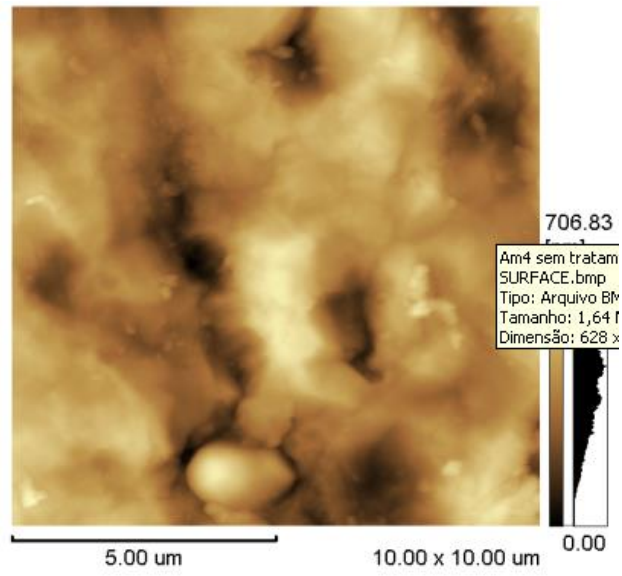
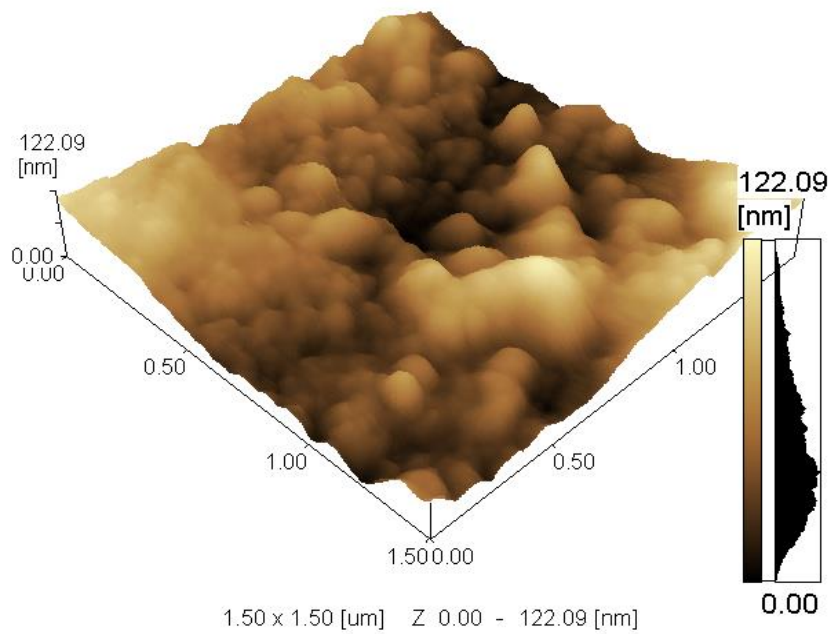


Figura 65. AFM da amostra 8 com tratamento térmico de 530 ° C.



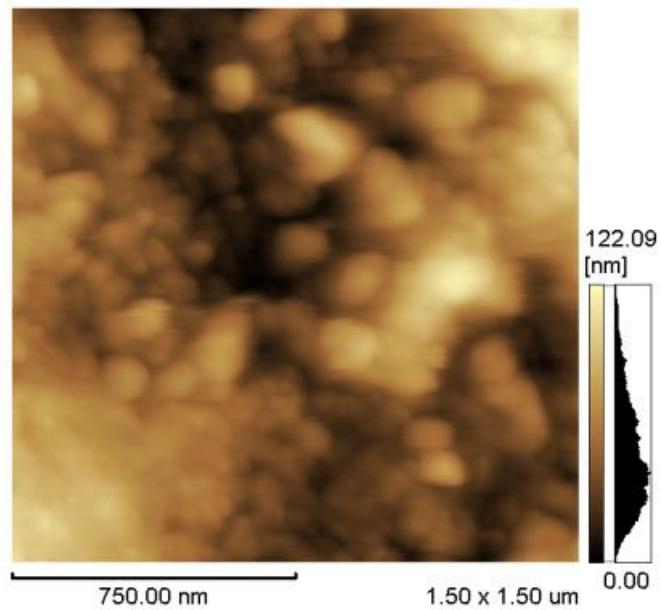


Tabela 7. Análises das rugosidades das amostras de AFM.

| (nm) | Amostra 4 Sem TT | Amostra 5 TT (500 °C) | Amostra 6 TT (850 °C) | Amostra 7 TT (570 °C) | Amostra 8 TT (530 °C) |
|------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ra | 101 | 75 | 88 | 65 | 19 |
| Ry | 707 | 647 | 913 | 563 | 123 |
| Rz | 350 | 319 | 441 | 272 | 60 |
| Rms | 123 | 96 | 115 | 80 | 9 |

Na tabela 7 encontram-se as rugosidades superficiais que foram adquiridas em ordem nanométrica (menor que 1 μ m). Então a superfície das amostras analisadas (μ m) e a rugosidade (nm), onde:

Ra = rugosidade média.

Ry = Profundidade máxima do vale até a linha média.

Rz = distância média entre os cinco picos máximos e os cinco vales máximos.

Rms = médias quadráticas da rugosidade (variância).

Observou-se que a amostra 4 sem tratamento térmico na figura 61 apresentou maior rugosidade. Os tratamentos térmicos também influenciaram a rugosidade das amostras,

ocasionando modificações morfológicas nas amostras representadas pelas figuras 61, 62, 63 e 65.

Porém, Bigerelle. M et al, 2002, revela que as superfícies que apresentam nano-rugosidades (rugosidades menores que o tamanho da células) apreciam melhor superfícies rugosas regulares (mais lisas) para que possa haver maior área de contato. Desta maneira, as amostras 4 e 6 apresentaram superfícies, provavelmente mais adequadas para o ancoramento celular como foi observado nas figuras 61 e 63 com melhor regularidade da rugosidade. Como já relatado na seção 2.7.3 que a camada de óxido formada durante o TT é fundamental para a biocompatibilidade do material e proteção contra a liberação de íons de Ni, tornando a amostra 4 sem TT não sendo a mais adequada para uso médico. A amostra 6 com tratamento térmico de 850° C não apresentou efeito memória de forma, por isso apesar da regularidade da superfície não é indicada para aplicação médica. As rugosidades encontradas pelas análises de AFM em ordem de rugosidade foram: 4 >6>5>7>8.

Na tentativa de analisar a rugosidade para os fios de NiTi das amostras 4, 7 e 8, foi observado que em todas as superfícies possivelmente pode ocorrer o crescimento celular. Como não foram realizados testes biológicos não foi possível afirmar qual a melhor superfície para o ancoramento celular. Porém, pelos resultados obtidos, pode-se indicar que a amostra 4 (figura 61) sem tratamento térmico apresentou a possível melhor superfície para o ancoramento celular. Mas devido a importância da formação de óxidos na superfície para aplicação médica de pelo menos 10 nm, a amostra 7 (figura 64) provavelmente apresentou-se ser a mais adequada devido regularidade da rugosidade, sendo a amostra que possivelmente apresentaria o melhor ancoramento celular.

Wirth. C realizou um estudo com cultura de células de fibroblastos e osteoblastos em superfícies de NiTi ao longo de diferentes períodos (2, 4 e 7 dias). O resultado encontrado revelou que para fibroblastos a viabilidade celular depende da rugosidade, sendo mais elevada para rugosidades em superfícies lisas. Em comparação ao estudo de Wirth. C e também como já discutido sobre a importância do TT, pode-se indicar que a possível rugosidade mais adequada em aplicações médicas para células fibroblastos seria a amostra 7, devido ter apresentado a melhor regularidade da rugosidade.

4.6 MOLHABILIDADE

Na tabela 8 os resultados das médias e desvios padrões das amostras revelam que as amostras 4 e 7 foram as mais hidrofílicas e as mais hidrofóbicas foram as amostras 5 e 6., conforme já visto na revisão da literatura as células crescem melhor nas superfícies hidrofílicas do que hidrofóbicas. A amostra 4 sem tratamento térmico, apresentou-se com melhor molhabilidade, e a mais hidrofílica. Porém o tratamento térmico desempenha funções importantes nas propriedades do material, sendo a amostra 7 com tratamento térmico de 570°C a amostra mais hidrofílica e adequada para aplicações médicas. Foram analisadas as amostras com melhores resultados de rugosidade que possivelmente possam apresentaram ancoramento celular.

Tabela 8. Resultados das médias e desvios padrões da molhabilidade das amostras de chapas de NiTi.

| Amostra | Amostra 4 sem TT | Amostra 5 TT de 500 °C | Amostra 6 TT de 850 °C | Amostra 7 TT de 570 °C |
|----------------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Média | 32 | 51 | 48 | 47 |
| Desvio | 1 | 0,72 | 0,61 | 0,4 |

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos experimentalmente e discutidos neste trabalho permitiram as seguintes conclusões:

Os tratamentos térmicos nos fios NiTi modificaram significativamente suas temperaturas de transformações de fases para aplicação médica. As análises de DSC revelaram que o fio com tratamento térmico de 570 °C de coloração azul apresentou as melhores temperaturas de transformações de fase para aplicação médica. A fase $A_f = 33$ °C teria austenitização total ao entrar em contato com temperatura corporal (37 °C) aproveitando-se a superelasticidade do material. A $M_s = 23$ °C facilita o uso do efeito memória de forma, não sendo preciso se trabalhar com temperaturas baixa.

Nas chapas as temperaturas de transformação de fases com tratamento térmico não favoreceram para aplicação como órtese. As amostras 5 e 7 apresentaram temperaturas A_f acima da temperatura corporal e a amostra 6 não apresentou efeito memória de forma na faixa de trabalhabilidade de ligas NiTi. A amostra 5 com tratamento térmico de envelhecimento (500 °C) e amostra 7 com TT de 570 °C resultaram na formação da fase R na fase austenítica.

No ensaio de microdureza, o fio com TT de 570 °C (azul) obteve a menor dureza com quantidades maiores de martensita. O fio sem TT obteve maior dureza e com maiores quantidades de austenita. A microdureza para as chapas revelou a maior dureza para a amostra 5 com TT de envelhecimento.

As análises de MEV revelaram que as amostras dos fios com TT de 530 °C, 570 °C e para a amostra das chapas com TT de 570 °C as morfologias foram preservadas semelhantes das amostras sem tratamento térmico. Para as chapas a amostra tratada termicamente a 850 °C apresentou a morfologia e as cavidades mais irregulares de todas as amostras. As análises de EDS revelaram picos característicos de níquel e titânio para todas as superfícies das amostras.

O método utilizado para determinação da análise de AFM permitiu revelar que para os fios a amostra 4 apresentou a melhor regularidade da rugosidade da superfície, mas devido a importância da camada de óxido formada sobre a superfície da amostra 7 apresentou a melhor regularidade da rugosidade para o possível ancoramento celular em aplicação médica.

As amostras mais hidrofílicas foram as amostras 4 e a 7 e as mais hidrofóbicas as 5 e 6. A melhor molhabilidade foi revelada pela amostra 4 sem tratamento térmico, porém, devido a importância do TT a amostra 7 (570 °C) foi a mais hidrofílica e mais adequada para aplicações médicas.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para otimizar o processo de caracterização das temperaturas de transformação de fases e da superfície observou-se a necessidade de algumas modificações e novas análises :

- Aperfeiçoar os tratamentos térmicos das chapas para que se possam melhorar as suas temperaturas de transformações de fases para uso médico.
- Estabelecer tratamento químico para melhorar a resistência à corrosão e a biocompatibilidade do material e recobrimento para análise da superfície.
- Realizar testes “in vitro” com fibroblastos nos fios e chapas para verificação da adesão celular nas superfícies com diferentes tratamentos térmicos.
- Realizar análise de RBS (Espectroscopia de Retro Espelhamento de Rutherford) para estabelecer qual tratamento térmico apresenta maior teor de titânio e menor de níquel na superfície.
- Simular diferentes modelos de stens quanto o comportamento dentro do vaso sanguíneo em relação ao ensaio de compressão, tração e expansão (pressão necessária para ser aplicada no balão e o campo de tensões e deformações da estrutura do stent após o procedimento de angioplastia) pelo software SOLID WORKS 2009 e a simulação numérica pelo Simulation inserido pelo software CAD 3D.

REFERÊNCIAS

- Allafi. J. K. et al. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. *Acta Materialia*. Vol 50. pp 4255–4274, 2002.
- Allafi. J. K. et al. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*. Vol. 50. pp 793–803, 2001.
- Antunes. A. S. Caracterização do Efeito de Memória de forma, em fios e tiras, obtidos a partir de liga NiTi, de 150 mm de diâmetro , elaborada em forno de fusão por feixes de elétrons. Tese de Doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, 2010.
- Arndt. M et al. Nickel ion release from orthodontic NiTi wires under simulation of realistic *in-situ* conditions. *Journal of Materials Science*. V 40, pp 3659-3667, 2005.
- Bast. F, Weikert.S, Schrom.T, Treatment of Otosclerosis with a Superelastic Nitinol Piston: First Results. *Indian J Otolaryngol Head Neck Surg*,v 63, pp 126-131, 2011.
- Bayat.N, Sanjabi. S, Barber.Z.H. Improvement of corrosion resistance of NiTi sputtered thin films by anodization. *Applied Surface Science*. Vol. 257. pp 8493– 8499, 2011.
- Biela. S. A. et al. Different sensitivity of human endothelial cells, smooth muscle cells and fibroblasts to topography in the nano–micro range. *Acta Biomaterialia*. Vol 5. pp 2460–2466, 2009.
- Bigerelle. M. et al, Improvement in the morphology of Ti-based surfaces; a new process to increase in vitro human osteoblast response. *Biomaterials*, Vol.23. pp.1563-1577, 2002.
- Campista.C.S. Comportamento Mecânico de Ligas com Efeito Memória – Relação do Processamento Termomecânico com a Eficiência em Tratamento. Tese de doutorado. UFRJ, 2005.

Campos.L.E. C. Análise Físico-química e Biológica de duas Superfícies de Implantes Osteointegráveis de uso Odontológico. Dissertação de Mestrado. Universidade Veiga de Almeida- Rio de Janeiro, 2007.

Capelli. C. et al; Assessment of tissue prolapse after balloon-expandable stenting: Influence of stent cell geometry. *Medical Engineering & Physics*. Vol 31. pp 441–447, 2009.

Chan. C.W et al. Susceptibility to environmentally induced cracking of laser-welded NiTi wires in Hanks' solution at open-circuit potential. *Materials Science and Engineering A*. Vol. 544. pp 38- 47, 2012.

Coutinho. M.P. Influência da Morfologia da Superfície na Molhabilidade di Titânio Comercialmente Puro. Dissertação de Mestrado. Instituto militar de Engenharia. 2007

Dalla Corte. D.A. Comportamento Eletroquímico de Ligas NiTi: Estudos e Aplicações. Dissertação de mestrado. UFRGS, 2008.

Ducos. P. C. D. Transformações de Fase em Ligas de Níquel – Titânio para Ortodôntia. Dissertação de mestrado. Instituto Militar de Engenharia RJ, 2006.

Duarte.F.C. Microscópio de Tunelamento com Varredura (STM) e Microscópio de força Atômica (AFM) - Aula – Medidas para Caracterização e Análise de Materiais. UNICAMP, 2012. http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM_AFM.pdf (acesso em 14 de junho de 2012).

Edwards Lifesciences. A história da utilização do Stent. http://www.bestglobal.com.br/fotos002/stent_historia.pdf (acesso em 22/11/2011).

Feninat. F.; Laroche. G.; Fiset. M.; Montavani. D. Shape Momory Materials for Biomedical Applications. *Advanced Engineering Materials*. Vol 4 n° 3. pp 91-104, 2002.

Figueiredo. A. M. G. Caracterização da Fadiga Mecânica de Baixo Ciclo em Ligas Superelásticas de NiTi. Tese de Doutorado. UFMG, 2006.

Frenzel. J. et al, 2010. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*. Vol. 58. pp 3444–3458, 2010.

Garg. S. Patrick. W. Coronary Stents. *Journal of the American College of Cardiology*. Vol. 56. N° 10. pp 43-78, 2010.

Geroldo, A.C.B. Estudo dos efeitos memória de forma de fios ortodônticos da liga NiTi nas condições comerciais e após tratamentos térmicos. Dissertação de Mestrado. PUCRS. 2009.

Gil. F.J. et al. Variation of the superelastic properties and nickel release from original and reused NiTi orthodontic archwires. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Vol 6. pp 113 – 119, 2012.

Gu.Y.W. et al. Characterization of bioactive surface oxidation layer on NiTi alloy. *Applied Surface Science*. Vol. 252. pp 2038–2049. 2005.

Gu.Y.W. et al. Biomimetic deposition of apatite coating on surface-modified NiTi alloy. *Biomaterials*. Vol. 29. pp 6916–6923, 2005.

Gouvêa et al. Caracterização Mecânica de Fios Ortodônticos de Nitinol. 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. pp 4355-4364, 2006.

Gutman.D; Golomb.G. Liposomal alendronate for the treatment of restenosis. *Journal of Controlled Release*. Vol.161. pp 619-627, 2012.

Grudtner. M.A. Análise morfométrica da parede arterial após o implant de stent em aorta abdominal de suínos – Estudo comparativo entre stents metálicos não recobertos e recobertos com politetrafluoroetileno. Dissertação de mestrado. UFRGS, 2001.

Hanawa.T. Materials for metallic stents. The Japanese Journal of Artificial Organs. Vol 35. pp 193-196, 2006.

Hench. L. L. Wilson. J. An Introduction to Bioceramics. Singapore: World Scientific Publish Co. Ptde. Ltd., 1999.

Henderson, E.; Buis,A. Nitinol for Prosthetic and Orthotic Applications. Journal of Materials Engineering and Performance, 2011.

Hoeven.B.L.V.D et al. Drug-eluting stents: results, promises and problems. International Journal of Cardiology. Vol. 99. pp 9- 17, 2005.

Huang. S, et al. Optimisation of Ni–Ti shape memory alloy response time by transient heat transfer analysis. Materials and Design. Vol. 35 pp 655–663, 2012.

Irani. S et al. Esophageal stents: past, present, and future. Techniques in Gastrointestinal Endoscopy. Vol. 12. pp 178-190, 2010.

Frenzel. J et al. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. Acta Materialia . Vol 58. pp 3444–3458.2010.

Jones. N.G, Dye. D. Martensite evolution in a NiTi shape memory alloy when thermal cycling under an applied load. Intermetallics Vol.19 . PP 1348 -1358 1349. 2011.

JOTEC® . 2012 . <http://www.jotec.net/english/produkte-stentprot.pml> (acesso em 21/05/2012).

Kauffman. B. G. MAYO.I The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. The Chemical Educator. Vol . 2 , N° . 2. pp 1-20. 1996.

Kenagy. R. D, Clowes. A. W. Endothelial Cell and Smooth Muscle Cell Biology in Vascular Disease. Surgical Research. Vol. 69. pp 971-987, 2000.

Kim.H.C et al. Development of a NiTi actuator using a two-way shape memory effect induced by compressive loading cycles. *Sensors and Actuators A: Physical*. Vol.148. pp 437–442, 2008.

Lee.P; Kupeli.E; Mehta.A.C. Airway Stents. *Clin Chest Med*. Vol. 31. pp 141-150, 2010.

Liu. X, et al. The effect of ageing treatment on shape-setting and superelasticity of a nitinol stent. *Materials Characterization*. Vol. 59. pp 402-406, 2008.

Lowe.H.C et al. Coronary In-Stent Restenosis: Current Status and Future Strategies. *Journal of the American College of Cardiology*. Vol. 39. pp 183-193, 2002.

Magela.J.O. Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com efeito memória de forma. Dissertação de mestrado. Rede Temática em Engenharia de Materiais. UEMG, 2010.

Matheus. T.C.U. Efeito do Teor de Carbono e da Qualidade Superficial na Vida em Fadiga de Fios de NiTi Visando Aplicações Endodônticas. Tese de doutorado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. 2008.

Machado. J.L.M. Desenvolvimento de Cimento Ósseo de Fósforo de Cálcio como Suporte para o Crescimento de Tecidos. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2007.

Mani. G et al. Coronary stents: A materials perspective. *Biomaterials*. Vol. 28. pp 1689–1710, 2007.

Mattos. M. A et al. Current Problems in Surgery . *Vascular Stents*. Vol 36. n° 12. pp 912 – 1064, 1999.

Barney. M.M. et al. Impact of thermomechanical texture on the superelastic response of Nitinol implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Vol. 4 . pp 1431 – 1439, 2011.

Ministério da Saúde. Doenças Cardiovasculares. 2010. <http://www.brasil.gov.br/sobre/saude/saude-do-homem/doencas-cardiovasculares> (acesso em 18/02/2012).

Mantovani. D, et al. Shape Memory Materials for Biomedical Applications. *Advanced Engineering Materials*. Vol. 4. nº 3. pp 91 – 104, 2002.

Nurveren.K; Akdoğan.A; Huang.W.M. Evolution of transformation characteristics with heating/cooling rate in NiTi shape memory alloys. *Journal of materials processing technology*. Vol. 196. pp 129-134, 2008.

Ogeda.T.L.2010. http://www2.iq.usp.br/pos-graduacao/imagens/documentos_pae/1sem2010/fisico_quimica/thais.pdf (acesso em 12/4/2012).

Oliveira. D.M.F. Síntese e Caracterização de Óxidos Metálicos Nanoestruturados e sua Utilização em Nanocompósitos com Poli(Álcool Vinílico). Tese de doutorado. Universidade Estadual de Maringá, 2009.

Otsuka, K., Ren, X., Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*. Vol. 50 , pp 511-678, 2005.

Otsuka. K.; Ren. X. Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics*. Vol 7. pp 511-528, 1998.

Otubo. J. et al. Low carbon content NiTi shape memory alloy produced by electron beam melting. *Materials Research*. Vol. 7. Nº 2. pp 1516-1439, 2004.

Paiva. A.; Pacheco, P. M. C. L.; Savi, M. A. Modelos Constitutivos para Ligas com Memória de Forma. *Série Arquimedes, Volume 2, Anais do DINCON 2003 , 2º Congresso Temático de Aplicações de Dinâmica e Controle da Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional (SBMAC)* pp. 1-3, 2003.

Paula. A. S. Tratamentos termomecânicos de ligas do sistema Ni-Ti. Caracterização Estruturais e Optimização das Propriedades Associadas aos Efeito Memória de Forma. Dissertação de mestrado. Universidade Nova de Lisboa, 2006.

Pezarini.R.R. Aplicação de técnicas fototérmicas para o estudo da transição de fase de primeira ordem na liga NiTi.Dissertação de mestrado.UEM, 2011.

Ponsonnet. L et al. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behavior. Materials Science and Engineering. Vol. 23. pp 551-560, 2003.

Razek. 2012. <http://www.razek.com.br/razek/Pagina.do?idSecao=12&idProduto=1872> (acesso em 16/06/2012)

Razek. 2012. <http://www.razek.com.br/razek/public/files/Catalogo-Coluna-e-Cranio.pdf> (acesso em 16/06/2012)

Rogante. M, et al. Feasibility study for the investigation of Nitinol self-expanding stents by neutron techniques. Physica B. Vol. 406. pp 527–532, 2010.

Sandinox. 2012. <http://www.sandinox.com.br/nitinol-f2063-arame-niquel-titanio-f2063.php> (acesso em 5/4/2012).

Sashihara.E.M. Produção da Liga NiTi com efeito memória de forma em forno de fusão por feixe eletrônico e sua caracterização. Tese de doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica- ITA, 2007.

Santos. C.M.L. Ligas Ni-Ti ricas em Ni Tratamento Térmico, Termomecânico e Efeito de Micromemória de Forma. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

Serafin.J. D. M. Validação de Método Experimental para Medição do Potencial de Corrosão de Liga Metálica em Sangue Humano In Vivo. Dissertação de mestrado. UFSC, 2011.

Shabalovskaya, S ; Rondelli, G ; Rettenmayr, M. Nitinol Surfaces for Implantation. Journal of Materials Engineering and Performance. Volume 18. pp 5–6, 2009.

Shabalovskaya. S. J. Anderegg , J. Van Humbeeck . Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. Acta Biomaterialia. Vol 4. pp 448-467, 2008.

Simões.M.M.S.G. Revestimento de stents com filmes de PVA eluidores de S-Nitrosoglutationa. Dissertação de mestrado. UNICAMP, 2006.

Singh.R.; Dahotre.N.B. Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials. J Mater Sci: Mater Med. Vol. 18. pp 725-751, 2007.

Šittner. P et al. R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded NiTi polycrystals. Mechanics of Materials. Vol. 38. pp 475–492, 2006.

Souza.U.L. Microscopia de Varredura A Microscopia do Novo Milênio. 2012. <http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/UilianSouza.pdf> (acesso em 18/07/2012).

Stent. 2012. http://www.stent.net/client/_product/product_01.html?title_menu=2 (acesso em 25/03/2012).

Szold, A. Nitinol: shape-memory and super-elastic materials in surgery. Surgery Endoscopy 20: pp 1493–1496, 2006.

Thompson, S, A.; An overview of nickel–titanium alloys used in dentistry. International Endodontic Journal, Vol. 33. pp 297–310, 1999.

Ubina.C; Flor.D.L; Ferrando.F. R-phase influence on different two-way shape memory training methods in NiTi shape memory alloys. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 490. pp 499–507, 2009.

Vargas. A.L.M. Deposição e Caracterização de Revestimentos de Ni-Ti e Ni-Ti/Nb para Aplicações Biomédicas. Dissertação de mestrado. PUCRS, 2007.

Vearick.S.B. Confecção e avaliação de órtese de Nitinol auto-expansível com aplicação em vias aéreas. Dissertação de mestrado. UFRGS, 2006.

Venkatraman. S.S. et al. Biodegradable stents with elastic memory. *Biomaterials*. Vol. 27. pp 1573-1578, 2005.

Villarinho. D.J et al. Caracterização parcial de liga Nitinol^{®1} atuador através de pontos críticos de transformação de fases utilizando calorimetria diferencial de varredura. *Estudos Tecnológicos*. Vol 6. n°1. pp 01-10.2010.

Vojtech.D, Joska.L, Leitner.J. Influence of a controlled oxidation at moderate temperatures on the surface chemistry of nitinol wire. *Applied Surface Science*. Vol 254 . pp 5664–5669. 2008.

Wiggers. W. S. Efeito do Tempo de Tratamento Térmico de Fios de NiTi Conformados a frio na Temperatura Final de Transformação Austenítica. Dissertação de mestrado. UFSC. 2011.

Wirth. C et al. Nitinol surface roughness modulates in vitro cell response: a comparison between fibroblasts and osteoblasts. *Materials Science and Engineering C*. Vol. 25. pp 51- 60, 2005

Zago.A.J; Caramori.P.R.A; Manfroi.W.C. Avaliação clínica dos fatores de risco para a reestenose pós-angioplastia coronária. Serviço de Cardiologia do Hospital de Clínicas de Porto Alegre e Curso de Pós-Graduação de Cardiologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,1997.