

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NATHALIA CRISTINA MORAIS LIA FOOK

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FIOS SOLDADOS DE Ni-
Ti PARA USO ORTODÔNTICO**

Campina Grande

2015

NATHALIA CRISTINA MORAIS LIA FOOK

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FIOS SOLDADOS DE Ni-Ti PARA USO ORTODÔNTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientadores: Prof. Dr. José Jailson Nicácio
Alves

Prof. Dr. Shiva Prasad

Campina Grande
2015

NATHALIA CRISTINA MORAIS LIA FOOK

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FIOS SOLDADOS DE Ni-Ti
PARA USO ORTODÔNTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

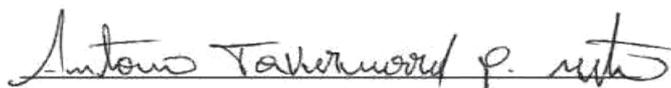
Aprovada em: 05 / 10 / 2015, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
UAEQ/CCT/UFCG – Orientador



Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
UAE/CES/UFCG – Examinador



Prof. Dr. Antonio Tavernard Pereira Neto
UAEQ/CCT/UFCG – Examinador

Dedico este trabalho aos meus pais Romero e Tânia e ao meu irmão João Pedro, pessoas que sempre estiveram ao meu lado me acompanhando e apoiando.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelas oportunidades e pelas pessoas certas que encontrei no caminho ao longo desses dois anos de trabalho.

Meu infinito agradecimento aos meus pais Romero Fook e Tânia Fook e ao meu irmão João Pedro Fook, pelo amor e apoio incondicional em todas as etapas e escolhas da minha vida.

Ao Professor Dr. Renato Santana, pela rica orientação, amizade e dedicação dada em todas as fases de execução do trabalho, sempre auxiliando da melhor forma possível, e por se apresentar como uma importante fonte de conselhos e ensinamentos.

Ao Professor Dr. Shiva Prasad pela orientação, ricas sugestões e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. José Jailson Nicácio Alves, pela orientação, disponibilidade e compreensão.

Ao Professor Dr. Carlos José de Araújo pela ajuda, sugestões e contribuição para o trabalho.

A todos os meus amigos, pela força e companheirismo em todos os momentos, e por entenderem muitas vezes a minha ausência diante do esforço para finalizar meu trabalho.

As minhas queridas amigas de longa data e companheiras de laboratório Josiane Dantas e Mikarla Baía, por todo apoio, amizade, companheirismo e ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada minhas florzinhas lindas, por estarem sempre ao meu lado.

Ao querido colega de laboratório e doutorando Aureliano Xavier por todo o apoio, amizade, conselhos e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos doutorandos Jackson e Luiz Fernando pelo apoio na realização dos ensaios de soldagem, DSC e tratamento térmico.

A todos os colegas, professores e funcionários que fazem parte do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que de alguma forma contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível.

Ao Laboratório de Corrosão (LC) da UFCG, pelo espaço cedido para realização dos experimentos. Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da UFCG, pela realização da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica através de ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Ao órgão CAPES pelo apoio financeiro.

FOOK, Nathalia Cristina Morais Lia. **AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FIOS SOLDADOS DE Ni-Ti PARA USO ORTODÔNTICO.** Campina Grande: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, 2015. Dissertação de Mestrado.

RESUMO

As ligas de Ni-Ti têm possibilitado uma melhoria em muitos projetos tradicionais de engenharia e das áreas médicas e ortodônticas, com suas propriedades únicas de superelasticidade e efeito de memória de forma. Nas últimas décadas, as pesquisas e análises para aplicações destas ligas se tornaram cada vez mais específicas, para estudos sobre micro e nano atuadores visando aplicações em dispositivos médicos e ortodônticos e em microsistemas eletromecânicos. Assim, os processos de soldagem se tornaram importantes aliados, promovendo a união entre atuadores de liga de memória de forma (LMF) com semelhantes e dissemelhantes, uma forma de aumentar as aplicações úteis de materiais disponíveis, principalmente como biomateriais. Nesse contexto, este estudo teve como objetivo geral a avaliação da resistência à corrosão em uma região de solda obtida por microssoldagem TIG autógena em fios de Ni-Ti superelásticos com fios de Ni-Ti termoativados em solução que simula a saliva humana. Os fios soldados também passaram por um tratamento térmico feito com base em um planejamento fatorial 3^2 . A caracterização dos fios íntegros e soldados (com e sem tratamento térmico) foi realizada utilizando ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também quanto à resistência à corrosão. Os resultados obtidos revelaram que o processo de soldagem TIG utilizado neste trabalho gerou juntas soldadas de excelente qualidade, apresentando uma boa resistência à corrosão no eletrólito que simula a saliva humana. O planejamento experimental utilizado para verificar a influência da temperatura e do tempo do tratamento térmico nos resultados de corrosão gerou um experimento ótimo com temperatura de 350°C e um tempo no intervalo de 20 a 40 minutos. Estes resultados foram confirmados através dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Palavras-chave: Ligas com memória de forma, Nitinol, Soldagem TIG, corrosão.

FOOK, Nathalia Cristina Morais Lia. **RESISTANCE TO CORROSION EVALUATION ON WELDED Ni-Ti WIRES FOR ORTHODONTIC USAGE.** Campina Grande: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, 2015. Masters Dissertation.

ABSTRACT

The Ni-Ti alloys have enabled the improvement in many projects from the traditional engineering and from the medical and orthodontic areas with their unique properties of superelasticity and shape memory effect. In recent decades, researches and analysis for applying these alloys have become increasingly more specific, tending to studies on micro and nano actuators targeting applications in medical and orthodontic devices and in electromechanical microsystems. Thus, the welding processes have become important allies by promoting the union between shape memory alloy actuators (SMA) with similar and dissimilar ones, which is one way of increasing the useful applications of available materials, especially biomaterials. In this context, this study aimed at analyzing the corrosion resistance in the weld region obtained by autogenous TIG micro welding in Ni-Ti superelastic wires with thermo-active Ni-Ti wires in a solution that simulates human saliva. The welded wires also underwent heat treatment made based on a factorial design 3. The characterization of the original and welded wires (with and without heat treatment) was performed using differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM) tests and also regarding its resistance to corrosion. The results revealed that the TIG welding process used in this work generated welds of excellent quality, showing a good resistance to corrosion in the electrolyte that simulates human saliva. The experimental design used to investigate the influence of temperature and time of heat treatment in corrosion results generated a great experiment with temperature of 350 °C and time in the range of 20 to 40 minutes. These results were confirmed by means of electrochemical impedance spectroscopy tests.

Key-words: Shape memory alloys, Nitinol, TIG Welding, corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Microestrutura cristalina para a (a) martensítica e (b) austenita.....	20
Figura 2. Demonstração do EMF em um fio de uma liga Ni-Ti. O fio em sua forma reta (a); é deformado (b); e submetido a aquecimento (c) e (d); com sua forma inicial recuperada (e).....	21
Figura 3. Representação esquemática da transformação martensítica e do efeito de memória de forma da liga de Ni-Ti.....	22
Figura 4. Curva tensão-deformação típica do efeito de superelasticidade de uma LMF.	23
Figura 5. Esquema para a soldagem TIG.....	25
Figura 6. Representação gráfica da lei de Tafel.....	34
Figura 7. Diagrama de Nyquist.....	36
Figura 8. Diagrama de Bode representando a impedância de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.....	37
Figura 9. Fios de níquel-titânio. Embalagem verde: superelásticos; embalagem vermelha: termoativados.....	40
Figura 10. Microssoldadora PUK U4.....	41
Figura 11. Forno resistivo EDG.....	43
Figura 12- Estrutura de equipamentos necessária para os ensaios de corrosão.....	45
Figura 13- Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega3 XM.....	46
Figura 14- Microscopia Eletrônica de Varredura da junta soldada; a) 100x, b) 100x e c) 200x.....	48
Figura 15. Imagem da região não soldada 1 do fio de Ni-Ti e seu espectro de energia..	49
Figura 16. Imagem da região não soldada 2 do fio de Ni-Ti e seu espectro de energia..	49
Figura 17. Imagem da região de solda do fio de Ni-Ti e seu espectro de energia.....	49
Figura 18- Imagens de MEV da junta soldada de Ni-Ti superelástico/Ni-Ti termoativado com tratamento térmico pós-soldagem a 350°C por 60 minutos. a) 100x b) 300x.....	51
Figura 19 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear dos fios Ni-Ti superelástico, Ni-Ti termoativado e da junta bruta, obtidas em eletrólito que simula a saliva humana.....	53
Figura 20 - Gráficos de superfície de resposta do potencial de corrosão, densidade de corrosão e resistência a polarização respectivamente. Visualização em 3D e 2D.....	58
Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos fios íntegros Ni-Ti superelástico e Ni-Ti termoativado; juntas tratadas termicamente; junta bruta.....	60

Figura 22. Diagrama de Nyquist dos fios Ni-Ti superelástico, Ni-Ti termoativado, da Junta Bruta e dos experimentos 1 e 7, que correspondem as juntas tratadas termicamente.....	61
Figura 23. Modelo de circuito elétrico equivalente para ajustar os dados de impedância eletroquímica.....	62
Figura 25. Curvas de DSC para os fios ortodônticos comerciais Ni-Ti Superelástico e Ni-Ti Termoativado (Termoplus).....	63
Figura 26 - Curva de DSC da junta soldada bruta sem tratamento térmico.....	64
Figura 27 - Curvas de DSC para a junta soldada (Ni-Ti superelástico/Ni-Ti termoativado) nos diferentes tratamentos térmicos pós-soldagem.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Matriz de planejamento experimental utilizada.....	42
Tabela 2 - Composição da solução eletrolítica utilizada nos ensaios de corrosão.....	44
Tabela 3. Composição química das diferentes regiões do fio soldado.....	50
Tabela 4 - Composição química das diferentes regiões do fio soldado pós tratamento térmico.....	52
Tabela 5. Parâmetros eletroquímicos dos fios Ni-Ti superelástico, Ni-Ti termoativado e da junta bruta, extraídos das curvas de polarização.....	54
Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 3^2 para a junta soldada Ni-Ti superelástico/Ni-Ti termoativado com tratamento térmico.....	55
Tabela 7 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão E_{Corr}	56
Tabela 8 - Resultados da ANOVA para a densidade de corrente de corrosão j_{Corr}	57
Tabela 9 - Resultados da ANOVA para a resistência a polarização (R_p).....	57
Tabela 10. Parâmetros de ajuste para as curvas de impedância das amostras de Ni-Ti superelástico, Ni-Ti termoativado, Junta bruta, Ni-Ti super/Ni-Ti termo exp. 1 e Ni-Ti super/Ni-Ti termo exp. 7.....	62
Tabela 11. Valores de Temperaturas de transformação de fase, histerese térmica e entalpias de transformação extraídas das curvas de DSC.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Af – Temperatura final austenita

Ai – Temperatura inicial austenita

Al – Alumínio

Au – Ouro

B19' – Designação para estrutura cristalina monoclinica da martensita

B2 – Designação para estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da austenita

Cd – Cádmi

Cu – Cobre

DSC – Differential Scanning Calorimeter (Calorimetria Diferencial de Varredura)

EDS – Energy Dispersive x-ray Spectrometer (Energia Dispersiva de Raios X)

LMF – Liga de memória de forma

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mf – Temperatura final martensita

Mi – Temperatura inicial martensita

NaCl – Cloreto de Sódio

Ni – Níquel

Ni-Ti – Liga níquel/titânio

NITINOL – Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory

PPL – Polarização Potenciodinâmica Linear

Rf - Temperatura final de transformação da fase R direta (resfriamento)

Ri - Temperatura inicial de transformação da fase R direta (resfriamento)

Ti – Titânio

TIG – Tungsten Inert Gas (Gás Inerte de Tungstênio)

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

ZAC – Zona afetada pelo calor

Zn - Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

E_{corr}	Potencial de Corrosão	□ [mV]
i	Corrente elétrica	[A]
R_p	Resistência à polarização	[MΩ]
Z	Impedância	[Ω]

Letras Gregas

η	Polarização	[Ω]
--------	-------------	-----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Justificativa.....	17

1.2	Objetivos.....	17
1.2.1	<i>Objetivo Geral.....</i>	17
1.2.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Ligas de Ni-Ti.....	19
2.1.1	<i>Efeito de Memória De Forma.....</i>	20
2.1.2	<i>Efeito de Superelasticidade.....</i>	22
2.2	Processos de Soldagem.....	23
2.3	Soldagem TIG.....	24
2.3.1	<i>Soldagem por pulsos TIG.....</i>	26
2.4	Planejamento Experimental.....	26
2.5	Tratamento Térmico.....	27
2.6	Corrosão de Biomateriais.....	29
2.7	Passivação.....	30
2.8	Polarização.....	31
2.9	Ensaio de Corrosão Eletroquímica.....	32
2.9.1	<i>Extrapolção das Retas de Tafel.....</i>	33
2.9.2	<i>Resistência de Polarização.....</i>	34
2.9.3	<i>Impedância Eletroquímica.....</i>	35
2.10	Caracterização dos fios.....	37
2.10.1	<i>Microscopia.....</i>	37
2.10.2	<i>Energia Dispersiva de Raios – X.....</i>	38
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1	Materiais.....	40
3.2	Metodologia.....	41
3.2.1	<i>Microssoldagem TIG: Equipamentos e Parâmetros.....</i>	41
3.2.2	<i>Tratamento Térmico.....</i>	42
3.2.3	<i>Análise Térmica.....</i>	43
3.2.4	<i>Ensaio de Corrosão.....</i>	44
3.2.5	<i>Análise da Superfície da Solda.....</i>	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1	Análise da Superfície da Solda.....	47
4.1.1	<i>Análise da junta soldada sem tratamento térmico.....</i>	47

4.1.2 <i>Análise da junta soldada com tratamento térmico</i>	50
4.2 Análise da Resistência à Corrosão.....	53
4.2.1. <i>Análise da corrosão sob planejamento experimental</i>	54
4.2.2 <i>Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	60
4.3 Análise Térmica (DSC).....	63
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

Os biomateriais possuem uma grande importância na fabricação de aparelhos protéticos e, dependendo da utilização, são geralmente feitos de compostos metálicos, cerâmicos ou poliméricos. Dentre os materiais mais comuns utilizados para este fim, destacam-se o titânio e as ligas a base de titânio, especialmente a liga aproximadamente equiatômica de níquel e titânio (Ni-Ti), também chamada Nitinol.

Esta liga possui interessantes propriedades como memória de forma, superelasticidade, resistência mecânica, boa resistência a corrosão devido a sua passivação espontânea e excelente biocompatibilidade. Devido a estas características, o nitinol é utilizado nas áreas ortodônticas como em arcos dentários e na medicina em stents para reestabelecer um vaso sanguíneo danificado (VOJTĚCH et al., 2011).

Nas últimas décadas, as pesquisas e análises para aplicações de liga de memória de forma (LMF), principalmente aquelas do sistema Ni-Ti, se tornaram cada vez mais específicas, com tendências a estudos sobre micro e nano atuadores visando aplicações em dispositivos médicos, ortodônticos e em microssistemas eletromecânicos (FISCHER et al., 1999; CHANG-JUN; PEI-SUN; QIN, 2004)

Por esta razão, os processos de soldagem se tornaram importantes aliados, de maneira a promover a união entre atuadores de LMF com semelhantes e dissemelhantes, como o aço inox ou ligas de titânio, representando assim um meio de aumentar as aplicações úteis de materiais disponíveis, principalmente como os biomateriais.

Apesar das propriedades desejáveis para um biomaterial, a dissolução da camada de óxido formada espontaneamente sobre a superfície da liga de Ni-Ti constitui um mecanismo para a introdução de íons no corpo humano, o que pode afetar a biocompatibilidade e a integridade mecânica dos materiais utilizados. Além disso, as ligas de Ni-Ti contêm uma grande quantidade do elemento níquel (55% em peso), o qual é conhecidamente responsável por reações tóxicas, alérgicas e carcinogênicas quando em contato com tecidos vivos (OLIVEIRA, 2004).

Sabendo que normalmente as ligas utilizadas para a confecção de materiais ortodônticos contêm metais como o Ni e Ti, e que os fios ortodônticos permanecem próximos à mucosa na cavidade bucal por períodos de tempo muitas vezes longos, conclui-se que eles precisam ser resistentes à corrosão, evitando a liberação de íons na cavidade bucal, sem gerar respostas alérgicas. Isso traduz a importância da

biocompatibilidade dos materiais com os tecidos bucais (KAPILA; SACHDEVA, 1989; MENEZES; QUINTÃO; BOLOGNESE, 2007).

1.1 Justificativa

A união de materiais com boa biocompatibilidade, através de técnica de micro soldagem, tem sido bem reconhecida. Embora haja várias publicações que relatam as propriedades das ligas de Ni-Ti na corrosão em diferentes tipos de fluidos corpóreos simulados, o estudo sobre o comportamento de corrosão de ligas Ni-Ti após soldagem ainda é limitado (YAN; YANG; LIU, 2007)

Diante deste fator, o presente trabalho tem como principal motivação a avaliação da corrosão dos biomateriais que apresentam soldas, já que o processo de soldagem pode deixar o material mais fragilizado ao ataque eletroquímico, diante das mudanças térmicas induzidas pelo processo que ocorrem na região, conduzindo a uma degradação acelerada de metais pesados no organismo, representando maiores perigos para a saúde humana.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a resistência à corrosão na região de solda, obtida por micro soldagem TIG autógena de fios ortodônticos de Ni-Ti superelásticos com fios ortodônticos de Ni-Ti termoativados.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Realizar a micro soldagem por pulsos TIG, para a união dos fios de Ni-Ti superelástico com Ni-Ti termoativado, fios de diferentes propriedades termomecânicas;
2. Determinar os parâmetros ótimos do tratamento térmico pós-soldagem através de um planejamento fatorial 3²;

3. Efetuar um estudo sobre o comportamento corrosivo da junta soldada em solução artificial de saliva humana, através da técnica de polarização potenciodinâmica linear;
4. Monitorar a resistência à corrosão dos fios soldados através da técnica de impedância eletroquímica;
5. Comparar o processo corrosivo de fios ortodônticos íntegros com a junta soldada;
6. Caracterizar os fios soldados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e DSC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas de Ni-Ti

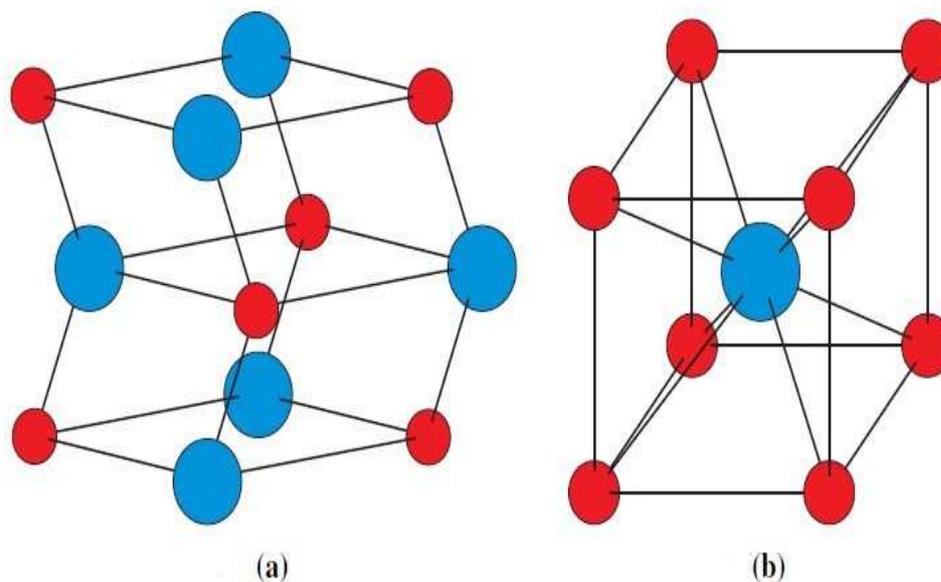
A história dos avanços tecnológico tem sido marcada por uma contínua busca de aprimoramento dos materiais. Essa busca proporcionou uma vasta gama de novos materiais que resultaram na melhoria em vários ramos da vida contemporânea, incluindo a área da Ortodontia. Desde então, tem havido uma boa evolução na força e resistência dos fios usados para o tratamento ortodôntico.

O desenvolvimento do fio de nitinol foi uma melhoria que surgiu a partir de pesquisas, em 1960, por William F. Buehler, no Laboratório Naval Ordnance em Silver Springs, Maryland. O termo NITINOL, também conhecido como liga Ni-Ti, é uma sigla oriunda da expressão Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory (ANDREASEN; MORROW, 1978).

Ao contrário das ligas convencionais, o Nitinol pertence a uma classe de materiais especiais chamados ligas com memória de forma (LMF) e, quando devidamente processadas, exhibe comportamentos de superelasticidade e memória de forma. Ele oferece várias vantagens em relação a outras ligas com memória de forma (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni e Au-Cd), como a baixa anisotropia elástica, alta resistividade elétrica, e boa resistência à corrosão (KAUFFMAN; MAYO, 1996).

As características de superelasticidade e o efeito memória de forma estão intimamente ligadas as transformações de fase no estado sólido, também conhecida como transformação martensítica. A estrutura cristalina da liga de Ni-Ti á altas temperatura é estável, com uma rede cúbica B2 centrada, e denomina-se fase austenita. Já a martensítica é a fase de baixa temperatura e com uma estrutura cristalina monoclinica B19' (Figura 1) (MCCORMICK, 2006).

Figura 1. Microestrutura cristalina para a (a) martensítica e (b) austenita.



Fonte: (MCCORMICK, 2006)– Adaptado

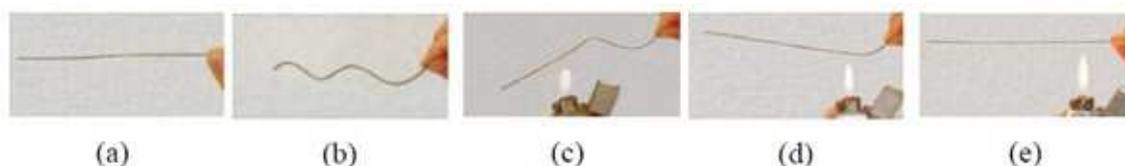
Temperatura inicial martensita (M_i), temperatura final martensita (M_f), temperatura inicial austenita (A_i) e temperatura final austenita (A_f) são os intervalos de temperaturas em que ocorrem as transformações de fase e resultam em um comportamento histerético durante o resfriamento e aquecimento (MCCORMICK, 2006).

De um modo geral, as duas fases da liga Ni-Ti apresentam propriedades distintas, tanto no módulo de elasticidade, quanto na resistência elétrica ou na condutividade térmica. Essas variações permitem diferenciar materiais austeníticos de materiais martensíticos (KAUFFMAN; MAYO, 1996).

2.1.1 Efeito de Memória De Forma

Ligas com efeito de memória de forma são um grupo de ligas metálicas que têm a capacidade de recuperar sua forma original após uma deformação aparentemente plástica, quando submetidas a um aumento de temperatura, como é mostrado na Figura 2.

Figura 2. Demonstração do EMF em um fio de uma liga Ni-Ti. O fio em sua forma reta (a); é deformado (b); e submetido a aquecimento (c) e (d); com sua forma inicial recuperada (e).

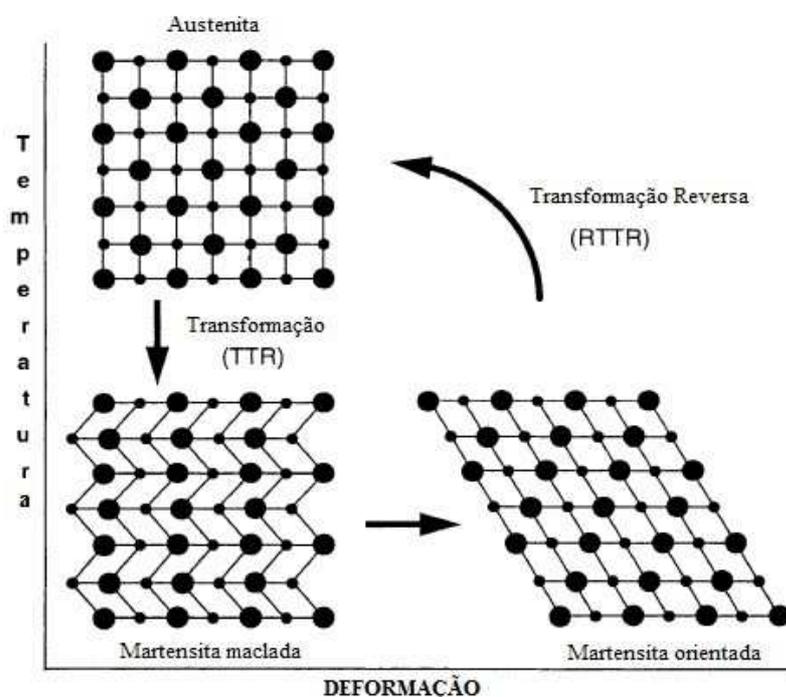


Fonte: (MAGELA, 2010)

Desta forma, as ligas com memória de forma (LMF) possuem a capacidade de recuperar a forma ou tamanho previamente definido quando submetidas a um ciclo termomecânico apropriado. Geralmente estes materiais podem ser facilmente deformados plasticamente a uma temperatura relativamente baixa (martensita) e, ao serem expostos a uma temperatura mais elevada (austenita), retomam a forma inicial (antes da deformação). Quando o EMF se manifesta somente durante o aquecimento diz-se que se trata de memória de forma simples. Se este efeito se manifestar também durante o resfriamento, diz-se que se trata de um efeito de memória de duas vias (FERNANDES, 2003).

Este EMF é observado através de um ciclo de transformações de fase: a transformação induzida na liga ocorre por um tipo de processo de cisalhamento, onde a tensão aplicada é induzida a uma direção preferencial (as maclas da martensita), em uma fase denominada de fase martensítica, o que dá origem a martensita não-orientada (maclada), formando a estrutura de uma rede hexagonal de forma compacta, como pode-se observar na Figura 3. Quase nenhuma alteração de forma macroscópica é detectável na transformação, a menos que haja aplicação de uma força externa. A forma martensita pode ser deformada facilmente, em uma única orientação, por um processo conhecido como martensita orientada (THOMPSON, 2000). Um posterior aquecimento da liga de memória de forma, em uma temperatura superior a A_f vai resultar em uma transformação de fase reversa (da martensita orientada para austenita) e vai levar a uma total recuperação da forma (DIMITRIS C. LAGOUDAS, 2008).

Figura 3. Representação esquemática da transformação martensítica e do efeito de memória de forma da liga de Ni-Ti.



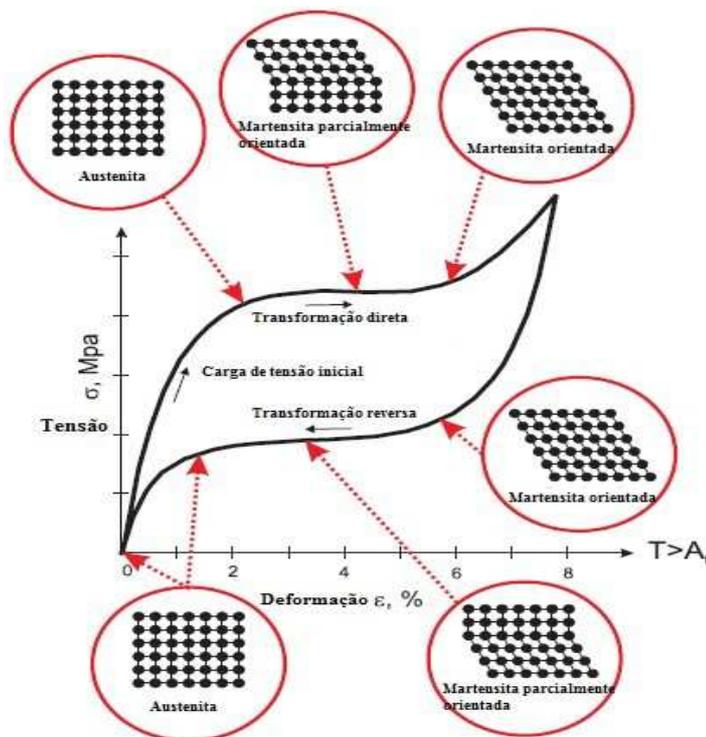
Fonte:(THOMPSON, 2000) - Adaptado

2.1.2 Efeito de Superelasticidade

O segundo meio de recuperação de forma na LMF é o efeito da superelasticidade. Este efeito ocorre a temperaturas superiores a A_f , onde a LMF se encontra na fase austenítica no início da aplicação de uma carga mecânica. Após esta carga, a austenita sofre uma deformação elástica típica, até que a tensão na qual a martensita torna-se estável é atingida. Neste ponto, a transformação de fase martensítica se inicia. Após a remoção da carga, a martensita orientada já não é estável e reverte para a sua fase austenita original, sob uma tensão mais baixa. A energia motriz da transformação inversa é a energia química livre entre as fases austenita e martensita. Para que o efeito superelástico venha a ocorrer, a tensão crítica deve estar acima da tensão necessária para que a martensita induzida pela carga se forme. Se isso não acontece, uma deformação permanente se forma (MCCORMICK, 2006). A Figura 4 a

seguir fornece uma representação esquemática da curva de tensão-deformação associadas com o efeito da superelasticidade.

Figura 4. Curva tensão-deformação típica do efeito de superelasticidade de uma LMF.



Fonte: (MCCORMICK, 2006) - Adaptado

2.2 Processos de Soldagem

As aplicabilidades que envolvem LMF têm tido um aumento significativo nas últimas décadas, e são encontradas em uma ampla variedade de setores industriais, como o aeroespacial e biomédico, em aplicações de sensoriamento e atuação. Devido às suas propriedades, as ligas de Ni-Ti são as mais utilizadas dentre as LMF, apesar de não possuírem uma boa maquinabilidade, fator que limita a pesquisa para desenvolver componentes mais complexos para novas aplicações. Assim, técnicas capazes de juntar estas ligas tornaram-se de grande importância, e precisam ser aprimoradas. Ao contrário de ligas comuns, as soldagens em LMF apresentam inúmeros desafios, devido ao fato das propriedades destas ligas serem fortemente dependentes da composição química. Assim, a solda exige que haja uma modificação mínima da composição da junta soldada, a fim de evitar alterações significativas das propriedades da liga (BARBOSA, 2014).

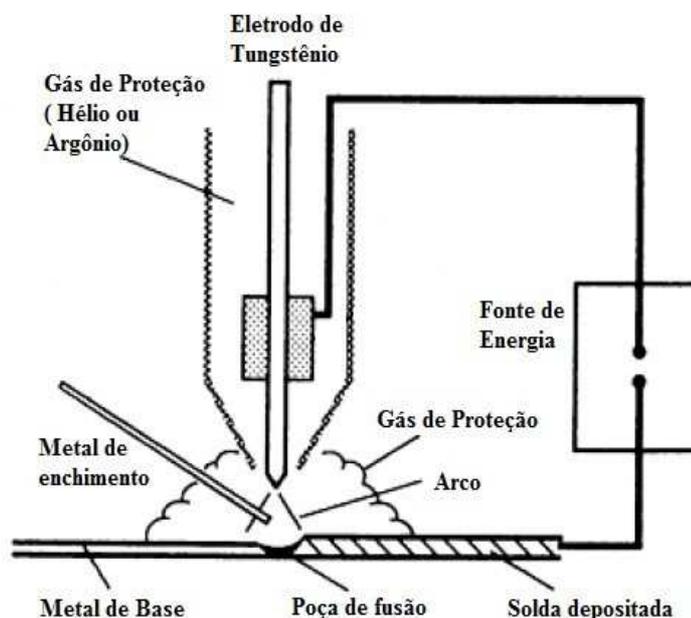
O processo de soldagem é caracterizado pela junção de metais por fusão, assegurando na junta soldada a continuidade das propriedades físicas, químicas e metalúrgicas.

Durante os últimos anos, vários processos destinados a unir ligas de Ni-Ti com semelhantes e dissemelhantes têm sido estudados, tais como fricção de soldagem, gás inerte de tungstênio de soldagem (TIG), soldagem plasma, brasagem e solda a laser (MIRSHEKARI et al., 2013). Dentre estes, o gás inerte de tungstênio de soldagem (TIG) é, geralmente, o método mais indicado, haja visto que diante de sua alta atividade química, ligas de titânio são fáceis de absorver gases nocivos e outros problemas, tais como baixas propriedades mecânicas e estrutura instável (BALASUBRAMANIAN; JAYABALAN; BALASUBRAMANIAN, 2008).

2.3 Soldagem TIG

O processo de soldagem TIG é utilizado quando uma boa aparência da solda e uma elevada qualidade da junta soldada são necessários. Neste processo, um arco elétrico é formado entre um eletrodo de tungstênio e o metal de base. A região de arco está protegida por um gás inerte, tal como argônio ou hélio, ou uma mistura dos dois. O eletrodo de tungstênio é aquecido a temperaturas suficientemente altas para a emissão dos elétrons necessários para o funcionamento do arco (MODENESI; APOLINÁRIO; PEREIRA, 2000). A figura 5 mostra o esquema da soldagem TIG.

Figura 5. Esquema para a soldagem TIG.



Fonte: (HANDBOOK, 1993)- Adaptado

Este processo pode ser feito com ou sem metal de enchimento (soldadura TIG autógena), esta última utilizada em peças de bordas finas, com superfícies polidas e livres de oxidação ou outro tipo de contaminante. A soldadura TIG autógena é amplamente utilizada na solda de precisão, onde é necessária boa qualidade, principalmente para soldar componentes finos de aço inoxidável, alumínio, magnésio ou de ligas de titânio, em que a oxidação tem de ser impedida (BARBOSA, 2014).

O processo de soldagem TIG pode ser operado em diferentes condições de funcionamento, no que diz respeito ao tipo de corrente. A corrente de soldagem está relacionada com a profundidade de penetração, velocidade de soldadura, velocidade de deposição e a qualidade da soldadura. Basicamente, existem apenas três opções de corrente de soldagem, que são: corrente contínua com eletrodo positivo, corrente contínua com eletrodo negativo ou corrente alternada (HANDBOOK, 1993).

2.3.1 Soldagem por pulsos TIG

A soldagem por pulsos TIG consiste num tipo de soldagem TIG que envolve a ciclagem da corrente elétrica a partir de um valor elevado até um valor reduzido, utilizando uma frequência regular selecionada. O valor elevado da corrente de pico geralmente é escolhido para que haja uma penetração adequada e controle do comprimento da junta soldada, enquanto o valor reduzido da corrente é fixado com o objetivo de se obter uma maior estabilidade no arco elétrico (AMORIM, 2014).

Fazendo uma comparação com o processo de soldagem TIG convencional, este mecanismo por pulsos TIG apresenta inúmeras vantagens, pois fornece energia de maneira eficiente para a fusão de um local de dimensões controladas em um curto período de tempo, produzindo uma junta com boas propriedades mecânicas, limitando o desperdício de calor e reduzindo as dimensões da zona afetada pelo calor (ZAC). A técnica já garantiu um conjunto de aplicações específicas, tais como na soldagem de passes de raiz em tubos, e na soldagem de chapas finas, onde é preciso extremo controle sobre a penetração da solda e taxas de resfriamento de maneira a proporcionar melhores propriedades termomecânicas a junta soldada (LUCAS, 1990).

2.4 Planejamento Experimental

O planejamento experimental corresponde a um conjunto de ensaios que são estabelecidos através de critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um certo processo ou sistema.

Mas, para que se atinja esse objetivo, se faz necessário determinar quais são as variáveis que se quer estudar, assim como fazer uma avaliação quantitativa da influência destas sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. Para fazer isso com o mínimo de experimentos possíveis, o pesquisador pode empregar planejamentos fatoriais completos. Além do benefício da redução do número de ensaios, sem prejuízo da qualidade dos resultados, o planejamento experimental ainda possibilita um estudo simultâneo de diversas variáveis, a determinação da confiabilidade dos resultados, bem como a elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

O planejamento fatorial experimental é indicado quando deseja-se estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência. Para cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas.

Para executar este planejamento fatorial é preciso determinar quais os fatores (variáveis independentes) e qual a resposta de interesse (variável dependente) para o sistema ou processo que se deseja estudar. Também é preciso definir que objetivo se quer alcançar com os experimentos, pois isto definirá qual tipo de planejamento será apropriado para se utilizar. Desse modo, o planejamento fatorial pode ser do tipo 2^k , 3^k , entre outros, que dependem do número de fatores (k) e dos níveis (base dos expoentes). Um planejamento fatorial em que as variáveis são estudadas em três níveis é chamado arranjo fatorial 3^k com k fatores. Estes níveis de cada fator podem ser denominados como baixo, intermediário e alto, e existe a possibilidade de adotar várias notações diferentes para representá-los. Uma possibilidade é a representação pelos dígitos 0 (Baixo), 1 (intermediário), e 2 (alto). Cada combinação de tratamento na concepção fatorial 3^k será denotado por dígitos k , onde o primeiro algarismo indica o nível de fator A, o segundo dígito indica o nível de fator B, ..., e o dígito de ordem k indica o nível de fator de K (MONTGOMERY, 2013).

No sistema fatorial 3^k , quando os fatores são quantitativos, geralmente denotam-se os níveis baixos, intermediários e altos por -1, 0 e +1, respectivamente. Isto facilita o ajustamento de um modelo de regressão que relaciona a resposta para os níveis dos fatores. O projeto mais simples do sistema 3^k é o 3^2 , que possui dois elementos, cada um em três níveis. Como existem $3^2 = 9$ combinações de tratamentos, há oito graus de liberdade entre estas combinações. Os principais efeitos A e B possuem dois graus de liberdade cada, e a interação AB tem quatro graus de liberdade. Se existirem n repetições, haverá $n3^2 - 1$ graus de liberdade totais e $3^2(n - 1)$ graus de liberdade para o erro (MONTGOMERY, 2013).

2.5 Tratamento Térmico

O tratamento térmico consiste em uma operação ou um conjunto de operações realizadas em materiais no estado sólido, onde há um aquecimento a temperaturas determinadas, com posterior patamar isotérmico e subsequente resfriamento controlado até a temperatura ambiente (CALLISTER, 1997).

A realização de tratamentos térmicos para alívio de tensões, podendo também ser chamados de tratamentos de recozimento intermediário (CALLISTER, 1997) ou envelhecimento (já que podem produzir precipitados na rede cristalina) é uma das maneiras comumente mais conhecidas e usadas para utilizar propriedades mecânicas em metais, e também nas LMF.

O recozimento consiste em um tratamento térmico que tem por objetivo o alívio de tensões internas, mas também a redução da resistência e aumento da ductilidade e tenacidade, ou ainda a produção de microestruturas específicas. Este tratamento ocorre em três estágios: aquecimento até a temperatura desejada, estabilização nesta temperatura e finalmente o resfriamento, geralmente até a temperatura ambiente. Para um recozimento intermediário a temperatura deve ser mais baixa que a de transformação eutetóide, que no caso das LMF Ni-Ti é de cerca de 630°C. Uma transformação eutetóide ocorre na decomposição de uma fase sólida em outras fases sólidas. A temperatura e o tempo a que o material é exposto tem bastante influência sobre o resultado do tratamento (CALLISTER, 1997).

Tratamentos térmicos com temperaturas na faixa de 450 a 550°C são utilizados em ligas de Ni-Ti para uma melhoria no efeito memória de forma e superelasticidade. As temperaturas menores que 300°C estão comumente associadas com os processos de modificações de superfície, e nas temperaturas acima de 700°C deseja-se fazer o recozimento do fio. A oxidação da superfície tem sido bastante utilizada nesses tratamentos térmicos com atmosfera controlada, principalmente com argônio para prevenir a liberação de íons Ni (SHABALOVSKAYA; ANDEREGG; HUMBEECK, VAN, 2008).

Santos (2006), realizou no seu estudo um tratamento térmico para alívio de tensões internas em diversas temperaturas com uma liga Ni-Ti comercial. As temperaturas utilizadas foram de 350, 450 e 550°C por 30 minutos. As transformações de fase foram analisadas pela técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimeter*), onde foi observado que o tratamento térmico realizado se mostrou eficaz no alívio de tensões e análises das fases envolvidas.

As Ligas de Ni-Ti ricas em Ni se decompõem durante o tratamento térmico de envelhecimento em uma sequência de compostos mais metaestáveis, Ni₄Ti₃, Ni₃Ti₂ e por último no composto estável Ni₃Ti. Esses precipitados aumentam a resistência da matriz de Ni-Ti, causando também alterações nas temperaturas de transformação da liga (DUERING, T.W.; ZADNO, 1990).

O tratamento térmico influencia, além da formação dos precipitados, o comportamento das ligas com relação às temperaturas de transição das fases austenita-martensita e também da transição da fase R. É possível utilizar o tratamento de envelhecimento para corrigir a temperatura de transformação, caso a composição inicial da liga esteja incorreta (WIGGERS, 2011).

2.6 Corrosão de Biomateriais

A Corrosão é um fenômeno que pode ser definido como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio em que se encontra. Essa deterioração provocada pela interação físico-química entre o material e o meio operacional produz alterações indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, muitas vezes tornando-o inadequado para uso (GENTIL, 2003).

Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, pode-se considerar os processos de corrosão como reações dos metais. O metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Portanto, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através da sua superfície, com formação de seus íons nos locais da superfície com características de potencial mais ativo ou anódico (menos nobre), com valor mais negativo e a redução de um espécime oxidante, presente no meio, nos locais da superfície do metal com características de potencial menos ativo ou catódico (mais nobre), com valor mais positivo. A região anódica de interesse, num processo de corrosão, é a oxidação do próprio metal e caracteriza a corrosão ou desgaste deste, sendo assim fonte de elétrons que são consumidos na área catódica (MCALARNEY, M. E., OSHIRO, M. A., MCALARNEY, 1996; OLEFJORD, I., HANSSON, 1993; ORDEN, VAN, 1985).

A degradação de implantes metálicos no interior do corpo humano é indesejável por duas principais razões: o processo de degradação pode prejudicar a integridade estrutural do implante e os produtos liberados no processo de degradação podem culminar em reações biológicas adversas no paciente implantado. A corrosão pode afetar uniformemente a superfície do implante (corrosão generalizada) ou pontualmente,

afetando regiões específicas onde o fluido corpóreo fica estagnado (corrosão em frestas) ou sítios aleatórios na superfície do metal (corrosão por pites). Além disso, a combinação do processo eletroquímico da corrosão e esforços mecânicos cíclicos pode acelerar a liberação de partículas e íons metálicos, levando à falha prematura do implante (GIORDANI, E. J., GUIMARÃES, V. A., PINTO, T. B., FERREIRA, 2003).

A corrosão de metais que ocorre na cavidade bucal é, principalmente, eletrolítica, devido à interação de duas ligas, que gera corrosão galvânica. Na Ortodontia, a análise da corrosão por pite em braquetes e fios é importante, e a corrosão por fenda ocorre em locais expostos a meios corrosivos (sob ligaduras elastoméricas). Também se observa corrosão devido ao atrito durante o deslizamento do fio metálico no braquete. Somam-se, ainda, flutuações de pH e temperatura, tensão cíclica, fadiga, flora intrabucal, biofilme e substâncias que entram em contato com as ligas e ácidos da saliva (ELIADES et al., 2004). Assim, a corrosão intrabucal é um processo complexo que depende de vários fatores, como a composição e estado termomecânico da liga, em combinação com a fabricação, acabamento da superfície e aspectos mecânicos em função do meio e estado sistêmico do hospedeiro (SCHMALZ; GARHAMMER, 2002).

Veldhuizen e colegas de trabalho relataram que uma melhor resistência à degradação química de passividade é encontrada para a liga de Ni-Ti em comparação com o aço inoxidável. As boas propriedades de corrosão em ligas de Ni-Ti e resposta biológica promissora pode ser atribuída à presença de uma camada de superfície à base de TiO₂, também chamado de filme de passivação (WEVER et al., 1998).

2.7 Passivação

Existem situações onde a velocidade de corrosão de um metal em determinado meio é cineticamente limitada. Este caráter aparentemente inerte ocorre quando o potencial do metal está deslocado do seu valor reversível. Assim, quando o potencial excede aquele que corresponde ao equilíbrio entre o metal e seu óxido, forma-se óxido ou hidróxido na superfície do metal. Dessa maneira, filmes com características especiais podem se formar na superfície metálica, diminuindo a velocidade de corrosão do metal. Nessa condição pode-se dizer que o metal está passivado.

De uma forma geral, as ligas metálicas passivas encontram-se protegidas por um filme de passivação formado na sua superfície, que lhes confere uma maior estabilidade. A passivação corresponde assim à formação de um filme fino superficial de óxidos, que

protege os metais e ligas de sofrerem corrosão. O filme de passivação apresenta a característica de se auto reparar, mesmo quando é danificado. No entanto, a proteção conferida pelos filmes de passivação pode ser falível em determinadas condições, em consequência da ocorrência de rutura local do filme de passivação, ficando o metal exposto ao meio externo e a condições potencialmente agressivas que conduzem à sua corrosão (CORREIA, 2009; PADILHA, 1997).

A perda de passivação pode ser originada por três mecanismos de rutura: mecânica, eletrônica ou iônica. Na rutura mecânica são causadas fendas no filme, que permitem a penetração do eletrólito e deste modo a possível ocorrência de processos de corrosão. Na rutura eletrônica alguns íons, presentes no eletrólito, podem agir como impurezas penetrando no filme e originando níveis de energia adicionais, que por ionização promovem a libertação de elétrons para a banda de condução do filme, levando à sua rutura. A rutura iônica ocorre normalmente em filmes finos e consiste na dissolução local do filme devido à adsorção de ânions agressivos na interface filme/eletrólito que promovem, por diferentes mecanismos, a rutura do filme (CORREIA, 2009; VELEVA et al., 2005).

2.8 Polarização

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio eletroquímico se estabelece um potencial de equilíbrio (E_e) característico dessa reação, através da dupla camada elétrica, onde a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução. No entanto se houver, por exemplo, a imposição de um potencial externo que altere este potencial, se diz então que o eletrodo está polarizado. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de *sobretensão* ou *sobrepotencial*, e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E , então:

$$\eta = E - E_e \quad (1)$$

Sendo η positivo diz-se que a polarização é anódica e serão criadas condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação, a qual procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente anódica (i_a). Se η for negativo a polarização é catódica, tem-se um suprimento de elétrons e a reação ocorre no sentido

de deposição catódica, com uma densidade de corrente catódica (i_c) (WOLYNEC, 2003).

Sendo o potencial inicial diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, como ocorre na corrosão, o valor é conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial misto. Igualmente, ao circular uma corrente pelo eletrodo, o potencial de corrosão sofrerá uma polarização (GENTIL, 2003).

A velocidade de corrosão de um material, em um determinado meio, é diretamente influenciada pela polarização, e esta não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta do eletrodo e da relação entre a área anódica e catódica. Os fenômenos de polarização proporcionam a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e fornecem um aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. Dentre os inúmeros métodos utilizados no estudo da corrosão, a polarização é fundamental. O método experimental consiste em produzir uma eletrólise, onde o eletrodo e o eletrólito são respectivamente o metal e o meio cuja interação é o objeto de estudo. O ensaio pode ser conduzido a potenciais de eletrodo controlados (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou então à corrente de eletrólise controlada (anotando-se os valores de potencial em função da corrente) (GENTIL, 2003).

2.9 Ensaio de Corrosão Eletroquímica

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, controle e investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataques corrosivos, além de se obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação). Existem vários métodos experimentais de ensaios eletroquímicos, dentre eles pode-se destacar a extrapolação das retas de Tafel, medida da resistência de polarização e impedância (WOLYNEC, 2003).

2.9.1 Extrapolação das Retas de Tafel

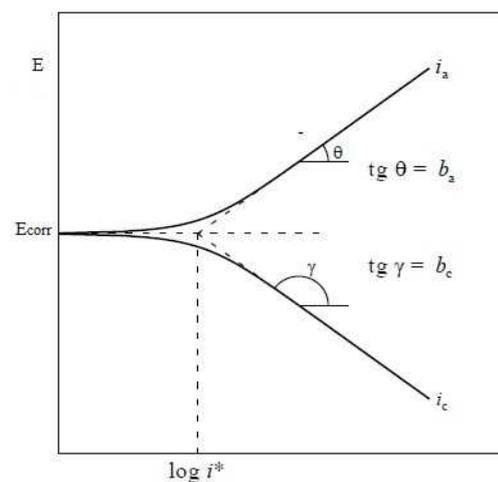
Através da dupla camada elétrica, nas condições de equilíbrio de um eletrodo se estabelece um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. No equilíbrio, a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução tendo a denominação especial densidade de corrente de troca, sendo este também um parâmetro que caracteriza a reação. Quando o sistema está em equilíbrio e, sendo imposto um potencial externo, a diferença de potencial através da dupla camada for alterada, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por η (WOLYNEC, 2003).

Sendo a corrente anódica igual à corrente de corrosão que circula no metal no potencial de corrosão (E_{corr}), o valor da corrente neste ponto será sempre zero, embora esteja ocorrendo um processo corrosivo e, portanto, nele circule uma corrente. Neste caso a corrente de corrosão só poderá ser determinada por métodos indiretos. Um método que pode ser aplicado está baseado na extrapolação das curvas de Tafel. A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico. A equação de Butler-Volmer constitui a equação da cinética de eletrodo, esta é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i . Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel (WOLYNEC, 2003),

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (2)$$

Pode-se representar graficamente a lei de Tafel em um diagrama E versus $\log i$ (Figura 6).

Figura 6. Representação gráfica da lei de Tafel.



Fonte: (WOLYNEC, 2003) - Adaptado

Partindo do potencial de corrosão, é iniciada a polarização catódica ou anódica, medindo-se a corrente característica para cada sobrepotencial. Ao avanço da polarização os fenômenos, catódico e anódico tornam-se independentes se aproximando das retas de Tafel. Extrapolando as retas de Tafel ao potencial de corrosão será obtida a corrente de corrosão.

2.9.2 Resistência de Polarização

Outra ferramenta de grande importância na avaliação da resistência à corrosão em metais tem sido a Resistência de Polarização Linear (R_p). O método de polarização

linear, inicialmente assim chamado recebe ultimamente o nome de método da resistência de polarização, por apresentar unidades de resistência (Ωm^2).

A resistência de polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato. O método galvanostático é experimentalmente mais simples e comercialmente mais utilizado devido à presença de dispositivos de monitoramento da resistência de polarização. O método potenciostático ou potenciodinâmico é mais aplicável para uso laboratorial, assim os procedimentos de ensaios podem ser bem controlados. A grande vantagem do método de polarização linear com relação ao método de extrapolação da reta de Tafel é que não se faz necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Dessa forma, o sistema ensaiado sofre uma menor perturbação, visto que as correntes envolvidas são bem menores e os problemas de queda ôhmica são menos acentuados (WOLYNEC, 2003).

2.9.3 Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica é um método caracterizado pela aplicação de uma corrente alternada com diferentes valores de frequência, aplicado num sistema constituído de uma interface eletrodo/solução, que origina um sinal alternado de corrente como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema.

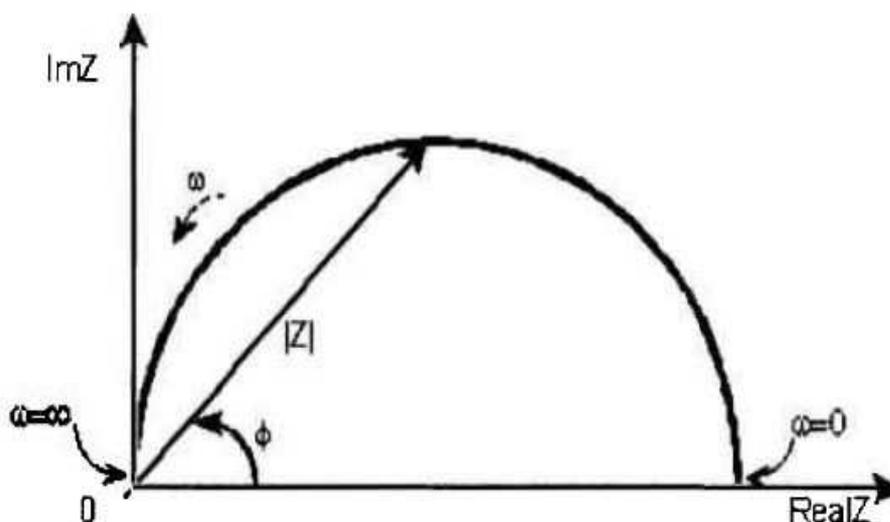
Este método possui diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, como: utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade; a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

A impedância de um sistema ou circuito representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) encontra ao percorrê-lo. Quando uma voltagem alternada for aplicada a um circuito, a corrente resultante pode ser

determinada utilizando a lei de Ohm ($V = IR$) através da substituição da resistência R pela reatância X de cada elemento passivo em questão (WOLYNEC, 2003).

O diagrama de Nyquist, também conhecido como *representação de Argand* ou *Cole-Cole*, é a forma mais utilizada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância. Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). A mudança de fase e amplitude são dependentes da frequência e os dados de impedância para uma determinada amostra são obtidos sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 MHz), produzindo assim o diagrama de Nyquist (ALTUBE et al., 2003).

Figura 7. Diagrama de Nyquist.

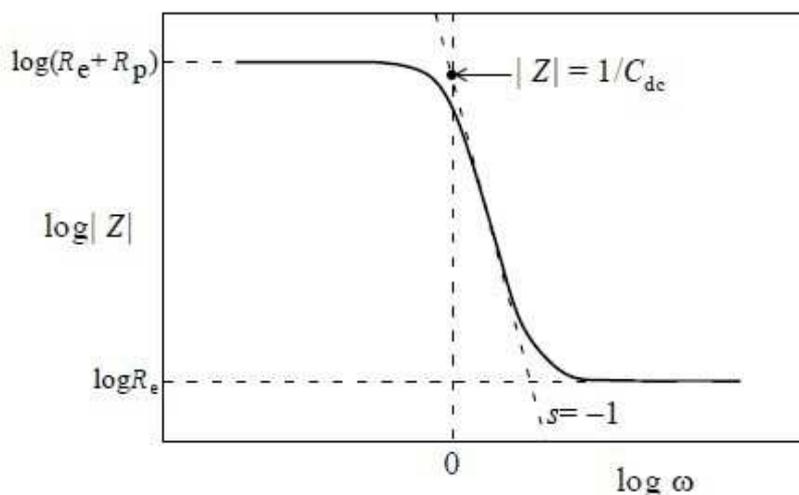


A impedância é atribuída ao $|Z|$, e ϕ será sempre o ângulo entre este vetor e o eixo X, onde $\phi = \arctg(Z)$. Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução

de corrente, significando que a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo do sistema de análise, será a mais baixa possível(ES-SALAH et al., 2004).

O diagrama de Bode (Figura 8) é outra forma de representação de dados de impedância, porém menos comum de se encontrar nos trabalhos técnicos. Este diagrama consiste em um plano de eixos ortogonais, nos quais se tem no eixo das ordenadas o logaritmo da impedância ($\log [Z]$) em ohms (Ω), e no eixo das abscissas tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log \omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas através do logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz (WOLYNEC, 2003).

Figura 8. Diagrama de Bode representando a impedância de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.



Fonte:(WOLYNEC, 2003)

2.10 Caracterização dos fios

2.10.1 Microscopia

A microscopia é utilizada como uma técnica de caracterização de materiais. De um modo geral, as técnicas de microscopia têm como objetivo a obtenção de imagens ampliadas dos objetos e sistemas observados, que nos permitam distinguir detalhes não revelados a olho nu. Tanto os microscópios quanto os olhos humanos podem observar objetos até um certo limite de detalhes. A partir deste limite, denominado resolução, teremos uma “ampliação vazia”. Portanto, nenhum equipamento de microscopia poderá cobrir todas as escalas de observação, na faixa de macroestrutura até nanoestrutura.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. A energia, função do comprimento de onda de um elétron, pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, 50 kV, elétrons de comprimento de onda extremamente curto ($\lambda=0,005 \text{ \AA}$) e, portanto, de poder de resolução potencialmente alto como uma fonte de iluminação, podem ser produzidos. Além disto, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, são capazes de formar imagens. Eles possuem, portanto, características

necessárias a um microscópio de alta resolução (DEDAVID, BERENICE ANINA., GOMES, CARMEM ISSE., MACHADO, 2007).

Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Caracteriza-se, assim, como um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos, alcançando uma alta resolução de imagem quando as amostras são observadas (DEDAVID, BERENICE ANINA., GOMES, CARMEM ISSE., MACHADO, 2007).

2.10.2 Energia Dispersiva de Raios – X

Um outro aspecto importante na caracterização de materiais é a determinação de sua composição química. Os equipamentos de MEV acompanhados com detectores de energia dispersiva de raios-x (Energy Dispersive x-ray Spectrometer - EDS ou EDX) são de fundamental importância na determinação da composição dos minérios.

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-x característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-x característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Espectros de raios-x podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra (DEDAVID, BERENICE ANINA., GOMES, CARMEM ISSE., MACHADO, 2007).

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem um raio neste domínio energético. É importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar. O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização petrográfica nas geociências. Enquanto o MEV

proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas), o EDX permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais (DEDAVID, BERENICE ANINA., GOMES, CARMEM ISSE., MACHADO, 2007).

3.2 Metodologia

3.2.1 *Microssoldagem TIG: Equipamentos e Parâmetros*

A microssoldagem por pulsos TIG foi o processo utilizado para a união dos fios Ni-Ti superelástico com Ni-Ti termoativado. Primeiramente, antes do início da soldagem, foi realizada a preparação das amostras de fios de Ni-Ti, com a seguinte sequência: (I) corte dos fios em um tamanho padrão de 2,5 cm, (II) polimento das extremidades dos fios com um esmeril, (III) acabamento final utilizando lixamento em lixas de 1200 mesh.

A microssoldadora PUK U4, da marca LAMPERT, foi o equipamento escolhido para a soldagem dos fios de Ni-Ti. Essa máquina possui dois tipos de parâmetros: tempo de pulso (dada em μs) e potência do pulso (dada em porcentagem), os quais existe uma variação de 01-30 para o tempo e de 01-100 para a potência. A Figura 10 mostra a microssoldadora utilizada.

Figura 10. Microssoldadora PUK U4.



Fonte: Autora

Para este trabalho, os parâmetros utilizados na microssoldadora PUK U4 foram de 4 μ s para o tempo de pulso e de 26% para a potência do pulso. Estes parâmetros foram definidos através de testes aleatórios, dentre os intervalos de variação dados pelo equipamento, até se obter uma solda de boa qualidade. Um eletrodo de Tungstênio de 1 mm de diâmetro foi usado de maneira a permitir a formação do arco elétrico característico ao processo de soldagem TIG. Durante as soldagens foi utilizado o gás argônio comercial como atmosfera de proteção da poça de fusão. Esse processo de soldagem é autógeno, sem o uso de metal de adição.

3.2.2 Tratamento Térmico

Para a realização dos tratamentos térmicos dos fios soldados de Ni-Ti superelástico com Ni-Ti termoativado, foi utilizado um forno resistivo para tratamentos térmicos da marca EDG, modelo F3000 10p. Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio.

A fim de se investigar a variação da temperatura e do tempo de tratamento e, para avaliar os efeitos destas duas variáveis simultaneamente, foi usado um planejamento fatorial. O modelo fatorial escolhido para este trabalho foi de 3² mais adição de 1 ponto central. As temperaturas de patamar variaram de 350 a 550°C, e o tempo de permanência nestas temperaturas variou de 20 a 60 minutos. A matriz de planejamento é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1- Matriz de planejamento experimental utilizada.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)
1	350 (-1)	20 (-1)
2	350 (-1)	40 (0)
3	350 (-1)	60 (+1)
4	450 (0)	20 (-1)
5	450 (0)	40 (0)
6	450 (0)	60 (+1)
7	550 (+1)	20 (-1)
8	550 (+1)	40 (0)
9	550 (+1)	60 (+1)
10	450 (0)	40 (0)

O procedimento consistiu na inserção da amostra 1 no forno desligado, em seguida ligou-se o forno na temperatura de tratamento inicial, 350°C, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min, com manutenção da temperatura por 20 minutos e posterior resfriamento da amostra dentro do forno. As outras nove amostras seguiram o mesmo procedimento, havendo a mudança apenas das temperaturas e do tempo, de acordo com o planejamento já mencionado. A Figura 11 mostra o forno resistivo.

Figura 11. Forno resistivo EDG.



Fonte: Autora

3.2.3 Análise Térmica

As transformações de fase dos fios de Ni-Ti microsoldados, na forma bruta e tratados termicamente, foram obtidas e analisadas a partir de ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), utilizando o calorímetro da marca TA Instruments, modelo Q20. Amostras com uma massa média de 4,58 mg do metal fundido na

soldagem foram submetidas a uma varredura na faixa de temperatura de -60 °C até 100 °C com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min.

As temperaturas de transformação de fase foram calculadas através do traçado das tangentes aos picos das curvas características obtidas no DSC, assim como as áreas internas aos picos de transformação de fase foram integradas para obtenção das entalpias de transformação. A histerese térmica foi obtida pela diferença entre as temperaturas de pico de transformação. Para uma melhor precisão, estas propriedades foram traçadas utilizando o próprio programa do equipamento DSC Q20, o Universal Analysis®.

3.2.4 Ensaios de Corrosão

Os fios microsoldados foram caracterizados quanto à resistência à corrosão. Para realização dos ensaios de corrosão, utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: o eletrodo de calomelano saturado foi utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de platina em forma de espiral como eletrodo auxiliar e como eletrodo de trabalho foram utilizados os fios de Ni-Ti microsoldados, na forma bruta e tratados termicamente.

Como eletrólito foi utilizada uma solução artificial da saliva humana, elaborada de acordo com a norma ASTM F2129-08. As concentrações dos reagentes, bem como o pH encontram-se na Tabela 2. A célula eletroquímica foi isolada com uma gaiola de Faraday para proteger as medidas de corrosão de qualquer perturbação externa que causasse ruído.

Tabela 2 - Composição da solução eletrolítica utilizada nos ensaios de corrosão.

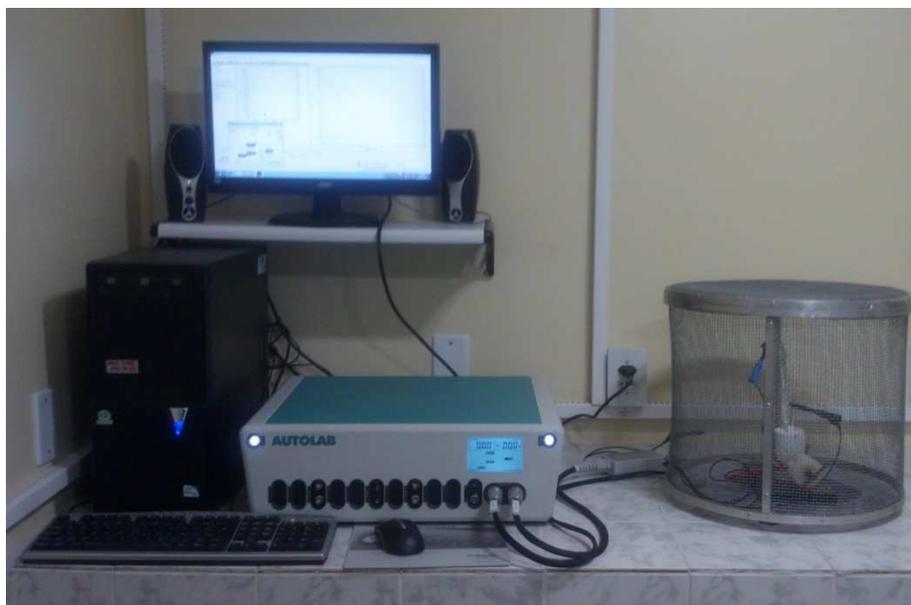
Solução	NaCl (g/L)	KCl (g/L)	CaCl ₂ (g/L)	NaHCO ₃ (g/L)	pH
Saliva Artificial	0,58	1,10	1,15	0,2	7,4

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinar os potenciais de corrosão e resistência de polarização dos fios em meios corrosivos que simulam a saliva humana. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 0,01 V/s, através de um potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 30 conectado a um computador pelo software NOVA 1.9 (Figura 12).

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados no mesmo equipamento utilizado para a polarização potenciodinâmica, com um intervalo de frequência de 100.000Hz a 0,01Hz e amplitude de 0,01V. Os dados de entrada utilizados nesta análise consistiram nos potenciais de circuito aberto que foram obtidos com 60 minutos de duração.

O procedimento adotado consistiu em ensaios de imersão contínua da área interna da célula, na solução corrosiva já mencionada, sob efeito da polarização nos potenciais selecionados. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram conduzidos a temperatura ambiente.

Figura 12- Estrutura de equipamentos necessária para os ensaios de corrosão.



Fonte: Autora

3.2.5 Análise da Superfície da Solda

O estudo superficial das estruturas das juntas dos fios microsoldados foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Tescan, modelo Vega3 XM, ilustrado na Figura 13.

Figura 13- Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega3 XM.



Fonte: Autora

3.2.6 Composição Química

Para analisar possíveis alterações de composição química na região soldada, ensaios de composição foram feitos utilizando um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) digital da Oxford, que é um acessório acoplado no microscópio Tescan, modelo Vega3 XM apresentado na Figura 12. Esta técnica permite a identificação dos elementos químicos presentes nas juntas soldadas de Ni-Ti superelástico com Ni-Ti termoativado, através de análises por área, pontual e em linha.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

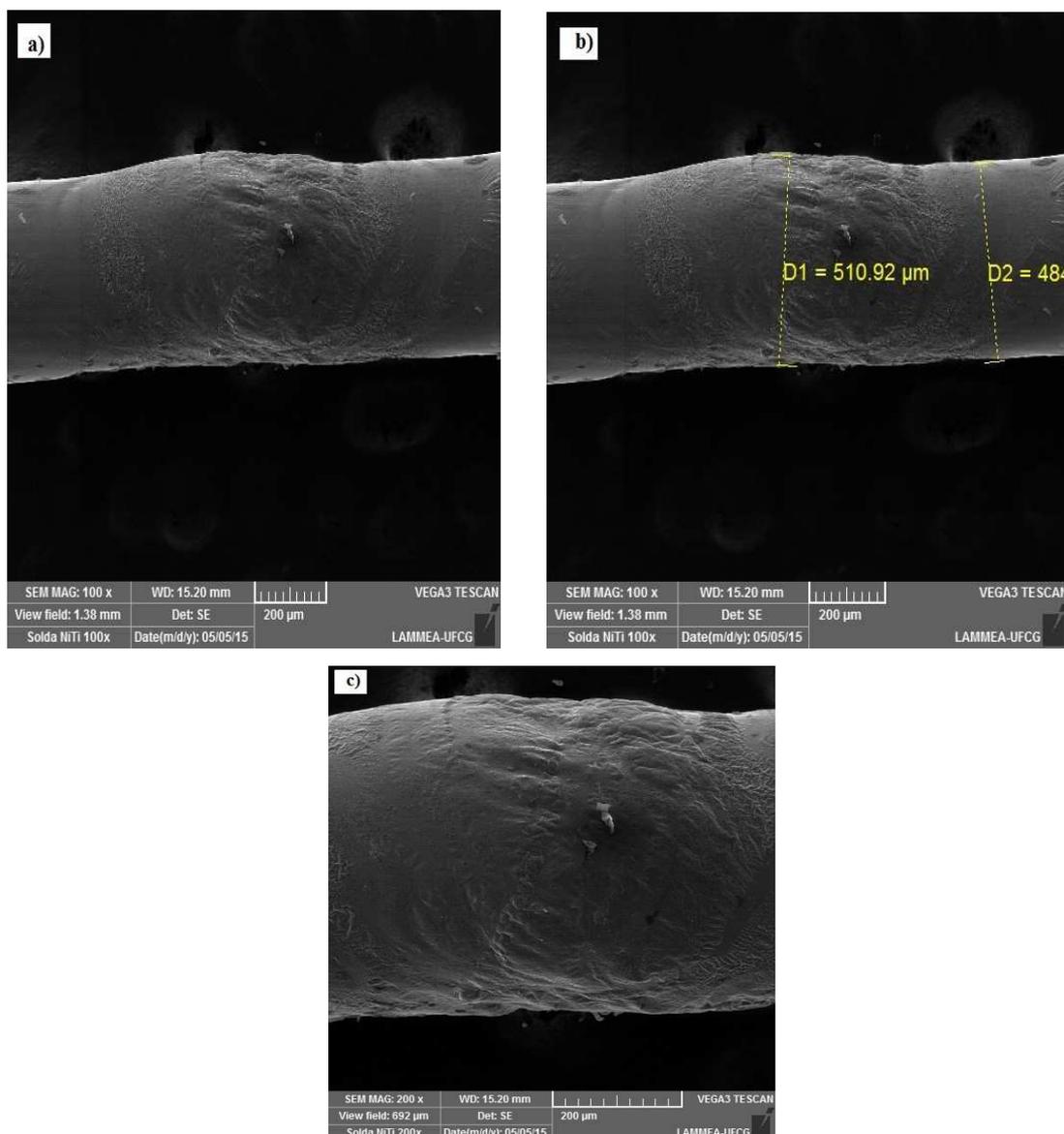
Os resultados obtidos para os fios microssoldados com e sem tratamento térmico serão apresentados e discutidos. Através de imagens e da composição química foi feito um estudo da microestrutura da região soldada, com o objetivo de analisar se o tipo de soldagem utilizada no processo foi eficaz. Seguidamente, foi feita a análise da corrosão em função do tratamento térmico aplicado, feito através de um planejamento fatorial.

4.1 Análise da Superfície da Solda

4.1.1 Análise da junta soldada sem tratamento térmico

A análise da superfície da solda é de grande importância para o estudo da soldagem, pois através dela é possível a observação de trincas ou falhas, fatores que indicarão se o processo de soldagem utilizado é ou não recomendado para determinado material. No presente trabalho, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar as mudanças na morfologia da região soldada. Nas Figuras 14 a e b é possível perceber que o tipo de soldagem utilizada neste trabalho (soldagem por pulsos TIG) é ideal para fios com diâmetros pequenos, pois quase não houve aumento de espessura no cordão da solda. Na Figura 14 c visualiza-se a imagem do centro da região da solda, onde é possível observar precipitados resultantes do rápido resfriamento após o processo de fusão. A literatura mostra que na análise microscópica da junta soldada de fios de Ni-Ti há a formação de uma estrutura dendrítica no centro da solda, que é resultante do rápido resfriamento após o processo de fusão (CHAN; MAN, 2011).

Figura 14- Microscopia Eletrônica de Varredura da junta soldada; a) 100x, b) 100x e c) 200x.



A composição química foi feita através de ensaios de EDS, onde três regiões do fio foram analisadas pontualmente: a região não soldada 1, caracterizada pelo fio Ni-Ti superelástico, região não soldada 2, caracterizada pelo fio Ni-Ti termoativado, e a região da solda. Estas regiões estão representadas nas Figuras 15, 16 e 17, respectivamente, em conjunto com seus espectros de energia.

Figura 15. Imagem da região não soldada 1 do fio de Ni-Ti e seu espectro de energia.

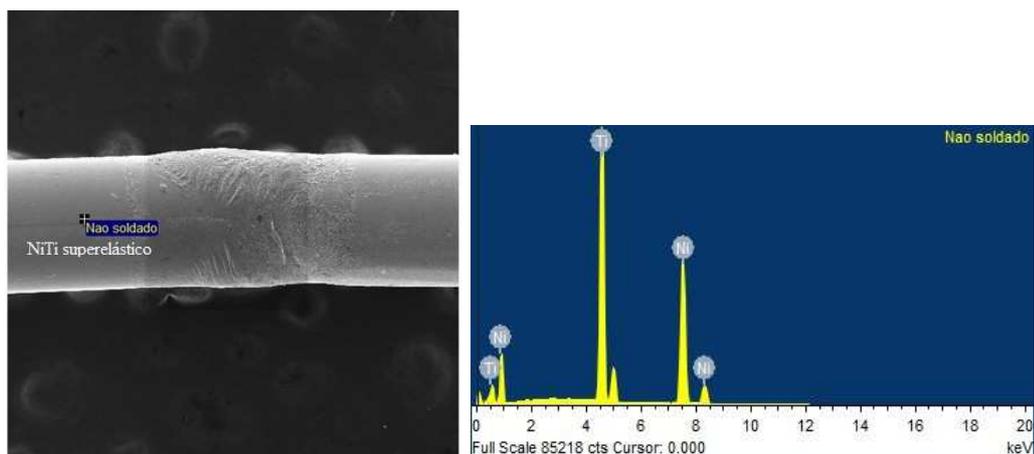


Figura 16. Imagem da região não soldada 2 do fio de Ni-Ti e seu espectro de energia.

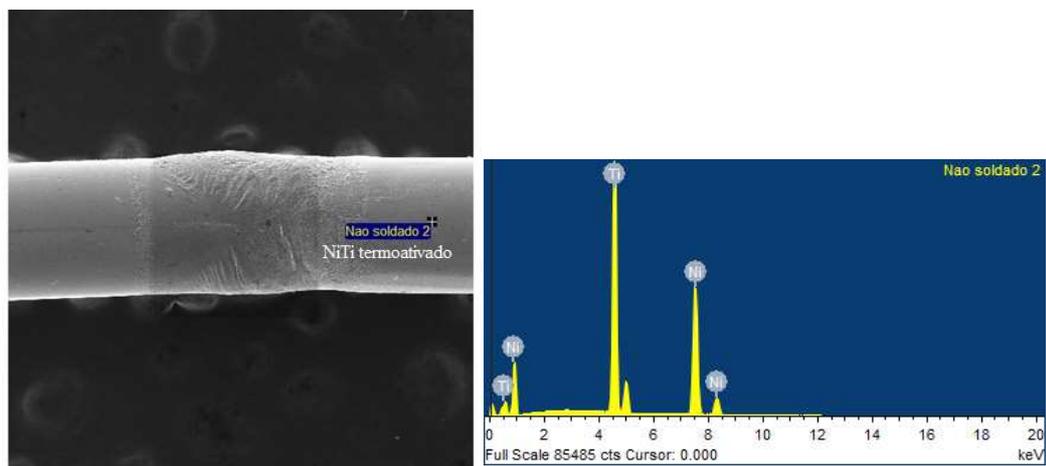
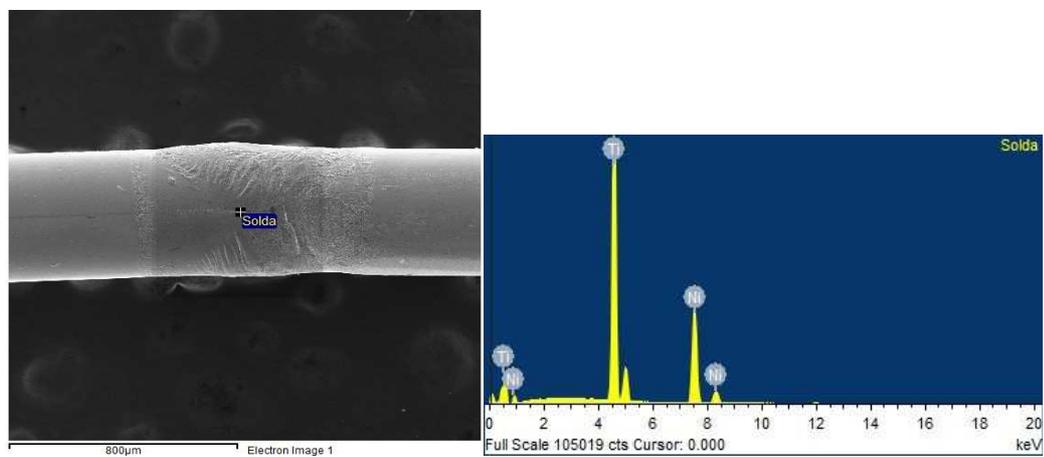


Figura 17. Imagem da região de solda do fio de Ni-Ti e seu espectro de energia.



As composições em porcentagem de massa que foram obtidas nestes ensaios encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química das diferentes regiões do fio soldado.

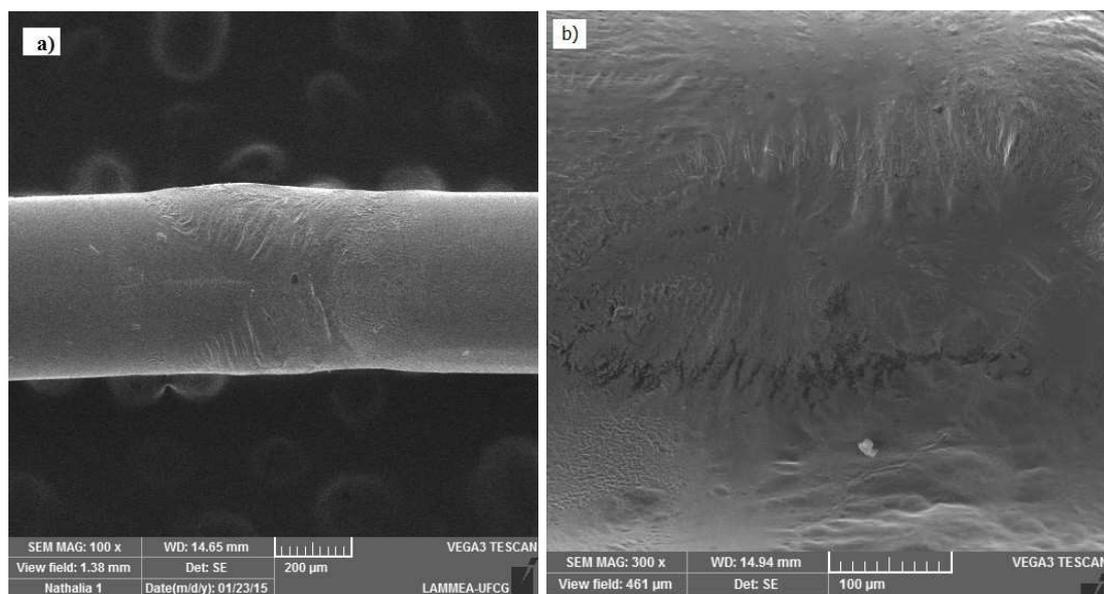
Região	Ni (wt. %)	Ti (wt. %)
Fio de Ni-Ti superelástico	54,95	45,05
Fio de Ni-Ti termoativado	54,58	45,42
Solda	45,13	54,87

Os resultados de composição química mostram que a composição dos fios de Ni-Ti superelástico e termoativado são praticamente a mesma. Percebe-se também que na região soldada há uma diminuição da composição de níquel e aumento da composição de titânio, em comparação ao fio íntegro de Ni-Ti. Esta diminuição de níquel observada pode ser devido à volatilização deste elemento sob um processo de soldagem de alta temperatura. Esta redução é esperada, uma vez que o níquel tem uma taxa de evaporação superior ao titânio (GALE, WILLIAM F., TOTEMEIER, 2003).

4.1.2 Análise da junta soldada com tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado seguindo um planejamento fatorial experimental 3^2 com mais um ponto central, totalizando 10 experimentos. Todas as amostras tratadas termicamente foram analisadas em ensaios no MEV e, como apresentaram características semelhantes, o ensaio 3 com menor temperatura (350 °C) e maior tempo (60 min) foi o escolhido para representar todos os resultados da matriz. A Figura 18 mostra as imagens com resolução de 100 e 300 vezes.

Figura 18- Imagens de MEV da junta soldada de Ni-Ti superelástico/Ni-Ti termoativado com tratamento térmico pós-soldagem a 350°C por 60 minutos. a) 100x b) 300x



Comparando estas com as imagens da junta soldada sem tratamento térmico (Figura 14) fica nítido uma melhora na superfície do fio, onde os precipitados formados na superfície, resultantes do rápido resfriamento após o processo de fusão, estão mais amenos. Pode-se dizer que houve um alívio de tensões na microestrutura, resultado esperado depois de um tratamento térmico (CALLISTER, 1997).

A análise da composição química (EDS) também foi realizada para os fios com tratamento térmico pós-soldagem, seguindo a mesma metodologia utilizada para o fio sem tratamento térmico, sendo analisada pontualmente a região não soldada, caracterizada apenas pelo fio de Ni-Ti, e a região no ponto de solda. As composições em porcentagem de massa resultantes que foram obtidas nestes ensaios encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química das diferentes regiões do fio soldado pós tratamento térmico.

Experimento	Região	Ni (wt. %)	Ti (wt. %)
1	Fio de Ni-Ti	53,68	46,32
	Solda	36,47	63,53
2	Fio de Ni-Ti	52,90	47,10
	Solda	36,51	63,49
3	Fio de Ni-Ti	54,70	45,30
	Solda	37,62	62,38
4	Fio de Ni-Ti	54,62	45,38
	Solda	43,64	56,36
5	Fio de Ni-Ti	53,82	46,18
	Solda	30,76	69,24
6	Fio de Ni-Ti	54,81	45,19
	Solda	38,37	61,63
7	Fio de Ni-Ti	53,41	46,59
	Solda	37,61	62,39
8	Fio de Ni-Ti	52,17	47,83
	Solda	37,79	62,21
9	Fio de Ni-Ti	50,97	49,03
	Solda	31,03	68,97
10	Fio de Ni-Ti	53,45	46,55
	Solda	37,22	62,78

Observando os resultados encontrados, verifica-se que na região soldada também houve uma diminuição da composição de níquel e aumento da composição de titânio, em comparação ao fio sem solda de Ni-Ti, fenômeno já observado na análise de EDS sem tratamento térmico (Tabela 3). Porém, a porcentagem em massa de Ti na junta soldada pós tratamento térmico foi um pouco maior que a porcentagem do mesmo sem tratamento térmico, evidenciando que o tratamento térmico tem influência sobre a variação da composição química do cordão de solda.

A precipitação de partículas de Ni_4Ti_3 provoca uma diminuição local de Ni na matriz de Ni-Ti (YEUNG et al., 2004; HORNBOGEN; MERTINGER; WURZEL, 2001). Assim, essa precipitação após o tratamento térmico aumenta a proporção de Ti / Ni na matriz, enriquecendo a superfície do filme passivo com maior quantidade de Ti. Este enriquecimento de Ti na película da superfície passiva é benéfico para a formação de uma proteção de TiO_2 na camada externa (MAN; CUI; YUE, 2001). Este comportamento influencia na melhor resistência à corrosão da junta soldada tratada termicamente.

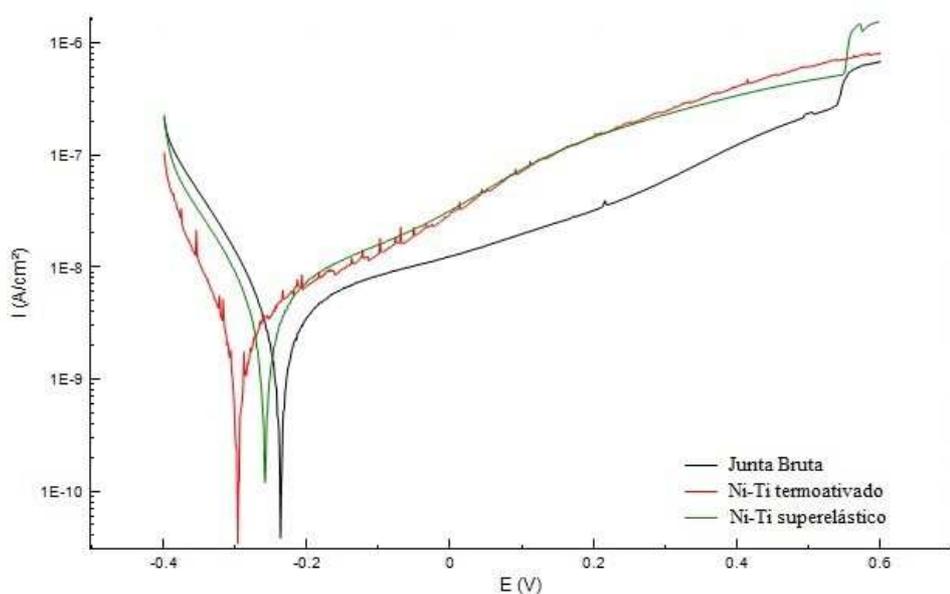
4.2 Análise da Resistência à Corrosão

Foram realizados ensaios de corrosão dos fios íntegros e da junta soldada sem tratamento térmico, assim como na matriz experimental do tratamento térmico. Através das técnicas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi possível o estudo e determinação das condições ótimas para o tratamento térmico que produzisse uma junta soldada com a maior resistência ao ataque corrosivo.

4.2.1 Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

De início, os testes corrosivos foram realizados com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão dos fios íntegros sem solda e do fio soldado (junta bruta), para analisar se a região da solda é ou não mais suscetível à corrosão. Os ensaios foram realizados em um eletrólito que simula a saliva humana, e estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear dos fios Ni-Ti superelástico, Ni-Ti termoativado e da junta bruta, obtidas em eletrólito que simula a saliva humana.



Fazendo uma análise das curvas de polarização obtidas dos três fios mencionados acima, pôde-se perceber que o fio soldado (junta bruta) mostrou-se mais resistente à corrosão, apresentando o potencial mais positivo. Os parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização, que se encontram listados na Tabela 5, confirmam a observação mencionada anteriormente.

Esse comportamento pode ser explicado pela formação de um filme passivo sobre a superfície, composto predominantemente de uma camada de óxido de titânio (TiO_2) (YAN; YANG; LIU, 2007). Esta camada de óxido aumenta a estabilidade da camada superficial, protegendo o material da corrosão e cria uma barreira física e química contra oxidação de Ni através da modificação das vias de oxidação do Ni (CISSÉ et al., 2002).

Tabela 5. Parâmetros eletroquímicos dos fios Ni-Ti superelástico, Ni-Ti termoativado e da junta bruta, extraídos das curvas de polarização.

Fios	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA)	R_p ($M\Omega$)
Ni-Ti superelástico em Saliva	-259,4	2,64700	8,61060
Ni-Ti termoativado em Saliva	-297,1	3,61970	11,3750
Junta Bruta Saliva	-237,7	4,73390	11,7960

4.2.1.1 Análise da corrosão sob planejamento experimental.

O estudo dos resultados de corrosão da junta soldada Ni-Ti superelástico/ Ni-Ti termoativado com tratamento térmico pós-soldagem foi realizado através de recursos estatísticos. Foi utilizado o programa “Statística” versão 8.0 para o tratamento dos dados do planejamento fatorial 3^2 com adição do ponto central. O tempo e a temperatura do tratamento térmico foram as variáveis analisadas, e como respostas foram obtidos os parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização: potencial de corrosão (E_{Corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{Corr}) e resistência a polarização (R_p). Os níveis reais e codificados para cada variável, bem como os respectivos parâmetros para os ensaios de corrosão estão na Tabela 6.

Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 3² para a junta soldada Ni-Ti superelástico/Ni-Ti termoativado com tratamento térmico.

Exp.	Temperatura Real (°C)	Temperatura Codificada	Tempo Real (min)	Tempo Codificado	E _{Corr} (V)	j _{Corr} (nA/cm ²)	R _p (MΩ)
1	350	-1	20	-1	-30,085	2,484	24,044
2	350	-1	40	0	-204,53	1,060	24,758
3	350	-1	60	+1	-166,06	8,625	6,863
4	450	0	20	-1	-305,64	5,975	7,416
5	450	0	40	0	-330,88	2,414	13,628
6	450	0	60	+1	-365,91	6,752	5,989
7	550	+1	20	-1	-390,83	11,491	4,107
8	550	+1	40	0	-343,48	4,481	6,492
9	550	+1	60	+1	-289,49	5,674	7,991
10	450	0	40	0	-321,23	1,011	19,083

Foi possível estabelecer um modelo de segunda ordem, através de interações lineares x quadráticas, para o potencial de corrosão (Equação 3), e também modelos de segunda ordem para a densidade de corrente de corrosão (Equação 4) e para resistência a polarização (Equação 5) com interações lineares x lineares, onde T é a temperatura do tratamento térmico, t é o tempo de permanência da amostra na temperatura determinada e Tt é a interação entre a temperatura e o tempo, tendo como resposta o efeito das variáveis de entrada no potencial de corrosão (E_{Corr}), densidade de corrente de corrosão j_{Corr} e na resistência a polarização R_p.

$$E_{corr} = -269,119 - 103,855T - 47,562T^2 - 15,818t - 16,677t^2 + 59,330Tt + 25,785Tt^2 + 10,738T^2t + 16,1 \quad (3)$$

$$j_{corr} = 5,350 + 1,579T - 0,428T^2 + 0,183t - 2,224t^2 - 2,989Tt \quad (4)$$

$$R_p = 11,709 - 6,178T - 1,000T^2 - 2,453t + 3,460t^2 + 5,266Tt \quad (5)$$

O ajuste dos modelos obtidos foi apresentado pelo coeficiente de regressão (R²), sendo igual a 0,99 para o potencial de corrosão, 0,98 para a densidade de corrente de corrosão e 0,88 para a resistência a polarização. De acordo com Barros Neto et al., quanto mais próximo da unidade se encontrar o valor de R², melhor terá sido o ajuste do

modelo. Sendo assim, um modelo de segunda ordem representa bem a relação entre os efeitos e a resposta para os resultados em questão. Entretanto, para confirmar se o modelo proposto possui significância estatística, deve-se fazer uma análise de variância (ANOVA).

A análise de variância (ANOVA) foi realizada com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$. Os resultados estão listados nas Tabelas 7, 8 e 9, que representam as respostas do potencial de corrosão (E_{Corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{Corr}) e da resistência a polarização (R_p), respectivamente.

Tabela 7 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão E_{Corr} .

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Tempo L	56172,9	1	64715,17	1389,89	0,01707
				3	2
Tempo Q	20010,9	1	20359,01	437,252	0,03042
					2
Temperatura L	1182,1	1	1501,32	32,244	0,11097
					5
Temperatura Q	7964,5	1	2503,00	53,757	0,08629
					6
Tempo (L) x Temperatura (L)	837,3	1	14080,20	302,402	0,03656
					9
Tempo (L) x Temperatura (Q)	1631,1	1	3545,95	76,157	0,07263
					3
Tempo (Q) x Temperatura (L)	9002,1	1	614,90	13,206	0,17095
					1
Tempo (Q) x Temperatura (Q)	2447,9	1	2385,40	51,231	0,08837
					1
Erro	300,4	1	46,56	-	-
Soma Quadrática Total	111489,2	9	-	-	-

Tabela 8 - Resultados da ANOVA para a densidade de corrente de corrosão jCorr.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Temperatura L	14,9667	1	14,96671	48,5421	0,00223
Temperatura Q	1,7116	1	1,71160	5,5513	1 0,07799
Tempo L	0,2021	1	0,20211	0,6555	2 0,46356
Tempo Q	46,1834	1	46,18344	149,788	4 0,00025
Temperatura (L) x Tempo (L)	35,7520	1	35,75203	5 115,955	6 0,00042
Erro	1,2333	4	0,30832	9	2 -
Soma Quadrática Total	104,4659	9	-	-	-

Tabela 9 - Resultados da ANOVA para a resistência a polarização (Rp).

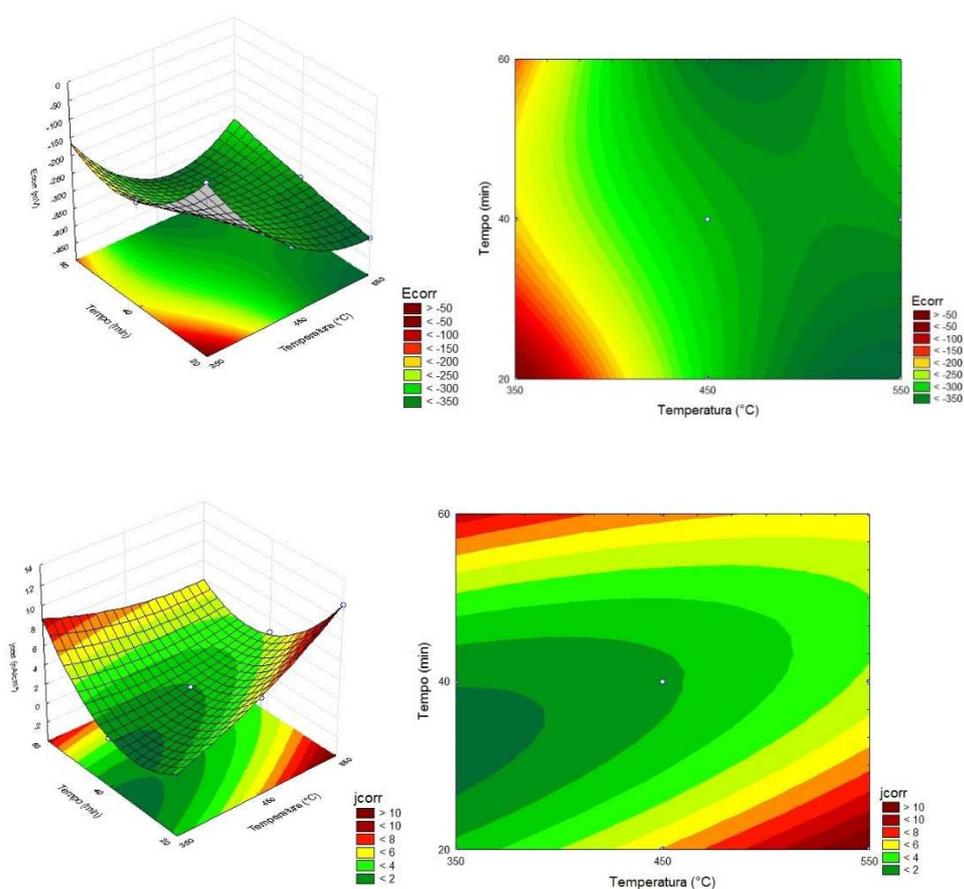
Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Temperatura L	229,0753	1	229,0753	14,4988	0,01897
Temperatura Q	9,3395	1	9,3395	1 0,59112	7 0,48486
Tempo L	36,1307	1	36,1307	2,28681	7 0,20501
Tempo Q	111,7945	1	111,7945	7,07578	8 0,05638
Temperatura (L) x	110,9336	1	110,9336	7,02129	8 0,05699
					5

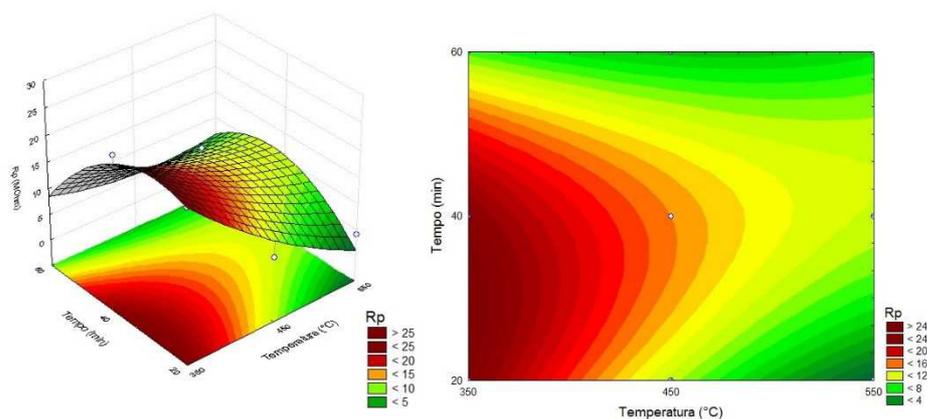
Tempo (L)					
Erro	63,1984	4	15,7996	-	-
Soma					
Quadrática	552,8543	9	-	-	-
Total					

Os dados apresentados na Tabela 7, 8 e 9 mostram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para $p < 0,05$.

Através do programa “Statística” versão 8.0 também foram gerados gráficos de superfície de resposta e os mesmos estão apresentados na Figura 20. O potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência a polarização, respectivamente, foram analisados com relação ao tempo e a temperatura do tratamento térmico.

Figura 20 - Gráficos de superfície de resposta do potencial de corrosão, densidade de corrosão e resistência a polarização respectivamente. Visualização em 3D e 2D.





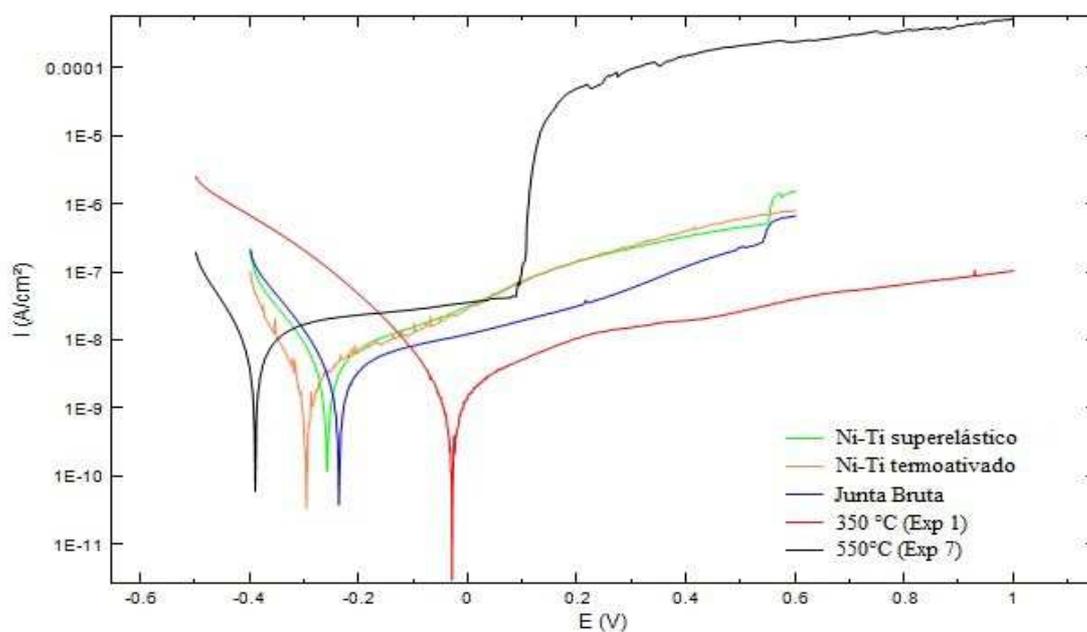
O efeito da temperatura foi investigado na faixa de 350 a 550 °C, como observado nos gráficos de superfície de resposta da Figura 20. Para este efeito os melhores resultados para o potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência a polarização se encontram na região da menor temperatura (350 °C). O tratamento térmico para alívio de tensões igual a 350 °C resulta na precipitação de partículas Ni_4Ti_3 na zona de solda, produzindo um aumento da camada dos óxidos TiO_2 e TiO e, conseqüentemente, confere uma maior resistência a corrosão (CHAN; MAN; YUE, 2012).

O tempo foi avaliado numa faixa de 20 a 60 minutos. De acordo com os gráficos de superfície de resposta da Figura 20, os melhores valores do potencial de corrosão, ou seja, os mais positivos, se encontram próximos entre os intervalos de 20 a 40 minutos, e este mesmo comportamento também é observado para os menores valores de densidade de corrente de corrosão e maiores da resistência a polarização.

Diante dos resultados obtidos com o tratamento estatístico, o melhor resultado com relação às respostas eletroquímicas extraídas das curvas de polarização é o experimento 1 da matriz apresentada na Tabela 6, e o menos satisfatório é o experimento 7.

Adicionou-se as curvas de polarização potenciodinâmica linear dos experimentos 1 e 5 às curvas já apresentadas na Figura 19, para uma melhor visualização dos resultados. O conjunto destas curvas se encontram na Figura 21.

Figura 21 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos fios íntegros Ni-Ti superelástico e Ni-Ti termoativado; juntas tratadas termicamente; junta bruta.

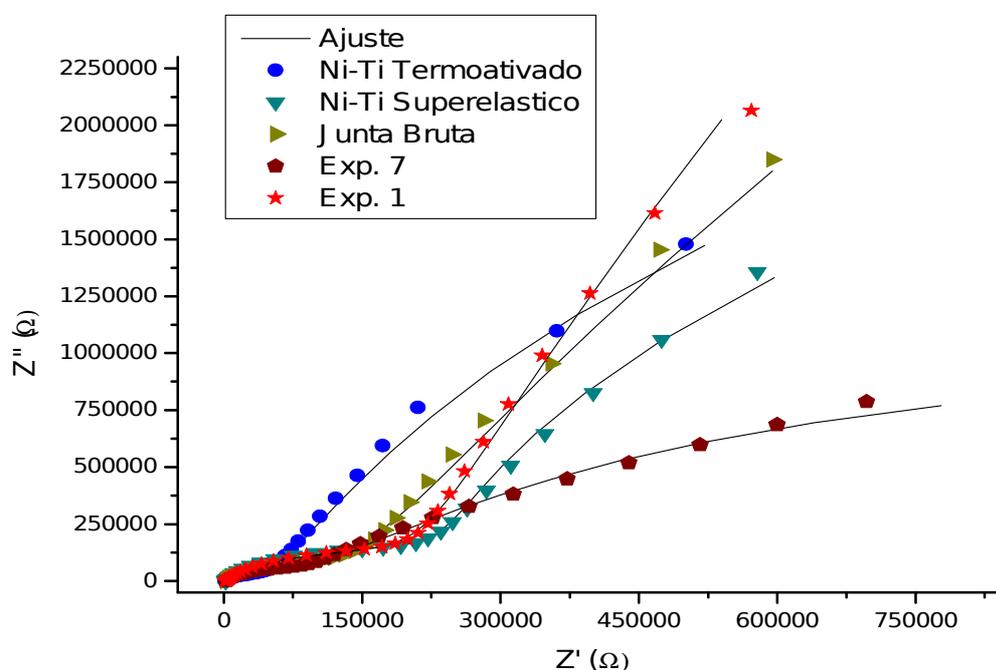


Analisando a Figura 21, pode-se confirmar que a junta soldada bruta tem o melhor E_{Corr} , porém não possui a maior resistência e o menor j_{Corr} , atribuindo-se esses resultados ao experimento 1, que corresponde a junta tratada termicamente a 350°C por 20 minutos, que foi o melhor resultado. Percebe-se também que o experimento 7, que corresponde a junta tratada termicamente a 550°C por 20 minutos foi o menos satisfatório, apresentando uma curva de polarização com pior valor de E_{corr} , bem deslocado para a esquerda.

4.2.2 Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A fim de se obter uma confirmação dos resultados das curvas de polarização, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados e os resultados estão sob a forma de diagrama de *Nyquist*, demonstrados na Figura 22.

Figura 22. Diagrama de Nyquist dos fios Ni-Ti superelástico, Ni-Ti termoativado, da Junta Bruta e dos experimentos 1 e 7, que correspondem as juntas tratadas termicamente.

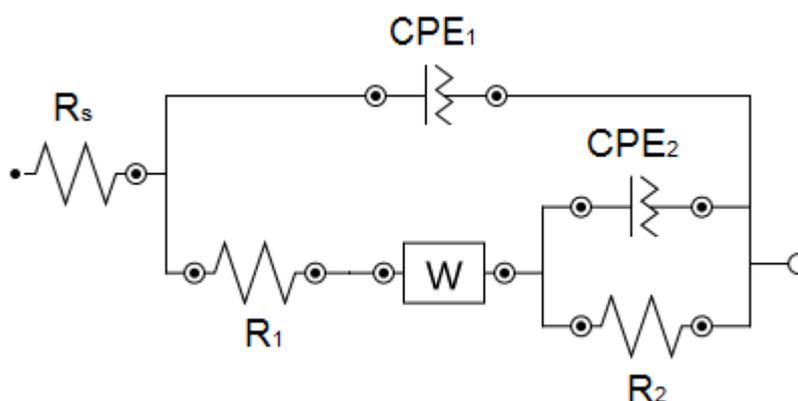


Analisando este diagrama e suas curvas, pode-se perceber um comportamento capacitivo típico de materiais passivos, envolvendo um filme protetor com elevada resistência à corrosão, pois não houve formação de semicírculos. Apesar dos comportamentos serem semelhantes, o experimento 1 da junta Ni-Ti superelástico/Ni-Ti termoativado apresentou uma maior resistência a corrosão, confirmando assim os resultados obtidos através das curvas de polarização.

Os dados experimentais das curvas do diagrama de *Nyquist* apresentados na Figura 22 foram ajustados através de um circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 23, onde R_s é a resistência ôhmica da solução, R_1 e CPE_1 são a resistência e a

capacitância do filme passivo, respectivamente, R_2 é a resistência de transferência de carga na interface filme/metal, CPE_2 é a capacitância não ideal da dupla camada representada por um elemento de fase constante e W é a impedância de difusão associada com a resistência de transferência de massa. A confirmação de que foi obtido um bom ajuste pode ser provada pela semelhança entre os dados experimentais e as curvas de ajuste, representados através de símbolos e linhas contínuas, respectivamente (Figura 22 acima).

Figura 23. Modelo de circuito elétrico equivalente para ajustar os dados de impedância eletroquímica.



Os resultados do ajuste foram extraídos do circuito elétrico equivalente e estão listados na Tabela 10. Pode-se observar que a resistência da solução, R_s , não tem uma variação significativa, estando na faixa de 1,85 a 2,00 $K\Omega \cdot cm^2$, já que as impedâncias foram feitas na mesma solução de saliva artificial, conforme mostrado na Tabela 2. Pode-se examinar a resistência total como uma soma de R_1 , R_2 e R_w . Dessa forma, o experimento 1 possui a maior resistência à corrosão, conforme os dados da Tabela 10. Este comportamento confirma os resultados encontrados nas curvas de polarização.

Tabela 10. Parâmetros de ajuste para as curvas de impedância das amostras de Ni-Ti superelástico, Ni-Ti termoativado, Junta bruta, Ni-Ti super/Ni-Ti termo exp. 1 e Ni-Ti super/Ni-Ti termo exp. 7.

Fios	R_s	R_1	CPE_1		R_2	CPE_2		R_w
	($K\Omega \cdot cm^2$)	($K\Omega \cdot cm^2$)	Y_1	n_1	($M\Omega \cdot cm^2$)	Y_2	n_2	($\mu\Omega \cdot cm^2$)
			($\mu\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot s^n$)			($\mu\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot s^n$)		
Ni-Ti termo	1,85	47,1	1,26	0,9	7,42	8,55	0,96	15,0

Ni-Ti super	1,91	306	1,37	0,9	7,09	8,74	0,96	17,8
Junta Bruta	1,96	129	0,77	0,88	22,4	7,41	0,94	10,2
Ni-Ti/Ni-Ti	2,00	262	1,0	0,88	62,3	5,68	0,94	22,7
Exp. 1								
Ni-Ti/Ni-Ti	1,99	78,9	0,82	0,9	0,76	19,5	0,96	6,67
Exp.7								

4.3 Análise Térmica (DSC)

O ensaio de DSC é um importante método de medição das temperaturas de transformações de fases em LMF, possibilitando uma melhor compreensão das faixas de temperatura em que ocorrem os fenômenos de superelasticidade e efeito de memória de forma, e permitindo direcionar cada tipo de material para suas respectivas aplicações. A Figura 25 apresenta curvas de DSC dos fios Ni-Ti superelástico e Ni-Ti termoativado comerciais, e na Figura 26 está a curva de DSC da junta soldada bruta (sem tratamento térmico).

Figura 24. Curvas de DSC para os fios ortodônticos comerciais Ni-Ti Superelástico e Ni-Ti Termoativado (Termoplus).

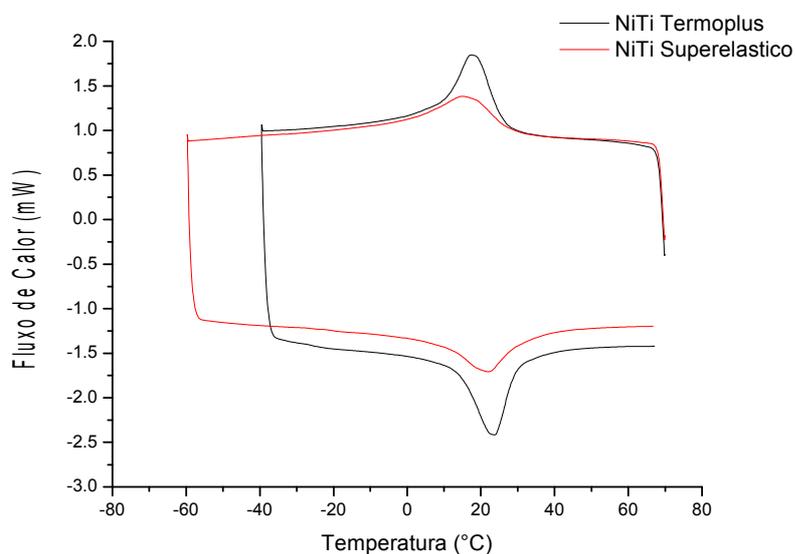
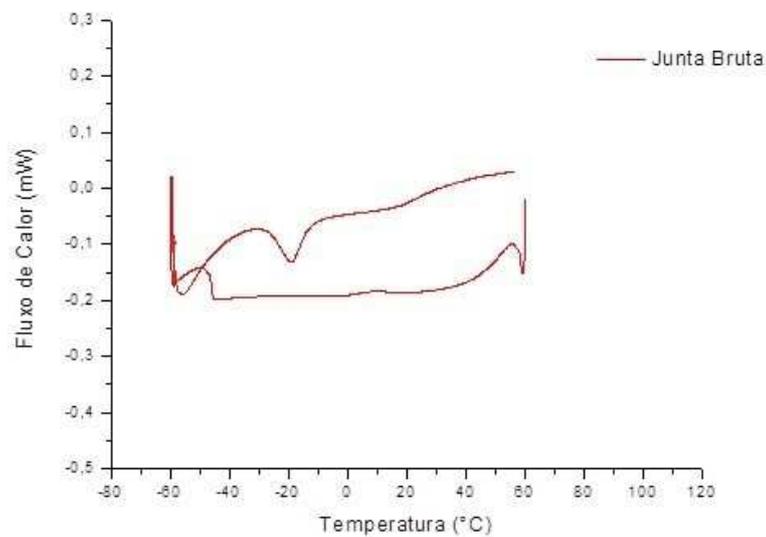
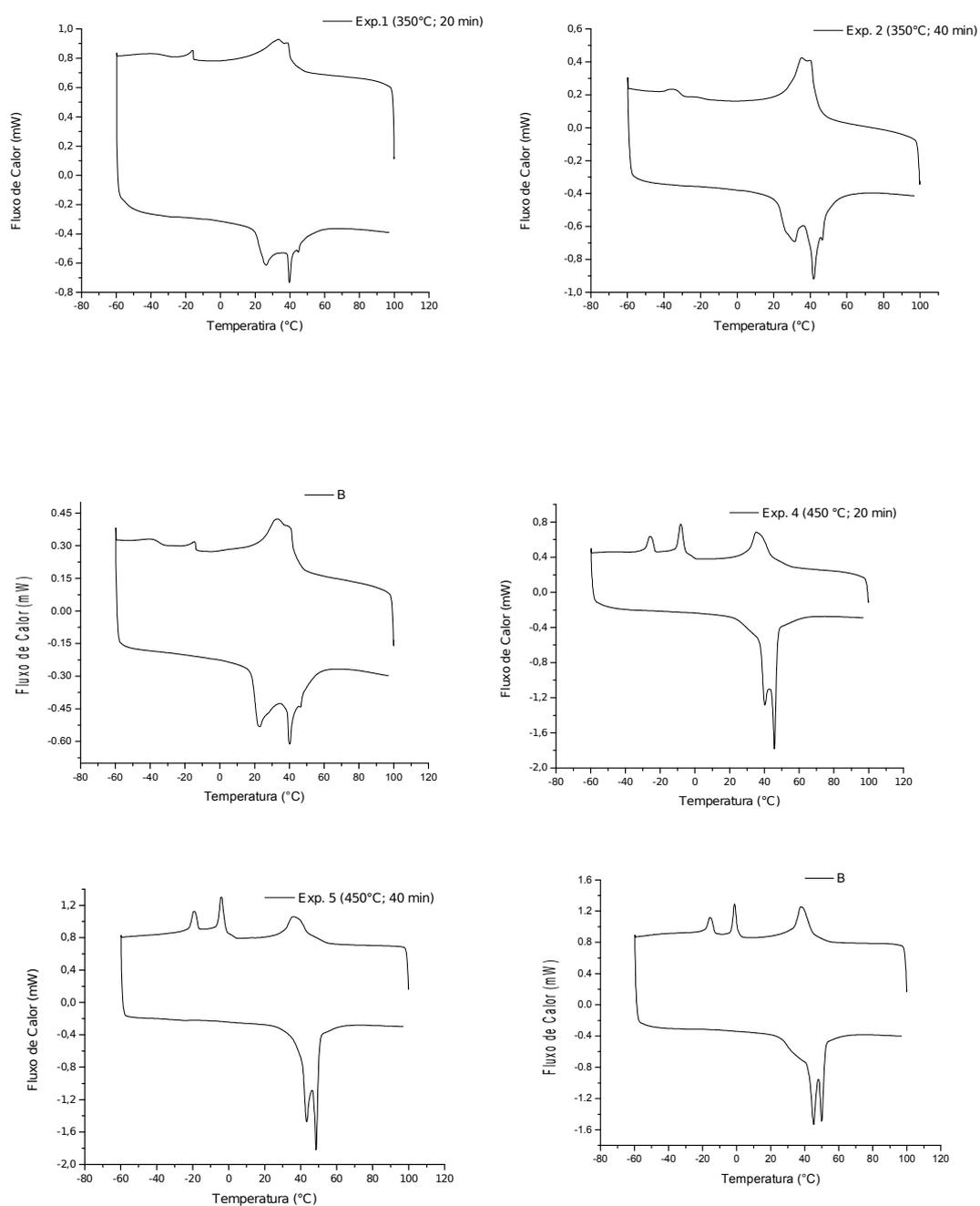


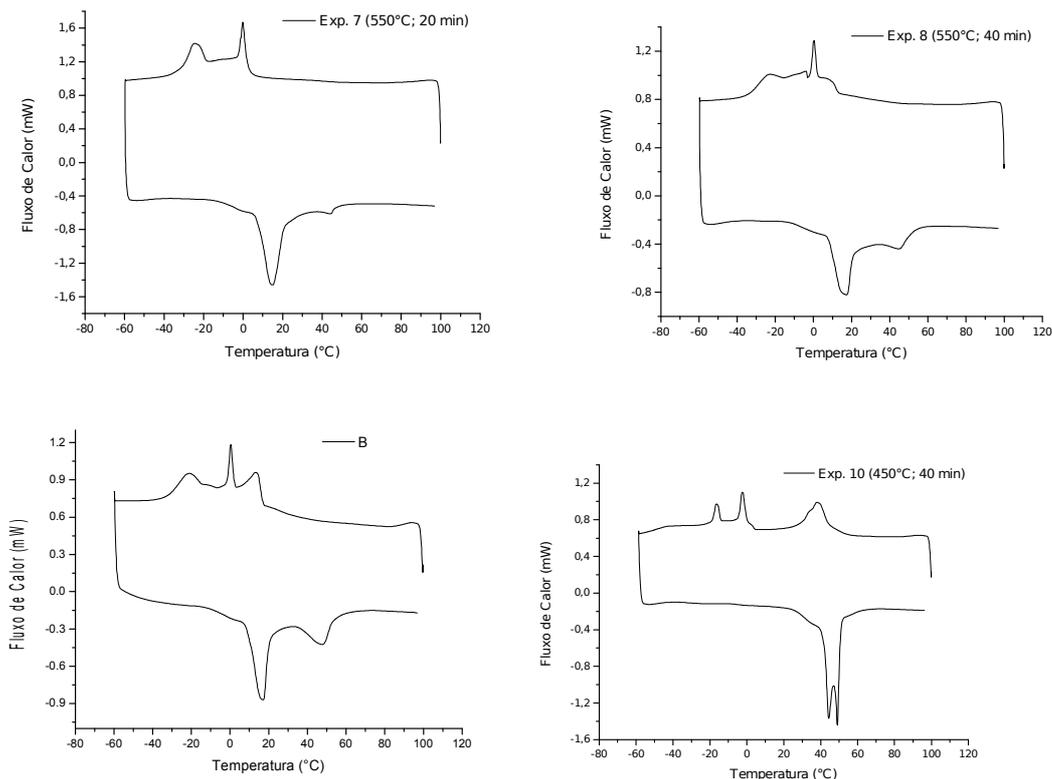
Figura 25 - Curva de DSC da junta soldada bruta sem tratamento térmico.



Fazendo uma análise da Figura 25, pôde-se perceber que os fios Ni-Ti superelástico e termoativado apresentam os dois picos característicos da transformação de fase de um material com memória de forma (WANG, 2013). Já na Figura 26 é observado que a junta soldada bruta tem o efeito de memória de forma modificado, já que o processo de fusão modifica certas propriedades do material, tal como estrutura dos átomos e a composição. Este fenômeno de modificação foi amenizado pelo tratamento térmico, onde houve o reaparecimento dos picos característicos bem definidos, como é observado na Figura 26.

Figura 26 - Curvas de DSC para a junta soldada (Ni-Ti superelástico/Ni-Ti termoativado) nos diferentes tratamentos térmicos pós-soldagem.





A partir destas curvas foram extraídas as temperaturas de transformação de fase, a histerese térmica (ΔT_h) e as entalpias de transformação de fase direta (ΔH_d) no resfriamento e reversa (ΔH_r) no aquecimento. A Tabela 11 mostra os valores de histerese e de entalpia obtidos. Fazendo uma análise destes valores obtidos, é possível propor que as transformações de fase observadas são na verdade transformações intermediárias (envolvendo a martensita conhecida por fase-R). Esta conclusão pode ser feita com base em dois fatores: a reduzida histerese térmica característica da fase-R, que em média foi de 9,8 °C (OTSUKA; WAYMAN, 1999); os baixos valores de entalpia de transformação ($\Delta H \sim 12,9$ J/g) já que a transformação da fase-R libera pouca energia quando comparada com a transformação martensítica completa e sua reversão, que apresentam valores de entalpia típicos situados entre 19 e 32 J/g (OTSUKA; WAYMAN, 1999).

Tabela 11. Valores de Temperaturas de transformação de fase, histerese térmica e entalpias de transformação extraídas das curvas de DSC

Experimentos	R _i (°C)	R _f (°C)	A _i (°C)	A _f (°C)	ΔTh (°C)	ΔHd (J/g)	ΔHr(J/g)
1	38,67	-15,85	37,86	39,68	1,01	6,471	10,22
2	40,19	-32,04	38,71	41,76	1,57	6,720	10,37
3	43,12	34,14	37,64	40,01	5,87	5,653	10,34
4	44,78	-25,97	42,96	45,70	10,32	5,251	19,11
5	39,89	-5,68	40,45	50,28	12,11	4,575	15,38
6	44,91	-17,84	42,04	51,97	7,58	4,006	12,78
7	2,13	-29,44	8,20	17,39	15,08	10,47	13,01
8	2,46	-25,35	8,48	46,19	17,05	8,686	11,46
9	14,79	-23,10	9,83	52,98	16,85	9,502	12,60
10	44,38	-18,50	41,93	50,73	11,03	4,781	13,74

A fase-R em LMF de Ni-Ti é bastante evidente principalmente após tratamentos térmicos ou termomecânicos (LAGOUDAS, 2008; OTSUKA; WAYMAN, 1999). Em LMF de Ni-Ti que são tratadas termicamente em temperaturas mais elevadas, as temperaturas M_i e M_f tendem a aumentar e R_i e R_f (temperaturas de início e de fim da transformação da fase R no resfriamento, respectivamente) tendem a diminuir, fazendo os picos de transformação martensítica e da transformação intermediária da fase-R se sobreporem e causando uma transformação direta da austenita B2 para a martensita B19'.

5. CONCLUSÕES

Através da avaliação e do estudo experimental realizado neste trabalho, foi possível verificar que:

A microssoldagem por pulsos TIG foi ideal para os materiais estudados, que são fios com diâmetro pequeno, de 0,5 mm. Esta afirmação é feita a partir dos resultados de MEV que demonstraram uma união quase perfeita, sem aumento do cordão de solda. Pôde-se observar também que o tratamento térmico ajudou no alívio de tensões e irregularidades na microestrutura da região de solda.

A transformação de fase reversível, responsável pelo aparecimento do efeito de memória de forma nos fios de Ni-Ti, foi afetada pelo processo de soldagem. Porém, essa transformação pode ser recuperada através de um tratamento térmico. Os resultados de DSC mostraram que as transformações de fase que ocorrem são na verdade transformações de fase R, pois possuem reduzidas histereses e baixos valores de entalpia.

Os resultados iniciais de corrosão mostraram que a junta soldada de Ni-Ti superelástico com Ni-Ti termoativado é mais resistente à corrosão quando comparada aos fios íntegros. Este fato está relacionado com o surgimento das partículas de Ni_4Ti_3 durante o processo de soldagem, que originam óxidos de titânio (TiO , TiO_2), formando um filme protetor na região de solda.

De acordo com os resultados da matriz do planejamento experimental 3^2 realizado para o tratamento térmico, a temperatura de $350^\circ C$ gerou os melhores resultados para o potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência à polarização. Já para o efeito do tempo os melhores resultados encontrados foram no intervalo entre os menores tempos, de 20 a 40 minutos. Desta forma, foi observado que o aumento da temperatura do tratamento térmico provoca uma diminuição da resistência a corrosão das amostras analisadas, ou seja, a temperatura possui uma influência maior que o tempo nos resultados.

Os dados de impedância eletroquímica foram ajustados por um circuito elétrico equivalente e puderam confirmar os resultados obtidos pelas curvas de polarização, ou seja, o experimento que apresentou maior resistência a corrosão foi o experimento 1 que é a amostra tratada na temperatura de $350^\circ C$ por 20 minutos.

Conclui-se dessa forma que os objetivos desse trabalho foram alcançados, uma vez que foi confirmada que a junta soldada imersa no eletrólito que simula a saliva humana possui uma excelente resistência à corrosão.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A continuidade deste trabalho é de extrema importância para o total conhecimento das propriedades da junta soldada de Ni-Ti superelástico com Ni-Ti termoativado, de forma a garantir futuras aplicações, principalmente na forma de um biomaterial. Sendo assim, é essencial realizar um estudo das propriedades mecânicas como: dureza, resistência a tração e fratura.

Estudos superficiais detalhados através de ensaios de DRX e espectroscopia de Raman precisam ser realizados, para que se possa afirmar com maior certeza quais óxidos são formados na superfície da junta soldada.

Com o intuito de verificar a aplicabilidade da junta soldada, um estudo corrosivo em diferentes eletrólitos como sangue humano artificial e urina artificial poderia ser realizado.

Os resultados encontrados neste trabalho foram para fios ortodônticos com diâmetro de 0,5 mm. Um estudo com fios de maiores diâmetros poderia ser realizado para verificar se há mudanças no comportamento corrosivo da junta soldada. Outra proposta seria realizar soldagens de Ni-Ti com outros materiais do ramo de implantes, como o aço inoxidável.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTUBE, A.; TAKENOUTI, H.; BEAUNIER, L.; KEDDAM, M.; JOIRET, S.; BORENSZTAJN, S.; PILLIER, F.; PIERNA, A. R. A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet-Co amorphous alloys. **Corrosion Science**, v. 45, n. 4, p. 685–692, 2003.

AMORIM, F. A. **Comportamento Termomecânico de Fios Superelásticos de NiTi Soldados pelo Processo TIG**. 2014. 95 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

ANDREASEN, G. F.; MORROW, R. E. Laboratory and clinical analyses of nitinol wire. **American journal of orthodontics**, v. 73, n. 2, p. 142–151, 1978.

BALASUBRAMANIAN, M.; JAYABALAN, V.; BALASUBRAMANIAN, V. Effect of pulsed gas tungsten arc welding on corrosion behavior of Ti–6Al–4V titanium alloy. **Materials & Design**, v. 29, n. 7, p. 1359–1363, 2008.

BARBOSA, David José Pintão dos Santos Fontes. **Gas Tungsten Arc Welding of NiTi Shape Memory Alloy**. 2014. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. 2014.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**, Editora da UNICAMP, São Paulo, 2005.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 4. ed. USA: John Wiley & Sons, 1997.

CHAN, C. W.; MAN, H. C. Laser welding of thin foil nickeltitanium shape memory alloy. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 49, n. 1, p. 121–126, 2011.

CHAN, C. W.; MAN, H. C.; YUE, T. M. Effect of post-weld heat-treatment on the oxide film and corrosion behaviour of laser-welded shape memory NiTi wires. **Corrosion Science**, v. 56, p. 158–167, 2012

CHANG-JUN, Q.; PEI-SUN, M.; QIN, Y. A prototype micro-wheeled-robot using SMA actuator. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 113, p. 94–99, 2004.

CISSÉ, O.; SAVADOGO, O.; WU, M.; YAHIA, L. H. Effect of surface treatment of NiTi alloy on its corrosion behavior in Hanks' solution. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 61, n. 3, p. 339–345, 2002.

CORREIA, M. J. R. M. **Passivação do aço inoxidável no betão**. Lisboa, 2009.

DEDAVID, BERENICE ANINA., GOMES, CARMEM ISSE., MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**.2007.

DUERING, T.W.; ZADNO, R. An engineer's perspective of pseudoelasticity. . **Engineering aspects of shape memory alloys**. 1990. 369–393 p.

ELIADES, T.; PRATSINIS, H.; KLETSAS, D.; ELIADES, G.; MAKOU, M. Characterization and cytotoxicity of ions released from stainless steel and nickel-titanium orthodontic alloys. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 125, n. 1, p. 24–29, 2004.

ES-SALAH, K.; KEDDAM, M.; RAHMOUNI, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17-18, p. 2771–2778, 2004.

FERNANDES, F. M. B. **Ligas Com Memória de Forma**. Universidade de Lisboa, Departamento de Ciência dos Materiais (CENIMAT), 2003.

FISCHER, H.; VOGEL, B.; PFLEGING, W.; BESSER, H. Flexible distal tip made of nitinol (NiTi) for a steerable endoscopic camera system. **Materials Science and Engineering: A**, v. 273-275, p. 780–783, 1999.

GALE, WILLIAM F., TOTEMEIER, T. C. **Smithells metals reference book**. 7. ed. Butterworth-Heinemann, 2003.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GIORDANI, E. J., GUIMARÃES, V. A., PINTO, T. B., FERREIRA, I. Propriedades de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados como biomateriais. **Jornadas SAM/CONAMET/Simpósio Materia**, 2003.

HANDBOOK, M. **Welding, Brazing and Soldering**. . ASM Intern ed.1993. 2873 p.

HORNBOGEN, E.; MERTINGER, V.; WURZEL, D. Microstructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 1, p. 171–178, 2001.

KAPILA, S.; SACHDEVA, R. Mechanical properties and clinical applications of orthodontic wires. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 96, n. 2, p. 100–9, 1989.

KAUFFMAN, G. B.; MAYO, I. No Title. , v. 2, n. 2, p. 1–21, 1996.

LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. Texas: Springer, 2008.

LUCAS, W. **TIG and plasma welding: Process techniques, recommended practices and applications**. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 1990.

MAN, H. .; CUI, Z. .; YUE, T. . Corrosion properties of laser surface melted NiTi shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v. 45, n. 12, p. 1447–1453, 2001.

MAGELA, J. O. **Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com efeito memória de forma**. 2010.

106 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT).

MCALARNEY, M. E., OSHIRO, M. A., MCALARNEY, C. A. Effects of titanium dioxide passive film crystal structure, thickness, and crystallinity on C3 adsorption. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 11, p. 73–80, 1996.

MCCORMICK, J. P. **Cyclic Behavior of Shape Memory Alloys: Material Characterization and Optimization**. School of Civil and Environmental Engineering Georgia Institute of Technology, 2006.

MENEZES, L. M.; QUINTÃO, C. A.; BOLOGNESE, A. M. Urinary excretion levels of nickel in orthodontic patients. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 131, n. 5, p. 635–638, 2007.

MIRSHEKARI, G. R.; SAATCHI, A.; KERMANPUR, A.; SADRNEZHAAD, S. K. Optics & Laser Technology Laser welding of NiTi shape memory alloy : Comparison of the similar and dissimilar joints to AISI 304 stainless steel. **Optics and Laser Technology**, v. 54, p. 151–158, 2013.

MODENESI, P. J.; APOLINÁRIO, E. R.; PEREIRA, I. M. TIG welding with single-component fluxes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 99, n. 1, p. 260–265, 2000.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 2013.

OLEFJORD, I., HANSSON, S. Surface analysis of four dental implant systems. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 8, p. 32–40, 1993.

OLIVEIRA, Anderson Garbuglio de. **Efeitos do eletropolimento, pH e tratamento térmico sobre a resistência à corrosão de uma liga de nitinol utilizada em implantes endovasculares**. 2004. 21f. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2004.

ORDEN, A. C. VAN. Corrosive response of the interface tissue to 316L stainless steel, Ti-based alloy and cobalt-based alloys. **The dental implant**, p. 1–25, 1985.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. Cambridge University press, 1999.

PADILHA, A. F. **Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997.

SANTOS, C. M. L. DOS. **Ligas Ni-Ti Ricas em Ni Tratamento Térmico , Termomecânico e Efeito de Micromemória de Forma**. 2006. 156 f. Tese (doutorado) - Instituto Militar de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

SCHMALZ, G.; GARHAMMER, P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. **Dental Materials**, v. 18, n. 5, p. 396–406, 2002.

SHABALOVSKAYA, S.; ANDEREGG, J.; HUMBEECK, J. VAN. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 3, p. 447–467, 2008.

SRIRAMAN, K. R.; GANESH SUNDARA RAMAN, S.; SESHADRI, S. K. Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. **Materials Letters**, v. 61, n. 3, p. 715–718, 2007.

THOMPSON, S. A. An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. **International endodontic journal**, v. 33, n. 4, p. 297–310, 2000.

VELEVA, L.; ALPUCHE-AVILES, M. A.; GRAVES-BROOK, M. K.; WIPF, D. O. Voltammetry and surface analysis of AISI 316 stainless steel in chloride-containing simulated concrete pore environment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 1, p. 45–53, 2005.

VOJTĚCH, D.; VODĚROVÁ, M.; KUBÁSEK, J.; NOVÁK, P.; ŠEDÁ, P.; MICHALCOVÁ, A.; FOJT, J.; HANUŠ, J.; MESTEK, O. Effects of short-time heat treatment and subsequent chemical surface treatment on the mechanical properties, low-cycle fatigue behavior and corrosion resistance of a Ni-Ti (50.9at.% Ni) biomedical alloy wire used for the manufacture of stents. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 1864–1876, 2011.

WANG, J. **Multiple Memory Material Processing for Augmentation of Local Pseudoelasticity and Corrosion Resistance of NiTi-based Shape Memory Alloys**. 2013. Dissertação (mestrado) - Universidade de Waterloo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

WEVER, D. J.; VELDHUIZEN, A. G.; VRIES, J. DE; BUSSCHER, H. J.; UGES, D. R. A; HORN, J. R. VAN. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. **Biomaterials**, v. 19, n. 7-9, p. 761–769, 1998.

WIGGERS, William de S. **Efeito do tempo de tratamento térmico de fios de NiTi, conformados a frio na temperatura final de transformação austenítica**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina. 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

YAN, X. J.; YANG, D. Z.; LIU, X. P. Corrosion behavior of a laser-welded NiTi shape memory alloy. **Materials Characterization**, v. 58, n. 7, p. 623–628, 2007.

YEUNG, K. W. K.; CHEUNG, K. M. C.; LU, W. W.; CHUNG, C. Y. Optimization of thermal treatment parameters to alter austenitic phase transition temperature of NiTi alloy for medical implant. **Materials Science and Engineering A**, v. 383, n. 2, p. 213–218, 2004.