

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

JOSIANE DANTAS COSTA

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM JUNTAS SOLDADAS DE FIOS DISSIMILARES
Ni-Ti/Ti-Mo OBTIDAS PELO PROCESSO TIG**

Campina Grande

2015

JOSIANE DANTAS COSTA

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM JUNTAS SOLDADAS DE FIOS DISSIMILARES
Ni-Ti/Ti-Mo OBTIDAS PELO PROCESSO TIG**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre em engenharia química.

Orientadores: Dr. José Jailson Nicácio Alves
Dr. Shiva Prasad

Campina Grande

2015

C837a

Costa, Josiane Dantas.

Avaliação da corrosão em juntas soldadas de fios dissimilares Ni-Ti/Ti-Mo obtidas pelo processo TIG / Josiane Dantas Costa. – Campina Grande, 2015.

89 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves, Prof. Dr. Shiva Prasad".

Referências.

1. Soldagem TIG. 2. Nitinol. 3. Ligas com Memória de Forma. I. Costa, Josiane Dantas. II. Prasad, Shiva. III. Título.

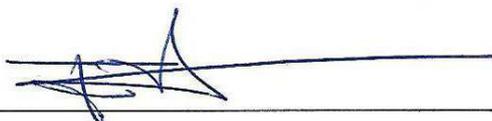
CDU 621.791.5(043)

JOSIANE DANTAS COSTA

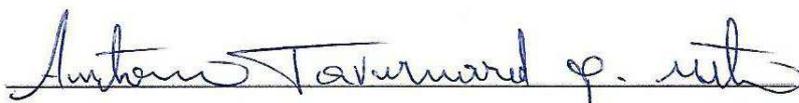
**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM JUNTAS SOLDADAS DE FIOS DISSIMILARES
Ni-Ti/Ti-Mo OBTIDAS PELO PROCESSO TIG**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre em engenharia química.

Aprovada em: 29 / 09 / 2015, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



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



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



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

*Dedico este trabalho aos meus pais
Maria do Rozário e José Ludugério.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por ter me dado coragem, sabedoria e força, sendo estas, fundamentalmente necessárias para continuar a jornada e seguir em busca dos meus sonhos.

Aos meus pais, Maria do Rozário e José Ludugério, meu infinito agradecimento. Por tudo que representam, pelo amor incondicional, pelas renúncias e por terem me ensinado o verdadeiro sentido da vida! Vocês são e sempre vão ser meus pilares de sustentação.

Aos meus irmãos José Carlos, Josimária, Jaciara e Jussara, por serem além de irmãos amigos. Sempre me apoiando nos momentos mais difíceis como também nos momentos mais felizes da minha vida. Lembrando também de agradecer aos meus cunhados Antônio e Hugo por tudo que representam e a minha cunhada Elizabete que além de ser a mãe maravilhosa dos meus sobrinhos sempre me apoiou e me aconselhou nos momentos que precisei.

Aos meus sobrinhos Iara Sofia, Eduardo e Emanuel, por me proporcionarem momentos de alegria e felicidade e por mostrarem o quanto maravilhoso é o amor que uma tia pode sentir, obrigada pimpolhos lindos da tia.

À vovó Isabel, todos os tios, tias e primos (não vou citar nomes porque são muitos), agradeço imensamente, pois vocês completam a família maravilhosa que tenho, estando sempre presentes vibrando comigo nos momentos de felicidade, como também, me apoiando nos momentos mais difíceis.

Aos ausentes, vovô Manoel (Neneco), vovó Elita, vovô Eronides e tio José Assunção por tudo que representaram na minha formação pessoal. Sempre serei grata a todos os ensinamentos e conselhos recebidos de vocês.

Ao meu namorado João Paulo, pelo carinho, incentivo, paciência, amor e companheirismo. Apesar da distância sempre esteve próximo me incentivando a correr atrás dos meus sonhos. Assim como, ao que chamo de “segunda família” composta por minha sogra Dona Consolação, meus cunhados Izaura e Luiz Elias, não esquecendo Eduardo, que sempre me acolheram como membro da família me proporcionando momentos de felicidade e descontração.

Agradeço imensamente ao professor doutor Renato Alexandre, pela valiosa orientação, dedicação, confiança e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho. Apesar dos compromissos com o campus de Cuité sempre teve tempo para sanar eventuais dúvidas e problemas que surgiam durante a execução deste trabalho.

Ao Professor doutor Shiva Prasad pela orientação, valiosas sugestões e contribuição para melhor desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor doutor José Jailson por ter aceitado a orientação e pela compreensão.

Ao Professor doutor Carlos José pela valiosa contribuição de conhecimento a cerca das ligas com memória de forma, assim como disposição para esclarecer dúvidas que surgiam a respeito.

Às minha amigas de longa data Mikarla Baía e Nathália Cristina, pelo carinho, apoio e companheirismo durante todo o desenvolvimento deste trabalho, como colegas de laboratório vocês me deram suporte para realizar a parte experimental de forma harmoniosa. Obrigada amigas por deixarem meus dias no laboratório mais alegres!

Ao doutorando Aureliano Xavier, pela amizade, sugestões e suporte na montagem da célula de corrosão, assim como, pelo incentivo ao estudo.

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

A minha amiga Mylena Baía pelo apoio na convivência diária e a todos os meus amigos, que sempre me fazem lembrar o quanto é bom ter amigos.

Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) e ao Laboratório de Corrosão (LC) ambos da UAEM da UFCG.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia química da UFCG por viabilizar o desenvolvimento do mestrado e a todo seu corpo docente.

“O sucesso não é a chave para a felicidade; a felicidade é a chave para o sucesso. Se você ama o que faz, você será bem sucedido”.

(Albert Schweitzer)

RESUMO

A liga de Ni-Ti, conhecida por Nitinol, é constituída dos elementos níquel e titânio e vem sendo bastante aplicada nas mais diversas áreas: aeroespacial, automotiva, construção civil, dispositivos médicos e ortodônticos. Esse potencial de aplicação decorre das propriedades particulares de efeito de memória de forma e superelasticidade, associada a uma boa resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade. Com intuito de aumentar as aplicações desse material em dispositivos médicos, o desenvolvimento de tecnologias de união torna-se necessário para possibilitar a fabricação das mais diferentes formas geométricas e combinações entre materiais similares e dissimilares. Nesse contexto, é fundamental que se realize estudos sobre a resistência a corrosão da região em que foi feita a união (junta), principalmente quando utilizados processos de soldagem, já que podem deixar falhas induzindo a uma maior suscetibilidade a corrosão. Diante disto, neste trabalho foi realizada a união de fios ortodônticos de Ni-Ti com fios ortodônticos de Ti-Mo através do processo de soldagem TIG (“Tungsten Inert Gas”) autógeno. Como se trata de biomateriais, este estudo teve como objetivo geral avaliar a resistência à corrosão dos fios comerciais íntegros e da junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo em solução salina tamponada SBF (“Saline Buffered Phosphate”) que simula o sangue humano, para verificar se a soldagem afetaria a resistência a corrosão das juntas. Os resultados obtidos revelaram que o processo da soldagem TIG utilizado neste trabalho gerou juntas soldadas de excelente qualidade, apresentando uma resistência à corrosão superior à dos fios íntegros. 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 de 40 minutos. Este resultado foi confirmado através dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

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

ABSTRACT

The Ni-Ti alloy, known as Nitinol, is made of nickel and titanium elements and has been widely applied in several areas: aerospace, automotive, construction, medical and orthodontic appliances. Nitinol's application potential is due to its particular superelasticity properties and shape memory effect associated with a good corrosion resistance and excellent biocompatibility. In order to increase the applications of this material in medical devices, the development of joining technologies is necessary to enable manufacture of the most different geometric shapes and combinations of similar and dissimilar materials. In this context, it is essential to conduct studies on the corrosion resistance of the region where the union (joint) was done, especially when welding processes are used, as they can leave gaps leading to greater susceptibility to corrosion. With this in mind, this work carried out the union of Ni-Ti orthodontic wire with Ti-Mo orthodontic wire through the autogenous TIG (Tungsten Inert Gas) welding process. As biomaterials are involved, this study aimed to evaluate the corrosion resistance of the upright commercial wire and welded joint Ni-Ti/Ti-Mo in buffered saline solution SBP (Saline Buffered Phosphate) which simulates human blood, to check if the welding would affect the corrosion resistance of the joint. The results revealed that the TIG welding process used in this work generated welds of excellent quality, having a corrosion resistance higher than that of intact wires. The experimental design used to determine the influence of temperature and time of heat treatment on the results of corrosion generated a great experiment with temperature of 350 ° C and a time of 40 minutes. This result was confirmed by means of electrochemical impedance spectroscopy test.

Keywords: Nitinol. Alloys with shape memory. TIG welding. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalinas das ligas Ni-Ti nas fases: a) austenita. b) martensita.	20
Figura 2- Representação esquemática da transformação martensítica direta e reversa e suas temperaturas características, M_i , M_f , A_i , A_f , onde H denota a histerese e M_d está indicada no fim da faixa vermelha.	21
Figura 3 - 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).	22
Figura 4 - Esquema de um ciclo de transformação de fase e EMF típico da liga Ni-Ti.	23
Figura 5 - Diagrama de fase tensão-temperatura ilustrando o intervalo de temperatura na qual superelasticidade pode ser encontrada.	24
Figura 6 - Esquema do ciclo de tensão-deformação na transformação martensítica induzida por tensão (superelasticidade) em LMF.	25
Figura 7 - Diferentes aplicações das LMF de Ni-Ti. (a) Arco ortodôntico. (b) <i>Stents</i> auto expansíveis com memória de forma. (c) Cesta retrativa para captura de cálculos renais. (d) Pinça cirúrgica.	26
Figura 8 - Representação esquemática do processo de soldagem TIG: (a) Detalhe da região do arco, (b) Montagem usual.	29
Figura 9 - Esquema para os modos de operação permitidos para o processo de soldagem TIG.	30
Figura 10 - Regiões de uma junta soldada típica.	31
Figura 11 - Dissolução do metal M, liberando íon metálico M^{2+} na solução e elétrons (e^-) no metal, os quais são consumidos pela redução em H^+ em H_2	37
Figura 12 - Estrutura da dupla camada elétrica.	38
Figura 13 - Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica de dois eletrodos diferentes, imersos em um eletrólito constituindo uma célula galvânica.	41
Figura 14 - Representação de um Diagrama de Tafel.	42
Figura 15 - Representação de uma curva de polarização característica de um material passivo. ..	44
Figura 16 - Curva de polarização potenciodinâmica.	45
Figura 17 - Diagramas de Nyquist e Bode para o sistema metal/eletrólito.	47
Figura 18 - Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito.	48
Figura 19 - Diagramas de Nyquist para sistemas com características capacitivas (a e b) e características resistivas (c).	48
Figura 20 - Espectros típicos do diagrama de nyquist: (a) comportamento capacitivo; (b) um semicírculo; (c) dois semicírculos; (d) 45° com o eixo real.	49
Figura 21 - Efeito do inibidor sobre os diagramas de Nyquist.	50

Figura 22 - Ilustração de um termograma típico de um ensaio de DSC em uma LMF.....	51
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura da liga L-605, mostrando os precipitados presentes na liga: a) imagem por SE e b) imagem por BSE.....	53
Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectros de raios X característicos da L-605 laminada a frio e recozida em temperatura baixa (entre 900 e 1175°C) mostrando nódulos de 1 µm ricos em W.	54
Figura 25 - Fios Comerciais de a) Ni-Ti superelástico e b) Ti-Mo.	55
Figura 26 - Microssoldadora por pulsos TIG, modelo PUK U4, marca Lampert.	56
Figura 27 - Forno EDG F3000.	57
Figura 28 - Esquema de montagem da célula de corrosão.	58
Figura 29 - Conjunto de equipamentos necessários para a realização dos ensaios de corrosão.....	59
Figura 30 - Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega3 XM.	60
Figura 31 - Imagens de MEV de uma junta soldada de Ni-Ti/Ti-Mo. a) 100x. b) 300x.....	62
Figura 32 - Imagens em MEV das três regiões do fio de Ni-Ti soldado com o fio de Ti-Mo e seus respectivos espectros de energia: a) Ni-Ti, b) Ni-Ti/Ti-Mo e c) Ti-Mo.....	63
Figura 33 - Imagens de MEV da junta soldada de Ni-Ti/Ti-Mo com tratamento térmico pós-soldagem a 550 °C por 40 minutos. a) 100x. b) 300x	64
Figura 34 - Gráficos de superfícies de contorno do percentual em massa de níquel (a), titânio (b), molibdênio (c) e zircônio (d) em função do tempo e da temperatura do tratamento térmico.	66
Figura 35 - Curvas de DSC da junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo e dos fios ortodônticos comerciais Ni-Ti e Ti-Mo.....	67
Figura 36 - Curvas de DSC para a junta soldada (Ni-Ti/Ti-Mo) com os diferentes tratamentos térmicos pós-soldagem.	67
Figura 37 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear dos fios Ni-Ti, Ti-Mo e da junta soldada bruta, obtidas em eletrólito que simula o sangue humano.	70
Figura 38 - Gráficos de superfície de resposta do potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência a polarização respectivamente. Visualização em 3D e 2D.	75
Figura 39 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos fios íntegros Ni-Ti e Ti-Mo e das juntas Ni-Ti/Ti-Mo: junta bruta, Exp.2 e Exp.7.	76
Figura 40 - Diagramas de Nyquist dos íntegros Ni-Ti e Ti-Mo e das juntas Ni-Ti/Ti-Mo: junta bruta, Exp.2 e Exp.7.	77
Figura 41 - Modelo de circuito elétrico equivalente para ajustar os dados de impedância eletroquímica.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial 3^2 com níveis reais e codificados para os tratamentos térmicos dos fios soldados.	57
Tabela 2 - Composição da solução eletrolítica utilizada nos ensaios de corrosão.	58
Tabela 3 - Composição química das diferentes regiões do fio soldado.....	62
Tabela 4 - Composição química da região do ponto de solda.	65
Tabela 5 - Temperaturas de transformação de fase, histerese térmica e entalpias de transformação extraídas das curvas de DSC.....	69
Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos dos fios Ni-Ti, Ti-Mo e junta bruta, extraídos das curvas de polarização.....	71
Tabela 7 - Matriz do planejamento fatorial 3^2 para a junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo com tratamento térmico.	71
Tabela 8 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão E_{Corr}	73
Tabela 9 - Resultados da ANOVA para a densidade de corrente de corrosão j_{Corr}	73
Tabela 10 - Resultados da ANOVA para a resistência a polarização (R_p).....	74
Tabela 11 - Parâmetros de ajuste para os espectros de impedância das amostras de: Ni-Ti, Ti-Mo, Junta bruta, Ni-Ti/Ti-Mo exp. 2 e Ni-Ti/Ti-Mo exp. 7.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A_f – Temperatura final de transformação de fase martensítica reversa (aquecimento)
 A_i – Temperatura inicial de transformação de fase martensítica reversa (aquecimento)
 $B19'$ – Designação para estrutura cristalina monoclinica da martensita
 $B19$ – Designação para estrutura cristalina ortorômbica da martensita
 $B2$ – Designação para estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da austenita
CES – Centro de Educação e Saúde
CCT – Centro de Ciência e Tecnologia
DSC – Differential Scanning Calorimeter (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EMF – Efeito Memória de Forma
LMF – Ligas com Memória de Forma
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
 M_d – Temperatura máxima na qual pode ocorrer martensita induzida por tensão
 M_f – Temperatura final de transformação de fase martensítica direta
 M_i – Temperatura inicial de transformação de fase martensítica direta
 Ni – Níquel
 $NiTi$ – Liga Níquel-Titânio
 R – Designação para estrutura cristalina romboédrica da fase intermediária
 R_f – Temperatura final de transformação da fase R direta (resfriamento)
 R_i – Temperatura inicial de transformação da fase R direta (resfriamento)
SE – Superelasticidade/Superelasticity
SMA – Shape Memory Alloys
 Ti – Titânio
TIG – Tungsten Inert Gás
 $TiMo$ – Liga Titânio-Molibdênio
TMA – Titanium Molybdenum Alloy (Liga de Titânio-Molibdênio)
UAE – Unidade Acadêmica de Educação
UAEQ - Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

LISTA DE SÍMBOLOS

a_a	Constante de Tafel anódica	[–]
a_c	Constante de Tafel catódica	[–]
β_a	Constante de Tafel anódica	[–]
β_c	Constante de Tafel catódica	[–]
Cdl	Capacitância da dupla camada elétrica	[$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$]
E	Potencial	[V]
E_a	Potencial do ânodo	[V]
E_c	Potencial do cátodo	[V]
E_{Corr}	Potencial de Corrosão	[V]
I_{Corr}	Corrente de corrosão	[A]
j_{Corr}	Densidade de corrente de corrosão	[A.cm ²]
M	Átomo metálico do retículo cristalino do ânodo	[–]
M^{n+}	Íon do metal diluído no eletrólito	[–]
ne^-	Elétrons envolvidos nas reações de redução e oxidação	[–]
η	Sobrepotencial	[V]
P	Probabilidade Estatística	[–]
R^2	Coefficiente de Regressão	[%]
R_p	Resistência à polarização	[Ω]
R_s	Resistência do eletrólito	[$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
R_{tc}	Resistência de transferência de carga	[$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
T	Tempo	[min]
T	Temperatura	[°C]
σ^{Af}	Tensão final de transformação de fase martensítica reversa	[N]
σ^{As}	Tensão inicial de transformação de fase martensítica reversa	[N]
σ^{Mf}	Tensão final de transformação de fase martensítica direta	[N]
σ^{Mi}	Tensão inicial de transformação de fase martensítica direta	[N]
$wt_{\%}$	Fração mássica	[%]
Z	Impedância	[Ω]
Z'	Componente real	[Ω]
Z''	Componente imaginário	[Ω]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Justificativa	18
1.2 Objetivos.....	18
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	18
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	18
1.3 Organização do Trabalho.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Ligas de Ni-Ti (Nitinol).....	20
2.1.1 <i>Efeito de Memória de Forma (EMF)</i>	22
2.1.2 <i>Superelasticidade (SE)</i>	24
2.1.3 <i>Aplicações do Nitinol</i>	26
2.2 Ligas de Titânio-Molibdênio e Suas Aplicações	26
2.3 Soldagem do Titânio e suas Ligas	28
2.3.1 <i>Soldagem TIG</i>	29
2.3.2 <i>Características das juntas soldadas</i>	30
2.4 Tratamento Térmico de Alívio de Tensões.....	32
2.4.1 <i>Planejamento Fatorial Experimental</i>	33
2.5 Corrosão de Biomateriais.....	34
2.6 Fundamentos da Corrosão	36
2.6.1 <i>Polarização</i>	39
2.6.2 <i>Extrapolação das Retas de Tafel</i>	41
2.6.3 <i>Passivação</i>	43
2.7 Técnicas Usadas para Avaliação da Corrosão	45
2.7.1 <i>Polarização Potenciodinâmica Linear</i>	45
2.7.2 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	46
2.8 Técnicas de Caracterização.....	51

2.8.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	51
2.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
2.8.3 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Material.....	55
3.2 Microsoldagem TIG	55
3.3 Tratamento térmico pós-soldagem.....	56
3.4 Ensaio de Corrosão.....	58
3.5 Caracterização.....	59
3.5.1 Ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	59
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Composição Química.....	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 Microscopia e composição química das juntas de fios soldados	61
4.1.1 Análise da junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo sem tratamento térmico	61
4.1.2 Análise da junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo com tratamento térmico	64
4.2 Análise Térmica	66
4.3 Avaliação da Corrosão.....	70
4.3.1 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)	70
4.3.2 Análise da corrosão através de um planejamento experimental.	71
4.3.3 Estudo Comparativo dos resultados de corrosão com e sem tratamento térmico. ..	76
5 CONCLUSÕES	79
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1 INTRODUÇÃO

As ligas de Ni-Ti, comercialmente conhecidas como Nitinol, apresentam propriedades funcionais particulares como efeito de memória de forma e superelasticidade, associadas com boa resistência a corrosão e excelente biocompatibilidade. Devido a estas características, estes materiais tem grande aplicação nas áreas odontológica, como em arcos dentários, e na medicina, como em *stents* que servem para restabelecer um vaso sanguíneo danificado (DUERIG; PELTON; STÖCKEL, 1999; LIU et al., 2008; PETRINI; MIGLIAVACCA, 2011). Assim sendo, essa liga metálica tornou-se bastante conhecida na área de dispositivos médicos, mas sua aplicação se estende à outras áreas como: aeroespacial, construção civil e automotiva. (SONG; MA; LI, 2006; HARTL; LAGOUDAS, 2007; JANI et al., 2014).

Nos últimos anos, aplicações bem sucedidas de materiais avançados, como as ligas de Ni-Ti, vêm sendo alcançadas devido ao desenvolvimento de tecnologias de união (QIU et al., 2006; LI et al., 2012; MIRSHEKARI et al., 2013). Diante deste aspecto, pesquisas estão sendo realizadas visando unir ligas de Ni-Ti, tanto com ligas similares (Ni-Ti de diferentes composições) quanto com dissimilares (POUQUET et al., 2012; QUINTINO; MIRANDA, 2012). Porém, além das dificuldades inerentes em soldar o titânio e suas ligas, existe a complexa soldagem de dois materiais distintos (Ni-Ti e aço inox, por exemplo), devido as grandes diferenças nas propriedades físicas e químicas (LÜ; YANG; DONG, 2013).

A soldagem do titânio com maçarico, por exemplo, não é indicada por introduzir alto teor de gases no metal, causando sua fragilização e crescimento de grãos nas zonas termicamente afetadas. Isto acontece porque o titânio e suas ligas comerciais, possuem uma alta reatividade química e reagem rapidamente com os gases hidrogênio, oxigênio e nitrogênio sob altas temperaturas (WANG; WELSCH, 1995; DANIELSON; WILSON; ALMAN, 2003; SARESH; PILLAI; MATHEW, 2007). Desta forma, a soldagem do titânio e suas ligas deve ocorrer em atmosfera protetora de gás inerte, como acontece nos seguintes processos: MIG - *Metal Inert Gas*, TIG - *Tungsten Inert Gas*, plasma, feixe de elétrons, laser e brasagem com irradiação infravermelha. (LI et al., 2011; ATOUI et al., 2013; MA et al., 2013; TOMASHCHUK et al., 2013; CASTRO et al., 2015).

A junção de Ni-Ti com outros materiais não funcionais, tais como os utilizados na ortodontia (aço inoxidável, Cr-Co e Ti-Mo) é uma combinação desejável para muitas aplicações, principalmente como biomateriais. Este tipo de uniao no ramo ortodôntico gera componentes capazes de controlar a força aplicada sobre cada um dos dentes do paciente, resultando em uma terapia superior e mais eficaz (SEVILLA et al., 2008; VIEIRA, 2010).

Dentre os materiais já citados, fios de Ti-Mo tem um módulo de elasticidade que é quase a metade daquele apresentado pelo aço inoxidável e cerca de duas vezes aquele do Nitinol. Isto faz com que o uso de juntas soldadas dissimilares de Ni-Ti seja ideal nas situações em que haja necessidade de forças menores do que as liberadas pelo aço inoxidável e onde ligas com módulos de elasticidade mais baixos, tais como o Nitinol, seria inadequado para produzir a magnitude de força desejável (ANDRADE, 2010). Desta forma, a junção de Ni-Ti com Ti-Mo pode levar a um aumento da aplicabilidade desses materiais.

No entanto, as juntas soldadas são conhecidas como zonas que estão particularmente suscetíveis a corrosão (RECLARU et al., 2001). Para serem aplicadas como biomateriais estas juntas precisam ser investigadas quanto à resistência a corrosão, pois este processo promove a liberação de íons metálicos acompanhado pela formação de produtos de corrosão que podem ter como efeito a redução do tempo de vida do material. No caso particular das ligas ortodônticas, dependendo da sua composição, liberam íons de cobalto, cromo, níquel e titânio que podem se acumular nos tecidos ou migrarem para outras partes do corpo humano provocando assim infecções e alergias (SINGH; DAHOTRE, 2007). Íons de Níquel, em especial, são considerados tóxicos e cancerígenos, podendo causar reações adversas no corpo humano (SUMITA; HANAWA; TEOH, 2004).

A deterioração da região da solda pode ser minimizada através de um tratamento térmico pós-soldagem. Este processo é sempre recomendável, pois alivia os defeitos e tensões residuais, como também, melhora a resistência à corrosão das peças soldadas (CHAN; MAN; YUE, 2012a). A exposição dos fios soldados ao tratamento térmico pode ser feita em diferentes temperaturas e tempos, o que requer um planejamento experimental, com o intuito de avaliar a influência destas duas variáveis sobre o comportamento corrosivo e termomecânico do material. O planejamento fatorial experimental apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes, pois os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. (TSAO; LIU, 2008).

Diante do grande interesse em ampliar as aplicações do Nitinol, soldagens deste material com outros dissimilares surgem como uma alternativa, porém existem poucos relatos na literatura por ser um processo complexo, assim como, a avaliação da corrosão das juntas soldadas. Sendo assim, este trabalho tem grande relevância, uma vez que visa preencher esta lacuna no tocante a produção do conhecimento, pois objetiva avaliar a resistência a corrosão de uma junta obtida da soldagem TIG de um fio de Ni-Ti com um dissimilar (Ti-Mo).

1.1 Justificativa

A corrosão dos biomateriais promove a liberação de íons metálicos acompanhado pela formação de produtos de corrosão que podem ter como efeito a redução do tempo de vida do material. No caso particular das ligas ortodônticas, dependendo da sua composição, liberam íons de cobalto, cromo, níquel e titânio que podem se acumular nos tecidos ou migrar para outras partes do corpo humano provocando assim infecções e alergias (SINGH & DAHOTRE, 2007).

Diante disto, a principal motivação deste trabalho é avaliar a corrosão dos biomateriais que apresentam soldas, já que a soldagem pode deixar o material mais suscetível ao ataque eletroquímico, gerando a dissolução de metais pesados, que liberados no organismo vivo, podem causar graves problemas de saúde.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a resistência à corrosão de juntas soldadas de fios dissimilares Ni-Ti/Ti-Mo obtidas por micro soldagem TIG autógena.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Realizar a microssoldagem por pulsos de TIG, visando unir fios ortodônticos de Ni-Ti com fios de Ti-Mo;
2. Caracterizar os fios soldados através das técnicas de DSC e microscopia eletrônica de varredura.
3. Determinar os parâmetros ótimos do tratamento térmico pós-soldagem através de um planejamento fatorial 3²;
4. Efetuar um estudo a cerca do comportamento corrosivo da junta soldada em solução artificial de fluido corpóreo, através da técnica de polarização potenciodinâmica linear;
5. Monitorar a resistência a corrosão dos fios soldados através da técnica de impedância eletroquímica;
6. Comparar o processo corrosivo de fios ortodônticos íntegros com a junta soldada;

1.3 Organização do Trabalho

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos com subitens devidamente assinalados, sendo o Capítulo 1 a presente Introdução.

O Capítulo 2 trata de uma revisão bibliográfica sobre conceitos básicos, características e aplicações das ligas de Ni-Ti e Ti-Mo, assim como, uma descrição intensa dos fenômenos envolvidos no processo de corrosão. Ainda neste capítulo são apresentadas técnicas de soldagem, tratamento térmico e avaliação da corrosão. Por fim, serão descritas as técnicas de caracterização: calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados com suas características iniciais de forma e composição. Também são abordados os procedimentos experimentais para as diversas técnicas utilizadas: Preparação das amostras, soldagem TIG, ensaios de corrosão, bem como, a caracterização das amostras provenientes dos tratamentos térmicos através de DSC e microscopia.

Os resultados e a discussão dos mesmos são apresentados no Capítulo 4. Esta discussão traz uma análise do fenômeno de memória de forma e as mudanças causadas pelo processo de soldagem, principalmente com relação aos ensaios de corrosão e, sempre que possível fazendo comparação com a referida Revisão Bibliográfica. É importante ressaltar que para uma melhor interpretação, deve-se consultar o Capítulo 3 referente à metodologia de análise dos resultados, principalmente para entender a matriz do planejamento experimental, assim como, os ensaios de corrosão e DSC.

A Conclusão está no Capítulo 5, onde uma ideia geral do trabalho realizado é apresentada. Seguem sugestões para futuros trabalhos no capítulo 6 no intuito de melhor esclarecer alguns resultados obtidos e dar continuidade às análises não abordadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas de Ni-Ti (Nitinol)

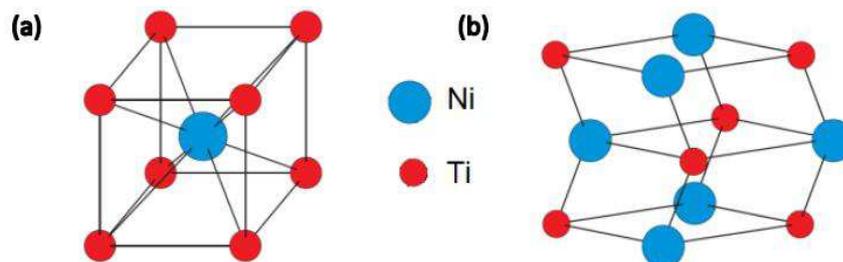
Em 1962, o metalúrgico *William F. Beuhler* e seus colegas de trabalho, no Laboratório de Material Bélico Naval dos EUA (NOL – “*Naval Ordnance Laboratory*”, localizado em *White Oak, Maryland*), descobriram o efeito de memória de forma em uma liga de Níquel e Titânio (Ni-Ti) que ficou conhecida como NiTinol, referência dada às iniciais do laboratório (KAUFFMAN; MAYO, 1996). Posteriormente houve um crescente interesse pelo emprego destes materiais em aplicações que vão desde estruturas adaptativas a implantes utilizados na medicina (CASTILHO; SILVA, 2011).

O Nitinol apresenta basicamente dois efeitos macromecânicos relevantes que justificam o seu uso crescente:

- Capacidade de retomar uma forma ou dimensão previamente definida quando sujeita a uma deformação plástica seguida de aquecimento adequado - **Efeito de Memória de Forma (EMF)**;
- Grande capacidade de deformação elástica, que é consequência de uma transformação de fase induzida por tensão mecânica – **Superelasticidade (SE)**.

Existem inúmeros tipos de ligas de Nitinol e, dependendo das composições de cada um dos elementos básicos (Ni e Ti), apresentam os efeitos de superelasticidade e memória de forma a temperatura ambiente ($\sim 27\text{ }^{\circ}\text{C}$). Estas características funcionais de EMF e SE estão intimamente ligadas às transformações de fase no estado sólido, também conhecida como “transformação martensítica”, que é a transformação de fase da austenita B_2 (Figura 1a) em martensita monoclinica B_{19} (Figura 1b) provocada tanto pelo resfriamento quanto pela aplicação de tensões mecânicas a uma temperatura adequada (VECHIETTI et al., 2012).

Figura 1 - Estruturas cristalinas das ligas Ni-Ti nas fases: a) austenita. b) martensita.

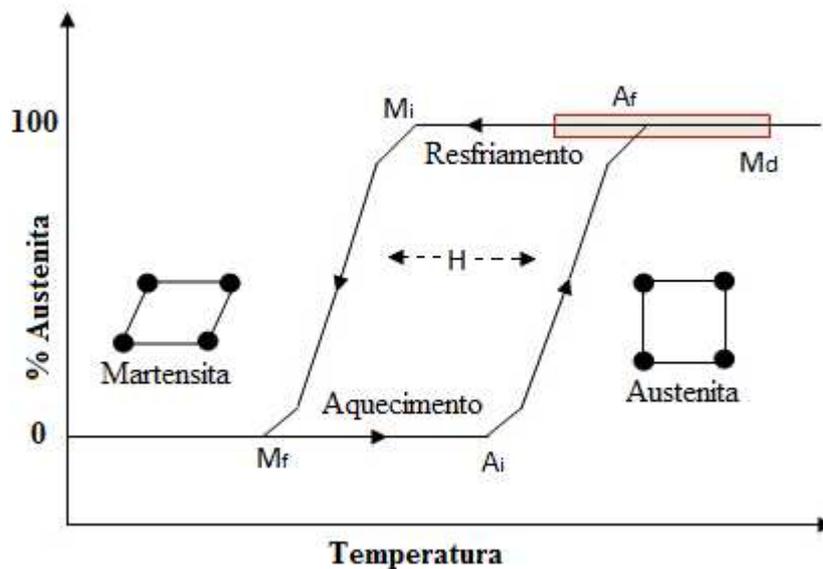


Fonte: (AMORIM, 2014)

Através do resfriamento, quando não há tensão aplicada, denomina-se M_i a temperatura inicial de formação da martensita e M_f a temperatura inferior a M_i , a partir da qual toda a fase austenítica já foi transformada em martensítica. Quando o material em seu estado martensítico é aquecido, ocorre a transformação reversa. A martensita se transforma em austenita tendo início em uma temperatura denominada A_i que é a temperatura na qual a transformação começa a ocorrer, com término em A_f que é a temperatura na qual toda a martensita já foi revertida em austenita. (VECHIETTI et al., 2012).

A reversão da martensita não ocorre no aquecimento imediatamente após M_i , devido a existência de uma histerese H . Pode-se observar, ainda, uma temperatura máxima M_d , acima de M_i , na qual a transformação martensítica pode ser induzida pela deformação plástica (MAGELA, 2010). As temperaturas características da transformação martensítica estão representadas, esquematicamente, na Figura 2.

Figura 2- Representação esquemática da transformação martensítica direta e reversa e suas temperaturas características, M_i , M_f , A_i , A_f , onde H denota a histerese e M_d está indicada no fim da faixa vermelha.



Fonte: (VILLAMARIN, 2013), Adaptado.

O fenômeno efeito de memória de forma ocorre quando uma deformação plástica aparente, a uma determinada temperatura abaixo de sua A_i , é aplicada ao material e recuperada por aquecimento até uma temperatura superior a A_f (OTSUKA; REN, 1999). Já a superelasticidade é uma propriedade característica do Ni-Ti que ocorre quando o material é deformado a uma temperatura superior a A_f para além do seu ponto de escoamento e recupera sua forma inicial quando a carga é retirada. O fenômeno ocorre em temperaturas nas quais à

fase predominante é a austenita, podendo chegar a deformações pseudoelásticas de até 10%, mas seu valor típico é de 6% na maioria das ligas de Ni-Ti. (REIS, 2001).

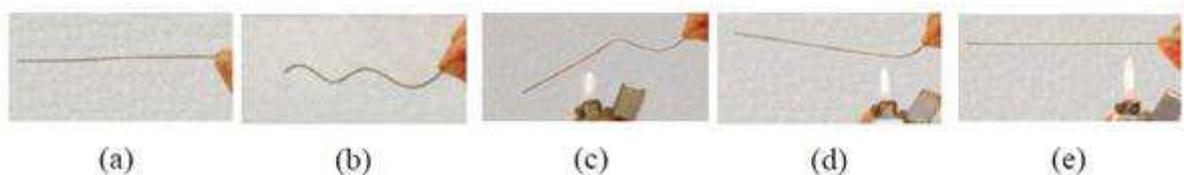
A seguir serão detalhados os fenômenos do efeito de memória de forma e superelasticidade.

2.1.1 Efeito de Memória de Forma (EMF)

Pode-se dizer que um material possui efeito de memória de forma (EMF) quando este sofre deformação plástica na fase martensita, e recupera sua dimensão e formato original ao ser aquecido para a fase austenita, a uma temperatura superior à temperatura na qual foi deformado. Com a recuperação da forma, a liga com EMF produz um deslocamento ou uma força, ou uma combinação destes dois, possibilitando a utilização destes materiais em uma vasta gama de aplicações tecnológicas, tanto em engenharia como em medicina (MAGELA, 2010).

A Figura 3 apresenta o EMF em uma liga Ni-Ti que, após ser submetida a uma deformação, é aquecida e recupera sua forma original.

Figura 3 - 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).

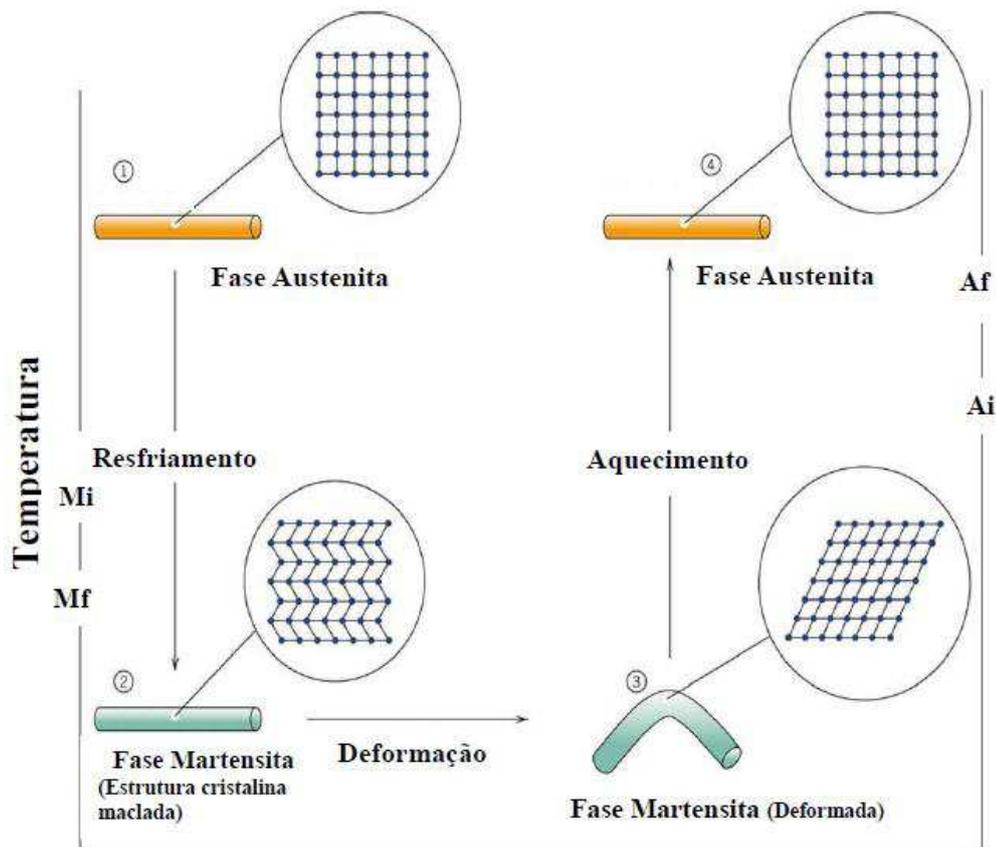


Fonte: (MAGELA, 2010).

Assim, ligas com memória de forma (LMF) têm a capacidade de retomar uma 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).

O EMF é observado através de um ciclo de transformações de fase: inicialmente uma LMF que se encontra na fase austenítica é resfriada até M_i , temperatura na qual o material se encontra na fase martensítica não orientada (maclada), fase esta que pode ser deformada facilmente, através de uma tensão aplicada que induz orientação martensítica em uma direção preferencial (as maclas da matensíta), formando a martensita orientada; quando esta carga aplicada sobre o material é retirada, observa-se uma pequena recuperação elástica, no entanto uma relevante deformação é mantida (deformação residual); a deformação residual é completamente recuperada após aquecimento em temperaturas superiores a A_f quando a martensita se transforma em austenita. A forma inicial recuperada pela austenita corresponde a uma estrutura de variante única e simétrica. Ao submeter à austenita formada a um resfriamento em temperaturas abaixo da M_f , é possível formar a martensita não orientada (maclada) novamente. O EMF pode ser repetido inúmeras vezes enquanto a tensão aplicada é mantida abaixo do limiar em que ocorre a deformação plástica permanente do material (LAGOUDAS, 2008). Este comportamento pode ser esquematicamente observado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema de um ciclo de transformação de fase e EMF típico da liga Ni-Ti.



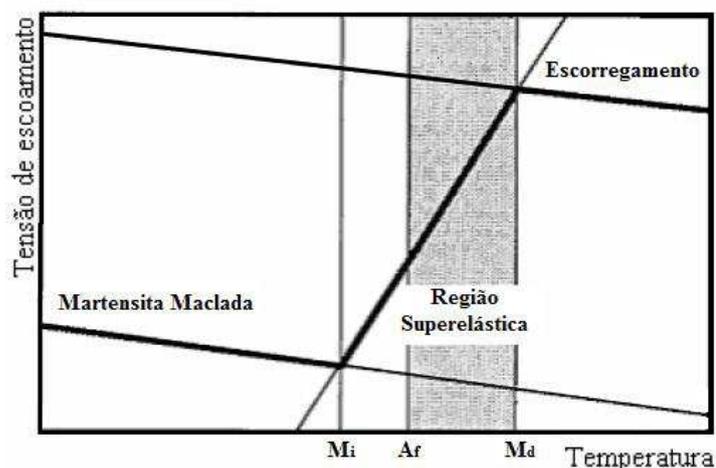
Fonte: (BERNARDI, 2011)

2.1.2 Superelasticidade (SE)

A mudança de forma pode ser a mais surpreendente característica das LMF, mas estes materiais também apresentam a propriedade de superelasticidade, ou seja, são excepcionalmente flexíveis. Com essa propriedade de SE, o Ni-Ti é capaz de suportar grandes deformações reversíveis quando submetido a carregamento mecânico, mas volta a sua forma original quando a tensão aplicada cessa (PÉRTILE, 2005).

A SE existe somente quando a temperatura da LMF está abaixo de M_d (temperatura máxima na qual pode ocorrer martensita induzida por tensão) e acima de A_f . Se a temperatura exceder M_d , a martensita não pode ser induzida por tensão e se a temperatura estiver abaixo de A_i a martensita induzida por tensão permanecerá estável durante o descarregamento e novamente nenhum patamar de descarregamento será observado (PÉRTILE, 2005). Assim, para completa superelasticidade é necessária aplicação de temperaturas acima de A_f . Abaixo de M_i , a deformação ocorre por reorientação de martensita; entre M_i e A_f , a martensita é induzida por tensão, já entre A_i e A_f , a deformação ocorre parcialmente por martensita induzida por tensão e parcialmente por maclagem de martensita. Entre A_f e M_d , a martensita induzida por tensão se torna instável durante o descarregamento e a superelasticidade é observada; acima de M_d a deformação ocorre através dos mecanismos de escorregamento, pois a martensita não pode mais ser induzida por tensão. A temperatura M_d é normalmente de 25 a 50 °C maior que A_f (WIGGERS, 2011). Um diagrama de fase tensão-temperatura é ilustrado na Figura 5 para melhor compreensão.

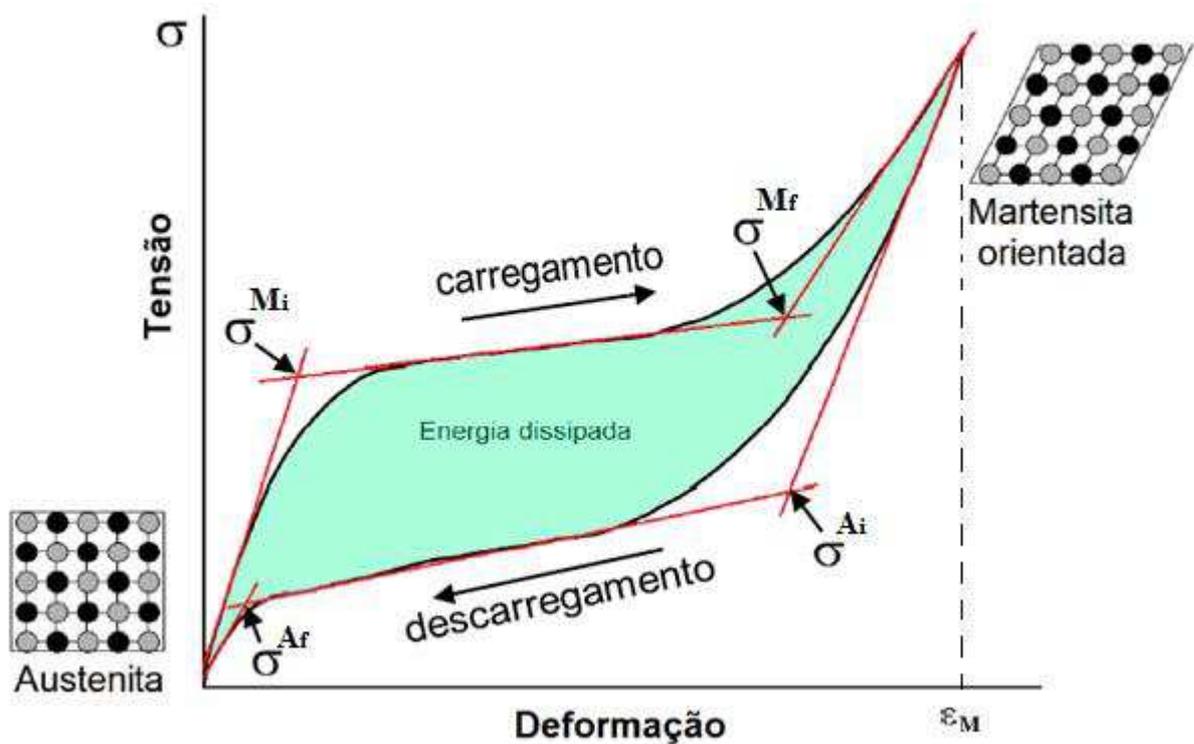
Figura 5 - Diagrama de fase tensão-temperatura ilustrando o intervalo de temperatura na qual superelasticidade pode ser encontrada.



Fonte: (PÉRTILE, 2005).

O efeito de superelasticidade pode ser observado em uma curva de tensão – deformação, conforme ilustrado na Figura 6. Partindo de uma LMF na fase austenita, ao aplicar uma tensão (carregamento) observa-se inicialmente uma deformação elástica até σ^{Mi} , acima dessa tensão uma transformação da fase austenita para martensita é iniciada e termina quando a LMF estiver totalmente na fase martensita, ou seja, em σ^{Mf} . Se for aplicada mais tensão sobre o material, ocorrerá uma deformação plástica após ϵ_M . Uma tensão maior que esta ocasiona deformação permanente e até ruptura do material. No descarregamento, a transformação inversa começa em σ^{Ai} e termina na tensão σ^{Af} , até alcançar novamente a fase austenita (VILLAMARIN, 2013).

Figura 6 - Esquema do ciclo de tensão-deformação na transformação martensítica induzida por tensão (superelasticidade) em LMF.



Fonte: (GRASSI, 2014), adaptado.

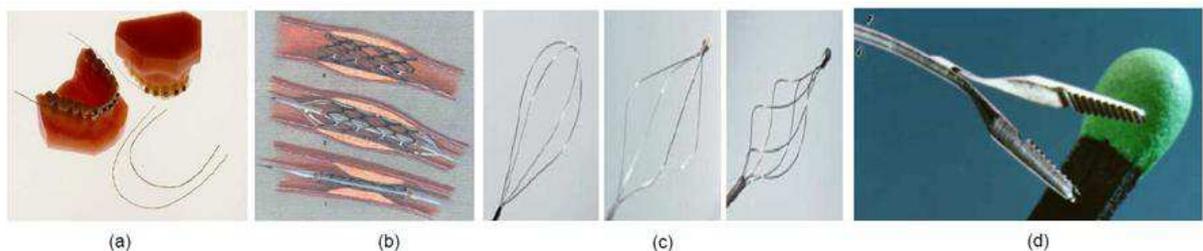
LMF em regime superelástico são bastante usadas em aplicações passivas, quando se deseja manter um nível de força constante durante um longo período. Aplicações ortodônticas, cujo objetivo principal geralmente é promover um movimento de dentes através da aplicação constante de uma força, é um bom exemplo. Outros elementos de engenharia, como parafusos e arruelas, também podem ser fabricados com LMF superelásticas, aumentando a faixa de deformação recuperável desses elementos. (GRASSI, 2014).

2.1.3 Aplicações do Nitinol

O Nitinol é a LMF mais utilizada em aplicações de dispositivos inteligentes, pois além do efeito de memória de forma e superelasticidade, esta liga apresenta características úteis em termos de sua faixa de temperaturas de ativação, processamento termomecânico relativamente simples e biocompatibilidade, tornando-a preferível sobre outros materiais inteligentes. Apesar dos contratempos relacionados com sua produção e viabilidade ao longo das últimas décadas, novos estudos e avanços tecnológicos tem possibilitado aplicações que vão desde os campos aeroespacial e naval até instrumentos médicos cirúrgicos e implantes (BARBOSA, 2014)

Na medicina as LMF de Ni-Ti têm sido cada vez mais requisitadas. Tais ligas possibilitam aplicações que nenhum outro material de implante conseguiu oferecer antes. Algumas aplicações comerciais têm sido desenvolvidas com sucesso desde 1970, quando o Ni-Ti foi primeiramente utilizado com propósitos médicos. Essas aplicações incluem fios ortodônticos, filtros para veia cava e suturas de âncora para cirurgias. Nos anos 90, mais aplicações foram desenvolvidas, dentre elas os *stents* uretrais, esofágicos e intracoronários, próteses para aneurismas, arames guias para cateterismo, ferramentas para construção de válvulas cardíacas, alguns implantes ortopédicos como implantes de quadril, grampos ósseos, placas de crânio e instrumentos de cirurgia pouco invasores (WIGGERS, 2011; JANI et al., 2014). Algumas dessas aplicações do Nitinol são reveladas na Figura 7.

Figura 7 - Diferentes aplicações das LMF de Ni-Ti. (a) Arco ortodôntico. (b) *Stents* auto expansíveis com memória de forma. (c) Cesta retrativa para captura de cálculos renais. (d) Pinça cirúrgica.



Fonte: (MAGELA, 2010; VILLAMARIN, 2013)

2.2 Ligas de Titânio-Molibdênio e Suas Aplicações

As ligas metálicas de titânio-molibdênio (Ti-Mo), comercialmente designadas por TMA (*Titanium Molybdenum Alloy*), têm origem nos anos 60, quando a indústria

metalúrgica consegue através da adição de molibdênio, zircônio, nióbio, tântalo e outros, estabilizar a estrutura cristalina do titânio (na estrutura cúbica de corpo centrado). Antes, isto só ocorria em temperaturas superiores a 885°C (NAKANDAKARI, 2000). Dentre os elementos citados, o molibdênio merece destaque por ser um ótimo beta estabilizador, necessitando de uma menor porcentagem em peso em liga para estabilizar esta fase (ARAÚJO, 2013). Nos anos 80, esta liga foi idealizada por Burstone e Goldberg (1980), com o objetivo de suplantando as vantagens do aço e do Ni-Ti martensítico.

As ligas TMA apresentam a estrutura alotrópica “ β ” do titânio. Isto lhes confere boa formabilidade (capacidade de sofrer deformação) mesmo após trabalho a frio e são metaestáveis em temperatura ambiente devido à presença de elementos como molibdênio, tântalo, zircônio, estanho, vanádio, ferro, cobalto e níquel incorporados ao titânio (NAKANDAKARI, 2000). Dentre as ligas de titânio desenvolvidas, as do tipo β são as que apresentam menor módulo de elasticidade, maior relação resistência/peso e peso específico ligeiramente superior dentre as ligas de Ti (RODRIGUES, 2012).

Atualmente, as ligas de Ti-Mo são candidatas promissoras a serem aplicadas nas duas grandes áreas da saúde, a biomédica e a odontológica, devido à ausência de elementos tóxicos quando comparadas às ligas de Ti-6Al-4V que são bastante empregadas nessas áreas (MARECI et al., 2009). Estudos tem demonstrado que a liberação de íons de vanádio e alumínio pode levar a problemas de saúde em longo prazo, como neuropatia periférica e mal de Alzheimer (ESCADA, 2009).

É no ramo ortodôntico que as ligas de Ti-Mo são mais aplicadas, pois são excelentes para o fechamento do espaço, acabamento, rotação e ou alteração da orientação axial dos dentes (BAI et al., 2011). Inicialmente, os fios TMA foram usados para aplicação específica em uma técnica do arco segmentado com intuito de fazer retração de laços. Recentemente, esses fios têm sido utilizados na construção de um arco de intrusão e uma verticalização molar. Todas estas aplicações tornam possível individualizar o movimento dentário e ainda fornecer um sistema de força controlada (GURGEL; PINZAN-VERCELINO; POWERS, 2011). O fio de Ti-Mo tem um módulo de elasticidade quase igual a metade do aço inoxidável e cerca de duas vezes aquele no Nitinol. Isto faz com que seu uso seja ideal nas situações em que se necessita de forças menores do que as liberadas pelo aço inoxidável e onde o uso de ligas com módulos de elasticidade mais baixos, tais como o Nitinol, seria inadequado para produzir a magnitude de força desejável (NAKANDAKARI, 2000).

2.3 Soldagem do Titânio e suas Ligas

A soldagem é um processo em que materiais da mesma espécie ou classe são unidos formando uma junta (tornando-se um só), estabelecendo ligações químicas, sob a ação combinada de calor e pressão. A definição encontrada na norma ISO R 857-1 (1998) considera a soldagem: "Operação de modo a promover a união entre metais por meio de calor ou pressão, ou ambas, de tal maneira que exista continuidade na natureza do metal, para isso, pode ou não utilizar-se de metal de enchimento com temperatura de fusão semelhante a do metal que se deseja unir". (MESSLER, 1999).

Segundo (SOUZA et al., 2000), a soldagem pode ser definida como sendo o processo de união de materiais usados para obter a fusão de metais e não-metais, produzida por aquecimento até uma temperatura adequada, com ou sem utilização de metal de adição, permitindo a homogeneidade de suas propriedades físicas e mecânicas. A técnica de soldagem é um procedimento bastante empregado em odontologia e que, se realizada com cuidado, reduz possíveis falhas durante a fabricação de estruturas metálicas melhorando a adaptação e distribuição de forças, minimizando traumas ou falhas nos implantes ou nas próteses sobre os mesmos.

A técnica de soldagem vem tendo aplicações em segmentos de implantes médicos e ortodônticos (KRISHNAN; KUMAR, 2004; LI et al., 2013; LÜ et al., 2013) e o Titânio, bem como, suas ligas, são os materiais mais utilizados neste processo, por apresentarem biocompatibilidade, resistência à corrosão e módulo de elasticidade favorável. Contudo, o titânio é altamente reativo em altas temperaturas, tendo grande afinidade por hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, os quais podem ser responsáveis por torná-lo mais frágil, sendo necessário um processo de soldagem que apresente proteção por gás inerte (WANG; WELSCH, 1995; DANIELSON et al., 2003; SARESH et al., 2007). Diante destas limitações, pesquisas surgiram neste campo gerando novas tecnologias e técnicas alternativas de soldagem. Dentre estas destacam-se a LASER ("light amplification by stimulated emission of radiation") e a TIG ("tungsten inert gás"), que produzem uniões de qualidade superior às obtidas por brasagem a maçarico em ligas como cromo-cobalto (Co-Cr), níquel-cromo (Ni-Cr) e, especificamente, Titânio (Ti) e suas ligas, além de gerarem pouca distorção na peça a ser soldada (SILVA, 2007).

O método de soldagem a LASER é o que mais se destaca, sendo até o momento o processo mais estudado no que diz respeito à união de ligas de Titânio, devido a sua precisão, bom controle de fornecimento de calor, baixa densidade de energia e, portanto, pequena zona

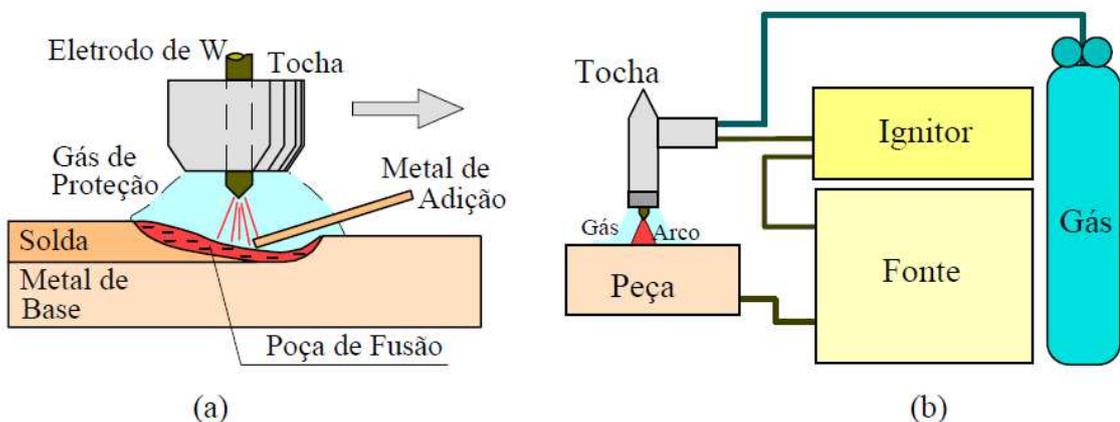
de fusão afetada pelo calor, com tensões residuais mínimas, o que torna este processo bastante interessante para soldar materiais com soldabilidade difícil. (GUGEL; SCHUERMAN; THEISEN, 2008; LI et al., 2013; MIRSHEKARI et al., 2013). Porém, o equipamento de soldagem a laser apresenta custo elevado tornando-o inviável para algumas aplicações. Já o processo de soldagem TIG é considerado mais simples e barato quando comparado com a soldagem laser, além de também ser indicado para unir metais com soldabilidade difícil, tais como: aço inoxidável, alumínio, magnésio, titânio, cobre e outros metais não-ferrosos. (DURGUTLU, 2004).

2.3.1 Soldagem TIG

A soldagem TIG (“tungsten-inert gás”) é um processo de união de materiais metálicos que ocorre pelo aquecimento e fusão localizados por meio de um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo de tungstênio não consumível e a peça de trabalho. A proteção do eletrodo e da poça de fusão contra a oxidação por agentes externos é feita por um gás inerte, geralmente argônio, hélio ou uma mistura destes (FRAGA et al., 2007).

Na Figura 8 tem-se um esquema do processo de soldagem TIG. O seu equipamento básico consiste de uma fonte de energia (CC e/ou CA), tocha com eletrodo de tungstênio, fonte de gás de proteção (Ar ou He) e um sistema para a abertura do arco (geralmente um ignitor de alta frequência). Este ignitor ioniza o meio gasoso, dispensando a necessidade de tocar o eletrodo na peça para a abertura do arco (o que pode causar a mútua contaminação do eletrodo e do metal base). (GUIMARÃES, 2011).

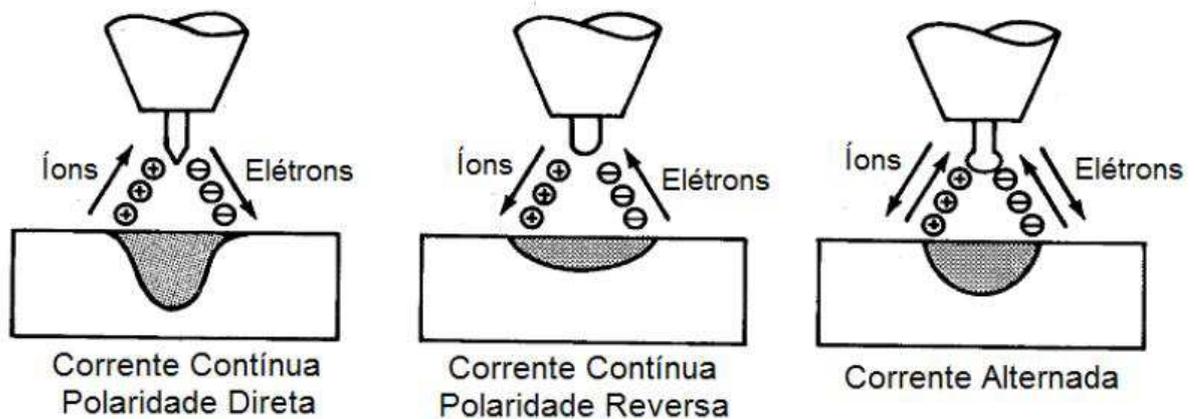
Figura 8 - Representação esquemática do processo de soldagem TIG: (a) Detalhe da região do arco, (b) Montagem usual.



Fonte: (GUIMARÃES, 2011)

O processo de soldagem TIG pode ser operado em diferentes modos: corrente contínua (CC), com o eletrodo negativo (-) ou positivo (+) ou corrente alternada (CA), estas variadas opções de correntes elétricas podem resultar em características distintas no comportamento do arco elétrico durante a soldagem. A Figura 9 mostra os diferentes aspectos resultantes dos modos de soldagem possíveis para o processo TIG. No modo de CA, é obtida boa penetração, juntamente com ações de reduzidas camadas de óxido resultantes do processo de soldagem (O'BRIEN, 1991 apud AMORIM, 2014).

Figura 9 - Esquema para os modos de operação permitidos para o processo de soldagem TIG.



Fonte: (O'BRIEN, 1991 apud AMORIM, 2014).

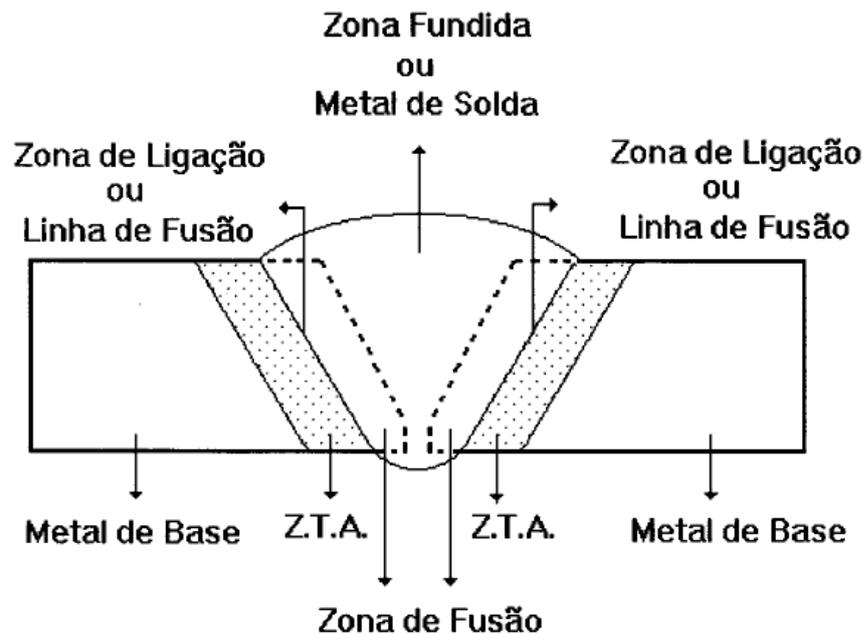
O processo TIG é preferido em soldagens de peças finas por permitir menores valores de aporte térmico transferido a peça, podendo ser empregado tanto com quanto sem metal de adição. As soldas realizadas por este processo são limpas (isenta de respingos), livres de resíduos ou escória, e frequentemente não requerem nenhum tratamento pós-soldagem, mesmo quando usadas para a deposição de metal aporte (DELGADO, 2000).

2.3.2 Características das juntas soldadas

Na junta soldada (ponto de união) é possível distinguir, com base nos aspectos metalúrgicos, três regiões com diferentes características: (i) o metal de solda (MS), resultante da área do metal de base fundida somada ao metal de enchimento fundido (em caso de soldagem autógena existe somente o metal de base fundido); (ii) a zona afetada pelo calor (ZAC) ou zona termicamente afetada (ZTA), que consiste a uma região adjacente ao metal de base que sofreu alterações microestruturais e nas suas propriedades; e (iii) o metal de base

(MB), correspondente as demais regiões da peça de trabalho que permaneceram intactas, ou seja, não sofreram modificações a níveis metalúrgicos (AMORIM, 2014). A figura 10 apresentada a seguir indica de forma esquemática as diferentes regiões que constituem uma junta soldada.

Figura 10 - Regiões de uma junta soldada típica.



Fonte: (PERINI, 2008), adaptado.

As principais particularidades relacionadas às regiões indicadas são (PEIXOTO, 2012):

- Metal de base – É a região constituinte da junta soldada que não sofreu qualquer alteração em suas características físicas, químicas ou metalúrgicas, ou seja, o material utilizado para a construção da estrutura metálica, nesta região, não sofreu qualquer influência do processo de soldagem.
- Zona termicamente afetada – Nesta região, de grande interesse no campo da metalurgia da soldagem, embora a temperatura de processamento não tenha sido suficiente para modificar o estado físico dos materiais envolvidos, ocorrem importantes transformações metalúrgicas no *estado sólido*, ou seja, são registradas importantes alterações nas propriedades iniciais dos materiais utilizados na construção metálica. Entre as transformações citadas encontram-se principalmente o crescimento de grãos (aços e outros), dissolução ou coalescimento de precipitados (ligas de alumínio e de cobre), e o recozimento (ligas alumínio magnésio).

- Zona fundida – É a região na qual a temperatura de processamento é suficiente para fundir os materiais envolvidos, ou seja, parte de metal de base juntamente com parte do metal de adição passam para a forma líquida formando a denominada poça de fusão. Nesta região, diversos fenômenos ligados a metalurgia física manifestam-se simultaneamente, dando origem a uma série de transformações, não só de origem metalúrgica, como também química e física. A forma como ocorre a solidificação da zona fundida após o resfriamento da região tem grande influência na qualidade final da junta soldada. Um dos principais aspectos a serem considerados é a morfologia (forma geral) dos grãos metálicos resultantes, esta vai ter influência direta na susceptibilidade a defeitos, assim como no comportamento mecânico da junta soldada.

2.4 Tratamento Térmico de Alívio de Tensões

Em geral, define-se tratamento térmico como a operação ou conjunto de operações realizadas no estado sólido que compreendem aquecimento, permanência em determinadas temperaturas e resfriamento, realizados com a finalidade de conferir ao material determinadas características, ou alterações em suas propriedades (ASM Handbook, 2001 apud GEROLDO, 2009).

O tratamento térmico de alívio de tensões realizado após um processo de soldagem é conhecido internacionalmente como PWHT (“Post Weld Heat Treatment”), devendo ser realizado visando:

- Redução das tensões residuais;
- Amolecimento de regiões duras;
- Aumento da tenacidade no metal de solda e da ZTA;
- Redução da sensibilidade à falha por corrosão sob tensão (“Stress Corrosion Cracking”);

O tratamento térmico de alívio de tensão (AT) deve ser realizado com base em requisitos de normas vigente da área, com base em considerações técnicas e a natureza da utilização. Os processos e os parâmetros de soldagem precisam ser avaliados com o intuito de evitar dureza inaceitável. Portanto é importante ser usado um procedimento previamente estudado (CANTARIN, 2011).

Santos (2006), realizou em seu trabalho um tratamento térmico para alívio de tensões internas em diversas temperaturas com uma liga Ni-Ti comercial de 50,8% at. Ni. As

temperaturas usadas foram de 350, 450 e 550°C por 30 minutos. As transformações de fase foram analisadas pela técnica de DSC (“*Differential Scanning Calorimeter*”) mostrando que o tratamento térmico realizado foi efetivo para o alívio de tensões e análises das fases envolvidas.

Para este trabalho, a exposição dos fios soldados ao tratamento térmico pode ser feita em diferentes temperaturas e tempos, o que requer um planejamento experimental, com o intuito de avaliar a influência destas duas variáveis sobre o comportamento corrosivo e termomecânico. Portanto a seguir será detalhado que tipo de planejamento será utilizado neste trabalho.

2.4.1 Planejamento Fatorial Experimental

Um dos problemas mais comuns, para quem faz experimentos, é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. Através do planejamento experimental é possível determinar esta influência além de maximizar o conteúdo informativo dos dados experimentais, reduzindo o número de experimentos e acentuadamente o tempo e custo. Um dos primeiros passos a seguir no planejamento experimental é determinar quais são as variáveis de entrada e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. As variáveis controladas pelo experimentador são conhecidas como variáveis de entrada, estas podem ser qualitativas e quantitativas. Dependendo do problema, pode haver mais de uma resposta de interesse (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

O planejamento fatorial é usado quando se tem duas ou mais variáveis sobre investigação e o objetivo principal é concluir se uma ou mais variáveis que a-priori imagina-se serem importantes para a resposta experimental exercem efeito significativo na resposta experimental. Se a mudança nos níveis dessas variáveis levarem a alterações significativas na resposta, elas são ditas significativas (CARLETTO, 2009).

Geralmente emprega-se planejamento fatorial de 2 ou 3 níveis. O planejamento fatorial de 3 níveis é escrito como um planejamento fatorial 3k. Isto significa que as variáveis k são consideradas cada uma em 3 níveis, geralmente sendo chamados de nível mínimo, médio e máximo. A razão pela qual planejamentos fatoriais em 3 níveis são propostos é para modelar a possível curvatura na função da resposta. Um terceiro nível para uma variável contínua facilita a investigação de uma relação quadrática entre a resposta e cada uma das variáveis. Uma desvantagem do planejamento experimental em 3 níveis é que requer um

maior número de experimentos, principalmente quando um grande número de variáveis está sendo estudado simultaneamente. Por exemplo um planejamento fatorial de 2 níveis (2k) com pontos centrais exige muito menos experimentos e ainda é muito bom para estabelecer a presença ou ausência da curvatura. No entanto utilizando o planejamento fatorial em 2 níveis tem-se apenas uma estimativa da significância de cada variável, apontando em que direção se encontra o valor ótimo, sendo necessário a utilização de uma segunda ferramenta para obtenção da região de ótimo, ferramenta esta em 3 níveis, como por exemplo Box-Benkhen ou matriz-Doehlert, enquanto que o planejamento fatorial em 3 níveis permite a obtenção de uma superfície que indica a localização da região de ótimo diretamente (TOMAN, 2009).

A metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma ferramenta avançada, comumente aplicada em planejamentos fatoriais de 3 níveis, sendo vantajosa sobre os métodos convencionais por utilizar menor número de experimentos. É adequada para estudos com múltiplas variáveis e permite estudar a interação existente entre cada variável independente na resposta desejada, com intuito de encontrar as condições mais adequadas de um processo. Neste método, efeitos lineares ou quadráticos das variáveis geram uma superfície de contorno e uma equação matemática que se ajusta aos resultados experimentais. Isto facilita a determinação do valor ótimo e permite uma estimativa da resposta em qualquer condição do sistema estudado (CARLETTO, 2009).

O projeto fatorial 3k mais simples é o projeto 3² onde há dois fatores cada um a três níveis, formando 9 combinações de tratamentos. Através deste projeto fatorial é possível obter um modelo de regressão de 2^a ordem que relaciona a resposta y e as variáveis x₁ e x₂ conforme mostrado na Eq. 1 (MONTGOMERY, 2013).

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \varepsilon \quad (1)$$

Neste caso, é possível estimar os 6 parâmetros da equação, pois o projeto fatorial possui 9 observações independentes. Se o número de observações independentes for inferior ao número de parâmetros a serem estimados, o planejamento adotado deverá ser alterado (SENF, 2009).

2.5 Corrosão de Biomateriais

A Corrosão é um fenômeno caracterizado pela 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 representa alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, muitas vezes tornando-o inadequado para uso (GENTIL, 1996).

“Corrosão é o resultado destrutivo da reação química entre um metal ou liga metálica e seu ambiente. A mesma quantidade de energia necessária para extrair metais dos seus minérios é emitida durante as reações químicas que produzem a corrosão.” (PÉRTILE, 2005).

A maioria dos biomateriais metálicos quando expostos a fluidos corpóreos podem estar sujeitos à corrosão. Pouquíssimos metais, a rigor, somente o ouro puro e a platina, são estáveis sob quase todas as condições. Praticamente em todos os materiais metálicos utilizados em restaurações e aparelhos na cavidade bucal pode-se esperar que sofram corrosão, pelo menos em alguma extensão (FERREIRA, 2005).

A extensão da liberação de íons metálicos causados pela corrosão depende substancialmente da composição química e microestrutura da liga e das suas condições de produção e processamento. Entretanto, esses processos também são dependentes das características específicas dos diferentes ambientes em que são expostos. Se esses íons não são biocompatíveis, o organismo pode ser agredido (toxicidade e risco de sensibilização). Dessa forma, somente ligas com liberação mínima de íons metálicos devem ser usadas (FERREIRA, 2005).

Algumas pesquisas (HAYASHI; NAKAMURA, 1994; ISMAIL; KUMAR; ZAIN, 2007; EGUSA et al., 2008; SONG; YIN; MA, 2011) relatam que a liberação de íons provenientes de biomateriais implantados na boca pode causar uma série de reações como gosto de metal, queimação, dores, sensibilidade, alergias e outras reações tóxicas como: estomatites e dermatites de contato causadas por elementos como cobre, cromo, cobalto, ouro, paládio, titânio e níquel.

Nesse contexto, a liberação iônica proveniente de biomateriais instalados nas várias regiões do corpo humano tem despertado interesse de muitos estudiosos devido à possibilidade dos resíduos ou produtos de corrosão estimular uma reação de corpo estranho ou que tenha papel importante na indução de processos patológicos. Embora os biomateriais tenham alta resistência à corrosão, estudos mostram que estes sofrem com os ataques de saliva artificial, liberando metais pesados, já que, normalmente as ligas utilizadas para a confecção de materiais ortodônticos contêm metais como o Ni, Cr e Co. (MACHADO et al., 2007)

2.6 Fundamentos da Corrosão

Segundo (ALBERTI, 2004), em meio aquoso, a corrosão metálica é um processo essencialmente eletroquímico, e para que ela ocorra é necessário que se estabeleça o complexo composto por quatro elementos essenciais, constituindo uma pilha eletroquímica, conforme como segue:

- Uma superfície anódica, onde devem ocorrer as reações de oxidação do metal;
- Uma superfície catódica, onde devem ocorrer as reações de redução das espécies existentes no eletrólito;
- Um eletrólito em contato simultâneo com ambas as superfícies;
- Um condutor eletrônico que deverá estabelecer o contato elétrico entre os elementos que constituem estas superfícies.

Aos elementos que constituem individualmente as superfícies anódica e catódica denominamos respectivamente de ânodo e cátodo ou simplesmente eletrodos. Ficam dispostos em áreas diferentes, geralmente, do mesmo corpo metálico ou podem, cada qual, situar-se em um corpo metálico distinto.

Durante a corrosão ocorrem essencialmente dois tipos de reações denominadas respectivamente de reações anódicas e catódicas:

Nas reações anódicas, ocorre à liberação de elétrons, ou seja, ocorre a oxidação (corrosão). Neste tipo de reação os íons M^{n+} migram do metal para o meio corrosivo (eletrólito) segundo a Equação 2:



Onde, M representa um átomo metálico do retículo cristalino do ânodo, M^{n+} representa um íon do metal diluído no eletrólito e ne^{-} representa os elétrons livres deixados no metal.

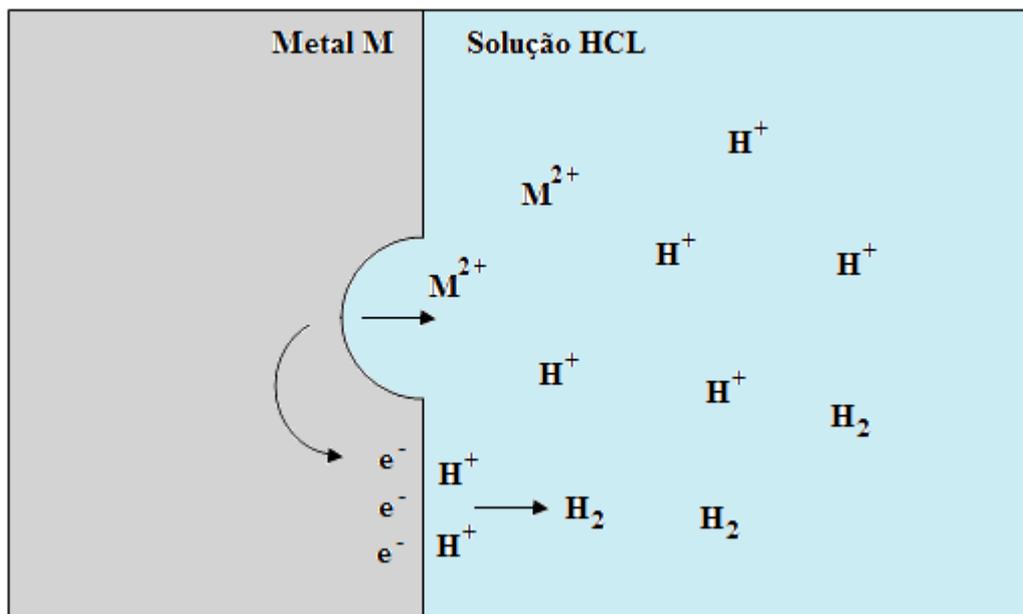
Já nas reações catódicas, os elétrons são consumidos no processo de redução dos íons contidos no eletrólito, esta reação acontece na superfície catódica, segundo a Equação 3:



Onde R^{n+} representa uma espécie iônica contida na solução e R a espécie reduzida.

O processo envolvendo as reações de transferência ou consumo de cargas está esquematizado na Figura 11, onde existe um metal sofrendo oxidação iniciada através do contato com uma solução de HCl. Os elétrons liberados pela dissolução do metal migram para a superfície de interface com o meio, reagindo com H^+ em solução para formar H_2 (JONES, 1992 apud PÉRTILE, 2005).

Figura 11 - Dissolução do metal M, liberando íon metálico M^{2+} na solução e elétrons (e^-) no metal, os quais são consumidos pela redução em H^+ em H_2 .



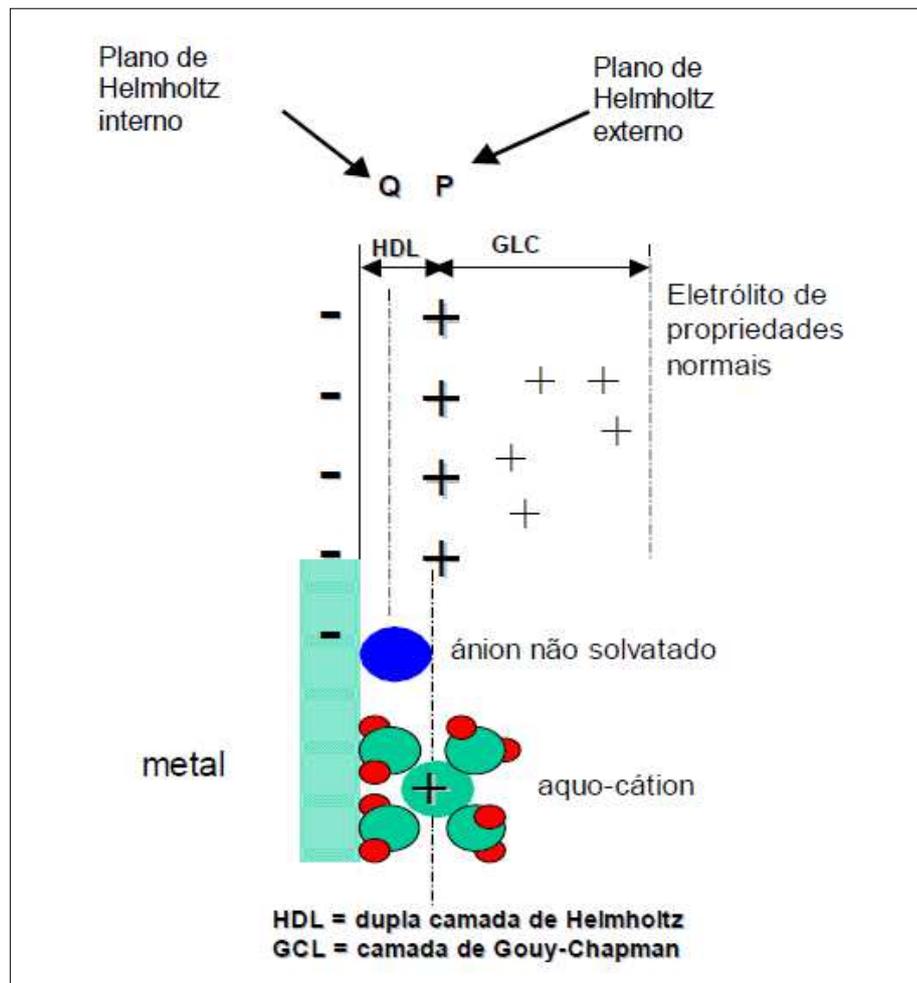
Fonte: (JONES, 1992 apud PÉRTILE, 2005), adaptado.

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação (Eq. 2), com formação dos íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, fazendo com que os íons carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo relativamente curto (fração de segundo) estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizada pela formação da chamada *dupla camada* (WOLYNEC, 2003). A estrutura mais aceita de uma dupla camada elétrica é a indicada na Figura 12.

Conforme observa Evans (1994) citado por Vieira (2004), a configuração da dupla camada de Helmholtz assemelha-se a um condensador elétrico, havendo uma camada difusa, conhecida como Gouy-Chapman, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micrometro ($1 \mu m$). O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de

plano de Helmholtz externo, enquanto o plano Q, que constitui a região em que os íons não solvatados ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o plano de Helmholtz interno, conforme Figura 12. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores como o grau de agitação da solução, e que outros íons, além de M^{n+} , estão presentes e em que quantidade, entre outros.

Figura 12 - Estrutura da dupla camada elétrica.



Fonte: (EVANS, 1994 apud VIEIRA, 2004)

À medida com que os íons do metal são dissolvidos na solução carregando-a positivamente, no metal cresce a carga negativa (devido ao excesso de elétrons deixados no metal). Cria-se então uma diferença de potencial na interface metal-solução. Esta diferença de potencial crescerá até alcançar um valor no qual a variação da energia de troca dos íons entre metal e solução seja nula. Então, será alcançado o equilíbrio termodinâmico (ZEHBOUR, 1981 apud ALBERTI, 2004).

O valor deste potencial de equilíbrio dependerá da natureza do metal e do eletrólito em que está submerso. Em técnicas experimentais, este potencial não pode ser medido diretamente em termos absolutos. No entanto, pode ser medida a diferença de potencial entre dois eletrodos. Assim, torna-se possível obter o potencial de um eletrodo de trabalho E_T construindo-se uma pilha com este eletrodo mais um eletrodo de referência E_R , cujo potencial seja estável e possa facilmente ser reproduzido. No estudo da eletroquímica, adota-se como eletrodo de referência o eletrodo padrão de hidrogênio cujo valor de potencial convencionou-se como potencial zero (ZEHBOUR, 1981 apud ALBERTI, 2004). Na prática, devido à sua complexidade, o eletrodo padrão de hidrogênio raramente é utilizado. Utilizam-se, em seu lugar, eletrodos de referência *secundários*, tais como:

- *Eletrodo de calomelano*, o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 , imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl. No eletrodo de calomelano saturado (ECS), o eletrólito está saturado com KCl e o seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,242 V a 25 °C. É o eletrodo preferido em ensaios de laboratório.
- *Eletrodo de prata-cloreto de prata*, o qual consiste de prata revestida de AgCl. Este eletrodo pode dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos traços de íons cloreto na solução. Uma outra vantagem é a possibilidade de se utilizar um eletrodo de dimensões reduzidas (p. ex., um fio fino de prata). O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,2225 V a 25 °C.
- *Eletrodo de cobre-sulfato de cobre*, o qual consiste numa barra de cobre eletrolítico imersa numa solução saturada de sulfato de cobre. É muito utilizado na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, tais como os oleodutos, os aquedutos e outras. O contato do eletrodo com o solo se faz através de uma tampa de madeira suficientemente porosa. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a +0,316 V a 25 °C.

Qualquer potencial de um eletrodo cuja medida tenha sido feita em relação a um eletrodo de referência, tanto primário como secundário, é designado como *potencial de eletrodo* (GENTIL, 1996; WOLYNEC, 2003).

2.6.1 Polarização

Quando um eletrodo metálico se encontra em equilíbrio com o seu meio, um potencial de equilíbrio (E_e) é estabelecido através da dupla camada elétrica, no qual a velocidade da

reação de oxidação é igual à de redução. Entretanto, quando se impõe a esse sistema um potencial externo que altera esse potencial, diz-se que o eletrodo está polarizado. Logo, polarização ou sobrepotencial é a diferença entre o potencial do eletrodo quando há uma corrente elétrica e o seu potencial de circuito aberto (potencial de equilíbrio), o mesmo mede o afastamento da reação à seu estado de equilíbrio. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de *sobretensão* ou *sobrepotencial*, e é normalmente designada por η (WOLYNEC, 2003). Assim, se o potencial resultante da polarização for E , então:

$$\eta = E - E_e \quad (4)$$

No caso de uma célula galvânica, ou seja, quando há dois eletrodos diferentes imersos em um eletrólito, à medida que a corrente flui, o potencial do ânodo E_a se aproxima do potencial do cátodo E_c e vice-versa, com isso a diferença do potencial entre os eletrodos diminui à medida que a corrente aumenta conforme representado na Figura 13. Desta forma é obtida a chamada polarização dos eletrodos, ou seja, polarização anódica no ânodo e polarização catódica no cátodo (ALBERTI, 2004). A diferença de potencial desta célula galvânica pode ser descrita como:

$$\eta = E_c - E_a \quad (5)$$

No ponto de interseção das duas curvas, os dois processos ocorrem com a mesma corrente, isto é, a corrente anódica é igual a corrente catódica, estabelecendo uma situação de estado estacionário. Esta corrente é denominada Corrente de Corrosão I_{corr} e é proporcional à velocidade de corrosão do metal no sistema em questão. O potencial correspondente a este ponto é o Potencial de Corrosão do par E_{Corr} (ALBERTI, 2004).

Ao se estabelecer uma sobretensão anódica η_a , ou seja:

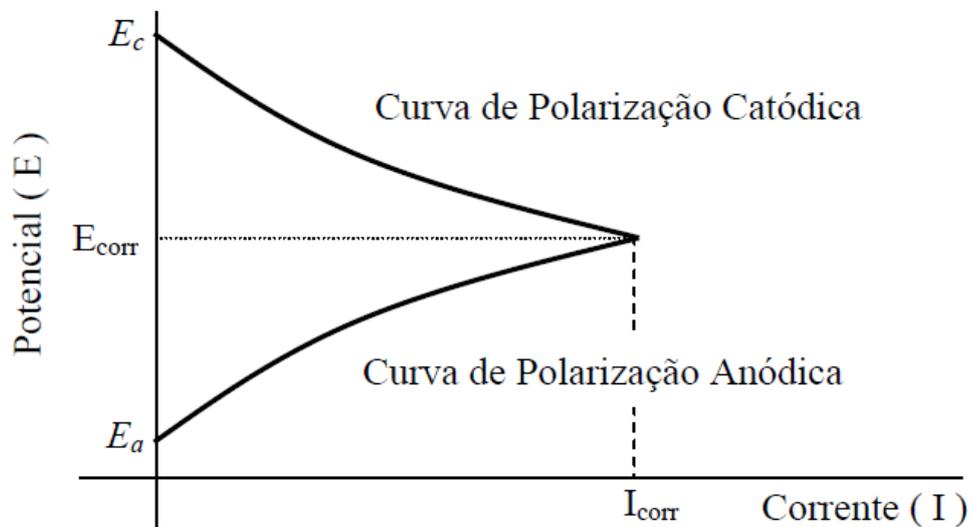
$$\eta_a = E_{corr} - E_a > 0 \quad (6)$$

Passa a haver um fluxo de carga I_a , mensurável positivo (corrente anódica), e sobre o metal ocorrem preferivelmente reações de oxidação. Por outro lado quando se estabelece uma sobretensão catódica, ou seja:

$$\eta_a = E_{corr} - E_a < 0 \quad (7)$$

Passa a haver um fluxo de carga I_c , mensurável negativo (corrente catódica), e sobre o metal ocorrem preferivelmente reações de redução.

Figura 13 - Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica de dois eletrodos diferentes, imersos em um eletrólito constituindo uma célula galvânica.



Fonte: (ALBERTI, 2004)

Ao se medir o potencial de um metal corroendo, o valor obtido será algo entre o potencial do eletrodo metálico e o potencial do eletrodo de referência.

2.6.2 Extrapolação das Retas de Tafel

Quando um metal imerso em um meio corrosivo for afetado por um potencial E (diferente de E_{corr}) através de uma fonte externa, haverá a formação de um sobrepotencial “ η ” que é descrito de acordo com a equação 8.

$$\eta = E - E_{corr} \quad (8)$$

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação “ η ” foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada empiricamente por Tafel.

$$\eta = a + b \log i \text{ (Lei de Tafel)} \quad (9)$$

Sejam I_a e I_c respectivamente as correntes anódica e catódica correspondente ao potencial E e β_a e β_c as constantes de Tafel correspondentes. Então podemos escrever:

$$\eta_a = a_a + \beta_a \log I_a \quad (10)$$

$$\eta_c = a_c + \beta_c \log I_c \quad (11)$$

Sendo as constantes de Tafel:

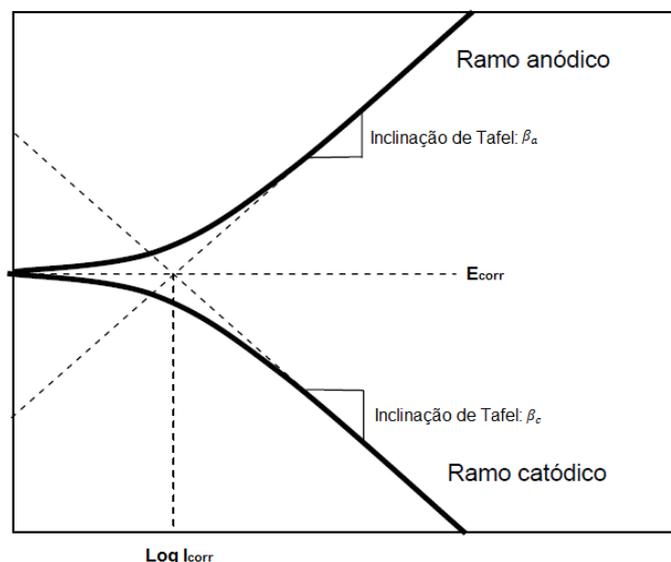
$$a_a = -\beta_a \log I_{corr} \quad (12) \quad \beta_a = 2,303RT/\alpha nF \quad (13)$$

$$a_c = -\beta_c \log I_{corr} \quad (14) \quad \beta_c = 2,303RT/(1 - \alpha)nF \quad (15)$$

Onde: R , F e α , são respectivamente a constante dos gases ideais, a constante de Faraday e o coeficiente de transferência de carga, T e n são a temperatura de trabalho e o número de oxidação da espécie eletroativa.

Nota-se que a equação 9 tem a forma $y = mx + n$ e uma curva η versus $\log i$ resulta em uma reta de inclinação β conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Representação de um Diagrama de Tafel.



Fonte: (ALBERTI, 2004).

Este diagrama é conhecido como diagrama de Tafel e é uma poderosa ferramenta para avaliação de parâmetros cinéticos da corrosão. A partir do potencial de corrosão, são feitas duas varreduras distintas. Uma para o sentido catódico e outra para o sentido anódico, medindo para cada sobrepotencial a corrente característica. Assim constroem-se dois ramos independentes que, a medida que a polarização avança aproxima-se das retas de Tafel previstas na equação 9. A extrapolação destas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão I_{corr} (ALBERTI, 2004).

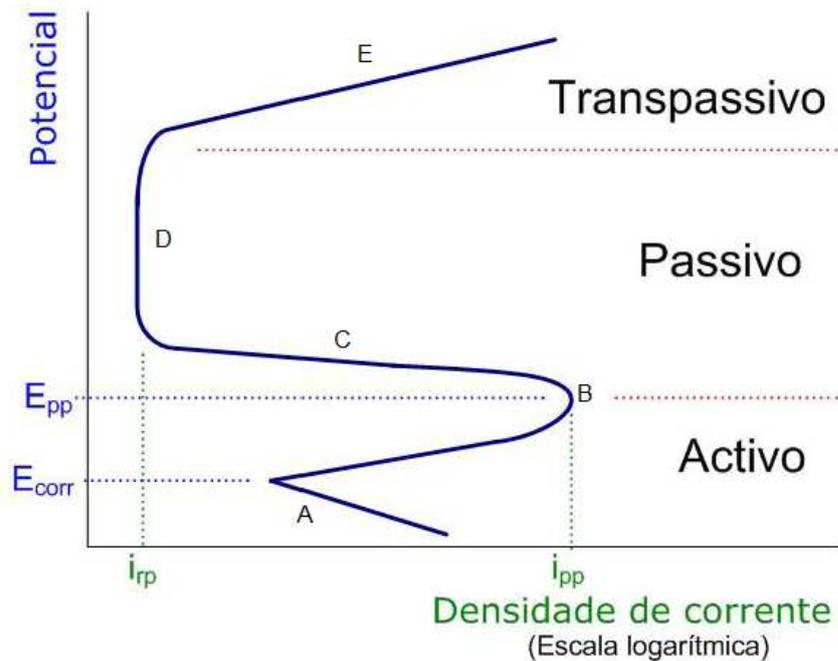
2.6.3 Passivação

A passivação é um fenômeno que acontece em materiais metálicos quando estão em contato com um meio oxidante que favorece a formação de óxidos na superfície do material. Sua descoberta foi em 1790 quando Keir em seu trabalho verificou que o ferro metálico em contato com ácido nítrico concentrado formava um estado alterado denominado estado passivo (SATO, 1990). Os metais em contato com diversas soluções oxidantes formam filme passivo. Esse processo ocorre espontaneamente, em função do contato do metal com o meio, promovendo a formação de uma película passiva com espessura de 1 a 3 nm, aderente, invisível e estável que limita a condutividade iônica, reduzindo a taxa de corrosão do material (SATO, 1990). Os filmes passivos são formados a partir dos componentes do próprio metal e do meio que o envolve, usualmente sem corrente elétrica em contato com ar e água.

A cinética de passivação em meio aquoso desenvolve-se a partir do modelo de transição bidimensional de duas fases. Inicialmente, o metal sólido sofre oxidação e permanece na forma de íons adsorvidos na superfície metálica. Após essa etapa, esses íons podem seguir dois caminhos: sofrerem desadsorção e passarem para forma aquosa ou formarem a camada condensada de óxidos (SABARÁ, 2013). Este fenômeno pode ser observado graficamente através de um diagrama típico de potencial versus corrente conforme a Figura 15.

De acordo com o diagrama o ponto A corresponde a região ativa, nesta região o corpo de prova corrói a medida que o potencial aplicado vai se tornando mais positivo. Em B, o aumento da taxa de corrosão é substituído pelo início do processo de passivação. Na região C, a corrente reduz rapidamente com a formação do filme passivo sobre o corpo de prova, seguida pelo aumento de potencial na região D. O filme passivo começa a ser danificado na região E, definida como região transpassiva (PÉRTILE, 2005).

Figura 15 - Representação de uma curva de polarização característica de um material passivo.



Fonte: (FIGUEIRA, 2008), adaptado.

O conhecimento do fenômeno da passivação é de extrema importância no controle da taxa de corrosão, em especial, para análise de biomateriais. Nestes materiais são formados espontaneamente na superfície dos metais óxidos estáveis, criando uma película protetora conhecida como filme de passivação. Este filme atua como barreira para o transporte de íons e elétrons. A camada passiva formada nos inoxidáveis e nas ligas de Co-Cr é constituída pelo óxido de cromo (Cr_2O_3) e para o titânio e suas ligas o rutilo (TiO_2). Todos os metais que são usados como biomateriais devem exibir passivação (PASCHOAL, 1998).

A excelente resistência à corrosão de ligas de titânio é proporcionada por um filme de óxido estável, aderente e protetor, que se forma na superfície do metal, em razão da alta reatividade do titânio e da extrema afinidade desse metal pelo oxigênio. Esse filme de óxido forma-se espontaneamente quando a superfície metálica é exposta ao ar ou umidade. Na ocorrência de dano à superfície, o filme de óxido é imediatamente recomposto se pelo menos traços (ppm) de oxigênio ou umidade estiverem presentes na atmosfera. Entretanto, em condições anidras e na ausência de fontes de oxigênio, pode ocorrer corrosão do titânio, pois nessa condição o filme de óxido não será regenerado (ASSIS, 2006).

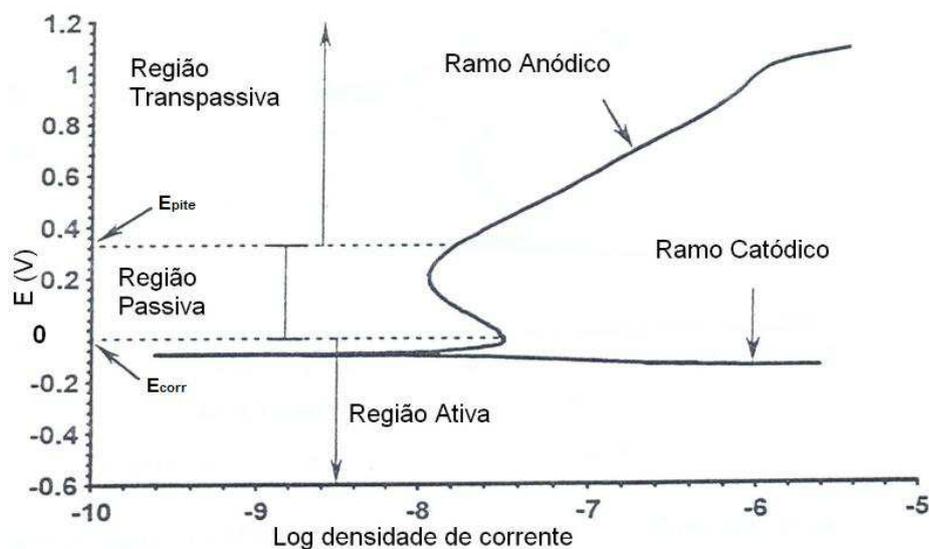
2.7 Técnicas Usadas para Avaliação da Corrosão

Medidas que relacionam corrente e potencial sob condições controladas podem fornecer informações sobre taxa de corrosão, recobrimentos e filmes, passividade e tendência à corrosão por pites. Neste trabalho o estudo da corrosão será realizado através das técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), as mesmas serão detalhadas a seguir.

2.7.1 Polarização Potenciodinâmica Linear

A Polarização potenciodinâmica linear é uma técnica de caracterização que analisa o comportamento de um metal em meio eletrolítico através da relação entre corrente e potencial. O potencial do corpo de prova é varrido lentamente em direção aos valores positivos e atua como ânodo, corroendo ou formando uma camada de óxido na superfície. Investigações sobre as tendências de passivação e seus efeitos de inibição ou oxidação podem ser facilmente realizadas através desta técnica (PÉRTILE, 2005). A curva de polarização é varrida a partir do potencial de corrosão (OCP) chegando a valores mais anódicos a uma taxa de varredura constante, como observado na Figura 16.

Figura 16 - Curva de polarização potenciodinâmica.



Fonte: (MORONA, 2007), adaptado.

Nesta técnica a corrente é mostrada em valores absolutos, sendo esse valor dividido pela área do material exposto para obtenção da densidade de corrente. No diagrama representado

na Figura 16 há uma curva de polarização com os ramos anódico e catódico. Claramente é observado que a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) a formação de uma região passiva é iniciada, onde a densidade de corrente permanece com valores constantes até o E_{pite} , depois desse ponto a densidade de corrente eleva-se rapidamente com o aumento do potencial, dando início à região transpassiva (SABARÁ, 2013).

2.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE vêm sendo utilizadas como um instrumento eficaz para estudo e compreensão da corrosão dos metais, constituindo-se em uma das ferramentas mais empregadas pelos pesquisadores para investigação do comportamento de interfaces eletroquímicas. Diferente das outras técnicas eletroquímicas, neste método é aplicado um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência (WOLYNEC, 2003). Das vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacam-se as seguintes:

- 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;

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização; os declives de Tafel têm que ser determinados por outro método.

Em um sistema metal/solução essa interface pode, em geral, ser caracterizada por uma relação entre a corrente (I) e o potencial (E). Desta forma, o estudo dessa interface pode ser feito de dois modos complementares, sendo o primeiro a análise das curvas de polarização (curvas $I \times E$) do sistema na condição estacionária. O segundo método de análise são os denominados métodos não estacionários, na qual é estudada a resposta da interface metal/solução quando submetida a uma perturbação, seja em potencial (E) ou em corrente (I). A impedância eletroquímica encaixa-se neste segundo método de análise (PARANHOS, 2010).

O método baseia-se na aplicação de perturbações, em potencial ou em corrente com variação senoidal, de pequena amplitude e com frequências variadas, sobre um eletrodo em estado estacionário. A relação temporal entre o potencial e a corrente corresponde à impedância do sistema. Quando a resposta for dada em corrente e estiver defasada em relação ao potencial aplicado, o sistema tem características capacitivas ou indutivas e a impedância

tem um componente imaginário. Quando não houver defasagem, a impedância tem apenas um componente real, e o comportamento é resistivo. Estes diferentes comportamentos e a sua variação ao longo de uma varredura de frequência podem ser associados a características do processo eletroquímico. (WOLYNEC, 2003).

Sabe-se que, em um circuito de corrente alternada (AC), o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t , logo a relação entre este potencial e a corrente elétrica $i(t)$ é a impedância (z), conforme a relação apresentada na Equação (16), onde f é a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ω ($\omega = 2\pi f$) é expresso em radianos. Sendo θ o ângulo de fase, ou seja, a defasagem entre V (potencial) e I (corrente), determinada pelos processos de relaxação (WOLYNEC, 2003).

$$Z = \frac{E_{(t)}}{I_{(t)}} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \theta)} \quad (16)$$

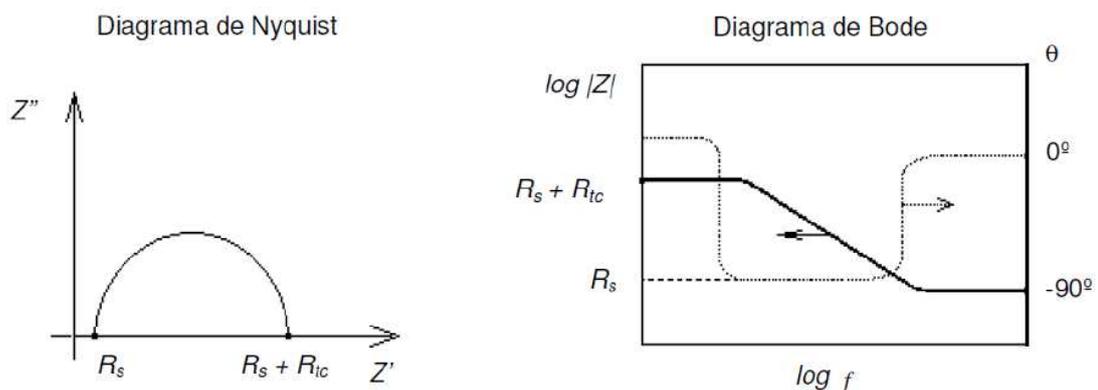
Como a impedância (Z) pode ser expressa por um componente real (Z') e por um componente imaginário (Z''), é possível expressar a impedância por meio da relação apresentada na Equação (17).

$$Z = Z' + jZ'' \quad (17)$$

Onde j é o número complexo, isto é $j^2 = -1$.

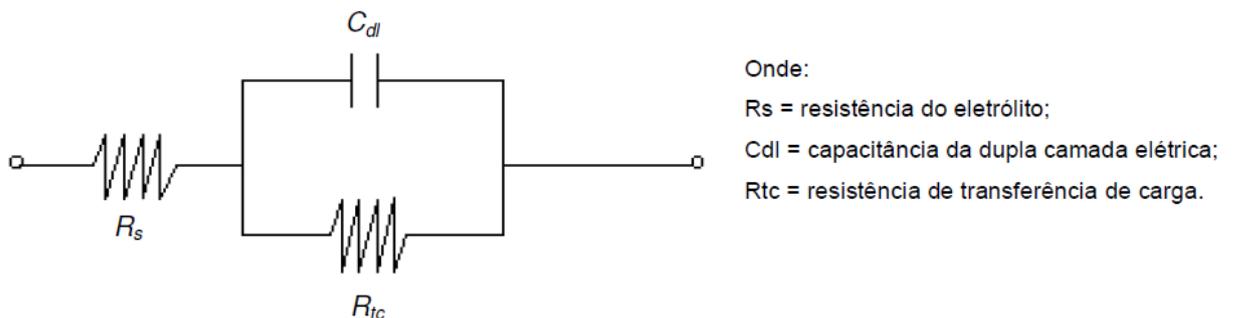
A impedância é geralmente representada através dos diagramas de Nyquist e de Bode (Conforme Figura 17).

Figura 17 - Diagramas de Nyquist e Bode para o sistema metal/eletrólito.



A interpretação das medidas de EIE é geralmente feita pelo *fitting* (ajuste) dos dados de impedância para um circuito elétrico equivalente que deve representar os processos físicos que ocorrem no sistema em estudo. Um sistema eletroquímico simples é o de um metal imerso num eletrólito (comportamento da Figura 17) e o circuito elétrico que melhor representa este sistema está ilustrado na Figura 18.

Figura 18 - Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito.

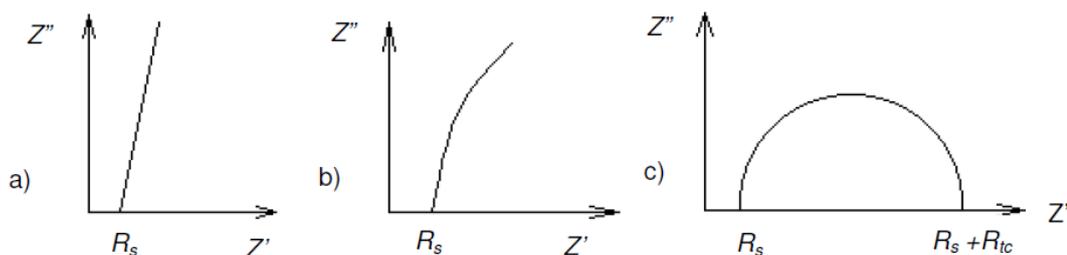


Fonte: (MODESTO, 2008)

O diagrama de Nyquist (Z'' vs. Z') apresenta o seguinte comportamento: Em altas frequências, a impedância é quase inteiramente criada pela resistência da solução, R_s . A frequência atinge seu limite superior ao final do lado esquerdo do semicírculo, onde o arco do semicírculo toca o eixo real. No limite de frequência inferior, o circuito também se aproxima de uma resistência pura, mas agora com o valor de $(R_s + R_{tc})$. A frequência atinge seu limite inferior ao final do lado direito do semicírculo (VERGÉS, 2005).

Diagramas de Nyquist característicos também apresentam comportamento semelhante ao da Figura 19.

Figura 19 - Diagramas de Nyquist para sistemas com características capacitivas (a e b) e características resistivas (c).

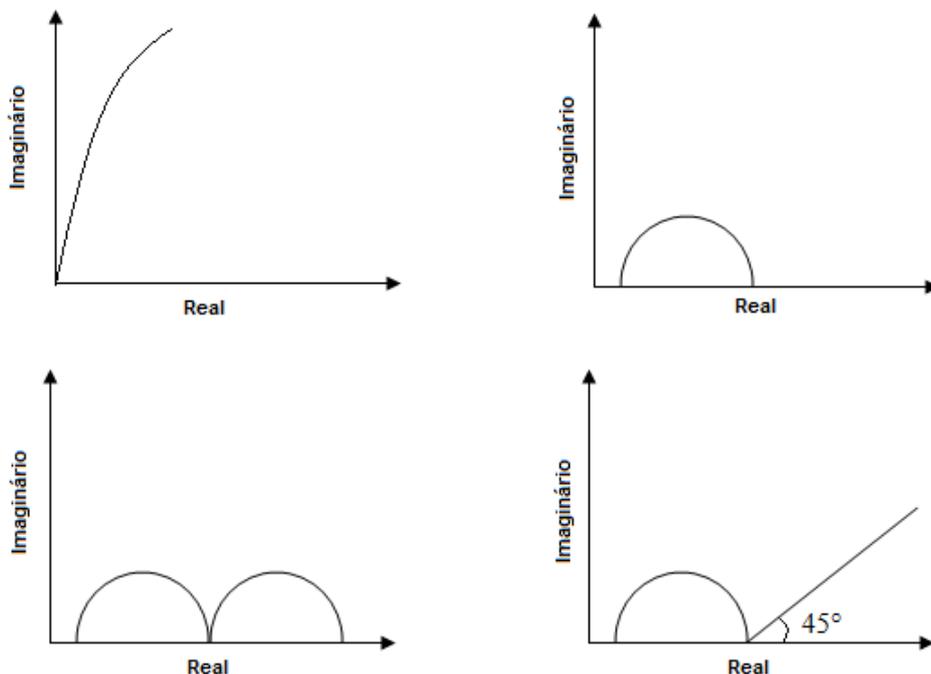


Fonte: (MODESTO, 2008)

Em a) o diagrama representado é típico de um sistema onde as características capacitivas dominam a característica resistiva do sistema. Esta reta na realidade não é uma reta e sim o início de um imenso arco que fecharia em frequências extremamentes baixas (b e c). À medida que o sistema passa a ter características resistivas, esse arco intersecciona o eixo real no valor $R_s + R_{tc}$ o que significa que ele vai perdendo sua capacidade como sistema protetor (c) (MODESTO, 2008),

Segundo Vergés (2005), o diagrama de Nyquist para revestimentos protetores intactos apresenta um arco capacitivo em tempos de exposição iniciais (Figura 20(a)). Quando o eletrólito penetra no revestimento, o arco torna-se um semicírculo (Figura 20(b)). Em estágios mais avançados, o espectro é caracterizado por mais de um semicírculo (Figura 20(c)) e às vezes por uma linha inclinada exatamente a 45° ao eixo real (Figura 20(d)). Se o espectro apresentar mais de um semicírculo, geralmente é o semicírculo de alta frequência que contém informações do revestimento, enquanto que o semicírculo de baixa frequência contém informações sobre os processos relacionados às reações na superfície do eletrodo. Já o aparecimento da linha inclinada a 45° ao eixo real na região de baixas frequências está relacionado à impedância de Warburg, que descreve processos de transferência de massa envolvendo difusão iônica.

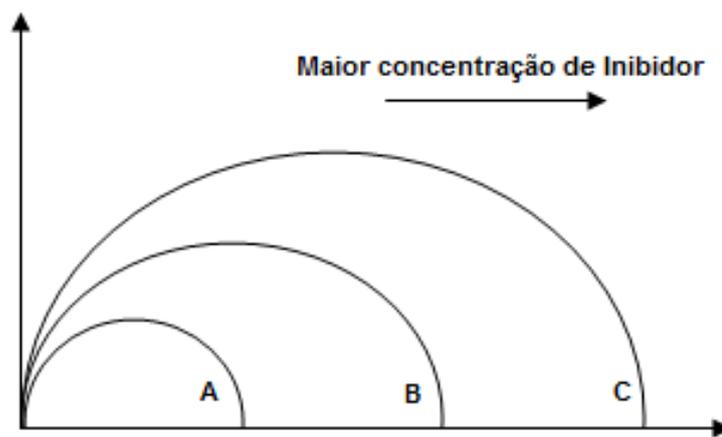
Figura 20 - Espectros típicos do diagrama de nyquist: (a) comportamento capacitivo; (b) um semicírculo; (c) dois semicírculos; (d) 45° com o eixo real.



Fonte: (VERGÉS, 2005), adaptado.

A Figura 21 apresenta diagramas de Nyquist característicos para o estudo de inibidores de corrosão. Neste diagrama observa-se que à medida que se aumenta a concentração do inibidor o diâmetro do arco capacitivo aumenta e, portanto a intersecção do arco com o eixo real (Z') torna-se maior, indicando uma maior resistência a transferência de carga (R_{tc}) na interface metal/solução (MODESTO, 2008).

Figura 21 - Efeito do inibidor sobre os diagramas de Nyquist.



Fonte: (MODESTO, 2008), adaptado.

O diagrama de Nyquist tem muitas vantagens, sendo a principal que o formato do gráfico torna fácil a visualização dos efeitos da resistência da solução. É fácil realizar a extrapolação do semicírculo para a esquerda, caso tenham-se dados suficientes a altas frequências, tocando-se o eixo real para leitura de R_s . A forma da curva (somente um semicírculo) não muda quando R_s muda. Conseqüentemente, é possível comparar os resultados de dois experimentos separados que diferem somente na posição do eletrodo de referência. Outra vantagem deste formato é que ele enfatiza as componentes do circuito que estão em série, como R_s (VERGÉS, 2005).

O diagrama de Nyquist tem também algumas desvantagens. Por exemplo, a frequência não aparece explicitamente no diagrama. Apesar de R_s e R_{tc} poderem ser facilmente lidas diretamente do gráfico, a capacitância do eletrodo pode ser calculada somente após a informação da frequência ser conhecida. Apesar do formato de Nyquist enfatizar os elementos em série do circuito, se as redes de alta e baixa impedância estão em série, provavelmente o circuito de baixa impedância não será visto, já que o de maior impedância controlará a escala do gráfico (VERGÉS, 2005).

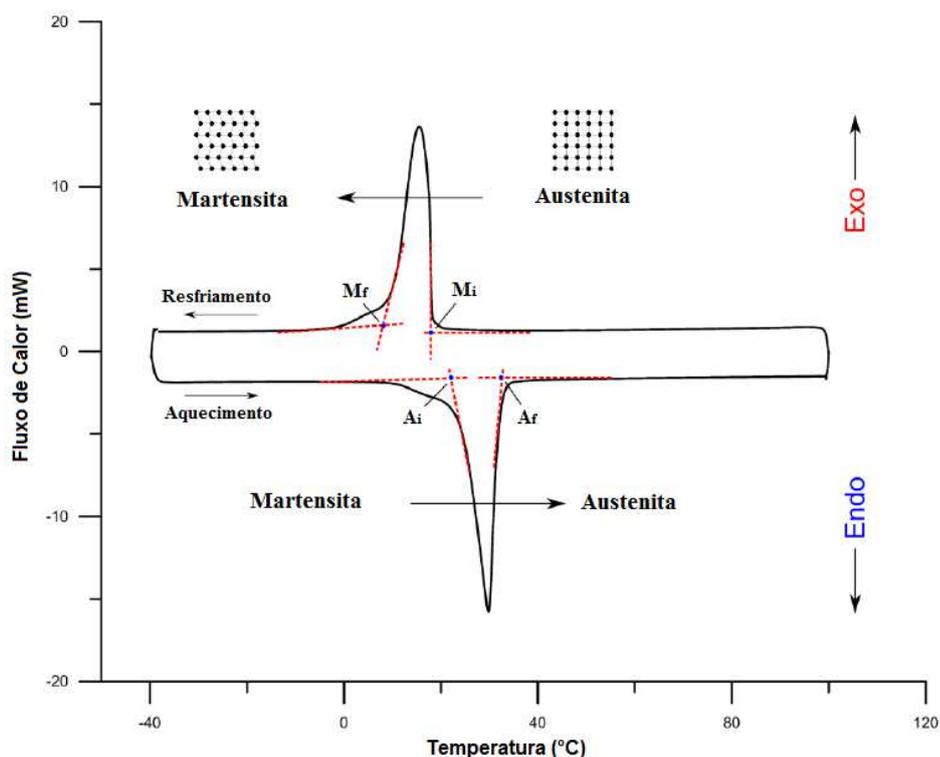
2.8 Técnicas de Caracterização

Neste trabalho as juntas soldadas dissimilares Ni-Ti/Ti-Mo, assim como os fios íntegros, serão analisados, principalmente, com relação a sua resistência a corrosão. As caracterizações térmica e microestrutural complementares serão realizadas usando as seguintes técnicas: calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura e EDS.

2.8.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura, conhecida pela sigla DSC (“*Differential Scanning Calorimetry*”), é uma técnica bastante aplicada para a caracterização térmica de LMF, permitindo a determinação das temperaturas de transformação de fases em estudo: A_i , A_f , M_i e M_f . Caso ocorra a transformação de fase intermediária no Ni-Ti durante o resfriamento, caracterizada pela presença da fase-R, haverá a determinação também das temperaturas R_i e R_f . Na figura 22 encontra-se exemplificado um termograma típico obtido através da análise DSC de uma amostra de LMF Ni-Ti.

Figura 22 - Ilustração de um termograma típico de um ensaio de DSC em uma LMF.



Fonte: (WANG, 2013)

Na técnica de DSC é medida a quantidade de calor absorvida ou liberada por uma amostra ao ser sujeita a um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento que inclua o intervalo de transformação do material em análise. O fluxo de calor diferencial necessário para aquecer e resfriar a amostra é registrado em função da temperatura, permitindo a obtenção de um termograma, cujas curvas evidenciam os processos energéticos associados aos fenômenos de mudança de fase do material em estudo, bem como as temperaturas de início e fim das transformações de fase no caso das LMF: a transição da fase austenita para a fase martensita ocorre no resfriamento, implicando uma reação exotérmica, enquanto o aquecimento da amostra a partir da fase martensita origina um pico endotérmico associado ao aparecimento da fase austenita (CRUZ, 2013).

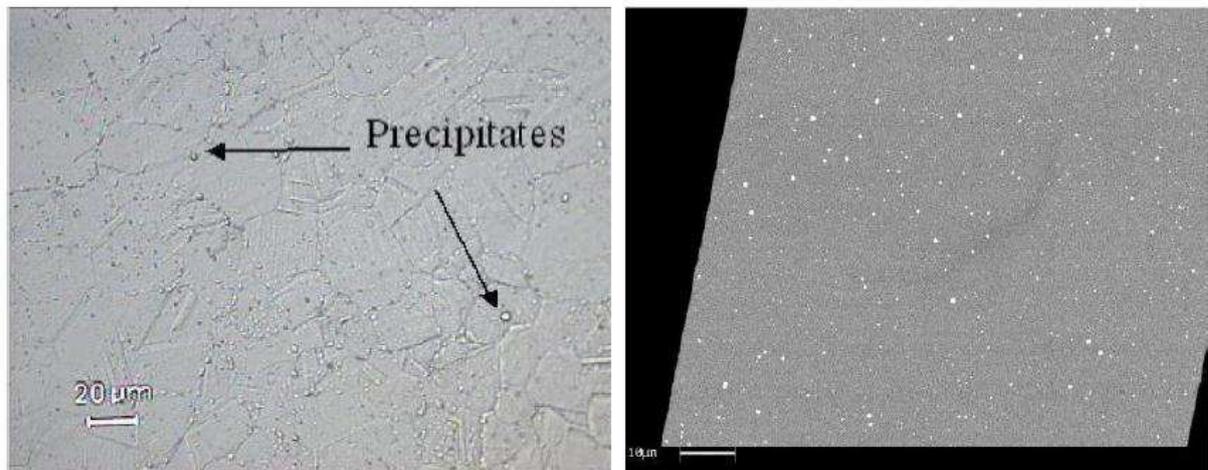
2.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na produção de um feixe de elétrons, emitidos por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide em uma pequena região da amostra. O resultado é uma série de emissões de sinais, que variam conforme a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra (COSTELLA, 2010).

Na microscopia eletrônica de varredura para obtenção da imagem são captados elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários (SE-Secondary Electrons) são elétrons de baixa energia (inferior a 50eV), e por essa razão sua origem é próxima à superfície (de modo geral, inferior a 10nm de profundidade). O contraste nas imagens, obtidas a partir das diferenças de intensidade emitidas por diferentes pontos da amostra, resulta da topografia da amostra, sendo os picos brilhantes e os vales escuros. Já elétrons retroespalhados (BSE – Backscattered Electrons) são elétrons de alta energia (50 eV até a voltagem de aceleração do feixe primário), resultando em um elevado volume específico de interação e em uma imagem com menor resolução que a gerada por SE. O contraste nas imagens obtidas por BSE decorre das diferenças de número atômico médio dos elementos em diferentes regiões da amostra: números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons, resultando em pontos mais brilhantes na amostra. Dessa forma, a imagem dá uma ideia da heterogeneidade de composição da amostra (COSTELLA, 2010).

A Figura 23 apresenta a liga L-605 visualizada por técnicas diferentes de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes estágios de processamento. A Figura 23a foi obtida via elétrons secundários. Já na Figura 23b, a obtenção foi por elétrons retroespalhados.

Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura da liga L-605, mostrando os precipitados presentes na liga: a) imagem por SE e b) imagem por BSE.



Fonte: (PONCIN et al., 2004).

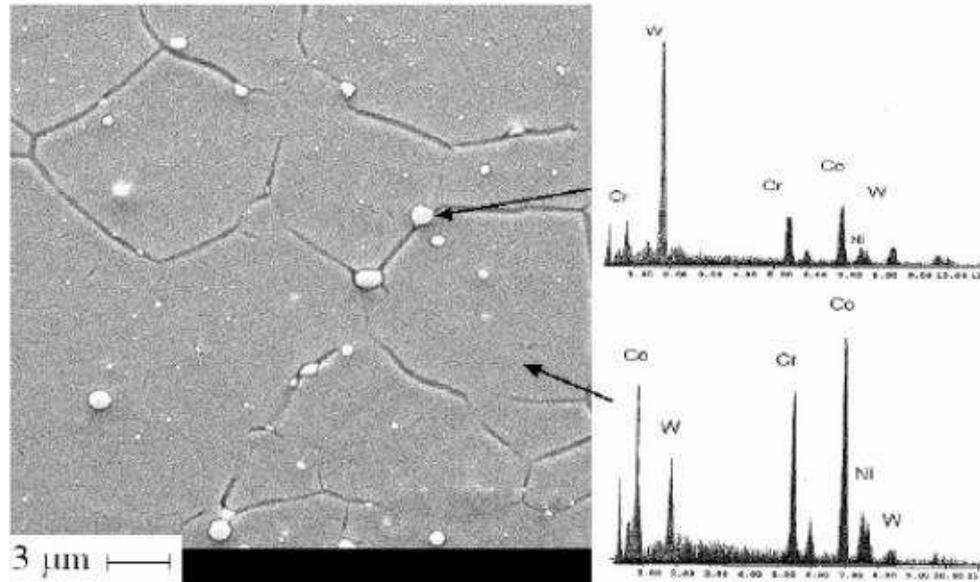
Os microscópios eletrônicos de varredura apresentam, atualmente, resolução de até 0,5 nm (SE, 30KV, aumento de 600.000X), possibilidade de aumento de até 2.000.000X, sendo extensivamente utilizados em pesquisas nas áreas biomédicas e de biomateriais.

2.8.3 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

O microscópio eletrônico de varredura pode possuir um equipamento de microanálise acoplado, permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. Este tipo de análise, denominada espectroscopia por dispersão em energia (EDS), utiliza um detector do tipo semiconductor e um analisador multicanal para obter o espectro dos raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra, permitindo uma análise qualitativa da composição química de regiões selecionadas da amostra. Para a análise quantitativa dos elementos, deve-se utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados. Os raios X característicos podem também ser usados para obtenção de um mapa da distribuição de um elemento em uma amostra não homogênea. (COSTELLA, 2010).

A figura 24 é um exemplo de aplicação da técnica para identificação da composição química de uma amostra. A imagem mostra a presença de nódulos de 1 μm em uma amostra da liga Co-Cr utilizada para fabricação de stentes, a liga L-605 (Haynes 25). A análise por EDS dos nódulos identificou a presença predominante de tungstênio. O interior do grão apresenta predominantemente cobalto (COSTELLA, 2010).

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectros de raios X característicos da L-605 laminada a frio e recozida em temperatura baixa (entre 900 e 1175°C) mostrando nódulos de 1 µm ricos em W.



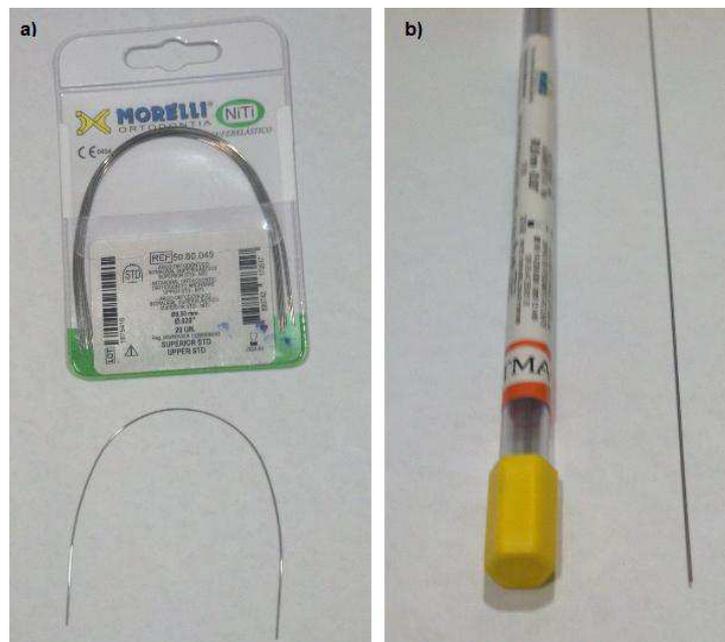
Fonte: (PONCIN et al., 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

Para a realização desta pesquisa foram utilizados fios de Ni-Ti de seção circular com 0,5 mm de diâmetro, em forma de arcos, assim como fios de Ti-Mo (TMA) de seção circular com 0,5 mm de diâmetro, em forma de varetas. Ambos os fios foram adquiridos do fornecedor Dental Morelli[®] (Sorocaba-SP, Brasil). Estes fios comerciais de Ni-Ti e Ti-Mo são mostrados na Figura 25.

Figura 25 - Fios Comerciais de a) Ni-Ti superelástico e b) Ti-Mo.



Fonte: Autoria própria

3.2 Microsoldagem TIG

Antes de iniciar o processo de soldagem TIG houve a preparação dos fios que consistiu no corte com alicate e em seguida polimento em esmeril com acabamento em lixa de 1200 mesh. Esse procedimento é feito para deixar as superfícies mais paralelas no intuito de alcançar uma soldagem com o mínimo de defeitos. A união autógena dos fios de Ni-Ti com os fios TMA foi realizada pelo processo de microsoldagem por pulsos TIG usando uma microsoldadora modelo PUK U4, da marca LAMPERT, mostrada na Figura 26.

Figura 26 - Microsoldadora por pulsos TIG, modelo PUK U4, marca Lampert.



Fonte: Autoria própria

Essa máquina possui dois tipos de parâmetros: tempo de pulso (dada em *ms*) e potência do pulso (dada em porcentagem), sua faixa de variação é de 01-30 para o tempo e de 01-100 para a potência. Para esse trabalho, os parâmetros utilizados na microsoldadora PUK U4 foram de 4*ms* para o tempo de pulso e de 26% para a potência do pulso. Esses parâmetros foram estabelecidos após a realização de uma série de testes preliminares. Um eletrodo de Tungstênio 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.

3.3 Tratamento térmico pós-soldagem

O tratamento térmico dos fios soldados foi realizado de acordo com um planejamento fatorial 3². A matriz de planejamento encontra-se na Tabela 1, onde a temperatura de patamar variou de 350 a 550°C e o tempo de permanência nesta temperatura variou de 20 a 60 minutos. Todos os ensaios foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio.

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial 3^2 com níveis reais e codificados para os tratamentos térmicos dos fios soldados.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)
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)

A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min para todos os ensaios que foram realizados em forno resistivo para tratamentos térmicos da marca EDG, modelo F3000 10P apresentado na Figura 27.

Figura 27 - Forno EDG F3000.

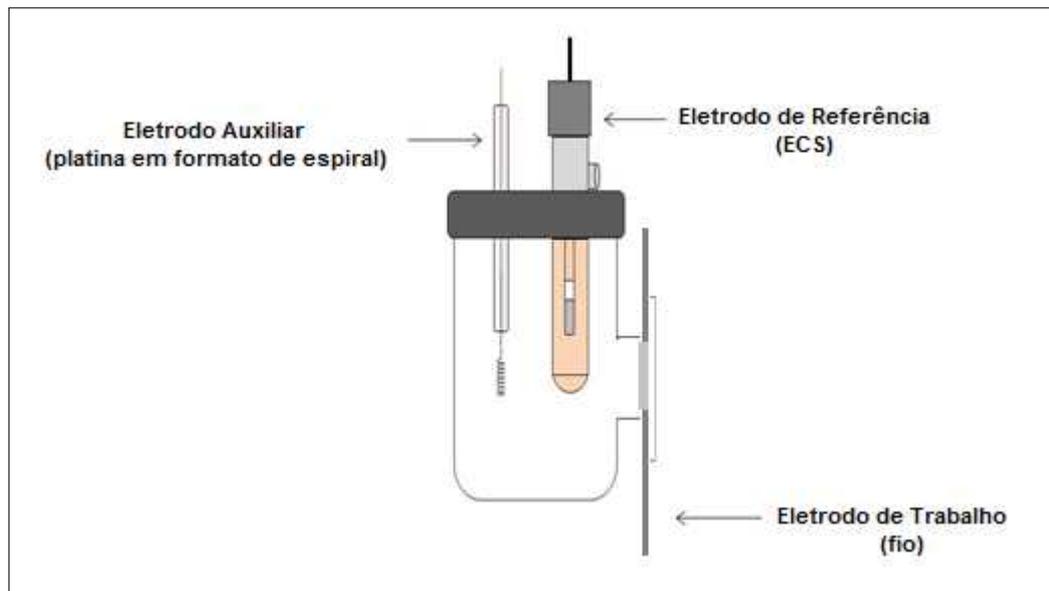


Fonte: Autoria própria.

3.4 Ensaio de Corrosão

As medidas eletroquímicas de corrosão foram executadas em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: um eletrodo de calomelando saturado (ECS) que foi utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de platina em forma de espiral como auxiliar e o fio ortodôntico a ser analisado como eletrodo de trabalho. Como esquematizado na Figura 28.

Figura 28 - Esquema de montagem da célula de corrosão.



Fonte: (SANTOS, 2014), adaptado.

Uma solução salina tamponada SBF (“Saline Buffered Phosphate”) que simula o sangue humano foi utilizada como eletrólito, sua elaboração seguiu a norma ASTM F2129-08 e as concentrações dos reagentes bem como o pH encontram-se na Tabela 2. A célula eletroquímica foi isolada em gaiola de faraday para evitar que qualquer perturbação externa causasse ruído nas medidas.

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

Solução	NaCl (g/L)	KCl (g/L)	Na ₂ HPO ₄ (g/L)	KH ₂ PO ₄ (g/L)	pH
SBF	8,0	0,2	1,15	0,2	7,4

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinar os parâmetros eletroquímicos de corrosão: potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência à polarização dos fios íntegros e das juntas soldadas. As curvas de

polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mVs^{-1} através de um potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 30 conectado a um computador pelo software NOVA 1.9.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados no mesmo equipamento utilizado para a polarização potenciodinâmica, com um intervalo de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz 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. Os equipamentos utilizados nos ensaios de corrosão estão ilustrados a seguir na Figura 29.

Figura 29 - Conjunto de equipamentos necessários para a realização dos ensaios de corrosão.



Fonte: Autoria própria

3.5 Caracterização

Conforme mencionado anteriormente, a caracterização dos fios soldados foi feita através da análise térmica e microscópica, com intuito de verificar as mudanças causadas pelo processo de soldagem.

3.5.1 Ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As temperaturas de transformações de fase dos fios ortodônticos íntegros e microsoldados por pulsos de TIG foram obtidas a partir de ensaios de DSC utilizando o

calorímetro da TA Instruments, modelo Q20. Os parâmetros usados foram: taxa de variação de temperatura de 5 °C/min e faixa de temperatura entre -60 °C e 100 °C.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Composição Química

O estudo morfológico das juntas de fios soldados foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando um microscópio Tescan, modelo Vega3 XM, ilustrado na Figura 30. As imagens superficiais foram feitas sem que as juntas sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial.

Figura 30 - Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega3 XM.



Fonte: Autoria Própria.

Com o intuito de verificar possíveis alterações de composição química na região da solda, ensaios de composição foram realizados utilizando um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) digital da Oxford, que é um acessório do microscópio Tescan, modelo Vega3 XM apresentado na Figura 30. Esta técnica permite a identificação dos elementos químicos presentes nas juntas Ni-Ti/Ti-Mo através de análises por área, pontual e em linha. Outra possibilidade é a geração de mapas elementares dos elementos químicos presentes na região determinada sobre a imagem obtida. Toda a análise de composição química foi realizada em amostras com resolução microscópica de 80 vezes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos para os fios ortodônticos íntegros e para a junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo com e sem tratamento térmico. Inicialmente foi feito um estudo morfológico da região soldada através de imagens em MEV e composição química com intuito de verificar se o processo de soldagem utilizado foi eficaz. Posteriormente os resultados de corrosão são analisados em função do tratamento térmico que foi regido por uma matriz fatorial experimental.

4.1 Microscopia e composição química das juntas de fios soldados

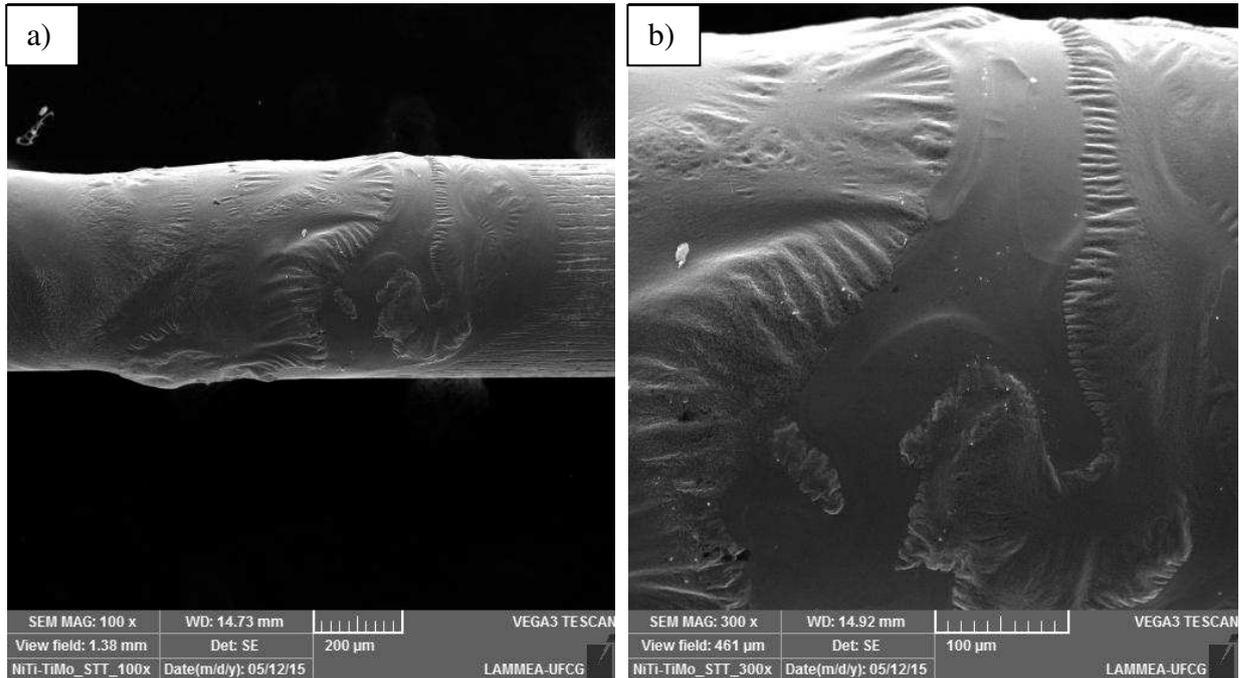
O estudo microscópico no ramo da soldagem é de extrema importância, pois através de imagens de alta resolução podem ser observadas falhas, indicando se o processo de soldagem é ou não indicado para aquele determinado material. Neste contexto, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar as mudanças morfológicas na região da junta soldada com posterior reforço da análise de composição química feita por EDS.

4.1.1 Análise da junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo sem tratamento térmico

Imagens com aumentos de 100 e 300 vezes foram obtidas e estão apresentadas na Figura 31. Percebe-se que o tipo de soldagem utilizada neste trabalho (soldagem por pulsos TIG) é ideal para fios de pequenas dimensões de seção transversal (diâmetro ou espessura), pois quase não houve aumento de diâmetro do cordão de solda. Já em outros processos, como o processo de soldagem a laser utilizado no trabalho de Yan e Ge (2014), o diâmetro do ponto de solda é nitidamente observado com diâmetro maior que o do fio íntegro. Estes autores realizaram soldagem a laser de fios de Ni-Ti com 0,5 mm de diâmetro, idêntico ao dos fios utilizados neste trabalho.

A Figura 31 (b) mostra uma imagem da região central da junta de soldagem, onde são observados dendritos resultantes do rápido resfriamento após o processo de fusão. Esse comportamento é geralmente notado em soldas de ligas de Ni-Ti. Vários trabalhos na literatura (CHAN; MAN; YUE, 2011, 2012b, 2012c; CHAN; MAN, 2011, 2013) revelam na análise microscópica da junta soldada de fios de Ni-Ti uma estrutura dendrítica resultante do rápido resfriamento após o processo de fusão.

Figura 31 - Imagens de MEV de uma junta soldada de Ni-Ti/Ti-Mo. a) 100x. b) 300x.



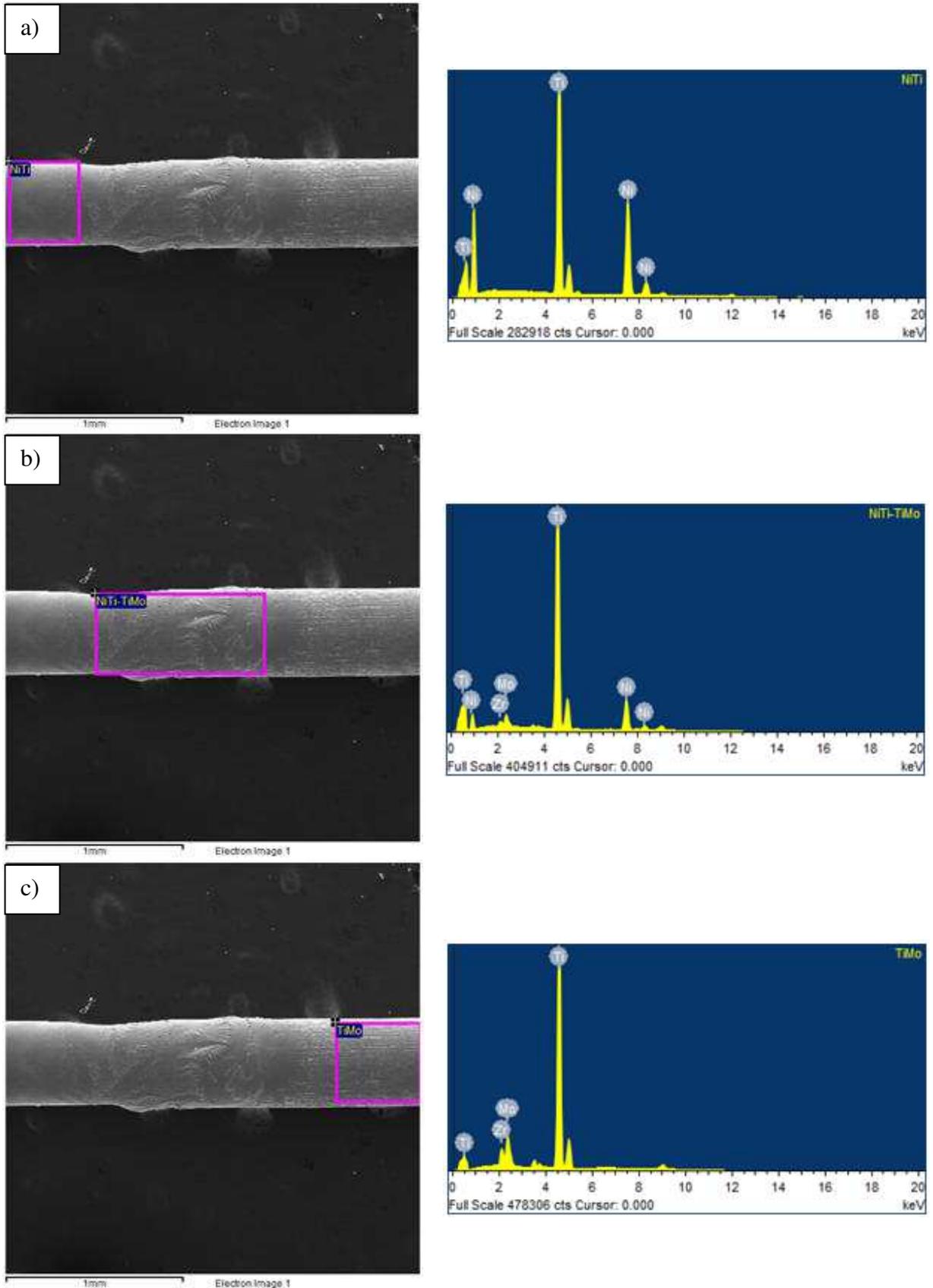
A análise de composição química feita através de EDS foi realizada pontualmente, sendo apresentada na Figura 32 para três regiões do fio soldado: região composta unicamente pelo fio Ni-Ti que está representada com seu respectivo espectro de energia na Figura 32 (a), região do ponto de solda sinalizada com seu respectivo espectro de energia na Figura 32 (b) e por último a região unicamente composta pelo fio Ti-Mo com seu respectivo espectro apresentado na Figura 32 (c). A composição química em percentual de massa obtida nesses ensaios encontra-se na Tabela 3.

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

Região	Ni (wt. %)	Ti (wt. %)	Mo (wt.%)	Zr (wt. %)
Fio NiTi	53,5	46,5	-	-
Ponto de solda	24,6	68,0	5,0	2,4
Fio TiMo	-	78,8	14,0	7,2

Os resultados de composição química revelam que na região do ponto de solda há uma diminuição de níquel e aumento de titânio em comparação ao fio íntegro de Ni-Ti. Já com relação ao fio íntegro de Ti-Mo, na região da solda houve diminuição de todos os elementos, devido ao acréscimo de níquel proveniente do fio de Ni-Ti.

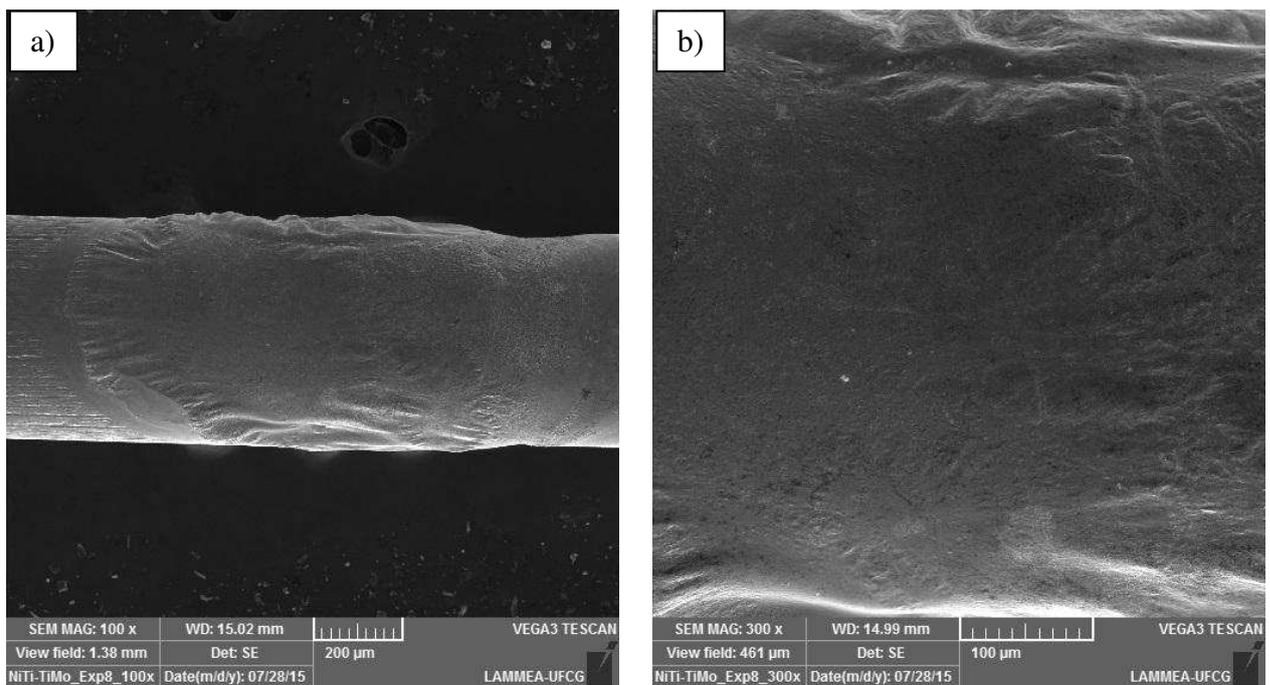
Figura 32 - Imagens em MEV das três regiões do fio de Ni-Ti soldado com o fio de Ti-Mo e seus respectivos espectros de energia: a) Ni-Ti, b) Ni-Ti/Ti-Mo e c) Ti-Mo.



4.1.2 Análise da junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo com tratamento térmico

O tratamento térmico, como mencionado na metodologia, foi realizado sob um planejamento fatorial experimental 3^2 com mais um ponto central, totalizando assim, 10 experimentos. Todas as amostras tratadas foram analisadas por MEV e como apresentaram as mesmas características, o ensaio 8 com maior temperatura (550 °C) e tempo intermediário (40 min) foi escolhido para representar todos os resultados da matriz, o mesmo encontra-se na Figura 33 com resolução de 100 e 300 vezes. Comparando essas com as imagens da junta Ni-Ti/Ti-Mo sem tratamento térmico (Figura 31) fica nítido que a característica superficial é análoga, pois apresenta a mesma estrutura dendrítica.

Figura 33 - Imagens de MEV da junta soldada de Ni-Ti/Ti-Mo com tratamento térmico pós-soldagem a 550 °C por 40 minutos. a) 100x. b) 300x



A análise de composição química (EDS) também foi realizada para os fios com tratamento térmico pós-soldagem, e seguiu a mesma metodologia utilizada para o fio sem tratamento térmico, sendo analisada a região do ponto de solda. Na Tabela 4, estão listados os valores em porcentagem de massa resultantes.

Observando os dados encontrados, verifica-se que houve mudança de composição química quando comparamos os valores com os da Tabela 3, ficando evidente que o

tratamento térmico tem influência sobre a variação da composição química do cordão de solda.

Tabela 4 - Composição química da região do ponto de solda.

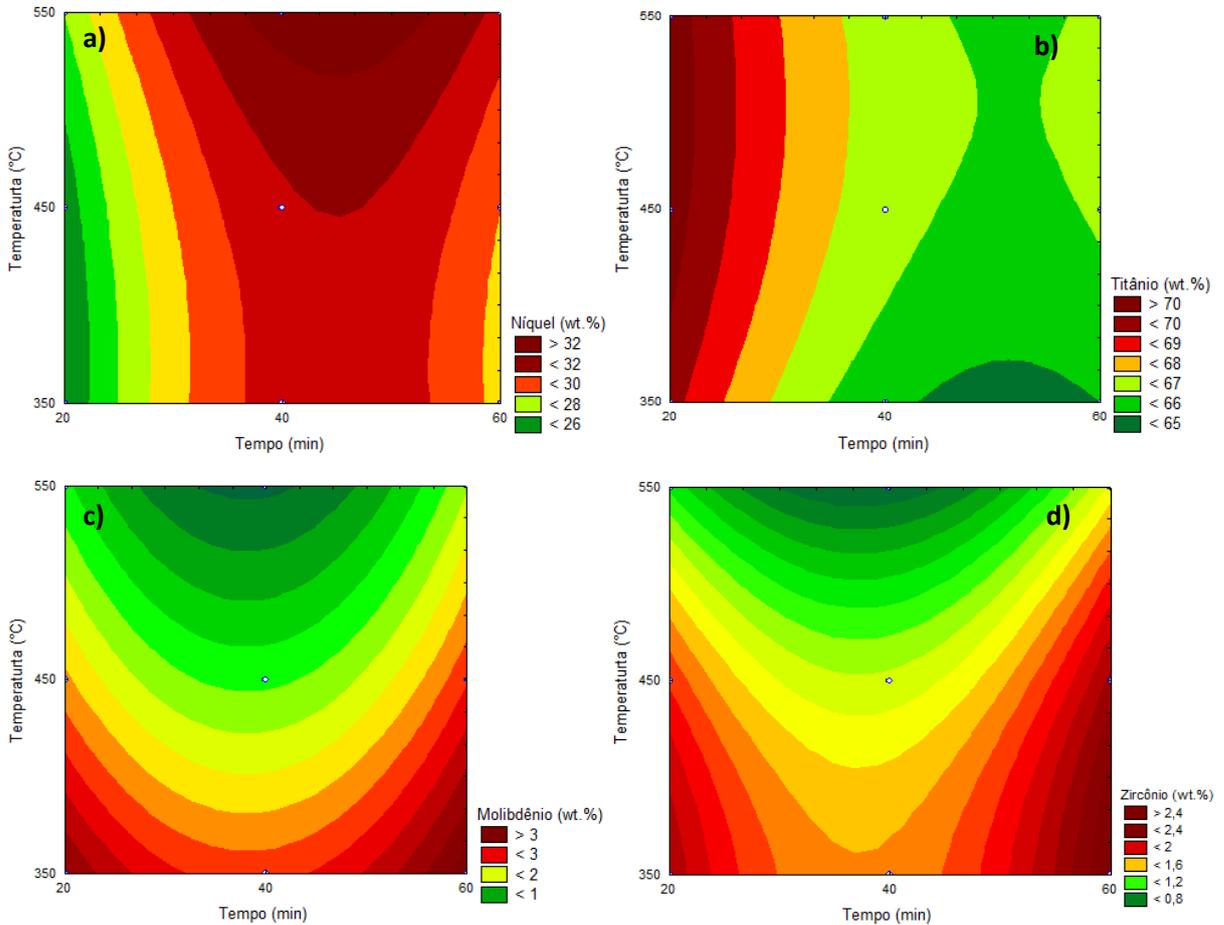
Experimentos	Ni (wt. %)	Ti (wt. %)	Mo (wt.%)	Zr (wt. %)
1	19,75	72,33	4,89	3,03
2	37,62	59,98	1,42	0,98
3	26,70	67,35	3,83	2,12
4	33,34	64,64	1,21	0,81
5	27,66	68,89	2,19	1,27
6	31,02	63,85	2,77	2,36
7	24,34	73,48	1,08	1,10
8	35,23	63,63	0,62	0,52
9	30,57	66,13	1,79	1,50
10	24,02	72,10	1,75	2,13

Para uma melhor visualização do efeito do tratamento térmico sobre a composição química da junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo, gráficos de superfície de contorno foram criados no programa “Statistica” 8.0 e estão apresentados na Figura 34.

Nota-se que os tratamentos térmicos realizados na temperatura de 550 °C com a faixa de tempo em torno de 40-60 minutos favorecem o aumento do níquel na junta soldada (Figura 34 (a)) e que seu decréscimo é observado nos ensaios de menor tempo de tratamento térmico. Com relação a quantidade de titânio (Figura 34 (b)), verifica-se que a maior porcentagem em massa são observados nos ensaios de tratamento térmico de menor tempo, apresentando assim, comportamento inverso ao observado para a quantidade de níquel.

De acordo com os gráficos (c) e (d) da Figura 34, correspondentes a variação da composição do molibdênio e do zircônio, respectivamente, o maior percentual desses metais é observado nos ensaios submetidos a menor temperatura de tratamento térmico com o menor tempo (20 minutos) e maior tempo (60 minutos) de permanência no forno. Observa-se também que o aumento da temperatura do tratamento térmico provoca a diminuição desses metais na junta soldada.

Figura 34 - Gráficos de superfícies de contorno do percentual em massa de níquel (a), titânio (b), molibdênio (c) e zircônio (d) em função do tempo e da temperatura do tratamento térmico.



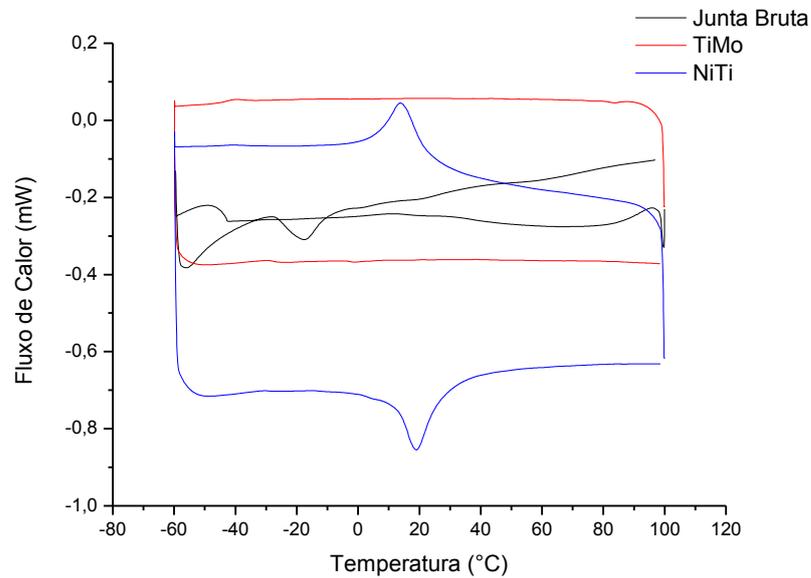
4.2 Análise Térmica

O estudo térmico dos fios íntegros e da junta soldada de Ni-Ti/Ti-Mo foi possível graças aos ensaios de DSC, sendo este um importante método de medição das temperaturas de transformações de fases em LMF, possibilitando o melhor entendimento 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 35 apresenta curvas de DSC dos fios Ni-Ti e Ti-Mo comerciais, assim como, a curva da junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo bruta (sem tratamento térmico).

Observando a Figura 35, percebe-se que o fio Ti-Mo não apresenta transformação de fase, como já esperado, e que o fio Ni-Ti apresenta os dois picos característicos de transformação de fase de um material com efeito de memória de forma. Já com relação a junta soldada bruta é constatado através do comportamento de picos indefinidos que a transformação de fase é bastante afetada, sendo responsável por esse fenômeno o processo de

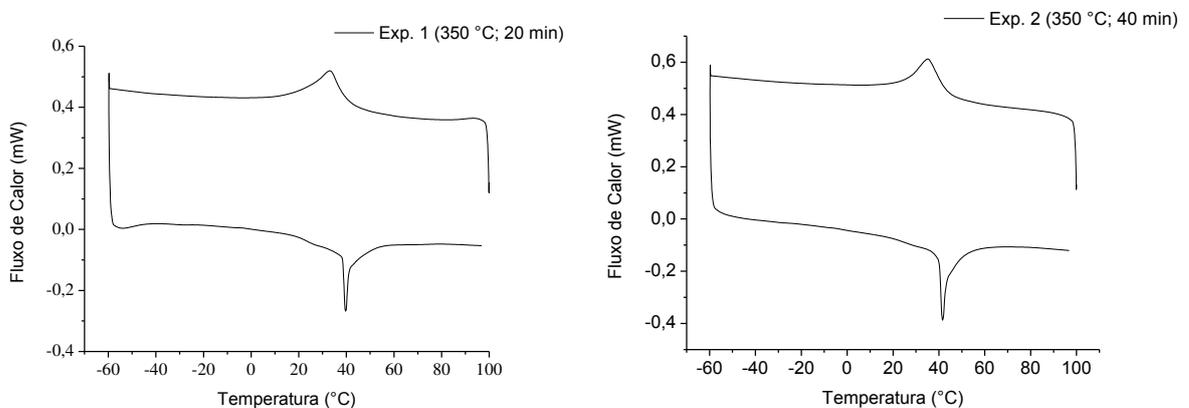
fusão que apresenta rápida solidificação e conseqüentemente, não permite que os átomos se reorganizem e voltem a sua estrutura cristalina definida.

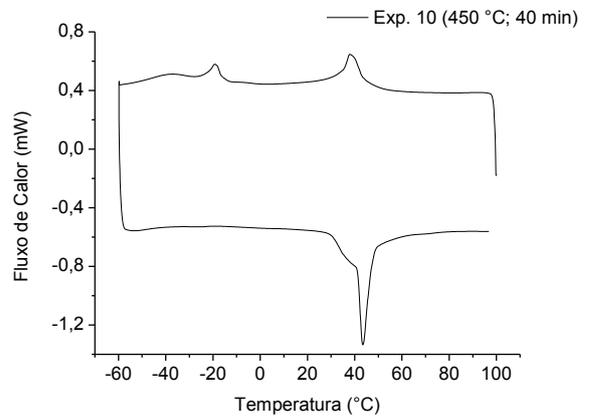
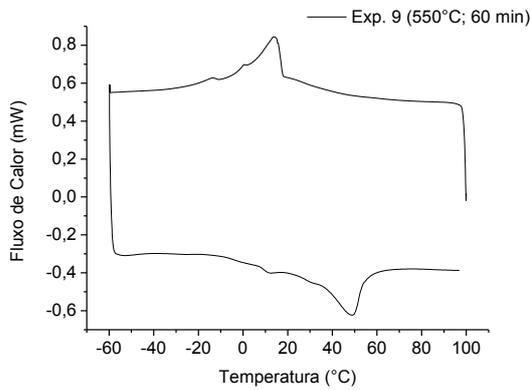
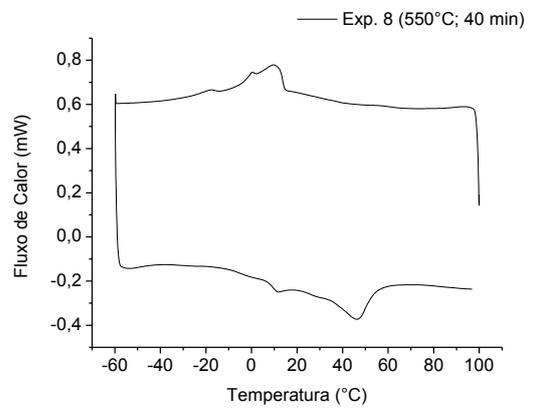
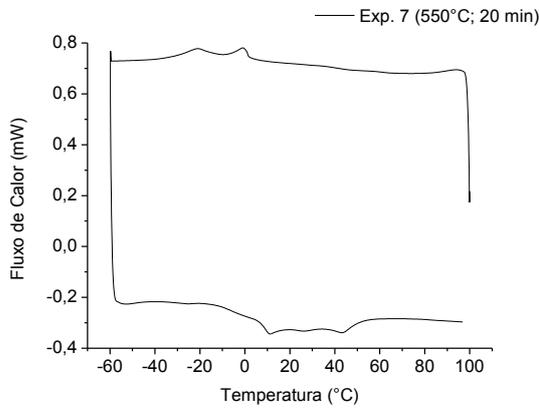
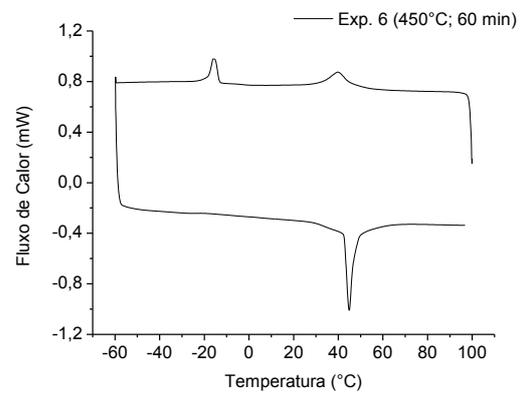
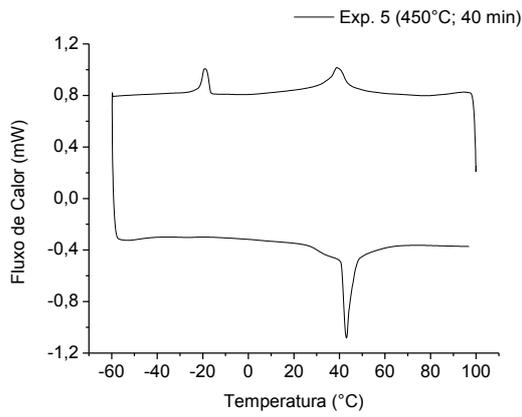
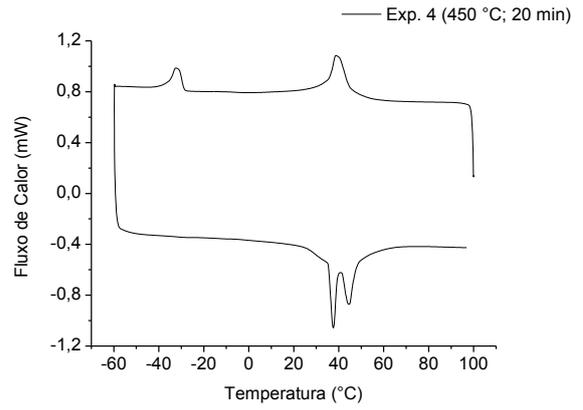
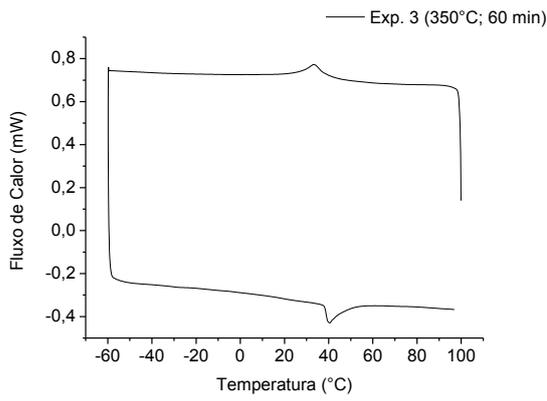
Figura 35 - Curvas de DSC da junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo e dos fios ortodônticos comerciais Ni-Ti e Ti-Mo.



O tratamento térmico promoveu o reaparecimento de picos bem definidos na região do ponto de solda, como observado na Figura 36. Ao comparar essas curvas com a curva do fio de Ni-Ti comercial apresentado na Figura 35, percebe-se que houve um deslocamento de pico para a direita, fato este, relacionado ao enriquecimento de titânio na região do ponto de solda (ver tabela 4).

Figura 36 - Curvas de DSC para a junta soldada (Ni-Ti/Ti-Mo) com os diferentes tratamentos térmicos pós-soldagem.





A partir destas curvas de DSC foram extraídas: As temperaturas de transformação de fase (R_i , R_f , M_i , M_f , A_i e A_f); A histerese térmica da fase R (ΔT_R) e da fase martensítica (ΔT_M), assim como, as entalpias de transformação de fase R (ΔH_R) e martensítica ΔH_M no resfriamento e da fase austenítica (ΔH_A) no aquecimento, os valores estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Temperaturas de transformação de fase, histerese térmica e entalpias de transformação extraídas das curvas de DSC.

Exp.	R_i (°C)	R_f (°C)	M_i (°C)	M_f (°C)	A_i (°C)	A_f (°C)	ΔT_R (°C)	ΔT_M (°C)	ΔH_R (°C)	ΔH_M (J/g)	ΔH_A (J/g)
1	41,3	20,0	-	-	38,3	41,3	6,27	-	2,52	-	1,86
2	44,8	25,0	-	-	40,0	43,9	6,13	-	2,13	-	2,53
3	40,9	27,2	-	-	38,0	48,4	6,95	-	0,97	-	1,03
4	46,0	35,2	-28,7	-35,7	35,1	48,5	1,58	71,2	3,35	0,97	7,04
5	44,2	35,3	-17,8	-21,2	40,9	45,6	4,18	62,0	1,94	0,83	5,11
6	44,8	33,7	-13,2	-17,7	42,7	47,0	5,09	60,6	1,40	0,89	4,38
7	1,64	-4,54	-15,2	-29,4	5,84	38,1	11,6	64,8	0,23	0,31	0,92
8	-	-	14,5	-4,46	9,06	47,9	-	36,5	-	4,79	5,74
9	-	-	18,4	-1,52	31,1	56,6	-	34,5	-	7,47	9,46
10	45,0	34,4	-16,2	-22,9	40,7	47,8	5,3	62,48	3,15	0,81	8,09

De acordo com os dados desta tabela, é possível sugerir que as transformações de fase observadas nos experimentos 1, 2 e 3 são na verdade transformações intermediárias (envolvendo a martensita conhecida por fase-R). Esta afirmação é feita tendo como base dois fatores: (I) a reduzida histerese térmica característica da fase-R, sendo em média 6 °C (FAN et al., 2004); (II) os baixos valores de entalpia de transformação ($\Delta H \sim 2,3$ J/g), tendo em vista 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 (FRENZEL et al., 2015).

A fase-R em LMF de Ni-Ti é observada principalmente após tratamentos térmicos ou termomecânicos (LAGOUDAS, 2008). À medida que a LMF Ni-Ti é tratada termicamente em temperaturas mais elevadas, as temperaturas M_i e M_f tendem a aumentar e R_i e R_f tendem a diminuir, fazendo os picos de transformação martensítica e da transformação intermediária da fase-R se sobreporem, causando uma transformação direta da austenita B2 para a martensita B19', como observado por Yoon e Yeo (2004). As curvas apresentadas neste trabalho evidenciam este comportamento, pois nos experimentos tratados termicamente a 350

°C existe apenas a fase R. Já a 450°C existem os dois picos característicos das fases envolvidas (R e martensítica) que começam a sobreporem na temperatura de 550 °C.

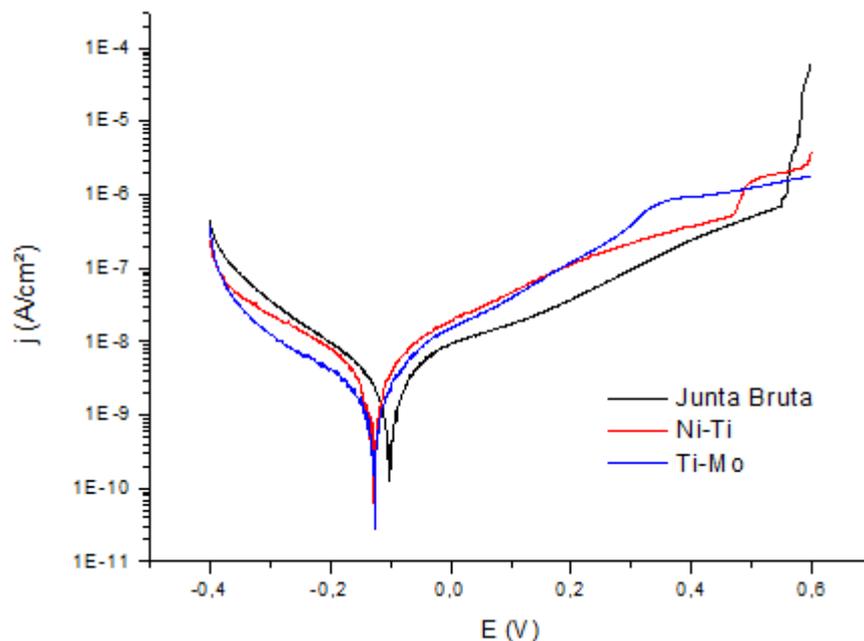
4.3 Avaliação da Corrosão

Neste item serão apresentados os resultados de corrosão das condições experimentais iniciais, ou seja, dos fios íntegros e da junta soldada sem tratamento térmico, assim como, serão analisados os resultados provenientes da matriz experimental do tratamento térmico.

4.3.1 Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

Inicialmente os testes de corrosão foram realizados no intuito de avaliar a resistência à corrosão dos fios comerciais sem solda e do fio soldado (junta bruta) para verificar se a região da solda tem mais ou menos suscetibilidade à corrosão. Todos os ensaios foram realizados em um eletrólito que simula o sangue humano e estão apresentados na Figura 37.

Figura 37 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear dos fios Ni-Ti, Ti-Mo e da junta soldada bruta, obtidas em eletrólito que simula o sangue humano.



Analisando as curvas de polarização dos três fios mencionados, percebe-se que o fio soldado se mostrou mais resistente a corrosão. Essa observação pode ser ainda confirmada através dos parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização que estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos dos fios Ni-Ti, Ti-Mo e junta bruta, extraídos das curvas de polarização.

Fios	E_{Corr} (mV)	j_{Corr} (nA/cm ²)	R_p (M Ω)
Ni-Ti comercial	-126	153,980	8,18150
Ti-Mo comercial	-127	158,340	13,0660
Junta soldada	-100	31,3790	14,4820

Este comportamento pode estar associado à formação de partículas intermetálicas ricas em titânio durante o processo de soldagem (HSU et al., 2001), e conseqüentemente, à formação de um filme passivo composto predominantemente por uma camada de óxido de titânio (TiO₂). Esta camada de óxido serve para aumentar a estabilidade da camada superficial do material e evitar a oxidação do níquel (CISSÉ et al., 2002).

4.3.2 Análise da corrosão através de um planejamento experimental.

A análise dos resultados de corrosão para a junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo com tratamento térmico pós-soldagem foi realizada através de métodos estatísticos. O programa “Statística” versão 8.0 foi utilizado para o tratamento dos dados do planejamento fatorial completo 3² com uma repetição do ponto central. As variáveis utilizadas foram tempo e temperatura do tratamento térmico, tendo como respostas 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). Na Tabela 7 estão listados os níveis reais e codificados para cada variável, assim como, as respectivas respostas para os ensaios de corrosão.

Tabela 7 - Matriz do planejamento fatorial 3² para a junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo com tratamento térmico.

Exp.	Temperatura Real (°C)	Temperatura Codificada	Tempo Real (min)	Tempo Codificado	E_{Corr} (V)	j_{Corr} (nA/cm ²)	R_p (M Ω)
1	350	-1	20	-1	-0,227	37,475	5,6723
2	350	-1	40	0	-0,156	9,086	24,744
3	350	-1	60	+1	-0,183	21,718	12,374
4	450	0	20	-1	-0,294	456,37	2,4113
5	450	0	40	0	-0,198	35,128	11,526
6	450	0	60	+1	-0,272	345,93	4,1067
7	550	+1	20	-1	-0,369	630,24	1,4423
8	550	+1	40	0	-0,290	441,94	2,4983
9	550	+1	60	+1	-0,302	353,06	1,2690
10	450	0	40	0	-0,191	32,597	7,4726

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer um modelo de segunda ordem para o potencial de corrosão (Equação 18), para a densidade de corrente de corrosão (Equação 19) e para a resistência a polarização (Equação 20), onde T é a temperatura do tratamento térmico, t é o tempo que a amostra permanece na temperatura determinada e Tt é a interação entre a temperatura e o tempo apresentando 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 .

$$E_{Corr} = -0,254 + 0,022t + 0,03t^2 - 0,06T + 0,0005T^2 + 0,005Tt - 0,008T^2t - 0,0008Tt^2 + 0,01T^2t^2 \quad (18)$$

$$j_{Corr} = 258,85 - 67,22t - 72,91t^2 + 226,16T + 14,90T^2 - 65,35Tt + 9,007T^2t - 7,29Tt^2 - 83,04T^2t^2 \quad (19)$$

$$R_p = 6536722 + 1370633t + 2986183t^2 - 6263450T - 2194892T^2 - 1718750Tt - 392200T^2t - 3644550Tt^2 - 1844538T^2t^2 \quad (20)$$

O ajuste dos modelos foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), que foi igual a 0,99 para o potencial de corrosão, 0,99 para a densidade de corrente de corrosão e 0,95 para a resistência a polarização. Segundo Barros Neto (2001) quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas, indicando portanto, que para os experimentos em questão um modelo quadrático representa bem a relação entre os efeitos e a resposta. Entretanto, para confirmar se o modelo quadrático proposto possui significância estatística e se é útil para fazer previsão, deve-se fazer uma análise de variância (ANOVA).

A análise de variância (ANOVA) para os modelos encontrados foi realizada com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$, os resultados estão listados nas Tabelas 8, 9 e 10 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. Os dados apresentados nas Tabelas 8 e 9 demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para $p < 0,05$. Já para a resistência a polarização o modelo não é preditivo, visto que, não houve efeito com $p < 0,05$.

Tabela 8 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão E_{Corr} .

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Tempo L	0,002948	1	0,002948	120,333	0,057875
Tempo Q	0,008372	1	0,008372	341,724	0,034405
Temperatura L	0,026004	1	0,026004	1061,395	0,019535
Temperatura Q	0,000002	1	0,000002	0,092	0,812675
Tempo (L) x Temperatura (L)	0,000132	1	0,000132	5,398	0,258752
Tempo (L) x Temperatura (Q)	0,000374	1	0,000374	15,269	0,159498
Tempo (Q) x Temperatura (L)	0,000004	1	0,000004	0,167	0,753248
Tempo (Q) x Temperatura (Q)	0,000972	1	0,000972	39,687	0,100219
Erro	0,000025	1	0,000025	-	-
Soma Quadrática Total	0,040892	9	-	-	-

Tabela 9 - Resultados da ANOVA para a densidade de corrente de corrosão j_{Corr} .

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Tempo L	27118,8	1	27118,8	8466,75	0,006918
Tempo Q	47853,3	1	47853,3	14940,24	0,005208
Temperatura L	306890,5	1	306890,5	95814,05	0,002057
Temperatura Q	1998,2	1	1998,2	623,86	0,025474
Tempo (L) x Temperatura (L)	17085,5	1	17085,5	5334,25	0,008716
Tempo (L) x Temperatura (Q)	432,7	1	432,7	135,09	0,054639
Tempo (Q) x Temperatura (L)	284,2	1	284,2	88,73	0,067332
Tempo (Q) x Temperatura (Q)	63052,4	1	63052,4	19685,54	0,004537
Erro	3,2	1	3,2		
Soma Quadrática Total	490727,0	9			

Tabela 10 - Resultados da ANOVA para a resistência a polarização (R_p).

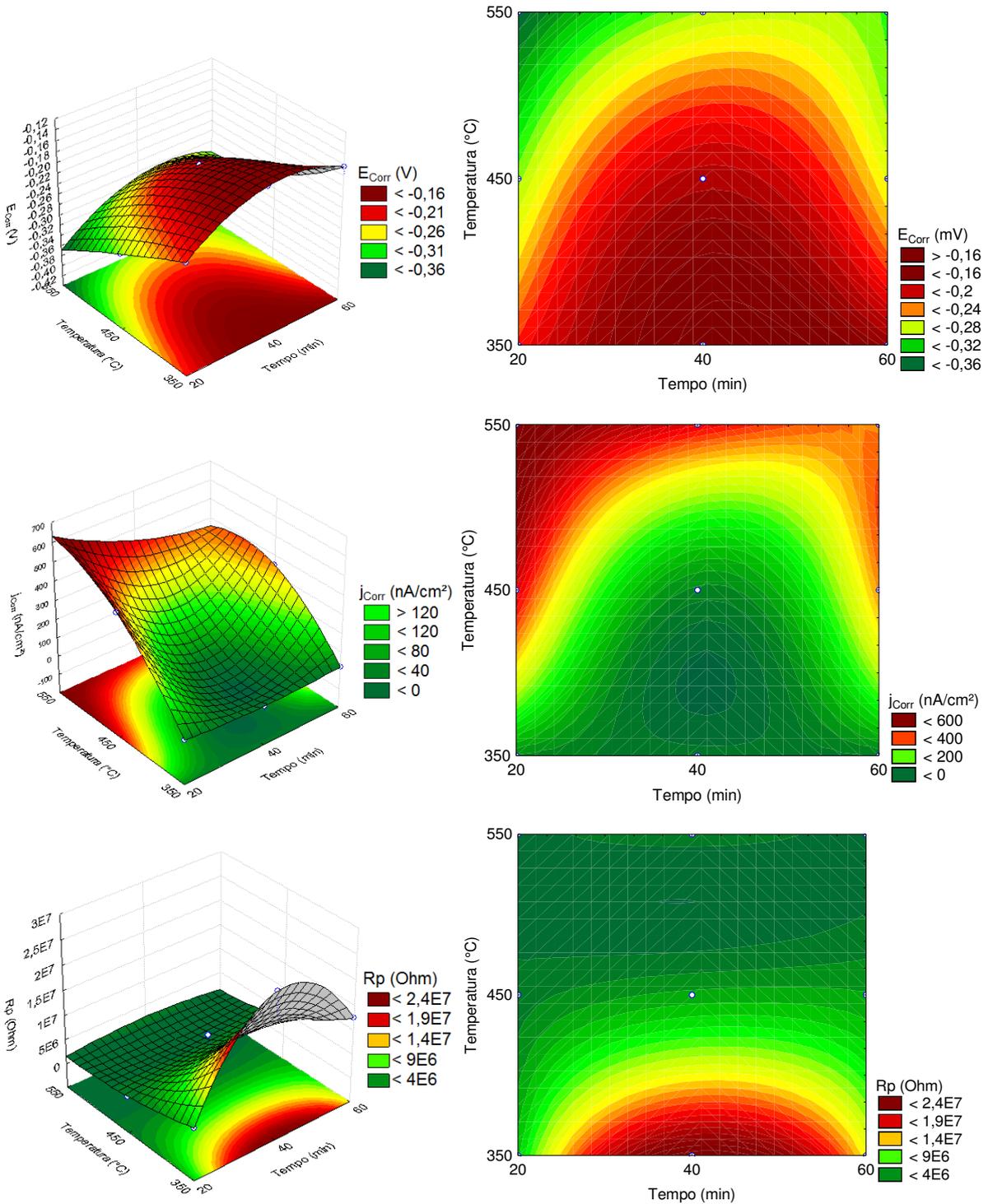
Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Tempo L	1,127181E+13	1	1,127181E+13	0,56440	0,589818
Tempo Q	8,025562E+13	1	8,025562E+13	4,01857	0,294578
Temperatura L	2,353848E+14	1	2,353848E+14	11,78621	0,180443
Temperatura Q	4,335794E+13	1	4,335794E+13	2,17102	0,379601
Tempo (L) x Temperatura (L)	1,181641E+13	1	1,181641E+13	0,59167	0,582583
Tempo (L) x Temperatura (Q)	8,203778E+11	1	8,203778E+11	0,04108	0,872696
Tempo (Q) x Temperatura (L)	7,084131E+13	1	7,084131E+13	3,54717	0,310737
Tempo (Q) x Temperatura (Q)	3,110691E+13	1	3,110691E+13	1,55759	0,430042
Erro	1,997120E+13	1	1,997120E+13		
Soma Quadrática Total	4,886310E+14	9			

O tratamento estatístico realizado através do programa “Statística” versão 8.0 também gerou gráficos de superfície de resposta e os mesmos estão apresentados na Figura 38. Para melhor visualização gerou-se gráficos em 3D lado esquerdo e em 2D lado direito. As variáveis de resposta: Potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência a polarização, respectivamente, foram analisadas com relação ao tempo e a temperatura do tratamento térmico.

O tempo foi avaliado numa faixa de 20 a 60 minutos e de acordo com os gráficos de superfície de resposta da Figura 38 os valores mais positivos do potencial de corrosão se encontram próximos do tempo de 40 minutos, o mesmo comportamento é observado para os menores valores de densidade de corrente de corrosão e maiores da resistência a polarização.

O efeito da temperatura foi avaliado na faixa de 350 a 550 °C, como observado nos gráficos de superfície de resposta da Figura 38. Para este efeito os melhores resultados para o potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência a polarização se encontram em torno da menor temperatura (350 °C). Segundo Chan et al., (2012a), o tratamento térmico para alívio de tensões igual a 350 °C, causa a precipitação de partículas Ni_4Ti_3 na zona de solda que gera um aumento da camada dos óxidos TiO_2 e TiO e conseqüentemente, confere uma maior resistência a corrosão.

Figura 38 - Gráficos de superfície de resposta do potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência a polarização respectivamente. Visualização em 3D e 2D.



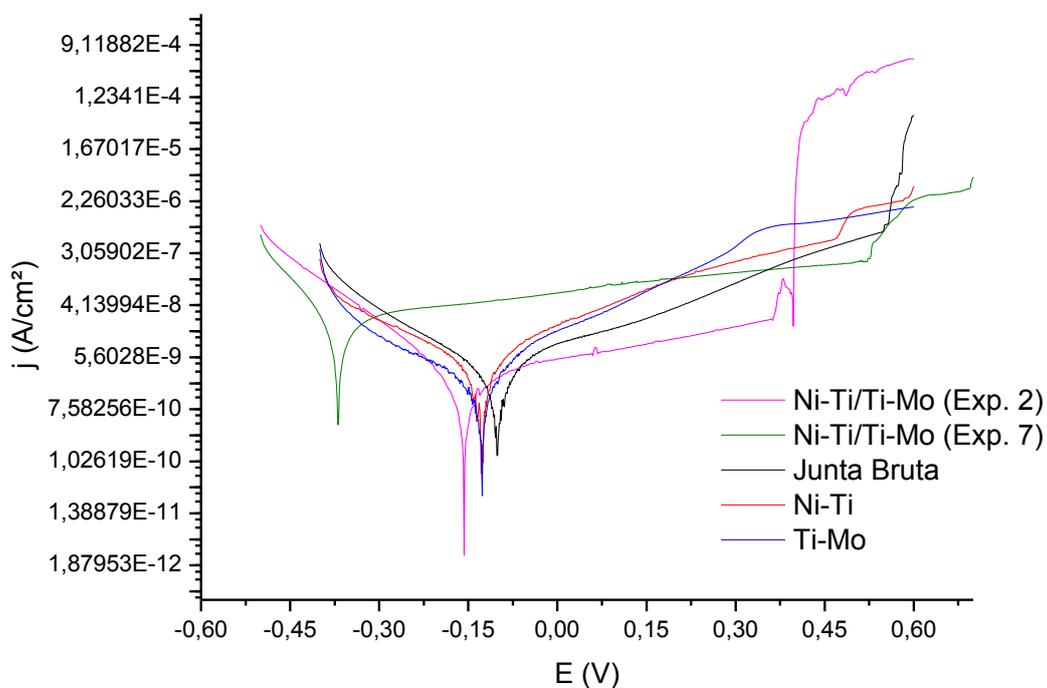
De acordo com o tratamento estatístico do planejamento experimental, o melhor resultado com relação às respostas eletroquímicas extraídas das curvas de polarização é o experimento 2 da matriz apresentada na Tabela 7. Ao analisar a composição química do mesmo na Tabela 4, observamos que é a amostra com menor percentual em massa de titânio e

maior de níquel. E que o experimento 7 (menos satisfatório) tem maior percentual em massa de titânio e menor de níquel. Este fato pode estar relacionado com a formação das partículas intermetálicas de Ni_4Ti_3 na superfície da junta soldada, tendo maior formação no experimento 2.

4.3.3 Estudo Comparativo dos resultados de corrosão com e sem tratamento térmico.

Para melhor visualização do que foi discutido até agora, foram adicionadas as curvas dos experimentos 2 e 7 às curvas já apresentadas na Figura 37 e o conjunto de curvas se encontram na Figura 39. Confirmando que a junta soldada bruta tem o melhor E_{Corr} , porém não possui a maior resistência e menor j_{Corr} , ficando esses resultados para o experimento 2 que foi o mais satisfatório. Percebe-se também que o experimento 7 foi o menos satisfatório apresentado uma curva de polarização com grande deslocamento para esquerda.

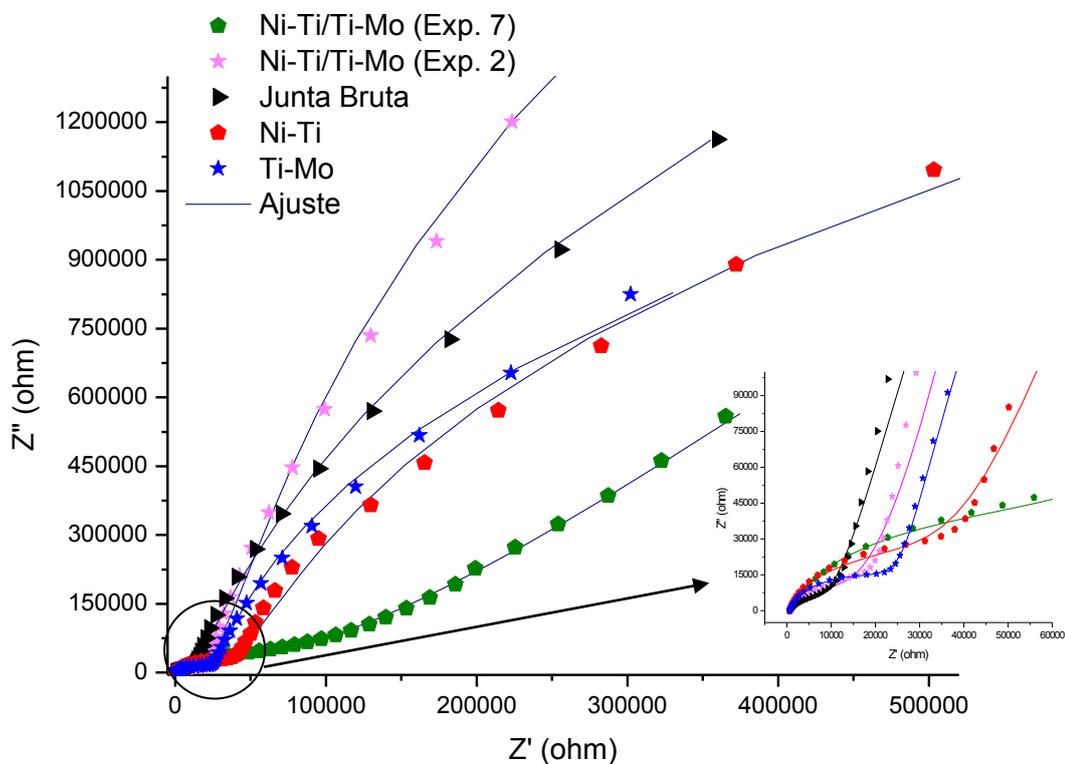
Figura 39 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos fios íntegros Ni-Ti e Ti-Mo e das juntas Ni-Ti/Ti-Mo: junta bruta, Exp.2 e Exp.7.



Com o propósito de comparar o filme de óxidos formado à superfície dos fios quando imersos em SBF, ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica foram realizados e os resultados estão apresentados sob a forma de diagrama de *Nyquist* na Figura 40. Os

diagramas sugerem um comportamento capacitivo típico de materiais passivos, envolvendo um filme protetor com elevada resistência à corrosão, pois não houve formação de semicírculos. De um modo geral apesar do comportamento ser semelhante, o experimento 2 da junta Ni-Ti/Ti-Mo apresentou uma maior resistência a corrosão, confirmando desta forma os resultados obtidos através das curvas de polarização.

Figura 40 - Diagramas de Nyquist dos íntegros Ni-Ti e Ti-Mo e das juntas Ni-Ti/Ti-Mo: junta bruta, Exp.2 e Exp.7.



Os dados experimentais das curvas do diagrama de *Nyquist* apresentados na Figura 40 foram ajustados através do circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 41. O mesmo circuito foi utilizado por Liu et al., (2015) para ajustar espectros semelhantes aos desse trabalho. No qual 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 houve um bom ajuste pode ser justificada pela

5 CONCLUSÕES

Através do estudo experimental realizado neste trabalho foi possível constatar que:

- A microssoldagem por pulsos controlados de TIG foi ideal para os materiais estudados, visto que são fios de pequeno diâmetro (0,5 mm). Esta afirmação é levantada a partir dos resultados de MEV que demonstraram uma união quase perfeita sem excesso do ponto de solda;
- A transformação de fase reversível, responsável pelo aparecimento do efeito de memória de forma nos fios Ni-Ti, foi afetada pelo processo de soldagem. Porém, essa transformação foi recuperada através de um tratamento térmico. Os resultados de DSC revelaram que as transformações de fase que ocorrem, são na verdade transformações de fase R, visto que, possuem reduzidas histereses e valores de entalpia baixos;
- Os resultados iniciais de corrosão mostraram que a junta soldada bruta de Ni-Ti/Ti-Mo foi mais resistente à corrosão do que os fios íntegros. Este fato está relacionado com o surgimento das partículas intermetálicas de Ni_4Ti_3 durante o processo de soldagem que originam óxidos de titânio (TiO, TiO_2);
- De acordo com as respostas da matriz do planejamento experimental 3^2 realizado para o tratamento térmico, o tempo de 40 minutos gerou os melhores resultados para o potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência à polarização. Já para o efeito da temperatura o melhor resultado encontrado foi em torno de 350 °C. Desta forma, foi observado que o aumento da temperatura do tratamento térmico provoca uma diminuição da resistência a corrosão das amostras analisadas e que o tempo ideal de permanência das amostras na temperatura otimizada é de 40 minutos;
- Os dados de impedância eletroquímica foram ajustados por um circuito elétrico equivalente e confirmaram os resultados obtidos pelas curvas de polarização. Ou seja, o experimento que apresentou maior resistência a corrosão foi o experimento 2 que é a amostra tratada na temperatura de 350°C por 40 minutos.

Por fim, conclui-se que os objetivos desse trabalho foram alcançados, uma vez que, foram produzidas juntas soldadas de ótima qualidade apresentando excelente resistência à corrosão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A continuação deste trabalho é de fundamental importância para o total conhecimento das propriedades da junta soldada Ni-Ti/Ti-Mo de forma a garantir futuras aplicações, principalmente como um biomaterial. Desta forma 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 seja possível afirmar com maior certeza quais óxidos são formados na superfície da junta soldada.

Com a finalidade de verificar a faixa de aplicabilidade da junta soldada, um estudo corrosivo em diferentes eletrólitos como, saliva artificial e urina artificial, poderia ser realizado.

Todos os resultados encontrados neste trabalho foram para fios ortodônticos com diâmetro de 0,5 mm. Um estudo com outros fios de diâmetros maiores 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERTI, E. L. **Desenvolvimento de técnicas de Diagnóstico da corrosão em pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas.** 2004. 94 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia.
- 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.
- ANDRADE, B. C. DE. **Fios Ortodonticos.** 2010. 47 f. Monografia (especialização)- Instituto de Ciências da Saúde, Programa de Especialização em Ortodontia do ICS.
- ARAÚJO, R. O. DE. **Efeito do oxigênio em solução sólida nas propriedades mecânicas e biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-Mo.** 2013. 107 f. Dissertação (mestrado)- Universidade estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.
- ASSIS, S. L. DE. **Investigação da Resistência à Corrosão da Liga Ti-13Nb-13Zr por Meio de Técnicas Eletroquímicas e de Análise de Superfície.** 2006. 181 f. Tese (doutorado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Programa de Pós-Graduação em Ciências.
- ATOUI, J. A.; FELIPUCCI, D. N. B.; PAGNANO, V. O.; ORSI, I. A.; ARRUDA NÓBILO, M. A. DE; BEZZON, O. L. Tensile and flexural strength of commercially pure titanium submitted to laser and tungsten inert gas welds. **Brazilian Dental Journal**, v. 24, p. 630–634, 2013.
- BAI, Y. J.; WANG, Y. B.; CHENG, Y.; DENG, F.; ZHENG, Y. F.; WEI, S. C. Comparative study on the corrosion behavior of Ti-Nb and TMA alloys for dental application in various artificial solutions. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 3, p. 702–711, 2011.
- BARBOSA, D. J. P. DOS S. F. **Gas Tungsten Arc Welding of NiTi Shape Memory Alloy.** 2014. 59 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Nova de Lisboa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
- BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos.** Campinas - SP: Editora Unicamp, 2001.
- BERNARDI, J. C. **Síntese e caracterização de revestimentos protetores de ZrN/TiN sobre o biomaterial Nitinol obtidos por tratamento duplex.** 2011. 88 f. Dissertação (mestrado)- Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais.
- BURSTONE, C. J.; GOLDBERG, A. J. Beta titanium: A new orthodontic alloy. **American Journal of Orthodontics**, v. 77, n. 2, p. 121–132, 1980.
- CANTARIN, T. N. **Caracterizações mecânicas e microestruturais do aço AISI 8630 modificado revestido com liga de níquel 625 por soldagem “GTAW.”** 2011. Dissertação (mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Departamento de Tecnologia Nuclear.

CARLETTO, J. S. **Desenvolvimento de nova metodologia para extração de cádmio (II) utilizando sistema de extração com membrana líquida renovável e detecção por espectrometria de absorção atômica em chama.** 2009. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Química.

CASTILHO, W. S.; SILVA, E. P. Algumas Aplicações Das Ligas Com Memória De Forma Shape Memory Alloys - Sma. **Congresso Sinergia**, v. 12, n. 1, p. 99–108, 2011.

CASTRO, M. G.; ARAÚJO, C. A.; MENEGAZ, G. L.; SILVA, J. P. L.; NÓBILO, M. A. A.; SIMAMOTO JÚNIOR, P. C. Laser and plasma dental soldering techniques applied to Ti-6Al-4V alloy: Ultimate tensile strength and finite element analysis. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, p. 1–7, 2015.

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

CHAN, C. W.; MAN, H. C. Reduction of environmentally induced cracking of laser-welded shape memory NiTi wires via post-weld heat-treatment. **Materials Science and Engineering A**, v. 588, p. 388–394, 2013.

CHAN, C. W.; MAN, H. C.; YUE, T. M. Effects of process parameters upon the shape memory and pseudo-elastic behaviors of laser-welded NiTi thin foil. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 42, n. 8, p. 2264–2270, 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, 2012a.

CHAN, C. W.; MAN, H. C.; YUE, T. M. Susceptibility to stress corrosion cracking of NiTi laser weldment in Hanks' solution. **Corrosion Science**, v. 57, p. 260–269, 2012b.

CHAN, C. W.; MAN, H. C.; YUE, T. M. Susceptibility to environmentally induced cracking of laser-welded NiTi wires in Hanks' solution at open-circuit potential. **Materials Science and Engineering A**, v. 544, p. 38–47, 2012c.

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.

COSTELLA, R. DOS S. **Avaliação e Tratamento de Superfície de Stents da Superliga Co-Cr Astm F90.** 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia de Materiais.

CRUZ, J. M. DA. **Caracterização de Fios para Aplicação em Ortodontia com Comportamento Superelástico.** 2013. Dissertação (mestrado) - Universidade Nova de Lisboa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

DANIELSON, P.; WILSON, R.; ALMAN, D. Microstructure of titanium welds. **Advanced Materials and Processes**, v. 161, p. 39–43, 2003.

DELGADO, L. C. **Estudo e Desenvolvimento do Processo TIG com Alimentação Automática de Arame**. 2000. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

DUERIG, T.; PELTON, A; STÖCKEL, D. An overview of nitinol medical applications. **Materials Science and Engineering: A**, v. 273-275, p. 149–160, 1999.

DURGUTLU, A. Experimental investigation of the effect of hydrogen in argon as a shielding gas on TIG welding of austenitic stainless steel. **Materials & Design**, v. 25, p. 19–23, 2004.

EGUSA, H.; KO, N.; SHIMAZU, T.; YATANI, H. Suspected association of an allergic reaction with titanium dental implants: A clinical report. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 100, n. 5, p. 344–347, 2008.

ESCADA, A. L. DO A. **Preparação de Superfície Bioativa na Liga Ti-7,5Mo para uso em Odontologia**. 2009. 105 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

FAN, G.; CHEN, W.; YANG, S.; ZHU, J.; REN, X.; OTSUKA, K. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 52, n. 14, p. 4351–4362, 2004.

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

FERREIRA, J. T. L. **Avaliação da resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados em aparelhos ortodônticos fixos**. 2005. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

FIGUEIRA, N. C. A. **Caracterização do compostamento face à corrosão da liga NiTi- Qualidade em aplicações biomédicas**. 2008. Dissertação (mestrado) - Universidade Técnica de Lisboa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

FRAGA, A. F.; SANTOS, M. L. DOS; FILHO, E. DE A.; GUASTALDI, A. C. Estudo Comparativo de Juntas Soldadas a TIG e Laser Empregando-se Ti com Pureza Comercial Utilizado em Prótese sobre Implantes. **Soldagem & Inspeção**, v. 12, n. 3, p. 188–194, 2007.

FRENZEL, J.; WIECZOREK, A.; OPAHLE, I.; MAAS, B.; DRAUTZ, R.; EGGELER, G. On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni–Ti-based shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 90, p. 213–231, 2015.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª edição ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.

GEROLDO, A. C. DE B. **Estudo do Efeito de Memória de Forma de Fios Ortodônticos da Liga Ni-Ti nas Condições Comercial e Após Tratamentos Térmicos**. 2009. Dissertação (mestrado) - Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

GRASSI, E. N. D. **Comportamento Termomecânico de Minimolas Superelásticas de NiTi: Influência de Tratamentos Térmicos**. 2014. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

GUGEL, H.; SCHUERMAN, A.; THEISEN, W. Laser welding of NiTi wires. **Materials Science and Engineering A**, v. 481-482, n. October 2006, p. 668–671, 2008.

GUIMARÃES, R. F. **Efeito do Teor de Molibdênio na Microestrutura de Juntas Soldadas em Ligas de Fe-Cr-Mo**. 2011. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais .

GURGEL, J. A.; PINZAN-VERCELINO, C. R. M.; POWERS, J. M. Mechanical properties of beta-titanium wires. **Angle Orthodontist**, v. 81, n. 3, p. 478–483, 2011.

HANSEN, A. W.; FÜHR, L. T.; ANTONINI, L. M.; VILLARINHO, D. J.; MARINO, C. E. B.; MALFATTI, C. DE F. The Electrochemical Behavior of the NiTi Alloy in Different Simulated Body Fluids. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 184–190, 2015.

HARTL, D. J.; LAGOUDAS, D. C. Aerospace applications of shape memory alloys. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part G Journal of Aerospace Engineering**, v. 221, p. 535–552, 2007.

HAYASHI, Y.; NAKAMURA, S. Clinical application of energy dispersive x-ray microanalysis for nondestructively confirming dental metal allergens. **Oral surgery, oral medicine, and oral pathology**, v. 77, n. 6, p. 623–626, 1994.

HSU, Y. T.; WANG, Y. R.; WU, S. K.; CHEN, C. Effect of CO2 laser welding on the shape-memory and corrosion characteristics of TiNi alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. 3, p. 569–576, 2001.

HU, T.; CHU, C.; XIN, Y.; WU, S.; YEUNG, K. W. K.; CHU, P. K. Corrosion products and mechanism on NiTi shape memory alloy in physiological environment. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 02, p. 350–358, 2010.

ISMAIL, S. B.; KUMAR, S. K. S.; ZAIN, R. B. Oral lichen planus and lichenoid reactions: etiopathogenesis, diagnosis, management and malignant transformation. **Journal of oral science**, v. 49, n. 2, p. 89–106, 2007.

KAUFFMAN, G. B.; MAYO, I. The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. **The Chemical Educator**, v. 2, n. 2, p. 1–21, 1996.

KRISHNAN, V.; KUMAR, K. J. Weld characteristics of orthodontic archwire materials. **Angle Orthodontist**, v. 74, n. 4, p. 533–538, 2004.

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

LI, H. M.; SUN, D. Q.; CAI, X. L.; DONG, P.; WANG, W. Q. Laser welding of TiNi shape memory alloy and stainless steel using Ni interlayer. **Materials & Design**, v. 39, p. 285–293, 2012.

LI, H.; SUN, D.; CAI, X.; DONG, P.; GU, X. Laser welding of TiNi shape memory alloy and stainless steel using Co filler metal. **Optics & Laser Technology**, v. 45, p. 453–460, 2013.

LI, R.; LI, Z.; ZHU, Y.; RONG, L. A comparative study of laser beam welding and laser-MIG hybrid welding of Ti-Al-Zr-Fe titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 3, p. 1138–1142, 2011.

LIU, J.-C.; ZHANG, G.; NAGAO, S.; JIU, J.-T.; NOGI, M.; SUGAHARA, T.; MA, J.-S.; SUGANUMA, K. Metastable pitting and its correlation with electronic properties of passive films on Sn-xZn solder alloys. **Corrosion Science**, 2015.

LÜ, S. X.; YANG, Z. L.; DONG, H. G. Welding of shape memory alloy to stainless steel for medical occluder. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 23, p. 156–160, 2013.

MA, Z.; WANG, C.; YU, H.; YAN, J.; SHEN, H. The microstructure and mechanical properties of fluxless gas tungsten arc welding-brazing joints made between titanium and aluminum alloys. **Materials and Design**, v. 45, p. 72–79, 2013.

MACHADO, G. R.; RAMOS, F. B.; TERRA, A. C.; HELENA, S. Avaliação da Corrosão dos Braquetes Ortodônticos Evaluation of orthodontic brackets corrosion. **Revista virtual de Odontologia**, v. 4, p. 15–27, 2007.

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).

MARECI, D.; CHELARIU, R.; GORDIN, D. M.; UNGUREANU, G.; GLORANT, T. Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 9, p. 3625–3639, 2009.

MIRSHEKARI, G. R.; SAATCHI, A.; KERMANPUR, A.; SADRNEZHAAD, S. K. 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.

MODESTO, M. G. **Avaliação do Molibdato de Sódio, Tungstato de Sódio e um Copolímero a Base de Silano como Inibidores de Corrosão para o Aço-Carbono Abnt 1005 em Meio de NaCl 3,5%**. 2008. 106 f. Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

MOHD JANI, J.; LEARY, M.; SUBIC, A.; GIBSON, M. A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. **Materials and Design**, v. 56, p. 1078–1113, 2014.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8^a edição ed.Arizona: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

MORONA, M. T. **Ensaio eletroquímico e influência da nitretação à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável iso 5832-1**. 2007. Dissertação (mestrado) -

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

NAKANDAKARI, C. **Caracterização química, metalúrgica e estudo das propriedades mecânicas dos fios ortodônticos de titânio-molibdênio TMA**. 2000. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

OTSUKA, K.; REN, X. Recent developments in the research of shape memory alloys. **Intermetallics**, v. 7, n. 5, p. 511–528, 1999.

PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico**. 2010. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

PASCHOAL, A. L. **Avaliação da Resistência à Corrosão em meio Fisiológico de Metais Revestidos com Nitreto de Titânio**. 1998. Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

PEIXOTO, A. L. Soldagem. Belém - PA: e-Tec Brasil, 2012.

PERINI, F. G. **Propriedades mecânicas e microestruturais de aços de alta resistência e baixa liga soldados**. 2008. Dissertação (mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais.

PÉRTILE, L. B. **Caracterização mecânica e eletroquímica in vitro e in vivo da liga NiTi**. 2005. 104 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

PETRINI, L.; MIGLIAVACCA, F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. **Journal of Metallurgy**, v. 2011, n. Figure 1, p. 1–15, 2011.

PONCIN, P.; MILLET, C.; CHEVY, J.; PROFT, J. Comparing and optimizing Co-Cr tubing for stent applications. **Mater & Processes for Medical Devices Conferences**, p. 25–27, 2004.

POUQUET, J.; MIRANDA, R. M.; QUINTINO, L.; WILLIAMS, S. Dissimilar laser welding of NiTi to stainless steel. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 61, p. 205–212, 2012.

QIU, X. M.; LI, M. G.; SUN, D. Q.; LIU, W. H. Study on brazing of TiNi shape memory alloy with stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 176, n. February 2005, p. 8–12, 2006.

QUINTINO, L.; MIRANDA, R. M. Welding shape memory alloys with NdYAG lasers. **Soldagem & Inspeção**, v. 17, p. 210–217, 2012.

RECLARU, L.; LERF, R.; ESCHLER, P. Y.; MEYER, J. M. Corrosion behavior of a welded stainless-steel orthopedic implant. **Biomaterials**, v. 22, p. 269–279, 2001.

REIS, W. P. **Caracterização de ligas de níquel – titânio para ortodontia**. 2001. 146 f. Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

RODRIGUES, A. V. **Resistência à corrosão das ligas de Ti-Mo em meios contendo íons cloreto e fluoreto, visando à aplicação biomédica**. 2012. 95 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Química.

SABARÁ, E. W. F. **Caracterização Microestrutural e Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Austeníticos utilizados em aplicações como Biomateriais**. 2013. 121 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São João del-Rei, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

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.

SARESH, N.; PILLAI, M. G.; MATHEW, J. Investigations into the effects of electron beam welding on thick Ti-6Al-4V titanium alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 192-193, p. 83–88, 2007.

SATO, N. An overview on the passivity of metals. **Corrosion Science**, v. 31, p. 1–19, 1990.

SEFFF, L. **Efeito da adição de micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento**. 2009. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação de Ciência e Engenharia de Materiais.

SEVILLA, P.; MARTORELL, F.; LIBENSON, C.; PLANELL, J. A.; GIL, F. J. Laser welding of NiTi orthodontic archwires for selective force application. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, n. 2, p. 525–529, 2008.

SILVA, J. DA. **Avaliação Da Resistência Flexural Entre Diferentes Métodos De Soldagem : Chama Direta – Tig – Laser** . 2007. 104 f. Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em odontologia.

SINGH, R.; DAHOTRE, N. B. Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 18, p. 725–751, 2007.

SONG, G.; MA, N.; LI, H. N. Applications of shape memory alloys in civil structures. **Engineering Structures**, v. 28, p. 1266–1274, 2006.

SONG, H.; YIN, W.; MA, Q. Allergic palmoplantar pustulosis caused by cobalt in cast dental crowns: A case report. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontology**, v. 111, n. 6, p. 13–15, 2011.

SOUZA, P. C. R. D. DE; DINATO, J. C.; BOTTINO, M. A.; GUASTALDI, A. C. Brazing and laser welding of a Ni-Cr alloy. **Pós-Grad Rev Fac Odontol São José dos Campos**, v. 3, n. 2, p. 7–16, 2000.

SUMITA, M.; HANAWA, T.; TEOH, S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials - Review. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 753–760, 2004.

TOMAN, B. Bayes Optimal Designs for Two- and Three-Level Factorial Experiments. **Journal of the American Statistical Association**, v. 89, n. 427, p. 937–946, 2009.

TOMASHCHUK, I.; SALLAMAND, P.; BELYAVINA, N.; PILLOZ, M. Evolution of microstructures and mechanical properties during dissimilar electron beam welding of titanium alloy to stainless steel via copper interlayer. **Materials Science and Engineering A**, v. 585, p. 114–122, 2013.

TSAO, H.-S. J.; LIU, H. Optimal sequencing of test conditions in 2k factorial experimental design for run-size minimization. **Computers & Industrial Engineering**, v. 55, n. 2, p. 450–464, 2008.

VECHIETTI, F. A.; PERES, R. S.; MARTINS, V.; MOZETIC, H.; CORRÊA, F. J. Tratamento térmico em stents de nitinol submetidos a ensaios de corrosão. **Revista Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 27, p. 2–7, 2012.

VERGÉS, G. R. **Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas**. 2005. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia.

VIEIRA, L. M. A. **Laser welding of Shape Memory Alloys**. 2010. Dissertação (mestrado) - Universidade Nova de Lisboa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

VIEIRA, W. P. **Estudo de corrosão em tubulações de gás de coqueria**. 2004. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

VILLAMARIN, E. B. **Estudo das Variações Microestruturais de uma Liga Pseudoelástica de Ni-Ti Tratada Termicamente**. 2013. 95 f. Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

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.

WANG, R. R.; WELSCH, G. E. Joining titanium materials with tungsten inert gas welding, laser welding, and infrared brazing. **The Journal of prosthetic dentistry**, v. 74, p. 521–530, 1995.

WIGGERS, W. DE S. **Efeito do Tempo de Tratamento Térmico de Fios de NiTi Conformados a Frio na Temperatura Final**. 2011. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São paulo: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003.

YAN, X.; GE, Y. Influence of Post-Weld Annealing on Transformation Behavior and Mechanical Properties of Laser-Welded NiTi Alloy Wires. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 10, p. 3474–3479, 2014.

YOON, S. H., YEO, D. J. Phase transformations of nitinol shape memory alloy by varying with annealing heat treatment conditions. In Proceedings of SPIE 5648. **Smart Materials III**, 208, pp. 208–215. 2004.