

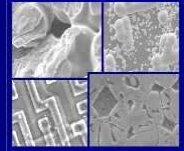


PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTUDO DO EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA DE FIOS  
ORTODÔNTICOS DA LIGA Ni-Ti NAS CONDIÇÕES COMERCIAL E  
APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS.**

**AUGUSTO CÉSAR DE BRITO GEROLDO**  
ENGENHEIRO MECÂNICO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA  
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Abril, 2009.**

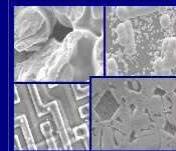


PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTUDO DO EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA DE FIOS  
ORTODÔNTICOS DA LIGA Ni-Ti NAS CONDIÇÕES COMERCIAL E  
APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS.**

**AUGUSTO CÉSAR DE BRITO GEROLDO**

ENGENHEIRO MECÂNICO

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Abril, 2009.**

**ESTUDO DO EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA DE FIOS  
ORTODÔNTICOS DA LIGA Ni-Ti NAS CONDIÇÕES  
COMERCIAL E APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS**

**CANDIDATO: AUGUSTO CÉSAR DE BRITO GEROLDO**

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de *MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós - Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

---

**DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - ORIENTADOR -  
PUCRS**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**DR. CARLOS RAIMUNDO FRICK FERREIRA - UFRGS**

---

**DR. ROBERTO HUBLER - PGETEMA/PUCRS**

*As esperanças se renovam,  
quando continuamos tentando. E  
os desejos se realizam, quando a  
vontade de vencer supera os  
obstáculos.*

*(Autor Desconhecido)*

*O Senhor é meu Pastor e nada  
me faltará.*

*(Salmos, 23)*

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus e a Jesus Cristo, porque sem Eles jamais chegaria até aqui. Pela saúde, pela força, pela ajuda, pelas bênçãos e pela família maravilhosa que me concedeu.

Em segundo dedico aos meus pais João Carlos Geroldo e Ione de Brito Geroldo (*In Memoriam*) e aos meus irmãos Valter, Cláudio e Eduardo no qual serei agradecido e os amarei pelo resto da minha vida: AMO vocês.

## AGRADECIMENTOS

A Deus sempre...

Ao professor e amigo Carlos Alexandre dos Santos (Bigorna), pela orientação, paciência, atenção, profissionalismo e amizade.

Ao professor e amigo Roberto Hübler, pela grande ajuda nos ensaios, pela paciência e discussão de resultados. E também ao Andrézinho do GEPSI pela grande ajuda.

Ao amigo e técnico Sérgio Alegre, pela ajuda prática e discussões dos resultados.

Aos amigos Nunura<sup>2</sup>, Felipe Alemão, Barbarela, Colono Melchiors, Bruno Farenzena, Martimiano, Vanessa Sanguanini, Sofia Stella, Cleison Webber, Nana, Déia, Fernando, Paty e Danna, pela ajuda, força, discussão de resultados e principalmente pela suas amizades.

Ao CEPAC, GEPSI, CEMM e LAMETT pela realização dos ensaios.

Aos meus pais João Carlos Geroldo e Ione de Brito Geroldo (***In Memoriam***), pela educação que me proporcionaram, pelo apoio emocional e principalmente pelo incentivo.

Aos meus irmãos Valter, Cláudio e Eduardo pelo grande apoio, pela amizade e carinho.

Aos meus avôs Antônia e Walter pelo grande incentivo e carinho.

A minha segunda mãe Sônia e ao João pelo grande incentivo e carinho.

À minha noiva Sandra pela paciência, pelo apoio emocional, por suas inúmeras ajudas diretas e indiretas e pelo seu grande amor.

A Capes pela bolsa de estudos concedida.

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>DEDICATÓRIA .....</b>                                  | <b>5</b>  |
| <b>AGRADECIMENTOS .....</b>                               | <b>6</b>  |
| <b>SUMÁRIO .....</b>                                      | <b>7</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>                             | <b>9</b>  |
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>                             | <b>12</b> |
| <b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>                            | <b>13</b> |
| <b>LISTA DE ABREVIações.....</b>                          | <b>15</b> |
| <b>RESUMO .....</b>                                       | <b>16</b> |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                     | <b>17</b> |
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                | <b>18</b> |
| <b>2. OBJETIVOS .....</b>                                 | <b>21</b> |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                      | <b>22</b> |
| <b>3.1. Liga Ni-45%Ti.....</b>                            | <b>22</b> |
| 3.1.1. Principais Propriedades da Liga Ni-45%Ti.....      | 25        |
| 3.1.2. O Efeito de Memória de Forma (E.M.F).....          | 26        |
| 3.1.2.1. Efeito de Memória de Forma Simples.....          | 30        |
| 3.1.2.2. Efeito de Memória de Forma Duplo .....           | 32        |
| 3.1.2.3. Efeito de Memória de Forma na Liga Ni-45%Ti..... | 33        |
| 3.1.3. Superelasticidade ou Pseudoelasticidade .....      | 35        |
| <b>3.2. Transformação Martensítica .....</b>              | <b>39</b> |
| <b>3.3. Processos de Obtenção das Ligas Ni-45%Ti.....</b> | <b>41</b> |
| <b>3.4. Tratamento Termomecânico das Ligas Ni-Ti.....</b> | <b>44</b> |
| <b>3.5. Tratamento Térmico das Ligas Ni-Ti .....</b>      | <b>49</b> |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                       | <b>53</b> |
| <b>4.1. Condições das Amostras .....</b>                  | <b>53</b> |
| <b>4.2. Procedimento Experimental.....</b>                | <b>54</b> |
| <b>4.3. Tratamento Térmico das Amostras .....</b>         | <b>55</b> |
| <b>4.4. Análises das Amostras .....</b>                   | <b>56</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.4.1. Análises Metalográficas .....   | 56        |
| 4.4.2. Ensaio de Microdureza .....   | 57        |
| 4.4.3. Difração de Raios-X (DRX) .....                                       | 58        |
| 4.4.4. Fluorescência de Raios-X (FRX) .....                                  | 59        |
| 4.4.5. Metodologia para a Verificação do Efeito de Memória de Forma (E.M.F.) | 59        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                      | <b>62</b> |
| <b>5.1. Fluorescência de Raios-X (FRX) .....</b>                             | <b>62</b> |
| <b>5.2. Difração de Raios-X (DRX) .....</b>                                  | <b>63</b> |
| <b>5.3. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura (MO e MEV) .....</b>    | <b>64</b> |
| 5.3.1. Fio Comercial (CF) .....  | 64        |
| 5.3.2. Tratamento Térmico a 300°C (TT300) .....                              | 67        |
| 5.3.3. Tratamento Térmico a 500°C (TT500) .....                              | 69        |
| 5.3.4. Tratamento Térmico a 700°C (TT700) .....                              | 72        |
| <b>5.4. Microdureza Vickers (HV) .....</b>                                   | <b>74</b> |
| <b>5.5. Verificação do Efeito de Memória de Forma (E.M.F.) .....</b>         | <b>76</b> |
| <b>6. CONCLUSÕES .....</b>   | <b>81</b> |
| <b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>                             | <b>83</b> |
| <b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                   | <b>85</b> |



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1. Representação esquemática do efeito de memória de forma .....   | 20 |
| Figura 3.1. Estruturas cristalinas: (a) CCC (B2) e (b) Monoclínica (B19') e (c) Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ni-Ti.....   | 23 |
| Figura 3.2. Diagrama de estado tensão-temperatura ( $\sigma$ , T) para a transformação martensita-austenita.....  | 28 |
| Figura 3.3. Representação esquemática do processo de deformação associado com E.M.F.....  | 29 |
| Figura 3.4. Representação esquemática bidimensional da coalescência das variantes da martensita e transformação inversa com o aquecimento .....   | 30 |
| Figura 3.5. (a) Sequência termomecânica para obter o efeito de memória de forma simples e (b) Comportamento da martensita durante um ensaio de tração .....   | 31 |
| Figura 3.6. (a) Evolução da deformação residual acumulada em função do número de ciclos de educação e (b) Efeito de memória de forma dupla: sem tensões externas.....                                       | 32 |
| Figura 3.7. (a) Efeito de memória de forma simples, (b) Efeito de memória de forma duplo e (c) pseudoelasticidade.....  | 33 |
| Figura 3.8. Termogramas durante aquecimento e resfriamento de DSC com taxas de 10°C/min da liga Ni-45%Ti .....  | 34 |
| Figura 3.9. Elasticidade associada ao movimento reversível das interfaces entre variantes de martensita .....   | 36 |
| Figura 3.10. (a) Curva de tração de um monocristal durante a transformação sob tensão a transformação inversa a temperatura constante e (b) Efeito da temperatura sobre o comportamento termoelástico ..... | 37 |
| Figura 3.11. (a) Deformação a tensão constante e (b) Comparação entre um material monocristalino e um policristalino .....  | 39 |
| Figura 3.12. Relevo de superfície produzido pela formação da placa de martensita  | 40 |
| Figura 3.13. Pedacos de Ni+Ti montados sobre os pivôs dentro do cristalizador. Vêm-se também duas barras de alimentação.....  | 42 |
| Figura 3.14. Lingote de Ni-Ti: 150mm de diâmetro por 200mm de comprimento e peso de 21.850g (à esquerda);- Cristalizador de cobre onde a liga Ni-Ti é solidificada (à direita).....                         | 43 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.15. Curva tensão x deformação apresentando a propriedade da superelasticidade da liga Ni-45%Ti .....   | 48 |
| Figura 3.16. Curvas tensão x deformação martensíticas de corpos de prova retirados longitudinalmente e transversalmente à direção de laminação.....               | 49 |
| Figura 3.17. Caminhos de fases possíveis para as ligas de Ni-Ti conforme tratamento térmico e treinamento utilizado .....   | 51 |
| Figura 3.18. Um modelo unificado para explicar a evolução da microestrutura na baixa supersaturação de Ni (a e b) e na elevada supersaturação de Ni (c e d) ..... | 52 |
| Figura 4.1. Fio comercial de Ni-Ti .....  | 53 |
| Figura 4.2. Fluxograma da sequência de análises realizadas .....  | 54 |
| Figura 4.3. Sequência de imagens: (a) forno tubular, (b) cadinho de quartzo com amostra.....  | 55 |
| Figura 4.4. Sequência de imagens: (a) cadinho de quartzo com amostra e (b) monitoramento do experimento.....  | 56 |
| Figura 4.5. (a) Microscópio ótico (MO), (b) microscópio eletrônico de varredura (MEV).....  | 57 |
| Figura 4.6. Microdurômetro .....  | 57 |
| Figura 4.7. Difratorômetro de raios X .....   | 58 |
| Figura 4.8. Amostra de Ni-Ti para difratograma .....  | 58 |
| Figura 4.9. Difratorômetro de fluorescência por raios X.....  | 59 |
| Figura 4.10. Amostras cortadas para a verificação do E.M.F. ....  | 60 |
| Figura 4.11. Fios de Ni-Ti dobrados para a verificação do E.M.F. ....   | 60 |
| Figura 5.1. Difratorograma de raios X do Ni-Ti.....   | 63 |
| Figura 5.2. Micrografia MO da amostra CF, (a) aumento de 100x e (b) aumento 200x.....   | 65 |
| Figura 5.3. Micrografia MEV da amostra CF, (a) superfície e (b) centro.....   | 66 |
| Figura 5.4. Micrografia MO da amostra TT300, (a) aumento de 100x e (b) aumento 200x.....  | 68 |
| Figura 5.5. Micrografia MEV da amostra TT300, (a) superfície e (b) centro .....   | 69 |
| Figura 5.6. Micrografia MO da amostra TT500, (a) aumento de 100x e (b) aumento 200x.....  | 70 |
| Figura 5.7. Micrografia MEV da amostra TT500, (a) superfície e (b) centro .....   | 71 |
| Figura 5.8. Micrografia MO da amostra TT700, (a) aumento de 200x e (b) aumento 500x.....  | 73 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.9. Micrografia MEV da amostra TT700, (a) superfície e (b) centro .....  | 73 |
| Figura 5.10. Gráfico de perfil de dureza dos fios de Ni-Ti.....                  | 75 |
| Figura 5.11. Gráfico de dureza média por temperatura de tratamento térmico ..... | 75 |
| Figura 5.12. Amostras CF nas recuperações a 100°C e 200°C.....                   | 77 |
| Figura 5.13. Amostras TT300 nas recuperações a 100°C e 200°C .....               | 77 |
| Figura 5.14. Amostras TT500 nas recuperações a 100°C e 200°C .....               | 78 |
| Figura 5.15. Amostras TT700 nas recuperações a 100°C e 200°C .....               | 78 |
| Figura 5.16. Gráfico de recuperação de dobramento a 100°C .....                  | 79 |
| Figura 5.17. Gráfico de recuperação de dobramento a 200°C .....                  | 80 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 3.1. Principais propriedades termofísicas e mecânicas da liga Ni-45%Ti .....                      | 26 |
| Tabela 3.2. Principais ligas com efeito de memória de forma.....   | 28 |
| Tabela 3.3. Resultados do ensaio no Nitinol <sup>®</sup> Superelástico com secção circular....           | 45 |
| Tabela 3.4. Resultados do ensaio no Nitinol <sup>®</sup> Superelástico com secção retangular             | 46 |
| Tabela 3.5. Resultados do ensaio no Nitinol <sup>®</sup> Termoativo com secção retangular...             | 46 |
| Tabela 3.6. Resultados do ensaio no Nitinol <sup>®</sup> Termoativo com secção circular .....            | 46 |
| Tabela 3.7. Algumas propriedades do Nitinol <sup>®</sup> , aço inoxidável, titânio puro e Ti-6Al-4V..... | 47 |
| Tabela 4.1. Condições das amostras de Ni-Ti .....  | 55 |
| Tabela 5.1. Resultados da análise química por fluorescência de raios X do Ni-Ti ...                      | 62 |
| Tabela 5.2. Resultados de microdurezas Vickers .....   | 74 |
| Tabela 5.3. Medidas dos ângulos antes e após recuperação angular .....                                   | 76 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                       |   |         |
|-----------------------|---|---------|
| $A_i$                 | Temperatura do início da transformação austenítica              | °C      |
| $A_f$                 | Temperatura do final da transformação austenítica               | °C      |
| $A_i^\sigma$          | Temperatura de início de transformação austenítica pela tensão  | °C      |
| $A_f^\sigma$          | Temperatura de final de transformação austenítica pela tensão   | °C      |
| $E_T$                 | Espraiamento em função da temperatura de transformação          | °C      |
| $E_\sigma$            | Espraiamento da transformação ao longo do eixo das tensões      | MPa     |
| $\varepsilon$         | Deformação  | %       |
| $\varepsilon_R$       | Deformação residual   | %       |
| $\varepsilon_R^{Max}$ | Deformação residual máxima                                      | %       |
| $\varepsilon_{DS}$    | Deformação do material educado                                  | %       |
| $\varepsilon_e$       | Deformação elástica   | %       |
| $\varepsilon_{reor}$  | Deformação reversível   | %       |
| $\varepsilon_{Mi}$    | Deformação reversível máxima de transformação de fase           | %       |
| HV                    | Dureza média  | Vickers |
| $H_T$                 | Histerese em função da temperatura de transformação             | °C      |
| $H_\sigma$            | Histerese em tensão da transformação de fase                    | MPa     |
| $M_i$                 | Temperatura do início da transformação martensítica             | °C      |
| $M_f$                 | Temperatura do final da transformação martensítica              | °C      |
| $M_d$                 | Temperatura da tensão para a transformação martensítica         | °C      |
| $M_i^\sigma$          | Temperatura de início de transformação martensítica pela tensão | °C      |
| $M_f^\sigma$          | Temperatura de final de transformação martensítica pela tensão  | °C      |
| R                     | Recuperação angular   | %       |
| $R_i$                 | Temperatura do início da transformação da fase R                | °C      |
| $R_f$                 | Temperatura do final da transformação da fase R                 | °C      |
| T                     | Temperatura   | °C      |
| $T_i$                 | Temperatura inicial   | °C      |
| $T_f$                 | Temperatura final   | °C      |
| $T_0$                 | Temperatura crítica   | °C      |
| $\sigma$              | Tensão  | MPa     |
| $\sigma_i$            | Tensão limiar inicial   | MPa     |

|               |   |     |
|---------------|---|-----|
| $\sigma_f$    | Tensão limiar final                           | MPa |
| $\sigma_{Ai}$ | Tensão de início da transformação austenítica | MPa |
| $\sigma_{Af}$ | Tensão de final da transformação austenítica  | MPa |

## LISTA DE ABREVIações

CCC – Cúbica de Corpo Centrado.

CEMM – Centro de Microscopia e Microanálises.

CEPAC – Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono.

CF – Como Fornecida.

DRX – Difração de Raios-X.

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória.

EBM – Electro Beam Melting.

EDS – Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva.

E.M.F – Efeito de Memória de Forma.

FENG – Faculdade de Engenharia.

FRX – Fluorescência de Raios-X.

GEPSI – Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces.

HV – Dureza Vickers.

LAMETT – Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MO – Microscopia Óptica.

NITINOL<sup>®</sup> - Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory.

TT – Temperatura de Tratamento Térmico.

VIM – Vacuum Induction Melting.

## RESUMO

GEROLDO, Augusto César de Brito. **ESTUDO DO EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA DE FIOS ORTODÔNTICOS DA LIGA Ni-Ti NAS CONDIÇÕES COMERCIAL E APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS.** Porto Alegre-RS. 2009. Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A liga de Ni-45%Ti em peso, conhecida desde a década de 70 e denominada NITINOL<sup>®</sup>, apresenta excelentes características de resistência à corrosão, resistência a fadiga, biocompatibilidade e elevadas propriedades mecânicas. As ligas Ni-Ti apresentam recuperação de forma (E.M.F – Efeito de Memória de Forma) de até 8%, com temperatura de recuperação variando de -50°C a +110°C, dependendo da composição química da liga e da microestrutura, tendo como principais aplicações: áreas aeroespacial, naval, nuclear, automobilística, utilidades domésticas, robótica, com destaque nas áreas médica e odontológica. O objetivo do presente trabalho é o estudo da liga Ni-Ti em relação ao E.M.F e comparação de propriedades mecânicas e estruturas por meio de análises metalográficas (microscopia óptica e eletrônica), ensaios de microdureza Vickers, difração de raios X e fluorescência de raios X, nas condições: fios comerciais e após tratamentos térmicos de normalização em diferentes temperaturas (TTx): 300°C, 500°C e 700°C. Os resultados foram correlacionados com a microestrutura resultante e as condições de tratamento térmico. Concluiu-se que de acordo com os objetivos estabelecidos e as técnicas de caracterização e ensaios utilizados, a amostra com melhor rendimento foi à tratada termicamente a 500°C.

**Palavras-chave:** Ligas Ni-Ti, efeito de memória de forma (E.M.F.), microestrutura, tratamento térmico, fios ortodônticos.



## ABSTRACT

GEROLDO, Augusto César de Brito. **STUDY OF THE SMA OF THE Ni-Ti ORTHODONTIC WIRES IN THE CONDITIONS: COMMERCIAL AND AFTER HEAT TREATMENTS.** Porto Alegre-RS. 2009. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The Ni-45wt%Ti alloy, called as NITINOL®, presents excellent characteristics of corrosion resistance, fatigue resistance, biocompatibility and improved mechanical properties. The properties of Shape Memory Effect Alloys (SMAs) are dependents of the thermomechanical treatments after solidification. The Ni-Ti alloys present recovery of form up to 8%, with recovery temperature varying of -50°C to +110°C, depending on the chemical composition and the microstructure. The main applications of these alloys are: aerospace, naval, nuclear, automobile, utilities, robotics, and medical and odontologic areas. The objective of this work is the study of the SMA in the Ni-Ti alloy and the comparison of structures mechanical and properties by metallographic analyses (optic and electronic microscopy), microhardness Vickers, X rays diffraction and X rays fluorescence in the conditions: commercial wires and after thermal treatments of annealing in different temperatures (TTx): 300°C, 500°C and 700°C. After removed of the furnace, the samples were analysed in relation to the EMF in identical conditions of deformation and recovery temperature. The results were correlated with the resultant microstructure and the conditions of heat treatment. It was concluded that in accordance with the objectives established and the techniques used for characterization and testing, the sample with the best performance was heat treated at 500°C .

**Key-words:** Ni-Ti alloys, shape memory effect alloys (SMAs), microstructure, heat treatment, orthodontic wires.

## 1. INTRODUÇÃO

O Nitinol<sup>®</sup> ou Ni-45%Ti em peso é uma liga equiatômica com excelente biocompatibilidade, tendo destaque em aplicações na área médica e odontológica (próteses, *stents*, fios ortodônticos e instrumentos cirúrgicos como cateteres, agulhas, capilares, tubos guia, entre outros) [Duerig, 1999].

As ligas Ni-Ti apresentam alta performance com aplicações em vários campos, como indústria naval, aeronáutica, nuclear, eletrônica, e nas áreas médica e odontológica. No entanto, no que se refere a sua produção, é uma liga difícil de ser fabricada e processada tanto do ponto de vista de fusão, como também da conformação mecânica. Adicionalmente estas ligas apresentam propriedades de Efeito de Memória de Forma (E.M.F.), sendo esta altamente dependente da composição e dos tratamentos termomecânicos.

O desenvolvimento das ligas Ni-Ti, apesar de conhecida desde a década de 70, apresenta pouca evolução no Brasil em nível de escala comercial. O Brasil atualmente importa grande parte dos produtos à base de Ni-Ti. A importação eleva o custo destes produtos, motivando a tentativa de desenvolvimento nacional da liga Ni-Ti e de seus subprodutos. Com isso, acredita-se que haja uma redução do custo associado que poderá oportunizar o acesso de maior parte da população aos produtos obtidos a partir de Ni-Ti. Essa necessidade de adequação a cada tipo de aplicação dificulta também trabalhar com produtos importados e, dependendo do tipo de aplicação como, por exemplo, em áreas estratégicas como a aeroespacial e a nuclear, a importação é ainda mais dificultada, com a agravante de ser um material de custo elevado.

A designação de ligas com Efeito de memória de Forma é aplicada a um grupo de materiais metálicos que apresenta a capacidade de retomar uma forma ou tamanho previamente definidos quando sujeitas a um ciclo térmico apropriado. Geralmente estes materiais podem ser facilmente deformados plasticamente a uma temperatura relativamente baixa e, ao serem expostos a uma temperatura mais elevada, retomam a forma inicial (antes da deformação). O E.M.F. é a capacidade de certos materiais, após serem deformados plasticamente no estado martensítico, voltarem ao estado ou forma original com o aquecimento em temperaturas acima de  $A_f$  (temperatura de fim da transformação da martensita em austenita). Quando o efeito de memória de forma se manifesta somente durante o aquecimento diz-se que se trata de memória de forma simples ("oneway shape memory effect"). Se este efeito se manifestar também durante o resfriamento, diz-se que se trata de um efeito de memória de forma duplo ("two-way shape memory effect") [Otubo, 1996].

Ligas convencionais quando deformadas além do seu limite elástico apresentam deformação permanente. A adição de elementos de liga como Ni, Cr e Co aumenta consideravelmente a resistência à corrosão dessas ligas, tornando-as uma alternativa interessante para determinadas aplicações. O desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma iniciou-se na década de 90 baseados em trabalhos anteriores sobre FeMn e FeMnSi [Sato, 1982, 1986 e 1988; Enami, 1975; Shiming, 1991]. Algumas outras ligas também possuem este comportamento, a citar: Au-Cd, Cu-Zn, Ag-Cd, Ni-Al, Cu-Sn, Ti-Nb, Au-Cu-Zn, Cu-Zn-Sn, Cu-Zn-Si, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Ga, entre outras, com destaque para a liga Ni-45%Ti [Wu, 2000].

A Figura 1.1 mostra esquematicamente um material que apresenta o fenômeno do E.M.F. com as respectivas etapas de processamento. Inicialmente, o material é obtido em forma de fios trefilados, barras ou chapas laminadas, tubos extrudados, etc. Em seguida, o material é moldado no formato que se deseja "memorizar" (etapa 1). O passo seguinte é a memorização da forma com o tratamento térmico na temperatura em que o material se encontra na fase austenítica e então, resfriado (etapa 2).

Após a configuração do formato, o material é deformado plasticamente (etapa 3). Se após a deformação, o material for aquecido acima da temperatura  $A_i$  (temperatura na qual se inicia a reversão da martensita em austenita), este começará a voltar ao formato memorizado e terminando o processo na temperatura  $A_f$ , como mostrado na etapa 4. Durante a recuperação de forma, a liga exerce uma força e portanto pode realizar trabalho mecânico. O passo seguinte é o resfriamento do material para a temperatura ambiente (etapa 5). O ciclo constituído pelas etapas 3, 4 e 5 pode ser repetido várias vezes e esta “repetibilidade”, junto com a capacidade de realizar trabalho mecânico, constitui a base para aplicações estratégicas destas ligas [Duerig, 1990].

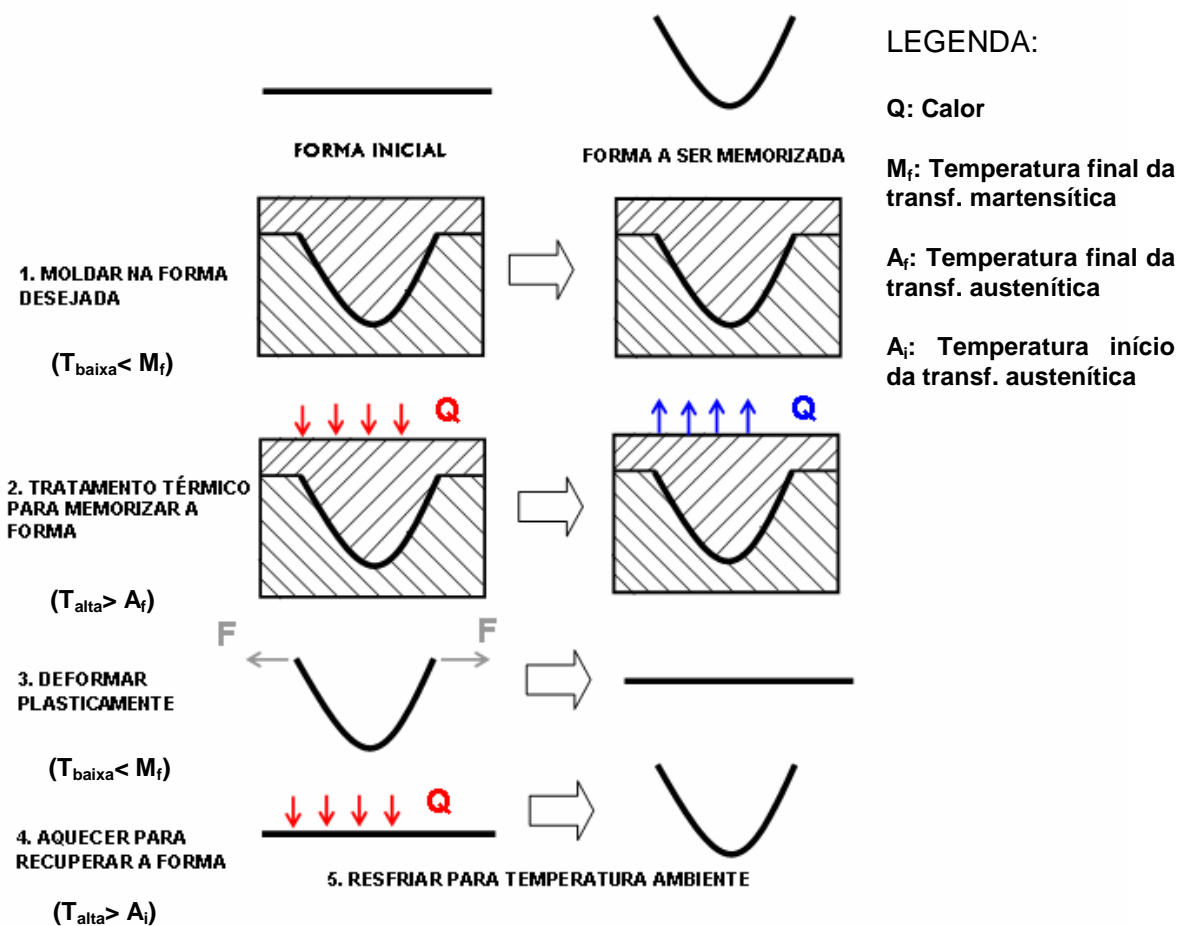


Figura 1.1. Representação esquemática do efeito de memória de forma [Adaptado de Otubo, 1996].

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal estudar o Efeito de Memória de Forma da liga Ni-45%Ti, comparando a microestrutura e o efeito de memória de forma por algumas técnicas de análises e ensaios, nas condições: fios comerciais superelásticos e tratados termicamente por normalização, visando uma melhor trabalhabilidade dos fios sem as perdas de suas propriedades.

1. Análise microestrutural de amostras de fios ortodônticos da liga Ni-Ti em microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), com levantamento da microdureza Vickers (HV), a cristalografia por meio de difração de raios X (DRX) e composição química por meio de fluorescência de raios X (FRX);

2. Realização de tratamentos térmicos de normalização para nas condições de temperatura de 300°C, 500°C e 700°C por 15 minutos;

3. Análise microestrutural na condição após tratamento térmico em microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV) com levantamento da microdureza Vickers (HV);

4. Análise da recuperação de forma do fio comercial e dos fios tratados termicamente em diferentes condições;

5. Correlação entre as características microestruturais, tratamentos térmicos, microdurezas e efeito de memória de forma (E.M.F.).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Liga Ni-45%Ti

A liga metálica denominada NITINOL<sup>®</sup> foi introduzida no início dos anos 70 pelo engenheiro metalúrgico William F. Buehler, e recebeu este nome devido ao laboratório onde foram desenvolvidas suas pesquisas e aos dois principais elementos da liga, o níquel e o titânio (Ni-45%Ti). Sendo assim, Nitinol é um acrônimo de *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory* [Duerig, 1990].

A base das ligas Ni-Ti com memória de forma é o composto intermetálico equiatômico Ni-Ti. Este composto intermetálico apresenta uma solubilidade alta do Ni e do Ti, assim como de outros elementos metálicos, além de apresentar uma ductilidade comparável à de outras ligas metálicas como aços inoxidáveis e ligas de titânio. Esta solubilidade de um número grande de elementos permite a modificação significativa tanto das suas propriedades mecânicas como das temperaturas de transformação. É comum estas ligas conterem um excesso de Ni que pode atingir cerca de 1%. O Fe e o Cr também são freqüentemente adicionados (para abaixar as temperaturas de transformação), bem como o Cu (para reduzir a histerese térmica de transformação e diminuir a tensão de escoamento da martensita). A presença de contaminantes como o oxigênio e o carbono pode também alterar a temperatura de transformação e degradar as propriedades mecânicas, o que faz com que seja desejável minimizar a presença destes elementos.

A liga Ni-45%Ti em particular possui ótimas propriedades elétricas e mecânicas, alta resistência à corrosão e à fadiga, sendo estas iguais ou superiores a do aço inoxidável AISI 316L e da liga de titânio Ti-6Al-4V, apresentando uma excelente biocompatibilidade [Ryhänen, 1999].

A fase matriz na liga equiatômica Ni-Ti apresenta uma estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado (CCC) a temperatura ambiente (25°C) em condições de resfriamento em equilíbrio termodinâmico, conforme ilustrado na Figura 3.1a. Os parâmetros de rede para a estrutura monoclinica da martensita (Figura 3.1b) para uma liga Ni-49,75%Ti são  $a = 2,889 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,120 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,622 \text{ \AA}$  e  $\beta = 96,86^\circ$  e para a estrutura cúbica de corpo centrado é  $a = 3,015 \text{ \AA}$ . O diagrama de fases em equilíbrio para o sistema binário Ni-Ti é apresentado na Figura 3.1c.

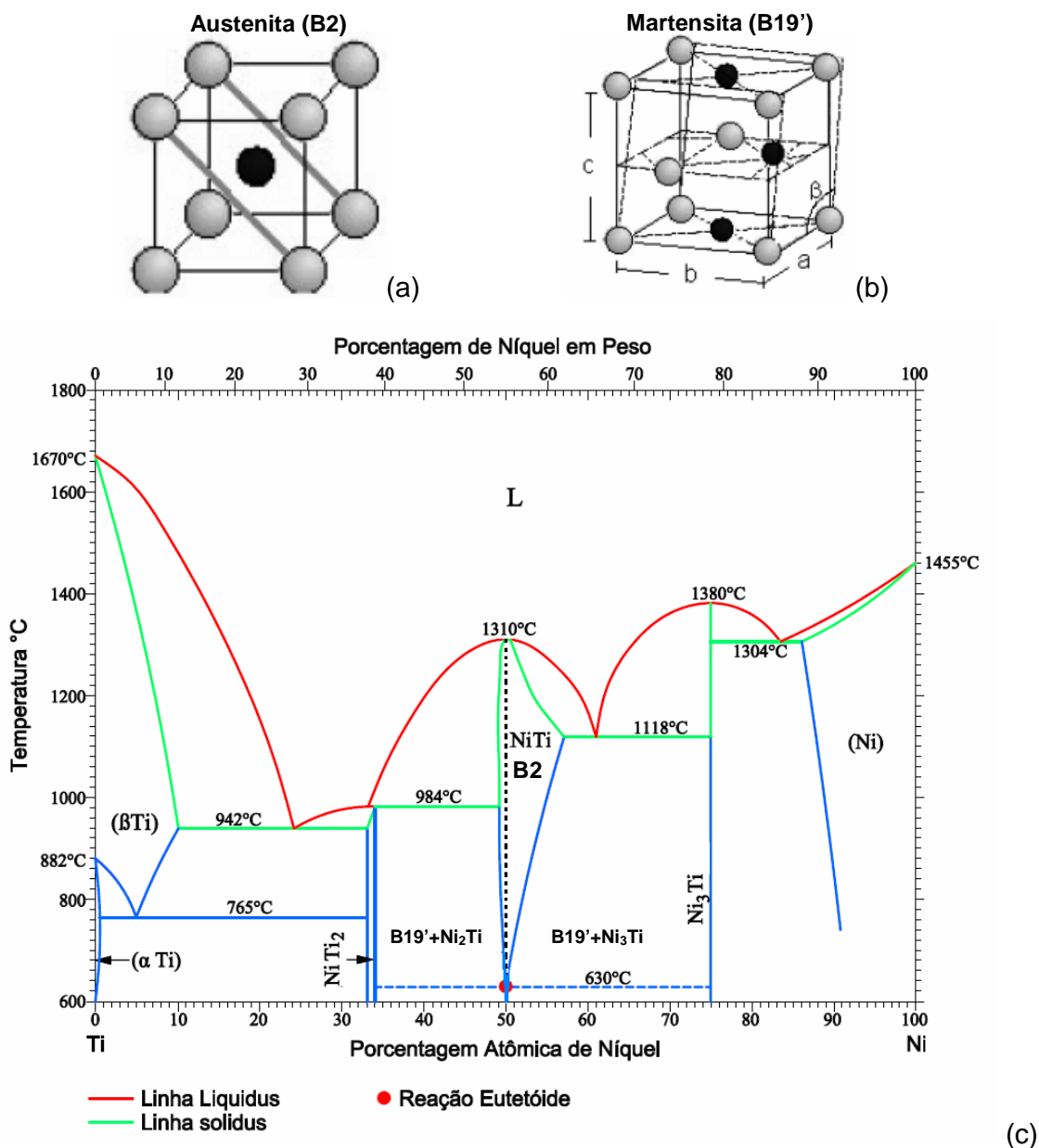


Figura 3.1. Estruturas cristalinas: (a) CCC (B2) e (b) Monoclínica (B19') e (c) Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ni-Ti [McNeese, 2001].

O diagrama de equilíbrio Ni-Ti permite observar a presença de um domínio de estabilidade da fase austenítica em alta temperatura (acima de 630°C) também chamada de fase B2 que se caracteriza, para ligas mais ricas em Ni em relação à composição equiatômica, por uma forte variação do limite máximo de solubilidade do Ni com a temperatura. Para as ligas mais ricas em Ti relativamente à composição estequiométrica, a variação de solubilidade com a temperatura é muito mais reduzida. Esta configuração do domínio de estabilidade da austenita (B2) permite, para uma dada liga, a exploração da possibilidade de variação das temperaturas dos tratamentos de recozimento ou solubilização seguida de precipitação a diferentes temperaturas.

As transformações de fase austenita-martensita são responsáveis pelas propriedades das ligas com memória de forma. Essas transformações são processos não-difusivos, envolvendo fases sólidas que ocorrem com velocidades muito elevadas. Atribui-se suas causas à diferença de energia livre entre as estruturas constituintes envolvidas no processo, que induz modificações nas estruturas cristalinas.

Enquanto a austenita (B2) possui uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) bem ordenada que apresenta apenas uma variante (plano de hábito cristalograficamente equivalentes), a martensita monoclinica também chamada de fase B19' pode apresentar até vinte e quatro variantes para o caso mais geral, e sua estrutura depende do tipo de transformação sofrida pelo material. [Funakubo, 1987; Otsuka, 1999; Wasilevski, 1975; Wu, 2000].

Nas ligas Ni-Ti mais ricas em Ni ou naquelas em que o Ni é parcialmente substituído por elementos como o Co ou o Fe, a transformação martensítica (B19') é precedida por uma transformação intermediária. Esta fase intermediária, designada por fase (R), possui uma estrutura romboédrica. A sua estrutura pode ser vista como uma distorção da rede cúbica segundo uma das diagonais principais da célula unitária CCC da austenita (B2). Esta distorção da rede aumenta quando a temperatura diminui, mas, com o prosseguimento do resfriamento, surge à transformação martensítica (B19') à temperatura  $M_i$ .



Para um melhor entendimento das propriedades macroscópicas da liga Ni-45%Ti é importante entender os seus mecanismos de transformações microestruturais. No item 3.1.1 serão abordadas as principais propriedades termofísicas e mecânicas da liga, no item 3.1.2 os mecanismos do efeito de memória de forma, no item 3.1.3 serão apresentadas as definições de superelasticidade ou pseudoelasticidade, e nos itens 3.3, 3.4 e 3.5 serão descritos as transformações martensíticas, os tratamentos termomecânicos e os tratamentos térmicos empregados.

### **3.1.1. Principais Propriedades da Liga Ni-45%Ti**

Devido à elevada reatividade do titânio (Ti), a fusão destas ligas tem que ser feita sob vácuo ou em atmosfera inerte, sendo para isso utilizadas comercialmente técnicas como a fusão por arco de plasma, por feixe de elétrons ou por indução sob vácuo. Os lingotes obtidos são depois conformados a quente por forjamento, laminação ou extrusão. A maioria dos processos de deformação a frio pode ser aplicado a estes materiais, mas a sua capacidade de encruamento é muito acentuada e torna-se por isso necessário proceder um recozimento. A trefilação é normalmente utilizada para produzir arames com dimensões que podem chegar a até 50  $\mu\text{m}$ , apresentando excelentes características de superfície.

As principais propriedades termofísicas da liga Ni-45%Ti e algumas de suas características mecânicas no estado recozido austenítico (B2) são apresentadas na Tabela 3.1. Enfatiza-se que estes valores dizem respeito a fios da liga equiatômica para a qual  $A_f$  se situa em 110°C. O encruamento por deformação a frio (até 50% de redução, em muitos casos), seguido de tratamento térmico adequado, pode conduzir a uma maior facilidade de deformação da martensita, ao mesmo tempo em que a austenita apresenta uma maior resistência. Tratamentos termomecânicos adequados podem também viabilizar a manifestação do efeito de memória de forma duplo. Um dos maiores desafios neste sistema de ligas consiste em desenvolver os procedimentos de tratamento mais adequados para a obtenção das características pretendidas [Sato, 1988].

Tabela 3.1. Principais propriedades termofísicas e mecânicas da liga Ni-45%Ti [Duerig,1990].

| Propriedades Termofísicas      |      | Propriedades Mecânicas               |           |
|--------------------------------|------|--------------------------------------|-----------|
| Temperatura de fusão (°C)      | 1310 | Módulo de elasticidade (GPa)         |           |
|                                |      | - Austenita                          | 80        |
|                                |      | -Martensita                          | 25 a 40   |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | 6,48 | Limite de escoamento (MPa)           |           |
|                                |      | - Austenita                          | 195 a 690 |
|                                |      | -Martensita                          | 70 a 140  |
| Condutividade térmica (W/m.K)  |      | Limite de resistência a tração (MPa) | 895       |
| - Austenita                    | 18,0 |                                      |           |
| - Martensita                   | 8,5  |                                      |           |
| Resistividade (μ.Ω.cm)         |      | Histerese térmica (°C)               | 15 a 25   |
| - Austenita                    | 100  |                                      |           |
| - Martensita                   | 70   |                                      |           |
| Calor específico (J/kg.K)      | 400  | Deformação recuperável (E.M.F.)      | 8,5       |

Quando há uma corrente elétrica passando pelo fio de Ni-45%Ti e conseqüente aquecimento, ocorre uma transformação de fase da martensita (B19') para a austenita (B2) causada pelo calor, o que acarreta na possibilidade de ser utilizado como atuador elétrico e sensor de temperatura. Por causa de sua excelente biocompatibilidade, a liga Ni-45%Ti vem sendo utilizada como biomaterial em diferentes aplicações da área da saúde, como: fios ortodônticos, materiais ortopédicos, fios guias, *stents*, filtros e componentes para a realização de cirurgias menos evasivas. Em outras áreas é utilizada para a confecção de chaves eletrônicas, armações para óculos, aplicação em controladores, junção de tubos, conectores eletrônicos, dentre outras aplicações [Sato, 1986].

### 3.1.2. O Efeito de Memória de Forma (E.M.F)

O termo Efeito de Memória de Forma (E.M.F.) refere-se à habilidade de certos materiais de “lembrar” um determinado formato, mesmo que deformações severas sejam aplicadas. Uma liga com memória de forma pode também ser definida como um material em que há formação de martensita termoelástica. Neste caso a liga sofre uma transformação martensítica que viabiliza a deformação por um mecanismo de maclação, abaixo da temperatura de transformação martensítica.

Esta deformação (reversível) sofre então um processo de reversão quando a estrutura maclada (martensítica) se transforma na fase matriz austenítica de alta temperatura, por aquecimento. Fisicamente, o E.M.F. está relacionado com a transformação martensítica cristalograficamente reversível. Apesar de não ser uma condição necessária, a transformação martensítica associado ao E.M.F. é geralmente termoelástica.

Os primeiros passos no sentido da descoberta do efeito de memória de forma foram dados por A. Ölander em 1932. Este autor constatou a reversibilidade da transformação em uma liga Au-Cd por análise metalográfica e por meio do registro da variação da resistividade. Greninger e Mooradian, 1938 observaram em uma liga de Cu-Zn a formação e o desaparecimento de martensita, diminuindo ou aumentando a temperatura, respectivamente. O efeito de memória de forma propriamente dito também foi estudado por Kurdjumov e Khandros, 1949 e, depois, também por Chang e Read, 1951 em uma barra de Au-Cd [Fan, 2004].

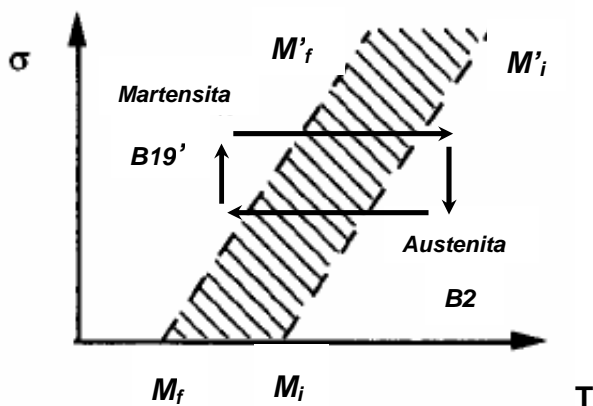
Contudo, só em 1962, quando Buehler e colaboradores descobriram o efeito de memória de forma na liga Ni-45%Ti é que a investigação, tanto dos aspectos metalúrgicos como relativamente às potenciais aplicações práticas, começou a despertar interesse. No espaço de 20 anos surgiu no mercado uma grande variedade de produtos comerciais e o estudo do efeito de memória de forma foi intensificado [Duerig, 1990]. As principais ligas com efeito de memória de forma são apresentadas na Tabela 3.2.

As ligas com memória de forma apresentam um comportamento completamente diferente dos materiais comuns. A memória de forma é um dos muitos aspectos do comportamento termomecânico que esta classe de materiais pode apresentar em função da composição química, estrutura e do tipo de ciclos de carregamento termomecânico.

Tabela 3.2. Principais ligas com efeito de memória de forma [Wu, 2000].

| Ligas                    | Composição                        | Faixa de temperaturas de transformação (°C) | Histerese térmica de transformação (°C) |
|--------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Ag-Cd                    | 44/49 at% Cd                      | -190 a -50                                  | ~15                                     |
| Au-Cd                    | 46,5/50 at% Cd                    | 30 a 100                                    | ~15                                     |
| Cu-Al-Ni                 | 12/14,5%Al 3/4,5%<br>Ni 3/4,5% Ni | -140 a 100                                  | ~35                                     |
| Cu-Sn                    | ~15 at% Sn                        | -120 a 30                                   |   |
| Cu-Zn                    | 38,5/41,5% Zn                     | -180 a -10                                  | ~10                                     |
| Cu-Zn-X<br>(X=Si,Sn, Al) | alguns % de X                     | -180 a 200                                  | ~10                                     |
| In-Ti                    | 18/23 at% Ti                      | 60 a 100                                    | ~4                                      |
| Ni-Al                    | 36/38 at% Al                      | -180 a 100                                  | ~10                                     |
| Ni-Ti                    | 49/51 at% Ni                      | -50 a 110                                   | ~30                                     |
| Fe-Pt                    | ~25 at% Pt                        | ~-130                                       | ~4                                      |
| Mn-Cu                    | 5/35 at% Cu                       | -250 a 180                                  | ~25                                     |
| Fe-Mn-Si                 | 32%Mn%Si                          | -200 a 150                                  | ~100                                    |

Um material com memória de forma caracteriza-se essencialmente por um diagrama tensão-temperatura ( $\sigma$ -T) do tipo do que está representado na Figura 3.2. Abaixo da linha  $M_f$ - $M_i'$ , o material está no estado austenítico (B2) quaisquer que sejam os valores de  $\sigma$  e de T. Acima da linha  $M_f$ - $M_i'$ , o material encontra-se no estado martensítico (B19'). Entre as duas condições, o material encontra-se num estado bifásico (austenita + martensita) [Otubo, 1996].

Figura 3.2. Diagrama de estado tensão-temperatura ( $\sigma$ , T) para a transformação martensita-austenita.

Para melhor compreensão do processo, considere um monocristal de martensita obtido a partir da deformação abaixo da temperatura  $M_f$ . No aquecimento, o monocristal de martensita transforma-se em monocristal de austenita de orientação única, restaurando a forma ou tamanho original. A Figura 3.3 mostra esquematicamente todo o processo de transformação.

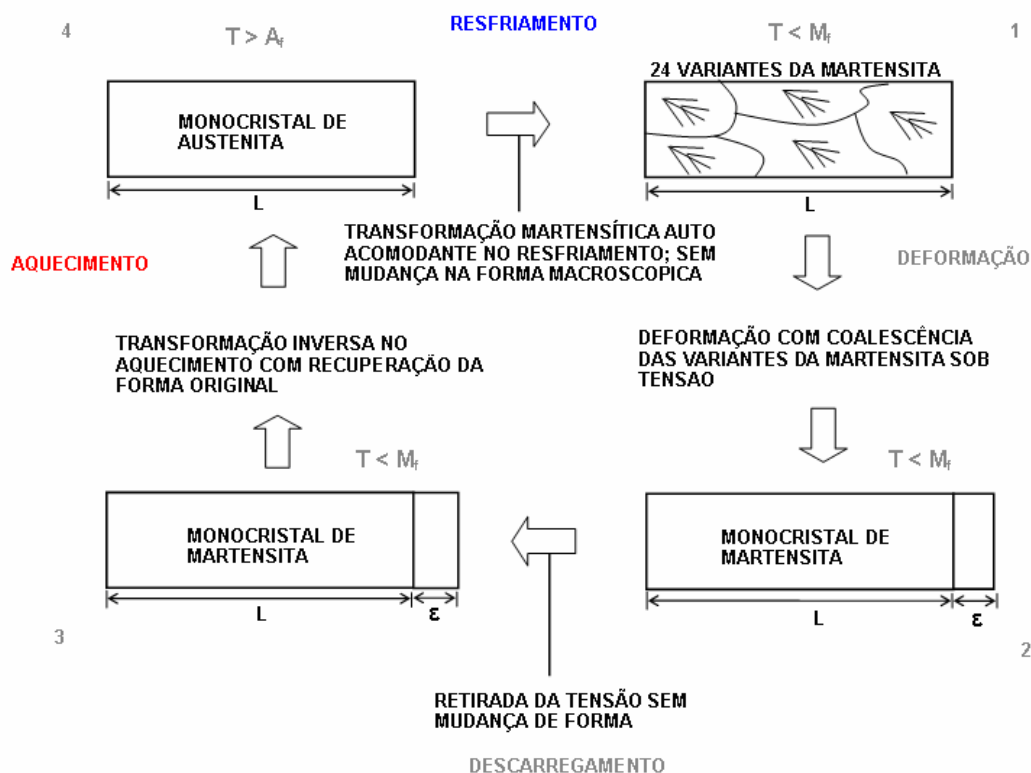


Figura 3.3. Representação esquemática do processo de deformação associado com E.M.F. [Adaptado Wayman, 1983].

A Figura 3.4 mostra esquematicamente o ciclo completo de transformação baseado num hipotético cristal bidimensional. Na parte superior no centro, tem-se o monocristal no estado austenítico de alta temperatura. Ao ser resfriado, cria-se um monocristal de martensita com duas variantes, 1 e 2 como mostrado no canto inferior direito. Nesta etapa não ocorre mudança de forma macroscópica, com a aplicação da tensão há a movimentação da interface entre as duas variantes. O resultado é uma deformação  $\epsilon$ , como mostrado na parte inferior no centro, o alívio da tensão praticamente não provoca mudança de forma mantendo as variantes da martensita inalteradas no canto inferior esquerdo. Com o aquecimento acima da temperatura  $A_i$ , tem-se início a reversão da martensita para austenita e, na

temperatura  $A_f$ , a recuperação de forma é completa e a estrutura é totalmente austenítica. [Otubo, 1996].

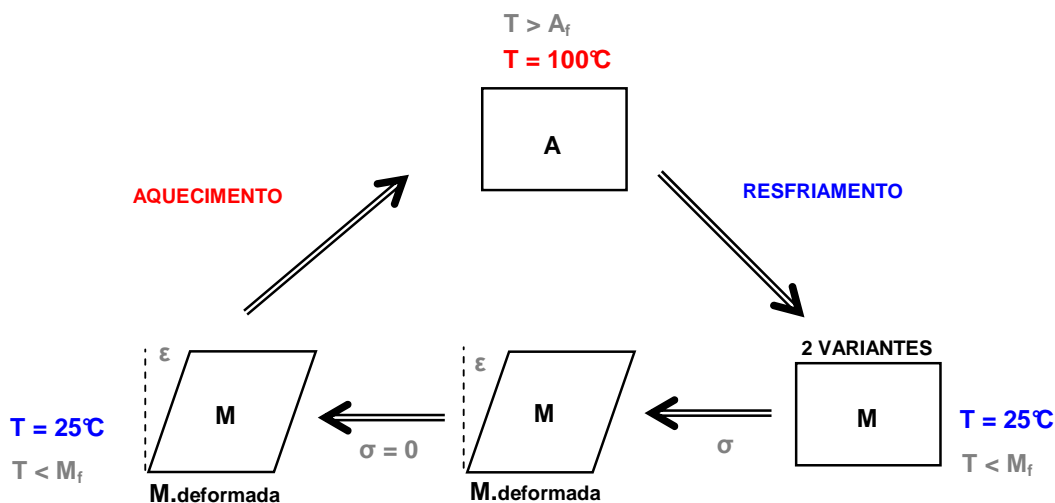


Figura 3.4. Representação esquemática bidimensional da coalescência das variantes da martensita e transformação inversa com o aquecimento [Adaptado Otubo, 1996].

A seguir será descrito o efeito de memória simples: quando o efeito de memória de forma se manifesta somente durante o aquecimento e o efeito de memória de forma duplo: quando o efeito se manifesta também durante o resfriamento.

### 3.1.2.1. Efeito de Memória de Forma Simples

Este efeito é observado quando se realiza um carregamento termomecânico conforme ilustrado na Figura 3.5a, compreendendo as seguintes etapas:

- a) a partir de uma temperatura  $T_i > A_f$  (ponto A), resfriamento até uma temperatura  $T_f < M_f$  (ponto B);
- b) aplicação de uma tensão  $\sigma$  crescente (ponto C), descarregamento da  $\sigma$  aplicada (ponto D), ainda na temperatura  $T_f < M_f$ ;
- c) reaquecimento até uma temperatura  $T_i > A_f$  sem tensão aplicada (ponto E);
- d) recuperação da forma depois do reaquecimento.

A aplicação de uma tensão crescente a uma temperatura  $T_f < M_f$  (ponto B) dá origem a uma deformação crescente (até um certo ponto), mas não reversível. O comportamento da curva  $\sigma$ - $\epsilon$  é do tipo ilustrado na Figura 3.5b. Durante a carga esta curva apresenta semelhanças com a que é observada no regime superelástico. Só que quando se descarrega a amostra, obtém-se um retorno quase elástico, permanecendo uma deformação residual  $\epsilon_R$  devida à reorientação das variantes da martensita durante o carregamento. Durante a descarga, as variantes da martensita permanecem estáveis. O fenômeno de reorientação é limitado, ainda que a deformação máxima possível por reorientação esteja limitada a  $\epsilon_R^{Max}$ .

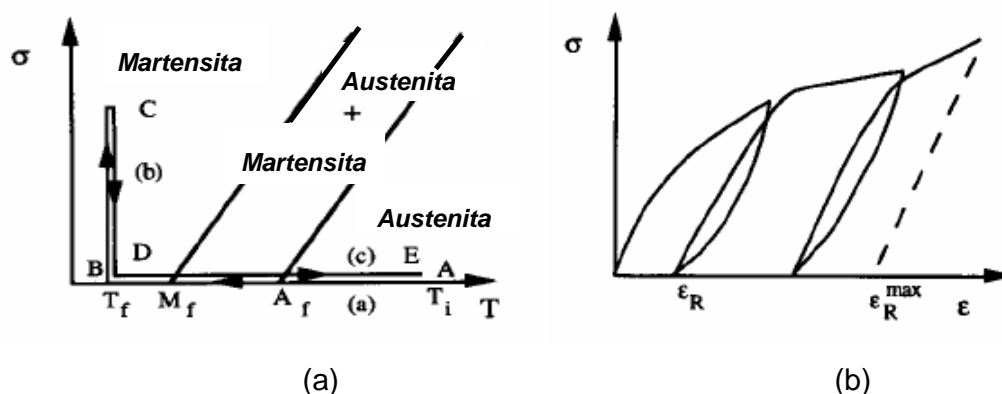


Figura 3.5. (a) Sequência termomecânica para obter o efeito de memória de forma simples e (b) Comportamento da martensita durante um ensaio de tração.

O efeito de memória de forma simples observa-se para um carregamento termomecânico correspondente à seqüência de etapas (a) + (b) + (c), conforme Figura 3.5a:

- na etapa (a) forma-se martensita (B19'), mas a deformação de transformação é nula,

- durante a etapa (b) não ocorre transformação de fase, mas sim reorientação (induzida pela tensão aplicada) das variantes formadas durante o resfriamento (a), dando origem a uma deformação residual  $\epsilon_R$ ,

- durante a etapa (c) esta deformação residual desaparece quando tem lugar a transformação inversa martensita (B19')  $\rightarrow$  austenita (B2), induzida pelo aquecimento até uma temperatura  $T > A_f$ .

A designação de efeito de memória simples (“one-way shape memory effect”) está ligada ao fato da mudança de forma  $\varepsilon_R$ , introduzida durante a etapa (b), desaparecer por aquecimento a  $T > A_f$  (etapa c), mas o resfriamento posterior até uma temperatura inferior a  $M_f$  (etapa a) não acarreta em nova alteração de forma.

### 3.1.2.2. Efeito de Memória de Forma Duplo

A supertermoelasticidade traduz unicamente uma primeira aproximação à singularidade de comportamento termomecânico das ligas com memória de forma. Com efeito, observa-se após um ciclo completo de carga e descarga, uma recuperação incompleta da deformação máxima introduzida durante o carregamento: subsiste uma deformação residual  $\varepsilon_R$  no final do ciclo, conforme Figura 3.5b. Se efetuarem vários ciclos termomecânicos consecutivos de carga e descarga, constata-se que a deformação residual acumulada vai aumentando, tendendo ao fim de um certo número de ciclos, a estabilizar. Diz-se então que o material foi educado (Figura 3.6a). A deformação residual não reversível está associada a alterações da estrutura interna do material (martensita residual, aumento da densidade de discordâncias, entre outros). A este estado interno do material, fora do equilíbrio termodinâmico, está associado um campo de tensões internas específico do tratamento de educação que foi aplicado. Este campo de tensões internas tem por efeito orientar as variantes que se formam durante o resfriamento, na ausência de tensões aplicadas. Este efeito de memória de forma duplo corresponde ao efeito supertermoelástico no qual as tensões aplicadas foram substituídas por tensões internas criadas pelo tratamento de educação (Figura 3.6b). Chama-se rendimento da educação à razão  $n$  entre a deformação  $\varepsilon$  utilizada para educar o material e a deformação  $\varepsilon_{Ds}$  obtida por resfriamento do material educado.

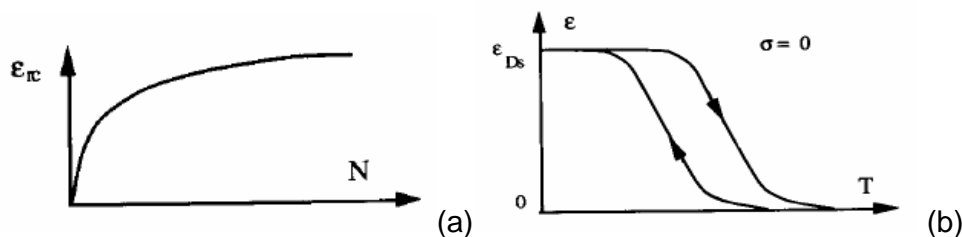


Figura 3.6. (a) Evolução da deformação residual acumulada em função do número de ciclos de educação e (b) Efeito de memória de forma dupla: sem tensões externas.



A Figura 3.7 apresenta representações esquemáticas dos efeitos de memória de forma simples e duplo, comparando com a pseudoelasticidade que será vista a seguir no item 3.1.3.

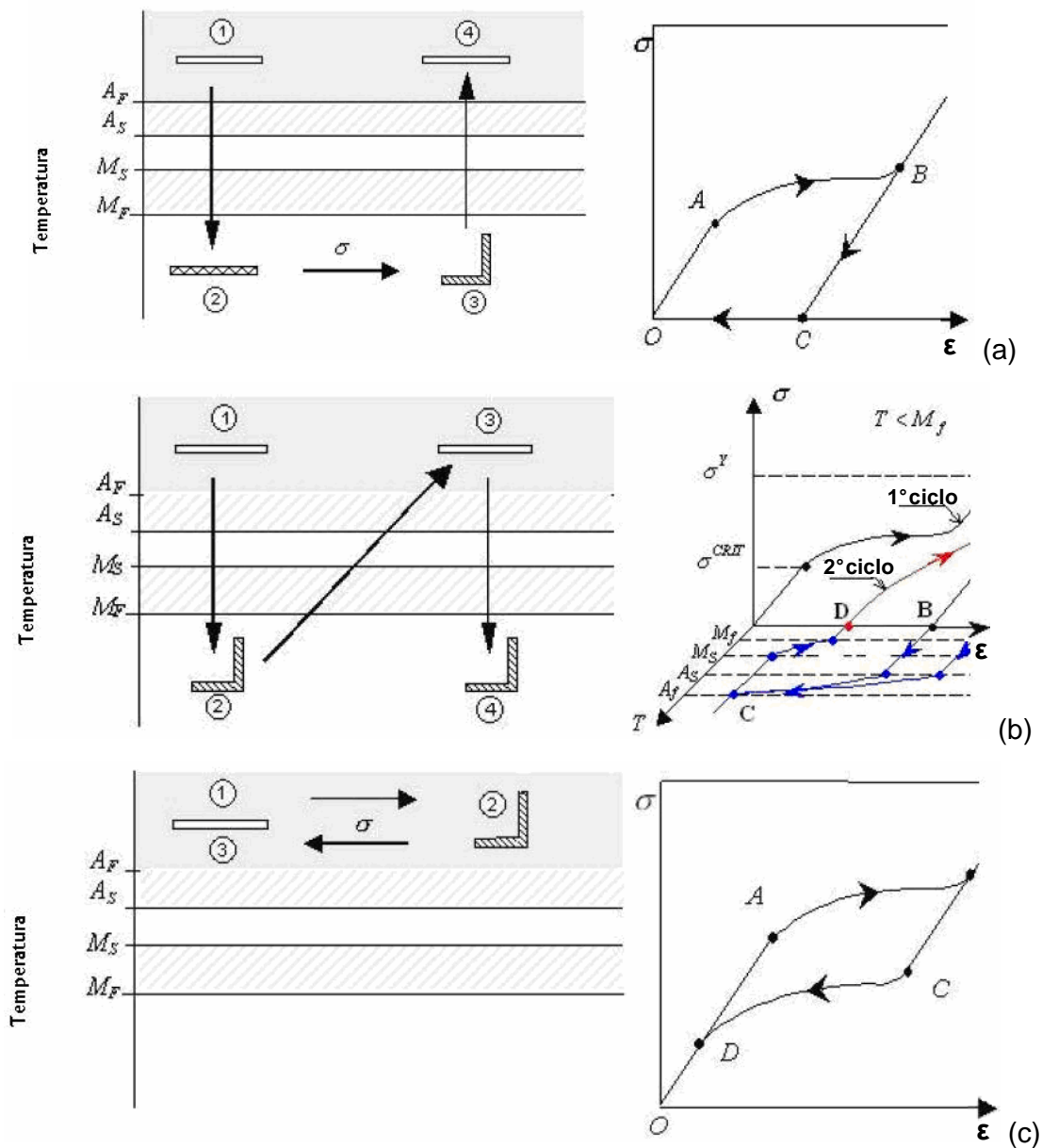


Figura 3.7. (a) Efeito de memória de forma simples, (b) Efeito de memória de forma duplo e (c) pseudoelasticidade.

### 3.1.2.3. Efeito de Memória de Forma na Liga Ni-45%Ti

Uma vez que o Ni-Ti é deformado a baixas temperaturas, permanecerá com o novo formato até que seja aquecido e com isso, retornará espontaneamente a sua forma original.

Por meio de ensaios de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) é possível determinar as temperaturas de transformação de fases durante o aquecimento e o resfriamento, conforme Figura 3.8. Os termogramas explicitam este efeito que está vinculado a duas fases especificamente, a austenítica (B2) e a martensítica (B19') [Chikkamaranahalli, 2005; Poncet, 2005]. O termograma superior foi obtido através do aquecimento do material com uma estrutura austenítica à taxa constante de 10°C/min em uma faixa de -70°C até 100°C, sendo que a baixas temperaturas, o material encontra-se na fase martensítica e apresenta uma estrutura monoclinica. A presença do pico de maior energia, aproximadamente 50°C, corresponde a uma transição endotérmica para a fase austenítica (B2) do Ni-Ti, onde a estrutura é cúbica de corpo centrado (CCC). A área desse pico representa o calor latente de transformação e as temperaturas inicial ( $A_i = 29,5^\circ\text{C}$ ) e final ( $A_f = 62^\circ\text{C}$ ) de transição da austenita são obtidas através da construção de linhas tangentes. Para temperaturas entre estes valores, as duas fases coexistem [Shaw, 1995].

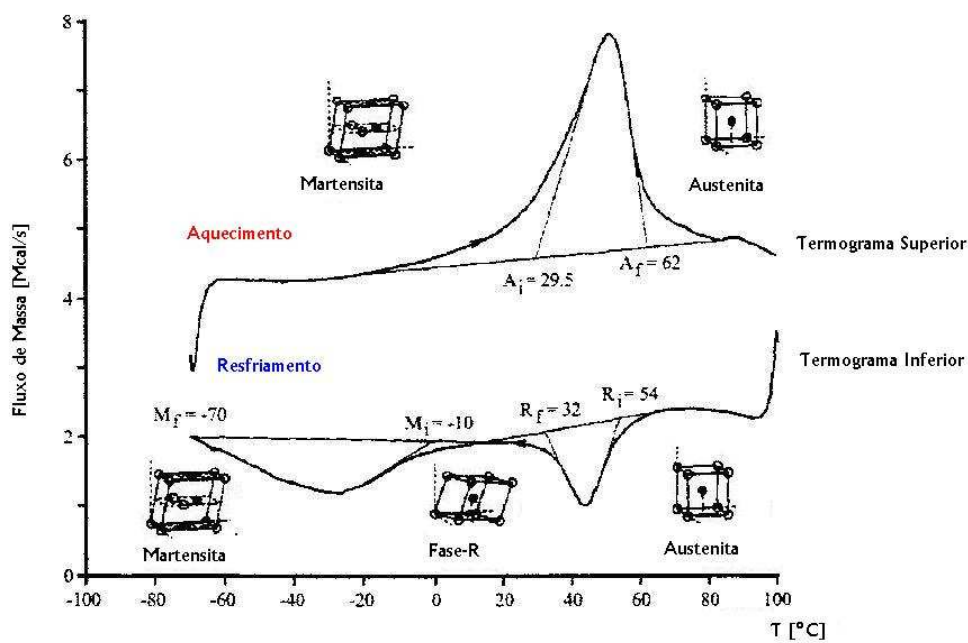


Figura 3.8. Termogramas durante aquecimento e resfriamento de DSC com taxas de 10°C/min da liga Ni-45%Ti [Shaw, 1995].

O termograma inferior foi obtido através do resfriamento do material a taxa constante de 10°C/min em uma faixa aproximada de 100 para -70°C, cuja fase inicial é austenítica (B2) que se transforma em martensita (B19') no decorrer do resfriamento e passa por uma fase martensítica intermediária com estrutura romboédrica conhecida como “fase R” ( $R_i = 54^\circ\text{C}$  e  $R_f = 32^\circ\text{C}$ ). A martensita propriamente dita tem início de formação em  $M_i = -10^\circ\text{C}$  e sua completa formação em  $M_f = -70^\circ\text{C}$  [Shaw, 1995].

Fatores como o processo de obtenção da liga, histórico termomecânico do material, composição química e taxa de resfriamento influenciam diretamente nas temperaturas de transformações de fases austeníticas (B2) e martensíticas (B19') [Shaw, 1995]. Uma variação de apenas 1% de Ni ou de Ti na composição das ligas que apresentam mais de 55% de Ni pode variar a temperatura de transformação em até 100°C [Wu, 2001].

Um exemplo típico do E.M.F. é o de um fio de Nitinol<sup>®</sup> que é deformado em um formato qualquer. Quando este é imerso em água fria (fase martensítica), há preservação da forma, no entanto, quando colocado em água quente (fase austenítica) retorna seu estado original [Michelon, 2006].

### 3.1.3. Superelasticidade ou Pseudoelasticidade

A propriedade de superelasticidade também é conhecida como *pseudoelasticidade*. Este é um evento isotérmico por natureza e que envolve o armazenamento de energia potencial. Neste caso a transformação de fase reversível é induzida por tensão. Contrariamente ao E.M.F., a superelasticidade não ocorre com a mudança de temperatura, conforme apresentado na Figura 3.7c [Poncet, 2005; Duerig, 1990].

Os aspectos do comportamento termomecânico apresentado no item 3.1.2 (E.M.F) estão associados à formação de martensita ou à sua reorientação por movimento das interfaces austenita-martensita e martensita-martensita. Tais interfaces existem igualmente no interior da martensita quando ocorre a sua maclação. O deslocamento destas interfaces pode ter um caráter reversível ou

irreversível. Quando o movimento das interfaces é reversível (por exemplo quando as tensões aplicadas são inferiores ao limiar de reversibilidade), a deformação macroscópica será o resultado de uma deformação elástica  $\epsilon_e$  (em geral linear com  $\sigma$ ) e de uma deformação reversível  $\epsilon_{reor}$  associada ao movimento reversível das interfaces. Para uma dada tensão  $\sigma$ , a deformação total reversível é francamente superior à deformação elástica  $\epsilon_e$  (Figura 3.9). O declive local da curva  $\sigma$ - $\epsilon$  é nitidamente inferior ao módulo de elasticidade  $\sigma/\epsilon_e$ . Este fenômeno é designado por efeito “borracha” ou, por analogia com a supertermoelasticidade, por pseudoelasticidade induzida por reorientação.

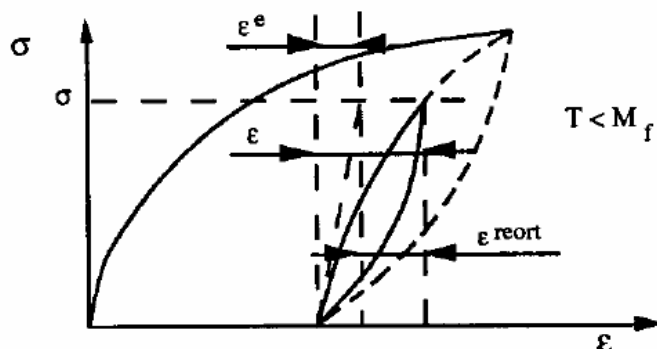


Figura 3.9. Elasticidade associada ao movimento reversível das interfaces entre variantes de martensita.

Esta classe de comportamento, igualmente designada por superelasticidade ou pseudoelasticidade, deve o seu nome ao fato de as ligas com memória de forma poderem deformar-se alguns por cento. Este comportamento é observado quando o trajeto de carregamento  $\sigma(T)$  atravessa o domínio bifásico austenita + martensita. Pode então observar dois diferentes casos:

a) Aplicação de uma tensão crescente em condições isotérmicas ( $T > M_f$ ) a partir de um ponto  $(\sigma, T)$  inicialmente no domínio austenítico.

Neste caso obtém-se um diagrama  $(\sigma, \epsilon)$  para a carga e a descarga do tipo do esquematizado na Figura 3.10a.

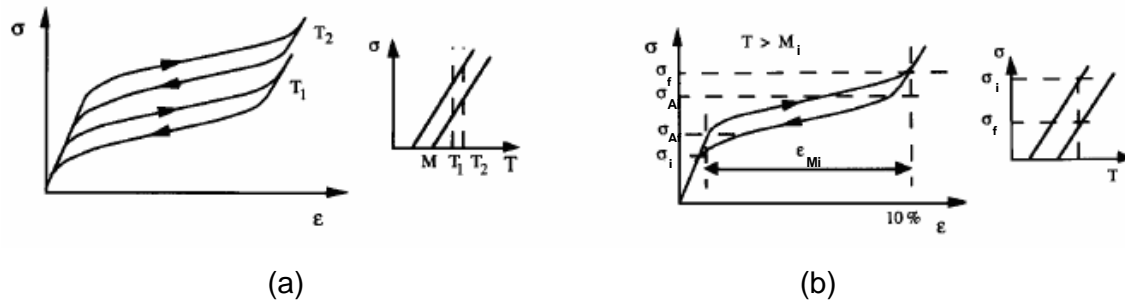


Figura 3.10. (a) Curva de tração de um monocristal durante a transformação sob tensão e a transformação inversa a temperatura constante e (b) Efeito da temperatura sobre o comportamento termoelástico.

A curva de tração (Figura 3.10b) compreende três domínios:

- da origem até  $\sigma_i$ , tem-se comportamento elástico,
- de  $\sigma_i$  a  $\sigma_f$ , ocorre deformação resultante da transformação martensítica,
- a partir de  $\sigma_f$ , o comportamento elástico é o da martensita.

Na descarga o andamento geral da curva é análogo ao da carga, manifestando-se no entanto uma histerese, pois as tensões de início da transformação inversa  $\sigma_{Ai}$  e de fim da transformação inversa  $\sigma_{Af}$  são diferentes de  $\sigma_i$  e de  $\sigma_f$ . Destas curvas podem ser extraídas quatro características principais:

- a deformação  $\epsilon_{Mi}$  correspondente à deformação reversível máxima que se pode obter por transformação de fase,
- o “spread” ou espriamento da transformação ao longo do eixo das tensões conforme Equação 3.1:

$$E_{\sigma} = \sigma_i - \sigma_f \quad (3.1)$$

- a histerese (em tensão) da transformação conforme Equação 3.2:

$$H_{\sigma} = \sigma_i - \sigma_{Af} \quad (3.2)$$

- o valor limiar de tensão  $\sigma_i$  a partir do qual a austenita deixa de apresentar o comportamento linear elástico clássico; este valor limiar assemelha-se a um limite

de elasticidade clássico, mas neste caso corresponde ao aparecimento de uma transformação de fase austenita para martensita.

As curvas apresentadas na Figura 3.10a sofrem uma ligeira alteração quando a temperatura a que é realizado o ensaio é mudada, permanecendo no entanto dentro do intervalo  $M_f < T < M_d$  ( $M_d$  é definida como sendo a temperatura a partir da qual a tensão de escoamento da austenita passa a ser inferior à tensão necessária para induzir a transformação em martensita). Constata-se sobretudo uma translação da curva paralelamente ao eixo das tensões (Figura 3.10b); a tensão limiar  $\sigma_i$  aumenta com a temperatura; as outras características de espraiamento ( $E_\sigma$ ), histerese ( $H_\sigma$ ), e deformação ( $\epsilon_{Mi}$ ) são pouco modificadas pela variação da temperatura do ensaio. As curvas das Figuras 3.10a e 3.10b são representativas de amostras monocristalinas. No caso de material policristalino, as transições de fase são menos nítidas e as características  $E_\sigma$ ,  $H_\sigma$ , têm tendência a aumentar, enquanto que  $\epsilon_{Mi}$  tem, em geral, tendência a diminuir.

b) Resfriamento sob tensão constante a partir de um ponto ( $\sigma$ , T) inicialmente no domínio austenítico.

A curva ( $\epsilon$ , T) apresenta um comportamento do tipo do que está esquematizado na Figura 3.11a. Neste gráfico está simplesmente representada a deformação associada à transformação martensítica. A deformação por dilatação térmica foi subtraída a partir da deformação total. Tal como para o ensaio  $\sigma - \epsilon$ , constata-se que a transformação austenita para martensita se inicia a partir de uma temperatura  $M_i^\sigma$  e termina a uma temperatura  $M_f^\sigma$ . A transformação inversa (no aquecimento) inicia-se a uma temperatura  $A_i^\sigma$  e termina a  $A_f^\sigma$ .

A deformação  $\epsilon_{Mi}$  obtida para uma transformação completa depende do valor da tensão aplicada (constante), mas, para níveis elevados de tensões,  $\epsilon_{Mi}$  é várias ordens de grandeza superior à deformação térmica usual dos metais, daí a designação de supertermoelasticidade. Para estas curvas define-se também a variação da transformação em temperatura pela Equação 3.3:

$$E_T = M_i^\sigma - M_f^\sigma \quad (3.3)$$

a histerese de temperatura de transformação conforme Equação 3.4:

$$H_T = A_i^\sigma - A_f^\sigma \quad (3.4)$$

Quando se varia a tensão aplicada (constante), as temperaturas de início e final de transformação  $M_i^\sigma$ ,  $A_i^\sigma$ ,  $M_f^\sigma$  e  $A_f^\sigma$  são alteradas, mas as características de espraçamento em função da temperatura de transformação ( $E_T$ ) e histerese em função da temperatura de transformação ( $H_T$ ) são pouco afetadas. Pelo contrário, a deformação máxima  $\epsilon_{Mi}$  que se pode obter por resfriamento sob tensão constante depende fortemente do nível de tensão aplicada. Em particular, quando  $\sigma = 0$  (resfriamento livre de tensões aplicadas ou internas), a transformação de fase austenita (B2) para martensita (B19') ocorre, mas a deformação de transformação  $\epsilon_{Mi}$  é nula.

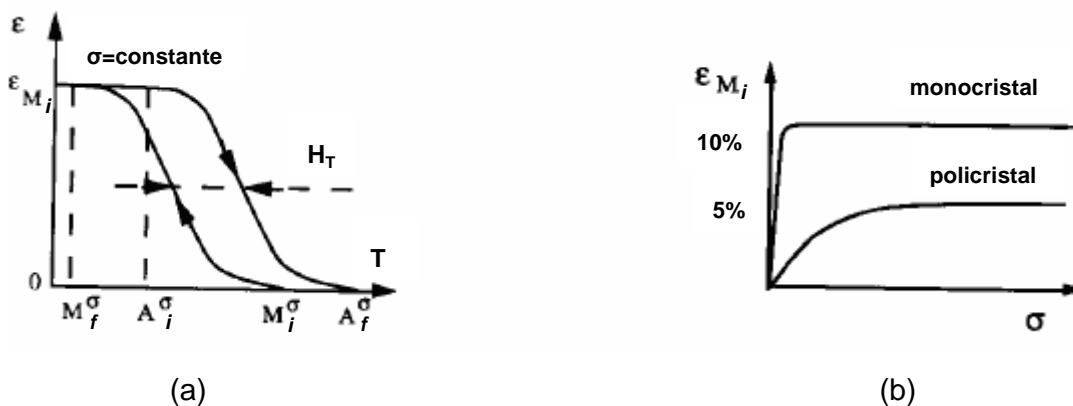


Figura 3.11. (a) Deformação a tensão constante e (b) Comparação entre um material monocristalino e um policristalino [Fernandes, 2003].

### 3.2. Transformação Martensítica

A transformação martensítica é uma classe de transformação de fase no estado sólido muito importante. É um processo que ocorre sem difusão, cujo

movimento de átomos é menor que uma distância interatômica, e também ocorre fora das condições de equilíbrio termodinâmico.

Atualmente, o termo *martensita* ou *transformação martensítica*, também chamada de transformação “displaciva” ou de cisalhamento, tem sido usado de maneira mais abrangente para designar um tipo de transformação de fase no estado sólido que ocorre, não só nos aços resfriados rapidamente, mas também em ligas não ferrosas, metais puros, compostos inorgânicos, cerâmicos, minerais, gases solidificados e polímeros. [Chou, 1992; Kim, 1991]. É reconhecido que o processo ocorre sem difusão visto que muitas transformações martensíticas são observadas mesmo em temperaturas tão baixas quanto  $-173^{\circ}\text{C}$  (100 K), onde o movimento atômico por difusão é insignificante.

Uma placa de martensita forma-se rapidamente, em cerca de  $10^{-7}$  s, por deslizamento de discordâncias, que originam um deslocamento tangencial no material (ou, mais rigorosamente, produzem uma deformação plana invariante), o qual é evidenciado pela inclinação, ou rampa, produzida numa superfície livre interceptada pela placa, conforme ilustrado na Figura 3.12. A placa cresce no interior do metal até ser detida por um obstáculo [Otubo, 1996].

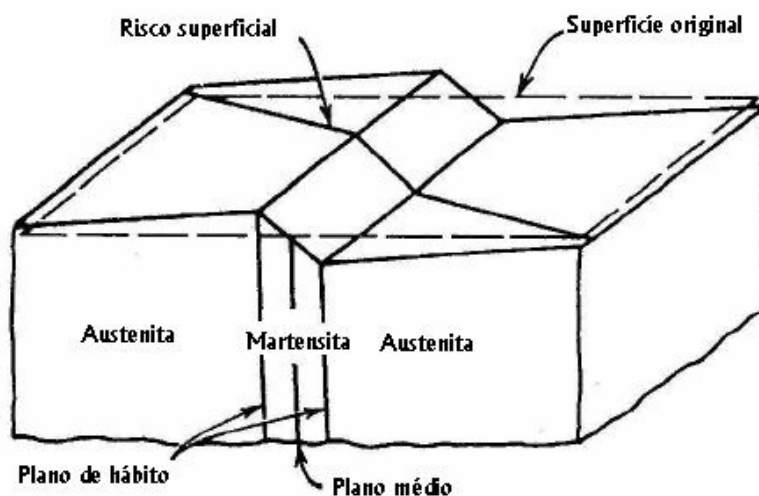


Figura 3.12. Relevo de superfície produzido pela formação da placa de martensita [Otubo, 1996].



Devido à velocidade da transformação martensítica, não há tempo para que os átomos se separem da solução sólida e, portanto a composição da martensita é idêntica à da fase matriz que lhe deu origem.

Uma liga com memória de forma pode também ser definida como um material em que há formação de martensita termoelástica. Neste caso a liga sofre uma transformação martensítica que lhe viabiliza a deformação por um mecanismo de maclagem, abaixo da temperatura de transformação. Esta deformação (reversível) sofre então um processo de reversão quando a estrutura maclada (martensítica) se transforma na fase mãe de alta temperatura, por aquecimento [Fernandes, 2003].

Temperatura baixa e resfriamento rápido não são condições necessárias para uma série de ligas e alguns elementos puros cuja transformação martensítica ocorre naturalmente. A transformação denominada de transformação martensítica termoelástica é uma característica de ligas que apresentam o E.M.F. O fato da transformação ser termoelástica não é uma condição necessária para que se tenha o E.M.F.

A transformação martensítica tem lugar quando a energia livre da martensita é inferior à da austenita; a temperatura abaixo da qual esta condição é assegurada designa-se por temperatura crítica  $T_0$ . A fase com menor energia livre será a mais estável. Constata-se, no entanto que, durante o resfriamento, a transformação martensítica não tem início exatamente a esta temperatura  $T_0$ , mas sim a uma temperatura ligeiramente inferior designada por  $M_i$  devido a outros fatores energéticos. A transformação martensítica prossegue durante o resfriamento até se atingir uma temperatura  $M_f$ . Se iniciar o reaquecimento a partir de uma temperatura inferior a  $M_f$ , a transformação inversa só terá início a uma temperatura  $A_i$ , ficando a transformação completa à temperatura  $A_f$  [Fernandes, 2003].

### **3.3. Processos de Obtenção das Ligas Ni-45%Ti**

O Brasil ainda não produz essa liga em escala comercial, principalmente devido a dificuldades tanto em termos de elaboração como em termos de processamento termomecânico. Tais dificuldades referem-se principalmente à

contaminação por carbono e oxigênio que torna a liga frágil e alteram as temperaturas de transformações de fases [Otubo, 2005].

O primeiro método desenvolvido para produção da liga foi via fusão em forno de indução a vácuo (VIM - Vacuum Induction Melting), em que se utilizam cadinho e lingoteira de grafita especial. Essa grafita é a responsável pela contaminação pelo carbono que reage tanto com o níquel como com o titânio. A contaminação por oxigênio é devido à pressão não tão elevada (da ordem de 10Pa) dentro da câmara de fusão [Otubo, 2005].

Uma solução para contornar tais contaminações seria o uso do processo de fusão por feixe de elétrons (EBM – Electron Beam Melting). Neste processo, a fusão ocorre em um cadinho de cobre refrigerado a água (Figura 3.14) eliminando-se a contaminação por carbono. Como se trabalha em um vácuo da ordem de  $10^{-2}$  Pa, torna-se mínima a contaminação por oxigênio. A grande dificuldade encontrada nesse processo está no controle da composição da liga devido ao alto vácuo em que se trabalha, ocasionando uma constante evaporação das matérias-primas [Otubo, 2005].

A Figura 3.13 mostra o processo de EBM em um forno à vácuo, onde se mostra o cristalizador no centro com pedaços de Ni e de Ti, e nos lados têm-se as barras de alimentação.



Figura 3.13. Pedaços de Ni+Ti montados sobre os pivôs dentro do cristalizador. Vêem-se também duas barras de alimentação [Otubo, 2005].



Figura 3.14. Lingote de Ni-Ti: 150mm de diâmetro por 200mm de comprimento e peso de 21.850g (à esquerda);- Cristalizador de cobre onde a liga Ni-Ti é solidificada (à direita) [Otubo, 2005].

O processo EBM é um processo limpo e os teores de contaminantes- carbono e oxigênio- são dependentes principalmente da matéria-prima. O teor de carbono é de 2 a 4 vezes inferior nesse processo em relação ao processo VIM. O teor de nitrogênio é praticamente desprezível [Otubo, 2005].

Ligas com aproximadamente 45% de Ti apresentam alta reatividade e necessitam ser processadas em vácuo. Tanto a fundição por indução a vácuo quanto a fundição por arco com eletrodo consumível em vácuo (vacuum consumable arc melting) são bastantes utilizadas. Outras técnicas de fundição como a arco com eletrodo não-consumível (vacuum non-consumable arc melting) e por plasma são utilizadas em escala experimental [Wu, 2001].

A obtenção da liga de Ni-45%Ti pelo processo de fundição a vácuo já é bastante difundida, mas a metalurgia do pó com suas diversificadas rotas pode ser um método de fabricação alternativo. Pode-se citar como mais utilizados: sinterização reativa, síntese por combustão e compressão isostática a quente [Locci, 2003].

Técnicas rápidas de solidificação, como a sinterização por combustão e síntese por choque, tem sido utilizadas para obter ligas de Ni-Ti partindo de pós elementares. No entanto, estes métodos têm apresentado uma porosidade

substancial e alguns problemas com controle dimensional das peças. Muitos pesquisadores reportam que utilizam o pó de Ni-Ti pré-ligado seguido do método de compressão isostática a quente [McNeese, 2000].

As ligas de Ni-Ti possuem restrições quanto a impurezas como oxigênio, carbono e nitrogênio, visto que as temperaturas de transformação de fase são muito sensíveis. Por exemplo, a presença de 1,0% de oxigênio pode reduzir a temperatura de transformação martensítica de 92,6°C e criar uma fase com fragilidade aparente [Bram, 2002].

### **3.4. Tratamento Termomecânico das Ligas Ni-Ti**

Nos aparelhos ortodônticos, os fios metálicos são submetidos a esforços mecânicos que podem provocar nos mesmos tensões residuais localizadas e deformações permanentes. Devido a isso, o material necessita apresentar resistência suficiente às tensões envolvidas nos movimentos das articulações, além de biocompatibilidade, pois devem ser inertes, sem liberar produtos tóxicos no meio bucal [Gouvêa, 2006].

As ligas com memória de forma permitem a recuperação do formato original com a atuação de consideráveis forças de restituição, após a imposição de uma variação de temperatura ou aplicação de tensões, devido à transformação de fase austenita-martensita.

Dependendo do processo de fabricação dos fios Ni-Ti, ocorrerá um ou outro tipo de estrutura. Se o fio for deformado a frio, comporta-se como uma liga de NiTi martensítica estável (termoativo). Quando os fios de Ni-Ti são fabricados a altas temperaturas (superelástico e termoativo), são chamados Ni-Ti ativo e apresentam uma fase austenítica inicial, apresentando a capacidade de transformação martensítica [Gurgel, 2001].

A tensão também induz esta mudança de fase, e essa forma de atingir a fase martensítica denomina-se transformação martensítica induzida por tensão. A estrutura CCC (fase austenítica), ao invés de atingir o regime plástico, inicia o

processo de transformação martensítica, prolongando a capacidade elástica do material. Ao final da transformação, a liga estará completamente na forma martensítica, que constitui seu estado menos rígido. A transformação martensítica sofre reversão do processo com a redução da tensão, partindo da estrutura monoclinica para CCC, acarretando maior rigidez ao fio, característica mecânica típica do Ni-Ti em fase austenítica. Este processo de transformação e reversão, e a tensão e/ou temperatura confere ao fio o efeito de memória de forma [Miura, 1996].

O Ni-Ti ativo (trabalhado em altas temperaturas), apresenta o efeito de superelasticidade, característica que resulta em uma melhor adaptação na ranhura do bracket, mesmo para fios com calibre próximo a dimensão da mesma. Isto propicia maior simplicidade e rapidez ao tratamento ortodôntico. Detalhes na produção da liga Ni-Ti ativo determinam se os fios comercializados serão superelásticos ou termoativados. Os fios Ni-Ti ativos podem ser encontrados para diferentes temperaturas de transição, indicando a ação em intervalos de forças previamente estabelecidos. Isto possibilita o uso destes fios em diferentes situações clínicas, que podem requerer maior ou menor rigidez [Phillip, 2000].

São apresentados nas Tabelas de 3.3 a 3.6 os resultados de ensaios de dureza e de tração obtidos para os dois tipos de fios da liga Ni-Ti, superelástico e termoativo.

Tabela 3.3. Resultados do ensaio no Nitinol<sup>®</sup> Superelástico com secção circular [Gouvêa, 2006].

| <b>Diâmetro (mm)</b> | <b>Dureza (HV) como recebido</b> | <b>Dureza (HV) com memória de forma</b> | <b>Resistência a tração (MPa) como recebido</b> | <b>Resistência a tração (MPa) com memória de forma</b> |
|----------------------|----------------------------------|---|---|--|
| <b>0,305</b>         | 299 ±10                          | 460 ±11                                 | 1067 ±11  | 1682 ± 49  |
| <b>0,356</b>         | 314 ±4                           | 387 ±11                                 | 1437 ±22  | 1601 ±23   |
| <b>0,406</b>         | 321 ±9                           | 446 ±17                                 | 1318 ±29  | 1614 ±41   |
| <b>0,457</b>         | 312 ±9                           | 386 ±11                                 | 1157 ±59  | 1558 ±51   |
| <b>0,508</b>         | 307 ±12                          | 443 ±15                                 | 1361 ±6   | 1691 ±57   |

Tabela 3.4. Resultados do ensaio no Nitinol<sup>®</sup> Superelástico com secção retangular [Gouvêa, 2006].

| <b>Diâmetro (mm)</b> | <b>Dureza (HV) como recebido</b> | <b>Dureza (HV) com memória de forma</b> | <b>Resistência a tração (MPa) como recebido</b> | <b>Resistência a tração (MPa) com memória de forma</b> |
|----------------------|----------------------------------|---|---|--|
| <b>0,406 x 0,406</b> | 334 ±14                          | 453 ±14                                 | 1207 ±36  | 1313 ±74   |
| <b>0,406 x 0,559</b> | 352 ±11                          | 435 ±23                                 | 1281 ±37  | 1402 ±30   |
| <b>0,432 x 0,635</b> | 329 ±6                           | 462 ±13                                 | 1280 ±14  | 1512 ±32   |
| <b>0,457 x 0,635</b> | 339 ±8                           | 469 ±21                                 | 1409 ±35  | 1518 ±27   |
| <b>0,483 x 0,635</b> | 330 ±12                          | 465 ±26                                 | 1306 ±30  | 1509 ±49   |
| <b>0,533 x 0,635</b> | 328 ±8                           | 435 ±11                                 | 1229 ±40  | 1497 ±88   |

Tabela 3.5. Resultados do ensaio no Nitinol<sup>®</sup> Termoativo com secção retangular [Gouvêa, 2006].

| <b>Diâmetro (mm)</b> | <b>Dureza (HV) como recebido</b> | <b>Dureza (HV) com memória de forma</b> | <b>Resistência a tração (MPa) como recebido</b> | <b>Resistência a tração (MPa) com memória de forma</b> |
|----------------------|----------------------------------|---|---|--|
| <b>0,406 x 0,406</b> | 454 ±14                          | 345 ±4                                  | 1635 ±7   | 1004 ±69   |
| <b>0,406 x 0,559</b> | 430 ±21                          | 278 ±8                                  | 1568 ±32  | 1327 ±48   |
| <b>0,432 x 0,635</b> | 443 ±11                          | 265 ±6                                  | 1604 ±21  | 1338 ±62   |
| <b>0,457 x 0,635</b> | 431 ±21                          | 284 ±7                                  | 1577 ±25  | 1309 ±43   |
| <b>0,483 x 0,635</b> | 465 ±26                          | 330 ±12                                 | 1509 ±49  | 1306 ±30   |
| <b>0,533 x 0,635</b> | 420 ±21                          | 269 ±7                                  | 1583 ±28  | 1303 ±93   |

Tabela 3.6. Resultados do ensaio no Nitinol<sup>®</sup> Termoativo com secção circular [Gouvêa, 2006].

| <b>Diâmetro (mm)</b> | <b>Dureza (HV) como recebido</b> | <b>Dureza (HV) com memória de forma</b> | <b>Resistência a tração (MPa) como recebido</b> | <b>Resistência a tração (MPa) com memória de forma</b> |
|----------------------|----------------------------------|---|---|--|
| <b>0,305</b>         | 400 ±22                          | 269 ±7                                  | 1754 ±31  | 1163 ±15   |
| <b>0,356</b>         | 389 ±25                          | 270 ±7                                  | 1639 ±56  | 1460 ±36   |
| <b>0,406</b>         | 413 ±6                           | 257 ±9                                  | 1820 ±15  | 1223 ±62   |
| <b>0,457</b>         | 393 ±6                           | 306 ±9                                  | 1702 ±12  | 1238 ±40   |
| <b>0,508</b>         | 419 ±5                           | 264 ±5                                  | 1775 ±9   | 1222 ±55   |

Comparando-se os resultados obtidos para ambos os tipos de fios, no estado como-recebido e após tratamento térmico de memória de forma, nota-se que ocorreu queda na dureza e na resistência à tração, após o tratamento térmico. Esta

queda pode ser devido ao alívio de tensão que ocorre no fio durante o tratamento de memória de forma [Gouvêa, 2006].

Outro ponto importante observado é que os valores de durezas e de resistências à tração estão bem próximos para ambos os tipos de fio, superelástico e termoativo. Isto indica que a dureza e resistência são independentes da estrutura cristalina do material. Segundo Gurgel [2001], em um fio superelástico a estrutura presente é austenítica (CCC) e num fio termoativo a estrutura é martensítica, à temperatura ambiente.

No caso do Ni-Ti, o comportamento da curva tensão x deformação em condições de tração é diferente do que é apresentado nos aços convencionais. Como em grande parte das ligas com E.M.F., as ligas Ni-Ti demonstram comportamentos mecânicos diferenciados que dependem em qual fase estão sendo ensaiadas: martensítica ou austenítica. Na Tabela 3.7 apresentam-se algumas propriedades mecânicas do Nitinol<sup>®</sup>, do titânio puro, da liga Ti-6Al-4V e do aço inoxidável. [Ryhänen, 1999].

Tabela 3.7. Algumas propriedades do Nitinol<sup>®</sup>, aço inoxidável, titânio puro e Ti-6Al-4V. [Ryhänen, 1999].

|                                     | Nitinol <sup>®</sup> |           | Ti puro | Ti-6Al-4V | Aço inoxidável |
|-------------------------------------|----------------------|-----------|---------|-----------|----------------|
|                                     | Martensita           | Austenita |         |           |                |
| <b>Tensão de ruptura (MPa)</b>      | 800-1500             | 103-1100  | 540-740 | 920-1140  | 483-1850       |
| <b>Lim. de escoamento (MPa)</b>     | 100-800              | 50-300    | 390     | 830-1070  | 190-1213       |
| <b>Módulo de elasticidade (GPa)</b> | 70-110               | 21-69     | 105-110 | 100-110   | 190-200        |
| <b>Alongamento (%)</b>              | 1-20                 | até 60    | 15      | 8         | 12-40          |

A curva de tensão x deformação convencional da liga Ni-45%Ti apresentada na Figura 3.15 foi realizada na temperatura de 70°C. Neste caso específico, o material nesta temperatura (maior que  $A_f$ ) encontra-se na fase austenítica (B2) cúbica de corpo centrado. No trecho *o-a* a tensão aplicada representa apenas a deformação elástica da austenita. A partir deste nível de tensão aplicada, a austenita começa a ficar instável e ocorre a nucleação da martensita monoclinica induzida pela tensão. Esta mudança para uma estrutura monoclinica ocasiona uma

elongação macroscópica representada pelo patamar *a-b*. Neste momento, as duas fases coexistem e a deformação (que chega aproximadamente 5%) não é homogênea. [Shaw, 1995; Poncet, 2005].

Liberando o carregamento a partir do ponto *b*, ocorre um retorno elástico da fase predominantemente martensítica (B19'). Assim como ocorre a instabilidade da austenita no carregamento, a martensita começa a ficar instável no descarregamento até o ponto *b'*, onde ocorre a nucleação da austenita. Continuando o descarregamento ocorre um patamar de transformação onde a austenita e a martensita coexistem e o corpo de prova sofre um encurtamento macroscópico. A partir do ponto *a'* o material retorna a sua fase inicial chegando até o ponto *o*. Esta importante característica é conhecida como superelasticidade [Shaw, 1995].

Seguindo o trajeto *b-c*, a deformação começa a exigir um acréscimo da tensão causada pela distorção elástica da martensita monoclinica. Na deformação ocorrida pelo trecho *c-d*, a martensita começa a apresentar planos de escorregamento onde as deformações permanentes ocorrem, e no ponto *d* o material não apresenta mais escorregamentos dos planos cristalinos, ocorrendo à ruptura [Shaw, 1995].

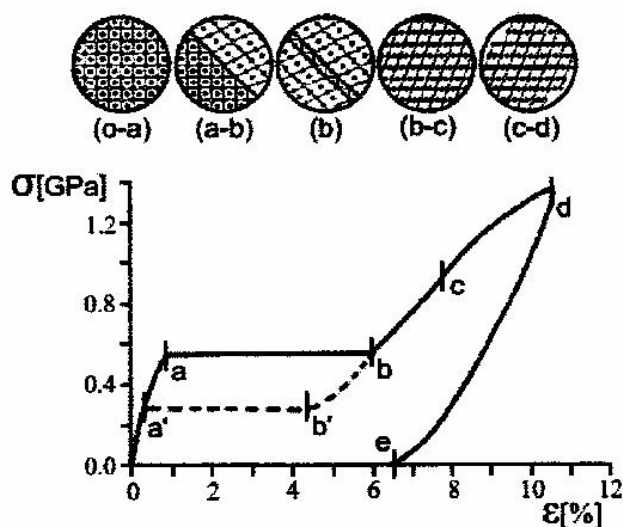


Figura 3.15. Curva tensão x deformação apresentando a propriedade da superelasticidade da liga Ni-45%Ti [Shaw, 1995].



Dependendo das particularidades da liga e de seu histórico termo-mecânico, o patamar *a-b* pode variar de uma curva contínua com um ponto de inflexão até uma reta horizontal. Por causa desta variação do comportamento do escoamento, arbitrase que a tensão de escoamento seja localizada a 1% de deformação convencional quando não há um patamar *a-b* visível, enquanto que nos aços o usual é 0,2% [Duerig, 1990].

Outro aspecto importante é o da orientação dos grãos do material gerada pelo seu processamento que ocasiona uma modificação na curva de tensão x deformação (Figura 3.16) e que também pode ser influenciada pelo modo de ensaio, como tração, compressão e torção [Michelon, 2006].

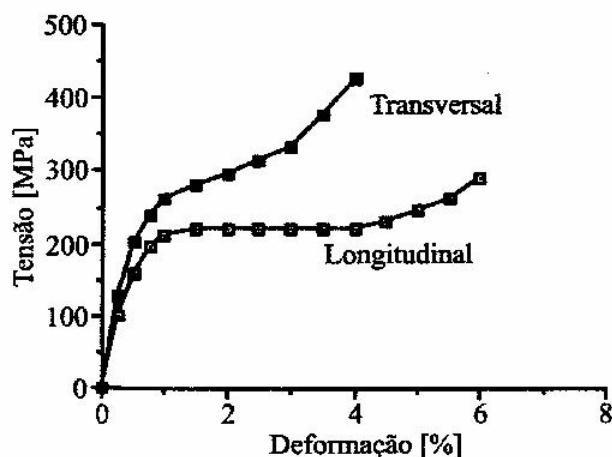


Figura 3.16. Curvas tensão x deformação martensíticas de corpos de prova retirados longitudinalmente e transversalmente à direção de laminação [Duerig, 1990].

### 3.5. Tratamento Térmico das Ligas Ni-Ti

Tratamento térmico é 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].

O tratamento térmico necessário à obtenção do desejado E.M.F. é normalmente efetuado a temperaturas compreendidas entre 500°C e 800°C, mas este efeito também pode ser conseguido, embora com tempos mais longos, a temperaturas entre 300 e 350°C [Fernandes, 2003]. O componente no qual se pretende induzir o efeito de memória de forma tem que ser mecanicamente estrangido, durante o tratamento, na forma pretendida.

Estudos para uma liga mais rica em Ni, utilizando técnicas de metalografia, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), três fases foram identificadas  $Ni_4Ti_3$ ,  $Ni_3Ti_2$  e  $Ni_3Ti$ , as quais aparecem dependendo da temperatura e do tempo utilizados no tratamento térmico de normalização. Isto é, com temperaturas mais baixas e em tempos mais curtos de tratamento, a fase  $Ni_4Ti_3$  aparece. Já quando se utiliza temperaturas mais altas e em tempos mais longos obtém-se a fase  $Ni_3Ti$ . Nas faixas intermediárias de temperatura e de tempo obtém-se a fase  $Ni_3Ti_2$  [Vargas, 2007].

Foi observado, também, que pelo tratamento prolongado, da fase  $Ni_4Ti_3$  pré-existente, ocorre a incorporação dessa fase na matriz, aumentando a quantidade e o tamanho dos precipitados de  $Ni_3Ti_2$ . Da mesma maneira, a fase  $Ni_3Ti_2$  pré-existente, observou-se que esta também é incorporada na matriz, e a quantidade e o tamanho dos precipitados  $Ni_3Ti$  aumentam. Com isso, confirmou-se que as fases  $Ni_4Ti_3$  e  $Ni_3Ti_2$  são fases intermediárias, e que as transformações por difusão ocorrem na seguinte seqüência com a temperatura e tempo de tratamentos crescentes conforme Equação 3.8:



Sendo que  $Ni_3Ti$  é a fase de equilíbrio

A fase metaestável em equilíbrio entre o Ni-Ti e  $Ni_4Ti_3$ , determinada recentemente, é muito útil para ajustar as temperaturas de transformação e em estabelecer os tratamentos térmicos para melhorar as características da memória da forma [Otsuka e Ren, 2005].

Como já mencionado, as ligas de níquel-titânio atingem o efeito de memória de forma e superelasticidade quando tratadas termicamente e quando apresentam estequiometrias específicas, um exemplo é quando submetidas à temperatura de 900°C e resfriadas lentamente. Este e outros tipos de tratamentos térmicos possibilitam a formação da fase martensítica, onde ocorre a transformação B2-B19' via um dos três caminhos possíveis, dependendo do elemento de liga e do tratamento termomecânico [Vargas, 2007].

Com adição de cobre, a transformação ocorre com a presença da fase intermediária B19. Com a adição de ferro, a fase B2 se transforma na fase B19' através da transformação da fase R, como mostra a Figura 3.17.

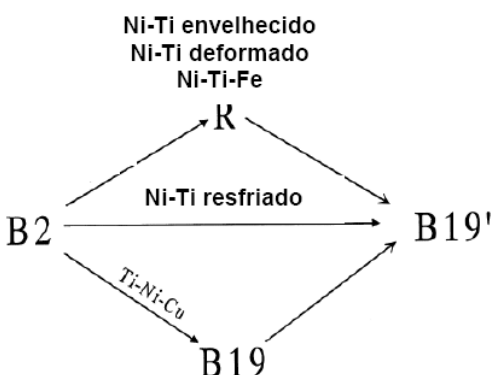


Figura 3.17. Caminhos de fases possíveis para as ligas de Ni-Ti conforme tratamento térmico e treinamento utilizado [Ren, 2000]

Algumas vezes a transformação martensítica pode ser suprimida de tal forma que a transformação cessa nas fases intermediárias B19 ou R. A fase R pode também ser induzida por envelhecimento nas ligas de Ni-Ti ricas em Ni produzindo precipitados de  $Ni_4Ti_3$  ou por deformação plástica seguida de tratamento térmico de recozimento ou por transformação cíclica [Ren, 2000].

A principal vantagem dos tratamentos térmicos nas ligas Ni-Ti com efeito de memória de forma é a diminuição da rigidez do fio quando o mesmo está associado à fase martensítica (B19').

Os tratamentos mais utilizados são o recozimento e normalização que consistem em submeter os fios a temperaturas entre 450°C e 650°C em atmosfera controladas, por um intervalo de tempo não superior à uma hora devido à pequena quantidade de massa da liga, sendo resfriadas em ar ou dentro do forno com um fluxo de gás inerte, a fim de evitar a contaminação ou a oxidação dos metais da liga. Esse tipo de procedimento produz materiais com efeito de memória de forma com transformações de fase da matriz B2 para a fase B19' [Vargas, 2007].

Alterando-se a composição química da liga com o aumento de titânio, ou ainda com a introdução de elementos de liga, através desse tratamento térmico é possível introduzir precipitados finos de  $Ni_4Ti_3$  na matriz B2. Em consequência desses precipitados, a transformação muda o caminho para B2-R-B19'. A Figura 3.18 mostra como pode ocorrer à formação dos precipitados na matriz B2 [Fan, 2004].

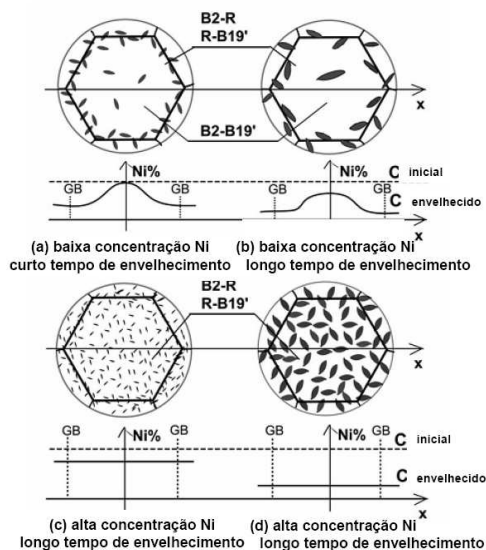


Figura 3.18. Um modelo unificado para explicar a evolução da microestrutura na baixa supersaturação de Ni (a e b) e na elevada supersaturação de Ni (c e d) [Fan, 2004]

Ela mostra também o comportamento da transformação de solução supersaturada do Ni-Ti sólido, as curvas  $C_{inicial}$  e  $C_{envelhecido}$  representam o perfil de Ni no estado (como-resfriado) inicial envelhecido e após o envelhecimento, respectivamente. O GB denota o limite de grão.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e os métodos que foram utilizados para a realização deste trabalho.

### 4.1. Condições das Amostras

Os fios de Ni-Ti utilizados para os experimentos foram comprados comercialmente, sendo utilizados fios da marca Morelli (Figura 4.1) com dimensões 0,50 mm de diâmetro por 155 mm de comprimento, superelástico, composição química nominal de Ni<60% e Ti<45% valores em percentagem de massa. A caracterização das amostras dos fios comerciais foi realizada através de microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), ensaio de microdureza (HV), difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX). Nas amostras após tratamento térmico foram realizados microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), ensaio de microdureza (HV) e verificação do efeito de memória de forma (E.M.F.).



Figura 4.1. Fio comercial de Ni-Ti.

## 4.2. Procedimento Experimental

O fluxograma apresentado na Figura 4.2 mostra os procedimentos experimentais empregados no desenvolvimento do trabalho, destacando a caracterização inicial dos fios ortodônticos da liga Ni-Ti, realização dos tratamentos térmicos e a posterior caracterização após tratamentos térmicos.

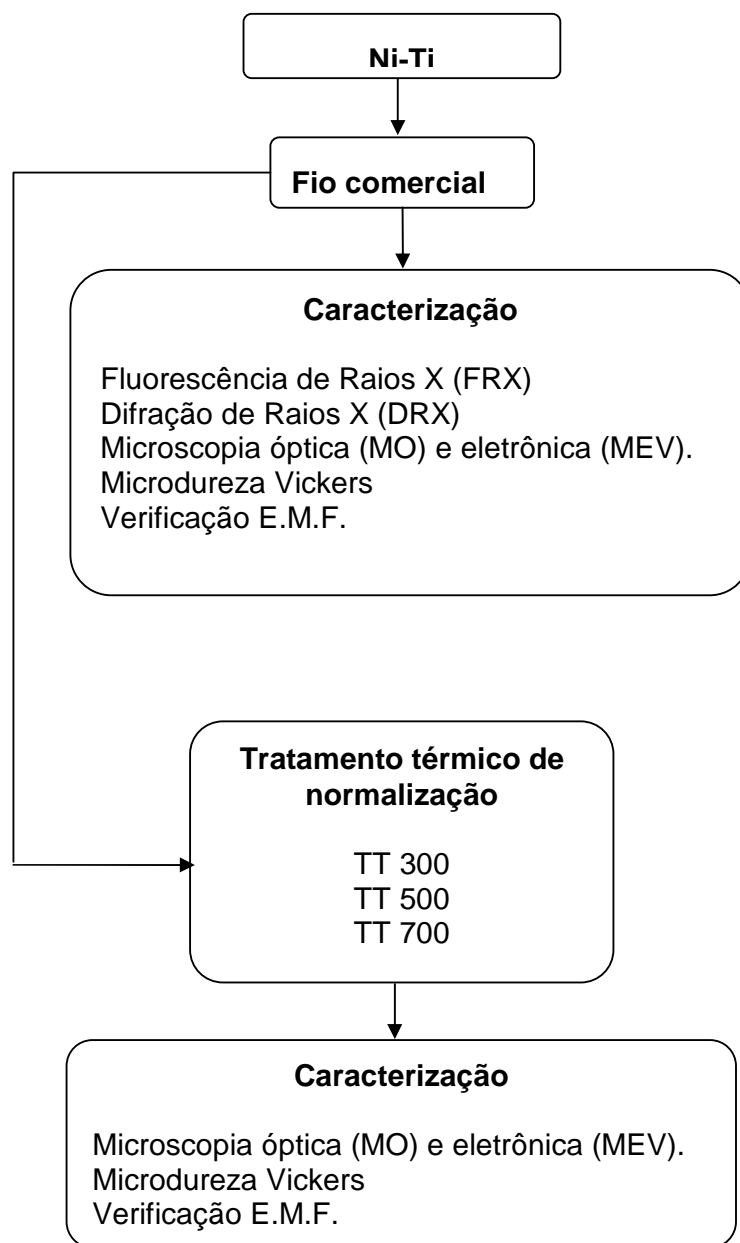


Figura 4.2. Fluxograma da sequência de análises/ensaios realizadas.

O procedimento que foi adotado teve o objetivo de caracterizar e comparar as propriedades de fios comerciais de Ni-Ti e amostras obtidas a partir de tratamentos térmicos.

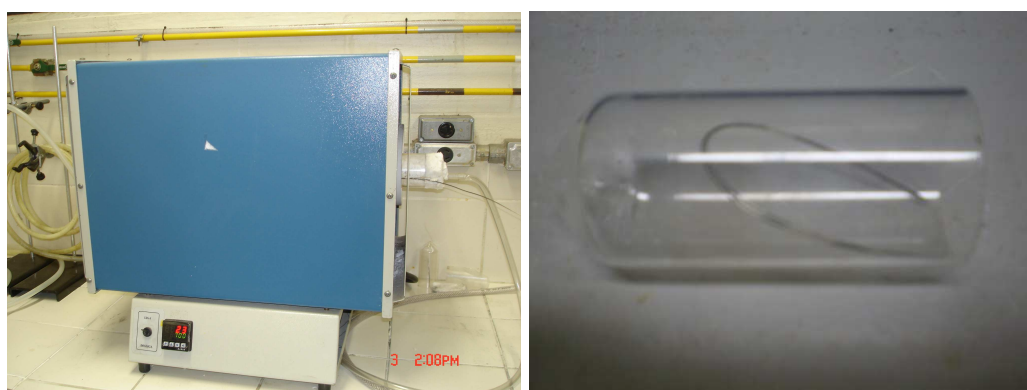
Tabela 4.1. Condições das amostras de Ni-Ti.

| Amostras |                              |
|----------|------------------------------|
| Sigla    | Condição                     |
| CF       | Como fornecida/fio comercial |
| TT300    | Tratada termicamente a 300°C |
| TT500    | Tratada termicamente a 500°C |
| TT700    | Tratada termicamente a 700°C |

### 4.3. Tratamento Térmico das Amostras

Para as operações de tratamentos térmicos, utilizou-se um forno horizontal resistivo tubular, com temperatura máxima de 990°C, câmara selada em tubo de quartzo e com fluxo de gás inerte no caso o argônio (Figura 4.3a).

O procedimento consistiu na inserção da amostra acondicionada em um cadinho de quartzo (Figura 4.3b e 4.4a) no interior da câmara de quartzo com o forno desligado, em seguida ligou-se o forno com fluxo de argônio, na temperatura de tratamento a 300°C, 500°C e 700°C com manutenção desta temperatura por quinze minutos e posterior resfriamento a atmosfera de argônio fora do forno, mas ainda selada do tubo de quartzo. Em todos os experimentos, um termopar tipo K monitorou a temperatura das amostras conforme Figura 4.4b.



(a)

(b)

Figura 4.3. Seqüência de imagens: (a) forno tubular, (b) cadinho de quartzo com amostra.

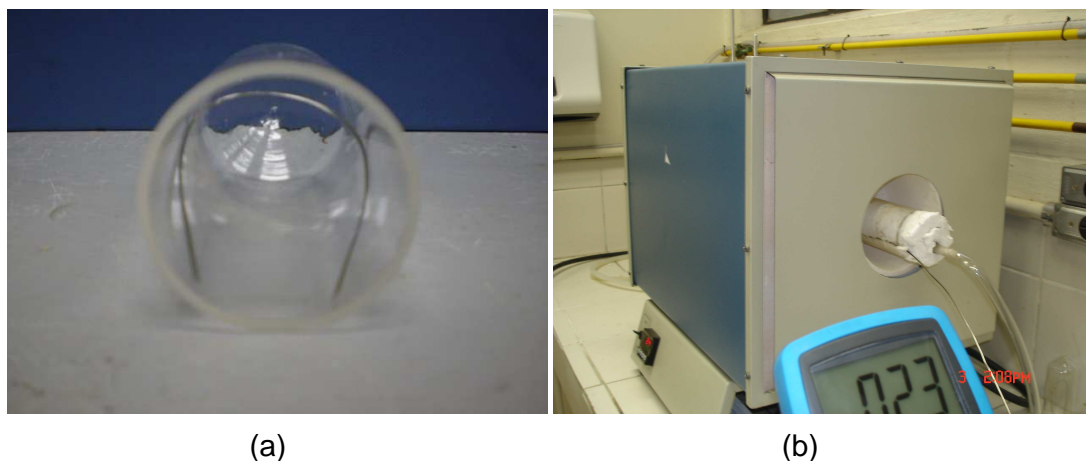


Figura 4.4. Seqüência de imagens: (a) cadinho de quartzo com amostra e (b) monitoramento do experimento.

#### 4.4. Análises das Amostras

A seguir são apresentados os principais equipamentos e técnicas utilizados para caracterizar as amostras como fornecida e tratadas termicamente.

##### 4.4.1. Análises Metalográficas

Para as análises metalográficas, amostras foram retiradas dos fios ortodônticos por meio de corte por cisalhamento, utilizando um alicate de corte. Depois de cortadas, as amostras foram embutidas a frio com resina acrílica, e em seguida lixadas nas seqüências de granulometrias (#220, 320, 400, 600 e 1200), e depois polidas com seqüência de solução de alumina em suspensão ( $1\mu$  e  $0.3\mu$ ), em lixadeiras manuais para as amostras não caírem do embutimento devido seu pequeno diâmetro e polidoras rotativas, conforme norma ASTM E 3–95.

Finalizada a etapa de polimento foi realizado imediatamente o ataque químico para revelar a microestrutura, utilizando uma solução composta por: 30mL de ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 5 mL de ácido nítrico ( $\text{H}_2\text{NO}_3$ ) e 2 mL de ácido fluorídrico (HF), imersas na solução por 60 minutos, lavadas em água destilada e secas com o auxílio de um soprador de ar quente. O procedimento foi realizado em capela de manipulação de reagentes químicos.



Para obtenção das imagens das microestruturas das amostras foram utilizados um microscópio óptico do LAMETT-FENG e um microscópio eletrônico de varredura do Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM), conforme Figura 4.5, ambos da PUCRS.

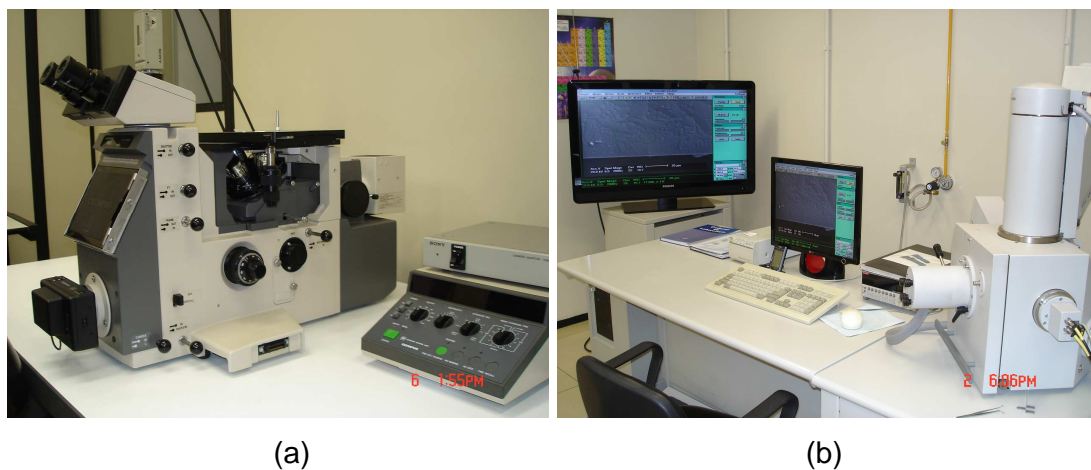


Figura 4.5. (a) Microscópio óptico (MO), (b) Microscópio eletrônico de varredura (MEV).

#### 4.4.2. Ensaios de Microdureza

O método escolhido para os ensaios foi o de microdureza Vickers, em virtude do tamanho da amostra ser muito pequeno. O microdurômetro que foi utilizado é da marca Shimadzu e tipo HMV do laboratório do Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono CEPAC - PUCRS, conforme Figura 4.6.

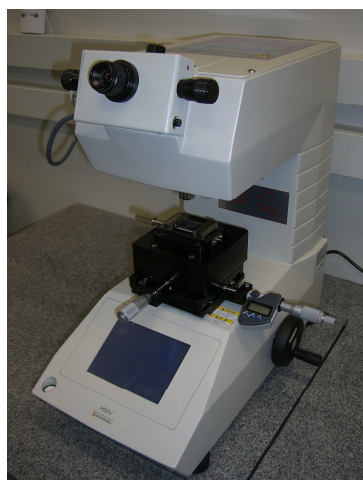


Figura 4.6. Microdurômetro.

Foram realizadas em cada amostra cinco medições com distância de 0,3 mm entre elas, obtendo-se um valor médio para a dureza. As medições foram realizadas na seção longitudinal do fio, carga de 1kgf e com tempo de penetração de 15 segundos [ASTM E 92-03/ASTM E 384-08].

#### 4.4.3. Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização por DRX foi realizada no difratômetro de raios-X Shimadzu XRD 7000, pertencente ao Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces GEPSI – PUCRS (Figura 4.7).

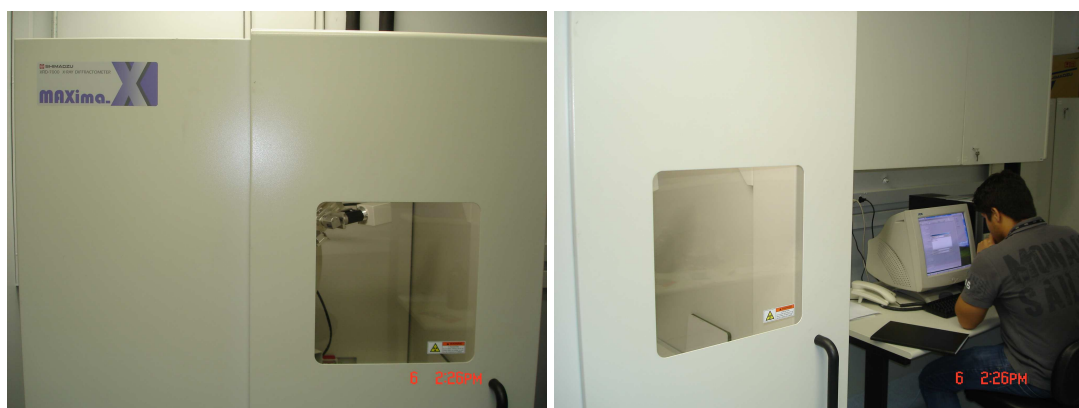


Figura 4.7. Difratômetro de raios X.

Para a preparação da amostra, os fios de Ni-Ti foram cortados com 35 mm de comprimento e coladas lado a lado com fita dupla face sobre uma lâmina de vidro (30x50mm). A Figura 4.8 mostra a amostra pronta para a realização do difratograma.



Figura 4.8. Amostra de Ni-Ti para difratograma.

Os seguintes parâmetros foram utilizados no ensaio de difração de raios X: varredura do tipo  $\theta - 2\theta$  (Bragg – Brentano) e ângulo rasante (tubo de raios x fixo em  $5^\circ$  e detector em  $2\theta$  , usando a radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$  nm), faixa de leitura de 39,00 a 80,00 em  $2\theta$ , velocidade de leitura de 1,00 grau/min, voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA.

#### 4.4.4. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A caracterização por FRX foi realizada no difratômetro de fluorescência por raios X Shimadzu XRF 1800 pertencente ao Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces GEPSI - PUCRS (Figura 4.9).



Figura 4.9. Difratômetro de fluorescência por raios X.

Para a realização da caracterização de fluorescência, uma chapa de alumínio puro de 60x40x5 mm foi utilizado de base para um fio de Ni-Ti, a velocidade de leitura foi de 8 graus/min, voltagem de 40 KV e corrente de 95 mA.

#### 4.4.5. Metodologia para a Verificação do Efeito de Memória de Forma (E.M.F.)

Após as amostras serem tratadas termicamente, elas foram cortadas no meio do arco e colocadas sobre uma folha milimetrada, obtendo-se as configurações apresentadas na Figura 4.10. As configurações dos fios não alteradas,

padronizando as mesmas, para não gerar deformação nos fios e induzir a modificação estrutural.

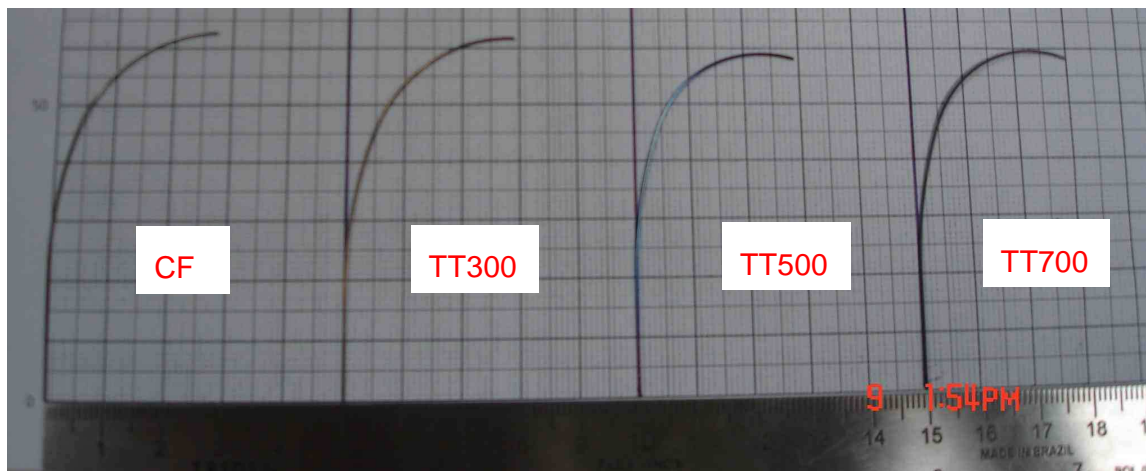


Figura 4.10. Amostras cortadas para a verificação do E.M.F.

Logo após, as amostras foram marcadas a 30 mm da base do fio de Ni-Ti e posteriormente dobradas manualmente na marca realizada com um alicate de bico visando manter uma repetibilidade nos dobramentos onde as configurações podem ser observadas na Figura 4.11.

Depois de dobradas as amostras foram sobrepostas em uma folha de papel milimetrada, fez-se uma linha tangenciando os fios, após mediu-se os ângulos de dobramento manualmente com um transferidor para cada amostra.

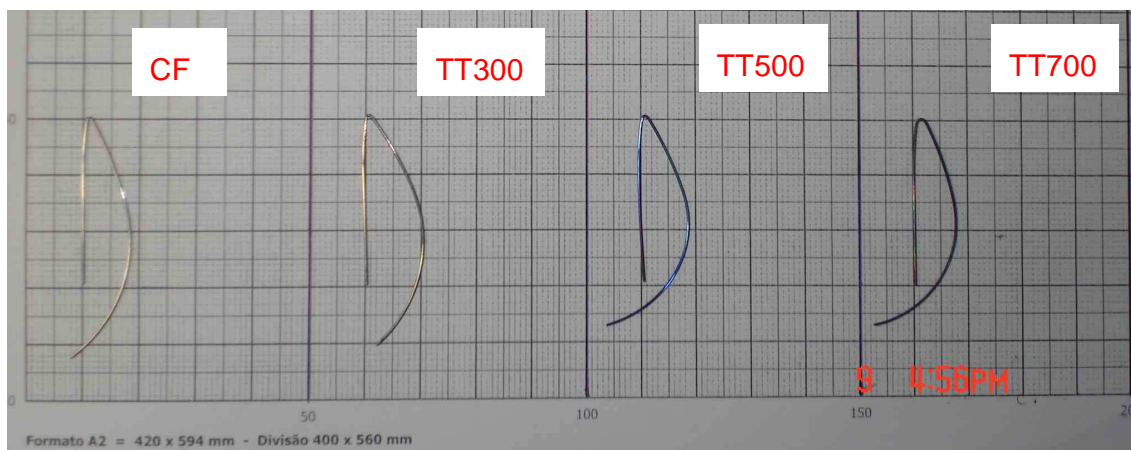


Figura 4.11. Fios de Ni-Ti dobrados para a verificação do E.M.F.

Para o método de recuperação de forma foram utilizados 2 parâmetros:

- No forno tubular por 30 minutos a uma temperatura de 100°C;
- No forno tubular por 30 minutos a uma temperatura de 200°C.

Após a recuperação de forma no forno, as amostras foram colocadas sobre o papel milimetrado onde se mediu novamente os ângulos de dobramento como na condição inicial.

Na discussão de resultados que virá a seguir, será discutido a recuperação dos fios comparando qualitativamente os ângulos de dobramento dos fios dobrados antes da recuperação e dos fios depois da recuperação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos através dos ensaios de caracterização descritos no capítulo de materiais e métodos.

### 5.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Neste item será discutida a análise da composição química obtida através do ensaio por fluorescência de raios X na amostra do fio comercial.

A Tabela 5.1 mostra o resultado da análise química, indicando os elementos mais relevantes para o estudo deste trabalho.

Tabela 5.1. Resultados da análise química por fluorescência de raios X do Ni-Ti.

| Fio      |               | Substrato |               |
|----------|---------------|-----------|---------------|
| Elemento | Resultado (%) | Elemento  | Resultado (%) |
| Ni       | 26,2013       | Al        | 88,8779       |
| Ti       | 24,2413       | O         | 10,3937       |
| N        | 19,1010       | Fe        | 0,1267        |
| O        | 15,3520       | Si        | 0,1255        |
| Al       | 13,3997       | Cr        | 0,0156        |
| outros   | 0,7045        | outros    | 0,4606        |

Os resultados obtidos de forma quantitativa, mostram o percentual de Ni e Ti que são elementos principais do fio e que apresentam respectivamente valores de 26,2013% e 24,2413%, como estes valores estão muito próximos entre si pode-se confirmar que a liga está próxima da equiatomicidade. Os elementos Al, O e os outros que aparecem na Tabela 5.1 estão relacionados com o substrato que se utilizou para a realização do ensaio. Mas observa-se que o elemento N não aparece na análise química do substrato, não sabe se o N está em solução sólida no fio ou

se formou nitretos é preciso à realização de estudos posteriores sobre este assunto para concluir algo.

O controle da composição química é importante uma vez que pequenas variações podem provocar grandes alterações nas temperaturas de transformação martensítica, principalmente no lado rico em níquel [Otubo, 2005].

## 5.2. Difração de Raios-X (DRX)

Neste item será discutido e analisado o resultado do difratograma por raios X obtido através do ensaio na amostra do fio comercial.

A Figura 5.1 apresenta o gráfico do difratograma de Ni-Ti, onde se observa a presença de muito ruído, isto é devido à preparação da amostra que foi adaptada, ficando com uma superfície muito rugosa, foi realizado desta maneira devido a pequena área dos fios, dificultando também de realizar o ensaio nas amostras tratadas termicamente.

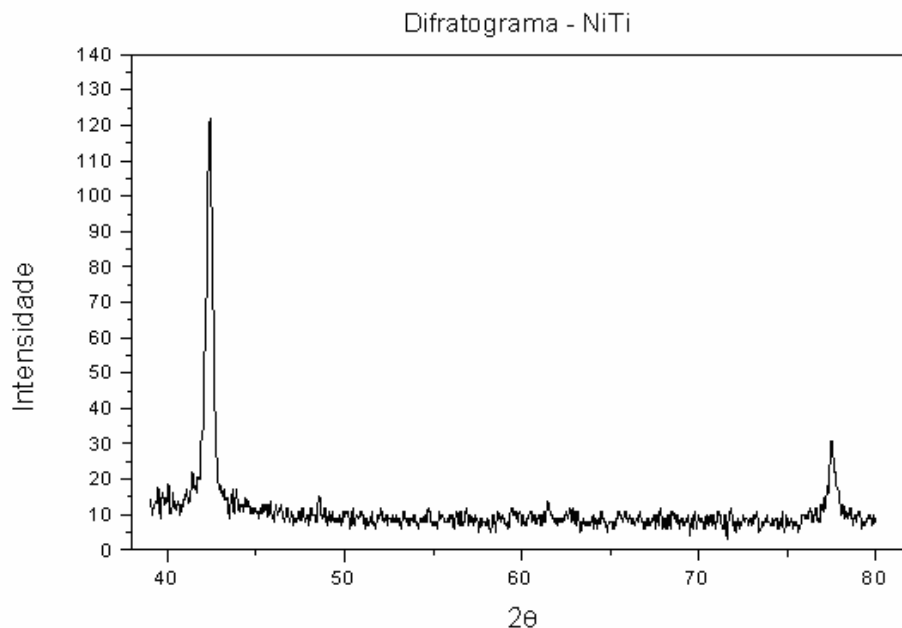


Figura 5.1. Difratograma de raios X do Ni-Ti

De acordo com Iijima e colaboradores [Iijima, 2008], os picos observados na Figura 5.1, são das fases NiTi e Ni<sub>3</sub>Ti. Próximo aos ângulos de 40° e 44° têm-se os

picos correspondentes a fase NiTi na direção  $1\bar{1}1$  e 002 respectivamente, de estrutura cristalina monoclinica, característica de uma fase martensítica (B19'). Nos picos próximos a 42°, 61° e 77° têm-se a fase NiTi nas direções 110, 200 e 211 respectivamente, de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, característica de uma fase austenítica (B2). No ângulo próximo de 47° tem-se o pico correspondente a fase Ni<sub>3</sub>Ti na direção 202, de estrutura cristalina hexagonal, sendo um provável intermetálico formado nos processos de fabricação.

Estes resultados serão comparados com as micrografias posteriormente discutidas, de que a estrutura do fio comercial a temperatura ambiente (25°C) é do tipo martensítica monoclinica (B19'). Mas também não se pode descartar que o fio tenha uma matriz inicial austenítica (B2), e que devido a alguma etapa do processo de fabricação tenha induzido por calor ou por tensão uma transformação martensítica. A presença da fase Ni<sub>3</sub>Ti pode ter ocasionado devido a alguma variação na composição química da liga [McNeese, 2000].

Analisando os resultados da difração de raios X e da análise química por fluorescência em conjunto com o diagrama de fases, observa-se que a região da fase NiTi possui um campo muito estreito e que segundo McNeese e colaboradores, qualquer diferença percentual de Ni ou de Ti na liga pode ocorrer a formação de outras fases intermetálicas, sendo prejudicial ao E.M.F. [McNeese, 2000]. No presente estudo como há um maior teor de Ni, observou-se a formação de Ni<sub>3</sub>Ti em pequenas quantidades relativas na forma de pequenos pontos dispersos na matriz.

### **5.3. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura (MO e MEV)**

A seguir serão discutidas e analisadas as microestruturas obtidas através de imagens de MO e de MEV, nas amostras do fio comercial e tratadas termicamente.

#### **5.3.1. Fio Comercial (CF)**

As imagens da Figura 5.2 (a) e (b) mostram o tipo de estrutura da amostra do fio comercial (CF) na seção longitudinal com aumento de 100x e 200x respectivamente, em microscopia óptica (MO). Como se pode observar nas duas



imagens nota-se a presença de estruturas com aspecto de agulhas, o que indica uma região predominante de matriz com fase martensítica, característica de um material deformado a frio durante a fabricação.

Na Figura 5.2 observa-se na superfície da amostra uma possível estrutura de agulhas de martensita mais refinada, enquanto no centro da amostra o tipo de estrutura martensítica é bem mais grosseira e desorientada. Esta possível estrutura martensítica na região da superfície será analisada a seguir pelas imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se também um ponto preto na Figura 5.1b, sendo uma provável mancha decorrente da preparação metalográfica.

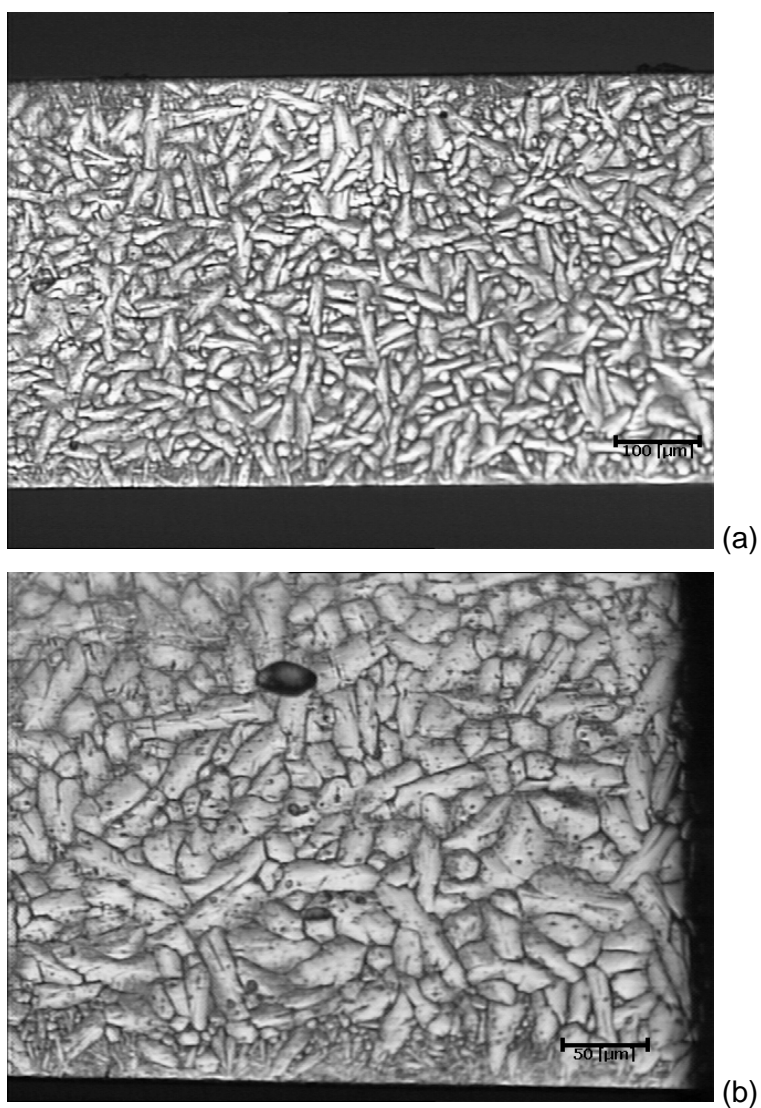


Figura 5.2. Micrografia MO da amostra CF, (a) aumento de 100x e (b) aumento 200x.

A imagem da Figura 5.2a mostra o tipo de estrutura na superfície do fio comercial (CF) na seção longitudinal com aumento de 2000x, em microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pela imagem de MEV pode-se confirmar uma estrutura martensítica mais refinada na superfície da amostra com espessura em torno de 12,4  $\mu\text{m}$ , sendo que este refinamento de estrutura na superfície é bem provável que tenha acontecido no processo de conformação do fio [Gouvêa, 2006].

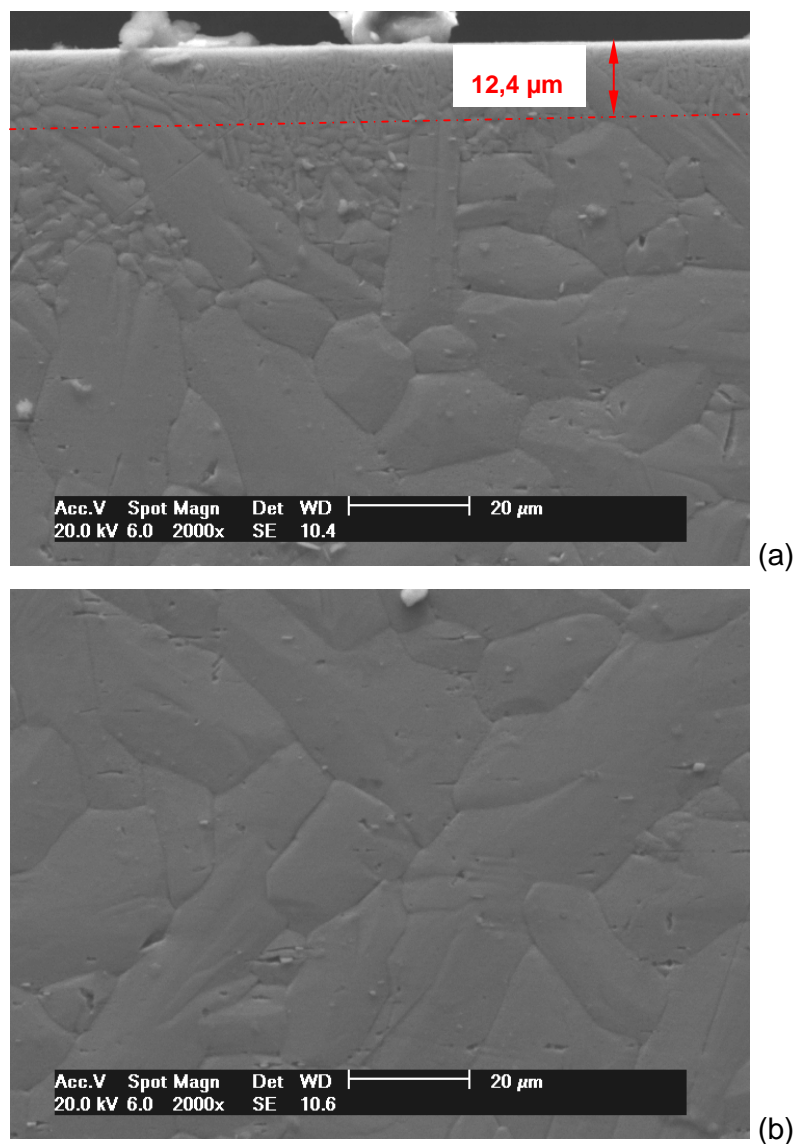


Figura 5.3. Micrografia MEV da amostra CF, (a) superfície e (b) centro.

A Figura 5.3b mostra o centro da amostra do fio comercial (CF) também com aumento de 2000x, confirmando uma matriz martensítica com agulhas grosseiras e desorientadas.

Nas Figuras 5.3 (a) e (b) nota-se também alguns pontos brancos, esses pontos são bem prováveis que sejam intermetálicos que possam ter se formado no processo de fabricação da liga [Bram, 2002; Otubo, 2005].

### **5.3.2. Tratamento Térmico a 300°C (TT300)**

As imagens da Figura 5.4 (a) e (b) mostram o tipo de estrutura da amostra do fio tratada termicamente a 300°C (TT300). Observa-se também nas duas imagens a presença de estruturas com aspecto de agulhas, o que indica uma região predominante de matriz com fase martensítica.

Na Figura 5.4b observa-se na superfície da amostra um aumento da de agulhas de martensita mais refinada comparando com a amostra CF, enquanto no centro da amostra observou-se o mesmo tipo de estrutura martensítica grosseira e desorientada da amostra CF.

A imagem da Figura 5.5 mostra o tipo de estrutura na superfície e núcleo do fio TT300 na seção longitudinal com aumento de 2000x, em microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 5.5a pode-se confirmar um aumento da estrutura martensítica mais refinada e bem mais orientada na superfície da amostra (mensurada 31,4µm na imagem), sendo que este aumento da estrutura mais refinada na superfície é bem provável que houve uma recristalização dos grãos cristalinos do material durante o processo de tratamento térmico do fio [Padilha, 1996]. No item 5.4 será realizada uma analogia com o tipo de estrutura e a dureza da amostra do mesmo.

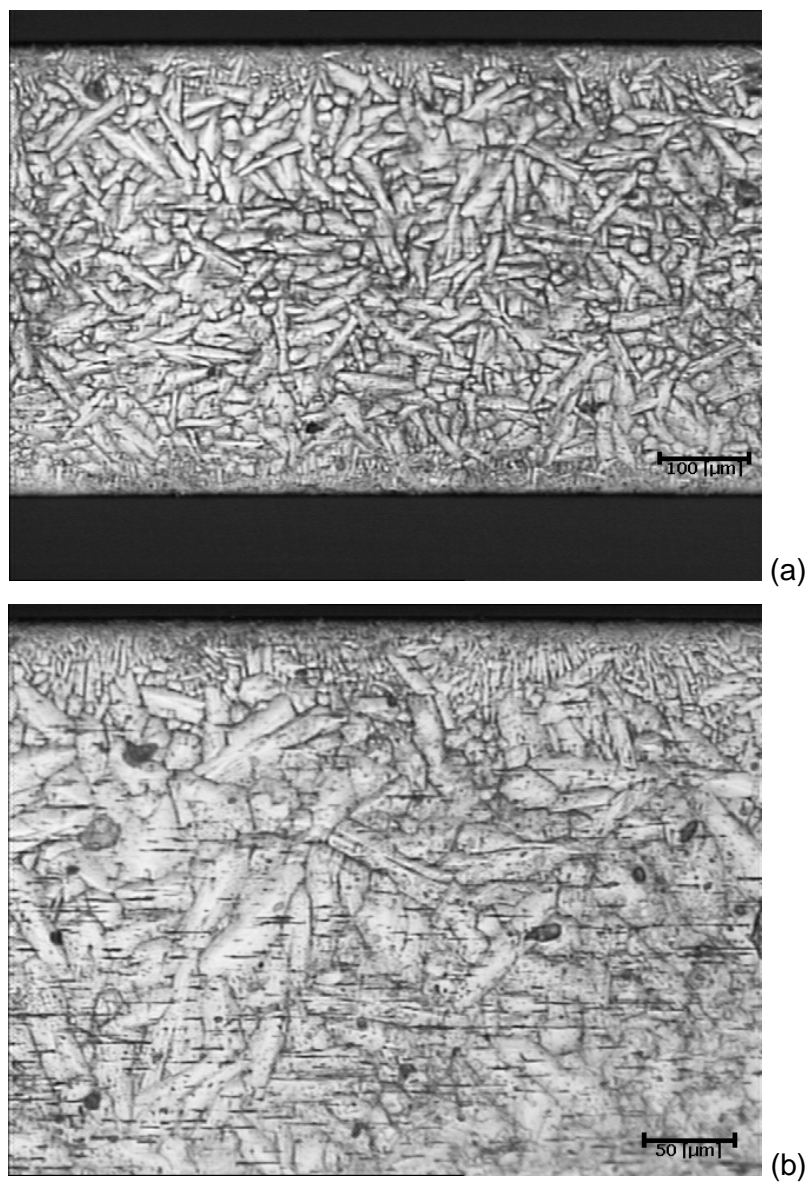


Figura 5.4. Micrografia MO da amostra TT300, (a) aumento de 100x e (b) aumento 200x.

A Figura 5.5b mostra o centro da amostra, onde se observa também uma redução no tamanho das agulhas de martensita em relação à amostra CF devido a um possível processo de recristalização do material.

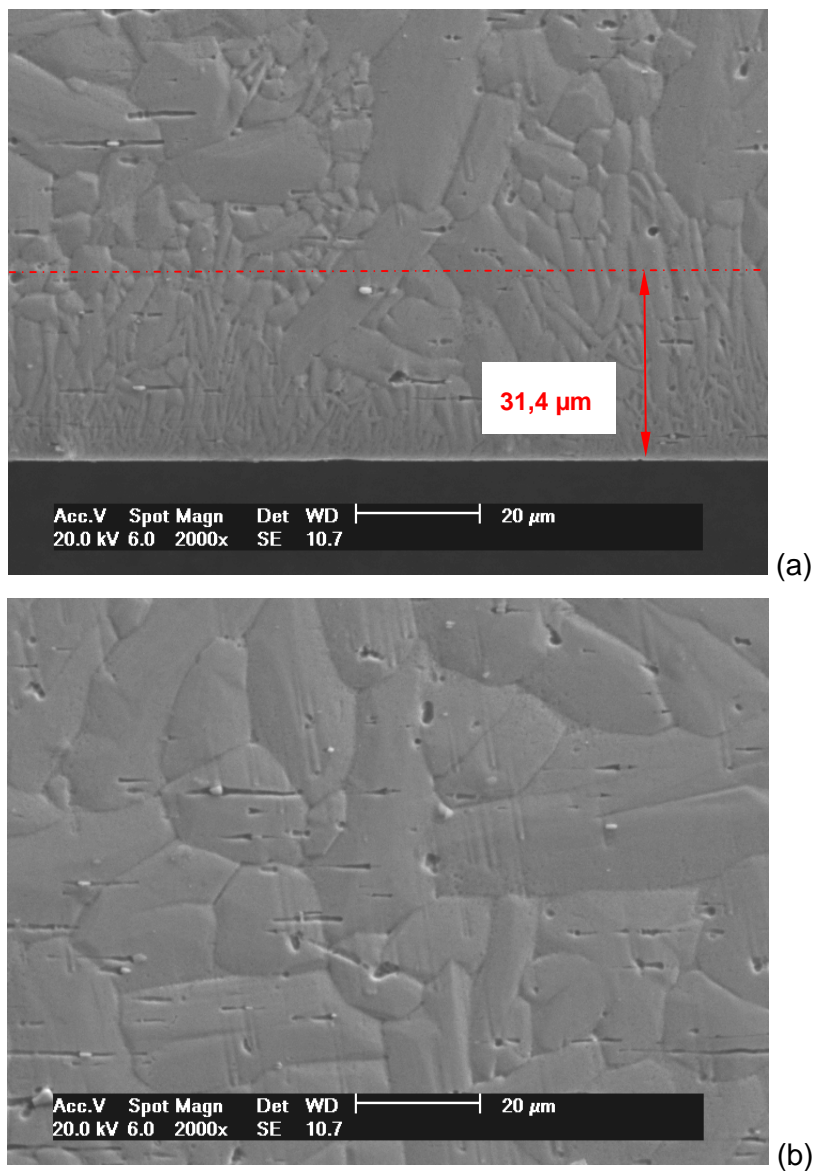


Figura 5.5. Micrografia MEV da amostra TT300, (a) superfície e (b) centro.

Nas imagens anteriores também se nota alguns pontos brancos, prováveis intermetálicos dispersos na matriz.

### 5.3.3. Tratamento Térmico a 500°C (TT500)

As Figuras 5.6 (a) e (b) mostram o tipo de estrutura da amostra do fio tratada termicamente a 500°C (TT500) na seção longitudinal. Nota-se também nas duas imagens que ainda há presença de estruturas com aspecto de agulhas, o que indica uma região predominante de matriz com fase martensítica.

Na Figura 5.6b observa-se na superfície da amostra que houve uma diminuição da estrutura martensítica mais refinada em relação amostra TT300 enquanto no centro da amostra observou-se o aumento do tamanho das agulhas de martensita sendo ela mais grosseira e desorientada do que a amostra TT300.

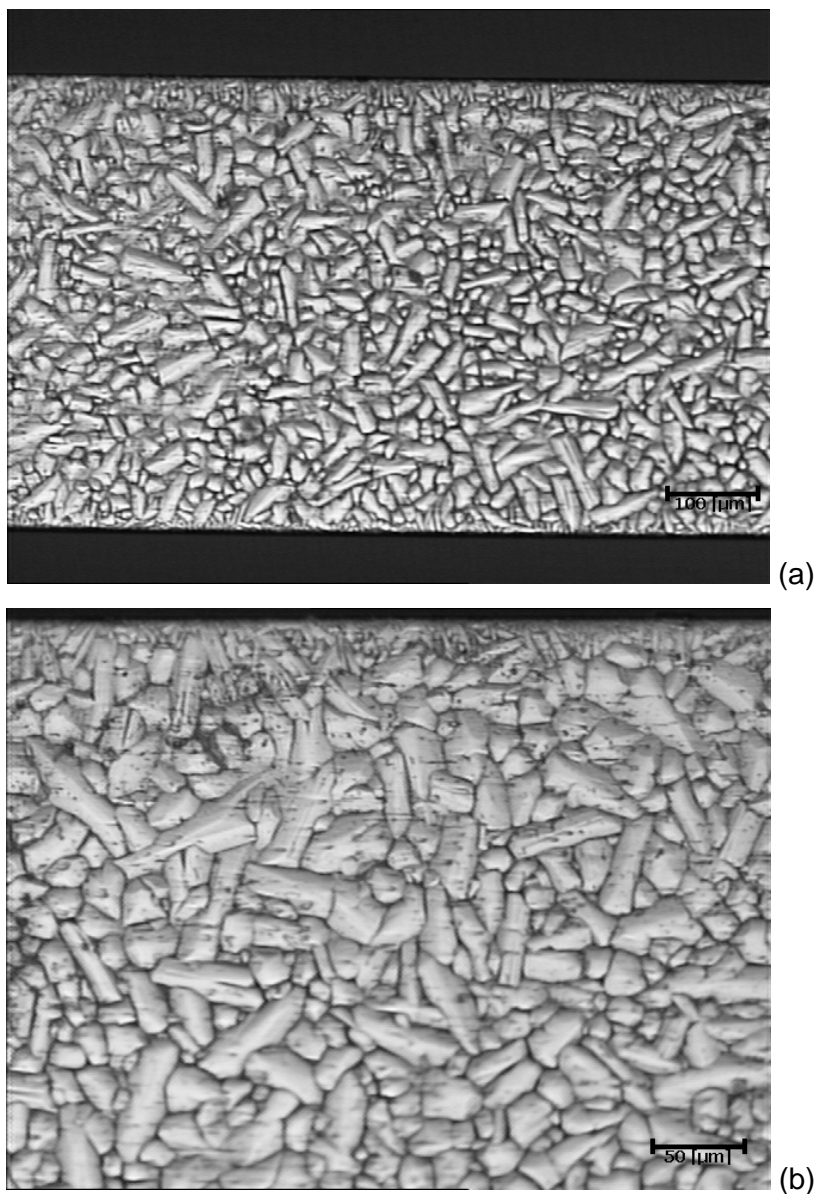


Figura 5.6. Micrografia MO da amostra TT500, (a) aumento de 100x e (b) aumento 200x.

Com a imagem de MEV da Figura 5.7a se pode confirmar uma diminuição da estrutura martensítica mais refinada e bem mais orientada na superfície da amostra (20 $\mu$ m). Esta diminuição da estrutura mais refinada e mais orientada na superfície é

provável que esteja acontecendo o coalescimento dos grãos cristalinos devido ao aumento da temperatura do tratamento térmico.

No centro da amostra conforme Figura 5.7b, observa-se também um aumento no tamanho das agulhas de martensita em relação à amostra TT300 devido à maior temperatura de tratamento.

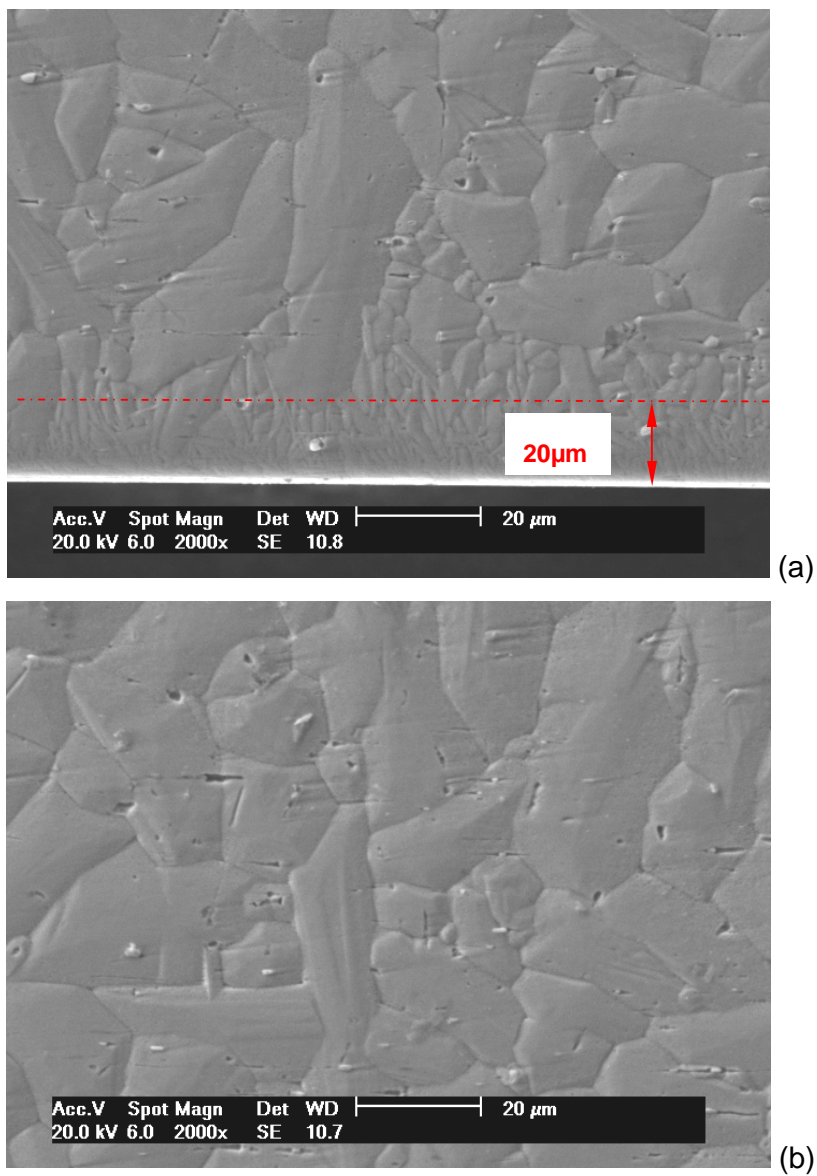


Figura 5.7. Micrografia MEV da amostra TT500, (a) superfície e (b) centro.



### 5.3.4. Tratamento Térmico a 700°C (TT700)

Nas Figuras 5.8 a e b é mostrada o tipo de estrutura da amostra do fio tratada termicamente a 700°C (TT700) na seção longitudinal com aumento de 200x e 500x respectivamente. Agora nota-se nas duas imagens que houve uma mudança de estrutura, de estrutura martensítica observa-se a mudança para uma matriz de fase predominantemente austenítica com algumas colônias de agulhas de martensita e agulhas de martensita dispersas.

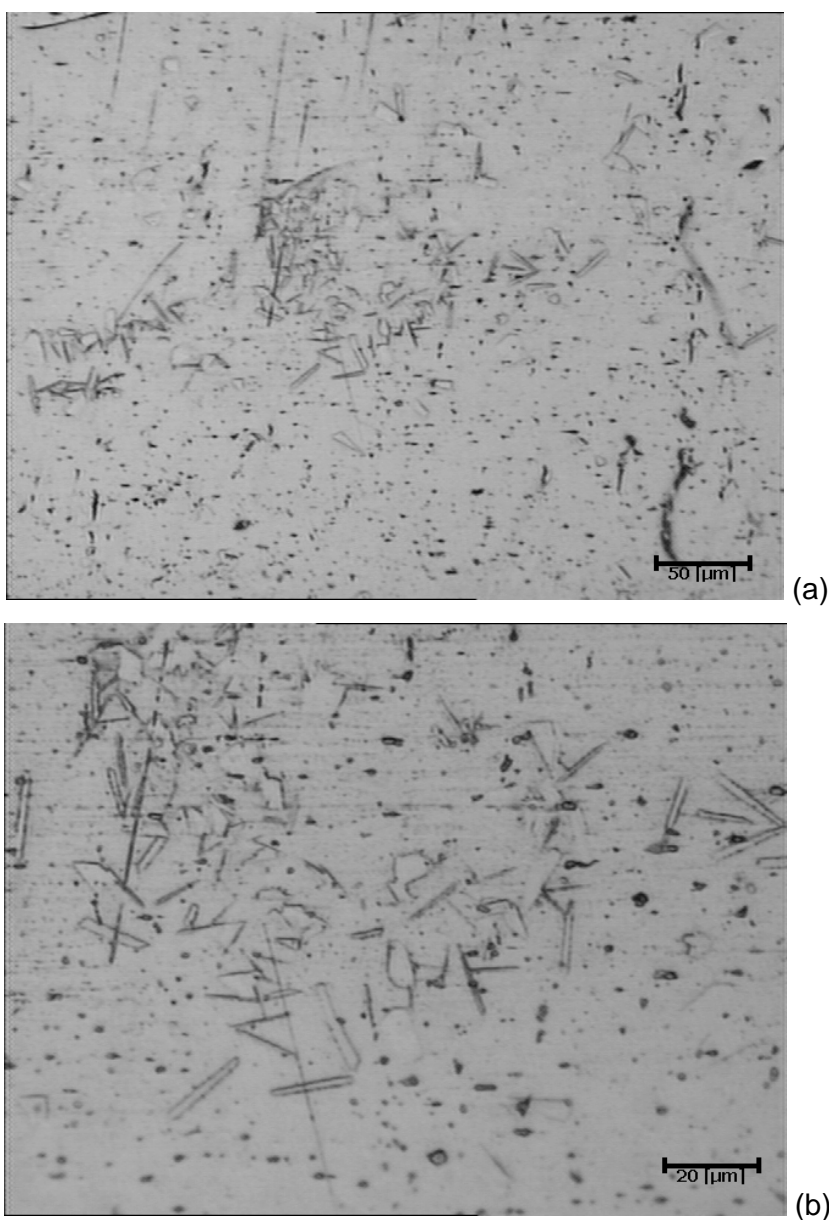


Figura 5.8. Micrografia MO da amostra TT700, (a) aumento de 200x e (b) aumento 500x.



Observa-se na imagem da Figura 5.9a uma matriz austenítica com algumas agulhas refinadas de martensita dispersas na matriz, e alguns possíveis intermetálicos, confirmando a mudança de estrutura do material de martensítica para austenítica. A Figura 5.9b mostra o centro da amostra com o aumento de 4000x, notam-se mais nitidamente as agulhas de martensita dispersas na matriz.

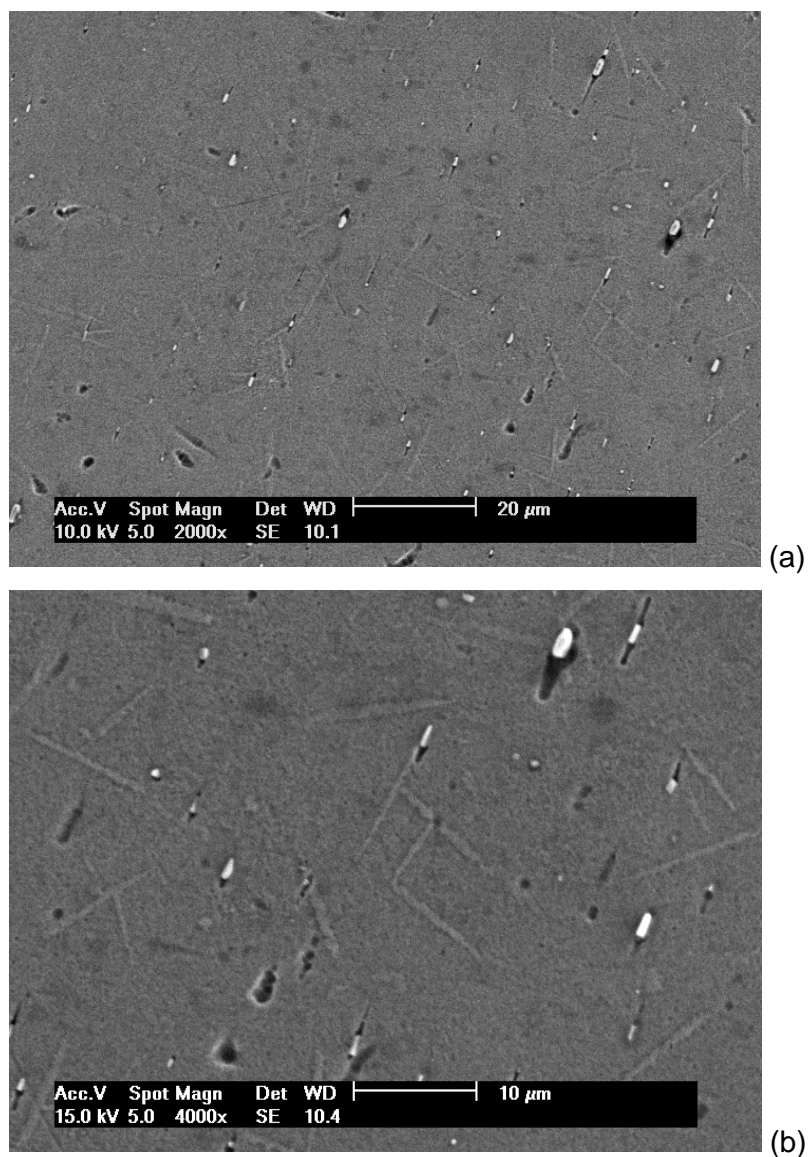


Figura 5.9. Micrografia MEV da amostra TT700, (a) superfície e (b) centro.

Diante das estruturas analisadas, conclui-se que o tratamento térmico a 700°C transforma quase que completamente a estrutura de martensita para austenita.

#### 5.4. Microdureza Vickers (HV)

Neste item serão discutidas e analisadas as microdurezas obtidas através do ensaio de microdureza nas amostras do fio comercial e tratadas termicamente.

Os resultados de microdureza Vickers obtidos nas amostras analisadas são apresentados na Tabela 5.2. Os valores correspondem à média de cinco impressões realizadas segundo a Norma ASTM E – 384-99.

Tabela 5.2. Resultados de microdurezas Vickers.

| <b>Microdureza Vickers (HV)</b> |           |              |              |              |
|---------------------------------|-----------|--------------|--------------|--------------|
|                                 | <b>CF</b> | <b>TT300</b> | <b>TT500</b> | <b>TT700</b> |
| <b>Medição 1</b>                | 330       | 349          | 323          | 219          |
| <b>Medição 2</b>                | 323       | 353          | 312          | 224          |
| <b>Medição 3</b>                | 335       | 348          | 317          | 232          |
| <b>Medição 4</b>                | 330       | 349          | 323          | 225          |
| <b>Medição 5</b>                | 335       | 353          | 317          | 220          |
| <b>Valor Médio</b>              | 331       | 351          | 318          | 224          |
| <b>Desvio Padrão</b>            | 10        | 5            | 10           | 10           |

Os resultados das microdurezas foram satisfatórios se relacionados com as microestruturas de cada amostra, valores típicos de uma estrutura martensítica, e na amostra TT700 uma estrutura predominantemente austenítica. As durezas das amostras tratadas termicamente teoricamente devem ser menores do que a amostra sem tratamento térmico devido à transição da estrutura martensítica para a austenítica [Gouvêa, 2006].

Mas observou-se uma maior dureza na amostra TT300 conforme Figura 5.10 entre todas as amostras, se relacionar essa dureza com as microestruturas das Figuras 5.4 e 5.5 pode-se dizer que provavelmente o material sofreu um endurecimento secundário por recristalização de sua estrutura.

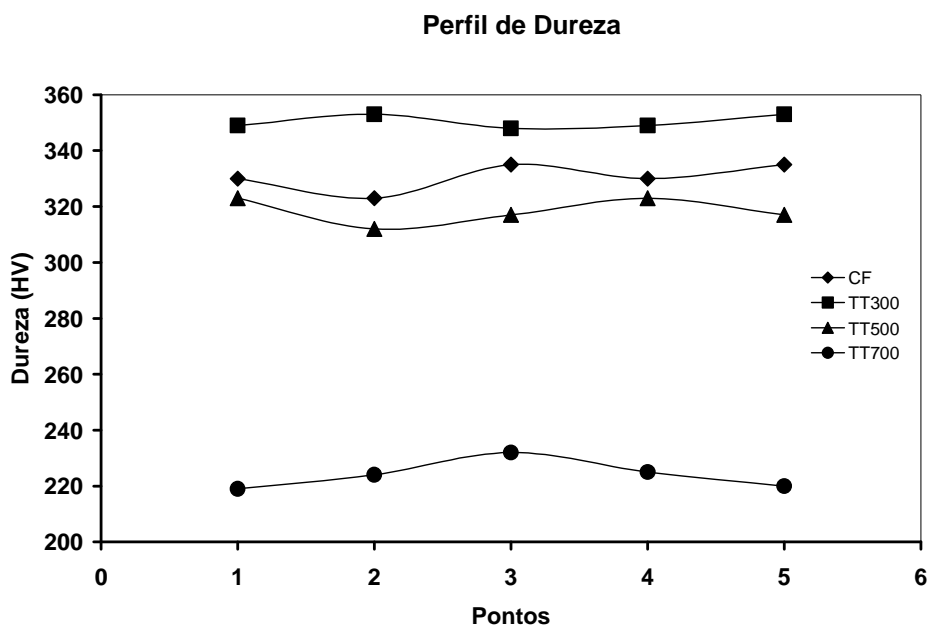


Figura 5.10. Gráfico de perfil de dureza dos fios de Ni-Ti.

A Figura 5.11 mostra um gráfico da dureza média por temperatura de tratamento térmico, pela curva do gráfico nota-se o endurecimento secundário por recristalização na amostra TT300.

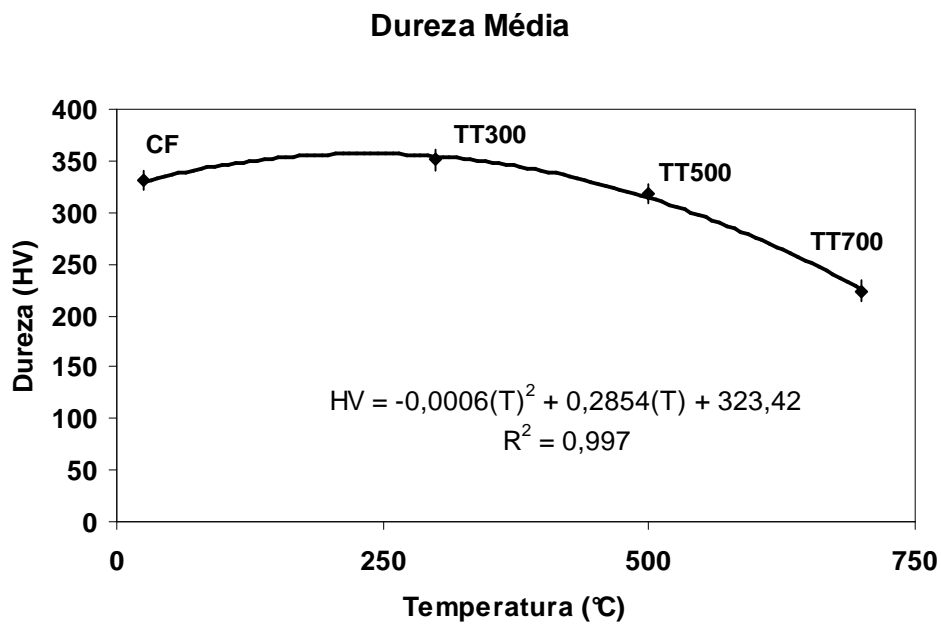


Figura 5.11. Gráfico de dureza média por temperatura de tratamento térmico.

A partir do gráfico de dureza média, se obteve a Equação 5.1:

$$HV: - 0,0006.T^2 + 0,2854.T + 323,42 \quad (5.1)$$

Esta equação permite estimar uma dureza média do fio para temperaturas de tratamento diferentes.

### 5.5. Verificação do Efeito de Memória de Forma (E.M.F.)

Neste item será discutido a recuperação do efeito de memória de forma obtido através de ensaio manual qualitativo nas amostras de fio comercial e tratadas termicamente.

Na preparação das amostras para o ensaio de verificação do efeito de memória de forma, se observou uma maior facilidade no dobramento das amostras tratadas termicamente em relação a amostra CF, quanto maior a temperatura de tratamento térmico mais facilidade no dobramento das mesmas. As amostras dobradas foram aquecidas a 100°C e 200°C em atmosfera de argônio.

Tabela 5.3. Medidas dos ângulos antes e após recuperação angular.

| Amostras | Ângulo de dobramento inicial (graus) |      | Ângulo recuperação (graus) |       | Razão entre ângulos (%) |       |
|----------|--------------------------------------|------|----------------------------|-------|-------------------------|-------|
|          | A100                                 | A200 | 100°C                      | 200°C | 100°C                   | 200°C |
| CF       | 30                                   | 33   | 33                         | 45    | 10                      | 36    |
| TT300    | 39                                   | 37   | 50                         | 52    | 28                      | 40    |
| TT500    | 34                                   | 39   | 50                         | 58    | 47                      | 48    |
| TT700    | 29                                   | 30   | 32                         | 33    | 10                      | 10    |

A Tabela 5.3 mostra os ângulos medidos após dobramentos nas amostras e os ângulos medidos após recuperação do efeito de memória de forma. A razão entre o ângulo de recuperação e o ângulo inicial são obtidos a porcentagem de recuperação angular. A recuperação angular da amostra CF foi calculada e teve como resultado 10% a temperatura de 100°C. Se observa que a recuperação a essa

temperatura foi insatisfatória se compararmos com a recuperação a 200°C que chegou a 36%, conforme Figura 5.12.

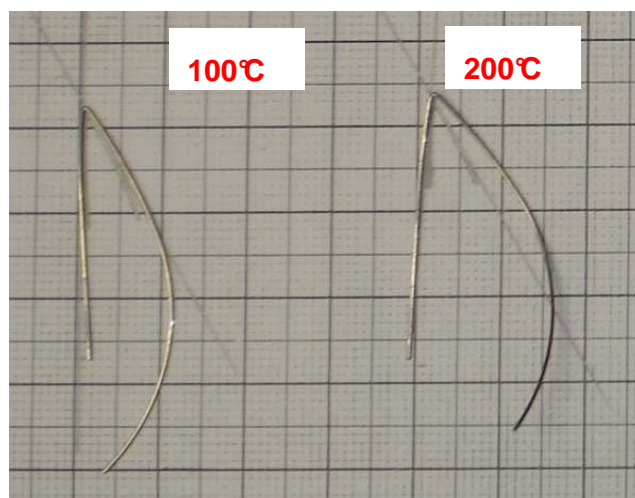


Figura 5.12. Amostras CF nas recuperações a 100°C e 200°C.

Na Figura 5.13 são mostradas as amostras TT300, a 100°C onde o resultado da recuperação foi de 28% e a 200°C a recuperação o teve um aumento chegando a 40%.

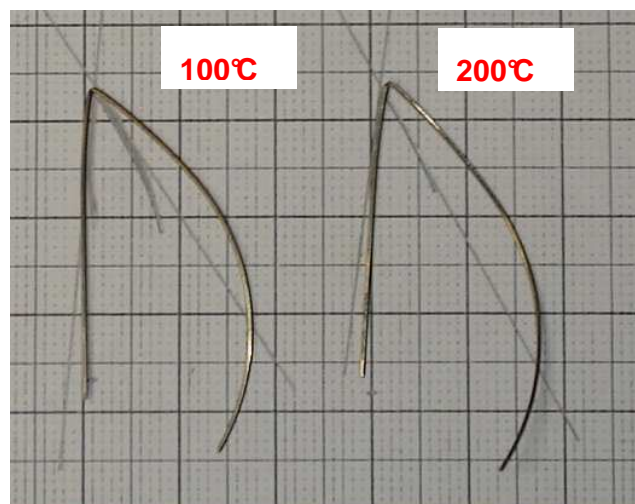


Figura 5.13. Amostras TT300 nas recuperações a 100°C e 200°C.

Comparando a amostra TT300 com a amostra CF, os resultados nas duas temperaturas de recuperação foram satisfatórios havendo um aumento significativo em relação a CF.

Para a recuperação angular a 100°C da amostra TT500 , o resultado chegou a 47% e a 200°C foi bem próximo, chegando a 48% de recuperação angular ilustrado na Figura 5.14.

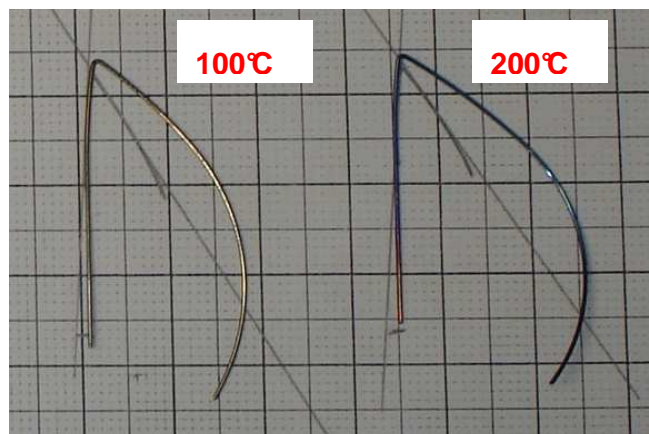


Figura 5.14. Amostras TT500 nas recuperações a 100°C e 200°C.

Na Figura 5.15 observa-se a recuperação angular das amostras TT700 nas duas temperaturas, a recuperação foi de 10%.

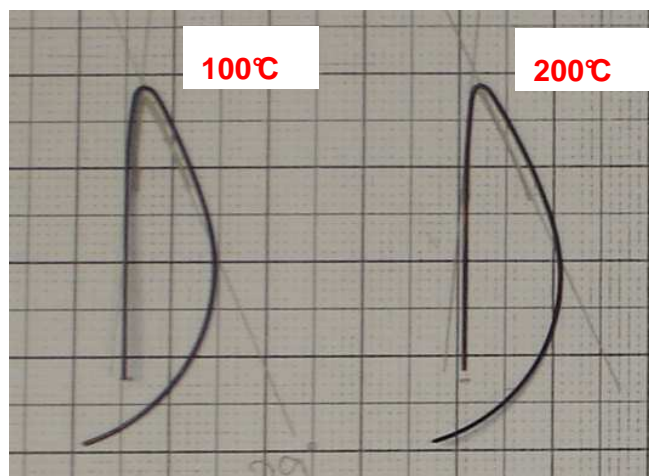


Figura 5.15. Amostras TT700 nas recuperações a 100°C e 200°C.

Em comparação com as outras três amostras, os resultados da recuperação angular foram insatisfatórios.

Provavelmente a microestrutura da amostra TT700 contendo uma estrutura totalmente austenítica necessita de uma maior energia para haver alguma mudança de transformação na estrutura da mesma para aumentar a recuperação angular desta amostra.

A Figura 5.16 mostra um gráfico de recuperação angular por temperatura de tratamento térmico para as amostras com recuperação angular a 100°C. A partir dos valores obtidos foi possível se obter uma equação estimada para se calcular a recuperação angular de um fio a 100°C para uma faixa de temperatura de tratamento térmico.

Na Figura 5.17 o mesmo gráfico é mostrado, mas para a recuperação angular a 200°C. Também foi obtida através do gráfico uma equação estimada para estabelecer valores de recuperações angulares para temperaturas diferentes de tratamento térmico.

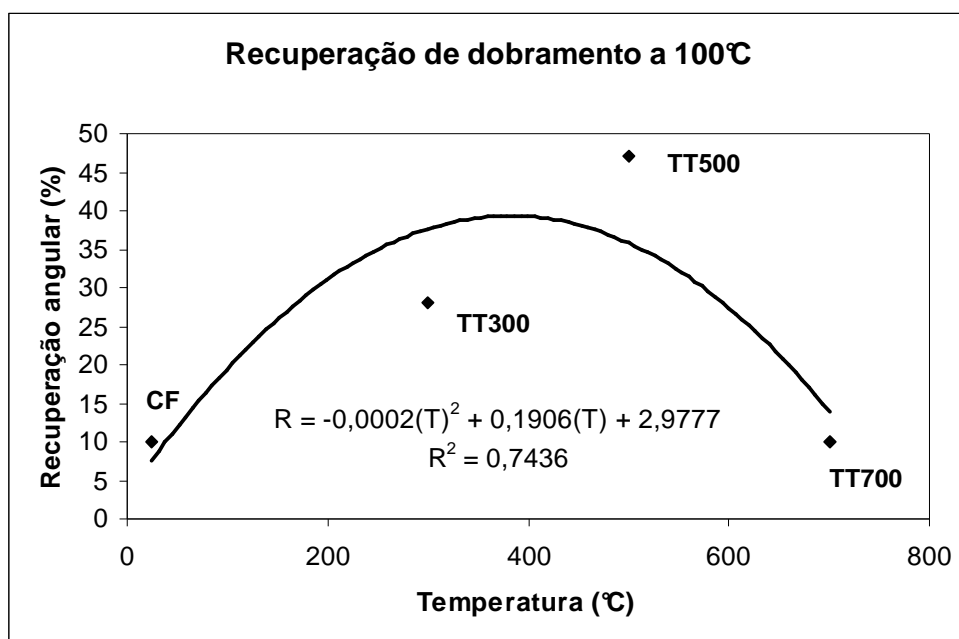


Figura 5.16. Gráfico de recuperação de dobramento a 100°C.

A partir do gráfico de recuperação a 100°C foi obtida a Equação 5.2:

$$R = -0,0002.T^2 + 0,1906.T + 2,9777 \quad (5.2)$$

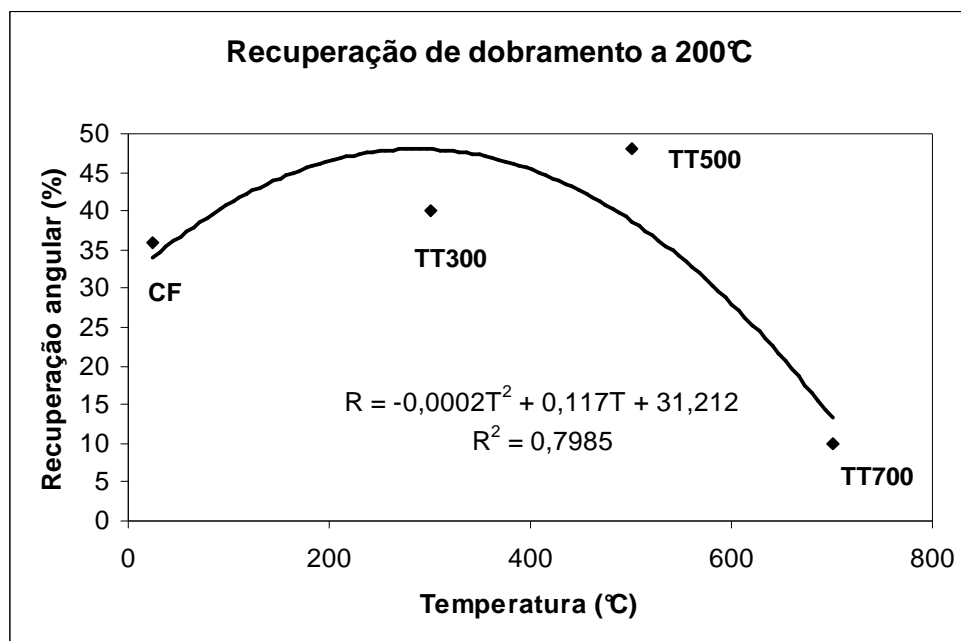


Figura 5.17. Gráfico de recuperação de dobramento a 200°C.

A Equação 5.3 foi obtida do gráfico de recuperação a 200°C:

$$R = -0,0002.T^2 + 0,117.T + 31,212 \quad (5.3)$$

A escolha para a utilização de uma curva quadrática foi em função do comportamento físico do material, que quanto mais alta a temperatura de tratamento térmico a recuperação tende a diminuir.

Com as informações obtidas com a verificação do efeito de memória de forma e relacionando com a estrutura e dureza dos fios de Ni-Ti, a amostra que melhor se adequou aos objetivos do trabalho foi à amostra TT500, onde se aumentou a maleabilidade e trabalhabilidade sem perder as principais e importantes propriedades características do fio em estudo.



## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos experimentalmente decorrentes deste trabalho, e suas comparações com dados da literatura técnica permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

As microestruturas das amostras CF, TT300 e TT500, observadas na microscopia óptica, mostraram uma matriz predominantemente martensítica a temperatura ambiente (25°C), já a amostra TT700 se observou uma matriz predominante austenítica com pequenas colônias de agulhas de martensita. A amostra CF mostrou na superfície regiões da fase martensítica mais refinada e orientada provavelmente devido ao processo de conformação mecânica que ela sofreu. A amostra TT300, apresentou uma estrutura martensítica, mas em sua superfície notou-se um aumento da martensita refinada e orientada onde provavelmente sofreu uma recristalização de sua estrutura. Na amostra TT500, se notou que a estrutura martensítica já estava mais grosseira e desorientada em relação às amostras CF e TT300, havendo também uma diminuição da martensita refinada na superfície. Já a amostra TT700 se mostrou predominantemente austenítica com algumas agulhas de martensita dispersas na matriz.

Na recuperação do efeito de memória de forma das amostras, foi observado que para as duas temperaturas de recuperação, as amostras CF e TT300 obtiveram melhores resultados na temperatura de 200°C. A amostra TT500 mostrou que nas duas temperaturas de recuperação os resultados foram muito próximos e mais satisfatórios que as amostras CF e TT300. Os resultados da amostra TT700 foram insatisfatórios nas duas temperaturas de recuperação, sendo provável que pela estrutura predominante austenítica, as amostras necessitem de um maior fornecimento de energia para haver uma melhor recuperação.

Para realização deste trabalho a condição que mais se adequou aos objetivos relacionando microestrutura, dureza, maleabilidade e recuperação de forma foi da amostra tratada termicamente a 500°C (TT500).

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

### 1. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Determinar as temperaturas de transformações de fases nas amostras;

### 2. Micro Difração de Raios-X (MDRX)

Facilitar o ensaio devido às pequenas dimensões do fio e realizar nas amostras antes e após tratamentos térmicos;

### 3. Ensaio de Tração

Determinação de propriedades mecânicas como: tensão de escoamento, tensão de ruptura, etc;

### 4. Tratamentos Térmicos e de Recuperação

Variar a manutenção de tempos diferentes para as mesmas temperaturas de tratamentos e também para a recuperação do efeito de memória de forma;

### 5. Corrosão e Biocompatibilidade

Realizar testes para verificar corrosão e biocompatibilidade para se adequar ao meio bucal a fim de colocar em prática o trabalho executado;

## 6. E.M.F.

Construção de um dispositivo que consiga instrumentar de forma qualitativa uma deformação e sua recuperação de forma das amostras após uma corrente aplicada correlacionada a uma temperatura.

Dispositivo instrumentado para verificação do efeito de memória de forma

- Controle e instrumentação da deformação aplicada na amostra, com a determinação da força aplicada na deformação e o tamanho da deformação;
- Controle e instrumentação de uma corrente elétrica relacionada a temperatura;
- Controle e instrumentação para determinação da quantidade de recuperação das amostras.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM HANDBOOK. **Metallography and microstructures**. ASM, Vol.9, 1985.

ASM HANDBOOK. **Properties and selection: nonferrous alloys and special – Purpose Materials**. ASM., Vol.2, 1985.

ASTM E 3–95, **Practice for preparation of metallographic specimens**, ASTM International, PA, United States, 1980.

ASTM E 6-94, **Methods of mechanical testing**, **astm international**, PA, United States, 1994.

ASTM E 7-80, **Terminology relating metallographic**, ASTM International, PA, United States, 1980.

ASTM E 8M-97, **Tension testing of metallic materials [metric]**, ASTM International, PA, United States, 1997.

ASTM E 9M-89, **Compression testing of metallics materials at room temperature**, ASTM International, PA, United States, 1989.

ASTM E 82-03, **Vickers hardness of metallic materials**, ASTM International, PA, United States, 2003.

ASTM E 384-08, **Microindentation hardness of materials**, ASTM International, PA, United States, 2008.

ASTM E 407-95, **Practice for microetching metals and alloys**, ASTM International, PA, United States, 1995.

ASTM E 112-96, **Determining average grain size**, ASTM International, PA, United States, 1996.

ASTM E 1382-04, **Determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis**, ASTM International, PA, United States, 2004.

- BRAM, M.; Ahmad-Khanlou, A.; Heckmann, A.; Fuchs, B.; Buchkremer, H. e Stöver, D., Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloys parts. **Materials Science and Engineering**, v.A337, p.254-263, 2002.
- CALLISTER, W. D. Jr., **Materials science and engineering - an introduction**. J. Wiley and Sons, Inc. New York, 1994.
- CHIAVERINNI, V., **Metalurgia do pó: técnica e produtos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia de Materiais, p.326, 2001.
- CHIKKAMARANAHALI, S.; Vallence, R. R., Khan, A. Precision instrument for characterizing shape memory alloy wires in bias spring actuation. **Review of Scientific Instruments**. V. 76, pp.0651051-0651055, 2005.
- DUERIG, T. W.; Melton, K. N.; Stöckel, D.; Wayman, C. M. **Engineering aspects of shape memory alloys**. London: Butterworth-Heinemann, 499p, 1990.
- DUERIG, T.; Pelton, A.; Stöckel, D.; an overview of Nitinol medical applications. **Materials Science and Engineering**. V. A273-275, pp.149-160, 1999.
- ENAMI, K., Nagasawa, A. e Nenno, S. Reversible shape memory effect in Fe-base alloys, **Scripta Metallurgica**, 9, 941-948, 1975.
- FAN, G., Chen, W., Yang, S., Zhu, J., Ren, X. e Otsuka, K., Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys, **Acta Materialia**, 52, p.4351–4362, 2004.
- FERNANDES, F. M. B., **Ligas com memória de forma**. Departamento de Ciências dos materiais – CENIMAT. Universidade de Nova Lisboa. 2003.
- FUNAKUBO, H. **Shape Memory Alloys**. New York: Gordon & Bleach, 1987.
- GEROLDO, A. C. B., **Caracterização do efeito de memória de forma de fios de ligas Ni-Ti empregados em aparelhos ortodônticos**. 2007. 76p. Trabalho de Conclusão (Graduação em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.
- GEROLDO, A. C. B., Nunura, C. R. N. e Santos, C. A. Estudo e caracterização de fios de ligas Ni-Ti empregados em aparelhos ortodônticos. **Anais de Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, Porto de Galinhas - PE: 18° CBECIMAT, 2008.
- GOUVÊA, C. A., Itman, A., Cruvinel, L. B., Macedo, D. T. e Casteletti, L. C., Caracterização mecânica de fios ortodônticos de Nitinol. **Anais de Congresso**

**Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, Foz do Iguaçu - PR: 17° CBECIMAT, 2006, p. 4355-4363.

GREINER, C.; Oppenheimer, S. M. e Dunand, D. C., High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties, **Acta Materialia**, v.I, p.705-716, 2005.

GURGEL, J. A., Ramos, A. L. e Leer, S. D., Fios ortodônticos, **R Dental Press Ortodon Ortop Facial**, Maringá-PR, v.6, nº4, p.103-114, 2001.

IJIMA, M., Brantley, W. A., Guo, W. H., Clark, W. A. T., Yuasa, T. and Mizoguchi, I. X-ray diffraction study of low-temperature phase transformations in nickel–titanium orthodontic wires. **Dental Materials**. V. 24, pp.1454-1460, 2008.

LOCCI, A. M.; Orrù, R.; Cao, G. e Munir, Z. A., Field-actived pressure-assited synthesis of NiTi. **Intermetallics**, v.11, p.555-571, 2003.

MCNEESE, M. D; Lagoudas, D. C.; Pollock, T. C. Processing of Ni-Ti from elemental powders by hot isostatic pressing. **Materials Science and Engineering**. V. A280, pp.334- 348, 2000.

MICHELON, M. D., **Estudo para obtenção de fios de NiTi através de metalurgia do pó**. Porto Alegre. 2006. 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

MIURA, F., Mogi, M., Ohura, Y. e Hamanaka, H., The super-elastic property of the japonese Ni-Ti alloy wire for use in orthodontics. **Am J Orthod Dentofacial Orthop**, St. Louis, v.90, nº1, p.1-10, 1986.

MÜLLER, K. Extrusion of nickel- titanium alloys Nitinol to hollow shapes. **Journal of Materials Processing Technology**. V. 111, pp.122-126, 2001.

NYBERG, E.; Miller, M; Simmons, K; Weil, K. S. Microstructure and mechanical properties of titanium components fabricated by a new powder injection molding technique. **Materials Science and Engineering**. V. C25, pp.336 342, 2005.

OTUBO, J., **Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização**. Campinas. 1996. 212p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

OTUBO, J., Cruz, L. A. F., Neto, C. M., Rigo, O. D. e Mei, P. R., Produção e caracterização de lingote da liga Ni-Ti com efeito de memória de forma, **Instituto Tecnológico de Aeronáutica**, 2005.

OTSUKA, K.; Ren, X. Recent developments in the research of shape memory alloys. **Intermetallics**. V. 7, pp.511-528, 1999.

OTSUKA, K. e Ren, X., Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 511-678, 2005.

PADILHA, A., Siciliano, F., **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia de Materiais, 2º Edição, 1996.

PHILLIP, Skinner, Ligas de metais básicos e ligas de ouro trabalhadas mecanicamente. In: **Materiais dentários**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. cap.28, p.310-318, 2000.

PONCET, P. P., **Nitinol medical device design considerations**. Disponível em [http://www.momry.com/technology/pdfs/niti\\_device.pdf](http://www.momry.com/technology/pdfs/niti_device.pdf), 2005. Acesso em 15 de janeiro de 2008.

RYHÄNEN, J. **Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory alloy**. Oulu, 118p. Dissertação de mestrado – Faculty of Medicine, Department of Surgery of Oulu University, 1999.

SATO, A., Chishima, E., Soma, K. e Mori, T., Shape memory effect in  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$  transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals, **Acta Metallurgica**, v.30, p.1177-1183, 1982.

SATO, A., Yamaji, Y. e Mori, T., Physical properties controlling shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys, **Acta Metallurgica**, v.34, p.287-294, 1986.

SATO, A., Shape memory and physical properties to Fe-Mn-Si alloys, **Proceeding of the MRS International Meeting on Advanced Materials – Shape Memory Materials**, May 31-June 3, Sunshine City, Ikebukuro, Tokyo, Japan, v.9, p.431-445, 1988.

SCHÜLLER, E.; Bram, M.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D. Phase transformation temperatures for Ni-Ti alloys prepared by powder metallurgical processes. **Materials Science and Engineering**. V. A378, pp.165-169, 2004.

SHAW, J. S.; Kyriakides, S. Thermomechanical aspects of NiTi. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**. V. 48, pp.1243-1281, 1995.



SHIMING, T., Jinhai, L. e Shiwei, Y.; Influence of grain size on shape memory effect of polycrystalline Fe-Mn-Si alloys. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v.25, p.2613-2615, 1991.

UCHIL, J.; Mohanchandra, K. P.; Mahesh, K. K.; Kumara, K. G. **Thermal and electrical characterization of R-phase dependence on heat-treat temperature in Nitinol. Physica B.** v. 253, pp.83-89, 1998.

VARGAS, A. L. M., **Deposição e caracterização de revestimentos de Ni-Ti e Ni-Ti/Nb para aplicações biomédicas**, 2007. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

WASILEVSKI, R. J., On the nature of the martensite transformation. **Metallurgical Transactions**, v.6A, p.1405-1418, 1975.

WAYMAN, C. M., Phase transformations, nondiffusive, **Physical Metallurgy**, editores: R. W. Cahn e P. Haasen, North-Holland Physics Publishing, Parte II, cap.15, 1983.

WU, S. K.; Lin, H. C. Recent development of Ni-Ti based shape memory alloys in twain. *Materials Chemistry and Physics*. pp.81-92, 2000.

WU, M. H., Fabrication of nitinol materials and components. in: shape memory and superelastic technologies. **Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies**. Kunming: 2001.

ZHANG, N.; Khosrovabadi, P. B.; lindenhovius, J. H. e Kolster, B. H., TiNi Shape Memory Alloys prepared by normal sintering. **Materials Science and Engineering**, v.A150, p.263-270, 1

