

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“Avaliação comparativa das características estruturais e mecânicas de
fios ortodônticos de NiTi e de suas propriedades funcionais”**

Autor: Allan Souza Portes

Orientador: Professor Vicente Tadeu Lopes Buono
Co-orientadora: Ana Cristina Rodrigues Antunes de Souza

Maio – 2017

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE FIOS ORTODÔNTICOS DE NITI E DE SUAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS

Allan Souza Portes

Dissertação submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas.

Aprovada em 22 de maio de 2017

Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono, Dr. (Escola de Engenharia - UFMG)
Orientador

Prof.^a Ana Cristina Rodrigues Antunes de Souza
Co-Orientadora, Dr.^a (Centro Universitário Newton Paiva)

Prof.^a Ana Cecília Diniz Viana, Dr.^a (FO-UFMG)

Prof.^a Isabella Faria da Cunha Peixoto, Dr.^a (UFMG)

P849a

Portes, Allan Souza.

Avaliação comparativa das características estruturais e mecânicas de fios ortodônticos de NiTi e de suas propriedades funcionais [manuscrito] / Allan Souza Portes. - 2017.
xiv, 76 f., enc.: il.

Orientador: Vicente Tadeu Lopes Bueno.

Coorientadora: Ana Cristina Rodrigues Antunes de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexo: f. 72.

Bibliografia: f. 73-76.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Efeito da memória de forma - Teses. 4. Elasticidade - Teses. 5. Fios ortodônticos - Teses. 6. Ligas de níquel-titânio - Teses. I. Bueno, Vicente Tadeu Lopes. II. Souza, Ana Cristina Rodrigues Antunes de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 620(043)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Vicente Tadeu Lopes Buono, pela receptividade e acolhimento inimaginável, pela imensa paciência e boa vontade, pelos ensinamentos transmitidos de forma tão clara e compreensiva, pela amizade.

À professora Ana Cristina, pela atenção, pelas boas ideias em relação ao trabalho, pelos conhecimentos e esclarecimentos passados, e disponibilidade imediata em me ajudar.

Ao Pedro Damas, agradeço imensamente pelos esclarecimentos das dúvidas mais banais, pela realização dos ensaios e pela imensurável ajuda na interpretação dos resultados, sem você seria impossível a realização deste trabalho. Muito obrigado.

A Bebel pela amizade, carinho e pelo excelente convívio no laboratório.

À minha esposa, Cristina, pelo incentivo e paciência durante todos esses anos.

“Ele ensinô qui nois vivesse a vida aqui só
pru passa, nois intonce invitasse o mau
dissejo e o coração, nois prufiasse pra sê
branco inda mais puro qui o capucho do
algodão, qui num juntasse dividisse nem
negasse a quem pidisse nosso amô o nosso
bem nossos terém nosso perdão, só assim
nois vê a face ogusta do qui habita os alto
céus, o Piedoso o Manso o Justo o Fiel e
cumpassivo Siô de mortos e vivos Nosso
Pai e Nosso Deus”

(Elomar Figueira Mello)

SUMÁRIO

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Notações	xiv
Resumo	xv
Abstract	xvi
Capítulo 1: Introdução	01
Capítulo 2: Objetivos	03
2.1- Objetivos Gerais	03
2.2 – Objetivos Específicos	03
Capítulo 3: Revisão bibliográfica	04
3.1- Ligas com memória de forma	04
3.1.1- As ligas NiTi	06
3.1.2- Transformação martensítica em ligas NiTi	08
3.2 – O sistema NiTi	26
3.2.1 - Comportamento termomecânico das ligas NiTi	26
3.2.2 - Influência da temperatura na transformação reversa	27
3.2.3 - Curvas tensão-deformação das ligas NiTi	30
3.2.4 –Influência da deformação na temperatura de transformação	35
3.2.5 - Tratamentos térmicos e mecânicos	36
3.2.6 - Ligas ternárias NiTiCu	37
3.2.7 – Efeito memória de forma e superelasticidade	39
3.3 – As ligas NiTi em ortodontia	40
3.3.1 – Utilização das ligas NiTi	40
Capítulo 4: Metodologia	43
4.1 – Materiais	43

4.2 – Caracterização dos fios ortodônticos	47
4.2.1 – Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	47
4.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
4.2.3 – Difração de raios X (DRX)	48
4.2.4 – Dobramento de três pontos	49
4.2.5 – Ensaio de tração	50
Capítulo 5: Resultados e discussão	51
5.1 – Caracterização dos materiais	51
5.1.1 – Composição química	51
5.1.2 – Aspectos morfológicos da superfície	52
5.1.3 – Fases presentes	63
5.2 – Propriedades mecânicas dos fios	65
5.2.1 – Dobramento em três pontos	65
5.2.2 – Propriedades em tração	68
Capítulo 6: Conclusões	70
Referências bibliográficas	72

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 - Estrutura tridimensional da austenita e martensita. 08
- Figura 3.2 - A) Quatro variantes martensíticas podem crescer de cada plano passando através de uma face diagonal. B) Seis planos equivalentes passam através das faces diagonais. Assim um total de $6 \times 2 \times 2 = 24$ diferentes variantes podem crescer 09
- Figura 3.3 - Austenita de super-reticulado D03 e sua correspondente martensita termo elástica de empilhamento 18R. a,b,c: dimensões do super reticulado. i_1' , i_2' , i_3' : eixos ortogonais do sistema cristalino. 10
- Figura 3.4 - Ilustração simplificada bidimensional da transformação martensítica. A e B representam variantes de martensita com a mesma estrutura, mas com orientações diferentes. O restante corresponde a fase parente ou austenítica. 11
- Figura 3.5 - Representação esquemática dos tipos de deformação invariante de rede que ocorrem na transformação martensítica: (a) mudança de forma na transformação martensítica; (b) acomodação de deformação por escorregamento; (c) acomodação de deformação por maclação. 12
- Figura 3.6 - Representação esquemática de um contorno de macla. 13
- Figura 3.7 - Representação esquemática dos processos decorrentes da aplicação de tensão na estrutura martensítica: (a) estado não deformado; (b) acomodação de maclas e formação de maclas compostas; (c) reorientação da martensita; (d) reorientação adicional e demaclação da martensita; (e) processo de demaclação; (f) geração de deslocamentos pela deformação. 14

Figura 3.8 - Representação esquemática da relação entre as redes CFC e CCC, em que se observa que a estrutura CCC não é coerente com a CFC, mas pode-se obter a coerência girando o plano da rede CCC	15
Figura 3.9 - Temperaturas de início e fim da transformação martensítica e reversa.	16
Figura 3.10 - Representação esquemática da TM induzida por tensão.	17
Figura 3.11 - Relação entre tensão crítica para a formação da martensita, tensão crítica para o escorregamento da austenita e temperatura.	18
Figura 3.12 - Diagrama de fases NiTi.	19
Figura 3.13 - Diagrama tempo-temperatura-transformação de uma liga Ti-52at%Ni	20
Figura 3.14 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos efeitos do envelhecimento de ligas NiTi ricas em Ni com memória de forma. É importante notar que ocorre precipitação de partículas nas proximidades do contorno de grão.	21
Figura 3.15 - Distorção do reticulado da fase β , devido à presença de Ti_3Ni_4	22
Figura 3.16 - Microscopia eletrônica evidenciando a nucleação da fase R.	24
Figura 3.17 - Eletromicrografia dos precipitados Ti_3Ni_4 .	25
Figura 3.18 - Representação dos Mecanismos do Efeito de Martensita Reorientada.	29

- Figura 3.19 - Dependência do alongamento residual relativo com a temperatura (a), e dependência da tensão crítica para formação da martensita com a temperatura (b). 31
- Figura 3.20 - Curva tensão-deformação de uma liga NiTi austenítica. 32
- Figura 3.21 - Curva tensão-deformação de uma liga NiTi martensítica. 33
- Figura 3.22 - Curvas DSC de uma liga NiTi, recozida por 30 minutos por 500°C (a) 600°C (b). 38
- Figura 3.23 - Comparação da rigidez de diferentes fios ortodônticos com a mesma geometria de secção transversal 42
- Figura 4.1 – Fio ortodôntico termo-ativado Titanol Low Force - Forestadent, Pforzheim, Germany. 44
- Figura 4.2 - Fio ortodôntico superelástico Titanol Superelástico - Forestadent, Pforzheim, Germany. 44
- Figura 4.3 - Fio ortodôntico termo-ativado Therma-Ti Lite American Orthodontics, Sheboygan, WI, USA. 45
- Figura 4.4- Fio ortodôntico Superlastic titanium memory - American Orthodontics, Sheboygan, WI, USA. 45
- Figura 4.5 – Fio ortodôntico termo-ativado Nitinol Heat-Activated, 3M Unitek, Monrovia, CA, USA. 46

Figura 4.6 – Fio ortodôntico superelástico – Titanol superelastic, 3M Unitek. 46

Figura 4.7 – Microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Inspect S50. 47

Figura 4.8 - Difratorômetro de raios-X. Panalytical Empyrean, operando a 40kV e 40mA. 48

Figura 4.9 - Máquina de dobramento AN8032, Analógica Instrumentação e Controle. 49

Figura 4.10 - Detalhes da montagem do ensaio de dobramento em três pontos. 49

Figura 4.11- Máquina de tração Instron 5582. 50

Figura 5.1 – Superfície dos fios SE e TA da 3M de 0,016” de diâmetro. a) 3M SE 16 - 500X; b) 3M SE 16 - 2000X; c) 3M TA 16 – 500X; d) 3M TA 16 - 2000X. 54

Figura 5.2 – Superfície dos fios SE e TA da American Orthodontics de 0,016” de diâmetro. a) AO SE 16-5000X; b) AO SE 16-2000X; c) AO TA 16- 500X; d) AO TA 16- 2000X. 55

Figura 5.3 – Superfície dos fios SE e TA da Forestadent de 0,016” de diâmetro. 56

Figura 5.4 - Superfície dos fios SE e TA da 3M de 0,018” de diâmetro. a) 3M SE 18 – 500X; b) 3M SE 18 – 2000X; c) 3M TA 18 – 500X; d) 3M TA 18 – 2000X. 57

- Figura 5.5 - Superfície dos fios SE e TA da American Orthodontics de 0,018” de diâmetro. a) AO SE 18 – 500X; b) AO SE 18 – 2000X; c) AO TA 18 – 500X; d) AO TA 18 – 2000X. 58
- Figura 5.6 - Superfície dos fios SE e TA da Forestadent de 0,018” de diâmetro. a) FD SE 18 – 500X; b) FD SE 18 – 2000X; c) FD TA – 500X; d) FD TA – 2000X. 59
- Figura 5.7 - Fio termo-ativado Forestadent de 0.016”. Aumento 8000x. 60
- Figura 5.8 - Espectro de EDS das partículas brancas na superfície do fio termo-ativado Forestadent de 0.016”. 61
- Figura 5.9 - Espectro de EDS das partículas brancas na superfície do fio superelástico American Orthodontics de 0.016”. 62
- Figura 5.10 - Difratoograma dos fios SE 0.016” de diâmetro 63
- Figura 5.11 - Difratoograma dos fios TA de 0.016” de diâmetro 64
- Figura 5.12 - Difratoograma dos fios SE de 0.018” de diâmetro 64
- Figura 5.13 – Difratoograma dos fios TA de 0.018” de diâmetro 65
- Figura 5.14 – Curva de dobramento dos fios SE 66
- Figura 5.15 - Curva de dobramento dos fios TA 67
- Figura 5.16 - Curvas de carga e descarga em tração dos fios estudados 69

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1 - Principais ligas com efeito memória de forma.	5
Tabela IV. 1 – Nomenclatura adotada para os fios ortodônticos avaliados	43
Tabela V.1 - Valores médios de Ni e Ti para os fios superelásticos	51
Tabela V.2 - Valores médios de Ni e Ti para fios termoativados	52

LISTA DE NOTAÇÕES

ε	Deformação.
A_f	Temperatura de final de transformação austenítica.
A_s	Temperatura de início de transformação austenítica.
A-NiTi	Níquel-titânio ativo.
B19	Fase martensítica ortorrômbica.
B19'	Fase martensítica monoclinica.
B2	Fase austenítica.
DRX	Difração de raios-X.
DSC	Calorimetria exploratória diferencial.
EDS	Espectroscopia por dispersão em energia.
EMF	Efeito memória de forma.
e_o	Alongamento residual.
e_o/e_{max}	Alongamento residual relativo.
LMF	Ligas com memória de forma.
M_d	Temperatura máxima para formar a martensita induzida por tensão.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
M_f	Temperatura de final de transformação martensítica.
M_s	Temperatura martensítica inicial.
MIT	Martensita induzida por tensão.
M-NiTi	Níquel-titânio estável ou martensítico.
R	Fase R.
R_f	Temperatura de final de transformação da fase R.
R_s	Temperatura de inicial de transformação da fase R.
SE	Superelasticidade.
T_d	Temperatura de deformação TM Transformação martensítica.
TTR	Temperatura em que o fio se torna totalmente austenítico.
B	Fase austenítica.
σ_A	Tensão necessária para induzir a transformação reversa.
σ_M	Tensão necessária para induzir a transformação martensítica.
σ_s	Tensão de escorregamento.

RESUMO

Este trabalho avaliou e comparou as propriedades mecânicas e estruturais de três diferentes marcas de fios ortodônticos de NiTi superelásticos (SE) e termoativados (TA) de secção transversal circular e de diferentes calibres (0,016” e 0,018”) através da caracterização estrutural para avaliar a topografia superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV), composição química elementar por espectroscopia por difração de raios X (MEV/EDS) e fases presentes à temperatura ambiente por difração de raios X (DRX), além da avaliação das propriedades mecânicas através de testes de tração e de dobramento em três pontos. Todos os ensaios foram feitos com fios como recebidos do fabricante. Os espectros de DRX permitiram a identificação apenas da austenita, fase β em todos os fios analisados. Tanto a fase B19’ quanto a fase R, não estavam presentes em nenhum dos fios analisados. A caracterização dos fios mostrou que estes eram compostos por Ni e Ti em proporções equiatômicas. Os fios Forestadent apresentaram o melhor acabamento superficial, já os fios da American Orthodontics e 3M apresentaram superfícies rugosas com estrias longitudinais. Os fios superelásticos da 3M mostraram-se menos flexíveis do que os demais fios SE. As tensões de patamar superelásticos foram superiores nos fios SE da 3M. A maior força de restauração foi a dos fios 3M SE. Os fios American Orthodontics TA foram os fios que apresentaram menor tensão de reorientação e devem gerar forças de menor intensidade durante o uso clínico.

Palavras-chave: Fios ortodônticos, superelasticidade, efeito memória de forma.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate and compare the mechanical and structural properties of three different brands of NiTi orthodontic wires. The sample comprised of three superelastic (SE) and three thermoactivated (TA) rounded wires (.016" and .018") of different sizes evaluating surface topography by scanning electron microscopy (SEM), elemental chemical composition by X ray diffraction spectroscopy (SEM/EDS) and present phases at room temperature by X ray diffraction (XRD), besides the evaluation of the mechanical properties through tensile and three point bending tests. All the tests were made with wires as received from the manufacturer. The XRD spectra allowed the identification of only the austenite, β phase in all analyzed wires. Both B19' phase and R phase were not present in any of the samples analyzed. The wires' characterization showed Ni and Ti in equal proportions. Forestadent wires presented the best finish surface, whilst all 3M and American Orthodontics wires presented roughness and longitudinal lines in the surface. The 3M superelastic wires showed less deflection if compared to the other SE wires. 3M SE wires revealed the largest unloading force. The American Orthodontics wires presented lower stress reorientation and should deliver lower intensity of forces during clinical use.

Key words: Orthodontic wires, superelasticity, shape memory effect.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Os fios ortodônticos são dispositivos utilizados para correções dentárias que geram forças capazes de movimentar os dentes através do apoio adequado dos mesmos nas canaletas dos bráquetes. Os fios, juntamente com os bráquetes, são dispositivos que promovem a movimentação dentária e o consequente alinhamento e nivelamento dos dentes. Essa mecânica é baseada no princípio da acumulação de energia elástica e sua transformação em trabalho mecânico, por meio da movimentação dos dentes. Os fios são inseridos nas canaletas dos bráquetes, que são dispositivos metálicos, cerâmicos ou plásticos colados no esmalte dental.

Desde quando os primeiros profissionais vislumbraram a possibilidade de promover a movimentação dentária até os dias de hoje, várias ligas foram utilizadas na confecção dos fios ortodônticos. Atualmente as principais ligas utilizadas nos tratamentos ortodônticos são: aço inoxidável, beta-titânio (TMA) e níquel-titânio (NiTi). O aço inoxidável foi introduzido na Ortodontia no início da década de 30, chegando ao Brasil no final da década de 40. Esse material é de suma importância para o ortodontista, podendo ser usado tanto no início como no final do tratamento, sendo que seu uso no início pode ser feito através da sua forma multifilamentar, a qual apresenta uma ótima flexibilidade. As ligas NiTi, apesar de terem sido desenvolvida na década de 60, somente em 1972 foram produzidas para uso clínico em ortodontia. A partir de então, houve um melhoramento dessas ligas em decorrência da evolução tecnológica surgindo no mercado algumas variações, como por exemplo, as ligas superelásticas e as termoativadas.

O advento de novas tecnologias relacionadas às ligas utilizadas em ortodontia acarretou em uma mudança no conceito de tratamento ortodôntico, uma vez que possibilitou uma redução no tempo de tratamento, no número e na duração das consultas, além da redução nos efeitos colaterais gerados durante o tratamento convencional. Isso só foi possível com o desenvolvimento de ligas que possuem excelente biocompatibilidade, que suportam grandes deflexões sem se deformarem permanentemente e conseguem liberar forças quase constantes no retorno a sua forma original.

As ligas níquel-titânio são exemplos dessa nova tecnologia e possibilitaram toda uma mudança na sequência de arcos durante o tratamento ortodôntico. Essas ligas apresentam dois comportamentos típicos: a superelasticidade (SE) e o efeito memória de forma (EMF), sendo que na SE existe a recuperação de forma após grandes deformações, apenas retirando-se a tensão aplicada inicialmente. No EMF o comportamento é termodependente, ou seja, a forma original é recuperada quando ocorre o aquecimento do fio.

Atualmente existem grandes empresas atuando no mercado de fios ortodônticos, conseqüentemente diversos lançamentos são feitos em pequenos espaços de tempo, contudo a descrição das características funcionais é imprecisa e pouco técnica. Em virtude disso, este trabalho surgiu, e tem como objetivo, avaliar, de maneira padronizada, as propriedades mecânicas e funcionais de fios ortodônticos de diferentes marcas comerciais através da caracterização estrutural e avaliação das propriedades mecânicas em ensaios de dobramento em três pontos e tração.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho foi avaliar e comparar as propriedades mecânicas e as características microestruturais de seis tipos de fios ortodônticos termo-ativados e superelásticos.

2.2. Objetivos específicos:

- Caracterizar os fios ortodônticos de forma a se conhecer a composição química elementar, as fases presentes na temperatura ambiente, bem como os aspectos morfológicos da superfície;
- Avaliar e comparar o comportamento mecânico dos fios em ensaio de dobramento em três pontos e de tração;
- Correlacionar as propriedades mecânicas e microestruturais com as propriedades funcionais desses fios.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas com Memória de Forma

O efeito memória de forma (EMF) é uma propriedade surpreendente encontrada em um grupo de materiais metálicos que, após deformações relativamente elevadas, são capazes de recuperar sua forma e/ou dimensões originais, através de um aquecimento moderado. Em outras palavras, deformações que em metais de ligas “normais” se dariam por escoamento no regime plástico, isto é, seriam permanentes, nas ligas com memória de forma podem ser anuladas pelo simples aumento da temperatura do material de alguns poucos graus (Otsuka & Wayman, 1998).

Este efeito foi observado pela primeira vez em 1932 em ligas Au-Cd, em 1938 no latão Cu-Zn e nos anos 50 em ligas In-Tl e Cu-Al-Ni, mas tornou-se muito conhecida apenas a partir de 1963, com sua descoberta em ligas Ni-Ti de composição aproximadamente equiatômica (50% Ni-50%Ti em % atômica). Estas ligas receberam a denominação genérica de “Nitinol” por terem sido desenvolvidas, por Buehler e colaboradores no *Naval Ordnance Laboratory – NOL*, um centro de pesquisa da marinha norte-americana (Basinski; Christian, 1954).

As ligas com memória de forma (LMF) estão entre os mais promissores materiais funcionais. Suas aplicações mecânicas, em diversificadas áreas tecnológicas e biomédicas, têm criado uma grande demanda por pesquisas, visando ampliar cada vez mais seus campos de atuação (Liang & Rogers, 1990).

Inicialmente, estabeleceu-se uma disputa entre as ligas à base de cobre, as ligas ferrosas e as de NiTi, mas à medida que pesquisas mais detalhadas foram sendo realizadas, evidenciou-se a superioridade das ligas NiTi, em relação à quantidade de deformação recuperável, resistência à corrosão e à fluência, biocompatibilidade, ductilidade, etc (Duerig & Zadno, 1990).

As propriedades das ligas de Ni-Ti e das ligas de Cu são bastante distintas: as primeiras são mais dúcteis e termicamente estáveis e apresentam maiores deformações recuperáveis via EMF (8% contra cerca de 4% das ligas de Cu). Estas últimas, por outro lado, são mais baratas e de mais fácil processamento. Entretanto as ligas Ni-Ti apresentam excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade, propriedades que as tornam o material preferido para a aplicação do Efeito Memória de Forma em medicina e odontologia. Entre as múltiplas aplicações comerciais das ligas Ni-Ti nestas áreas, merecem referência os cateteres e *stents* de desobstrução venal e arterial, utilizados em cirurgias cardiovasculares, os fios empregados em aparelhos ortodônticos e as limas endodônticas acionadas a motor (Oréfice, Pereira, Mansur, 2012).

Sabe-se, hoje em dia, que outras ligas metálicas tais como: Ag-Cd, Cu-Sn, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Si, In-Ti, Ni-Al, Mn-Cu, Fe-Pt e Fe-Mn-Si, apresentam também o Efeito Memória de Forma quando processadas de maneira conveniente, mas os únicos sistemas que atingiram o nível de exploração comercial deste efeito são as ligas Ni-Ti e algumas ligas a base de cobre (Oréfice, Pereira, Mansur, 2012). A tabela III.1 mostra as principais ligas com efeito memória de forma.

Tabela III. 1 - Principais ligas com efeito 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% 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 (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

3.1.1 As Ligas Ni-Ti

As ligas NiTi pertencem ao grupo de ligas com memória de forma pois apresentam duas propriedades que não são encontradas em metais e ligas metálicas convencionais, que são o Efeito Memória de Forma (EMF) e a Superelasticidade (SE) (Otsuka & Wayman, 1998).

A fabricação das ligas Ni-Ti engloba as seguintes etapas: (1) fundição da liga, (2) forjamento e laminação a quente, (3) trefilação a frio, (4) conformação e (5) tratamento de memória de forma (Suzuki, 1998).

Fundição da liga

Devido a alta reatividade do titânio com o oxigênio, geralmente as ligas NiTi são fundidas em alto vácuo, em cadinhos de grafita ou cal (CaO), através de métodos de fusão por indução de alta frequência. Outros métodos de fusão também podem ser aplicados, como fusão por feixe de elétrons, fusão a arco com proteção de argônio ou fusão a arco de plasma. A grande vantagem da fusão por indução é o controle da composição química, uma vez que pequenas variações no teor de níquel da liga equiatômica Ni-Ti influenciam enormemente suas temperaturas de transformação. Após a fusão, o material é vertido no molde de fundição, ainda sob alto vácuo (Suzuki, 1998).

Forjamento e laminação a quente

Após a solidificação, o material se apresenta pouco dúctil e não mostra superelasticidade ou efeito memória de forma. Neste ponto a estrutura precisa ser refinada pelo forjamento e laminação a quente, objetivando a melhoria das propriedades mecânicas e a redução da secção transversal para facilitar outros processos, sendo que nessa etapa o material é forjado e laminado a quente em barras ou placas do tamanho desejado. A liga é facilmente trabalhada em temperaturas acima de 527°C, mas para se evitar a maior oxidação da superfície, não se utiliza temperaturas muito altas, sendo a

temperatura ótima para o trabalho a quente de aproximadamente 800°C (Ramaiah *et al.*, 2005; Suzuki, 1998).

Trefilação

Em seguida, o material é trefilado, uma das etapas mais difíceis na fabricação da liga Ni-Ti, uma vez que a trabalhabilidade a frio desses materiais é baixa. Essa trabalhabilidade está relacionada intimamente com seu teor de níquel, sendo diminuída com o aumento desse teor. O trabalho a frio torna-se especialmente difícil quando a liga apresenta teores de níquel acima de 51%. Em muitos casos, é necessário empregar-se recozimentos intermediários. A conformação a frio sem a etapa de recozimento destrói o patamar martensítico na curva tensão-deformação. Assim, um material com 20% de trabalho a frio, na fase martensítica, apresenta alto limite de escoamento e restritas propriedades de memória de forma, pois somente deformações muito baixas podem ser recuperadas. Já quando se faz o recozimento, ocorre a restauração do EMF e redução da tensão de escoamento (Melton, 1990, Suzuki, 1998).

Conformação

A liga Ni-Ti é então conformada em sua forma final (fios, molas, etc.) e passa para a etapa final de fabricação, o tratamento de memorização de forma (Suzuki, 1998).

Tratamento de memória de forma

O material é então submetido a tratamentos térmicos para adquirir as propriedades desejadas, sendo que os tratamentos térmicos de superelasticidade e memória de forma são muito parecidos, diferindo apenas quanto às temperaturas de tratamento térmico. Aqui o material é mantido na sua forma final para que memorize esta forma. O tratamento é realizado em temperaturas na ordem de 350-450°C (Suzuki, 1998).

3.1.2 Transformação Martensítica em Ligas Ni-Ti

A transformação martensítica (TM) é uma transformação de fases adifusional que ocorre em sólidos, isto é, não envolve transporte de matéria e, portanto mudança de composição. Os movimentos atômicos que produzem a TM são pequenos, quando comparados com as distâncias interatômicas, sendo que os átomos movem-se cooperativamente, e por um mecanismo de cisalhamento. A TM pode ocorrer tanto pelo abaixamento da temperatura quanto pela aplicação de tensão. Usualmente, a fase de origem ou de alta temperatura (austenita) é cúbica e a fase de baixa temperatura (martensita) possui uma menor simetria. Toda geometria da célula unitária é completamente definida em termos de seis parâmetros: o comprimento das três arestas a , b , c e os três ângulos entre os eixos α , β e γ . Esta combinação entre arestas e os ângulos formados pela união destas arestas são chamados de parâmetros de rede. O sistema cúbico, para o qual $a=b=c$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, tem o maior grau de simetria; já o sistema monoclinico, que possui $a \neq b \neq c$ e $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$, possui menor simetria. Tanto o sistema cúbico quanto o monoclinico, fazem parte das 14 diferentes opções de arranjo atômico em células unitárias, dando origem aos chamados “Reticulados de Bravais”. A Figura 3.1 mostra as estruturas da austenita e martensita no NiTi. (Oréfice, Pereira, Mansur, 2012; Otsuka & Ren, 1999).

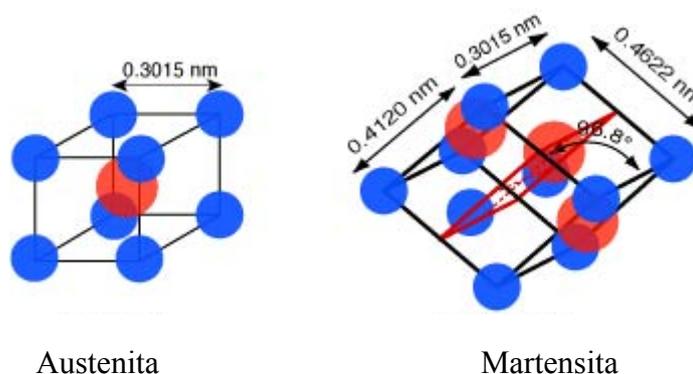


Figura 3.1 - Estrutura tridimensional da austenita e martensita. Fonte: <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10005590.pdf>

Uma vez que a martensita tem menor simetria, quando a sua formação é induzida por abaixamento da temperatura, ela é denominada martensita maclada e muitas variantes ou cristais de martensita podem ser formadas a partir da fase de origem, apresentando a mesma estrutura entre si, porém, com diferentes orientações cristalográficas. No caso das ligas NiTi 24 variantes são possíveis de se formar durante a transformação térmica da austenita para martensita: quatro variantes martensíticas podem crescer de cada plano diagonal da austenita, que contem seis planos diagonais equivalentes $\{110\}$, Fig. 3.2 Quando a martensita é induzida por tensão, as variantes de martensita se orientam de forma a acomodar a tensão aplicada, podendo até mesmo se tornarem somente uma variante, de acordo com o carregamento de tensão (Otsuka & Wayman, 1998; Saburi, 1998; Otsuka & Ren, 1999).

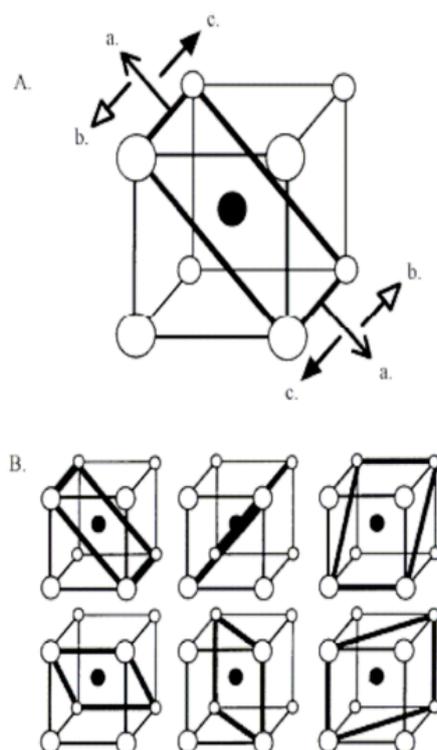


Figura 3.2 - A) Quatro variantes martensíticas podem crescer de cada plano passando através de uma face diagonal. B) Seis planos equivalentes passam através das faces diagonais. Assim um total de $6 \times 2 \times 2 = 24$ diferentes variantes podem crescer (celso.telesc.net/br/arquivosIII/nitinol.pdf)

A comparação entre a estrutura com ordem de empilhamento de longo período da martensita e a estrutura original de austenita é mostrada abaixo na Figura 3.3. A transformação de austenita para uma estrutura com ordem de empilhamento de longo período acontece através da contração ao longo do eixo $i'2$ e expansão ao longo de $i'1$ e $i'3$. No caso específico da Figura 3.3, a fase martensítica possui uma estrutura cristalina monoclinica, cujo ângulo monoclinico é representado por θ_0 (Zhu & Liew, 2003).

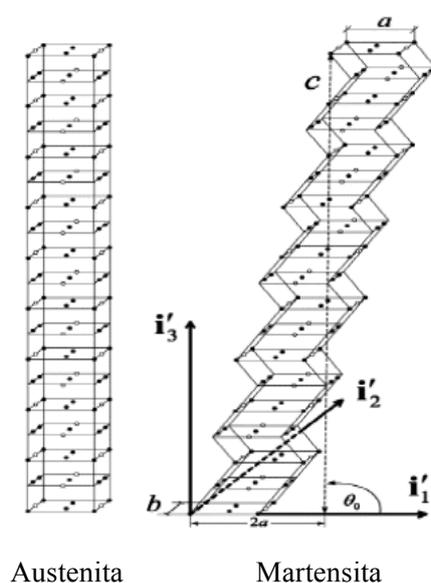


Figura 3.3 - Austenita de super reticulado D03 e sua correspondente martensita termo elástica de empilhamento 18R. a,b,c: dimensões do super reticulado. $i'1$, $i'2$, $i'3$: eixos ortogonais do sistema cristalino (Zhu e Liew, 2003).

A Figura 3.4 mostra esquematicamente o processo de deformação que ocorre nas ligas NiTi na transformação reversível entre austenita e martensita.

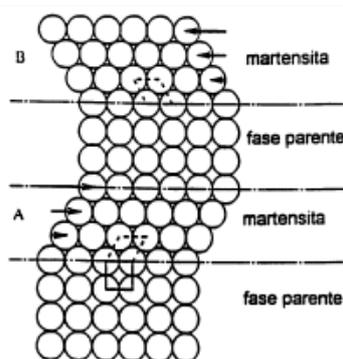


Figura 3.4 - Ilustração simplificada bi-dimensional da transformação martensítica. A e B representam variantes de martensita com a mesma estrutura, mas com orientações diferentes. O restante corresponde a fase parente ou austenítica (Otsuka & Wayman, 1998).

Como a TM é uma transformação de primeira ordem, ela acontece por nucleação e crescimento. Além disso, a TM está associada a uma mudança de forma, mostrada na Figura 3.5(a), gerando uma zona de alta deformação ao redor da variante de martensita que está inserida na matriz de austenita. Para que ocorra o processo de nucleação e crescimento, é de fundamental importância que essa deformação gerada seja reduzida. Existem duas maneiras possíveis de redução dessa deformação: por escorregamento ou por maclação - Figura 3.5(b) e (c), respectivamente. Estes mecanismos de acomodação de deformação são conhecidos como deformações invariantes de rede, pois não resultam em qualquer alteração na estrutura cristalina da martensita. Seus efeitos formam a chamada subestrutura da martensita, caracterizada pela presença de deslocamentos no interior das variantes, quando a deformação invariante de rede ocorre por escorregamento, ou por falhas de empilhamento, quando o mecanismo de deformação invariante for a maclação. Independente do mecanismo de acomodação, a estrutura martensítica é mantida, mas a forma macroscópica do sólido permanece igual a original de estrutura austenítica. A maclação é um mecanismo de acomodação reversível, não envolvendo quebra de ligações, ao contrario do escorregamento. Logo, para que o EMF ocorra, é necessário que a acomodação seja totalmente reversível, tornando a maclação o principal mecanismo de acomodação para as ligas com memória de forma (LMF) (Wayman; Duerig 1990, Otsuka & Wayman, 1998).

A figura 3.5 mostra a representação esquemática dos tipos de deformação invariante de rede que ocorrem na transformação martensítica.

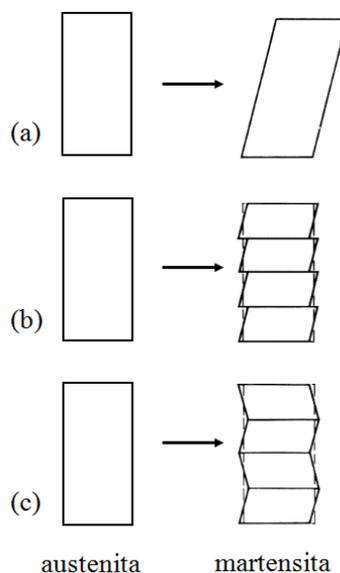


Figura 3.5 - Representação esquemática dos tipos de deformação invariante de rede que ocorrem na transformação martensítica: (a) mudança de forma na transformação martensítica; (b) acomodação de deformação por escorregamento; (c) acomodação de deformação por maclação (Wayman; Duerig 1990, Otsuka; Wayman 1998).

A maclação, assim como os contornos de grão, é classificada como um defeito interfacial. Estes defeitos são contornos que separam regiões do material que apresentam diferentes orientações cristalográficas. Um contorno de macla é um tipo especial de contorno de grão onde existe uma simetria espelhada da rede cristalina. As maclas resultam de deslocamentos atômicos que são produzidos a partir de forças mecânicas de cisalhamento (maclas de deformação) e também durante tratamentos térmicos de recozimento (maclas de recozimento). As maclas de recozimento são encontradas tipicamente em metais que possuem estrutura cristalina CFC, enquanto as maclas de deformação são observadas nos metais CCC e HC. Já as falhas de empilhamento são encontradas em metais CFC quando existe uma interrupção na sequência de empilhamento ABCABCABC... dos planos compactos (William & Callister, 2008).

No processo de acomodação por maclação, são criadas regiões com configurações energeticamente equivalentes e com diferentes orientações locais. Tais regiões são rotações e/ou imagens especulares umas das outras. Essas regiões possuem interfaces coerentes entre si, denominadas contornos de macla (Figura 3.6). Esses contornos são locais de energia relativamente baixa e, devido à coerência atômica, podem se mover com facilidade pela aplicação de tensão. A análise cristalográfica mostra que contornos entre variantes de martensita também se comportam como contornos de maclas, isto é, as próprias variantes individuais de martensita são maclas em relação as variantes adjacentes. Logo, o termo contorno de macla, pode se referir tanto aos contornos entre as maclas que formam a subestrutura da martensita quanto aos contornos de variantes. A existência de múltiplas variantes combinadas na forma de maclas se deve ao fato de que os mecanismos de deformação invariante de rede (maclação) não são suficientes para aliviar toda a deformação ocasionada pela TM. Assim, para eliminar a deformação global ocasionada pela TM, múltiplas variantes se combinam resultando no processo chamado auto-acomodação da martensita (OTSUKA; REN, 2005). Como já foi dito, a TM resulta em até 24 diferentes modos, com 24 diferentes planos de hábito, resultando na formação de variantes de martensita com até 24 orientações diferentes. Usualmente, durante a TM, duas ou quatro variantes são formadas lado a lado, no intuito de favorecer o processo de auto-acomodação da martensita (Wayman; Duerig, 1990, Otsuka & Wayman, 1998).

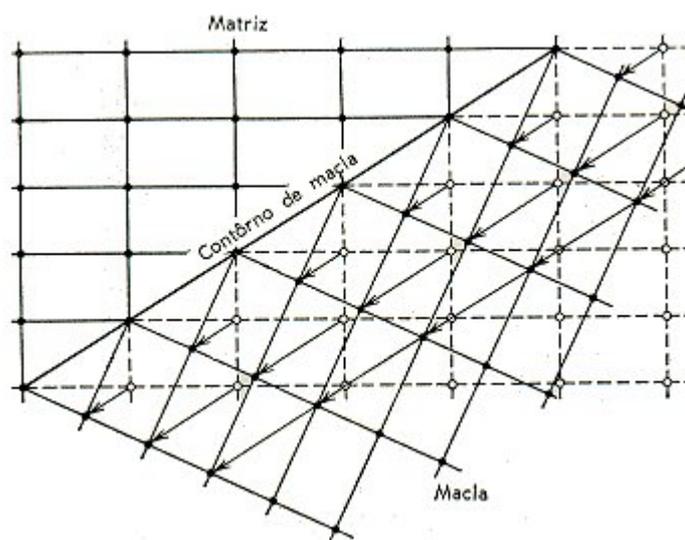


Figura 3.6 - Representação esquemática de um contorno de macla (Wayman; Duerig, 1990).

A aplicação de uma tensão irá resultar na movimentação de contornos de variantes, promovendo o crescimento das variantes que estão favoravelmente orientadas em relação à direção de aplicação da tensão em detrimento das outras variantes menos favoravelmente orientadas nessa direção. A esse processo é dado o nome de reorientação da martensita. Concomitantemente, também ocorre a movimentação dos contornos entre as maclas que formam a subestrutura da martensita, gerando o processo conhecido por demaclação. Na Figura 3.7 estão ilustrados os processos de demaclação e reorientação da martensita, resultantes da aplicação de tensão. (Wayman; Duerig, 1990).

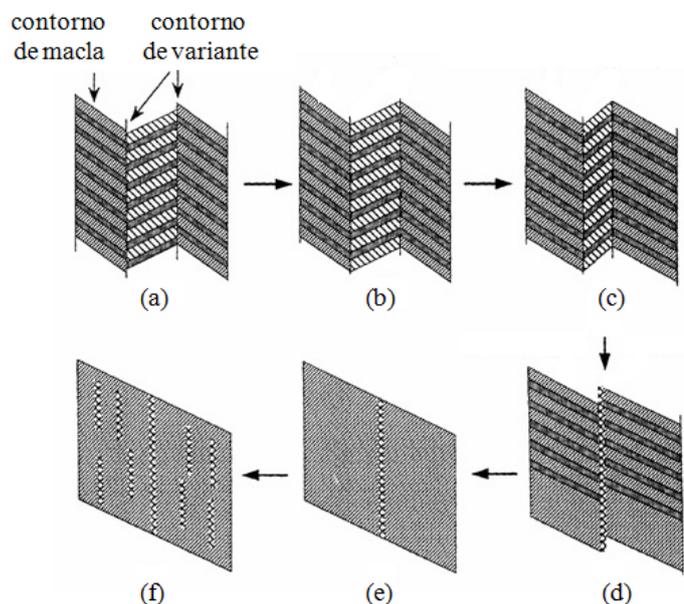


Figura 3.7: Representação esquemática dos processos decorrentes da aplicação de tensão na estrutura martensítica: (a) estado não deformado; (b) acomodação de maclas e formação de maclas compostas; (c) reorientação da martensita; (d) reorientação adicional e demaclação da martensita; (e) processo de demaclação; (f) geração de deslocamentos pela deformação (Adaptado de Liu *et al.* 1999).

Cristalograficamente, a transformação da austenita para martensita é frequentemente dividida em duas partes: a deformação de Bain e as deformações invariantes de rede. A deformação de Bain (Figura 3.8) é a soma de todos os movimentos atômicos necessários para produzir a nova estrutura a partir da antiga. O resultado final de todos estes pequenos movimentos coordenados é a nova estrutura martensítica, e a distorção necessária para produzir esta nova estrutura é denominada deformação de Bain (Wayman & Duerig, 1990).

Bain (Wayman, 1994) propôs um mecanismo pelo qual a martensita poderia ser formada com um mínimo de movimentação atômica, partindo da austenita. O mecanismo proposto foi descrito como deformação homogênea, em que o movimento coordenado dos átomos pode converter um reticulado em outro por meio de expansão ou contração nos eixos cristalográficos. Bain mostrou como uma célula CCC poderia ser formada no interior de duas células unitárias da austenita.

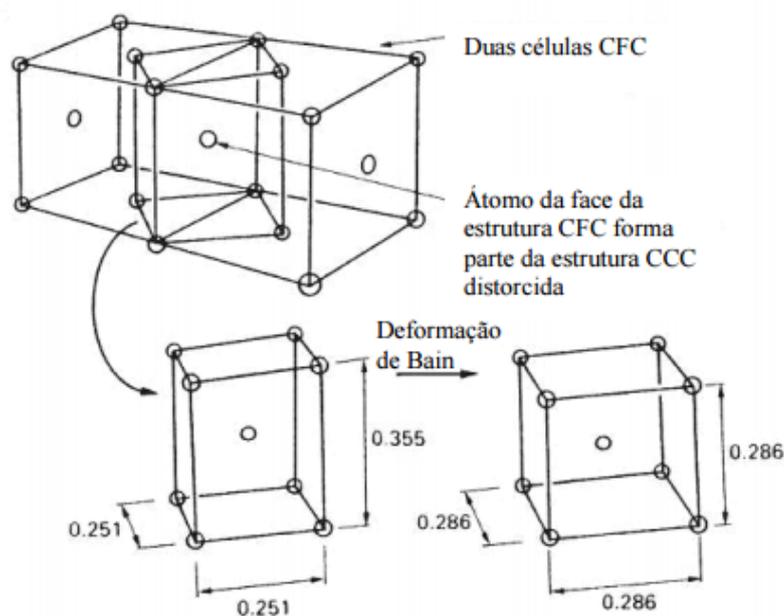


Figura 3.8 - Representação esquemática da relação entre as redes CFC e CCC, em que se observa que a estrutura CCC não é coerente com a CFC, mas pode-se obter a coerência girando o plano da rede CCC (Ashby, 1998).

A TM não ocorre em uma temperatura única, mas em um intervalo de temperaturas que varia para cada sistema de ligas. A Figura 3.9 mostra as temperaturas de início e fim da formação da martensita no resfriamento, M_s e M_f , e as temperaturas de início e fim da transformação reversa da martensita para a austenita no aquecimento, A_s e A_f . A Histerese apresentada pelas transformações esta associada ao atrito gerado pelo movimento dos contornos de maclas e variantes, e pode ser interpretado como a energia dissipada pelo sistema durante o ciclo transformação martensítica e transformação reversa (Funakubo, 1987).

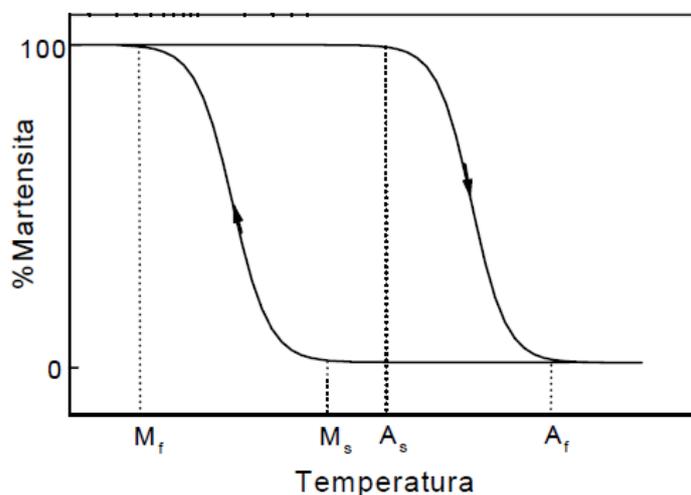


Figura 3.09 - Temperaturas de início e fim da transformação martensítica e reversa (Wayman & Duerig, 1990).

As temperaturas de transformação são fortemente dependentes da composição química das ligas NiTi. Em muitos casos, uma mudança de 1% na composição química pode alterar as temperaturas de transformação em mais de 100°C. Um aumento do teor de níquel causa uma diminuição das temperaturas de transformação (Otsuka & Ren, 2005). Normalmente, durante a TM, a martensita aparece na forma de placas, localizadas sobre planos cristalográficos invariantes, denominados planos de hábito, que são superfícies de separação entre as duas fases. Cada placa formada gera uma pequena distorção, mas quando somadas, as contribuições de todas as placas se cancelam e a forma original do material é mantida, ou seja, ocorre uma auto-acomodação das placas (Wayman & Duerig, 1990).

A TM não ocorre somente pelo abaixamento da temperatura. A martensita pode ser formada também em temperaturas acima de M_s (ou A_f) se uma tensão for aplicada, dando origem à chamada martensita induzida por tensão (MIT) como mostra a figura 3.10. Nestes níveis de temperatura, a MIT é estável somente sob aplicação tensão. Assim, com a retirada da carga, a martensita torna-se instável, promovendo a TR para a austenita mais estável nessas temperaturas. Neste caso, a energia cedida ao sistema para promover a TM não é mais térmica e sim mecânica. Ao contrário da TM induzida termicamente, onde variantes com diferentes orientações se auto-acomodavam, na TM induzida por tensão somente as variantes favoravelmente orientadas em relação à tensão irão crescer (Wayman & Duerig, 1990). Na Figura 3.12 é esquematizada a TM induzida por tensão.

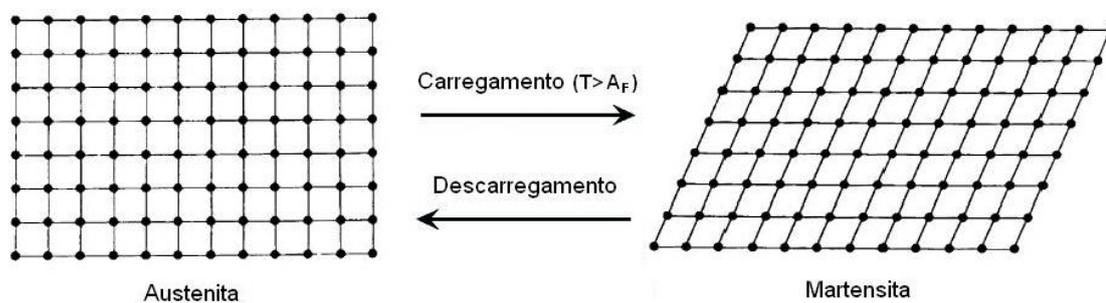


Figura 3.10 - Representação esquemática da TM induzida por tensão. (Wayman & Duerig, 1990).

Acima de M_s (ou A_f) a tensão crítica para a formação da martensita aumenta linearmente com o aumento da temperatura, uma vez que a austenita se torna cada vez mais estável. O aumento da tensão crítica para a formação da martensita acontece até uma temperatura limite, chamada de M_d . A partir dessa temperatura, a tensão crítica para a formação da martensita se torna maior que a tensão crítica para promover o escorregamento da austenita. Logo, acima de M_d não há formação de MIT e sim deformação plástica da austenita. Isto fica evidente se analisarmos o gráfico da Figura

3.11 que exibe este comportamento em função do aumento da temperatura. (Wayman & Duerig, 1990; Otsuka & Wayman, 1998).

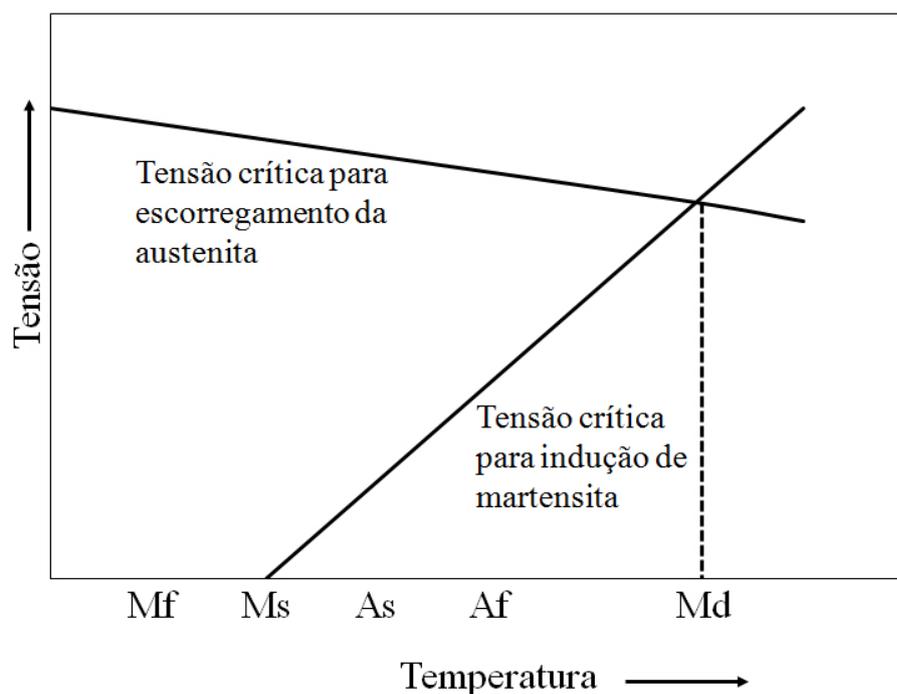


Figura 3.11 - Relação entre tensão crítica para a formação da martensita, tensão crítica para o deslizamento da austenita e temperatura.

3.2 - O Sistema NiTi

O diagrama de fases é a base para a compreensão de todos os tipos de transformações de fase, incluindo as martensíticas. É também de vital importância no controle da microestrutura da liga, pelo qual as propriedades físicas e mecânicas da mesma podem ser melhoradas (Otsuka & Ren, 1999, Saburi, 1998). O diagrama de fases Ni-Ti foi alvo de grande controvérsia por mais de trinta anos até ser estabelecido um consenso a seu respeito (Otsuka & Ren, 2005; Koskimaki *et al.*, 1969). Atualmente, o diagrama de fases mais confiável a respeito deste sistema é o publicado por Massalski *et al.* (1990)

mostrado na Figura 3.12. Para ligas Ni-Ti com EMF, apenas a região na vizinhança do composto TiNi apresenta real interesse.

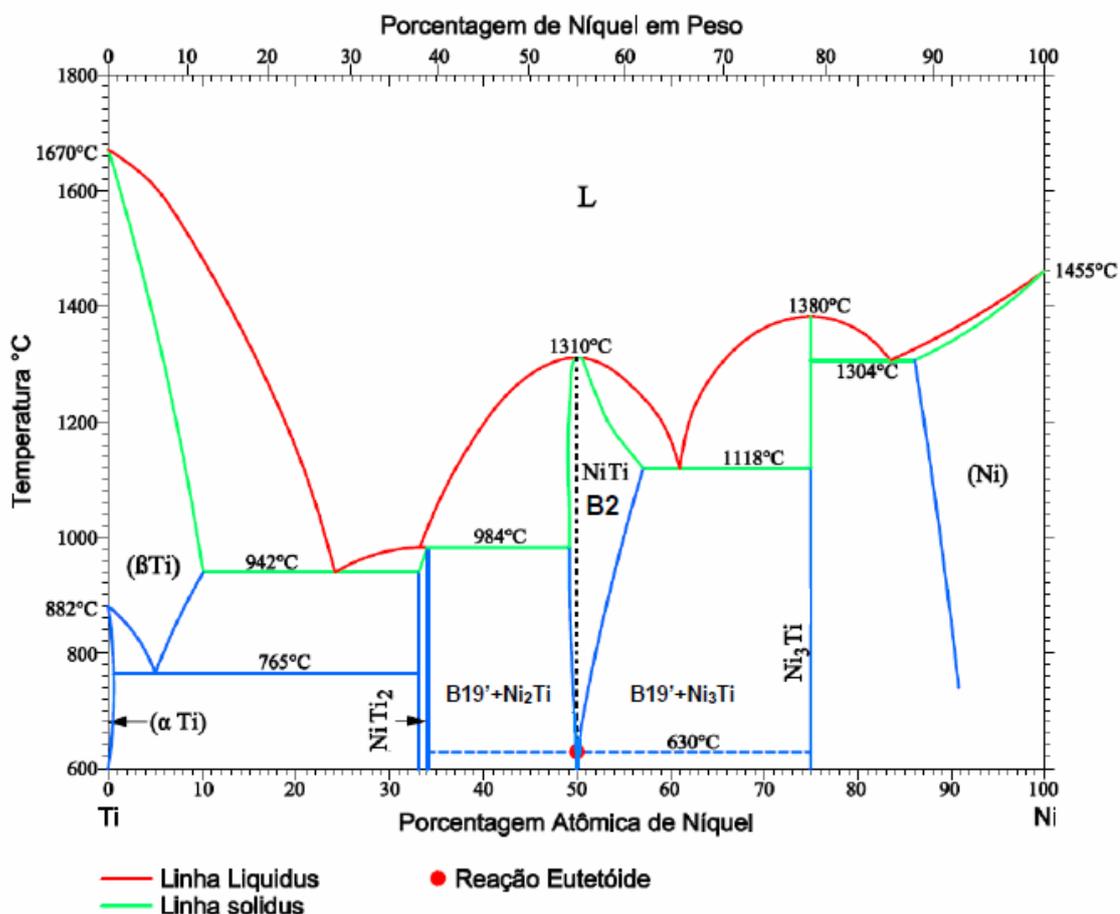


Fig. 3.12 - Diagrama de fases NiTi. (Adaptado de Massalski *et al.* 1990).

Nota-se que a fronteira da região TiNi, no lado rico em Ti, é praticamente vertical. Em contrapartida, a fronteira do lado rico em Ni decresce com o abaixamento da temperatura (Otsuka & Ren, 2005) e abaixo de 600°C a região TiNi não é mostrada, porém é aceito que esta região se encontra na composição aproximadamente equiatômica, entre Ti-50Ni e Ti-50,5Ni (Saburi, 1998).

Em uma condição de resfriamento lento a partir de altas temperaturas, ligas NiTi com mais de 50,5% de Ni em porcentagem atômica se decompõe formando TiNi₃ em coexistência com a matriz. A formação de TiNi₃, que é uma fase de equilíbrio, é

comumente precedida pela formação de fases metaestáveis Ti_3Ni_4 e Ti_2Ni_3 . O diagrama tempo-temperatura-transformação (Figura 3.13) exemplifica o processo de decomposição, de acordo com o seguinte esquema:

- (a) Envelhecimento em temperaturas abaixo de $680^\circ C$



- (b) Envelhecimento em temperaturas entre 680 e $750^\circ C$



Envelhecimento em temperaturas entre 750 e $800^\circ C$



Em qualquer dos intervalos de temperatura, respeitados os tempos de envelhecimento necessários, o produto final da decomposição é uma mistura de $NiTi$ e $TiNi_3$ (Saburi,1998). Em temperaturas acima de $627^\circ C$ ocorre a decomposição dos precipitados Ti_3Ni_4 em Ti_2Ni_3 e $TiNi_3$, que podem ser encontrados juntamente com a matriz de fase β (Somsen *et al.*, 1999).

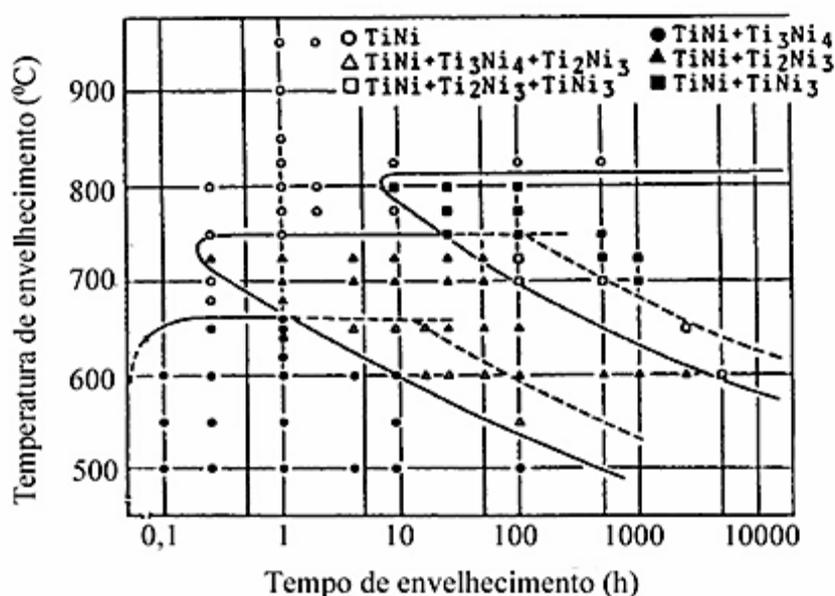


Figura 3.13 - Diagrama tempo-temperatura-transformação de uma liga Ti-52at%Ni (Nishida *et al*, 1986).

Os precipitados Ti_3Ni_4 apresentam estrutura romboédrica e promovem melhorias nas características de memória de forma e superelasticidade das ligas NiTi. Eles também afetam as características da transformação martensítica, podendo atuar como centros de nucleação para formação da fase R, devido à pequena histerese de temperatura desta transformação. Este comportamento é explicado pelo fato dos precipitados coerentes, que possuem forma lenticular, induzirem o aparecimento de campos de tensões/deformações na matriz circundante, como mostra a Figura 3.14 (Otsuka &Ren, 1999). Esses precipitados podem causar uma distorção no reticulado da fase β como mostra a Figura 3.15.

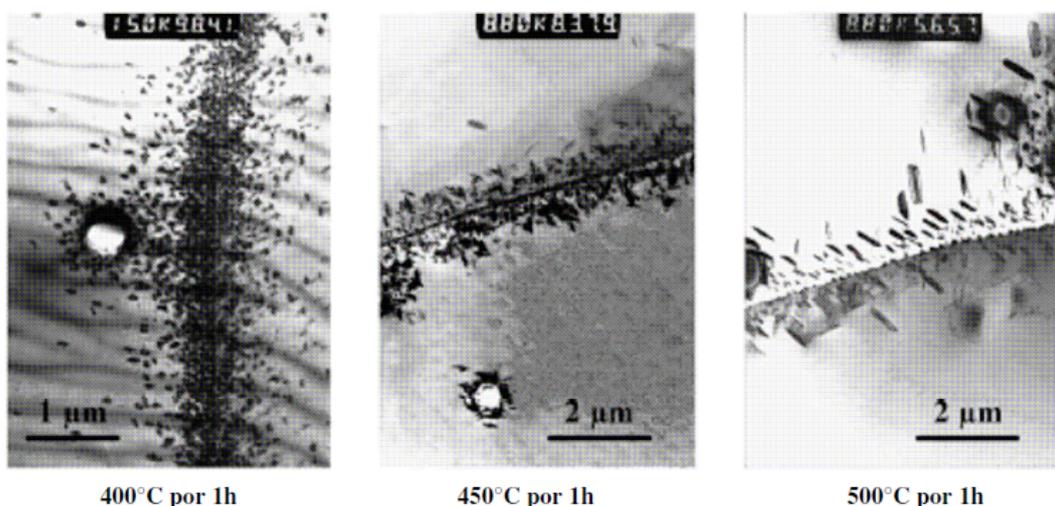


Figura 3.14 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos efeitos do envelhecimento de ligas NiTi ricas em Ni com memória de forma. É importante notar que ocorre precipitação de partículas nas proximidades do contorno de grão (Khalil-Allafi *et al.*, 2004).

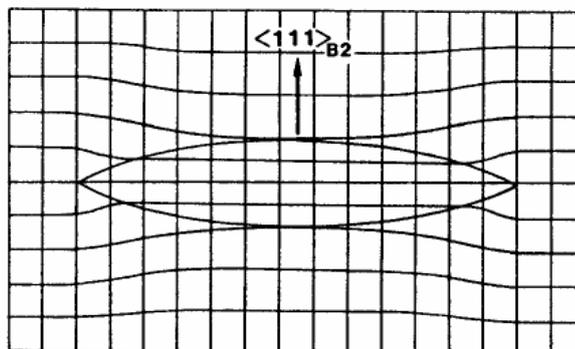


Figura 3.15 - Distorção do reticulado da fase β , devido à presença do precipitado Ti_3Ni_4 (Saburi, 1998).

As TM podem ser classificadas em duas categorias: termoelástica e não-termoelástica. As TM termoelásticas caracterizam-se por apresentarem uma força motriz para a transformação direta/reversa muito pequena, evidenciada por uma pequena histerese de temperatura. As interfaces entre as fases austenítica e martensítica apresentam grande mobilidade durante o resfriamento e aquecimento, e a transformação é cristalograficamente reversível, de forma que a martensita reverte para a fase austenítica com a mesma orientação original. Por outro lado, as transformações não-termoelásticas caracterizam-se por apresentarem uma força motriz muito grande, que é evidenciada pela grande histerese de temperatura. As interfaces entre as fases austenítica e martensítica são imóveis, uma vez que a martensita cresce rapidamente até um determinado tamanho crítico, e a transformação reversa ocorre por renucleação da fase parente, e desta forma a transformação não é cristalograficamente reversível (Shaw e Kyriakides, 1995).

Nas ligas NiTi de composição aproximadamente equiatômica, a TM ocorre a partir de uma fase parente austenita, que é a própria fase β , de estrutura B2 cúbica de corpo centrado ordenada, para uma fase menos simétrica com estrutura monoclinica B19' (martensita). Frequentemente, a transformação também pode ocorrer em duas etapas, da

fase β para uma fase trigonal (chamada fase R) e então para a fase B19'. A transformação B2 \rightarrow R também é uma TM e a transformação R \rightarrow B19' é uma transformação martensita-martensita (Otsuka & Ren, 1999; Saburi, 1998).

Nos sistemas de ligas NiTi aparecem dois tipos de estruturas martensíticas dependendo do teor de níquel, adição de elementos de liga e história termomecânica. Entre estas, a mais comum é uma martensita monoclínica (B19'), que é observada em ligas NiTi binárias aproximadamente equiatômicas com recozimento completo e na maioria das ligas ternárias. A martensita B19' tem uma estrutura monoclínica, cuja célula unitária pode ser alongada cerca de 10% em relação à fase parente, e este alongamento define o máximo de mudança de forma recuperável. O outro tipo de estrutura é a chamada fase R, que aparece em ligas NiTi binárias ricas em níquel e envelhecidas em uma temperatura baixa apropriada, em ligas NiTi aproximadamente equiatômicas, que receberam tratamento termomecânico adequado, assim como em ligas ternárias (Ni-Ti-Fe e Ni-Ti-Al) (Saburi, 1998).

Durante o envelhecimento de ligas NiTi ricas em Ni ocorre a precipitação de partículas coerentes de Ti₃Ni₄ na matriz de B2. Em muitos casos tal sistema matriz/partícula se transforma em dois estágios, primeiro de B2 à fase R trigonal e em seguida de R à martensita B19'. Na ausência de partículas de Ti₃Ni₄, ocorre a transformação em um passo de B2 para B19'. Mas, a presença de partículas coerentes produz uma forte resistência à grandes deformações invariantes de rede associadas com a formação de B19'. A fase R produz uma deformação invariante de rede significativamente menor e é muito mais afetada pelos precipitados (Allafi *et al.*, 2002).

A transformação B2 \rightarrow R acontece por nucleação e crescimento. Com o resfriamento, as placas finas de fase R nucleiam a partir de defeitos de rede como as deslocções, crescem e se juntam. Com o resfriamento adicional, muitas outras placas de fase R se formam semelhantemente, e, finalmente, toda a região se transforma em fase R. A região entre R_s e R_f, caracterizada por uma pequena histerese de temperatura, representa simplesmente uma região de duas fases consistindo das fases parente e fase R. Com o aquecimento, as placas de fase R se contraem e desaparecem (Otsuka e Ren, 1999).

A fase R (Figura 3.16) apresenta uma estrutura trigonal, que é descrita por uma rede hexagonal. Ela é alongada 0,94%, uma ordem de grandeza menor que aquela da martensita B19' (10%), portanto, o alongamento continuado transforma a única variante de fase R em martensita demaçada. A fase R tem seu próprio conjunto de variantes, que são demaçadas por tensão nos estágios iniciais da aplicação de carga, contribuindo para a deformação através da distorção romboédrica da célula unitária. A fase R é estável entre os pontos R_s e M_s e coexiste com a martensita B19' entre M_s e M_f . Assim, a deformação associada à elas aparece numa ampla faixa de temperatura (Miyazaki *et al.*, 1989).

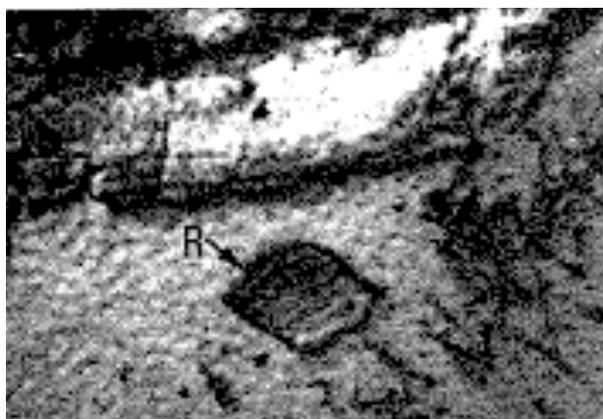


Figura 3.16 - Microscopia eletrônica evidenciando a nucleação da fase R (Fukuda *et al.*, 1992).

A transição $B2 \rightarrow B19'$ pode ser prevenida pela precipitação de partículas de Ti_3Ni_4 , o que de fato ocorre nos estágios iniciais do recozimento, em temperaturas baixas (380, 450 e 550°C), uma vez que estas atuam como centros de nucleação para a fase R. A quantidade de partículas de Ti_3Ni_4 atuando como sítios de nucleação para a fase R não muda muito com o teor de níquel, mas o crescimento destas partículas com o aumento da temperatura de recozimento reduz o número de possíveis sítios de nucleação, levando à conclusão de que, para uma dada temperatura de recozimento, a temperatura de transformação de fase R (TR) é aproximadamente independente da concentração de níquel, mas decresce ligeiramente com o aumento da temperatura de recozimento. A temperatura M_s , ao contrário, aumenta com o aumento da temperatura de recozimento. Este aumento resulta do crescimento dos precipitados de Ti_3Ni_4 (Figura 3.17),

fornecendo aumento da área superficial para nucleação da martensita B19'. Por outro lado, o endurecimento por precipitação pela fase Ti_2Ni não pode ser usado no lado rico em Ti, porque nesta faixa o limite de solubilidade é praticamente vertical (Somsen *et al.*, 1999).

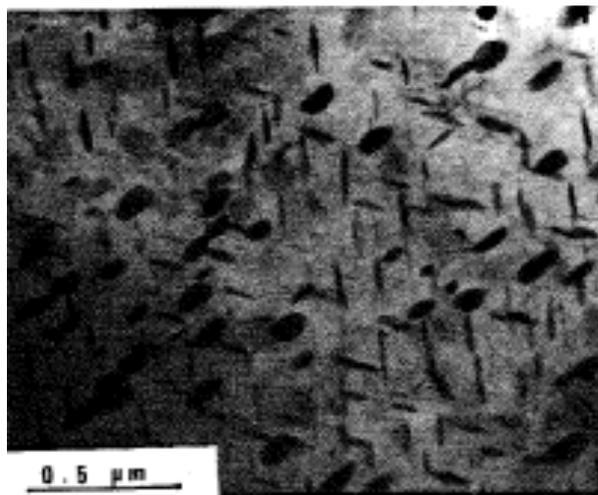


Figura 3.17 - Eletromicrografia dos precipitados Ti_3Ni_4 (Otsuka & Wayman, 1998).

Da mesma forma que as ligas com memória de forma tratadas termomecanicamente (48,9% de trabalho a frio e tratamento térmico a 450°C por 1 hora) apresentam duas ou mais transformações no resfriamento, $B2 \rightarrow$ Fase R e Fase R \rightarrow Martensita B19', no aquecimento estas ligas podem apresentar duas transformações distintas: Martensita B19' \rightarrow Fase R e Fase R \rightarrow B2 (Thoma *et al.*, 1995). Entretanto, parece que na transformação reversa $B19' \rightarrow B2$ não há nenhuma vantagem energética em passar através de um estágio intermediário (fase R), porque as deformações de transformação de uma transformação $B19' \rightarrow$ Fase R e de Fase R \rightarrow B2 são quase as mesmas. Portanto, foi sugerido que a transformação reversa em dois passos seja devida a um primeiro pico de transformação associado à transformação reversa em regiões livres de precipitados de Ti_3Ni_4 e um segundo pico de transformação no restante da microestrutura (Allafi *et al.*, 2002).

3.2 – O Sistema NiTi

3.2.1- Comportamento termomecânico das ligas NiTi

As formas de deformação das ligas NiTi são dependentes da relação entre a temperatura de deformação (T_d) e as temperaturas de transformação. Existem quatro regimes de temperatura básicos (Melton & Mercier, 1979; Miyasaki *et al.*, 1981):

a) $T_d < M_f$ – Observa-se uma estrutura martensítica maclada, composta de várias variantes com orientações diferentes. A deformação consiste no movimento dos contornos entre as placas e maclas de martensita (demaclação), resultando na reorientação da martensita, com o crescimento de uma variante melhor orientada em relação à tensão aplicada, às custas de outra adjacente, orientada desfavoravelmente.

b) $M_s < T_D < A_f$ – No carregamento ocorre formação de MIT, que, por ser estável neste intervalo de temperaturas, permanece após a retirada da carga.

c) $A_f < T_d < M_d$ – Material está no estado austenítico. A deformação ocorre através da formação de MIT, que, com a retirada da carga, torna-se instável e retorna à fase austenítica.

d) $T_d > M_d$ – Nesta faixa de temperaturas ocorre deformação plástica da austenita antes que haja formação de MIT. A tensão crítica para formação de martensita torna-se maior que a tensão necessária para promover a deformação plástica pelo movimento de deslocamentos.

3.2.2- Influência da temperatura na transformação reversa

A modificação no comportamento de ligas NiTi equiatômicas, depois de deformadas moderadamente, na transformação martensítica por reorientação ou tensão induzida foi estudada por análise térmica. Verificou-se (Otsuka. & Ren, 1999) que a temperatura crítica da transformação reversa da martensita deformada foi aumentada como resultado da deformação, indicando a estabilização da martensita. O efeito da estabilização da martensita é devido às mudanças nas energias internas elástica e irreversível que são responsáveis pela transformação martensítica termoelástica. Estas observações têm também importância prática em aplicações onde a temperatura de recuperação do efeito memória de forma, a tensão crítica de recuperação do efeito de pseudoelasticidade e o cálculo de energia para um ciclo de transformação devem ser considerados. Na literatura, (Otsuka & Wayman, 1998) tem-se descrito que a martensita termoelástica em alguns sistemas de ligas, pode ser estabilizado devido a indução térmica, acomodação da martensita ou por deformação. O efeito da estabilização é percebido pelo aumento da temperatura de transformação reversa da martensita deformada. O efeito de estabilização desaparece quando ocorre a transformação reversa (martensita-austenita). No caso de deformações severas, por laminação a frio, o efeito de estabilização é atribuído a deformação induzida por defeitos, que inibem a transformação reversa da martensita deformada, pelo aumento da resistência ao atrito no movimento da interface martensita-austenita. O aumento da temperatura na transformação reversa $M \rightarrow A$ em amostras deformadas é um indicador da estabilização térmica da martensita. Os resultados experimentais mostram que a martensita em ligas de NiTi policristalinas pode ser estabilizada por vários tipos de esforços: cisalhamento, tração, compressão quando da formação de martensita reorientada ou por tensão induzida. Associado com o efeito da temperatura está o aumento do calor na transformação reversa da martensita. O efeito da estabilização é devido às transformações na estrutura de variantes de martensita, em consequência de variação energia elástica armazenada de deformação na matriz e na variação de energia irreversível que acompanha a transformação. A energia irreversível é a energia dissipada pelo movimento de interfaces que ocorre durante a transformação de fase. A

energia elástica é criada na formação da martensita térmica, devido a restrição de distorção da rede cristalina de um material policristalino. Ela serve como força motriz para a transformação reversa da martensita térmica. Esta energia elástica ou campo de tensões elásticas internas é sensível a acomodações na estrutura variante da martensita. A martensita reorientada por deformação libera parte desta energia elástica interna armazenada e cria um campo de tensões elásticas internas oposto, na direção da martensita orientada. Esta nova energia elástica interna atua como resistência a transformação reversa. A perda de energia interna armazenada na auto-acomodação da martensita e a criação de energia elástica oposta a martensita orientada contribuem para o efeito de estabilização da martensita. Isto implica que a transformação reversa da martensita deformada, pelo efeito memória de forma, é resistida por este campo de tensões internas, como pode ser observado na fig.3.21. (Liu *et al.*, 1999). A figura 3.18 ilustra a representação dos mecanismos do efeito de martensita reorientada.

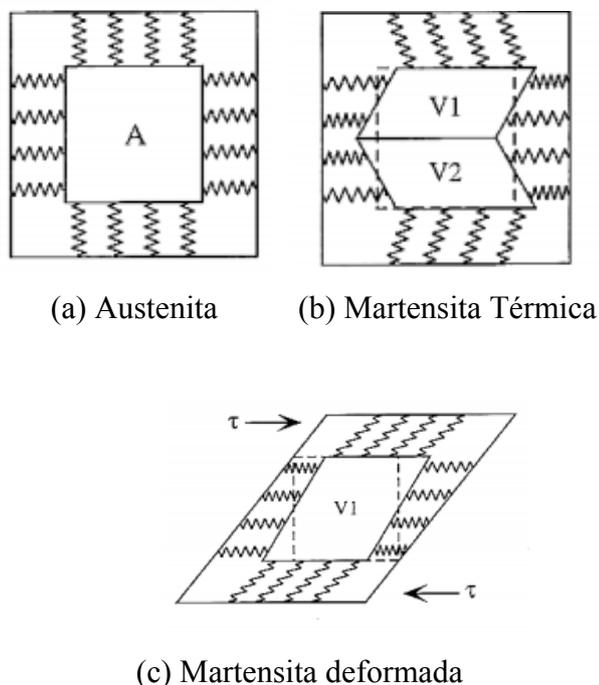
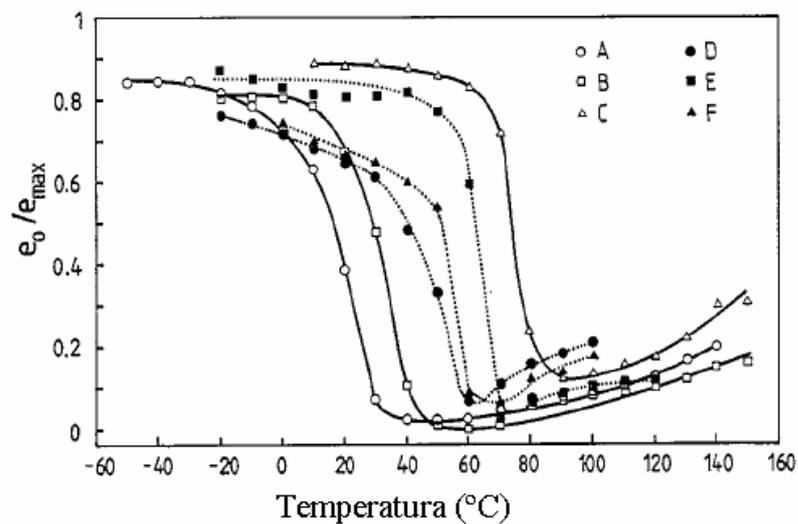


Figura 3.18: Representação dos Mecanismos do Efeito de Martensita Reorientada. Na situação da letra (a), o quadro central representa um grão austenítico, suspenso por molas que representam a restrição do contorno de grão. Em (b), após resfriamento, a austenita se transforma em martensita na direção de dois variantes V1 e V2, que estão orientados em direção opostas para simular a auto-acomodação da estrutura. A posição inicial da austenita está representada pela linha pontilhada. Pode-se perceber que todas as molas estão deformadas, então o campo interno de tensões elásticas é um desestabilizador da martensita térmica e serve como força motriz para a transformação reversa. Em (c), a aplicação de tensões cisalhantes τ , deforma o quadro central causando a reversão das forças elásticas nas molas acima de V1 e aumento nas forças elásticas em V2 induzindo a reorientação para V1 (Liu, 1999).

3.2.3 - Curvas tensão-deformação das ligas NiTi

As curvas tensão-deformação obtidas em temperaturas abaixo de A_f revelam uma grande quantidade de alongamento residual (e_o) após a descarga, enquanto aquelas obtidas em temperaturas acima de A_f revelam um comportamento superelástico, que é caracterizado por uma recuperação, quase perfeita, da forma na descarga. A relação entre o alongamento residual relativo (e_o/e_{max}) e a temperatura define que, abaixo de A_s , e_o/e_{max} é cerca de 0,8 e quase constante, independente da temperatura, porque a recuperação da deformação na descarga, nestas temperaturas, consiste principalmente de uma deformação elástica e uma deformação induzida por demacção na martensita, que tem uma natureza independente da temperatura. Acima de A_s , o alongamento residual relativo começa a decrescer abruptamente e cai a um valor mínimo em A_f . A recuperação da deformação na descarga nestas temperaturas contém a recuperação da deformação pela transformação reversa da martensita, bem como as deformações elástica e induzida pela demacção (Fig. 3.19) (Strnadel *et al.*, 1995).

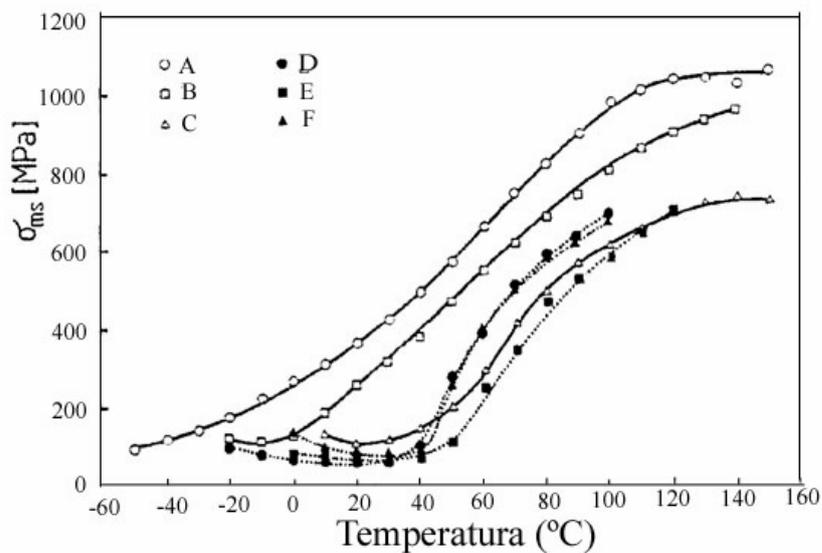
Quando se considera a dependência da tensão crítica para induzir a formação de martensita (σ_M) com a temperatura, observa-se que, a medida que a temperatura aumenta, σ_M a princípio diminui, alcançando um mínimo aproximadamente no ponto M_s . Nesta faixa de temperatura, σ_M representa a tensão para o movimento dos contornos e interfaces de macla entre as variantes de martensita, já que a amostra se encontra na fase martensítica antes do carregamento. Acima de M_s , σ_M aumenta com a temperatura, uma vez que ela representa a tensão para induzir a formação de martensita. Próximo ao ponto A_f , os resultados se desviam desta linearidade, porque σ_M se torna maior que a tensão crítica para o escorregamento (σ_s). O decréscimo relativo em σ_s , comparado com σ_M , quando a temperatura sobe, leva ao aumento da deformação plástica residual e por isso ao aumento do alongamento relativo, e_o/e_{max} , como mostrado na Fig. 3.19. No sistema NiTi a tensão crítica para o escorregamento, σ_s , eleva-se com o teor de níquel, devido ao endurecimento por solução sólida em adição à alta densidade de deslocações termicamente rearranjadas, e nas ligas com elevado teor de níquel, em alguma extensão, à precipitação de partículas finas de Ti_3Ni_4 (Strnadel *et al.* 1995).



A = Ti-50,9Ni (%at) Ms = -30,7°C Af = 44,6°C

B = Ti-50,5Ni (%at) Ms = -18,5°C Af = 53,0°C

C = Ti-50,0Ni (%at) Ms = 37,5°C Af = 77,8°C



D = Ti-41,0Ni-10Cu (%at) Ms = 29,8°C Af = 50,0°C

E = Ti-40,0Ni-10Cu (%at) Ms = 41,4°C Af = 66,6°C

F = Ti-41,5Ni-10Cu (%at) Ms = 37,5°C Af = 60,0°C

Figura 3.19 - Dependência do alongamento residual relativo com a temperatura (a), e dependência da tensão crítica para formação da martensita com a temperatura (b) (Strnadel *et al.* 1995).

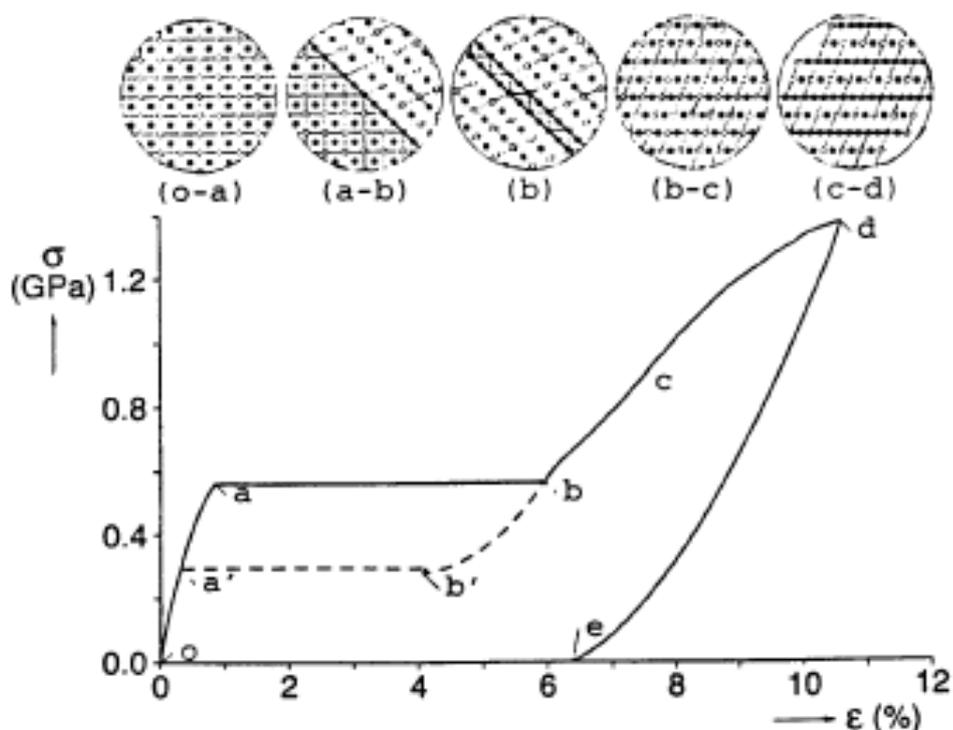


Figura 3.20 - Curva tensão-deformação de uma liga NiTi austenítica (Shaw & Kyriakides, 1995).

A Figura 3.20 mostra uma curva tensão–deformação de uma liga NiTi ensaiada sob tração em uma temperatura superior a A_f e inferior a M_d , ou seja, no estado austenítico, e conseqüentemente apresentando comportamento superelástico. Inicialmente a tensão causa somente deformação elástica na austenita (o-a). Em um determinado nível crítico de tensão, denominado tensão crítica para formação de martensita (ponto a), a austenita torna-se instável e martensita induzida por tensão começa a nuclear. Se o teste é realizado com controle de deslocamento, as variantes de martensita crescem sob tensão constante (plano a-b). No ponto b, quase toda austenita foi transformada em martensita. A retirada da carga neste ponto resulta inicialmente em um descarregamento elástico da martensita. Similar à instabilidade da austenita no carregamento, a martensita torna-se instável quando a tensão cai abaixo de um determinado nível crítico, denominado tensão

crítica da transformação reversa (ponto b'), e começa a reverter para austenita. Sob descarregamento com controle de deslocamento, a transformação reversa ocorre sob tensão constante (plano $b'-a'$). No ponto a' toda a martensita reverteu para a fase austenítica e um posterior descarregamento segue o caminho do carregamento inicial. Esta parte da curva ilustra o comportamento superelástico da liga, em que o material foi deformado aproximadamente 6% e retornou à forma original após a retirada da carga. Além do ponto b um aumento na deformação requer um aumento na tensão. No intervalo $b-c$ tem-se deformação elástica da martensita juntamente com a transformação da austenita residual em martensita. Do ponto c em diante têm-se deformação permanente da martensita até o ponto d , onde a carga é retirada ($d-e$) e se observa uma deformação residual de mais de 6% (ponto e) (Shaw & Kyriakides, 1995).

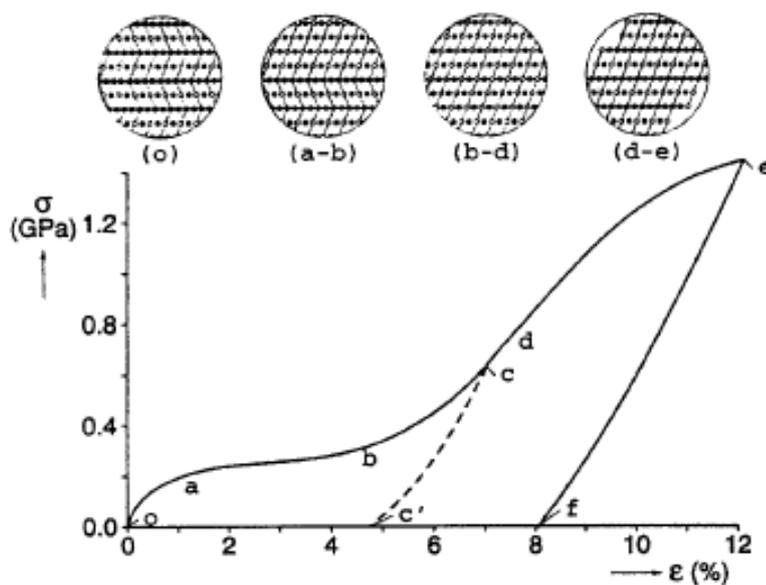


Figura 3.21 - Curva tensão-deformação de uma liga NiTi martensítica (Shaw & Kyriakides, 1995).

Na Figura 3.21 a liga encontra-se no estado martensítico com as variantes autoacomodadas. Quando a tensão é aplicada, ocorre o crescimento das variantes mais favoravelmente orientadas em detrimento de outras (o-b). Este processo continua até o ponto d onde se tem uma variante única. A retirada da carga em qualquer ponto dentro do intervalo o-d, por exemplo, no ponto c, resulta inicialmente em descarregamento elástico da martensita (c-c'). Têm-se a impressão que a martensita sofreu deformação permanente (o-c'), no entanto esta deformação é aparente e pode ser recuperada através de um aquecimento acima da temperatura de transformação AF. Esta recuperação demonstra o EMF. Do ponto d em diante, um aumento da tensão provocará deformação permanente da martensita até o ponto e, onde ocorre a retirada da carga (e-f) (Shaw & Kyriakides, 1995).

Nos sistemas de ligas NiTi aparecem dois tipos de estruturas martensíticas dependendo do teor de níquel, adição de elementos de liga e história termomecânica. Entre estas, a mais comum é uma martensita monoclinica (B19'), que é observada em ligas NiTi binárias aproximadamente equiatômicas com recozimento completo e na maioria das ligas ternárias. A martensita B19' tem uma estrutura monoclinica, cuja célula unitária pode ser alongada cerca de 10% em relação à fase parente, e este alongamento define o máximo de mudança de forma recuperável. O outro tipo de estrutura é a chamada fase R, que aparece em ligas NiTi binárias ricas em níquel e envelhecidas em uma temperatura baixa apropriada, em ligas NiTi aproximadamente equiatômicas, que receberam tratamento termomecânico adequado, assim como em ligas ternárias (Ni-Ti-Fe e Ni-Ti-Al) (Saburi, 1998).

Durante o envelhecimento de ligas NiTi ricas em Ni ocorre a precipitação de partículas coerentes de Ti_3Ni_4 na matriz de B2. Em muitos casos tal sistema matriz/partícula se transforma em dois estágios, primeiro de B2 à fase R trigonal e em seguida de R à martensita B19'. Na ausência de partículas de Ti_3Ni_4 , ocorre a transformação em um passo de B2 para B19'. Mas, a presença de partículas coerentes produz uma forte resistência à grandes deformações invariantes de rede associadas com a formação de B19'. A fase R produz uma deformação invariante de rede significativamente menor e é muito mais afetada pelos precipitados (Allafi *et al.*, 2002a).

Bataillard *et al.* (1998) através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), ligas NiTi e verificaram que ambas martensitas, fase R e B19', nucleiam próximo aos precipitados de Ti_3Ni_4 e em seguida crescem na matriz, mas com uma diferença no comportamento de crescimento. A fase R cresce regularmente sem interrupções aparentes, ao contrário da martensita B19' que nucleia em explosões abruptas e cresce rapidamente a um tamanho significativo; em seguida requer superesfriamento adicional antes de consumir o restante da matriz. Eles explicam a transformação de fase R para B19' chamando atenção de que as temperaturas de transformação nas regiões próximas aos precipitados (governadas por tensões de longo alcance) são diferentes daquelas de regiões longe dos precipitados, onde as tensões de longo alcance não são importantes. Estas duas regiões, portanto, transformam em dois passos em uma temperatura mais alta próximo aos precipitados e em uma temperatura inferior longe deles. Foi verificado que, dependendo do tempo e da temperatura de envelhecimento, desenvolvem-se distribuições não homogêneas de Ni, que podem afetar as temperaturas de transformação. É sabido que a formação de grandes precipitados resulta em um decréscimo de Ni na matriz, associado a um aumento nas temperaturas de transformação. (Allafi *et al.*, 2002b).

3.2.4 - Influência da deformação sobre as temperaturas de transformação

Tem sido relatado em alguns trabalhos que a deformação, via reorientação de martensita ou via MIT, causa uma estabilização da martensita nas ligas NiTi. Esta estabilização manifesta-se como um aumento das temperaturas de transformação reversa. Lin *et al.* (1991) observaram um aumento significativo das temperaturas A_s e A_f após a liga sofrer deformações severas (40% de redução de espessura) no estado martensítico. Eles sugeriram que os defeitos introduzidos no material durante a deformação, tais como deslocamentos e lacunas, impediram o movimento das interfaces de transformação durante a transformação reversa, e foram responsáveis pela estabilização da martensita

observada. Piao *et al.* (1993) observaram o mesmo efeito em ligas NiTi deformadas 30% em tração, no estado martensítico. No entanto, eles propuseram que a relaxação da energia de deformação elástica armazenada nas variantes da martensita térmica foi responsável pela estabilização. Esta energia elástica atua como força motriz para a TR. Liu & Favier (2000) sugeriram que a deformação não somente relaxa a energia de deformação elástica armazenada na martensita térmica, mas também cria campos de tensão interna na mesma direção da martensita reorientada, que se opõem à TR. Além disso, eles propuseram que as deformações plásticas internas que ocorrem durante o processo de reorientação da martensita contribuíram para o efeito de estabilização observado.

3.2.5 - Tratamentos térmicos e mecânicos

As propriedades de ligas NiTi com teor de Ni excedendo 50,5% em porcentagem atômica são sensíveis a tratamentos térmicos, devido à precipitação de Ti_3Ni_4 , enquanto ligas com teor inferior a 50,5% de Ni são insensíveis à tratamentos térmicos, devido a não ocorrência dos precipitados Ti_3Ni_4 . No entanto estas podem ter suas propriedades muito afetadas por tratamentos termomecânicos (recozimento a temperaturas abaixo de 500°C após trabalho a frio) (Saburi, 1998). Um importante parâmetro que afeta significativamente as propriedades das ligas NiTi sensíveis a tratamentos térmicos é a temperatura de recozimento das mesmas. Esta temperatura é ajustada de acordo com as especificações desejadas do produto. Para se obter uma liga com comportamento superelástico, geralmente utiliza-se um tratamento de recozimento em médias temperaturas (350 a 450°C). O tempo de recozimento pode variar de 10 a 100 minutos, dependendo do tamanho do produto. Também os tratamentos de envelhecimento são algumas vezes utilizados para se obter ligas com comportamento superelástico (Suzuki, 1998). Dependendo da temperatura de recozimento, pode ou não ocorrer a transformação da fase R. Temperaturas de recozimento mais altas (acima da temperatura de recristalização) favorecem a transformação em uma única etapa, enquanto o recozimento em médias temperaturas favorece o surgimento da fase R (Liu *et al.*, 1997). A Figura 3.25 apresenta curvas DSC da mesma liga, recozida por 30

minutos a 500°C (a) e 600°C (b). Observa-se em (a) a transformação da fase R e em (b) a ausência da mesma. Além do recozimento em médias temperaturas outros procedimentos utilizados para que a liga apresente a transformação da fase R são: recozimento em baixas temperaturas após endurecimento por deformação a frio, envelhecimento após tratamento de solubilização e endurecimento por deformação a frio pura (Suzuki, 1998; Miyazaki & Otsuka, 1986). Estudos realizados por Liu & Favier (2000) e Liu & Tan (2000) mostraram que o endurecimento por deformação a frio também pode causar um efeito de estabilização da martensita.

3.2.6 - Ligas ternárias Ni-Ti-Cu

As ligas ternárias Ni-Ti-Cu tem sido estudada exaustivamente tendo em vista melhorar suas características de memória de forma e superelasticidade. As ligas Ni-Ti-Cu contendo cobre entre 5% e 15% transformam-se em duas etapas, ou seja, da cúbica para ortorrômbica B19 e em seguida para a monoclínica B19'. Com o aumento do teor de cobre o início da temperatura de transformação B2→B19 não altera, porém a B19→B19' diminui, e em ligas com o teor de cobre excedendo 15% a segunda transformação não ocorre. A histerese de transformação de B2→B19 em ligas Ni-Ti-Cu é muito menor do que a transformação B2→B19' em ligas binárias. Esta pequena histerese esta relacionada com a facilidade do movimento das interfaces durante a transformação. A adição de cobre reduz a histerese da liga (diferença no nível de stress entre o carregamento e o descarregamento na curva tensão-deformação), o que pode ser visto na Figura 3.22. A adição de cobre também reduz a tensão de escoamento no estado martensítico, o rearranjo das variantes de martensita parece ser mais fácil nas ligas Ni-Ti-Cu (Otsuka e Wayman, 2008).

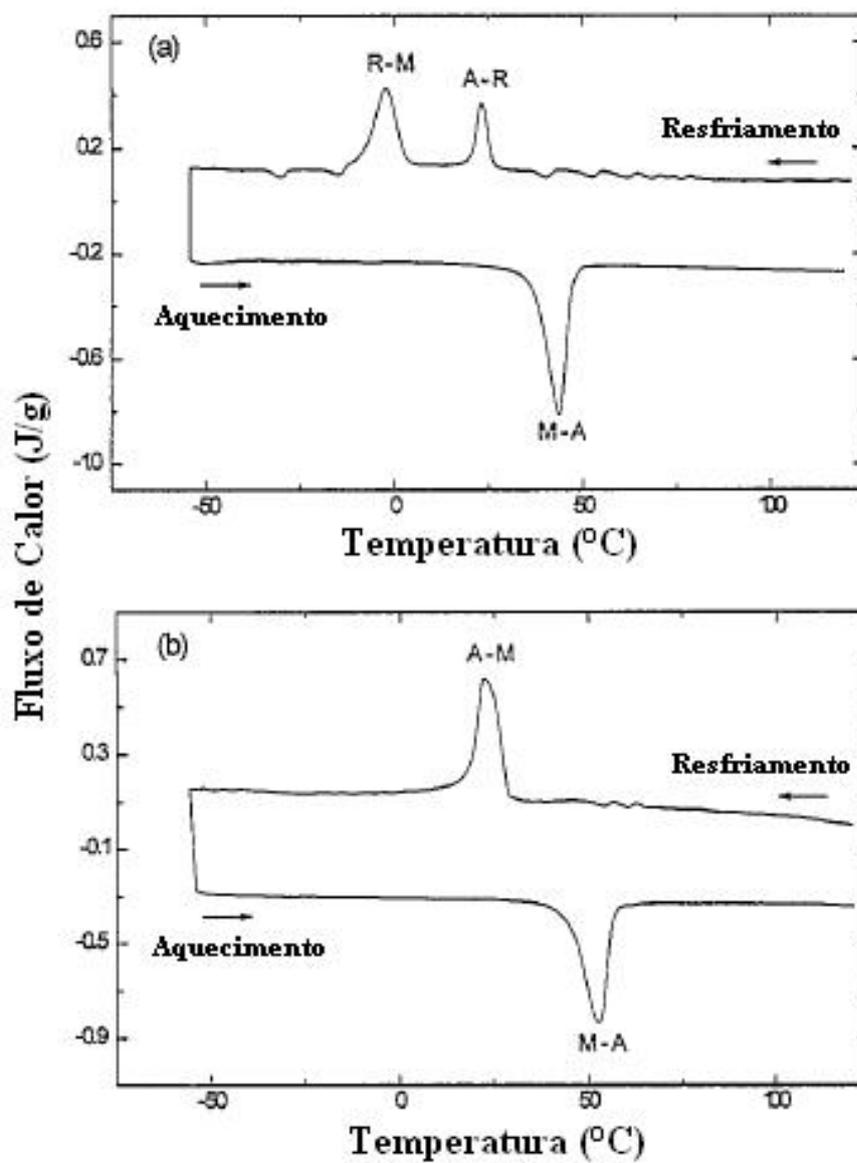


Figura 3.22: Curvas DSC de uma liga NiTi, recozida por 30 minutos por 500°C (a) 600°C (b) (Liu *et al.*, 1997).

3.2.7 - Efeito memória de forma e superelasticidade

No EMF, a deformação não elástica na fase de baixa temperatura é recuperada através da transformação reversa, pelo aquecimento a uma temperatura crítica, ligeiramente mais alta. Sob condições adequadas é possível recuperar de 6% a 8% de deformação induzida por dobramento, torção, tração e compressão pelo aumento da temperatura, usualmente de menos de 50°C acima da temperatura de transformação (Kennon e Dunne, 1981). Assim quando o material é deformado em temperaturas abaixo de M_f , ou em temperaturas entre M_f e A_s , é capaz de recuperar essa deformação por meio da TR que ocorre em decorrência de seu aquecimento acima de A_f . Como foi mencionado, a deformação pode ser de qualquer natureza desde que aconteça abaixo da deformação plástica da martensita reorientada. Caso a deformação plástica ocorra, a recuperação da deformação será incompleta (Otsuka & Ren, 2005).

A superelasticidade das ligas NiTi está associada a uma grande deformação recuperável (até 15%) sob carga e descarga, em uma temperatura apropriada. Enquanto o EMF envolve processos térmico e mecânico, na superelasticidade a força motriz para a transformação é mecânica. O carregamento mecânico produz uma transformação martensítica a partir da austenita, enquanto a descarga resulta na transformação reversa à fase parente β . Como a transformação martensítica prossegue em competição com a deformação plástica da fase β , alguma deformação plástica sempre permanece após a transformação reversa na descarga (Miyazaki et al.; 1989). A SE ocorre em temperaturas acima de A_F e abaixo de M_d . Com a retirada da carga, a TR subsequente será percebida macroscopicamente através da recuperação da deformação. Caso a temperatura esteja abaixo de A_F , a martensita induzida por tensão permanecerá estável durante a descarga (Duerig e Zadno, 1990).

3.3 - As ligas NiTi em Ortodontia

3.3.1 - Utilização das ligas NiTi

Na década de 30, o único fio disponível no mercado era o de ouro tipo IV. O aço inox austenítico se tornou popular na década de 50 por seu baixo custo e boas propriedades mecânicas (Brantley, 2000).

A liga NiTi apesar de ter sido desenvolvida no início da década de 60, só foi introduzida na prática ortodôntica por Andreasen e Hilleman em 1971 com características diferentes do Nitinol desenvolvido por Buehler et al. em 1963. Em 1972, Andreasen e Brady sugeriram a aplicação da liga NiTi em ortodontia utilizando uma faixa de transição de temperatura entre 32°C e 42°C e que o aquecimento dos fios até estas temperaturas seria responsável pela transformação de fase e retorno do fio à forma original. (McLaughlin e Bennet, 1999).

O Nitinol foi a primeira liga de NiTi a surgir no mercado Ortodôntico a partir dos anos 70. Essa liga possui 50% de níquel e 50% de titânio, portanto não apresenta o EMF, estando sempre no estado martensítico (Buehler, 1969). Mais tarde, chegaram ao mercado as ligas NiTi do grupo ativo que já possuíam a superelasticidade como característica (Burstone et al., 1985).

Sachdeva (1997) mencionou as vantagens de uma nova liga quaternária composta por Níquel, Titânio, Cobre e Cobalto denominada Copper NiTi, produzida pela Ormco Corporation; essa liga gera forças mais constantes, é mais resistente a deformações permanentes e exibe melhores características elásticas. A adição de Cobre, combinado com um sofisticado processo de fabricação e tratamento térmico, tornou possível a elaboração de quatro diferentes fios com temperatura de transformação de fase precisas e constantes, sendo eles: $A_f 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Arcos tipo I); $A_f 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Arcos tipo II); $A_f 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Arcos tipo III) e $A_f 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Arcos tipo IV).

Segundo Martins *et al.* (Martins, 1996), para cada tipo desta liga há uma indicação específica, sendo:

A_f 15 °C (tipo I) - Indicado para pacientes com alto limiar de dor, periodonto normal e quando são necessários momentos de alta magnitude;

A_f 27 °C (tipo II) - Indicado para pacientes com alto ou médio limiar de dor, periodonto normal e quando movimentos rápidos com força constante são necessários;

A_f 35 °C (tipo III) - Indicado para pacientes com limiar de dor normal ou baixo, periodonto normal ou levemente alterado; e

A_f 40 °C (tipo IV) - Indicado para pacientes com limiar de dor baixo ou normal, periodonto alterado, e quando movimentos lentos e consultas espaçadas são desejados.

Os fios de NiTi apresentam uma elasticidade bastante alta, sendo utilizados em situações que requerem grandes deflexões, o que é justificado pelo baixo módulo de elasticidade ($33,1 \times 10^9 \text{ N/m}^2$) (Burstone, 1981). Uma outra propriedade mecânica favorável relatada para os fios NiTi é a alta resiliência, significando um grande armazenamento de energia quando os fios são deformados e uma liberação de forças de pequena magnitude em relação aos outros tipos de fios utilizados em ortodontia. As ligas de níquel-titânio superelásticas utilizadas na prática ortodôntica apresentam uma temperatura A_f muito baixa em relação às ligas de NiTi martensíticas, significando que forças mais constantes são distribuídas para os dentes durante a desativação do fio (Burstone *et al.*, 1985). A transformação martensítica depende da tensão aplicada e da temperatura. O melhor aproveitamento da superelasticidade de uma liga de NiTi depende da temperatura austenítica final A_f , que deve ser menor que a temperatura intra-bucal. A diferença entre essas temperaturas é que determina a força gerada pelo fio. O tratamento termomecânico, a composição e o processo de fabricação da liga podem alterar a temperatura A_f (Burstone *et al.*, 1985; Kawashima *et al.*, 1999). Embora o comportamento superelástico possa ser demonstrado em testes mecânicos, existem dúvidas se esta propriedade é realmente utilizada em situações clínicas. Um exemplo em que a superelasticidade apresenta pouca ou nenhuma relevância clínica são os casos em que há necessidade de torque, pois são necessários no mínimo 45° para a desativação do “platô pseudoelástico” (Meling e Odegaard, 1998). A figura 3.23 mostra

a comparação da rigidez de diferentes fios ortodônticos com a mesma secção transversal.

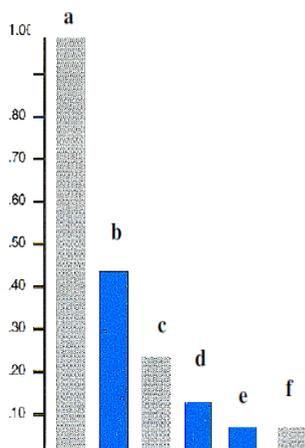


Figura 3.23: Comparação da rigidez de diferentes fios ortodônticos com a mesma geometria de secção transversal a) SS aço inoxidável; b) TMA; c) Nitinol; d) Nitinol multifilamentar; e) aço inoxidável multi filamentar; f) Respond – aço inoxidável multifilamentar (Martins e Selaimen, 1998).

Quando comparados aos fios de aço inoxidável e cromo-cobalto, os fios de NiTi geram forças de menor magnitude, são mais resilientes porém possuem menor formabilidade. Além disto, deformam menos plasticamente e apresentam alto coeficiente de atrito (Gravina *et al.*, 2013).

As temperaturas A_f nas ligas de níquel-titânio superelásticas, utilizadas em ortodontia, são mais baixas se comparadas às ligas martensíticas, permitindo que forças mais constantes sejam aplicadas durante a desativação do fio (Burstone *et al.*, 1985). A melhor aplicação da superelasticidade está relacionada com a temperatura austenítica final (A_f), que deve ser menor que as temperaturas intra-buciais mais frequentes. Além do mais, a força gerada pelo fio depende da diferença entre essas temperaturas. Assim, a transformação martensítica está relacionada com tensão e temperatura. (Meling e Odegaard, 1998).

CAPÍTULO 4: METODOLOGIA

4.1 - Materiais

Para realização do estudo foram selecionadas três marcas de fios ortodônticos termo-ativados e superelásticos, de secção circular e diâmetros de 0,016” (0,4064mm) e 0,018” (0,4572mm). Essas dimensões foram selecionadas por serem muito utilizadas na sequência clínica. Todas as amostras dos fios foram obtidas de arcos pré-contornados no tamanho médio para a arcada superior. (Tabela IV. 1, Figs.4.1, a 4.6).

Tab. IV.1 - Dados e nomenclatura adotada para os fios ortodônticos avaliados no trabalho.

Nome Comercial	Fabricante	Nomenclatura
Titanol Low Force	Forestadent,Alemanha	FD TA (16/18)
Titanol Superelastic	Forestadent,Alemanha	FD SE (16/18)
Therma Ti Lite	American Orthodontics,EUA	AO TA (16/18)
Superelastic Titanium Memory	American Orthodontics, EUA	AO SE (16/18)
Nitinol Heat Activated	3M Unitek, Monrovia, EUA	3M TA(16/18)
Nitinol Super Elastic	3M Unitek, Monrovia, EUA	3M SE (16/18)



Figura 4.1 - Fio ortodôntico termo-ativado Titanol Low Force - Forestadent

Fonte: <http://www.fortekst.ru/produkcija/dugi/titanol-low-force/>.



Figura 4.2 - Fio ortodôntico superelástico Titanol Superelástico - Forestadent, Fonte:

<http://fortekst.ru/produkcija/dugi/titanol-superelastico/>



Figura 4.3 - Fio ortodôntico termo-ativado Therma-Ti Lite American Orthodontics
Fonte: <http://american-orthodontic.indonetnetwork.co.id/2489205/wire-therma-ti-lite.htm>

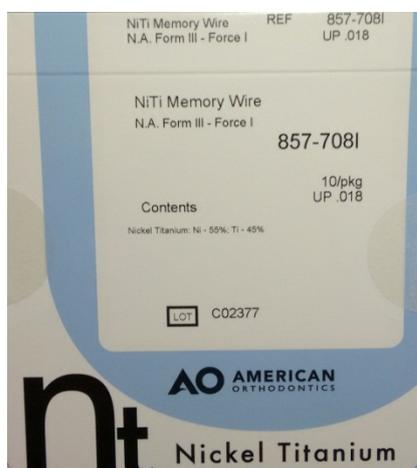


Figura 4.4- Fio ortodôntico Superlastic titanium memory - American Orthodontics



Figura 4.5 - Fio ortodôntico termo-ativado Nitinol Heat-Activated, 3M Unitek
 Fonte: <http://multimedia.3m.com/mws/media/6366110/3m-unitek-product-catalog.pdf?&fn=016-851>. Pdf



Figura 4.6 - Fio ortodôntico superelástico – NITINOL SUPERELASTIC, 3M Unitek,
 Fonte: http://www.indiandental.com/index.php?route=product/product&product_id=160

4.2 - Caracterização estrutural dos fios ortodônticos

A caracterização estrutural dos fios ortodônticos de NiTi foi realizada com a finalidade de tornar conhecida sua microestrutura, propriedades mecânicas e superficiais e relacionar tais propriedades com o uso clínico do material.

4.2.1 - Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

O espectrômetro por energia de raios X (EDS) (Genesis EDAX) do MEV foi empregado para avaliar, de maneira semi-quantitativa, os teores de Ni e Ti nos fios. Para esta análise foram cortados 30 mm de cada fio e foram analisadas 3 áreas em cada amostra. A profundidade de análise por EDS é de aproximadamente 1 μ m.

4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização superficial dos fios foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento da marca FEI, modelo Inspect S50 (Figura 4.7), operando a 15kV. Utilizou-se três segmentos de aproximadamente 30mm de cada amostra de fio, escolhidos aleatoriamente, limpos em cuba ultrassônica. Foram obtidas imagens de elétrons secundários em aumentos de 500X e 2.000X.

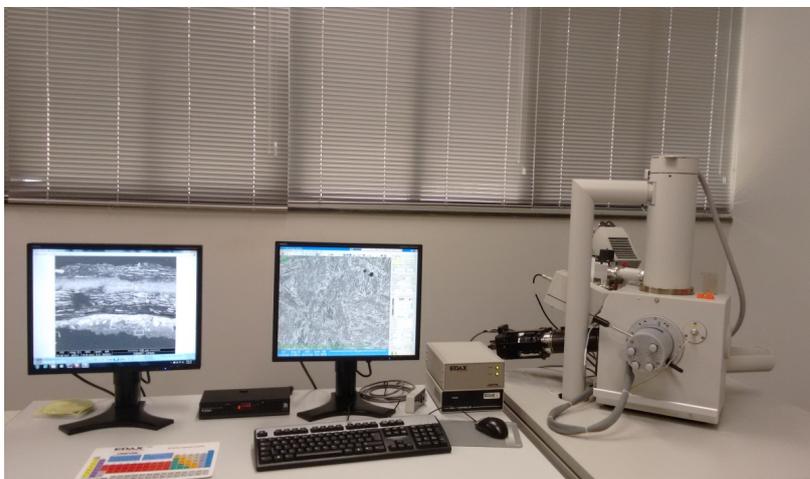


Figura 4.7: Microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Inspect S50.

4.2.3 – Difração de raios X (DRX)

A determinação das fases presentes nos fios foi realizada por difração de raios X(DRX) em equipamento PANalytical Empyrean, operando a 40kV e 40mA (Fig.4.8). Foi utilizada a radiação Cu K α de comprimento de onda $\lambda = 0,15418$ nm em uma faixa de varredura de $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ e velocidade de $0,02^\circ/s$. Cada tipo de fio foi cortado em 20 pedaços de aproximadamente 15 mm de comprimento e colocados unidos lado a lado em uma superfície plana com fita adesiva. As amostras foram cortadas com alicate apropriado para evitar a formação de martensita induzida por tensão na região de corte. As fases foram identificadas através de comparação com padrões de difração disponíveis no banco de dados ICSD.

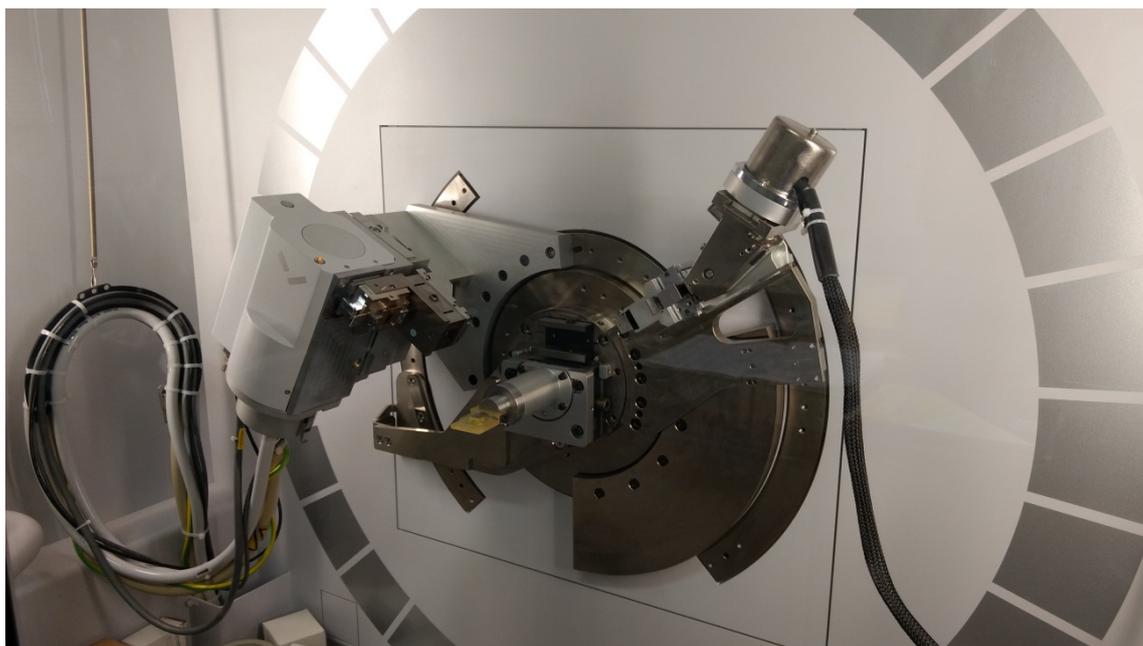


Figura 4.8 - Difratorômetro de raios X. PANalytical Empyrean.

4.2.4 - Dobramento de três pontos

Os ensaios de dobramento de três pontos foram conduzidos em uma máquina de ensaios de dobramento (AN8032, Analógica Instrumentação e Controle. Figuras 4.9 e 4.10) à temperatura ambiente. Foram utilizados segmentos de 30 mm para cada tipo de fio com uma distância de 10mm entre os pontos de apoio e velocidade de 1,3mm.min. O dobramento foi realizado até uma deflexão de 3,0 mm no ponto central dos fios e a curva de carregamento mecânico foi obtida em função da deflexão imposta ao material. Foram realizados três ensaios para cada fio.

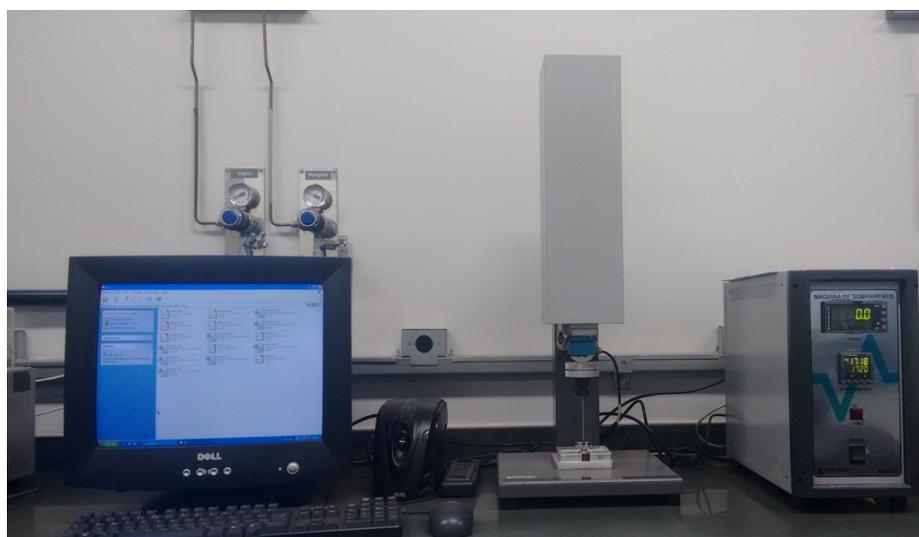


Figura 4.9: Máquina de dobramento AN8032, Analógica Instrumentação e Controle.

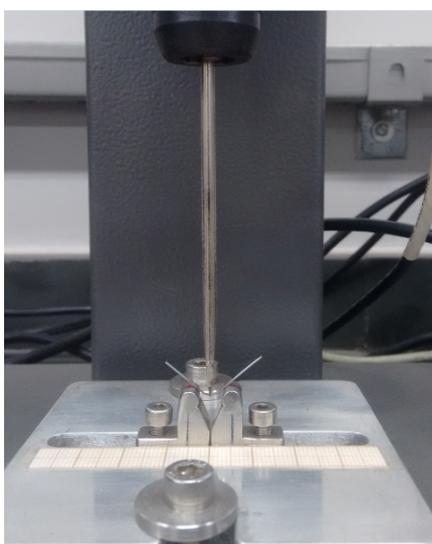


Figura 4.10: Detalhes da montagem do ensaio de dobramento em três pontos.

4.2.5 - Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado para determinar as propriedades mecânicas dos fios ortodônticos quando submetidos a esforços ao seu longo eixo. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios Instron 5582 (Figura 4.13). Foram utilizados corpos de prova com 30 mm de comprimento útil e taxa de deformação igual a 10^{-3}s^{-1} . O ensaio consistiu em um ciclo de carga e descarga até uma deformação de 0,06mm/mm em temperatura ambiente sem a utilização de extensômetro.



Figura 4.11: Máquina de tração Instron 5582

CAPITULO 5 : RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Caracterização do material

5.1.1 – Composição química

As análises químicas semi-quantitativas realizadas por EDS nas amostras mostraram que os elementos níquel e titânio estavam presentes mantendo uma proporção aproximadamente equiatômica de Ni e Ti (Tabelas V.1 e V.2). Foi observada uma tendência dos teores de Ni serem mais elevados nos fios FD superelásticos e termo-ativados, e também nos fios 3M termo-ativados.

Tabela V.1 - Valores médios e desvio padrão de Ni e Ti para os fios superelásticos

Material	Ni (%at)	Ti (%at)
3M SE 0.016	50,7 ± 0,6	49,4 ± 0,6
3M SE 0.018	50,6 ± 1,2	49,4 ± 1,2
AO SE 0.016	51,0 ± 0,3	49,0 ± 0,3
AO SE 0.018	50,9 ± 0,4	49,1 ± 0,4
FD SE 0.016	52,0 ± 0,9	48,0 ± 0,9
FD SE 0.018	51,4 ± 0,3	48,6 ± 0,3

Tabela V.2 - Valores médios e desvio padrão de Ni e Ti para os fios termoativados

Material	Ni (%at)	Ti (%at)
3M TA 0.016	51,5 ± 0,4	48,5 ± 0,4
3M TA 0.018	51,6 ± 1,4	48,4 ± 1,4
AO TA 0.016	50,9 ± 0,5	49,1 ± 0,5
AO TA 0.018	50,6 ± 0,1	49,4 ± 0,1
FD TA 0.016	52,1 ± 0,8	47,9 ± 0,8
FD TA 0.018	50,8 ± 1,1	49,2 ± 1,1

Geralmente entre de 49,3 a 51% at Ni, as propriedades desejáveis para obtenção de memória de forma são alcançadas (Saburi, 1998; Raz e Sadrnezhaad, 2004). As ligas com mais de 51,6at%Ni são duras e quebradiças (Raz e Sadrnezhaad, 2004) e as ligas ricas em Ni apresentam melhores características de superelasticidade e memória de forma (Otsuka e Wayman, 1998).

Nos fios analisados por EDS não foram encontrados outros elementos que poderiam ser associados a recobrimentos ou elementos de liga ternária como, por exemplo, o Cu. As ligas ternárias NiTiCu com 5 a 10% at% Cu são também utilizadas em Ortodontia e apresentam a vantagem de gerar forças mais constantes em relação as ligas binárias superelásticas, além de apresentar menor histerese de tensão e temperaturas de transformação mais estáveis (Melton, 1990).

5.1.2 – Aspectos morfológicos da superfície

As Figuras 5.1 a 5.6 mostram imagens de elétrons secundários com aumentos de 500x e 2000x dos fios superelásticos e termo-ativados dos três fabricantes nas duas bitolas estudadas, 0,016” e 0,018”. Verifica-se, nessas imagens, que os fios da Forestadent

apresentam aparentemente o melhor acabamento superficial (Figs. 5.3 e 5.6). Já os fios SE e TA da 3M (Figs. 5.1 e 5.4) e os fios TA da American Orthodontics (Figs. 5.2 e 5.5) apresentam superfícies rugosas com estrias longitudinais, as quais, em maior aumento, se assemelham a pites de corrosão, provavelmente ocasionados por uso de ácido fluorídrico no polimento químico e para a remoção de óxido negro da superfície (Zhao et al., 2001). Há também a presença de resíduos de processamento e/ou impurezas de manipulação, além de inclusões. Esses resultados são semelhantes aos observados por outros autores que avaliaram a superfície de fios de NiTi por MEV (Fisher-Brandies et al., 2003; Souza, 2006), com menos sulcos longitudinais e inclusões. As características da superfície são de muita importância para a avaliação dos fios ortodônticos, uma vez que as irregularidades superficiais podem afetar o atrito entre o bráquetes e fios, dificultando a movimentação dentária e aumentando o tempo de tratamento. Além disso, produtos de higiene oral contendo fluoretos podem aumentar a rugosidade da superfície dos fios de NiTi (Huang, 2006).

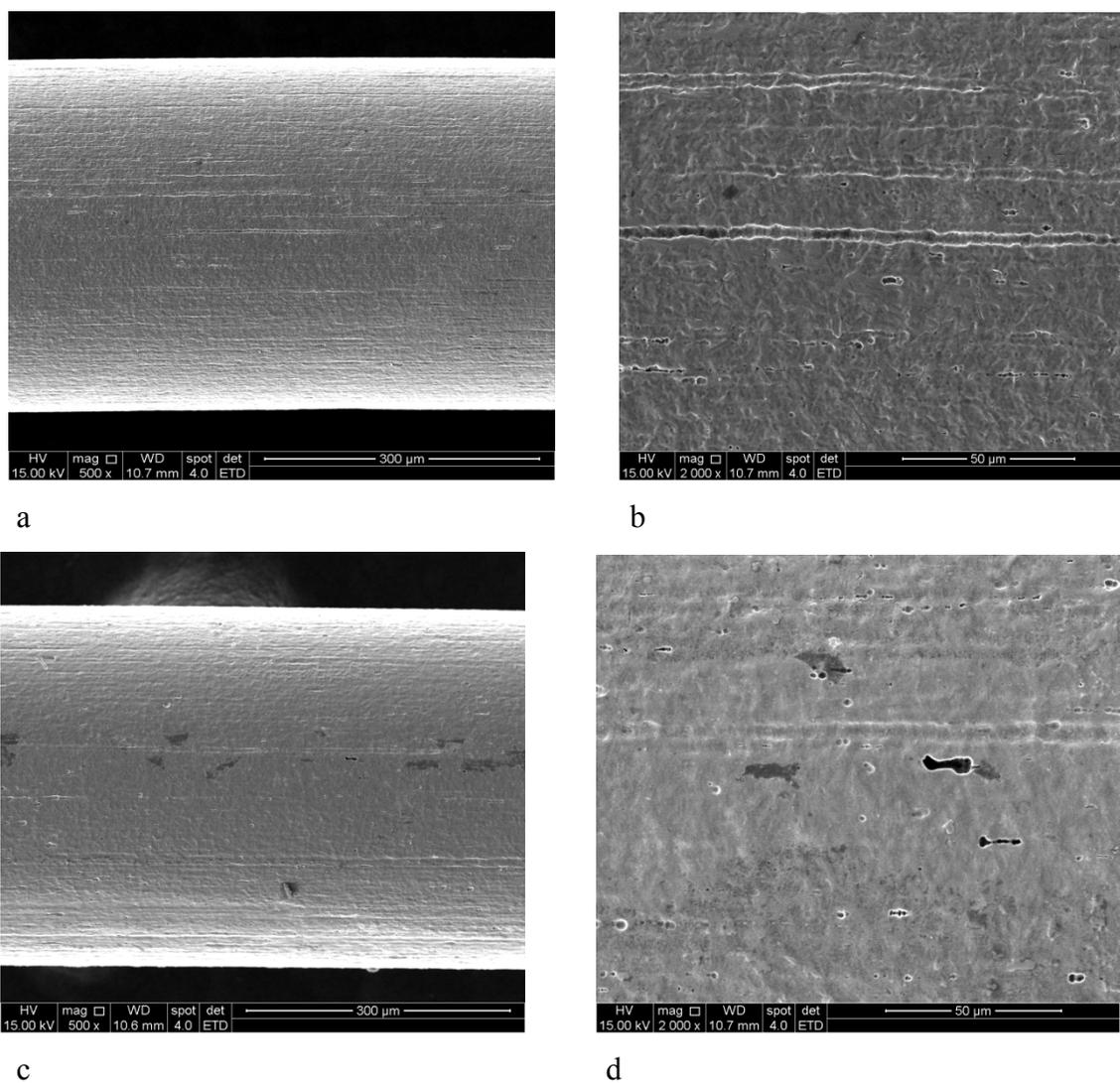
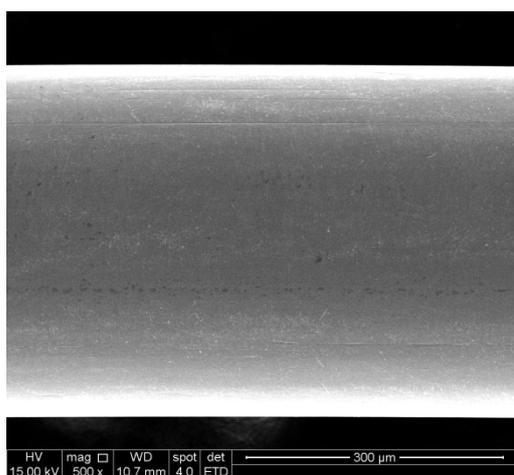
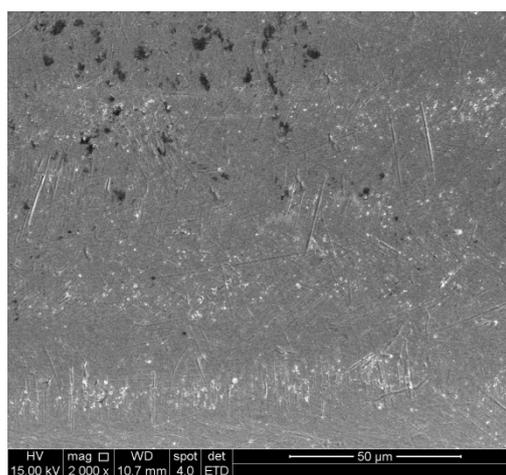


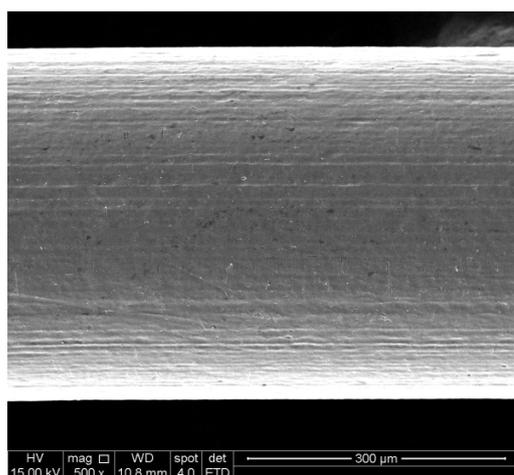
Figura 5.1 – Superfície dos fios SE e TA da 3M de 0,016” de diâmetro. a) 3M SE 16 - 500X; b) 3M SE 16 - 2000X; c) 3M TA 16 – 500X; d) 3M TA 16 - 2000X.



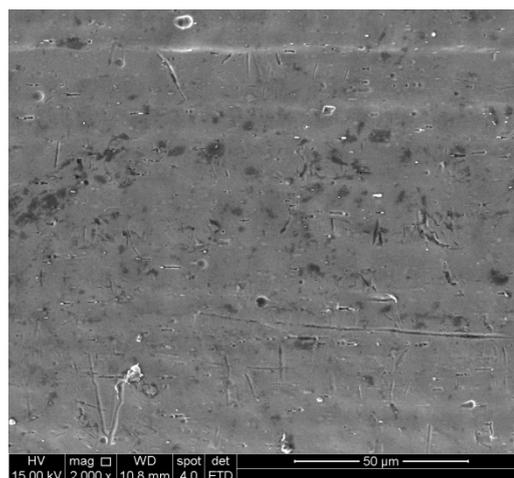
a



b

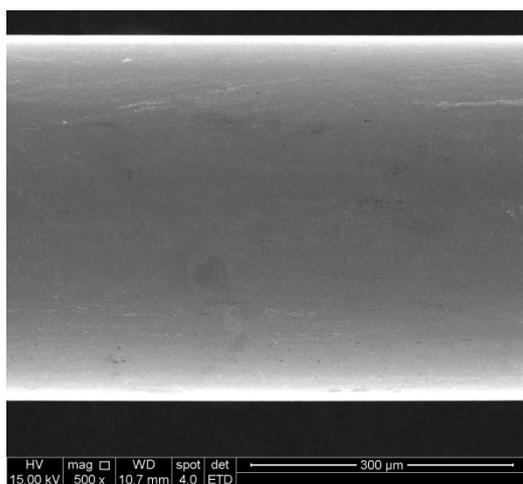


c

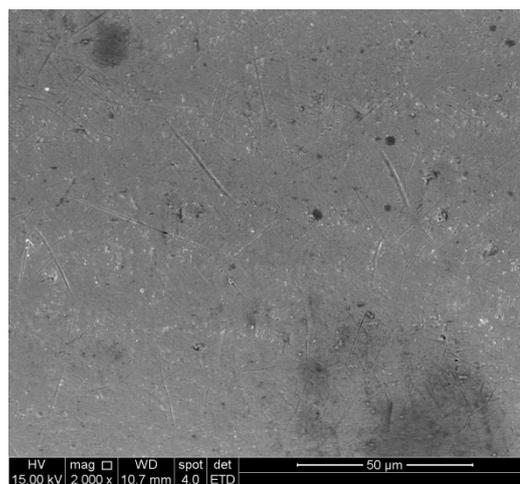


d

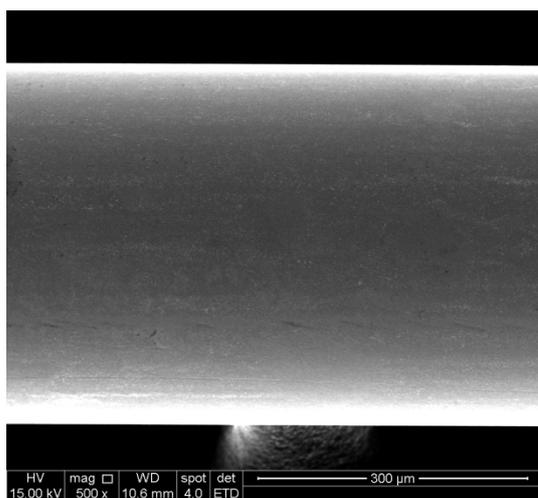
Figura 5.2 – Superfície dos fios SE e TA da American Orthodontics de 0,016” de diâmetro. a) AO SE 16-5000X; b) AO SE 16-2000X; c) AO TA 16- 500X; d) AO TA 16- 2000X.



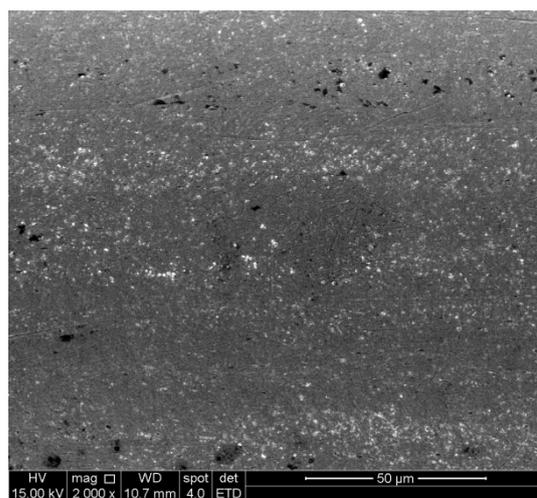
a



b

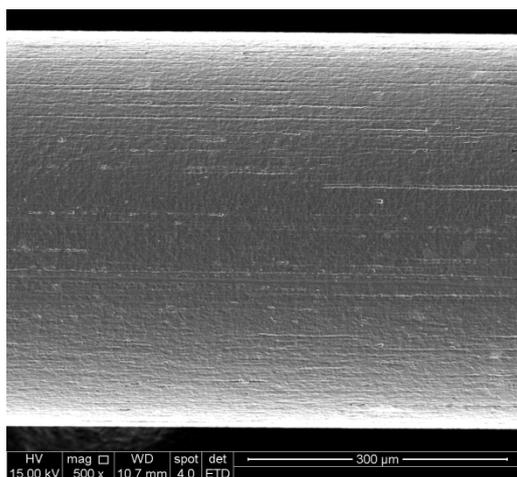


c

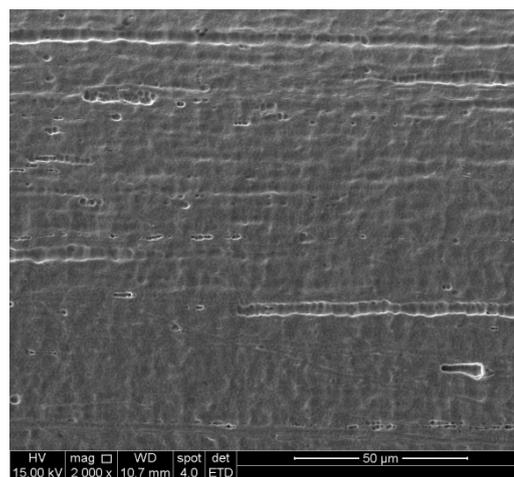


d

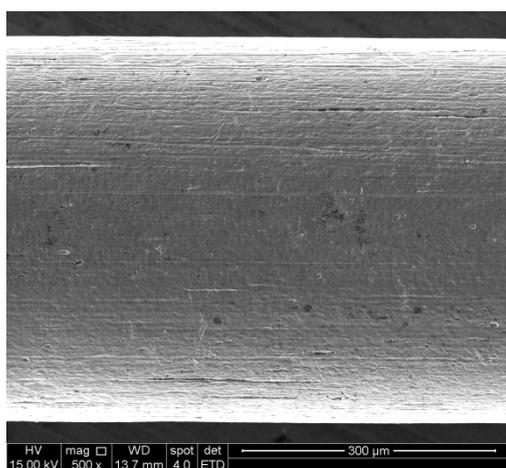
Figura 5.3 – Superfície dos fios SE e TA da Forestadent de 0,016” de diâmetro. a) FD SE 16 – 500X; b) FD SE 16 – 2000X; c) FD TA 16 – 500X; d) FD TA 16 – 2000X.



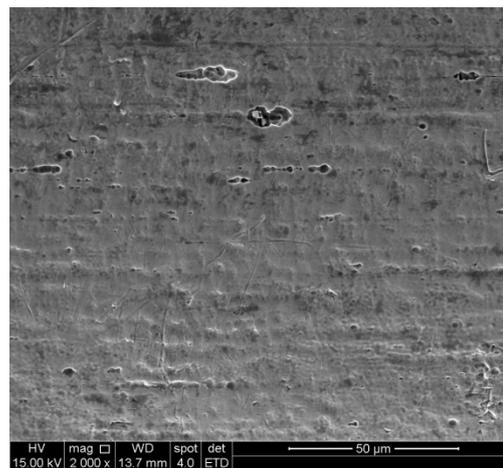
a



b

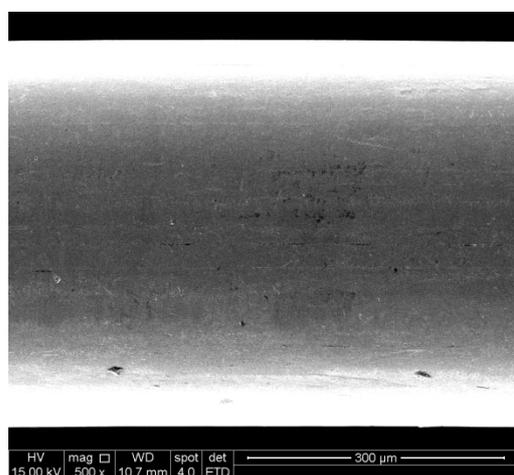


c

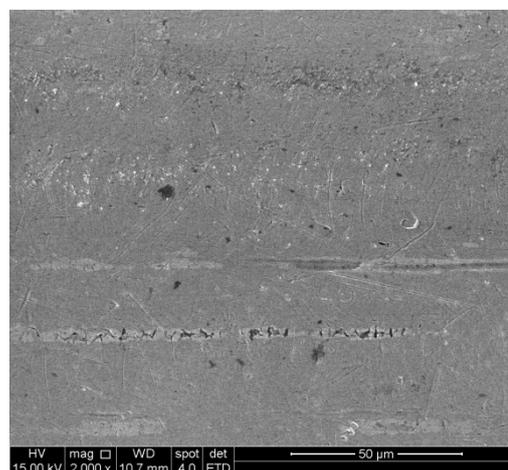


d

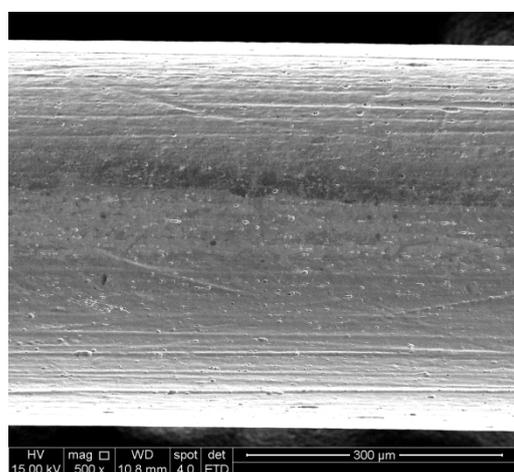
Figura 5.4 – Superfície dos fios SE e TA da 3M de 0,018” de diâmetro. a) 3M SE 18 – 500X; b) 3M SE 18 – 2000X; c) 3M TA 18 – 500X; d) 3M TA 18 – 2000X.



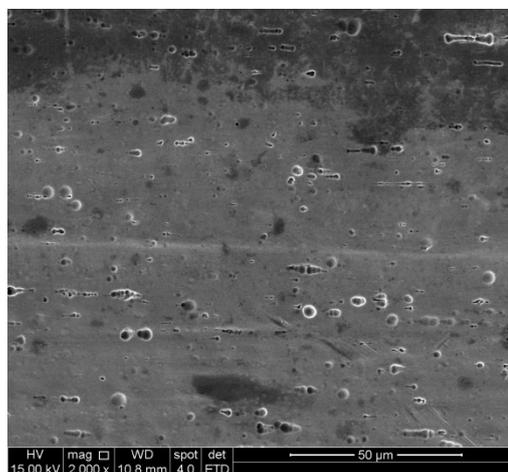
a



b

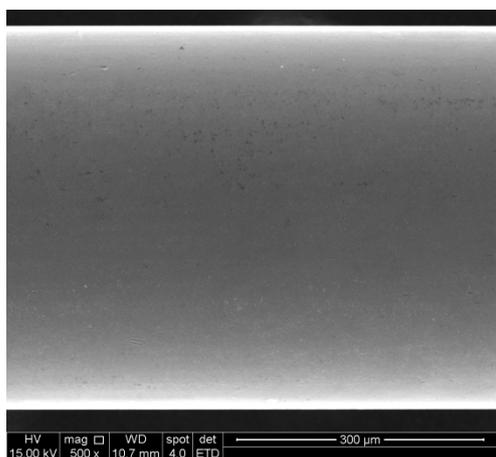


c

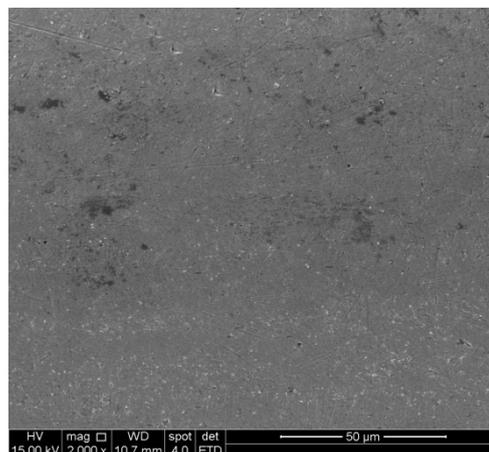


d

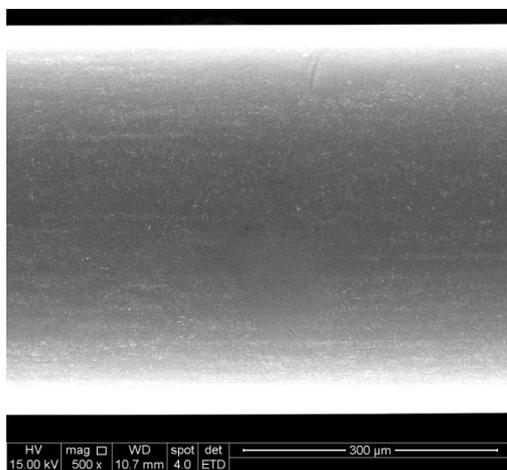
Figura 5.5 – Superfície dos fios SE e TA da American Orthodontics de 0,018” de diâmetro. a) AO SE 18 – 500X; b) AO SE 18 – 2000X; c) AO TA 18 – 500X; d) AO TA 18 – 2000X.



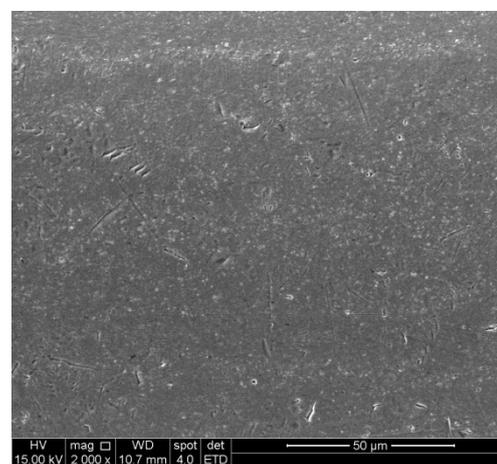
a



b



c



d

Figura 5.6 – Superfície dos fios SE e TA da Forestadent de 0,018” de diâmetro. a) FD SE 18 – 500X; b) FD SE 18 – 2000X; c) FD TA – 500X; d) FD TA – 2000X.

A Figura 5.7 mostra uma imagem de MEV do fio termo-ativado de calibre 0,016" do fabricante Forestadent com um aumento de 8000X, evidenciando os pontos claros encontrados na superfície de alguns fios desse fabricante e também da American Orthodontics (Figs. 5.2, 5.3, 5.5 e 5.6). A análise por EDS desses pontos brancos (Figs. 5.8 e 5.9) indicou que essas partículas são de alumina (Al_2O_3), material provavelmente utilizado para dar acabamento nos fios.

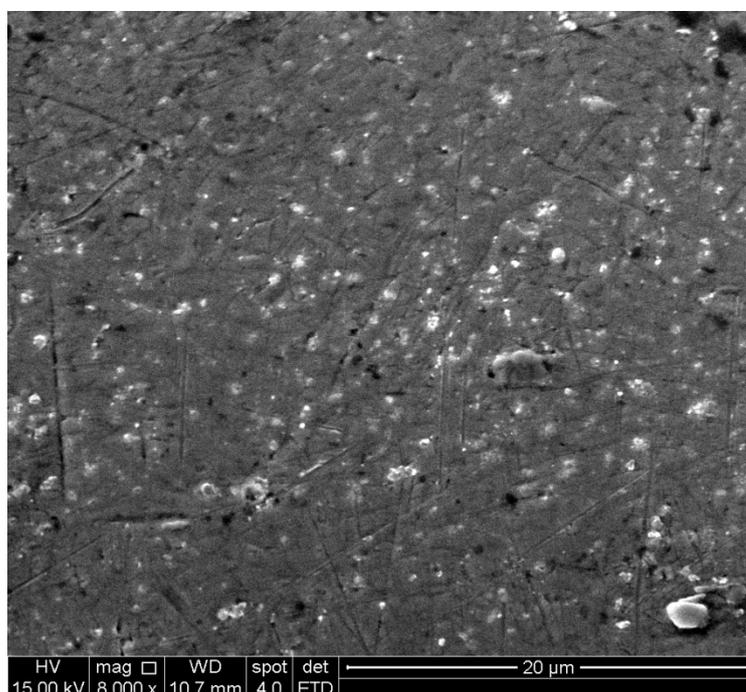


Figura 5.7 - Fio termo-ativado Forestadent de 0.016" (8000X).

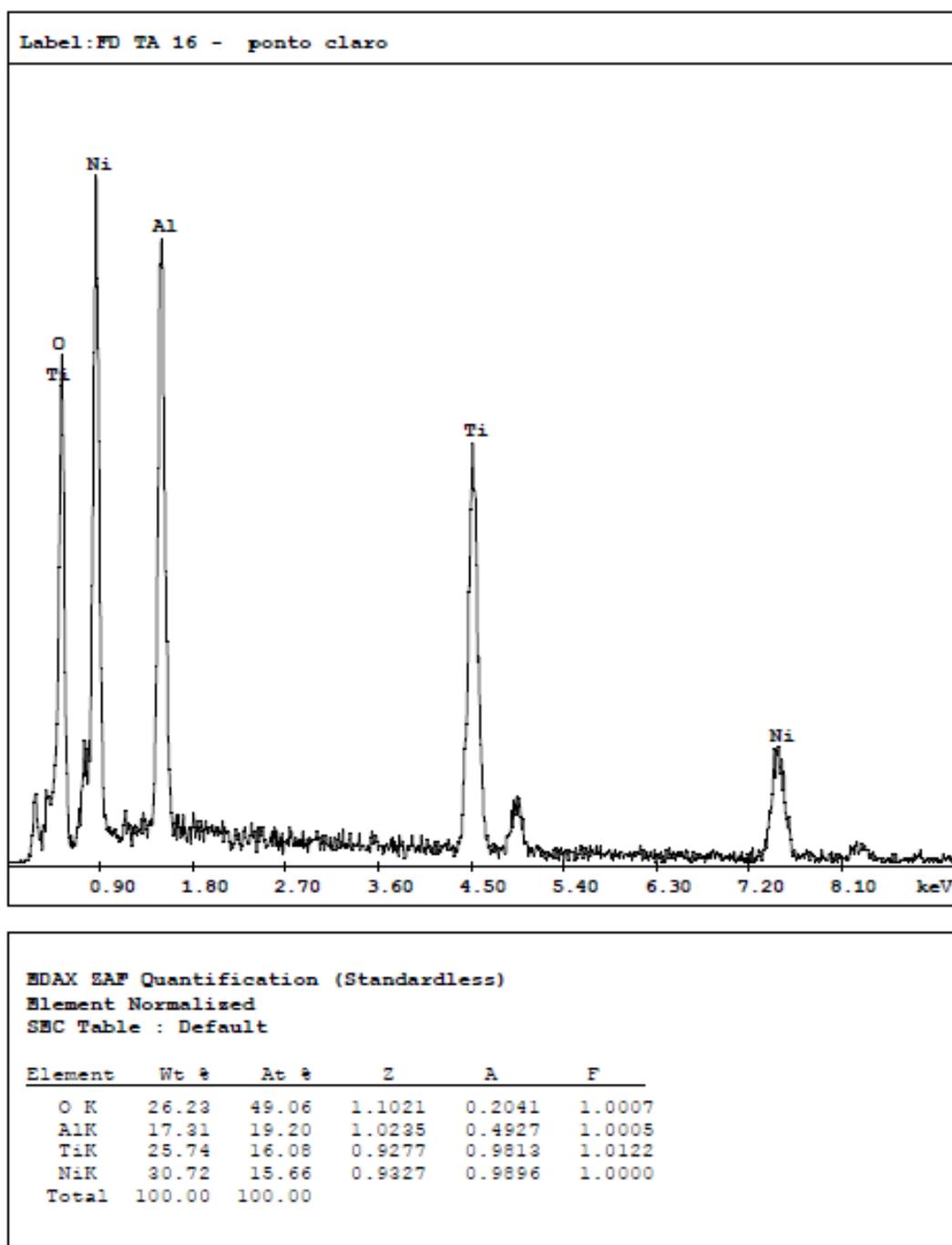


Figura 5.8 – Espectro de EDS das partículas brancas na superfície do fio termo-ativado Forestadent de 0.016”.

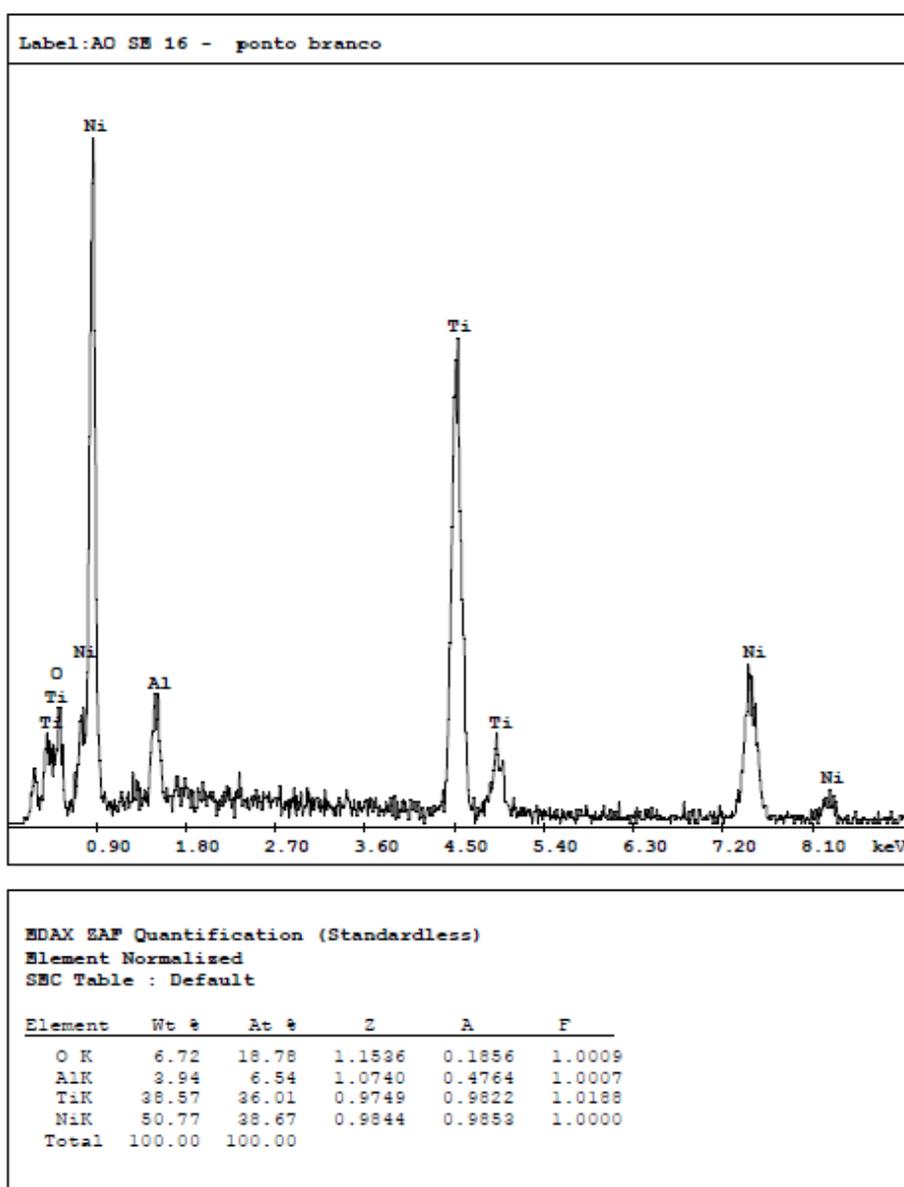


Figura 5.9 – Espectro de EDS das partículas brancas na superfície do fio superelástico American Orthodontics de 0.016”.

5.1.3 - FASES PRESENTES

As figuras 5.10 a 5.13 mostram os difratogramas de raios X obtidos nos fios estudados. Verifica-se que todas as amostras eram constituídas pela fase austenítica (fase β de estrutura B2) à temperatura ambiente (Kuhn et al., 2001; Iijima et al., 2002; Bahia et al., 2004). Após comparar este resultado com a composição química elementar obtida por EDS (seção 5.1) verificou-se que mesmo havendo um teor maior de Ni do que Ti nas ligas, não foram identificadas reflexões correspondentes a fase B19' e à fase R, tampouco dos precipitados intermetálicos do tipo Ti_3Ni_4 . As fases B19' e R, bem como os precipitados Ti_3Ni_4 , poderiam estar presentes, principalmente nos fios termo-ativados (McNeese et al., 2000), devido às propriedades apresentadas (Otsuka e Wayman, 1998). Provavelmente sua quantidade relativa é pequena para detecção em fios processados, que possuem espectro de difração com picos alargados e ruídos de fundo elevados. O perfil dos picos nos difratogramas revela que os fios 3M SE de bitolas 0.016" e 0.018" apresentam alargamento dos picos, indicando a presença de deformação residual resultante do processamento.

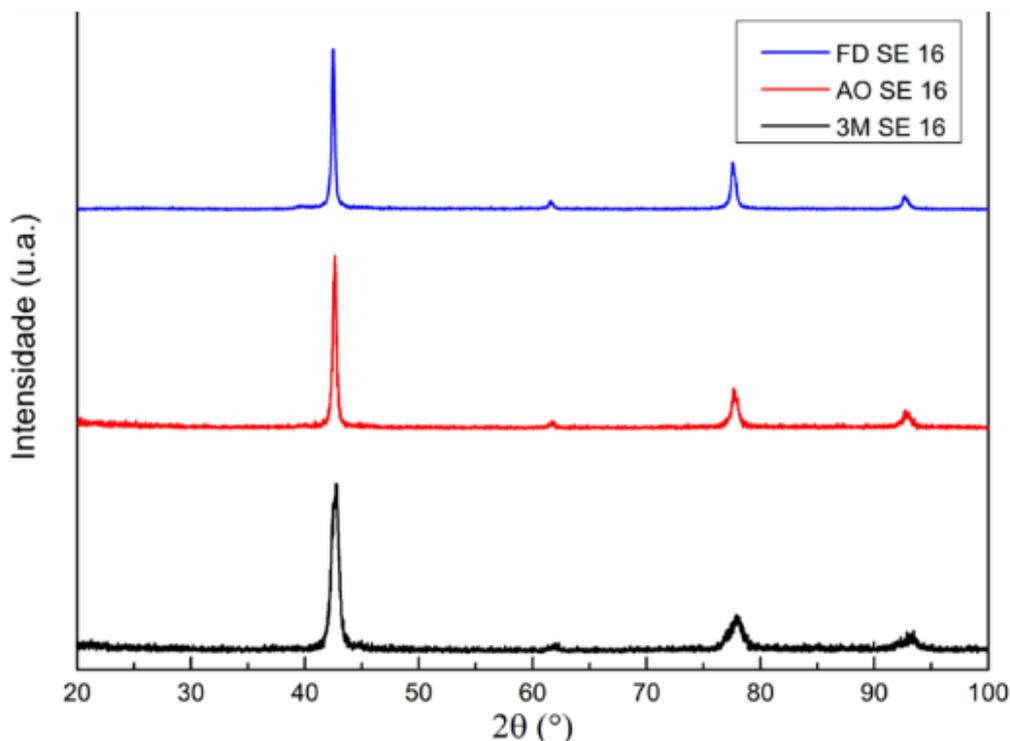


Figura 5.10 - Difratograma dos fios SE 0.016" de diâmetro.

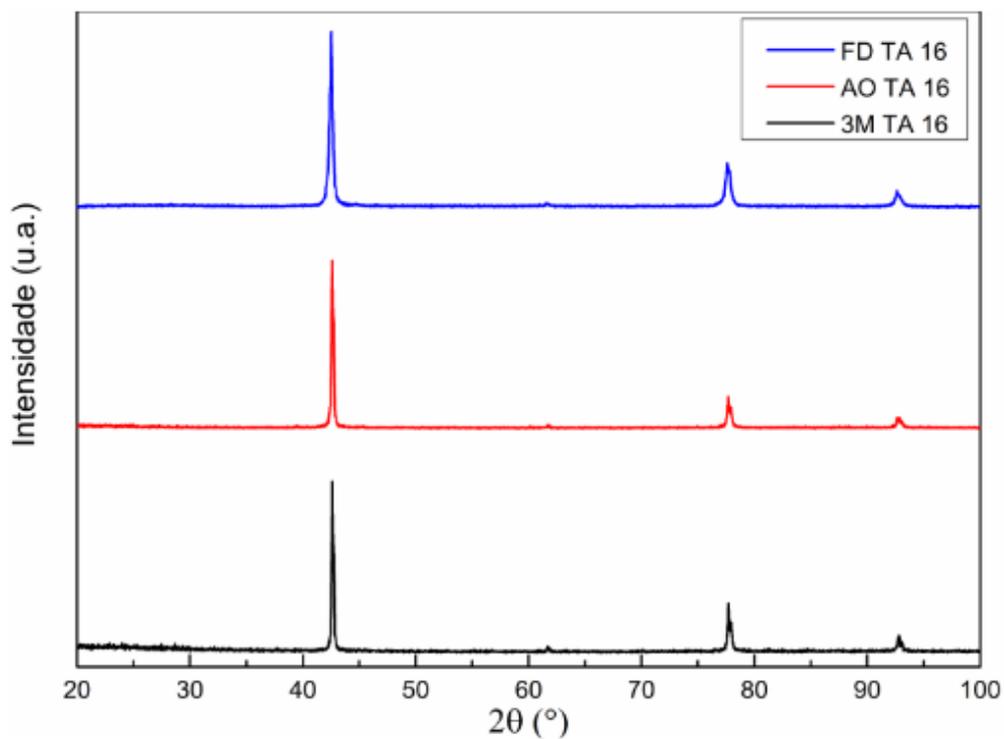


Figura 5.11 - Difratoograma dos fios TA de 0.016" de diâmetro

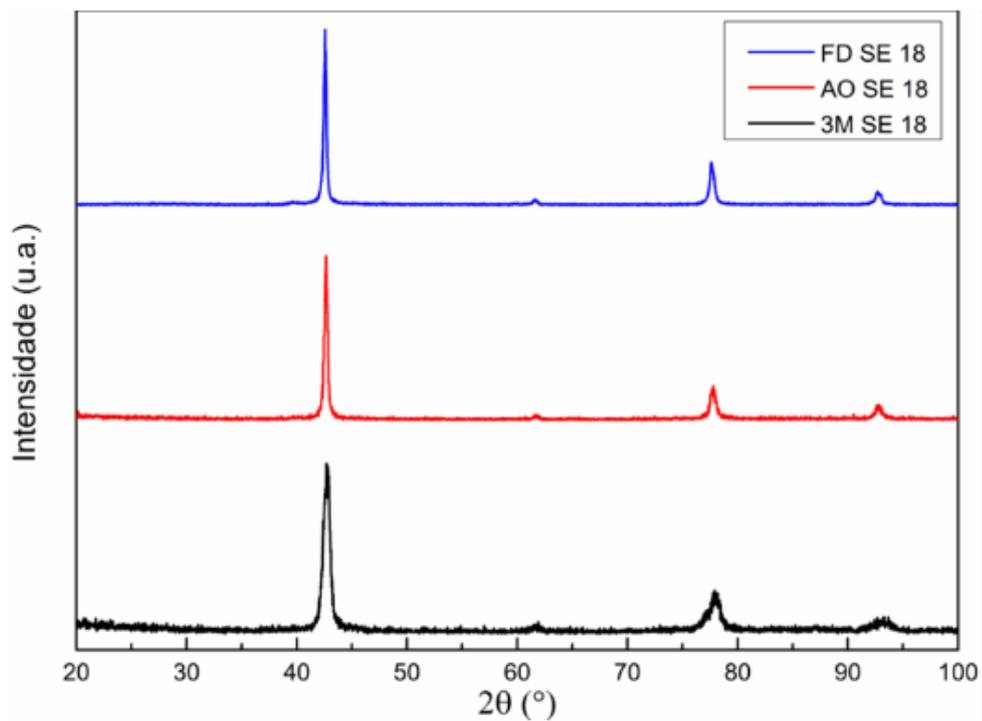


Figura 5.12 - Difratoograma dos fios SE de 0.018" de diâmetro.

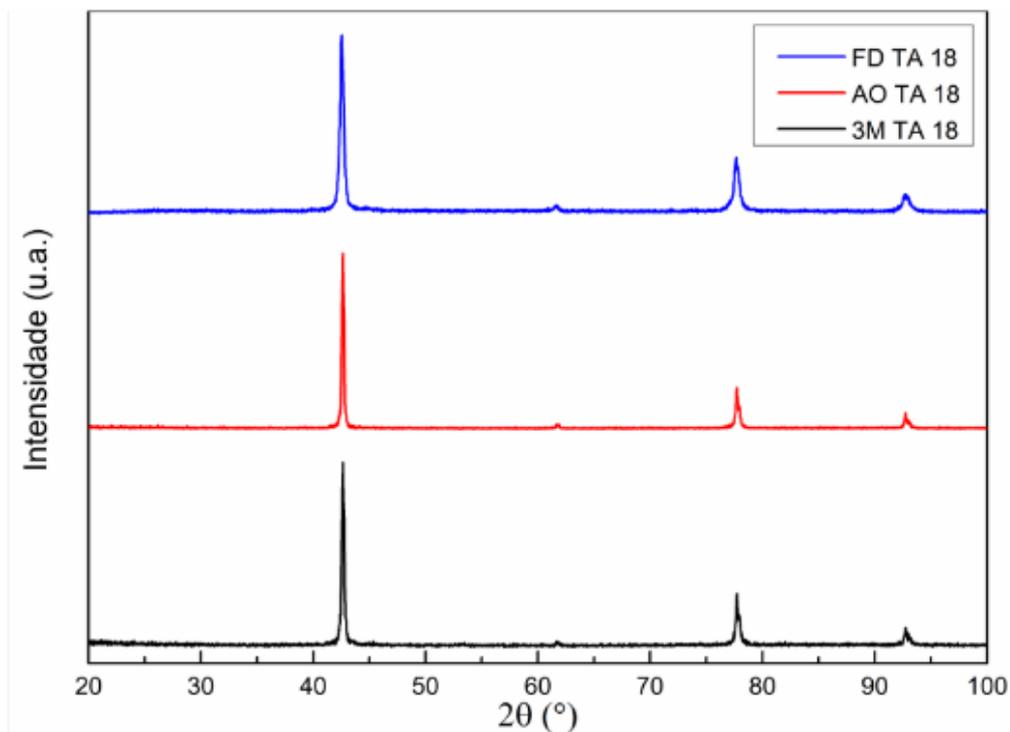


Figura 5.13 - Difratoograma dos fios TA de 0.018" de diâmetro

5.2 – Propriedades mecânicas dos fios

5.2.1 – Dobramento de três pontos

As curvas de força versus deslocamento obtidas nos ensaios de dobramento de três pontos dos fios superelásticos e termo-ativados são mostradas respectivamente nas figuras 5.14 e 5.15. De um modo geral, verificou-se que a força de dobramento é maior para os fios superelásticos. Da mesma forma, os fios de maiores diâmetro exigem maiores forças para a mesma deflexão. Exceto pela maior inclinação inicial na curva força-deflexão do fio FD SE 18, os fios AO e FD superelásticos tem comportamento muito semelhante. Já os fios 3M superelásticos mostraram-se menos flexíveis do que os demais fios SE.

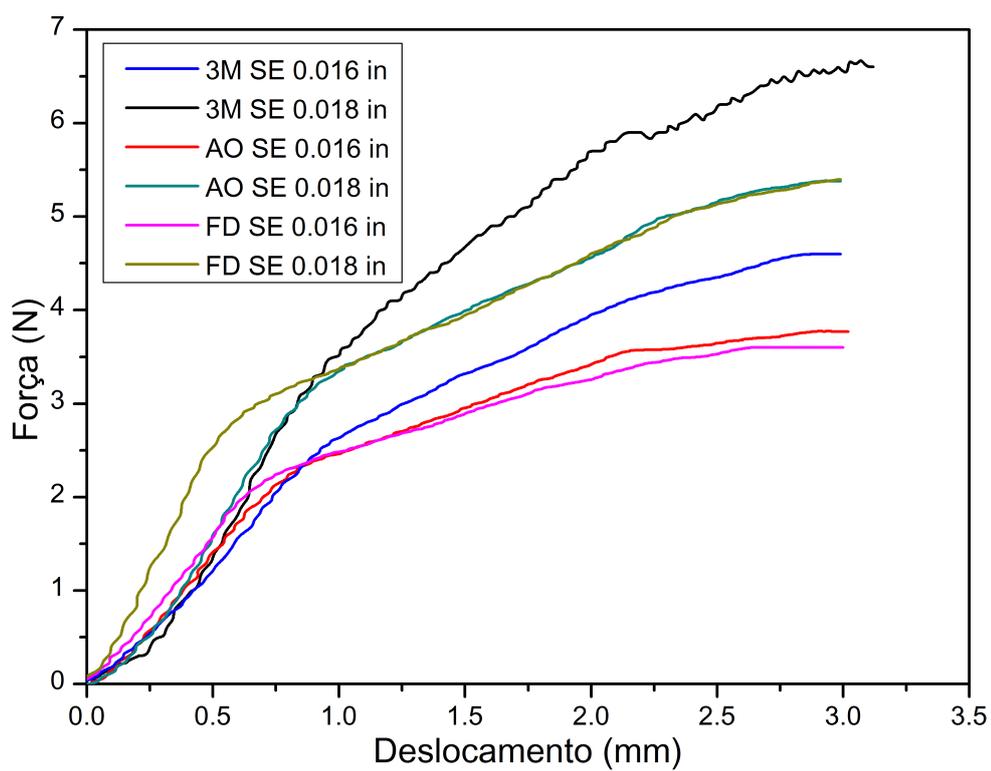


Figura 5.14 - Curva de dobramento dos fios SE

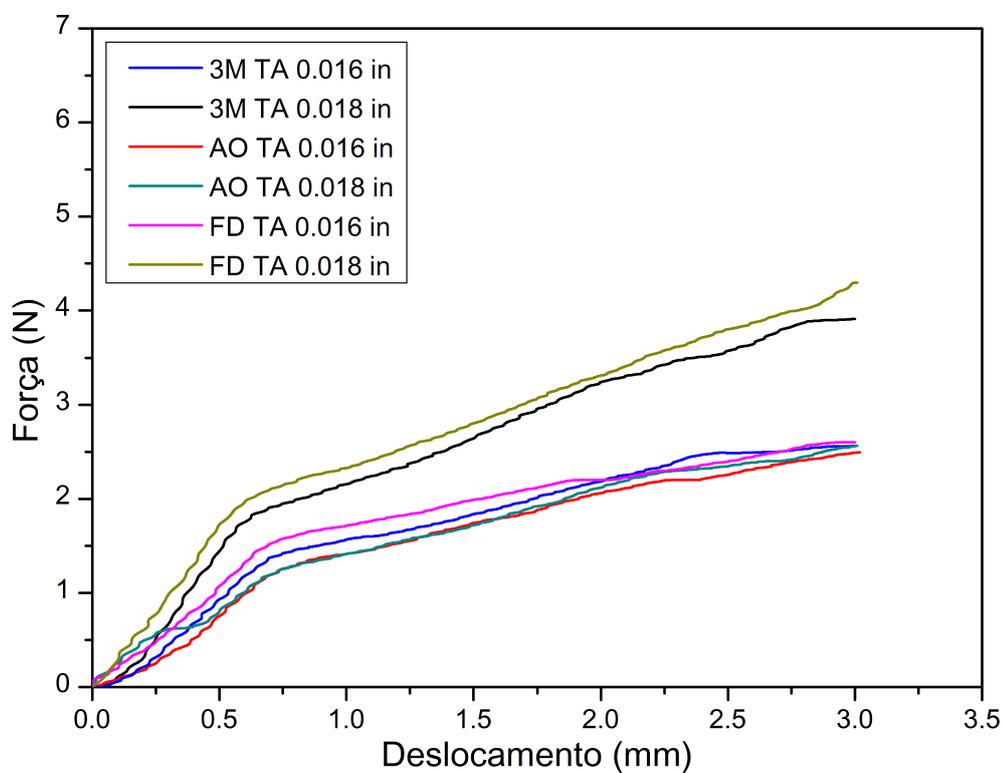


Figura 5.15 - Curva de dobramento dos fios TA

O comportamento dos fios termo-ativados em dobramento de três pontos apresentaram também características interessantes. Por exemplo, os fios 3M, AO e FD de 0.016” de diâmetro apresentam curvas de força versus deslocamento muito próximas, como deveria ser esperado. Entretanto o fio AO TA de 0.018” se comporta de maneira semelhante aos fios de 0.016” de diâmetro, o que não deveria acontecer caso seu processamento fosse semelhante ao fio AO TA 16. Ou seja, a diferença de diâmetro do fio AO TA 18 deveria tê-lo feito se comportar como os demais fios de 0.018”, que necessitaram de maior força para defletir. Esta diferença também pode estar relacionada à padronização do diâmetro do fio, que poder apresentar variações, sendo interessante fazer em próximos trabalhos, aferição do diâmetro dos fios.

Os resultados dos testes de dobramento em três pontos, assim como os em cinco pontos tentam simular condições clínicas em casos de apinhamento e desnivelamento dental. A avaliação da resistência à deflexão é muito variável, dependendo da secção transversal do fio em questão (Burstone, 1983). Como no caso de fios de secção circular, a resistência à deflexão depende diretamente da quarta potencia do diâmetro (Oliveira, 2000). As deflexões clínicas verificadas, normalmente, são maiores que 1mm, segundo Miura et al. (1986). Segundo Segner & Ibe (1995), os verdadeiros fios superelásticos sofrem maiores deflexões e, os menores platôs superelásticos nos gráficos força X deslocamento indicam forças mais constantes na aplicação clínica. No presente trabalho, as forças de restauração mais semelhantes foram para os fios da 3M, porém os mesmos não apresentaram um platô superelástico. Já Bartzela et al. (2007) relatam que os fios superelásticos teriam o platô superelástico ocorrendo após deslocamento no gráfico maior ou igual a 0,5mm, coincidido com os valores de deslocamento para todos os fios deste trabalho. Os autores ainda discutiram sobre a variação de forças de deflexão para fios de NiTi de secção circular, que variaria de 0,15 à 5,89N, o que coincide com os valores de força obtidos deste trabalho. Seria interessante associar resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) aos de dobramento em três pontos em futuros trabalhos para entender completamente o comportamento dos fios, apesar do DRX mostrar que todos os fios apresentavam-se totalmente austeníticos à temperatura ambiente. Por exemplo, os fios 3M SE 16 e 18 não mostraram um platô superelástico adequado, pois provavelmente o carregamento não ocorreu acima da temperatura

austenítica final, que Souza (2006) mostrou em seu trabalho, que as temperaturas Af desta liga estavam acima de 40°C.

5.2.2 – Propriedades em tração

As curvas tensão versus deformação obtidas nos ensaios de tração dos fios superelásticos e termo-ativados são mostradas na figura 5.16. Dentre os fios superelásticos, o fio 0.016” da 3M é o que apresenta a tensão de patamar mais elevada, sendo inclusive maior do que o fio SE de 0.018” do mesmo fabricante. Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos nos ensaios de dobramento de três pontos.

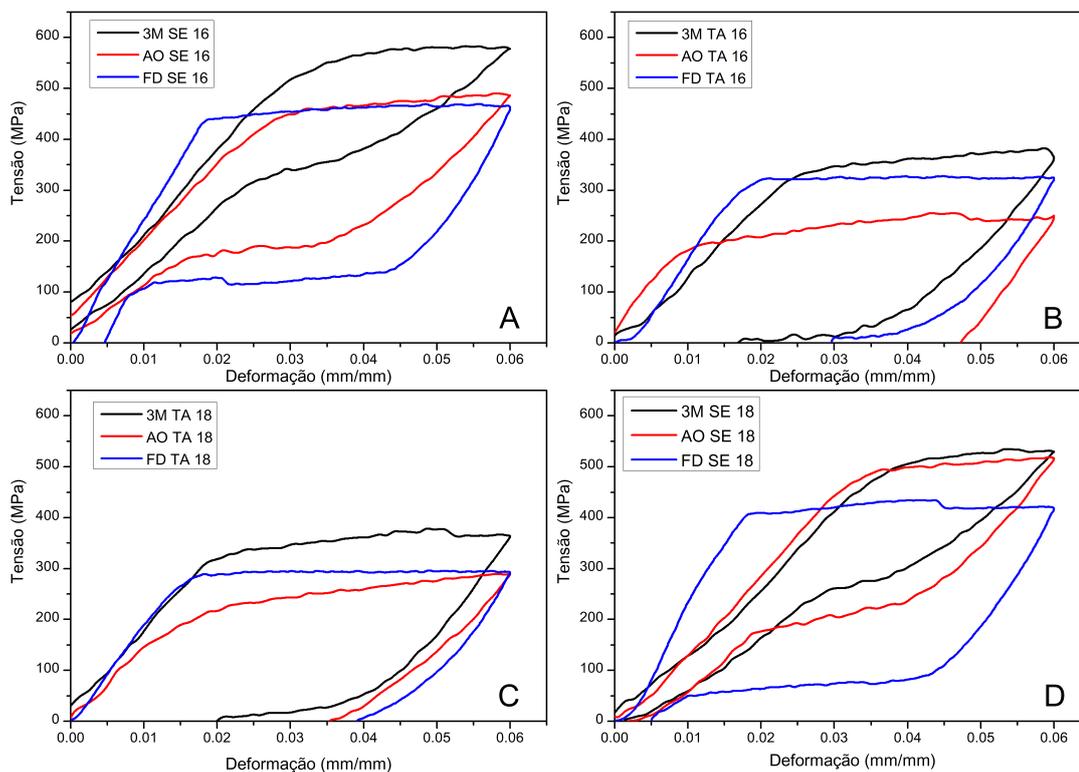


Figura 5.16 - Curvas de carga e descarga em tração dos fios estudados.

As curvas de tração mostram também que os fios FD são os que apresentam a menor tensão de restauração dentre os fios superelásticos. A maior força de restauração foi a

dos fios 3M SE, seguidos pelos fios AO SE. Além disso, verifica-se que os fios AO TA são os que apresentam a menor tensão de reorientação e portanto devem gerar as menores forças de alinhamento quando aquecidos até a temperatura intrabucal (Segner 1995). Por outro lado, a elevada recuperação da deformação aplicada nos fios 3M termo-ativados indica que a temperatura de ativação é mais baixa do que a dos demais fios TA. Outro fator interessante a ser observado que forças mais constantes são observadas nos fios que apresentaram menor histerese termomecânica, ou seja, menor diferença entre força aplicada e a de restauração, mais constantes serão as forças aplicadas (Sachdeva, 1997). Esperava-se encontrar menores diferenças entre as forças aplicadas inicialmente e as forças de restauração nos fios TA, pois existem nestes fios, maior facilidade de transformação martensítica (Sachdeva, 1997).

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Os resultados permitiram concluir que:

- Todos os fios avaliados apresentaram proporções aproximadamente equiatômicas de Ni e Ti, na faixa usual para a obtenção do efeito superelástico e do efeito memória de forma;
- Todos os espectros de DRX identificaram apenas da austenita (fase β) à temperatura ambiente;
- Os fios Forestadent apresentam o melhor acabamento superficial. Já os fios da 3M e da American Orthodontics apresentaram superfícies rugosas com estrias longitudinais. Os fios Forestadent e alguns fios da American Orthodontics continham partículas de alumina em sua superfície, material utilizado provavelmente para acabamento superficial;
- Em comparação com os fios termo-ativados, os fios superelásticos dos três fabricantes exigiram maiores forças de dobramento para a mesma deflexão. Da mesma forma, os fios de maiores diâmetro mostraram-se mais rígidos. Exceto pela maior inclinação inicial na curva força-deflexão do fio FD SE 18, os fios AO e FD superelásticos tem comportamento muito semelhante. Já os fios 3M superelásticos mostraram-se menos flexíveis do que os demais fios SE;
- As tensões de patamar superelásticos foram superiores nos fios SE da 3M. Os fios FD são os que apresentam a menor tensão de restauração dentre os fios superelásticos. A maior força de restauração foi a dos fios 3M SE, seguidos pelos fios AO SE. Os fios AO TA são os que apresentam a menor tensão de reorientação e devem gerar as menores forças de alinhamento no uso clínico;
- É interessante conhecer o comportamento mecânico de cada fio estudado para uma adequada aplicação clínica, entendendo que todas as características podem ser interessantes, dependendo da necessidade de alinhamento e nivelamento de cada paciente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLAFI, J.K.; DLOUHY, A.; EGGELER, G. Ni₄Ti₃ – precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. *Acta Materialia*, v.50, n.17, p.4255-4274, 2002.

ALLAFI, J.K.; REN, X.; EGGELER, G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*, v.50, p.793-803, 2002 a.

ALLAFI, J.K.; DLOUHY, A.; EGGELER, G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. *Acta Materialia*, v.50, p.4255-4274, 2002 b.

ANDREASEN, G. F. WASS, K., CHAN, K. C. A review of super-elastic and thermodynamic nitinol wire. *Quintessence Int*, v.9, p.623-626, 1985.

ARIODI, G.; RIVA, G. Innovative Materials: The NiTi alloys in orthodontics. *Biomedical materials and Engenneering*,v.6, n.4, p.299-305, 1998.

ASHBY, M.F – *Engineering Material* – Pergamon Press. New York – 1998.

BASINSKI, Z.S., CHRISTIAN, J.W. Research Article. *Acta Metallurgica* p. 101-113,115-116, 1954.

BAHIA, M. G.A. *Resistência à fadiga e comportamento em torção de instrumentos 120 endodônticos de NiTi Profile*: Escola de Engenharia da UFMG, 2004. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais).

BRANTLEY, W.A. Orthodontic materials: scientific and clinical aspects. Stuttgart: Thieme, 2000 p.52-56, 84-87.

BUEHLER, W.J.; GILFRICH, J.V.; WILEY, R.C. Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *Journal of Applied Physics*, v.34, p.1475-1477, 1963.

BURSTONE, C.J.; GOLDBERG, A.J. Maximum forces and deflections from orthodontic appliances. *Am. J. Orthod.* N.84, n. 2. p. 95-103.

BURSTONE, C. J.; QIN, B.; MORTON, J.Y. Chinese NiTi wire: a new orthodontic alloy. *Am J Orthod*, n.87 ,p.445-452, 1985.

CALLISTER, W. D. RETHWISCH, D G.; *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. 2012 - 8ª Edição.

DUERING, T.; ZADNO, G.R. Engineers perspective of pseudoelasticity. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, eds. T.W. Duering et al., London: Butterworth-Heinemann, p.369-393, 1990.

FISCHER-BRANDIES, H.; ES-SOUNI, M.; KOCK, N.; RAETZKE; BOCK, O. Transformation behavior, chemical composition, surface topography and bending properties of five selected 0.016" X 0.022" NiTi archwires. *Journal of Orofacial Orthopedics.*, n.2, 2003.

FUNAKUBO, H. *Shape Memory Alloys* New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1987.

FUKUDA, T.; SABURI, T.; DOI, K.; NENNO, S. *Mater Trans JIM*, v.33, 1992.

GRABER, VANARSDALL. *Ortodontia: princípios e técnicas atuais*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996.

GRAVINA, M. A. *et al.* Mechanical properties of NiTi and CuNiTi shape-memory wires used in orthodontic treatment. *Dental Press J. Orthod.* vol.18 n. 4 Maringá July/Aug. 2013.

GURGEL, J.A.; RAMOS, A.L.; KERR, S.D. Fios ortodônticos. *R. Dental Press Ortodon. Ortop. Facial*, v.6, n.4, p.103-114, 2001.

HUANG, H-H. *Variation in surface topography of different NiTi orthodontic archwires in various commercial fluoride-containing environments*. *Dental Materials*. In Press, Corrected Proof. Acesso online 18 January 2006.

IJIMA, M.; OHNO, H.; KAWASHIMA, I.; ENDO, K.; BRANTLEY, W.A.; MIZOGUCHI, I. Micro X-ray diffraction study of superelastic nickel–titanium orthodontic wires at different temperatures and stresses. *Biomaterials*, v.23 p. 1769-1774, 2002.

KAWASHIMA, I.; OHNO, H.; SACHDEVA, R. Relationship between Af temperature and load changes in Ni-Ti orthodontic wire under different thermomechanical conditions. *Dental Materials Journal*, v.18, n.4, p. 403-412, 1999.

KENNON, N.F.; DUNNE, D.P. Shape memory behaviour. *Metals forum*, v. 4, n. 3, p.130-134, 1981.

KHALIL-ALLAFI, J.; EGGELER, G.; DLOUHY, A.; SCHMAHL, W.W.; SOMSENA, CH. On the influence of heterogenous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy. *Materials Science and Engineering*, A 378, p. 148-151, 2004.

KOSKIMAKI, D.; MARCINKOWSKI, M. J.; SASTRI, A. S. *Solid state diffusional transformations in the near-equiatomic nickel-titanium alloys Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers (1969)*

KUHN, G.; TAVERNIER, B., JORDAN, L. Influence of structure on nickel-titanium endodontic instruments failure. *Journal of Endodontics*, v. 27, n. 8, p. 516-520, 2001.

LIANG, C.; ROGERS, C.A. A multi-dimensional constitutive model for shape memory alloys. *Journal of Engineering Mathematics*. August, 1992, v. 26 p. 429-443.

LIM, T.J.; McDOWELL, D.L. Mechanical behaviour of an NiTi shape memory alloy under axial-torsional proportional and nonproportional loading. *Journal of Engineering Materials and Technology*, v.121, p.9-18, 1999.

LIU, Y.; XIE, Z.; VAN HUMBEECK, J.; DELAY, L. Cyclic deformation of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*. P. 673-678, 1999.

LIU, Y.; FAVIER, D. Stabilisation of martensite due to shear deformation via variant reorientation in polycrystalline NiTi. *Acta Materialia*, v.48, p.3489- 3499, 2000.

LIU, Y. *et al.* Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v.247, p.115-121, 1997.

LIU, Y.; TAN, G. S. Effect of deformation by stress-induced martensitic transformation on the transformation behaviour of NiTi. *Intermetallics*, v.8, p.67-75, 2000.

MARTINS, J.C.R.; SELAIMEN, C.R.P. *As novas ligas metálicas e o tratamento ortodôntico contemporâneo. Clinical Impressions*, n.1,p.1-4, 1998.

MASSALSKI *et al.* Chapter 2 Phase diagrams in alloy systems. *Pergamon Material Series*. V. 13, p. 7-80, 1990.

McLAUGHIN, R.; BENNETT, J.C. Arch form considerations for stability and aesthetics. *Rev. Esp. Ortod.*, v.29, p.46-63, 1999.

McNEESE, M.D; LAGOUDAS, D.C.; POLLOCK, C. Processing of NiTi from elemental powders by hot isostatic pressing, *Mater. Sci. Eng. A* vol. 280, n.334, 2000.

MELING, T.R; ODEGAARD, J. On the variability of cross-sectional dimensions and torsional properties of rectangular nickel-titanium arch wires. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, v. 113 p.546-557, 1998.

MELTON, K. N. *NiTi based shape memory alloys. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. T.W. Duerig et al. London: Butterworth-Heinemann, p.21-35, 1990.

MELTON, K.N.; MERCIER, O. Fatigue of NiTi thermoelastic martensites. *Acta Metallurgica*, v.27, p. 137-144, 1979.

MIURA, F.; MOGI, M.; OHURA, Y., HAMANAKA, H. The super-elastic property of the Japanese NiTi alloy wire for use in orthodontics. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* v.90, n.1, 1986.

MIYASAKI, S.; OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. *Acta Metallurgica*, v.37, 1989.

NISHIDA, M.; WAYMAN, C.M.; HONMA, T.. *Metallurgical Transactions*, 17 A, p.1505, 1986.

OLIVEIRA, J. O. *Biomecânica básica para ortodontistas*. Belo Horizonte: Grupo de Bioengenharia da UFMG, 2000. 198p.

ORÉFICE, R.L; PEREIRA, M.M; MANSUR, H.S, *Biomateriais, Fundamentos & Aplicações*. Cultura Médica. Reimpressão. P.51-58, 2012.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. *Shape memory materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys. *Intermetallics*, v.7 1999.

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

PIAO, M., *et al.*, 1993. Mechanism of the A_s temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys. *Mater. Trans. JIM* . v.34, n.10, p.919–929.

RAZ, S.B.; SADRNEZHAAD, S.K. Effects of VIM frequency on chemical composition, homogeneity and microstructure of NiTi shape memory alloy. *Mater. Sci. Tech.*, v.20, p.593-598, 2004.

RAMAIAH, V.K.; SAIKRISHNA, C.N.; BHAUMIK, S.K. Processing of NiTi Shape Memory Alloy Wires. *Proceedings of International Conference on Smart Materials Structures and Systems*, p.28-30, 2005.

SABURI T.; KOMATSU, K.; NENNO, S.; WATANABE, Y. *Less-Common Met.* V.118, p. 217, 1986.

SABURI, T. *TiNi shape memory alloys*. In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. *Shape Memory Materials*, Cambridge: Cambridge Univ. Press, Inglaterra, 289p., 1998.

SACHDEVA RCL. Ortodontia com temperatura de transformação variável . Copper NiTi torna isto uma realidade. *Clinical Impressions*, v.1, n.1, 1997.

SEGNER, D.; IBE, D. Properties of superelastic wires and their relevance to orthodontic treatment. *Eur J Orthod*. v.17, n.5, p.395-402, 1995.

SHAW, J. A.; KYRIAKIDES, S. *Thermomechanical aspects of NiTi*. *J.Mech. Phys. Solid.*, v.43, n.8, p. 1243-1281, 1995.

SOMSEN, C., ZAHRES, H., J., WASSERMANN, E.F., KAKESHITA, T., SABURI, T. Influence of thermal annealing on m martensite transition in NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A* 273, 1999, p. 310-314.

SOUZA, A.C.R.A. – Características Estruturais e Propriedades Mecânicas de Fios Ortodônticos de Níquel-Titânio. Dissertação de Mestrado – UFMG – 2006.

STRNADEL, B.; OHASHI, S.; OTSUKA, H.; ISHIHARA, T. MIYAZAKI, S. Cyclic stress-strain Characteristics of TiNi and Ti-Ni-Cu shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*. A 202, p.148-156, 1995.

SUZUKI, Y. *Fabrication of hape memory alloys*. In: OTSUKA, K., WAYMANN, C.M. *Shape memory alloys*. Cambridge: Cambridge University Press,. p. 133-148, 1998.

TAYLOR, L.J The Structure of Intermediate Phases in Alloys of Titanium with Iron. *Journal of metals. Transactions aime*, v. 188. 1950.

WADA, B. K.; FANSON, J. L.; CRAWLEY, E. F. Adaptive structures. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v.1, n.2, p.157-174, 1990.

WAYMAN, C.M.; DUERIG, T.W. An introduction to martensite and shape memory. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, eds. T.W. Duerig et al. , p.3-20, 1990.

WAYMAN, C.M; The phenomenological theory of martensite crystallography: *Interrelationships*, 1994.

WASILEVSKI, R.J. On the nature of the martensitic transformation. *Mettalurgical Transactions*. 6A, p.1405-1418, 1975.

ZHAO, H.; van HUMBEECK, J.; De SCHEERDER, I. Surface Conditioning of Nickel–titanium Alloy Stents for Improving Biocompatibility. *Surface Engineering*. v.17, n.6, p.451, 2001.

ZHU, K M. Theory of phase transformation and reorientation in single crystalline shape memory alloys. Published January, 2008.