

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

JOSIANE DANTAS COSTA

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MECÂNICA E ELETROQUÍMICA DE LIGAS  
 $Ti_{50}Ni_{50-x}Mo_x$  OBTIDAS POR FUSÃO A PLASMA-SKULL**

Campina Grande  
2020

JOSIANE DANTAS COSTA

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MECÂNICA E ELETROQUÍMICA DE LIGAS  
Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50-x</sub>Mo<sub>x</sub> OBTIDAS POR FUSÃO A PLASMA-SKULL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Orientador: José Jailson Nicácio Alves  
Orientador: Renato Alexandre Costa de Santana

Campina Grande

2020

C837c Costa, Josiane Dantas.  
Caracterização térmica, mecânica e eletroquímica de ligas  $Ti_{50}Ni_{50-x}Mo_x$  obtidas por fusão a Plasma-Skull / Josiane Dantas Costa. – Campina Grande, 2020.  
107 f. : il. color.  
Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.  
"Orientação: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves, Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana".  
Referências.  
1. Biomateriais. 2. Nitinol. 3. Ligas com Memória de Forma.  
4. Corrosão. I. Alves, José Jailson Nicácio. II. Santana, Renato Costa de. III. Título.

CDU 62:61(043)

JOSIANE DANTAS COSTA

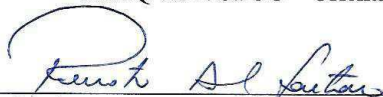
**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MECÂNICA E ELETROQUÍMICA DE LIGAS  
 $Ti_{50}Ni_{50-x}Mo_x$  OBTIDAS POR FUSÃO A PLASMA-SKULL**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

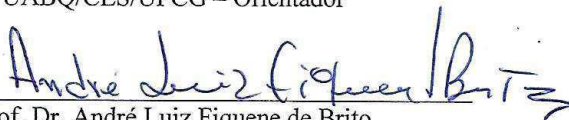
Aprovada em: 19 / 02 / 2020, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



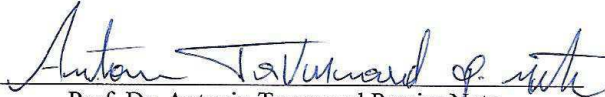
Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves  
UAEQ/CCT/UFPG – Orientador



Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana  
UABQ/CES/UFPG – Orientador



Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito  
UAEQ/CCT/UFPG – Examinador Interno



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

Prof. Dr. Carlos José de Araújo  
UAEM/CCT/UFPG – Examinador Externo



Prof. Dr. Marcos Mesquita da Silva  
IFPB – Examinador Externo

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

## AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

Ao meu esposo João Paulo, pelo carinho, incentivo, paciência, amor e companheirismo. Apesar dos momentos em que estive ausente, sempre me incentivou a correr atrás dos meus sonhos. Assim como, ao que chamo de “segunda família” composta por minha sogra Maria da Consolação, meus cunhados Izaura Gracinda e Luiz Elias, meu sobrinho Luiz Henrique, não esquecendo Eduardo e Diara, que sempre me acolheram como membro da família me proporcionando momentos de felicidade e descontração.

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

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

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

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

A todos que fazem parte do laboratório de corrosão, em especial a Arthur Filgueira, Heleno Neto, Bianca Evaristo e Raíssa Queiroga.

Aos técnicos: Cícero, João Vitor e Daniella, por darem suporte nas análises de microdureza, microscopia e MEV.

A doutoranda Magna por realizar as análises de DSC.

Ao mestre Antônio Aristófanes pelo apoio na preparação das amostras, assim como, suporte na realização dos ensaios de fusão.

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

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

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

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

(Albert Schweitzer)



## RESUMO

Este trabalho teve como finalidade estudar aspectos envolvidos na preparação, processamento e caracterização de uma liga ternária de titânio (Ti-Ni-Mo), com variação dos teores de molibdênio, para verificar a influência deste na microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão. O estudo foi realizado em ligas de  $Ti_{50}Ni_{50-x}Mo_x$  com seis composições distintas, com adição de 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 at.% de Mo. As ligas foram produzidas pelo processo de fusão a Plasma-Skull Push-Pull (PSPP), seguido de moldagem por injeção em molde metálico. Após o processo de fabricação, essas ligas foram caracterizadas quanto a microestrutura, composição química, propriedades térmicas, mecânicas e eletroquímicas. Os resultados indicaram que a microestrutura da liga Ni-Ti foi modificada com a adição de Mo, apresentando diferentes fases, precipitados (TiNi,  $Ti_2Ni$ ) e óxidos ( $Ti_4Ni_2O$ , TiO,  $TiO_2$ ,  $TiO_3$ , MoO e  $MoO_3$ ). Foi observado através dos resultados de DRX que houve um aumento da estabilidade da fase B2 com o aumento do teor de molibdênio e que a fase martensita (B19') monoclinica foi identificada apenas na amostra de Ni-Ti. Os resultados de DSC indicaram que a adição do molibdênio à liga Ni-Ti provocou o surgimento da fase R e o aumento do teor deste elemento na liga ternária gerou um deslocamento dos picos de transformação de fase para temperaturas mais baixas. A modificação da composição da liga ternária também resultou em uma modificação nos resultados de microdureza e módulo de elasticidade, estes tiveram um decréscimo de valor com o aumento do teor de molibdênio. Os resultados de corrosão indicaram que há um aumento da resistência à corrosão com o aumento do teor de Mo. No geral as amostras de Ti-Ni-Mo apresentaram maior  $R_p$  e valores  $I_{corr}$  mais baixos do que a liga Ni-Ti, o que sugere que as adições de Mo influenciaram positivamente a resistência à corrosão das ligas de Ti-Ni-Mo. O tratamento térmico provocou refinamento dos grãos, modificação da dureza e aumento da resistência à corrosão das ligas com maiores teores de Mo. Principalmente para a liga Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> que apresentou um valor de  $R_p$  três vezes maior após tratamento térmico. Desta forma, o aumento da resistência a corrosão da liga Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> está relacionado ao refino dos grãos e ao maior percentual de molibdênio nesta liga que gerou uma mistura dos óxidos TiO e  $MoO_3$ , formando uma camada passiva mais estável.

Palavras-Chave: Nitinol. Ligas com memória de forma. Biomateriais. Corrosão.

## ABSTRACT

This work aimed the study of the aspects involved in the preparation, processing and characterization of a ternary alloy of titanium (Ti-Ni-Mo), with variation of molybdenum content to verify its influence on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance. The study was conducted on  $Ti_{50}Ni_{50-x}Mo_x$  alloys with six distinct compositions, with the addition of 0; 0.5; 1.0; 2.0; 3.0 e 4.0 at.% of Mo. The alloys were fabricated by the Plasma-Skull Push-Pull process (PSPP), followed by injection molding in a metal mold. After the fabrication process, these alloys were characterized regarding the microstructure, chemical composition, thermal, mechanical and electrochemical properties. The results indicated that the Ni-Ti alloy microstructure was modified with the addition of Mo, showing different phases, precipitates (TiNi,  $Ti_2Ni$ ) and oxides ( $Ti_4Ni_2O$ , TiO,  $TiO_2$ ,  $TiO_3$ , MoO<sub>e</sub> MoO<sub>3</sub>). It was observed with XRD results that there was an increase of R phase stability with increasing molybdenum content and that the monoclinic martensite (B19') phase was identified only in the Ni-Ti sample. The DSC results indicated that the addition of molybdenum to the Ni-Ti alloy caused the rise of the R phase and the increase of the content of this element in the ternary alloy generated a shift of phase transformation peaks to lower temperatures. The modification of the ternary alloy composition also resulted in a change in the microhardness and elasticity modulus results, which had a decrease in value with increasing molybdenum content. The corrosion results indicated that there is an increase in corrosion resistance with an increase in the Mo content. In general, Ti-Ni-Mo samples showed higher  $R_p$  and lower  $I_{corr}$  values than Ni-Ti film, which suggests that the addition of Mo positively influenced the corrosion resistance of Ti-Ni-Mo films. The heat treatment caused grain refinement, slight increase in hardness and increased corrosion resistance of alloys with higher Mo contents. Especially for Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> alloy that showed a  $R_p$  value three times higher after heat treatment. Thus, the increase of corrosion resistance of the Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> alloy is related to the refining of the grains and the higher percentage of molybdenum in this alloy that generated a mix of the oxides TiO and MoO<sub>3</sub>, forming a more stable passive layer.

Keywords: Nitinol. Memory shape alloys. Biomaterials. Corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes aplicações das ligas de Ni-Ti. (a) Arco ortodôntico. (b) Stents auto expansíveis com memória de forma. (c) Cesta retrativa para captura de cálculos renais. (d) Pinça cirúrgica. ....	22
Figura 2 - Efeito de memória de forma em uma antena de satélites flexíveis.....	23
Figura 3 - Sonda espacial SELENE que apresenta atuadores de nitinol. ....	23
Figura 4 - Esquema da estrutura dos cristais e da microestrutura do Nitinol.....	24
Figura 5 - As transformações martensíticas possíveis a partir da austenítica (B2) na liga NiTi. ....	25
Figura 6 - Demonstração do EMF em um fio de uma liga Ni-Ti. O fio em sua forma reta (a); é deformado (b); e submetido a aquecimento (c) e (d); com sua forma inicial recuperada (e)...	26
Figura 7 - Representação esquemática da transformação martensítica direta e reversa e suas temperaturas características, $M_i$ , $M_f$ , $A_i$ , $A_f$ , onde H denota a histerese e $M_d$ está indicada no fim da faixa vermelha. ....	27
Figura 8 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg) .....	28
Figura 9 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C= detector, e O = o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector. ....	29
Figura 10 - Difratograma para uma amostra de chumbo.....	30
Figura 11 - Difratogramas de raios-x para um material cristalino e para um material amorfo.	30
Figura 12 - Padrões de DRX de pós atomizados da liga $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$ em função da temperatura. (a) 30 °C, (b) 15 °C, (c) 0 °C e (d) -10 °C.....	31
Figura 13 - Ilustração de um termograma típico de um ensaio de DSC em uma LMF.....	32
Figura 14 - Ensaio de DSC da liga Ni51Ti49.....	33
Figura 15 - (a) Grãos polidos e atacados quimicamente da forma como podem aparecer quando vistos ao microscópio óptico. (b) Seção tomada por meio desses grãos, mostrando como as características do ataque químico e a textura superficial resultante variam de grão para grão, em razão de diferenças na orientação cristalográfica. (c) Micrografia de uma amostra de latão policristalino. ....	34
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura da liga L-605, mostrando os precipitados presentes na liga: a) imagem por SE e b) imagem por BSE.....	36
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectros de raios X característicos da L-605 laminada a frio e recozida em temperatura baixa (entre 900 e 1175°C) mostrando nódulos de 1 $\mu m$ ricos em W.....	37

Figura 18 - Em (a) é mostrada a impressão da ponta Vickers de base quadrada, em (b) da ponta Knoop de base romboédrica e em (c) da ponta Berkovich de base triangular. ....	39
Figura 19 - Gráfico da carga aplicada em função da profundidade de penetração. O ciclo de carregamento-descarregamento mostra os seguintes parâmetros: a profundidade de penetração máxima $h_{max}$ , a profundidade de contato $h_c$ , a profundidade final $h_f$ , a rigidez elástica $S$ e a recuperação elástica. Figura adaptada de Oliver e Pharr [11] .....	40
Figura 20 - Curvas de calorimetria diferencial de varredura das ligas de Ti-Ni-Mo a) 0,5 at.% e b) 0,7 at.%.....	42
Figura 21 - Curvas de DSC de uma liga NiTi 50,6%atTi submetida a diferentes tratamentos térmicos e transformações. (a) solubilizada a 1000°C por 1 hora seguida de têmpera em água, (b)–(f) envelhecidas a 450°C por 1, 10, 24, 73 e 150 horas, respectivamente. ....	45
Figura 22 - Dissolução do metal M, liberando íon metálico $M^{2+}$ na solução e elétrons ( $e^-$ ) no metal, os quais são consumidos pela redução de $H^+$ em $H_2$ . ....	47
Figura 23 - Estrutura da dupla camada elétrica. ....	48
Figura 24 - Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica de dois eletrodos diferentes, imersos em um eletrólito constituindo uma célula galvânica. ....	50
Figura 25 - Representação de um Diagrama de Tafel. ....	52
Figura 26 - Representação de uma curva de polarização característica de um material passivo. ....	54
Figura 27 - Curva de polarização potenciodinâmica. ....	55
Figura 28 - Diagramas de Nyquist e Bode para o sistema metal/eletrólito. ....	57
Figura 29 - Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito. ....	58
Figura 30 - Diagramas de Nyquist para sistemas com características capacitivas (a e b) e características resistivas (c). ....	58
Figura 31 - Espectros típicos do diagrama de nyquist: (a) comportamento capacitivo; (b) um semicírculo; (c) dois semicírculos; (d) 45° com o eixo real. ....	59
Figura 32 - Efeito do inibidor sobre os diagramas de Nyquist. ....	60
Figura 33 - Diagramas de Nyquist da superfície do NiTi não modificada (■) e modificada (▲) em solução de PBS 0,1 M com pH 7,4 e 37 °C. A modificação da superfície do NiTi SMA foi feita por polarização potenciodinâmica cíclica do eletrodo em solução PBS 0,1 M entre -0,9 V e +0,8 V a uma taxa de 0,1 V / s para 150 varreduras. ....	62
Figura 34 - Materiais utilizados no processo de fusão para obtenção da Liga Ti-Ni-Mo. ....	64

Figura 35 – Fabricação das ligas Ti-Ni-Mo. (a) Forno a plasma, modelo Discovery All, marca EDG; (b) metais empilhados em um cadinho de cobre; (c) botão da liga formada; (d) molde de conformação do lingote; (e) lingote da liga Ti-Ni-Mo e (f) discos da liga Ti-Ni-Mo.....	66
Figura 36 - a) Politriz manual da marca Arotec e b) disco embutido em resina acrílica. ....	67
Figura 37 - Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega3 XM.....	68
Figura 38 - Difratorômetro de raios X modelo XDR-6100 da Shimadzu. a) Equipamento completo e b) Câmara de incidência dos raios x. ....	69
Figura 39 - Calorímetro da TA Instruments. ....	70
Figura 40 - Ultra-microdurômetro da marca Shimadzu modelo DUH-211. ....	71
Figura 41 - Esquema de montagem da célula de corrosão. ....	72
Figura 42 - Conjunto de equipamentos necessários para a realização dos ensaios de corrosão. ....	73
Figura 43 - Forno EDG F3000. ....	73
Figura 44 – Microscopia óptica da superfície das ligas como processadas: (a) Ni-Ti, (b) Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , (c) Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , (d) Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , (e) Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e (f) Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> , com ampliação de 500x .....	75
Figura 45 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície das ligas: (a) Ni-Ti, (b) Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , (c) Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , (d) Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , (e) Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e (f) Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> , com ampliação de 2000x. ....	76
Figura 46 – Microscopia óptica da superfície das ligas pós tratamento térmico a 850 °C por 3600 s: (a) Ni-Ti, (b) Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , (c) Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , (d) Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , (e) Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e (f) Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> com ampliação de 500x.....	80
Figura 47 - Difratomogramas de raios X das ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> como processadas, obtidos a temperatura ambiente. ....	82
Figura 48 - Difratomogramas de raios X das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> , pos tratamento térmico a 850 °C por 3600 s, obtidos a temperatura ambiente. ....	83
Figura 49 - Curvas resultantes das análises de DSC das ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> , como processadas. ....	85
Figura 50 - Valores de módulo de elasticidade de materiais metálicos usados em implantes ortopédicos. ....	89
Figura 51 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear obtidas em PBS à temperatura ambiente das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> no estado como processadas. ....	90

Figura 52 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear obtidas em PBS à temperatura ambiente das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> tratadas termicamente a 850°C por 3600s. ....	90
Figura 53 - Diagramas de Nyquist, obtidos em potencial de circuito aberto, das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> , no estado como processadas. ....	92
Figura 54 - Diagramas de Nyquist, obtidos em potencial de circuito aberto, das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> , tratadas termicamente a 850°C por 3600s. ....	93
Figura 55 - Modelo de circuito elétrico equivalente para ajustar os dados de impedância eletroquímica. ....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química nominal atômica das ligas produzidas nesse trabalho. ....	65
Tabela 2 - Composição da solução eletrolítica utilizada nos ensaios de corrosão. ....	72
Tabela 3 - Dados quantitativos de composição química das fases encontradas nas ligas: (a) Ni-Ti, (b) Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , (c) Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , (d) Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , (e) Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e (f) Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> .....	78
Tabela 4 - Dados quantitativos de composição química das ligas: (a) Ni-Ti, (b) Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , (c) Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , (d) Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , (e) Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e (f) Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> tratadas termicamente a 850°C por 3600s.....	81
Tabela 5 - Temperaturas de transformação de fase e entalpias de transformação extraídas das curvas de DSC. ....	86
Tabela 6 - Medidas de Microdureza e módulo de elasticidade das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> como processada e tratadas termicamente a 850°C por 3600s. ....	87
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear.....	91
Tabela 8 - Parâmetros de ajuste do circuito equivalente das ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>1</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>2</sub> , Ti-Ni-Mo <sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo <sub>4</sub> .....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $A_f$  – Temperatura final de transformação de fase martensítica reversa (aquecimento)
- $A_i$  – Temperatura inicial de transformação de fase martensítica reversa (aquecimento)
- B19' – Designação para estrutura cristalina monoclinica da martensita
- B19 – Designação para estrutura cristalina ortorrômbica da martensita
- B2 – Designação para estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da austenita
- CES – Centro de Educação e Saúde
- CCT – Centro de Ciência e Tecnologia
- DSC – “Differential Scanning Calorimeter” (Calorimetria Diferencial de Varredura)
- EMF – Efeito Memória de Forma
- LMF – Ligas com Memória de Forma
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- $M_d$  – Temperatura máxima na qual pode ocorrer martensita induzida por tensão
- $M_f$  – Temperatura final de transformação de fase martensítica direta
- $M_i$  – Temperatura inicial de transformação de fase martensítica direta
- Mo - Molibdênio
- Ni – Níquel
- Ni-Ti – Liga Níquel-Titânio
- PBS – “Saline Buffered Phosphate”
- R – Designação para estrutura cristalina romboédrica da fase intermediária
- $R_f$  – Temperatura final de transformação da fase R direta (resfriamento)
- $R_i$  – Temperatura inicial de transformação da fase R direta (resfriamento)
- SE – Superelasticidade/”Superelasticity”
- SMA – “Shape Memory Alloys”
- Ti – Titânio
- Ti-Ni-Mo – Liga de Titânio-Níquel-Molibdênio
- UABQ – Unidade Acadêmica de Biologia e Química
- UAEQ - Unidade Acadêmica de Engenharia Química
- UFMG – Universidade Federal de Campina Grande
- IFPB – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba



## LISTA DE SÍMBOLOS

$b_a$	Constante de Tafel anódica	[–]
$b_c$	Constante de Tafel catódica	[–]
CPE	Elemento de fase constante	[ $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ ]
E	Potencial	[V]
$E_a$	Potencial do ânodo	[V]
$E_c$	Potencial do cátodo	[V]
$E_{\text{Corr}}$	Potencial de corrosão	[V]
$E_{\text{PP}}$	Potencial de passivação	[V]
$E_e$	Potencial de equilíbrio	[V]
$E_r$	Módulo de elasticidade reduzido	[Pa]
$I_{\text{Corr}}$	Corrente de corrosão	[A]
$j_{\text{Corr}}$	Densidade de corrente de corrosão	[ $\text{A}\cdot\text{cm}^2$ ]
M	Átomo metálico do retículo cristalino do ânodo	[–]
$M^{n+}$	Íon do metal diluído no eletrólito	[–]
$ne^-$	Elétrons envolvidos nas reações de redução e oxidação	[–]
$\eta$	Sobrepotencial	[V]
$R_p$	Resistência à polarização	[ $\Omega$ ]
$R_s$	Resistência da solução	[ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]
$R_{tc}$	Resistência de transferência de carga	[ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]
t	Tempo	[min]
T	Temperatura	[ $^{\circ}\text{C}$ ]
$\sigma^{\text{Af}}$	Tensão final de transformação de fase martensítica reversa	[Pa]
$\sigma^{\text{As}}$	Tensão inicial de transformação de fase martensítica reversa	[Pa]
$\sigma^{\text{Mf}}$	Tensão final de transformação de fase martensítica direta	[Pa]
$\sigma^{\text{Mi}}$	Tensão inicial de transformação de fase martensítica direta	[Pa]
at.%	Fração atômica	[%]
Z	Impedância	[ $\Omega$ ]
$Z'$	Componente real	[ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]
$Z''$	Componente imaginário	[ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos Específicos.....	20
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	21
3.1 Ligas de Ni-Ti (Nitinol) e suas aplicações.....	21
3.2 As diferentes fases da liga Ni-Ti e os efeitos de suas transformações.....	23
3.3 Efeito de Memória de Forma e Superelasticidade .....	26
3.4 Técnicas de Caracterização .....	28
3.4.1 Identificação das fases por DRX .....	28
3.4.2 Identificação das fases por DSC.....	32
3.4.3 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
3.4.4 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) .....	36
3.4.5 Microdureza.....	37
3.5 Ligas de Ti-Ni-Mo e suas aplicações.....	41
3.6 Processo de Fundição Plasma-Skull.....	42
3.7 Tratamento Térmico.....	43
3.8 Fundamentos da Corrosão.....	46
3.8.1 Polarização.....	49
3.8.2 Extrapolação das Retas de Tafel .....	51
3.8.3 Passivação .....	53
3.9 Técnicas Usadas para Avaliação da Corrosão.....	55
3.9.1 Polarização Potenciodinâmica Linear .....	55
3.9.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	56
3.10 Corrosão em ligas a base de Ni-Ti .....	61
4 METODOLOGIA.....	64
4.1 Fabricação das amostras.....	64
4.2 Metalografia .....	66
4.3 Microscopia Óptica (MO) .....	67
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
4.5 Análise de composição Química.....	68
4.6 Difração de raios X (DRX) .....	69
4.7 Ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	69
4.8 Microdureza .....	70
4.9 Avaliação da resistência à corrosão .....	71

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	74
5.1 Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e composição química .....	74
5.1.3 <i>Difração de Raios-X</i> .....	81
5.1.4 <i>Análise Térmica</i> .....	84
5.1.5 <i>Microdureza e Módulo de elasticidade</i> .....	86
5.1.6 <i>Avaliação da Resistência a Corrosão</i> .....	89
6 CONCLUSÃO.....	95
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	96
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	97

## 1 INTRODUÇÃO

Biomaterial pode ser definido como qualquer material utilizado para fazer dispositivos capazes de substituir uma parte ou uma função do corpo humano de forma segura, confiável, econômica e fisiologicamente aceitável (PARK; LAKES, 2007). A utilização de alguns materiais artificiais, como biomateriais, é conhecida desde a época das antigas civilizações. A literatura relata que olhos artificiais, orelhas, dentes e nariz foram encontrados em múmias egípcias (MONTENEGRO, 2007; PATEL; GOHIL, 2012). Quanto a restaurações dentárias, evidências arqueológicas indicam que civilizações ancestrais no Egito e na América do Sul fizeram uso de materiais como madeira, dentes de animais, dentes humanos, conchas marinhas, ossos, cerâmicas e metais para reimplante (GONÇALVES, 2011). Desde esses tempos, muitos foram os avanços e com o desenvolvimento dos materiais biocompatíveis, das técnicas cirúrgicas e dos métodos de esterilização, novas aplicações dos biomateriais têm sido propiciadas com diversas finalidades (MONTENEGRO, 2007).

No início do século XX, houve um grande avanço metalúrgico como resposta aos estudos e pesquisas que levaram ao desenvolvimento de novas ligas metálicas, como aços inoxidáveis, com vistas a substituições ou correções de partes ósseas do físico humano que sofreram sequelas provenientes do caos da primeira guerra mundial. Em 1951 o titânio também começou a ser aplicado como biomaterial por apresentar características de alta biocompatibilidade e resistência à corrosão. As primeiras aplicações se deram na forma de placas e parafusos usados na fixação de ossos fraturados. Contudo, estudos revelaram que o titânio puro não apresentava propriedades mecânicas ideais para implantes sujeitos a esforços elevados. E então, a partir da necessidade de se alterar as propriedades mecânicas desse elemento, surgiram as ligas de titânio (MELLO, 2004).

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

O efeito de memória de forma existente nas ligas de Ni-Ti é o fenômeno que acontece quando o material passa por uma mudança estrutural, entre duas estruturas cristalinas, durante o processo de aquecimento e resfriamento. As duas fases estruturais de uma liga com memória de forma são denominadas martensita e austenita. A austenita, estável em temperaturas mais altas, é chamada de fase matriz, com uma alta simetria, frequentemente de estrutura cristalina cúbica. A martensita é a fase estável em temperaturas mais baixas, com menor simetria, frequentemente de estrutura monoclinica, ortorrômbica ou romboédrica (AMORIM, 2014).

Na literatura é relatado que em ligas de Ni-Ti a histerese envolvida na transformação de fase Austenita (B2) para Martensita (monoclinica ou B19') é grande, cerca de 50K, já para a transformação de fase Austenita (B2) para Martensita (romboédrica ou fase R), a histerese é muito pequena o que torna esse tipo de transformação desejável para aplicações como biomateriais por ser mais estável. A pequena histerese de transformação significa uma resposta rápida a uma mudança ambiental, que é um importante aspecto para aplicações médicas (YAHIA, 2000). Porém para que a transformação B2-R seja induzida é necessário que a liga equiatômica de Ni-Ti passe por alguns processos como segue: envelhecimento das ligas ricas em níquel (KIM et al., 2004; WAGNER et al., 2010; SAEDI et al., 2016), tratamento termo-mecânico (TODOROKI; TAMURA, 1987; KARIMZADEH et al., 2015) e a adição de um terceiro elemento como Fe, Al, Co e Mo (HSIEH; WU, 1997; NAM et al., 2001; FUKUDA et al., 2013; MANJERI et al., 2016).

Como mencionado anteriormente, existem muitos métodos para induzir a transformação B2-R em ligas à base de Ni-Ti. Entre eles, a adição de um terceiro elemento como o molibdênio que é um beta estabilizante, torna-se interessante. Desta forma, as ligas Ti-Ni-Mo parecem ser muito atrativas devido à sua estabilidade e superior resistência à corrosão.

Diante do grande interesse em ampliar as aplicações do nitinol, a fabricação deste material com outros elementos, principalmente com um beta estabilizador (molibdênio, por exemplo), surge como uma alternativa. Porém, não há relatos até o presente momento (ao conhecimento do autor) na literatura de ligas Ti-Ni-Mo com porcentagens maiores que 2 at.% de Mo. Além disso, é quase inexistente dados sobre avaliação da resistência a corrosão dessas ligas, os poucos trabalhos que existem mostram apenas os resultados das propriedades mecânicas e suas possíveis aplicações. Sendo assim, este trabalho tem grande relevância científica e caráter inovador, pois objetiva a obtenção de ligas  $Ti_{50}Ni_{50-x}Mo_x$  pelo processo a Plasma Skull Push-Pull, com percentuais variados de Mo ( $x = 0; 0,5; 1,0; 2,0, 3,0$  e  $4,0$ ). Assim como, sua caracterização quanto a microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral do presente trabalho é estudar aspectos envolvidos na preparação, processamento e caracterização de uma liga ternária de titânio (Ti-Ni-Mo), com variação dos teores de molibdênio, para verificar a influência deste nas propriedades mecânicas, microestrutura e resistência à corrosão.

### **2.2 Objetivos Específicos**

1. Avaliar a viabilidade de obtenção da liga ternária Ti-Ni-Mo com variação dos teores de molibdênio em porcentagem atômica: 0,5;1,0; 2,0; 3,0; 4,0.
2. Realizar caracterização térmica objetivando a determinação das temperaturas de transformações de fases das ligas preparadas;
3. Caracterizar a microestrutura das amostras nas condições: como produzida e tratada termicamente, visando determinar a estabilidade de fases em relação aos teores de elementos da liga;
4. Caracterizar as propriedades mecânicas básicas através de ensaios de microdureza.
5. Efetuar um estudo acerca do comportamento corrosivo da liga obtida em solução artificial de fluido corpóreo, através das técnicas de polarização potenciodinâmica linear e de espectroscopia de impedância eletroquímica;
6. Comparar o processo corrosivo da liga ternária Ti-Ni-Mo com uma liga de Ni-Ti.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Ligas de Ni-Ti (Nitinol) e suas aplicações

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

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

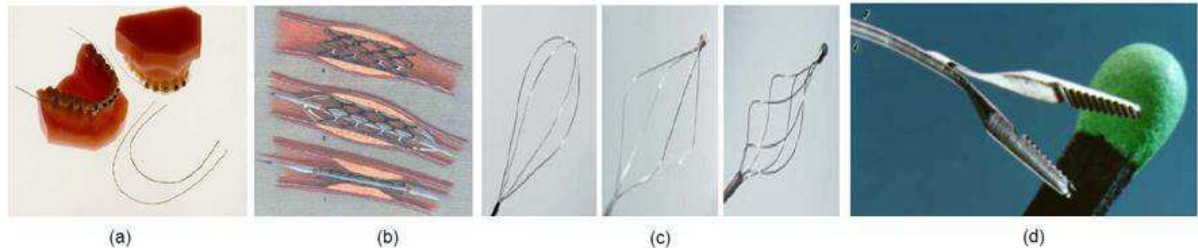
- Capacidade de retomar uma forma ou dimensão previamente definida quando sujeita a uma deformação plástica seguida de aquecimento adequado - **Efeito de Memória de Forma (EMF)**;
- Grande capacidade de deformação elástica, que é consequência de uma transformação de fase induzida por tensão mecânica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

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

Na medicina as ligas de Ni-Ti têm sido cada vez mais requisitadas. Tais ligas possibilitam aplicações que nenhum outro material de implante conseguiu oferecer antes. Algumas aplicações comerciais têm sido desenvolvidas com sucesso desde 1970, quando o Ni-Ti foi primeiramente utilizado com propósitos médicos. Essas aplicações incluem fios ortodônticos, filtros para veia cava e suturas de âncora para cirurgias. Nos anos 90, mais aplicações foram desenvolvidas, dentre elas os *stents* uretrais, esofágicos e intracoronários, próteses para aneurismas, arames guias para cateterismo, ferramentas para construção de válvulas cardíacas, alguns implantes ortopédicos como implantes de quadril, grampos ósseos,

placas de crânio e instrumentos de cirurgia pouco invasores (WIGGERS, 2011; JANI et al. 2014). Algumas dessas aplicações do Nitinol são reveladas na Figura 1.

Figura 1 - Diferentes aplicações das ligas de Ni-Ti. (a) Arco ortodôntico. (b) Stents auto expansíveis com memória de forma. (c) Cesta retrativa para captura de cálculos renais. (d) Pinça cirúrgica.



Fonte: (MAGELA, 2010; VILLAMARIN, 2013).

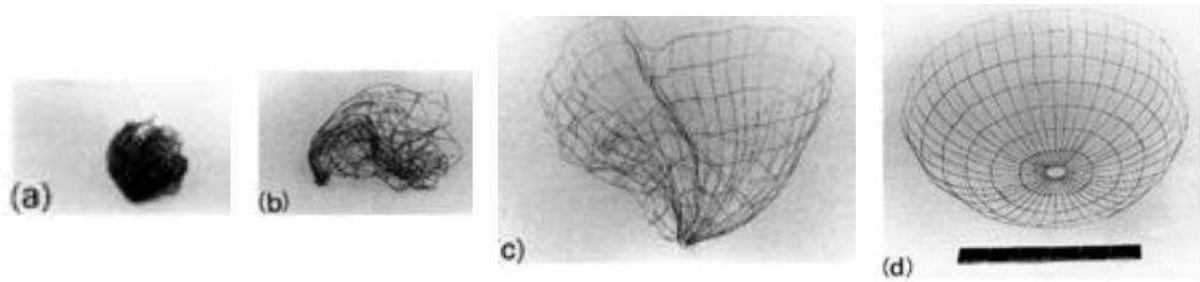
Nos veículos modernos, o número de sensores e atuadores com memória de forma aumentou tremendamente devido à demanda por veículos mais seguros, confortáveis e com melhor desempenho. Estes componentes funcionam como atuadores lineares (por exemplo, dobradiça de espelho retrovisor, abas de controle e ajustes de temperatura e controles de trava /destrava) e como atuadores térmicos ativos (por exemplo, controle de temperatura do motor, carburação, lubrificação do motor e embreagens) (JANI et al., 2014).

Nos últimos anos, a potencial aplicabilidade das ligas de Ni-Ti com efeito de memória de forma em dispositivos de amortecimento para estruturas civis tem atraído interesse. Em particular, devido às oscilações de edifícios e pontes produzidas por terremotos, ventos, chuva, trânsito e outros fenômenos naturais críticos. O efeito pseudoelástico e o ciclo de histerese associado às transformações de fase existentes nas ligas com memória de forma foram sugeridos para converter a energia mecânica de tais oscilações em calor (TORRA et al., 2017). No entanto, dado o tamanho das estruturas de engenharia civil, o uso de Ni-Ti como componentes inteligentes foi limitado devido ao seu alto custo de processamento quando comparado a aplicações biomédicas ou automotivas/aeroespaciais. Desta forma, na área de construção civil o desenvolvimento de materiais inteligentes de cobre ou ferro torna-se mais viável (RAO et al., 2015).

O uso do Nitinol na área aeroespacial também é muito amplo. Suas principais aplicações são: atuadores em painéis solares, antenas de satélites flexíveis, escudos solares e sistemas de isolamento. Uma antena para uso espacial de fios de Nitinol sob efeito de memória de forma é ilustrada na Figura 2. A antena é deformada no estado martensítico (a) e retorna ao seu estado original (b-d) sob aquecimento solar (SILVESTRE, 2016).



Figura 2 - Efeito de memória de forma em uma antena de satélites flexíveis.



Fonte: (OTSUKA, 1998).

Já na Figura 3 está ilustrada uma sonda espacial utilizada para pesquisas sobre a origem e evolução da lua.

Figura 3 - Sonda espacial SELENE que apresenta atuadores de nitinol.



Fonte: (SILVESTRE, 2016).

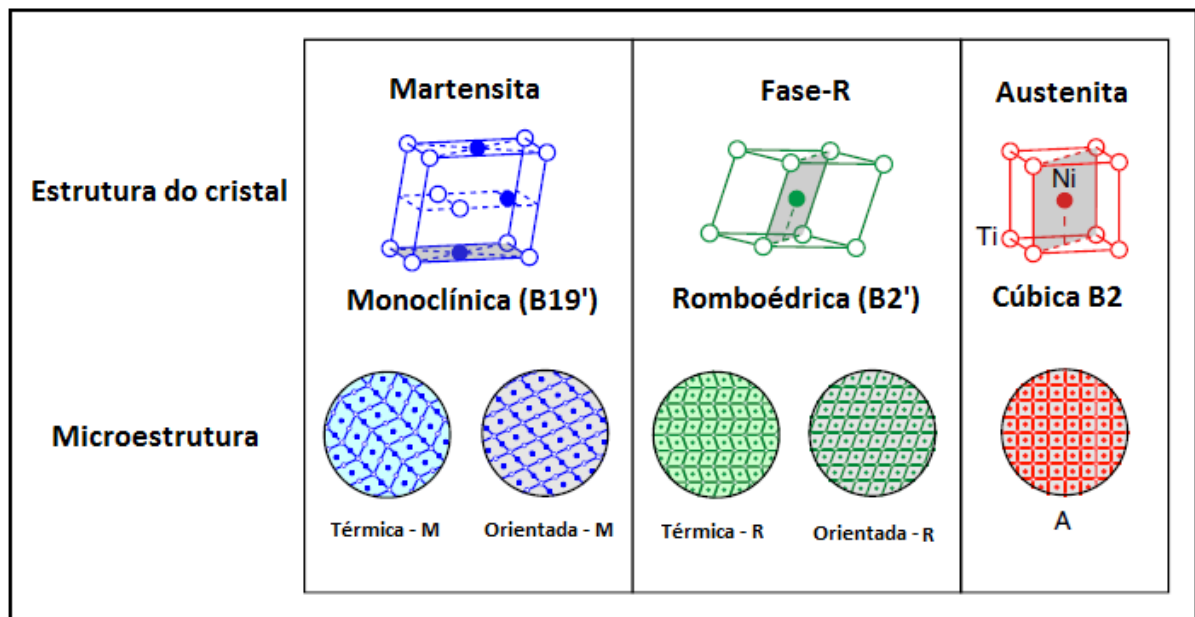
### 3.2 As diferentes fases da liga Ni-Ti e os efeitos de suas transformações

A liga de Ni-Ti é polimórfica, ou seja, dependendo da temperatura ou da tensão ela apresentará estruturas cristalinas distintas. Cada fase tem uma estrutura cristalina caracterizada por uma organização na disposição espacial dos átomos. A fase estável é a austenita e com a diminuição da temperatura ou com o aumento da tensão no material ocorre a transformação para martensita. (VIEIRA, 2010; REIS, 2016). Estes arranjos cristalinos da liga Ni-Ti apresentam diferentes números de coordenação e fator de empacotamento e, conseqüentemente, diferentes propriedades como dureza e módulo de elasticidade. (PEZARINI, 2011).

Na fase austenita (B2) em condições de altas temperaturas a estrutura da liga Ni-Ti é caracterizada como cúbica ordenada do tipo CsCl, e em baixa temperatura, fase Martensita (B19') sua estrutura é Monoclínica. Existem casos, em condições especiais de tratamento térmico ou estequiometria da liga que pode surgir uma fase intermediária conhecida como romboédrica ou fase-R. Desta forma, o sistema níquel/titânio apresenta diversas fases que podem ser formadas a partir da composição equiatômica como, por exemplo, as fases cúbicas NiTi e NiTi<sub>2</sub>, hexagonal Ni<sub>3</sub>Ti, romboédrica Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, monoclínica Ni-Ti e a fase romboédrica de alta temperatura Ni<sub>2</sub>Ti. (PEZARINI, 2011)

A Figura 4 mostra como estão dispostos os átomos para uma célula unitária em cada uma das fases, austenita, romboédrica e martensita da liga Ni-Ti.

Figura 4 - Esquema da estrutura dos cristais e da microestrutura do Nitinol.



Fonte: (SHAW et al. 2008), adaptado.

Como dito anteriormente, existem inúmeros tipos de ligas de Nitinol e, dependendo das composições de cada um dos elementos básicos (Ni e Ti), apresentam os efeitos de superelasticidade e memória de forma a temperatura ambiente (~27 °C). Estas características funcionais de EMF e SE estão intimamente ligadas às transformações de fase no estado sólido, também conhecida como “transformação martensítica”, que é a transformação de fase da austenita B2 em martensita monoclínica B19', provocada tanto pelo resfriamento quanto pela aplicação de tensões mecânicas a uma temperatura adequada (VECHIETTI et al., 2012).

Além da transformação direta da fase austenita para fase martensita pode existir uma fase intermediária denominada fase R (de estrutura trigonal) que é uma fase intermediária metastável que corresponde a uma distorção da configuração atômica da fase austenítica e pode ocorrer ou não na transição entre esta e a fase martensítica. A estrutura pode ser entendida como uma distorção de rede cúbica segundo uma das diagonais principais da célula unitária cúbica da austenita. Esta distorção da rede aumenta quando a temperatura diminui, mas com o prosseguimento do arrefecimento, surge a transformação martensítica (REIS, 2016). Existem três possibilidades para o aparecimento da fase R durante o processo de transformação nas ligas Ni-Ti, quando:

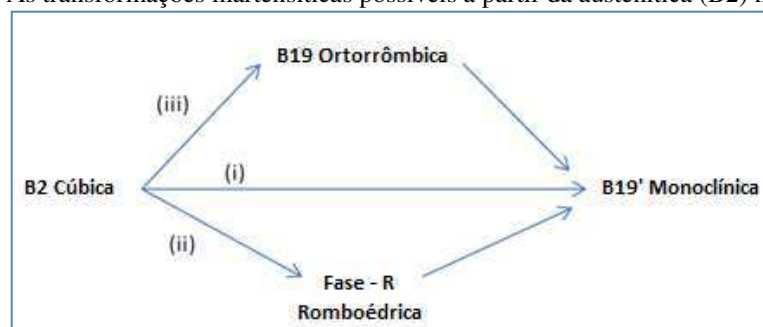
- i. Adição de um elemento ternário como o Mo (NAM et al., 2001);
- ii. Tratamento térmico das ligas equiatômicas (KARIMZADEH et al., 2015); e
- iii. Envelhecimento das ligas com alto teor de Ni (SAEDI et al., 2016).

Nos casos em que a liga é submetida a tratamentos térmicos, a fase R pode aparecer dependendo da temperatura de recozimento do material. Apenas aparece nas ligas que tiveram um tratamento térmico em baixas temperaturas (inferior a 550 °C) (REIS, 2016).

A transformação intermediária  $B2 \leftrightarrow R$  tem atraído o interesse de cientistas e físicos de materiais desde início de 1970. Verificou-se que a transformação  $B2 \leftrightarrow R$  mostra uma histerese estreita e não varia muito com a ciclagem através da escala de transformação. As excelentes propriedades funcionais de fadiga associados com transformação  $B2 \leftrightarrow R$  são comumente atribuídas a pequenas deformações da transformação (~ 1%). Tornando-se, portanto, muito atraente para diversas aplicações, principalmente como atuadores (AMORIM, 2014).

O esquema da Figura 5 ilustra as diferentes transformações da fase Austenita para a fase martensita.

Figura 5 - As transformações martensíticas possíveis a partir da austenítica (B2) na liga NiTi.



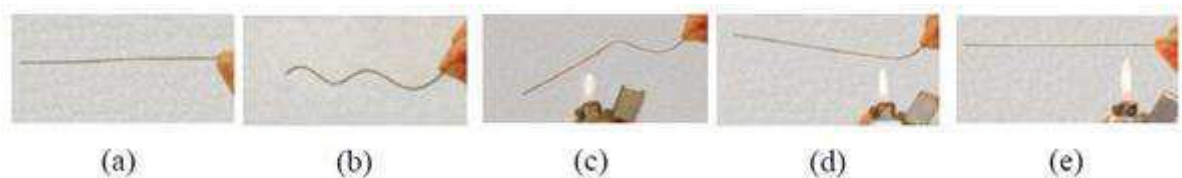
Fonte: (SILVESTRE, 2016).

### 3.3 Efeito de Memória de Forma e Superelasticidade

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

A Figura 6 apresenta o EMF em uma liga Ni-Ti que, após ser submetida a uma deformação, é aquecida e recupera sua forma original.

Figura 6 - Demonstração do EMF em um fio de uma liga Ni-Ti. O fio em sua forma reta (a); é deformado (b); e submetido a aquecimento (c) e (d); com sua forma inicial recuperada (e).



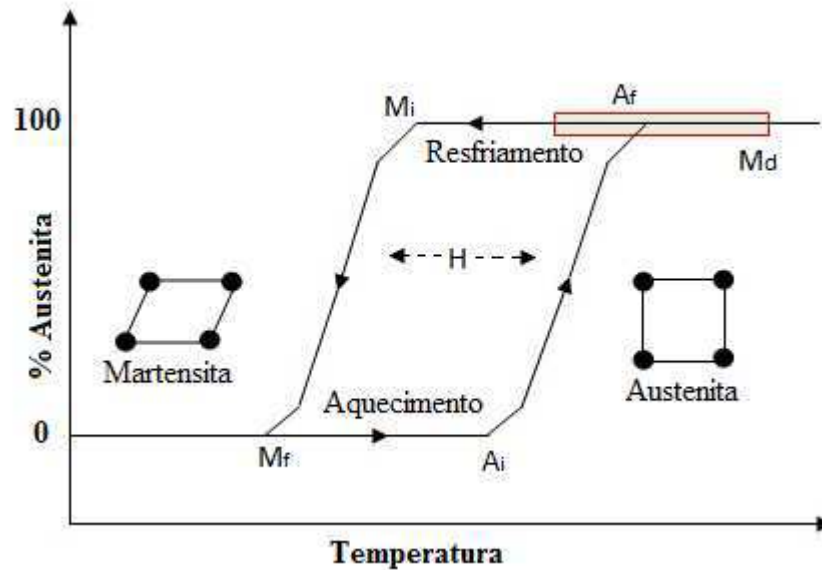
Fonte: (MAGELA, 2010).

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

A temperatura é uma variável importante no estudo das ligas com memória de forma, existem quatro temperaturas bem definidas que devem ser avaliadas para determinar o tipo de aplicação desses materiais. Na Figura 7 está ilustrado um esquema de distribuição dessas temperaturas: Através do resfriamento, quando não há tensão aplicada, denomina-se  $M_i$  a temperatura inicial de formação da martensita e  $M_f$  a temperatura inferior a  $M_i$ , a partir da qual toda a fase austenítica já foi transformada em martensítica. Quando o material em seu estado martensítico é aquecido, ocorre a transformação reversa. A martensita se transforma em

austenita tendo início em uma temperatura denominada  $A_i$  que é a temperatura na qual a transformação começa a ocorrer, com término em  $A_f$  que é a temperatura na qual toda a martensita já foi revertida em austenita. (VECHIETTI et al., 2012).

Figura 7 - Representação esquemática da transformação martensítica direta e reversa e suas temperaturas características,  $M_i$ ,  $M_f$ ,  $A_i$ ,  $A_f$ , onde  $H$  denota a histerese e  $M_d$  está indicada no fim da faixa vermelha.



Fonte: (VILLAMARIN, 2013), Adaptado.

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

Desta forma, pode-se dizer que o EMF ocorre quando uma deformação plástica aparente, a uma determinada temperatura abaixo de sua  $A_i$ , é aplicada ao material e recuperada por aquecimento até uma temperatura superior a  $A_f$  (OTSUKA; REN, 1999). Já a superelasticidade é uma propriedade característica do Ni-Ti que ocorre quando o material é deformado a uma temperatura superior a  $A_f$  para além do seu ponto de escoamento e recupera sua forma inicial quando a carga é retirada. O fenômeno ocorre em temperaturas nas quais a fase predominante é a austenita, podendo chegar a deformações pseudoelásticas de até 10%, mas seu valor típico é de 6% na maioria das ligas de Ni-Ti. (REIS, 2001).

As diferentes fases de um material com memória de forma, assim como, as temperaturas de transformação de fase, podem ser determinadas por meio das técnicas de difração de raios X e DSC (“Differential Scanning Calorimetry”) e ainda caracterizadas através da microscopia

ótica, da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e composição química. Essas técnicas de caracterização serão descritas a seguir.

### 3.4 Técnicas de Caracterização

#### 3.4.1 Identificação das fases por DRX

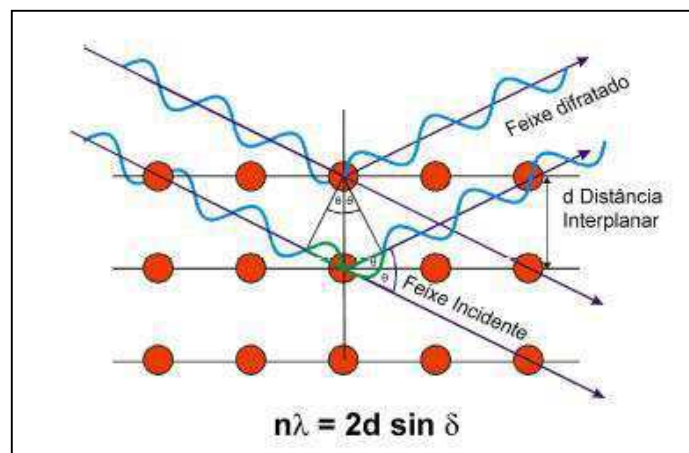
A difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 1) (GOBBO, 2009).

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) incide sobre um cristal a um ângulo  $\theta$ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Onde,  $\theta$  corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração, como representado na Figura 8.

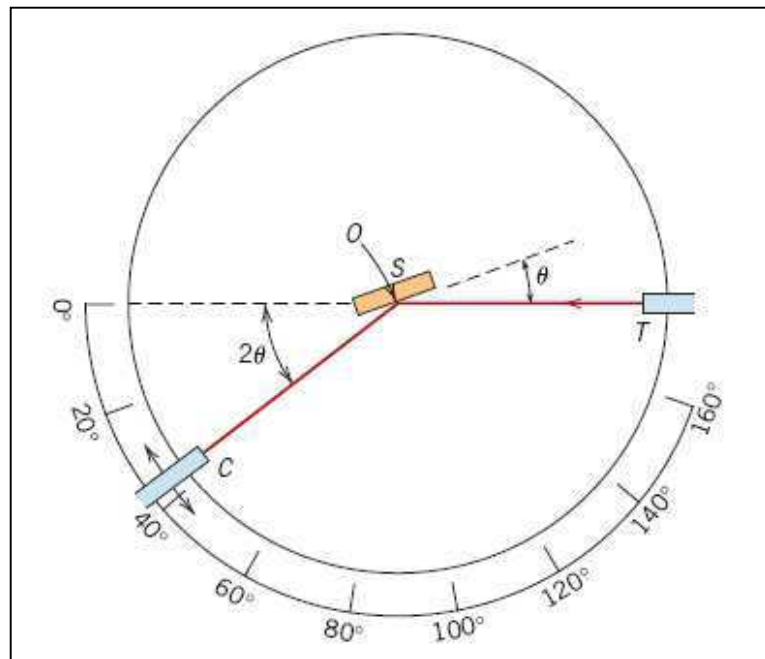
Figura 8 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg)



Fonte: (GOBBO, 2009).

O instrumento tradicional de medida é o difratômetro, neste equipamento a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico com a fonte de raios-X e a amostra, conhecido como geometria parafocal Bragg-Brentano, esquematizada na Figura 9, que habilita a obtenção do ângulo  $2\theta$ . Uma amostra  $S$  no formato de uma chapa plana é posicionada de forma que são possíveis rotações ao redor do eixo identificado por  $O$ ; esse eixo é perpendicular ao plano da página. O feixe monocromático de raios X é gerado no ponto  $T$ , e as intensidades dos feixes difratados são detectadas com um contador, identificado pela letra  $C$ . A amostra, a fonte de raios-X e o contador estão todos no mesmo plano (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

Figura 9 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C= detector, e O = o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector.



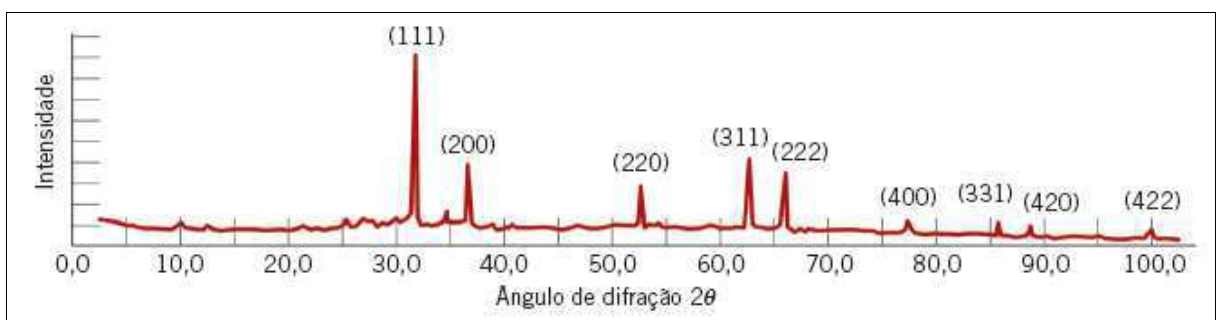
Fonte: (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016)

O contador está montado sobre uma plataforma móvel que também pode ser girada ao redor do eixo  $O$ ; sua posição angular em termos de  $2\theta$  está marcada sobre uma escala graduada. A plataforma e a amostra estão acopladas mecanicamente, tal que uma rotação da amostra por um ângulo  $\theta$  é acompanhada de uma rotação de  $2\theta$  do contador, assegurando que os ângulos incidente e de reflexão são mantidos iguais um ao outro (Figura 9). Colimadores são posicionados na trajetória do feixe para produzir um feixe focado e bem definido. A utilização de um filtro proporciona um feixe praticamente monocromático (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).



Na medida em que o contador se move a uma velocidade angular constante, um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado (monitorada pelo contador) em função de  $2\theta$ ;  $2\theta$  é chamado de ângulo de difração e é medido experimentalmente. A Figura 10 mostra um padrão de difração para uma amostra pulverizada de chumbo. Os picos de alta intensidade ocorrem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). Na Figura 10, esses picos estão identificados de acordo com os planos a que se referem.

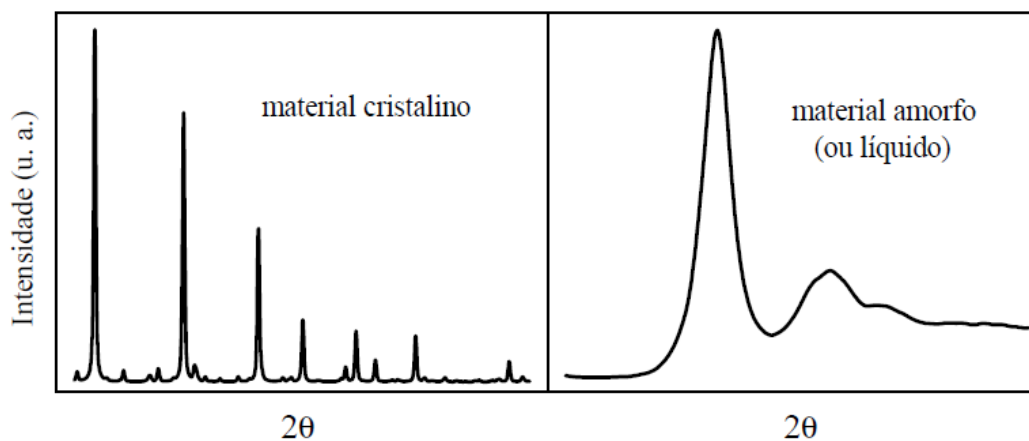
Figura 10 - Difratoograma para uma amostra de chumbo.



Fonte: (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

A técnica de difração de raios-x é a mais bem estabelecida técnica para caracterização estrutural, principalmente para materiais cristalinos. Devido a sua grande versatilidade, ela também é utilizada para a caracterização de materiais amorfos. Além disso, com uma única amostra pode-se realizar vários experimentos diferentes (PEZARINI, 2011). A Figura 11 mostra qualitativamente a diferença entre os difratogramas para materiais cristalinos e amorfos.

Figura 11 - Difratoogramas de raios-x para um material cristalino e para um material amorfo.

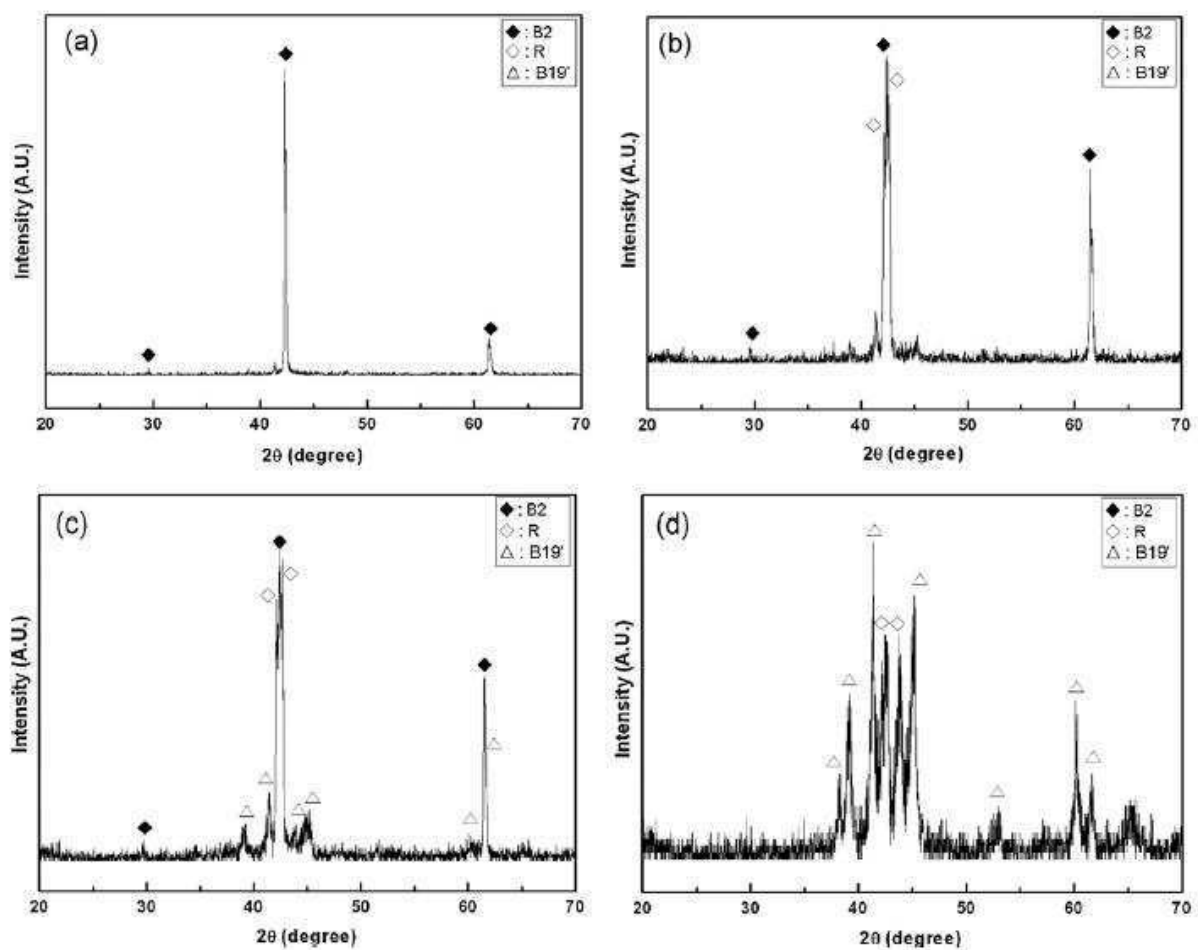


Fonte: (PEZARINI, 2011).



Na Figura 12 tem-se um exemplo de aplicação da técnica de difração de raios-x para identificação das fases existentes em uma amostra porosa de  $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$  preparada por atomização de gás em atmosfera de vácuo. A imagem mostra padrões de DRX em diferentes temperaturas. Os picos de difração correspondentes a fase B2 (cúbica) são identificados apenas no padrão a 30 °C, conforme Figura 12 (a). No entanto, ao resfriar a amostra a 15 °C (Figura 12 (b)), os picos de difração da martensita R (trigonal) começam a aparecer. Em arrefecimento adicional, a 0 °C (Figura 12 (c)), os picos de difração da fase B19 (monoclínica) começam a ser identificados. Além disso, há um aumento da intensidade dos picos de fase R, enquanto que a intensidade dos picos correspondentes a fase B2 diminui. Com posterior arrefecimento, a - 10 °C (Figura 12 (d)), os picos de difração correspondentes a fase B2 desaparecem e a intensidade dos picos de difração correspondentes a fase B19 aumenta (KIM, 2012).

Figura 12 - Padrões de DRX de pós atomizados da liga  $Ti_{50}Ni_{49,9}Mo_{0,1}$  em função da temperatura. (a) 30 °C, (b) 15 °C, (c) 0 °C e (d) -10 °C.



Fonte: (KIM, 2012).

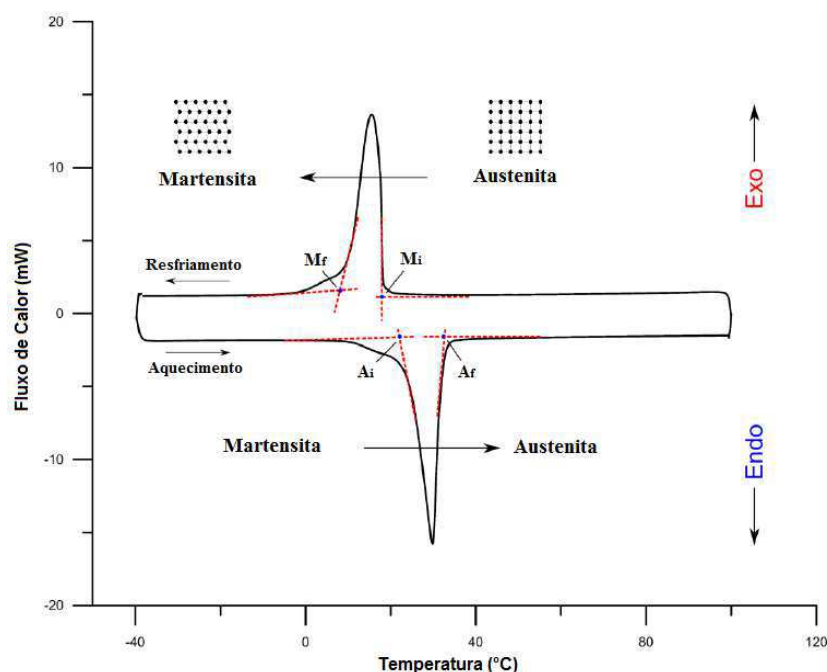
Além da caracterização estrutural, é importante complementar o estudo realizando uma caracterização térmica do material, o que pode ser feito, por exemplo, utilizando-se a técnica de calorimetria diferencial de varredura.

### 3.4.2 Identificação das fases por DSC

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

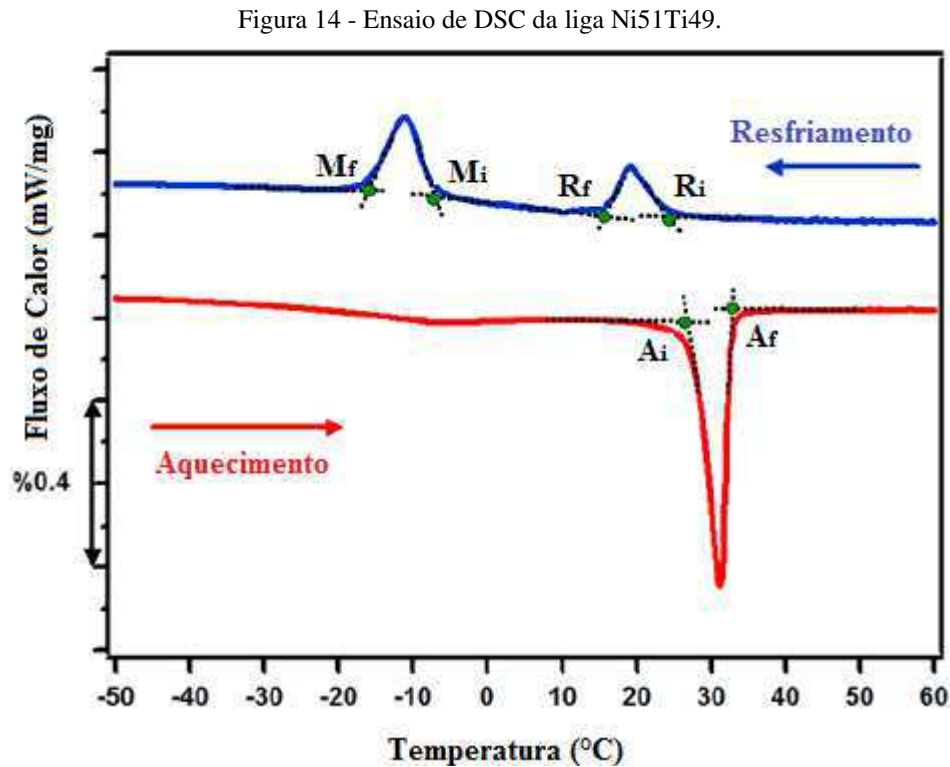
Através do DSC é possível determinar as temperaturas de transformação de fases em estudo:  $A_i$ ,  $A_f$ ,  $M_i$  e  $M_f$ , como ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Ilustração de um termograma típico de um ensaio de DSC em uma LMF.



Fonte: (WANG, 2013).

Caso ocorra a transformação de fase intermediária durante o resfriamento, caracterizada pela presença da fase-R, haverá a determinação também das temperaturas  $R_i$  e  $R_f$ . Na Figura 14 encontra-se exemplificado um termograma típico obtido através da análise DSC de uma amostra de Ni-Ti que apresenta a fase-R. Observe que esse termograma apresenta dois picos no resfriamento, sendo o primeiro pico o correspondente a fase-R.



Fonte: (KAYA, 2014), adaptado.

### 3.4.3 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

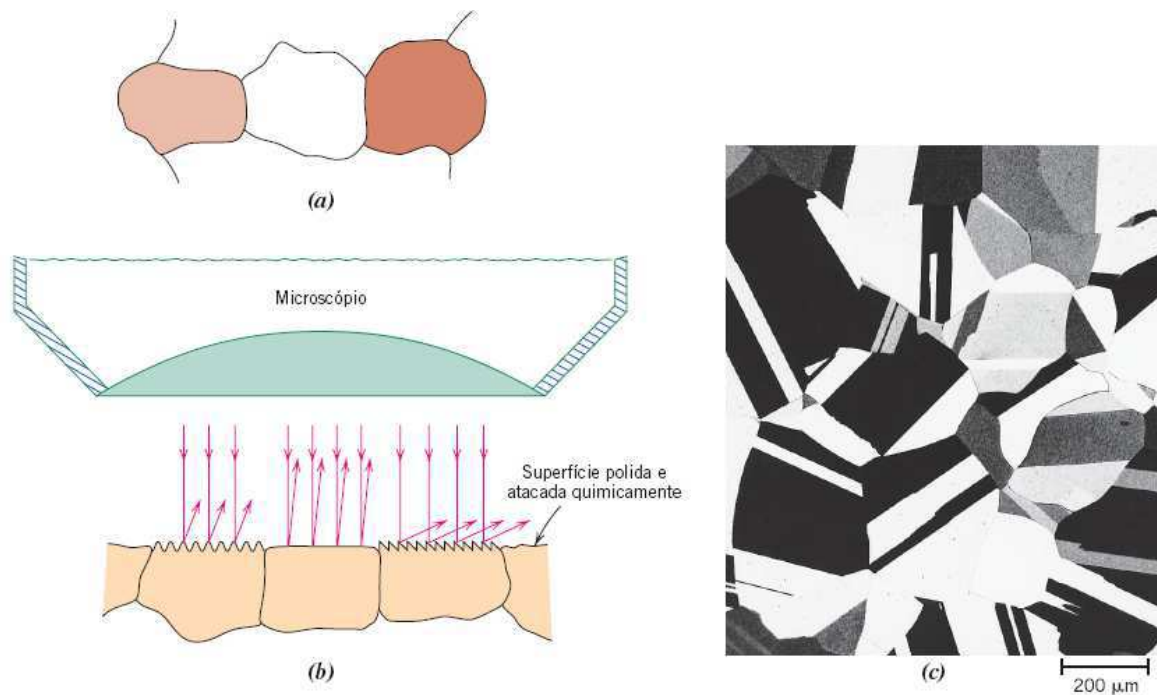
A observação microscópica dos materiais metálicos e dos materiais semicondutores fornece uma série de informações relevantes sobre a composição e a constituição estrutural dos mesmos, que permite correlacionar as etapas de fabricação, desde a matéria-prima até o produto final (VANDER VOORT, 1984 apud DEDAVID, 2007).

O microscópio óptico é utilizado para estudar a microestrutura na microscopia óptica; os sistemas óptico e de iluminação são os seus elementos básicos. Para os materiais opacos à luz visível (todos os metais e muitos materiais cerâmicos e poliméricos), apenas a superfície está sujeita à observação, e o microscópio óptico deve ser usado no modo de reflexão. Os contrastes na imagem produzida resultam das diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura. As investigações desse tipo são frequentemente denominadas metalográficas,

uma vez que os metais foram os primeiros materiais a serem examinados com o emprego dessa técnica.

Normalmente, são necessários preparos cuidadosos e meticulosos da superfície para revelar os detalhes importantes da microestrutura. Primeiro, a superfície da amostra deve ser lixada e polida até atingir um acabamento liso e espelhado. Isso é conseguido com o emprego de lixas e pós abrasivos sucessivamente mais finos. A microestrutura é revelada por um tratamento de superfície que emprega um reagente químico apropriado, em um procedimento denominado ataque químico. A reatividade química dos grãos de alguns materiais monofásicos depende da orientação cristalográfica. Conseqüentemente, em uma amostra policristalina, as características apresentadas após o ataque químico variam de grão para grão. A Figura 15 (b) mostra como a luz que incide perpendicularmente é refletida por três grãos atacados quimicamente, cada qual possuindo uma orientação diferente. A Figura 15 (a) mostra a estrutura da superfície da maneira como ela pode parecer quando vista ao microscópio; o brilho ou textura de cada grão depende das suas propriedades de refletância. Uma micrografia de uma amostra policristalina que exhibe essas características está mostrada na Figura 15c (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

Figura 15 - (a) Grãos polidos e atacados quimicamente da forma como podem aparecer quando vistos ao microscópio óptico. (b) Seção tomada por meio desses grãos, mostrando como as características do ataque químico e a textura superficial resultante variam de grão para grão, em razão de diferenças na orientação cristalográfica. (c) Micrografia de uma amostra de latão policristalino.



Fonte: (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

A microscopia óptica é a ferramenta comumente utilizada na investigação metalográfica das estruturas em ampliações que variam de 50 a 2000 vezes. Para ampliações maiores, esta análise pode ser auxiliada pela microscopia eletrônica (BRAMFITT; LAWRENCE, 2004 apud FUKUGAUCHI, 2010).

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos principais instrumentos para a caracterização dos materiais metálicos e semicondutores, destacando-se a observação da morfologia, constituição e distribuição das fases presentes; inclusões e trincas, discordâncias e maclas; espessura e profundidade de camadas superficiais (ZEGHBRORCK, 2003 apud DEDAVID, 2007) .

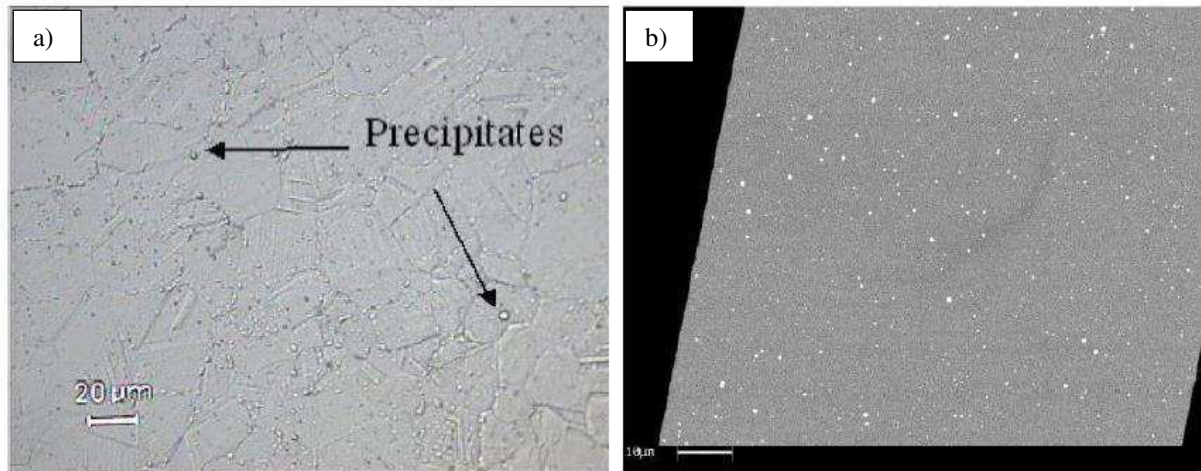
O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na produção de um feixe de elétrons, emitidos por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide em uma pequena região da amostra. O resultado é uma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

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

A Figura 16 apresenta a liga L-605 visualizada por técnicas diferentes de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes estágios de processamento. A Figura 16 (a) foi obtida via elétrons secundários. Já na Figura 16 (b), a obtenção foi por elétrons retroespalhados.

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

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura da liga L-605, mostrando os precipitados presentes na liga: a) imagem por SE e b) imagem por BSE.



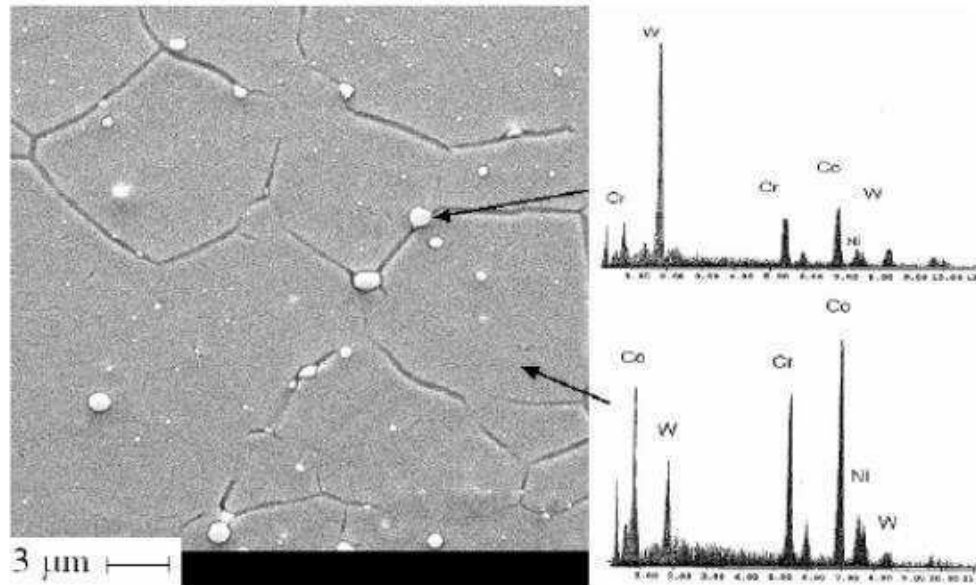
Fonte: (PONCIN et al., 2004).

#### 3.4.4 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

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

A Figura 17 é um exemplo de aplicação da técnica para identificação da composição química de uma amostra. A imagem mostra a presença de nódulos de 1  $\mu\text{m}$  em uma amostra da liga Co-Cr utilizada para fabricação de “stents”, a liga L-605 (Haynes 25). A análise por EDS dos nódulos identificou a presença predominante de tungstênio. O interior do grão apresenta predominantemente cobalto (COSTELLA, 2010).

Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectros de raios X característicos da L-605 laminada a frio e recozida em temperatura baixa (entre 900 e 1175°C) mostrando nódulos de 1 µm ricos em W.



Fonte: (PONCIN et al., 2004).

### 3.4.5 Microdureza

Outra propriedade mecânica que pode ser importante considerar é a dureza, uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena indentação ou um risco). Os primeiros ensaios de dureza foram baseados em minerais naturais, com uma escala construída unicamente em função da capacidade de um material riscar outro material mais macio. Um sistema qualitativo e um tanto quanto arbitrário de indexação da dureza foi assim concebido, denominado *escala Mohs*, que varia de 1, para o talco, na extremidade de menor dureza da escala, até 10, para o diamante (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

A dureza de metais é medida tradicionalmente efetuando-se uma penetração (ou indentação) de uma ponta (indentador), de alguma forma geométrica apropriada, na superfície do material a uma carga pré-estabelecida. A carga aplicada é mantida constante por um determinado tempo, quando atinge o valor da carga máxima pré-estabelecida no teste. Com o alívio da carga aplicada, após um curto período de tempo a superfície da amostra ensaiada é analisada. Em alguns casos, esta análise é feita através da técnica de microscopia óptica para determinar a área da impressão residual plástica. A dureza é então definida como a razão entre a carga máxima de penetração e a área medida. A profundidade ou o tamanho da indentação resultante é medida e então relacionada com um número de dureza; quanto mais macio for o

material, maior e mais profunda será a indentação, e menor será o número-índice de dureza. As durezas medidas são apenas relativas (em vez de absolutas), e deve-se tomar cuidado ao comparar valores determinados por técnicas diferentes (MIKOWSKI, 2008).

A Organização Internacional para a Padronização de Normas (ISO/DIS) elaborou uma norma internacional ISO/DIS 14577 para a determinação de propriedades mecânicas de materiais metálicos por meio de ensaios de penetração instrumentada (WEHRSTEDT; ULLNER, 2004). Conforme esta norma em vigor, três regiões foram divididas:

- i. Macro: compreende o intervalo fechado para a carga aplicada  $2 \text{ N} < P < 30 \text{ kN}$ ;
- ii. Micro: compreende os limites inferior para a força  $2 \text{ N} > P$  e superior para a profundidade de penetração  $h > 200 \text{ nm}$ ;
- iii. Nano: compreende o limite inferior para a profundidade de penetração  $h < 200 \text{ nm}$ .

A dureza  $H$  é definida por:

$$H_i = \frac{P}{A} = k \frac{P}{d^2} \quad (2)$$

Onde o subscrito  $i$  indica o tipo de dureza envolvida,  $P$  é a carga aplicada dada em gramaforça (gf),  $k$  é uma constante que depende da geometria do indentador,  $A$  é a área real do contato e  $d$  é uma medida de comprimento relacionada com área dada em micrômetros ( $\mu\text{m}$ ). Para os indentadores Vickers, Knoop e Berkovich a constante  $k$  assume os valores de 1.854,4; 14.229,4 e 1.569,7 respectivamente (KLANSKY, 2007 apud MIKOWSKI, 2008).

Assim, da maneira como foram definidas as grandezas envolvidas na equação (2), a dureza tem a unidade de  $\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$ . No sistema internacional de unidades, a dureza tem a mesma unidade de pressão, ou seja, o Pascal (Pa). A relação de conversão entre estas diferentes unidades da dureza é dada por:

$$1000 \text{ kgf mm}^{-2} = 9,807 \text{ GPa} \quad (3)$$

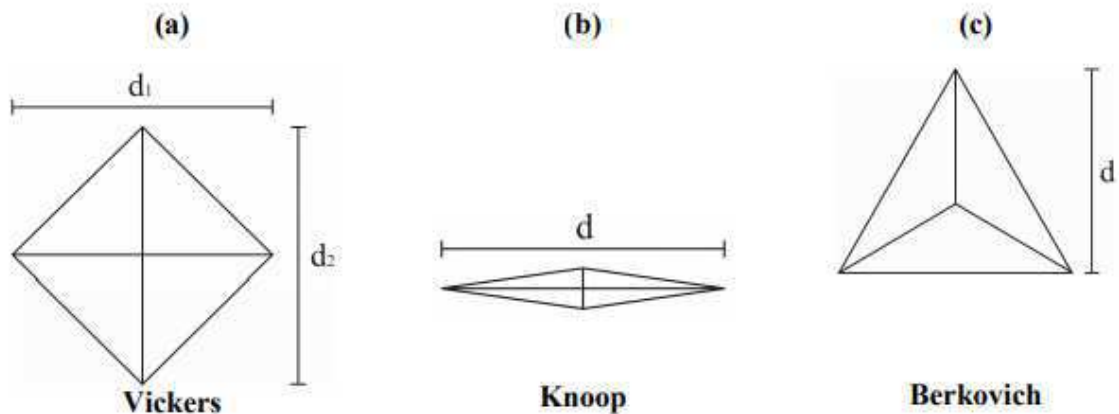
Existem vários tipos de indentadores, sendo dos muitos usados, os indentadores Vickers e Knoop os que se destacam. A Figura 18 mostra três impressões residuais para diferentes geometrias de pontas piramidais.

Na Figura 18 (a) é mostrada a impressão da ponta Vickers que possui a forma geométrica piramidal de base quadrada e possui quatro faces. Um ângulo de  $136^\circ$  é formado



entre as faces opostas da ponta. A partir da medida da média aritmética do comprimento das diagonais  $d_1$  e  $d_2$  do losango regular (Figura 18 (a)) é obtido o valor da dureza Vickers HV (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000 apud MIKOWSKI, 2008).

Figura 18 - Em (a) é mostrada a impressão da ponta Vickers de base quadrada, em (b) da ponta Knoop de base romboédrica e em (c) da ponta Berkovich de base triangular.



Fonte: (MIKOWSKI, 2008)

Em (b) é mostrada a impressão da ponta Knoop que possui a forma geométrica piramidal de base romboédrica e quatro faces. Os ângulos de canto a canto da diagonal maior são de  $172^\circ 30'$  e da diagonal menor  $130^\circ$ . A partir da medida do comprimento “d” da diagonal maior (Figura 18 (b)) é obtido o valor da dureza Knoop HK (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000 apud MIKOWSKI, 2008).

Em (c) é mostrada a impressão da ponta Berkovich que possui a forma geométrica piramidal de base triangular e possui três faces. O ângulo formado entre o eixo da pirâmide com as faces é de  $65^\circ 27'$ . A partir da medida do comprimento “d” da altura da pirâmide (Figura 18(c)) é obtido o valor da dureza Berkovich HB (KLANSKY, 2007 apud MIKOWSKI, 2008).

Através do ensaio de microdureza é possível medir outra grandeza do material, conhecida como módulo de elasticidade ou módulo de “Young”, esta grandeza pode ser definida como sendo a medida da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, da composição química e da estrutura cristalográfica. Portanto, quanto maior o módulo menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão, e mais rígido será o material (MEYERS; CHAWLA, 1982 apud MIKOWSKI, 2008).

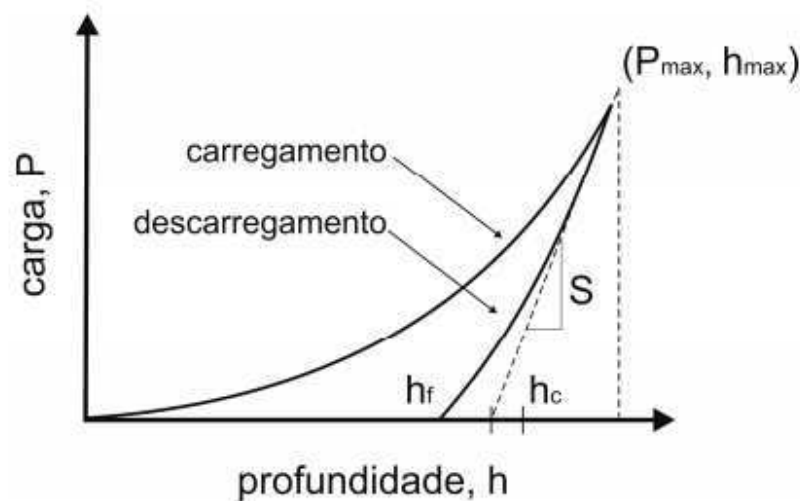
Num teste de indentação instrumentada a resposta do material no início do descarregamento possui um comportamento elástico. O módulo de elasticidade reduzido do conjunto penetrador - amostra pode ser determinado a partir da inclinação da curva de

descarregamento. Baseado em trabalhos de SNEDDON (1965), foi derivada uma equação para o módulo elástico reduzido,  $E_r$ :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta_i} \frac{S_{\max}}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (4)$$

Onde  $S_{\max} = (dP/dh)$  é a rigidez obtida experimentalmente da parte superior da curva de descarregamento indicada na Figura 19,  $A(h_c)$  é a área de contato projetada e  $\beta_i$  é um fator constante de correção da geometria do indentedor.

Figura 19 - Gráfico da carga aplicada em função da profundidade de penetração. O ciclo de carregamento-descarregamento mostra os seguintes parâmetros: a profundidade de penetração máxima  $h_{\max}$ , a profundidade de contato  $h_c$ , a profundidade final  $h_f$ , a rigidez elástica  $S$  e a recuperação elástica. Figura adaptada de Oliver e Pharr [11]



Fonte: OLIVER E PHARR (1992)

O módulo de elasticidade reduzido considera os efeitos de indentadores não rígidos e está relacionado com o módulo de elasticidade do material e do indentedor. Desta maneira, o módulo de elasticidade do material é determinado por:

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\left( \frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)} \quad (5)$$

Onde  $E_r$  é dado pela equação (4),  $E_i$  e  $\nu_i$  são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do indentedor e  $E$  e  $\nu$  são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do material.

### 3.5 Ligas de Ti-Ni-Mo e suas aplicações

As ligas de Ti-Ni-Mo com memória de forma são materiais biomédicos muito atraentes por possuírem boa resistência a corrosão. De acordo com Gunter apud Nam et al. (2002), a resistência à corrosão das ligas de Ti-Ni-Mo é muito melhor que a do Ti puro, que é amplamente usado como material de implante em campos médicos.

Kim (2012) estudou pós de uma liga de Ti-Ni-Mo produzida através do processo de atomização por gás inerte. Em seu estudo foi constatado que a liga produzida com 0,1 at.% de molibdênio apresentou transformação de fase, onde a fase martensita foi observada em duas etapas: no resfriamento e no aquecimento.

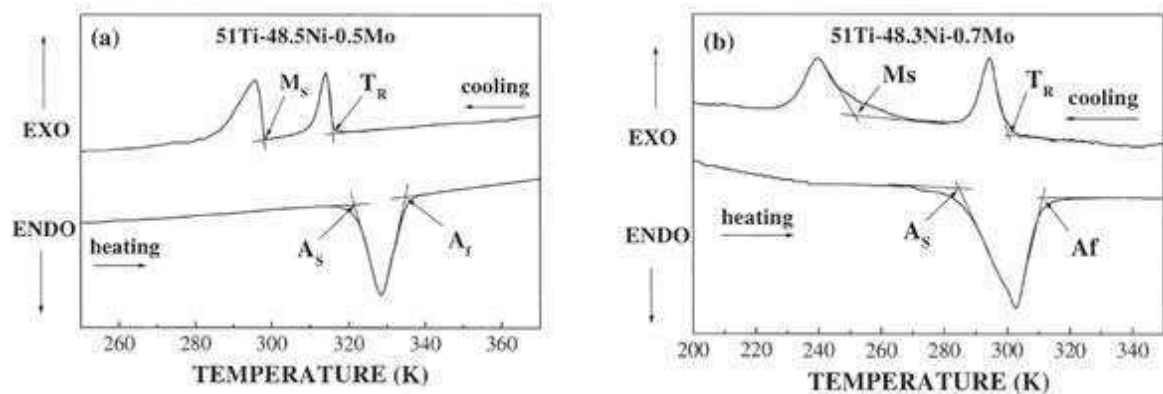
Em outra pesquisa Kim et al. (2016), a liga Ti-Ni-Mo foi produzida através do “melt overflow process” com variação do teor de molibdênio (0,3 a 0,5 at. %) que substituiu o teor de níquel na liga. Neste trabalho foi observada a transformação de fase em duas etapas B2-R-B19'. Assim como, um decréscimo na temperatura final de transformação Austenita de 43°C para -42°C.

Liu et al. (2005) estudaram ligas de Ti-Ni-Mo com teor de molibdênio até 2,0 at. %. Estes pesquisadores verificaram que as temperaturas de transformação martensita diminuem drasticamente com o aumento do teor de molibdênio, enquanto as temperaturas de transformação da fase R variam levemente. A partir das propriedades mecânicas encontradas para as ligas com maior teor de molibdênio, os pesquisadores chegaram a conclusão de que seriam promissoras para uso como materiais de acoplamento.

Yahia (2000) mostra um estudo realizado com ligas de Ti-Ni-Mo com teores de molibdênio de 0,5 at.% e 0,7 at. %. Neste estudo não foi indicada a forma de obtenção da liga, mas o autor cita que foi necessário um tratamento térmico de recozimento na temperatura de 823 K por 3600s para observação da transformação de fase. Na Figura 20 estão apresentados os diagramas de DSC mostrados pelos autores.

Os diagramas da Figura 20 mostram claramente a presença de dois picos no resfriamento, característicos da presença da transformação de fase intermediária (fase R). Para confirmar esse processo, o autor mostra ainda resultados de DRX e ao comparar com padrões, a existência da estrutura romboédrica é confirmada (YAHIA, 2000).

Figura 20 - Curvas de calorimetria diferencial de varredura das ligas de Ti-Ni-Mo a) 0,5 at.% e b) 0,7 at.%.



Fonte: (YAHIA, 2000)

Outro tratamento utilizado nessas ligas foi o termo-mecânico, de acordo com os resultados, quando comparadas a liga de Ni-Ti a liga Ti-Ni-Mo com teor de molibdênio de 0,7 at. % apresentou temperatura  $A_f$  constante independente da temperatura e da tensão aplicada. O mesmo não aconteceu para a liga de Ni-Ti que apresentou sensibilidade às mudanças do tratamento termo-mecânico. Desta forma, o autor chegou à conclusão de que a liga Ti-Ni-Mo é ideal para aplicações médicas já que não apresenta sensibilidade para mudança de fase quando sujeito a tensões e mudanças de temperatura.

É importante evidenciar que na literatura é quase inexistente dados sobre avaliação da resistência a corrosão dessas ligas. A maioria dos pesquisadores preocupa-se apenas em avaliar as propriedades mecânicas desse material e posteriormente indicar sua aplicação através dos resultados obtidos.

### 3.6 Processo de Fundição Plasma-Skull

Existem diversos processos de fabricação para obtenção de ligas com memória de forma, tais como fusão em forno de indução ao ar ambiente (KOCICH et al., 2013), fusão por indução sob vácuo (CANADINC et al., 2019), fusão a arco com eletrodo consumível e não consumível sob vácuo (CANADINC et al., 2019), fusão por feixe de elétrons (OTUBO et al., 2006; HAYAT et al., 2018), metalurgia do pó (GUPTA et al., 2017; FARVIZI et al., 2018), solidificação rápida (PAN; BALAGNA; et al., 2014) e moagem de alta energia (ALIJANI et al., 2014). O processo de fusão por indução sob vácuo é um dos mais utilizados para a fusão de titânio, ligas de níquel, aço inoxidável, cobalto, e ligas especiais. Neste processo, o resultado das forças eletromagnéticas fornece uma excelente agitação da massa fundida garantindo uma

maior homogeneidade química e microestrutural do material produzido (KABIRI et al., 2012; SIMÕES et al., 2015).

Outra técnica que tem sido utilizada em escala de laboratório para a produção de LMF e até mesmo miniatuadores destes materiais é o processo “Plasma Skull Push- Pull” (PSPP). Nesse processo, após a realização de vácuo em uma câmara, o metal é envolvido por uma atmosfera protetora de argônio que permite originar uma tocha de plasma. Essa tocha sob rotação proporciona a fusão do metal sob uma fina camada dele mesmo, que em seguida é vazado automaticamente em um molde (metálico ou cerâmico), levando a obter a forma desejada (ARAÚJO et al., 2009; SIMÕES et al., 2015).

Máquinas foram desenvolvidas para a realização do processo de fundição Plasma-Skull, as quais empregam esta técnica como meio de transmissão de energia para fundir o titânio e outros metais em atmosfera de argônio e são denominadas de “Discovery Plasma”. Estas máquinas foram produzidas no Brasil, pela EDG Equipamentos, em virtude do menor custo e para simplificação da técnica de fundição.

O plasma é um gás ionizado e altamente aquecido com energia suficiente para fundir muitos metais e suas ligas de forma limpa e eficiente, porém este processo necessita de gás inerte. O gás utilizado é o argônio com alto grau de pureza que não reage com nenhum elemento químico da liga metálica (MONTENEGRO, 2007).

A atmosfera de argônio permite fundir metais e suas ligas totalmente livres de oxidação: como por exemplo, o titânio, que tem grande reatividade química com gases ou substâncias presentes no revestimento, durante o processo de fundição.

Uma vantagem das máquinas Discovery Plasma consiste no processo SKULL de fundição, onde o metal é fundido sobre uma fina camada dele mesmo. Assim, após a fusão do metal, apenas a porção contida no interior da pastilha é injetada no molde de revestimento e uma “casca” remanescente que corresponde à parte externa da pastilha, permanece no cadinho, no compartimento superior da máquina, evitando desta forma, mais um fator de contaminação do metal. Estas máquinas podem ser aplicadas, também, para elaboração de ligas metálicas especiais (MONTENEGRO, 2007).

### **3.7 Tratamento Térmico**

Tratamento térmico é definido como a operação ou conjunto de operações realizadas no estado sólido que compreendem aquecimento, permanência em determinadas temperaturas e

resfriamento, realizados com a finalidade de conferir ao material determinadas características, ou alterações em suas propriedades (ASM HANDBOOK, 2001 apud GEROLDO, 2009).

As ligas de Ni-Ti na maioria das suas aplicações, após a etapa de conformação a frio não exibe nenhum balanço das suas propriedades finais desejadas. Por esse motivo, a fim de obter suas principais propriedades como efeito de memória de forma e superelasticidade o material sofre um processo de tratamento térmico e a etapa de conformação ocorrerá subsequentemente (VECHIETTI, 2012).

No geral, as ligas com memória de forma que são obtidas por determinados processos de fusão, como por exemplo fusão por indução sob vácuo, necessitam de um tratamento térmico de homogeneização (SILVA; et al., 2010; FOROOZMEHR et al., 2011). Este processo é realizado com intuito de remover ou reduzir as segregações, produzir estruturas estáveis e controlar certas características metalúrgicas como: propriedades mecânicas, tamanho de grão, assim como, homogeneizar a composição química da liga fabricada.

Em alguns casos, pode-se optar por utilizar o tratamento térmico de solubilização (SIMÕES et al., 2015). Neste processo a liga metálica é aquecida uniformemente até sua temperatura de solubilização, ocasionando a dissolução dos precipitados existentes na matriz. No caso das ligas de Ni-Ti esse tratamento permite a dissolução dos precipitados de  $Ni_4Ti_3$  e isso pode ocasionar a solubilização da fase R, obtendo uma transformação de fase no resfriamento ou aquecimento de forma direta, em uma só etapa (VILLAMARIN, 2013).

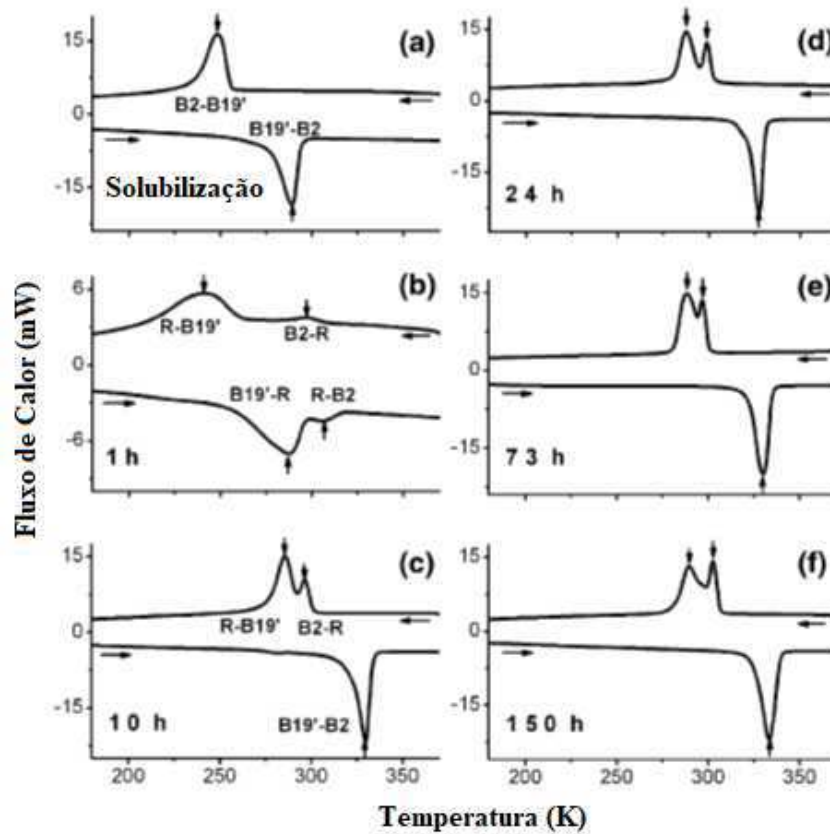
Outro processo de tratamento térmico bastante utilizado em ligas de Ni-Ti é o de envelhecimento. Este é um dos métodos mais simples e econômicos para manipular as propriedades de transformação de ligas com memória de forma. O efeito do tratamento térmico depende do tempo, da temperatura, do histórico de processamento e da quantidade de trabalho a frio anterior. Portanto, variações na temperatura e duração do tratamento térmico podem ser usadas para identificar o envelhecimento ideal para produzir a memória de forma desejada ou efeitos pseudoelásticos para aplicações específicas (KHALIL, 2009).

Em ligas de Ni-Ti os tratamentos de solubilização e envelhecimento visam controlar a presença de precipitados ricos em Níquel na matriz cristalina (PAULA, 2006). A Figura 21 indica tratamentos realizados em uma liga Ni-Ti.

De acordo com a Figura 21, o tratamento térmico realizado em (a) causou a solubilização dos precipitados ricos em níquel e isso provocou uma diminuição nas temperaturas de transformação de fase, assim como, permitiu que as transformações acontecessem em um único estágio. Os diagramas de DSC referentes ao tratamento térmico de envelhecimento (b-f) mostram o surgimento da fase R nas ligas Ni-Ti, devido a presença dos

precipitados de  $Ni_4Ti_3$ . É possível observar também que houve um deslocamento das temperaturas de transformação de fase, ou seja, o aumento do tempo de envelhecimento provocou um aumento das temperaturas de transformação de fase.

Figura 21 - Curvas de DSC de uma liga NiTi 50,6%atTi submetida a diferentes tratamentos térmicos e transformações. (a) solubilizada a  $1000^{\circ}C$  por 1 hora seguida de têmpera em água, (b)–(f) envelhecidas a  $450^{\circ}C$  por 1, 10, 24, 73 e 150 horas, respectivamente.



Fonte:(OTSUKA; REN, 2005)

Akin (2010) realizou tratamentos térmicos em uma liga de  $Ni_{52}Ti_{48}$  e verificou que após o tratamento de solubilização a  $900^{\circ}C$  por 24 horas, os precipitados de  $Ni_3Ti$  foram eliminados completamente. No entanto, esse tratamento provocou a diminuição das temperaturas de transformação de fase devido ao aumento do conteúdo de níquel na matriz. Neste caso, tratamentos térmicos de envelhecimento adicionais foram necessários para formar os precipitados  $Ni_4Ti_3$ , ou  $Ni_3Ti$  adicionais e assim aumentar as temperaturas de transformação de fase para acima da temperatura ambiente, diminuindo o conteúdo de Ni da matriz.

Segundo Vargas (2007), os tratamentos térmicos que mais frequentemente são utilizados nas ligas de Ni-Ti são o recozimento e a normalização, que consistem em submeter

o material a temperaturas entre 450°C a 650°C em atmosferas controladas, por faixas de tempo não superiores a 60 minutos para massas de material relativamente pequenas, com posterior resfriamento ao ar ou dentro do forno com um fluxo de gás inerte a fim de evitar contaminação ou oxidação dos metais presentes na liga.

Com relação aos tratamentos térmicos utilizados nas ligas de Ti-Ni-Mo, pode-se dizer que ainda são pouco explorados. Na literatura há relatos dos tratamentos térmicos de homogeneização após o processo de fabricação (YAHIA, 2000; NAM et al., 2002, 2003; KIM, 2012; KIM et al., 2013). Segundo os pesquisadores mencionados o indicado para esta liga é um tratamento térmico a 850 °C por um tempo de 60 minutos, com têmpera em água fria.

### 3.8 Fundamentos da Corrosão

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

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

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

Durante o processo da corrosão ocorrem essencialmente dois tipos de reações denominadas respectivamente de reações anódicas e catódicas:

Nas reações anódicas, ocorre à liberação de elétrons, ou seja, ocorre a oxidação (corrosão). Neste tipo de reação os íons  $M^{n+}$  migram do metal para o meio corrosivo (eletrólito) segundo a Equação 6:





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

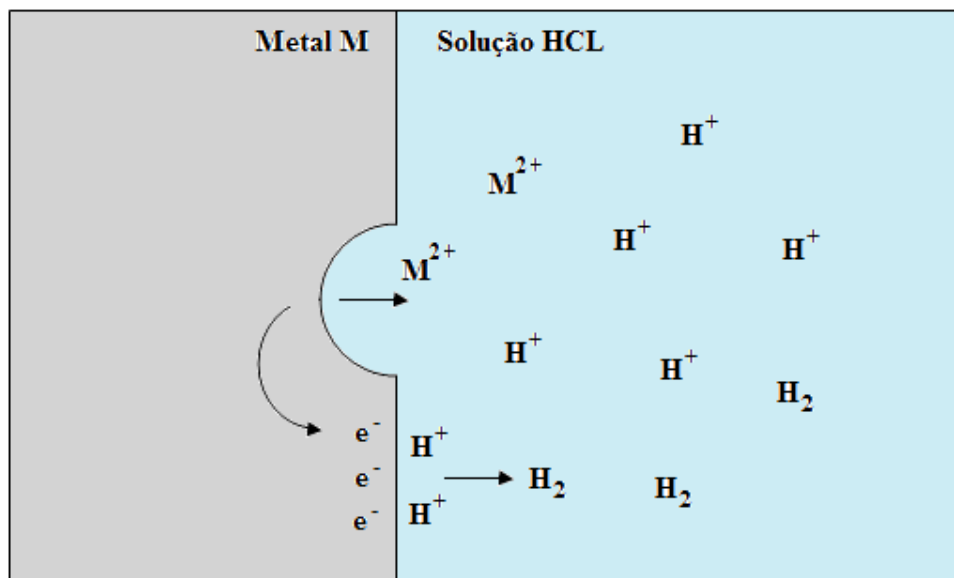
Já nas reações catódicas, os elétrons são consumidos no processo de redução dos íons contidos no eletrólito, esta reação acontece na superfície catódica, segundo a Equação 7:



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

O processo envolvendo as reações de transferência ou consumo de cargas está esquematizado na Figura 22, onde existe um metal sofrendo oxidação iniciada através do contato com uma solução de HCl. Os elétrons liberados pela dissolução do metal migram para a superfície de interface com o meio, reagindo com  $H^+$  em solução para formar  $H_2$  (JONES, 1992 apud PÉRTILE, 2005).

Figura 22 - Dissolução do metal M, liberando íon metálico  $M^{2+}$  na solução e elétrons ( $e^-$ ) no metal, os quais são consumidos pela redução de  $H^+$  em  $H_2$ .



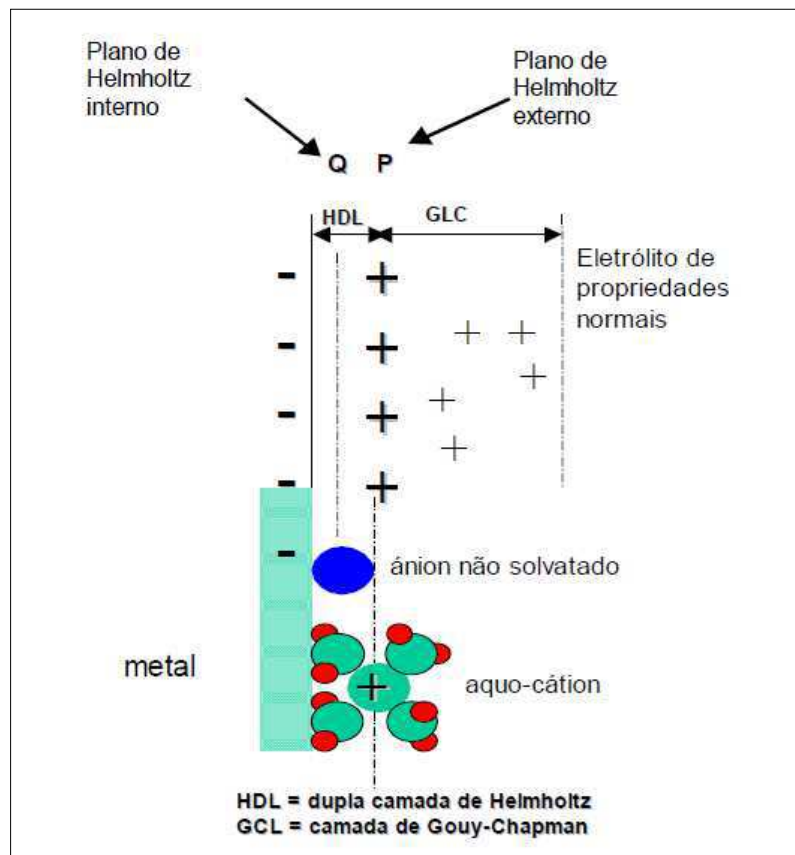
Fonte: (JONES, 1992 apud PÉRTILE, 2005), adaptado.

Conforme observa Evans (1994) citado por Vieira (2004), a configuração da dupla camada de Helmholtz assemelha-se a um capacitor elétrico, havendo uma camada difusa, conhecida como Gouy-Chapman, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micron ( $1 \mu m$ ). O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de plano de Helmholtz externo, enquanto o plano Q, que constitui a região em que os íons não

solvatados ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o plano de Helmholtz interno, conforme Figura 23. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores como o grau de agitação da solução, e que outros íons, além de  $M^{n+}$ , estão presentes e em que quantidade, entre outros.

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

Figura 23 - Estrutura da dupla camada elétrica.



Fonte: (EVANS, 1994 apud VIEIRA, 2004).

O valor deste potencial de equilíbrio dependerá da natureza do metal e do eletrólito em que está submerso. Em técnicas experimentais, este potencial não pode ser medido diretamente em termos absolutos. No entanto, pode ser medida a diferença de potencial entre dois eletrodos. Assim, torna-se possível obter o potencial de um eletrodo de trabalho  $E_T$  construindo-se uma pilha com este eletrodo mais um eletrodo de referência  $E_R$ , cujo potencial seja estável e possa

facilmente ser reproduzido. No estudo da eletroquímica, adota-se como eletrodo de referência o eletrodo padrão de hidrogênio cujo valor de potencial convencionou-se como potencial zero (ZEHBOUR,1981 apud ALBERTI, 2004). Na prática, devido à sua complexidade, o eletrodo padrão de hidrogênio raramente é utilizado. Utilizam-se, em seu lugar, eletrodos de referência *secundários*, tais como:

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

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

### 3.8.1 Polarização

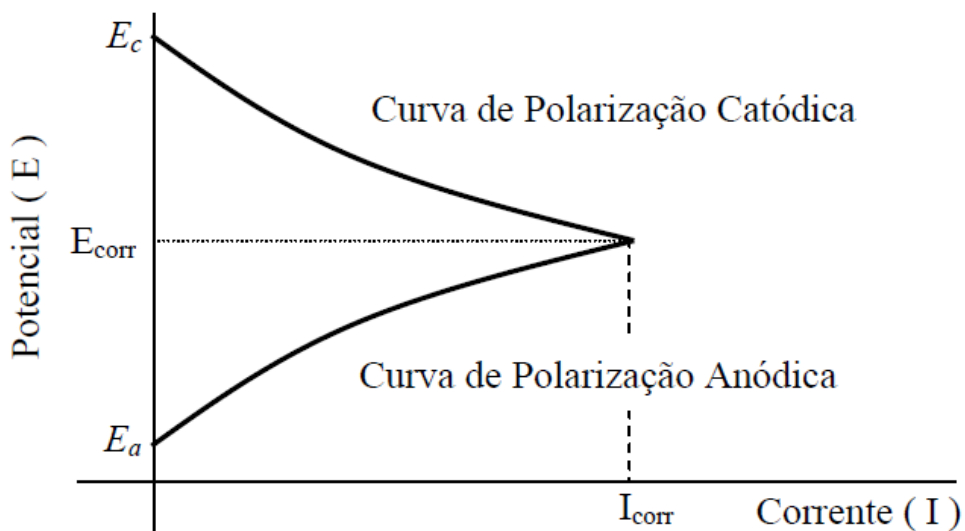
Quando um eletrodo metálico se encontra em equilíbrio com o seu meio, um potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) é estabelecido através da dupla camada elétrica, no qual a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução. Entretanto, quando se impõe a esse sistema um potencial externo que altera esse potencial, diz-se que o eletrodo está polarizado. Logo, polarização ou sobrepotencial é a diferença entre o potencial do eletrodo quando há uma corrente elétrica e o seu potencial de circuito aberto (potencial de equilíbrio), o mesmo mede o afastamento da reação a seu estado de equilíbrio. A extensão da polarização, medida com

relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de *sobretensão* ou *sobrepotencial*, e é normalmente designada por  $\eta$  (WOLYNEC, 2003). Assim, se o potencial resultante da polarização for  $E$ , então:

$$\eta = E - E_e \quad (8)$$

No caso de uma célula galvânica, ou seja, quando há dois eletrodos diferentes imersos em um eletrólito, à medida que a corrente flui, o potencial do ânodo  $E_a$  se aproxima do potencial do cátodo  $E_c$  e vice-versa, com isso a diferença do potencial entre os eletrodos diminui à medida que a corrente aumenta conforme representado na Figura 24.

Figura 24 - Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica de dois eletrodos diferentes, imersos em um eletrólito constituindo uma célula galvânica.



Fonte: (ALBERTI, 2004)

Desta forma é obtida a chamada polarização dos eletrodos, ou seja, polarização anódica no ânodo e polarização catódica no cátodo (ALBERTI, 2004). A diferença de potencial desta célula galvânica pode ser descrita como:

$$\eta = E_c - E_a \quad (9)$$

No ponto de interseção das duas curvas, os dois processos ocorrem com a mesma corrente, isto é, a corrente anódica é igual a corrente catódica, estabelecendo uma situação de estado estacionário. Esta corrente é denominada Corrente de Corrosão  $I_{corr}$  e é proporcional à

velocidade de corrosão do metal no sistema em questão. O potencial correspondente a este ponto é o Potencial de Corrosão do par  $E_{corr}$  (ALBERTI, 2004).

Ao se estabelecer uma sobretensão anódica  $\eta_a$ , ou seja:

$$\eta_a = E_{corr} - E_a > 0 \quad (10)$$

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

$$\eta_a = E_{corr} - E_a < 0 \quad (11)$$

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

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

### 3.8.2 Extrapolação das Retas de Tafel

Quando um metal imerso em um meio corrosivo for afetado por um potencial  $E$  (diferente de  $E_{corr}$ ) através de uma fonte externa, haverá a formação de um sobrepotencial “ $\eta$ ” que é descrito de acordo com a equação 12.

$$\eta = E - E_{corr} \quad (12)$$

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

$$\eta = a + b \log i \text{ (Lei de Tafel)} \quad (13)$$

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

$$\eta_a = a_a + b_a \log I_a \quad (14)$$

$$\eta_c = a_c + b_c \log I_c \quad (15)$$

Sendo as constantes de Tafel:

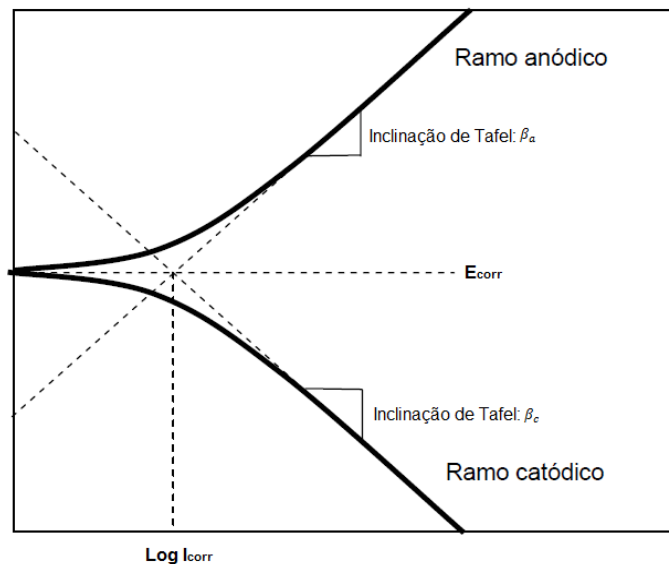
$$b_a = 2,303RT/\alpha nF \quad (16)$$

$$b_c = 2,303RT/(1 - \alpha)nF \quad (17)$$

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

Nota-se que a equação 13 tem a forma  $y = mx + n$  e uma curva  $\eta$  versus  $\log i$  resulta em uma reta de inclinação  $\beta$  conforme ilustrado na Figura 25.

Figura 25 - Representação de um Diagrama de Tafel.



Fonte: (ALBERTI, 2004).

Este diagrama é conhecido como diagrama de Tafel e é uma poderosa ferramenta para avaliação de parâmetros cinéticos da corrosão. A partir do potencial de corrosão, são feitas duas varreduras distintas. Uma para o sentido catódico e outra para o sentido anódico, medindo para cada sobrepotencial a corrente característica. Assim constroem-se dois ramos independentes

que, à medida que a polarização avança aproxima-se das retas de Tafel previstas na equação 13. A extrapolação destas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão  $I_{\text{corr}}$  (ALBERTI, 2004).

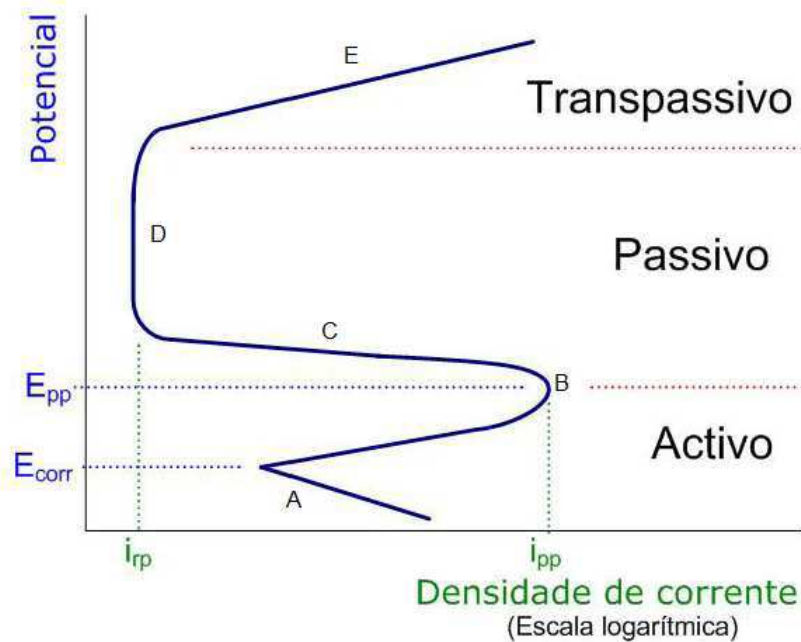
### 3.8.3 Passivação

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

A cinética de passivação em meio aquoso desenvolve-se a partir do modelo de transição bidimensional de duas fases. Inicialmente, o metal sólido sofre oxidação e permanece na forma de íons adsorvidos na superfície metálica. Após essa etapa, esses íons podem seguir dois caminhos: sofrerem dessorção e passarem para forma aquosa ou formarem a camada condensada de óxidos (SABARÁ, 2013). Este fenômeno pode ser observado graficamente através de um diagrama típico de potencial versus corrente conforme a Figura 26.

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

Figura 26 - Representação de uma curva de polarização característica de um material passivo.



Fonte: (FIGUEIRA, 2008), adaptado.

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

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



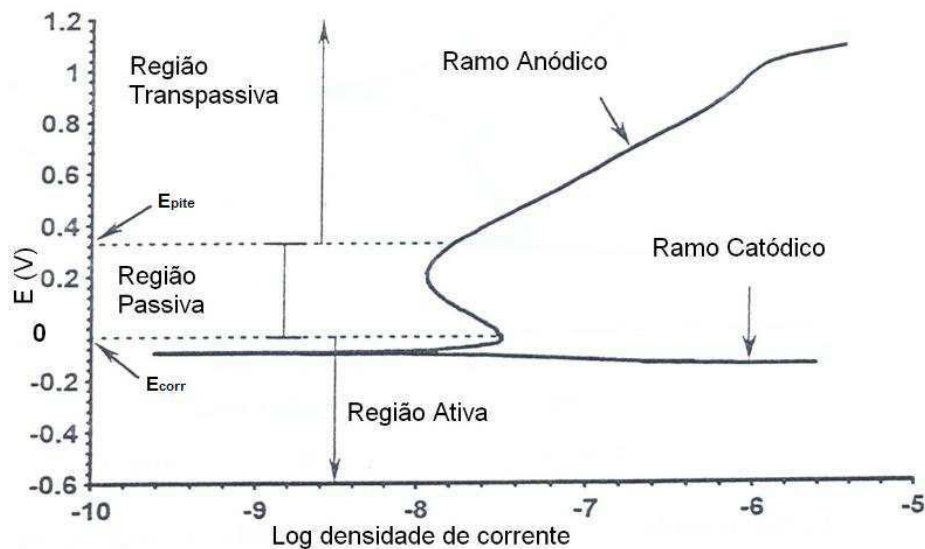
### 3.9 Técnicas Usadas para Avaliação da Corrosão

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

#### 3.9.1 Polarização Potenciodinâmica Linear

A Polarização potenciodinâmica linear é uma técnica de caracterização que analisa o comportamento de um metal em meio eletrolítico através da relação entre corrente e potencial. O potencial do corpo de prova é varrido lentamente em direção aos valores positivos e atua como ânodo, corroendo ou formando uma camada de óxido na superfície. Investigações sobre as tendências de passivação e seus efeitos de inibição ou oxidação podem ser facilmente realizadas através desta técnica (PÉRTILE, 2005). A curva de polarização é varrida a partir do potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ) chegando a valores mais anódicos a uma taxa de varredura constante, como observado na Figura 27.

Figura 27 - Curva de polarização potenciodinâmica.



Fonte: (MORONA, 2007), adaptado.

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

Figura 27 há uma curva de polarização com os ramos anódico e catódico. Claramente é observado que a partir do potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ) a formação de uma região passiva é iniciada, onde a densidade de corrente permanece com valores constantes até o  $E_{\text{pite}}$ , depois desse ponto a densidade de corrente eleva-se rapidamente com o aumento do potencial, dando início à região transpassiva (SABARÁ, 2013).

### 3.9.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

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

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida;

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

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

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

componente real, e o comportamento é resistivo. Estes diferentes comportamentos e a sua variação ao longo de uma varredura de frequência podem ser associados a características do processo eletroquímico (WOLYNEC, 2003).

Sabe-se que, em um circuito de corrente alternada (AC), o potencial elétrico  $E(t)$  varia com o tempo  $t$ , logo a relação entre este potencial e a corrente elétrica  $i(t)$  é a impedância ( $z$ ), conforme a relação apresentada na Equação (18), onde  $f$  é a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ) é expresso em radianos. Sendo  $\theta$  o ângulo de fase, ou seja, a defasagem entre  $V$  (potencial) e  $I$  (corrente), determinada pelos processos de relaxação (WOLYNEC, 2003).

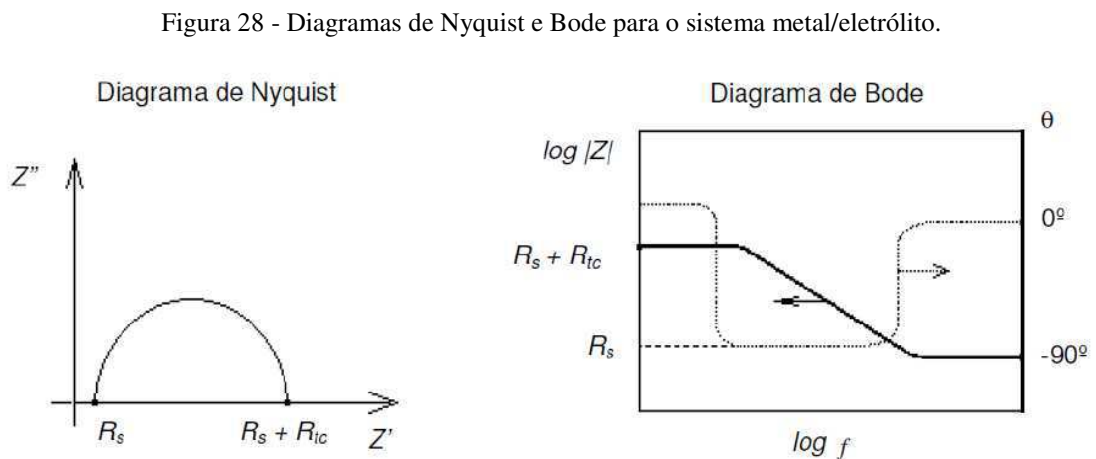
$$Z = \frac{E_{(t)}}{I_{(t)}} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \theta)} \quad (18)$$

Como a impedância ( $Z$ ) pode ser expressa por um componente real ( $Z'$ ) e por um componente imaginário ( $Z''$ ), é possível expressar a impedância por meio da relação apresentada na Equação (19).

$$Z = Z' + jZ'' \quad (19)$$

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

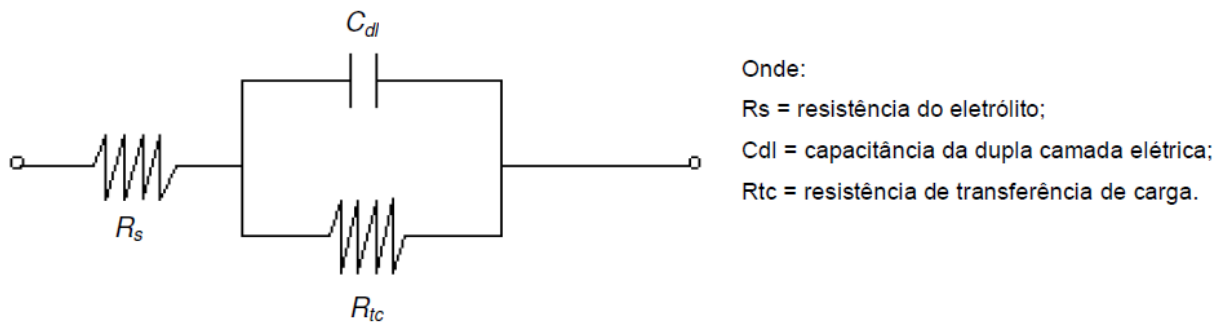
A impedância é geralmente representada através dos diagramas de Nyquist e de Bode (Conforme Figura 28).



Fonte: (MODESTO, 2008).

A interpretação das medidas de EIE é geralmente feita pelo “fitting” (ajuste) dos dados de impedância para um circuito elétrico equivalente que deve representar os processos físicos que ocorrem no sistema em estudo. Um sistema eletroquímico simples é o de um metal imerso num eletrólito (comportamento da Figura 28) e o circuito elétrico que melhor representa este sistema está ilustrado na Figura 29.

Figura 29 - Circuito elétrico equivalente do sistema metal/eletrólito.

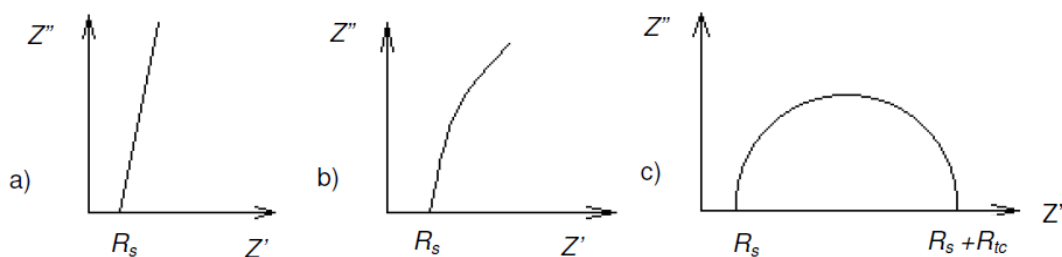


Fonte: (MODESTO, 2008).

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

Diagramas de Nyquist característicos também apresentam comportamento semelhante ao da Figura 30.

Figura 30 - Diagramas de Nyquist para sistemas com características capacitivas (a e b) e características resistivas (c).

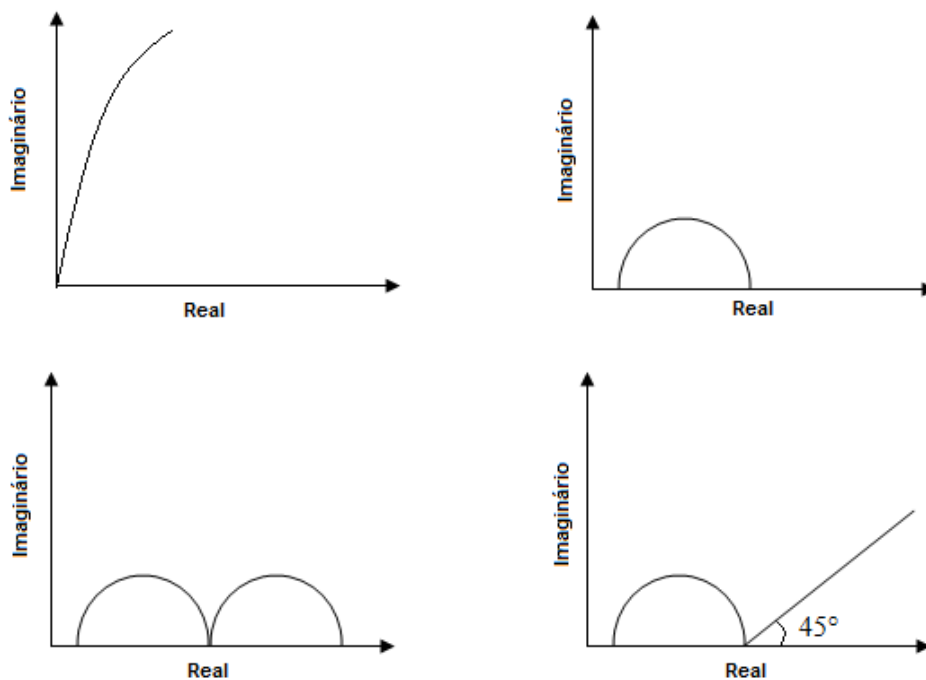


Fonte: (MODESTO, 2008)

Na Figura 30 (a) o diagrama representado é típico de um sistema onde as características capacitivas dominam a característica resistiva do sistema. Esta reta na realidade não é uma reta e sim o início de um imenso arco que fecharia em frequências extremamente baixas (b e c). À medida que o sistema passa a ter características resistivas, esse arco intersecciona o eixo real no valor  $R_s + R_{tc}$  o que significa que ele vai perdendo sua capacidade como sistema protetor (c) (MODESTO, 2008),

Segundo Vergés (2005), o diagrama de Nyquist para revestimentos protetores intactos apresenta um arco capacitivo em tempos de exposição iniciais (Figura 31(a)). Quando o eletrólito penetra no revestimento, o arco torna-se um semicírculo (Figura 31(b)). Em estágios mais avançados, o espectro é caracterizado por mais de um semicírculo (Figura 31(c)) e às vezes por uma linha inclinada exatamente a  $45^\circ$  ao eixo real (Figura 31(d)). Se o espectro apresentar mais de um semicírculo, geralmente é o semicírculo de alta frequência que contém informações do revestimento, enquanto que o semicírculo de baixa frequência contém informações sobre os processos relacionados às reações na superfície do eletrodo. Já o aparecimento da linha inclinada a  $45^\circ$  ao eixo real na região de baixas frequências está relacionado à impedância de Warburg, que descreve processos de transferência de massa envolvendo difusão iônica.

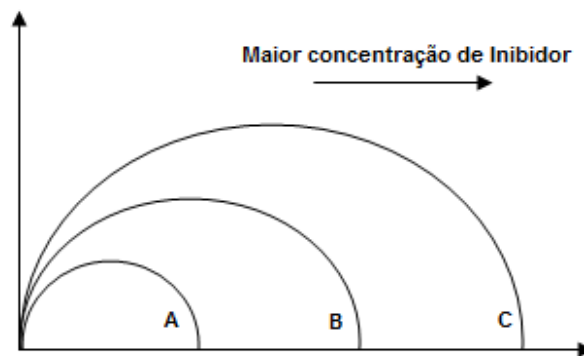
Figura 31 - Espectros típicos do diagrama de nyquist: (a) comportamento capacitivo; (b) um semicírculo; (c) dois semicírculos; (d)  $45^\circ$  com o eixo real.



Fonte: (VERGÉS, 2005), adaptado.

A Figura 32 apresenta diagramas de Nyquist característicos para o estudo de inibidores de corrosão. Neste diagrama observa-se que à medida que se aumenta a concentração do inibidor o diâmetro do arco capacitivo aumenta e, portanto a intersecção do arco com o eixo real ( $Z'$ ) torna-se maior, indicando uma maior resistência a transferência de carga ( $R_{tc}$ ) na interface metal/solução (MODESTO, 2008).

Figura 32 - Efeito do inibidor sobre os diagramas de Nyquist.



Fonte: (MODESTO, 2008), adaptado.

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

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

### 3.10 Corrosão em ligas a base de Ni-Ti

Desde a descoberta das propriedades de memória de forma da liga Ni-Ti no início da década de 1960, que está sendo proposta para várias aplicações práticas, na maioria das quais os problemas de corrosão não eram preocupantes. Ao longo das últimas décadas, no entanto, as ligas de Ni-Ti têm sido cada vez mais consideradas para utilização em dispositivos biomédicos externos e internos, fios ortodônticos, stents autoexpansíveis, cardiovasculares e urológicos, fraturas ósseas, placas e pregos de fixação, etc.

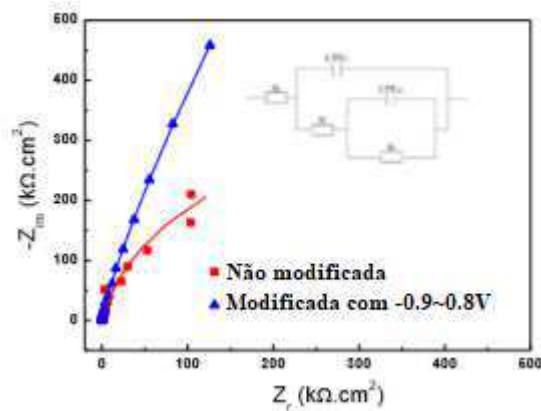
Para aplicações no corpo humano, a resistência à corrosão do Ni-Ti torna-se extremamente importante, pois a quantidade e toxicidade dos produtos de corrosão controlam a biocompatibilidade da liga e da resistência à corrosão do Ni-Ti em corpos humanos. Algumas pesquisas relataram que o comportamento do Ni-Ti em soluções de cloreto diluído é nitidamente melhor do que o do aço inoxidável AISI 316L. No entanto, mesmo que o Ni-Ti assuma a excelente resistência à corrosão do Ti, inevitavelmente ocorrerá a liberação passiva de íons para o meio ambiente, como ocorre com as ligas de Ti mais passivas. Se um implante de Ni-Ti for colocado no ambiente fisiológico, íons Ti e Ni serão liberados nos tecidos adjacentes, com efeitos locais e sistêmicos potencialmente prejudiciais. A liberação de níquel, cuja toxicidade, carcinogenicidade e perigos alérgicos estão bem documentados (SUMITA; HANAWA; TEOH, 2004), desperta preocupação especial.

Diante do apresentado foi realizada uma busca na literatura sobre alguns trabalhos publicados nos últimos anos relacionados a investigação da resistência a corrosão de algumas ligas a base Ni-Ti, estes serão descritos a seguir.

Chang et al. (2016) aplicaram o método de polarização potenciodinâmica cíclica com o objetivo de modificar a superfície da liga e conseqüentemente melhorar a resistência a corrosão. Os resultados mostraram que a técnica de polarização cíclica modificou principalmente a resistência do filme passivo de superfície, que apresentou três ordens de grandeza maior do que a amostra não polarizada. Resultados estes apresentados em forma de diagrama de Nyquist como indicado na Figura 33.

Os espectros de impedância foram registrados na superfície modificada e não modificada de uma liga de Ni-Ti com memória de forma em solução salina tamponada PBS (“Saline Buffered Phosphate”). O raio do arco semicircular é aumentado significativamente após a modificação da superfície da amostra, indicando um aumento da resistência à polarização.

Figura 33 - Diagramas de Nyquist da superfície do NiTi não modificada (■) e modificada (▲) em solução de PBS 0,1 M com pH 7,4 e 37 °C. A modificação da superfície do NiTi SMA foi feita por polarização potenciodinâmica cíclica do eletrodo em solução PBS 0,1 M entre -0,9 V e +0,8 V a uma taxa de 0,1 V / s para 150 varreduras.



Fonte: (CHANG et al., 2016), adaptado.

Mohan et al. (2017) com intuito de aumentar a biocompatibilidade dos substratos de liga de níquel-titânio (Ni-Ti), realizaram implantes de íons de oxigênio através da técnica de implante iônico por imersão em plasma (PIII-O) em baixa temperatura sem afetar as propriedades do substrato. Os comportamentos de corrosão da amostra não tratada e das amostras de PIII-Os foram investigados através da polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (em solução de Hanks). As análises eletroquímicas revelaram um comportamento quase imediato dos receptores de oxigênio com características de passivação mais altas do substrato implantado de oxigênio. Os pesquisadores puderam concluir que o implante de oxigênio pelo PIII-O forneceu uma superfície compatível para a fixação e crescimento celular. E que a superfície modificada exibiu uma maior porcentagem de viabilidade celular, demonstrando a biocompatibilidade aprimorada da superfície implantada de oxigênio em comparação com a liga Ni-Ti nua.

Marattukalam et al. (2018) estudaram a influência do tratamento térmico no comportamento de corrosão da liga de Ni-Ti processada a laser. Os resultados de corrosão indicaram que as amostras tratadas termicamente apresentaram valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) mais negativos, indicando que a iniciação da corrosão é relativamente mais fácil nessas amostras. Com relação aos parâmetros de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e resistência a polarização ( $R_p$ ) a amostra como processada (sem tratamento térmico) apresentou os melhores resultados. Desta forma, os autores concluíram que o tratamento de recozimento das amostras poderia torná-las mais suscetíveis ao ataque por corrosão. Ao tentar explicar essa piora dos resultados de corrosão com o tratamento térmico, os autores mencionaram trabalhos da literatura que



indicam que o comportamento da corrosão é afetado pela presença de martensita na microestrutura. Eles mostraram que os resultados de DRX indicaram um aumento da fase martensita com o tratamento térmico, e que isto poderia ter contribuído para maior suscetibilidade à corrosão.

Kalpathy et al. (2015) avaliaram a microestrutura e o comportamento de corrosão de uma liga de Ni-Ti processada a laser. Os resultados mostraram que a liga processada a laser retém grande quantidade da fase austenita devido a altas taxas de resfriamento e que a alta quantidade de austenita nestas amostras aumentaram a dureza, o tamanho dos grãos e a resistência à corrosão. Estes pesquisadores verificaram também que a energia superficial da liga de Ni-Ti, calculada usando ângulos de contato, diminuiu de 61 mN/m para 56mN/m com aumento na densidade de energia do laser de 20 J/mm<sup>2</sup> para 80 J/mm<sup>2</sup>. A diminuição da energia da superfície mudou os potenciais de corrosão para direção mais nobre e diminuiu a corrente de corrosão.

Em outra pesquisa Zhao et al. (2011) finas camadas de nióbio foram implantadas na liga Ni-Ti usando a técnica MEVVA (“Metal Vacuum Vapor Arc”) que significa vapor metálico produzido por arco em vácuo. Os resultados mostraram que a implantação de Nb leva à formação de um filme fino Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> compacto sobre 30 nm de espessura na superfície da liga Ni-Ti e diminui a concentração superficial de Ni. Os resultados do teste de polarização potenciodinâmica mostraram que a resistência à corrosão da liga Ni-Ti na solução de Hanks foi evidentemente melhorada pela implantação do Nb. A liga de Ni-Ti com um moderado parâmetro de implantação de  $1,5 \times 10^{17}$  íons/cm<sup>2</sup> e 2 mA apresenta o melhor resultado de resistência à corrosão.

Mirjalili et al. (2013) realizaram um estudo comparativo da resistência a corrosão do nitinol e do aço inoxidável em meio que simula a saliva humana na presença de íons de flúor. Os resultados mostraram que o fio de Nitinol apresenta comportamento passivo em solução de saliva artificial enquanto o fio de aço apresenta suscetibilidade a corrosão por pite nesta solução. Entretanto, a presença de íons de flúor teve um efeito deteriorante na corrosão por pite do Nitinol, enquanto o seu efeito no aço foi marginalmente construtivo. Os autores verificaram ainda que o tratamento de pré-passivação dos fios de Nitinol e de aço no ácido nítrico teve um efeito de deterioração na solução de saliva artificial, no entanto, na presença de íons de flúor, a pré-passivação teve um efeito positivo de corrosão por pite e os melhores resultados foram obtidos quando a pré-passivação foi realizada em ácido nítrico a 10%.

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as informações sobre os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho. As diferentes ligas de Ti-Ni-Mo foram obtidas por fusão a plasma seguida de injeção do metal fundido em um molde metálico de cobre e posteriormente caracterizadas no estado como produzidas e tratadas termicamente. Neste trabalho as amostras de Ti-Ni-Mo foram caracterizadas, principalmente, com relação a resistência a corrosão. As demais caracterizações (térmica e microestrutural) foram realizadas usando as seguintes técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS) e Microdureza.

### 4.1 Fabricação das amostras

Para a obtenção das composições das ligas de Ti-Ni-Mo foram utilizados os seguintes elementos:

- Titânio comercial com alta pureza ( $> 99,9\%$ )
- Níquel comercial com alta pureza ( $> 99,9\%$ )
- Fios ortodônticos de Ti-Mo adquiridos do fornecedor Dental Morelli® (Sorocaba-SP, Brasil).

Estes metais foram cortados para facilitar o processo de fusão e a disposição dos mesmos pode ser visualizada na Figura 34.

Figura 34 - Materiais utilizados no processo de fusão para obtenção da Liga Ti-Ni-Mo.



Fonte: Autoria própria.

As massas foram medidas em balança analítica visando obter lingotes com peso de aproximadamente 30 gramas. Antes de iniciar o processo de fusão é importante submeter os

elementos distintos a uma decapagem química. Neste trabalho a solução utilizada seguiu a norma ASTM B600-11, consistindo de uma solução ácida composta por: 3 ml de ácido fluorídrico, 30 ml de ácido nítrico e 67 ml de água.

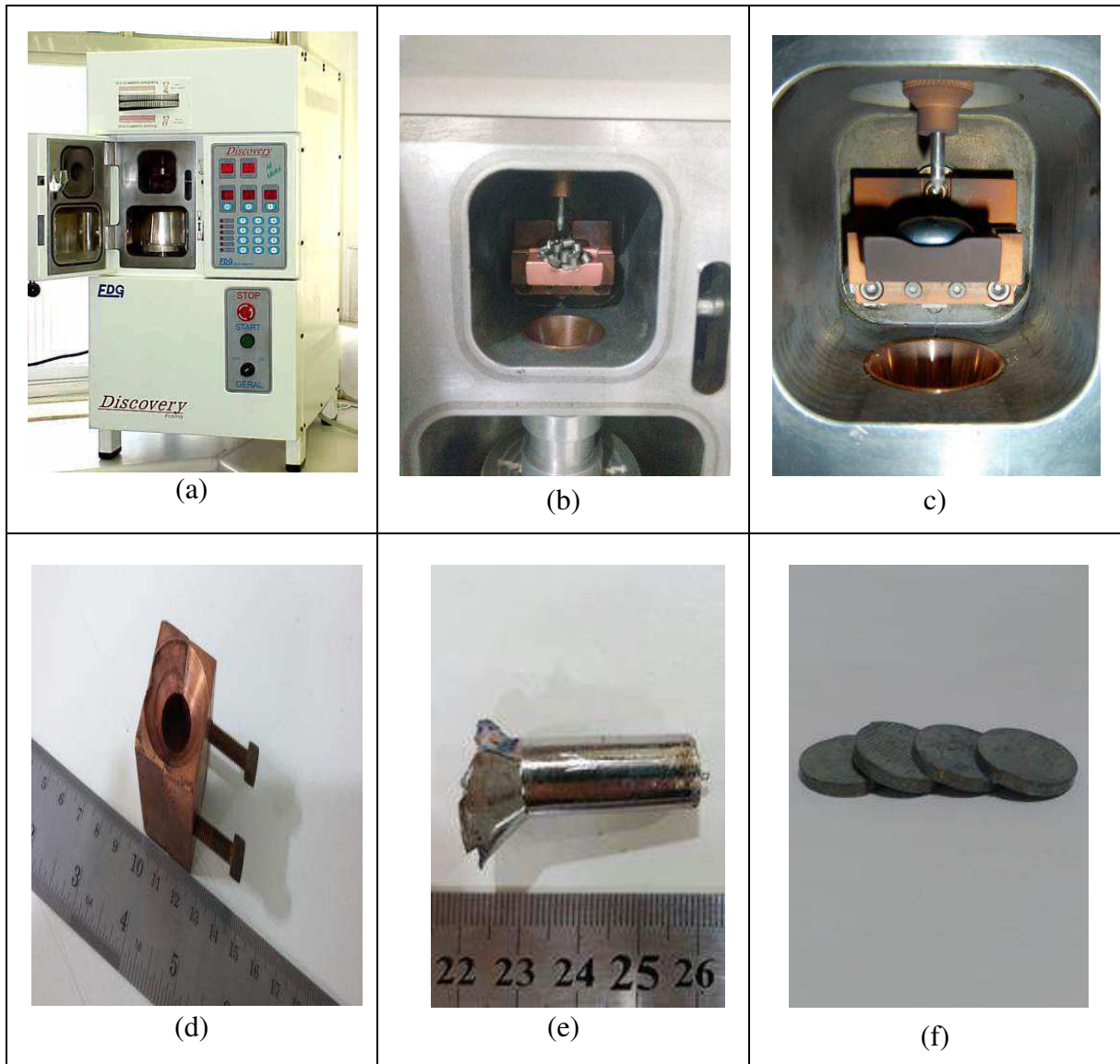
Para fabricação das ligas de Ti-Ni-Mo foi utilizado o método de fusão “Plasma Skull Push-Pull” (PSPP), utilizando-se uma Máquina de fusão a plasma, marca EDG, modelo Discovery All (apresentada na Figura 35 (a)). Esse equipamento usa plasma térmico como meio de transmissão de energia (tocha rotativa), para fundir a maioria dos metais (exceto metais com alto teor de zinco), inclusive titânio, nióbio, molibdênio, tântalo, níquel, cromo e cobalto. A obtenção da liga é realizada através de um múltiplo processo de fusão a vácuo (evita contaminações com o material do cadinho) em atmosfera protetora de argônio (grau 5 analítico White-Martins), podendo alcançar uma temperatura de fusão de 2.500 °C sobre uma fina camada dele mesmo.

Uma representação do forno a plasma utilizado e uma sequência típica para a fabricação pelo processo PSPP é apresentada na Figura 35. Inicialmente, os metais puros Ni, Ti e o fio de Ti-Mo são empilhados em um cadinho de cobre (Figura 35 (b)) e submetidos a uma atmosfera inerte, após vácuo e introdução do gás argônio na câmara superior. A câmara de fusão é evacuada e purgada com gás argônio, a uma pressão de 1,5 kgf/cm<sup>2</sup>, e mantida durante a fusão, com o objetivo de evitar a oxidação das amostras fundidas. A fusão dos elementos ocorre através de uma tocha rotativa de plasma que é criada por um eletrodo de tungstênio, dando origem a um "botão" da liga formada (Figura 35 (c)). Neste processo de fabricação para assegurar uma boa homogeneidade do material fundido é necessário realizar cinco refusões, girando cada amostra em 180°, antes de iniciar nova fusão. O produto final (Figura 35 (e)) é obtido quando um "botão" refundido (Figura 35 (c)) é vazado em um molde (Figura 35 (d)). Após o reprocessamento PSPP, este pequeno lingote (Figura 35 (e)) foi posteriormente cortado por eletroerosão para a obtenção de discos com 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura (Figura 35 (f)). A Tabela 1 resume as composições químicas nominais das ligas Ti-Ni-Mo fabricadas neste estudo.

Tabela 1 – Composição química nominal atômica das ligas produzidas nesse trabalho.

Ni-Ti	Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub>	Ti-Ni-Mo <sub>1</sub>	Ti-Ni-Mo <sub>2</sub>	Ti-Ni-Mo <sub>3</sub>	Ti-Ni-Mo <sub>4</sub>
Ti-Ni-	Ti-Ni-	Ti-Ni-	Ti-Ni-	Ti-Ni-	Ti-Ni-
(0 at.% de Mo)	(0,5 at.% de Mo)	(1,0 at. % de Mo)	(2,0 at.% de Mo)	(3,0 at.% de Mo)	(4,0 at.% de Mo)

Figura 35 – Fabricação das ligas Ti-Ni-Mo. (a) Forno a plasma, modelo Discovery All, marca EDG; (b) metais empilhados em um cadinho de cobre; (c) botão da liga formada; (d) molde de conformação do lingote; (e) lingote da liga Ti-Ni-Mo e (f) discos da liga Ti-Ni-Mo.



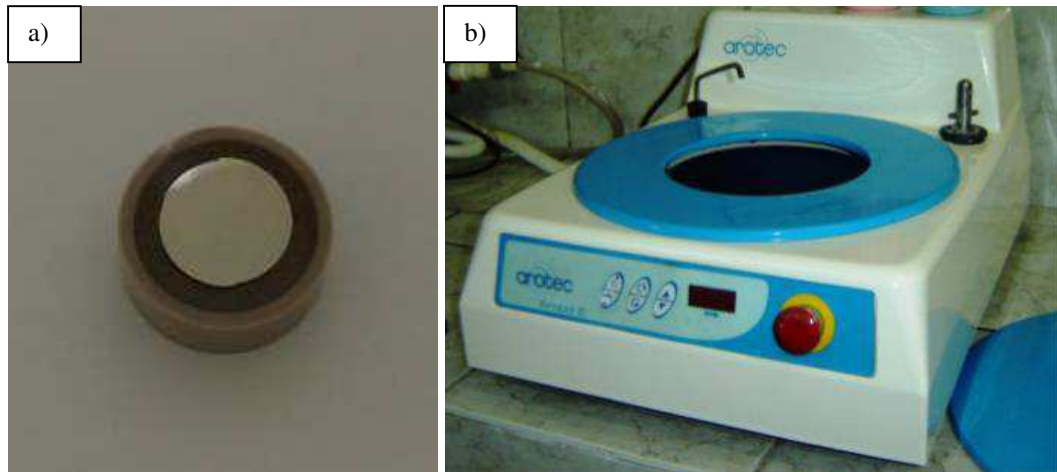
Fonte: Autoria própria

## 4.2 Metalografia

Para um melhor manuseio durante o processo de metalografia as amostras, na forma de discos, foram embutidas utilizando resinas acrílicas de cura à frio, conforme Figura 36 (a). As superfícies das amostras foram lixadas numa lixadeira manual, utilizando-se a seguinte sequência de lixas, com granulação de Carbetto de Silício (SiC): 220, 400, 600, 800 e 1200. Entre uma lixa e outra, além de mudar o sentido de lixamento em 90°, as amostras foram lavadas em água corrente com o objetivo de remover os resíduos da lixa anterior.

O procedimento de polimento foi conduzido em uma politriz manual (Figura 36 (b)), utilizando alumina 1  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$  e 0,05  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Após o polimento as amostras foram lavadas em água corrente e com álcool etílico e secadas com o auxílio de um secador elétrico.

Figura 36 - a) Politriz manual da marca Arotec e b) disco embutido em resina acrílica.



Fonte: Autoria própria

### 4.3 Microscopia Ótica (MO)

Trata-se de uma análise realizada com o objetivo de estudar a morfologia das amostras analisadas. A microscopia ótica além de ser capaz de revelar regiões de contorno de grão, precipitados e variantes martensíticas com maior nitidez, serve também, como ponto de referência para microscopia eletrônica de varredura. Para avaliar a microestrutura das amostras fabricadas foi utilizado o microscópio ótico da marca Olympus, modelo BX51M.

Antes da análise microscópica as amostras foram submetidas a um processo de polimento eletrolítico, realizado em polidor eletrônico ELECTROMET 4 da BUEHLER. É um sistema de eletro polimento com ataque químico na liga metálica. O tempo incremental contém divisão de 1 segundo até 99 minutos. O sistema elétrico tem regulagem de 1V até 100V e amperagem regulada automaticamente de acordo com a resistência do material, com no máximo 1kVA. Esta célula de polimento é composta por duas partes:

- 1) Agitador magnético, com sistema de resfriamento incorporado e um jogo de delimitadores para a área de polimento, e
- 2) Unidade de controle dos parâmetros eletroeletrônicos.

Para o polimento-ataque eletrolítico das amostras foi utilizado uma solução contendo 910 ml de água destilada, 60 ml de ácido nítrico a 70% e 30 ml de ácido fluorídrico a 60 %. Esta solução segue a norma ASTM E 407-99.

Em alguns casos foi necessário realizar, após polimento eletrolítico, um ataque químico manual com a seguinte solução H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:HF na proporção 5: 4: 1, com aplicação em cada amostra por no máximo 5 segundos.

#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo morfológico das microestruturas das ligas obtidas foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando um microscópio Tescan, modelo Vega3 XM, ilustrado na Figura 37. A preparação das amostras para obtenção das imagens por meio de MEV é semelhante àquela utilizada para microscopia ótica.

Figura 37 - Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega3 XM.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.5 Análise de composição Química

Ensaio de composição química foram realizados num espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) da marca Shimadzu modelo 720.

Além dessa análise, com o intuito de identificar a composição química das diferentes fases que poderiam ser formadas nas ligas de Ni-Ti, ensaios de composição foram realizados utilizando um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) digital da Oxford, que é um acessório do microscópio Tescan, modelo Vega3 XM apresentado na Figura 37. Esta técnica permite a

identificação dos elementos químicos presentes nas amostras através de análises por área, pontual e em linha. Outra possibilidade é a geração de mapas elementares dos elementos químicos presentes numa região determinada sobre a imagem obtida.

#### 4.6 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permite identificar e quantificar as fases cristalinas presentes no material fabricado, assim como determinar os parâmetros de rede da célula unitária e o tamanho do cristal. Neste trabalho esta análise foi realizada através de um difratômetro de raios X (XDR-6100), da Shimadzu, usando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando a 30 kV e 30 mA. O equipamento citado está ilustrado abaixo na Figura 38.

Figura 38 - Difratômetro de raios X modelo XDR-6100 da Shimadzu. a) Equipamento completo e b) Câmara de incidência dos raios x.



Fonte: Autoria própria

Os padrões de DRX foram obtidos no modo contínuo na região de  $2\theta$  compreendida entre  $20 - 80^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ , velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  e ângulo de incidência de  $7^\circ$ . Para identificação das fases foram utilizadas as fichas catográficas de padrões do COD (Crystallography Open Database).

#### 4.7 Ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A caracterização térmica das amostras como processadas foi realizada a partir de ensaios de DSC utilizando um calorímetro modelo Q20 do fabricante TA Instruments, ilustrado na Figura 39.



Figura 39 - Calorímetro da TA Instruments.



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros usados foram: taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C/min e faixa de temperatura de 100 °C a -60°C, seguindo as normas ASTM F2004/2005 e específicas para LMF Ni-Ti. Esta análise permite determinar as temperaturas e energias de transformação de fase (através da integração dos picos de transformação), além da histerese térmica a partir das diferenças entre as temperaturas de pico AP e MP (no caso de transformações bem definidas).

#### 4.8 Microdureza

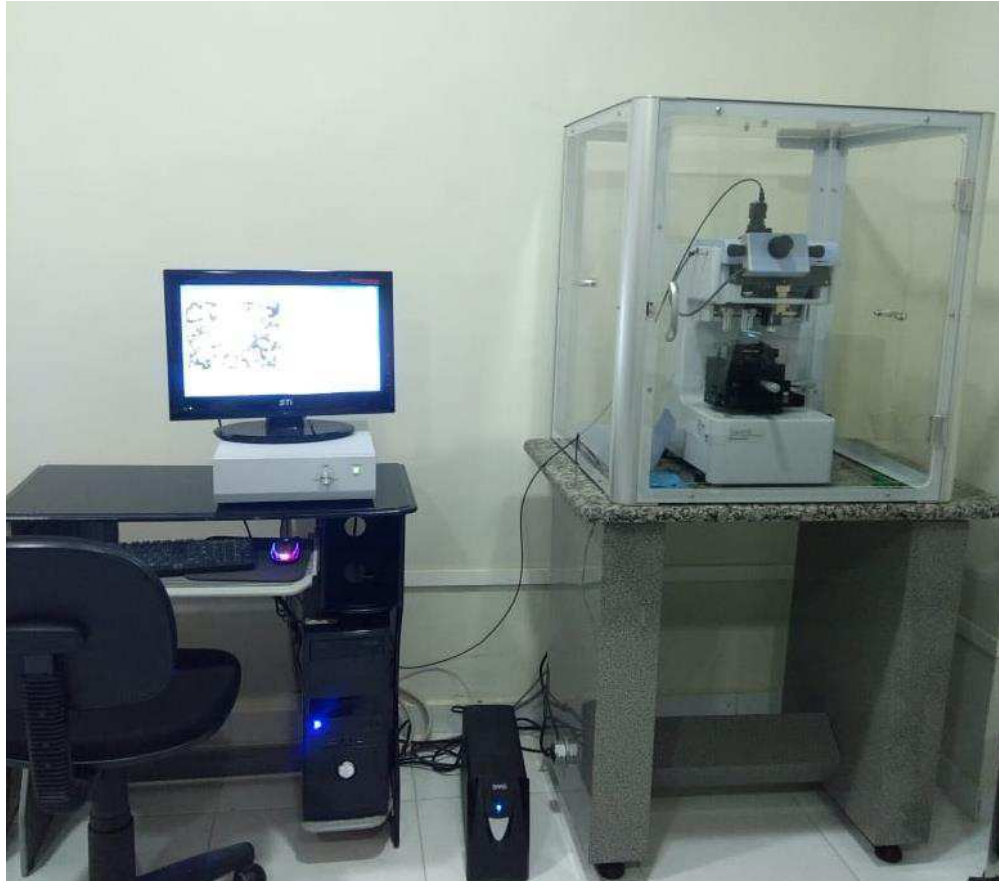
O teste de microdureza foi realizado em um ultra-microdurômetro de dureza dinâmica modelo DUH – 211/DUH – 211S da marca SHIMADZU (Figura 40), com penetrador Berkovitch (Módulo Young: 1141Gpa, coeficiente de Poisson: 0.07). Este equipamento permite a obtenção do módulo de elasticidade e da microdureza.

O ensaio acontece da seguinte forma: no computador é armazenado a profundidade de força e recuo de teste como valores de referência para detecção da superfície da amostra. Depois disso, o testador prossegue com o processo de carregamento próximo, aumentando a força de teste para a força máxima a uma velocidade constante. Depois que a força do teste atinge a força máxima, o testador mantém a força do teste por um tempo especificado e em seguida, executa o processo de descarga.



Ao concluir o ensaio o “software” gera um arquivo com os dados força máxima [mN], altura máxima [ $\mu\text{m}$ ], módulo de elasticidade [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ] e microdureza para cada indentação realizada.

Figura 40 - Ultra-microdurômetro da marca Shimadzu modelo DUH-211.

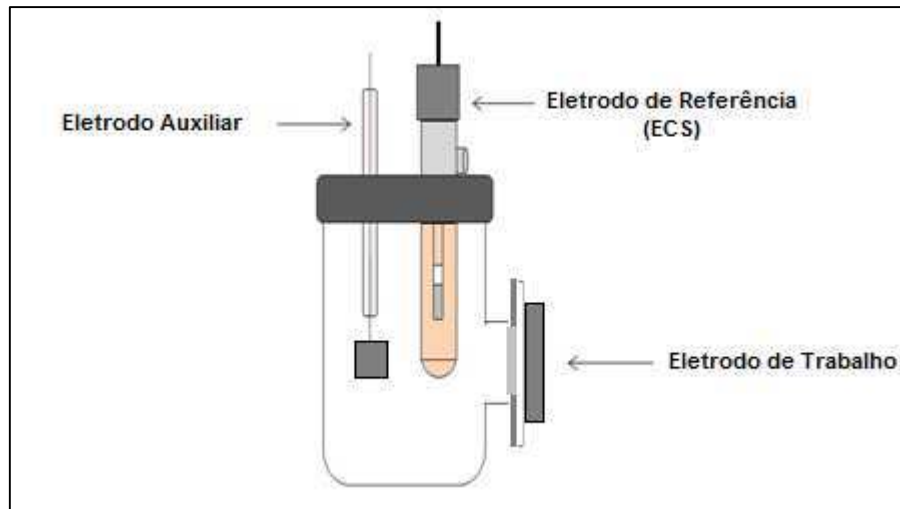


Fonte: Autoria própria

#### **4.9 Avaliação da resistência à corrosão**

As medidas eletroquímicas de corrosão foram executadas em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: um eletrodo de calomelano saturado (ECS) que foi utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de platina como auxiliar e o disco de Ti-Ni-Mo a ser analisado como eletrodo de trabalho. Como esquematizado na Figura 41.

Figura 41 - Esquema de montagem da célula de corrosão.



Fonte: (SANTOS, 2014), adaptado.

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

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

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

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinar os parâmetros eletroquímicos de corrosão: potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência à polarização. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mVs<sup>-1</sup> através de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N conectado a um computador pelo “software” NOVA 2.1.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados no mesmo equipamento utilizado para a polarização potenciodinâmica, com um intervalo de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz e amplitude de 0,01V. Os dados de entrada utilizados nesta análise consistiram nos potenciais de circuito aberto que foram obtidos com 60 minutos de duração. Os equipamentos utilizados nos ensaios de corrosão estão ilustrados a seguir na Figura 42.

Figura 42 - Conjunto de equipamentos necessários para a realização dos ensaios de corrosão.



Fonte: Autoria própria

#### 4.10 Tratamento Térmico

O tratamento térmico das amostras foi realizado em forno resistivo para tratamentos térmicos da marca EDG, modelo F3000 10P (apresentado na Figura 43). A temperatura utilizada foi de 850°C e o tempo de permanência foi de 3600s. Todos os ensaios foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio para evitar reações com o titânio. E a amostra foi resfriada em água fria.

Figura 43 - Forno EDG F3000.



Fonte: Autoria própria.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e composição química

No processo de fabricação foi adicionado o molibdênio em diferentes percentuais atômicos em comparação a liga Ni-Ti. O molibdênio é um  $\beta$ -estabilizador e a variação de seu percentual atômico na liga pode provocar a obtenção de diferentes microestruturas e propriedades.

Segundo Xu et al. (2007) devido à sua natureza intermetálica, as microestruturas e propriedades das ligas binárias Ni-Ti são muito sensíveis à relação dos teores de Ni e Ti. Portanto, desvios na estequiometria, como na adição de elementos ternários, substituindo Ti ou Ni, podem ocasionar a precipitação de fases secundárias, durante a solidificação ou tratamento térmico em altas temperaturas, por exemplo.

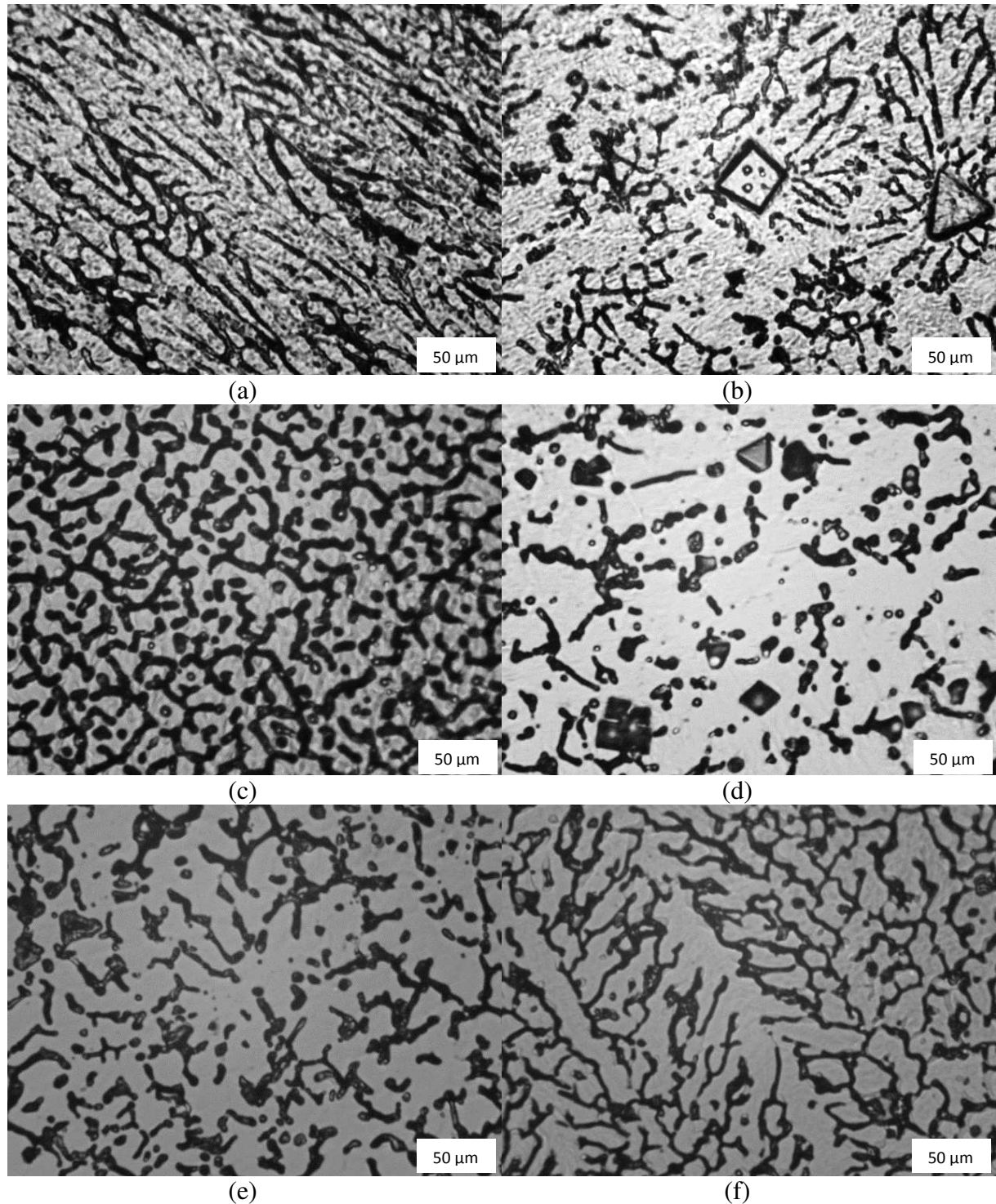
Depois do processo de fabricação das ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> as mesmas foram caracterizadas quanto a sua microestrutura. Para isso, foi utilizada a técnica de Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com identificação da composição química por EDS. As imagens referentes a MO das amostras como processadas estão apresentadas na Figura 44, enquanto as imagens referentes a MEV estão apresentadas na Figura 45.

De acordo com a imagem apresentada na Figura 44 (a) é possível observar que a amostra de Ni-Ti apresenta microestrutura uniforme com limites de grãos bem definidos. Evidência da fase martensita (B19') foi observada indicando que esta amostra de Ni-Ti apresenta a fase martensita à temperatura ambiente. Comportamento semelhante foi observado no trabalho de Marattukalam et al. (2018), onde a liga de Ni-Ti como processada apresentou nitidamente limites de grãos bem definidos e o aspecto enrugado da fase martensita.

A imagem com ampliação de 500x da amostra com 0,5 at.% de molibdênio está apresentada na Figura 44 (b). Observa-se que essa amostra exibe fronteiras de grãos bem definidas e com diversas estruturas intragranulares. É possível verificar ainda alguns grãos equiaxiais observados na liga de Ni-Ti, assim como, a presença de precipitados e o aspecto enrugado característico da fase martensita (B19').

Na Figura 44 (c) está apresentada a imagem referente a amostra de Ti-Ni-Mo<sub>1</sub> com ampliação de 500x. De acordo com a imagem essa amostra exibe microestrutura marcadamente diferente da liga binária. Trata-se de uma microestrutura hipoeutética característica, composta por uma fase matriz, que é observada nas micrografias como a região com coloração cinza clara, envolvida por uma estrutura eutética interdendrítica, identificada como a região mais escura.

Figura 44 – Microscopia óptica da superfície das ligas como processadas: (a) Ni-Ti, (b) Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, (c) Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, (d) Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, (e) Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e (f) Ti-Ni-Mo<sub>4</sub>, com ampliação de 500x



Analisando a imagem 44 (d), verifica-se que a liga Ti-Ni-Mo<sub>2</sub> após o processo de fusão (como processada), apresenta estruturas com áreas de cristalização dendrítica e precipitados grosseiros. As imagens apresentadas nas Figuras 44 (e) e (f) representam as ligas Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e

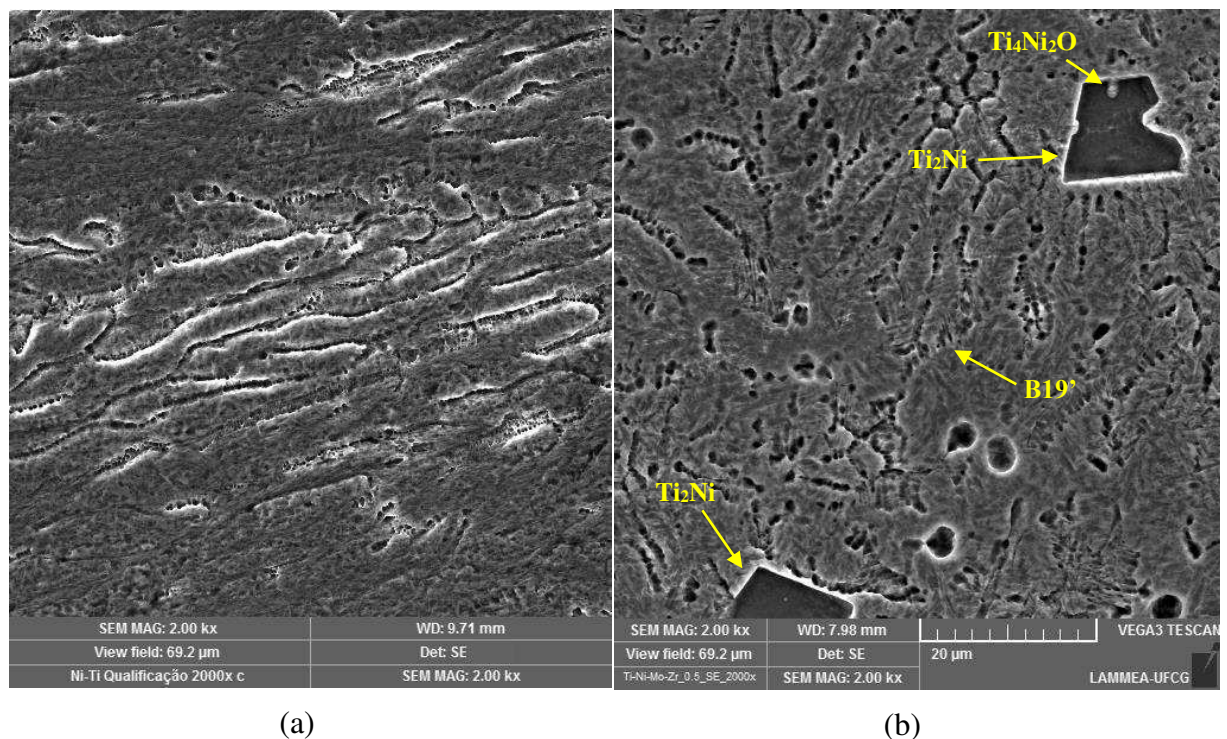


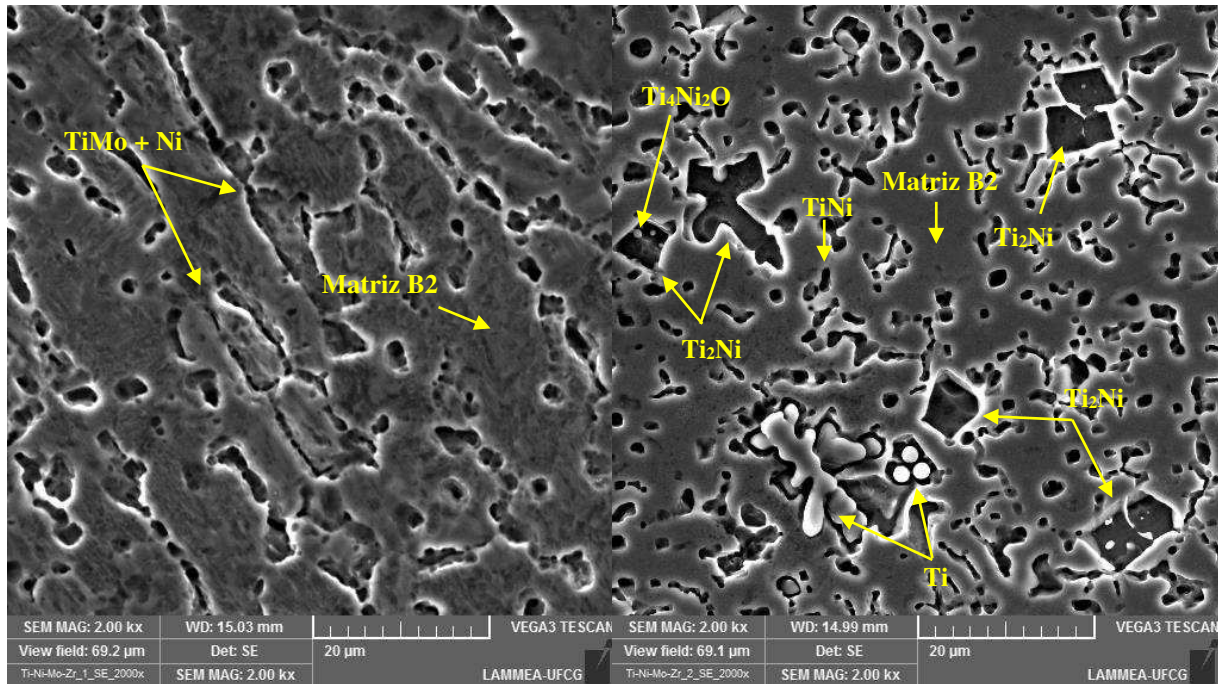
Ti-Ni-Mo<sub>4</sub>, respectivamente, e exibem estruturas com áreas de cristalização dendrítica não apresentando características da fase martensita. Percebe-se que estas ligas apresentam duas regiões, uma clara e uma escura. Resultado semelhante foi encontrado por Chen et al. (2009) ao avaliar a microestrutura de uma liga de Ti-Ni-Nb com adição de molibdênio.

Devido as diferentes fases e precipitados observados na microscopia ótica foi necessário realizar ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura com identificação da composição química por EDS. As imagens de MEV estão apresentadas na Figura 45 e os resultados de EDS estão apresentados na Tabela 3.

Como a amostra de Ni-Ti apresentou microestrutura homogênea, ou seja, não foi observada a presença de precipitados e compostos intermetálicos, a medida de composição química através de EDS foi realizada sobre toda a região apresentada na Figura 45 (a) e o resultado de composição química está apresentado na Tabela 3. O resultado de EDS indica que a amostra de Ni-Ti é rica em titânio e difere 2% do esperado, uma vez que a composição nominal era de uma liga equiatômica.

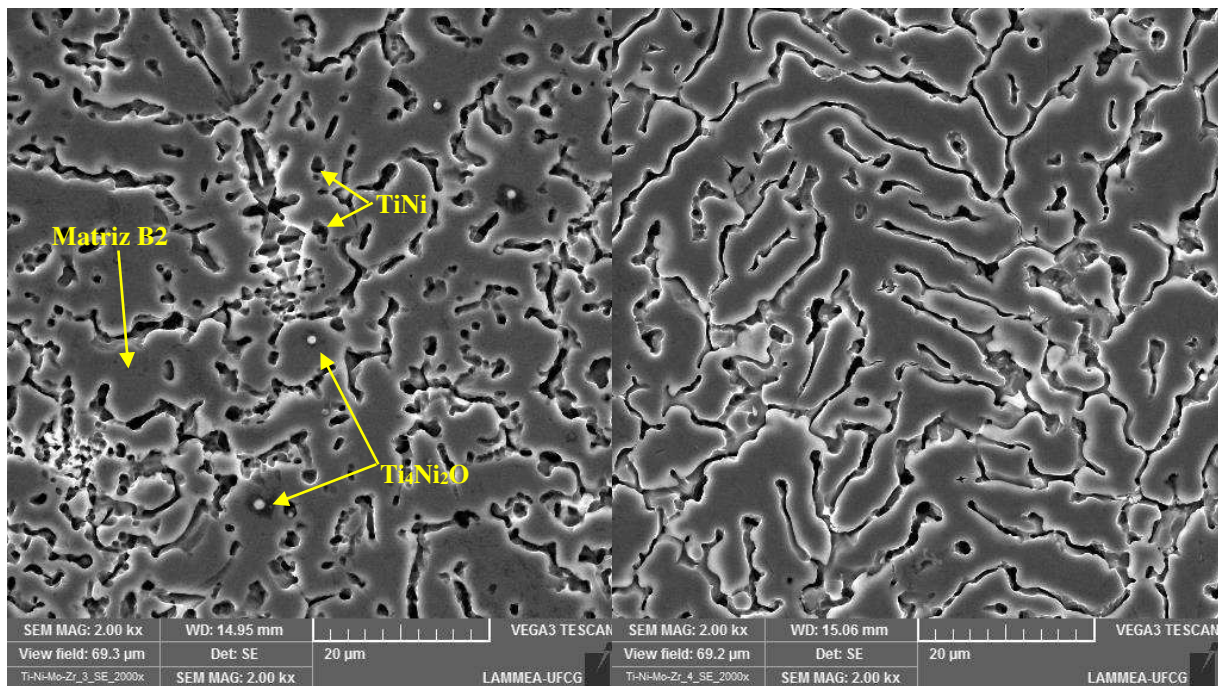
Figura 45 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície das ligas: (a) Ni-Ti, (b) Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, (c) Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, (d) Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, (e) Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e (f) Ti-Ni-Mo<sub>4</sub>, com ampliação de 2000x.





(c)

(d)



(e)

(f)

Os precipitados observados na amostra de Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub> foram ampliados na análise de MEV e identificados através de EDS. De acordo com a composição química apresentada na Tabela 3, percebe-se que são precipitados de Ti<sub>2</sub>Ni e óxidos de Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O. Composição semelhante foi relatada por Klopotov et al. (2016).

Tabela 3 - Dados quantitativos de composição química das fases encontradas nas ligas: (a) Ni-Ti, (b) Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, (c) Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, (d) Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, (e) Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e (f) Ti-Ni-Mo<sub>4</sub>

Ligas	Fases	Ti (at. %)	Ni (at. %)	Mo (at. %)	O (at. %)
Ni-Ti	B19'	52,3 ± 0,1	47,7 ± 0,1	-	-
Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub>	Ti <sub>2</sub> Ni (Mo)	67,7 ± 0,03	32,1 ± 0,02	0,2 ± 0,01	-
	Ti <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O (Mo)	47,0 ± 0,3	33,5 ± 1,9	2,0 ± 0,4	17,5 ± 1,2
	B19'-Matriz	52,0 ± 0,12	47,4 ± 0,1	0,55 ± 0,01	-
Ti-Ni-Mo <sub>1,0</sub>	TiMo + Ni	51,5 ± 0,5	47,9 ± 0,5	0,6 ± 0,1	-
	B2 - Matriz	51,7 ± 0,05	47,1 ± 0,03	1,1 ± 0,01	-
Ti-Ni-Mo <sub>2,0</sub>	Ti	94,2 ± 4	5,7 ± 4	-	-
	TiNi	51,2 ± 0,8	48,7 ± 0,8	-	-
	Ti <sub>2</sub> Ni (Mo)	62,7 ± 0,2	36,3 ± 0,2	1,04 ± 0,02	-
	Ti <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O (Mo)	47,0 ± 0,3	33,5 ± 1,9	2,0 ± 0,4	17,5 ± 1,2
Ti-Ni-Mo <sub>3,0</sub>	B2 - Matriz	51,1 ± 0,3	46,7 ± 0,3	2,2 ± 0,04	-
	TiNi	52,4 ± 0,3	47,6 ± 0,3	-	-
	Ti <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O (Mo)	47,0 ± 0,3	33,5 ± 1,9	2,0 ± 0,4	17,5 ± 1,2
Ti-Ni-Mo <sub>4,0</sub>	B2 - Matriz	50,3 ± 0,8	46,2 ± 0,8	3,4 ± 0,03	-
	B2 - Matriz	50,1 ± 0,2	45,5 ± 0,3	4,3 ± 0,2	-

Na Figura 45 (c) está apresentada a imagem referente a amostra de Ti-Ni-Mo<sub>1</sub> com ampliação de 2000x. As duas regiões identificadas foram analisadas por EDS e estão apresentadas na Tabela 3. Os dados indicam que a região escura (estrutura eutética interdendrítica) apresenta o teor de molibdênio abaixo do esperado (0,6 at.%). Enquanto a região clara apresenta a composição esperada (1,1 at.%).

Analisando a imagem 45 (d), verifica-se que a liga Ti-Ni-Mo<sub>2</sub> após o processo de fusão (como processada), apresenta estruturas com áreas de cristalização dendrítica e precipitados grosseiros de Ti<sub>2</sub>Ni. Além disso, houve finos precipitados de TiNi cristalizados separadamente na matriz, e também Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O que precipita-se em forma arredondada e segregada. Estes precipitados foram identificados através da análise de EDS e os dados estão apresentados na Tabela 3. No trabalho de Klopotov et al. (2016) foi avaliado o efeito da adição de Molibdênio (0,3 at.%) e do Vanádio (2 at.%) na liga binária de Ni-Ti e os resultados revelaram a presença de precipitados semelhantes aos identificados nesse trabalho para a liga Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>.



A imagem apresentada na Figura 41 (e) mostra que a liga Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> apresenta estruturas com áreas de cristalização dendrítica e alguns precipitados que foram identificados por EDS como sendo precipitados de TiNi e óxidos do tipo Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O, sem evidências do aspecto enrugado característico da fase martensita.

Na Figura 41 (f) observa-se imagem referente a liga Ti-Ni-Mo<sub>4</sub>. Esta imagem apresenta microestrutura homogênea com áreas de cristalização dendrítica, ou seja, não foi observada a presença de precipitados e compostos intermetálicos, e desta forma, a medida de composição química através de EDS foi então realizada sobre toda a região apresentada na Figura 45 (f).

Os dados apresentados mostram que as ligas Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> não são homogêneas, pois foram identificadas diferentes fases contendo precipitados e óxidos. Dentre as citadas, a liga com dois por cento de molibdênio é a mais heterogênea. As ligas de Ni-Ti e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> não apresentaram precipitados. Com relação a fase matriz de cada liga foi observado que as fusões foram realizadas com sucesso, uma vez que os percentuais de molibdênio obtidos confirmam o esperado (composição nominal).

As amostras foram tratadas termicamente e as imagens após tratamento térmico estão apresentadas na Figura 46. Ao comparar com as imagens como processadas (Figura 44) observa-se que houve um refinamento dos grãos. Resultado semelhante foi observado por Klopotov et al. (2016) ao realizar tratamentos térmicos de recozimento em uma liga de Ti<sub>50</sub>Ni<sub>47.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>V<sub>2</sub>. Estes autores citam que a alta temperatura de recozimento (1123 K) por um tempo de 3600s leva ao refinamento dos grãos e à formação de uma estrutura dendrítica pouco desenvolvida ao longo dos limites dos grãos, resultando em uma diminuição da heterogeneidade microestrutural devido à dissolução da maioria das fases segregadas e precipitados na matriz.

Além disso, a análise de composição química apresentada na Tabela 4 indica que houve uma modificação da composição química se comparada com o resultado da amostra como processada. O níquel apresentou um pequeno aumento da sua porcentagem atômica, enquanto o titânio diminuiu. Com relação ao teor de molibdênio este se manteve praticamente constante, provavelmente pelo fato de possuir o maior ponto de fusão dentre os elementos. Resultado similar foi encontrado por Shu et al. (2014), que ao realizar tratamento térmico em uma liga de Ni<sub>47</sub>-Ti<sub>44</sub>-Nb<sub>9</sub> verificou que houve uma modificação da composição química, com aumento do teor em at. % de níquel e nióbio e diminuição do teor at. % do titânio. Os autores atribuíram esse comportamento ao fato de ocorrer dissolução da fase β-Nb que não tinha sido completamente dissolvida no processo de fusão. E comportamento similar pode ter ocorrido neste trabalho, onde provavelmente os precipitados de TiNi e Ti<sub>2</sub>Ni foram dissolvidos levando a essa modificação da composição química.

Figura 46 – Microscopia óptica da superfície das ligas pós tratamento térmico a 850 °C por 3600 s: (a) Ni-Ti, (b) Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, (c) Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, (d) Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, (e) Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e (f) Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> com ampliação de 500x.

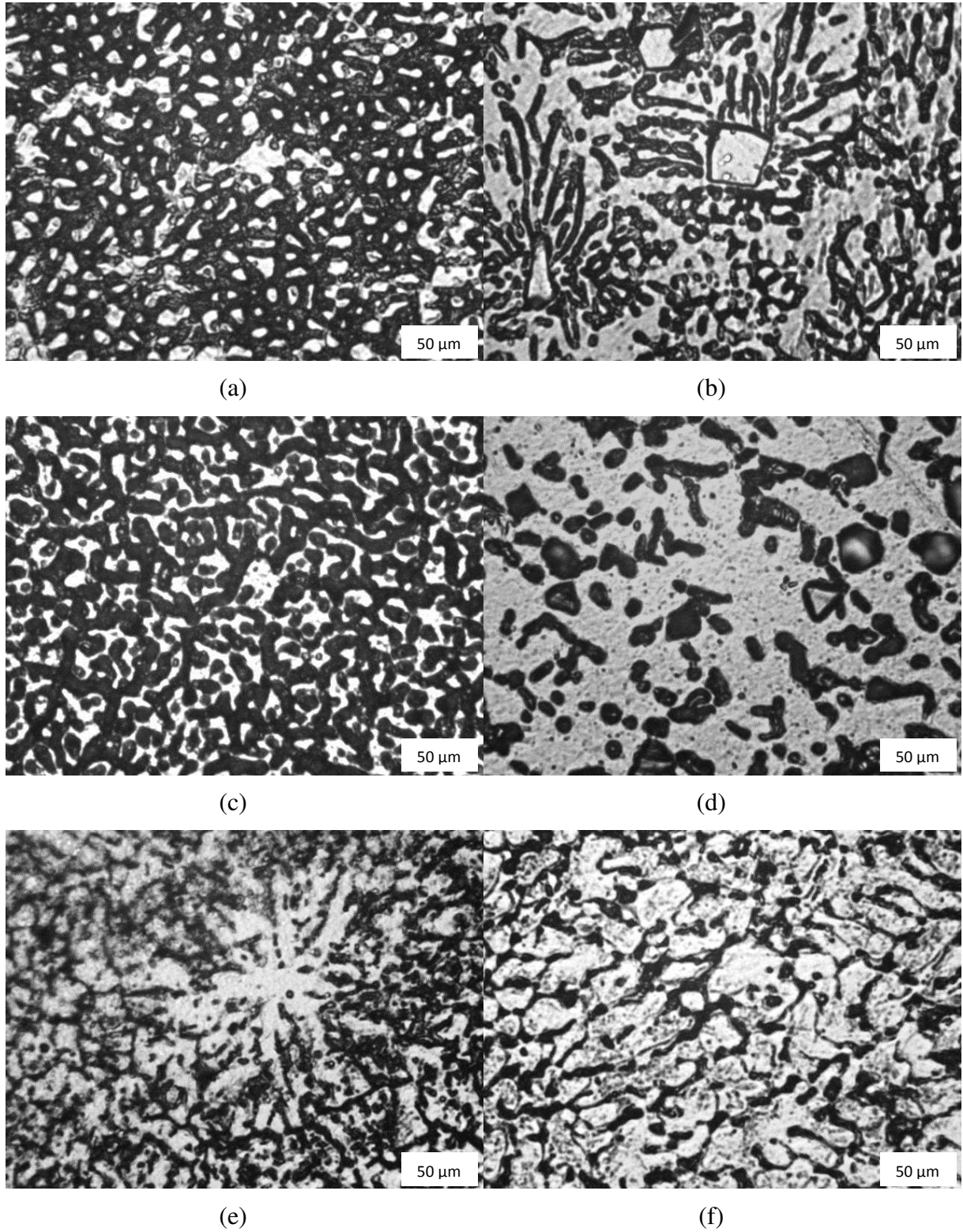


Tabela 4 - Dados quantitativos de composição química das ligas: (a) Ni-Ti, (b) Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, (c) Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, (d) Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, (e) Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e (f) Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> tratadas termicamente a 850°C por 3600s.

<b>Ligas</b>	<b>Ti (at. %)</b>	<b>Ni (at. %)</b>	<b>Mo (at. %)</b>
Ni-Ti	51,5 ± 0,3	48,5 ± 0,3	-
Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub>	51,3 ± 0,2	48,0 ± 0,2	0,56 ± 0,01
Ti-Ni-Mo <sub>1,0</sub>	51,5 ± 0,2	47,3 ± 0,2	1,06 ± 0,01
Ti-Ni-Mo <sub>2,0</sub>	50,1 ± 0,1	47,7 ± 0,1	2,13 ± 0,01
Ti-Ni-Mo <sub>3,0</sub>	49,4 ± 0,2	47,3 ± 0,2	3,22 ± 0,01
Ti-Ni-Mo <sub>4,0</sub>	47,9 ± 0,2	47,6 ± 0,1	4,45 ± 0,12

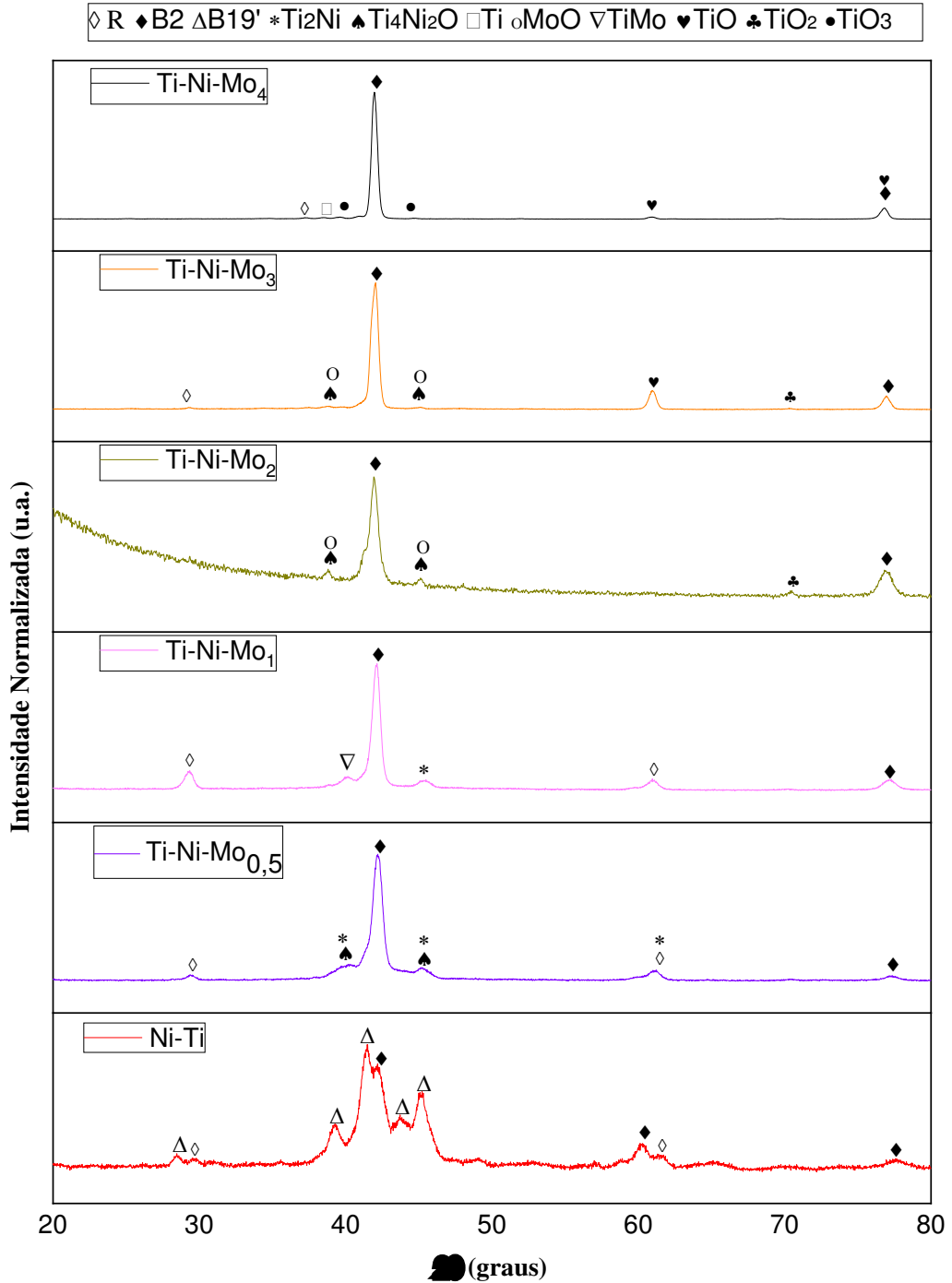
### 5.1.3 Difração de Raios-X

Os espectros obtidos nas análises de DRX para as diferentes composições estudadas, no estado como produzidas e tratadas termicamente estão apresentados nas Figuras 47 e 48, respectivamente. Todos os picos foram identificados pelo software HighScore Plus adotando como referência dados da base COD (“Crystallography Open Database”).

Para a liga binária Ni-Ti, foram identificadas as fases martensita, austenita e a fase R, resultado similar foi encontrado por Klopotov et al., (2016). A fase martensita monoclinica (B19’) foi identificada comparando com a carta (2107170) nos planos (002), (-111), (020), (111), (022) e com a carta (9015733) no plano (011). A fase austenita B2 foi identificada comparando com a carta (1100132) nos planos (011), (020) e (121) e a fase R foi identificada comparando com a carta (9015346) nos planos (111) e (222). A coexistência das fases austenita e martensita, em difratogramas, também foi observada por outros autores (KIM, 2012; RAMOS et al., 2019).

Analisando a Figura 47 é possível notar que a adição de pequenas quantidades de molibdênio à liga de Ni-Ti provocou uma modificação na microestrutura e outras fases foram identificadas. Para a liga de Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub> foram identificadas as fases R e B2 já identificadas para a liga Ni-Ti e as fases Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O (planos (242) e (044) da carta 1527849) e Ti<sub>2</sub>Ni (plano (264) da carta 1527848), esse resultado corrobora com o encontrado nas micrografias. Percebe-se que houve um aumento da estabilidade da fase B2 ao comparar as ligas de Ni-Ti e Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>. No trabalho de Liu et al. (2005) a adição de molibdênio em peso atômico até 2 por cento foi avaliada e os autores verificaram que o aumento do teor de molibdênio modificou a estrutura martensita monoclinica (B19’) para a estrutura austenita (B2).

Figura 47 - Difratoformas de raios X das ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> como processadas, obtidos a temperatura ambiente.



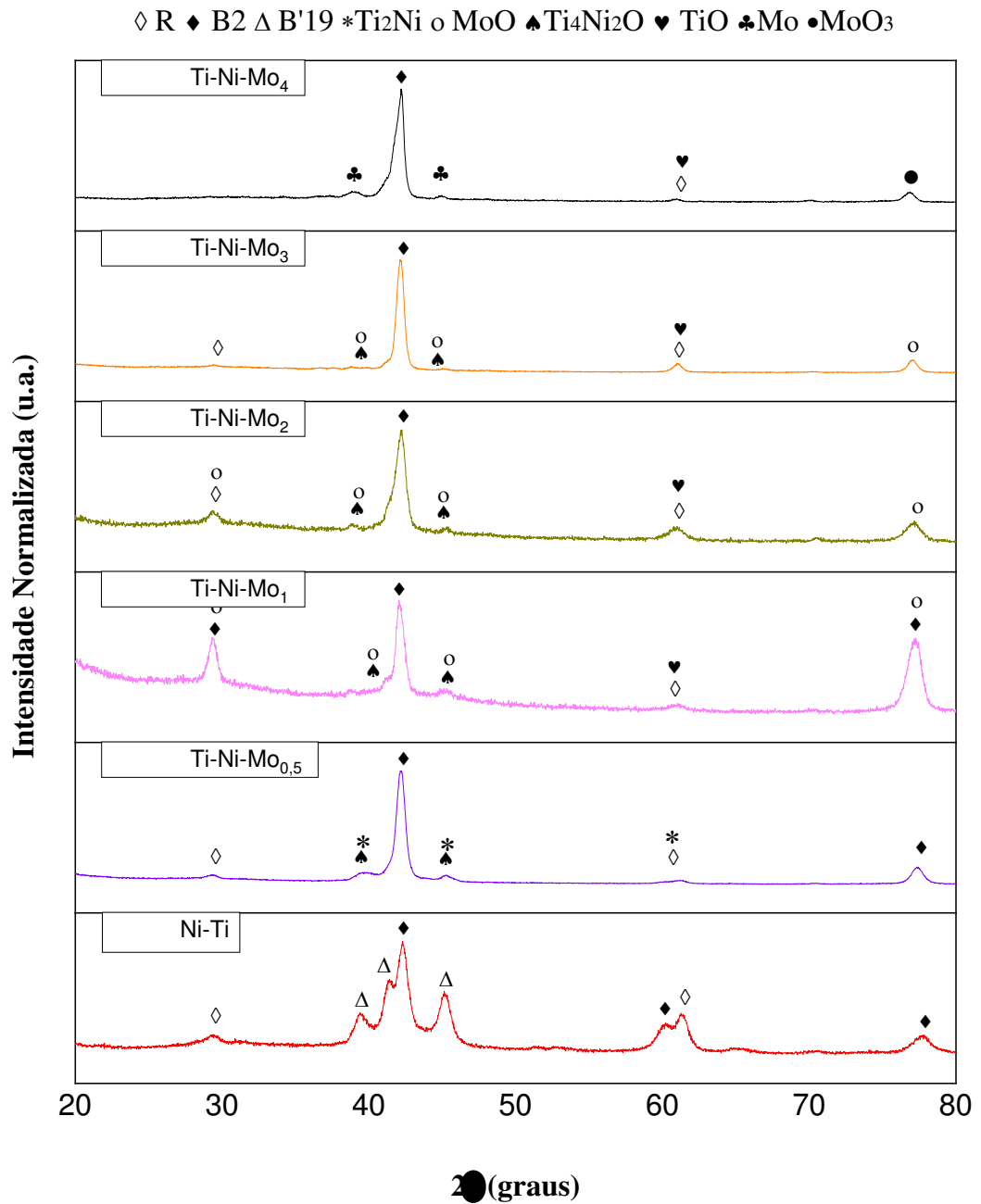
Com relação as outras fases encontradas, sabe-se que o Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O pode diminuir a propriedade mecânica, afetar a temperatura de transformação de fase e as propriedades

funcionais dos produtos de nitinol. Estudos relataram que o desempenho de fadiga de stent e fio ortodôntico pode ser degradado pela presença de  $Ti_4Ni_2Ox$  (MENTZ et al., 2008; RAHIM et al., 2013; TORO et al., 2009). No entanto em um estudo recente os pesquisadores Kai et al. (2019) avaliaram uma amostra de nitinol fundida pela técnica de fusão por indução a vácuo e verificaram que durante o processo de tratamento térmico da solução, alguns  $Ti_2Ni$  poderiam ser dissolvidos de volta à matriz de Ni-Ti, enquanto alguns  $Ti_2Ni$  poderiam se transformar em  $Ti_4Ni_2Ox$  e ser estabilizados absorvendo mais oxigênio. Uma das ações sugeridas pelos autores para minimizar as frações de  $Ti_4Ni_2Ox$  é realizar o processo de fusão com uma taxa de solidificação mais rápida seguido de um tratamento térmico de homogeneização, pois desta forma dissolveria a maior parte de  $Ti_2Ni$ , e conseqüentemente, reduziria a quantidade de  $Ti_4Ni_2Ox$ .

Dando continuidade a análise da Figura 47, percebe-se que o aumento do teor de molibdênio provocou uma modificação dos óxidos formados na superfície das amostras. A partir do teor de dois por cento em peso atômico de molibdênio, alguns óxidos foram sendo identificados nas amostras. A formação de óxidos ocorre devido a alta reatividade desses elementos com o oxigênio, conforme visto também por Hsieh et al. (2013). A amostra de Ti-Ni-Mo<sub>2</sub> apresentou os óxidos  $TiO_2$  (plano (220) da carta 1530151) e MoO (planos (040) e (140) da carta 4030706). A amostra de Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> apresentou além dos óxidos já citados o TiO (plano (022) da carta 1536851) e a amostra Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> apresentou TiO e  $TiO_3$  (planos (112) e (202) da carta 1529954). Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da relação Ti/Ni. Os pesquisadores Chan et al. (2012) estudaram o efeito do tratamento térmico pós soldagem em fios de Ni-Ti e verificaram que o tratamento térmico provocou um aumento da relação Ti/Ni e isso favoreceu o aumento dos óxidos TiO e  $TiO_2$ .

Com relação a Figura 48 observa-se o mesmo comportamento, a fase martensita monoclínica (B19') só esteve presente na amostra de Ni-Ti sem molibdênio. Desta forma, podemos afirmar que a modificação da composição química da liga alterou sua microestrutura para a fase austenita (B2) e que o tratamento térmico não foi capaz de modificar a fase das ligas com percentuais acima 1 at.% para a fase martensita. Observa-se que as ligas tratadas termicamente apresentaram picos com as mesmas orientações encontradas para as amostras como processadas, porém as amostras tratadas apresentaram maior incidência do MoO e a amostra de Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> apresentou o  $MoO_3$  (plano (042) da carta 1528028).

Figura 48 - Difratogramas de raios X das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub>, pos tratamento térmico a 850 °C por 3600 s, obtidos a temperatura ambiente.

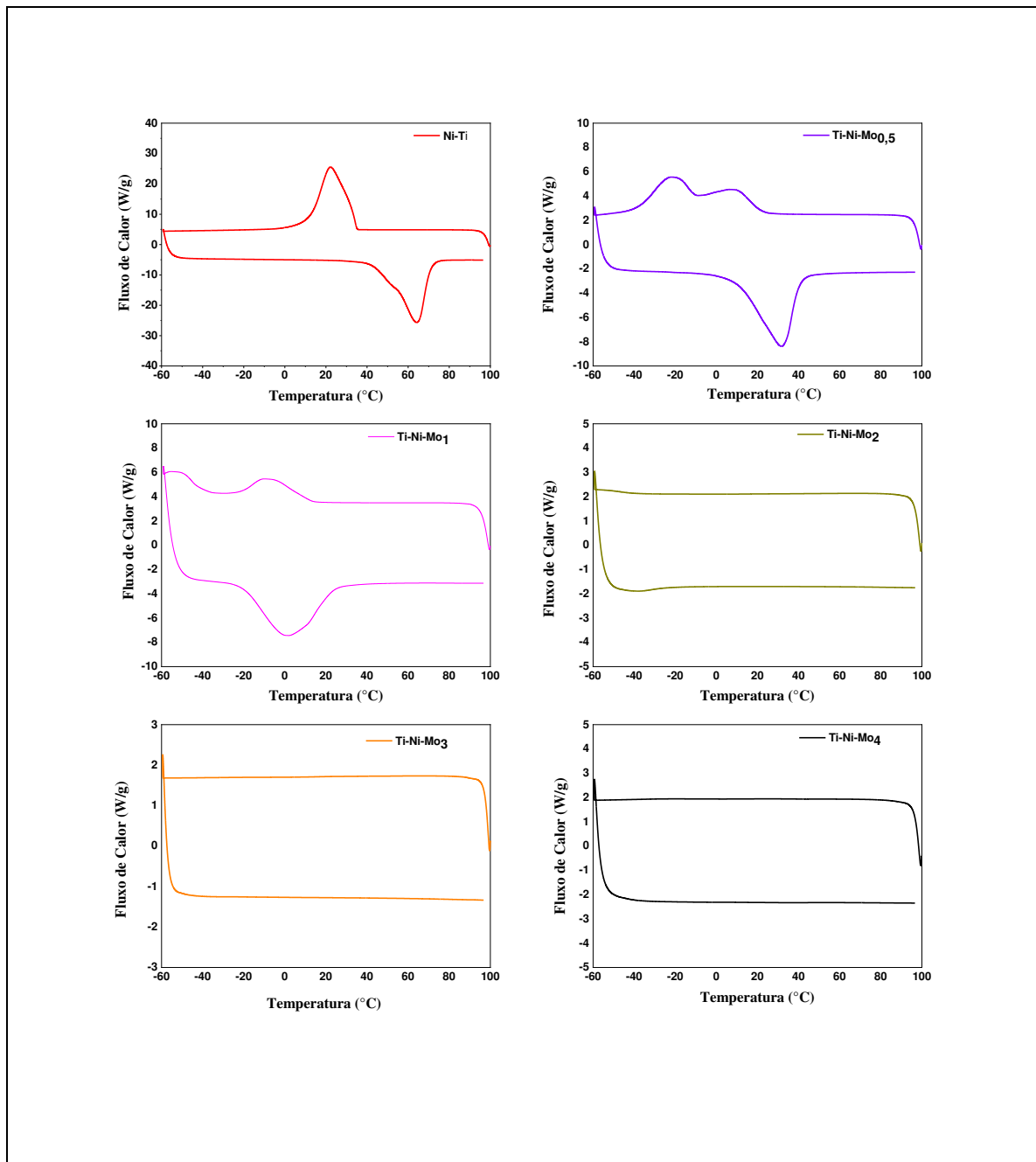


#### 5.1.4 Análise Térmica

O estudo térmico das amostras foi possível graças aos ensaios de DSC, sendo este um importante método de medição das temperaturas de transformações de fases em ligas com memória de forma, possibilitando o melhor entendimento das faixas de temperatura em que ocorrem os fenômenos de superelasticidade e efeito de memória de forma, e permitindo direcionar cada tipo de material para suas respectivas aplicações.

A Figura 49 mostra as curvas resultantes dos ensaios de DSC, a partir das quais observa-se o comportamento de transformação induzida termicamente das amostras avaliadas. O pico exotérmico no resfriamento representa a transformação de austenita para martensita, e o pico endotérmico no aquecimento está relacionado à transformação reversa de martensita para austenita.

Figura 49 - Curvas resultantes das análises de DSC das ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub>, como processadas.



Verifica-se que o comportamento térmico da liga binária é alterado com a adição de Mo, assim como a variação do teor de Mo nas ligas ternárias também provoca alterações nas

temperaturas de transformação. A avaliação dos resultados apresentados permite estabelecer uma relação direta entre a variação da composição das ligas com o comportamento térmico manifestado, ou seja, o aumento do teor de molibdênio provoca uma diminuição da temperatura  $R_i$ . Comportamento semelhante foi observado por Jiang e Rong, (2007), estes pesquisadores verificaram que os picos da transformação Martensita e da transformação R mudaram gradualmente para temperaturas mais baixas com o aumento do teor de Mo. Partindo desse pressuposto, podemos dizer que as curvas correspondentes das ligas de Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> não apresentaram os picos de transformação de fase na faixa analisada aqui, porque o aumento do teor de molibdênio provocou um grande deslocamento para temperaturas mais baixas.

A partir destas curvas de DSC foram extraídas: As temperaturas de início e final da fase R,  $R_i$  e  $R_f$ , as temperaturas de início e final da transformação martensita,  $M_i$  e  $M_f$ , e as temperaturas de início e final da transformação reversa,  $A_i$  e  $A_f$ , Assim como, as entalpias de transformação de fase R ( $\Delta H_R$ ), da fase martensita  $\Delta H_M$  no resfriamento e da fase austenita ( $\Delta H_A$ ) no aquecimento. Estes valores foram determinados a partir das interseções das tangentes para os picos de resfriamento e aquecimento tomando os pontos inflexão, e são mostradas na Tabela 5.

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

Liga	$R_i$ (°C)	$R_f$ (°C)	$M_i$ (°C)	$M_f$ (°C)	$A_i$ (°C)	$A_f$ (°C)	$\Delta H_R$ (J/g)	$\Delta H_M$ (J/g)	$\Delta H_A$ (J/g)
Ni-Ti	-	-	32,3	13,4	50,2	70,8	-	24,6	24,7
Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub>	20,5	4,4	-16,7	-35,3	11,8	40,2	2,7	5,1	16,8
Ti-Ni-Mo <sub>1,0</sub>	11,6	-19,0	-	-	-18,6	22,2	3,5	-	13,1

Os dados da Tabela 5 confirmam o observado, a adição de molibdênio na liga Ni-Ti provocou o surgimento da fase R e o aumento do teor de molibdênio na liga provocou um deslocamento dos picos de transformação de fase para temperaturas mais baixas. Observa-se uma variação de 10 °C para o início da transformação de fase R e de 29 °C para o início da transformação Austenita, variação essa, provocada com o aumento de 0,5% do teor de molibdênio.

### 5.1.5 Microdureza e Módulo de elasticidade



A técnica de micro indentação instrumentada é essencialmente uma medida do limite de elasticidade do material. Também pode ser utilizada para medir propriedades mecânicas de materiais, como dureza e módulo de elasticidade. Alguns trabalhos na literatura (HUANG et al., 2011; PAN; CAO et al., 2014; BIRLIK et al., 2016) relatam a utilização dessa técnica para determinação da dureza e módulo de elasticidade dos materiais a base de Ni-Ti.

A Tabela 6 apresenta os dados referentes a microdureza e ao módulo de elasticidade para ligas com diferentes percentuais de Molibdênio no estado como processadas e tratadas termicamente.

Tabela 6 - Medidas de Microdureza e módulo de elasticidade das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> como processada e tratadas termicamente a 850°C por 3600s.

Amostras como processadas		
Liga	Microdureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ni-Ti	494 ± 12	71 ± 5
Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub>	461 ± 29	74 ± 5
Ti-Ni-Mo <sub>1,0</sub>	222 ± 18	52 ± 2
Ti-Ni-Mo <sub>2,0</sub>	339 ± 24	65 ± 3
Ti-Ni-Mo <sub>3,0</sub>	294 ± 39	65 ± 7
Ti-Ni-Mo <sub>4,0</sub>	272 ± 17	63 ± 5
Amostras tratadas termicamente		
Liga	Microdureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ni-Ti	538 ± 21	73 ± 5
Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub>	477 ± 52	54 ± 5
Ti-Ni-Mo <sub>1,0</sub>	466 ± 49	48 ± 4
Ti-Ni-Mo <sub>2,0</sub>	264 ± 11	61 ± 3
Ti-Ni-Mo <sub>3,0</sub>	258 ± 9	55 ± 5
Ti-Ni-Mo <sub>4,0</sub>	251 ± 42	62 ± 7

De acordo com dados da Tabela 6, verifica-se que o aumento do teor de molibdênio provoca uma diminuição no valor da dureza e do módulo de elasticidade. Comportamento semelhante foi observado por Ozaki et al. (2004), ao adicionar um elemento beta estabilizador

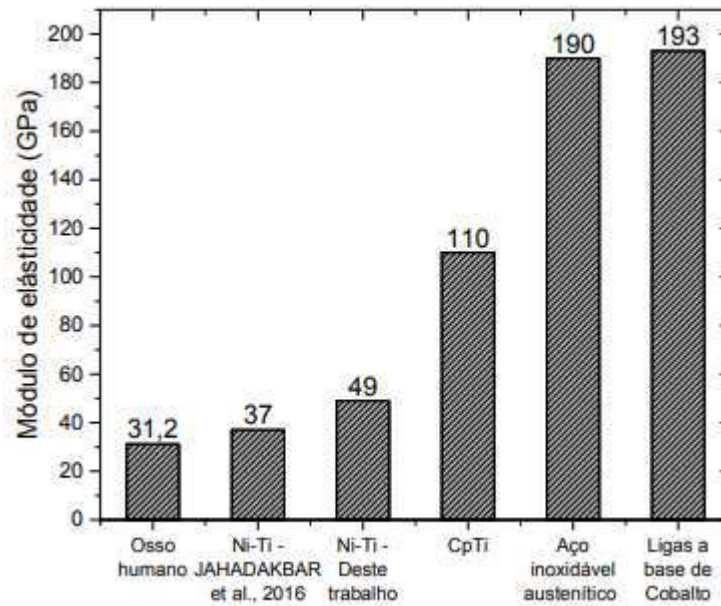
à liga de titânio houve diminuição dos valores da microdureza e do módulo de elasticidade. Em outro documento Zhao et al. (2011) descrevem a caracterização de uma liga de Ni-Ti com implantação de nióbio. Estes autores verificaram que a adição do nióbio provocou um decréscimo nos valores de microdureza e módulo de elasticidade e que este comportamento de amolecimento seria atribuído ao efeito do dano, que é causado pelos íons implantados que transferem energia suficiente para os átomos alvo durante uma série de colisões para deslocá-los do site de sua treliça.

O tratamento térmico alterou a dureza e o módulo de elasticidade das amostras. Analisando a Tabela 6 observa-se que para as amostras com baixo teor de molibdênio até 1,0 at.% houve um aumento da dureza e diminuição do módulo de elasticidade. Com relação as amostras com teores acima de 2,0 at.% observa-se uma pequena diminuição da dureza enquanto o módulo de elasticidade manteve-se praticamente igual ao módulo das amostras como processada.

No geral, as amostras tratadas termicamente seguiram o mesmo comportamento da amostra como processada. Com o aumento do teor de molibdênio houve uma diminuição da dureza e do módulo de elasticidade, com atenção especial para a amostra de 1,0 at.% que apresentou uma dureza mais alta (quase o dobro da dureza como processada) e um módulo de elasticidade baixo, bem próximo ao módulo da amostra como processada.

É importante destacar que as amostras com maiores teores de molibdênio apresentaram um módulo de elasticidade em torno de 60 GPa o que é interessante para aplicações como biomateriais. Uma vez que o titânio utilizado para esse fim apresenta um módulo de elasticidade alto (110 GPa) e isso causa desconforto ao paciente. De acordo com a Figura 50 observamos que o módulo de elasticidade do osso humano é em torno de 31,2 GPa e que o valor encontrado nesse trabalho (60 GPa) está mais próximo do desejado quando comparado ao CpTi.

Figura 50 - Valores de módulo de elasticidade de materiais metálicos usados em implantes ortopédicos.



Fonte: GOMES, 2018.

### 5.1.6 Avaliação da Resistência a Corrosão

Nas Figuras 51 e 52 estão apresentadas as curvas de polarização referentes as amostras como processadas e tratadas termicamente, respectivamente, de onde foram extraídos os valores do potencial de corrosão ( $E_{Corr}$ ), corrente de corrosão ( $I_{Corr}$ ) e resistência a polarização ( $R_p$ ), os mesmos, encontram-se na Tabela 6. Estes valores foram calculados a partir do ponto de intersecção das curvas catódica e anódica usando o método da extrapolação das curvas de Tafel e utilizando a equação de Stern-Geary (Eq. 20).

$$I_{Corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)R_p} \quad (20)$$

Onde  $b_a$  e  $b_c$  representam os coeficientes anódico e catódico de Tafel, respectivamente.

Analisando as curvas das Figura 51 e 52 e os dados listados na Tabela 7, percebe-se que a adição de molibdênio a liga de Ni-Ti provocou um aumento da resistência à corrosão. Observa-se que as amostras apresentaram o fenômeno de formação do filme de passivação caracterizado pela estabilidade da corrente no intervalo de 0 a 0,6V. Como pode ser observado nas imagens os potenciais de corrosão ( $E_{Corr}$ ) foram muito próximos e desta forma, por se tratar de um parâmetro termodinâmico que indica apenas uma tendência, é aconselhável avaliar os parâmetros  $I_{Corr}$  e  $R_p$  para quantificar melhor o comportamento corrosivo destas ligas. De acordo

com os dados da Tabela 7 todas as amostras mostram  $I_{\text{Corr}}$  pequeno (nível nA), o que comprova a proteção eficaz da camada passiva. No geral as amostras de Ti-Ni-Mo apresentam maior  $R_p$  e valores  $I_{\text{Corr}}$  mais baixos do que o filme Ni-Ti, o que sugere que as adições de Mo influenciaram positivamente a resistência à corrosão dos filmes de Ti-Ni-Mo.

Figura 51 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear obtidas em PBS à temperatura ambiente das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> no estado como processadas.

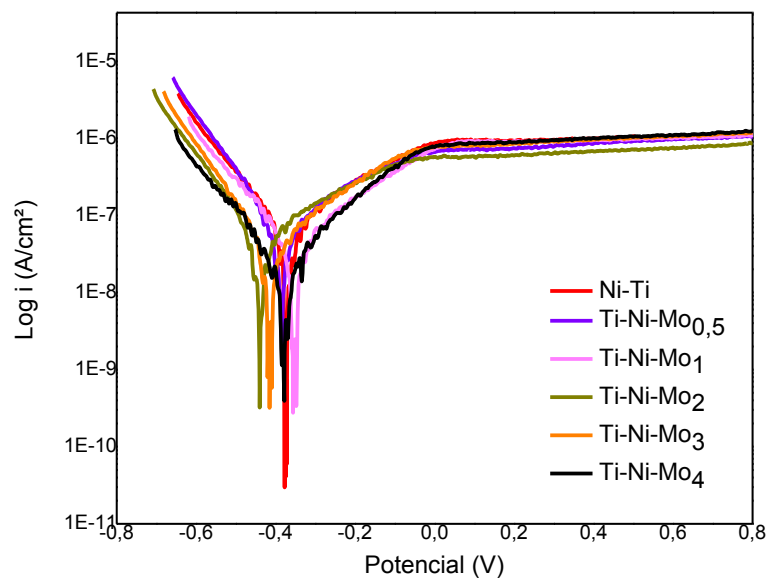


Figura 52 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear obtidas em PBS à temperatura ambiente das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> tratadas termicamente a 850°C por 3600s.

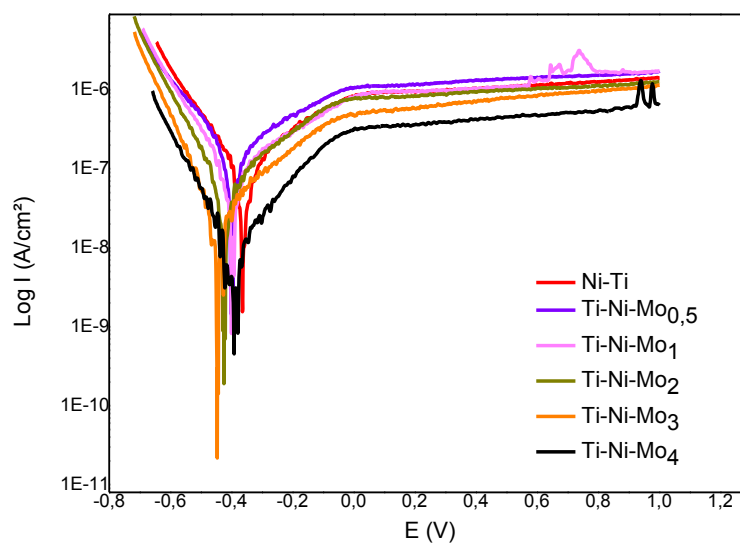


Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear.

Amostras como processadas					
Liga	E <sub>Corr</sub> (V)	I <sub>Corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	ba (V/dec)	bc (V/dec)
Ni-Ti	-0,377	3,22 x10 <sup>-7</sup>	580440	0,364	0,182
Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub>	-0,384	2,70 x10 <sup>-7</sup>	593960	0,330	0,152
Ti-Ni-Mo <sub>1,0</sub>	-0,363	2,39 x10 <sup>-7</sup>	193610	0,172	0,281
Ti-Ni-Mo <sub>2,0</sub>	-0,440	2,25 x10 <sup>-7</sup>	763170	0,392	0,156
Ti-Ni-Mo <sub>3,0</sub>	-0,420	1,69 x10 <sup>-7</sup>	878880	0,298	0,143
Ti-Ni-Mo <sub>4,0</sub>	-0,378	1,13 x10 <sup>-7</sup>	1481800	0,246	0,196
Amostras Tratadas Termicamente					
Liga	E <sub>Corr</sub> (V)	I <sub>Corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	ba (V/dec)	bc (V/dec)
Ni-Ti	-0,363	5,40 x10 <sup>-7</sup>	434760	0,466	0,227
Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub>	-0,401	8,52 x10 <sup>-7</sup>	316250	0,605	0,247
Ti-Ni-Mo <sub>1,0</sub>	-0,400	3,54 x10 <sup>-7</sup>	537050	0,426	0,174
Ti-Ni-Mo <sub>2,0</sub>	-0,428	2,29 x10 <sup>-7</sup>	682980	0,345	0,144
Ti-Ni-Mo <sub>3,0</sub>	-0,443	1,00 x10 <sup>-7</sup>	1351100	0,310	0,124
Ti-Ni-Mo <sub>4,0</sub>	-0,392	3,93 x10 <sup>-8</sup>	3489100	0,233	0,144

Ao comparar os resultados das amostras como processadas e as amostras tratadas termicamente observa-se que o tratamento térmico foi benéfico para as amostras com maiores teores de Mo, onde verifica-se maiores diferenças nos valores de I<sub>Corr</sub> e R<sub>p</sub>. Desta forma, pode-se dizer que as ligas com maiores teores de molibdênio apresentaram maior resistência a corrosão, esse comportamento pode ser explicado pela presença dos óxidos TiO, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>3</sub>, MoO e MoO<sub>3</sub> que foram detectados através de DRX nas amostras com maiores teores de molibdênio. Mareci et al. (2013) avaliaram o comportamento eletroquímico de ligas de titânio contendo molibdênio e tântalo e verificaram uma melhora na resistência a corrosão dessas ligas quando comparadas ao titânio utilizado para implantes (Ti-CP). Os autores atribuíram essa melhora da resistência à presença de TiO<sub>2</sub>.

Em outro trabalho Zhou e Luo (2011) fizeram um estudo comparativo entre ligas de Ti-Mo e Ti-CP e verificaram que o Ti-CP apresentou bom comportamento de corrosão devido a formação de película protetora do óxido TiO<sub>2</sub> e as ligas Ti-Mo apresentaram bom comportamento de corrosão devido à formação de filme passivo de uma mistura de TiO<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub>. Os autores ressaltaram que as ligas Ti-Mo exibiram melhor resistência à corrosão que o

Ti-CP, sugerindo que o filme passivo de uma mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MoO}_3$  é mais estável e mais forte que o filme passivo  $\text{TiO}_2$ , e que as ligas Ti-Mo são mais adequadas do que Ti-CP para aplicação biomédica do ponto de vista da boa resistência a corrosão.

Com o propósito de comparar o filme de óxidos formado à superfície das amostras quando imersas em PBS, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados e os resultados estão apresentados sob a forma de diagrama de *Nyquist* nas Figuras 53 e 54 referentes as amostras como processadas e tratadas termicamente, respectivamente.

Todos os espectros de impedância apresentaram um comportamento da dupla camada capacitiva (CPE) caracterizada por um semicírculo inacabado, este comportamento é típico de materiais passivos, envolvendo um filme protetor com elevada resistência à corrosão. Os formatos das curvas são bem similares, o que indica que não houve mudanças no mecanismo de corrosão de nenhuma amostra (ABDEL HAMID; HASSAN, 2012). Com o aumento do teor de Mo na liga, observa-se um aumento no diâmetro das curvas. Quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a impedância do material, a qual se traduz em menor cinética na superfície do eletrodo de trabalho, dificultando a transferência de espécies carregadas negativamente, segundo Wu (2019).

Figura 53 - Diagramas de Nyquist, obtidos em potencial de circuito aberto, das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub>, no estado como processadas.

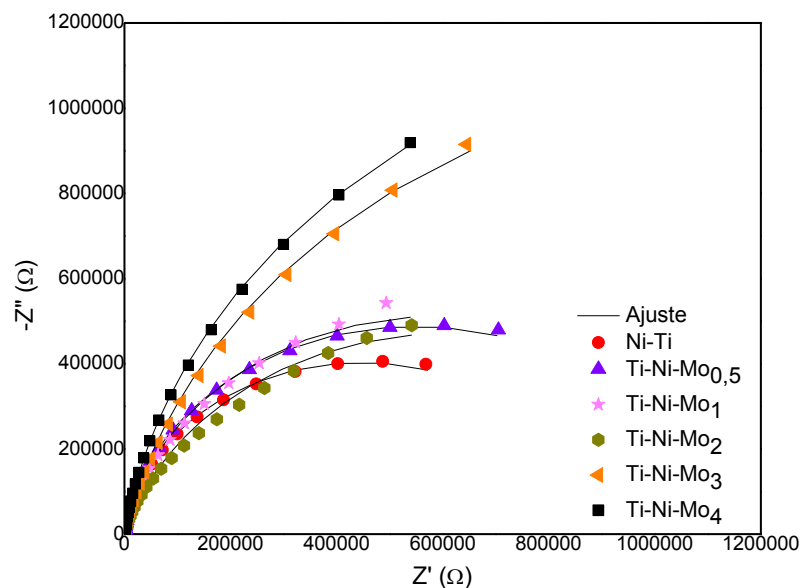
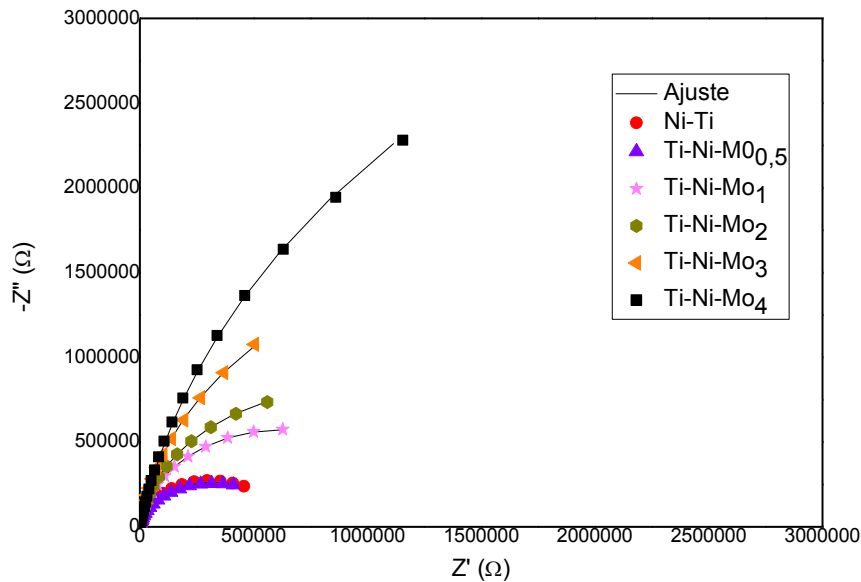


Figura 54 - Diagramas de Nyquist, obtidos em potencial de circuito aberto, das ligas ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub>, tratadas termicamente a 850°C por 3600s.



Ao comparar as amostras como processadas e tratadas termicamente, verifica-se que as amostras tratadas apresentaram maiores arcos capacitivos. Este comportamento pode estar relacionado com o aumento da camada de óxidos identificadas por DRX. O tratamento térmico provocou um refinamento dos grãos como visto nas imagens de microscopia ótica (Figura 46) e esse refinamento favoreceu o aumento da camada de óxidos. A resistência à corrosão das ligas de Ni-Ti depende do tamanho dos grãos, pois grãos finos favorecem a formação de um filme passivo mais nobre e mais compacto devido à presença de maior quantidade de limites de grãos, agindo como locais de nucleação para o filme passivo (Hsieh e Wu, 1998a, 1998b; Cesari et al., 1999). Desta forma, o aumento da resistência a corrosão da liga Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> está relacionado ao refino dos grãos e ao maior percentual de molibdênio nesta liga que gerou uma mistura dos óxidos TiO e MoO<sub>3</sub> (conforme os resultados de difração de raios x), formando uma camada passiva mais estável.

Os dados experimentais das curvas do diagrama de Nyquist apresentados nas Figuras 53 e 54 foram ajustados através do circuito elétrico equivalente, conhecido como circuito de Randles, apresentado na Figura 55. O mesmo circuito foi utilizado por Zhao et al. (2015) para ajustar espectros semelhantes aos desse trabalho. Neste circuito,  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_p$  é a resistência de polarização (também conhecida como a resistência de transferência de carga) e CPE é o elemento de fase constante da dupla camada. Os valores dos parâmetros  $R_s$ , CPE e  $R_p$  obtidos a partir do circuito elétrico equivalente estão apresentados na Tabela 8.

Figura 55 - Modelo de circuito elétrico equivalente para ajustar os dados de impedância eletroquímica.

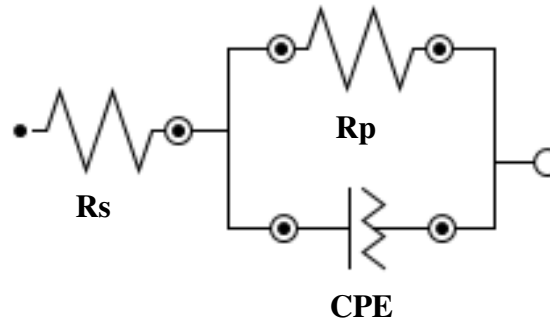


Tabela 8 - Parâmetros de ajuste do circuito equivalente das ligas Ni-Ti, Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>1</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>2</sub>, Ti-Ni-Mo<sub>3</sub> e Ti-Ni-Mo<sub>4</sub>

Amostras como processadas				
Liga	Rs (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE (μF.cm <sup>-2</sup> )	n	Rp (kΩ.cm <sup>2</sup> )
Ni-Ti	213	12,7	0,93	895
Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub>	238	10,2	0,92	1090
Ti-Ni-Mo <sub>1,0</sub>	209	15,1	0,90	1190
Ti-Ni-Mo <sub>2,0</sub>	210	15,5	0,83	1220
Ti-Ni-Mo <sub>3,0</sub>	252	12,9	0,87	2590
Ti-Ni-Mo <sub>4,0</sub>	217	14,2	0,91	2710
Amostras tratadas termicamente				
Liga	Rs (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE (μF.cm <sup>-2</sup> )	n	Rp (kΩ.cm <sup>2</sup> )
Ni-Ti	207	13,6	0,93	606
Ti-Ni-Mo <sub>0,5</sub>	211	16,5	0,89	624
Ti-Ni-Mo <sub>1,0</sub>	214	12,8	0,94	1260
Ti-Ni-Mo <sub>2,0</sub>	207	14,4	0,93	1790
Ti-Ni-Mo <sub>3,0</sub>	208	13,2	0,93	3590
Ti-Ni-Mo <sub>4,0</sub>	210	6,48	0,90	8400

Analisando os dados da Tabela 8, observa-se que a resistência da solução ( $R_s$ ) foi de aproximadamente  $210 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , o que mostra que todos os experimentos foram realizados nas mesmas condições. Os valores de  $R_p$  indicam que o aumento do teor de Mo na liga promove o aumento da resistência à corrosão e que o tratamento térmico aumentou ainda mais essa resistência, principalmente para a liga Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> que apresentou um valor de  $R_p$  três vezes maior após tratamento térmico.



## 6 CONCLUSÃO

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

- A adição de Mo na liga binária Ni-Ti e as variações do teor de Mo nas ligas ternárias provocaram alterações na microestrutura, com formação de diferentes fases, precipitados (TiNi, Ti<sub>2</sub>Ni) e óxidos (Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O, TiO, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>3</sub>, MoO e MoO<sub>3</sub>).
- A análise de DRX revelou um aumento da estabilidade da fase B2 ao comparar as ligas de Ni-Ti e Ti-Ni-Mo<sub>0,5</sub>. Nesta análise, a fase martensita monoclinica (B19') foi identificada apenas para a amostra de Ni-Ti sem molibdênio, sugerindo que a modificação da composição química da liga alterou sua microestrutura para a fase austenita (B2).
- A análise térmica realizada por ensaios de DSC indicou que a adição de molibdênio na liga Ni-Ti provocou o surgimento da fase R e o aumento do teor de molibdênio na liga provocou um deslocamento dos picos de transformação de fase para temperaturas mais baixas.
- Os resultados referentes a microdureza e ao módulo de elasticidade mostraram que o aumento do teor de molibdênio apresentou uma tendência para diminuição no valor da dureza e do módulo de elasticidade.
- A análise de corrosão revelou formação de filme de passivação em todas as amostras, conferindo a essas ligas, elevada resistência à corrosão. Além disso foi verificado que a adição de molibdênio a liga de Ni-Ti promoveu um aumento da resistência à corrosão.
- O tratamento térmico provocou refinamento dos grãos, leve aumento da dureza e aumento da resistência à corrosão das ligas com maiores teores de Mo. Principalmente para a liga Ti-Ni-Mo<sub>4</sub> que apresentou um valor de Rp três vezes maior após tratamento térmico.

Por fim, conclui-se que o molibdênio é um  $\beta$ -estabilizador e a sua adição à liga de Ni-Ti, assim como o aumento do seu teor na liga ternária, provocou mudanças na microestrutura que possibilitou a diminuição da dureza, diminuição do módulo de elasticidade e aumento da resistência à corrosão. O tratamento térmico provocou um refinamento dos grãos, aumento da dureza para ligas com teores de 0 a 1 at.% de Mo, diminuição da dureza para ligas com teores de 2 a 4 at.% Mo e aumento da resistência à corrosão das ligas com maiores teores de Mo.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A continuação deste trabalho é de fundamental importância para o total conhecimento das propriedades da liga Ti-Ni-Mo de forma a garantir futuras aplicações, principalmente como um biomaterial. Desta forma é essencial realizar um estudo sobre os seguintes itens:

- Realizar um planejamento experimental para verificar qual o melhor tratamento térmico para aumento das temperaturas de transformação de fase;
- Avaliar a superfície das amostras através de espectroscopia de Raman, para que seja possível afirmar com maior certeza quais óxidos são formados na superfície das ligas.
- Aprofundar o estudo corrosivo através de ensaios em diferentes eletrólitos como saliva e urina artificiais.
- Realizar testes de biocompatibilidade “in vivo”
- Verificar o comportamento das amostras quanto a resistência à tração e à fratura, antes e após serem submetidas aos testes “in vivo”, para avaliar como uma possível trinca formada nestas amostras se comporta perante um esforço.
- Estudar a aplicação da técnica de fundição de precisão para a fabricação de produtos semiacados (parafusos, grampos, etc) de ligas Ti-Ni-Mo.
- Produzir ligas com teores de molibdênio acima de 4,0 at.%.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL HAMID, Z.; HASSAN, H. B. Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film. *Surface and Coatings Technology*, v. 212, p. 37–45, 2012.

AKIN, E. **Effect of Aging Heat Treatments on Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> Shape Memory Alloy**. 2010. 75f. Dissertação (mestrado) - Texas A&M University, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

ALBERTI, E. L. **Desenvolvimento de técnicas de Diagnóstico da corrosão em pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas**. 2004. 94 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia.

ALIJANI, F.; AMINI, R.; GHAFARI, M.; ALIZADEH, M.; OKYAY, A. K. Effect of milling time on the structure, micro-hardness, and thermal behavior of amorphous/nanocrystalline TiNiCu shape memory alloys developed by mechanical alloying. *Materials and Design*, v. 55, p. 373–380, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM F2004-5. "**Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis**". 2005. Annual Book of ASTM Standards, vol. 13.01, West Conshohocken, United States, (2005).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM E407-99. (**Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**), American Society for Testing Materials (ASTM), Philadelphia, USA (1999).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM F2129-08. **Standart Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices**. West Conshohocken, 2008.

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

ARAÚJO, C. J.; GOMES, A. A. C.; SILVA, J. A.; et al. Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push–pull process. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, n. 7, p. 3657–3664, 2009.

ASSIS, S. L. **Investigação da Resistência à Corrosão da Liga Ti-13nb-13zr por Meio de Técnicas Eletroquímicas e de Análise de Superfície**. 2006. 181 f. Tese (doutorado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Programa de Pós-Graduação em Ciências.

BARBOSA, D. J. P. DOS S. F. **Gas Tungsten Arc Welding of NiTi Shape Memory Alloy**. 2014. 59 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Nova de Lisboa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

BIRLIK, I.; AK AZEM, N. F.; TOPARLI, M.; et al. Preparation and Characterization of Ni–TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings Produced by Electrodeposition Technique. **Frontiers in Materials**, v. 3, n. October, p. 1–7, 2016.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciências e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9ª edição ed. Rio de Janeiro, 2016.

CANADINC, D.; TREHERN, W.; MA, J.; et al. Ultra-high temperature multi-component shape memory alloys. **Scripta Materialia**, v. 158, p. 83–87, 2019.

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

CESARI, E.; OCHIN, P.; PORTIER, R.; KOLOMYTSEV, V.; YU KOVAL; PASKO, A.; SOOLSHENKO, V. Structure and properties of Ti–Ni–Zr and Ti–Ni–Hf melt-spun ribbons. **Materials Science and Engineering A**, v. 273–275, p. 738–744, 1999.

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

CHANG, M.; SU, J.; HU, G.; et al. Enhancement of corrosion resistance of a biomedical grade NiTi shape memory alloy by cyclic potentiodynamic polarization in PBS solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 2, p. 1092–1098, 2016.

CHEN, Y.; JIANG, H. C.; LIU, S. W.; RONG, L. J.; ZHAO, X. Q. The effect of Mo additions to high damping Ti-Ni-Nb shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 512, n. 1–2, p. 26–31, 2009.

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

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

DEDAVID, B. A. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007

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

FARVIZI, M.; JAVAN, M. K.; AKBARPOUR, M. R.; KIM, H. S. Fabrication of NiTi and NiTi-nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites by powder metallurgy methods: Comparison of hot isostatic pressing and spark plasma sintering techniques. **Ceramics International**, v. 44, n. 13, p. 15981–15988, 2018.

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

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

FOROOZMEHR, A.; KERMANPUR, A.; ASHRAFIZADEH, F.; KABIRI, Y. Investigating microstructural evolution during homogenization of the equiatomic NiTi shape memory alloy produced by vacuum arc remelting. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 27, p. 7952–7955, 2011.

FUKUDA, T.; TODAI, M.; KAKESHITA, T. Isothermal martensitic transformation of the R-phase in a Ti-44Ni-6Fe at.% alloy. **Scripta Materialia**, v. 69, n. 3, p. 239–241, 2013.

FUKUGAUCHI, C. S. **Metodologia para caracterização metalográfica de um aço TRIP por microscopia óptica**. 2010. 122 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. DOS. **Ensaaios dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000.

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

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

GOBBO, L. D. **Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland**. 2009. 252 f. Tese (doutorado) - Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia.

GONÇALVES, S. I. DA S. **Resistência à Fadiga de Ligações metal-cerâmico em Restaurações Dentárias com Recurso a Interfaces Compósitas**. 2011. 148 f. Dissertação (mestrado) - Universidade do Minho, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica.

GOMES, A. A. C. **Desenvolvimento de uma placa de fixação óssea utilizando liga com memória de forma Ni-Ti**. 2018. 73 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Gampina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

GUPTA, G. K.; PATEL, K. K.; PUROHIT, R.; BHAGORIA, P. Effect of Rolling on Ni-Ti-Fe Shape Memory Alloys Prepared Through Novel Powder Metallurgy Route. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 4, p. 5385–5397, 2017.

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

HAYAT, M. D.; CHEN, G.; LIU, N.; et al. Physical and Tensile Properties of NiTi Alloy by

Selective Electron Beam Melting. **Key Engineering Materials**, v. 770, p. 148–154, 2018.

HSIEH, S. F.; WU, S. K. A study on the nickel-rich ternary Ti-Ni-Al shape memory alloys. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 989–996, 1997.

HSIEH, S. F.; ALBERT, W. J., HSUE, S. L., CHEN, M. H., LIN, K.L., OU, P.L., MAO. EDM surface characteristics and shape recovery ability of Ti<sub>35.5</sub>Ni<sub>48.5</sub>Zr<sub>16</sub> and Ni<sub>60</sub>Al<sub>24.5</sub>Fe<sub>15.5</sub> ternary shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 571, p. 63-68, 2013.

HSIEH, S.F. and WU, S.K. A study on Ternary Ti-rich TiNiZr shape memory alloys. **Materials Characterization**, v. 41, p. 151, 1998a.

HSIEH, S.F. and WU, S.K. Room-temperature phases observed in Ti<sub>53-x</sub>Ni<sub>47</sub>Zr<sub>x</sub> high temperature shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 266, p. 276–282, 1998b.

HUANG, X.; NOHAVA, J.; ZHANG, B.; RAMIREZ, A. G. Nanoindentation of NiTi shape memory thin films at elevated temperatures. **International Journal of Smart and Nano Materials**, v. 2, n. 1, p. 39–49, 2011.

ISO 14577. **ISSO 14577: Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and other materials parameters - Part 1 - Test method**. 2003.

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

JIANG, H. C.; RONG, L. J. Microstructures and Mechanical Properties of Porous Ti<sub>51</sub>Ni<sub>(49-x)</sub>Mox Shape Memory Alloys. **Materials Science Forum**, v. 546–549, p. 2127–2132, 2007.

KABIRI, Y.; KERMANPUR, A.; FOROOZMEHR, A. Comparative study on microstructure and homogeneity of NiTi shape memory alloy produced by copper boat induction melting and conventional vacuum arc melting. **Vacuum**, v. 86, n. 8, p. 1073–1077, 2012.

KAI, W. Y.; CHANG, K. C.; WU, H. F.; CHEN, S. W.; YEH, A. C. Formation mechanism of Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>x</sub> in NITi shape memory alloy. **Materialia**, v. 5, p. 100194, 2019.

KALPATHY, S. K.; DATTA, S.; DAS, M.; et al. Microstructure and corrosion behavior of laser processed NiTi alloy. **Materials Science and Engineering: C**, v. 57, p. 309–313, 2015.

KARIMZADEH, M.; ABOUTALEBI, M. R.; SALEHI, M. T.; ABBASI, S. M.; MORAKABATI, M. Effects of thermomechanical treatments on the martensitic transformation and critical stress of Ti-50.2 at.% Ni alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 171–177, 2015.

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

KAYA, I. **Shape Memory Behavior of Single and Polycrystalline Nickel Rich**. 2014. 153 f. Tese (doutorado) - University of Kentucky, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

KHALIL, H. F. **Changes in the Mechanical Behavior of Nitinol Following Variations of**

**Heat Treatment Duration and Temperature.** 2009. 49 f. Dissertação (mestrado) - Georgia Institute of Technology, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

KIM, J. I.; LIU, Y.; MIYAZAKI, S. Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti - 50.9at.%Ni. **Acta Materialia**, v. 52, n. 2, p. 487–499, 2004.

KIM, Y. W. Martensitic transformation behaviors of rapidly solidified Ti-Ni-Mo powders. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 10, p. 2956–2960, 2012.

KIM, Y. W.; LEE, Y. J.; NAM, T. H. Shape memory characteristics of Ti-Ni-Mo alloys sintered by sparks plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, n. SUPPL. 1, p. S205–S209, 2013.

KIM, Y. WOOK; JO, B. GU; YOUNG, S.; NAM, T. HYUN. Shape memory characteristics of porous Ti-Ni-Mo alloys prepared by solid state sintering. **Materials Research Bulletin**, v. 82, p. 45–49, 2016.

KLANSKY, J. **Mechanical Testing**. Illinois: Buehler Ltd, 2007.

KLOPOTOV, A.; GUNTHER, V.; MARCHENKO, E.; et al. Impact of annealing temperature on martensite transformations and structure of quaternary Ti<sub>50</sub>Ni<sub>47.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>V<sub>2</sub> alloy. **Advanced Materials Letters**, v. 8, n. 2, p. 122–127, 2016.

KOCICH, R.; SZURMAN, I.; KURSA, M. The Methods of Preparation of Ti-Ni-X Alloys and Their Forming. **Shape Memory Alloys-Processing, Characterization and Applications**. p.28–52, 2013.

LI, K.; LI, Y.; HUANG, X.; et al. Surface microstructures and corrosion resistance of Ni-Ti-Nb shape memory thin films. **Applied Surface Science**, v. 414, p. 63–67, 2017.

LIU, F.; DING, Z.; LI, Y.; XU, H. Phase transformation behaviors and mechanical properties of TiNiMo shape memory alloys. **Intermetallics**, v. 13, n. 3–4, p. 357–360, 2005.

LIU, X.; WANG, Y.; YANG, D.; QI, M. The effect of ageing treatment on shape-setting and superelasticity of a nitinol stent. **Materials Characterization**, v. 59, p. 402–406, 2008.

MAGELA, J. O. **Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com efeito memória de forma.** 2010. 106 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT).

MANJERI, R. M.; NORWICH, D.; SCZERZENIE, F.; et al. A Study of Thermo-mechanically Processed High Stiffness NiTiCo Shape Memory Alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25, n. 3, p. 894–900, 2016.

MARATTUKALAM, J. J.; BALLA, V. K.; DAS, M.; BONTA, S.; KALPATHY, S. K. Effect of heat treatment on microstructure, corrosion, and shape memory characteristics of laser deposited NiTi alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 744, p. 337–346, 2018.

MARECI, D.; CHELARIU, R.; BOLAT, G.; et al. Electrochemical behaviour of Ti alloys containing Mo and Ta as  $\beta$ -stabilizer elements for dental application. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 23, n. 12, p. 3829–3836, 2013.

MELLO, G. M. R. **Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos**. 2004. 131 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

MENTZ, J.; FRENZEL, J.; WAGNER, M. F. X.; et al. Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures. **Materials Science and Engineering A**, v. 491, n. 1–2, p. 270–278, 2008.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Princípios de metalurgia mecânica**. Editora E. Blücher, 1982.

MIKOWSKI, A. **Propriedades nanomecânicas e processos de fratura de materiais lamelares**. 2008. 178 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Física.

MIRJALILI, M.; MOMENI, M.; EBRAHIMI, N.; MOAYED, M. H. Comparative study on corrosion behaviour of Nitinol and stainless steel orthodontic wires in simulated saliva solution in presence of fluoride ions. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 4, p. 2084–2093, 2013.

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

MOHAN, L.; CHAKRABORTY, M.; VISWANATHAN, S.; et al. Corrosion, wear, and cell culture studies of oxygen ion implanted Ni–Ti alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 49, n. 9, p. 828–836, 2017.

MONTENEGRO, I. N. S. **Resultantes Do Processo De Fundição Plasma-Skull Para Aplicações Como Biomateriais**. 2007. 152 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Química.

MORONA, M. T. **Ensaio eletroquímicos e influência da nitretação à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável iso 5832-1**. 2007. Dissertação (mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

NAM, T.; CHUNG, D.; KIM, J.; KANG, S. Phase transformation behaviors and shape memory characteristics of Ti – Ni – Mo alloys. **Materials Letters**, , n. January, p. 234–239, 2002.

NAM, T.; CHUNG, D.; NOH, J.; LEE, H. Phase transformation behavior and wire drawing properties of Ti-Ni-Mo shape memory alloys. **Journal of Materials Science**, v. 6, p. 4181–4188, 2001.

NAM, T. H.; CHUNG, D. W.; LEE, H. W.; KIM, J. H.; CHOI, M. S. Effect of the surface oxide layer on transformation behavior and shape memory characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Mo alloys. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 6, p. 1333–1338, 2003.

OLIVEIRA, A. G. DE; GIACOMELLI, F. C.; GIACOMELLI, C. AND; SPINELLI, A.



Microstructure and Surface Composition Effects on the Transpassivation of NiTi Wires for Implant Purposes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 131–138, 2005.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Materials Research**, v. 7, 1992, pp. 1564-1583.

OTSUKA, K. A. C. M. M. **General applications of SMA's and smart materials**. 1998.

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

OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 5, p. 511–678, 2005.

OTUBO, J.; RIGO, O. D.; NETO, C. M.; MEI, P. R. The effects of vacuum induction melting and electron beam melting techniques on the purity of NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438–440, p. 679–682, 2006.

OZAKI, T.; MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S. Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus. **Materials Transactions**, v. 45, n. 8, p. 2776–2779, 2004.

PAN, G.; BALAGNA, C.; MARTINO, L.; SPRIANO, S. Microstructure and transformation temperatures in rapid solidified Ni-Ti alloys. Part I: The effect of cooling rate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 589, p. 628–632, 2014.

PAN, G.; CAO, Z.; SHI, J.; et al. Different mechanical response of TiNi film induced by the shape of indenter during nanoindentation. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 217, p. 75–80, 2014.

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

PARK, J.; LAKES, R. S. **Biomaterials : An Introduction**. Third Edit ed. New York: Springer Science & Business, 2007.

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

PATEL, N.; GOHIL, P. A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 2, n. 4, p. 91–101, 2012.

PAULA, A. D. S. **Tratamentos Termomecânicos de Ligas do Sistema Ni-Ti**. 2006. 340 f. Tese (doutorado) - Universidade Nova de Lisboa, Departamento de Ciência dos Materiais.

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

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

PEZARINI, R. R. **Aplicação de Técnicas Fototérmicas para o Estudo da Transição de Fase de Primeira Ordem na Liga NiTi**. 2011. 76 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física.

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

RAHIM, M.; FRENZEL, J.; FROTSCHER, M.; et al. Impurity levels and fatigue lives of pseudoelastic NiTi shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 61, n. 10, p. 3667–3686, 2013.

RAMOS, A. P.; CASTRO, W. B.; COSTA, J. D.; SANTANA, R. A. C. Influence of Zirconium Percentagem on Microhardness and Corrosion Resistance of  $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$  Shape Memory Alloys. **Materials Research**, v. 24, p.1-9, 2019.

RAO, A.; SRINIVASA, A. R.; REDDY, J. N. **Design of Shape Memory Alloy (SMA) Actuators**. Springer International Publishing, New York, USA, 2015.

REIS, A. P. **Caracterização do processo de furação de ligas de NiTi com memória de forma**. 2016. Universidade Nova de Lisboa. 2016.

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

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

SAEBNOORI, E.; SHAHRABI, T.; SANJABI, S.; GHAFFARI, M.; BARBER, Z. H. Surface characteristics and electrochemical behaviour of sputter-deposited NiTi thin film. **Philosophical Magazine**, v. 95, n. 15, p. 1696–1716, 2015.

SAEDI, S.; TURABI, A. S.; ANDANI, M. T.; et al. The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 677, p. 204–210, 2016.

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

SHAW, J. A.; CHURCHILL, C. B.; IADICOLA, M. A. Tips and tricks for characterizing shape memory alloy wire: Part 1-differential scanning calorimetry and basic phenomena. **Experimental Techniques**, v. 32, n. 5, p. 55–62, 2008.

SILVA, N. J.; OLIVEIRA, C. A. N.; GONZALEZ, C. H.; ARAÚJO, C. J.; ALVES, K. G. B. Estudo das propriedades de uma liga Ni-Ti com efeito de memória de forma submetida a

ECAE e tratada termicamente. **21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Anais.** p.1748–1755, 2010.

SILVESTRE, M. N. **Obtenção da Liga NiTi por Metalurgia do Pó.** 2016. 93 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

SIMÕES, J. DE B.; PEREIRA, F. F. R.; OTUBO, J.; ARAÚJO, C. J. DE. Caracterização Térmica de Uma Liga de NiTi Reprocessada por Fusão a Plasma e Injeção em Moldes Metálicos. **70° Congresso Anual da ABM**, n. October, p. 1141–1150, 2015.

SNEDDON, I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. **International journal of engineering science**, v. 3, n. 1, p. 47–57, 1965.

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

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

TODOROKI, T. AND; TAMURA, H. Effect of Heat Treatment after Cold Working on the Phase Transformation in TiNi Alloy. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 28, n. 2, p. 83–94, 1987.

TORO, A.; ZHOU, F.; WU, M. H.; GEERTRUYDEN, W. VAN; MISIOLEK, W. Z. Characterization of non-metallic inclusions in superelastic NiTi tubes. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 18, n. 5–6, p. 448–458, 2009.

TORRA, V.; MARTORELL, F.; LOVEY, F. C.; SADE, M. L. Civil Engineering Applications: Specific Properties of NiTi Thick Wires and Their Damping Capabilities, A Review. **Shape Memory and Superelasticity**, v. 3, n. 4, p. 403–413, 2017.

VARGAS, A. L. M. **Deposição e Caracterização de Revestimentos de Ni-Ti e Ni-Ti/Nb para aplicações Biomédicas.** 2007. 109 f. Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

VECHIETTI, F. A. **Estudo das Temperaturas de Transformação de Fases e da Caracterização da Superfície da Liga NiTi Submetida a Diferentes Tratamentos Térmicos para Aplicação em Órtese Metálica.** 2012. 109 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M.

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

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

VIEIRA, V. T. L. **Caracterização e propriedades mecânicas de uma lima rotatória de NiTi fabricada através de torção**. 2010. 80 f. Dissertação (mestrado) Universidade do Grande Rio, Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

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

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

WAGNER, M. F. X.; DEY, S. R.; GUGEL, H.; et al. Effect of low-temperature precipitation on the transformation characteristics of Ni-rich NiTi shape memory alloys during thermal cycling. **Intermetallics**, v. 18, n. 6, p. 1172–1179, 2010.

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

WEHRSTEDT, A.; ULLNER, C. Standardization of the instrumented indentation test. **Materials testing**, v. 46, p. 106–112, 2004.

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

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

WU, Yihui; HE, Hanwei. Electrodeposited nickel–iron–carbon–molybdenum film as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 3, p. 1336–1344, 2019.

XU, H. B.; MENG, L. J.; XU, J.; LI, Y.; ZHAO, X. Q. Mechanical properties and oxidation characteristics of TiNiAl(Nb) intermetallics. **Intermetallics**, v. 15, n. 5–6, p. 778–782, 2007.

YAHIA, L. L. **Yahia Shape Memory Implants**. 2000.

YOON, S. H.; YEO, D. J. Phase transformations of nitinol shape memory alloy by varying with annealing heat treatment conditions. **Smart Materials III**, v. 5648, p. 208, 2005.

ZHAO, T.; LI, Y.; XIANG, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, T. Surface characteristics, nano-indentation and corrosion behavior of Nb implanted NiTi alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 19, p. 4404–4410, 2011.

ZHAO, Y.; JIANG, C.; XU, Z.; et al. Microstructure and corrosion behavior of Ti nanoparticles reinforced Ni-Ti composite coatings by electrodeposition. **Materials and Design**, v. 85, p. 39–46, 2015.

ZHOU, Y. L.; LUO, D. M. Corrosion behavior of Ti-Mo alloys cold rolled and heat treated. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 21, p. 6267–6272, 2011.