

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Alana Pereira Ramos

**INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE ZIRCÔNIO NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS, MECÂNICAS E CORROSIVAS DE LIGAS $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ COM
MEMÓRIA DE FORMA**

Campina Grande – PB

2019

Alana Pereira Ramos

**INFLUÊNCIA DO PERCENTUAL DE ZIRCÔNIO NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS, MECÂNICAS E CORROSIVAS DE LIGAS $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ COM
MEMÓRIA DE FORMA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Walman Benício de Castro

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2019

R175i

Ramos, Alana Pereira.

Influência do percentual de zircônio nas propriedades térmicas, mecânicas e corrosivas de ligas $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ com memória de forma / Alana Pereira Ramos. – Campina Grande, 2019.

79 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Walman Benício de Castro".

Referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Ligas de TiNiZr. 3. Efeito de Memória de Forma. 4. Corrosão. 5. Microdureza. I. Castro, Walman Benício de. II. Título.

CDU 620.1(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Licenciada em Matemática pela UEPB (2008)
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2012)
- Especialista em Segurança do Trabalho pela Faculdade Anglo Americano (2015)
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2015)

ALANA PEREIRA RAMOS

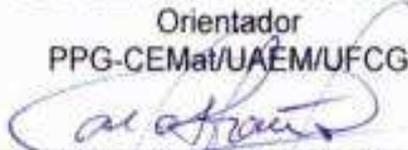
INFLUENCIA DO PERCENTUAL DE ZIRCÔNIO NA MICRODUREZA E NA
RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE LIGASTi₅₀-Ni_{50-x}Zr_x COM COMEMÓRIA DE
FORMA

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de **Doutor em Ciência
e Engenharia de Materiais**.

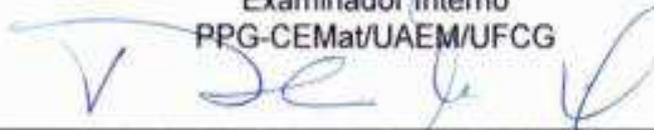
Aprovado em: 12/07/2019



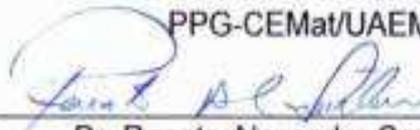
Dr. Walman Benicio de Castro
Orientador
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



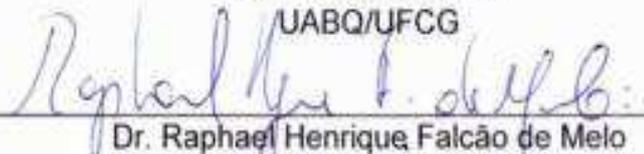
Dr. Carlos José de Araújo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr. Theophilo Moura Maciel
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
Examinador Externo
UABQ/UFCG



Dr. Raphael Henrique Falcão de Melo
Examinador Externo
IFPB

Dedico este trabalho a meu esposo Robson, que sempre me incentivou a seguir em frente para alcançar meus objetivos e a minha pequena Rebeca que serviu de motivação e força para conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Chegar a esse momento não foi fácil e aqui quero deixar registrado meu agradecimento as pessoas que de alguma forma me ajudaram nessa caminhada.

Começo agradecendo a minha família, meus pais, irmãos e a meu marido Robson que soube compreender meus momentos de irritação em cada etapa dessa jornada.

Ao meu orientador Professor Walman Benício de Castro, que me deu a oportunidade de conhecer e alargar meu conhecimento nesse mundo da pesquisa.

A todos os alunos e técnicos do LaMMEA que de alguma forma me ajudaram.

Em especial agradeço aos professores João Baptista por toda a prestatividade no Laboratório de micrografia e ao Professor Renato Alexandre que esteve comigo desde o inicio do desenvolvimento dessa pesquisa atuando quase como um co-orientador.

Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e seus professores, que me capacitaram, gerando o conhecimento necessário para obtenção deste título.

Agradeço a Deus que é o principal e mais importante agradecimento.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre
aquilo que todo mundo vê.”*

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Este trabalho teve como finalidade estudar uma série de cinco composições de ligas $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ ($x = 0, 2, 5, 10$ e 15 %at.) e avaliar a interferência da substituição do níquel pelo zircônio e a influência do percentual de zircônio nas propriedades térmicas, mecânicas e corrosivas. As ligas foram produzidas empregando o processo de fundição *Plasma Skull Push-Pull (PSPP)* e estudadas por diversas técnicas e ensaios para averiguação das características térmicas, mecânicas e corrosivas. As ligas foram obtidas com sucesso pelo processo PSPP. Verificou-se que a partir de 15% de zircônio a liga apresentou alta fragilidade devido a solubilidade parcial do percentual de zircônio no níquel. De forma geral podemos afirmar que a adição e aumento do percentual de zircônio favoreceram a formação de fases secundárias que interferiram diretamente nas temperaturas de transformação, na microdureza e na resistência a corrosão. A transformação da fase B2 em fase B19' ocorre em uma única etapa e as temperaturas M_i e A_i aumentam de $2^\circ C$ para $48^\circ C$ e de $-20^\circ C$ para $93^\circ C$ para as ligas $TiNi_{50}$ e $TiNi_{40}Zr_{10}$, respectivamente. A adição de zircônio ocasionou o aparecimento de partículas de segunda fase nos limites de grão da matriz das ligas com 5,10 e 15% de zircônio e estas fases possuem microdureza mais elevada que a fase matriz. A resistência à corrosão aumentou de $520,23K\Omega$ para $1007,30K\Omega$ e a microdureza da fase matriz $346HV$ para $805HV$ para as ligas $TiNi_{50}$ e $TiNi_{40}Zr_{10}$ respectivamente.

Palavras-chave: Ligas de TiNiZr. Efeito de Memória de forma. Corrosão. Microdureza.

ABSTRACT

The objective of this work was to study a series of five $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Zr}_x$ alloy compositions ($x = 0, 2, 5, 10$ and 15% at.) And to evaluate the interference of nickel substitution by zirconium and the influence of zirconium percentage on thermal, mechanical and corrosive properties. The alloys were produced using the Plasma Skull Push-Pull (PSPP) casting process and studied by various techniques and tests to verify the thermal, mechanical and corrosive characteristics. The alloys were successfully obtained by the PSPP process. It was found that from 15% of zirconium the alloy showed high brittleness due to partial solubility of nickel zirconium percentage. In general we can state that the addition and increase of zirconium percentage favored the formation of secondary phases that directly affected the transformation temperatures, microhardness and corrosion resistance. The transformation from phase B2 to phase B19 'occurs in a single step and temperatures M_i and A_i increase from 2°C to 48°C and from -20°C to 93°C for TiNi_{50} and $\text{TiNi}_{40}\text{Zr}_{10}$ alloys, respectively. The addition of zirconium caused the appearance of second phase particles in the matrix grain boundaries of the alloys with 5.10 and 15% zirconium and these phases have higher microhardness than the matrix phase. The corrosion resistance increased from $520.23\text{K}\Omega$ to $1007.30\text{K}\Omega$ and the microhardness of the 346HV matrix phase to 805HV for TiNi_{50} and $\text{TiNi}_{40}\text{Zr}_{10}$ alloys respectively.

Keywords: TiNiZr Alloys, Shape Memory, Corrosion, Microhardness

PUBLICAÇÕES

RAMOS, A. P.; CASTRO, W. B.; COSTA, J. D.; SANTANA, R. A. C. Influence of zirconium percentage on microhardness and corrosion resistance of $Ti_{50} Ni_{50-x} Zr_x$ Shape Memory Alloys. *Materials Research*, v.22. 2019.

RAMOS, A. P.; CASTRO, W. B. Produção e caracterização de ligas NiTiZr com efeito de memória de forma. In: 23^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBCIMAT 2018). Foz do Iguaçu (Brasil), 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transformações de fase e respectivas estruturas atômicas. Fonte: Alam <i>et al.</i> , 2007.....	21
Figura 2 - Representação esquemática do efeito de memória de forma para uma liga TiNi. Fonte: Guaraldo, 2012.....	22
Figura 3 - Efeito superelasticidade de LMF. Fonte: Pereira, 2011.....	23
Figura 4 - Modelos de estruturas cristalinas do Ti, hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado. Fonte: Callister, 2002.....	26
Figura 5 - Modelos de estruturas cristalinas do Zr, hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado. Fonte: Callister, 2002.....	27
Figura 6 - Modelos de estruturas cristalinas do Ni, posições dos átomos indicadas pelas localizações das esferas. Fonte: Callister, 2002.....	28
Figura 7 - Diagrama de fases binário que constituem o sistema TiNiZr. Fonte: Liu <i>et al.</i> , 2015.....	32
Figura 8 - Diagrama isotérmico da liga ternária TiNiZr. Fonte: Hsieh e Wu, 1998.....	33
Figura 9 - Microscopia da liga $Ti_{38}Ni_{47}Zr_{15}$ (a) homogeneizada a 900°C, (b) tratada em 950°C por 2hs e resfriada em nitrogênio líquido. Fonte: Hsieh e Wu, 1998a.	34
Figura 10 - Forma geométrica de cada elemento adquirido. Níquel (a), Titânio (b) e Zircônio (c). Fonte: Autor.....	38
Figura 11 - Fluxograma de todas as atividades desenvolvidas. Fonte: Autor.....	40
Figura 12 - Equipamento Discovery All da EDG Equipamentos. Fonte: Autor	41
Figura 13 - Aspectos da liga TiNiZr resultantes do processo de fundição em forno plasma. Botão (a), tarugo (b) e camada residual no cadinho (c). Fonte: Autor	42
Figura 14 - Disco da liga M cortado pelo processo de eletroerosão. Fonte: Autor	42
Figura 15 - Aspectos das Ligas N15 após corte por eletroerosão. Liga N15 fraturada sem obtenção de disco (a), Disco fraturado da liga N15 refundida (b). Fonte: Autor	43
Figura 16 - Difratômetro de Raios X e sistema de aquisição de dados. Fonte: Autor	44
Figura 17 - Modelo de curva obtida do DSC. Fonte: Autor.....	45
Figura 18 - Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC). Fonte: Autor.....	45
Figura 19 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Fonte: Autor	46
Figura 20 - Exemplo de disco embutido em resina acrílica. Fonte: Autor	46
Figura 21 - Politriz manual da marca Arotec. Fonte: Autor.....	47
Figura 22 - Modelo de espectro e composição obtidos por espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS). Fonte: Autor.....	48
Figura 23 - Equipamento de teste de dureza dinâmica DUH-211 / DUH-211S. Fonte: manual do DUH.....	48

Figura 24 - Exemplo de como realizar as medidas das indentações. Fonte: manual do DUH.....	49
Figura 25 - Gráfico das deformações elásticas de uma amostra após realizar teste no DUH. Fonte: Autor.....	50
Figura 26 - Gráfico das deformações plásticas de uma amostra após realizar teste de microdureza no DUH. Fonte: Autor.....	50
Figura 27 - Exemplo de célula eletroquímica de três eletrodos. Fonte: Teixeira, 2014.....	51
Figura 28 - Gaiola de Faraday utilizada nos ensaios de corrosão. Fonte: Autor.....	52
Figura 29 - Difrátogramas das ligas M, N2, N5, N10 e N15.....	53
Figura 30 - Curvas de DSC das ligas M, N2, N5, N10, N15.....	55
Figura 31 - Microscopias eletrônica de varredura das ligas M (a-b), N2 (c), N5 (d), N10(e) e N15 (f), respectivamente.....	58
Figura 32 - Indentações realizadas nas ligas M, N2, N5, N10 e N15. Matriz: M, segunda fase: S1.....	62
Figura 33: Valores de microdureza de cada fase (a), módulo de elasticidade de cada fase(b).....	63
Figura 34 - curvas comportamento do potencial de circuito aberto das ligas M, N2, N5 e N10.....	66
Figura 35 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear das ligas M, N2, N5 e N10.....	67
Figura 36 - Diagrama de Nyquist das ligas M, N2, N5 e N10.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais Algumas propriedades físicas e mecânicas do titânio.	25
Tabela 2 - Principais propriedades físicas e mecânicas do Zircônio.....	27
Tabela 3 - Principais propriedades físicas e mecânicas do Níquel.	28
Tabela 4 - Composição em peso atômico das ligas de TiNiZr.	39
Tabela 5 - Temperaturas de transformação das ligas.	56
Tabela 6 - Histerese térmica e entalpia das ligas.	57
Tabela 7 - Composição química das fases obtidas por EDS.	60
Tabela 8 - Valores de microdureza e módulo de elasticidade das ligas.	63
Tabela 9 - Resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica linear das ligas M, N2, N5 e N10.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al – Alumínio

at. - Atômico

Au - Ouro

C - Carbono

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Cúbica de Face Centrada

Co – Cobalto

Cr - Cromo

Cu – Cobre

DRX - Difração de Raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS – Espectroscopia de Raios x por Energia Dispersiva

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

E_{corr} – Potencial de Corrosão

EMF – Efeito de Memória de Forma

EMFR – Efeito de Memória de Forma Reversível

Fe – Ferro

Ga – Gálio

HC – Hexagonal Compacta

HV – Dureza Vickers

Hf – Háfnio

HTSMA - High-temperature shape memory alloy

ICDD – International Centre for Diffraction Data

LMF – Liga com Memória de Forma

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Mo – Molibidênio

Mn – Manganês

N – Nitrogênio

Ni – Níquel

Nb – Nióbio

O – Oxigênio

Pd – Paládio

Pt – Platina

PF – Ponto de Fusão

PSPP – Plasma SkullPush –Pull

PPL – Polarização Potenciodinâmica Linear

Sn - Estanho

T – Temperatura

Ti – Titânio

Zr – Zircônio

Zn – Zinco

V – Vanádio

Ta - Tântalo

LISTA DE SÍMBOLOS

- A_f – Temperatura Final da Transformação Austenita
 A_i – Temperatura Inicial da Transformação Austenita
 α - Fase alfa (Ti, Zr)Ni
 β - Fase beta (Ti, Zr)Ni
B19' - Fase martensita
B2 - Fase austenita
 ΔH - Variação de Entalpia
H - Histerese Térmica
 H_T – Histerese térmica
 J_{corr} – Corrente de corrosão
 λ - fase ternária TiNiZr
 M_f – Temperatura Final da Transformação Martensita
 M_i – Temperatura Inicial da Transformação Martensita
M - Liga TiNi
 η - Fase Ti_2Ni
N2 - Liga $Ti_{50}Ni_{48}Zr_2$
N5 - Liga $Ti_{50}Ni_{45}Zr_5$
N10 - Liga $Ti_{50}Ni_{40}Zr_{10}$
N12 - Liga $Ti_{50}Ni_{38}Zr_{12}$
N15 - Liga $Ti_{50}Ni_{35}Zr_{15}$
 θ - Ângulo Teta
 R_p – Resistência a Polarização
 $^{\circ}C$ - Temperatura em Graus Celsius
 Ω - Ohm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Efeito de memória de forma.....	19
2.1.1	Introdução.....	19
2.1.2	Transformação martensítica	19
2.1.3	Efeito de memória de forma simples.....	21
2.1.4	Efeito de memória de forma Reversível.....	22
2.1.5	Superelasticidade.....	23
2.2	Considerações sobre as Ligas de TiNiZr	24
2.2.1	Componentes da liga metálica em estudo.....	24
2.2.2	Ligas de TiNiZr	29
2.2.3	Ligas com memória de forma de alta temperatura (HTSMA)	29
2.2.4	Diagramas de fases do sistema TiNiZr	30
2.2.5	Fases secundárias do sistema TiNiZr.....	33
2.3	Processos de obtenção das ligas do sistema TiNiZr.....	35
2.3.1	Processo de fundição Plasma - Skull	35
2.4	Aplicações de ligas com memória de forma, sistema TiNiZr	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Materiais.....	38
3.1.1	Seleção das ligas	38
3.2	Metodologia.....	39
3.2.1	Preparação das cargas	40
3.2.2	Fusão das ligas TiNiZr pelo processo <i>Plasma Skull Push-Pull</i>	40
3.2.3	Corte das amostras	42
3.2.4	Caracterização	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Caracterização das ligas $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ ($X = 0, 2, 5, 10$ e 15)	53
4.1.1	Identificação das fases presentes nas ligas por meio de Difração de raios x. 53	
4.1.2	Determinação das temperaturas de transformação, histerese térmica e entalpias por análise Calorimétrica Exploratória Diferencial	54
4.1.3	Análise da morfologia e microestruturas por meio de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das Ligas ($Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$).....	57

4.1.4	Análise semi-quantitativa da composição química por meio da análise de Energia Dispersiva de Raios x - EDS das ligas ($Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$).....	60
4.1.5	Determinação do módulo de elasticidade e microdureza das ligas ($Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$) pelo ensaio de microdureza Vickres.....	61
4.1.6	Resistência a corrosão das ligas ($Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$)	65
5	CONCLUSÃO	70
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da tecnologia a busca por produzir e desenvolver novos materiais com memória de forma se tornou constante (Hsieh e Wu, 1998a; Hsieh *et al.*, 2013; Humbeeck, 2012; Chen *et al.*, 2007). Em virtude de possuírem propriedades funcionais particulares as ligas que apresentam o efeito de memória de forma (EMF) e a superelasticidade (SE), são utilizadas em muitas áreas da ciência e tecnologia e seu campo de aplicações tem aumentado. As aplicações mais importantes são na engenharia elétrica, civil e mecânica, tecnologia aeroespacial, automobilística, medicina e robótica (Machado e Savi, 2003; Jha *et al.*, 2010, Yamauchi *et al.*, 2011, Rao, Srinivasa e Reddy, 2015).

Embora uma grande variedade de ligas possa manifestar este efeito de memória de forma, só têm interesse comercial as ligas em que é possível obter uma quantidade significativa de recuperação da deformação ou os casos em que é gerada uma força durante a mudança de forma que possa ter aplicação prática e ainda apresentem a estabilidade do fenômeno. Exemplos de ligas que apresentam essas características são as ligas à base de NiTi e as que são à base de cobre, tais como: CuAlZn e CuAlNi (Otsuka e Ren, 1999; Lojen *et al.*, 2005; Rao, Srinivasa e Reddy, 2015).

Novos desafios nos setores automotivo, aeroespacial, de transporte e de exploração de energia vêm exigindo maior eficiência operacional de componentes mecânicos, em temperaturas superiores a 100°C, como atuadores de alta temperatura ou componentes superelásticos em que as ligas com memória de forma (LMF) binárias de NiTi não são adequados para uso. Neste contexto surgem as ligas de memória de forma de alta temperatura (HTSMA - High Temperature Shape Memory Alloys).

As ligas com memória de forma de alta temperatura são aquelas que possuem temperaturas de transformação martensíticas inicial acima de 100°C (Ma *et al.*, 2010). No entanto, devido à falta de padrões de qualidade mínimos para estabilidade, ductilidade, comportamento funcional e confiabilidade, nenhuma aplicação bem-sucedida foi realizado até o momento. Pesquisas sobre ligas de memória de forma de alta temperatura (HTSMA) são, no entanto, um tópico importante não só por razões científicas, mas também devido à atração do mercado.

Essas ligas podem substituir conjuntos de componentes múltiplos fornecendo componentes de peça única, adaptativos, leves e multifuncionais que podem ser empregados com segurança em altas temperaturas (Humbreeck, 1999; Ma, Karaman e Noebe, 2010).

Fazem parte desse conjunto de ligas de altas temperaturas as ligas do sistema NiTiX, onde as opções para o terceiro elemento são Pt, Pd e Au (Sivokha e Khachin, 1986; Wu e Wayman, 1987). Entretanto, o elevado custo destes elementos limita suas aplicações, por esse motivo tem-se buscado outros metais que possam ter contribuições semelhantes a estes. Dentre eles, o Zr e o Hf são de menor custo e poderão substituir o Ti nestas ligas (Wu e Hsieh, 2000).

A introdução de Zircônio vem acrescentar benefícios como: aumento da temperatura inicial da martensita (Inoue *et al.*, 2009), a possibilidade de aplicação em temperaturas elevadas ($T > 200^{\circ}\text{C}$), redução de peso em cerca de 20% se comparado ao seu concorrente Hf (tendo a liga a mesma estequiometria) e melhora da resistência a corrosão, pois a introdução de zircônio nestas ligas favorece a formação de óxidos de zircônio que são mais compactos que os óxidos de titânio gerando uma camada protetora mais estável (Evirgen, 2014; Khan *et al.*, 2017).

As ligas TiNiZr ricas em Ti, com Zr ($\leq 25\%$) exibem transformação martensítica e sua temperatura de transformação pode variar dependendo da quantidade de Zr adicionada. Embora uma quantidade suficiente de trabalho tenha sido conduzida relacionada a ligas de NiTi substituídas com Zr (5-25 %at.) (Hsieh e Wu, 1998; Chen *et al.*, 2007; Hsieh *et al.*, 2013; Khan *et al.*, 2017; Yi, *et al.*, 2018), há sempre espaço para novas pesquisas, pois a influência da quantidade de Zr ainda não está bem esclarecida nas ligas devido a formação de fases secundárias (Hsieh *et al.*, 2013; Evirgen *et al.*, 2016).

Até o presente momento não há registros (ao conhecimento do autor) na literatura de ligas TiNiZr com porcentagens menores que 5% de Zircônio e a grande maioria dos trabalhos publicados são com ligas onde a substituição é feita do Ti pelo Zr, poucos trabalhos foram realizados substituindo o Ni por Zr. Assim, muitas características críticas ainda permanecem desconhecidas, sendo necessárias investigações adicionais nas microestruturas e seu efeito subsequente nas características de transformação e nas respostas de memória de forma.

Um estudo envolvendo a substituição do Ni pelo Zr e a análise de seu impacto sobre a microestrutura, sobre o efeito de memória de forma, sobre as temperaturas de transformação, resistência à corrosão e propriedades mecânicas ainda requer muitos esclarecimentos. Tal abordagem experimental é crucial para o desenvolvimento de novas composições ternárias de ligas e para o controle cuidadoso da microestrutura para obter as propriedades desejadas.

Assim, este trabalho visou obter ligas com memória de forma $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ pelo processo *Plasma Skull Push-Pull*, com percentuais variados de Zr ($x = 0, 2, 5, 10$ e 15). Por meio desta pesquisa buscou-se avaliar mais profundamente a influência da substituição do Ni por Zr e a interferência do percentual de zircônio nas temperaturas de transformação, microestrutura, microdureza e resistência a corrosão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Efeito de memória de forma

2.1.1 Introdução

A primeira observação da ocorrência de uma reversibilidade da transformação martensítica foi por volta de 1930. Em 1938, Greninger e Mooradian identificaram a formação de uma fase martensítica em ligas de cobre e zinco (Cu-Zn). A compreensão desse comportamento termoplástico foi detalhada por Kurdjumov e Khandros, em 1949, e também por Chang e Read, em 1951. Em ligas de Ni-Ti (nitinol) o efeito de memória de forma foi observado somente em 1962 (Otsuka e Wayman, 1998). Contudo, somente após 10 anos surgiram no mercado uma grande variedade de produtos comerciais e o estudo do efeito de memória de forma (EMF) foi intensificado.

Ligas com memória de forma podem apresentar dois fenômenos fundamentais: o efeito de memória de forma (simples ou duplo) e a superelasticidade, ambos ocorrem devido a transformação de fase do tipo martensítica termoplástica.

2.1.2 Transformação martensítica

O fenômeno efeito de memória de forma (EMF) e a superelasticidade (SE) em ligas metálicas está relacionado à uma transformação do tipo martensítica termoelástica. Essa transformação ocorre envolvendo duas fases: uma estável em temperaturas mais baixas, conhecida como martensita e outra estável em temperaturas mais altas, conhecida como austenita.

A transformação martensítica é adifusional, sendo assim, a martensita tem exatamente a mesma composição que sua fase matriz, a austenita (Pereira e Almeida, 2004). Essa transformação de fase ocorre devido ao movimento cooperativo e quase simultâneo de átomos da fase matriz por mecanismo de cisalhamento, mantendo uma correspondência de rede entre os reticulados da fase

matriz e produto, ou seja, não há difusão atômica e por isso as fases matriz e produto tem a mesma composição química. A transformação reversa, de martensita em austenita, é desencadeada pelo aquecimento da martensita à temperaturas superiores a temperatura austenítica inicial (Naganuma *et al.*, 1998; Laurentis, 2002).

A fase martensita em LMF pode ocorrer na forma de estrutura cristalina monoclinica (B19'), ortorrômbica (B19) ou romboédrica (fase R), a variação ocorre devido, principalmente, a modificações na composição da liga. A fase austenítica tipicamente aparece na forma cúbica de corpo centrado (B2).

2.1.2.1 Temperaturas características da transformação martensítica em LMF

A formação da fase martensítica pode ser provocada tanto pelo resfriamento quanto pela aplicação de tensões mecânicas à uma temperatura adequada (Souza 2007).

Por meio do resfriamento, quando não há tensão aplicada, são definidas duas temperaturas características para todas as LMF:

- A temperatura inicial de formação da martensita (M_i);
- A temperatura final de transformação martensita (M_f), 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 temperatura na qual a transformação da martensita em austenita começa a ocorrer (A_i);
- A temperatura na qual toda a martensita já foi revertida em austenita (A_f).

A norma ASTM F2004-05R10 discute os detalhes para medir essas temperaturas de transformação utilizando um equipamento de DSC a partir do qual é possível detectar tanto a transformação martensita direta, que é exotérmica (acompanhada por liberação de calor), quanto a transformação inversa, que é endotérmica (acompanhada por absorção de calor).

Na Fig. 1 estão representadas as mudanças de fase. Partindo de uma fase 100% austenítica (ponto E, onde $T \geq A_f$) e resfriando progressivamente a liga (ponto G, onde $T = M_i$), a porcentagem de martensita começa a aumentar até se tornar a fase dominante, 100% (ponto C, onde $T \leq A_i$). O processo pode ser revertido reaquecendo a liga.

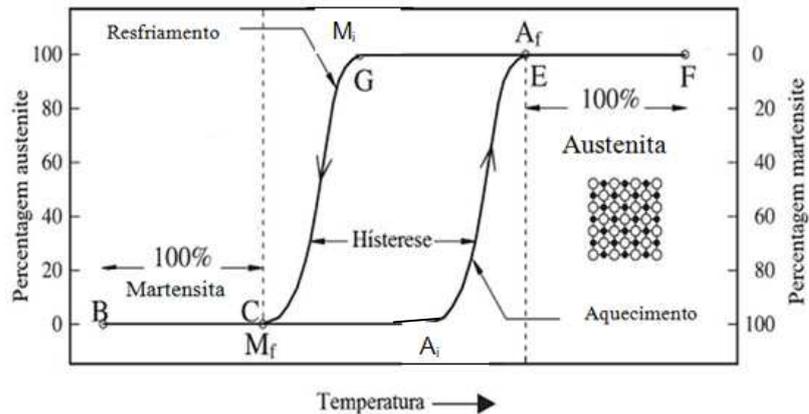


Figura 1 - Transformações de fase e respectivas estruturas atômicas. Fonte: Alam *et al.*,2007.

2.1.3 Efeito de memória de forma simples

O efeito de memória de forma simples está ligado diretamente à transformação de fase martensítica termoelástica para a fase austenítica, que ocorre no material mediante a variação de temperatura. As ligas que apresentam esse fenômeno possuem a capacidade de recuperarem uma deformação “aparentemente plástica” por meio de um aquecimento simples acima de uma temperatura crítica (Otsuka e Wayman, 1998). A deformação é induzida no material, quando este está na fase martensítica, abaixo da temperatura crítica de martensita final M_f , em que a liga é extremamente maleável, e recuperada com um aquecimento acima da temperatura crítica de austenita inicial A_i em que o material inicia a mudança para a fase austenita.

Na Fig. 2 é representado um esquema do efeito de memória de forma simples. Inicialmente o material está em uma temperatura inferior a M_f (ponto B) e uma força é aplicada ocasionando uma deformação (ponto C). Ao ser liberada a força, parte de sua deformação é recuperada (ponto D), ficando uma deformação

residual, semelhante a uma deformação plástica; com um aquecimento acima da temperatura A_f ocorre a transformação de martensita para austenita (ponto A) e recupera a deformação. Ao se resfriar a liga para temperaturas abaixo da temperatura M_f , nenhuma deformação ocorre e a liga terá retornado ao seu estado martensítico original (ponto B) concluindo o ciclo.

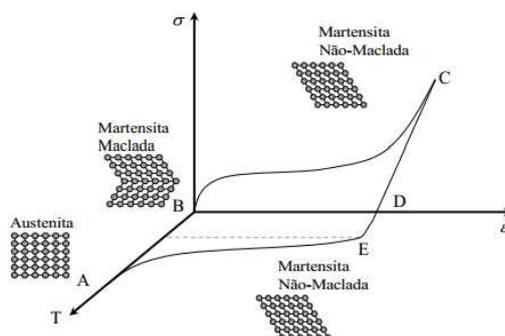


Figura 2 - Representação esquemática do efeito de memória de forma para uma liga TiNi.
Fonte: Guaraldo, 2012.

2.1.4 Efeito de memória de forma Reversível

O efeito memória de forma duplo, também conhecido como efeito memória de forma reversível (EMFR), pode ser definido como o fenômeno que ocorre mediante uma mudança espontânea na forma da LMF, tanto na transformação da fase martensita para austenita quanto da austenita para martensita, sem que seja necessária a aplicação de forças para deformar, ou seja, depende apenas da temperatura.

Uma maneira de introduzir esse fenômeno no material é mediante um “treinamento” no material. Este treinamento é baseado em processos de ciclos termomecânicos e tem a característica fundamental de introduzir defeitos irreversíveis na fase austenítica, os quais permanecem no aquecimento e controlam o crescimento da variante de martensita quando o material é resfriado novamente. Outra maneira é mediante a aplicação de tensão (deformação) na LMF acima da temperatura de transformação martensita M_i , induzindo uma variante de martensita seguida de estabilização com a retirada da carga, conduzindo a uma

retransformação para a fase matriz (austenita) estável a alta temperatura (Queiroga, 2006).

2.1.5 Superelasticidade

Além do efeito de memória de forma as LMF podem apresentar o fenômeno chamado de superelasticidade, esquematizado na Fig. 3. As deformações reversíveis são possibilitadas através da transformação martensítica, a qual, neste caso, não é causada por resfriamento, mas por um aumento no nível de tensionamento do material, quando este estiver acima da temperatura A_f . Um carregamento suficientemente elevado induz a transformação da austenita em martensita, onde apenas crescerão as variantes da martensita de orientação favorável à direção do carregamento. Mediante a retirada da carga, a transformação reversa ocorre e a deformação desaparece (Souza, 2007).

Em resumo, esse fenômeno ocorre quando a liga é aquecida acima da temperatura A_f e com aplicação de tensões surge a fase martensítica induzida. Quando a tensão é retirada, há a reversão da martensita para a austenita e o material volta a sua forma anterior (Sashihara *et al.*, 2006).



Figura 3 - Efeito superelasticidade de LMF. Fonte: Pereira, 2011.

Lojen *et al.* (2005) comentam que alguns autores consideram a deformação pseudoelástica associada à transformação austenita-martensita provocada por tensão como superelasticidade e como pseudoelasticidade toda deformação aparentemente elástica, que desaparece mediante o descarregamento. Portanto, o

termo pseudoelasticidade abrangeria a superelasticidade assim como o comportamento tipo borracha.

As transformações de fase observadas em uma LMF no seu estado superelástico resultam em uma histerese na resposta de carga e descarga, que ocorre devido a deformação da martensita não-maclada de acordo com suas 24 variantes (Graesser, Cozzarelli, 1991). Todas as variantes se transformam de volta para uma única fase austenítica sobre transformação inversa.

Os materiais Superelásticos (SE) utilizam uma parcela da energia dissipada para realizar o ciclo superelástico. Desta forma, quanto maior a histerese de tensão apresentada maior será a energia dissipada em cada ciclo realizado. Essa característica potencializa algumas LMF em seu estado superelástico a serem utilizadas para o controle de vibrações por meio de dispositivos sísmicos (Xia, Sun, 2015)

2.2 Considerações sobre as Ligas de TiNiZr

2.2.1 Componentes da liga metálica em estudo

Os metais são materiais formados por grande número de elétrons livres o que lhe confere algumas propriedades, como boa condutividade elétrica e térmica. São materiais que possuem uma estrutura cristalina onde os átomos estão dispostos de maneira ordenada. Muitos deles apresentam boa resistência mecânica e são deformáveis, o que é responsável pelo seu uso em diversas aplicações (Callister, 2002; Smith e Hashemi, 2012).

Alguns metais são encontrados no estado chamado nativo, ou seja, na forma praticamente pura, ex.: ouro, platina, prata e o mercúrio. Outros, na maioria das vezes são encontrados na forma combinada com outros elementos metálicos ou óxidos, hidróxidos, sulfetos, chamados assim de "minerais" (Chiaverini, 1986a).

Os metais em sua forma pura ou em ligas são usados em vários ramos da indústria, incluindo-se aeroespacial, biomédica, eletrônica e construção civil. Ainda assim, as ligas existentes podem ser aperfeiçoadas por meio de aprimoramento de sua composição química e por técnicas de processamento (Smith e Hashemi, 2012).

O TITÂNIO - trata-se de um metal de transição leve, cor branca e aparência prateada, que apresenta alta resistência mecânica, elevada razão resistência/peso e excelente resistência à corrosão, porém apresenta limitada resistência a oxidação ao ar em temperaturas superiores a cerca de 650°C (Newell, 2010; Walker e Tarn, 1991; Chiaverini, 1986b). Na Tab. 1 constam algumas informações sobre propriedades do titânio.

Tabela 1 – Principais Algumas propriedades físicas e mecânicas do titânio.

Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/Cm ³)	Raio atômico (nm)	Eletronegatividade	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de resistência (MPa)
1668	4,51	0,145	1,5	107	520

Fonte: Nunes e Kreischer, 2010.

As utilizações do titânio e suas ligas vem sendo ampliadas, exatamente em face da combinação de alta resistência mecânica, baixa densidade e excelente resistência à corrosão. Na indústria aeronáutica e aeroespacial, as principais aplicações são devidas à elevada relação resistência mecânica/peso (Newell, 2010; Silva e Mei, 2010).

O titânio é um elemento alotrópico, ou seja, existe em mais de uma forma cristalográfica. Em temperatura ambiente, ele possui uma estrutura com a forma hexagonal compacta (HC), chamada de fase alfa (α), a qual passa por uma transformação cristalina em torno de 882°C, mudando para a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), chamada fase beta (β), que se torna estável até o ponto de fusão do metal à 1668°C, conforme ilustrado na Fig. 4 (Walker e Tarn, 1991; Silva e Mei, 2010).

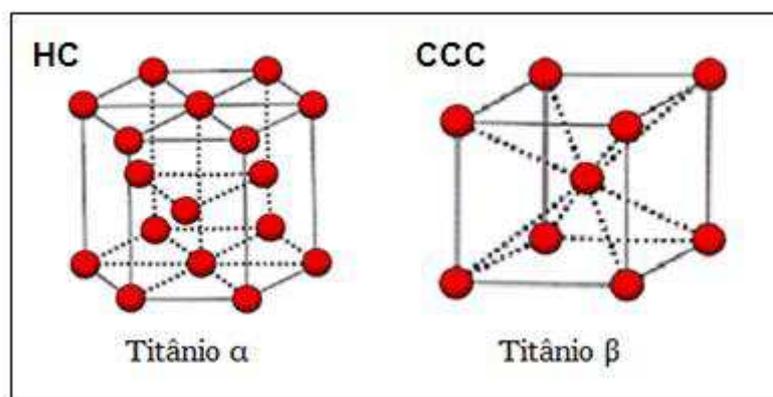


Figura 4 - Modelos de estruturas cristalinas do Ti, hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado. Fonte: Callister, 2002.

Alguns elementos de liga atuam como estabilizadores da fase α , são chamados de elementos alfa-gênicos, são eles: Al, Ga, Sn, O, N, C. Estes elementos aumentam a temperatura de transformação alotrópica. Da mesma forma existem elementos estabilizadores da fase β , são os chamados beta-gênicos, são eles: Mo, V, Nb, Ta, Fe, Cu, Ni, Pd, Co, Mn, Zr. Estes elementos reduzem a temperatura de transformação alotrópica. Esses elementos estabilizadores podem ser adicionados de acordo com as propriedades que se desejam obter. As ligas α apresentam boa resistência mecânica e tenacidade, mas possuem pouca conformabilidade devido à estrutura cristalina da fase α (HC). As ligas β possuem boa conformabilidade, boa resistência à fadiga a frio e a quente, porém apresentam grande vulnerabilidade à contaminação pela atmosfera. As ligas $\alpha + \beta$ apresentam uma combinação das características das duas fases, apresentam boa conformabilidade, boa resistência à fadiga à frio, mas são frágeis em altas temperaturas. Estas ligas também são tratáveis termicamente ao contrário das ligas α (Bresciani Filho, 1997; Nunes e Kreischer, 2010; Silva e Mei, 2010).

O ZIRCÔNIO - é duro, de cor branca acinzentada brilhante e muito resistente. Trata-se de um metal de transição. Em temperatura ambiente encontra-se no estado sólido (Craig e Anderson, 2002). Na Tab. 2 constam algumas informações sobre propriedades físicas e mecânicas do Zircônio.

Tabela 2 - Principais propriedades físicas e mecânicas do Zircônio.

Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/Cm ³)	Raio atômico (nm)	Eletronegatividade	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de resistência (MPa)
1852	6,51	0,159	1,4	68	330

Fonte: Newell, 2010; Walker e Tarn, 1991.

O zircônio é um elemento relativamente abundante na crosta terrestre. O metal puro ou suas ligas são dúcteis e possuem características mecânicas que são comparáveis àquelas das ligas de titânio. Em termos de custos, essas ligas são com frequência escolhidas para trocadores de calor, vasos reatores e sistemas de tubulações para indústria química e nuclear. Sua estrutura cristalina é a hexagonal compacta (HC), fase alfa (α) até temperatura de 865° C, e cúbica de corpo centrado (CCC) em temperaturas superiores a 865° C, conforme ilustrado na Fig. 5 (Callister, 2002; Walker e Tarn, 1991; Silva e Mei, 2010).

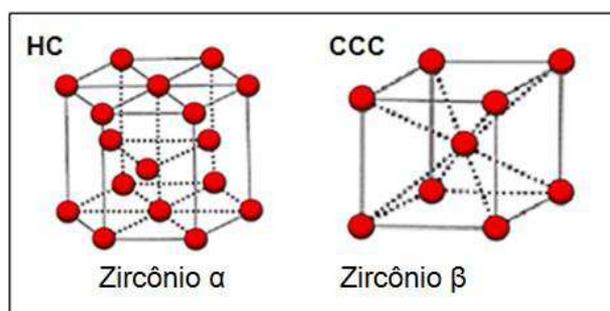


Figura 5 - Modelos de estruturas cristalinas do Zr, hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado. Fonte: Callister, 2002.

O zircônio é considerado um elemento neutro quando adicionado em solução sólida com o titânio, pois possui uma transformação alotrópica com uma temperatura de transição de fase semelhante. O elemento possui grande solubilidade em ambas as fases cristalinas do titânio, podendo formar ligas em várias proporções, além de aumentar a resistência mecânica e de corrosão (Ho, *et al.*, 2009).

O NÍQUEL - é um elemento que apresenta cor branca acinzentada. Possui excelente resistência a corrosão, é maleável, podendo ser facilmente trabalhado, inclusive por deformação a frio, o que melhora sua resistência. O níquel e suas ligas são altamente resistentes a corrosão em meio a muitos ambientes, especialmente

os alcalinos. É frequentemente usado como revestimento protetor em alguns metais (Chiaverini, 1986b; Callister, 2002). Na Tab. 3 constam mais algumas informações importantes sobre o níquel.

Tabela 3 - Principais propriedades físicas e mecânicas do Níquel.

Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/Cm ³)	Raio atômico (nm)	Eletronegatividade	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de resistência (MPa)
1453	8,90	0,125	1,8	207	317

Fonte: Chiaverini, 1986b; Callister, 2002; Walker e Tarn, 1991.

As propriedades de alguns materiais estão diretamente relacionadas as suas estruturas cristalinas. O níquel e suas ligas possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC), conforme ilustrado na Fig. 6. Essa estrutura possui grande número de sistemas de deslizamentos e por isso esse metal é dúctil, pois a deformação plástica é normalmente possível ao longo dos vários sistemas. O níquel também é muito utilizado como elemento de liga para acrescentar boas propriedades as ligas. Quer utilizado como elemento único de revestimento, quer empregado como elemento básico de uma liga, dispensa totalmente a necessidade de tratamento superficial de proteção (Callister, 2002; Bresciani Filho, 1997; Silva e Mei, 2010).

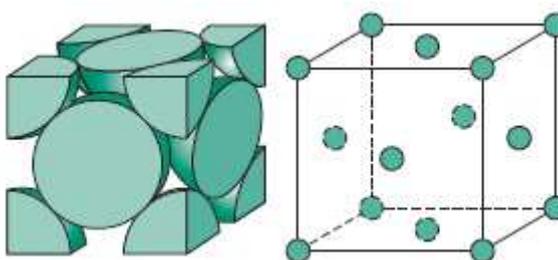


Figura 6 - Modelos de estruturas cristalinas do Ni, posições dos átomos indicadas pelas localizações das esferas. Fonte: Callister, 2002.

O conhecimento dessas características dos metais auxilia muito no momento de escolha de quais elementos escolherem para formar uma liga com as propriedades desejadas. Escolhido os metais procuram-se os diagramas de equilíbrios para ter mais informações sobre as fases presentes e outras informações importantes para o momento da fusão da liga.

2.2.2 Ligas de TiNiZr

Embora as ligas de TiNi sejam as mais utilizadas, para atender necessidades específicas, nos mais variados campos de aplicação, algumas ligas ternárias à base de TiNi ainda precisam ser mais estudadas e desenvolvidas. A adição de um terceiro elemento para substituir Ni e/ou Ti tem um efeito substancial sobre o comportamento de sua transformação de fase. A temperatura M_i diminui com a substituição de Ni por Cr, V, Fe, Mn e Co (Kolomystev, 1994), mas aumenta notavelmente após a substituição de Ni por Au, Pd e Pt em quantidades não inferiores a 15-20% (Lindqvist e Wayman, 1990). No entanto, as aplicações destas ligas estão limitadas para utilizações em temperaturas inferiores a 100°C. Por esta razão, LMF com alta temperatura precisam ser investigadas. Entre elas, as candidatas mais significativas são as ligas TiNiZr e TiNiHf, onde o Zr ou Hf são usados para substituir o Ti nestas ligas (Dalle *et al.*, 2002; Wu e Hsieh, 2000).

As ligas de TiNiZr se enquadram no grupo em que as temperaturas de transformação estão na faixa de 100-400°C (Ma, *et al.*, 2010) e são vistas como as mais promissoras, pois mantém muitos dos aspectos positivos do sistema binário Ni-Ti, como boa recuperação de forma, um significativo aumento da temperatura de transformação da martensita e austenita, que pode ser controlado com o teor de Zr além de ter um custo mais acessível (Hsieh e Wu, 1998a; McCluskey e Vlassak, 2010; Evirgen *et al.*, 2014). Atualmente há muitas especulações das possíveis aplicações para essas ligas, no entanto, ainda há muitos questionamentos quanto a seu comportamento e características.

2.2.3 Ligas com memória de forma de alta temperatura (HTSMA)

As ligas com memória de forma (LMF) são ligas metálicas que apresentam a capacidade de recuperar a sua forma original após sofrer uma deformação “pseudoplástica”, ou desenvolver consideráveis forças de restituição ao se restringir a recuperação de sua forma original, após a imposição de um campo de temperatura e/ou de tensões, mediante transformações de fase induzidas no material (Lagoudas, 2008).

Muitas ligas apresentam esse efeito, mas apenas as que apresentam uma recuperação da deformação significativa ou quando é gerada uma força

significativamente importante durante a mudança de forma é que tem interesse comercial. Atualmente, as ligas TiNi são as que melhor preenchem esses requisitos, seguidas de algumas ligas à base de cobre, como CuZnAl e a CuAlNi (Stoeckel, 1989; Sathish, Mallik e Raju, 2014). Essas ligas estão limitadas a aplicações em temperaturas inferiores a 100°C, assim surgiram novas pesquisas com ligas que pudessem ser aplicadas em temperaturas superiores, dentre as várias opções as ligas do sistema TiNiZr (Evirgen *et al.*, 2014).

As ligas com memória de forma de alta temperatura são aquelas que possuem temperaturas estáveis de transformação martensítica acima de 100°C. Existe uma ampla gama desses materiais e pode ser categorizado em três grupos com base nas suas temperaturas de transformação martensítica: grupo I, temperaturas de transformação na faixa de 100-400°C; grupo II, na faixa de 400-700°C; e grupo III, acima 700°C. Além das altas temperaturas de transformação, as ligas potenciais de memória de forma de alta temperatura também devem exibir níveis aceitáveis de deformação de transformação recuperável, estabilidade a longo prazo, resistência à deformação plástica e fluência e resistência ambiental adequada. Esses critérios tornam-se cada vez mais difíceis de satisfazer à medida que suas temperaturas operacionais aumentam, devido ao maior envolvimento de mecanismos ativados termicamente nas suas respostas termomecânicas. Além disso, uma fraca capacidade de trabalho, devido à estrutura intermetálica ordenada de muitos sistemas HTSMA, e altos custos de materiais, apresentam problemas adicionais para a comercialização de HTSMAs (Ma *et al.*, 2010; Evirgen *et al.*, 2013).

2.2.4 Diagramas de fases do sistema TiNiZr

A análise da miscibilidade de elementos químicos nos metais pode ser feita tendo como base os diagramas de equilíbrio de fases. Nestes estão representadas as composições químicas e temperaturas onde ocorrem equilíbrios termodinâmicos entre os diferentes elementos e compostos químicos presentes na estrutura. Na análise do diagrama de fase pode-se estudar a forte correlação entre microestrutura e algumas propriedades e, ainda, obter-se informação sobre fusão, solidificação, cristalização e outros fenômenos (Otsuka e Ren, 2005).

Na década de 50 do século passado, o metalurgista inglês Hume-Rothery e colaboradores propuseram regras empíricas para se prever

a existência *de* solubilidade em soluções sólidas metálicas. Para que esta condição exista entre dois elementos metálicos, Hume-Rothery sugeriu as seguintes condições:

1. Tamanho atômico: Quanto maior for a diferença entre os tamanhos dos átomos do soluto e do solvente, menor é a faixa de soluções. Se os raios diferem mais de 15%, a solubilidade é parcial. Em outras palavras, o raio do átomo de soluto deve ser menor do que 0,59 do raio do átomo do solvente.
2. Estrutura cristalina: o tipo de estrutura cristalina deve ser o mesmo.
3. Valência química: Para ocorrer extensa faixa de solubilidade, as valências dos dois elementos não devem diferir de mais de uma unidade.
4. Eletronegatividade: as eletronegatividades devem ser quase iguais; quanto mais eletropositivo for um componente e mais eletronegativo o outro, maior será a tendência à formação de compostos entre eles e menor será a solubilidade.

Na Fig. 4 é possível observar que a fase α (alfa) do Titânio tem estrutura do tipo (CCC). Esta fase exerce papel essencial na transformação martensítica e nos efeitos associados à memória de forma e pode ser obtida por resfriamento rápido ou lento até a temperatura ambiente.

De acordo com a Fig. 7, no diagrama NiTi a composição da liga que apresenta o EMF está situada numa região praticamente equiatômica, sendo identificada a uma temperatura máxima de 1310°C e mínima de 500°C. O limite de solubilidade dessa fase (NiTi) no lado rico em titânio é próximo de Ni₅₀ (%at.), enquanto que no lado rico em níquel a solubilidade diminui rapidamente com a diminuição da temperatura e atinge o limite máximo em Ni₅₈ (%at.) a 1118°C, tornando-se insignificante em aproximadamente 500°C (Otsuka e Ren, 2005).

Na Fig. 7 estão apresentados três sistemas binários NiZr, NiTi e TiZr adotados por Liu *et al.*, (2015). O sistema binário NiZr consiste de oito fases intermediárias, Ni₅Zr, Ni₇Zr₂, Ni₃Zr, Ni₂₁Zr₈, Ni₁₀Zr₇, Ni₁₁Zr₉, NiZr e NiZr₂. O binário de NiTi que apresenta três fases intermetálicas: Ti₂Ni, TiNi e TiNi₃. O sistema binário de TiZr que é um sistema isomorfo, ou seja, o diagrama é formado por uma região de uma única fase líquida, uma região de duas fases (líquido L + sólido) e uma região de uma única fase sólida.

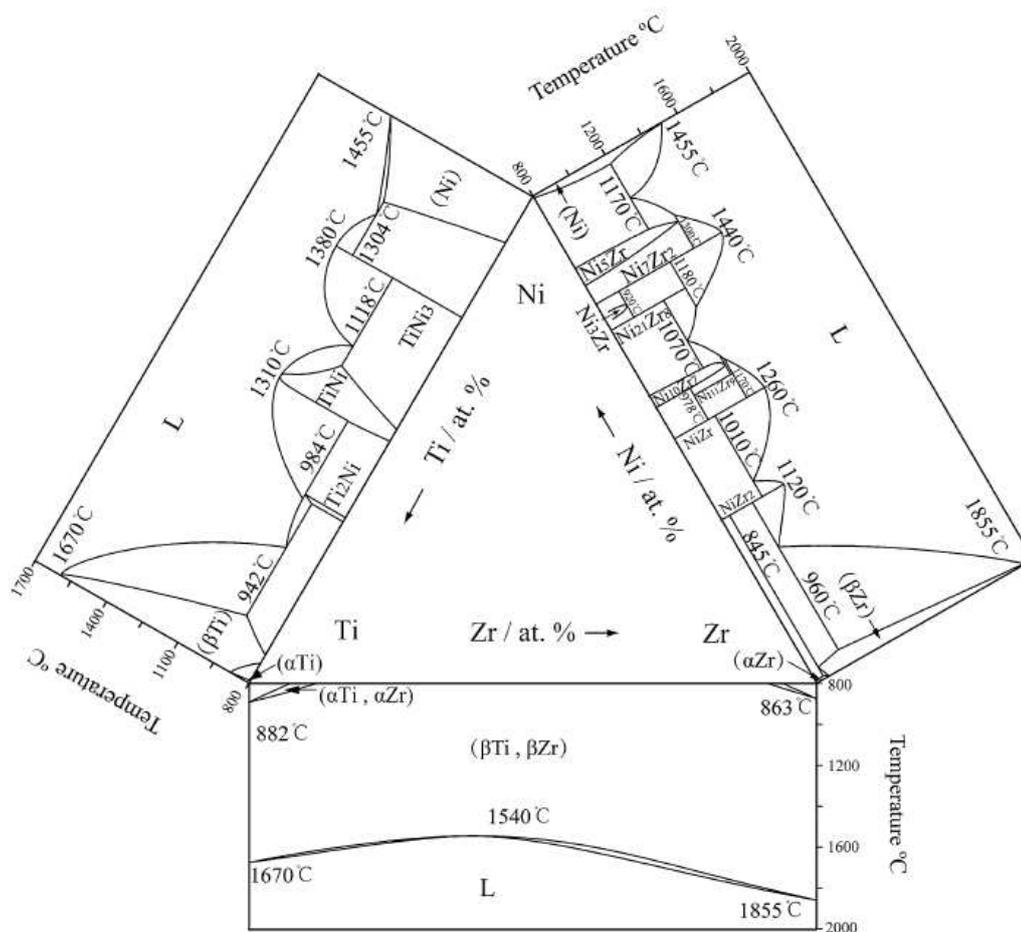


Figura 7 - Diagrama de fases binário que constituem o sistema TiNiZr. Fonte: Liu et al., 2015.

Nas ligas NiTi rica em Ti sempre há a presença da fase Ti_2Ni . Uma fração relativamente grande dessa fase afeta negativamente a resistência mecânica da liga. Quando se estuda ligas ricas em Ni observa-se que formam-se partículas de Ni_4Ti_3 metastáveis que tem um forte efeito nas temperaturas de transformação, bem como nas características de memória de forma, histerese térmica e propriedades mecânica (Kim *et al.*, 2011). Essas fases também podem aparecer nas ligas ternárias TiNiZr, porém a influência do Zr ainda não está bem esclarecida. Além disso, outras fases podem aparecer nessas ligas ternárias, conforme pode ser visto no diagrama da Fig. 8, estudado por Hsieh e Wu em 1998. A presença dessas fases está diretamente relacionado com a composição, podendo aparecer fases η (Ti_2Ni), δ_1 ($TiNi$), λ_1 ($TiNiZr$), α , β , $(Ti, Zr)Ni$, e $(Ti, Zr)_2Ni$.

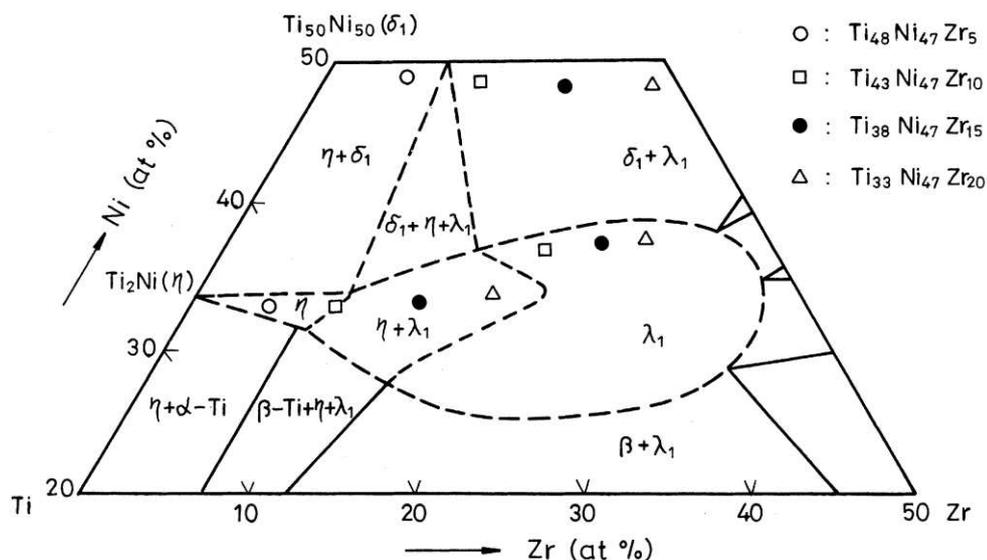


Figura 8 - Diagrama isotérmico da liga ternária TiNiZr. Fonte: Hsieh e Wu, 1998.

2.2.5 Fases secundárias do sistema TiNiZr

Agora será exposto um breve histórico de alguns estudos com ligas ternárias TiNiZr. Os autores Hsieh e Wu (1998a; 2000) estudaram as seguintes composições $Ti_{50.5-x}Ni_{49.5}Zr_x$ ($x = 5-25$) e $Ti_{51.5-x}Ni_{48.5}Zr_x$ ($x = 5-25$). Todas as análises foram feitas após tratamento térmico de homogeneização de $950^{\circ}C$ por 72hs mais $900^{\circ}C$ por 2 hs além de outros tratamentos térmicos. Foi observada a formação das fases B2 e B19' com picos de temperaturas variando de $50^{\circ}C$ até $450^{\circ}C$ de acordo com o aumento da porcentagem de Zr. Identificaram como matriz a fase (Ti,Zr)Ni e segunda fase (Ti,Zr)₂Ni para ligas com $Zr \leq 10\%$ e fase ternária, chamada de λ_1 , para $Zr \leq 15\%$. Foi analisado o efeito de ciclos térmicos nas ligas e verificou-se que quando o número de ciclos térmicos aumentou, a temperatura de transformação martensítica diminuiu e a dureza aumentou. Segundo o autor o aumento da dureza pode está relacionado ao aumento de discordâncias. Estes mesmos autores (1998b) analisaram a liga $Ti_{53-x}Ni_{47}Zr_x$ ($x = 5-20$) sob o efeito de vários tratamentos térmicos e observou-se a mudança que ocorre nas fases. Foram identificadas as seguintes fases na Fig. 9: matriz cor cinza (Ti, Zr)Ni, segunda fase de cor preta (Ti,Zr)₂Ni e uma fase mais clara no contorno da matriz sendo a fase ternária TiNiZr (λ_1). Na Fig. 9a a liga passou por um tratamento de homogeneização em $900^{\circ}C$, na Fig. 9b além de passar pela homogeneização a liga passou por um tratamento em $950^{\circ}C$ por 2hs e foi resfriado em nitrogênio. Observou-se que houve um aumento do

tamanho de grão da fase matriz (Ti,Zr)Ni, a morfologia da segunda fase (Ti,Zr)₂Ni permaneceu inalterada e as partículas de cores mais claras se espalham ao longo do limite de grão da fase matriz devido sua transformação em fase líquida.

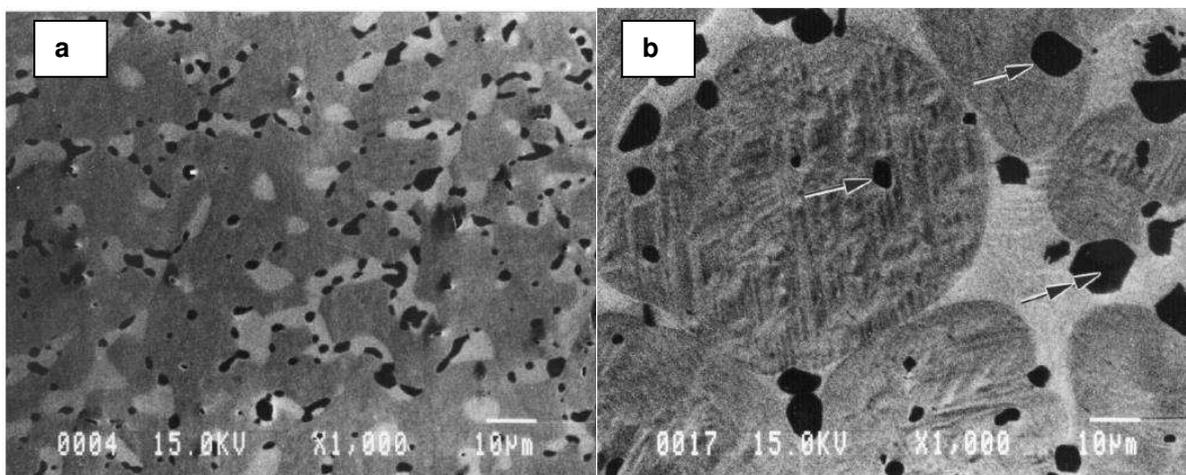


Figura 9 - Microscopia da liga Ti₃₈Ni₄₇Zr₁₅ (a) homogeneizada a 900°C, (b) tratada em 950°C por 2hs e resfriada em nitrogênio líquido. Fonte: Hsieh e Wu, 1998a.

Guiose *et al.* (2014) analisou sistema TiNiZr a 800°C e as fases de equilíbrio. Dentre as mais variadas composições estudadas foi observado a presença das fases NiTi₂, NiTi, β (Ti,Zr) e (Ti,Zr)₂Ni.

Evirgen *et al.* (2016) estudou a liga Ti_{34.7}Ni_{50.3}Zr₁₅ e analisou a influência de precipitados nas características do efeito de memória de forma. Nenhuma fase secundária foi visível, exceto partículas brancas distribuídas de forma heterogênea (o tamanho ≤ 3µm), que foram identificados como sendo carboneto de zircônio via EDS. Evirgen (2016) realizou vários tratamentos térmicos e identificou que estes tratamentos influenciavam no tamanho das partículas dos precipitados e diretamente nas variações martensíticas, quanto maiores os precipitados mais difíceis acomodar as variantes martensíticas. Foram obtidas temperaturas iniciais de martensitas variando de -20°C a 80°C. Essa variação, segundo o autor, é devido à diferença no volume dos precipitados.

Khan *et al.* (2017) estudou as ligas Ni₅₀Ti₅₀, Ni₅₀Ti₄₅Zr₅, Ni₄₀Ti₅₀Zr₁₀, observou a presença de fases secundárias na microscopia e verificou que conforme a quantidade de zircônio aumentava a dureza aumentava proporcionalmente. Segundo os autores, isto ocorre devido ao endurecimento por precipitação que ocorre devido à presença de múltiplas fases nas ligas. Também se verificou que a

taxa de corrosão estava diminuindo com a adição de Zr em NiTi. A liga $Ni_{40}Ti_{50}Zr_{10}$ apresentou uma taxa de corrosão mínima. A taxa de corrosão foi reduzida devido à presença da película protetora de óxido. Apesar de identificar presença de segunda fase nas micrografias, os autores, não identificaram as fases presentes.

2.3 Processos de obtenção das ligas do sistema TiNiZr

Há muitas maneiras de produzir as ligas de TiNi. No entanto, comercialmente, o processo de fusão por indução a vácuo vem sendo mais utilizado (Drennen *et al.*, 1968; Rao, Srinivasa, Reddy, 2015). A principal dificuldade na produção dessas ligas refere-se à contaminação por carbono e oxigênio que torna a liga frágil e alteram as suas temperaturas de transformações de fase (Rigo *et al.*, 2005). As principais técnicas utilizadas na obtenção de LMF são a fundição ou a metalurgia do pó (Rao, Srinivasa, Reddy, 2015).

A produção de ligas de TiNiZr vem sendo feita pelo mesmo processo usado com ligas de TiNi, a técnica convencional de forno a arco (Hsieh e Wu, 1998b; Evirgen *et al.*, 2016, Kava *et al.*, 2016). Levin *et al.* (2012) produziu um lingote da liga de composição nominal $Ti_{38,7}Ni_{33,3}Zr_{28,0}$ (at.%) usando fusão em forno a arco com atmosfera de gás argônio de alta pureza. O lingote foi fundido três vezes para garantir a homogeneidade da amostra. Cesari *et al.* (1999) obteve lingotes de 50g usando fusão a arco com atmosfera de gás argônio. Além das técnicas convencionais De Araujo *et al.*, (2009) validou a fabricação de LMF utilizando o processo de fusão e conformação chamado de *Plasma Skull Push-Pull* (PSPP). No Brasil um grupo de pesquisadores está desenvolvendo ligas do sistema TiNiZr obtidas pelo processo forno a arco utilizando um sistema “push-pull” (Kava *et al.*, 2016).

2.3.1 Processo de fundição Plasma - Skull

No Brasil foi desenvolvida, pela EDG Equipamento, uma máquina denominada de Discovery Plasma. Esta máquina tem menor custo e possui uma técnica simplificada de fundição. A máquina utiliza o plasma como meio de transmissão de energia para fundir o titânio e outros metais em atmosfera de

argônio, esse processo é denominado de PROCESSO DE FUNDIÇÃO PLASMA – SKULL (Montenegro, 2007).

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 um gás inerte. O gás inerte utilizado é o argônio com alto grau de pureza que não reage com nenhum elemento químico da liga metálica ou revestimento em estudo. 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 (Guastaldi, 2001; Montenegro, 2007; De Araujo *et al.*, 2009).

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 do cadinho é injetada no molde de revestimento, remanescendo uma camada no cadinho no compartimento superior da máquina, evitando desta forma, mais um fator de contaminação do metal. Estas máquinas podem também ser aplicadas para elaboração de ligas especiais (Guastaldi, 2001; Montenegro, 2007; De Araujo *et al.*, 2009).

A contaminação que pode ocorrer durante o processo de fusão pode afetar negativamente as propriedades mecânicas e resistência a corrosão da liga, por isso, a busca constante por melhorar os processos de fundição para evitar ao máximo essa contaminação.

2.4 Aplicações de ligas com memória de forma, sistema TiNiZr

Segundo Ma *et al.*, (2010) as ligas com memória de forma de alta temperatura podem permitir simplificações e melhorias na eficiência operacional de muitos componentes mecânicos projetados para operar a temperaturas acima de 100°C, potencialmente impactando as indústrias automotiva, aeroespacial, de fabricação e de exploração de energia. No entanto, devido à falta de padrões de qualidade mínimos para estabilidade, ductilidade, comportamento funcional e confiabilidade, nenhuma aplicação bem-sucedida foi realizado até o momento.

As ligas do sistema TiNiZr (HTSMA), com temperaturas de transformação de até 200° C pode eventualmente tornar-se disponível, mas ainda não são encontradas comercialmente. Sua produção poderia alargar as aplicações das ligas com efeito de memória de forma, por exemplo, para aplicações com altas temperaturas de operação (automóvel), onde são necessárias ligas com temperaturas de transformação acima de 150°C (Stoeckel, 1995, Evirgen *et al.*, 2013). Outras aplicações de ligas de alta temperatura com memória de forma são: para turbinas a gás, motores de foguetes, motores automotivos, e reator nuclear (Yamabe-Mitarai *et al.* 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O presente trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar ligas de TiNiZr com efeito de memória de forma. Para tanto, o trabalho foi desenvolvido no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) e no Laboratório de Corrosão da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) ambos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Para realização desta pesquisa foram utilizados os seguintes elementos: níquel na forma de barra (Fig. 10a), titânio na forma de seção circular com diâmetro de 6 mm (Fig. 10b), e Zircônio na forma de fio com diâmetro de 1 mm (Fig. 10c). Os níveis de pureza dos elementos usados neste trabalho foram informados pelos fornecedores: 99,98% para o níquel (adquirido a empresa TINSOLDER Comércio e Soluções de Eletrônica LTDA, Campinas-SP), 99,99% para o titânio (comprado a empresa TIBRASIL Titânio LTDA, Osasco-SP) e 99,98% para o Zircônio (importado da empresa Changsha Asian Light Economic Trade Co., Ltd. Hong Kong).

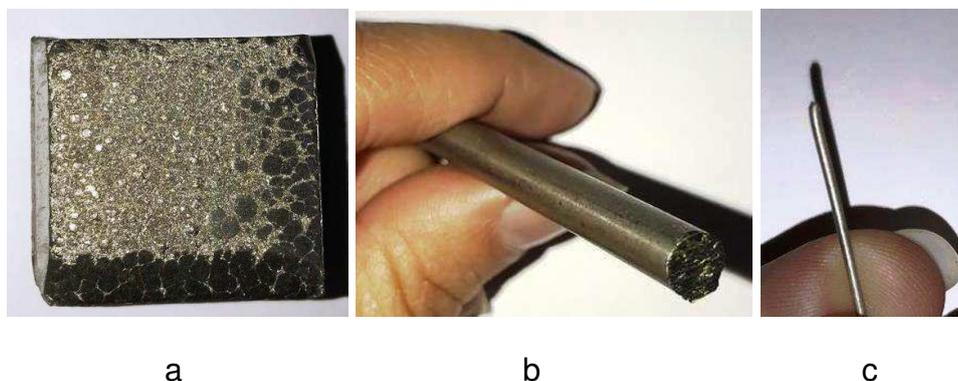


Figura 10 - Forma geométrica de cada elemento adquirido. Níquel (a), Titânio (b) e Zircônio (c). Fonte: Autor.

3.1.1 Seleção das ligas

Foram selecionadas ligas de composição $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$, conforme consta na Tab. 4. A escolha dessas composições, variando a porcentagem de Zr (5,10 e 15 %at.), deu-se devido a poucas informações que há sobre a formação de fases

secundárias e suas influências sobre as propriedades térmicas, mecânicas e corrosivas da liga (Cesari *et al.*, 1999; Wu e Hsieh, 2000; Hsieh *et al.*, 2013). Até o presente momento não há registros (ao conhecimento do autor) na literatura de ligas TiNiZr com porcentagens menores que 5% de Zircônio, por isso se escolheu adicionar 2%at. de Zr. Para facilitar a identificação das ligas foi dada a nomenclatura da Tabela 4. A composição equiatômica Ni₅₀Ti₅₀ %at. foi a base teórica para a liga substitucional Ti₅₀Ni_{50-x}Zr_x.

Tabela 4 - Composição em peso atômico das ligas de TiNiZr.

Ligas	Composição (%at.)
M	Ti ₅₀ Ni ₅₀
N2	Ti ₅₀ Ni ₄₈ Zr ₂
N5	Ti ₅₀ Ni ₄₅ Zr ₅
N10	Ti ₅₀ Ni ₄₀ Zr ₁₀
N15	Ti ₅₀ Ni ₃₅ Zr ₁₅

Fonte: Autor

3.2 Metodologia

A metodologia adotada para o desenvolvimento desse trabalho foi dividida em duas partes. A primeira consiste na fabricação das ligas pelo processo *Plasma Skull Push-Pull* (PSPP). A segunda parte consiste na caracterização das ligas brutas por diversos ensaios seguindo a metodologia descrita no fluxograma abaixo (Fig. 11).

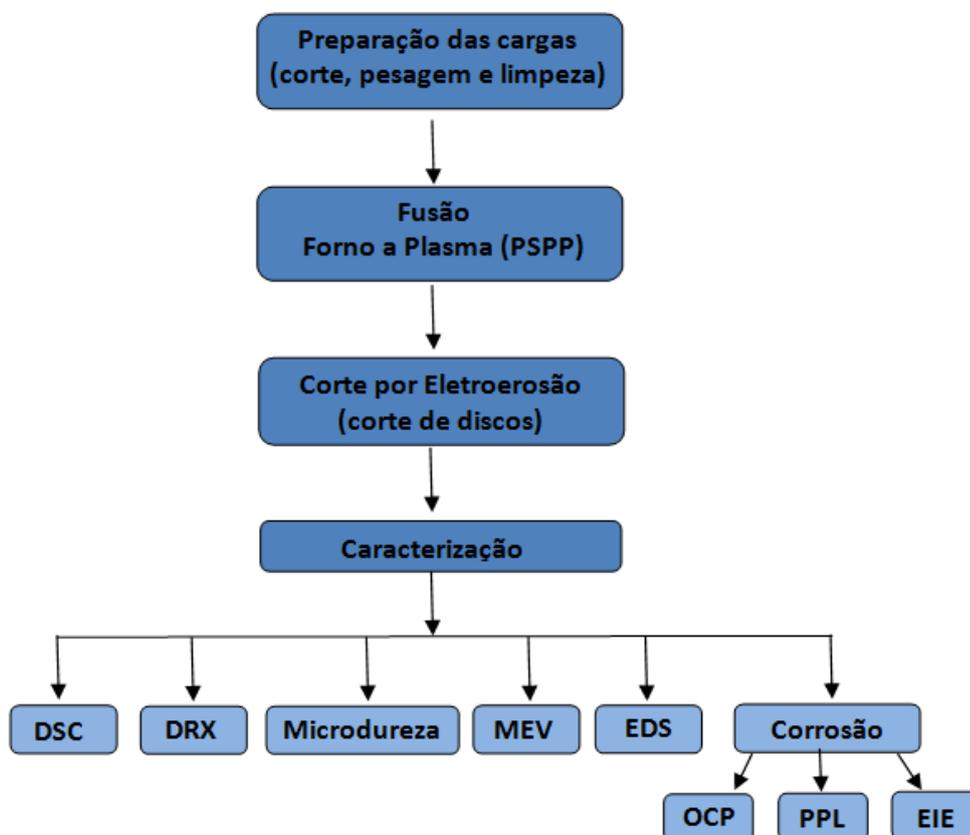


Figura 11 - Fluxograma de todas as atividades desenvolvidas. Fonte: Autor

3.2.1 Preparação das cargas

Depois de selecionadas as composições foram realizados os cálculos para saber a massa de cada elemento para composição da liga de acordo com os dados da Tab. 4. A pesagem dos elementos foi realizada em uma balança de precisão, modelo AL 200C do fabricante Marte, com precisão de 0,001g. Posteriormente estes elementos foram limpos com álcool etílico e secados com um secador elétrico. A carga preparada foi de 20g.

3.2.2 Fusão das ligas TiNiZr pelo processo *Plasma Skull Push-Pull*

Os tarugos das ligas de TiNiZr foram fabricados a partir dos metais puros Ti, Ni, e Zr utilizando o processo PSPP com o equipamento de fusão Discovery All da EDG Equipamentos (Fig. 12). O forno pertence ao Laboratório Multidisciplinar de

Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA). Cada tarugo dessa liga foi fundida nesse equipamento com a potência de fusão derivada de uma tensão de 26V, com pressão interna da câmara na ordem de 25 Lb/pol2. O tempo de cada fusão é dado pelo próprio forno de acordo com o peso da carga de cada liga, neste caso foram colocados 20 gramas e o tempo foi de 30 segundos para cada fusão.

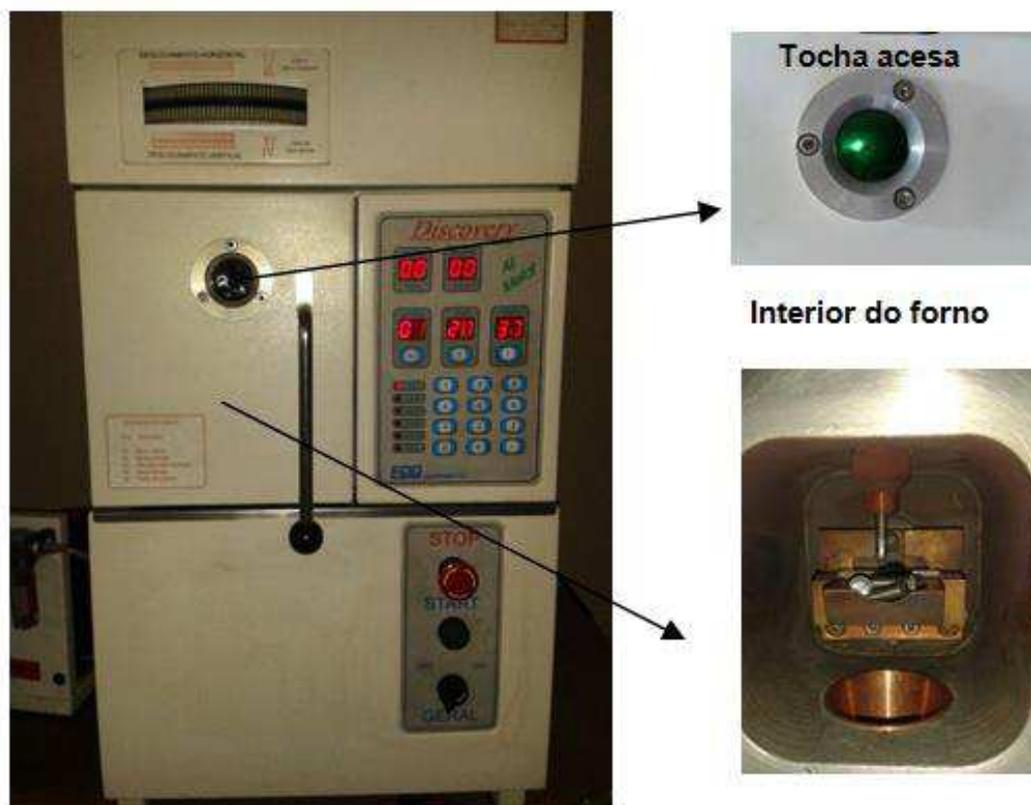


Figura 12 - Equipamento Discovery All da EDG Equipamentos. Fonte: Autor

Para a fusão os elementos foram colocados no cadinho do forno Plasma seguindo uma ordem para que o de maior ponto de fusão ficasse mais próximo da tocha do plasma. Os botões foram refundidos cinco vezes, sempre mudando de face para que fosse garantida uma maior homogeneização da liga. Após a quinta fusão o material foi vertido em um molde de cobre para obtenção de um tarugo.

Na Fig.13 é possível observar o botão fundido (a), o tarugo (b) e a camada de material residual no cadinho (c) que é o restante da liga fundida que não verteu no molde. Esse material restante é o percentual que não é vertido no molde para

evitar possíveis contaminações, conforme especificado anteriormente (Guastaldi, 2001; Montenegro, 2007).

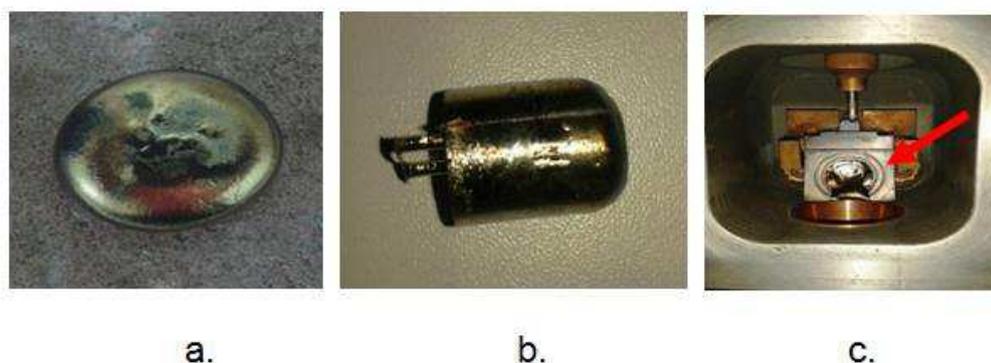


Figura 13 - Aspectos da liga TiNiZr resultantes do processo de fundição em forno plasma. Botão (a), tarugo (b) e camada residual no cadinho (c). Fonte: Autor

3.2.3 Corte das amostras

O tarugo obtido, de cada liga, foi levado ao corte pela técnica de eletroerosão com baixa corrente. Na usinagem por eletroerosão com fio de tungstênio, o tarugo recebe um jato contínuo de fluido que ocasiona a dissipação instantânea do calor produzido no processo. Nesse método automatizado de corte não existe força porque não há contato entre a ferramenta e a peça. Assim, não se formam as tensões comuns dos processos comuns de usinagem. Foram cortados discos de 3mm de espessura, conforme pode ser visto na Fig. 14.



Figura 14 - Disco da liga M cortado pelo processo de eletroerosão. Fonte: Autor

Após o corte por eletroerosão a liga N15 fraturou-se (Fig. 15a). A fusão da liga foi refeita, repetindo-se o processo de fusão conforme anteriormente. Cinco refusões até o momento de verter no molde de cobre para obtenção do tarugo. Em seguida foi levado para corte por eletroerosão e obteve um disco de 3mm de espessura que

apresentava fissuras e que após manuseio fraturou-se, conforme pode ser visto na Fig. 15b. A fratura impossibilitou a verificação da resistência à corrosão desta liga por não ter uma área de contato igual as demais.

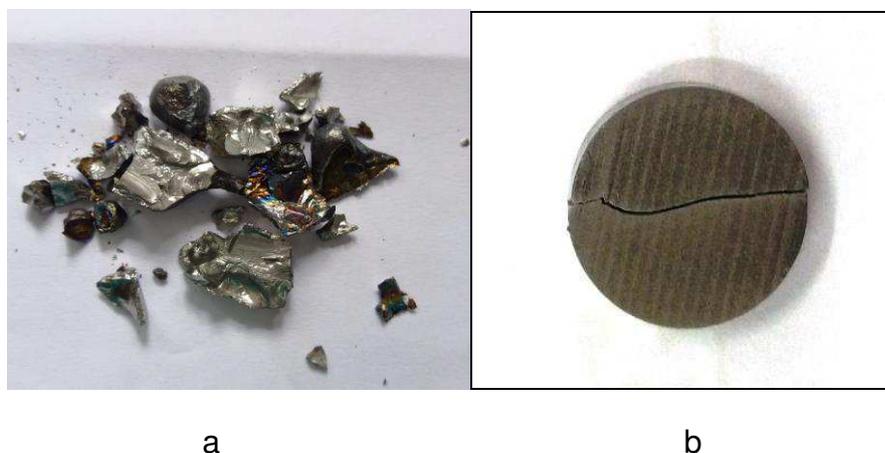


Figura 15 - Aspectos das Ligas N15 após corte por eletroerosão. Liga N15 fraturada sem obtenção de disco (a), Disco fraturado da liga N15 refundida (b). Fonte: Autor

3.2.4 Caracterização

3.2.4.1 Difração de Raios X

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para auxiliar na identificação das fases presentes na liga. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X SHIMADZU modelo XRD 6000 (Fig. 16), do Laboratório de Corrosão, operando com radiação K- α de cobre, uma tensão de 40 kV e uma corrente elétrica de 30 mA. O ensaio foi realizado no modo contínuo na região de 2θ compreendida $20^\circ - 70^\circ$, utilizando fendas de 5° e velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$. O software XRD-6000 V4.1, o qual vem acoplado ao hardware do equipamento, foi capaz de gerar arquivos .txt, .pdf, .rbg e .prk. É com este último tipo de arquivo que o banco de dados é acessado a fim de se identificar, automaticamente, o material inspecionado. Nesse trabalho foi usado o programa computacional *Match!* para identificar os picos mais intensos.

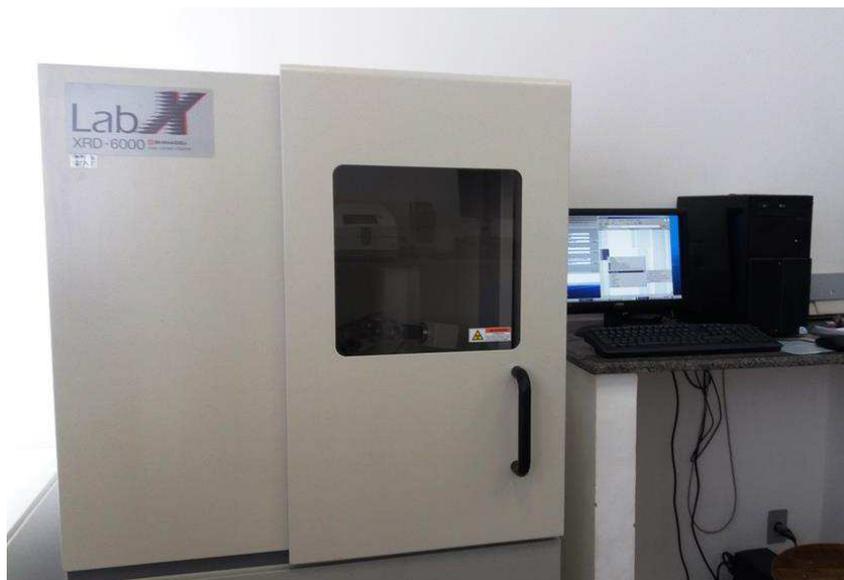


Figura 16 - Difratorômetro de Raios X e sistema de aquisição de dados. Fonte: Autor

3.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Esta é a principal técnica utilizada para a determinação das temperaturas de transformação de fases das ligas com efeito de memória de forma. Esta técnica consiste na medição da quantidade de energia térmica absorvida ou liberada por uma amostra ao ser submetida a um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento que ultrapasse as temperaturas de transformação (TTs). Isso permitiu a determinação específica das temperaturas inicial e final das fases austenita e martensita, respectivamente no aquecimento e no resfriamento pelo traçado das tangentes aos picos das curvas características de fluxo de calor obtidas apresentado na Fig. 17. Com essa técnica foi também possível medir as TTs, o fluxo de calor (W/g) e as densidades energéticas ou entalpias (J/g) demandadas na movimentação adifusional dos blocos atômicos em cada transformação de fase.

O DSC utilizado é da marca TA Instruments, modelo Q20 (Fig. 18) que está disponível no LaMMEA. Os parâmetros utilizados foram: taxa de variação de temperatura de 10°C/min. e faixa de temperatura de 0°C à 200°C com exceção da liga M, em que a faixa de temperatura foi de -60°C à 150°C. O equipamento opera com fluxo de nitrogênio comercial durante ambos os segmentos (aquecimento e resfriamento) e recipientes cadinhos de alumina.

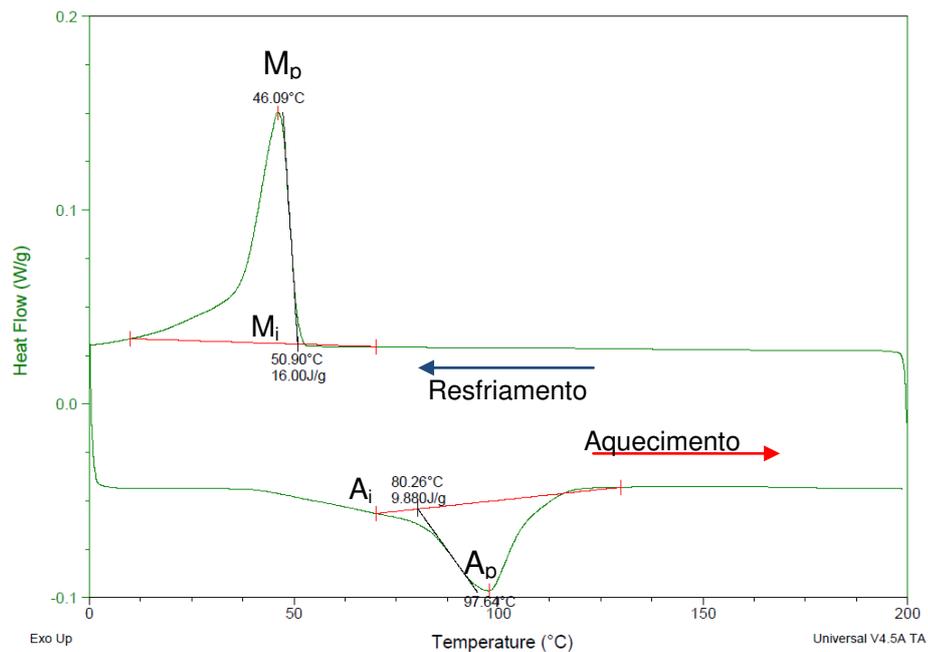


Figura 17 - Modelo de curva obtida do DSC. Fonte: Autor



Figura 18 - Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC). Fonte: Autor

3.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

No presente trabalho a técnica foi utilizada para verificar as morfologias das fases presentes. O equipamento utilizado foi o MEV modelo VEGA 3 da marca

TESCAN tipo vertical (Fig. 19), do LaMMEA. Parâmetros utilizados: magnificação de 2.00 kx, energia de 20.0 kV, View Field de 104 μ m, detector BSE.



Figura 19 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Fonte: Autor

Antes da análise propriamente dita as amostras (discos) foram embutidas utilizando resinas acrílicas de cura à frio, conforme Fig. 20. As superfícies das amostras foram lixadas numa lixadeira manual (Fig. 18), utilizando-se a seguinte sequência de lixas, com granulação de Carbetto de Silício (SiC): 220, 400, 600, 1000 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.



Figura 20 - Exemplo de disco embutido em resina acrílica. Fonte: Autor

O procedimento de polimento foi conduzido em uma politriz manual (Fig. 21), utilizando pasta de diamante. Após o polimento as amostras foram lavadas em água corrente e com álcool etílico e secadas com o auxílio de um secador elétrico. O ataque químico foi realizado com a seguinte solução $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF}$ com a proporção 5: 4: 1, com aplicação em cada amostra por no máximo 5 segundos.



Figura 21 - Politriz manual da marca Arotec. Fonte: Autor

3.2.4.4 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia - EDS

Outra técnica importante na caracterização do material é a Espectroscopia de raios X por dispersão em energia que auxilia na determinação da composição das ligas de forma semi-quantitativa. Desta análise se obtém um espectro (microanálise qualitativa) e percentuais (%wg ou %at.) de cada elemento químico presente na amostra (semi-quantitativa), conforme Fig. 22. O equipamento utilizado foi EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150 que é acoplado a um microscópio eletrônico de varredura do LaMMEA. Este equipamento calcula os teores percentuais dos elementos contidos na liga por meio de análise pontual, linear e superficial (de área). A composição química foi obtida pela média de pelo menos 3 leituras em cada fase.

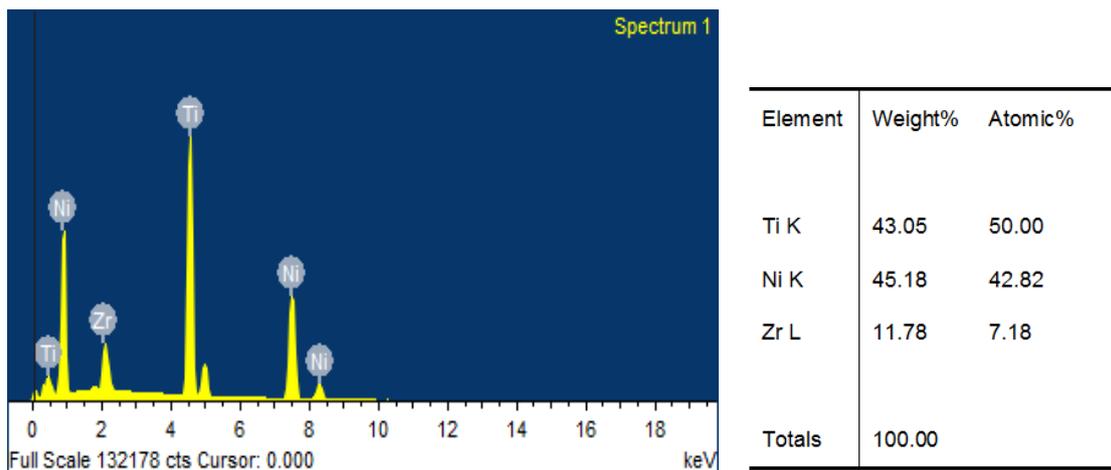


Figura 22 - Modelo de espectro e composição obtidos por espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS). Fonte: Autor

O teste de microdureza foi realizado em um Ultra-micro de dureza dinâmica modelo DUH – 211/DUH – 211S da marca SHIMADZU (Fig. 23) disponível no LaMMEA, onde é possível obter o módulo de elasticidade e a microdureza. Junto ao equipamento há um computador com o um software do equipamento no qual se calcula os valores do módulo de elasticidade e microdureza tendo por base as medidas da pirâmide triangular e as medidas realizadas serão L1, L2 e L3 de acordo com a Fig. 24.

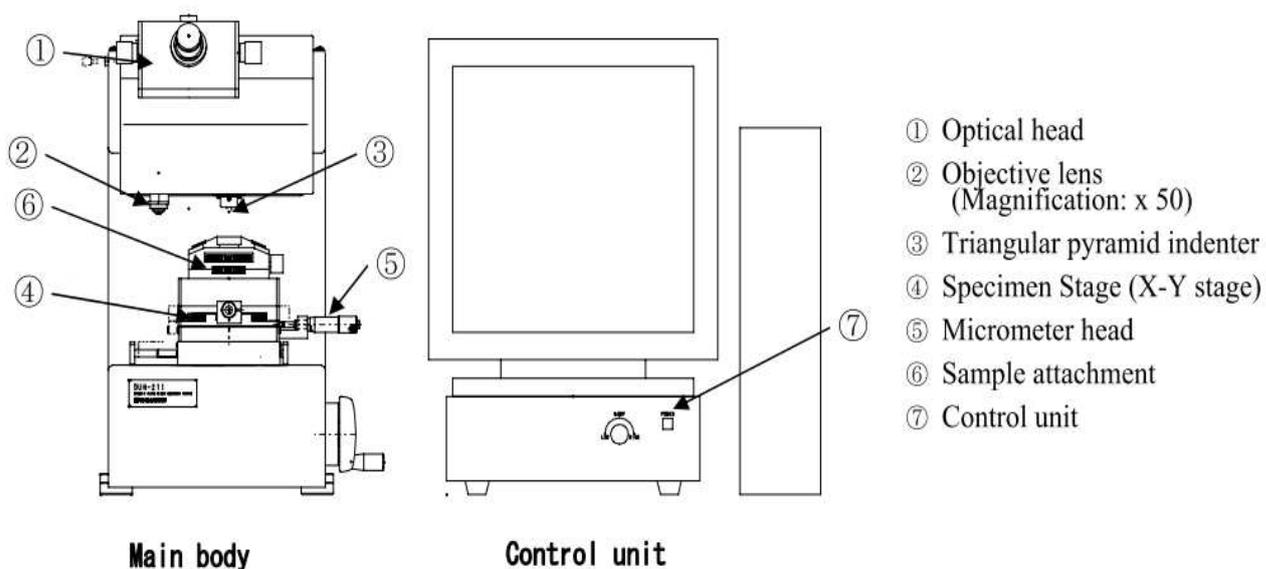


Figura 23 - Equipamento de teste de dureza dinâmica DUH-211 / DUH-211S. Fonte: manual do DUH

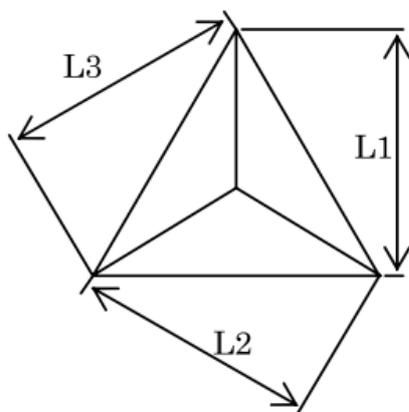


Figura 24 - Exemplo de como realizar as medidas das indentações. Fonte: manual do DUH

O ensaio acontece da seguinte forma: no computador é armazenado a profundidade de força e recuo de teste do recuo como valores de referência para detecção de superfície de 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 [μm], módulo de elasticidade [N/mm^2] e microdureza para cada indenteção realizada. Fornece ainda os gráficos da deformação elástica (Fig. 25) e deformação plástica (Fig. 26).

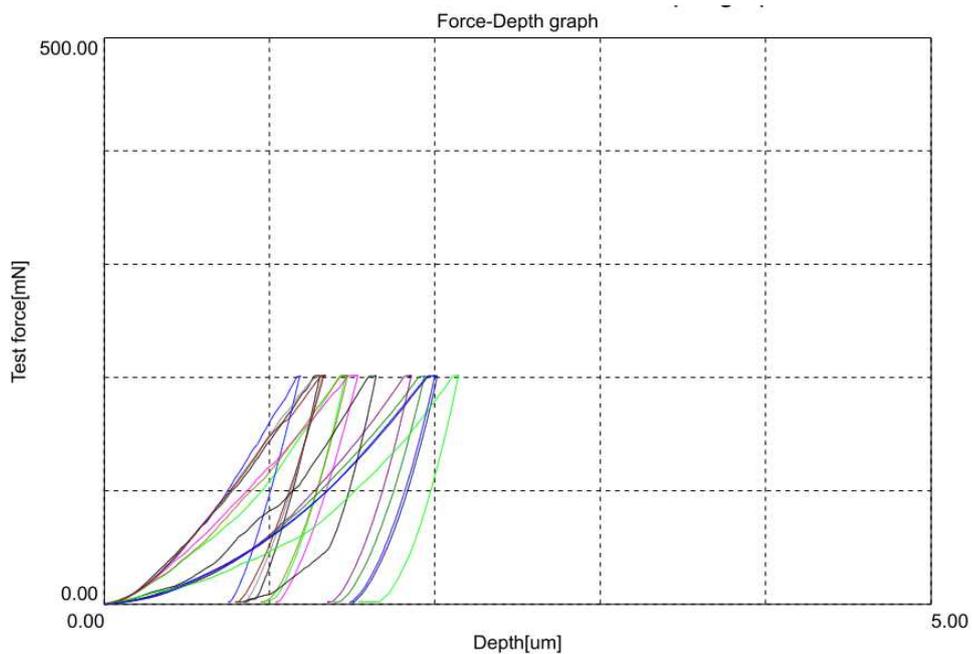


Figura 25 - Gráfico das deformações elásticas de uma amostra após realizar teste no DUH.
Fonte: Autor

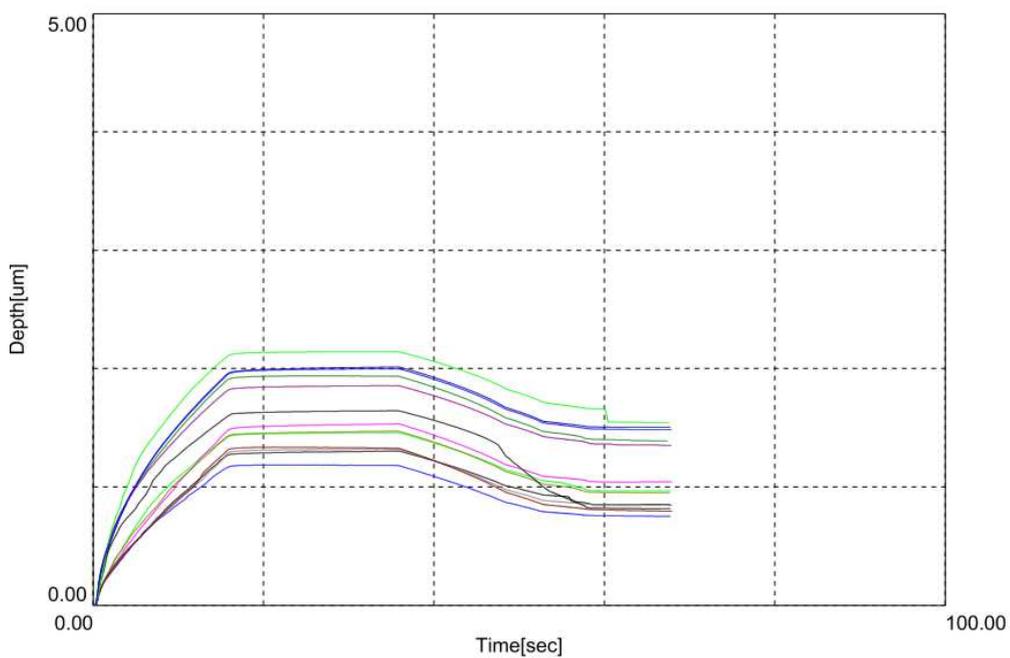


Figura 26 - Gráfico das deformações plásticas de uma amostra após realizar teste de microdureza no DUH. Fonte: Autor

O ensaio foi realizado com uma carga de 200 mN, com o tempo de penetração de 20 segundos, tempo de espera da descarga de 10 segundos. A média dos valores de microdureza e do módulo de elasticidade foi retirada de pelo menos cinco leituras de teste.

3.2.4.5 Ensaio de corrosão

O ensaio de corrosão foi realizado no Laboratório de Corrosão (UAEQ) com um potenciostato, uma célula eletroquímica composta por um eletrólito (meio corrosivo), eletrodo de trabalho (liga estudada), eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e contra eletrodo (eletrodo de platina), conforme ilustrado na Fig. 24. A célula eletroquímica foi inserida em uma gaiola de Faraday para evitar que qualquer perturbação externa causasse ruído nas medidas, Fig. 25. Os testes foram realizados em meio corrosivo contendo NaCl (cloreto de sódio) 3.5 % em solução a temperatura ambiente, simulando a água do mar. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mVs^{-1} através de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTATE 302N conectado a um computador pelo software NOVA 1.11. 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.

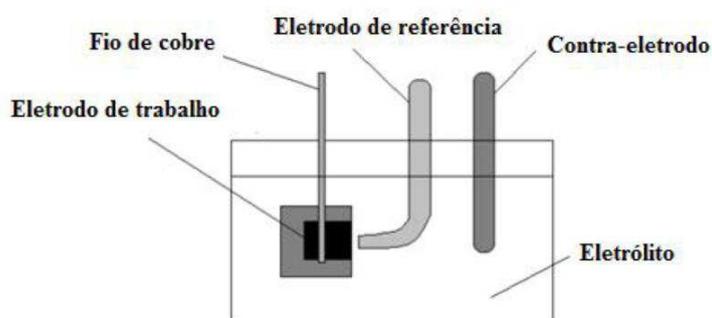


Figura 27 - Exemplo de célula eletroquímica de três eletrodos. Fonte: Teixeira, 2014

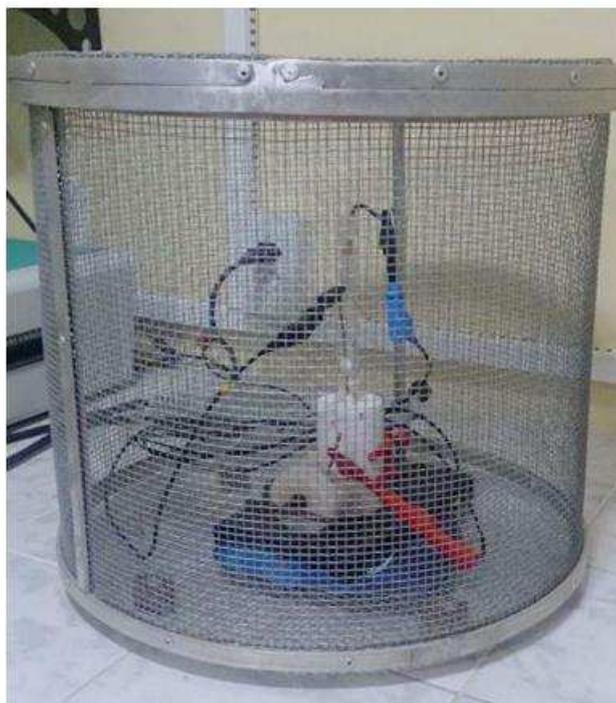


Figura 28 - Gaiola de Faraday utilizada nos ensaios de corrosão. Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das ligas $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ ($X = 0, 2, 5, 10$ e 15)

4.1.1 Identificação das fases presentes nas ligas por meio de Difração de raios x.

Os resultados de difração de raios x estão apresentados na Fig. 29. As fases foram identificadas utilizando ICDD International Centre for Diffraction Data.

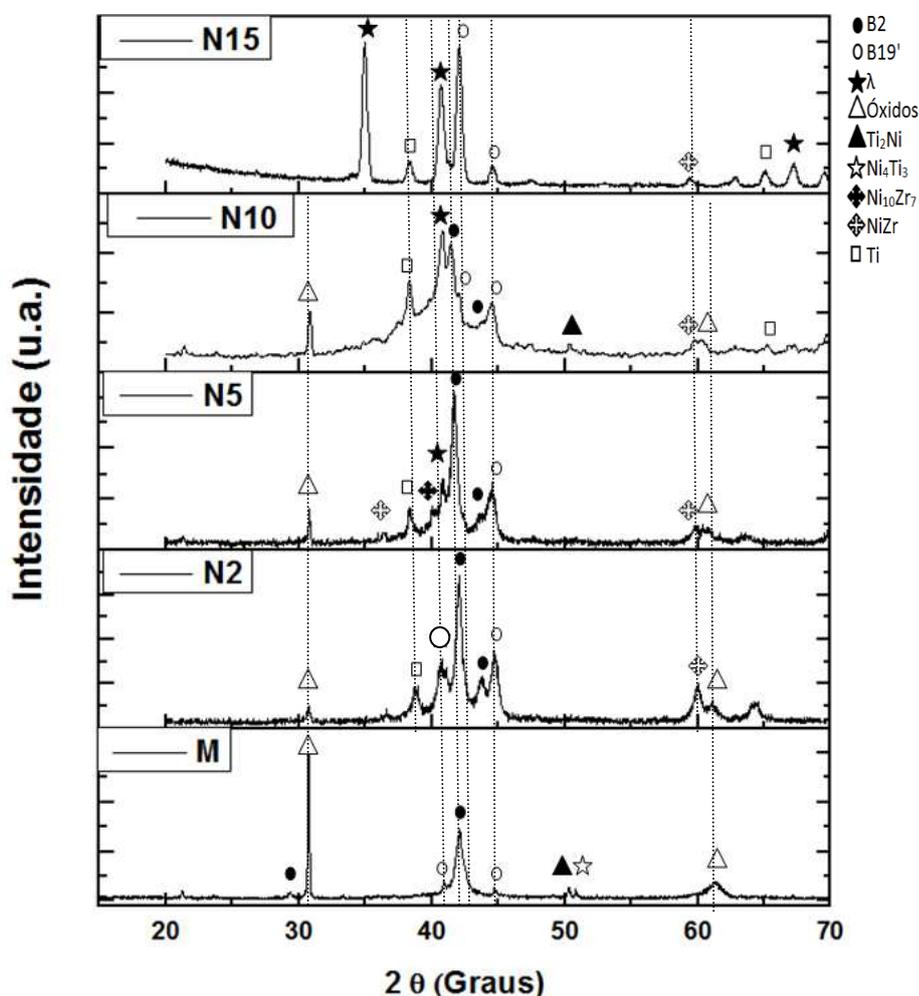


Figura 29 - Difratogramas das ligas M, N2, N5, N10 e N15.

Observando os difratogramas da Fig. 29 percebe-se que as ligas apresentam os picos característicos das fases austenita e martensita. A fase austenítica cúbica (B2) nos planos (100), (101), (200) (carta 961100133) e fase

martensítica monoclínica (B19') (carta 962106109) nos planos $(11\bar{1})$, (210), (111), identificação semelhante foi observada por outros pesquisadores (Hsieh e Wu, 1998; Evirgen *et al.*, 2016). É possível observar a formação de picos característicos de óxidos de titânio TiO_2 (211) (carta 968104270) e TiO (202) (carta 961536852), nas ligas M, N2, N4 e N10, e óxidos de zircônio (311) (carta 9009052) nas ligas N5 e N10. A formação de óxidos ocorre devido a alta reatividade desses elementos com o oxigênio, conforme visto também por Hsieh *et al.* (2013). Enquanto os átomos de Ti estão migrando para a formação das fases de TiO_2 e TiO , átomos de Ni residuais se difundem na matriz do TiNi para formar regiões ricas em Ni, aparecendo então a fase Ni_4Ti_3 ($22\bar{3}$) (carta 962100705), $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ (422) (carta 962006686) e NiZr (carta 962310220) (Hsieh *et al.*, 2013; Meisner *et al.*, 1999). Foi observada ainda a presença da fase λ (fase ternária) nas ligas N5, N10 e N15. A presença de fases secundárias se dá devido à baixa solubilidade do Zr na fase matriz. Como a liga N15 é a que possui maior percentual de zircônio, a fase λ aparece com picos mais acentuados. Apesar da quantidade de estudos sobre a liga ternária TiNiZr ainda há muito questionamentos quanto a formação destas fases e suas interferências nas propriedades.

Observa-se também a presença de picos de martensita e austenita nas ligas M, N2, N5 e N10. A coexistência das fases austenita e martensita, em difratogramas, também foi observada por outros autores (Meisner *et al.*, 1999; Terayama *et al.*, 2009). As temperaturas de transformação destas ligas são mostradas na Tab.5. A formação de βTi (111) (carta 961534879) ocorre nas ligas a partir de 2% de Zr, isso ocorre porque zircônio é um beta estabilizador do titânio o que faz com que haja formação de regiões β o que pode ser confirmado observando o diagrama TiZr, na Fig. 7 (Liu *et al.*, 2015).

4.1.2 Determinação das temperaturas de transformação, histerese térmica e entalpias por análise Calorimétrica Exploratória Diferencial

Na Fig. 30 estão apresentados os gráficos obtidos por meio da Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial das ligas. A partir desses gráficos é possível extrair as temperaturas de transformação, histerese térmica e entalpias das transformações de fases. As temperaturas de transformação estão especificadas na

Tab. 5 e na Tab. 6 estão especificadas as histereses térmicas e as entalpias para cada liga que apresenta a transformação de fase.

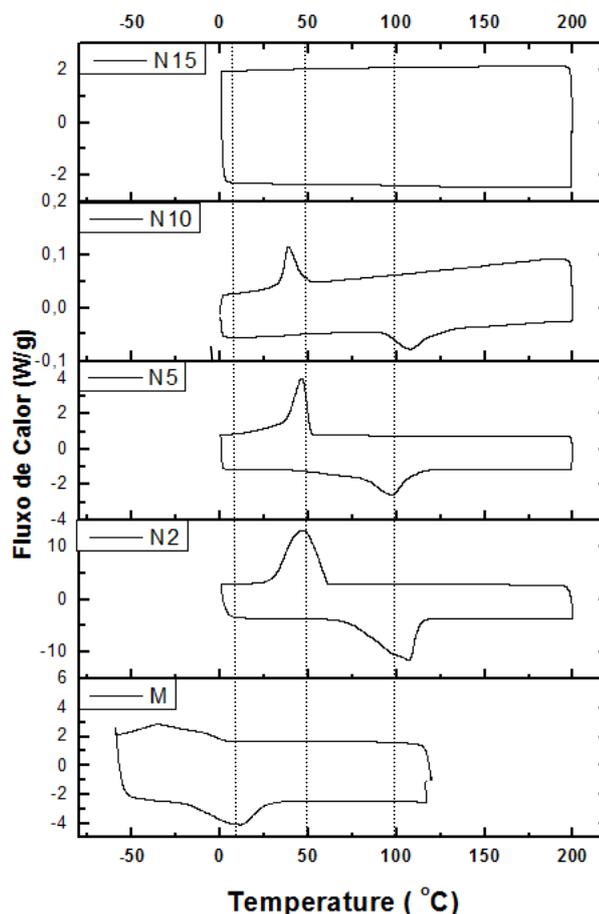


Figura 30 - Curvas de DSC das ligas M, N2, N5, N10, N15.

Picos que aparecem na Fig. 30 são identificados como associados à transformação martensítica (B19') e austenita (B2) em ligas do sistema TiNiZr (Hsieh e Wu, 1998a, 1998b). Apenas a liga N15 não apresentou picos de transformação de fases, provavelmente, devido a presença de defeitos que restringem o cisalhamento da martensita e/ou presença de fases secundárias. No difratograma da liga N15 (Fig. 29) se observa picos de alta intensidade da fase ternária λ , provavelmente esta fase está bloqueando a transformação de fases da liga N15.

Ao olhar os gráficos da Fig. 30 percebe-se o deslocamento das curvas para a direita. O aumento das temperaturas de transformação está relacionado com mudanças na composição da matriz e pelo fato de se tratar de ligas do sistema TiNiZr. As temperaturas de transformação também podem aumentar à medida que o

conteúdo (Ti + Zr) aumenta para 51,5%, conforme observado por Hsieh e Wu (1998a, 1998b).

Tabela 5 - Temperaturas de transformação das ligas.

Liga	M_i (°C)	M_p (°C)	M_f (°C)	A_i (°C)	A_p (°C)	A_f (°C)
M	2	-33	-51	-20	11	25
N2	60	46	30	76	107	113
N5	51	46	35	80	98	109
N10	47	38	34	93	108	120
N15	-	-	-	-	-	-

Com base nos dados da Tab. 5 a adição do zircônio ocasionou um aumento significativo nas temperaturas de transformação direta (austenita - martensita), variando de 2°C na liga M para 60°C na liga N2. Percebe-se que o aumento do percentual de Zr provocou um deslocamento de pico para a direita, elevando as temperaturas de transformação reversas (martensita - austenita) de 76°C da liga N2 para 93°C da liga N10.

Tendo como referência o valor da temperatura de transformação martensítica inicial da liga N2, percebe-se que houve uma diminuição nos valores M_i das ligas N5 e N10, tal fenômeno pode está relacionado à presença das fases secundárias λ e $Ni_{10}Zr_7$, pois o aumento do percentual de Zr favoreceu o aparecimento de picos referentes a essas fases secundárias como pode ser visto na Fig. 29.

Observando os valores das temperaturas de transformação se percebe que ainda assim as temperaturas das ligas estudadas são temperaturas altas considerando-se que as ligas ainda estão sem tratamento térmico e que ligas do mesmo sistema estudadas por Evirgen *et al.* (2016) só apresentaram temperaturas semelhantes ou superiores a estas após sofrer tratamento térmico. Um possível motivo para a "baixa" temperatura de transformação pode ser o aumento da dureza dessas ligas, pois estudos realizados por Wu e Hsieh (1998a) com ligas do sistema TiNiZr obtiveram diminuição das temperaturas de transformação M_i para aproximadamente 50°C conforme a dureza das ligas aumentava, devido a restrição do cisalhamento ocasionado pela elevação da dureza.

Tabela 6 - Histerese térmica e entalpia das ligas.

Liga	H_T (°C)	ΔH J/g	
		Resfriamento A \rightarrow M	Aquecimento M \rightarrow A
N0	21,61	5,96	8,80
N2	61,09	22,40	20,57
N5	51,55	16,00	9,88
N10	69,96	8,01	8,71
N15	-	-	-

Analisando os dados da Tab. 6 é possível identificar que a entalpia aumentou significativamente com a adição de 2% de Zr atingindo o valor de $\Delta H_m = 22,40$ J/g e foi diminuindo com o aumento da porcentagem de Zr chegando a $\Delta H_m = 8,01$ para a Liga N10. Esta variação pode estar ligada a variação da composição e com as ligações químicas entre os elementos e ser atribuídas à formação de precipitados que alteram a energia de deformação do material e a composição da fase de liga de memória de forma (McCluskey *et al.*, 2011; Jafar e Behnam, 2009).

Valores baixos de entalpias sugerem a formação de transformações intermediárias, envolvendo a fase romboédrica conhecida por fase-R, no entanto, os valores de histerese térmica elevados contradizem a hipótese de formação de fase R (Otsuka e Wayman, 1998; Hsieh e Wu, 1998a). A fase R não foi identificada nos difratogramas. Valores baixos de entalpia podem está relacionados com a dureza e encruamento da liga, pois um material encruado libera pouco calor.

Da Tab. 6 podemos observar que a histerese térmica aumentou significativamente com a adição do zircônio, essa é uma característica das ligas do sistema NiTiZr (Hsieh e Wu, 1998a,1998b; Evirgen *et al.*, 2016).

4.1.3 Análise da morfologia e microestruturas por meio de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das Ligas ($Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$).

Na Fig. 31 estão apresentadas as micrografias das ligas M, N2, N5, N10 e N15.

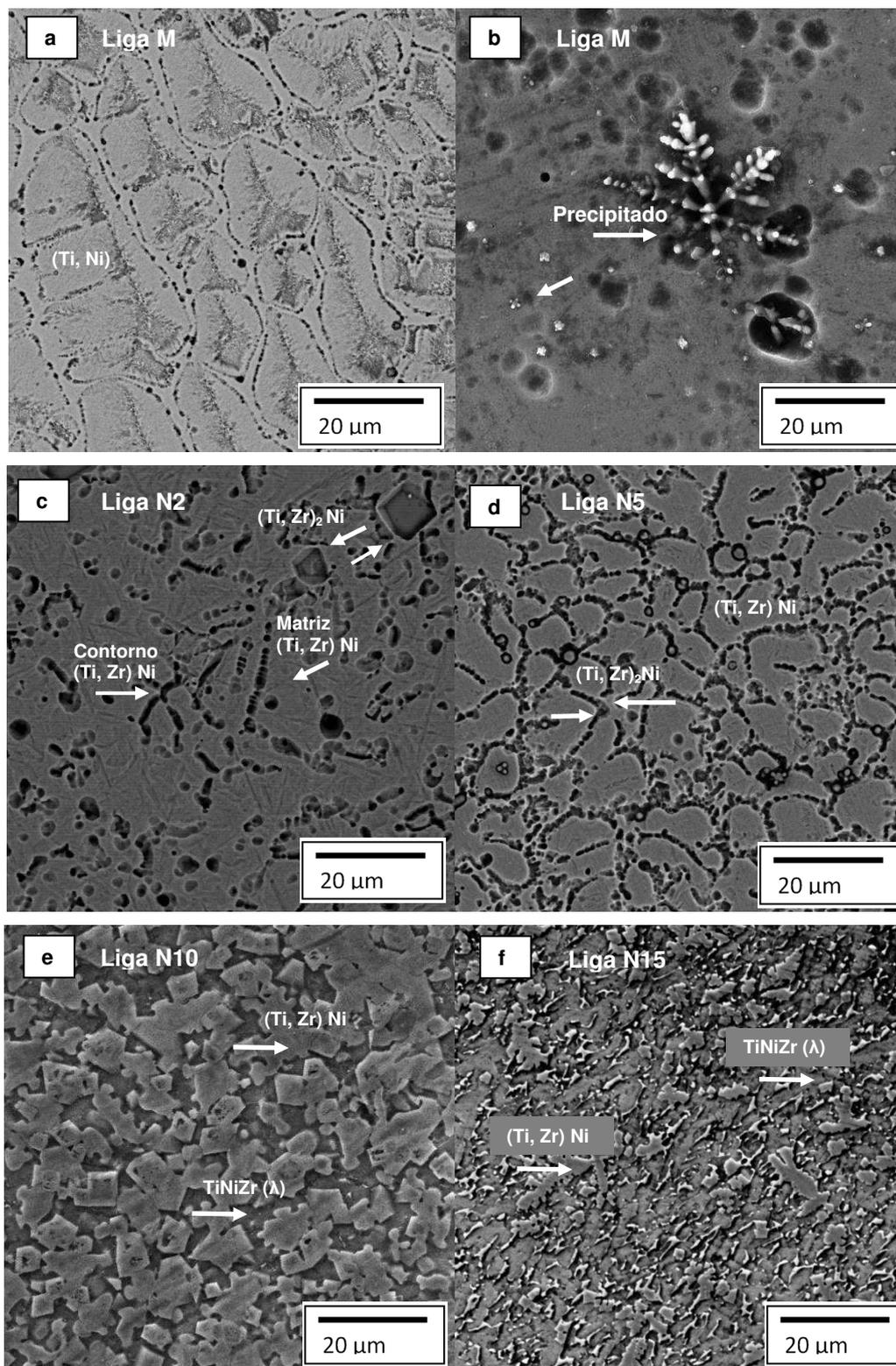


Figura 31 - Microscopias eletrônica de varredura das ligas M (a-b), N2 (c), N5 (d), N10(e) e N15 (f), respectivamente.

Na Fig. 31 (a-b) estão apresentadas as micrografias da liga M. Analisando as microscopias da Figura 18a percebe-se a formação de grãos bem definidos da

fase matriz composta de NiTi (composição descrita na Tab. 7). Na Fig. 31b se observa a presença de um precipitado de crescimento celular dendrítico com um tamanho de cerca de 20 μm , disperso na matriz de liga M e vários outros precipitados menores, também observado por Frenzel, *et al.* (2007). As análises de EDS (Tab. 7) sobre a matriz e os precipitados mostram que a composição da matriz é próxima da equiatômica e os precipitados são compostos principalmente de titânio.

Na Fig. 31(c) está apresentada a micrografia da liga N2. Percebe-se a presença de alguns cristais poligonais na matriz, provavelmente da fase $(\text{Ti,Zr})_2\text{Ni}$ (Tab. 7) e a formação de alguns grãos de tamanho um pouco menor que da liga M. Hsieh e Wu (1998b) e Pessanha (2012) encontraram morfologia semelhante e identificaram como sendo as fases: matriz $(\text{Ti,Zr})\text{Ni}$ e segunda fase $(\text{Ti,Zr})_2\text{Ni}$.

Na Fig. 31 (d) esta apresentada a micrografia da liga N5, onde é possível observar um grande número de partículas da segunda fase nos contornos de grão da fase matriz $(\text{Ti,Zr})\text{Ni}$. Esta segunda fase é provavelmente a segunda fase $(\text{Ti,Zr})_2\text{Ni}$, como foi observado por outros autores (Wu e Hsieh, 2000; Hsieh e Wu, 1998b). As composições dessas fases estão descritas na Tab. 7.

Na Fig. 31 (e-f) estão apresentadas as micrografias das ligas N10 e N15, respectivamente. As duas ligas apresentam morfologias semelhantes. Observa-se a presença de duas fases, a fase matriz e uma segunda fase que cresce no contorno de grão da fase matriz (composições descritas na Tab. 7). Essas duas fases apresentam morfologia semelhante às fases obtidas por Hsieh e Wu (1998b), onde ele identifica a fase matriz sendo a fase $(\text{Ti,Zr})\text{Ni}$ e a segunda fase uma fase ternária TiNiZr (λ). Khan *et al.* (2017) estudou uma liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{10}$ e encontrou uma morfologia semelhante, todavia, não identificou as fases.

De forma geral percebe-se que a adição de Zr ocasionou o surgimento de outras fases, como mostrado na Fig. 31 confirmando os resultados obtidos pelo DRX (Fig. 29). As investigações realizadas também revelam que as ligas com memória de forma TiNiZr mostram sempre fases secundárias (Hsieh e Wu, 1998b; Guiose *et al.*, 2008; Khan *et al.*, 2017). A adição de apenas 2% de Zr ocasionou formação de segunda fase dentro da fase matriz e refino de grão. Percentuais maiores ou iguais a 5% de Zr ocasionam formação de segunda fase no contorno de grão da fase matriz. Essa segunda fase pode ser a fase $(\text{Ti,Zr})_2\text{Ni}$, para percentuais menores que

10%Zr, ou fase ternária TiNiZr, para percentual igual ou maiores a 10% de Zr (Hsieh e Wu, 1998).

De forma geral o aumento das temperaturas de transformação se dá pelo aumento do percentual de zircônio na fase matriz da liga, porém a adição de zircônio favorece a formação de segunda fase que interfere na recuperação da memória de forma e diminui as temperaturas de transformação martensita, pois a transformação vai ocorrer primeiro na fase matriz e depois onde há partículas de segunda fase (Hsieh e Wu, 1998a). Segundo Evirgen *et al.* (2016) quando os precipitados são grande eles atuam como obstáculos para as variantes da martensita, restringindo a formação das martensitas e diminuindo a temperatura de transformação.

4.1.4 Análise semi-quantitativa da composição química por meio da análise de Energia Dispersiva de Raios x - EDS das ligas (Ti₅₀Ni_{50-x}Zr_x).

A composição de determinadas fases foi obtida com a técnica semi-quantitativa EDS. A análise foi realizada para auxiliar na identificação das fases obtidas por meio das imagens de microscopias. Na Tab. 7 estão especificadas as composições da matriz e de uma segunda fase que aparece nas ligas M, N2, N5, N10 e N15.

Tabela 7 - Composição química das fases obtidas por EDS.

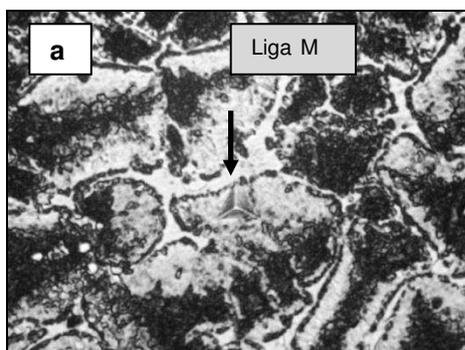
Composição química (%at.)				
Ligas		Ti	Ni	Zr
M	Matriz	51,7 ± 0,5	48,2 ± 0,5	
	Segunda fase	79,4 ± 2,2	20,5 ± 2,2	
N2	Matriz	50,7 ± 0,2	47,6 ± 0,1	1,7 ± 0,3
	Segunda fase	66,9 ± 0,1	31,8 ± 0,2	1,3 ± 0,1
N5	Matriz	48,9 ± 0,9	46,7 ± 0,5	4,3 ± 1,4
	Segunda fase	54,6 ± 1,8	37,9 ± 1,5	7,4 ± 2,6
N10	Matriz	45,9 ± 0,1	46,4 ± 0,5	7,7 ± 0,5
	Segunda fase	51,3 ± 2,8	34,9 ± 1,5	13,8 ± 4,3
N15	Matriz	57,1 ± 0,6	30,2 ± 0,2	12,6 ± 0,4
	Segunda fase	48,2 ± 0,4	32,4 ± 0,6	19,3 ± 0,4

Da Tab. 7 podemos observar a variação da composição entre fase matriz e segunda fase. Na liga M a segunda fase tem composição predominante de titânio e tendo por base sua morfologia (Fig. 18b) pode-se tratar da fase TiC conforme identificado por Franzel *et al.* (2007), ou da fase Ti₂Ni (Hshie e Wu,1998a). Nas ligas N2 e N5 de acordo com a composição descrita na tabela acima, a fase matriz é a fase (Ti,Zr),Ni e a segunda fase é a fase (Ti,Zr)₂Ni (Hsieh 1998a; Yeh, 2014, Bertville, 2005). Para a liga N10 e N15 a segunda fase é uma fase ternária λ(TiNiZr) (Hsieh e Wu, 1998; Guiose *et al.*, 2008).

A matriz sendo enriquecida por Ti e Zr a temperatura de transformação tende a aumentar como foi verificado nos dados da Tab. 5, no entanto, quanto maior a quantidade partículas de segunda fase maior será a dureza da liga, essa dureza também influencia nas temperaturas de transformação, pois impedem o movimento de cisalhamento da martensita (Hshie e Wu,1998a). O efeito dos precipitados na transformação martensítica é visto de diferentes formas nos sistemas SMA.

4.1.5 Determinação do módulo de elasticidade e microdureza das ligas (Ti₅₀Ni_{50-x}Zr_x) pelo ensaio de microdureza Vickres.

Na Tab. 8 estão apresentadas as medidas do módulo de elasticidade e microdureza (HV) para as ligas M, N2, N5, N10 e N15. Na Fig. 32 é possível observar as imagens obtidas após as indentações realizadas em cada fase especificada na Tab. 8. Na Fig. 33 estão apresentados graficamente os dados da Tab. 8.



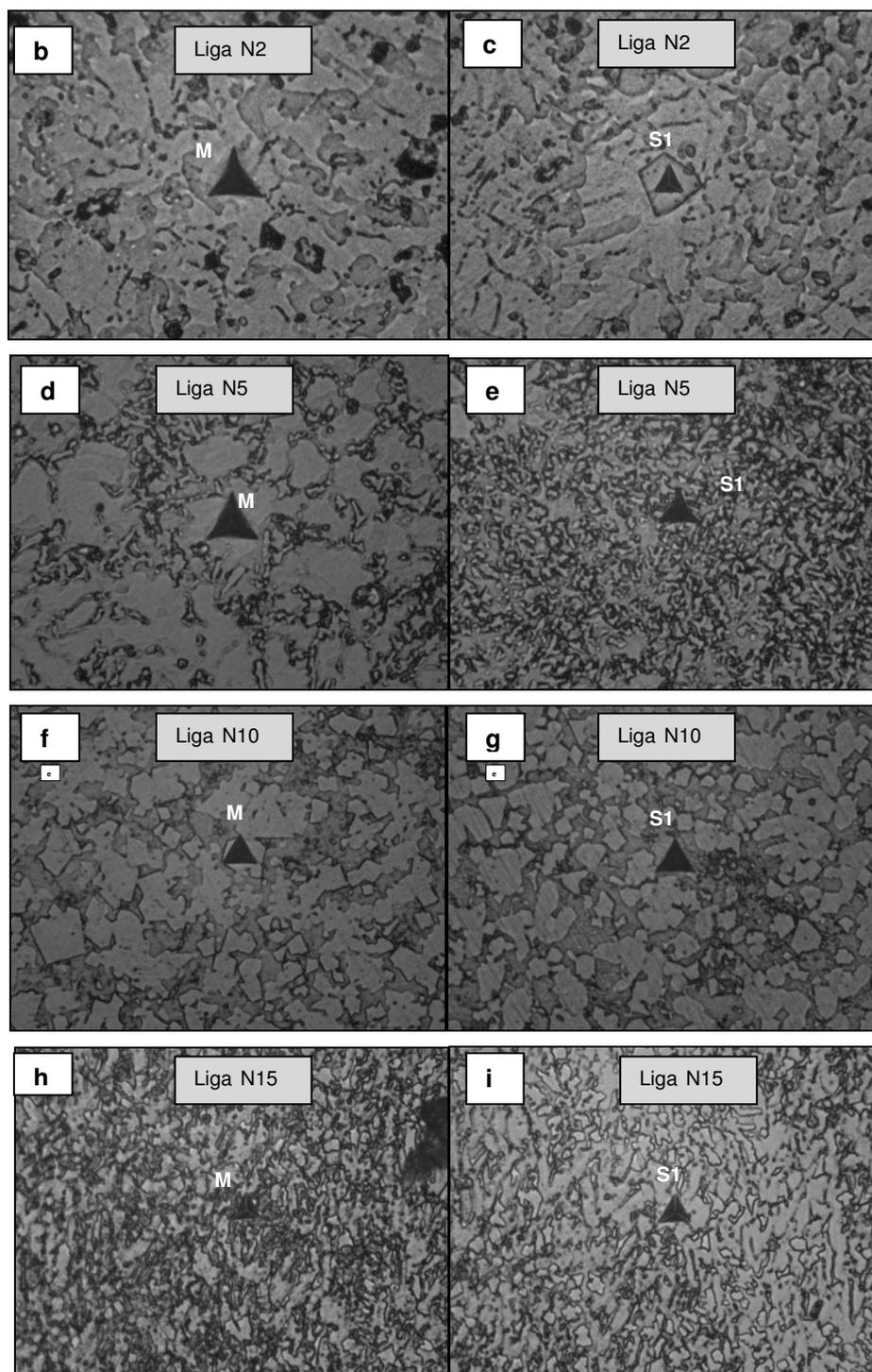
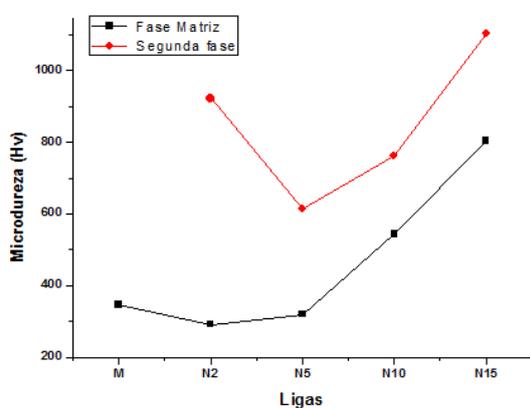


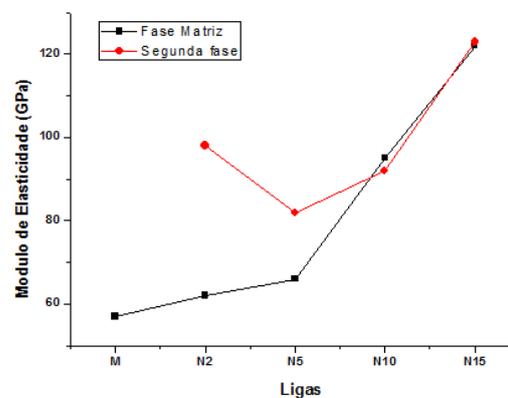
Figura 32 - Indentações realizadas nas ligas M, N2, N5, N10 e N15. Matriz: M, segunda fase: S1.

Tabela 8 - Valores de microdureza e módulo de elasticidade das ligas.

Ligas	Fase	Dureza (HV)	Módulo de Elasticidade GPa
M	Matriz	346 ± 2	57 ± 1
	Segunda fase (S1)	922 ± 20	98 ± 14
N2	Matriz	291 ± 5	62 ± 5
	Segunda fase (S1)	922 ± 20	98 ± 14
N5	Matriz	319 ± 15	66 ± 4
	Segunda fase (S1)	614 ± 19	82 ± 3
N10	Matriz	543 ± 27	95 ± 2
	Segunda fase (S1)	762 ± 15	92 ± 5
N15	Matriz	805 ± 14	122 ± 1
	Segunda fase (S1)	1103 ± 54	123 ± 2



a



b

Figura 33: Valores de microdureza de cada fase (a), módulo de elasticidade de cada fase(b).

De acordo com os dados da Tab. 8 percebe-se que a adição de zircônio provocou formação de segunda fase de maior microdureza que a fase matriz e também maiores valores de módulo de elasticidade. Na liga M (Fig. 32a) foram feitas análises na área clara e área escura da matriz e ambas apresentaram valores semelhantes, não foi possível visualizar a segunda fase que foi vista no MEV (Fig. 31b) para fazer indentações. Nas ligas N2 (Fig. 32 b,c), N5 (Fig. 32. d,e), N10 (Fig.

32 f,g) e N15 (Fig. 32 h,i) foram feitas indentações na fase matriz e segunda fase e todos os valores estão especificados na Tab. 8.

De forma geral (Fig. 32 e 33) é notório a interferência da adição do zircônio nas ligas, pois percebe-se um aumento dos valores de microdureza e do módulo de elasticidade. Entretanto, percebe-se que o zircônio só ocasiona um aumento considerável da dureza na fase matriz com percentual igual ou superior a 10%Zr. Os maiores valores de microdureza foram obtidos na segunda fase da liga com 15% de zircônio (1.103HV). O aumento desses valores já era esperado, visto que a adição do zircônio na liga TiNi é por solução sólida substitucional, que provoca aumento da dureza, pois esse elemento possui raio atômico bem maior que o níquel, causando assim distorções na rede cristalinas que impedem o movimento das discordâncias e que resultam no aumento da microdureza (Callister, 2011; Balcerzak, 2016). Essa elevada dureza pode ser o motivo das temperaturas de transformação *martensita* ainda estarem abaixo de 100°C, pois qualquer mecanismo de fortalecimento que impeça o cisalhamento pode diminuir as temperaturas de transformação porque a transformação martensítica envolve um processo de cisalhamento (Hsieh e Wu, 1998a; Hsieh e Wu, 1998b). Percebe-se ainda, que baixas porcentagens de zircônio (2% e 5%) não causam aumento da microdureza na fase matriz dessas ligas, mas elevam as temperaturas de transformação (Tab. 5). Logo, de acordo com a propriedade desejada pode-se escolher adicionar alta ou baixa porcentagem de zircônio.

O maior valor de módulo de elasticidade foi identificado na liga N15 (122 GPa) e o menor valor na liga M (57 GPa). Esse alto valor do módulo de elasticidade mostra que a liga N15 é a que tem maior rigidez. Os valores de módulo de elasticidade das ligas N2 e N5 são semelhantes ao da liga M.

Percebe-se que o aumento do percentual de zircônio aumentou às temperaturas de transformação, no entanto a formação de segunda fase está interferindo nas temperaturas de transformação, assim para minimizar o efeito dessas partículas seria necessário realizar um tratamento térmico. Evirgen *et al.* (2016) fez um envelhecimento por 24 horas a 550°C e percebeu que os precipitados tornaram-se suficientemente pequeno para parar o movimento da interface de martensita e, portanto, não impediam o crescimento das variantes de martensitas, facilitando o aumento das temperaturas de transformação.

4.1.6 Resistência a corrosão das ligas ($\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Zr}_x$)

Para avaliar a resistência a corrosão das ligas estudadas foi realizada o teste de corrosão em meio corrosivo que simulava a água do mar.

O comportamento do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo é mostrado na Fig. 34. No início ocorreu um aumento do valor do OCP e em seguida esse aumento foi diminuindo, que pode estar relacionado com a formação e dissolução do filme passivo até atingir sua estabilidade. Foi observado que o aumento do percentual de zircônio na liga favoreceu o deslocamento dos potenciais de OCP para valores positivos. Isto significa que o aumento de zircônio na liga favorece a formação de óxido na interface eletrodo/eletrólito obtendo valores de OCP mais nobre. Desta forma com o aumento do teor de zircônio ocorre o aumento da espessura do óxido e consequentemente da camada passiva mais estável. Os óxidos formados podem ser TiO , TiO_2 e ZrO_2 . Com o aumento do zircônio a liga fica mais resistente à corrosão levando em consideração os parâmetros termodinâmicos (Lethabane *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017).

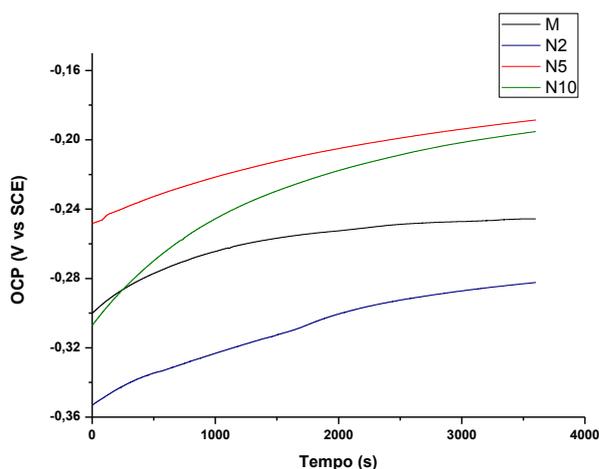


Figura 34 - curvas comportamento do potencial de circuito aberto das ligas M, N2, N5 e N10.

A Fig. 35 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL). Para as medidas de corrosão foi utilizado o método de extrapolação das curvas de Tafel, que forneceu como resposta os valores de potencial de corrosão (E_{Corr}), corrente de corrosão (j_{Corr}), resistência à polarização (R_p) e os coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c). Devido a fratura na liga N15 não foi possível realizar o ensaio de corrosão na mesma. A Tab. 9 mostra os valores obtidos pelo método de extrapolação de Tafel. A corrente de corrosão foi calculada com base na equação de Stern-Geary (Costa *et al.*, 2016; Costa *et al.*, 2018):

$$ICorr = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)R_p} \quad (1)$$

Os coeficientes b_a e b_c são denominados de declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente $ICorr$ a corrente de corrosão.

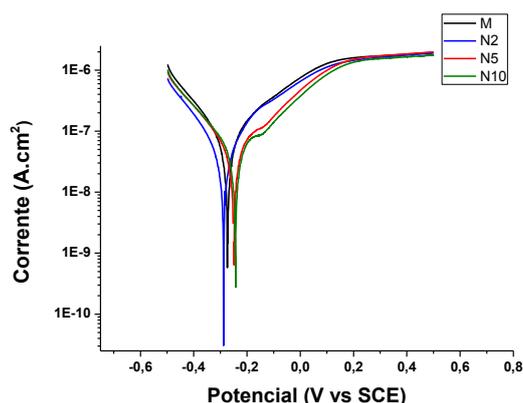


Figura 35 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear das ligas M, N2, N5 e N10.

Nas curvas de polarização ocorre geralmente na região catódica o processo de evolução de hidrogênio já que a solução é aquosa e na região anódica ocorre o processo de dissolução/passivação do metal e evolução de oxigênio (Liu *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017).

Com o aumento do teor de zircônio o potencial de corrosão foi deslocado para valores positivos tendo assim o mesmo comportamento obtido nos resultados de OCP. Foi observada a formação de um filme de passivação nas ligas N5 e N10 com início no potencial -0.251V e -0.244V, respectivamente. Essa observação pode ser confirmada através dos parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização que estão listados na Tab. 9. Conforme resultados das curvas de polarização percebe-se o que a adição de zircônio provocou um aumento da resistência a corrosão chegando a 1007,30KΩ para a liga N10. O filme passivo formado pela liga N10 é mais estável do que o formado pela liga N5, este comportamento pode estar associado ao aumento de zircônio na liga e consequentemente a presença de seus óxidos agindo junto com os óxidos de titânio (TiO₂, TiO) (Balcerzak, 2016; Hang *et al.*, 2017), conforme verificado nos difratogramas de DRX (Figura 29). Esta camada de óxido serve para aumentar a resistência da liga formando uma barreira entre o metal e a solução diminuindo a oxidação do níquel (Abu-Sharkh e Doerffel, 2004; Khan *et al.* 2017).

Com aumento do teor de zircônio ocorreu mudanças na microestrutura que possibilitou o aumento da dureza e pode ter influenciado na resistência à corrosão.

Balcerzak (2016) obteve resultado semelhante em seus estudos com a adição de Zr na liga TiNi. Quando o Zr é introduzido na liga ocorre uma mudança no volume da formula unitária pela substituição do Ni pelo Zr que possui maior raio atômico. Esta substituição provoca mudanças de fase no material obtido que favorece o aumento da resistência a corrosão da liga TiNi (Balcerzak, 2016). Com o aumento do teor de Zr na liga diminui a formação de TiO_2 e aumenta a formação de óxido de zircônio, como os óxidos de zircônio são mais compactos do que os de titânio melhora a resistência a corrosão (Qiu *et al.*, 2015; Khan *et al.* 2017). A presença de partículas da fase Ni_4Ti_3 também favorece o aumento da resistência à corrosão, pois aumentam a razão Ti / Ni na matriz e a formação de óxidos (TiO) (Man *et al.*, 2001).

Tabela 9 - Resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica linear das ligas M, N2, N5 e N10.

Liga	E_{corr} (mV)	j_{corr} (nA/cm²)	R_p (KΩ. Cm²)	ba (mV.dec⁻¹)	-bc (mV.dec⁻¹)
M	-272,95	147,00	520,23	281,65	358,94
N2	-288,57	74,96	724,00	248,17	251,73
N5	-251,16	60,89	928,87	212,11	271,78
N10	-244,18	52,42	1007,30	202,05	270,65

A fim de confirmar os resultados do ensaio de polarização foi realizado o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e os resultados estão apresentados sob a forma de diagrama de *Nyquist* na Fig. 36. Com o aumento do arco aumenta os valores de impedância, isto é, da resistência a corrosão das ligas Ni-Ti-Zr. Os diagramas sugerem um comportamento capacitivo típico de materiais passivos, envolvendo um filme protetor com elevada resistência à corrosão.

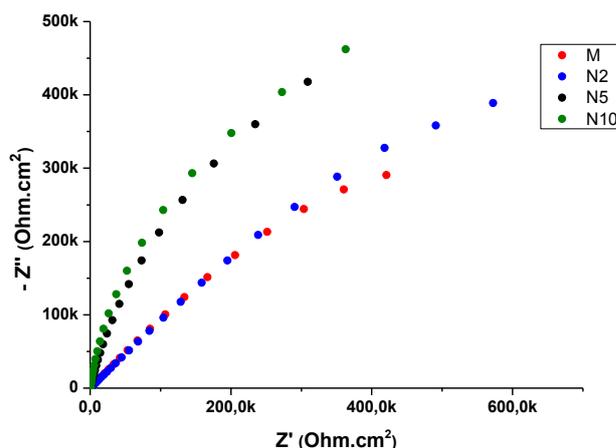


Figura 36 - Diagrama de Nyquist das ligas M, N2, N5 e N10.

Com o aumento do arco aumenta os valores de impedância, isto é, da resistência a corrosão das ligas TiNiZr. Os diagramas sugerem um comportamento capacitivo típico de materiais passivos, envolvendo um filme protetor com elevada resistência à corrosão, pois não houve formação de semicírculos. Os valores muito altos da impedância indicam uma alta resistência do metal contra a corrosão. É possível perceber que as ligas N5 e N10 exibem comportamento passivo apresentando maior resistência a corrosão confirmando os resultados das curvas de polarização. A resistência a corrosão das ligas N2 e N5 pode estar relacionada ao refino do grão da fase matriz e/ou da segunda fase, pois a resistência à corrosão das ligas de TiNi 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). O aumento da resistência a corrosão da liga N10 está relacionado ao refino de grão e ao maior percentual de zircônio nesta liga.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados nessa pesquisa, pode-se afirmar que é possível fabricar ligas de TiNiZr pelo processo de *Plasma Skull Push-Pull*.

As ligas obtidas com percentuais de 0, 2, 5 e 10 de zircônio apresentaram transformação de fases de B2 para B19' em um único estágio.

A introdução do zircônio favoreceu a formação de fases secundárias, tais como: óxidos de titânio, óxidos de zircônio, titânio beta, Ni₁₀Zr₇, NiZr e fase ternária λ .

A substituição de níquel por zircônio favoreceu a formação da fase ternária λ com percentual de zircônio a partir de 5%. Esta fase teve grande influência nas temperaturas de transformação, pois a liga com 15% de zircônio apresentou grandes picos dessa fase e não apresentou transformação de fase, provavelmente esta fase bloqueou a transformação.

As temperaturas M_i aumentaram de 2°C para 48°C e as temperaturas A_i de -20°C para 93°C para as ligas TiNi e Ti₅₀Ni₄₀Zr₁₀, respectivamente.

De acordo com a análise de EDS foram identificadas como fase matriz a fase (Ti,Zr)Ni e como segunda fase (Ti,Zr)₂Ni para ligas com percentuais de 2% e 5% de zircônio e segunda fase λ (TiNiZr) para ligas com percentuais de zircônio de 10% e 15%.

A partir de introdução de 5% de Zr as partículas de segunda fase apareceram nos limites de grão da matriz. Na liga com 2% de Zr as partículas de segunda fase tinham formas poligonais e apareceram no meio da fase matriz.

A adição de zircônio ocasionou aumento da dureza da fase matriz apenas para percentuais iguais ou maiores que 10% de zircônio. A liga com 15% de zircônio apresentou maior valor da microdureza da fase matriz, chegando a 805HV e segunda fase com microdureza de 1103HV. Essa elevada dureza tornou a liga frágil e quebradiça, o que impossibilitou a análise dos testes de corrosão, por não ter uma área de contato semelhante às outras ligas.

Os valores de módulo de elasticidade das ligas ternárias com percentuais 2% e 5% de zircônio são bem próximos ao valor da liga NiTi, o que tornam essas ligas sugestivas para aplicações biomédicas.

A alteração causada na resistência a corrosão destas ligas está relacionado ao fato que o zircônio é um elemento beta estabilizante de titânio. Assim o zircônio

favoreceu a formação de βTi , o que influenciou na formação de óxidos de zircônio que aumentaram a resistência a corrosão das ligas resultantes. O aumento da resistência a corrosão foi de aproximadamente 100% comparando a liga NiTi com a liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{10}$. O valor de resistência à corrosão da liga NiTi foi 520,23K Ω e da liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{10}$, 1007,30K Ω .

Por fim, é necessário que seja feito um tratamento térmico para saber se essas ligas podem ser consideradas ligas com memória de forma de alta temperatura, visto que as temperaturas iniciais de transformação martensíticas alcançadas nas ligas brutas não ultrapassaram 100°C.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar um estudo detalhado para verificar o motivo da fragilidade da liga com 15% de zircônio.
- ✓ Avaliar por meio de ensaios mecânicos a capacidade e estabilidade de memória de forma destas ligas.
- ✓ Realizar um planejamento experimental para verificar qual o melhor tratamento térmico para aumento das temperaturas de transformação.
- ✓ Realizar tratamento térmico nas ligas conforme a literatura e caracterizar por meio de DRX, DSC, MEV, Dureza e Corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-SHARKH S.; DOERFFEL D. Rapid test and non-linear model characterisation of solid-state lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 266–274, 2004.

ALAM, M.S.; YOUSSEF, M.A.; NEHDI, M. Utilizing Shape Memory Alloys to Enhance the Performance and Safety of Civil Infrastructure: a review. **Journal of Civil Engineering**, v. 34, p. 1075-1086, 2007.

BALCERZAK M. Electrochemical and structural studies on Ti–Zr–Ni and Ti–Zr–Ni–Pd alloys and composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 576–587, 2016.

BRESCIANI FILHO, E. **Seleção de metais não-ferrosos**. UNICAMP, 1997. ISBN 85-268-0216-X.

BERTHEVILLE, B. Powder metallurgical processing of ternary Ni₅₀Ti_{50-x}Zr_x (x = 5, 10 at.%) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 398, p. 94–99, 2005.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. LTC, 2002. ISBN 85-216-2188-5.

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.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica: estruturas e propriedades das ligas metálicas**, Vol. I. McGraw-Hill, 1986a. ISBN 0074500899.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica: Processos de fabricação e tratamento**. II ed., Vol. III. McGraw-Hill, 1986b. ISBN 0074500910.

CRAIG, B. D.; ANDERSON, D. B. **Handbook of corrosion data**. ASM International, 2002. ISBN - 10 0871703610.

CHANG, L. C.; READ, T. A. Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals – The Gold-Cadmium Beta Phase. **Transactions AIME, Journal of Metals**, v. 191, p. 47, 1951.

CHEN, S. L.; HSIEH, S. F.; LIN, H. C.; LIN, M. H.; HUANG, J. S. Electrical discharge machining of TiNiCr and TiNiZr ternary shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 445–446, p. 486–492, 2007.

DALLE, F.; PERRIN, E.; VERMAUT, P.; MASSE, M.; PORTIER, R. Interface mobility in Ni_{49.8}Ti_{42.2}Hf₈ shape memory alloy. **Acta Materialia**, v.50, p. 3557–3565, 2002.

De ARAUJO, C.J; Gomes, A.A.C.; Silva, J. A.; Cavalcanti, A.J.T; Reis, R.P.B.; Gonzalez C.H. Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push–pull

process. **Journal of Materials Processing Technology**, V. 209, p. 3657-3664, 2009.

DRENNEN D.C.; JACKSON C.M.; WAGNER H.J. **The Development of Melting and Casting Procedures for Nitinol Nickel-Base Alloys**. Defense Technical Information Center, 1968. ISBN 227240309.

EVIRGEN, A. **Microstructural characterization and shape memory response of Ni-Rich NiTiHf and NiTiZr high temperature Shape Memory Alloys**. 2014. 256. Tese. Office of Graduate and Professional Studies of Texas A&M University. Texas.

EVIRGEN, A.; KARAMAN, I.; NOEBE, R.D.; SANTAMARTAD, R.; PONS, J. Effect of precipitation on the microstructure and the shape memory response of the Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr₂₀ high temperature shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v. 69, p. 354–357, 2013.

EVIRGEN, A.; KARAMAN, I.; SANTAMARTAD, R.; PONS, J.; NOEBE, R.D. Microstructural characterization and superelastic response of a Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr₂₀ high-temperature shape memory alloy. **ScriptaMaterialia**, V. 81, p. 12–15, 2014.

EVIRGEN, A.; KARAMANA, I.; PONS, J.; SANTAMARTA, R.; NOEBE, R. D.. Role of nano-precipitation on the microstructure and shape memory characteristics of a new Ni_{50.3}Ti_{34.7}Zr₁₅ shape memory alloy. **Materials Science & Engineering.**, v. 655, p.193–203, 2016.

FIRSTOV GS; VAN HUMBEECK J, KOVAL YN. High-temperature shape memory alloys: some recent developments. *Materials Science and Engineering: A* , v. **378**, p. 2–10, 2004.

FRENZEL J.; ZHANG Z.; SOMSEN C.; NEUKING K.; EGGELER G. Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 55, p. 1331–1341, 2007.

GUIOSE B.; CUEVAS F.; DÉCAMPS B.; PERCHERON-GUÉGAN A. Solid–gas and electrochemical hydrogenation properties of pseudo-binary (Ti,Zr)Ni intermetallic compounds. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5795–5800, 2008.

GRAESSER, E.J.; COZZARELLI, F.A. Shape memory alloys as new materials for aseismic isolation. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 117, p. 2590-2608, 1991.

GUARALDO, Bruno Neto. **Modelagem por Elementos Finitos de Sistemas Dinâmicos Combinando Materiais Viscoelásticos e Materiais com Memória de Forma para o Controle Passivo de Vibrações e Ruído**. 2012. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais.

GUASTALDI, A. C. Aplicação do Titânio em próteses odontológicas empregando-se o processo de fundição Plasma-Skull. **Apdesp Informa**, v. 102, p. 16, 2001.

HANG R.; LIU Y.; BAI L.; ZONG M.; WANG X.; ZHANG X.; HUANG X.; TANG B. Electrochemical synthesis, corrosion behavior and cytocompatibility of Ni-Ti-O nanopores on NiTi alloy. **Materials Letters**, v. 202, p. 5–8, 2017.

HO, W-F.; CHENG, C-H.; PAN, C.-H.; WU, S-C.; HSU, H-C. Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti–10Zr–X alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, p. 36-43. 2009.

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_{35.5} Ni_{48.5} Zr₁₆ and Ni₆₀Al_{24.5}Fe_{15.5} 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_{53-x} Ni₄₇Zr_x high-temperature shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 266, p. 276–282, 1998b.

HUMBEECK, J. V. Shape memory alloys with high transformation temperatures. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 2966–2968, 2012.

INOUE, S.; SAWADA, N.; NAMAZU, T. Effect of Zr content on mechanical properties of Ti–Ni–Zr shape memory alloy films prepared by dc magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 83, p. 664–667, 2009.

JHA, H.; HAHN, R. SCHMUKI, P. Ultrafast oxide nanotube formation on TiNb, TiZr and TiTa alloys by rapid breakdown anodization. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 8883–8887, 2010.

JAFAR, K-A.; BEHNAM, A-A. The effect of chemical composition on enthalpy and entropy changes of martensitic transformations in binary NiTi shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 487, p. 363–366, 2009.

KAVA, A.A.B.; CHAD, V.M.; HAYAMA, A.O.F.; JORGE JUNIOR, A.M.; MEDEIROS, M.M. estudo da microestrutura de ligas do sistema Ti-Ni-Zr no estado bruto de fusão e solidificadas rapidamente. IN: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22^o CBECiMat -2016). Natal - RN, 2016.

KOLOMYSTEV, V. I. The effect of alloying by 3d, 4d, 5d transition metal elements on martensite transformation temperatures in compound TiNi. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 31, p. 1415–1420, 1994.

KHAN A.N.; MUHYUDDIN M.; WADOOD A. Development and characterization of Nickel–Titanium–Zirconium shape memory alloy for engineering applications. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v. 58, p. 509–515, 2017.

KIM S-W, JO JW, PARK CH, HONG J-K, YEOM J-T, KIM H-G. Fracture toughness of TiNiHf alloys: A hybrid study using in-situ transmission electron microscopy experiments and finite element analyses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 655, p. 363–372, 2016.

LI J.; YI X.; SUN K.; SUN B.; GAO W.; WANG H. The effect of Zr on the transformation behaviors, microstructure and the mechanical properties of Ti-Ni-Cu shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 747, p.348–353, 2018.

LIU J-C.; ZHANG G.; NAGAO S.; JIU J-T.; NOGI M.; SUGAHARA T.; Ma J-S.; SUGANUMA K. Metastable pitting and its correlation with electronic properties of passive films on Sn–xZn solder alloys. **Corrosion Science**, v. 99, p. 154–163, 2015.

LAGOUDAS, D. C. Shape memory alloys - modeling and engineering applications. Springer, 2008. ISBN 978038747685-8

LINDQIST, P.G.; WAYMAN, C.M. IN: T.W. DUERING, T. W.; MELTON, K. N.; STOCKEL, D.; WAYMAN, C. M. (Ed). **Engineering Aspects Of Shape Memory Alloys**, Butterworth-Heinenmann, 1990. ISBN 0-750-61009-3.

LAURENTIS, K. J.; MAVROIDIS, C. “Mechanical design of a shape memory alloy actuated prosthetic hand”. **Technology and Health Care**, v.10, p. 91–106, 2002.

LEVIN, I.; KRAYZMAN, V.; CHIU, C.; MOON, K-W.; BENDERSKY, L. A. Local metal and deuterium ordering in the deuterated ZrTiNi C14 Laves phase. **Acta Materialia**, v. 60, p. 645–656, 2012.

LOJEN, G.; ANZEL, I.; KENEISL, A.; KRIZMAN, A.; UNTERWEGER, E.; KOSEC, B.; BIZJAK, M. Microstructure of Rapidly Solidified Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Ribbons. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162-163, p. 220-229, 2005.

MA, J.; KARAMAN, I.; NOEBI, R,D. High temperature shape memory alloys. **Journal International Materials Reviews**, v.55, p. 257-315, 2010.

MACHADO, L. G.; SAVI, M. A. Medical applications of shape memory alloys. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 36, p. 683-691, 2003.

MCCLUSKEY PJ, VLASSAK J. Combinatorial nanocalorimetry. **Journal of Materials Research**, v. 25, p. 2086-2100, 2010.

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

MONTENEGRO, I. N. S. **Estudo das ligas titânio-zircônio resultantes do processo de fundição plasma-skull para aplicações como biomateriais**. 2007. 152 f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - Rio Grande Do Norte.

MOORLEGHEM, W. The investigation of new Ni–Ti shape memory alloys with emphasis on their application, PhD thesis, Institute of Metal Physics, Kiev, 152 p, 1993.

NAGANUMA, T.; KYO, M.; UEKI, T., TAKEDA, K.; ISHIBASHI, J.I. “A New, Automatic Hydrothermal Fluid Sampler Using a Shape-Memory Alloy”. **Journal of Oceanography**, v. 54, p. 241 – 246, 1998.

NEWELL, J. **Fundamentos da Moderna Engenharia e Ciência dos Materiais**. LTC, 2010. ISBN 9788521617594.

NUNES, L. D.; KREISCHER, A. T. **Introdução à Metalurgia e aos Materiais Metálicos**. Interciência, 2010. ISBN 9788571932395.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. Melbourne: Cambridge University Press, 1998. ISBN 0521663849.

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

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

PEREIRA, L. M. O. **Ligas com memória de forma características e aplicações em engenharia civil**. 2011. 163f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil perfil Estruturas) Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa- FCT, Lisboa-Portugal.

PESSANHA, E. M. R. **Análise de estrutura e propriedades da liga tina com o efeito de memória de forma sujeita a tratamentos térmicos e deformação**. 2012. 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, campos dos Goytacazes - RJ.

PEREIRA, L. L.; ALMEIDA, S. F. M. Dispositivo de ensaio de ligas com efeito memória de forma. In: 10^o ENCITA, ITA, São José dos Campos (Brasil), 2004.

QIU Z-K.; ZHANG P-Z.; WEI D-B.; WEI X-F.; CHEN X-H.; WANG Y. Mechanical and electrochemical properties of Zr and Zr–Er alloyed layers deposited on titanium alloy (TC11). **Surface and Coatings Technology**, v. 280, p. 301–307, 2015.

QUEIROGA, S. L. M.; **Estudo de Uma Liga Cu-Al-Ni com Memória de Forma Visando Aplicações em Sistema de Proteção Contra Sobrecargas Elétricas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - Paraíba.

RAO, A.; SRINIVASA, A.R.; REDDY, J.N. **Introduction to shape memory alloys. Desing of Shape Memory (SMA) Actuators**, v. 1, p. 1-31, 2015.

RIGO, O. D.; OTUBO, J.; MOURA NETO, C.; MEI, P. R. NiTi SMA production using ceramic filter during pouring the melt. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162-63, p. 116-20, 2005.

RIOS, C.; PEDROSO, M. C.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J. F.; KIMINAMI, C. S. **Cristalização De Ligas Amorfas Do Sistema Al-Ni-Mm**. In: 17^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBCIMAT 2006). Foz do Iguaçu (Brasil), 2006.

SASHIHARA, E. M.; RIGO, O. D.; COUTO, A. A.; MEI, P. R.; OTUBO, J. Comportamento mecânico de uma liga Ni-Ti com efeito memória de forma. In: **61º Congresso Anual da ABM**. Rio de Janeiro (Brasil), 2006.

SATHISH S.; MALLIK, U.S.; RAJU T.N. Microstructure and Shape Memory Effect of Cu-Zn-Ni Shape Memory Alloys. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 2, p. 71-77, 2014.

SILVA, A. L.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. Blucher, 2010. ISBN 9788521205180.

SANDU A.M.; TSUCHIYA K.; YAMAMOTO S.; TODAKA Y.; UMEMOTO M. Influence of isothermal ageing on mechanical behaviour in Ni-rich Ti-Zr-Ni shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v. 55, p. 1079-1082, 2006.

SIVOKHA, V.P.; KHACHIN, V.N. Martensitic transformation and shape memory effect in TiNi-TiAu alloys. **Fisika Metallovi Metallovedenie**, v. 62, p.534-540, 1986.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos materiais**. AMGH, 2012. ISBN - 13 9788580551143.

SOUZA, R. E. A. **Corrosão de liga com memória de forma de Cu-Al-Ni em fluido produzido de campo terrestre de petróleo**. 2007. 146f. Dissertação (Mestrado em engenharia de processos), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, universidade tiradentes – núcleo de desenvolvimento tecnológico regional, Aracaju-Sergipe.

STOECKEL, D. Fabrication and properties of nickel – titanium shape memory alloy wires. **Wire Journal international**. p.30-40, 1989.

WALKER, P.; TARN, W. H. **Handbook of Metal Etchants**. CRC Press LLC, 1991. ISBN 9780849336232.

WU, S. K. and HSIEH, S. F. Martensitic transformation of a Ti-rich Ti-Ni-Zr shape memory Alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 297, p 294–302, 2000.

WU, S. K. and WAYMAN, C. M. Martensitic Transformations and the Shape-Memory Effect in $Ti_{50}Ni_{10}Au_{40}$ and $Ti_{50}Au_{50}$ Alloys. **Metallography**, v. 20, p. 359, 1987.

XIA, M.; SUN, Q. Jump phenomena of rotational angle and temperature on NiTi wire in nonlinear torsional vibration. **International Journal of Solids and Structures**, v. 56-57, p. 220-234, 2015.

YAMABE-MITARAI, Y.; HARA, T.; MIURA, S.; HOSODA, H. Mechanical Properties of Ti-50(Pt,Ir) High-Temperature Shape Memory Alloys. **Materials Transactions**, v. 47, p. 650-657, 2006.

Yamauchi,K.; Ohkata, I; Tsuchiya, K.; Miyazaki, S. **Shape Memory and Superelastic Alloys - Applications and Technologies**. Philadelphia - New Delhi, 2011. ISBN: 978-1-84569-707-5.

YAN F.K.; ZHANG B.B.; WANG H.T.; TAO N.R.; LU K. Nanoindentation characterization of nano-twinned grains in an austenitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 112: 19–22, 2016.

YI X.; WANG J.; SUN B.; CUI B.; LIU J.; MENG X.; GAO Z.; CAI W.; ZHAO L. Crystallization process and microstructural evolution of as-spun Ti-Ni-Zr alloy ribbon. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 762, 62-66, 2018.

ZHU, L.; TREPANIER, C.; PELTON, A.R.; FINO, J. Oxidation of Nitinol and Its Effect on Corrosion Resistance. **ASM Materials & Processes for Medical Device Conference** 2003. Fremont, California.

LIU Y.; REN Z.; BAI L.; ZONG M.; GAO A.; HANG R.; JIA H.; TANG B.; CHU P. K. Relationship between Ni release and cytocompatibility of Ni-Ti-O nanotubes prepared on biomedical NiTi alloy. **Corrosion Science** v. 123, p. 209–216, 2017.

WANG L.; CHEN M.; LIU H.; JIANG C.; JI V.; MOREIRA F. Optimisation of microstructure and corrosion resistance of Ni-Ti composite coatings by the addition of CeO₂ nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 331, P. 196–205, 2017.