



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DOS
MATERIAIS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb E DA TEMPERATURA DE TEMPERA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICA, TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E NA CORROSÃO DE
UMA LIGA CuAlNi.

ELISABETH ALINE DE MELO GOMES SOARES DIAS

JOÃO PESSOA

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DOS
MATERIAIS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb E DA TEMPERATURA DE TEMPERA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICA, TERMICAS, ESTRUTURAIS E NA CORROSÃO DE
UMA LIGA CuAlNi.

ELISABETH ALINE DE MELO GOMES SOARES DIAS

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais, como requisito à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA

JOÃO PESSOA

2022

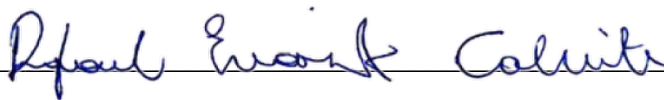
**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb E DA
TEMPERATURA DE TEMPERA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICA, TERMICAS,
ESTRUTURAIS E NA CORROSÃO DE UMA LIGA
CuAlNi**

Por

ELISABETH ALINE DE MELO GOMES SOARES DIAS

Dissertação aprovada em 03 de agosto de 2022

Período letivo 2022.2



Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUETE - UFPB

(Examinador Externo)



Prof. Dr. TIBÉRIO ANDARADE DOS PASSOS - UFPB

(Examinador Interno)



Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA - UFPB

(Orientador)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

D541i Dias, Elisabeth Aline de Melo Gomes Soares.
Influência da adição de Nb e da temperatura de
tempera nas propriedades mecânica, termicas,
estruturais e na corrosão de uma liga CuAlNi /
Elisabeth Aline de Melo Gomes Soares Dias. - João
Pessoa, 2022.
49 f. : il.

Orientação: Danniel Ferreira de Oliveira.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCET.

1. Engenharia de materiais. 2. Corrosão. 3. Ligas
CuAlNi. 4. Microdureza. I. Oliveira, Danniel Ferreira
de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 620.1(043)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus em primeiro lugar, ele foi o precursor de tudo isso.

Dedico esta obra também a minha irmã Elizângela Alice de Melo Gomes Soares (em memória). Ela sempre foi minha apoiadora em todos os meus projetos e tenho certeza que mesmo estando hoje em outro lugar está aplaudindo de pé essa minha conquista.

Dedico juntamente ao meu filho Isaac Soares Dias, minha razão de viver. Por você luto todos os dias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter chegado até aqui, ele me fortaleceu e me guiou cada dia dessa minha jornada.

Ao meu esposo Steve Cardoso Dias, meu companheiro de vida, meu incentivador e apoiador, muito obrigada pela parceria durante todo meu trajeto.

A minha mãe Concita Soares, minha cuidadora, obrigada pelo apoio a cada dia difícil e por estar sempre pronta a me ajudar.

A minha irmã Elaine Soares, que mesmo distante, nunca esteve ausente e sempre foi minha inspiração a seguir.

Ao meu professor e orientador Dannel Ferreira de Oliveira, um anjo que Deus colocou no meu caminho, obrigada por todas as orientações e por estar sempre pronto a me auxiliar, seu ensinamento foi muito importante para finalização dessa obra.

Aos meus colegas de curso, por toda parceria durante a minha trajetória ao longo desses 2 anos.

EPÍGRAFE

Você nunca sabe a força que tem.
Até que sua única alternativa é ser forte.
(Johnny Depp)

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb E DA TEMPERATURA DE TEMPERA NAS PROPRIEDADES MECÂNICA, TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E NA CORROSÃO DE UMA LIGA CuAlNi.

RESUMO

As ligas Cu-Al-Ni revelam-se apropriadas para aplicações em altas temperaturas devido à sua alta estabilidade térmica. Em contraste, as ligas Cu-Al-Ni produzidas por métodos típicos de fundição apresentam excessiva fragilidade associada ao elevado tamanho médio dos grãos (cerca de vários milímetros) e sua anisotropia elástica. Uma forma de contornar essa fragilidade é através da adição de inoculantes. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar influência da adição de Nb e da temperatura de tempera nas propriedades mecânica, térmicas, estruturais e na corrosão de uma liga CuAlNi. As ligas CuAlNi e CuAlNbNi forma elaboradas sob atmosfera ambiente e caracterizadas por microscopia, difração de raios-X, Calorimetria Diferencial de varredura e corrosão. Além disso, a foi avaliado a influência do Nb e da temperatura de tempera na microdureza Vickers. Nossos resultados demonstraram que as ligas estudadas apresentaram a fase martensita e austenita a temperatura ambiente. A adição de Nb modificou a microestrutura da liga CuAlNi, passando de uma estrutura equiaxial para colunar e, não afetou significativamente o potencial de corrosão. No entanto a liga com Nb e solubilizada a temperatura de 850° C apresentou a maior densidade de corrente de corrosão. Foi verificado ainda uma dependência da densidade de corrente de corrosão e da microdureza com a temperatura de solubilização da liga CuAlNiNb.

Palavras-chaves: Corrosão, Ligas CuAlNi; Microdureza.

INFLUENCE OF Nb ADDITION AND TEMPERATURE ON THE MECHANICAL, THERMAL, STRUCTURAL PROPERTIES AND CORROSION OF A CuAlNi ALLOY.

ABSTRACT

Cu-Al-Ni alloys are suitable for high temperature applications due to their high thermal stability. In contrast, Cu-Al-Ni alloys produced by typical casting methods show excessive brittleness associated with the high average grain size (about several millimeters) and their elastic anisotropy. One way to overcome this fragility is through the addition of inoculants. In this sense, the present work aimed to evaluate the influence of Nb addition and tempering temperature on the mechanical, thermal, structural and corrosion properties of a CuAlNi alloy. The CuAlNi and CuAlNbNi alloys were elaborated under ambient atmosphere and characterized by microscopy, X-ray diffraction, Differential Scanning Calorimetry and corrosion. In addition, the influence of Nb and tempering temperature on Vickers microhardness was evaluated. Our results demonstrated that the studied alloys presented the martensite and austenite phases at room temperature. The addition of Nb modified the microstructure of the CuAlNi alloy, from an equiaxed to a columnar structure, and did not significantly affect the corrosion potential. However, the alloy with Nb and solubilized at a temperature of 850 °C showed the highest corrosion current density. It was also verified a dependence of the corrosion current density and microhardness with the solubilization temperature of the CuAlNiNb alloy.

Keywords: Corrosion, CuAlNi Alloys; Microhardness.

SUMÁRIO

1 CAPÍTULO I.....	17
1.1 Introdução.....	17
1.2 Objetivos Gerais.....	18
1.2.1 Objetivos específicos.....	18
2 CAPÍTULO II.....	19
2.1 Revisão De Literatura.....	19
2.1.1 Ligas com memória de forma.....	19
2.1.2 Rotas de processamento, microestrutura, aplicações e propriedades termomecânicas das ligas CuAlNi.....	20
2.1.3 Influência da adição de um quarto elemento nas propriedades termomecânicas das ligas CuAlNi.....	24
2.1.4 Corrosão ligas CuAlNi.....	28
3 CAPÍTULO III.....	31
3.1 Material e Método.....	31
3.1.1 Elaboração da Liga.....	31
3.1.2 Difratomia de Raio-X (DRX).....	33
3.1.3 Microscopia Ótica.....	33
3.1.4 Microdureza.....	33
3.1.5 Ensaio de corrosão.....	33
4. CAPÍTULO IV.....	34
4.1 Resultados e Discussões.....	34
4.1.1 Resultados DRX.....	34
4.1.2 Resultados Microscopia Ótica.....	35
4.1.3 Resultados Da EDS/MEV.....	37
4.1.4 Resultados Da Corrosão.....	39
4.1.5 Resultados Da Microdureza.....	42
5. CAPÍTULO V.....	45
5.1 Conclusões.....	45
6. CAPÍTULO VI.....	46

6.1 Referências.....	46
----------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama do tipo de martensita induzida termicamente em função do teor de alumínio e níquel.....	22
Figura 2.2 - Micrografias ópticas mostrando a morfologia de ambas as martensitas. (a) martensita 18R mostrando seus típicos grupos auto-acomodantes em zig-zag (b) Martensita 2H no formato de placas grandes (c) e (d) Micrografias mostrando a mistura das martensitas 18R e 2H.....	23
Figura 2.3 - Padrões DRX das ligas Nd0, Nd1 e Nd2.....	25
Figura 2.4 - Micrografia metalográfica das ligas Cu-13.0Al-4.0Ni- xNd: (a) Nd0; (b) Nd1; (c) Nd2.....	25
Figura 2.5 - Calculou-se a porosidade verde e a densidade de-Al-Ni-x Ta SMA utilizando a formulação e o contraste do processo de imagem.....	27
Figura 2.6 - Curvas endotérmicas e exotérmicas de Cu-Al-Ni-xTa SMAs.....	27
Figura 2.7 - Micrografias ópticas da superfície corroída da liga CuAlMn a) e da superfície da liga CuAlMnNi b) em solução de NaCl a 0,9%.....	29
Figura 2.8 - Curva de polarização de potencial para ligas Cu-13,0Al-4,0Ni- x Nd em solução de NaCl a 3,5%.....	30
Figura 3.1– Forno de indução sem atmosfera controlada.....	31

Figura 3.2 – Molde para obtenção dos lingotes.....	32
Figura 4.1 - Resultados do DRX para as ligas CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950.....	35
Figura 4.2 Microestrutura das ligas sem ataque químico: a) CuAlNi850, b) CuAlNiNb850, c) CuAlNiNb900 e d) CuAlNiNb950.....	36
Figura 4.3 Microestrutura das ligas com ataque químico por cloreto férrico: a) CuAlNi850, b) CuAlNiNb850, c) CuAlNiNb900 e d) CuAlNiNb950.....	37
Figura 4.4 - Micrografia obtida por MEV para liga a) CuAlNi850 e b) CuAlNiNb850, onde se indicam regiões de análise pontual por EDS.....	38
Figura 4.5 Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na CuAlNi850.....	38
Figura 4.6 Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na CuAlNiNb850.....	39
Figura 4.7 Curvas de polarização potenciodinâmicas para as ligas CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950.....	41
Figura 4.8 - Micrografias óticas da superfície, após o ensaio de corrosão, das ligas: a) CuAlNi850, b) CuAlNiNb850, c) CuAlNiNb900 e d) CuAlNiNb950.....	42
Figura 4.9 Microdureza Vickers para as ligas CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950.....	43

Figura 4.10 Microdureza Vickers para as ligas CuAlNi850 e CuAlNiNb850, em função da carga de indentação.....	44
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Composição química das ligas em estudo, percentual em peso, realizado por EDS em diferentes pontos.....39

Tabela 4.2: Parâmetros de corrosão para as CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950 em solução de NaCl a 3,5%.....41

LISTA DE SÍMBOLOS

Al – Alumínio;

B – Boro;

Cu – Cobre;

Fe – Ferro;

Mn – Manganês;

Ni – Níquel;

Nb – Nióbio;

Nd – Neodímio;

Si – Silício;

Ti – Titânio;

Ta – Tântalo;

Zn – Zinco;

Zr – Zircônio;

V- Vanádio;

DRX – Difractometria de raios-X;

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura;

EMF – Efeito Memória de Forma;

LMF – Ligas com Memória de Forma;

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura;

PE – Superelasticidade;

SMA – Shape Memory Alloy;

18R – Fase;

2H – Fase;

γ_2 – Fase.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

As Ligas com Memória de Forma (LMF) representam um grupo relativamente novo de materiais inteligentes, cuja aplicação na medicina e em diferentes tipos de setores da indústria apresenta grande potencial. A principal característica das LMF é que elas podem recuperar suas formas originais quando aquecidas acima de uma certa temperatura de transformação característica (VASTAG *et al*, 2021).

Ligas com memória de forma à base de Cu, como as ligas à base de Cu – Al e Cu – Zn são comercialmente atraentes para aplicações práticas da memória de forma efeito mineral (PME) e pseudoelasticidade (PE) devido a seu baixo custo e suas vantagens em relação às condutividades térmicas (SUTOU, Y. *et al.*, 2005).

Em particular, as do sistema ligas Cu-Al-Ni revelam-se apropriadas para aplicações em altas temperaturas devido à sua alta estabilidade térmica. Em contraste, as ligas Cu-Al-Ni produzidas por métodos convencionais de fundição apresentam excessiva fragilidade associada ao elevado tamanho médio dos grãos (cerca de vários milímetros) e sua anisotropia elástica (SAFAA *et al*, 2017).

Uma forma de contornar essa fragilidade é através da adição de inoculantes. Tem sido reportado na literatura a adição de um quarto elemento ao sistema CuAlNi, tais como Zr e Ti ou Mn e B, a fim de investigar a influência destes elementos na microestrutura e propriedades deste sistema de liga. Foi demonstrado que a baixa trabalhabilidade da liga CuAlNi causada por fratura intergranular frágil pode ser reduzida refinando a microestrutura através da adição de Co, Mn, Ti ou Zr. A solidificação rápida constitui uma alternativa rota para o refinamento de grãos e a supressão de fases frágeis em SMAs à base de Cu (IVOSEVI *et al*, 2021).

A resistência à corrosão do Cu-Al-Ni SMA aumenta; por exemplo, os grãos tornam-se mais finos devido a elementos como manganês e titânio. No entanto, a adição de cobalto ao Cu-Al-Ni pode aumentar tanto as propriedades mecânicas das ligas quanto sua temperatura nas fases austeníticas. Isso significa que esta combinação pode ser empregada em temperaturas mais altas (ALI; DAWOOD, 2020).

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar influência da adição de Nb e da temperatura de têmpera nas propriedades mecânica, térmicas, estruturais e na corrosão de uma liga CuAlNi.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho teve como objetivo avaliar influência da adição de Nb e da temperatura de têmpera nas propriedades mecânica, térmicas, estruturais e na corrosão de uma liga CuAlNi.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Avaliar a influência da adição de Nb e da temperatura de tempera na microestrutura e na microdureza da liga CuAlNi.
- Investigar o efeito da adição de Nb e da temperatura de tempera nas propriedades térmicas da liga CuAlNi.
- Avaliar a influência da adição de Nb e da temperatura de tempera na corrosão da liga CuAlNi.

CAPÍTULO II

2.1 REVISÃO DE LITERATURA

2.1.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

As Ligas com Memória de Forma (LMF) representam um grupo relativamente novo de materiais inteligentes, cuja aplicação na medicina e em diferentes tipos de setores da indústria apresenta grande potencial. A principal característica das LMF é que elas podem recuperar suas formas originais quando aquecidas acima de uma certa temperatura de transformação (VASTAG *et al*, 2021). Tal efeito é baseado em martensítico termo elástico reversível de transformação cristalográfica (MIODRAG *et al*, 2010).

Desde o início deste século, as ligas com memória de forma têm sido consideradas materiais inteligentes com aplicações na medicina, e as LMF à base de Cu são amplamente procuradas como resultado de seu baixo custo e utilidade mecânica com propriedades de memória de forma (ALI; DAWOOD, 2020).

As ligas com memória de forma têm sido cada vez mais utilizadas na vida diária. No entanto, as crescentes demandas industriais exigem mais recursos resultando em maior custo da matéria-prima, especialmente para aplicações específicas (CANBAY *et al*, 2018). Estas ligas têm sido amplamente aplicadas devido às suas três propriedades principais: o efeito de memória de forma de um estado martensítico deformado para o estado austenítico após o aquecimento; a capacidade de amortecimento da liga no estado martensítico; e o comportamento superelástico da liga no estado austenítico, que também pode permitir que a liga atue como um amortecedor passivo (DANIYAL *et al*, 2021).

As Ligas com memória de forma à base de Cu, como as ligas à base de Cu – Al e Cu – Zn são comercialmente atraente para aplicações práticas do efeito de memória forma (EMF) e pseudoelasticidade (PE) devido a seu baixo custo e suas vantagens em relação às condutividades térmicas (SUTOU, Y. *et al.*, 2005).

As LMF foram descobertas pela primeira vez por Arne Olander em 1932, e o efeito de memória de forma único em ligas de Ni-titânio foi descoberto pela primeira vez por Buehler em 1963. Desde então, a demanda pelas ligas com memória de forma tem aumentado nos campos de engenharia, impulsionado por várias aplicações comerciais (NASIM *et al*, 2020).

As LMF à base de cobre, tais como Cu-Zi-Al e Cu-Al-Ni, são sistemas comercialmente atrativos para a exploração da prática do efeito memória de forma e fica ao lado do sistema de ligas NiTi como ligas para aplicações práticas, devido ao seu baixo custo e suas vantagens em relação às condutividades elétrica e térmica (SUTOU *et al.*, 2005; LADISLAV *et al.*, 2019).

As LMF exibem superelasticidade em que uma pequena quantidade de força induz a deformação, mas quando a força é removida, o material recupera automaticamente sua forma original, sem aquecimento. Um exemplo de aplicações isoladas, da superelasticidade, é em armações de óculos indestrutíveis que podem ser dobrados e torcidos e recuperar sua forma original após a remoção da força de deformação (AGRAWAL, DUBE, 2018).

De acordo com LIU *et al.* (2015) dentre as várias ligas, as LMF à base de Cu têm a perspectiva de aplicação mais ampla além da das ligas de Ni-Ti devido ao seu baixo custo, boas propriedades de memória de forma, excelentes propriedades de amortecimento e altas condutividades elétrica e térmica. Os campos de aplicação, destas ligas, incluem sensores, materiais de alto amortecimento e atuadores (ZHANG *et al.*, 2021).

Diz-se que uma liga exibe o SME bidirecional, quando se lembra duas formas diferentes: uma a baixa temperatura e outra a temperatura alta. Um material que mostra um efeito de memória de forma tanto durante o aquecimento e resfriamento é chamado de memória de forma bidirecional. Este efeito também pode ser obtido sem a aplicação de uma força externa que é conhecida como efeito bidirecional intrínseco (AGRAWAL, DUBE, 2018).

2.1.2 ROTAS DE PROCESSAMENTO, MICROESTRUTURA, APLICAÇÕES E PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DAS LIGAS CuAlNi

De acordo com AGRAWAL and DUBE (2018) dentre as LMF à base de Cu, as ligas Cu-Al-Ni têm uma estabilidade térmica mais alta do que ligas Cu-Zn-Al. As ligas Cu-Al-Ni que estão sendo desenvolvidas para aplicações de alta temperatura devido ao seu potencial para serem usadas como sensores e atuadores a temperaturas em torno de 200 °C. No entanto, o elevado tamanho de grão e as propriedades mecânicas pobres das ligas policristalinas CuAlNi, como baixa deformação elástica e baixa estabilidade das respostas de recuperação, afetam negativamente o efeito memória de forma (DANIYAL *et al.*, 2021).

Uma das razões pelas quais as LMF são úteis em fábricas é porque a liga Cu-Al-Ni tem uma forte resistência à corrosão, uma vez que o depósito de alumina formado funciona como uma camada inerte. No entanto, deve-se notar que as ligas Cu-Al-Ni tornam-se fracas após o

envelhecimento, o que leva a mudanças no seu comportamento mecânico. Uma vez exposto a altas temperaturas, sua duração de operação aumenta (ALI; DAWOOD, 2020).

A pseudoelasticidade (PE) corresponde a uma grande deformação elástica, que é recuperada quando um estímulo, como a tensão, é liberado, está relacionada com uma transformação martensítica termoelástica, que tem um efeito reversível. Alguns sistemas de ligas incluindo Ni-Ti, Cu e Fe pode sofrer esse tipo de transformação e apresentar efeito memória de forma (MILHORATO; MAZZER, 2019).

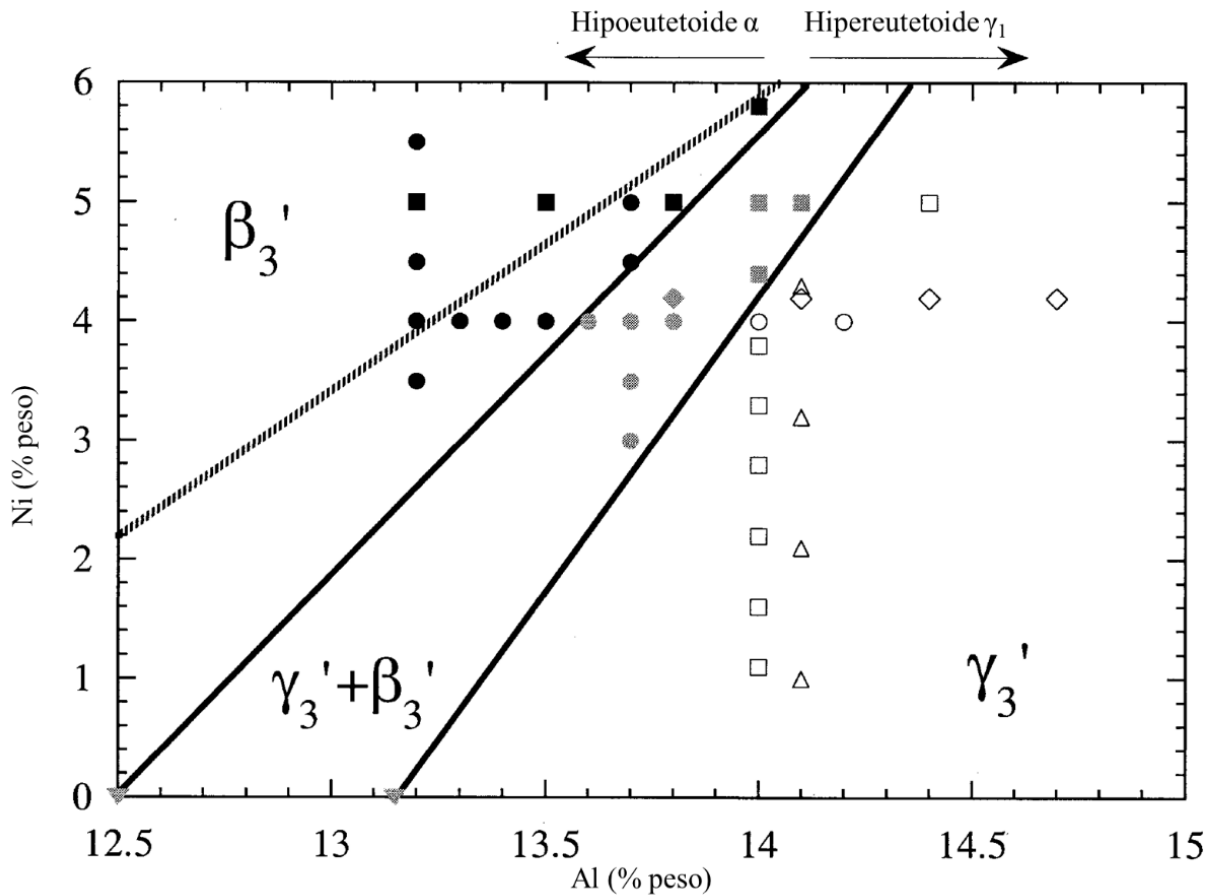
As ligas com memória de forma Cu-Al-Ni possuem efeito memória bidirecional, superelasticidade e capacidade de amortecimento. Além disso, as ligas Cu-Al-Ni continuam sendo candidatas promissoras para uso em aplicações biomédicas, pois são mais usináveis do que outras LMF. Entretanto, Garantir a biocompatibilidade das LMF Cu-Al-Ni é crucial para o seu desenvolvimento para aplicações biomédicas (CHANG, CHEN, LIN; 2016).

De acordo com AGRAWAL and DUBE (2018) o método de fabricação que envolve fundição é um dos métodos mais comuns para a preparação de ligas com memória de forma. No processo de fundição convencional, as ligas CuAlNi em um forno de indução sob uma atmosfera inerte e vazados em um molde para obtenção de lingotes. No entanto, o processo fundição convencional para a preparação das ligas CuAlNi produz estrutura de grãos grosseira e, como consequência, as ligas são frágeis e suscetíveis a trincas intergranulares, levando a suas aplicações potenciais limitadas.

O processamento de solidificação rápida oferece uma tecnologia de produção conveniente e econômica combinada com a possibilidade de melhorar as propriedades mecânicas da LMF Cu-Al-Ni através do refinamento de grãos. No entanto, este processo, introduz tensões internas no material que podem impedir o crescimento das placas martensíticas. Esse efeito deteriora as propriedades da memória da forma (AGRAWAL, DUBE, 2018).

De acordo com Recarte et al. (2022) o tipo de martensita induzida termicamente nas ligas CuAlNi é dependente dos teores de Ni e Al. Quando o teor de alumínio aumenta, mantendo constante a concentração de níquel, a transformação evolui da transformação austenita $\Rightarrow$ martensita (18R) para a transformação austenita $\Rightarrow$ martensita (2H) mostrando uma faixa de concentração intermediária onde ambas as martensitas coexistem e a transformação austenita $\Rightarrow$ martensita (18R + 2H), conforme observado na Fig 2.1.

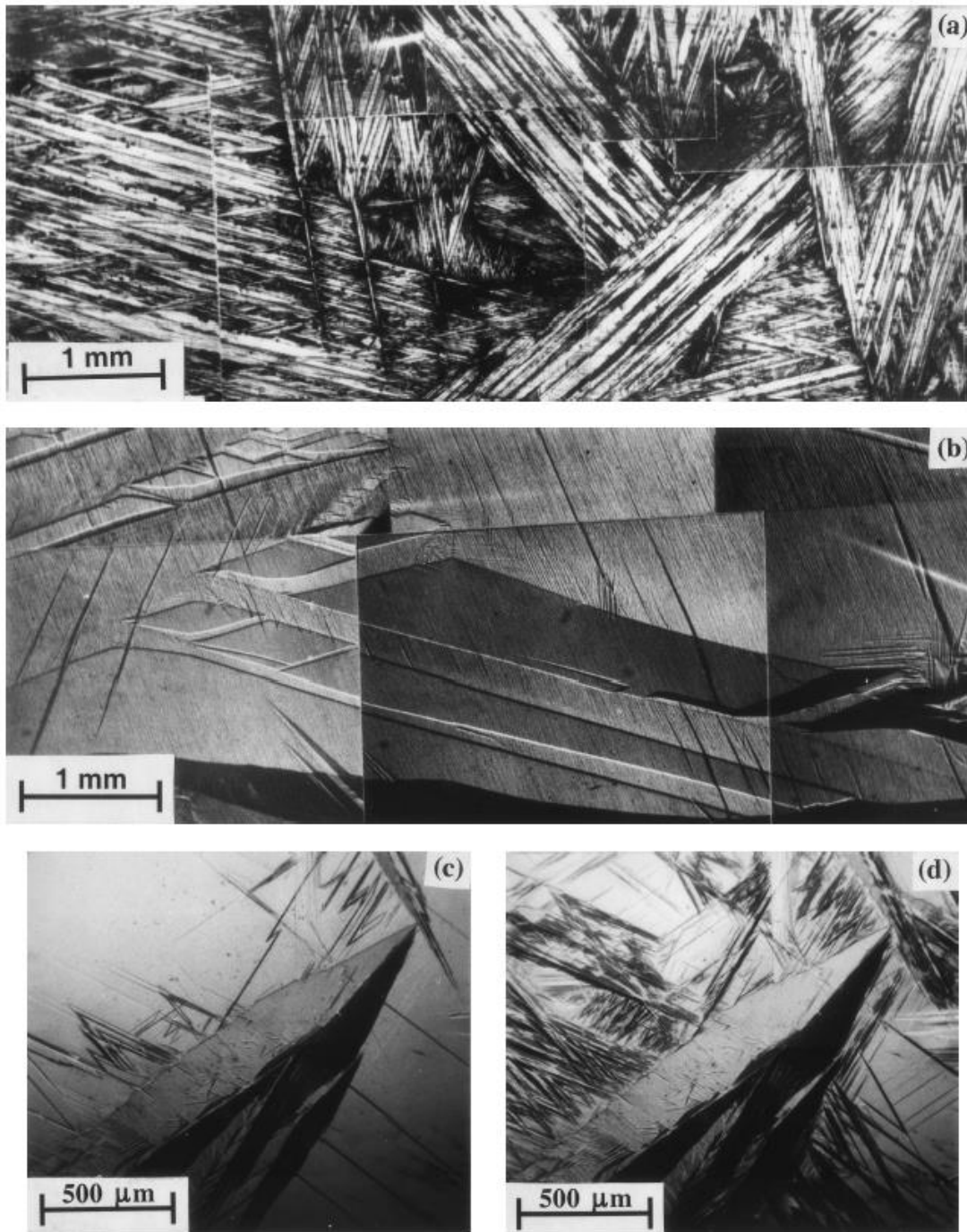
Figura 2.1 – Diagrama do tipo de martensita induzida termicamente em função do teor de alumínio e níquel.



Fonte: Adaptado de RECARTE et al. (2002).

A Figura 2.2 mostra as micrografias típicas das martensitas induzidas termicamente em ligas CuAlNi (RECARTE et al.; 2002). Na Figura 2.2 (a) mostra uma micrografia com morfologia em zif-zag, para variante de martensita 18R. Estas variantes de martensita são pequenas e têm um comportamento altamente termoelástico devido ao seu crescimento controlado em grupos auto-acomodantes. Na Figura 2.2 (b) mostra a morfologia da variante de martensita 2H, para uma liga CuAlNi, que apresenta um formato de grandes placas, que apresentam um comportamento espasmódico e menos termoelástico. Já as Figuras 2.2 (c) e (d) mostram as micrografias, para ligas CuAlNi, que apresentam uma mistura de variante de martensita 2H e 18R (RECARTE et al.; 2002).

Figura 2.2 - Micrografias ópticas mostrando a morfologia de ambas as martensitas. (a) martensita 18R mostrando seus típicos grupos auto-acomodantes em zig-zag (b) Martensita 2H no formato de placas grandes (c) e (d) Micrografias mostrando a mistura das martensitas 18R e 2H.



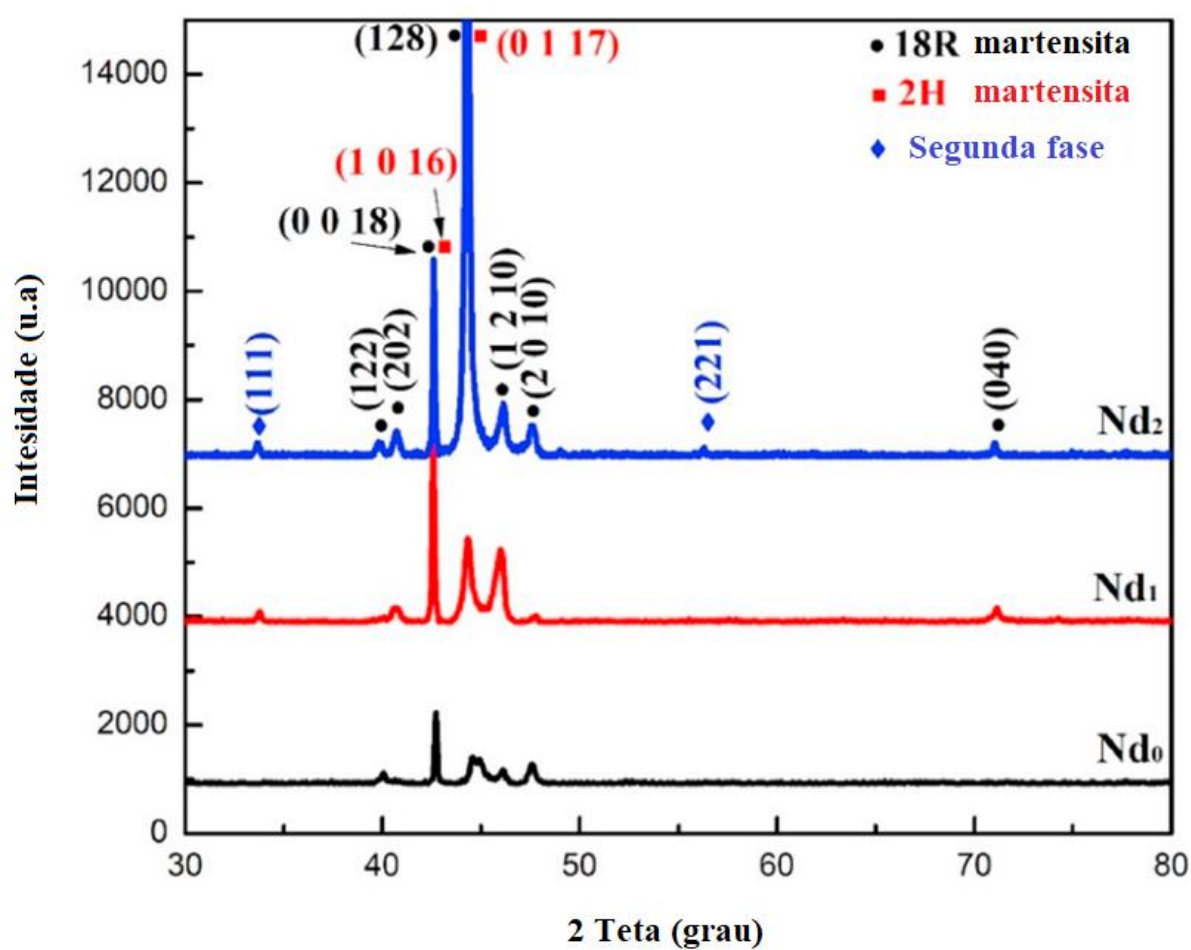
Fonte: Adaptado de RECARTE et al. (2002).

2.1.3 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UM QUARTO ELEMENTO NAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DAS LIGAS CuAlNi

A adição de um quarto elemento às ligas resulta em características imprevisíveis em termos de propriedades mecânicas e corrosão. Muitos estudos na literatura forneceram evidências de que diferentes quartos elementos de liga têm características de material variadas (CANBAY *et al*, 2018). Atualmente, a adição de um quarto elemento as ligas do sistema CuAlNi é considerado um método eficaz para melhorar como propriedades mecânicas destas ligas, que é simples e vantajoso para a produção (ZHANG; LIU, 2018). No entanto, adicionar reforço à liga aumenta o seu custo de fabricação. Além disso, a formação de segregação de grãos pode ocorrer em uma parte da liga CuAlNi totalmente reforçada quando o material é submetido a temperaturas mais altas (DANIYAL *et al*, 2021).

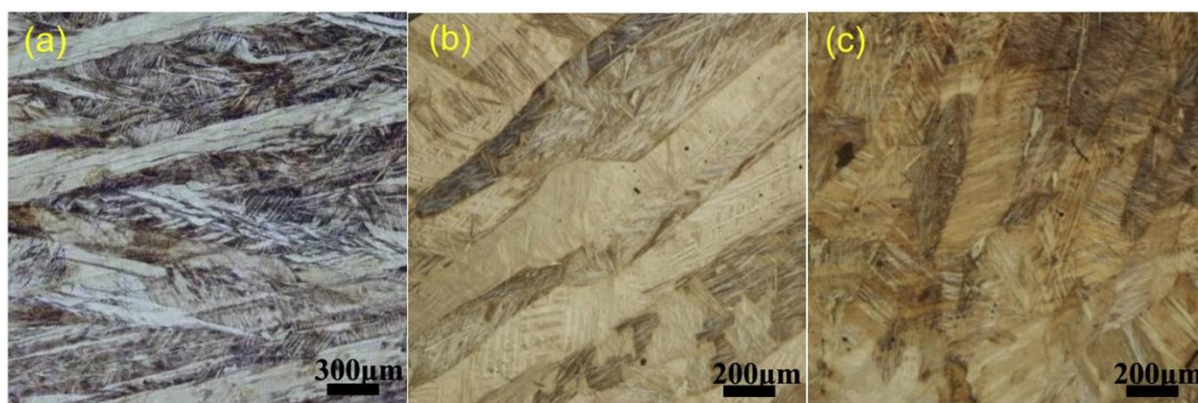
Zhang et al. (2021) avaliaram os efeitos da adição do elemento terra rara Nd obre a microestrutura, mecânica, propriedades de memória de forma e comportamento de corrosão de ligas de memória de forma de alta temperatura Cu-13.0Al-4.0Ni-xNd (wt.%). Os autores observaram que a matriz das ligas-13.0Al-4.0Ni-xNd, composta por martensita 18R e 2H, não foi alterada pela dopagem com Nd, conforme verificado na Fig. 2.3. No entanto, surgiu uma segunda fase com estrutura hexagonal (Al,Ni)₄, à medida que o conteúdo de Nd aumentava. Além disso, foi reportado que o refinamento de grãos, Fig. 2.4, provocado pela adição de Nd, levou a uma melhoria nas propriedades mecânicas das ligas Cu-3.0Al-4.0Ni-xNd.

Figura 2.3 - Padrões DRX das ligas Nd_0 , Nd_1 e Nd_2 .



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2021).

Figura 2.4 - Micrografia metalográfica das ligas $\text{Cu-13.0Al-4.0Ni-xNd}$: (a) Nd_0 ; (b) Nd_1 ; (c) Nd_2 .



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2021).

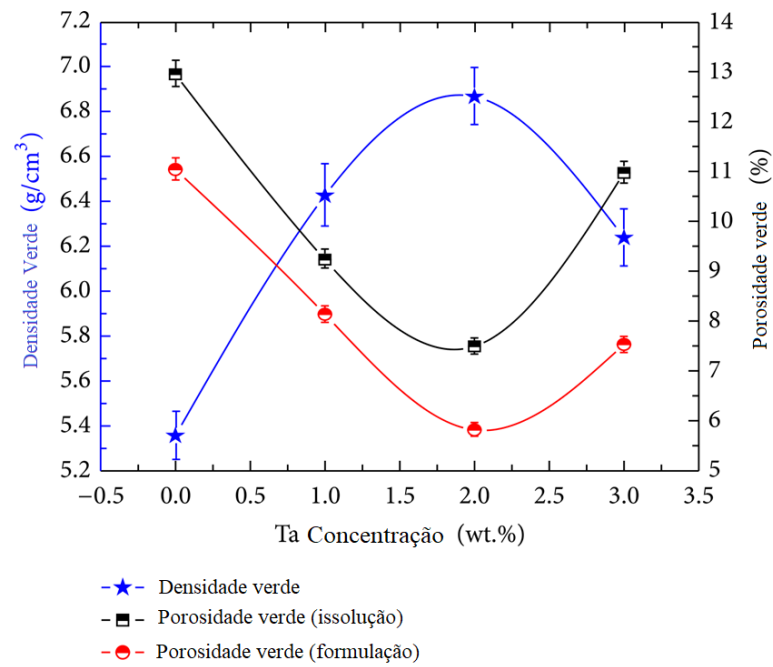
Em muitos artigos, elementos de liga adicionais foram analisados com ligas CuAlNi, como Zr e Ti ou Mn e B, a fim de investigar a microestrutura e propriedades deste sistema de liga. Foi demonstrado que a baixa trabalhabilidade da liga CuAlNi causada por fratura intergranular frágil pode ser reduzida refinando a microestrutura através da adição de Co, Mn, Ti ou Zr. A solidificação rápida constitui uma alternativa rota para o refinamento de grãos e a supressão de fases frágeis em SMAs à base de Cu (IVOSEVI *et al*, 2021).

O efeito da adição de Fe nas temperaturas de transformação, parâmetros termodinâmicos e valores de histerese térmica das ligas com memória de forma Cu–Al–Ni foram investigados por CANBAY *et al.* (2018). Foi reportado as transições ordem-desordem para as amostras na fase austenita eram fortemente influenciadas pelo teor de Al e Fe. Os autores concluíram, baseado nos resultados dessas medições, que as amostras produzidas de Cu-Al-Ni-Fe podem ser usadas em aplicações de alta temperatura na indústria.

A adição de vanádio em ligas com memória de forma de alta temperatura Cu-Al-Ni para aumentar a propriedades mecânicas e de efeito memória de forma, foi avaliado por Zhang *et al.* (2018). Foi reportado uma microestrutura, para as ligas Cu-13.0Al-4.0Ni-xV ($x = 0,5, 1,0$ e $2,0$), composta por martensita 18R e uma segunda fase (Al, Cu, Ni)V₃, e que o tamanho médio dos grãos diminui com a adição de V. Os autores relataram ainda que, as propriedades mecânicas das ligas Cu-13.0Al-4.0Ni-xV são melhoradas, e as deformações de fratura compressiva são 16,7% para $x = 1,0$.

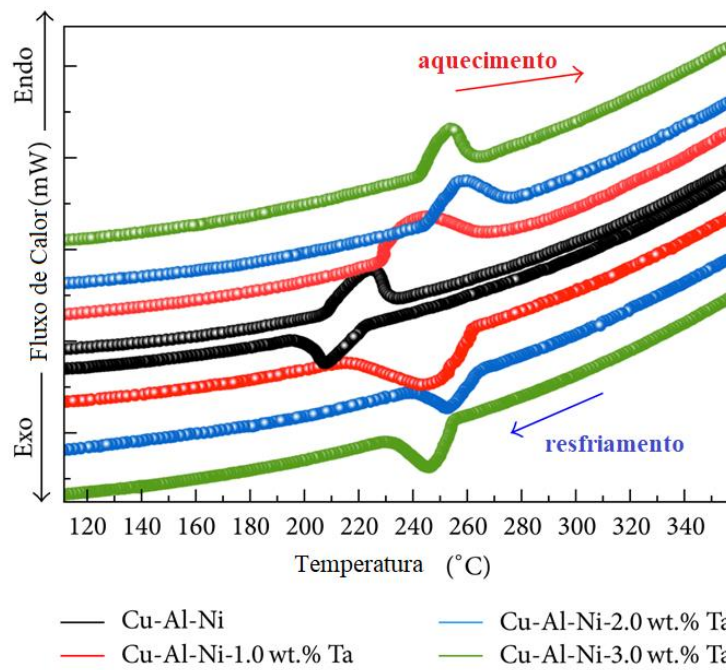
De acordo com SAFAA *et al.* (2017) a adição de Tântalo (Ta) afeta significativamente as densidades a verde e a porosidade em uma liga Cu-Al-Ni, ver Fig. 2.5; a porcentagem mínima de porosidade foi observada para a liga Cu-Al-Ni modificada com 2% em peso de Ta. As temperaturas de transformação de fase foram deslocadas para os valores mais altos após a adição de Ta, conforme Fig. 2.6. Com base nos resultados da capacidade de amortecimento, foi reportado que a liga de Cu-Al-Ni com adição de 3,0% em peso de Ta apresentou uma fricção interna muito alto, com o valor de fricção interna máxima equivalente à duas vezes a apresentada pela Cu-Al-Ni.

Figura 2.5 - Calculou-se a porosidade verde e a densidade de de-Al-Ni-x Ta SMA utilizando a formulação e o contraste do processo de imagem.



Fonte: Adaptado de SAFAA et al. (2017).

Figura 2.6 - Curvas endotérmicas e exotérmicas de Cu-Al-Ni-xTa SMAs.



Fonte: Adaptado de SAFAA et al. (2017).

2.1.4 CORROSÃO LIGAS CuAlNi

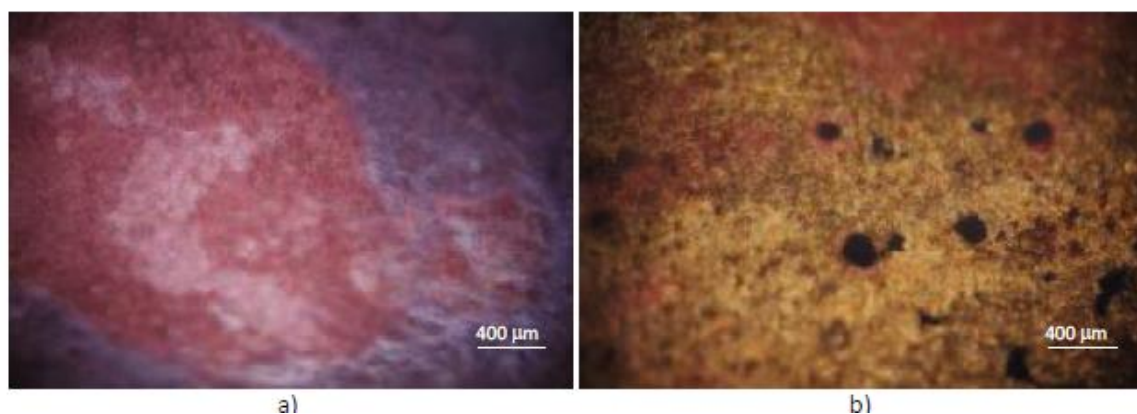
A resistência à corrosão das ligas Cu-Al tem sido atribuída à formação de uma camada protetora de alumina junto com cloretos e óxidos de cobre na superfície da liga (VRSALOVIC *et al*, 2020; apud BADAWEY *et al.*, 2009). O alumínio tem maior afinidade com o oxigênio do que o cobre e maior estabilidade do Al_2O_3 do que Cu_2O (VRSALOVIC *et al*, 2020). Alguns pesquisadores atribuíram a maior resistência à corrosão à formação de óxidos de superfície em dupla camada compostos de $\text{Cu}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$ (VRSALOVIC *et al*, 2020; apud BADAWEY *et al.*, 2014).

De acordo com o reportado por RITTAPAI *et al* (2014) o níquel tem uma força eletromotriz muito maior que o cobre e, portanto, prevê-se que a adição de níquel a uma liga de cobre-alumínio será capaz de melhorar significativamente a resistência a corrosão e possui habilidades eletroquímicas de pinos e núcleos, e, portanto, resistir a ataques do ambiente biológico. Outra característica, a liga Cu-Al-Ni é percebida como um material resistente à corrosão. Por ser de preço bastante razoável, essa liga Cu-Al-Ni pode ser desenvolvida para uso potencial na aplicação dentária pós-core.

Nas ligas Cu-Al-Ni-Fe, o componente alumínio é o principal elemento de liga, com teor normalmente variando entre 8% e 13%. Maiores teores são utilizados para obter alta dureza e reduzir a ductilidade da liga. No entanto, altos teores de alumínio proporcionam o aparecimento da fase γ_2 , o que é prejudicial à sua resistência mecânica e à corrosão (NASCIMENTO *et al*, 2019).

VRSALOVIC *et al.* (2019) investigaram fitas de liga CuAlMn e CuAlMnNi, produzidas pelo método melt spinning, foi investigado por métodos eletroquímicos, como medição de potencial de circuito aberto e, reportaram que CuAlMnNi liga têm maiores valores de resistência à polarização e menores valores de densidade de corrente de corrosão, mas na região de maiores potenciais anódicos a densidade de corrente anódica para CuAlMn é menor do que para CuAlMnNi liga que indica maior dissolução da liga CuAlMnNi. Além disso, foi relatado no trabalho que a liga CuAlMnNi é propensa à corrosão por pite, enquanto a superfície da liga CuAlMn é parcialmente coberta com produto de corrosão sem existência de pites, conforme observado na Fig. 2.7.

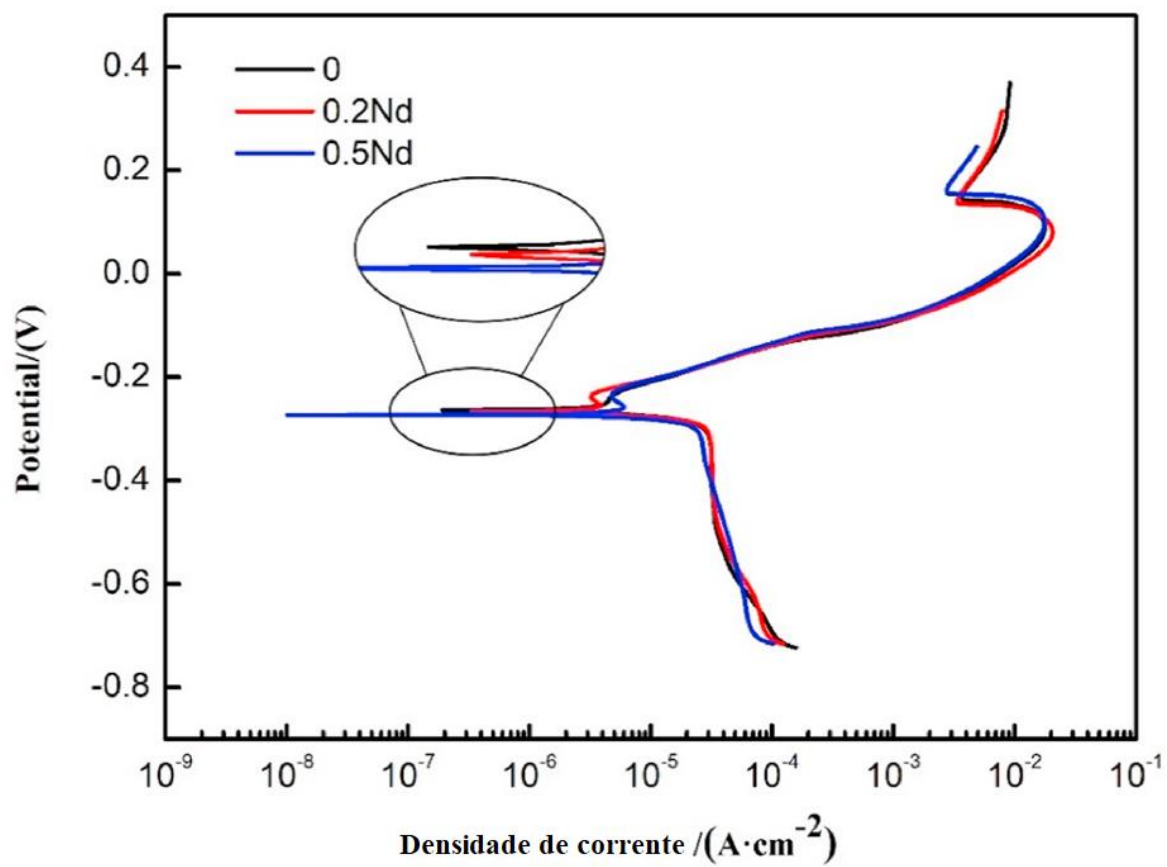
Figura 2.7 - Micrografias ópticas da superfície corroída da liga CuAlMn a) e da superfície da liga CuAlMnNi b) em solução de NaCl a 0,9%



Fonte: VRSALOVIC et al. (2019).

ZHANG *et al.* (2021) investigaram o efeito da adição de Nd no comportamento da polarização do potencial da liga CuAlNi em solução de NaCl a 3,5%, conforme observado na polarização do potencial apresentada na Fig. 2.8. Foi reportado que a curva potenciodinâmica continha duas ramificações: a ramificação catódica onde ocorreu a reação de redução do oxigênio e a ramificação anódica onde a liga foi dissolvida. Segundo os autores o ramo anódico da curva mostrou que a corrosão da liga Cu-Al-Ni pode ser dividida em três partes: a óbvia região de Tafel, a região de passivação da liga e uma terceira região onde a corrente continuou a aumentar com uma mudança no eletrodo potencial. Além disso, foi relatado que com o aumento do teor de Nd na liga, a densidade da corrente de corrosão aumentou gradativamente e o potencial de corrosão teve uma leve diminuição, indicando que a resistência à corrosão da liga foi reduzida pela adição de Nd.

Figura 2.8 - Curva de polarização de potencial para ligas Cu-13,0Al-4,0Ni- x Nd em solução de NaCl a 3,5%.



Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2021).

CAPÍTULO III

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 ELABORAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DAS LIGAS

As ligas CuAlNi e CuAlNiNb foram elaboradas nas seguintes composições nominais: Cu-13,5Al-4Ni (% em peso) e Cu-13,5Al-4Ni-0,5Nb (% em peso). As ligas foram fundidas em quantidade aproximadamente de 600 g em atmosfera ambiente e aquecimento em forno em um forno de indução sem atmosfera controlada, como o mostrado na Figura 3.1, em um cadinho de grafite partindo-se das ligas mães Al-30Ni e Nb-35,4Ni. Após fusão as ligas foram vazadas em molde metálico com a seguinte forma: molde, de aço 8620, quadrado com capacidade para cinco lingotes de forma cilíndrica com 12 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento, como mostra a Figura 3.2, sendo o preenchimento do molde pela parte superior.

Figura 3.1– Forno de indução sem atmosfera controlada.



Fonte: Autor do Trabalho.

Figura 3.2 – Molde para obtenção dos lingotes.



Fonte: Autor do Trabalho.

Após o processo de fundição as ligas CuAlNi e CuAlNiNb foram homogeneizadas a 850°C durante 12 horas em um forno do tipo mufla, modelo 0912 da JUNG sem controle de atmosfera. Posteriormente, ao processo de homogeneização dos lingotes, foram elaboradas amostras, através da usinagem por torneamento, para as etapas de caracterização microestrutural, mecânica, térmica e de corrosão. As amostras foram temperadas, após uma solubilização em temperaturas de 850°C, 900 °C e 950 °C, em água a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) para obtenção do efeito memória de forma. A liga CuAlNi foi solubilizada a 850 °C antes da tempera, já a liga CuAlNiNb foi solubilizada nas 850°C, 900 °C e 950 °C.

3.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Para a identificação das fases presentes em cada liga as amostras foram submetidas a análises em um difratômetro de raios-X, utilizando um difratômetro modelo SIEMENS D5000 operando com radiação Cu-K α , na faixa de 20°-90°, com passo de 0,02°, foi realizada para identificação de fase através do software High Score Plus.

3.1.3 MICROSCOPIA OTICA

A observação da morfologia das fases foi realizada a temperatura de 25°C com auxílio de um microscópio ótico Axiotech 30 da Carl Zeiss. As ligas foram previamente lixadas com lixas de granulometrias variando de 380 até 1200 granos, em seguida foram polidas utilizando alumina com 1 e 0,3 μm e atacadas quimicamente com uma solução aquosa de cloreto de ferro durante um intervalo 10 s.

3.1.4 MICRODUREZA VICKERS

Foi realizado o ensaio de microdureza Vickers, quantificando assim a dureza das amostras analisadas, esse ensaio foi realizado através de um equipamento Shimadzu HMV MicroHardness Tester. Foi utilizada uma carga de 0,05 kgf (50 g), e o tempo de carga foi 15s. Para cada amostra, foram realizadas 5 indentações.

3.1.5 ENSAIO DE CORROSÃO

Os testes potenciodinâmicos foram realizados em um PGSTAT204-FRA32M (Metrohm Autolab). Foi utilizado um sistema de três eletrodos em condições naturalmente aeradas. O eletrodo de trabalho foram amostras com área superficial de 1 cm². A superfície exposta foi lixada em lixas de até 600 $\mu\text{m}/\text{mm}^2$ de acabamento. Fio de platina e Ag/AgCl (3 M KCl) foram usados como eletrodos contador e de referência, respectivamente. Todos os experimentos potenciodinâmicos foram realizados em solução de NaCl a 3,5% em peso à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$). Detalhes sobre o procedimento de medição usado nos testes eletroquímicos foram realizados conforme relatado anteriormente em [7,8].

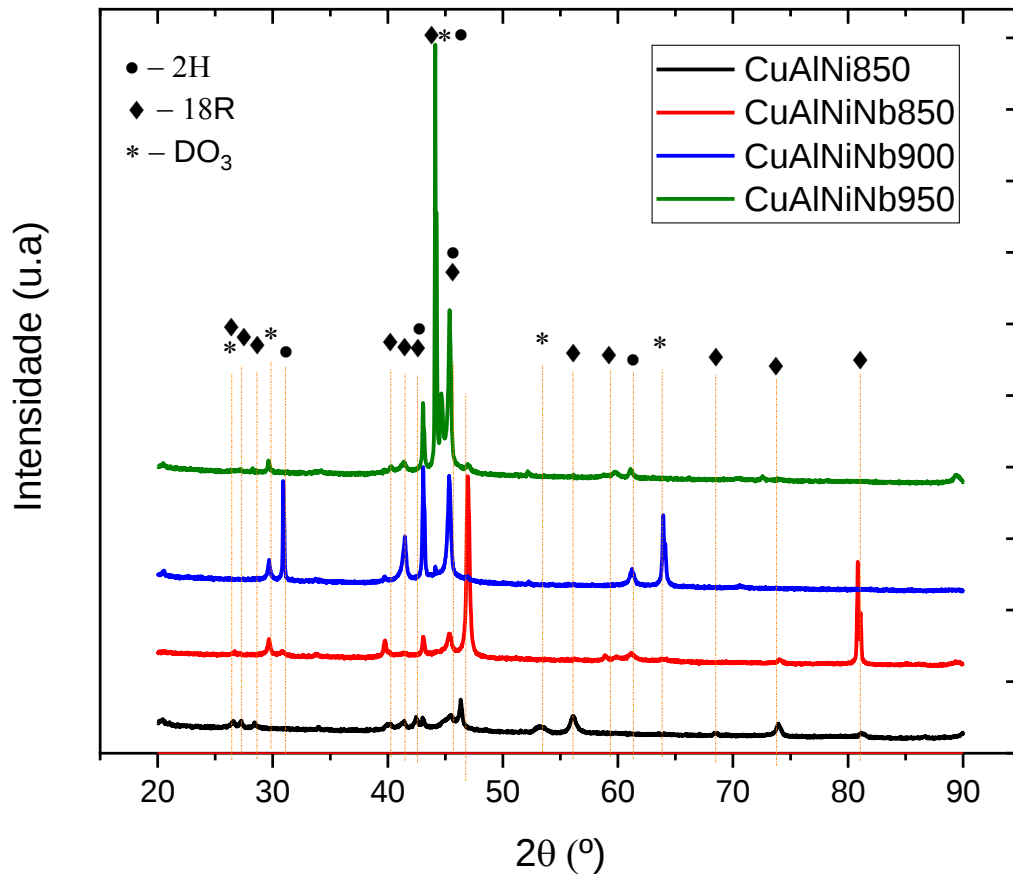
CAPÍTULO IV

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.1 RESULTADOS DRX

A Figura 4.1 mostra os resultados do DRX para as ligas CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950. Os difratogramas foram indexados considerando os padrões para três fases distintas. A primeira fase corresponde a uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial Pmm2 (ICSD - 150574), associado à fase martensita 18R. A segunda é uma estrutura cúbica, com grupo espacial Fm3-m (ICSD - 150573), relacionada à fase de austenita. Finalmente, a última é uma estrutura monoclinica de grupo espacial P112/m1 (ICSD - 57699) associada à fase martensita 2H. A partir do refinamento de Rietveld, foi estimado o percentual de cada fase para cada amostra. De acordo com RECARTE et. al. (2002) quando o teor de alumínio aumenta, mantendo constante a concentração de níquel, a transformação evolui da transformação austenita $\Rightarrow$ martensita (18R) para a transformação austenita $\Rightarrow$ martensita (2H) mostrando uma faixa de concentração intermediária onde ambas as martensitas coexistem e a transformação austenita $\Rightarrow$ martensita (18R + 2H).

Figura 4.1 - Resultados do DRX para as ligas CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950.



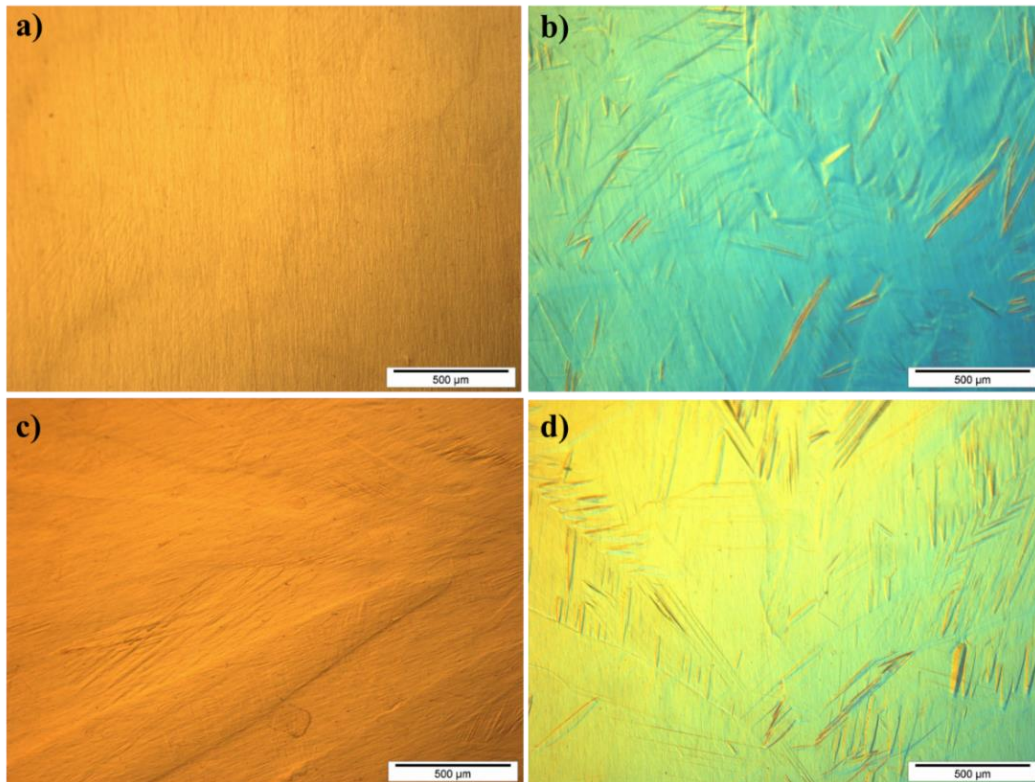
Fonte: Autor do Trabalho.

4.1.2 RESULTADOS MICROSCOPIA OTICA

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam a evolução da microestrutura para ligas estudadas no presente trabalho, com e sem ataque químico, respectivamente. Ambas as ligas apresentaram uma microestrutura composta pelas fases martensita e austenita. Este resultado é consistente com o observado na análise de DRX. Além disso foi verificado que a adição de Nb alterou a microestrutura de equiaxial para colunar, conforme observado na Fig. 4.3. IVANIĆ et. al. (2017) reportaram para uma liga CuAlNi a presença de grãos colunares orientados longos criados durante o processo de solidificação como consequência da condução de calor através da superfície externa. Além disso, foi possível observar a presença das martensitas 18R e 2H. No presente estudo, foi observado que a microestrutura da liga CuAlNi consiste em fase uma morfologia em ziguezague auto-acomodante (18R) e a fase variante grosseira no formato de

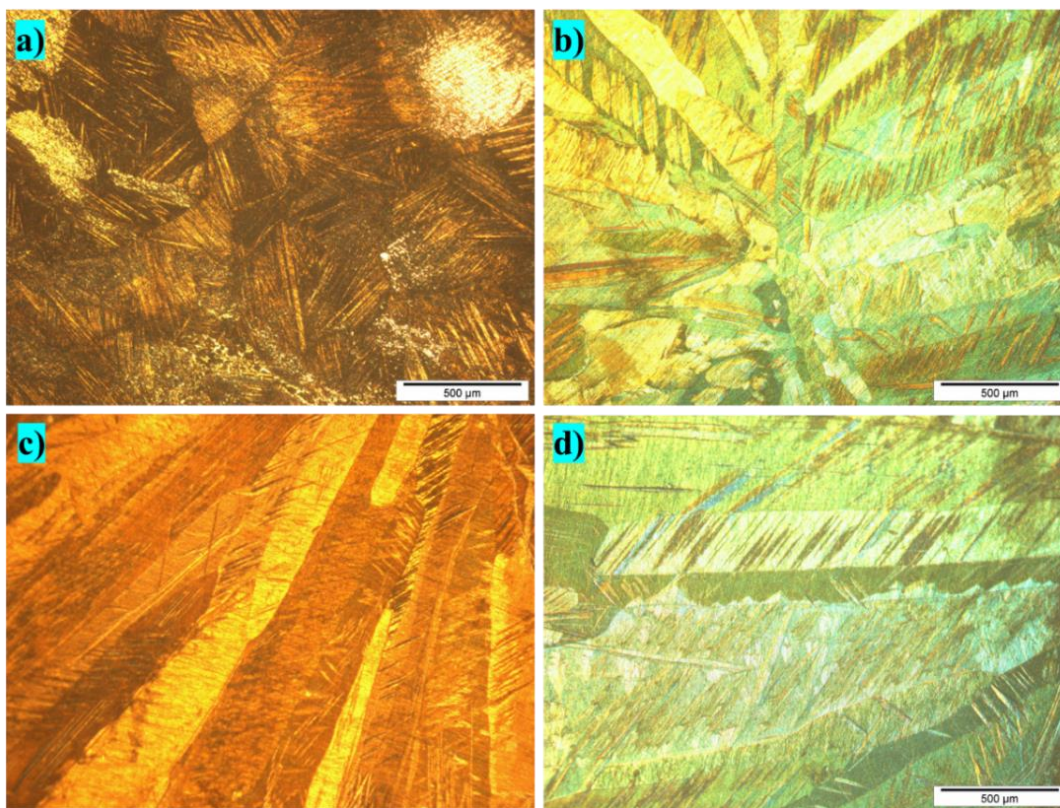
placas (2H), predominando a martensita 18 R. Já para a liga CuAlNiNb foi observado a presença das duas formas de martensita, no entanto, a predominância foi da martensita 2H.

Figura 4.2 Microestrutura das ligas sem ataque químico: a) CuAlNi850, b) CuAlNiNb850, c) CuAlNiNb900 e d) CuAlNiNb950.



Fonte: Autor do Trabalho.

Figura 4.3 Microestrutura das ligas com ataque químico por cloreto férrico: a) CuAlNi850, b) CuAlNiNb850, c) CuAlNiNb900 e d) CuAlNiNb950.



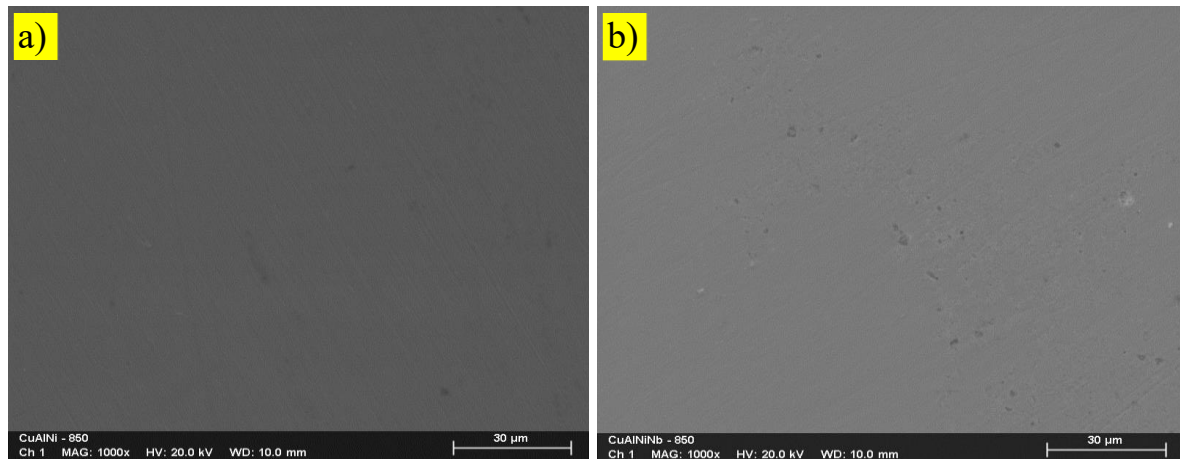
Fonte: Autor do Trabalho.

4.1.3 RESULTADOS EDS/MEV

A Figura 4.4 apresenta uma micrografia por MEV, com indicações das regiões onde foi realizada análise química pontual por EDS. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram os resultados da microanálise química realizada por EDS/MEV para as ligas CuAlNi850 e CuAlNiNb850, respectivamente e, apresentam os mapas em raios X característicos de Cu, Al, Ni e Nb. Em particular, para a liga CuAlNiNb, foi escolhida uma região de análise com foco numa região com a presença de precipitados. Os resultados quantitativos da análise química se encontram na Tabela 4.1. Foi observado para a liga CuAlNi850 uma distribuição uniforme dos elementos químicos Cu, Al e Ni. No entanto, para liga CuAlNiNb850 há uma carência de cobre na região do precipitado intermetálico em relação à fase que o circunda, enquanto o alumínio apresentou uma maior concentração no precipitado em relação à fase circundante. A distribuição do

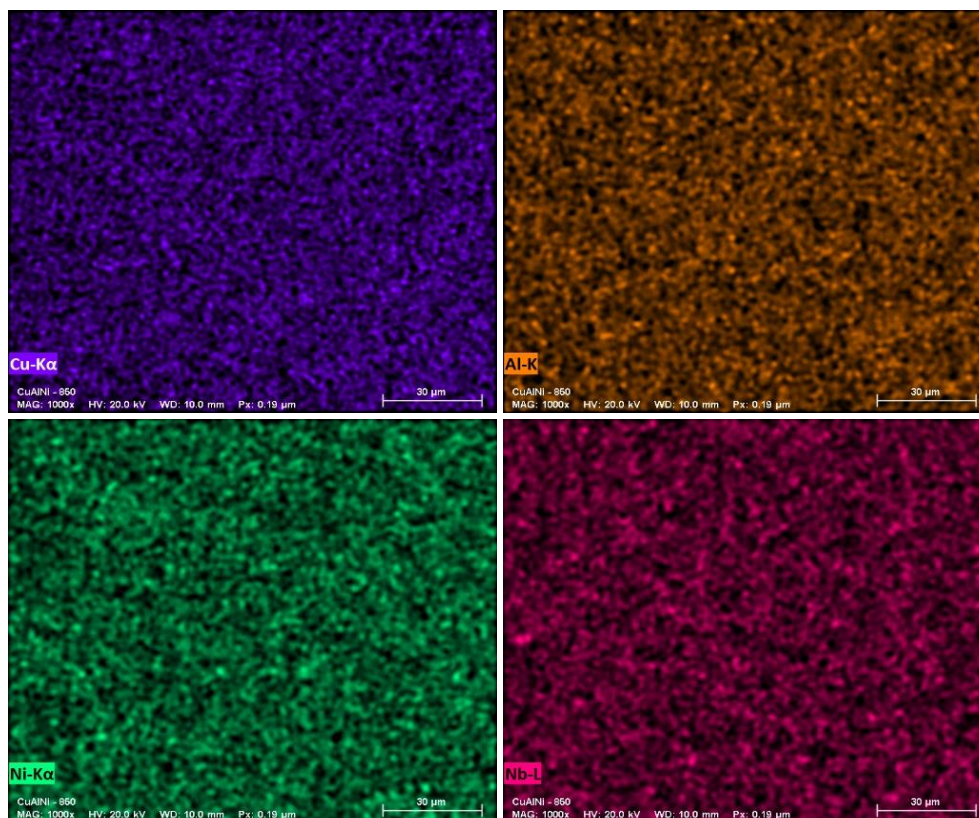
elemento químico Nb apresenta um ligeiro aumento na sua concentração, na região dos precipitados.

Figura 4.4 - Micrografia obtida por MEV para liga a) CuAlNi850 e b) CuAlNiNb850, onde se indicam regiões de análise pontual por EDS.



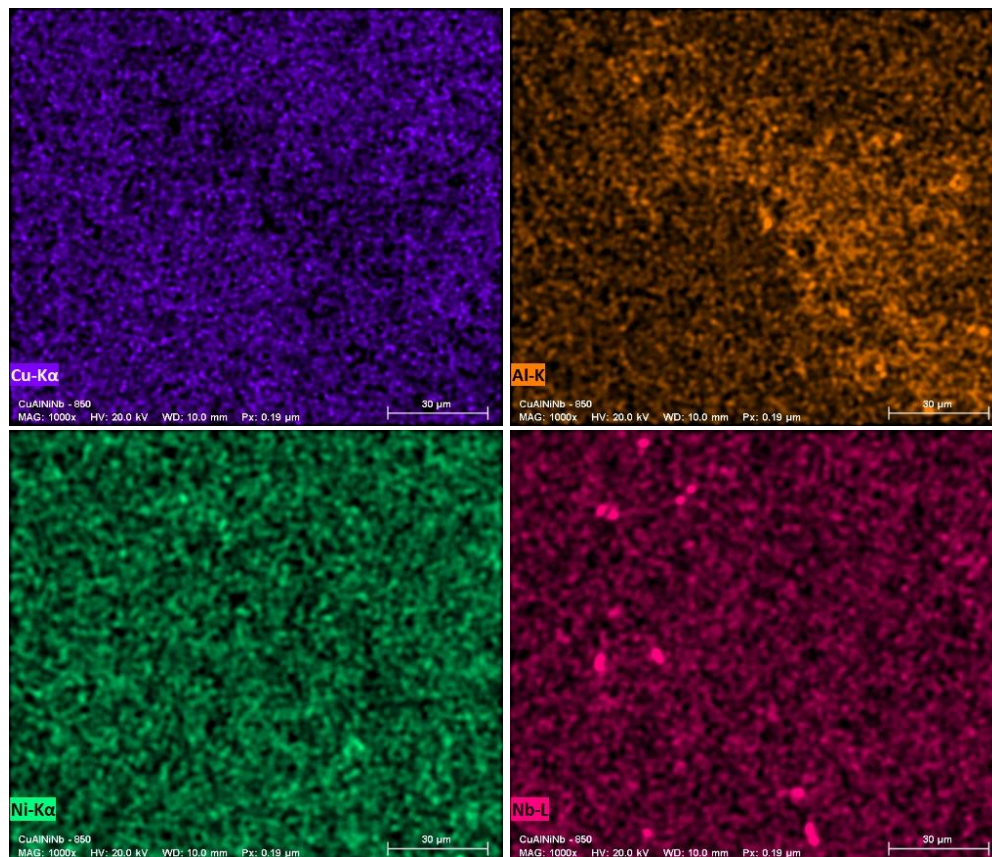
Fonte: Autor do Trabalho.

Figura 4.5 Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na CuAlNi850.



Fonte: Autor do Trabalho.

Figura 4.6 Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na CuAlNiNb850.



Fonte: Autor do Trabalho.

Tabela 4.1: Composição química das ligas em estudo, percentual em peso, realizado por EDS em diferentes pontos.

	COMPOSIÇÃO (% peso)				Concentração elêtron de valencia
LIGA	Cu	Al	Ni	Nb	C _v
CuAlNi850	82,82±0,37	13,35±0,34	3,82±0,04	-----	0,35720
CuAlNiNb850	82,89±0,13	13,71±0,18	3,38±0,06	0,013±0,03	0,35770

Fonte: Autor do Trabalho.

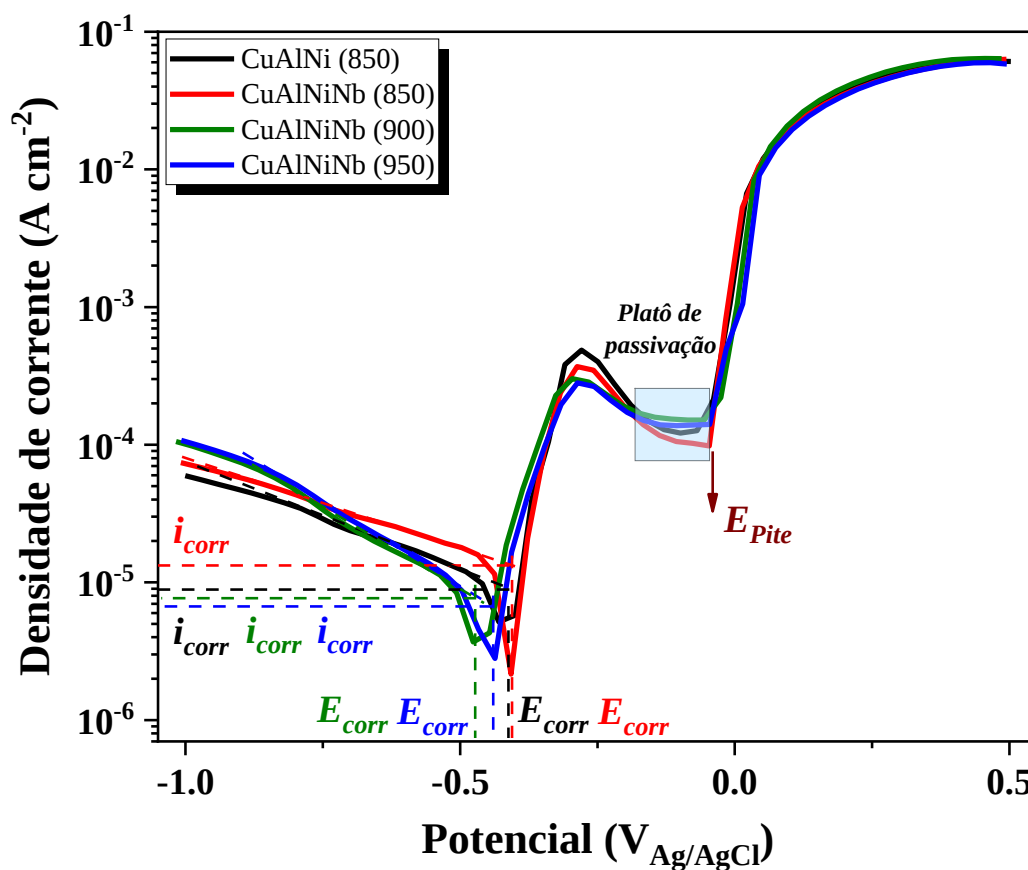
4.1.4 RESULTADOS DA CORROSÃO

A Figura 4.7 apresenta as curvas de polarização para as ligas CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950. Desta curva de polarização foi extraído a

densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de pite (E_{pit}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) e, são mostradas na Tabela 4.2. Foi verificado que o CuAlNiNb850 tem um potencial de corrosão mais negativo em comparação com a liga CuAlNiNb850. Isso indicou que a adição de Nb (com temperatura de solubilização de 850 °C) no sistema Cu-Al-Ni deslocou E_{corr} para uma direção mais nobre e, desta forma, reduziu a reação de corrosão da liga base. As ligas do sistema CuAlNiNb apresentaram valores mais elevados de potencial de pite em comparação com a liga CuAlNi.

Além disso, foi observado que a liga CuAlNiNb850 apresentou o maior valor de densidade de corrente de corrosão em comparação com as demais ligas estudadas. Foi verificado ainda uma redução na densidade de corrente com o aumento da temperatura de solubilização da liga CuAlNiNb. A redução na densidade de corrente de corrosão, pode ser atribuído, de acordo com SAUD et. al. (2014), à formação de produtos de corrosão nas superfícies dos eletrodos, que atuam como películas de barreira para proteger as superfícies de soluções agressivas, aumentando a resistência à corrosão. Outro fator que afeta na densidade de corrente de corrosão é morfologia da fase martensita (ZHANG et. al., 2021; ZARE et. al., 2017; SAUD et. al., 2014). De acordo com ZARE et. al. (2017) a morfologia acicular da martensita reduz a resistência de polarização intensivamente por duas razões. A primeira razão está associada com o acúmulo de tensões internas adjacentes à ponta e às bordas da martensita tipo agulha que provoca uma aceleração da taxa de corrosão. A segunda razão, de acordo com os autores, é que as ripas de martensita monoclinicas contêm alta densidade de discordâncias e/ou gêmeas possuem alta energia interna devido à presença de núcleos de discordâncias e planos de entrelaçamento.

Figura 4.7 Curvas de polarização potenciodinâmicas para as ligas CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950.



Fonte: Autor do Trabalho.

Tabela 4.2: Parâmetros de corrosão para as CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950 em solução de NaCl a 3,5%.

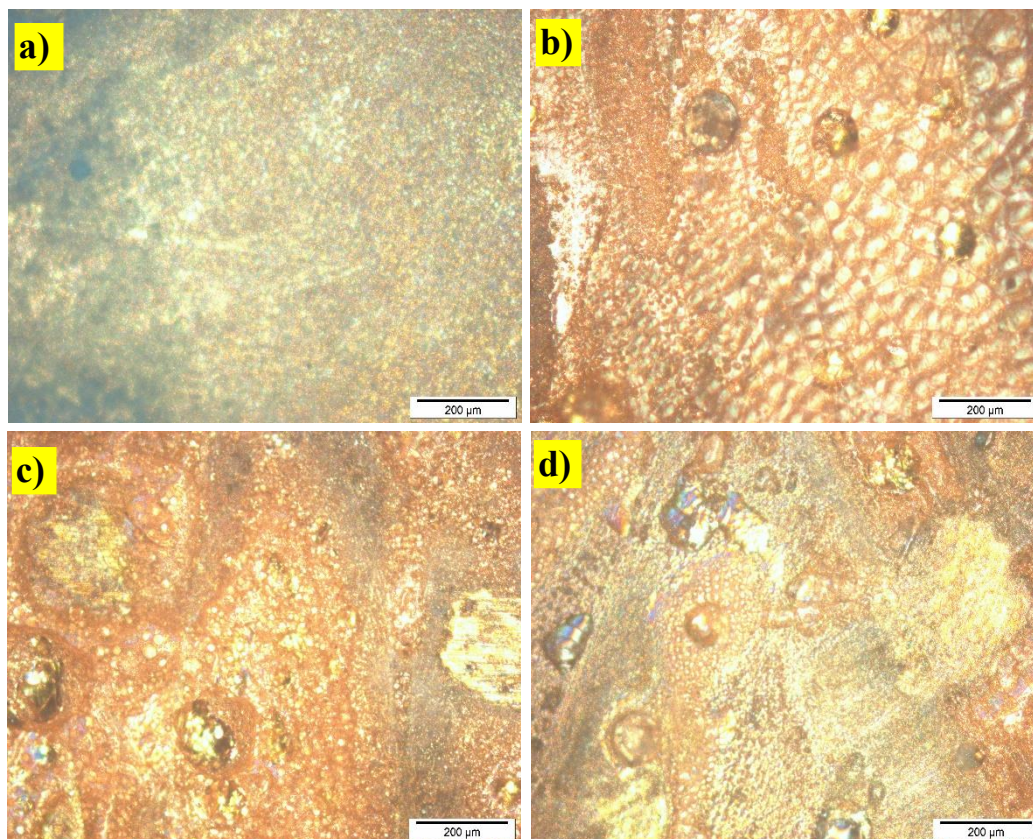
Liga	E_{corr} ($V_{Ag/AgCl}$)	I_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	E_{pite} ($V_{Ag/AgCl}$)
CuAlNi (850)	-0,41523	8,9047	-0,03546
CuAlNiNb (850)	-0,40445	13,326	-0,04713
CuAlNiNb (900)	-0,46234	7,6809	-0,03765
CuAlNiNb (950)	-0,44786	6,6926	-0,04531

Fonte: Autor do Trabalho.

A Figura 4.8 apresenta as micrografias óticas da superfície, após o ensaio de corrosão, das ligas CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950. Foi possível observar a formação de corrosão por pite para as ligas CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950

após os ensaios de polarização na solução de 3,5%NaCl. VRŠALOVIĆ et. al. (2017) reportaram um maior número de pites é visível na superfície da liga CuAlNi após o exame de corrosão em solução de NaCl a 0,9%, enquanto os pites de maior diâmetro foram registrados após a polarização na solução de NaCl a 1,5%.

Figura 4.8 - Micrografias óticas da superfície, após o ensaio de corrosão, das ligas: a) CuAlNi850, b) CuAlNiNb850, c) CuAlNiNb900 e d) CuAlNiNb950.



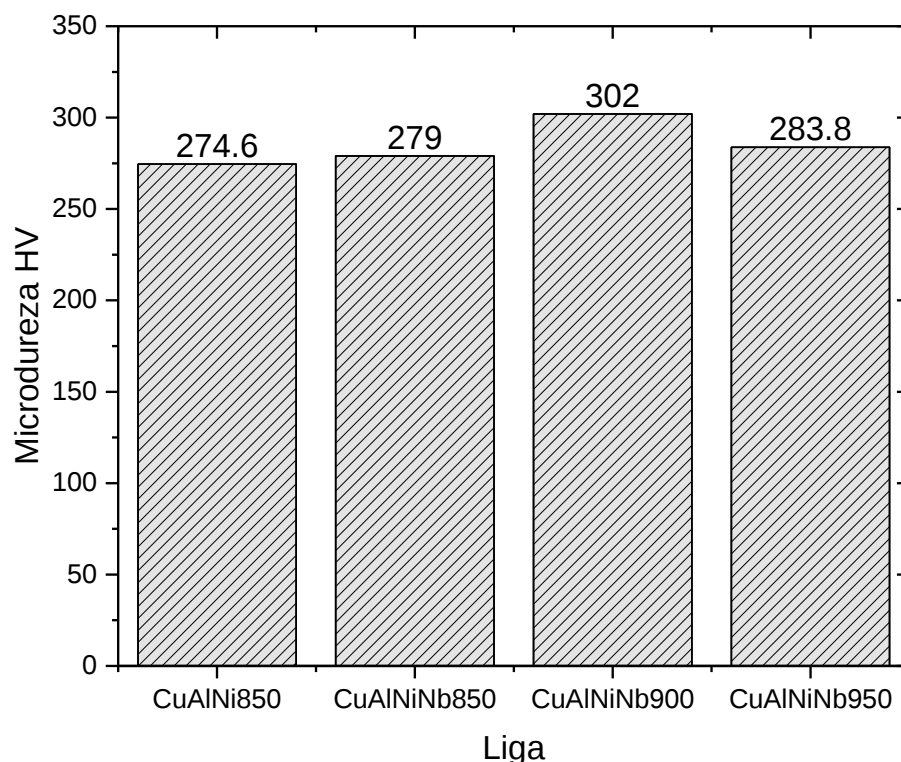
Fonte: Autor do Trabalho.

4.1.5 RESULTADOS DA MICRODUREZA

A Figura 4.9 apresenta os valores de microdureza Vickers para as ligas CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950. Foi verificado que a liga CuAlNiNb900 apresentou o maior valor médio para microdureza Vickers e a liga CuAlNi850 apresentou o menor valor médio de microdureza a temperatura ambiente. Esses resultados indicam que as ligas CuAlNiNb apresentam um percentual de fase austenita maior que o apresentado pela liga

CuAlNi850. Foi observado ainda, que a solubilização da liga CuAlNiNb na temperatura de 900 °C, antes do tratamento de tempera, promoveu um aumento da microdureza Vickers desta liga. Este resultado pode ser explicado em termos de dissolução de precipitados ricos em alumínio com o aumento da temperatura de solubilização. Esta dissolução promoverá uma elevação do teor de Al na matriz provocando uma redução nas temperaturas de transformação de fase da liga e, conseqüentemente um aumento do percentual da fase austenita a temperatura ambiente. Zhang et al. (2021) reportaram um aumento do teor de Al e Ni nas matriz da liga CuAlNi com o aumento do teor de Nd devido à fase (Al,Ni)Cu₄Nd formação, causando uma redução na transformação martensítica temperaturas.

Figura 4.9 Microdureza Vickers para as ligas CuAlNi850, CuAlNiNb850, CuAlNiNb900 e CuAlNiNb950.

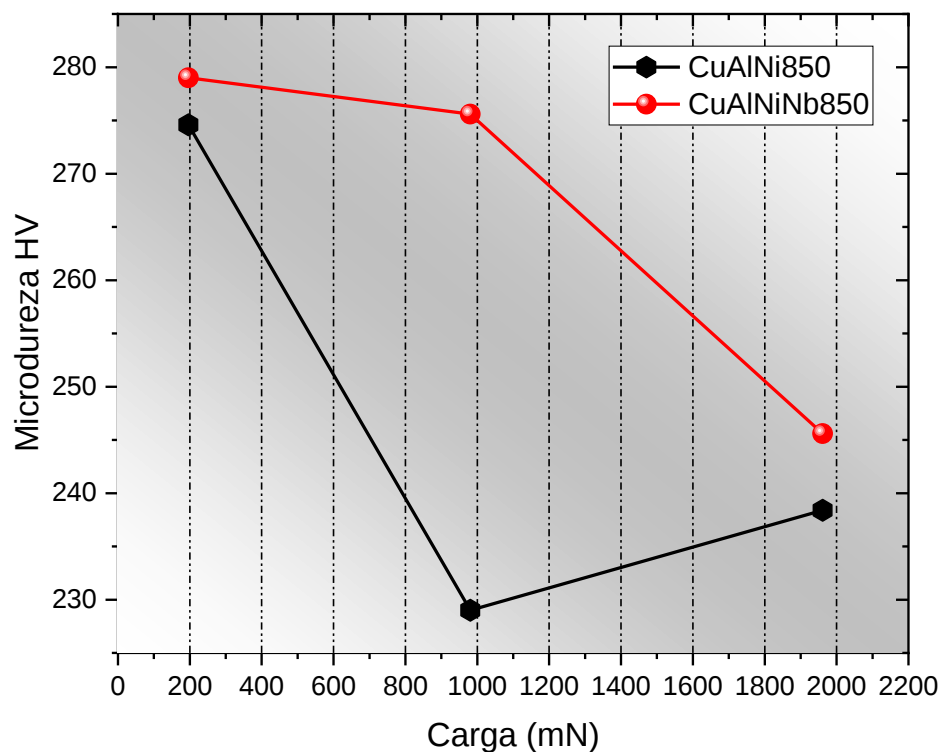


Fonte: Autor do Trabalho.

A Figura 4.10 apresenta os valores de microdureza Vickers para as ligas CuAlNi850 e CuAlNiNb850, em função da carga de indentação. Foi verificado que a liga CuAlNiNb850 apresenta uma redução dos valores médios para microdureza Vickers em função da carga aplicada. Esta redução pode ser explicada pelo aumento progressivo de martensita induzida por tensão com aumento da carga aplicada, indicando que a liga CuAlNiNb850 apresenta um

percentual de austenita maior que a liga CuAlNi850. Além disso, o tamanho de grão também pode explicar as diferenças dos valores de microdureza Vickers apresentados pelas duas ligas. Izadinia & Dehghani reportaram uma elevação da dureza Vickers de 217 HV para 450 HV como resultado da solidificação rápida que levou a uma redução considerável no tamanho do grão.

Figura 4.10 Microdureza Vickers para as ligas CuAlNi850 e CuAlNiNb850, em função da carga de indentação.



Fonte: Autor do Trabalho.

CAPÍTULO V

5. 1 CONCLUSÕES

Neste trabalho ligas CuAlNi e CuAlNbNi foram elaboradas sob atmosfera ambiente e caracterizadas por microscopia, difração de raios-X, Calorimetria Diferencial de varredura e corrosão. Além disso, foi avaliada a influência do Nb e da temperatura de tempera na microdureza Vickers. As conclusões são as seguintes:

- As ligas apresentaram a fase martensita e austenita a temperatura ambiente;
- A adição de Nb modificou a microestrutura da liga CuAlNi, passando de uma estrutura equiaxial para colunar;
- O Nb manteve a coexistência de duas martensitas e a transformação austenita $\Rightarrow$ martensita (18R + 2H) prevaleceu, no entanto, a predominância foi da 2H;
- A adição de Nb não afetou significativamente o potencial de corrosão;
- O Nb provocou uma redução na densidade de corrente de corrosão, no entanto aumentou o potencial de pite;
- O Nb provocou um aumento nos valores médios de microdureza Vickers;
- A temperatura de solubilização afetou a densidade de corrente de corrosão e a microdureza Vickers da liga CuAlNiNb.

CAPÍTULO VI

6.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdulraheem Kadhim Abid Ali, Nawal Mohammed Dawood. The Effect of Boron Addition on The Microstructure and Corrosion Resistance of Cu-Al-Ni Shape-Memory Alloys Prepared by Powder Technology. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. Iraque. p. 1-11, 2020. doi:10.1088/1757-899X/987/1/012028.

Ashish A., Ravindra K. Dube. Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. p. 235-247, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.390>.

Apiwat Rittapai, Somchai Urapepon, Julathep Kajornchaiyakul, Choltacha Harniratisai. Properties of experimental copper-aluminum-nickel alloys for post and core dental applications. **The Journal of Advanced Prosthodontics**, v. 6, p. 215-223, 2014.

W. A. Badawy, R. M. El-Sherif, H. Shehata, Electrochemical stability of Cu-10Al-5Ni alloy in chloride-sulphate electrolytes, *Electrochim. Acta* 54 (19) (2009) 4501–4505, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.040>.

W. A. Badawy, M. M. El-Rabiee, N. H. Helal, H. Nady, Synergistic effects of alloying elements in Cu-ternary alloys in chloride solutions, *Electrochim. Acta*, 120 (1) (2014) 39–45, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.043>

Baena, MI, Márquez, MC, Matres, V. *et al.* Atividade Bactericida de Aços Inoxidáveis Austeníticos Ligados a Cobre e Nióbio. **Curr Microbiol** 53, 491-495 (2006). <https://doi.org/10.1007/s00284-006-0193-4>.

Bidossi, A., Bottagisio, M., De Grandi, R. et al. Ability of adhesion and biofilm formation of pathogens of periprosthetic joint infections on titanium-niobium nitride (TiNbN) ceramic coatings. **J Orthop Surg Res** 15, 90 (2020). <https://doi.org/10.1186/s13018-020-01613-w>.

C. Aksu Canbaya, N. Unlue, I. Ozkulb, T. Polata, M. Sekercic, K. Aldasb. Investigation of Fe content in Cu–Al–Ni Shape Memory Alloys1. **Structure, Phase Transformations, And Diffusion**. Vol. 119, No. 6, p. 567–572, 2018. DOI: 10.1134/S0031918X18060030.

Daniyal Abolhasani , Young Hoon Moon, Sang Wook Han, Chester J. VanTyne, Namhyun Kang. Enhancing the shape memory effect of CuAlNi alloys via partial reinforcement by alumina through selective laser melting. **Journal of materials research and technology**, v. 15, p. 4032-4047, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.040>.

Gyöngyi Vastag, Špiro Ivošević , Danilo Nikolić, Goran Vukelić, Rebeka Rudolf. Corrosion Behaviour of CuAlNi SMA in different Coastal Environments. **Int. J. Electrochem. Sci.** v.16, p. 1-15, 2021. doi: 10.20964/2021.12.12.

Ivana Ivanić, Stjepan Kožuh, Franc Kosel, Borut Kosec, Ivan Anžel, Milan Bizjak, Mirko Gojić, The influence of heat treatment on fracture surface morphology of the CuAlNi shape memory alloy, *Engineering Failure Analysis*, Volume 77, 2017, Pages 85-92, ISSN 1350-6307.

Izadinia, M., Dehghani, K. Microstructural evolution and mechanical properties of nanostructured Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Int J Miner Metall Mater* 19, 333–338 (2012). <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0560-z>.

Ji-Li Liu a, Hai-You Huang b, Jian-Xin Xie. Anisotropic superelastic characteristics of Cu – Al – Mn of shape-memory columnar grain alloys and their possible applications. Elsevier Ltd, p. 0264-1275, 2015.

Ladislav V., Ivana I., Stjepan K., Borut K., Milan B., Senka G., Mirko G. Corrosion Behavior Of CuAlMn and CuAlMnNi ALLOY IN 0.9% NaCl Solution. **18th INTERNATIONAL FOUNDRYMEN CONFERENCE**. p. 378-386, 2019. <http://www.simet.hr/~foundry/>.

Miodrag C., Rebeka R., Dragoslav S., Ivan A., Dragana V., Monika J. Vojkan L., Gorazd L. Relationship between microstructure, cytotoxicity and corrosion properties of a Cu–Al–Ni shape memory alloy. **Acta Biomaterialia**. V. 6, p. 308–317, 2010. doi:10.1016/j.actbio.2009.06.027.

Milhorato F. R., Mazzer, E. M. Effects of aging on a spray-formed Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy. **Materials Science & Engineering A**. p. 232–237, 2019. www.elsevier.com/locate/msea.

Nascimento MS, Santos GAd, Teram R, Santos VTd, Silva MRd, Couto AA. An Experimental Study of the Solidification Thermal Parameters Influence upon Microstructure and Mechanical Properties of Al-Si-Cu Alloys. **Materials Research**. 2018; 21(5): e20170864. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0864>.

Nascimento MS, Santos GAd, Teram R, Santos VTd, Silva MRd, Couto AA. Effects of Thermal Solidification Variables on the Microstructure, Hardness and Microhardness of Cu-Al-Ni-Fe Alloys. **Materials**. 2019; 12(8):1267. <https://doi.org/10.3390/ma12081267>.

Nasim S, Wenliang C, Chun-hui W., Jamie J., Kruzic X. A Review on Additive Manufacturing of Shape-Memory Materials for Biomedical Applications. **The Minerals, Metals & Materials Society**. JOM, V. 72, No. 3, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04013-x>.

Nawal Mohammed Dawood, Abdul Raheem Kadhim AbidAli. Influence of Titanium Additions on the Corrosion Behavior of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. **Materials Science Forum**. v. 1021, p. 55-67, 2021. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1021.55.

Parameswaran P., Rameshbabu, A. M., Navaneetha G., Krishnan R., Yogeshwaran R. Ramkumar. Study of the corrosion properties in a hot forged Cu-Al-Ni alloy with added Cr. **Journal of the Mechanical Behavior of Materials**. p. 1-6, Bouston, 2018. DOI: 10.1515/jmbm-2018-0016.

Recarte, V., Pérez-Sáez, R.B., San Juan, J. et al. Influence of Al and Ni concentration on the Martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape-memory alloys. *Metall Mater Trans A* 33, 2581–2591 (2002). <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0379-8>.

SAUD S N, ABUBAKAR H T, BAKHSHESHI-RAD H R. Microstructure and corrosion behavior of Cu–Al–Ni shape memory alloys with Ag nanoparticles [J]. *Materials and Corrosion*, 2015, 66: 527–534. DOI: 10.1002/maco.201407658

Saud, S.N., Hamzah, E., Abubakar, T. et al. Effects of Mn Additions on the Structure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. *J. of Materi Eng and Perform* 23, 3620–3629 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1134-1>

Safaa N. Saud, E. Hamzah, H. R. Bakhsheshi-Rad, T. Abubakar. Effect of Ta Additions on the Microstructure, Damping, and Shape Memory Behaviour of Prealloyed Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. **Wiley**. Malaysia, p. 1-14, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/1789454>.

Shih-Hang Chang, Bor-Yann Chen, Jin-Xiang Lin. Evaluation of toxicity and selective leaching characteristics of Cu-Al-Ni shape memory alloys in biomaterials. **J Appl Biomater Funct Mater**. p. 9-64, 2016.

Shih-Hang Chang, Bor-Yann Chen, Jin-Xiang Lin. Toxicity assessment and selective leaching characteristics of Cu-Al-Ni shape memory alloys in biomaterials applications. **J Appl Biomater Funct Mater**. v. 1, p. 59-64, 2016. doi: 10.5301/jabfm.5000245.

Špiro Ivoševi , Nataša Kova, Gyöngyi Vastag, Peter Majerič, Rebeka Rudolf. A Probabilistic Method for Estimating the Influence of Corrosion on the CuAlNi Shape Memory Alloy in Different Marine Environments. **Crystals**, v. 11, p. 1-23, 2021. <https://doi.org/10.3390/cryst11030274>.

Tomas Albrektsson, Ann Wennerberg. In osseointegration in relation to implant surfaces. **Clinical Implantology and Related Research**, v. 21, p. 4-7, 2019.

Vrsalović, L.; Ivanić, I.; Čudina, D.; Lokas, L.; Kožuh, S.; Gojić, M. The influence of chloride ion concentration on the corrosion behavior of the CuAlNi Alloy. *Teh. Glas.* 2017, 11, 67–72.

Vrsalovic L., Garvanović I., Kožuh S., Kosec B., Bizjak M., Ivanić I., Gudić S., Gojić M. Corrosion investigation of rapidly solidified Cu-Al-Ni alloy in NaCl solution. **XX YUCORR – Međunarodna konferencija**. Serbia. P. 229-237, 2018.

Vrsalović, L., Gudić, L., Terzić, L., Ivanić I., Kožuh, S., Gojić, M., Oguzie E. Intergranular Corrosion of Cu-Al-Ni Alloy in 0.5 moldm⁻³ H₂SO₄ Solution. **Kem. Ind.** Nigéria, v. 69, p. 457–464, 2020. <https://doi.org/10.15255/KUI.2020.022>.

Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, N. Ono and K. Ishida. Improved superelasticity in the form Cu-Al-Mn-Ni Memory alloys by texture control; v. 33A, September, 2005.

Zare, M., Ketabchi, M. Effect of chromium element on transformation, mechanical and corrosion behavior of thermomechanically induced Cu–Al–Ni shape-memory alloys. *J Therm Anal Calorim* 127, 2113–2123 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5839-2>

Xin Zhang, Tianyu Cui, Xin Zhang, Qingsuo Liu, Zhizhong Dong, Cheng Man. Effect of Nd addition on the microstructure, mechanical properties, shape memory effect and corrosion behaviour of CuAlNi high temperature shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. p. 1-8, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157685>.

Xin Zhang, Qingsuo Liu. Cu-Al-Ni-V high-temperature shape memory alloys. **Intermetallics**. p. 108–112, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2017.10.001>.