



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE B₄C NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MICRODUREZA E COMPORTAMENTO A CORROSÃO DA LIGA Cu-11,8Al-0,58Be.**

GILDO MACHADO RIBEIRO

Orientador: Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

JOÃO PESSOA, PB

Outubro de 2025

GILDO MACHADO RIBEIRO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE B₄C NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MICRODUREZA E COMPORTAMENTO A CORROSÃO DA LIGA Cu–11,8Al–0,58Be.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, do Centro de Tecnologia - CT da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

JOÃO PESSOA, PB

Outubro de 2025

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

R484a Ribeiro, Gildo Machado.

Avaliação do efeito da adição de B4C nas propriedades estruturais, microdureza e comportamento a corrosão da liga Cu-11,8A-0,58Be / Gildo Machado Ribeiro. - João Pessoa, 2025.
71 f. : il.

Orientação: Danniel Ferreira de Oliveira.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Ligas de cobre. 2. Ligas com memória de forma. 3. Refinamento de grão. 4. Corrosão de ligas metálicas. I. Ferreira de Oliveira, Danniel. II. Título.

UFPB/BC

CDU 669.35(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS


Ata da Defesa de Tese de Doutorado apresentada pelo aluno GILDO MACHADO RIBEIRO, no dia 14 de outubro DE 2025.

Às nove horas do dia 14 de outubro DE 2025, em ambiente remoto específico, reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos Professores: Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA (Presidente, Orientador); Prof. Dr. IEVERTON CAIANDRE ANDRADE BRITO (Examinador Interno); Prof. Dr. TIBERIO ANDRADE DOS PASSOS (Examinador Interno); Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUETE (Examinador Externo ao Programa); Prof. Dr. NILMARIO GALDINO GUEDES (Examinador Externo à Instituição), a fim de avaliarem a Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com título "AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE B4C NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICRODUREZA E COMPORTAMENTO A CORROSÃO DA LIGA Cu-11,8Al-0,58Be" de autoria do aluno GILDO MACHADO RIBEIRO, matrícula 20221015684 . A reunião foi aberta pelo Presidente da banca, que deu início aos trabalhos autorizando o candidato a iniciar sua apresentação. Concluídos os trabalhos de apresentação e de arguição, a Comissão Examinadora emitiu o seguinte parecer:


A comissão examinadora deliberou pela aprovação da Defesa de Tese de Doutorado apresentada pelo discente GILDO MACHADO RIBEIRO, recomendando a incorporação das sugestões apontadas durante a avaliação à versão final do trabalho.

Foi estabelecido o prazo de até 60 (sessenta) dias, contados a partir da data da defesa, para a entrega da versão final revisada, contendo as devidas correções e ajustes sugeridos pela banca.


O aluno é obrigado a realizar as sugestões da banca. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além do referido discente que apresentou a defesa de seu doutorado.

Documento assinado digitalmente
 **DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA**
Data: 14/10/2025 15:49:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA
(Presidente, Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **IEVERTON CAIANDRE ANDRADE BRITO**
Data: 14/10/2025 15:40:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. IEVERTON CAIANDRE ANDRADE BRITO
(Examinador Interno)

Documento assinado digitalmente
 **TIBERIO ANDRADE DOS PASSOS**
Data: 14/10/2025 12:39:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. TIBERIO ANDRADE DOS
PASSOS
(Examinador Interno)

Documento assinado digitalmente
 **RAFAEL EVARISTO CALUETE**
Data: 14/10/2025 12:45:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUETE
(Examinador Externo ao Programa)

Documento assinado digitalmente
 **NILMARIO GALDINO GUEDES**
Data: 14/10/2025 12:21:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. NILMARIO GALDINO GUEDES
(Examinador Externo à Instituição)

Documento assinado digitalmente
 **GILDO MACHADO RIBEIRO**
Data: 14/10/2025 16:16:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

GILDO MACHADO RIBEIRO
(Discente)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais:

Francisco de Assis Araújo Ribeiro (In memoriam)

Maria Suzana Machado Ribeiro (In memoriam)

Pois sempre foram incentivadores do meu potencial e acreditaram em mim e em momento algum deixam de ser carinhosos, atenciosos e amorosos.

Aos meus irmãos:

Graciliano Machado Ribeiro

Gerson Machado Ribeiro

Pelo apoio e incentivo presentes em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Gratidão a Deus por permitir essa conquista.

A Francisco Wlaudy E. L. de A. Júnior, pela ajuda e colaboração essenciais para a conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira pela paciência, disponibilidade e ensinamentos transferidos durante todo processo de elaboração deste trabalho.

Ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA), pelo apoio e incentivo essenciais a conclusão deste trabalho.

Aos técnicos lotados no Departamento de Tecnologia Mecânica (DATM) do IFBA em especial aos técnicos Carina Soares do Nascimento e Yuri Campos Martins.

A todos os técnicos do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB pela dedicação e ajuda em todos os momentos da elaboração deste trabalho.

A todas as pessoas que de forma direta ou indireta ajudaram na construção deste trabalho.

“É preciso ser duro, mas sem perder a ternura, jamais....”

(Che Guevara)

RESUMO

As ligas com memória de forma do sistema Cu–Al–Be apresentam propriedades funcionais promissoras, porém são sensíveis ao crescimento de grão, o que favorece a fratura intergranular e limita sua aplicação. Este trabalho investigou a influência da adição de carbetos de boro (B_4C) como inoculante na liga Cu–11,8Al–0,58Be, avaliando seus efeitos na microestrutura, propriedades mecânicas e comportamento à corrosão. Simulações termodinâmicas realizadas no software Pandat indicaram que o B_4C promove a formação de fases ricas em boro e carbono (grafite, B_4C e AlB_{12}), reduzindo a fração da β matriz Bcc e complexificando a microestrutura em condições fora do equilíbrio. Experimentalmente, observou-se que a adição de 0,05% de B_4C atua como refinador de grão, produzindo estrutura equiaxial e homogênea. Entretanto, teores superiores ($\geq 0,15\%$) induziram crescimento colunar e perda de uniformidade. A microdureza apresentou tendência de redução com o aumento do teor de B_4C , em conformidade com a relação de Hall–Petch, devido ao aumento do tamanho de grão. Em contrapartida, o comportamento eletroquímico revelou que a adição de 0,10% de B_4C resultou na melhor resistência à corrosão, associada a maior resistência de polarização, menor densidade de corrente e formação de um filme passivo mais estável. As análises de impedância eletroquímica (EIS) confirmaram que o reforço cerâmico altera a resposta capacitiva da interface metal/eletrólito, sendo o circuito com elemento de fase constante (CPE) o mais representativo. Conclui-se que a adição controlada de pequenas quantidades de B_4C melhora a microestrutura e a resistência à corrosão da liga Cu–Al–Be, desde que seu teor seja mantido em níveis moderados. Esses resultados contribuem para o aprimoramento de ligas com memória de forma à base de cobre, ampliando seu potencial para aplicações estruturais e funcionais.

Palavras-chave: Ligas com memória de forma, inoculantes, corrosão.

ABSTRACT

Shape memory alloys (SMAs) based on the Cu–Al–Be system exhibit promising functional properties; however, they are highly sensitive to grain growth, which promotes intergranular fracture and limits their applicability. This study investigated the influence of boron carbide (B_4C) addition as an inoculant in the Cu–11.8Al–0.58Be alloy, focusing on its effects on microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior. Thermodynamic simulations performed using the Pandat software indicated that B_4C promotes the formation of boron- and carbon-rich phases (graphite, B_4C , and AlB_{12}), reducing the fraction of the Bcc matrix phase and increasing microstructural complexity under non-equilibrium solidification conditions. Experimentally, the addition of 0.05 wt.% B_4C acted as an effective grain refiner, producing a more homogeneous equiaxed structure. However, higher additions (≥ 0.15 wt.%) led to columnar grain growth and reduced structural uniformity. Microhardness measurements showed a decreasing trend with increasing B_4C content, consistent with the Hall–Petch relationship due to grain coarsening. Conversely, electrochemical tests revealed that the addition of 0.10 wt.% B_4C provided the best corrosion resistance, with higher polarization resistance, lower corrosion current density, and a more stable passive film formation. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses confirmed that the ceramic reinforcement significantly affects the capacitive behavior of the metal/electrolyte interface, with the constant phase element (CPE) circuit best fitting the experimental data. In conclusion, controlled addition of small amounts of B_4C improves both the microstructural and corrosion properties of Cu–Al–Be alloys, provided its content remains within moderate levels. These results contribute to the development and optimization of copper-based shape memory alloys with enhanced structural and functional performance for technological applications.

Keywords: Shape memory alloys, inoculants, corrosion.

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A_f	Fim da transformação austenita.
A_s	Início da transformação austenita.
M_f	Fim da transformação martensita.
M_s	Início da transformação martensita.
wt.%	Percentual em peso.
Fase β	Austenita.
LEMFs	Ligas com efeito memória de forma.
LMF	Ligas com memória de forma.
SMA_s	Shape memory alloys (Ligas com memória de forma).
SE	Superelasticidade.
PE	Pseudoelasticidade.
CPR-MMC	Compósitos de matriz metálica reforçados com partículas cerâmicas.
DRX	Difração de raios X.
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial.
SE	Secondary Electron (Elétron Secundário).
BSE	Backscattered Electron (Elétron Retroespalhado).
T_v	Temperatura de vazamento.
T	Temperatura de tratamento térmico
Bcc	Estrutura cúbica de corpo centrada.
Fcc	Estrutura cúbica de face centrada.
I_{corr}	Densidade de corrente de corrosão.
E₀	Potencial de corrosão.
SCE	Eletrodo de calomelano saturado.
OCP	Potencial de circuito aberto.
EIS ou EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.
R_s ou R₀	Resistência da solução.
R_p	Resistência de polarização
R_l	Resistência do filme.
R_{ct} ou R₂	Resistência de transferência de carga.
CPE	Circuito com elemento de fase constante.

CPE1	Capacitante não ideal filme óxido.
CPE2	Capacitante não ideal da dupla camada elétrica.
n	Expoente adimensional ($0 \leq n \leq 1$).
R1–CPE1	Filme formado na superfície.
R2–CPE2	Interface metal/solução.
ECC	Circuito elétrico equivalente.
Q1 ou Q01	Elemento de fase constante1.
Q2 ou Q02	Elemento de fase constante2.
χ^2	Qui-quadrado reduzido.
PP	Curvas de polarização potenciodinâmica

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação esquemática da superelasticidade em um gráfico tensão-deformação.....	21
Figura 2.2	Diagrama esquemático dos processos e mecanismos de inoculação, bem como dos fatores que afetam o efeito de refino.....	24
Figura 2.3	Exemplo de curvas de polarização	25
Figura 2.4	Circuitos equivalentes para ajuste à espectroscopia de impedância eletroquímica.....	27
Figura 3.1	Amostra após ser retirada do molde.....	33
Figura 4.1	Isopleta do diagrama de fases de equilíbrio do sistema Cu–11,8Al em função do teor de B ₄ C (em % em peso)	37
Figura 4.2	Evolução das frações de fase em função da temperatura para a liga Cu–11,8Al com diferentes teores de B ₄ C: (a) 0%, (b) 0,1%, (c) 0,5% e (d) 1% em massa. Os resultados foram obtidos por meio de simulações de solidificação fora do equilíbrio, utilizando o modelo de Scheil.....	38
Figura 4.3	Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó de B ₄ C.....	41
Figura 4.4	Evolução da macroestrutura de solidificação em função teor de B ₄ C adicionado a liga Cu–11,8Al-0,58Be: (a) 0,05%, (b) 0,1% e (c) 0,15%.....	42
Figura 4.5	Evolução da microestrutura em função teor de B ₄ C adicionado a liga Cu–11,8Al-0,58Be: (a) 0,05%, (b) 0,1% e (c) 0,15%.....	43
Figura 4.6	Influência do teor de B ₄ C nos padrões de DRX da liga Cu–11,8Al-0,58Be.....	44
Figure 4.7	Influência do teor de B ₄ C na microdureza da liga Cu–11,8Al-0,58Be..	45
Figura 4.8	Influência da adição de B ₄ C nas curvas de potencial de circuito aberto da liga Cu-11,8Al-0,58Be.....	46
Figura 4.9	Influência da adição de B ₄ C nas curvas de polarização eletroquímica da liga Cu-11,8Al-0,58Be.....	47
Figura 4.10	Diagrama de Nyquist obtidos para as amostras contendo: (a) 0,05%B ₄ C, (b) 0,10%B ₄ C, (c) 0,15%B ₄ C. Em (d), mostra-se o	

	circuito elétrico equivalente (ECC) adotado para o ajuste (fit) dos dados experimentais.....	49
Figura 4.11	Diagrama de Bode obtidos para as amostras contendo: (a) 0,05%B ₄ C, (b) 0,10%B ₄ C, (c) 0,15%B ₄ C.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Valores das frações de cada fase presente a 400°C, obtidos através de simulações de solidificação em condições de não equilíbrio (Scheil), nas ligas analisadas.....	39
Tabela 4.2	Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização eletroquímica.....	48
Tabela 4.3	Parâmetros extraídos do circuito elétrico equivalente (EEC) das ligas estudadas.....	50

SUMÁRIO

RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VI
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
 CAPÍTULO I.....	 14
1. Introdução.....	14
1.1. Objetivo geral.....	15
1.2. Objetivo específico.....	15
 CAPÍTULO II.....	 17
2. Revisão bibliográfica.....	17
2.1. Liga com efeito memória de forma (LEMF).....	17
2.2. O efeito memória de forma e a superelasticidade.....	18
2.3. Refinamento de grãos em LEMFs à base de cobre.....	21
2.4. Corrosão em ligas metálicas.....	24
2.5. Uso de carbetos de boro (B ₄ C) em ligas metálicas.....	27
2.6. Simulação computacional de diagramas de fase e condições de solidificação em ligas com memória de forma pelo software Pandat.....	29
 CAPÍTULO III.....	 31
3. Materiais e métodos.....	31
3.1. Simulações termodinâmicas via software Pandat.....	31
3.2. Análise granulométrica.....	31
3.3. Produção das ligas.....	32
3.4. Tratamento Térmico.....	33
3.5. Ensaio Metalográfico.....	34

3.6. Microscopia ótica.....	34
3.7. Ensaio de microdureza.....	34
3.8 Difractometria de raio-X.....	34
3.9 Microscopia eletrônica de varredura.....	34
3.10. Ensaio eletroquímicos.....	35
CAPÍTULO IV.....	36
4. Resultados e discussões.....	36
4.1. Resultados teóricos.....	36
4.1.1. Avaliação do Efeito da Adição de B ₄ C nas Fases Presentes em Condições de Não Equilíbrio Termodinâmico na Liga Cu–11,8Al por Meio de Simulações no Software PANDAT.....	36
4.1.2. Seleção das ligas.....	40
4.2. Resultados experimentais.....	40
4.2.1. Avaliação do Efeito da Adição de B ₄ C nas Propriedades Estruturais, Microdureza e Comportamento à Corrosão da Liga Cu–11,8Al–0,58Be.....	40
CAPÍTULO V.....	53
5. Conclusões.....	53
CAPÍTULO VI.....	55
6. Referências bibliográficas.....	55
CAPÍTULO VII.....	69
7. Sugestões de trabalhos futuros.....	69

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO.

As ligas com memória de forma (LMF) constituem uma categoria de materiais inteligentes que têm despertado crescente atenção no meio científico e industrial em razão de suas propriedades termomecânicas singulares, destacando-se o efeito memória de forma e a superelasticidade [1, 2, 3, 5, 7]. Essas características permitem que os materiais recuperem sua forma original após deformação, seja por aquecimento ou por remoção de carga. Tradicionalmente, as ligas de Ni-Ti são as mais utilizadas. Contudo, as ligas à base de cobre, como as ligas Cu-Al, são consideradas alternativas econômicas e de fácil produção [1, 2, 5]. A adição de Berílio (Be) ao sistema Cu-Al resulta em ligas Cu-Al-Be que apresentam temperaturas de transformação de fase ideais para aplicações em temperatura ambiente [7].

Apesar do seu potencial, o uso de ligas Cu-Al-Be policristalinas é limitado por suas propriedades mecânicas insatisfatórias, como baixa ductilidade e fragilidade, que levam à fratura intergranular. A principal causa dessa fragilidade é o aumento do tamanho de grão da liga na forma bruta de fusão [1, 2, 3]. Para superar essas limitações e melhorar as propriedades mecânicas e superelásticas, pesquisadores têm explorado a adição de elementos de liga ou inoculantes como uma técnica simples e eficiente para o refino de grãos [1, 2, 4, 6].

Estudos recentes demonstraram o impacto positivo de diferentes inoculantes no sistema Cu-Al-Be. A dopagem com Zircônio (Zr) promove um refino de grão significativo, resulta em um aumento na resistência à tração e na ductilidade, bem como na melhoria do comportamento pseudoelástico. A adição de Zr também é associada a um aumento nas temperaturas de transformação de fase [1, 3]. A incorporação de Gadolínio (Gd) como elemento de terra rara leva a uma redução substancial do tamanho de grão e aprimora a resistência à tração e a ductilidade da liga [2]. A dopagem com Boro resulta em um refinamento de grão considerável, o que, por sua vez, aumenta a resistência à tração e a pseudoelasticidade da liga. Além disso, a adição de Boro (B) altera a morfologia da fratura de intergranular para transgranular [4]. A adição de Cromo (Cr) no sistema Cu-Al-Be não apenas contribui para a redução do tamanho de grão e diminuição da

fragilidade, mas também melhora a resistência à corrosão, diminuindo a densidade da corrente de corrosão e aumentando o potencial de corrosão [6].

A adição de carbetos de boro (B_4C) como reforço em ligas metálicas tem sido amplamente estudada devido à sua alta dureza, elevado ponto de fusão e boa estabilidade térmica, que contribuem para a melhoria das propriedades mecânicas e de desgaste. O B_4C atua no refino da microestrutura e no fortalecimento das ligas, resultando em aumento de dureza, resistência à tração e resistência ao desgaste [8, 9, 10]. Em ligas com memória de forma, o B_4C pode aumentar a estabilidade da fase martensita devido às tensões de incompatibilidade entre a matriz e as partículas de reforço, que por sua vez, podem aumentar a densidade de discordâncias e facilitar a difusão, o que melhora a resistência ao desgaste e aumenta a dureza [8].

Esta pesquisa tem como propósito investigar a influência da incorporação de B_4C como agente inoculante na liga com memória de forma Cu–Al–Be, por meio da análise de suas propriedades microestruturais, mecânicas e de resistência à corrosão, visando elucidar os mecanismos de aprimoramento e subsidiar a otimização de sua composição para aplicações tecnológicas futuras.

1.1. OBJETIVO GERAL.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição de B_4C como inoculante na liga com memória de forma Cu–Al–Be, analisando suas propriedades microestruturais, mecânicas e de corrosão, com vistas à compreensão dos mecanismos de aprimoramento e à otimização da composição para aplicações futuras.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Simular o efeito da adição de B_4C nas fases presentes na liga Cu–Al em condições de equilíbrio e não equilíbrio termodinâmico, utilizando o Software PANDAT.
- Avaliar experimentalmente a influência do B_4C na macro e microestrutura da liga Cu–Al–Be, identificando possíveis alterações morfológicas associadas à adição do inoculante.

- Identificar as fases formadas na liga Cu–Al–Be modificada por meio de análises de difração de raios X (DRX).
- Determinar a variação da microdureza em função do teor de B₄C adicionado, relacionando-a à evolução microestrutural observada.
- Investigar o efeito do B₄C sobre o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão da liga Cu–Al–Be, correlacionando os resultados com as modificações microestruturais e de fases.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

O avanço tecnológico tem possibilitado, de forma contínua, o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas e orientadas a aplicações distintas. No contexto deste trabalho, é apresentada uma liga metálica inovadora com efeito memória de forma, baseada no sistema Cu-Al-Be e modificada pela adição de carbetos de boro (B_4C), com o objetivo de aprimorar suas características microestruturais, propriedades mecânicas e comportamento frente à corrosão. Dentre as estratégias empregadas para alcançar tais melhorias, destaca-se a redução do tamanho de grão, considerando que a microestrutura exerce influência direta sobre o desempenho global das ligas metálicas.

Este estudo investiga o papel do carbetos de boro (B_4C) como agente refinador de grãos na liga Cu-Al-Be, com foco na análise de suas propriedades microestruturais, mecânicas e de resistência à corrosão, visando compreender os mecanismos de aprimoramento e otimizar a composição para futuras aplicações.

2.1. LIGAS COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA.

Ligas com memória de forma (LEMFs) são materiais que mantêm sua geometria. Após uma amostra de LEMF ter sido deformada de sua configuração cristalográfica original com deformações residuais de até 10%, ela recupera sua geometria original por si só durante o aquecimento (efeito unidirecional) ou, em temperatura ambiente mais alta, simplesmente durante o descarregamento (pseudoelasticidade ou superelasticidade). Outras características incluem um forte efeito de amortecimento, alta resistência mecânica e resistência à corrosão, principalmente sua metaestabilidade. Essas propriedades fundamentais das LEMFs as distinguem de outras ligas metálicas e são conhecidas desde a década de 1930 [25].

O sistema de ligas com efeito memória de forma (LEMF) à base de Cobre mais utilizadas são Cu-Al-Mn, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be [34]. Dentre estes, ligas de Cu-Al-Be são de interesse em aplicações de EMF em temperaturas intermediárias e baixas. Ao adicionar teor de Be em liga à base de CuAl, as temperaturas de transformação martensítica e o ponto eutetóide diminuem [35] sem alteração na concentração [36, 37] do ponto

eutetóide, e isso mantém a estabilidade térmica. Isso também permite que ligas sejam projetadas com uma ampla faixa de temperaturas de transformação. Além disso, temperaturas de transformação minorizadas permitem que o comportamento de superelasticidade ocorra também em baixas temperaturas [6].

Os sistemas ternários Cu-Zn-Al, Cu-Al-Be e Cu-Al-Ni, apresentam o efeito pseudoelástico devido à transformação martensítica entre a estrutura Bcc (β) e a estrutura martensítica 18R. Dependendo da composição da liga, uma martensita 2H também pode ser induzida por tensão [26, 23, 27, 28, 29, 30]. Tensões críticas para transformar e retransformar, a histerese e a inclinação das curvas de tensão-deformação são parâmetros usuais para caracterizar o comportamento mecânico [31, 32]. Dependendo do tratamento termomecânico, a pseudoelasticidade pode ser imperfeita, no sentido de que a deformação não é completamente recuperada após o descarregamento. Isso pode ser devido à ocorrência de deformação plástica durante a transformação, devido à presença de martensita retida, ou ambos os mecanismos atuando simultaneamente [22]. Sade *et al.* [33], afirmaram que, à medida que o tamanho do grão diminui, as propriedades pseudoelásticas dos LEMFs policristalinos de Cu-Al-Be aumentam.

No sistema Cu-Al, ao qual são adicionados elementos que diminuem a temperatura de transformação martensítica, como SMAs de Cu-Zn-Al [67], Cu-Al-Ni [68], Cu-Al-Mn [69] e Cu-Al-Be [70]. Belkahla *et al.* [70], descobriram que a adição de uma pequena quantidade de berílio ao sistema Cu-Al pode evidentemente diminuir as temperaturas de transformação martensítica sem afetar a estabilidade da fase β em alta temperatura. Além disso, a LEMF de Cu-Al-Be herdou boa trabalhabilidade e estabilidade ao envelhecimento do sistema eutetóide da liga Cu-Al (11-12% em peso) [103]. Portanto, as LEMFs de Cu-Al-Be têm sido intensivamente estudadas, por exemplo. efeito de memória de forma [71], propriedades mecânicas [72], a relação entre berílio e concentração de vacância [73, 74], estabilização da martensita [75] e comportamento de precipitação [76].

2.2. O EFEITO MEMÓRIA DE FORMA E A SUPERELASTICIDADE.

O efeito memória de forma (EMF) é a capacidade de um material, como algumas ligas metálicas, de retornar à sua forma original após serem deformadas, por meio da aplicação de um estímulo externo, normalmente aquecimento [11].

O comportamento de memória de forma ocorre devido a uma transformação de fase de uma fase de alta temperatura, denominada austenita (A — geralmente cúbica) para uma fase de temperatura mais baixa e com menor simetria, denominada martensita (M — com estrutura tetragonal, ortorrômbica ou monoclinica). Em geral, a transformação austenita-martensita ocorre sem difusão de átomos, mas sim por cisalhamento da rede cristalina. Esse tipo de transformação é chamado de "transformação martensítica" e pode ser irreversível, como observado em aços macios temperados, ou reversível, como em ligas com efeito memória de forma (LEMFs) [12, 13].

De acordo com Otsuka & Wayman (1998) as ligas com memória de forma (LMFs) são uma classe de materiais inteligentes muito útil, graças ao seu efeito de memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE). A propriedade do efeito de memória de forma (EMF), possibilitada pela transformação de fase martensítica reversível de primeira ordem e não difusional, desencadeada por fatores externos como temperatura e pressão, pode ser uma característica de memória unidirecional (em uma direção) ou bidirecional (em duas direções) do material deformado. Baseia-se no princípio de que ele pode retornar parcial ou completamente à sua forma anterior como resultado dessa transformação.

Em LEMF à base de Cu, a transformação é quase completamente reversível, geralmente chamada de transformação termoelástica. Os principais fatores para a reversibilidade da transformação são sua baixa histerese, baixa variação de volume e ausência de acomodação plástica durante a transformação a partir da austenita (também chamada de "fase-mãe"). Portanto, a microestrutura martensítica é formada em um processo de autoacomodação, no qual as variantes (diferentes orientações das martensitas) são elasticamente acomodadas dentro de uma única variante preferencial e, conseqüentemente, nenhuma alteração macroscópica de forma é visível. Essa microestrutura é facilmente modificada com a aplicação de carga. Portanto, ela é completamente reversível quando aquecida ao campo austenítico, gerando uma microestrutura com poucas ou nenhuma discordâncias [13].

Assim, essa transformação de fase reversível entre austenita e martensita forma a base para o efeito de memória de forma e a superelasticidade. Algumas características importantes da transformação termoelástica são as quatro temperaturas nas quais ocorrem as transformações de fase. No resfriamento, ocorre a transformação direta, que consiste na transformação de austenita em martensita. A temperatura inicial da transformação é chamada de M_s e a temperatura final da reação, onde 100% da austenita foi transformada,

é chamada de M_f . A transformação reversa ocorre durante o aquecimento, de martensita para austenita, e as temperaturas inicial e final dessa transformação são chamadas de A_s e A_f , respectivamente. Entre a faixa de temperatura inicial e final, ambas as fases estão presentes na microestrutura [14].

A transformação martensítica é a origem de todas as propriedades extraordinárias atribuídas às LMFs, podendo ocorrer tanto sob estímulo de temperatura quanto sob carga de tensão [15]. O comportamento termomecânico da LEMF [16] resulta da interação de duas fases: a primeira fase com estrutura cúbica em temperaturas mais altas (austenita), e a segunda fase com estrutura monoclinica em temperaturas mais baixas (martensita) [17]. Além disso, a fase martensítica pode existir como uma estrutura autoacomodada (baixa temperatura, baixo estado de tensão) ou como uma estrutura induzida por tensão, que pode gerar grandes deformações [18].

A superelasticidade ocorre quando o material é submetido a uma temperatura acima de A_f , retornando à forma original após o descarregamento. Portanto, é um fenômeno mecânico caracterizado pela capacidade do material de sofrer grandes deformações elásticas aparentes entre 8–10%, e recuperar sua forma original imediatamente após a remoção da carga, sem necessidade de aquecimento. [19, 20]. Essas características particulares foram observadas em diversas ligas (Wang et al, 2017); as mais utilizadas no campo industrial são as ligas Ni-Ti e Cu-Al-Be [21].

Em contraste com a EMF, que ocorre quando a LEMF é resfriada abaixo de M_s e a martensita se forma, a superelasticidade ocorre quando a LEMF está inteiramente na forma da fase austenita. A austenita se transforma em martensita quando submetida a tensão, e a martensita reverte para austenita quando o estresse é removido. A martensita induzida por tensão é a martensita que resulta dessa transformação (Figura 2.1).

A superelasticidade constitui um fenômeno particular da pseudoelasticidade, caracterizado pela capacidade de determinados materiais de suportar grandes deformações elásticas — que podem atingir 8 até 10% — e recuperar integralmente sua forma original após a remoção da carga mecânica [19, 20]. Esse comportamento está intimamente associado à transformação de fase reversível entre austenita e martensita, típica das ligas com memória de forma [19, 20, 34].

Os termos pseudoelasticidade e superelasticidade são frequentemente usados de forma intercambiável para descrever o comportamento de ligas com efeito memória de forma (LEMF), mas há uma distinção sutil entre eles.

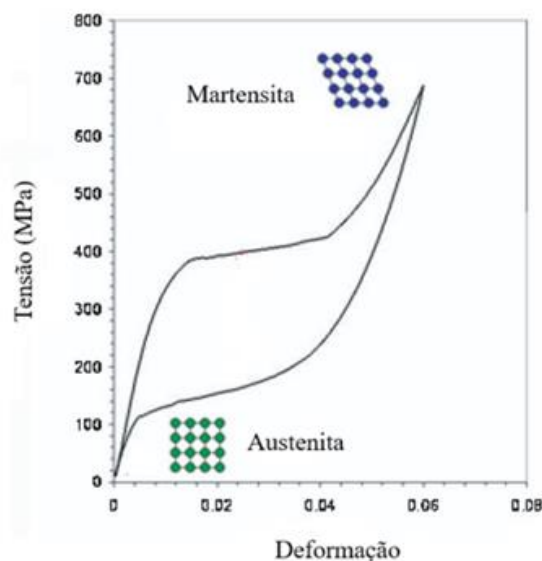


Figura 2.1 – Representação esquemática da superelasticidade em um gráfico tensão-deformação.

Fonte: MA, J. *et al.*, 2010 [104].

A pseudoelasticidade refere-se à capacidade de certos materiais de suportar grandes deformações elásticas, fenômeno geralmente associado à transformação de fase induzida por tensão [22]. Em muitos casos, a deformação é reversível; entretanto, a recuperação da forma original pode não ser total após a remoção da carga [22]. Esse comportamento manifesta-se apenas no estado martensítico [11] e é amplamente reconhecido como um fenômeno característico das ligas com memória de forma, resultante da transformação martensítica induzida por tensão, seguida pela retransformação para a fase original após o descarregamento [23, 11, 24]. As ligas Cu-Al-Be podem exibir comportamento pseudoelástico e superelástico, dependendo da composição e do tratamento térmico.

2.3. REFINAMENTO DE GRÃOS EM LEMFs À BASE DE COBRE.

A utilização de ligas com memória de forma (LEMFs) à base de cobre apresenta limitações significativas, restringindo sua aplicação, em grande parte, a dispositivos de ciclo único. Essas restrições decorrem do tamanho de grão relativamente grosso [38, 39, 40], da elevada fragilidade, da propensão à falha intercristalina, da baixa trabalhabilidade a frio, da limitada estabilidade térmica [41], da acentuada anisotropia elástica [42] e do reduzido ciclo de vida [43]. Em particular, o crescimento de grão favorece e intensifica a

ocorrência de fratura intergranular, comprometendo ainda mais o desempenho estrutural dessas ligas. [38, 39, 40]. A fratura intergranular pode ser suprimida pelo refinamento do tamanho do grão, aumentando a ductilidade e a resistência mecânica. Muitos pesquisadores têm investigado o refinamento de grãos adotando diversas técnicas, como adição de refinadores de grãos [41, 42, 43, 44], solidificação rápida [42, 45, 46, 47], deformação plástica severa [38, 48] e tratamentos térmicos [49, 50] para aprimorar as propriedades das ligas. Técnicas de solidificação rápida e deformação plástica severa são altamente impraticáveis para ligas em massa [51]. A adição de refinadores/inoculantes de grãos é uma técnica simples e eficiente para o refinamento de ligas em comparação com as técnicas acima. Gil et al. [52], estudaram o efeito dos refinadores de grãos de Co, Mn, Si e Zr no crescimento cinético de grãos em ligas de Cu-Zn-Al, submetidas a diferentes tratamentos isotérmicos.

Pesquisadores adotaram vários métodos de refinamento de grãos, como adição de inoculantes, prensagem angular de canal igual, solidificação rápida para aprimorar as propriedades mecânicas. Melo et al. [41, 53], examinaram a redução no tamanho de grão em SMA de Cu-Al-Be com adição de níquel (Ni) e nióbio (Nb). Eles observaram que, com a adição de Ni e Nb, houve redução no tamanho do grão de 1950 para 100,77 μm , com aumento na resistência à tração de 350 para 750 MPa e alongamento de 6,9% para 8,2%. Sampath et al. [54], estudaram o efeito do Boro (B) com Cu-Al-Mn e observaram refinamento efetivo do grão com redução de cerca de 80% no tamanho do grão com aumento nas temperaturas de transformação.

Candido et al. [42], realizaram testes microestruturais e mecânicos na liga Cu-Al-Be com cromo (Cr) como refinador de grão e os estudos microscópicos revelam que o tamanho do grão diminui. Além disso, sua investigação resultou em uma liga com 0,2% em peso de Cr que apresentou maior tensão-deformação de tração e também baixas temperaturas de transformação martensítica adequadas para aplicações de baixa temperatura.

Yang et al. (2016) [55], investigaram o refinamento de grãos de SMA de Cu-Al-Mn usando inoculante CuZr e observaram que, aumentando a quantidade de inoculante para 0,9% em peso, o tamanho do grão diminui para 37 μm em relação ao original 1050 μm com a melhoria na resistência à tração e no alongamento, que eles atribuem ao refinamento dos grãos, amplia a área do contorno do grão, e requer mais energia para mover as discordâncias.

Jiao et al. (2022) [87], estudaram detalhadamente os diferentes processos de inoculação aplicados à liga Cu–Al–Mn utilizando o composto intermetálico $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ como refinador de grão. Os autores analisaram seis condições experimentais distintas (denominadas processos I–VI), apresentadas na Figura 2.2, para compreender os mecanismos de nucleação e os fatores que influenciam a eficiência do refino. No processo I, considerado o mais eficiente, o inoculante foi triturado em partículas com tamanho entre 0,05 e 1,0 mm e adicionado à liga fundida a 1100 °C por 6 minutos, condição em que parte das partículas se dissolveu parcialmente, originando núcleos de tamanho adequado que atuaram como centros de nucleação heterogênea, promovendo o refino mais significativo dos grãos. No processo II, o uso de blocos grandes de $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ não resultou em refino efetivo, devido à ausência de partículas finas com dimensões críticas para nucleação. No processo III, realizado a temperaturas inferiores a 1100 °C, a dissolução parcial do inoculante foi insuficiente, levando à sedimentação das partículas no fundo do banho e à ineficiência do processo. Por outro lado, no processo IV, a temperatura excessiva causou a dissolução completa das partículas, limitando o efeito de refino apenas à ação do Zr dissolvido, cuja eficiência é inferior por não apresentar bom acoplamento de rede com a matriz. O processo V, conduzido a tempos menores que 6 minutos, também se mostrou ineficaz, pois o curto período de inoculação impediu a dispersão homogênea das partículas, que se aglomeraram e reduziram a uniformidade da nucleação. Finalmente, no processo VI, o tempo prolongado levou à dissolução total das partículas de tamanho ideal, enfraquecendo novamente o efeito de refino. Dessa forma, Jiao et al. (2022) [87], concluíram que o refino de grão mais eficiente ocorre quando há um equilíbrio entre tamanho de partícula, temperatura e tempo de inoculação, destacando a condição de 1100 °C por 6 minutos com partículas entre 0,05 e 1,0 mm como a mais favorável para maximizar o número de núcleos ativos e refinar de forma efetiva a microestrutura da liga Cu–Al–Mn.

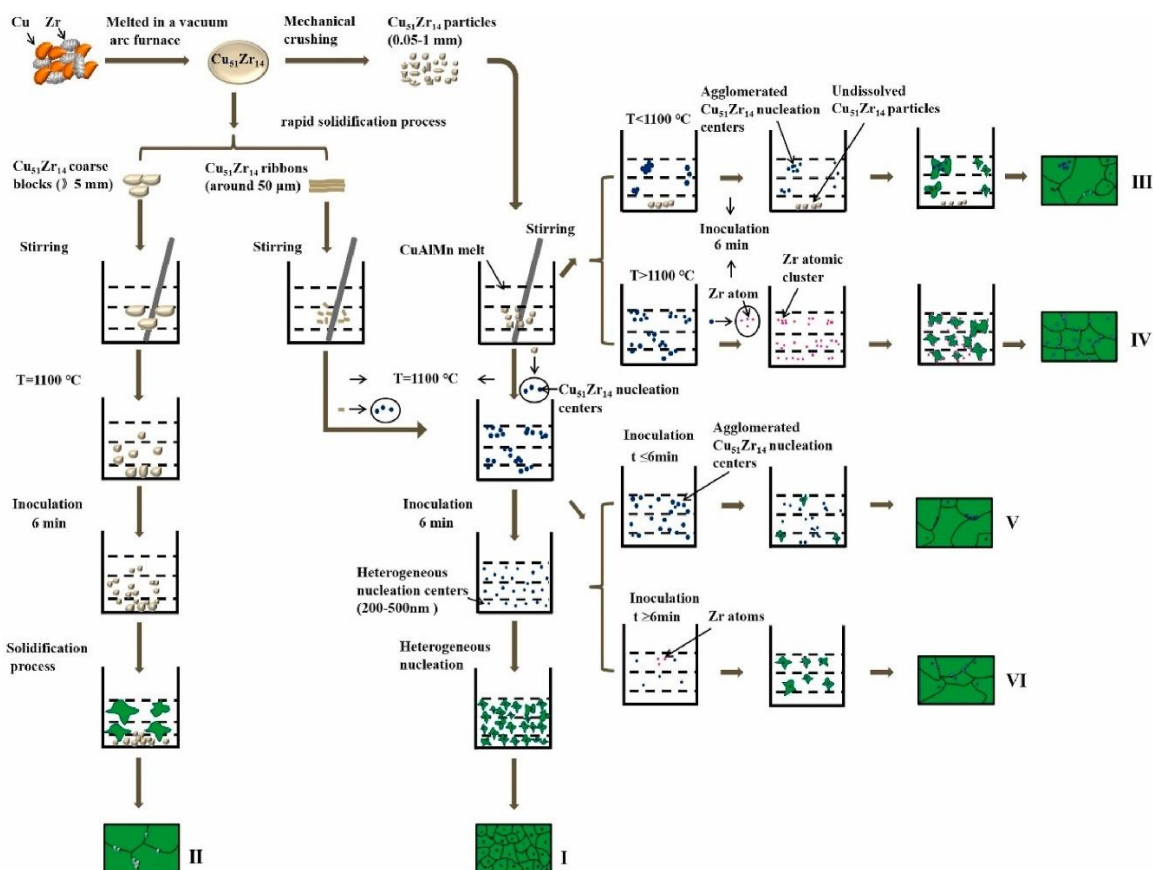


Figura 2.2 – Diagrama esquemático dos processos e mecanismos de inoculação, bem como dos fatores que afetam o efeito de refino. Fonte: Jiao et al. (2022) [87].

2.4. CORROSÃO EM LIGAS METÁLICAS.

A corrosão em metais é um fenômeno eletroquímico de grande importância tecnológica e econômica tendo em vista que ela causa a deterioração de diversas estruturas metálicas que ou não apresentam resistência à corrosão intrínseca ao material, ou perderam a sua proteção contra corrosão (tintas, vernizes ou outras proteções). Em qualquer um dos casos, a corrosão movimentaria grandes montantes em manutenção e/ou métodos de proteção contra corrosão de estruturas metálicas [56].

Todos os metais apresentam formação de uma camada de óxido, referentes à oxidação de sua camada superficial. Todavia, nem todos esses óxidos formam camadas com as características necessárias para conferir uma proteção efetiva contra corrosão ao metal; por exemplo, a camada de Fe_2O_3 formada em aços e ferros fundidos é porosa, sendo facilmente removida por intempéries e permitindo a interação das camadas subsequentes do metal ferroso com o meio corrosivo. Assim, as camadas passivadoras, isto é, as que conferem uma proteção eficaz contra o meio corrosivo, devem apresentar

aderência, baixa porosidade, alta impermeabilidade, alto ponto de fusão, baixa resistividade elétrica, dureza não muito divergente da que o metal base e possuir refratariedade [56].

O comportamento corrosivo de ligas à base de Cu, por exemplo, Cu-Be [57-59], Cu-Al [60], Cu-Al-Ag [60, 61], Cu-Al-Si [62], Cu-Al-Sn [63] e Cu-Al-B [64], tem sido estudado há muitas décadas. Sabe-se que a adição de alumínio a ligas à base de cobre é eficaz para melhorar a resistência à corrosão quando as ligas são expostas a uma atmosfera contendo sulfeto ou a ambientes de alta temperatura [60, 65, 66]. Além disso, Sylwestrowicz [57] descobriu que os contornos de grão das ligas Cu-Be foram preferencialmente atacados no primeiro estágio do processo de corrosão sob tensão em dois estágios. No entanto, os relatos sobre o comportamento corrosivo de ligas com memória de forma (LEMFs) à base de Cu-Al, especialmente LEFMs de Cu-Al-Be, são muito escassos.

Como exemplo de teste eletroquímico, na Figura 2.3 (a) e (b) são apresentadas curvas de polarização para as Ligas Ti35V35Nb20Cr5Mn5 e Ti27,5V27,5Nb20Cr12,5Mn12,5, onde é possível observar uma mudança na inclinação da curva com o aumento do potencial entre -0,10 V e 0,20 V na Figura 2.2(a) e 0 e 0,25 V na Figura 2.2(b), essa região em que tanto o potencial quanto a corrente aumentam, corresponde à região de corrosão [77].

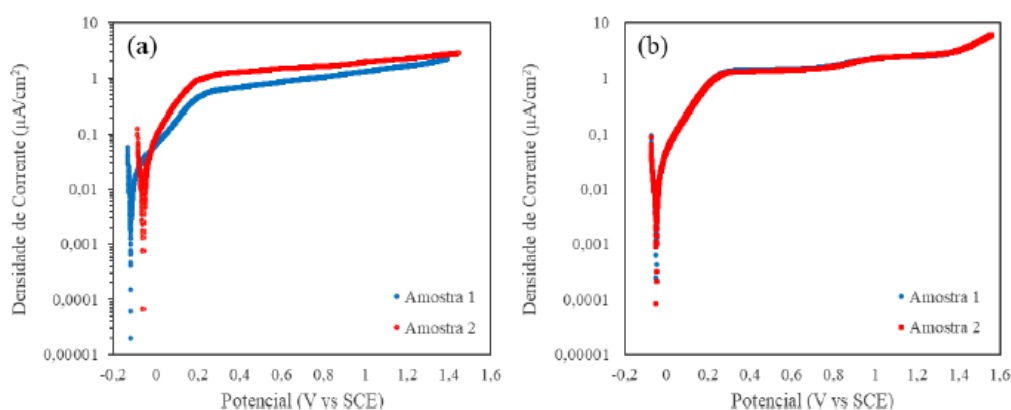


Figura 2.3 – Curvas de polarização obtidas para amostras das ligas (a) Ti35V35Nb20Cr5Mn5 e (b) Ti27,5V27,5Nb20Cr12,5Mn12,5. Fonte: Mizukami, Luan, 2023 [77].

Além das curvas de polarização, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (ou EIS) é outra técnica amplamente utilizada para a investigação do

comportamento corrosivo de ligas metálicas, permitindo a compreensão dos fenômenos de transferência de carga e formação de filmes passivos na interface metal/eletrólito. A EIE é fundamental para avaliar o comportamento corrosivo e a estabilidade das camadas passivas nessas ligas. Esta metodologia baseia-se na aplicação de um pequeno sinal alternado sobre o potencial de circuito aberto (ou outro potencial de interesse), medindo a resposta de corrente em função da frequência. A partir dessa resposta, é possível determinar a impedância eletroquímica total do sistema, que fornece informações detalhadas sobre os processos de transferência de carga, difusão iônica e formação de filmes de óxido protetores na interface metal/eletrólito [97].

A EIE associada à modelagem por circuitos equivalentes constitui uma ferramenta poderosa para compreender os fenômenos interfaciais e a resistência à corrosão em ligas metálicas. A utilização do elemento de fase constante (CPE) permite representar de forma realista as irregularidades e a heterogeneidade energética da superfície, fornecendo parâmetros quantitativos que correlacionam a microestrutura e o desempenho eletroquímico do material. A Figura 2.4 ilustra dois circuitos equivalentes comumente observados em sistemas sujeitos à corrosão. Conforme reportado por Sandu *et al.*, o circuito $[R(RQ)(RQ)]$, mostrado na Figura 2.4a, está associado à formação de duas camadas — uma porosa e outra compacta —, representadas pelas resistências (R_1 , R_2) e elementos de fase constante (Q_1 , Q_2). A substituição dos capacitores ideais por CPEs reflete a rugosidade, impurezas e heterogeneidades superficiais, resultando em dois semicírculos distorcidos nos diagramas de Nyquist, correspondentes a duas constantes de tempo. Já o circuito da Figura 2.4b representa a formação de uma única camada de produtos de corrosão, em que R_2 e Q_2 descrevem a resposta dessa camada, enquanto R_s , Q_1 e R_1 correspondem, respectivamente, à resistência da solução, à dupla camada elétrica e à transferência de carga entre o metal e os produtos de corrosão.

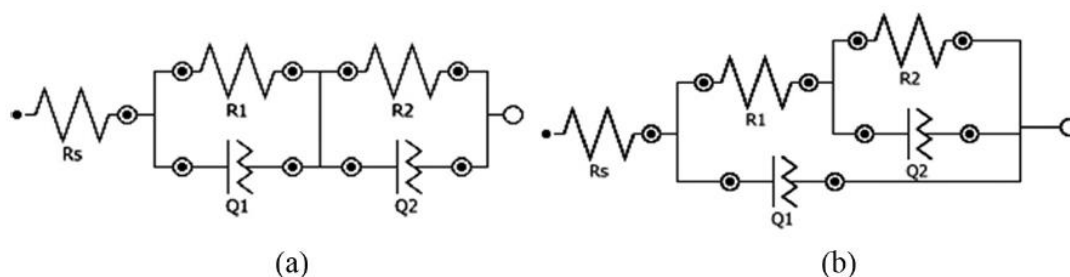


Figura 2.4 - Circuitos equivalentes para ajuste à espectroscopia de impedância eletroquímica:

(a) $[R(RQ)(RQ)]$ e (b) $[R([R(RQ)]Q)]$. Fonte: Sandu *et al.*, 2015 [102].

Em sistemas metálicos e ligas complexas, como Cu–Al ou Cr–Mo, a análise dos espectros de EIE permite avaliar a estabilidade do filme passivo e o comportamento frente à corrosão localizada. Wei *et al.* (2013) [94], observaram que a diminuição da resistência de polarização e o aumento da capacitância do filme passivo, obtidos a partir dos ajustes com circuitos equivalentes contendo dois CPEs (um associado à dupla camada e outro ao filme óxido), indicam a degradação do filme protetor com o aumento da temperatura e da concentração de cloretos. Esses resultados foram corroborados por variações no potencial de pite e nos diagramas de Nyquist, que apresentaram redução do diâmetro dos arcos capacitivos com o aumento da agressividade do meio.

De forma semelhante, Souza *et al.* (2022) [93], aplicaram a EIE para estudar o comportamento corrosivo de ligas Cu–Al–Mn e Cu–Al–Sn. Os espectros ajustados por circuitos equivalentes contendo, e evidenciaram que a adição de Mn aumentou a resistência à corrosão, resultando em maior resistência de transferência de carga (R_{ct}) e menor valor de CPE (Q), enquanto a adição de Sn promoveu o efeito oposto. A presença de um único arco capacitivo bem definido indicou um processo controlado pela transferência de carga, típico de sistemas homogêneos, enquanto a ocorrência de múltiplos arcos sugeriu a contribuição simultânea de processos de adsorção ou formação de produtos de corrosão na interface.

2.5. USO DE CARBETO DE BORO (B_4C) EM LIGAS METÁLICAS.

Os requisitos mais rigorosos estão sendo impostos para os materiais metálicos com relação à relação resistência-ductilidade, boa resistência ao desgaste e fadiga em altas temperaturas, etc. Os compósitos de matriz metálica reforçados com partículas cerâmicas (CPR-MMC) evoluem a partir do conceito de combinação de matriz metálica e partículas cerâmicas, nas quais as propriedades são superiores às de seus componentes individuais [78–80].

A incorporação de material de reforço a um material desenvolve suas propriedades mecânicas em relação ao original [81]. Quando comparados às propriedades do metal base, os compósitos metálicos apresentam dureza, resistência e tensão de flexão superiores. O reforço da matriz pode assumir a forma de fibras, partículas ou flocos, ou fibras. O aprimoramento das características mecânicas representa o principal impulso nos esforços contínuos de pesquisa e desenvolvimento de compósitos metálicos [82].

A utilização de compósitos particulados demonstrou melhor desempenho de engenharia em comparação com materiais sem reforço. Essa melhoria é alcançada por meio do aprimoramento de vários aspectos, incluindo qualidade; confronto ao desgaste, competência estrutural e controle de considerações físicas, como densidade e coeficiente de expansão térmica [10].

O carbetto de boro (B_4C) é uma das cerâmicas não óxidas mais promissoras para aplicações que exigem elevada resistência ao desgaste [83]. Esse material apresenta alta dureza, baixa densidade, excelente resistência ao desgaste e à oxidação, além de elevada estabilidade química. Além disso, o B_4C possui alto ponto de fusão e resistência mecânica considerável [84, 85]. Essas características fazem do B_4C um reforço altamente eficiente para aprimorar o desempenho mecânico, térmico e tribológico de diferentes sistemas metálicos, incluindo ligas à base de alumínio, níquel, ferro e ligas com memória de forma.

Em ligas à base de alumínio, como a Al7075, a incorporação de partículas micro e nanométricas de B_4C resulta em incrementos significativos na dureza e resistência ao desgaste, mantendo baixa densidade e boa processabilidade. Shetty *et al.* (2024) [10], observaram que a adição de 8 wt.% de B_4C elevou a dureza da liga em até 57% e reduziu o desgaste em aproximadamente 41%, devido à formação de interfaces bem aderidas entre as partículas e a matriz. O B_4C atua como barreira ao deslizamento e à propagação de trincas, promovendo uma dispersão homogênea que reforça o comportamento tribológico do compósito.

Em ligas de alta entropia, como $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$, o B_4C desempenha papel duplo: refina o tamanho de grão e estabiliza a fase austenítica (γ). Deng *et al.* (2021) [9], demonstraram que partículas finas (~ 100 nm) de B_4C induzem deformações coerentes na matriz, fortalecendo o compósito por mecanismos de endurecimento por dispersão e refino de grão, enquanto partículas maiores podem gerar microtrincas na interface devido à ligação metalúrgica limitada. Mesmo assim, os compósitos apresentaram maior resistência à tração e melhor comportamento ao desgaste em comparação à liga base.

No sistema NiTi, amplamente utilizado em ligas com memória de forma, a adição de B_4C também mostrou efeitos benéficos. Velayatipour *et al.* (2022) [8], relataram que compósitos NiTi–4 wt.% B_4C apresentaram aumento de dureza de 3,67 GPa para 10,99 GPa e redução da taxa de desgaste de $3,6 \times 10^{-3}$ para $0,21 \times 10^{-3}$ mm³/N·m. A presença de B_4C favoreceu a formação de tensões de desajuste e alta densidade de discordâncias, resultando na estabilização da fase martensítica e na transformação do mecanismo de desgaste de abrasivo para adesivo/oxidativo.

De forma semelhante, Sariateş e Kök (2025) [100], verificaram em ligas NiMnSn com adição de 2 at.% B₄C que houve redução da taxa de oxidação e melhoria na estabilidade térmica e dureza Vickers. O efeito foi atribuído à formação de uma camada protetora de B₂O₃ em altas temperaturas, que atua como barreira à oxidação, e ao aumento do tamanho de cristalito, refletindo na resistência mecânica da liga.

2.6. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE DIAGRAMAS DE FASE E CONDIÇÕES DE SOLIDIFICAÇÃO EM LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA PELO SOFTWARE PANDAT.

O software Pandat, baseado na metodologia CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), tem se consolidado como uma das ferramentas mais eficientes na previsão de fases e otimização termodinâmica de ligas com memória de forma (SMAs). Essa abordagem permite o cálculo do equilíbrio termodinâmico, das transformações de fase sob condições de equilíbrio e não equilíbrio, e a previsão do comportamento estrutural em função da temperatura e composição química, fornecendo subsídios fundamentais para o projeto racional e direcionado de novas ligas.

Em estudos recentes sobre sistemas Cu-Al-Mn, Cu-Al-Mn-Ag e Cu-Mn-Al-Sn, o Pandat foi amplamente empregado para avaliar a estabilidade de fases austeníticas e martensíticas, bem como os efeitos de elementos de liga adicionais. No trabalho de Holjevac Grgurić *et al.* (2017) [98], o software foi utilizado para calcular o diagrama de fases do sistema Cu-Al-Mn, empregando os parâmetros termodinâmicos otimizados de Miettinen. As simulações mostraram boa concordância com os resultados experimentais de microscopia e difração de raios X, confirmando as previsões de coexistência das fases α (Cu-Fcc) e τ_3 (Cu₃Mn₂Al) em condições de equilíbrio. O uso do Pandat possibilitou ainda compreender o comportamento de solidificação e as transformações de ordem-desordem ($A2 \rightarrow B2 \rightarrow L2_1$), cruciais para a formação da estrutura Heusler associada ao efeito memória de forma e propriedades ferromagnéticas dessas ligas.

De forma complementar, Manasijević *et al.* (2017) [99], aplicaram o Pandat para estimar o equilíbrio de fases no sistema Cu-Al-Mn-Ag, com base no banco de dados termodinâmico desenvolvido para o sistema ternário Cu-Al-Mn. As previsões indicaram que a liga Cu-10Al-8Mn situa-se na região de estabilidade da fase β (Bcc), a qual é a fase de partida para a transformação martensítica responsável pelo efeito memória. O Pandat também auxiliou na identificação da reação eutetóide $\beta \rightarrow \alpha + \gamma + \tau_3$ (Cu₃Mn₂Al),

fornecendo uma base para o controle de tratamentos térmicos que promovem estruturas totalmente martensíticas após têmpera. Essa abordagem computacional permitiu correlacionar as fases calculadas com os picos de transformação detectados experimentalmente por DSC, demonstrando a consistência entre modelagem termodinâmica e resultados experimentais.

Mais recentemente, Porto *et al.* (2025) [101], utilizaram o Pandat no estudo das ligas $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-\gamma}\text{Sn}_{\gamma}$, explorando os efeitos da substituição de Al por Sn em ligas Heusler de entropia média. As simulações realizadas com o banco de dados PanHEA2025_TH+MB+PP permitiram traçar seções isotérmicas e caminhos de solidificação sob condições de equilíbrio (regra da alavanca) e não equilíbrio (modelo de Scheil). Os resultados mostraram que o aumento do teor de Sn favorece a formação das fases Cu_4MnSn , Mn_2Sn e CuSn_{γ} , reduzindo a fração da Bcc (austenita β) e, conseqüentemente, a temperatura de fusão. Essa predição foi fundamental para definir as composições experimentais e as condições de tratamento térmico, além de correlacionar a evolução microestrutural com propriedades magnéticas e mecânicas.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODO.

3.1. SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS VIA SOFTWARE PANDAT.

Para a análise teórica, empregou-se o software Pandat para calcular as fases de equilíbrio e de não equilíbrio previstas para a liga Cu–11,8Al– x B₄C, em que x representa o teor de reforço cerâmico adicionado. O banco de dados termodinâmico utilizado foi o PanHEA2025_TH+MB+PP, aplicado tanto nos cálculos de equilíbrio quanto nas simulações sob condições de não equilíbrio.

Com o objetivo de investigar o efeito da adição de B₄C sobre a estabilidade das fases da matriz Cu–Al, foram realizadas simulações termodinâmicas de equilíbrio (diagrama isopleta) e de solidificação sob condições de não equilíbrio. A isopleta foi construída considerando composições variando de Cu–11,8Al (sem reforço) até Cu–11,8Al–5,00% B₄C (em peso), em uma faixa de temperatura de 1200 °C a 100 °C.

Além disso, avaliou-se o efeito da temperatura sobre a fração volumétrica das fases presentes na liga no intervalo de 1300 °C a 400 °C, por meio de cálculos de trajetória de solidificação baseados no modelo de Scheil. Essa abordagem permitiu prever as possíveis alterações na fração da fase β (austenita) e a formação de compostos secundários resultantes da interação entre o reforço B₄C e a matriz metálica, fornecendo subsídios para compreender a influência do B₄C sobre a microestrutura e a estabilidade térmica da liga Cu–11,8Al.

3.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.

A análise granulométrica do B₄C foi realizada por meio de ensaio de espalhamento de luz, utilizando o equipamento CILAS 1090. O equipamento possui capacidade de detecção na faixa de 0,04 μ m a 500 μ m e opera segundo o modelo de Fraunhofer. Ao término do ensaio, o software associado ao equipamento gerou os gráficos de distribuição do tamanho e da frequência das partículas, permitindo avaliar a granulometria do material.

3.3. PRODUÇÃO DAS LIGAS.

As ligas Cu–11,8Al–0,58Be–xB₄C foram elaboradas com a adição de diferentes teores do reforço cerâmico B₄C, correspondentes a $x = 0,05, 0,10$ e $0,15$ % em peso, com o objetivo de avaliar o efeito da fração do reforço nas propriedades microestruturais e de corrosão da liga.

Inicialmente, os elementos, cobre (Cu) e alumínio (Al) foram pesados, seguidos pela liga cobre–berílio (Cu–Be), cuja quantidade foi ajustada de forma proporcional ao teor de cobre desejado. As barras metálicas foram seccionadas em uma máquina de corte metalográfica e, posteriormente, pesadas individualmente conforme as composições projetadas, utilizando-se uma balança de precisão Shimadzu AY220, com resolução de 10^{-4} g. O pó de carbeto de boro (B₄C) foi igualmente quantificado na mesma balança, garantindo precisão e reprodutibilidade na formulação. Todos os constituintes da liga foram pesados na sua proporção em peso.

Concluída a etapa de pesagem, deu-se início ao processo de produção da liga, conduzido conforme os seguintes procedimentos:

- Encapsulamento do reforço cerâmico: realizou-se uma abertura na matriz de cobre para inserção do pó de B₄C, de modo a assegurar o adequado encapsulamento do reforço cerâmico, promovendo o completo envelopamento das partículas pela matriz metálica e favorecendo uma melhor adesão na interface matriz–partícula;
- Carregamento e fusão: durante o carregamento dos materiais no cadinho do forno de indução, a sequência de adição dos constituintes foi rigidamente controlada, obedecendo à seguinte ordem: (i) adição inicial do alumínio (Al); (ii) introdução do cobre encapsulado com partículas de B₄C; (iii) complementação com a fração restante de cobre, de modo a atingir a composição nominal da liga.

Na produção das ligas, utilizou-se um molde cilíndrico com diâmetro externo de 51 mm, diâmetro interno de 23,5 mm e comprimento de 123 mm. O molde foi confeccionado em aço 1020, com execução realizada na oficina mecânica da Universidade Federal da Paraíba.

As amostras foram fundidas em um forno de indução, sem controle de atmosfera, acoplado a um gerador de alta frequência de 8 KVA. Após a fusão, a liga foi imediatamente vazada no molde em uma temperatura de vazamento (T_v) de 1200 °C.

Durante os ensaios, a umidade relativa foi de aproximadamente 42 %. A determinação da temperatura de vazamento foi realizada por meio de um pirômetro óptico Ircon Infrared Thermometers, modelo R-99C10, enquanto a medição da umidade foi obtida com o auxílio de um termohigrômetro Icel HT-208. Após o resfriamento, as amostras foram removidas do molde. A Figura 3.1 ilustra o aspecto de uma amostra recém-retirada.



(a) Vista lateral da amostra



(b) Vista superior da amostra

Fig. 3.1 – Amostra após ser retirada do molde. Fonte: Elaboração própria.

3.4. TRATAMENTO TÉRMICO.

Após o processo de fundição, realizou-se a homogeneização das ligas à 850°C, durante 12 horas em um forno tipo mufla, modelo 0912 da JUNG sem controle de atmosfera, temperadas em água à temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$), com agitação mecânica, a fim de promover a retenção da fase de alta temperatura.

3.5. ENSAIO METALOGRÁFICO.

As amostras foram preparadas por lixamento manual com lixas de granulometrias 180, 220, 320, 440, 600, 800 e 1200, seguido de polimento mecânico com pasta de alumina de 1 μm . Posteriormente, realizou-se ataque químico em solução de FeCl_3 por 10 s à temperatura ambiente para revelação da microestrutura.

3.6. MICROSCOPIA ÓTICA.

A microscopia ótica das amostras foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), com o objetivo de determinar a distribuição e o tipo de estrutura existente nas amostras. Foi utilizado um microscópio Olympus BX41M-LED.

3.7. ENSAIO DE MICRODUREZA.

Os ensaios foram realizados no Instituto Federal de Educação Tecnológica da Bahia (IFBA), em um equipamento Shimadzu HVM-20G, aplicando-se uma carga de 0,05 kgf (50 g) por 15 s. Para cada amostra estudada, foram realizadas 10 indentações como parte da análise. Os ensaios foram realizados em amostras cilíndricas com diâmetro de 15 mm e altura de 5,0 mm.

3.8. DIFRATOMETRIA DE RAIO-X.

Os difratogramas foram feitos em amostras da liga bruta de fusão e tratada termicamente. Utilizou-se o difratômetro Shimadzu XRD 7000 do Instituto Federal de Educação Tecnológica da Bahia (IFBA) sendo empregada a radiação $\text{Cu K}\alpha$ de comprimento de onda $\lambda=1,5406\text{\AA}$, na faixa angular de 20° a 100° e passos de $0,02^\circ$.

3.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

A análise foi efetuada em um microscópio eletrônico de varredura Tescan VEGA 3 LMU do Instituto Federal de Educação Tecnológica da Bahia (IFBA). A análise foi

realizada com os sinais do Secondary Electron (SE) - Elétron Secundário e Backscattered Electron (BSE) – Elétron Retroespalhado.

3.10. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.

Os testes eletroquímicos foram realizados no Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 302 N controlado pelo software NOVA 1.11. As amostras cilíndricas com uma área de superfície de 1 cm^2 foram moldadas em resina epóxi para testes eletroquímicos. Uma célula de três eletrodos foi usada para testes potenciodinâmicos/polarização, onde o eletrodo de referência foi um eletrodo de calomelano saturado (SCE), o contraeletrodo foi feito de placa de platina e a amostra foi o eletrodo de trabalho. As medições de polarização iniciaram após a imersão das amostras na solução aquosa de NaCl(aq) 3,5% em peso com Ph $\sim 6,5$ e a 298 K por 60 minutos em circuito aberto, e as curvas de polarização potenciodinâmica (PP) foram determinadas com uma taxa de varredura de 1 mVs^{-1} . A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) Os testes de EIS (EIS) foram realizados em uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,001 Hz e uma amplitude de 0,01 V. As análises de EIS foram realizadas no potencial de circuito aberto (OCP) para confirmar os resultados das curvas de polarização.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1. RESULTADOS TEÓRICOS.

4.1.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE B₄C NAS FASES PRESENTES EM CONDIÇÕES DE NÃO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO NA LIGA CU-11,8AL POR MEIO DE SIMULAÇÕES NO SOFTWARE PANDAT.

A Figura 4.1 mostra a seção isopleta do diagrama de fases de equilíbrio calculado em função do teor de B₄C adicionado a liga Cu-11,8Al. A extremidade esquerda do diagrama representa a liga base Cu-11,8Al sem adição de carvão de boro, enquanto a extremidade direita corresponde a ligas com até 5% em peso de B₄C. Este diagrama ilustra as regiões de estabilidade das fases de equilíbrio em função da temperatura e do teor de B₄C no sistema Cu-11,8Al, evidenciando como a adição de B₄C influencia a evolução microestrutural da liga durante o resfriamento. Em altas temperaturas (acima de 1100 °C), predominam as fases Líquida e Líquida + Grafite, com o surgimento dos campos B₄C + Bcc e Líquido + B₄C + Grafite à medida que o teor de B₄C aumenta. Com o resfriamento, surgem regiões multifásicas como Bcc + Grafite e AlCu_Gamma + Bcc + Grafite para baixos teores de B₄C (~1,5%), evoluindo para B₄C + Bcc + Grafite e AlCu_Gamma + B₄C + Bcc + Grafite em teores mais elevados. Em faixas de temperatura entre 300 e 600 °C, o equilíbrio envolve AlCu_Gamma, B₄C, Grafite e as fases Bcc ou Fcc, dependendo da composição. Para teores superiores a ~3% em peso de B₄C, estabiliza-se o campo Al₄C₃ + AlCu_Gamma + B₄C + Fcc, indicando a formação de carboneto de alumínio. Assim, a isopleta evidencia que a adição de B₄C favorece a formação de fases ricas em boro e carbono, como B₄C, Grafite e Al₄C₃, modificando significativamente o caminho de solidificação da liga.

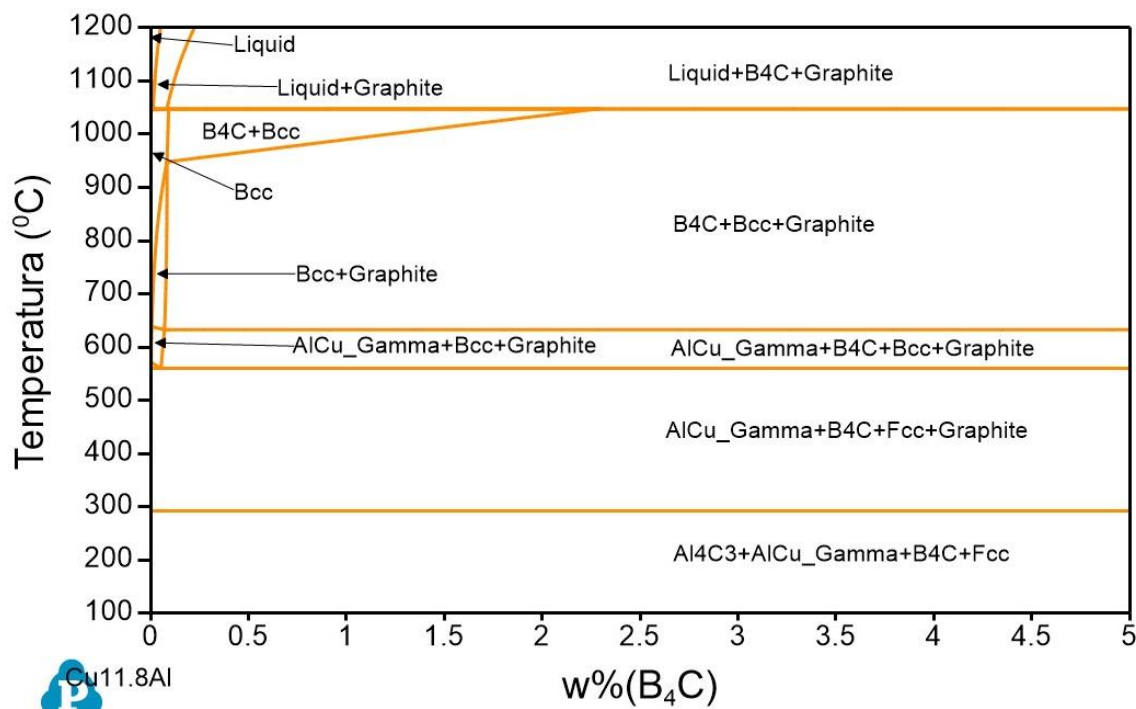


Figura 4.1 – Isopleta do diagrama de fases de equilíbrio do sistema Cu–11,8Al em função do teor de B₄C (% em peso).

A Figura 4.2 apresenta a evolução das frações de fase em função da temperatura para as ligas Cu-11,8Al com diferentes teores de B₄C (0; 0,1; 0,5 e 1% em massa), obtidas por simulações de solidificação fora do equilíbrio utilizando o modelo de Scheil. Na liga sem adição de B₄C (a), observa-se a formação apenas das fases líquida e Bcc (β -Cu), sendo esta última estável até baixas temperaturas, o que indica a possibilidade de obtenção de microestruturas predominantemente monofásicas, favoráveis à aplicação de tratamentos térmicos de solubilização. Com a adição de 0,1%B₄C (b), verifica-se o surgimento das fases B₄C e grafite, além da Bcc, evidenciando a segregação de boro e carbono nas últimas frações líquidas solidificadas, característica típica de solidificação fora do equilíbrio. Com o aumento para 0,5%B₄C (c), há um crescimento expressivo na fração de B₄C formada, acompanhado da nucleação da fase AlB₁₂ em temperaturas mais baixas, indicando a acumulação local de boro durante a solidificação direcional e favorecendo a formação de compostos intermetálicos ricos em boro. Na liga com 1% B₄C (d), observa-se uma complexa combinação de fases, incluindo B₄C, AlB₁₂, grafite e Bcc, sendo evidente a redução da temperatura de solidus e o estreitamento do campo monofásico Bcc, o que compromete a estabilidade da fase β (austenita) em altas temperaturas e inviabiliza a definição de uma janela térmica de solubilização típica. De

modo geral, os resultados indicam que a adição crescente de B_4C favorece a formação de fases refratárias e carbonáceas em condições fora do equilíbrio, limitando a formação de microestruturas homogêneas e a aplicação de tratamentos térmicos convencionais em ligas Cu-Al com memória de forma.

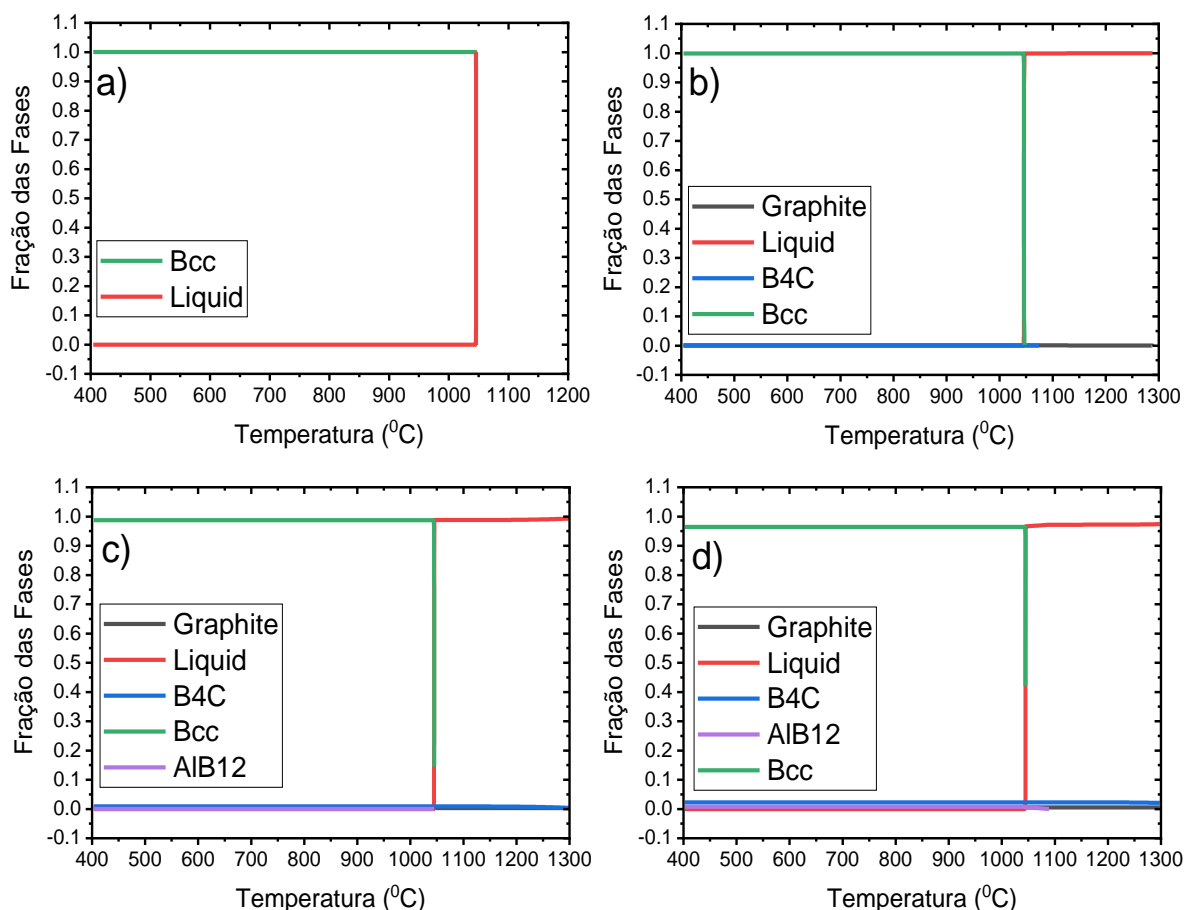


Figure 4.2 – Evolução das frações de fase em função da temperatura para a liga Cu–11,8Al com diferentes teores de B_4C : (a) 0%, (b) 0,1%, (c) 0,5% e (d) 1% em massa. Os resultados foram obtidos por meio de simulações de solidificação fora do equilíbrio, utilizando o modelo de Scheil.

A evolução das fases presentes nas ligas Cu-11,8Al-x B_4C em função do teor de B_4C , a 400 °C, revela uma transição gradual e sistemática da microestrutura, à medida que o teor de adição aumenta. Na liga sem B_4C (0,00% B_4C), observa-se a presença exclusiva da fase Bcc, representando 100% da microestrutura, o que caracteriza um sistema monofásico. Com a adição inicial de 0,05% B_4C , surge uma fração mínima da fase grafite (0,0004), ainda mantendo a fase Bcc como praticamente única (99,96%), indicando uma leve segregação de carbono durante a solidificação. À medida que o teor

de B_4C é elevado para 0,10%, ocorre a formação incipiente da fase B_4C (0,0004), enquanto a grafite também aumenta levemente (0,0008), e a Bcc permanece predominante (99,88%). Com 0,15% de B_4C , a tendência de crescimento das fases secundárias se intensifica: grafite (0,0012) e B_4C (0,0014) aumentam suas frações, ao passo que a Bcc se reduz discretamente para 99,74%. Na liga com 0,20% B_4C , as frações de grafite (0,0015) e B_4C (0,0023) continuam crescendo, evidenciando a segregação acumulativa de carbono e boro no final da solidificação, com a Bcc ainda dominante (99,62%). Esta tendência prossegue com 0,30% B_4C , em que grafite atinge 0,0021 B_4C , 0,0043; enquanto a fase Bcc diminui para 99,36%. Com 0,40% B_4C , as fases grafite e B_4C atingem 0,0027 e 0,0064, respectivamente, e a Bcc reduz-se para 99,09%, mantendo-se, no entanto, como matriz principal. A partir de 0,50% B_4C , além da ampliação das frações de grafite (0,0032) e B_4C (0,0087), observa-se pela primeira vez a formação da fase intermetálica rica em boro AlB12 (0,0004), marcando uma nova etapa de complexificação microestrutural. Na liga com 1,00% B_4C , esse processo se intensifica, com grafite (0,0053), B_4C (0,0230) e AlB12 (0,0076) apresentando valores mais expressivos, enquanto a fase Bcc, embora ainda majoritária, cai para 96,44%, indicando que a matriz da liga começa a ser significativamente fragmentada por essas fases secundárias.

Tabela 4.1: Valores das frações de cada fase presente a 400°C, obtidos através de simulações de solidificação em condições de não equilíbrio (Scheil), nas ligas analisadas.

<i>Liga</i>	<i>Bcc</i>	<i>Grafite</i>	<i>B₄C</i>	<i>AlB12</i>	<i>Líquido</i>
<i>0,00B₄C</i>	1.0000	--	--	--	--
<i>0,05B₄C</i>	0.9996	0.0004	--	--	--
<i>0,10B₄C</i>	0.9988	0.0008	0.0004	--	--
<i>0,15B₄C</i>	0.9974	0.0012	0.0014	--	--
<i>0,20B₄C</i>	0.9962	0.0015	0.0023	--	--
<i>0,30B₄C</i>	0.9936	0.0021	0.0043	--	--
<i>0,40B₄C</i>	0.9909	0.0027	0.0064	--	--
<i>0,50B₄C</i>	0.9876	0.0032	0.0087	0.0004	--
<i>1,00B₄C</i>	0.9644	0.0053	0.0230	0.0076	--

Em resumo, simulações realizadas utilizando o software Pandat revelaram a evolução das fases durante a solidificação fora do equilíbrio das ligas Cu–11,8Al– x B₄C, com $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50$ e $1,00\%$ em peso. Os cálculos foram conduzidos da temperatura líquidos até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, empregando o modelo solidificação de Scheil, e estão representados na Tabela 4.1. Essa abordagem permitiu prever as mudanças microestruturais decorrentes da adição de B₄C. O principal objetivo foi avaliar o impacto do aumento do teor de B₄C sobre a estabilidade e a fração da fase Bcc, que constitui a matriz da liga Cu-11,8Al.

4.1.2. SELEÇÃO DAS LIGAS.

Para a investigação experimental, três ligas foram selecionadas com base nos resultados das simulações de solidificação fora do equilíbrio, considerando especificamente a fração da fase Bcc. Esse critério foi adotado com o intuito de preservar a integridade da matriz original, permitindo uma análise controlada dos efeitos das fases secundárias formadas pela adição de B₄C. As composições selecionadas foram $0,05; 0,10$ e $0,15\%$ em peso de B₄C no sistema Cu–11,8Al– $0,5\text{Be}$ – $x\text{B}_4\text{C}$. A primeira liga ($x = 0,05$) corresponde ao menor teor de B₄C, apresentando uma microestrutura quase que totalmente Bcc. As segunda e terceira ligas, com $0,10$ e $0,15\%$ de B₄C, respectivamente, foram escolhidas devido às suas altas frações de fase Bcc ($99,88\%$ e $99,74\%$) no sistema Cu–11,8Al– $x\text{B}_4\text{C}$, ao mesmo tempo em que apresentam a formação inicial de fases secundárias, como grafite e B₄C. Essa abordagem permite investigar a evolução microestrutural nos estágios iniciais da incorporação de B₄C, evitando alterações significativas na matriz e garantindo a comparabilidade com a composição de referência. Adicionalmente, será investigado a influência da temperatura de vazamento nas propriedades estruturais, microdureza e resistência à corrosão da liga Cu–11,8Al– $0,58\text{Be}$.

4.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

4.2.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE B₄C NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICRODUREZA E COMPORTAMENTO À CORROSÃO DA LIGA CU–11,8AL–0,58BE.

A Figura 4.3 apresenta as curvas de análise granulométrica do pó de B_4C , obtidas a partir da distribuição de densidade (q_3) e do valor cumulativo (Q_3). Observa-se que o material apresenta uma distribuição de partículas relativamente estreita, com a maior parte concentrada em uma faixa de tamanho reduzida. A curva de distribuição de densidade (q_3) mostra um pico bem definido, indicando predominância de partículas com diâmetro médio próximo a $2,7 \mu m$, enquanto a curva cumulativa (Q_3) cresce de forma contínua, atingindo 100% em uma faixa estreita de diâmetros, o que reforça a homogeneidade da amostra. Os parâmetros característicos da distribuição foram determinados como $D_{10} = 0,12 \mu m$, $D_{50} = 2,92 \mu m$, $D_{90} = 5,46 \mu m$, resultando em um diâmetro médio de $2,69 \mu m$. A razão $D_{90}/D_{10} = 45,5$ indica uma ampla variação relativa entre as menores e maiores partículas, mas, devido aos baixos valores absolutos dos diâmetros, o pó apresenta granulometria predominantemente fina, com partículas submicrométricas e micrométricas. Esse comportamento é característico de pós cerâmicos de alta dureza como o B_4C , que tendem a apresentar elevada área superficial e boa dispersibilidade, propriedades desejáveis para processos de sinterização e uso como reforço em compósitos metálicos.

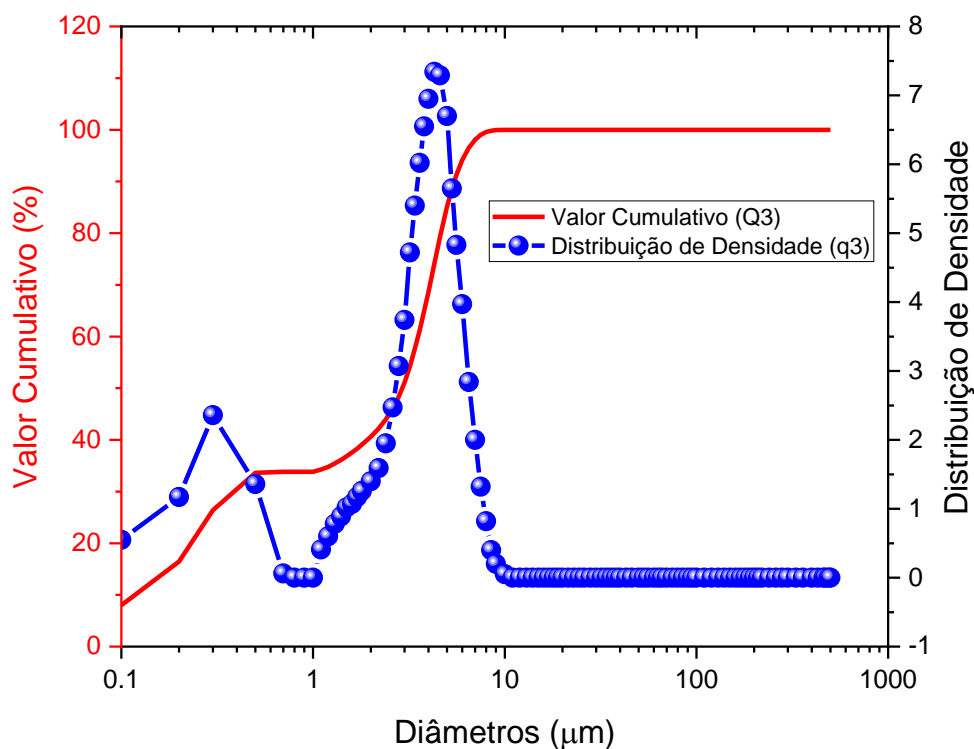


Figura 4.3 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó de B_4C .

A Figura 4.4 apresenta a macroestrutura do lingote da liga Cu-11,8Al-0,58Be em função do teor de B₄C adicionado, evidenciando mudanças significativas na morfologia dos grãos conforme a concentração do reforço. Com 0,05% de B₄C, observa-se uma estrutura composta predominantemente por grãos equiaxiais finos e homogêneos; ao aumentar o teor para 0,1%, nota-se uma morfologia mais heterogênea, com grãos equiaxiais na região central circundados por grãos colunares que crescem a partir das paredes do molde; já com 0,15% de B₄C, a macroestrutura passa a apresentar predomínio de grãos colunares e orientados, indicando que o excesso de partículas cerâmicas favorece o crescimento direcional durante a solidificação. Os resultados obtidos indicam que a atuação do B₄C como agente refinador de grão apresenta maior eficácia em baixos teores, mostrando-se restrita em concentrações mais elevadas. De acordo com o estudo de QUESTED & GEER [86], o incremento na fração volumétrica de partículas inoculantes promove um aumento proporcional na densidade de grãos para um dado nível de sub-resfriamento, resultando em recalescência a menores valores de sub-resfriamento. Esse efeito reduz a eficiência efetiva do refinador, pois a aglomeração das partículas gera uma superfície de nucleação excessiva que ultrapassa o tamanho crítico necessário para a nucleação heterogênea, resultando em maior liberação de calor latente durante a cristalização e, conseqüentemente, em menor super-resfriamento disponível [87].

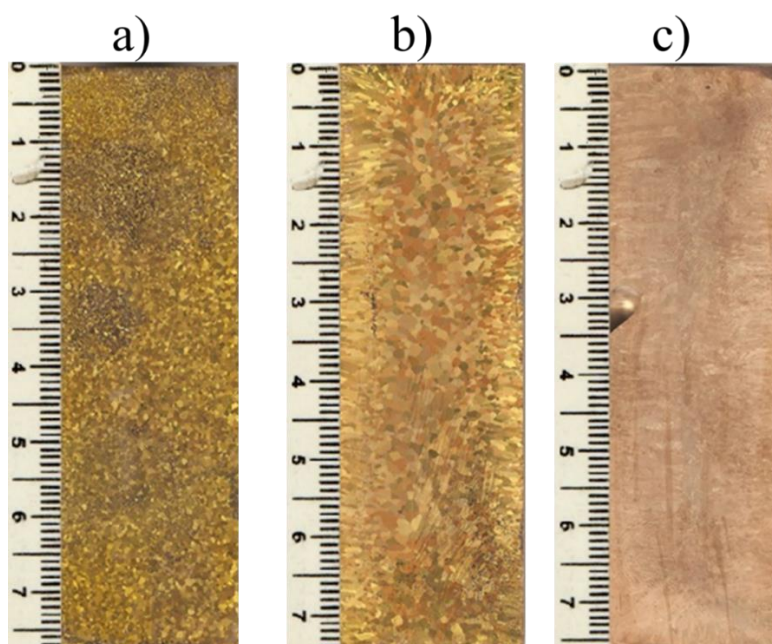


Figura 4.4 – Evolução da macroestrutura de solidificação em função teor de B₄C adicionado a liga Cu-11,8Al-0,58Be: (a) 0,05%, (b) 0,1% e (c) 0,15%.

A Figura 4.5 apresenta a evolução microestrutural da liga Cu–11,8Al em função do teor de B_4C adicionado, evidenciando alterações significativas conforme a concentração do reforço. Com 0,05% de B_4C (Figura 4.5a), observa-se uma microestrutura composta por grãos equiaxiais e homogêneos, com presença de partículas finas dispersas, sugerindo que a adição em baixos teores atua como agente refinador de grão. Ao aumentar o teor para 0,1% (Figura 4.5b), nota-se crescimento dos grãos e maior heterogeneidade morfológica, possivelmente associada à coalescência parcial ou crescimento preferencial, indicando redução da eficácia do B_4C como refinador. Com 0,15% de B_4C (Figura 4.5c), a microestrutura exibe forte anisotropia, bandas de orientação preferencial e regiões com diferentes contrastes, o que pode estar relacionado à formação de fases secundárias ou segregações decorrentes do excesso de partículas cerâmicas. Esses resultados indicam que há um limite crítico para a adição de B_4C , acima do qual efeitos adversos na uniformidade microestrutural podem comprometer as propriedades finais da liga, em concordância com os efeitos também verificados na macroestrutura.

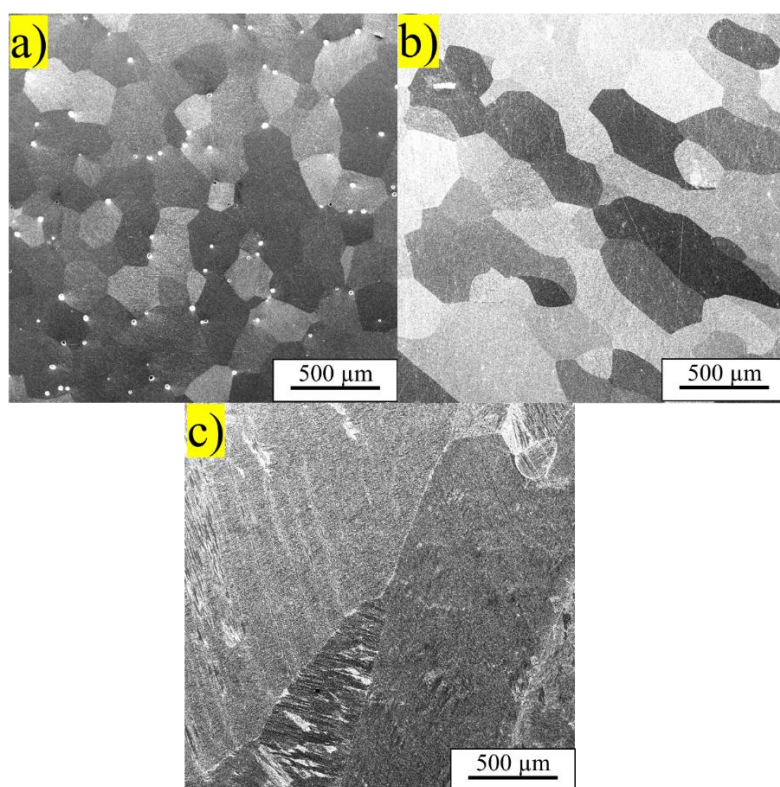


Figura 4.5 – Evolução da microestrutura em função teor de B_4C adicionado a liga Cu–11,8Al–0,58Be: (a) 0,05%, (b) 0,1% e (c) 0,15%.

A Figura 4.6 ilustra a influência do teor de B_4C nos padrões de difração de raios-X, evidenciando que a adição de concentrações superiores a 0,10% resulta em um deslocamento dos picos característicos da fase austenita — tomando-se como referência as linhas pontilhadas em laranja, que indicam as posições originais dos picos — além de provocar alterações nas intensidades relativas desses picos. Essas mudanças indicam a presença de uma orientação cristalográfica preferencial, possivelmente induzida pela incorporação do reforço cerâmico. Esse comportamento corrobora os resultados da análise macroestrutural e das observações por microscopia eletrônica de varredura, as quais evidenciaram que o aumento do teor de B_4C promove a transição da microestrutura da liga para grãos colunares.

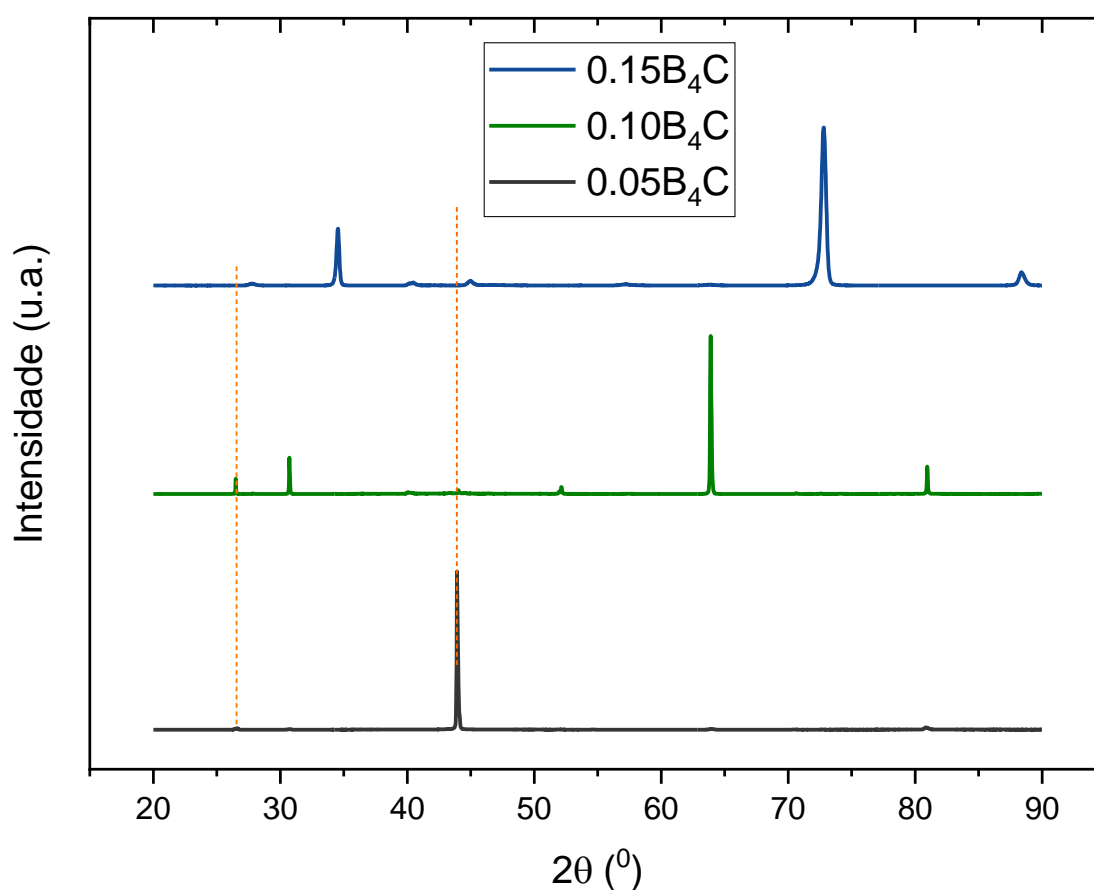


Figura 4.6 – Influência do teor de B_4C nos padrões de DRX da liga Cu-11,8Al-0,58Be.

A Figura 4.7 apresenta a influência do teor de B_4C na microdureza da liga Cu-11,8Al-0,58Be. Observa-se que o aumento do teor de B_4C resulta em uma redução progressiva da microdureza do material. Esse comportamento está associado ao aumento do tamanho de grão, o qual reduz as barreiras ao movimento de discordâncias,

contribuindo para a diminuição da resistência mecânica da liga [88]. Esse fenômeno é consistente com a lei de Hall-Petch, que estabelece uma relação inversa entre a resistência mecânica e o tamanho dos grãos: à medida que os grãos se tornam maiores, a quantidade de contornos de grão, que atuam como obstáculos ao movimento de discordâncias, diminui, resultando em menor resistência e microdureza do material [78, 89].

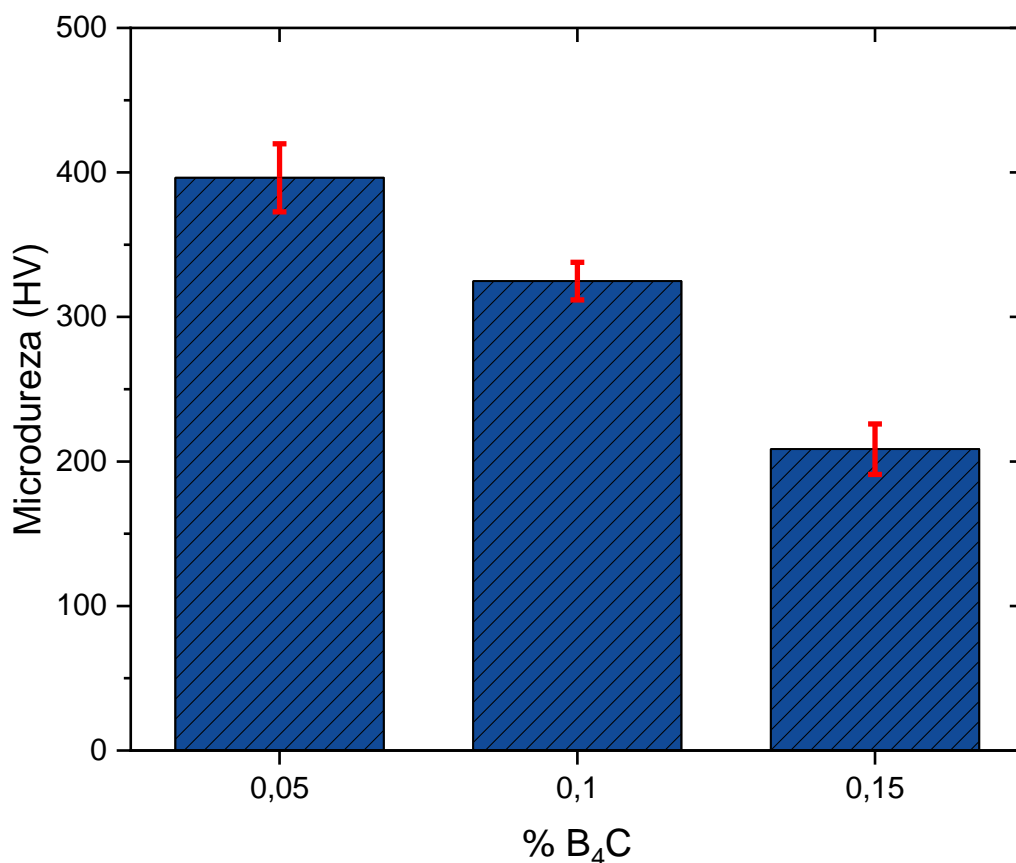


Figure 4.7 – Influência do teor de B₄C na microdureza da liga Cu–11,8Al-0,58Be.

A Figura 4.8 apresenta as curvas de potencial de circuito aberto (OCP) da liga Cu–11,8Al-0,58Be com diferentes teores de B₄C evidenciando a influência do reforço cerâmico na estabilidade eletroquímica. Foi observado que após 1 h de imersão em solução de NaCl a 3,5% em massa, à temperatura ambiente, os valores de OCP indicaram que a amostra com 0,05B₄C apresentou o valor mais negativo (–0,320 V), evidenciando maior tendência à corrosão, enquanto a adição de 0,10B₄C resultou em um potencial menos negativo (–0,279 V), sugerindo uma melhora na estabilidade eletroquímica. Por fim, a amostra com 0,15B₄C apresentou o valor mais nobre (–0,265 V); entretanto, não atingiu estabilização durante o tempo de imersão avaliado.

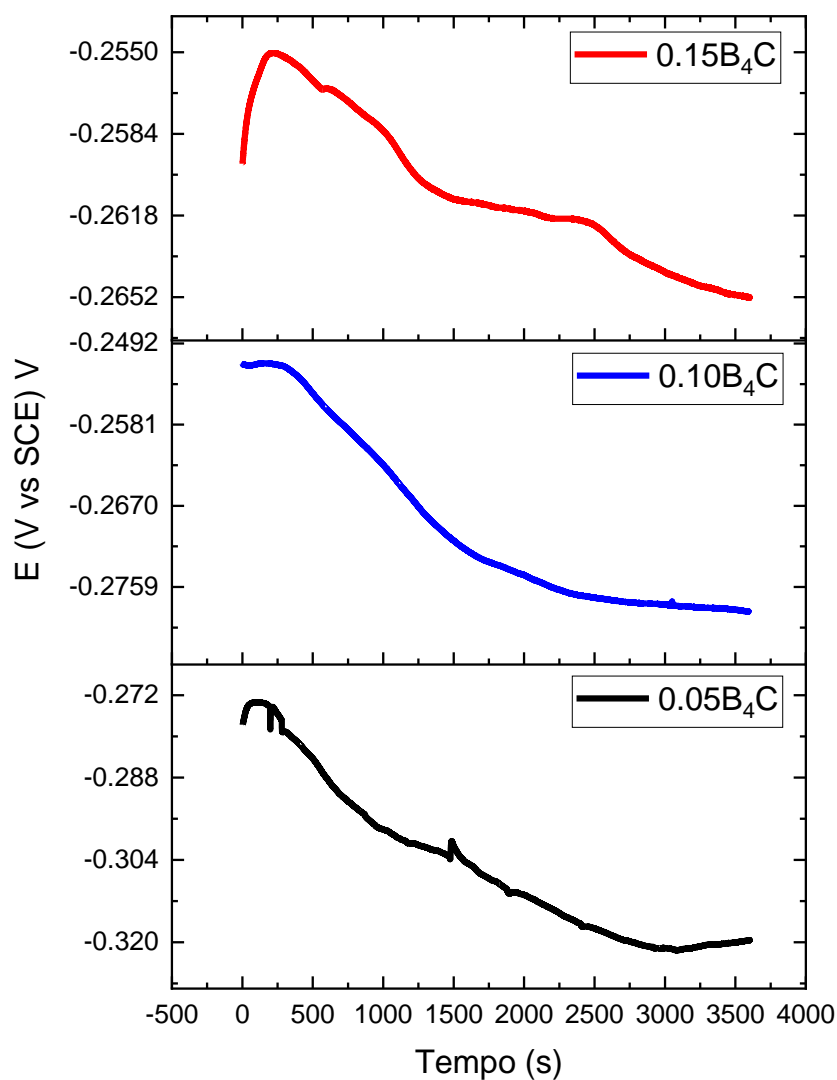


Figura 4.8 – Influência da adição de B₄C nas curvas de potencial de circuito aberto da liga Cu-11,8Al-0,58Be.

A Figura 4.9 mostra as curvas de polarização eletroquímica da liga Cu–11,8Al com diferentes teores de B₄C. As amostras contendo 0,10% e 0,15% de B₄C exibiram regiões típicas de passivação, bem delimitadas dentro do domínio anódico, associadas à formação de uma película protetora [90, 91]. Esta película que atua como barreira temporária contra a corrosão, mas sua degradação é rápida e se manifesta pelo aumento da densidade de corrente à medida que o potencial é elevado [90].

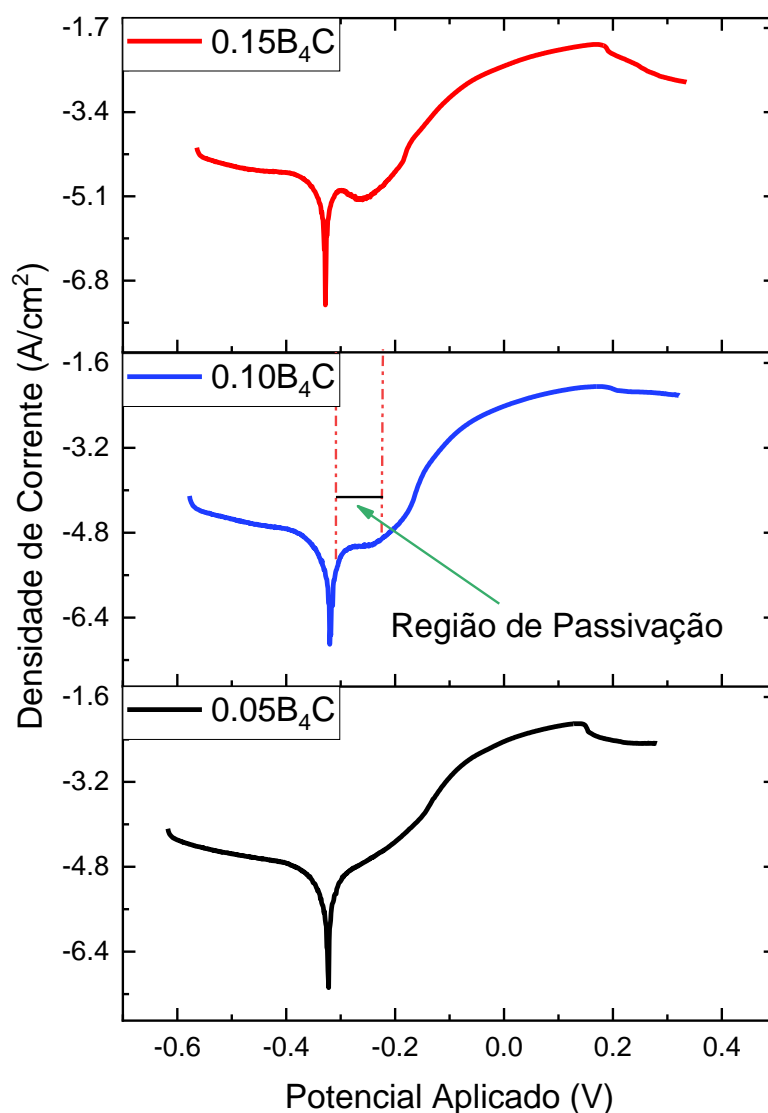


Figura 4.9 – Influência da adição de B₄C nas curvas de polarização eletroquímica da liga Cu-11,8Al-0,58Be.

Os parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização eletroquímica estão apresentados na Tabela 4.2. Estes resultados evidenciam que a adição de B₄C influencia significativamente o comportamento eletroquímico das ligas Cu-Al-Be. A liga com 0,10%B₄C apresentou o melhor desempenho frente à corrosão, com maior resistência de polarização (3517,9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), menor densidade de corrente de corrosão (0,0074 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) e, consequentemente, a menor taxa de corrosão (80,1 $\mu\text{m}/\text{y}$), além de um potencial de corrosão relativamente menos negativo (-318,5 mV). Já a liga com 0,05%B₄C apresentou desempenho intermediário, com R_p de 2946,7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, I_{corr} de 0,0084 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e taxa de corrosão de 95,6 $\mu\text{m}/\text{y}$. Em contraste, a liga com 0,15%B₄C mostrou o pior comportamento, evidenciado pela menor R_p (2003,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), maior

densidade de corrente ($0,0130 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e maior taxa de corrosão ($140,6 \text{ }\mu\text{m/y}$), indicando que o excesso de reforço comprometeu a resistência à corrosão do material. Esse resultado está em consonância com as observações microestruturais, nas quais as ligas com 0,05 e 0,10% de B_4C apresentaram grãos equiaxiais e de menor tamanho em comparação à liga com 0,15% de B_4C . A redução do tamanho de grão favorece a compactação e a estabilidade do filme passivo, contribuindo para o aumento da resistência à corrosão [92].

Tabela 4.2: Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização eletroquímica.

Ligas	$R_p (\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$I_{\text{corr}} (\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_0 (\text{mV})$	Taxa de corrosão ($\mu\text{m/y}$)
CuAlBe-0,05B_4C	2946,7	0,0084	-322,9	95,6
CuAlBe-0,10B_4C	3517,9	0,0074	-318,5	80,1
CuAlBe-0,15B_4C	2003,5	0.0130	-327,9	140,6

As Figuras 4.10 (a-c) apresentam as curvas de impedância eletroquímica (EIS) da liga Cu–11,8Al–0,58Be com diferentes teores de B_4C . Foi observado uma boa concordância entre os dados experimentais e os ajustes numéricos obtidos, confirmando a adequação do modelo utilizado. Para o ajuste dos espectros experimentais, foi utilizado o circuito equivalente representado na Figura 4.10 d. No circuito equivalente considerado, R_0 representa a resistência da solução, enquanto o par $R_1\text{--}CPE_1$ corresponde ao filme passivo formado na superfície, em que R_1 é a resistência desse filme e CPE_1 descreve sua resposta capacitante não ideal; já o par $R_2\text{--}CPE_2$ está associado à interface metal/solução, sendo R_2 a resistência de transferência de carga e CPE_2 a capacitância não ideal da dupla camada elétrica.

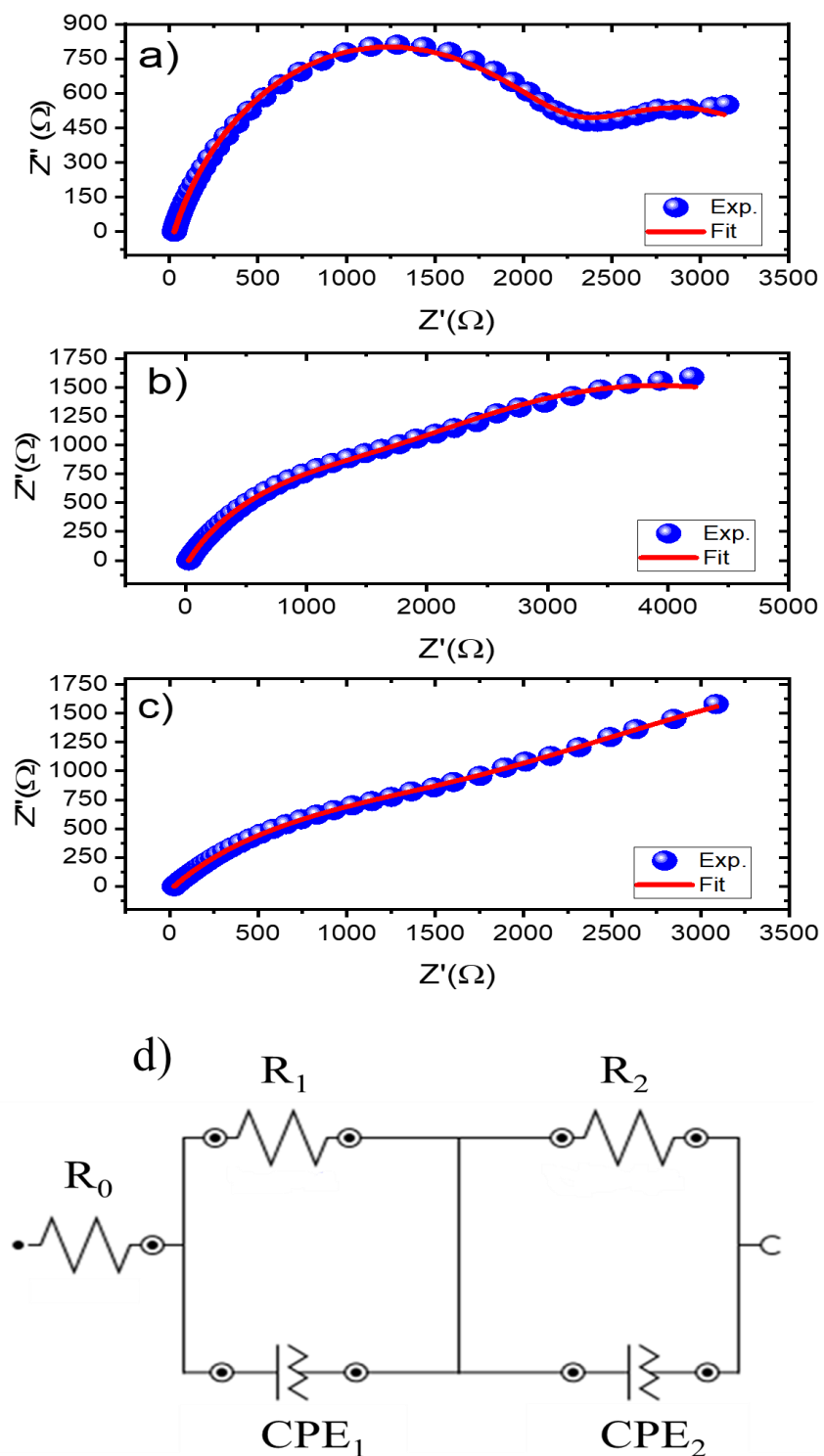


Figura 4.10 – Diagrama de Nyquist obtidos para as amostras contendo: (a) 0,05%B₄C, (b) 0,10%B₄C, (c) 0,15%B₄C. Em (d), mostra-se o circuito elétrico equivalente (ECC) adotado para o ajuste (fit) dos dados experimentais.

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros extraídos do ajuste dos diagramas de impedância (Figura 4.10) e evidencia diferenças significativas no comportamento

eletroquímico das ligas Cu-Al-Be modificadas com B₄C. A resistência da solução (R_0) manteve-se praticamente constante entre as amostras (24,9–27,1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$), indicando que as variações observadas estão associadas principalmente às propriedades da interface. A resistência do filme passivo (R_1) aumentou consideravelmente com o teor de B₄C, passando de 1,50 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para 4,96 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (0,1%B₄C) e alcançando 7,37 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (0,15%B₄C), sugerindo maior barreira à transferência eletrônica na interface metal/eletrólito. Por outro lado, a resistência de transferência de carga (R_2) apresentou valores relativamente próximos entre as ligas (1,67–2,24 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), indicando menor sensibilidade ao teor de reforço. Os elementos de fase constante mostraram comportamento distinto: para CPE₁, o parâmetro Q_{01} diminuiu de 3,77 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$ na liga com 0,05%B₄C para 1,16 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$ com 0,1%B₄C, voltando a aumentar para 2,20 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$ em 0,15%B₄C, acompanhado da redução do expoente n_1 (0,72 \rightarrow 0,62), indicando maior heterogeneidade da interface. Já para CPE₂, ambos os parâmetros apresentaram mudanças significativas com o acréscimo de B₄C: Q_{02} aumentou de 78,8 para 490 $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$ e n_2 caiu de 0,76 para 0,60, reforçando a ideia de maior irregularidade capacitiva em altas frequências. O baixo valor do qui-quadrado reduzido ($\chi^2 < 0,04$) confirma a boa qualidade do ajuste. Em síntese, os resultados indicam que a adição moderada de B₄C (0,1%) melhora a estabilidade eletroquímica, devido à combinação de maior R_1 e menor Q_{01} . De acordo com o reportado por Souza *et al.* (2022) [93], um valor elevado de Q indica uma baixa capacidade da interface em reter cargas, o que facilita a migração de espécies agressivas. Esses resultados estão em concordância com o observado nos ensaios de OCP e nas curvas de polarização.

Tabela 4.3: Parâmetros extraídos do EEC das ligas estudadas.

Elementos do Circuito		Ligas		
		CuAlBe-0,05B ₄ C	CuAlBe-0,10B ₄ C	CuAlBe-0,15B ₄ C
R_0 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)		27,1	26,2	24,9
R_1 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)		1,50	4,96	7,37
CPE₁	Q_{01} ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$)	3,77	1,16	2,20
	n_1	0,72	0,66	0,62
R_2 ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)		2,24	1,67	1,73

CPE₂	Q₀₂ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$)	78,8	271,0	490,0
	n₂	0,76	0,66	0,60
χ^2		0,039	0,021	0,021

Os diagramas de Bode apresentados na Figura 4.11 correspondem às ligas Cu11,8Al0,58Be modificadas com diferentes teores de B₄C: (a) 0,05%, (b) 0,1% e (c) 0,15% em massa. De acordo com reportado por Wei *et al.* (2013) [94], na região de frequência extremamente alta o módulo de impedância ($|Z|$) está associado à resistência da solução (R_s), enquanto na região de frequência extremamente baixa está relacionado à resistência de polarização (R_p). Para as ligas avaliadas, os valores de R_s foram de 27,85 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ para 0,05%B₄C, 27,11 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ para 0,10% B₄C e 26,13 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ para 0,15% B₄C. Já os valores de R_p foram de 3196,0 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 4487,3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ e 3468,3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivamente para 0,05%, 0,10% e 0,15% B₄C. Nota-se que a liga com 0,10%B₄C apresentou o maior valor de R_p , o que sugere uma maior resistência à corrosão, possivelmente associada à formação de um filme passivo mais estável [95]. Os valores de ângulo de fase (δ), obtidos para todas as ligas e em toda a faixa de frequências analisada, mantiveram-se sistematicamente inferiores a -90°. Esse comportamento evidencia um desvio em relação ao valor teórico de -90°, típico de um capacitor ideal, e pode ser atribuído à presença de irregularidades superficiais, tais como impurezas, heterogeneidades microestruturais ou rugosidade [96]. Esses fatores promovem uma distribuição não uniforme de tempos de relaxação, resultando em um comportamento de capacitância não ideal, frequentemente descrito pelo modelo de elemento de fase constante (CPE) [96]. Essas observações reforçam que a escolha do elemento CPE no circuito equivalente foi adequada para simular com precisão os resultados de impedância eletroquímica das amostras analisadas.

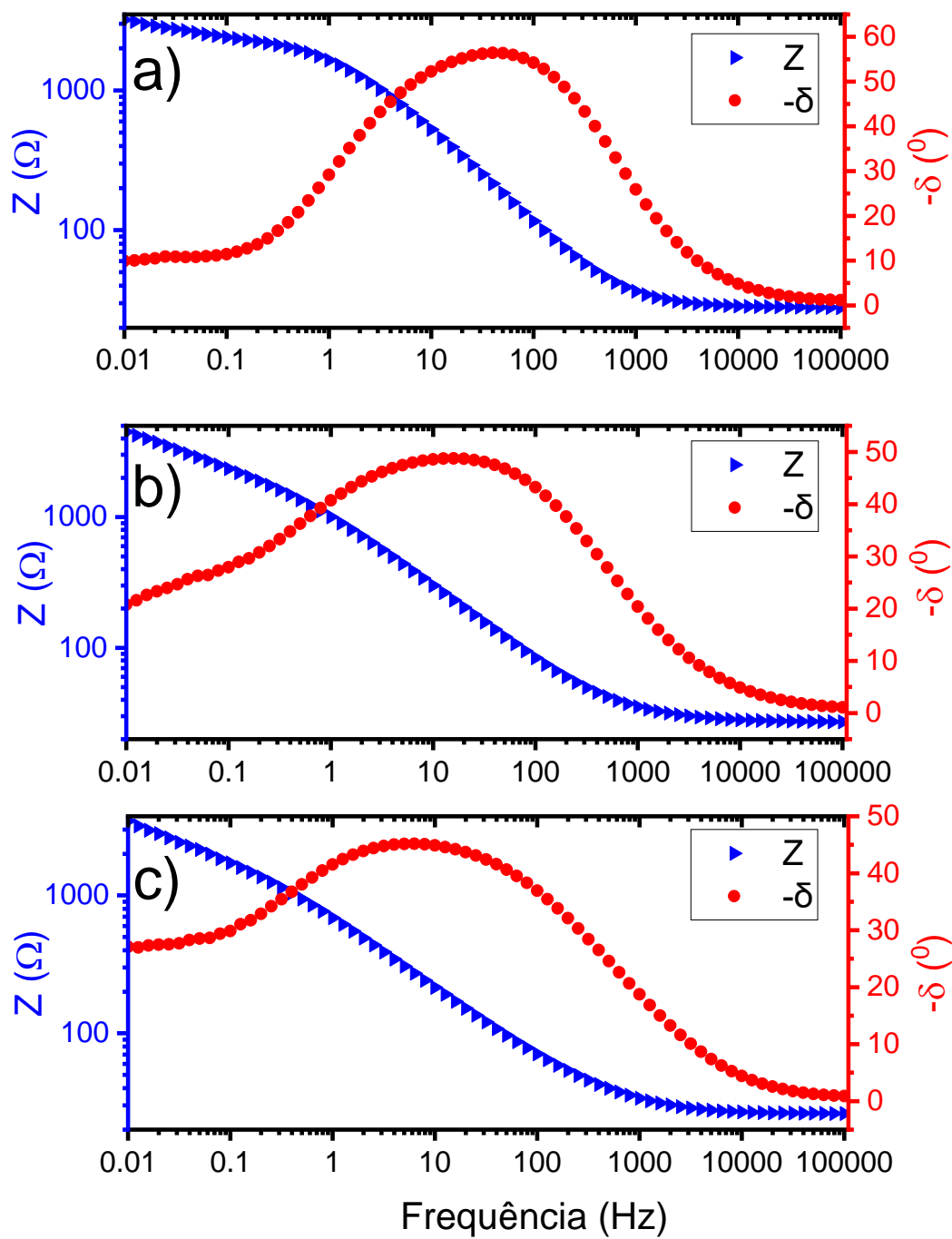


Figura 4.11 – Diagrama de Bode obtidos para as amostras contendo: (a) 0,05%B₄C, (b) 0,10%B₄C, (c) 0,15%B₄C.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES.

Neste estudo, foi investigado o impacto da adição de B_4C nas propriedades estruturais, mecânica e comportamento de corrosão da liga Cu-11,8Al-0,58Be. As seguintes conclusões foram alcançadas:

- No estudo teórico, via simulação termodinâmica no software Pandat, a adição de B_4C ao sistema Cu-11,8Al promoveu a formação de fases secundárias ricas em boro e carbono (grafite, B_4C e AlB₁₂), reduzindo progressivamente a fração da matriz Bcc e tornando a microestrutura mais complexa em condições de solidificação fora do equilíbrio;
- O refinamento de grão mostrou-se mais efetivo em baixos teores de B_4C (0,05%), enquanto teores mais elevados (0,15% B_4C) favoreceram o crescimento colunar e anisotrópico, comprometendo a uniformidade estrutural;
- A microdureza da liga apresentou tendência de redução com o aumento do teor de B_4C , em conformidade com a lei de Hall-Petch, devido ao crescimento dos grãos e à diminuição da densidade de contornos;
- No que se refere à resistência à corrosão, a liga contendo 0,10% de B_4C apresentou o melhor desempenho, com maior resistência de polarização, menor densidade de corrente de corrosão e filme passivo mais estável;
- Teores muito baixos (0,05%) ou elevados (0,15%) de B_4C resultaram em menor estabilidade eletroquímica, sendo o excesso de partículas cerâmicas responsável pela perda de compacidade do filme passivo e pela maior taxa de corrosão;
- A análise por impedância eletroquímica confirmou que a inclusão de B_4C altera significativamente a resposta capacitiva da interface, validando o uso do modelo de elemento de fase constante (CPE) no circuito equivalente adotado;

- De forma geral, a adição moderada de B_4C (em torno de 0,10%) representa a condição mais favorável, equilibrando refinamento microestrutural, estabilidade eletroquímica e manutenção da matriz Bcc, enquanto teores mais elevados levam a efeitos adversos sobre as propriedades da liga.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] BALA NARASIMHA, G. & MURIGENDRAPP, S. M. Effect of zirconium on the properties of polycrystalline Cu-Al-Be shape memory alloy. **Materials Science & Engineering: A**, 755, 211-219, 2019.
- [2] GUNIPUTI, B. N. & MURIGENDRAPP, S. M. Influence of Gd on the microstructure, mechanical and shape memory properties of Cu-Al-Be polycrystalline shape memory alloy. **Materials Science & Engineering: A**, 737, 245-252, 2018.
- [3] KALINGA, T.; MURIGENDRAPP, S. M.; KATTIMANI, S. & BHAUMIK, S. Experimental investigation of the pseudoelastic behavior on zirconium modified Cu-Al-Be shape memory alloys for seismic applications. **Smart Materials and Structures**, 31(5), 055009, 2022.
- [4] KALINGA, T.; MURIGENDRAPP, S. M. & KATTIMANI, S. Pseudoelastic Behavior of Boron-Doped $\beta 1$ -Type Cu-Al-Be Shape Memory Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30, 6068-6078, 2021 Kato, H., Yasuda, Y., Sasaki, K., **Acta Mater**, 59, 3955–3964, 2021.
- [5] CHELARIU, R. G.; BENCHEA, M.; CIMPOEȘU, R.; RUSU, O.; MANOLE, V.; BURDUHOS-NEGRIS, D. P. & BEJINARIU, C. Structural and mechanical characterization of as-cast CuAlBe alloy. **Materials Today: Proceedings**, 72, 594-599, 2023.
- [6] CANBAY, C.A.; KARADUMAN, O.; ÜNLÜ, N.; ÖZKUL, İ. Study on Basic Characteristics of CuAlBe Shape Memory Alloy, **Brazilian Journal of Physics**, 51:13–18, <https://doi.org/10.1007/s13538-020-00823-1>, 2021.
- [7] SILVA, D. D. S., CANDIDO, G. V. M., ALVES, R. F., DIAS, E. A. M. G. S., & OLIVEIRA, D. F. Cr-modified CuAlBe shape memory alloy: Role of microstructure,

thermodynamic parameters, superelasticity, dissipated energy and corrosion resistance. **Journal of Alloys and Metallurgical Systems**, 7, 100092, 2024.

[8] VELAYATIPOUR, O.; NIKZAD, L. & FARVIZI, M. B4C reinforced NiTi-based composites: Microstructure and wear performance. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, 20(4), 1667-1680, 2022.

[9] DENG, L.; BAI, C.; JIANG, Z.; LUO, J.; TU, J.; XU, H.; HUANG, H.; TAN, L. & DINGD, L. (2021). Effect of B4C particles addition on microstructure and mechanical properties of Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ high-entropy alloy. **Materials Science & Engineering: A**, 822, 141642.

[10] SHETTY, R. P.; RAJU, T. H.; NAGARAL, M.; KUMAR, N. & AURADI, V. Effect of B4C Particles Addition on the Mechanical, Tensile Fracture and Wear Behavior of Al7075 Alloy Composites. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, 10(32), 1-13, 2024.

[11] OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**, Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1998.

[12] LAGOUDAS, D. C. **Introduction to modeling and engineering applications of shape memory alloys**. New York; London: Springer, 2008.

[13] BHATTACHARYA, Kaushik *et al.* Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations. **Nature**, v. 428, n. 6978, p. 55–59, 2004b.

[14] KATO, HIROYUKI; YASUDA, YOHEI; SASAKI, KAZUAKI. Thermodynamic assessment of the stabilization effect in deformed shape memory alloy martensite. **Acta materialia**, v. 59, n. 10, p. 3955–3964, 2011.

[15] SITTNER, P.; HARA, Y.; TOKUDA, M. Experimental study on the thermoelastic martensitic transformation in shape memory alloy polycrystal induced by combined external forces. **Metall. Mater. Trans. A**, vol. 26, no. 11, pp. 2923–2935, 1995.

- [16] YUN, G.; PARK, H. S. A multiscale, finite deformation formulation for surface stress effects on the coupled thermomechanical behavior of nanomaterials. **Comput. Methods Appl. Mech. Eng.**, vol. 197, no. 41–42, pp. 3337–3350, 2008.
- [17] GUDA VISHNU, K.; STRACHAN, A. Phase stability and transformations in NiTi from density functional theory calculations. **Acta Mater.**, vol. 58, no. 3, pp. 745–752, 2010.
- [18] SHAW, J. A. Simulations of localized thermo-mechanical behavior in a NiTi shape memory alloy. **Int. J. Plast.**, vol. 16, pp. 541–562, 2000.
- [19] LOBO, P. S.; ALMEIDA, J.; GUERREIRO, L. Shape memory alloys behaviour: A review. 1st International Conference on Structural Integrity. **Procedia Engineering**. 114 776 – 783, 2015.
- [20] VAN DER WIJST, M. W. M. **Shape Memory Alloys Featuring Nitinol**. TU Eindhoven, p. 62, 1992.
- [21] ALHAMANY, Abdelilah; BENSALAH, Mohamed Oudi; FEHRI, Omar Fassi. Couplage dans les alliages à mémoire de forme. **Comptes Rendus Mécanique**, v. 332, n. 11, p. 941–947, 2004.
- [22] SADE, M.; YAWNYA, A.; LOVEY, F.C.; TORRAD, V. Pseudoelasticity of Cu–Al–Be single crystals: Unexpected mechanical behavior. **Materials Science and Engineering: A**, 528 7871– 7877, 2011.
- [23] AHLERS, M. Martensite and equilibrium phase in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys. **M. Prog. Mater. Sci.**, 30 135–186, 1986.
- [24] KRISHNAN, R. V. *et al.* Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations: Part 2 The macroscopic mechanical behaviour. **Journal of materials science**, v. 9, n. 9, p. 1536–1544, 1974.

- [25] RANGANATHA SWAMY, MK; PRASHANTHA, S.; MALLIKARJUN, U.S. Characterization of Cu-Al-Be Shape Memory Alloys. **Journal of Mechanical and Civil Engineering** (IOSR-JMCE) ISSN: 2278-1684, PP: 01-06, 2019.
- [26] PELEGRINA, J. L.; AHLERS, M. The martensitic phases and their stability in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys—III. The transformation between the high temperature phase and the 2H martensite. **Acta metallurgica et materialia**, v. 40, n. 12, p. 3221–3227, 1992.
- [27] GASTIEN, R. *et al.* Pseudoelastic cycling in Cu–14.3Al–4.1Ni (wt.%) single crystals. **Materials science & engineering: A**, Structural materials: properties, microstructure and processing, v. 349, n. 1–2, p. 191–196, 2003.
- [28] OTSUKA, K. *et al.* Superelasticity effects and stress-induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys. **Acta metallurgica**, v. 24, n. 3, p. 207–226, 1976.
- [29] RECARTE, V. *et al.* Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu–Al–Ni shape memory alloys. **Materials science & engineering: A**, Structural materials: properties, microstructure and processing, v. 273–275, p. 380–384, 1999.
- [30] ZÁRUBOVÁ, N. *et al.* In situ TEM observation of stress-induced martensitic transformations and twinning processes in CuAlNi single crystals. **Acta materialia**, v. 58, n. 15, p. 5109–5119, 2010.
- [31] SADE, M.; MALARRÍA J.; YAWNY, A.; LOVEY, F.C.; MORAWIEK, H., STRÓZ, D. Proc. of the XVIII Conf. on Applied Crystallography, Wisla, Polonia, 4–7 September, **World Scientific**, pp. 153–170, 2000.
- [32] SADE, M.; DAMIANI, C.; GASTIEN, R.; LOVEY, F.C.; MALARRÍA, J.; YAWNY, A. Fatigue and martensitic transitions in Cu–Zn–Al and Cu–Al–Ni single crystals: mechanical behaviour, defects and diffusive phenomena. **Smart Mater.Struct.** 16 126–136, 2007.

- [33] SADE M., BUBANI, F. DE CASTRO, LOVEY, F.C., TORRA, V. Effect of Grain Size on Stress Induced Martensitic Transformations in a Cu–Al–Be Polycrystalline Shape-Memory Alloy. Pseudoelastic Cycling Effects and Microstructural Modifications, **Mater. Sci. Eng.: A**, 2014, 609, p 300–309, 2014.
- [34] DASGUPTA, R. A look into Cu-based shape memory alloys: present scenario and future prospects. **J. Mater. Res.**, 29(16), 2014. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.189>.
- [35] FERREÑO *et al.* (2013) Thermal treatments and transformation behavior of Cu–Al–Be shape memory alloys. **J. Alloys Compd.**, 577, 463–467, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.006>.
- [36] LERNER, J. *et al.* The effect of tin on the susceptibility of a Cu–Al alloy to cracking in mercury, **Mater. Sci. Eng.: A** Volume 345 (1 – Fig. 4 Optical micrographs of the CuAlBe alloy 2): 357–358, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00098-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00098-9).
- [37] CANBAY, C.A.; KARADUMAN, O.; ÜNLÜ, N.; ÖZKUL, İ. An exploratory research of calorimetric and structural shape memory effect characteristics of Cu–Al–Sn alloy, **Physica B: Condensed Matter**, 580, 411932, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411932>.
- [38] ZHANG, P., MA, A., JIANG, J., LU, S., LIN, P., YANG, D., LIU, G. Microstructural evolution and mechanical response of Cu -Al - Be -B shape memory alloy processed by repetitive equal channel angular pressing, **J. Alloy. Comp.**, 497 210–214, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.014>.
- [39] SAUD, S.N., HAMZAH, E., ABUBAKAR, T., IBRAHIM, M.K., BAHADOR. A. Effect of a fourth alloying element on the microstructure and mechanical properties of Cu – Al – Ni shape memory alloys, **J. Mater. Res.**, 30 2258–2269, 2015 <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.196>.
- [40] CANBAY, C.A., SAMPATH, V. Microstructural and thermal investigations of Cu–Al–Mn–Ni shape memory alloys microstructural and thermal investigations of Cu–Al–

Mn-Ni, **Mater. Today Proc** 4 10682–10689, 2017
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.08.014>

[41] MELO, T. A. A. *et al.* Nb modified cu-Al-be shape memory alloys. *In: ICOMAT*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., p. 591–594, 2013.

[42] CANDIDO, G.V.D.M., MELO, T.A.D.A., DE ALBUQUERQUE, V.H.C., GOMES, R.M., DE LIMA S.J.G., TAVARES, J.M.R.S. Characterization of a CuAlBe alloy with different Cr contents, **J. Mater. Eng. Perform.**, 21 2398–2406, 2012.
<https://doi.org/10.1007/s11665-012-0159-6>.

[43] DASGUPTA, R., JAIN, A.K., KUMAR, P., HUSSAIN, S., PANDEY A. Role of alloying additions on the properties of Cu – Al – Mn shape memory alloys, **J. Alloy. Comp.**, 620 60–66, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.047>.

[44] MALLIK, U.S.; SAMPATH, V. Effect of alloying on microstructure and shape memory characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloys, **Mater. Sci. Eng.**, 481–482 680–683, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.212>.

[45] ERGEN, S.; UZUN, O.; YILMAZ, F.; KILIÇASLAN, M.F. Shape memory properties and microstructural evolution of rapidly solidified CuAlBe alloys, **Mater. Char.**, 80 92–97, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.03.010>.

[46] MAZZER, E.M.; KIMINAMI, C.S.; GARGARELLA, P.; CAVA, R.D.; BASILIO, L.A.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J.; ECKERT, J.; GUSTMANN, T.; PAULY, S. Atomization and selective laser melting of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy, **Mater. Sci., Forum** 802 (2014) 343–348, 2014.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific>.net/MSF.802.343>.

- [47] IZADINIA, M.; DEHGHANI, K. Structure and properties of nanostructured Cu-13.2Al-5.1Ni shape memory alloy produced by melt spinning, **Trans. Nonferrous Metals Soc. China**, 21 2037–2043, 2011. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60969-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60969-2).
- [48] OSTOVARI, A.; ARASH, M.; MOSTAFA, M. Effect of accumulative roll bonding and equal channel angular rolling on microstructural and mechanical properties of Cu – Al –Mn shape memory alloys, **Trans. Indian Inst. Met.**, 70 1901–1909, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12666-016-1007-4>.
- [49] SAUD, S.N., HAMZAH, E., ABUBAKAR, T., FARAHANY, S. Structure-property relationship of Cu-Al-Ni-Fe shape memory alloys in different quenching media, **J. Mater. Eng. Perform.**, 23 255–261, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0759-9>.
- [50] SAMPATH, V. Effect of thermal processing on microstructure and shape-memory characteristics of a copper–zinc–aluminum shape-memory alloy. **Materials and manufacturing processes**, v. 22, n. 1, p. 9–14, 2007. <https://doi.org/10.1080/10407780601015808>.
- [51] ZHANG P.; MA, A.; LU, S.; LIN, P.; JIANG, J.; MA, H.; CHU, C. Effect of equal channel angular pressing and heat treatment on the microstructure of Cu-Al-Be-B shape memory alloy, **Mater. Lett.**, 63 2676–2679, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.037>.
- [52] GIL, F.J., PENA, J., GUILLEMANY, J.M. Improvement of the grain refinement of Cu-Zn-Al shape memory alloys with manganese, cobalt, and zirconium addition, **J. Mater. Synth. Process.**, 7, 127–133, 1999.
- [53] ALBUQUERQUE, V.H.C. DE; T.A. . MELO DE A.; OLIVEIRA, D.F. DE; GOMES, R.M.; TAVARES J.M.R.S. Evaluation of grain refiners influence on the mechanical Properties in a CuAlBe shape memory alloy by ultrasonic and mechanical

tensile testing, **Mater. Des.**, 31 3275–3281, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.010>.

[54] SAMPATH, V., MALLIK, U.S. Influence of minor additions of boron and zirconium on shape memory properties and grain refinement of a Cu-Al-Mn shape memory alloy, in: **Proceedings of the ESOMAT 2009 - 8th Eur. Symp. Martensitic Transform**, 05028, 2009. doi:10.1051/esomat/200905028.

[55] YANG, J.; WANG, Q.Z.; YIN, F.X.; CUI, C.X.; JI, P.G.; LI, B. Effects of grain refinement on the structure and properties of a CuAlMn shape memory alloy, **Mater**, 664 215–220, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.009>.

[56] GENTIL, V. **Corrosão** (6^a ed.). Rio de Janeiro: LTC, 2011.

[57] SYLWESTROWICZ, W. D. The mechanism of stress corrosion fracture of a copper-beryllium alloy. **Corrosion**, v. 25, n. 10, p. 405–415, 1969.

[58] BAGHERI, R.; MILLER, G. A. Fatigue and corrosion fatigue of beryllium-copper spring materials. **Journal of testing and evaluation**, v. 21, n. 2, p. 101–106, 1993.

[59] NIKAM, Vaibhav V.; REDDY, Ramana G. Corrosion studies of a copper–beryllium alloy in a simulated polymer electrolyte membrane fuel cell environment. **Journal of power sources**, v. 152, p. 146–155, 2005.

[60] BENEDETI, A. V. *et al.* Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: Impedance results in 0.5M NaCl. **Electrochimica acta**, v. 40, n. 16, p. 2657–2668, 1995.

[61] ROSATTO, S. S. *et al.* Electrochemical studies of copper–aluminum–silver alloys in 0.5 M H₂SO₄. **Electrochimica acta**, v. 46, n. 7, p. 1043–1051, 2001.

[62] WANG, S. S. *et al.* Corrosion behavior of Al–Si–Cu–(Sn, Zn) brazing filler metals. **Materials characterization**, V. 47, N. 5, P. 401–409, 2001.

- [63] WOJTAS, H.; VIRTANEN, S.; BOEHNI, H. ChemInform Abstract: Electrochemical characterization of new stainless cu-Al-Sn alloys. **ChemInform**, v. 26, n. 37, p. no-no, 1995.
- [64] WOJTAS, H.; BOEHNI, H. Corrosion and electrochemical characterization of rapidly solidified Cu-B, Cu-Al-B, Cu-Cr-Zr alloys. **Materials science & engineering: A**, Structural materials: properties, microstructure and processing, v. 134, p. 1065–1069, 1991.
- [65] KAMMLOTT, G.W.; FRANEY, J.P.; GRADEL, T.E. **Atmospheric Corrosion**, J.Wiley & Sons, Inc, 1984.
- [66] SANDERSON, M.D.; SCULLY, J.C. **Corrosion Science** Vol. 10. Elsevier BV. 10 3 165–175, 1970.
- [67] POPS, H.; RIDLEY, N. Martensitic Transformation in Binary and Ternary Alloys Based on the AuZn Beta Prime Phase. **Met. Trans.**, 1 9 2653–2655, 1970.
- [68] OTSUKA, K.; SHIMIZU, K. Memory effect and thermoelastic martensite transformation in Cu-Al-Ni alloy. **Scrip. Metall.**, 4 6 469–472, 1970.
- [69] BLAZQUÉZ, M. L.; LÓPEZ DEL CASTILLO, C.; GÓMEZ, C. Influence of the composition and maximum cycling temperature on the microstructure of Cu-Al-Mn shape memory alloys. **Metallography**, v. 23, n. 2, p. 119–133, 1989.
- [70] BELKAHLA, S.; FLORES ZUÑIGA, H.; GUENIN, G. Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys. **Materials science & engineering. A**, Structural materials: properties, microstructure and processing, v. 169, n. 1–2, p. 119–124, 1993.
- [71] CINGOLANI, E. *et al.* Influence of thermal treatments on the long range order and the two way shape memory effect induced by stabilization in Cu–Al–Be single crystals. **Materials science & engineering: A**, Structural materials: properties, microstructure and processing, v. 268, n. 1–2, p. 109–115, 1999.

- [72] LEXCELLENT, C.; VIVET, A. C.; BOUVET, S.; CALLOCH, P.; BLANC, J. Experimental and numerical determinations of the initial surface of phase transformation under biaxial loading in some polycrystalline shape memory alloys. **Mech. Phys. Solids**, 50 (12) 2717–2735, 2002.
- [73] MAÑOSA, LL.; JURODO, M.; GONZÁLEZ-COMAS A.; OBRADO, E.; PLANES, A.; ZARESTKY J.; STASSIS, C.; ROMERO, R.; SOMOZA, A.; MORIN, M. A comparative study of the post-quench behaviour of Cu-Al-Be and Au-Al-Zn shape memory alloys; **Acta Mater.**, 46 (3) (1998) 1045–1053, 1998.
- [74] ROMERO, R. *et al.* Quenched-in defects and martensitic transformation in Cu-Al-Be shape memory alloys. **Acta materialia**, V. 45, N. 5, P. 2101–2107, 1997.
- [75] KUSTOV, S.; MORIN, M.; CESARI, E. On the instantaneous stabilization in Cu–Al–Be $\beta 1'$ martensite. **Scripta materialia**, V. 50, N. 2, P. 219–224, 2004.
- [76] CASTRO, M. L.; ROMERO, R. Isothermal decomposition of the Cu–22.72Al–3.55Be at. % alloy. **Materials science & engineering: A**, Structural materials: properties, microstructure and processing, v. 287, n. 1, p. 66–71, 2000.
- [77] MIZUKAMI, Luan. Avaliação do comportamento em corrosão de ligas de alta entropia do sistema TiVNbCrMn, 30 f, **Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais)** – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, 2023. Orientadora: Profª Drª Katia Regina Cardoso.
- [78] JAGADEESH, G.V.; GANGI SETTI, S. A review on micromechanical methods for evaluation of mechanical behavior of particulate reinforced metal matrix composites. **J. Mater. Sci.**, 55 (23) 9848–9882, 2020.
- [79] BAJAKKE, P.A.; MALIK V.R.; DESHPANDE, A.S. Particulate metal matrix composites and their fabrication via friction stir processing – a review, **Mater. Manuf. Process.**, 34 (8) 833–881, 2019.

- [80] LIU, Q.; QI, F.; WANG, Q.; DING, H.; CHU, K.; LIU, Y.; LI, C. The influence of particles size and its distribution on the degree of stress concentration in particulate reinforced metal matrix composites, **Mater. Sci. Eng. A**, 731 351–359, 2018.
- [81] BLAU, P.J., MEYER, H.M. Characteristics of wear particles produced during friction tests of conventional and unconventional disc brake materials, **Wear** 255 (7–12) 1261–1269, 2003.
- [82] WEI, X.; TAO, J.; HU, Y.; LIU, Y.; BAO, R.; LI, F.; FANG, D.; LI, C.; YI, J. Enhancement of mechanical properties and conductivity in carbon nanotubes (CNTs)/Cu matrix composite by surface and intratube decoration of CNTs, **Mater. Sci. Eng. A**, 816, 141248, 2021.
- [83] SHUAIBO, G.; KAIZHAO, D.; XIN L.; JIAN, K.; SHUAI, W.; PENGFEI, X. *et al.* An economic and environment friendly way of recycling boron carbide waste to prepare B₄C/Al composite ceramic. **Int J Appl Ceram Technol.**, 16(3):1032–40, 2008.
- [84] THVENOT, F. Boron carbide-a comprehensive review. **J Eur Ceram Soc.** 16:205–25, 1990.
- [85] GREIM, J.; SCHWETZ, K.A. **Boron Carbide, Boron Nitride and metal Borides.** Uhlmanns Encycl Indust Chem. 6:219–34, 2012. https://doi.org/10.1002/14356007.a04_295.
- [86] QUESTED, T. E.; GREER, A. L. The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys [Acta Mater. 52 (2004) 3859–3868]. **Acta materialia**, v. 52, n. 17, p. 5233, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.04.035>
- [87] JIAO, Z. *et al.* Refining effect of an intermetallic inoculant on a Cu–Al–Mn shape memory alloy. **Materials chemistry and physics**, v. 280, n. 125835, p. 125835, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125835>.

- [88] SÁNCHEZ-ALARCOS, V. *et al.* Effect of Ti addition on the mechanical properties and the magnetocaloric effect of Ni–Mn–In metamagnetic shape memory alloys. **Journal of physics D: Applied physics**, v. 48, n. 44, p. 445006, 2015. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/44/445006>.
- [89] MERİÇ, C.; ATIK, E.; ENGEZ, T. Experimental microhardness for AA 1030, Cu, CuSn7, CuZn30 and 6114 alloys and a correlation with the Hall–Petch relation. **Materials research bulletin**, v. 34, n. 12–13, p. 2043–2052, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00204-4](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00204-4).
- [90] ALVES, R. F. *et al.* Effect of small vanadium addition on the microstructure, transformation temperatures, and corrosion behavior of a Cu72Al17Mn11 shape memory alloy. **Journal of materials research and technology**, v. 24, p. 6009–6021, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.213>.
- [91] ZUO, X. *et al.* Wire-based directed energy deposition of NiTiTa shape memory alloys: Microstructure, phase transformation, electrochemistry, X-ray visibility and mechanical properties. **Additive manufacturing**, v. 59, n. 103115, p. 103115, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103115>.
- [92] SAUD, S. N. *et al.* Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu–Al–Ni–X (X=Mn or Ti). **Transactions of the Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 4, p. 1158–1170, 2015. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63711-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63711-6)
- [93] SOUZA, J. S. *et al.* Microstructure and corrosion behavior of as-quenched CuAl-based alloys. **Materials chemistry and physics**, v. 282, n. 125945, p. 125945, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125945>.
- [94] WEI, X. *et al.* The electrochemical characteristics of Cr30Mo2 ultra-pure ferritic stainless steel in NaCl solutions at different temperatures. **International journal of electrochemical science**, v. 8, n. 1, p. 887–902, 2013. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14065-X](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14065-X).

- [95] WANG, B.; PAN, C.; JIN, Z.; ZHU, H.; LU, C.; HUFENBACH, J. K.; ... KOSIBA, K. Enhancing the strength-ductility synergy in CoCrNi medium-entropy alloys via grain boundary segregation engineering. **Virtual and Physical Prototyping**, 20(1), 2025. <https://doi.org/10.1080/17452759.2025.2515238>.
- [96] CORDOBA-TORRES, P.; MESQUITA, T. J.; NOGUEIRA, R. P. Relationship between the Origin of Constant-Phase Element Behavior in Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrode Surface Structure. **Revista de Química Física. C, Nanomateriais e interfaces**, v. 119, n. 8, p. 4136–4147, 2015. <https://doi.org/10.1021/jp512063f>.
- [97] MAGAR, H. S.; HASSAN, R. Y. A.; MULCHANDANI, A. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications. **Sensors (Basel, Switzerland)**, v. 21, n. 19, p. 6578, 2021.
- [98] GRGURIĆ, T. H. *et al.* The effect of the processing parameters on the martensitic transformation of Cu-Al-Mn shape memory alloy. **Journal of alloys and compounds**, v. 765, p. 664–676, 2018.
- [99] MANASIJEVIC, D. M. *et al.* The effect of silver addition on microstructure and thermal properties of the Cu–10%Al–8%Mn shape memory alloy. **Metallurgical and Materials Engineering**, v. 23, n. 3, p. 255–266, 2017.
- [100] SARIATEŞ, D. & KÖK, M. Carbide-reinforced NiMnSn shape memory alloy composites: fabrication and thermal, microstructural, magnetic properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2025. <https://doi.org/10.1007/s10973-025-14753-0>.
- [101] PORTO, I. J. *et al.* Study of the thermal, electrical, and magnetic properties and the microhardness of Cu₅₀Mn₂₅Al₂₅-ySn_y medium-entropy Heusler alloys. **Materials today. Communications**, v. 47, n. 113125, p. 113125, 2025.

- [102] SANDU, A. V.; CIOMAGA, A.; NEMTOI, G.; ABDULLAH, M. M. A. B. & SANDU, I. Corrosion of Mild Steel by Urban River Water. **Instrumentation Science & Technology**, 43(5), 545–557, 2015. <https://doi.org/10.1080/10739149.2015.1020432>.
- [103] KUO, H.H.; WANG, W.H.; HSU, Y.F.; HUANG, C.A. The corrosion behavior of Cu-Al and Cu-Al-Be shape-memory alloys in 0.5 M H₂SO₄ solution. **Corrosion Science** 48 4352–4364, 2006.
- [104] MA, J.; KARAMAN, I.; NOEBE, R. D. High temperature shape memory alloys. **International materials reviews**, v. 55, n. 5, p. 257–315, 2010.

CAPÍTULO VII

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Elabora uma liga CuAlB_4C e verificar se apresenta o efeito memória de forma, em seguida fazer uma análise de suas propriedades estruturais.
- Fazer variações do percentual de B_4C na liga CuAlB_4C , para poder verificar-se qual o intervalo de otimização onde o elemento B_4C proporciona as melhores propriedades estruturais.