



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

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb E Cr NAS PROPRIEDADES
MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE UMA LIGA CuAlMn

JOSÉ DE QUEIROZ CALUÊTE

JOÃO PESSOA

2025

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

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb E Cr NAS PROPRIEDADES
MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE UMA LIGA CuAlMn

JOSÉ DE QUEIROZ CALUÊTE

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

Orientador: Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA

JOÃO PESSOA

2025

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C166i Caluête, José de Queiroz.

Influência da adição de Nb e Cr nas propriedades microestruturais e mecânicas de uma liga CuAlMn / José de Queiroz Caluête. - João Pessoa, 2025.
77 f.

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

1. Ligas com memória de forma. 2. Cromo (Cr). 3. Nióbio (Nb). 4. Resistência à corrosão. I. Oliveira, Dannel Ferreira de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 669.018(043)

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado à toda minha família, e todas aquelas pessoas que direta ou indiretamente estiveram presentes em todas as etapas deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, pois sem Ele não conseguiria ter chegado até aqui.

À minha família, que me apoiou durante essa etapa da minha vida.

Ao PPCEM, que forneceu todas as ferramentas necessárias à esta produção acadêmica e ao Laboratório de Solidificação Rápida, LSR, pela concessão do espaço para execução dos trabalhos.

Agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Danniel Ferreira de Oliveira, pelo imensurável suporte dado diante das incontáveis dificuldades encontradas na produção deste trabalho.

Aos demais professores e técnicos do LSR, Bruno, Rafael e Riccelly, e do DEMAT pela boa vontade em esclarecer meus questionamentos.

Aos funcionários da oficina mecânica pela inestimável ajuda.

À UFPB, por me oferecer as ferramentas fundamentais ao desenvolvimento do trabalho.

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb E Cr NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DE UMA LIGA CuAlMn

RESUMO

Este trabalho investiga os efeitos da adição de cromo (Cr) e nióbio (Nb) nas propriedades microestruturais, mecânicas, eletroquímicas e funcionais de ligas Cu-Al-Mn com memória de forma. A produção das ligas por fusão em forno de indução, seguida de tratamentos térmicos homogeneização e têmpera e técnicas de caracterização tais como Microcopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Resistência à Corrosão Microdureza, que evidenciam que Cr e Nb promovem significativo refinamento de grão, formação de precipitados ricos em Al-Cr e Al-Nb, aumento da fração martensítica 18R e melhorias na estabilidade estrutural da martensita. Os ensaios de microdureza e DRX confirmaram endurecimento e alterações no equilíbrio de fases, enquanto o EDS validou a incorporação dos elementos de liga. As análises eletroquímicas mostraram que as adições isoladas de Cr e Nb aumentam a atividade corrosiva, mas, quando combinados, esses elementos produzem efeito sinérgico, fortalecendo o filme passivo e melhorando a resistência à corrosão. O aumento observado na resistividade elétrica e no valor de e/a reforça a influência desses elementos no comportamento eletrônico e na estabilidade da martensita. Assim, Cr e Nb demonstram grande potencial para aprimorar a confiabilidade mecânica, a integridade estrutural e química, além de garantir a estabilidade das propriedades funcionais da liga.

Palavras-chave: Ligas com Memória de Forma, cromo, nióbio, resistência à corrosão.

INFLUENCE OF Nb AND Cr ADDITION ON THE MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A CuAlMn ALLOY

ABSTRACT

This work investigates the effects of chromium (Cr) and niobium (Nb) additions on the microstructural, mechanical, electrochemical, and functional properties of Cu–Al–Mn shape memory alloys. The alloys were produced by induction furnace melting, followed by homogenization heat treatment and quenching, and characterized using techniques such as optical microscopy, scanning electron microscopy, corrosion resistance testing, and microhardness measurements. The results demonstrate that Cr and Nb promote significant grain refinement, the formation of Al–Cr- and Al–Nb-rich precipitates, an increase in the fraction of 18R martensite, and improvements in the structural stability of martensite. Microhardness tests and X-ray diffraction (XRD) confirmed hardening and changes in phase equilibrium, while energy-dispersive spectroscopy (EDS) validated the incorporation of the alloying elements. Electrochemical analyses showed that the isolated additions of Cr and Nb increase corrosive activity; however, when combined, these elements exhibit a synergistic effect, strengthening the passive film and improving corrosion resistance. The observed increase in electrical resistivity and in the e/a value reinforces the influence of these elements on the electronic behavior and martensitic stability. Thus, Cr and Nb demonstrate strong potential to enhance mechanical reliability, structural and chemical integrity, and to ensure the stability of the functional properties of the alloy.

Keywords: Shape Memory Alloys, chromium, niobium, corrosion resistance.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	3
AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE SÍMBOLOS	9
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE QUADROS	14
LISTA DE EQUAÇÕES	15
CAPÍTULO I.....	16
1.1 INTRODUÇÃO	16
1.2. OBJETIVOS	17
1.2.1. Objetivo Geral.....	17
1.2.2. Objetivos Específicos.....	17
CAPÍTULO II.....	18
2.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA: PRINCIPAIS PROPRIEDADES... 18	
2.2. LIGAS BASE Cu.....	21
2.3. CORROSÃO EM METAIS.....	28
CAPÍTULO III	32
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1.1 Produção das ligas.....	32
3.1 .2. Tratamento térmico de homogeneização	33
3.1 .3. Elaboração das amostras para caracterização Microestrutural e Mecânica e Tratamento Térmico de Têmpera.....	34
3.1 .4. Microscopia Óptica (M.O.).....	34
3.1 .5. Difração de Raios-X	35

3.1	.6. Espectroscopia por Dispersão De Energia (EDS).....	35
3.1	.7. Microdureza	35
3.1	.8. Resistência à corrosão.....	35
3.1	.9. Cálculo da razão eletronegatividade por átomo (e/a)	36
3.1	.10 Cálculo da Resistividade Elétrica	36
CAPÍTULO IV		37
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1.1.	Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
4.1.2.	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	44
4.1.3.	Difração de Raios – X.....	45
4.1.4.	Microdureza	47
4.1	.5 Corrosão.....	48
4.1	.6. Cálculo da razão eletronegatividade por átomo (e/a)	63
4.1	.7. Cálculo da Resistividade Elétrica	64
CAPÍTULO V		66
5.1.	CONCLUSÕES	66
CAPÍTULO VI.....		68
6.1.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE SÍMBOLOS

% at — Percentual atômico

2H — Fase martensítica

18R — Variante martensítica

A — Ampère

A/m² — Unidade de densidade de corrente

A2 — Fase rica em cromo

A_f — Temperatura final da transformação austenítica

AGG – Crescimento anormal de grão

Ag/AgCl — Eletrodo de referência

Å — Angstrom

A_i — Temperatura inicial da transformação austenítica

AlNb₃ — Triniobeto de alumínio

Al₂O₃ – Óxido de alumínio

ASTM G59-97 — Norma técnica para ensaios eletroquímicos

B2 — Fase austenítica

CCC — Estrutura cúbica de corpo centrado

Cl⁻ - Íon cloreto

CPE – Parâmetro de elemento de fase constante

Cr₂O₃ – Óxido de cromo

Cu-K α — Radiação característica usada em DRX

d — Tamanho médio de grão

DRX — Difração de Raios-X

DSC — Calorimetria diferencial de varredura

e/a — Razão elétron/átomo

EDS — Espectroscopia por dispersão de energia

EIS — Espectroscopia de impedância eletroquímica

EMF — Efeito memória de forma

FeCl₃ — Cloreto férrico

Gd₂O₃ - Óxido de Galídio

Gd(OH)₃ – Hidróxido de galídio

γ_2 — Fase intermetálica

γ' — Fase estável de alta temperatura

HV — Dureza Vickers

I – Densidade de corrente

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database (Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas)

K — Kelvin

L2₁ — Estrutura austenítica ordenada

λ — Comprimento de onda

LMF — Liga(s) com memória de forma

MEV — Microscopia eletrônica de varredura

M_f — Temperatura final da transformação martensítica

M_i — Temperatura inicial da transformação martensítica

Mn — Manganês

NaCl — Cloreto de sódio

NAB – Níquel – Alumínio – Bronze

Nb₂O₅ - Óxido de nióbio

OCP — Potencial de circuito aberto

Ø — Diâmetro

pH — Potencial hidrogeniônico

PP — Polarização potenciodinâmica

R_p – Resistência à polarização

ρ — Resistividade elétrica

R — Resistência elétrica

R₀ – Resistência solução/filme

R₁ – Resistência de transferência de carga

RC – Região Corroída

RNC – Região Não-Corroída

s — Segundo

SMA — Shape Memory Alloy

SME — Shape Memory Effect

σ^(p→m) — Tensão crítica para indução martensítica

tan δ — Fator de perda (ângulo de amortecimento)

t — Espessura

u.a. — Unidade arbitrária

V — Volt

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons

W — Warburg (componente difusiva em EIS)

Zr — Zircônia

α' — Fase martensítica

β — Fase austenítica

β' — Variante martensítica induzida

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Comportamento típico de ligas com memória de forma (LMF) em ensaios de tração e aplicações em flexão: (a) curva tensão-deformação de um material com efeito memória de forma (martensítico), (b) esquema de uma aplicação com efeito memória de forma, (c)) curva tensão-deformação de um material superelástico (austenítico) em tração, (d) comportamento superelástico em uma aplicação de flexão.	20
Figura 2. 2 - Diagrama da seção isotérmico (800°C).	22
Figura 3. 1 – Molde em aço SAE 1045	33
Figura 4. 1 – Microscopia Óptica das ligas: a) Cu - Al12,5% - Mn5,0%; b) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5%; c) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Nb 0,5% e d) Cu - Al12,5% - Mn5,0% -Cr0,5% - Nb0,5%	39
Figura 4. 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura: a) Cu - Al12,5% - Mn5,0%; b) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5%; c) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Nb 0,5% e d) Cu - Al12,5% - Mn5,0% -Cr0,5% - Nb0,5%.....	41
Figura 4. 3 - MEV das ligas: a) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5%; b) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Nb 0,5% e c) Cu - Al12,5% - Mn5,0% -Cr0,5% - Nb0,5%	43
Figura 4. 4 - DR-X das ligas: a) Cu - Al12,5% - Mn5,0%; b) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5%; c) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Nb 0,5% e d) Cu - Al12,5% - Mn5,0% -Cr0,5% - Nb0,5%.....	45
Figura 4. 5 - Microdureza	48
Figura 4. 6 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras a) Cu - Al12,5% - Mn5,0%; b) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5%; c) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Nb 0,5% e d) Cu - Al12,5% - Mn5,0% -Cr0,5% - Nb0,5%	49
Figura 4. 7 - Precipitados das regiões corroídas: a) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Nb 0,5%; b) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5%; c) e Cu - Al12,5% - Mn5,0% -Cr0,5% - Nb0,5%	52
Figura 4. 8 - DR-X das ligas, após ensaio de corrosão: a) Cu - Al12,5% - Mn5,0%; b) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5%; c) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Nb 0,5% e d) Cu - Al12,5% - Mn5,0% -Cr0,5% - Nb0,5%.....	53

Figura 4. 9 - Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	56
Figura 4. 10 - Curvas de polarização eletroquímica.....	57
Figura 4. 11 - Curvas de impedância eletroquímica (EIS); a) Cu - Al12,5% - Mn5,0%; b) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5%; c) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Nb 0,5% e d) Cu - Al12,5% - Mn5,0% -Cr0,5% - Nb0,5% (Dados experimentais em Azul e Ajuste Numérico em vermelho).....	58
Figura 4. 12 - Figura 4. 11 - Circuitos equivalentes: a) Cu - Al12,5% - Mn5,0%; b) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5%; c) Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Nb 0,5% e d) Cu - Al12,5% - Mn5,0% -Cr0,5% - Nb0,5%.....	60
Figura 4. 13 - Resistividade elétrica das ligas	64

LISTA DE QUADROS

Quadro 3. 1- Composição Química Nominal das Ligas (% em peso).....	33
Quadro 4. 1 - Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....	44
Quadro 4. 2 - Resultado do refinamento via software Maud.....	46
Quadro 4. 3 - Comparativo: EDS Região Não-Corroída X EDS Região Corroída.....	51
Quadro 4. 4 - Parâmetros eletroquímicos de corrosão.....	58
Quadro 4. 5 - Parâmetros extraídos do EEC das ligas estudadas	61
Quadro 4. 6 - Razão e/a	63

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.	Eletronegatividade por átomo (e/a).....	36
Equação 2.	Resistividade elétrica.....	36

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

Ligas com memória de forma (LMF) são materiais inteligentes que recuperam sua forma original após deformação significativa, em resposta a estímulos térmicos, mecânicos ou magnéticos, devido a transformações de fase reversíveis martensíticas. Elas exibem efeito de memória de forma (SME), superelasticidade e alta densidade de energia, permitindo deformações recuperáveis de até 8-10% e estabilidade cíclica superior. Essas propriedades posicionam as LMFs como alternativas leves e adaptáveis em aplicações aeroespaciais, biomédicas e engenharia moderna (COSTANZA, TATA, 2020), (HOSSAIN, et al., 2025), (MOHAMMADGHOLIPOUR, BILLAH, 2023).

As ligas de memória de forma baseadas em Cu-Al-Mn destacam-se por seu baixo custo, bom efeito de memória de forma e elevada capacidade de amortecimento, quando comparadas às ligas NiTi. A adição de elementos microaliantes como Nb e Cr tem sido explorada em estudos recentes para modificar a microestrutura dessas ligas, refinando grãos, estabilizando fases martensíticas e melhorando propriedades como microdureza, resistência mecânica e à corrosão (DAI et al., 2025), (ÖZKUL et al., 2023), (LI, et al., 2020).

A combinação dos efeitos do Cr e do Nb permite explorar sinergias entre refinamento microestrutural, modulação das temperaturas de transformação e aumento da resistência mecânica, tornando essas adições especialmente relevantes no desenvolvimento de ligas Cu-Al-Mn com desempenho superior e adequação a aplicações funcionais em temperaturas moderadas.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Avaliar os efeitos da adição de nióbio (Nb) e cromo (Cr) nas propriedades microestruturais, mecânicas, térmicas e funcionais de uma liga com memória de forma Cu-Al-Mn, visando compreender as modificações induzidas por esses elementos nas características de desempenho da liga.

1.2.2. Objetivos Específicos

1. Caracterizar a microestrutura das ligas Cu-Al-Mn com adição de Nb e Cr por meio de microscopia óptica e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), identificando a morfologia, distribuição de fases e segregações químicas;
2. Determinar o comportamento de microdureza das ligas em função das alterações composicionais;
3. Analisar a resistividade elétrica das ligas e sua correlação com a estrutura eletrônica e possíveis modificações microestruturais induzidas pelas adições de Nb e Cr;
4. Avaliar a resistência à corrosão das ligas em meio de NaCl (3,5%), determinando o impacto da adição de Nb e Cr na proteção contra degradação ambiental;
5. Realizar a caracterização estrutural, identificando as fases presentes e possíveis alterações de estrutura cristalina decorrentes da adição de Nb e Cr.

CAPÍTULO II

2.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA: PRINCIPAIS PROPRIEDADES.

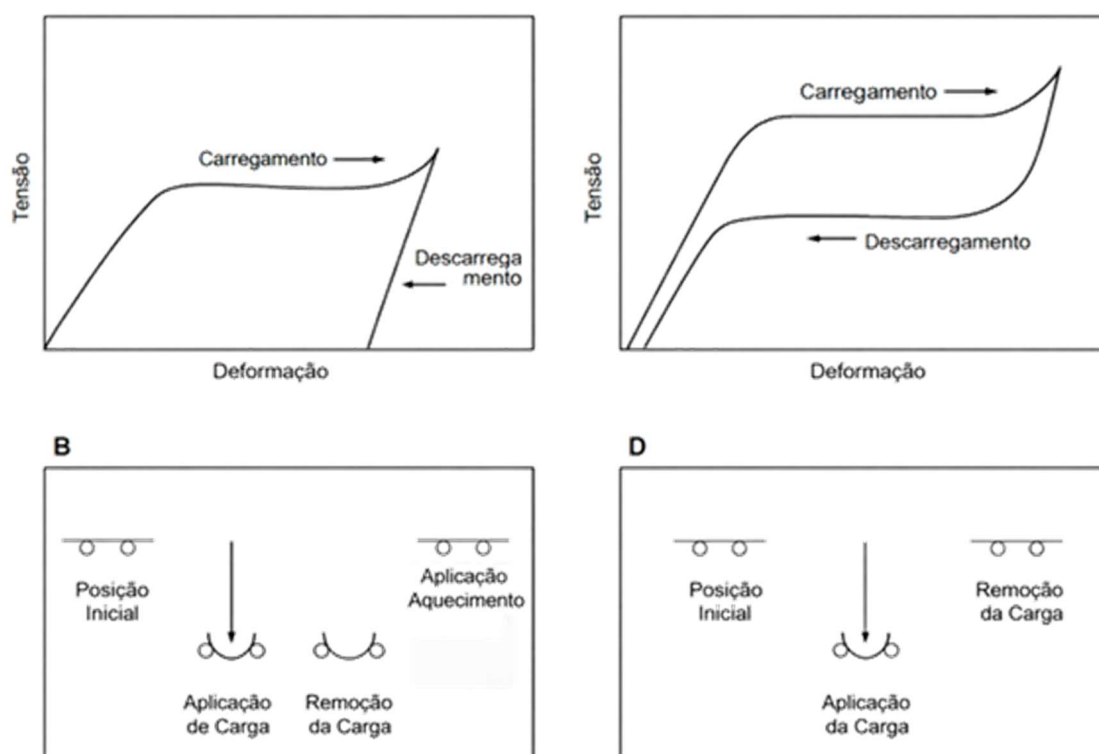
As ligas com memória de forma (Shape Memory Alloys - SMA) são materiais funcionais que exibem propriedades únicas, como superelasticidade, efeito de memória de forma (SME), alta capacidade de amortecimento, geração de tensões de recuperação e elevado trabalho específico. Essas características decorrem de uma transformação martensítica, um processo sem difusão atômica, que ocorre entre a fase mãe (β) e a martensita, com temperaturas de transformação ajustáveis entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, a depender da composição química e do processamento termomecânico utilizado. A transformação é caracterizada por quatro temperaturas principais entre as fases Austenita (A) e Martensita (M) (M_i , M_f , A_i , A_f), com histerese térmica podendo variar entre 10 à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. A superelasticidade, também chamada pseudoelasticidade, surge da transformação martensítica induzida por tensão acima de A_f , permitindo deformações reversíveis de até 8% , significativamente superiores às deformações elásticas típicas dos metais (VAN HUMBEECK, 2008).

A austenita geralmente apresenta uma estrutura cúbica, ao contrário da martensita, cuja estrutura pode assumir formas tetragonais, ortorrômbicas ou monoclinicas. Durante o resfriamento, e na ausência de tensões externas, ocorre uma mudança na estrutura cristalina da austenita para a martensita — processo conhecido como transformação martensítica ou transformação direta. Nesse processo, a orientação dos cristais martensíticos, denominada variante, se rearranja de modo que a alteração na forma macroscópica média do material seja mínima, originando a martensita geminada. Ao aquecer o material a partir da fase martensítica, a estrutura retorna à forma de austenita, caracterizando a transformação reversa, a qual não envolve mudança de forma. Essa sequência está representada na Figura 2.1 (LAGOUDAS, 2008).

A transformação martensítica é o cerne das propriedades das ligas com memória de forma, envolvendo a formação de variantes martensíticas que se autoacomodam termoelasticamente durante o resfriamento. Sob deformação, ocorre a reorientação dessas

variantes por movimento de interfaces, sem deformação plástica significativa, possibilitando o que se chama de efeito de memória de forma. Quando aquecido acima de A_i , o material retorna à orientação original da fase mãe, recuperando a forma inicial. A superelasticidade ocorre quando a martensita é induzida por tensão em temperaturas acima de A_f , com a transformação reversível gerando histerese de tensão (50 – 300 MPa). A relação entre a tensão crítica para induzir martensita ($\sigma^{(p \rightarrow m)}$) e a temperatura segue a equação de Clausius-Clapeyron, com aumento linear de aproximadamente 5 MPa K⁻¹ em materiais policristalinos (VAN HUMBEECK, 2008).

Figura 2. 1 - Comportamento típico de ligas com memória de forma (LMF) em ensaios de tração e aplicações em flexão: (a) curva tensão-deformação de um material com efeito memória de forma (martensítico), (b) esquema de uma aplicação com efeito memória de forma, (c)) curva tensão-deformação de um material superelástico (austenítico) em tração, (d) comportamento superelástico em uma aplicação de flexão.



Fonte: Schwartz (2002) - Modificada

Ao contrário do que ocorre nos aços, onde a martensita é a fase final mais resistente mecanicamente, nas ligas com efeito memória de forma (EMF), essa fase apresenta menor resistência em comparação à fase matriz de origem. Nos aços, a martensita é reconhecida por sua alta dureza e resistência, sendo formada por resfriamento

rápido a partir da temperatura de austenitização (WILLIAM et al., 2010). Em contraste, nas ligas EMF, essa fase se comporta de maneira mais dúctil do que a austenita, resultando em menor módulo de elasticidade e elevada capacidade de absorção de energia (FERNANDES, 2006).

As propriedades funcionais das LMFs sustentam diversas aplicações, divididas em cinco categorias: recuperação livre (efeitos de memória unidirecional e bidirecional), fixação por tensões de recuperação, atuação por produção de trabalho, superelasticidade para aplicações biomédicas e amortecimento. O efeito de memória unidirecional (one-way) permite recuperação de deformações de até 8% ao aquecer acima de A_f , enquanto o bidirecional (two-way), obtido por treinamento termo-mecânico, memoriza formas sem forças externas. Tensões de recuperação de até 800 MPa são geradas quando a recuperação é impedida, úteis em dispositivos de fixação. A superelasticidade, com deformações reversíveis de até 8%, é ideal para aplicações que requerem alta resiliência, enquanto a alta capacidade de amortecimento (até 90% para cargas de impacto) é explorada em isolamento sísmico e amortecimento passivo (VAN HUMBEECK, 2008).

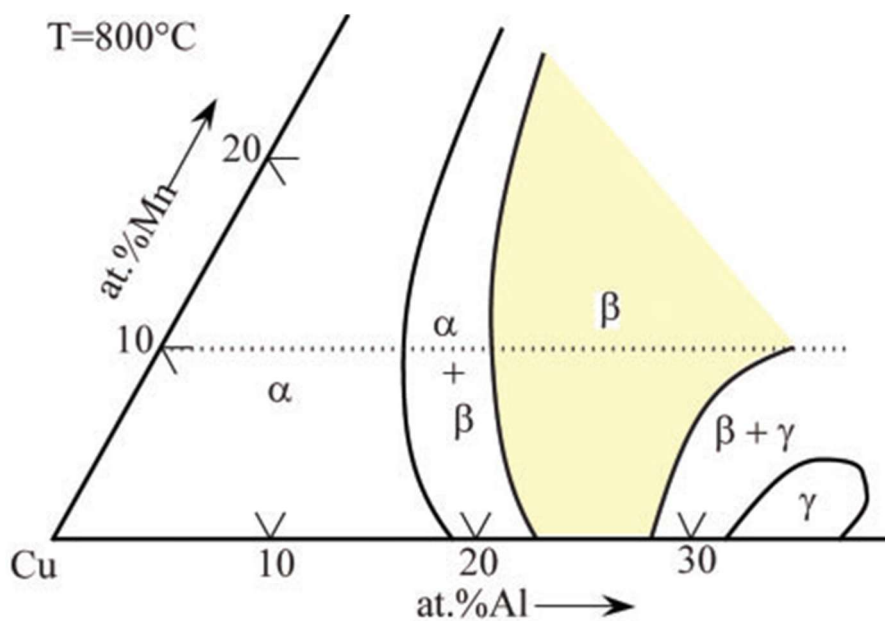
2.2. LIGAS À BASE DE Cu

Entre os sistemas de SMAs, as ligas à base de cobre, como Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni e Cu-Al-Be, derivam das fases β Hume-Rothery, onde a estrutura cristalina é estável em função da relação entre o número de elétrons por átomo (CALLISTER, 2009), e que apresentam estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC) desordenada em altas temperaturas, ordenando-se em formas B2, $D0_3$ ou $L2_1$ ao resfriar. A transformação martensítica nessas ligas, que ocorre para martensitas do tipo α' , β' ou γ' , é influenciada pela composição, com temperaturas M_i variando de -190 °C a +200 °C. Apesar de vantagens como baixo custo, essas ligas enfrentam desafios, incluindo ductilidade limitada devido ao grande tamanho de grão, alta anisotropia cristalina, estabilização da martensita e resistência à corrosão inferior em comparação com Ni-Ti. Elementos como Co, B, Zr e Ti são adicionados para refinar grãos e melhorar propriedades, mas o desempenho funcional permanece abaixo do Ni-Ti, limitando sua aplicação industrial (VAN HUMBEECK, 2008).

As ligas com memória de forma à base de Cu-Al-Mn têm sido destacadas como alternativas promissoras às tradicionais ligas Ni-Ti, especialmente devido ao seu baixo

custo, elevada ductilidade e propriedades funcionais como superelasticidade (SE), efeito memória de forma unidirecional e bidirecional, além de elevada capacidade de amortecimento (SUTOU et al., 2008). A ductilidade observada nessas ligas está relacionada à supressão da ordenação da fase β ($L2_1$) em composições com baixo teor de alumínio, o que favorece transformações martensíticas mais estáveis e maior trabalhabilidade a frio. Adicionalmente, foi demonstrado que o controle microestrutural — em especial o tamanho de grão (d/D) e a textura cristalográfica — influencia diretamente a amplitude da deformação recuperável, alcançando até 7,5%, comparável à obtida em ligas de Ni-Ti (SUTOU et al., 2008). Como aplicação prática, os autores apresentaram o desenvolvimento de um fio-guia médico com propriedades funcionalmente graduadas, obtidas por tratamento térmico com gradiente de temperatura, resultando em maior flexibilidade na extremidade e rigidez na base, o que melhora sua manobrabilidade em procedimentos de cateterização (SUTOU et al., 2008).

Figura 2. 2 - Diagrama da seção isotérmica (800°C).



Fonte: Sutou et al (2008).

Pesquisas realizadas por Sutou et al. (2005), com base em dados de Schroeder et al. (1976), demonstraram que ligas do sistema Cu-Zn com grãos extremamente grandes podem alcançar uma recuperação de forma da ordem de 10%. No entanto, nas ligas com

efeito memória de forma (EMF) do tipo policristalino, quando há crescimento excessivo dos grãos, a estrutura tende a apresentar fragilidade e propensão a falhas nos contornos de grão, resultado do elevado grau de desordem estrutural entre as fases β e suas variantes B2, DO3 ou L2₁. A fase β , por sua vez, apresenta significativa anisotropia elástica (FUNAKUBO, 1987), o que compromete sua resistência à fadiga e reduz a eficiência na recuperação de forma (SUTOU, OMORI et al., 2005).

O estudo conduzido por Wang et al. (2024) investigou os efeitos da adição de cromo (Cr) no crescimento anormal de grãos (AGG) e nas propriedades superelásticas da liga Cu-Al-Mn-Ni-Cr submetida a tratamentos térmicos cíclicos. Os resultados mostraram que a adição de 0,5% de Cr promove significativamente o AGG, resultando em tamanho médio de grão 1,5 vezes maior do que na liga sem Cr, enquanto 1% de Cr inibe esse comportamento. A principal razão para esse efeito está na elevação da energia de contorno de subgrão, associada ao aumento da desorientação média dos subgrãos, que por sua vez decorre do acréscimo na densidade de discordâncias geometricamente necessárias. Além disso, a adição de 0,5% de Cr aumentou a deformação superelástica da liga para 13,0%, superior aos 11,8% observados sem Cr, evidenciando que uma quantidade controlada de Cr não apenas favorece o AGG, mas também melhora as propriedades mecânicas da liga.

Kumar et al. (2015) avaliou os efeitos da adição de elementos de liga, incluindo cromo (Cr), às propriedades da liga com memória de forma Cu-12,5Al-5Mn. A adição de 2% de Cr resultou em alterações significativas na microestrutura e nas propriedades térmicas e mecânicas do material. Em especial, observou-se a formação de fases martensíticas compatíveis com o comportamento de memória de forma, bem como a manutenção da estrutura granular após a têmpera. A adição de Cr promoveu um aumento notável na dureza da liga, sendo a mais elevada entre todas as adições estudadas. Além disso, a liga com Cr apresentou temperaturas de transformação martensítica elevadas ($M_s = 490\text{ °C}$ e $A_f = 500\text{ °C}$), indicando seu potencial para aplicações em ambientes de alta temperatura. Os resultados destacaram a eficácia do Cr como elemento de liga para otimizar a resistência mecânica e a estabilidade térmica de ligas Cu-Al-Mn com memória de forma.

Yang et al. (2017) investigaram ligas Cu-Al-Mn modificadas com diferentes teores de cromo (Cr), analisando suas microestruturas, comportamento mecânico, superelasticidade e efeito memória de forma (SME). A introdução de Cr promoveu a formação da fase A2(Cr) dispersa e resultou em microestruturas com matriz dominante

L2₁, martensita 2H(c₁₀) e precipitados de Cr, cuja quantidade aumentou com o teor do elemento. O aumento de Cr também reduziu o tamanho de grão da matriz L2₁ e modificou as propriedades térmicas e mecânicas das ligas. Observou-se que a liga com 4,1% de Cr apresentou o maior efeito memória de forma (2,5%) sob pré-deformação de 10%, enquanto a liga com 1,8% de Cr demonstrou a melhor superelasticidade, atingindo 5% de recuperação elástica. Além disso, as ligas exibiram estabilização de martensita induzida por tensão, confirmando a capacidade de recuperação de forma após aquecimento. Concluiu-se que o Cr tem papel fundamental na modulação da transformação martensítica e na melhoria da resposta funcional das ligas Cu–Al–Mn.

Lelatko e Morawiec (2003), investigaram os efeitos da adição de níquel (Ni), cobalto (Co) e cromo (Cr) sobre a estrutura das partículas primárias e suas interações com a matriz martensítica em ligas Cu–Al–Nb com memória de forma. O nióbio (Nb) foi identificado como o principal formador de partículas do tipo Nb(Cu,Al)₂, cuja presença promoveu elevação nas temperaturas de transformação martensítica e melhorias nas propriedades mecânicas, inclusive em temperaturas superiores a 350 °C. A adição de Cr intensificou a formação de partículas primárias contendo altos teores de Cr (até 22 at.%), mas reduziu significativamente a densidade de falhas de empilhamento nas fases ricas em Nb, indicando alteração na estabilidade estrutural dessas partículas. Além disso, observou-se que tanto o Cr quanto o Nb contribuem para a geração de tensões residuais e campos de tensão na interface partícula-matriz, influenciando diretamente a morfologia martensítica e as propriedades mecânicas do material. O estudo destaca, ainda, o papel sinérgico de Nb e Cr na modulação da microestrutura e no controle da resposta funcional das ligas Cu–Al baseadas em martensita.

SALVETR et al (2018) investigaram os efeitos da adição de zircônio (Zr), nióbio (Nb) e cromo (Cr) em ligas Ni-Ti produzidas por metalurgia do pó, com foco na modificação da microestrutura, composição de fases, dureza e comportamento de transformação de fase. Entre os elementos estudados, o nióbio e o zircônio demonstraram papel significativo no aumento das temperaturas de transformação de fase (austenita ↔ martensita), sendo eficazes para ajustar a resposta termoelástica da liga sem alterar substancialmente a composição de fases indesejáveis como Ti₂Ni. Em contraste, o cromo promoveu um aumento considerável na dureza e microdureza da fase NiTi, embora tenha sido associado à perda dos efeitos de memória de forma, possivelmente por reduzir excessivamente a temperatura de transformação ou por modificar a estrutura de maneira adversa.

Piotrowski et al. (2012) desenvolveram um modelo termomecânico para descrever o comportamento da liga com memória de forma $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$, considerando a presença de precipitados de nióbio (Nb) como inclusões esferoidais elastoplásticas imersas em uma matriz de NiTi. O estudo mostrou que os precipitados de Nb têm papel fundamental na ampliação da histerese de transformação martensítica e na estabilização da fase martensítica após pré-deformações mecânicas. Essa estabilização é explicada pela introdução de tensões internas residuais no interior da matriz, resultantes da plasticidade nos precipitados de Nb, o que leva ao aumento da temperatura de transformação reversa (A_i). De maneira geral, os resultados demonstraram que a adição de Nb melhora o desempenho funcional da liga.

Mazzer et al., (2016) investigou as propriedades de transformação de fase e o efeito de memória de forma de uma liga de alta temperatura Cu-11,35Al-3,2Ni-3Mn-0,5Nb (% em peso) produzida por sprayforming. A liga apresentou microestrutura homogênea com martensita monoclinica β' , refinamento de grãos em 82% devido à adição de Nb, e temperaturas de transformação austenítica entre 94 °C e 195 °C, adequadas para aplicações acima de 100 °C. A liga alcançou uma razão de recuperação de forma de 73% sob 690 MPa, com tensão de fratura compressiva de 1560 MPa e deformação de 27%. A adição de Nb aumentou a energia elástica e friccional, dificultando a nucleação martensítica, mas melhorando as propriedades mecânicas devido ao refinamento microestrutural.

Zhao et al (2006) analisaram a microestrutura, o comportamento de transformação de fase e o efeito da pré-deformação na histerese de ligas de memória de forma NiTi(Nb) com baixo teor de Nb (4,5 at.%), comparando-as com a liga clássica $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$. As ligas com 4,5 at.% de Nb apresentaram histerese ampla após pré-deformação no estado martensítico, alcançando, por exemplo, 118 K para a liga $\text{Ni}_{49,6}\text{Ti}_{45,9}\text{Nb}_{4,5}$ com 16,8% de deformação, semelhante à expansão de histerese da liga com 9 at.% de Nb. A presença de Nb dissolvido na matriz NiTi, e não a fase β -Nb isolada, foi identificada como o principal fator para a ampliação da histerese, indicando que grandes quantidades de β -Nb não são necessárias para esse efeito (ZHAO et al., 2006).

Gholami-Kermanshahi et al. (2023) avaliaram os efeitos da adição de nióbio (Nb) e prata (Ag) sobre as propriedades de amortecimento de ligas com memória de forma à base de Cu-12Al-5Mn, visando aplicações em engenharia que demandam elevado desempenho em dissipação de energia. Os autores demonstraram que a adição de Nb e Ag promove refinamento de grão e aumento da dureza, mas com efeitos distintos sobre a

capacidade de amortecimento. Enquanto a prata reduziu significativamente a quantidade de martensita transformada e, por consequência, a amplitude do pico de atrito interno ($\tan \delta$), o Nb levou à formação de precipitados de $AlNb_3$ que restringiram a mobilidade das interfaces martensíticas, com impacto menos acentuado na redução da dissipação de energia. Notavelmente, a liga Cu–12Al–5Mn–1Nb apresentou o melhor equilíbrio entre dureza e amortecimento, com $\tan \delta$ superior a 0,01 a 50 °C, tornando-se promissora para aplicações em temperaturas próximas à ambiente.

Candido et al. (2012) investigaram a influência da adição de cromo (Cr) como elemento refinador de grão em uma liga com memória de forma Cu–11,8Al–0,6Be, analisando composições com 0,1 a 0,5% em peso de Cr. A introdução de Cr promoveu redução significativa no tamanho de grão — de aproximadamente 1950 μm (sem Cr) para até 100 μm com 0,5% de Cr — e alterou as temperaturas de transformação martensítica, que aumentaram com o teor de Cr devido à formação de precipitados ricos em cromo. Ensaio de tração mostraram que a liga com 0,2% de Cr apresentou o melhor desempenho mecânico, atingindo tensão de ruptura média de 805 MPa e deformação superior a 11%. Já os ensaios de dureza indicaram diminuição progressiva da dureza com o aumento de Cr, comportamento atribuído à mudança de fase predominante (de austenita para martensita) e à fragilização por precipitação. Assim, a adição de 0,2% de Cr demonstrou ser a mais eficaz para otimizar simultaneamente a refinabilidade, as propriedades mecânicas e a resposta funcional da liga CuAlBe (CANDIDO et al., 2012).

Mallik e Sampath (2008) investigaram ligas com memória de forma à base de Cu–Al–Mn, variando teores de Al entre 10 e 14,5% em peso e de Mn entre 0 e 10%, com o objetivo de correlacionar a composição com as transformações martensíticas, o efeito memória de forma e a superelasticidade. Os autores observaram que o aumento no teor de alumínio altera a morfologia e as temperaturas de transformação da martensita, enquanto a elevação do teor de manganês estabiliza a martensita, reduz a temperatura de transformação e intensifica a superelasticidade. A microestrutura revelou a presença predominante de martensita β'_1 , com variantes autoacomodantes e falhas de empilhamento. Ensaio de dobra demonstraram recuperação de até 97% da deformação imposta, e testes de tração evidenciaram superelasticidade de até 8%, comparável à de ligas Ni–Ti. Os resultados reforçam que a variação composicional permite projetar ligas com desempenho funcional ajustado para aplicações em diferentes faixas de temperatura (MALLIK; SAMPATH, 2008).

Mallik e Sampath (2009) investigaram os efeitos de diferentes elementos de liga quaternários — incluindo Cr, Ni, Zn, Fe, Ti, Pb, Si e Mg — sobre as temperaturas de transformação e as propriedades funcionais de ligas com memória de forma Cu–12,5Al–5Mn. O cromo, em particular, demonstrou influência significativa na redução das temperaturas de transformação martensítica, atribuída à sua baixa solubilidade na matriz cúbica centrada no corpo (fase β), o que favorece a formação de precipitados finos ricos em Cu–Cr–Al e altera localmente a composição da fase matriz. Os autores observaram que a adição de até 2% de Cr reduziu a temperatura de início da martensita (M_{σ}) em cerca de 17 °C, mantendo, contudo, a capacidade de recuperação de deformação por efeito memória de forma (SME) próxima a 93%, além de boa superelasticidade (~4%). Essa combinação indica que o Cr atua como agente de endurecimento por precipitação, promovendo simultaneamente refinamento microestrutural e estabilização parcial da fase martensítica, tornando a liga potencialmente adequada para aplicações funcionais em temperaturas moderadas (MALLIK; SAMPATH, 2009).

Sutou et al. (2013), analisaram os efeitos do tamanho de grão relativo (tamanho do grão (d) / espessura da Chapa (t)) sobre as propriedades pseudoelásticas de chapas policristalinas de ligas Cu–Al–Mn com diferentes elementos de liga, incluindo o cromo (Cr), utilizado como refinador de grão. A adição de Cr promoveu significativa redução do tamanho de grão por meio da formação de partículas dispersas que atuam como pinos de contorno de grão, o que impactou diretamente nas propriedades mecânicas e funcionais da liga. Especificamente, observou-se que a presença de Cr elevou a tensão de escoamento e o módulo de encruamento, mas reduziu a deformação máxima pseudoelástica, comportamento atribuído ao aumento das restrições intergranulares em microestruturas mais finas. Os autores dividiram os resultados em três regiões distintas de comportamento conforme a razão d/t , e demonstraram que microestruturas com $d/t < 1$, típicas das ligas com Cr, apresentaram maior histerese e menor recuperação pseudoelástica, em comparação às microestruturas colunais de $d/t > 2$. Assim, a adição de cromo, apesar de eficaz no controle microestrutural, exige otimização cuidadosa para balancear a ductilidade e a funcionalidade das ligas Cu–Al–Mn destinadas a aplicações pseudoelásticas (SUTOU et al., 2013).

Miki et. Al. (1989) estudaram o efeito da adição de elementos na liga com memória de forma Cu – 14,0Al – 3,0Ni. Foi adicionado Cr com variação entre 0,1 à 1,0%, sendo temperada em uma temperatura de 850°C, e posteriormente deformada à quente em uma temperatura de 680°C, onde estão presentes as fases β e γ_2 . Os grãos da fase γ_2

apresentaram melhor refino em quantidades entre 0,3 a 0,5% dos elementos adicionados, semelhante ao que ocorreu aos grãos relativos a fase β . Tal fato se deve às partículas ricas em Cr que são mais efetivas na supressão da migração dos contornos de grão das fases presentes. O acréscimo de elementos também causou um aumento na fração da fase γ_2 , atingindo 50% para 0,5% de Cr, em função da alteração da fase presente nos contornos de grão $\beta / (\beta + \gamma_2)$ ou $(\beta + \gamma_2) / \gamma_2$. Em relação aos ensaios de tração, a liga com 0,5% Cr apresentou alongamento de 1000%, e uma importante redução na tensão de indução martensítica, o que foi apontado ser devido a um menor tamanho dos grãos.

Matsuoka et.al. (1984) atribuiu a elementos como Cr, Ti, Zr e B, que possuem elevada capacidade de reação com oxigênio, a desoxidação dos contornos de grão, que gera fragilidade em ligas onde a fase presente é a β .

A concentração de elétrons por átomo (e/a) constitui o parâmetro microestrutural fundamental que governa a estabilidade de fase e as características da transformação martensítica nas Ligas com Memória de Forma (LMFs) à base de Cobre (SAMPATH et al., 2019; VAN HUMBEECK, 2012). A manipulação desse fator é realizada por meio da adição controlada de elementos de liga, como o Alumínio (Al), o Zinco (Zn) e o Estanho (Sn), e complementada por elementos ternários ou quaternários, incluindo Níquel (Ni), Manganês (Mn), Titânio (Ti), Berílio (Be), Zircônio (Zr), Boro (B) e Ferro (Fe) (SAMPATH et al., 2019; AL-HUMAIRI, [s.d.]; RASHIDI et al., 2024). Essa alteração elementar influencia diretamente as propriedades da LMF, manifestando-se em uma correlação íntima com a temperatura de início da transformação martensítica (M_s); a literatura aponta que a diminuição da razão e/a provoca uma consequente redução na temperatura M_s (SAMPATH et al., 2019).

O valor da concentração de elétrons é determinante para a estrutura cristalina da martensita, (GUILMANY et al., 1991). Portanto, o ajuste preciso do e/a é essencial para o controle das temperaturas de transformação, das fases formadas e das propriedades funcionais, como a superelasticidade e o efeito memória de forma, possibilitando o projeto de ligas com desempenho otimizado (SUTOU et al., 2004).

2.3. CORROSÃO EM METAIS

Segundo Gentil (1982), a corrosão pode ser definida como o processo de deterioração de um material metálico por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, resultando

na transformação do metal em compostos mais estáveis, como óxidos, hidróxidos ou sais. Em termos técnicos, trata-se de um fenômeno espontâneo de natureza termodinâmica, no qual o metal tende a retornar ao seu estado de menor energia livre — geralmente o de minério do qual foi extraído. Representa, assim, a tendência natural dos metais à reversão ao estado oxidado, sendo um processo que compromete propriedades mecânicas, aparência e funcionalidade do material, exigindo, portanto, controle e prevenção adequados nas aplicações industriais.

2.3.1. Corrosão em LMF

Chem et al. (2005) investigou o comportamento da corrosão do Cobre puro (Cu) e da liga com Efeito Memória de Forma Cu-Zn-Al em fluido uterino simulado, com ênfase no efeito do pH. Os resultados indicaram que a liga Cu-Zn-Al sofre dealuminificação, onde o Alumínio é oxidado preferencialmente e o Cloreto se combina com íons Al^{3+} para formar cloreto de hidroxialumínio. Contudo, a tendência do Alumínio à ionização superficial é maior, permitindo a formação de uma camada protetora compacta de Al que inibe a redução catódica de oxigênio. Esta inibição resulta em uma taxa de corrosão menor para a liga Cu-Zn-Al quando comparada ao Cu puro. O Cobre é o elemento base da liga, cuja corrosão é controlada pela redução catódica de oxigênio (CHEN et al., 2005).

Prashantha et al. (2019) examinou o comportamento da corrosão da liga com Efeito Memória de Forma (EMF) ternária Cu-Al-Be em meios corrosivos, como a solução de Hank (simulando fluido corporal) e água doce, visando a aplicação em ambientes corrosivos. Embora a liga Cu-Al-Be apresente maior corrosão na solução de Hank, o estudo demonstrou que o revestimento de Titânio na superfície da liga é eficaz, uma vez que a resistência à corrosão do Cobre-Alumínio (Cu-Al) é melhorada significativamente em ambos os meios.

Zheng et al. (2006), avaliou a resistência à corrosão das ligas Ti-Nb-Sn com Efeito Memória de Forma em soluções corporais simuladas, como a solução salina fisiológica (NaCl) e a solução de Hank. A análise por XPS revelou que o filme passivo formado nas ligas é composto principalmente por dióxido de titânio (TiO_2), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e óxido de estanho (SnO_2). A presença do Nióbio (Nb) sob a forma de óxido passivo (Nb_2O_5) é um fator crítico para a ampla região passiva

observada, conferindo grande potencial para as ligas Ti-Nb-Sn em aplicação biomédicas (ZHENG et al., 2006).

Chun et al., 1994 investigou o comportamento anódico de ligas Cobre-Alumínio (Cu-Al) heterogêneas em solução de NaCl 3,5%. O Cobre puro (Cu) e as ligas Cu-Al de fase α única exibem a formação de um filme protetor de CuCl. Contudo, o Alumínio (Al) é o elemento dominante na passivação de ligas com teor elevado de Al (Cu-10wt%Al), onde a passivação ocorre devido à formação de Al(OH)₃. O Al(OH)₃ impede a transformação da camada espessa de CuCl, alterando fundamentalmente o mecanismo de corrosão e promovendo a passivação induzida pelo Alumínio (CHUN et al., 1994).

Alves et al. (2023) investigou o efeito da adição de Vanádio (V) no comportamento de corrosão da liga Cu₇₂Al₁₇Mn₁₁ com Efeito Memória de Forma. A liga base é Cobre-Alumínio-Manganês (Cu-Al-Mn). Os resultados indicam que o Vanádio contribui para a melhoria da resistência à corrosão da liga Cu-Al-Mn, o que está relacionado à alteração microestrutural. O Manganês (Mn) participa dessa modificação microestrutural, uma vez que o Vanádio se dissolve em solução sólida e forma pequenos precipitados cúbicos δ (V, Mn), indicando que o Mn pode se combinar com o V para alterar o mecanismo de corrosão do Cobre e Alumínio na liga (ALVES et al., 2023).

Han e Zhao (2003) estudaram o impacto da transformação martensítica β no comportamento de dealuminificação em uma liga de Cobre (Cu) com 9% de Alumínio (Al) e 2% de Manganês (Mn), em ambiente marinho. A corrosão por dealuminificação é a corrosão preferencial do Alumínio. O trabalho demonstra que a existência da fase β tem, na verdade, um efeito negativo na corrosão por dealuminificação em ligas Cu-Al-Mn, pois a corrosão ocorre preferencialmente na fase β . O Manganês (Mn) está presente como elemento de liga que, ao lado do Alumínio, tem sua perda acelerada em função da presença da fase β (HAN; ZHAO, 2003).

Obrado et al. (1998) investigaram as transições ordem-desordem em ligas com Efeito Memória de Forma (EMF) Cu-Al-Mn. Foi ressaltado que o Manganês (Mn), em combinação com o Cobre (Cu) e o Alumínio (Al), é um elemento importante que estabiliza a fase β cúbica de corpo centrado (CCC) contra a decomposição difusional. Essa estabilidade da fase β é fundamental para a transformação martensítica e para as propriedades de memória de forma (OBRADÓ et al., 1998). A estabilidade da fase é um pré-requisito para o desempenho da liga em serviço e, portanto, influencia indiretamente a resistência à corrosão.

Souza et al. (2022) investigaram o comportamento corrosivo e a composição superficial de ligas quaternárias de CuAlMn contendo adições de Gd e Sn em solução de NaCl 3,5%. A adição de estanho promoveu microestrutura mais homogênea e melhor resistência à corrosão, enquanto o gadolínio formou óxidos e hidróxidos (Gd_2O_3 e $Gd(OH)_3$) que enriqueceram a camada passiva após imersão. As análises por espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e ensaios eletroquímicos mostraram que a liga com Sn apresentou menor suscetibilidade à corrosão, sendo os resultados atribuídos à natureza estável e protetora do óxido de estanho (SnO_2) em comparação à camada de óxidos mistos da liga com gadolínio (SOUZA et al., 2022).

Liu, Wang e Ke (2014) estudaram o efeito das camadas de óxido nativo e dos produtos de corrosão sobre o comportamento de alumínio puro exposto a atmosferas rural e costeira. Por meio de técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), potencial de circuito aberto (OCP) e microscopia eletrônica (SEM), os autores verificaram que, em ambiente rural, a corrosão é controlada por difusão devido à presença de uma camada de óxido compacta e aderente. Já em atmosfera costeira, forma-se uma camada de produtos de corrosão porosa e pouco aderente, o que intensifica o processo de transferência de carga e o aparecimento de pites. Assim, a presença de íons cloreto mostrou-se o principal fator de degradação da camada protetora e de aumento da corrosão (LIU; WANG; KE, 2014).

O estudo de Moghaddam, Ketabchi e Bahrami (2013) avaliou o efeito do refinamento de grão obtido por tratamento termomecânico nas propriedades microestruturais, mecânicas e de corrosão das ligas Cu–Al–Mn e Cu–Al–Ni–Mn. Os autores concluíram que grãos mais finos favorecem a formação de filmes passivos mais estáveis, resultando em melhor desempenho eletroquímico, embora um refinamento excessivo possa reduzir a recuperação de forma devido à limitação de mobilidade das variantes martensíticas (MOGHADDAM; KETABCHI; BAHRAMI, 2013).

O refinamento de grão tem sido amplamente reconhecido por melhorar as propriedades mecânicas, como a resistência e a dureza dos metais, mas seu impacto na resistência à corrosão é complexo e dependente do sistema metal-ambiente, conforme revisado por Ralston e Birbilis (2010). A relação fundamental reside no balanço entre o aumento da densidade de contornos de grão, que pode funcionar como sítios eletroquimicamente ativos, e o potencial do material para formar uma camada passiva estável. Em ambientes salinos (NaCl), ligas que corroem predominantemente por um mecanismo de passivação — como o Alumínio puro — geralmente exibem melhoria na

resistência à corrosão com o refinamento de grão (diminuição da densidade de corrente e potencial de corrosão mais nobre), pois a maior área de contorno de grão pode facilitar a formação de um filme passivo mais compacto (RALSTON; BIRBILIS, 2010; CHUN; PYUN; KIM, 1994). Por outro lado, para o Cobre e suas ligas em NaCl onde a corrosão é controlada por um equilíbrio ativo-passivo mais frágil e pela dissolução de cloretos, o efeito é menos consistente, podendo haver uma diminuição inicial da resistência, seguida por um aumento somente após a formação de grãos ultrafinos, evidenciando que o refinamento pode, em certas condições, aumentar a suscetibilidade se o ambiente promover a corrosão ativa, transformando os contornos de grão em locais preferenciais de ataque (RALSTON; BIRBILIS, 2010).

CAPÍTULO III

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 Produção das ligas

A partir de elementos metálicos de elevada pureza, foram elaboradas quatro ligas com composições nominais conforme indicadas no Quadro 1, onde também apresenta-se a codificação que será utilizada neste trabalho. Cada composição foi pesada na quantidade de 25g. O processo de fusão foi conduzido em forno de fusão à arco elétrico, utilizando uma fonte DIGI Plus A7, sob atmosfera de argônio. As amostras foram refundidas 3 vezes, cada uma, tendo sua base virada em 180° entre as fusões, para garantir a melhor homogeneização dos elementos. A solidificação ocorreu no interior do próprio forno, em um molde de cobre refrigerado à água, como indicado na Figura 3.1.

Quadro 3. 1- Composição Química Nominal das Ligas (% em peso)

Liga	Código
Cu - Al12,5 - Mn5,0	0N0C
Cu - Al12,5 - Mn5,0 - Cr0,5	0N5C
Cu - Al12,5 - Mn5,0 - Nb 0,5	5N0C
Cu - Al12,5 - Mn5,0 - Cr0,5 - Nb0,5	5N5C

Figura 3. 1 – Molde refrigerado, em cobre.



Fonte: Autor, 2025

3.1 .2. Tratamento térmico de homogeneização

Os lingotes obtidos foram submetidos a tratamento térmico de homogeneização em forno tipo mufla, da marca JONG. O procedimento consistiu na manutenção das amostras, ainda em estado bruto de fusão, à temperatura de 850 °C por 12 horas, seguida de resfriamento lento no interior do próprio equipamento.

3.1 .3. Elaboração das amostras para caracterização microestrutural e mecânica e tratamento térmico de têmpera

As amostras destinadas às análises microestruturais e mecânicas foram preparadas por meio de corte por eletroerosão, utilizando-se a máquina modelo ELETROCUT AR 1200. Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamento térmico de têmpera, realizado a 850 °C, com manutenção da temperatura por aproximadamente 30 minutos, em atmosfera ambiente, tempo estimado para assegurar a homogeneização térmica e a estabilização de fases. Em seguida, realizou-se o resfriamento abrupto em água à temperatura ambiente. Esse tratamento térmico tem como principal objetivo a estabilização das fases estruturais reversíveis, condição fundamental para a manifestação do efeito memória de forma (FUNAKUBO, 1987).

Especificamente, para as análises de resistividade, foi extraída uma amostra, com dimensões de 6 mm de diâmetro por 9 mm de altura, por meio de usinagem por eletroerosão à fio.

3.1 .4. Microscopia Óptica (M.O.) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O preparo metalográfico que precedeu a M.O. incluiu lixamento mecânico sequencial com lixas d'água de granulometrias 180, 220, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 1500, seguido de polimento com pasta diamantada de granulometria 1 µm. A revelação dos contornos de grão foi realizada por ataque químico, com imersão das amostras durante 10 segundos em solução aquosa contendo 10% de cloreto férrico (FeCl₃), seguida de lavagem com álcool isopropílico e secagem com jato de ar quente. Então, as amostras foram analisadas em um microscópio óptico Axiotech 30, da Carl Zeiss. Para determinação do tamanho médio de grão utilizou-se do conceito do intercepto de Heyn,

que baseia-se baseia-se na contagem do número de interseções entre uma linha (ou uma série de linhas) traçada(s) sobre uma micrografia e os contornos de grão (UNDERWOOD, 1969).

Para o MEV foram utilizadas as técnicas de Elétrons Secundários e Elétrons Retroespalhados, para que fosse possível a melhor visualização da morfologia das ligas.

3.1 .5. Difração de Raios-X

A identificação das fases presentes foi efetuada por difração de raios X, utilizando o difratômetro BRUKER D8 Advance. As amostras submetidas a esta caracterização foram as mesmas utilizadas na microscopia óptica. Foi empregada radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), com faixa de varredura angular de $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$, passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de dados de 3s. A partir dos difratogramas obtidos, realizou-se o refinamento de perfil por meio do software MAUD, visando à quantificação das fases cristalinas predominantes.

Os mesmos parâmetros foram utilizados para análise das amostras após o ensaio de resistência à corrosão.

3.1 .6. Espectroscopia por Dispersão De Energia (EDS)

A composição química final das ligas foi determinada por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), acoplada à microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo LEO 1430. Utilizaram-se para esta análise as mesmas amostras da microscopia óptica.

3.1 .7. Microdureza

Os ensaios de microdureza foram conduzidos em um microdurômetro SHIMADZU HMV, com aplicação de cargas de 0,4903 N, 0,9807 N, 4,903 N e 9,807 N. Para cada condição de carregamento, foram realizadas cinco indentações, com tempo de aplicação de carga de 10 segundos.

3.1 .8. Resistência à corrosão

Para a avaliação da resistência à corrosão, as amostras foram imersas por aproximadamente 1 hora em solução aquosa de NaCl a 3,5% em massa, com pH 6,5, à temperatura ambiente. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula convencional de três eletrodos, composta por eletrodo de referência (Ag/AgCl), eletrodo de trabalho (amostra ensaiada) e contraeletrodo (placa de platina). Foi utilizado um potenciostato/galvanostato ORIGALYS OrigaFlex (OGF+01A), controlado pelo software OrigaSoft 1.3 OrigaMaster, responsável pela aquisição dos dados. Foram aplicadas técnicas de polarização potenciodinâmica (PP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), conforme as diretrizes da norma ASTM G59-97.

3.1 .9. Cálculo da razão eletronegatividade por átomo (e/a)

Para cálculo do parâmetro e/a, foi utilizado a relação de Hume-Rothery (1934), que estabelece que:

$$\left(\frac{e}{a}\right) = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \chi_i \quad \text{Eq.1}$$

Onde:

- x_i = fração atômica do elemento i ;
- χ_i = eletronegatividade do elemento i .

3.1 .10 Cálculo da Resistividade Elétrica

Para determinação do valor da resistividade para as quatro ligas em estudo foi utilizada a seguinte relação:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} \quad \text{Eq.2}$$

Onde:

- ρ = resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{m}$);
- R = resistência medida (Ω);
- A = área da seção transversal do corpo (m^2);
- L = comprimento entre os pontos de medição (m).

Para este trabalho, a amostra possuía 9 mm de comprimento, e 6 mm de diâmetro.

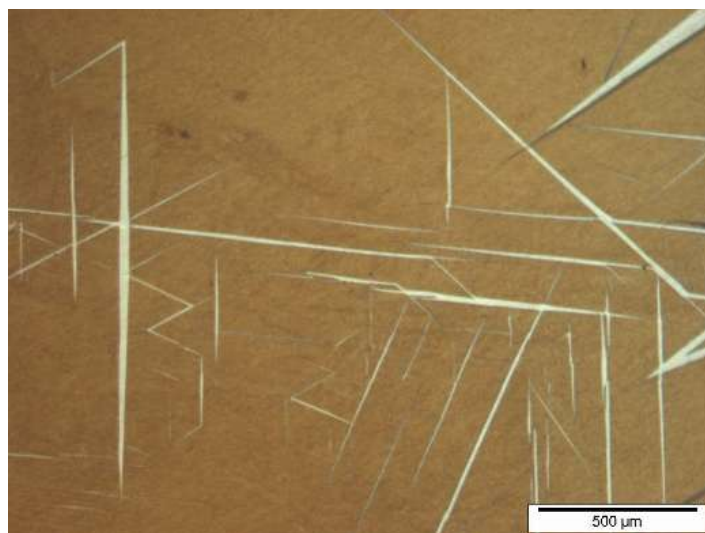
CAPÍTULO IV

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

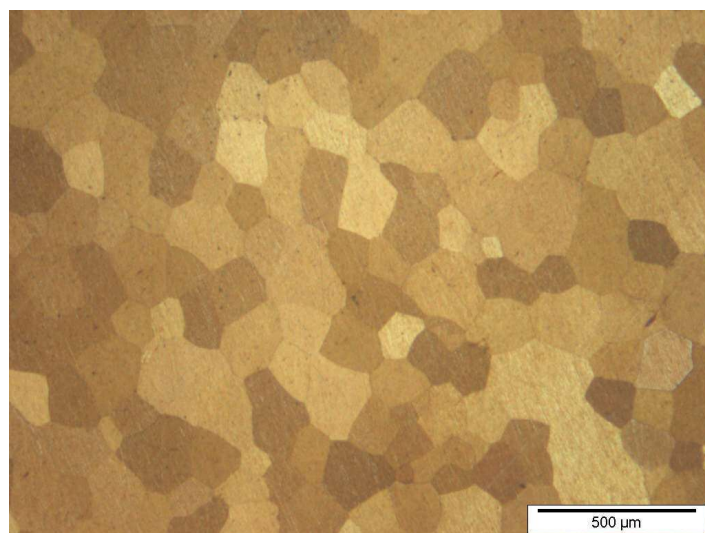
4.1.1. Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.1 e 4.2 são apresentadas as fotomicroscopias das amostras, obtidas por meio de Microscopia Óptica e MEV. Analisado as imagens, percebe-se um forte refino da estrutura granular pela adição dos inoculantes Cr e Nb. A liga sem refinador apresenta morfologia típica das fases austenita e martensita 18R (SAUD et al., 2013), em grãos de grande tamanho. Pelo método do intercepto de Heyn, que é uma técnica metalográfica usada para determinar o tamanho médio de grão de materiais policristalinos, especialmente metais, a partir de imagens microscópicas de sua microestrutura, foi possível estimar o tamanho médio dos grãos das ligas com a presença de refinadores. A liga com adição de Cr apresentou uma granulometria média de 133, 77 μm , enquanto a liga com adição de Nb de 144, 56 μm . Quando combinados, os refinadores de grão mantiveram a tendência de redução do tamanho de grão, porém apresentaram morfologia condizente com a presença das duas fases anteriormente citadas. A Figura 4.2 demonstra tendência de estabilização da fase martensítica nas ligas, o que é condizente com a literatura.

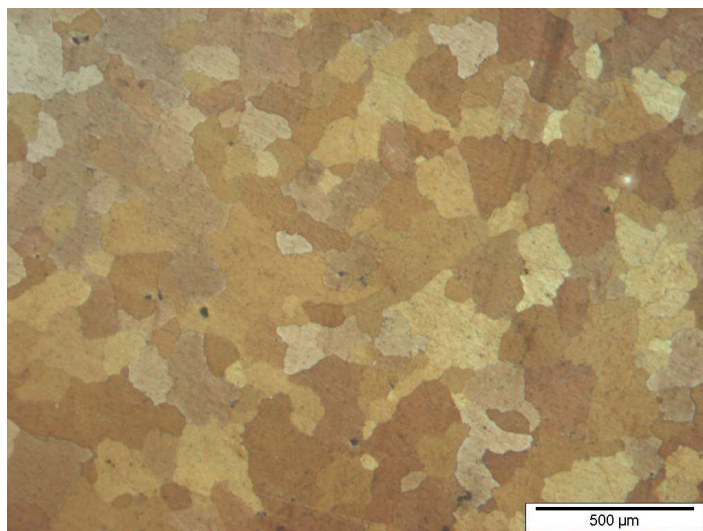
Figura 4. 1 – Microscopia Óptica das ligas.



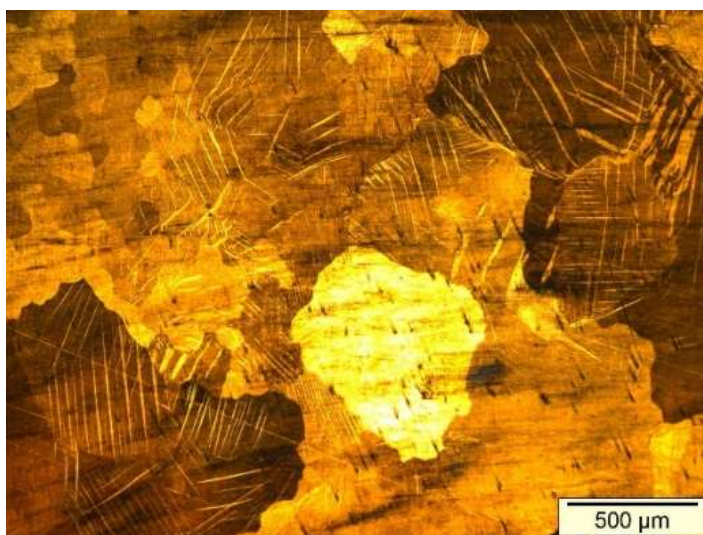
a) 0N0C



b) 0N5C

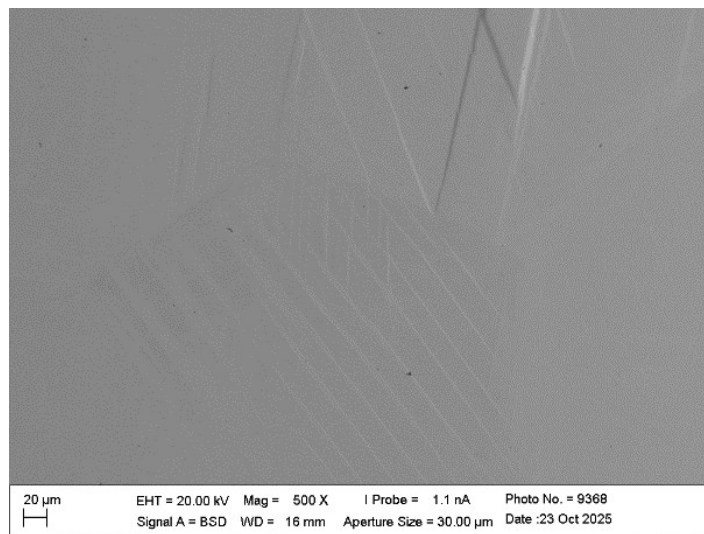


c) 5N0C

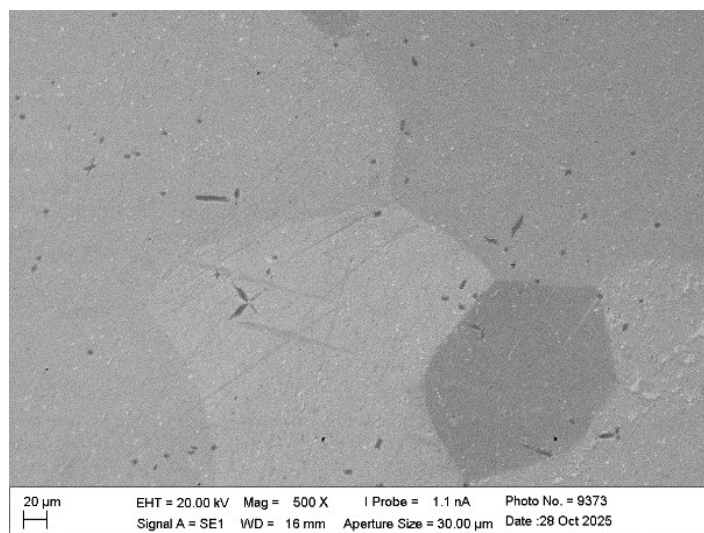


d) 5N5C

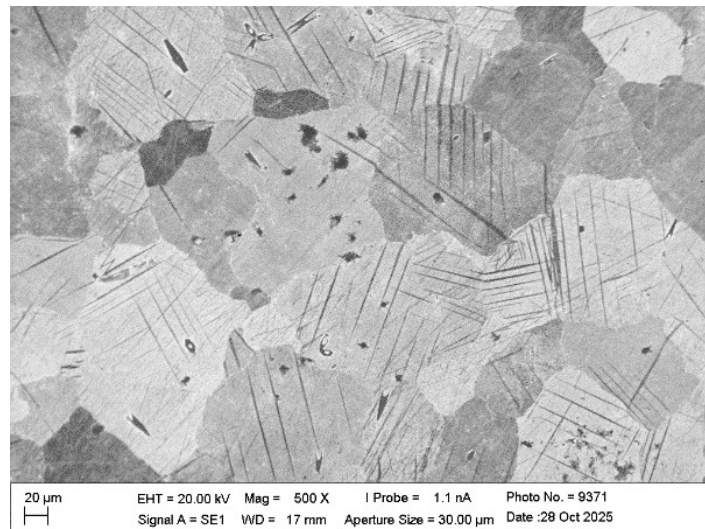
Figura 4. 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura.



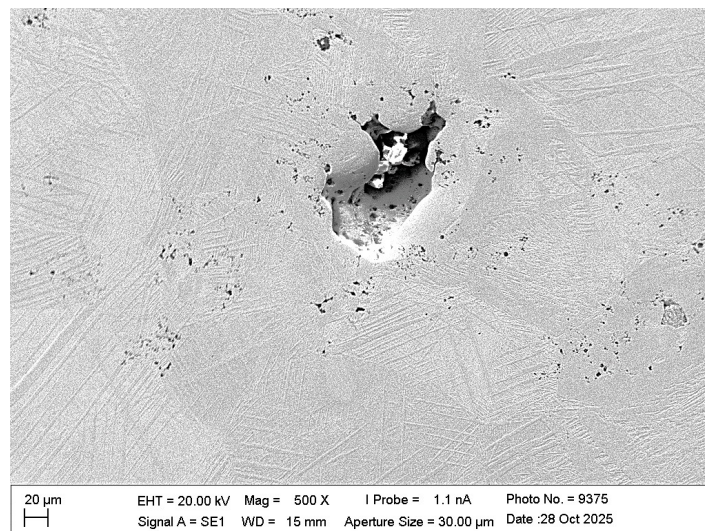
a) 0N0C



b) 0N5C



c) 5N0C



d) 5N5C

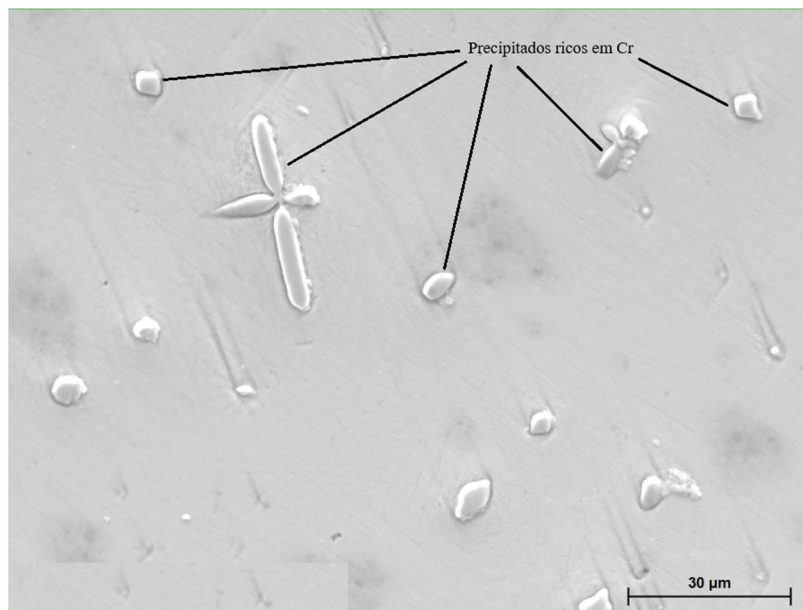
A redução do tamanho médio dos grãos nas ligas com adição de Cr vai de encontro ao estabelecido por Miki et al. (1989), Sutou et al (1999) e Mallik e Sampath (2008), onde estes dois últimos trabalhos atribuíram o refinamento à baixa solubilidade do cromo na matriz, dando origem a finos precipitados ricos no elemento refinador.

O efeito da adição de Nb também vai de encontro à literatura, em especial ao trabalho publicado por Kermanshahi (2023), que atribuiu esta tendência de redução de tamanho médio de grão ao surgimento de precipitados de $AlNb_3$.

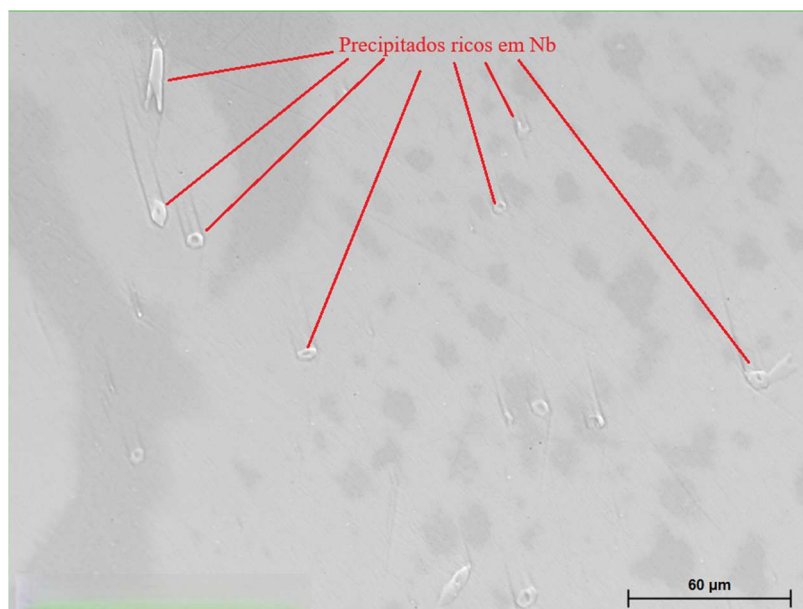
Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível observar e analisar a formação de precipitados nas ligas com adição dos inoculantes Cr e Nb, conforme visto nas Figuras 4.3 a), b) e c). É perceptível a formação de precipitados de

Al-Cr e Al-Nb, tanto para o caso onde os elementos foram adicionados isoladamente, quanto quando foram adicionados em conjunto. A composição desses precipitados foi comprovada por meio de EDS.

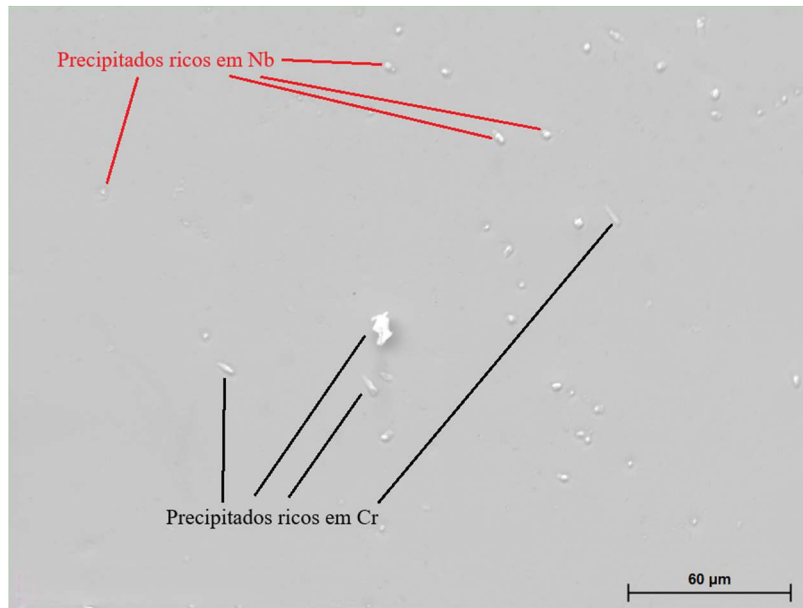
Figura 4.3 - MEV das ligas (Aumento de 1000X)



a) 0N5C



b) 5N0C



c) 5N5C

4.1.2. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

As amostras foram submetidas à análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 4.1.

Quadro 4. 1 - Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

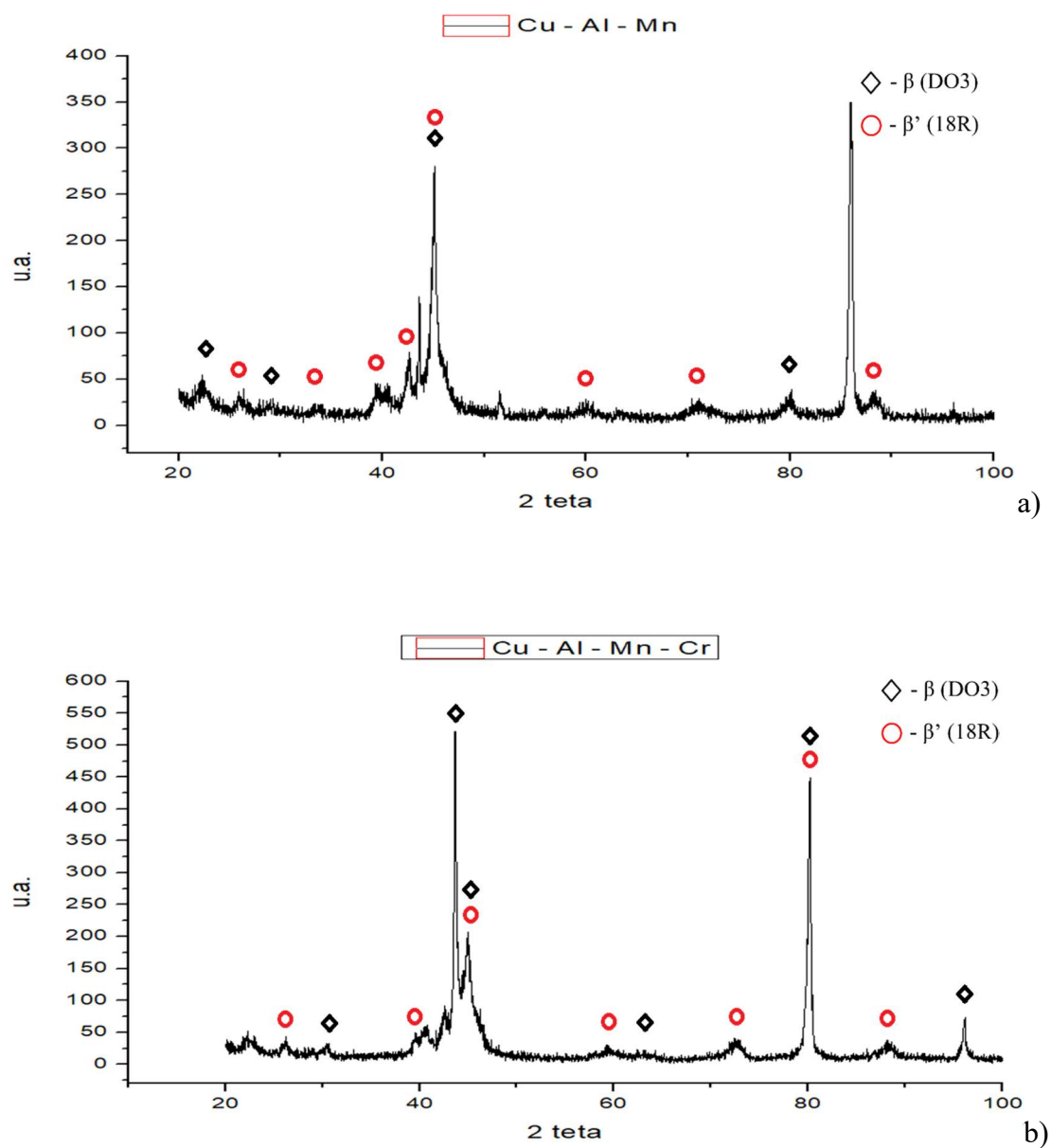
Composição Química Nominal das Ligas (% em peso)	Resultado - EDS				
	Cu	Al	Mn	Cr	Nb
Cu - Al12,5% - Mn5,0%	83,88	11,40	4,72	-	-
Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5%	82,72	11,75	4,63	0,90	-
Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Nb 0,5%	83,30	11,41	4,82	-	0,45
Cu - Al12,5% - Mn5,0% - Cr0,5% - Nb0,5%	82,05	11,93	5,14	0,54	0,34

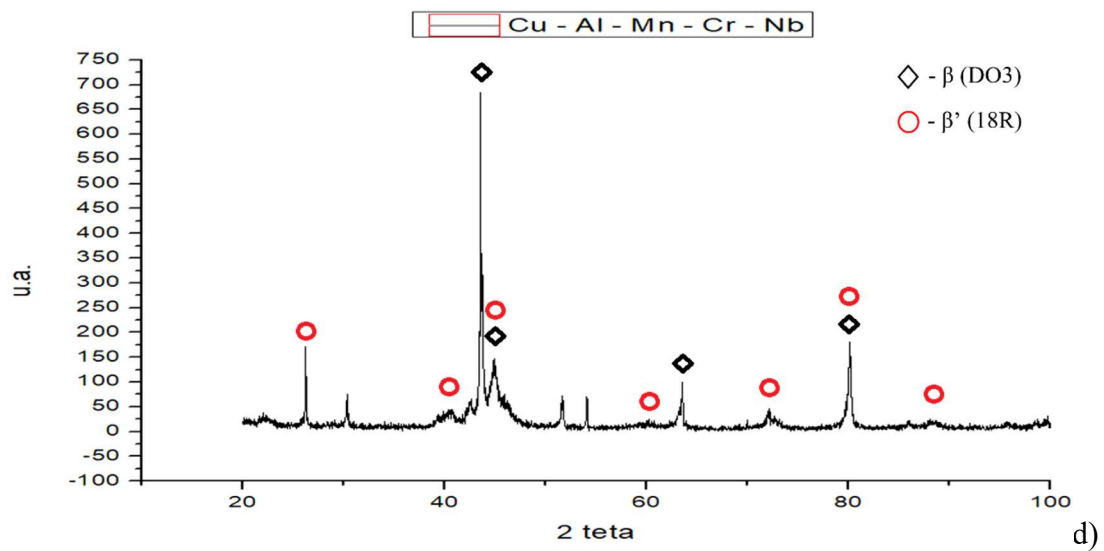
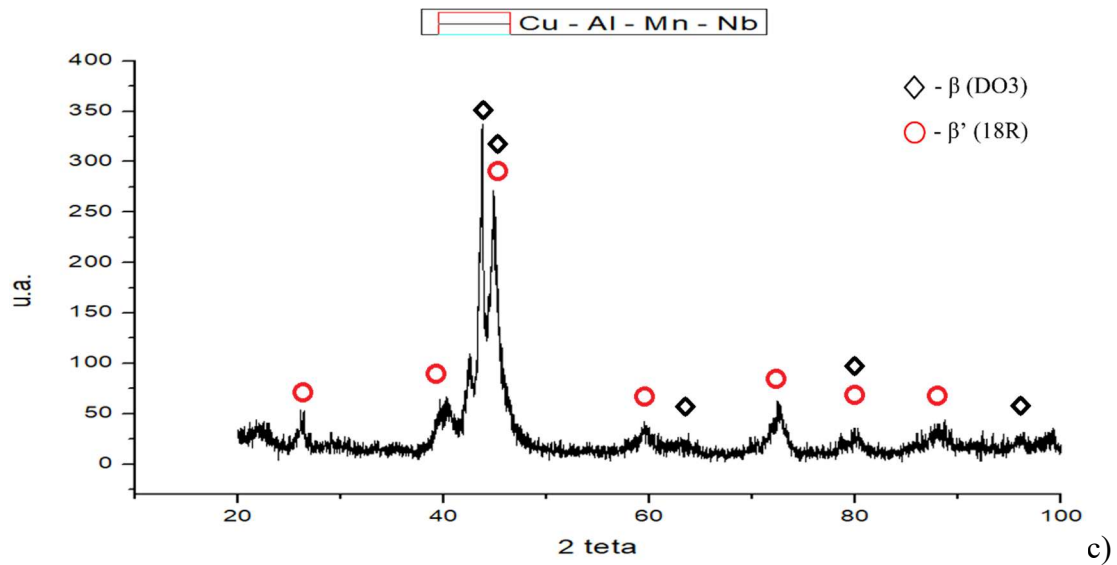
Percebe-se uma perda composicional nas ligas trabalhadas, muito provavelmente devido as perdas inerentes aos processos de fundição no forno a arco, onde as temperaturas de trabalho são bastante elevadas, e a formas de precipitados finos de Cr e Nb com o Al.

4.1.3. Difração de Raios – X

As ligas foram analisadas por Difração de Raios X (DRX) com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes. A Figura 4.4 apresenta os difratogramas obtidos para as quatro ligas investigadas.

Figura 4. 4 - DR-X das ligas.





A partir dos dados coletados foi feito o refinamento de perfil por meio do software Maud, visando à quantificação das fases cristalinas predominantes, obtendo-se o resultado constante no Quadro 4.2.

Quadro 4. 2 - Resultado do refinamento via software Maud

Liga	Austenita β (DO3)	Martensita β' (18R)
0N0C	39,29%	60,71%
0N5C	22,0%	78,0%

5N0C	14,64%	85,36%
5N5C	26,82%	73,18%

Percebe-se a predominância de duas fases. Para todas as ligas, tem-se um maior valor da fase Martensita, com designação estrutural 18R, corresponde a uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial Pmm2 (ICSD – 150574). A segunda é uma estrutura cúbica, com grupo espacial Fm-3m (ICSD - 150573), relacionada à fase de austenita β , com designação estrutural DO₃. Ainda que a espectroscopia por dispersão de energia tenha evidenciado pouca variação na composição da matriz Cu-Al-Mn, percebe-se aqui que a adição dos inoculantes influenciou o quantitativo de cada uma das fases presentes.

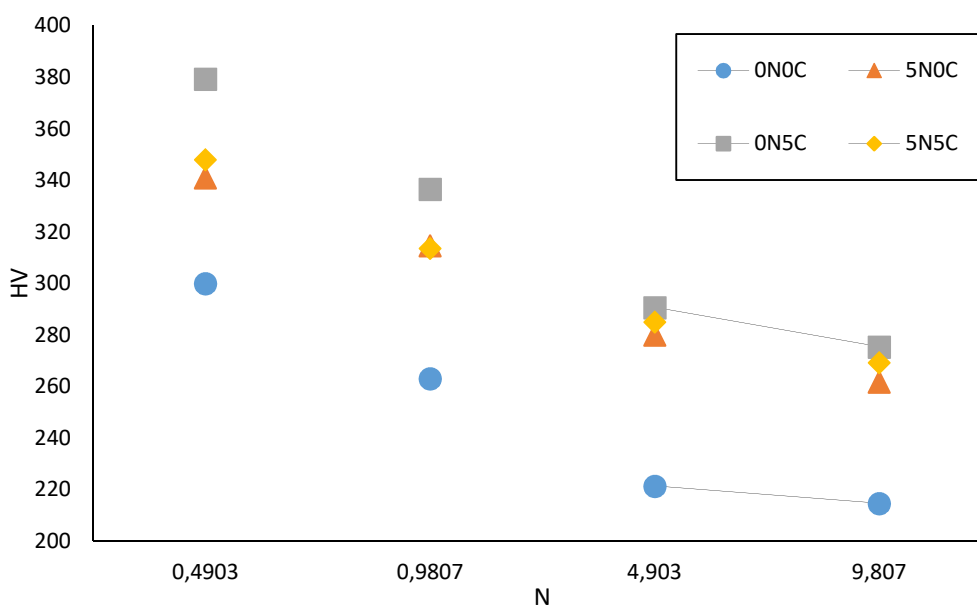
Conforme CANDIDO et al. (2012), a adição de cromo desloca as temperaturas de transformações de fase para cima, o que pode justificar a maior presença de martensita em temperatura ambiente para as ligas analisadas. A presença do Cr também pode estar relacionada a estabilização parcial da fase martensítica, conforme Mallik e Sampath, (2009).

Segundo proposto por Lelatko e Morawiec (2003), tanto o Cr quanto o Nb contribuem para a geração de tensões residuais e campos de tensão na interface partícula-matriz, influenciando diretamente a morfologia martensítica.

4.1.4. Microdureza

Na Figura 4.5 está representado o gráfico obtido através dos ensaios de microdureza realizados nas amostras.

Figura 4. 5 – Microdureza das ligas.

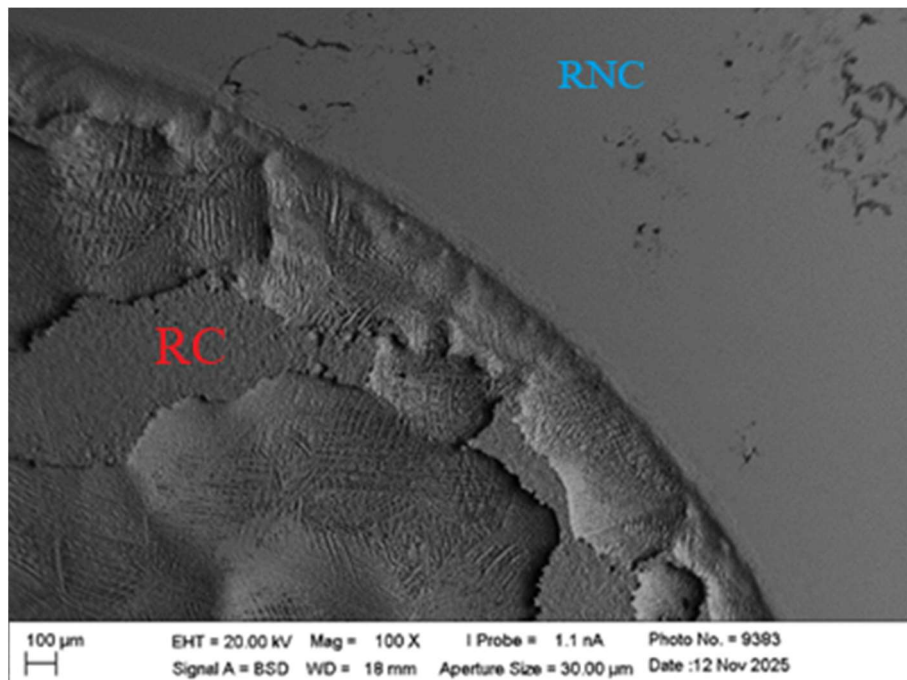


O resultado apresentado corrobora com aquilo já observado por Candido et al. (2012), Gholami-Kermanshahi et al. (2023), Mallik e Sampath (2009) e Kumar et al. (2015), que apresentaram a influência da adição dos elementos Nb e Cr no aumento da dureza das ligas. A maior dureza na liga com adição do inoculante cromo pode ser explicada pelo tamanho médio do grão obtido, sendo este o menor dentre os estudados, e por sua baixa solubilidade na matriz cúbica centrada no corpo (fase β), o que favorece a formação de precipitados finos ricos em Cu–Cr–Al e altera localmente a composição da fase matriz (MALLIK E SAMPATH, 2009). Esta explicação é corroborada pela microscopia e DR-X realizados neste trabalho.

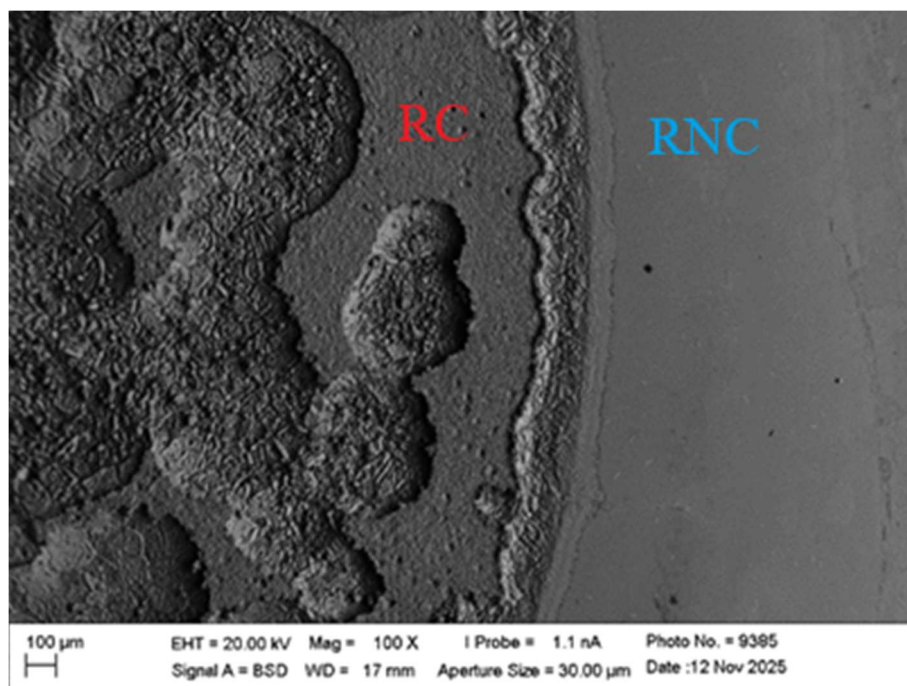
4.1 .5 Corrosão

As quatro ligas avaliadas foram submetidas aos ensaios de corrosão e, posteriormente, caracterizadas com o objetivo de compreender a influência das variações composicionais sobre o comportamento à corrosão. A Figura 4.6 apresenta as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cada uma das amostras analisadas. Complementarmente, realizou-se a análise composicional nas regiões afetadas pela corrosão, a fim de elucidar a interação do meio corrosivo com os elementos constituintes das ligas. Os resultados correspondentes encontram-se sintetizados no Quadro 4.3.

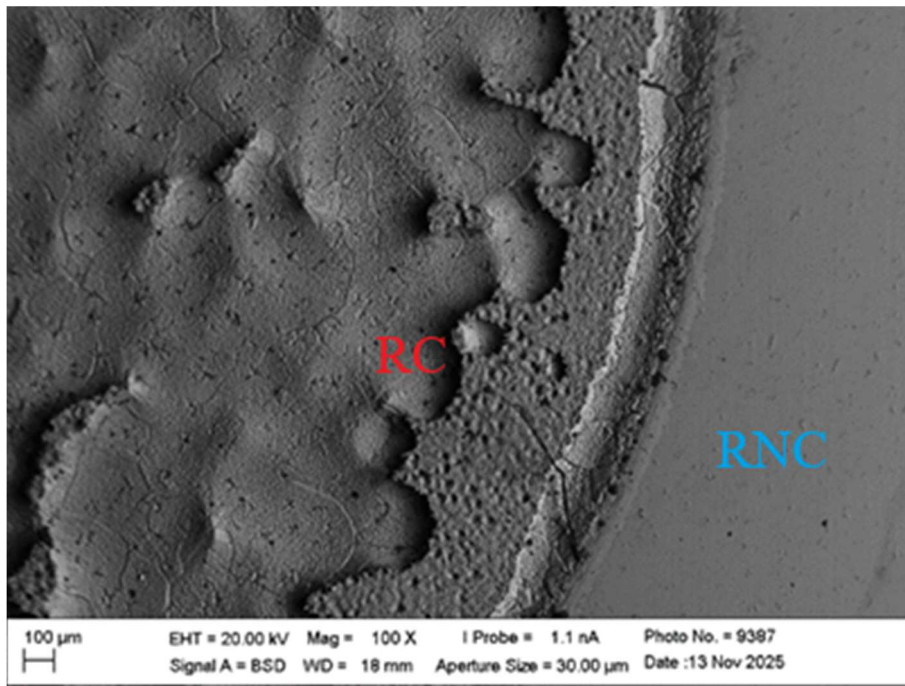
Figura 4. 6 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras: RC (Região Corroída) e RNC (Região Não-Corroída).



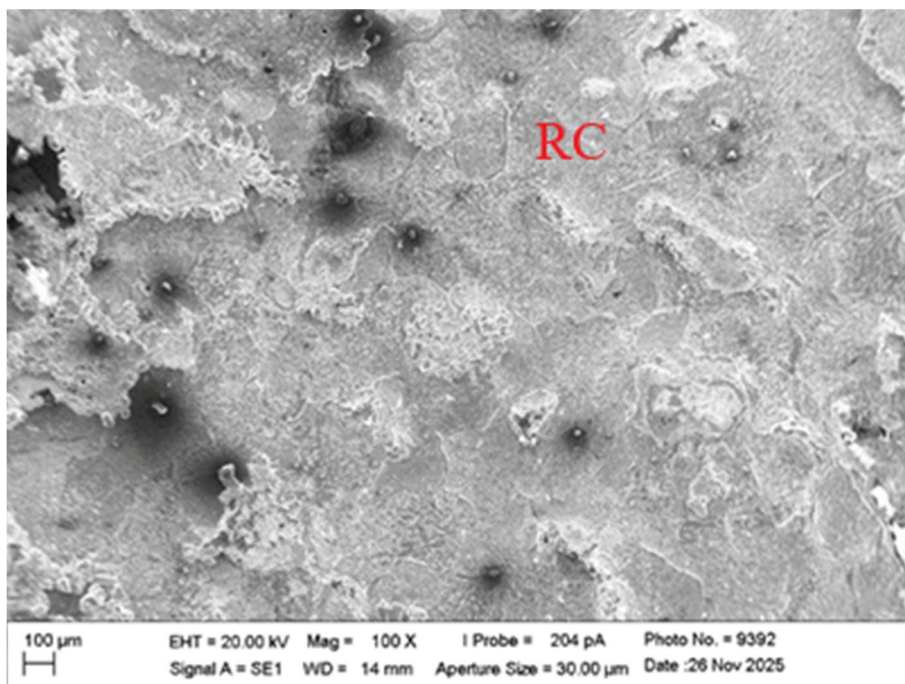
a) 0N0C



b) 0N5C



c) 5N0C



d) 5N5C

Quadro 3. 3 - Comparativo: EDS Região Não-Corroída X EDS Região Corroída

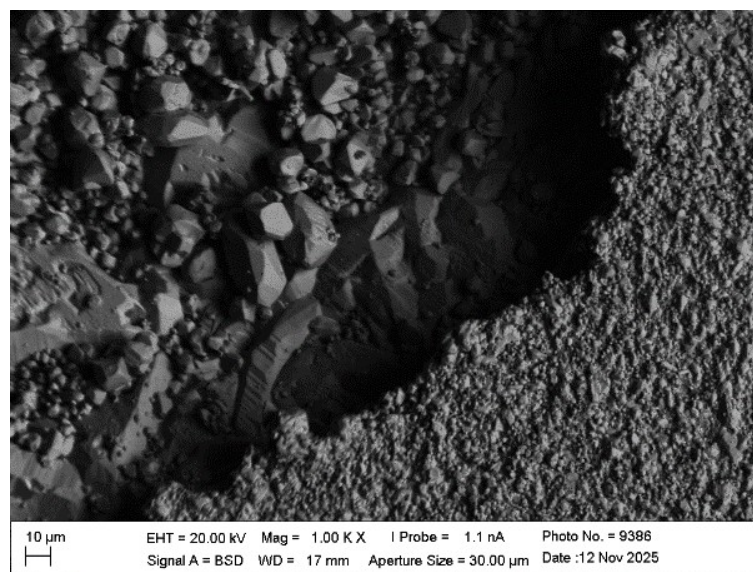
Liga	EDS – Região não Corroída					EDS – Região Corroída				
	Cu	Al	Mn	Cr	Nb	Cu	Al	Mn	Cr	Nb
0N0C	83,88	11,40	4,72	-	-	99,42	0,35	0,23	-	-
0N5C	82,72	11,75	4,63	0,90	-	98,02	0,76	0,19	1,02	-
5N0C	83,30	11,41	4,82	-	0,45	98,84	0,65	0,02	-	0,48
5N5C	82,05	11,93	5,14	0,54	0,34	98,16	1,47	0,16	0,1	0,1

Do Quadro 4.3 observa-se que os elementos Al e, principalmente, o Mn, foram os mais afetados pelo efeito corrosivo, sugerindo que a o processo ocorreu seletivamente. De acordo com Han e Zhao (2003), o Manganês (Mn) está presente como elemento de liga que, ao lado do Alumínio, tem sua perda acelerada em função da presença da fase β . Ao contrário, percebe-se que os elementos inoculantes, tais quais Cr e Nb, mantiveram-se presentes na liga após o ciclo de análise. Rendón et al. (2011) propõe que em soluções de cloreto (NaCl) o Alumínio, embora naturalmente resistente devido à formação de uma camada passiva, é altamente vulnerável ao ataque dos íons Cl^- que rompem essa camada protetora e iniciam a corrosão por pites. Ding et al. (2019), em seu estudo sobre ligas NAB (Níquel – Alumínio – Bronze), em solução de NaCl a 3,5%, aponta que o mecanismo de proteção se deve à dissolução seletiva do Cobre e do Alumínio da matriz da liga. Inicialmente, Cu sofre oxidação, formando uma camada primária de óxidos de Cu e cloretos. Contudo, o elemento chave para a passivação de longo prazo é o Alumínio, que se oxida e forma uma película densa e estável de óxidos de Alumínio na superfície da liga. Esta camada de óxido de Al atua como uma barreira primária, inibindo a dissolução posterior do Cu e, conseqüentemente, a corrosão (DING et al., 2019). O Cromo possui alta tendência a formar óxidos de passivação, como o Cr_2O_3 . Embora o filme principal seja de Al_2O_3 , a presença de óxido de Cr incorporado ao filme passivo ou adjacente a ele pode aumentar a densidade, a aderência e a inércia química da camada protetora (como visto em aços inoxidáveis). A camada mista $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ é mais eficaz em bloquear a penetração de íons cloreto (Cl^-) e retardar a reação catódica de redução de oxigênio, sendo, portanto, mais resistente ao rompimento em ambientes marinhos agressivos (PARAMESWARAN; SIVASAKTHIVEL, 2019).

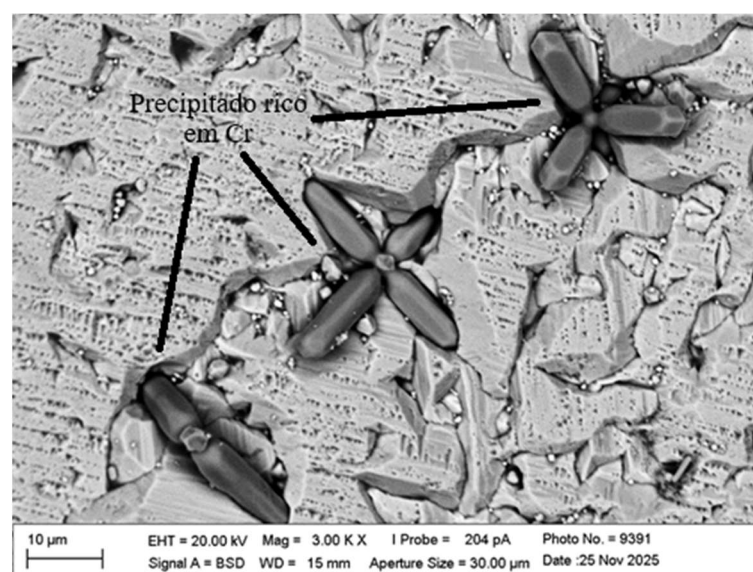
Ainda, Silva (2000) conclui que o Cr se apresenta passivado em um amplo intervalo de potencial, mesmo em soluções fortemente ácidas e contendo cloreto.

Com o objetivo de confirmar a presença dos elementos Nb e Cr na região corroída, realizou-se uma análise por EDS em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), permitindo verificar sua distribuição espacial. Conforme ilustrado na Figura 4.7, os precipitados contendo Cr e Nb permanecem detectáveis na camada afetada pela corrosão, evidenciando que, mesmo após o ataque corrosivo, a camada passiva formada mantém sua estabilidade.

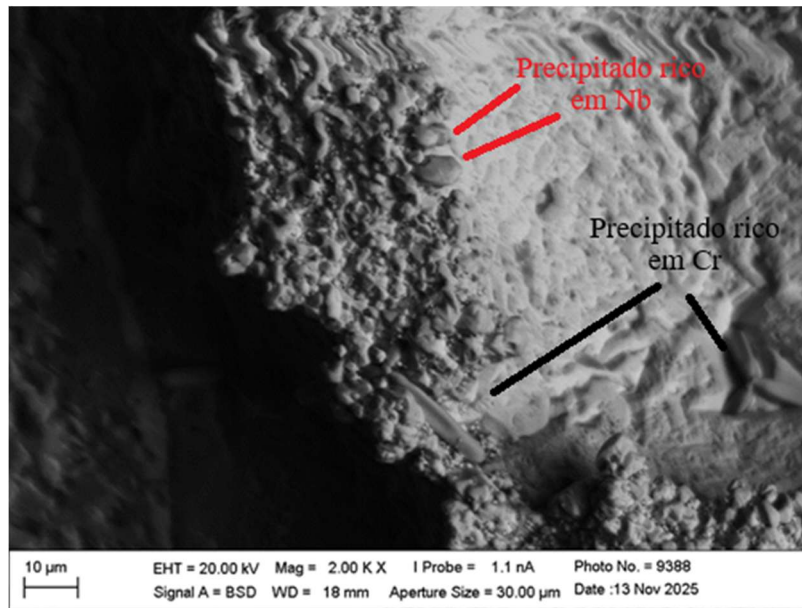
Figura 4. 7 - Precipitados das regiões corroídas.



a) 5N0C



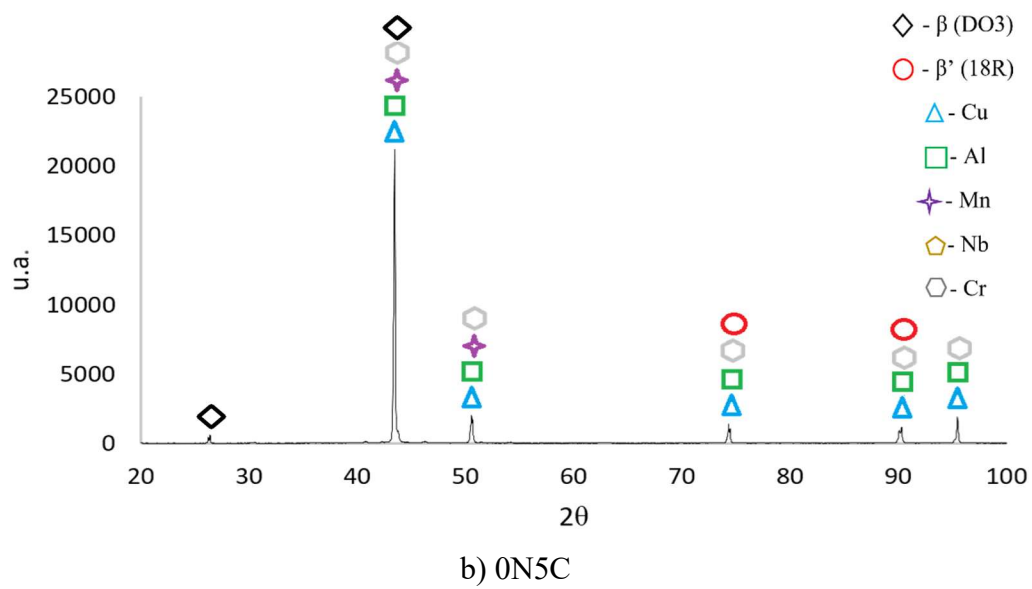
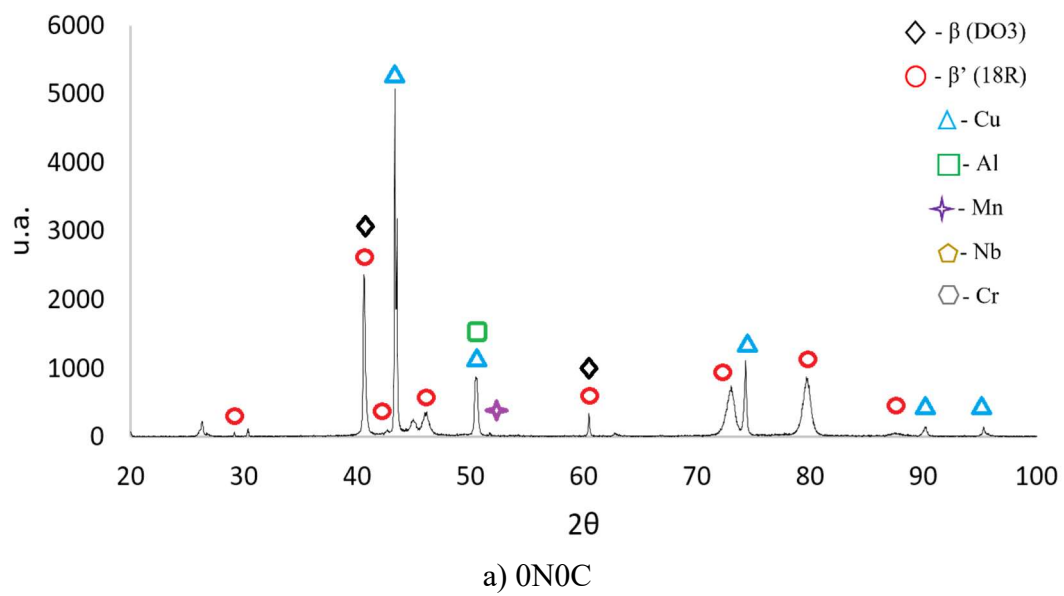
b) 0N5C

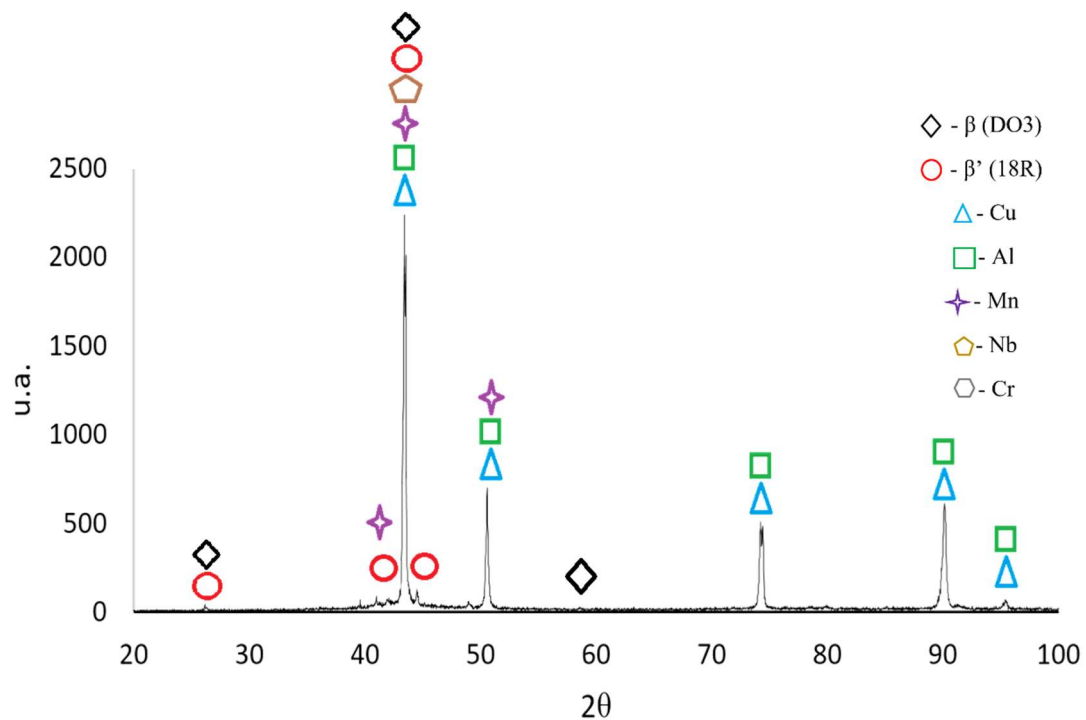


c) 5N5C

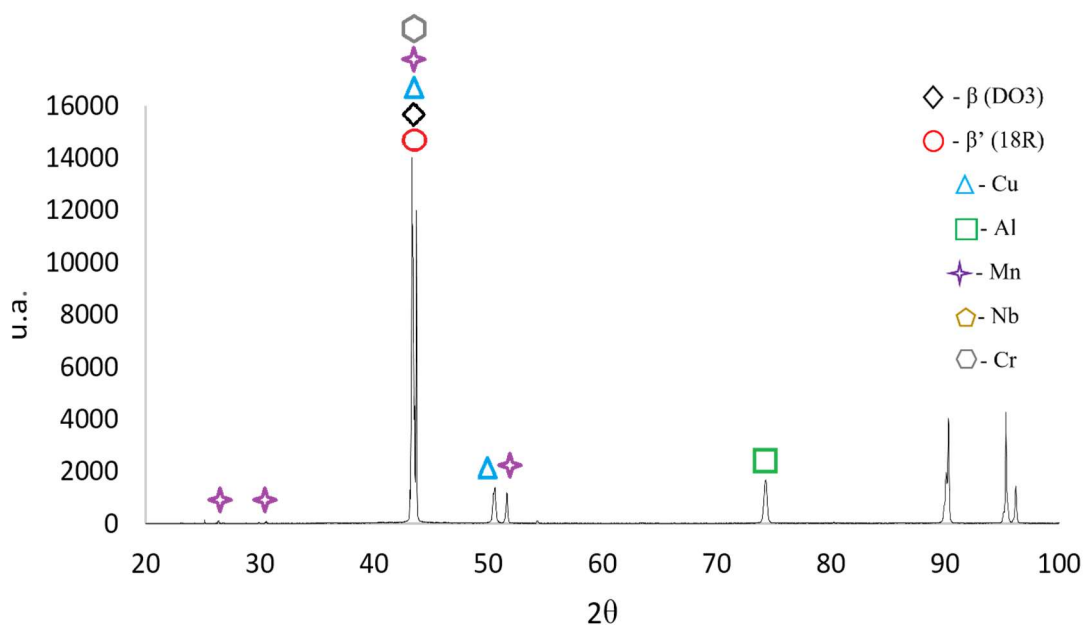
As amostras submetidas ao ensaio de corrosão foram igualmente analisadas por difração de raios X (DRX), com o objetivo de identificar possíveis alterações nas proporções de fases presentes na região degradada. Os difratogramas correspondentes são apresentados na Figura 4.8. Observam-se picos característicos e de elevada intensidade associados ao Cobre, Alumínio e Cromo em suas formas puras (ICSD 9008468, ICSD 9008459 e ICSD 9008475, respectivamente), o que reforça e complementa as evidências obtidas nas análises microscópicas e composicionais previamente discutidas.

Figura 4. 8 - DR-X das ligas, após ensaio de corrosão.





c) 5N0C

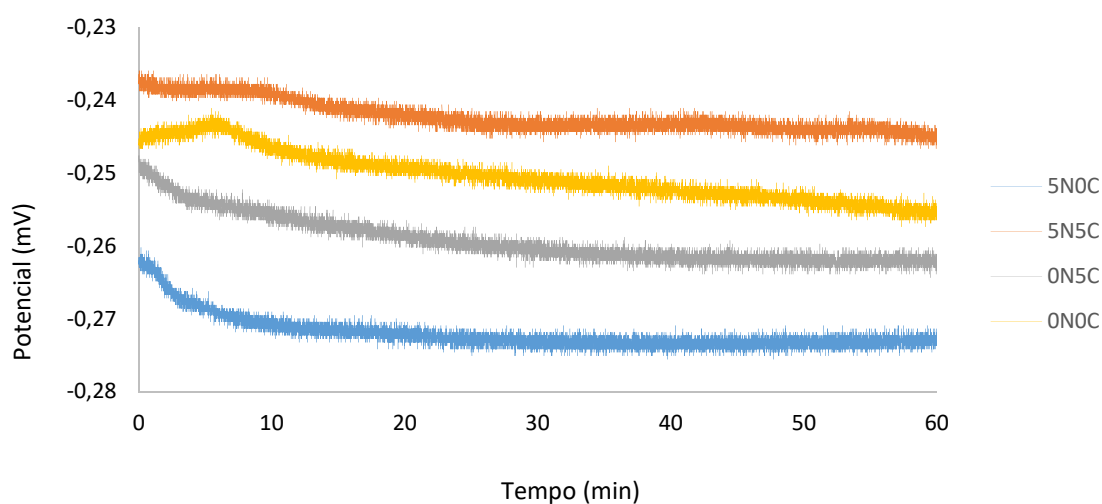


d) 5N5C

Na Figura 4.9 são apresentadas as curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP) das ligas analisadas. Verifica-se que os valores mais negativos foram obtidos para as ligas contendo 0,5% de Nb (-0,275 mV) e 0,5% de Cr (-0,264 mV), separadamente, indicando maior suscetibilidade à corrosão. Entretanto, a adição simultânea dos elementos refinadores de grão Nb e Cr à liga base resultou em uma modificação no comportamento

eletroquímico, com aumento da resistência à corrosão e um OCP de $-0,247$ mV. Dessa forma, conclui-se que a presença conjunta de Nb e Cr contribui para a melhoria da estabilidade eletroquímica da liga Cu-Al-Mn. Uma explicação para isso pode residir na formação de um filme passivo enriquecido com os elementos inoculantes, na interface eletrodo-eletrólito, o que aumentou a resistência à corrosão. (ALVES, 2023). Hamdy et al. (2007), em seu estudo sobre aços inoxidáveis austeníticos, estabeleceu que o nióbio exerce efeito marcante na corrosão em meio de NaCl 3,5%, aumentando significativamente a resistência à formação de pites pela geração de filmes protetores ricos em Nb_2O_5 . O Cr, por sua vez, é reconhecido como elemento chave na passivação devido à formação de Cr_2O_3 , e estudos atômicos do sistema Nb-Cr mostram que o Cr reduz o parâmetro de rede e favorece estados de ligação associados ao estiramento atômico (bond stretching), contribuindo para estabilidade estrutural sob oxidação, o que é coerente com a literatura sobre aumento de resistência à corrosão em ligas contendo Cr (SAMIN ET AL., 2024). Assim, Nb reforça a película passiva por enriquecimento local, enquanto Cr é essencial para a formação da camada contínua de óxido estável.

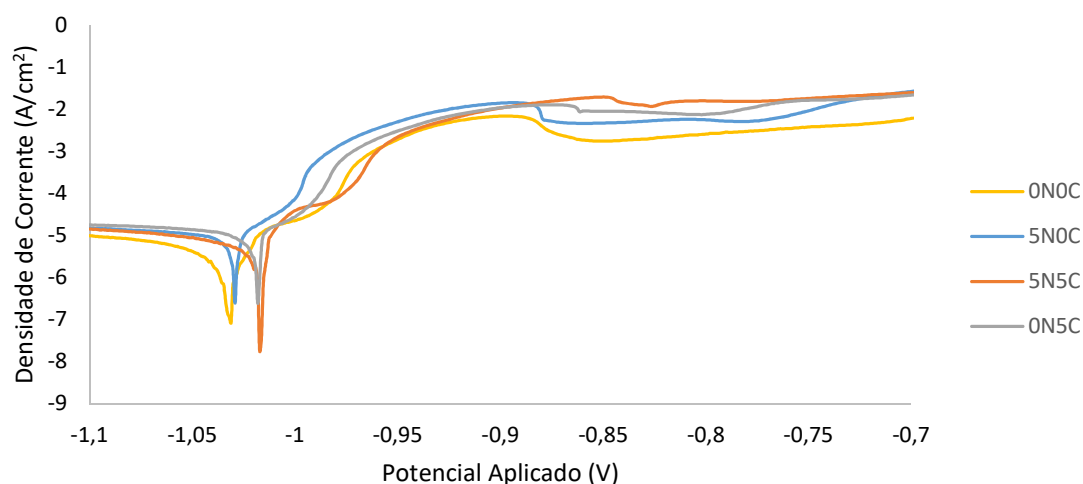
Figura 4. 9 - Curvas de Potencial de Circuito Aberto (OCP)



A Figura 4.10 apresenta as curvas de polarização eletroquímica obtidas para as ligas em estudo. Observa-se que tanto a liga sem adição de inoculante quanto aquela contendo a adição simultânea de Nb e Cr exibem um comportamento de passivação superior ao das ligas em que esses elementos foram adicionados individualmente. Esse desempenho está relacionado à formação de uma película protetora mais estável e resistente ao ataque corrosivo, cuja ruptura ocorre apenas com o aumento significativo da

densidade de corrente. Nota-se, ainda, que a liga 5N5C apresenta a maior redução na densidade de corrente de corrosão, evidenciando sua superior capacidade de passivação entre todas as composições avaliadas.

Figura 4. 10 - Curvas de polarização eletroquímica



A partir das curvas apresentadas na Figura 4.10 e por meio do tratamento dos dados no software OriqMaster, foram determinados os parâmetros eletroquímicos de corrosão dos materiais em estudo, conforme apresentado no Quadro 4.4. Observa-se que a adição simultânea de Nb e Cr proporciona melhorias significativas no comportamento eletroquímico da liga base Cu-Al-Mn. Entre as composições analisadas, a liga sem refinador apresentou a menor tendência à corrosão, evidenciada por sua maior resistência à polarização (R_p) e menor taxa de corrosão. Em contrapartida, as ligas com adição isolada de Nb ou Cr exibiram os piores desempenhos, corroborando os resultados previamente discutidos. Quando os elementos Nb e Cr são adicionados de forma conjunta, observa-se uma sinergia que resulta na melhoria de todas as propriedades eletroquímicas avaliadas. Apesar de as ligas contendo inoculantes apresentarem menor tamanho médio de grão e, conseqüentemente, maior área de contornos de grão, essa microestrutura refinada não se traduziu em um melhor desempenho frente à corrosão.

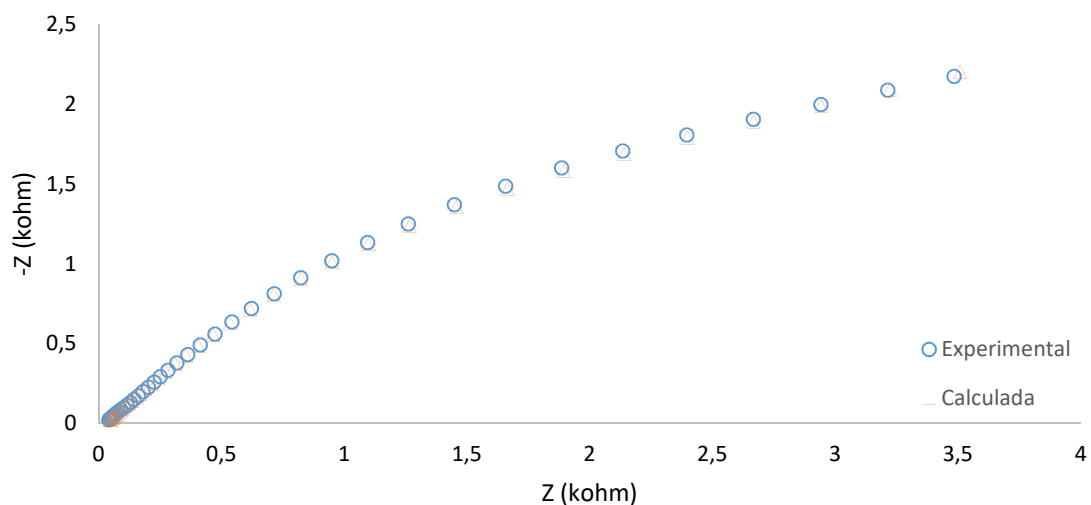
Tal comportamento pode ser explicado à luz do estudo de Ralston e Birbilis (2010), segundo o qual, em ligas de cobre cuja corrosão é regida por um equilíbrio ativo-passivo pouco estável e pela dissolução de cloretos, o efeito do refinamento de grão é menos previsível. Nessas condições, pode ocorrer uma redução inicial na resistência à corrosão, seguida de um aumento apenas quando se atingem grãos ultrafinos. Assim, o

refinamento excessivo pode, em determinados ambientes, aumentar a suscetibilidade à corrosão, ao transformar os contornos de grão em regiões preferenciais de ataque (RALSTON; BIRBILIS, 2010).

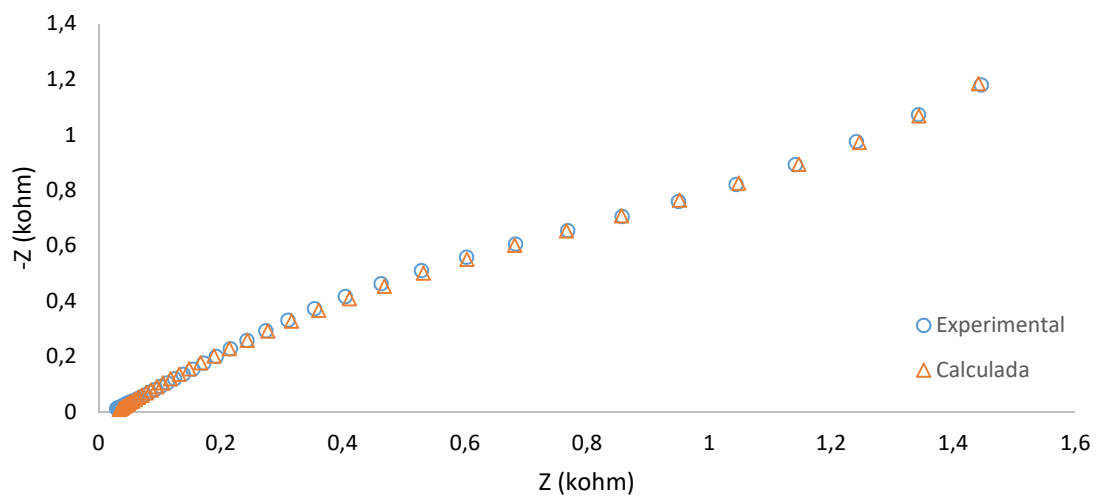
Ligas	Rp (kohm.cm ²)	I (mA/cm ²)	E ₀ (mV)	Taxa de corrosão (µm/Y)
0N0C	3,27	0,0054	-1032,5	62,747
5N0C	1,08	0,0124	-1029,7	145,32
0N5C	1,06	0,0134	-1019,8	157,11
5N5C	1,81	0,0050	-1018,5	93,408

As Figuras 4.11 apresentam as curvas de impedância eletroquímica (EIS) das quatro ligas em estudo. Foi observada uma boa concordância entre os dados experimentais e os ajustes numéricos obtidos, confirmando a adequação do modelo utilizado. Para o ajuste dos espectros experimentais foram utilizados os circuitos equivalentes apresentados na Figura 4.12.

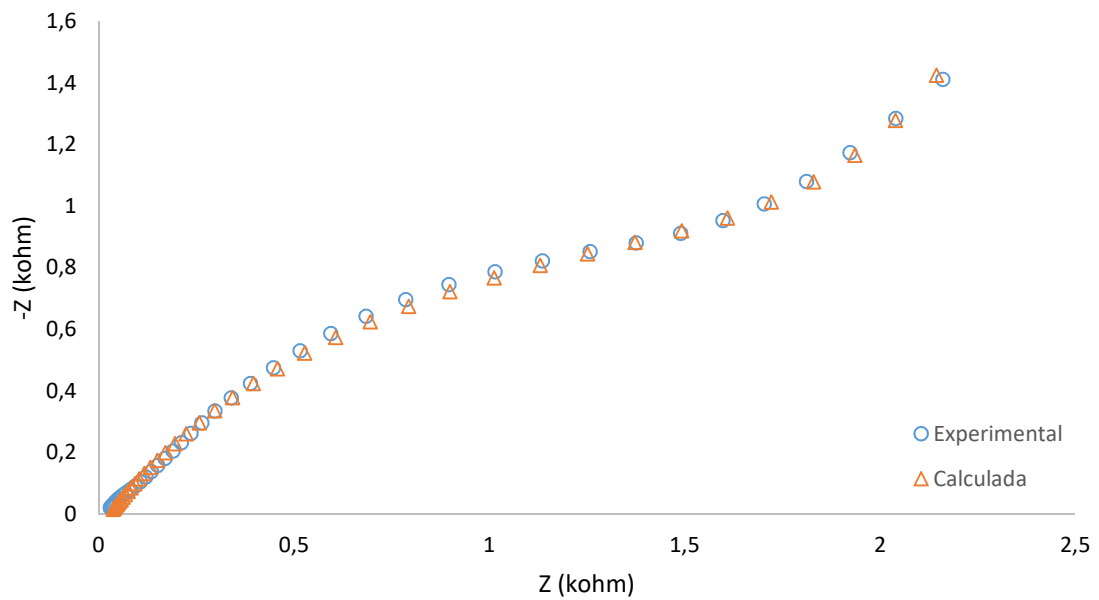
Figura 4. 11 - Curvas de impedância eletroquímica (EIS): Dados experimentais em Azul e Ajuste Numérico em vermelho.



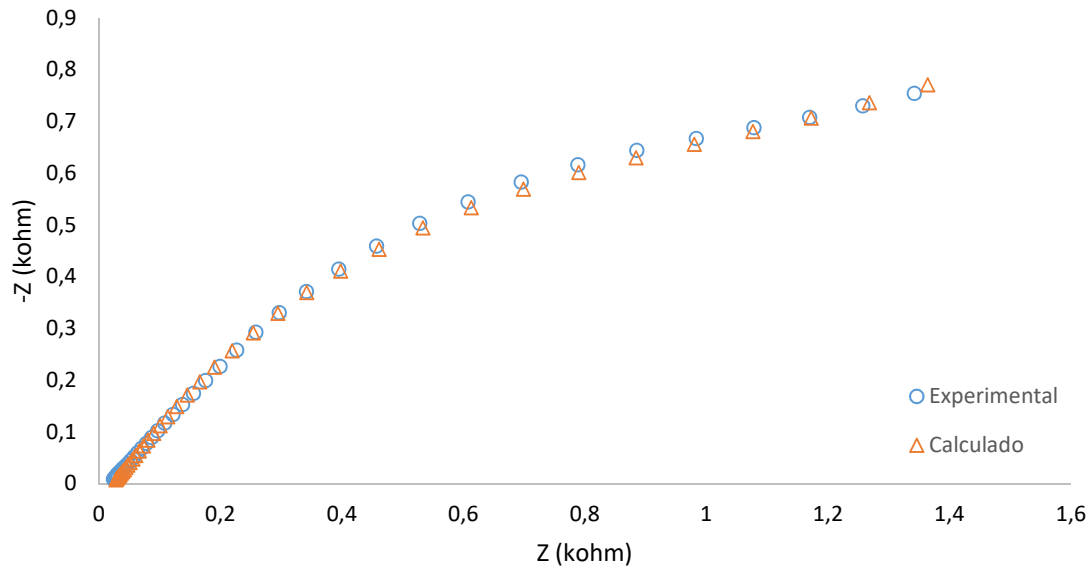
a) 0N0C



b) 0N5C



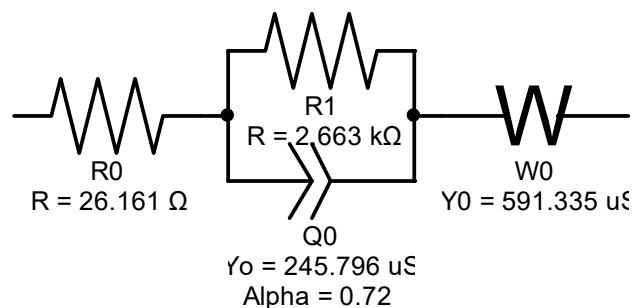
c) 5N0C



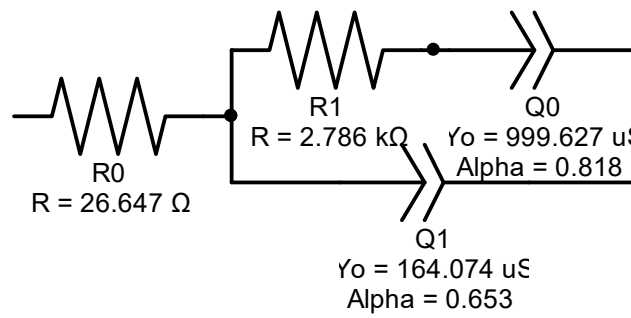
d) 5N5C

Observa-se que a adição dos elementos Nb e Cr, juntos ou separados, alteram a curva em relação à liga base 0N0C. A diminuição do semicírculo nas ligas com Nb e Cr sugerem um aumento da atividade eletroquímica, com a liga com 5N0C apresentando um traçado com perfil mais protetor. No caso da adição conjunta dos elementos refinadores, percebe-se uma interação sinérgica entre os inoculantes, sugerindo uma melhora na resistência à corrosão. (LAZANAS, PRODROMIDIS, 2023) (MAGAR et al, 2021).

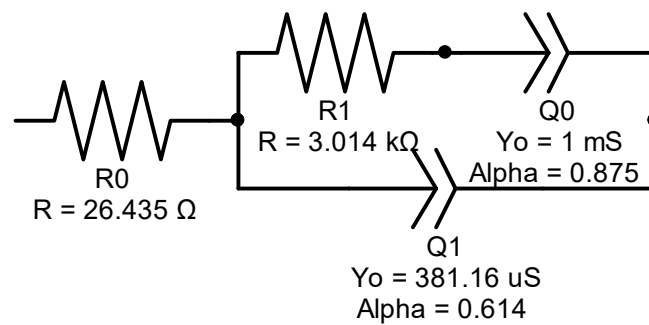
Figura 4. 12 - Circuitos equivalentes.



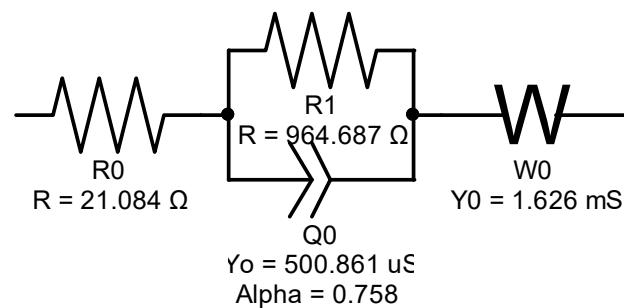
a) 0N0C



b) 0N5C



c) 5N0C



d) 5N5C

Dos circuitos apresentados na Figura 4.12 foram extraídos os parâmetros apresentados no Quadro 4.5.

Quadro 4. 5 - Parâmetros extraídos do EEC das ligas estudadas

Elementos dos Circuitos		Ligas			
		0N0N	5N0C	0N5C	5N5C
R0 (Ω)		26,161	26,647	26,435	21,084
R'1 (Ω)		2663	2786	3014	965
CPE1	Y0 (μS)	245,796	999,627	1000	500,861

	α	0,72	0,818	0,875	0,758
CPE2	Y0 (μ S)	-	164,074	381,16	-
	α	-	0,653	0,614	-
W	Y0 (μ S)	591,335	-	-	1626

Os dados do Quadro 4.5 mostram que a resistência de solução/filme (R0), a resistência de transferência de carga (R1) e os parâmetros dos elementos de fase constante (CPE1, CPE2) e de difusão (W) variam de forma sistemática entre as ligas, refletindo diferenças no comportamento de corrosão e na estrutura dos filmes passivos formados sobre cada composição.

Em ligas Cu-Al-Mn e derivadas, a corrosão em meio aquoso é normalmente controlada pela formação de um filme passivo rico em óxidos de Al e Mn, que aumenta a impedância e pode gerar contribuições difusivas descritas por elementos de Warburg em circuitos equivalentes de EIS. A presença de múltiplas constantes de tempo (CPE1, CPE2) costuma ser associada à dupla camada eletroquímica/filme passivo e a processos de dissolução-precipitação de produtos de corrosão, como já relatado para Cu-Al-Mn-Ni e outras ligas Cu-base com memória de forma (YIN et al. 2021) (MOHAMMED et al., 2024).

Nas ligas com Nb e/ou Cr, o aparecimento do segundo CPE e a variação de R'1 mostram que o filme se torna mais estratificado e, em alguns casos, mais resistente, pois Nb e Cr favorecem precipitados e óxidos que estabilizam a camada passiva em ligas com memória de forma (LIMA et al., 2019) (JAŚNIOK et al., 2021) (SILVA et al., 2024) (LI et al., 2020).

A liga 0N0C apresenta o maior R1, sugerindo melhor capacidade passivante e menor cinética de dissolução anódica em comparação com as demais, enquanto a liga 5N5C mostra R1 mais baixo, compatível com maior atividade eletroquímica sob as mesmas condições (NYBY et al., 2021).

A liga 5N0C apresenta Y0(CPE1) bem maior que a liga base 0N0C, com α ainda relativamente elevado, o que pode ser interpretado como dupla camada mais “carregada” e/ou filme mais fino, possivelmente associado a uma fase rica em Nb que altera a distribuição de cargas na interface, sem necessariamente produzir a mesma elevação de R1 observada quando Nb e Cr estão presentes simultaneamente. A literatura indica que Cr, em pequenas quantidades, melhora a resistência à corrosão de ligas com memória de

forma à base de Cu ou Fe por favorecer a formação de filmes passivos mais estáveis e resistentes à corrosão localizada. Assim, a presença de Cr nas ligas 0N5C e 5N5C pode justificar os maiores valores de resistência de solução ou de elementos difusivos (como o parâmetro W listado para a liga contendo Nb-Cr), sugerindo um filme mais espesso e protetor apesar de possíveis variações em $R'1$. (FRENCK, VOLLMER, NIENDORF, 2022) (DAS et al., 2025) (ZHANG et al., 2024) (SILVA et al., 2024) (SPOTORNO, 2024).

O fato de a liga 0N0C mostrar tanto o termo W quanto Y0 relativamente alto sugere que o produto de corrosão formado é espesso e pouco protetor, impondo limitações difusionais mas sem aumentar tanto R1, quadro consistente com corrosão mais ativa porém parcialmente controlada por transporte de massa (ZHANG et al., 2024) (DAS et al., 2025) (NYBY et al., 2021).

A presença do elemento W apenas em algumas ligas (0N0C e 5N5C) sugere que, nesses casos, o ajuste do circuito exigiu um termo de difusão explícito, compatível com camadas de produtos de corrosão mais espessas e com transporte iônico limitado, cenário descrito em estudos de oxidação e corrosão de ligas Cu-Al-Mn e Cu-Al-Ni-Mn. Em outras palavras, quando o parâmetro W é alto ou desaparece do circuito, isso indica que a difusão através da camada deixa de ser o processo dominante, sugerindo um filme mais espesso e menos permeável ao eletrólito. (GOMES et al., 2024.) (KUMAR et al., 2015) (SPOTORNO, 2024) (YIN et al., 2021).

4.1 .6. Cálculo da razão eletronegatividade por átomo (e/a)

O Quadro 4.6 apresenta o valor da razão elétron/átomo (e/a) para as composições estudadas.

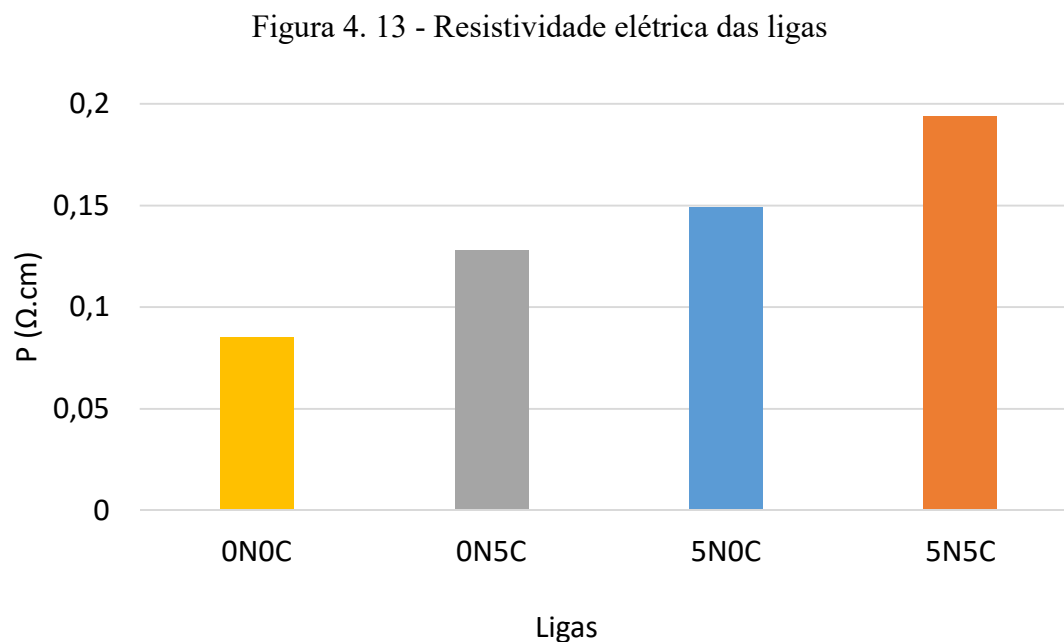
Quadro 4. 6 - Razão e/a				
Liga	0N0C	5N0C	0N5C	5N5C
e/a	1,744	1,763	1,795	1,795

Como é possível observar, a adição dos elementos Nb e Cr aumenta o valor da relação e/a. Kumar et al. (2015) relatou que a adição de elementos com maior eletronegatividade e maior número de elétrons de valência — como o Cr — tende a alterar significativamente o balanço eletrônico da matriz β , aumentando a ordem e, portanto, modificando a energia

necessária para o cisalhamento martensítico (KUMAR et al., 2015). De acordo com Kumar et al. (2015), liga contendo Cr apresenta intensificação clara dos picos martensíticos nas curvas de DSC, indicando aumento da estabilidade da fase martensítica e elevação da energia associada às transformações reversíveis (KUMAR et al., 2015). Tal resultado vai de encontro aquilo apresentado pelo EDS e DR-X, onde foi observada a estabilização da fase martensítica, quando comparada a liga sem adição dos inculantes. A banda eletrônica d de cobre e os níveis de Fermi são fortemente influenciados pela adição de elementos como alumínio e níquel, de modo que a variação do e/a modifica a energia livre das fases austenita e martensítica, afetando diretamente as temperaturas de transformação e a reversibilidade da transformação martensítica (OTSUKA; WAYMAN, 1998). O elemento Cr na composição apresentou a maior influência para o aumento do valor de e/a , confirmando o que foi apresentado por Sampath et al (2019).

4.1 .7. Cálculo da Resistividade Elétrica

A Figura 4.13 apresenta os valores de resistividade calculados para as ligas em estudo.



Observa-se que a adição dos elementos Nb e Cr aumenta o valor da resistividade da liga, sendo esta propriedade maximizada pela adição simultânea dos dois refinadores.

Marcos et al. (2004), Pozzi e Airoidi (1999) propuseram que o aumento da fração martensítica na liga 0N0C provoca um acréscimo significativo na resistividade elétrica, uma vez que a martensita apresenta estrutura cristalina mais distorcida e elevada densidade de defeitos, como variantes e maclas, que intensificam o espalhamento dos elétrons de condução. Assim, a presença da martensita aumenta a resistividade devido à maior complexidade estrutural e ao maior número de centros de dispersão eletrônica associados à transformação. Esse comportamento evidencia que a resistividade funciona como um marcador sensível da quantidade de martensita presente na microestrutura, permitindo acompanhar sua evolução durante ciclos térmicos e tratamentos de envelhecimento. O óxido enriquecido em Nb — provavelmente Nb_2O_5 , conhecido por sua alta estabilidade termodinâmica — aumenta a resistividade do filme passivo e confere maior durabilidade em ambientes contendo íons Cl^- (HAMDY; EL-SHENAWY; EL-BITAR, 2007, p. 2829). Os mesmos autores ainda propuseram que a adição progressiva de Nb, na faixa de 0% a 1,24% em peso, promoveu aumento significativo da resistência à corrosão localizada, especialmente à corrosão por pite. No sistema Nb-Cr modelado por Samin et al. (2024), a introdução de Cr no Nb reduz os parâmetros elásticos e altera o campo eletrônico local devido ao menor raio atômico do Cr, o que tende a aumentar a dispersão de elétrons (electron scattering), efeito classicamente associado ao aumento de resistividade em soluções sólidas. O estudo também demonstra que o aumento de Cr reduz a condutividade térmica, fenômeno ligado ao aumento do espalhamento de fônons, coerente com expectativas para materiais onde a resistividade elétrica cresce com desordem eletrônica e estrutural. Assim, Nb tende a estabilizar óxidos com maior impedância eletrônica, enquanto Cr altera o comportamento eletrônico da matriz metálica, aumentando o espalhamento eletrônico e reduzindo a mobilidade. O resultado aqui apresentado corrobora com aquele visto na análise da Microscopia Óptica, MEV e DR-X, onde se evidenciou o aumento da fração da fase martensítica pela alteração composicional das ligas em estudo.

CAPÍTULO V

5.1. CONCLUSÕES

A partir do trabalho desenvolvido, é possível apresentar as seguintes conclusões:

- A adição dos elementos Cr e Nb promoveu refinamento significativo do tamanho de grão, conforme evidenciado por microscopia óptica e MEV, sendo o Cr o refinador mais efetivo;
- A microscopia eletrônica, aliada à análise por EDS, confirmou a formação de precipitados ricos em Al-Cr e Al-Nb, tanto nas ligas com adições isoladas quanto na liga com adição conjunta. Esses precipitados estão diretamente associados às alterações de microestrutura, endurecimento e comportamento eletroquímico observados;
- A difração de raios X demonstrou predominância da fase martensítica 18R em todas as ligas, com intensificação dessa fase após a adição dos refinadores. O Cr, em especial, promoveu o maior aumento da fração martensítica, consistente com seu papel de elevar as temperaturas de transformação e estabilizar a martensita;
- O refinamento de grão e a alteração de fases contribuíram diretamente para o aumento da microdureza das ligas, sendo a liga contendo Cr a que apresentou maior;
- As análises eletroquímicas revelaram que as ligas com adições isoladas de Cr ou Nb apresentaram menor resistência à corrosão, possivelmente devido ao aumento de contornos de grão — regiões preferenciais de ataque em ligas de cobre sob meio contendo cloretos. Esse resultado é coerente com o modelo ativo-passivo sensível à microestrutura;
- A adição simultânea de Cr e Nb, porém, produziu um efeito sinérgico, resultando em melhoria do comportamento eletroquímico: aumento do OCP, redução de densidade de corrente de corrosão, maior passivação observada nas curvas de polarização e formação de filme protetor mais estável;
- A análise das regiões corroídas confirmou que os precipitados contendo Cr e Nb permanecem estáveis após o ataque corrosivo, indicando que esses elementos contribuem para a formação e manutenção de uma película passiva protetora,

reforçando a interpretação obtida pelas curvas OCP, polarização e DRX pós-corrosão;

- A impedância eletroquímica (EIS) reforçou a existência de diferenças significativas entre os filmes passivos formados nas distintas composições, com maior resistência de transferência de carga (R_1) para a liga com Cr e indícios de filme mais espesso e protetor para a liga 5N5C, associando-se às observações microestruturais e eletroquímicas;
- Os valores de e/a aumentaram com a inserção de Nb e Cr, sendo o Cr o elemento com maior contribuição para essa elevação;
- A resistividade elétrica das ligas aumentou progressivamente com a adição dos inoculantes, atingindo seu maior valor na liga contendo 5N5C;
- A forte correlação entre aumento de resistividade, maior fração martensítica e presença de precipitados reforça a consistência dos resultados, evidenciando coerência interna entre as técnicas de caracterização estrutural, química e eletrônica;
- De modo geral, a liga com adições conjuntas de Cr e Nb apresentou o melhor balanço entre refinamento microestrutural, estabilização de fases e desempenho eletroquímico, configurando-se como a composição mais promissora para aplicações que demandam simultaneamente resistência mecânica elevada e melhor resistência à corrosão.

CAPÍTULO VI

6.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-HUMAIRI, S. N. S. *Cu-Based Shape Memory Alloys: Modified Structures and Their Related Properties*. Recent Advancements in the Metallurgical Engineering and Electrodeposition, 2019. Cap. 2. DOI: 10.5772/intechopen.86193;

ALVES, Ricardo 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, [S.l.], v. 24, p. 6009–6021, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.213>;

ARLIC, Uwe et al. *Impact of Alloy Composition and Thermal Stabilization on Martensitic Phase Transformation Structures in CuAlMn Shape Memory Alloys*. Materials Research, [S.l.], v. 21, [s.n.], e20170897, 2018. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0897>;

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. Hoboken: John Wiley and Sons, 2010. 1000 p;

CANDIDO, G. V. da M. et al. *Characterization of a CuAlBe alloy with different Cr contents*. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 21, n. 11, p. 2398–2406, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0159-6>;

CHEN, Bangyi et al. *Corrosion behavior of Cu and the Cu-Zn-Al shape memory alloy in simulated uterine fluid*. Contraception, [S.l.], v. 72, n. 3, p. 221–224, sep. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.contraception.2005.04.006>;

CHUN, Young-Gab; PYUN, Su-II; KIM, Chang-Ha. *Effect of aluminium content on the anodic behaviour of copper-aluminium alloys in 3.5 wt% NaCl solution*. Materials

Letters, [S.l.], v. 20, n. 5-6, p. 265–270, ago. 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(94\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0167-577X(94)90027-2);

COSTANZA, G.; TATA, M. E. *Shape memory alloys for aerospace: recent developments and new applications: a short review*. Materials, Basel, v. 13, n. 8, p. 1856, 2020. DOI: 10.3390/ma13081856;

DAI, Zixiang; GUAN, Weimian; GAO, Mingyu; XUE, Ziyue; BAO, Guohuan; LIU, Jiabin. *Effects of Cr/Nb ratio on the microstructure and properties of additive manufactured Cu-Cr-Nb alloys*. Journal of Alloys and Compounds, v. 1034, p. 181243, 2025. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.181243;

DAS, Sutanu; BANERJEE, Ankita; NANDI, Upendranath; GHOSH, Aswini. *Critical review on the analysis of electrochemical impedance spectroscopy data*. Journal of Applied Physics, v. 138, n. 12, p. 125002, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0275205>;

DIAS, E. A. de M. G. S. *Influência da adição de Nb e da temperatura de tempera nas propriedades mecânica, térmicas, estruturais e na corrosão de uma liga CuAlNi*. 2022. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2022;

FERNANDES, F. M. B. *Ligas com memória de forma*. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Departamento de Ciências dos Materiais / CENIMAT, 2006;

FRENCK, Johanna-Maria; VOLLMER, Malte; NIENDORF, Thomas. *Electrochemical polarization behavior and superelastic properties of a Fe–Mn–Al–Ni–Cr shape memory alloy*. *Materials and Corrosion*, 2022. DOI: 10.1002/maco.202213538;

FUNAKUBO, H. (Ed.). *Shape memory alloys*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1987;

GHOLAMI-KERMANSHAHI, M. et al. *Effect of alloying elements (Nb, Ag) on the damping performance of Cu–Al–Mn shape memory alloys*. Journal of Alloys and

Compounds, v. 930, p. 167438, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167438>;

GOMES, Edelize Angélica et al. High-temperature oxidation of Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy. *Materials and Corrosion*, [S.l.], 2024. DOI: 10.1002/maco.202414438;

GUILEMANY, J. M. et al. TEM Study of β and Martensite in Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys. [S. l.: s. n.], [s.d.]. [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(91\)90005-O](https://doi.org/10.1016/1044-5803(91)90005-O);

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. *Fundamentos de Física – Volume 3: Eletromagnetismo*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016;

HAMDY, A. S.; EL-SHENAWEY, E.; EL-BITAR, T. *The corrosion behavior of niobium bearing cold deformed austenitic stainless steels in 3.5% NaCl solution*. *Materials Letters*, v. 61, n. 20, p. 2827–2832, 2007. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.10.043;

HAN, Z.; ZHAO, H. *Effect of β martensite transformation on dealuminification behavior of Cu–9Al–2Mn alloy in a marine environment*. *Materials Science and Engineering: A*, [S.l.], v. 345, n. 1-2, p. 8–13, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00124-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00124-7);

HOSSAIN, M. I.; RABBI, M. S.; ALI, M. T. *Shape memory alloys in modern engineering: progress, problems, and prospects*. *RSC Advances*, v. 15, n. 40, p. 33046–33100, 2025. DOI: 10.1039/d5ra04560f;

HUME-ROTHERY, W.; MABBOTT, G. W. *The Structure of Metals and Alloys*. London: Oxford University Press, 1934;

JASŃNIOK T, JASŃNIOK M, SKÓRKOWSKI, A. Diagnostics of Large Non-Conductive Anti-Corrosion Coatings on Steel Structures by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Materials (Basel)*. 2021 Jul 15;14(14):3959. DOI: 10.3390/ma14143959;

KAINUMA, R.; TAKAHASHI, S.; ISHIDA, K. *Ductile shape memory alloys of the Cu-Al-Mn system. Journal de Physique IV France*, v. 5, n. C8, p. C8-961–C8-966, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1051/jp4/199558961>;

KUMAR, P. et al. *Changes in the properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy due to quaternary addition of different elements. Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 20, n. 1, p. 284–292, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517707620150001.0028>;

KUMAR, P.; JAIN, A. K.; HUSSAIN, S.; PANDEY, A.; DASGUPTA, R. KUMAR, P.; JAIN, A. K.; HUSSAIN, S.; PANDEY, A.; DASGUPTA, R. *Changes in the properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy due to quaternary addition of different elements. Revista Matéria*, v. 20, n. 1, p. 284-292, 2015. DOI: [10.1590/S1517-707620150001.0028](https://doi.org/10.1590/S1517-707620150001.0028);

LELATKO, J.; MORAWIEC, H. *The effect of Ni, Co and Cr on the primary particle structure in Cu–Al–Nb–X shape memory alloys. Materials Chemistry and Physics*, v. 81, p. 472–475, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00057-9);

LI, H. et al. *Effects of Parent Phase Aging and Nb Element on the Microstructure, Martensitic Transformation, and Damping Behaviors of a Cu-Al-Mn Shape Memory Alloy. Physica Status Solidi a*, 2020. DOI: [10.1002/pssa.201900923](https://doi.org/10.1002/pssa.201900923);

LIMA, H. M. L. F. de et al. *Corrosion Resistance of Cu-Alloyed Precipitation Hardenable Duplex Stainless Steel ASTM A890 Grade 1B. Materials Research*, v. 22, supl. 1, e20180801, 2019. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0801>;

LIU, Yanjie; WANG, Zhenyao; KE, Wei. *Study on Influence of Native Oxide and Corrosion Products on Atmospheric Corrosion of Pure Al. Corrosion Science*, v. 80, p. 169–176, 2014. DOI: [10.1016/j.corsci.2013.11.027](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.027);

MALLIK, U. S.; SAMPATH, V. *Effect of alloying on microstructure and shape memory characteristics of Cu–Al–Mn shape memory alloys. Materials Science and Engineering A*, v. 481–482, p. 680–683, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.212>;

MALLIK, U. S.; SAMPATH, V. *Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu–Al–Mn shape memory alloy*. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 469, p. 156–163, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.128>;

MARCOS, Jordi; MAÑOSA, Lluís; PLANES, Antoni; ROMERO, Ricardo; CASTRO, María Luján. *Kinetics of the phase separation in Cu–Al–Mn alloys and the influence on martensitic transformations*. *Philosophical Magazine*, v. 84, n. 1, p. 45–90, 2004. DOI: 10.1080/14786430310001604994;

MAZZER, E. M. et al. *Phase transformation and shape memory effect of a Cu–Al–Ni–Mn–Nb high temperature shape memory alloy*. *Materials Science & Engineering A*, v. 663, p. 64–68, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.017>;

MIKI, M. et al. *Effects of additional elements on the superelasticity of a Cu–14Al–3Ni shape memory alloy*. *Materials Transactions*, v. 30, p. 999–1008, 1989;

MOGHADDAM, A. O.; KETABCHI, M.; BAHRAMI, R. *Kinetic grain growth, shape memory and corrosion behavior of two Cu-based shape memory alloys after thermomechanical treatment*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 23, p. 2896–2904, 2013. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62812-5;

MOHAMMADGHOLIPOUR, A.; BILLAH, A. M. *Mechanical properties and constitutive models of shape memory alloy for structural engineering: a review*. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 34, n. 20, p. 2335–2359, 2023. DOI: 10.1177/1045389X231185458;

MOHAMMED, Safar Saeed et al. *A review on the effect of alloying element on physical properties of Cu–Al–Mn magnetic shape memory alloy material*. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, v. 7, n. 2, p. 112–123, 2024;

NYBY, Clara et al. *Electrochemical metrics for corrosion resistant alloys*. *Scientific Data*, v. 8, n. 58, 2021. DOI: 10.1038/s41597-021-00840-y. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41597-021-00840-y>;

OBRADÓ, Eduard et al. Order-disorder transitions of Cu-Al-Mn shape-memory alloys. *Physical Review B*, [S.l.], v. 58, n. 21, 1 dez. 1998. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.14245>;

OLIVEIRA, D. F. Determinação das propriedades termomecânicas de ligas CuAlNi e CuAlBe com efeito memória de forma para utilização como atuadores mecânicos. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009;

ÖZKUL, İ. et al. *Effects of Ga, Nb, V, Zr, and Cr on the crystal structures and thermal behavior of CuAlMn shape memory alloys*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, v. 238, n. 6, 2024. DOI: 10.1177/09544062231193795;

PIOTROWSKI, B. et al. Modeling of niobium precipitates effect on the Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy behavior. *International Journal of Plasticity*, v. 36, p. 130–147, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.03.004>;

POZZI, M.; AIROLDI, G. The electrical transport properties of shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 273–275, p. 300–304, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00359-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00359-7);

PRASHANTHA, S.; SHIVASIDDARAMAIAH, A. G.; MALLIKARJUN, U. S. *Corrosion Behaviour of Cu-Al-Be Based Shape Memory Alloy With and Without Coating*. *Materials Today: Proceedings*, [S.l.], v. 17, n. 2, p. 147–154, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.412>;

RALSTON, Kevin D.; BIRBILIS, Nick. *Effect of grain size on corrosion: A review*. *Corrosion*, [S.l.], v. 66, n. 7, p. 075005-075005-13, 2010. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3462912>;

RASHIDI, K. et al. *Martensitic transformation characteristics, mechanical properties and damping behavior of Cu-Al-Ni shape memory alloys: A review of their modifications*

and improvements. *Journal of Materials Research and Technology*, [S. l.], v. 29, p. 2732-2749, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.02.012>;

SALVETR, P. et al. *Effect of zirconium, niobium and chromium on structure and properties of Ni-Ti alloy*. *Manufacturing Technology*, v. 18, n. 5, p. 817–820, 2018. DOI: <https://doi.org/10.21062/ujep/183.2018/a/1213-2489/MT/18/5/817>;

SAMIN, A. J. et al. *A first step towards understanding thermomechanical behavior of the Nb-Cr system through interatomic potential development and molecular dynamics simulations*. *Scientific Reports*, v. 14, n. 14408, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-64920-w>;

SAMPATH, V. et al. *Experimental and theoretical analyses of transformation temperatures of Cu-based shape memory alloys*. *Bulletin of Materials Science*, [S. l.], v. 42, n. 229, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1911-4>;

SAUD, S. N. et al. *A review on influence of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of Cu–Al–Ni shape memory alloys*. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, v. 64, n. 1, p. 51–56, 2013. DOI: <https://doi.org/10.11113/jt.v64.1338>;

SILVA, David D. S. et al. Cr-modified CuAlBe shape memory alloy: role of microstructure, thermodynamic parameters, superelasticity, dissipated energy and corrosion resistance. *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*, v. 7, p. 100092, 2024;

SOUZA, Juliana Sarango de; OLIVEIRA, Mara Cristina Lopes de; ANTUNES, Renato Altobelli; SILVA, Ricardo Alexandre Galdino da. *Quaternary CuAlMn-based Alloys with Gd and Sn Additions: Surface Chemistry and Corrosion Behavior in Sodium Chloride Solution*. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 16, p. 1213–1230, 2022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.12.064;

SPOTORNO, Roberto et al. Corrosion behavior of two Cu-based shape memory alloys in NaCl solution: An electrochemical study. *Materials and Corrosion*, [S.l.], 2024. DOI: 10.1002/maco.202314227;

SUTOU, Y. et al. *Characteristics of Cu–Al–Mn-based shape memory alloys and their applications*. *Materials Science and Engineering A*, [S. 1.], v. 378, p. 278-282, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.048>;

SUTOU, Y. et al. *Ductile Cu–Al–Mn based shape memory alloys: general properties and applications*. *Materials Science and Technology*, v. 24, n. 8, p. 896–901, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1179/174328408X302567>;

SUTOU, Y. et al. *Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu–Al–Mn-based shape memory sheets*. *Acta Materialia*, v. 61, p. 3842–3850, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.022>;

SUTOU, Y.; OMORI, T. et al. *Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu–Al–Mn-based shape memory wire*. *Acta Materialia*, v. 53, n. 15, p. 4121–4133, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.013>;

UNDERWOOD, E. E. *Stereology, or the quantitative evaluation of microstructures*. *Journal of Microscopy*, v. 89, p. 161–180, 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1969.tb00663.x>;

VAN HUMBEECK, J. *Shape memory alloys with high transformation temperatures*. *Materials Research Bulletin*, [S. 1.], v. 47, p. 2966-2968, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.118>;

VAN HUMBEECK, J. *Shape memory alloys*. In: *Shape-Memory Alloys and Effects: Types, Functions, Modeling, and Applications*. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2008. p. 20–28;

WANG, H. et al. *Effects of Cr on the abnormal grain growth of Cu-Al-Mn-Ni-Cr superelastic alloy*. *Materials Today Communications*, v. 38, p. 108432, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108432>;

YANG, S. et al. Microstructure characterization, stress–strain behavior, superelasticity and shape memory effect of Cu–Al–Mn–Cr shape memory alloys. *Journal of Materials Science*, v. 52, p. 5917–5927, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0827-x>;

YIN, Mo-yang et al. Corrosion behavior of Cu–Al–Mn–Zn–Zr shape memory alloy in NaCl solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 31, p. 1012-1022, 2021. DOI: 10.1016/S1003-6326(21)65557-7;

ZAK, G.; KNEISSL, A. C.; ZATULSKIJ, G. *Shape memory effect in cryogenic Cu-Al-Mn alloys*. *Scripta Materialia*, v. 34, n. 3, p. 363–367, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0956-716X\(95\)00531-Y](https://doi.org/10.1016/S0956-716X(95)00531-Y);

ZHANG, Runze et al. *Bayesian assessment of commonly used equivalent circuit models for corrosion analysis in electrochemical impedance spectroscopy*. *npj Materials Degradation*, v. 8, p. 120, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41529-024-00537-8>;

ZHAO, X. et al. *Wide hysteresis NiTi(Nb) shape memory alloys with low Nb content (4.5 at.%)*. *Materials Science and Engineering A*, v. 438–440, p. 575–578, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.110>;

ZHENG, Y. F. et al. *Corrosion behaviour of Ti-Nb-Sn shape memory alloys in different simulated body solutions*. *Materials Science and Engineering: A*, [S.l.], v. 438-440, p. 891–895, 15 nov. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.131>.