

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM LIGAS DE MEMÓRIA
DE FORMA NiTiNb COM DIFERENTES TEORES DE Nb

Maria Eurenice Rocha Cronemberger

São Carlos
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM LIGAS DE MEMÓRIA
DE FORMA NiTiNb COM DIFERENTES TEORES DE Nb

Maria Eurenice Rocha Cronemberger

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Coorientador: Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi

Agência Financiadora: CNPq (153092/2013-0)

São Carlos
2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a duas mulheres, minha mãe, Eurenice Oliveira Rocha Cronemberger, e minha filha, Clara Siqueira Cronemberger, com todo o meu amor.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UNIFAL-MG (2013), Bacharel em Ciência e Tecnologia pela UNIFAL-MG (2013), Bacharel em Engenharia de Produção pela UFOP (2006).

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Maria Eurenice Rocha Cronemberger, realizada em 26/11/2018:

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere
UFSCar

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
UFSCar

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar

Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano
UNIFAL

Profa. Dra. Sandra Nakamatsu
UNIFEI

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Conrado Ramos Moreira Afonso e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri, junto a quem foi idealizado este trabalho de pesquisa, por ter aceitado me orientar e pelo apoio e dedicação despendidos.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere pela valiosa orientação, amizade, apoio e confiança.

Ao Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi pela colaboração e apoio.

Aos Professores da Banca de Exame de Qualificação por suas colaborações: Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso, Prof. Dr. José Eduardo Spinelli e Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa.

Aos amigos, integrantes e ex-integrantes, do laboratório de corrosão Prof. Munir Rachid: Luís Felipe Baroni Sverzut, Guilherme Santos Vacchi, Cristie Luis Kugelmeier, e em especial Silvia Midori Higa e Rodrigo da Silva, pela amizade, apoio e contribuições.

Ao colega Ernesto David Gonzalez Cruz pela colaboração na realização dos ensaios, medições e discussões dos resultados de XPS.

À Prof. Dra. Neide Aparecida Mariano pela disponibilização de equipamentos para realização de ensaios eletroquímicos e seus colaboradores da UNIFAL-MG pela contribuição.

Ao Professor Dr. Lucio Carlos Martins Pinto por ter cedido o software Quantikov para realização das análises de quantificação de fases e microconstituintes das ligas.

A todos os professores, funcionários, técnicos e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa).

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) e à Comissão de Pós-Graduação CPG-CEM da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Ao CNPq pelo apoio financeiro e pela concessão da bolsa de estudos.

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

A FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos e amigas de toda a vida.

Ao meu pai, José Romualdo, pelo apoio e orações.

Aos meus irmãos, Daniela, Constantino, Débora, Romualdo, Fabíola e Isaura pelo apoio e incentivo.

Ao Ulisses pelo apoio e dedicação a nossa família.

Ao Matheus pelo apoio e presença alentadora.

A minha irmã, Verônica, pela sempre disposta colaboração, pelo apoio e disposição em cuidar da Clara.

A minha mãe, Eurenice, pelo apoio e por toda dedicação e cuidado com a minha filha.

A Clara.

A Deus por exatamente tudo.

RESUMO

Neste trabalho, a resistência à corrosão de ligas NiTiNb com efeito de memória de forma (EMF) foi caracterizada em meio aquoso contendo íons cloretos. O estudo foi realizado em ligas de seis composições distintas, as quais foram fundidas em forno a arco voltaico, sob atmosfera controlada, com adição de 3, 6 e 9% de Nb (% atômica), enquanto mantida constante a proporção entre os teores de Ni e Ti em 1,00 e 1,07. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito do teor de Nb na composição do filme passivo e na resistência à corrosão das ligas, amparado por suas caracterizações microestrutural e térmica. O comportamento eletroquímico em solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% (em peso) foi avaliado utilizando as técnicas de polarização potenciodinâmica e polarização potencioestática, de forma a examinar a resistência à corrosão localizada das ligas. Os resultados foram comparados com o de uma liga NiTi equiatômica. A composição do filme passivo foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Todas as ligas apresentam passividade em solução de NaCl 3,5%, no entanto, tanto a extensão do patamar passivo como o valor de potencial de pites (E_{pite}) das ligas têm suas respectivas magnitudes aumentadas com o aumento do teor de Nb adicionado. Por outro lado, os valores de densidade de corrente de corrosão das ligas são aproximados, demonstrando que a taxa de corrosão generalizada é semelhante para todas as ligas e permanece aproximadamente inalterada com a variação da composição e da microestrutura. As ligas com teores de Nb inferiores a 9% apresentam susceptibilidade à corrosão por pites e à corrosão por frestas, porém, exibem melhor resistência à corrosão localizada em comparação com a liga binária. As análises por XPS revelam um filme passivo cuja composição combina principalmente óxidos de titânio (TiO_2) e nióbio (Nb_2O_5). O teor de Nb tem grande influência na resistência à corrosão localizada dessas ligas devido à incorporação e ao enriquecimento de Nb no filme passivo.

Palavras-chave: corrosão; NiTiNb; ligas de memória de forma.

ABSTRACT

STUDY OF CORROSION RESISTANCE IN NiTiNb SHAPE MEMORY

ALLOYS WITH DIFFERENT Nb CONTENT

In this work, the corrosion behavior of NiTiNb shape memory alloys (SMA) in aqueous medium containing chloride ions was characterized. The study was performed in alloys of six different compositions, which were melted in an arc-furnace, under controlled atmosphere, with 3, 6 and 9 at.% of Nb addition, while the ratio Ni/Ti was maintained constant at 1.00 and 1.07. The objective was to evaluate the Nb content effect on the composition and corrosion resistance of the passive film, supported by its microstructural and thermal characterization. The electrochemical behavior in sodium chloride solution (NaCl) 3.5 w.% was evaluated using potentiodynamic polarization and potentiostatic polarization techniques, to verify the pitting corrosion resistance of alloys, comparing with an equiatomic NiTi alloy. The analyses of the passive film composition was made by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The alloys exhibit passivity in 3.5% NaCl solution, however, both the passivity zone expansion and the pitting potential (E_{pite}) of the alloys increase their respective magnitudes with the increase of Nb content. On the other hand, the corrosion current density of the alloys are similar, showing that the alloys have the same general corrosion rate, that remains approximately unchanged with composition and microstructure variations. Alloys with Nb contents below 9 at.% exhibit susceptibility to pitting corrosion and cracking corrosion, but they show better resistance compared to binary alloy. The XPS results reveal the formation of a passive film composed mainly titanium and niobium oxides (TiO_2 and Nb_2O_5). The Nb content has a great influence on the pitting corrosion resistance of these alloys due to the incorporation and the enrichment of Nb in the passive film.

Keywords: corrosion; NiTiNb; shape memory alloys

PUBLICAÇÕES

REZENDE, S. C.; CRONEMBERGER, M.E.R.; SILVA, R.; ROVERE, C. A. D.; KURI, S. E.; SOUSA, L. L.; MARIANO, N. A. Effect of Solution Annealing Time on the Microstructure and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel. *Materials Science Forum (Online)*. v. 930, p.374 - 379, 2018. ISSN: 1662-9752. DOI <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.374>.

CRONEMBERGER, M.E.R.; NAKAMATSU, S.; ROVERE, C. A.D.; KURI, S. E.; MARIANO, N. A. Effect of Cooling Rate on the Corrosion Behavior of As-Cast SAF 2205 Duplex Stainless Steel After Solution Annealing Treatment. *Materials Research*. v.18, p.138 - 142, 2015. ISSN: 1516-1439. DOI <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.352114>.

CRONEMBERGER, M.E.R.; MENDONÇA, R.; MAESTRELLI, S.C.; CAMPOS, M.G.N.; RAMOS, E.C.T.; MARIANO, N.A. Investigation of Microstructural Changes after Solution Annealing Treatment in a Duplex Stainless Steel. *Materials Science Forum (Online)*. v.775-776, p.124 - 129, 2014. ISSN: 1662-9752. DOI <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.124>.

CRONEMBERGER, M.E.R.; MARIANO, N.A.; COELHO, M.F.C. ; PEREIRA, J.N. ; RAMOS, E.C.T. ; MENDONÇA, R.; NAKAMATSU, S.; MAESTRELLI, S.C. Study of Cooling Rate Influence on SAF 2205 Duplex Stainless Steel Solution Annealed. *Materials Science Forum (Online)*, v. 802, p. 398-403, 2014. ISSN: 1662-9752. DOI <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.802.398>.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	I
AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
SUMÁRIO	XI
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE FIGURAS.....	XV
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XXI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo.....	3
1.1.1 Objetivos específicos.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Ligas de memória de forma (LMF) baseadas no sistema NiTi.....	5
2.2 Ligas NiTiNb	10
2.3 Corrosão em ligas de NiTiNb.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Materiais	31
3.1.1 Elaboração das ligas	32
3.2 Caracterização Microestrutural	33
3.2.1 Preparação das amostras para microscopia	33
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS).....	34
3.2.3 Quantificação das frações volumétricas de fases e microconstituintes	34
3.2.4 Difração de raios X	35
3.3 Caracterização térmica	36
3.4 Ensaio Eletroquímico	37
3.4.1 Polarização potenciodinâmica	38
3.4.2 Polarização potenciostática	39
3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	41

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Caracterização térmica	43
4.2	Caracterização microestrutural	52
4.3	Ensaio eletroquímico	62
4.3.1	Polarização Potenciodinâmica em solução de 3,5% NaCl	62
4.3.2	Polarização Potenciostática em solução de 3,5% NaCl	76
4.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	91
5	CONCLUSÕES	105
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Temperaturas de transformação de ligas $(\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$ obtidas no primeiro ciclo térmico [54].	16
Tabela 3.1 - Composição nominal das ligas estudadas em % atômica.	31
Tabela 3.2 - Composição química das ligas fundidas, obtida por EDS, em % atômica.	32
Tabela 4.1 - Temperaturas de transformação (em °C) obtidas através de curvas de DSC.	45
Tabela 4.2 – Variação das frações volumétricas médias das fases e microconstituintes das ligas em função do teor de Nb, em % absoluta. ...	58
Tabela 4.3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização em solução de 3,5% de NaCl das ligas NiTi e NiTiNb com diferentes composições.	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de fases da liga NiTi e detalhe da região equiatômica [25].	8
Figura 2.2 - Diagrama de fases pseudo-binário TiNi-Nb [52].	12
Figura 2.3 - Micrografia de MEV da liga Ni ₄₇ Ti ₄₄ Nb ₉ solubilizada [3].	13
Figura 2.4 - Micrografias de MEV das ligas de NiTiNb: (a) Ni _{50,2} Ti _{46,3} Nb _{3,5} , (b) Ni _{49,9} Ti _{45,6} Nb _{4,5} , (c) Ni _{49,8} Ti _{45,2} Nb _{5,0} , (d) Ni _{49,8} Ti _{45,2} Nb _{5,0} laminada e solubilizada [53].	14
Figura 2.5 - Microestruturas das ligas laminadas (a) Ni ₄₈ Ti _{47,5} Nb _{4,5} , (b) Ni _{49,3} Ti _{46,2} Nb _{4,5} , (c) Ni _{49,6} Ti _{45,9} Nb _{4,5} , (d) Ni ₄₇ Ti ₄₄ Nb ₉ [8].	15
Figura 2.6 – Efeito da deformação e da temperatura de deformação na histerese ($A_i - M_i$) e na taxa de recuperação (η) de uma liga NiTiNb [51].	17
Figura 2.7 - Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de Hanks [64].	26
Figura 3.1 - Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados na execução do trabalho.	30
Figura 3.2 – Fundido de aproximadamente 30 g da liga 6Nb(1,07).	32
Figura 3.3 – Exemplo do tratamento realizado nas imagens para identificação das fases e microconstituintes presentes nas ligas e quantificação das respectivas frações volumétricas, a partir do histograma e das diferenças entre os níveis de cinza de cada um: (a) imagem original e (b) imagem tratada.	35
Figura 3.4 - Curva de DSC para liga NiTi [82].	37
Figura 3.5 – Curvas de decaimento de corrente típicas, obtidas empregando-se a técnica de polarização potencioestática para a determinação do potencial de pite (E_{pite}) [72].	40
Figura 4.1 Curvas resultantes das análises de DSC das amostras das ligas NiTi e NiTiNb: cuja razão (a) Ni/Ti = 1,0 e (b) Ni/Ti = 1,07, com diferentes teores de Nb.	44
Figura 4.2 - Curvas resultantes das análises de DSC das amostras das ligas NiTiNb para comparar a contribuição da razão Ni/Ti nas temperaturas de	

transformação para ligas com adição de: (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb.	50
Figura 4.3 - Variação das temperaturas de início da transformação martensítica (Mi), início da transformação reversa (Ai) e da histerese de transformação induzida termicamente (Ai - Mi) das amostras das ligas NiTi e NiTiNb com diferentes teores de Nb e razão (a) Ni/Ti = 1,00 e (b) Ni/Ti = 1,07.	52
Figura 4.4 - Micrografia da liga binária NiTi obtida por MEV, em que se observa a ausência de estrutura de grão, demonstrando a uniformidade da microestrutura da liga.	53
Figura 4.5 - Micrografias das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,00) com teores de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb, obtidas por MEV, nas quais se observam as microestruturas das ligas e são indicados fases e microconstituintes, regiões onde foram realizadas as análises de EDS: (α) matriz, ($\alpha+\beta$) microconstituente eutético, (β) partícula β -Nb; bem como os resultados dessas análises.	54
Figura 4.6 - Micrografias das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,07) com teores de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb, obtidas por MEV, nas quais se observam as microestruturas das ligas e são indicados fases e microconstituintes, regiões onde foram realizadas as análises de EDS: (α) matriz, ($\alpha+\beta$) microconstituente eutético, (β) partícula β -Nb; bem como os resultados dessas análises.	55
Figura 4.7 – Micrografia obtida por MEV da liga 9Nb(1,00) mostrando detalhe da estrutura eutética, formada por lamelas das fases NiTi (α) e β -Nb (β). 60	
Figura 4.8 - Espectros de DRX das ligas NiTi e NiTiNb (1,00 e 1,07) com diferentes teores de Nb [4, 38, 52, 79].	61
Figura 4.9 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) das amostras NiTiNb cujas composições apresentam razão Ni/Ti (a) igual a 1,00 e (b) igual a 1,07, comparados ao da liga binária equiatômica, NiTi, medidos durante 3600 s de imersão em solução de 3,5% de NaCl.	62
Figura 4.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de 3,5% de NaCl para as ligas NiTiNb (a) com razão atômica Ni/Ti = 1,00 e (b) com razão atômica Ni/Ti = 1,07, comparadas à liga binária equiatômica.	65

Figura 4.11 - Densidade de corrente de corrosão em função da composição das ligas estudadas.	67
Figura 4.12 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}), potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de pite (E_{pite}) em função da composição das ligas estudadas. ...	68
Figura 4.13 – Avaliação da susceptibilidade à corrosão localizada em função da composição das ligas estudadas.	72
Figura 4.14 - Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas NiTiNb com adição de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb, em solução de 3,5% de NaCl.	75
Figura 4.15 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga NiTi em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).	77
Figura 4.16 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 3Nb(1,00) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).	78
Figura 4.17 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 3Nb(1,07) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).	78
Figura 4.18 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 6Nb(1,00) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).	80
Figura 4.19 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 6Nb(1,07) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).	80
Figura 4.20 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 9Nb(1,00) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).	81
Figura 4.21 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 9Nb(1,07) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).	81
Figura 4.22 - Micrografias obtidas por MEV da amostra da liga NiTi após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe: (a) pite, (b) fresta.	82

Figura 4.23 - Micrografias obtidas por MEV da amostra da liga 3Nb(1,00) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe: (a) pite, (b) fresta.	83
Figura 4.24 - Mapeamento elementar por EDS realizado no interior de um pite, da amostra 3Nb(1,00).	83
Figura 4.25 - Micrografias obtidas por MEV da amostra da liga 6Nb(1,00) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe: (a) pite, (b) fresta.	84
Figura 4.26 - Mapeamento elementar por EDS no interior de um pite, para a amostra 6Nb(1,00)	84
Figura 4.27 - Micrografia obtida por MEV da amostra da liga 9Nb(1,00) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando a ausência de pites e/ou frestas.	85
Figura 4.28 - Mapeamento elementar por EDS em uma região da amostra da liga 9Nb(1,00).	85
Figura 4.29 - Micrografia obtida por MEV da amostra da liga 3Nb(1,07) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe a presença de fresta.	86
Figura 4.30 - Micrografias obtidas por MEV da amostra da liga 6Nb(1,07) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe: (a) pite, (b) fresta.	87
Figura 4.31 - Mapeamento elementar por EDS no interior de uma fresta, para a amostra 6Nb(1,07).	87
Figura 4.32 - Micrografias obtidas por MEV da amostra da liga 6Nb(1,07) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe o interior do pite.	88
Figura 4.33 - Micrografia obtida por MEV da amostra da liga 9Nb(1,07) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando ausência de pites e/ou frestas.	89
Figura 4.34 - Mapeamento elementar por EDS em uma região da amostra da liga 9Nb(1,07).	89

- Figura 4.35 - Micrografia obtida por MEV da amostra da liga 6Nb(1,00) após ensaio de polarização potenciostática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe o ataque preferencial da matriz NiTi..... 90
- Figura 4.36 - Mapeamento elementar por EDS na borda de um pite, para a amostra da liga 6Nb(1,00)..... 90
- Figura 4.37 - Espectros exploratórios de XPS das ligas NiTiNb com razão (a) Ni/Ti = 1,00 e (b) Ni/Ti = 1,07, após crescimento potenciostático do filme a 100 mV_{Ag/AgCl} em solução de 3,5% de NaCl por 1 hora. 91
- Figura 4.38 - Espectros de alta resolução de liga NiTiNb após crescimento potenciostático do filme a 100 mV_{Ag/AgCl} em solução de 3,5% de NaCl por 1 hora. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Ni 2p; (d) Ti 2p; (e) Nb 3d. Liga 6Nb(1,00), como exemplo..... 92
- Figura 4.39 - Composição da camada superficial das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,00) obtida por XPS após crescimento de filme passivo por 1 hora, considerando-se Ni, Ti e Nb: (a) liga 3Nb; (b) liga 6Nb e (c) liga 9Nb. 96
- Figura 4.40 - Composição da camada superficial das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,07) obtida por XPS após crescimento de filme passivo por 1 hora, considerando-se Ni, Ti e Nb: (a) liga 3Nb; (b) liga 6Nb e (c) liga 9Nb 97
- Figura 4.41 - Porcentagens catiônicas de Ni, Ti e Nb após crescimento potenciostático do filme passivo a 100 mV_{Ag/AgCl} em solução de 3,5% de NaCl por 1 hora para as ligas NiTiNb com razão Ni/Ti = 1,00: (a) liga 3Nb; (b) liga 6Nb e (c) liga 9Nb. 99
- Figura 4.42 - Porcentagens catiônicas de Ni, Ti e Nb após crescimento potenciostático do filme passivo a 100 mV_{Ag/AgCl} em solução de 3,5% de NaCl por 1 hora para as ligas NiTiNb com razão Ni/Ti = 1,07: (a) liga 3Nb; (b) liga 6Nb e (c) liga 9Nb.100

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Letras latinas e abreviações

A_f	Temperatura de fim da transformação da martensita em austenita no aquecimento
A_i	Temperatura de início da transformação da martensita em austenita no aquecimento
AISI	Sigla para utilizada pela American Iron and Steel Institute para classificação de aços
B19'	Estrutura monoclínica
B2	Estrutura cúbica ordenada
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E	Potencial aplicado
E_{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	Espectrometria de energia dispersiva
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EMF	Efeito de memória de forma
E_{pite}	Potencial de pite
E_{rp}	Potencial de repassivação
H	Histerese térmica
I	corrente
LMF	Ligas com memória de forma
M_p	Temperatura mais alta na qual a martensita será transformada a partir da fase austenita em resposta a uma tensão aplicada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEVVA	Técnica de deposição por vapor metálico produzido por arco em vácuo

M_f	Temperatura de fim da transformação da austenita em martensita no resfriamento
M_i	Temperatura de início da transformação da austenita em martensita no resfriamento
MIT	Martensita induzida por tensão
SE	Superelasticidade
T	Temperatura
t	tempo
TM	Transformação martensítica
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

1 INTRODUÇÃO

As ligas com memória de forma (LMF) do sistema binário níquel-titânio (NiTi) se destacam em relevância comercial e variedade de aplicações por apresentarem excelente efeito de memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE), além de boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade [1–3].

Tanto o efeito de memória de forma como a superelasticidade estão relacionados à capacidade que o material possui de, após sofrer deformação, sob condições específicas, retornar à sua forma original, o que envolve a transformação martensítica (termicamente induzida ou induzida por deformação).

Do ponto de vista de determinadas aplicações, essa se configura uma importante limitação dessas ligas, devido ao fato de apresentarem restrita histerese e baixa temperatura de transformação, próxima à temperatura ambiente ou menor [1]. Isso determina, por exemplo, que dispositivos fabricados com tais ligas, como acoplamentos de tubulações, tenham que ser transportados e armazenados em temperaturas baixíssimas, onerando muito o seu custo associado [4, 5].

Diversos estudos demonstraram que a adição de elementos ternários se mostrou eficaz no controle e adequação das temperaturas de transformação para fins de aplicação e para melhorar as características de memória de forma dessas ligas [1–3, 6]. Como é o caso da liga NiTiNb, que tem atraído atenção considerável, uma vez que, com a adição de nióbio (Nb), é possível obter uma ampla histerese de transformação e melhorias no efeito de memória de forma de ligas de NiTi [3, 6, 7].

Neste contexto, a busca por esclarecer a dependência da histerese de transformação, da microestrutura, do comportamento mecânico e das características de memória de forma e superelasticidade com o teor de Nb, com a razão entre os teores de Ni e Ti e com parâmetros de tratamentos térmicos e mecânicos em ligas NiTiNb tem sido frequente [2, 3, 8–11].

Considerando suas aplicações práticas, atuais e potenciais, em diversos

campos, como materiais estruturais ou funcionais, em aplicações de engenharia ou médicas, as questões relativas à resistência à corrosão dessas ligas tornam-se parâmetros de fundamental importância a serem examinados [12, 13]. No entanto, apesar da ampla gama de aplicações, as propriedades de resistência à corrosão dessas ligas ainda não foram examinadas em detalhe, não havendo disponibilidade de informações sobre o assunto na literatura técnica especializada. Portanto, existem muitos aspectos a serem esclarecidos com relação aos mecanismos de corrosão e às características do filme passivo que precisam ser investigados.

Adicionalmente, nota-se que, dos poucos trabalhos publicados na área de corrosão, dedicados à compreensão e o esclarecimento do comportamento eletroquímico dessas ligas, a maioria se concentra principalmente na abordagem da utilização das ligas como biomateriais [14–16]. Porém, o assunto é pouco explorado no caso da utilização dessa liga como material de engenharia, como no processo de acoplamento de tubos sem solda, por exemplo, apesar de sua potencialidade para aproveitamento em diversos segmentos da indústria, como na indústria química, petroquímica e de construção civil, naval e aeronáutica [1, 5, 17–21].

Nesse contexto, as questões relativas à resistência à corrosão são parâmetros de fundamental importância a serem considerados no desempenho e nas aplicações dessas ligas, mas que até o momento encontram-se inexplorados na sua amplitude. Há deficiência na disponibilidade de informações sobre o assunto na literatura técnica especializada, e, portanto, existem muitos aspectos a serem esclarecidos com relação aos mecanismos de corrosão e às características do filme passivo das ligas NiTiNb, abordados neste trabalho. Ademais, não foram encontrados estudos direcionados a compreender as possíveis alterações nas propriedades de resistência à corrosão das ligas, de acordo com a variação do teor de Nb, sendo que é um dos metais que mais resistem à corrosão, principalmente em meios ácidos e metais alcalino fundidos [22].

Além disso, a adição de Nb na elaboração dessas ligas pode representar uma questão economicamente relevante para o Brasil, dado que o país detém

as maiores reservas e é o maior produtor mundial de Nb [22] e que, de acordo com informações do Ministério de Minas e Energia [23], o seu uso na elaboração de aços e ligas especiais tem crescido em média 7% ao ano.

Dessa forma, da perspectiva das aplicações das ligas NiTi com adição de Nb, e dos seus aspectos científicos, tecnológicos e econômicos, é que derivam a justificativa, a importância e as motivações que estimularam a elaboração deste trabalho, que tem como objetivo investigar as propriedades de resistência à corrosão, as características do filme passivo e a sua dependência com o teor de Nb em ligas NiTiNb.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da adição de Nb na microestrutura e nas propriedades de resistência à corrosão de ligas NiTiNb com diferentes teores de Nb, por meio de técnicas de caracterização microestrutural e ensaios eletroquímicos.

1.1.1 Objetivos específicos

Caracterizar a microestrutura das ligas de NiTiNb em função do teor de Nb.

Avaliar a resistência à corrosão das ligas de NiTiNb em meio de 3,5% de NaCl em função do teor de Nb.

Verificar o efeito da variação microestrutural em função do teor de Nb na resistência à corrosão das ligas NiTiNb.

Comparar o desempenho de resistência à corrosão das ligas NiTiNb com o de uma liga NiTi.

Caracterizar o filme passivo das ligas NiTiNb.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo pretendeu-se abordar o estado do conhecimento sobre o tema proposto neste trabalho, envolvendo a contextualização e os fundamentos teóricos relacionados. Inicialmente, é apresentada uma visão geral sobre as ligas de NiTi com efeito de memória de forma, compreendendo características e aplicações dessas ligas, além de uma breve conceituação sobre transformação martensítica e sobre as características de memória de forma, superelasticidade e histerese térmica. Sequencialmente é tratado o desenvolvimento de ligas NiTiNb, baseadas no sistema NiTi, tópico em que são relacionadas suas características metalúrgicas e propriedades, bem como a forma como elas são afetadas pela adição de diferentes teores de Nb. Finalmente, são abordados tópicos relacionados à passividade e resistência à corrosão de ligas do sistema Ni-Ti, com um enfoque para as ligas NiTiNb.

2.1 Ligas de memória de forma (LMF) baseadas no sistema NiTi

O desenvolvimento das ligas de NiTi, no início dos anos 60, é conferido ao *Naval Ordnance Laboratory* (EUA), nas quais o efeito de memória de forma (EMF) foi observado, primeiramente por Buehler et al. em 1963 [24]. Essas ligas tornaram-se rapidamente populares por apresentarem, de acordo com a literatura, características físicas diferenciadas, exibindo efeito de memória de forma, superelasticidade (SE), boas propriedades mecânicas, alta ductilidade, resistência à corrosão, resistência à abrasão e biocompatibilidade [2, 13, 25–27].

Otsuka e Wayman (1998) [28] definem o termo efeito de memória de forma (EMF) como a capacidade que determinados materiais possuem de recuperar sua forma ou geometria original, mesmo após serem deformados plasticamente, em face da aplicação de um tratamento térmico adequado. Analogamente, a superelasticidade (SE) ou pseudoelasticidade, ou ainda pseudoplasticidade, também se refere à capacidade de determinados materiais de recuperar a forma original, mesmo após serem deformados além do limite

elástico. Porém, nesse caso, segundo Funakubo (1987) [29], a deformação ocasionada é revertida quando a sollicitação mecânica, agindo sobre esse material, é removida.

Em termos físicos, ambas as propriedades estão relacionadas com a transformação martensítica (TM) cristalograficamente reversível, que, de acordo com a literatura, é um tipo de transformação de fase no estado sólido entre a fase austenita, estável em altas temperaturas e baixos valores de tensão, e a martensita, estável em baixas temperaturas e altos valores de tensão [28, 30]. Assim, conforme analisam Otsuka e Wayman (1998) [28], essa transformação pode ser induzida pela variação de temperatura, em que o material é submetido a um processo de resfriamento a partir de determinada temperatura, que é a base para o EMF, ou pela aplicação de tensão, durante sollicitação mecânica, princípio da SE. Ou seja, conforme abordado anteriormente por Otubo (1996) [30], a SE poderia ser definida como “efeito de memória de forma mecânica”, sendo mecânica, e não térmica a força motriz da transformação martensítica.

Fundamentalmente, conforme estabelecido na literatura, associada à mudança de temperatura, a transformação martensítica tem início quando, no resfriamento, a liga passa por uma temperatura crítica, denominada M_i . A transformação se completa em M_f , quando o material apresenta estrutura totalmente martensítica. No sentido oposto, sob aquecimento, identifica-se a faixa de temperatura de início da transformação reversa, A_i , e a temperatura em que ela se completa, denominada A_f , em que o material volta a apresentar estrutura completamente austenítica [28, 31].

Acima da faixa de temperaturas M_i , segundo Wayman e Duerig (1990) [32], a TM pode ocorrer pela aplicação de tensão. A martensita assim formada é denominada MIT (martensita induzida por tensão) e a temperatura máxima na qual esse processo pode ocorrer é chamado de M_p , sendo que, acima de M_i , em uma relação linear, quanto maior a temperatura, maior a tensão necessária para produzir a MIT.

De acordo com a literatura, essas temperaturas de transição de fase são dependentes do percurso de processamento e fortemente da composição química da liga, que são as principais maneiras de se mudar ou controlar as

temperaturas características de transformação [2, 25, 33]. Dessa forma, o EMF e a SE podem ser modificados e aprimorados por mudanças na composição da liga, trabalhos mecânicos e tratamentos térmicos, que alteram as condições em que a transformação ocorre. Isso é muito importante do ponto de vista de aplicações práticas, conforme ressaltam Cai, Meng e Zhao (2005) [2], já que a utilização de muitas das ligas baseadas no sistema NiTi é limitada pelas temperaturas de transformação martensítica.

De acordo com Duerig e Pelton (1994) [34], tipicamente, uma liga binária NiTi comercial apresenta temperaturas de transformação M_i entre -200 °C e 110 °C , com um laço de histerese de 2 °C a 50 °C . A literatura aborda a histerese térmica como uma importante característica do comportamento térmico das ligas com EMF, definida como a diferença entre as temperaturas de transformação no aquecimento e no resfriamento. Segundo trabalhos publicados, o ajuste das temperaturas de transição determina o intervalo de temperaturas em que podem ser observados o efeito de memória de forma e a superelasticidade, definindo assim a aplicabilidade da liga [25, 27, 35].

Nesse sentido, vários esforços têm sido conduzidos, não muito remotamente, para modificar as ligas de NiTi com memória de forma, adicionando vários tipos de elementos ternários a este sistema binário, a fim de ajustar as temperaturas de transformação e a histerese resultante para sua utilização em várias aplicações, como abordado na literatura [2, 3, 7, 25, 27].

É o caso das ligas de NiTi com adição de Nb em que se verifica, conforme diversos trabalhos anteriores, um aumento considerável na histerese de transformação (150 °C) após deformação martensítica [6, 10, 36]. De acordo com a literatura, esse comportamento é favorável para a aplicação dessas ligas em dispositivos para conexões e juntas de tubulações, por exemplo, uma vez que podem ser pré-deformadas e armazenadas em temperatura ambiente. Seu aquecimento acima da temperatura A_f restaura a forma original, promovendo o ajuste da conexão à tubulação [7, 28, 37].

Devido ao seu conjunto de propriedades, em termos práticos e comerciais, a literatura aponta as ligas baseadas no sistema NiTi como as mais importantes ligas de memória de forma (LMF) [38–41]. O campo de aplicação

dessas ligas é bastante diversificado, abrangendo as mais variadas aplicações industriais, sendo empregadas, entre outros, nos setores automotivo, nuclear, naval, aeronáutico e aeroespacial, na fabricação de dispositivos de eletrônica mecânica, sistemas de controle automáticos, além da confecção de conexões e anéis de vedação, junção de tubos, conectores eletrônicos, dispositivos termostáticos e termomecânicos [1, 38, 42].

Adicionalmente, por serem consideradas biocompatíveis, são também extensamente utilizadas como biomateriais em diferentes aplicações médicas e ortodônticas, como pinos para implantes, *stents* de desobstrução cardiovascular, dispositivos de uso ortopédico, ferramentas para realização de cirurgias, sistema de montagem para lentes intraoculares, fios para aros ortodônticos, entre outros, conforme relatado na literatura [9, 13, 26, 28, 30, 43].

O diagrama de fases da liga Ti-Ni mostrada na Figura 2.1 é baseado no diagrama de Massalski, considerado por Otsuka e Ren (2005) [25] como o mais confiável.

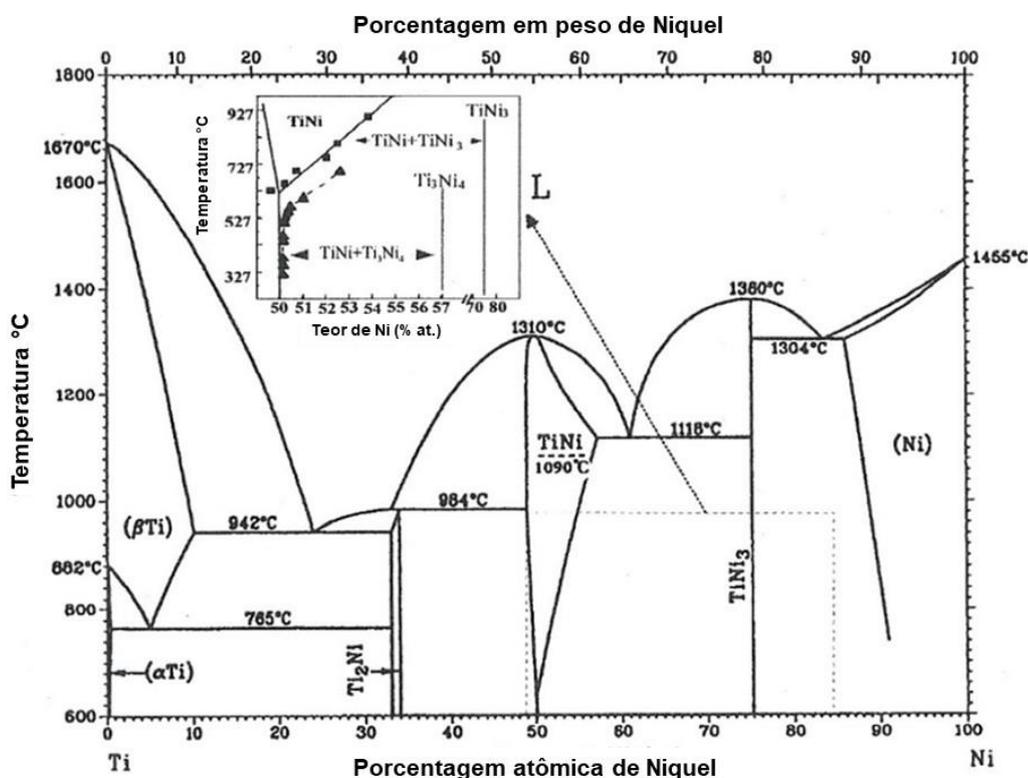


Figura 2.1 - Diagrama de fases da liga NiTi e detalhe da região equiatômica [25].

Tendo em vista determinada aplicação, o diagrama de equilíbrio de fases se constitui uma importante ferramenta, cuja compreensão pode auxiliar o alcance de melhorias ou o ajuste das características e propriedades das ligas. Isso porque, de acordo com a literatura, as propriedades especiais das ligas de NiTi estão associadas à transformação martensítica (TM), a partir da qual surgem os efeitos de memória de forma e de superelasticidade, cuja temperatura de transformação é fortemente dependente da razão Ni/Ti e sensível à adição de elementos de liga. Além disso, existem outras transformações de fase no sistema de ligas à base de NiTi, que incluem também transformações difusionais, que são utilizadas para melhorar as características de memória de forma [28, 41].

Como a base das ligas NiTi com efeito de memória de forma é o composto intermetálico equiatômico NiTi, a fase de maior interesse está restrita à fase central, próxima à composição equiatômica, na região triangular limitada pelas fases Ti_2Ni e $TiNi_3$. Esta fase possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) acima de 1090 °C, temperatura em que sofre uma transição ordem-desordem, passando a apresentar estrutura cúbica ordenada (B2) abaixo desta temperatura. Abaixo de 650 °C a região da fase B2 torna-se muito estreita, determinando sua composição aproximadamente equiatômica.

Se da região B2, uma liga é resfriada fora do equilíbrio abaixo da temperatura de início da transformação martensítica, M_i , ocorre a transformação de B2 para a fase martensítica (B19' – monoclinica).

O diagrama é caracterizado pelo limite quase vertical da fase TiNi para as ligas mais ricas em Ti, em que a variação de solubilidade é praticamente independente da temperatura. Já no lado rico em Ni, o limite de solubilidade deste elemento na fase TiNi diminui com a redução da temperatura, tornando-se insignificante em temperaturas mais baixas (aproximadamente 500 °C). Nestas ligas, no resfriamento lento a partir de altas temperaturas ou no envelhecimento em temperaturas abaixo de 700 °C, pode ocorrer a decomposição do $TiNi_3$, levando à precipitação das fases metaestáveis, Ti_3Ni_4 e Ti_2Ni_3 .

A fase Ti_3Ni_4 , precipitada em finas plaquetas dispersas, provoca o endurecimento da matriz da liga, o que é importante para melhorar as características do efeito memória de forma e superelasticidade [28, 41].

Além disso, em ligas baseadas no sistema NiTi ricas em Ni, ternárias ou trabalhadas a frio, esses precipitados podem afetar as características de transformação martensítica, de maneira que a transformação de B19' é precedida por uma transformação intermediária, cuja fase é designada por R, com estrutura romboédrica [28, 44].

2.2 Ligas NiTiNb

As ligas de NiTiNb foram desenvolvidas com base na liga de NiTi para satisfazer requisitos de engenharia direcionados para determinadas aplicações comerciais [2, 3, 45]. Como materiais com EMF, de acordo com a literatura, as ligas ternárias baseadas no sistema NiTi com adição de Nb também têm encontrado aplicação em áreas diversas como engenharia aeroespacial, dispositivos de controle inteligente, além de aplicações médicas e ortodônticas, entre outras [25, 46].

Essas ligas apresentam EMF bidirecional, ou seja, apresentam recuperação de forma tanto no aquecimento quanto no resfriamento, processo pode ser repetido indefinidamente [47–49]. Segundo Cai, Meng e Zhao (2005) [2], devido à presença de Nb dissolvido na matriz TiNi e de partículas β -Nb que inibem o movimento da interface com a matriz em certa medida, essas ligas também exibem uma elevada estabilidade térmica. Assim, com a adição de Nb, é possível aumentar notavelmente a histerese térmica da liga de NiTi, podendo alcançar valores superiores a 140 °C, após deformação no estado martensítico, com aplicação de tratamento termomecânico específico e apropriado, conforme relatado na literatura [7, 11, 27, 28, 46, 50, 51].

Dessa forma, o armazenamento e transporte de componentes fabricados com essas ligas, por exemplo, não precisaria ser feito em temperaturas baixíssimas, podendo ser realizado à temperatura ambiente no estado

martensítico, ou seja, como deformado, o que é conveniente para diversas aplicações comerciais, como observam Otsuka e Wayman (1998) [28] e Cai, Meng e Zhao (2005) [2].

Nesse caso, as temperaturas de transformação são ajustadas de modo que a temperatura ambiente esteja situada em posição intermediária, próxima do meio do intervalo de histerese. A deformação do dispositivo é realizada em baixa temperatura sendo o seu estado mantido à temperatura ambiente até que seja instalado procedendo-se o seu aquecimento em uma temperatura apropriada.

Como material estrutural, em serviço, segundo Kusagawa, Nakamura e Asada (2001) [45], a liga deve permanecer no estado austenítico, pois o limite de elasticidade da martensita é reduzido. Enquanto a temperatura de serviço deve ser maior que M_i , a temperatura de estocagem do material deve ser inferior à A_i , para que a recuperação de forma do dispositivo não ocorra precipitadamente. De acordo com Uchida et al. (2007) [27] outra aplicação para a qual a ampla histerese de transformação das ligas NiTiNb é apropriada é para o caso de juntas de tubulações e componentes de vedação.

O diagrama de fases pseudo-binário NiTi-Nb proposto por Piao et al. (1992) [52] apresentado na Figura 2.2 oferece uma boa aproximação do comportamento térmico do sistema ternário.

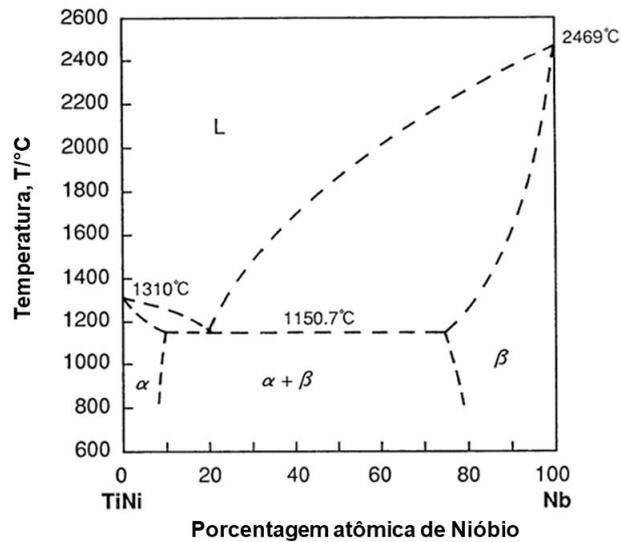


Figura 2.2 - Diagrama de fases pseudo-binário TiNi-Nb [52].

Dentre as ligas de NiTiNb com efeito de memória de forma, a liga ternária contendo um teor de 9 % atômico de Nb, em termos comerciais, segundo a literatura, é a mais comumente utilizada [2, 6].

Tipicamente, essa liga exibe uma microestrutura hipoeutética característica, como exemplificada na micrografia encontrada na literatura e reproduzida na Figura 2.3 [3], compondo-se de uma matriz de TiNi (α -B2, fase escura) envolvida por uma estrutura eutética interdendrítica ($\alpha + \beta$ -Nb, fase clara), coerente com o diagrama pseudo-binário anteriormente apresentado, conforme também observado na literatura [3, 9, 28]. Tosetti, Silva e Otubo (2014) [9] ainda observam a presença de uma terceira fase situada na região interdendrítica, identificada como $Ti_3(Ni,Nb)_2$. A microestrutura da liga depois de trabalho a quente é caracterizada pela dispersão de partículas finas da fase de β -Nb na matriz TiNi [9, 28].

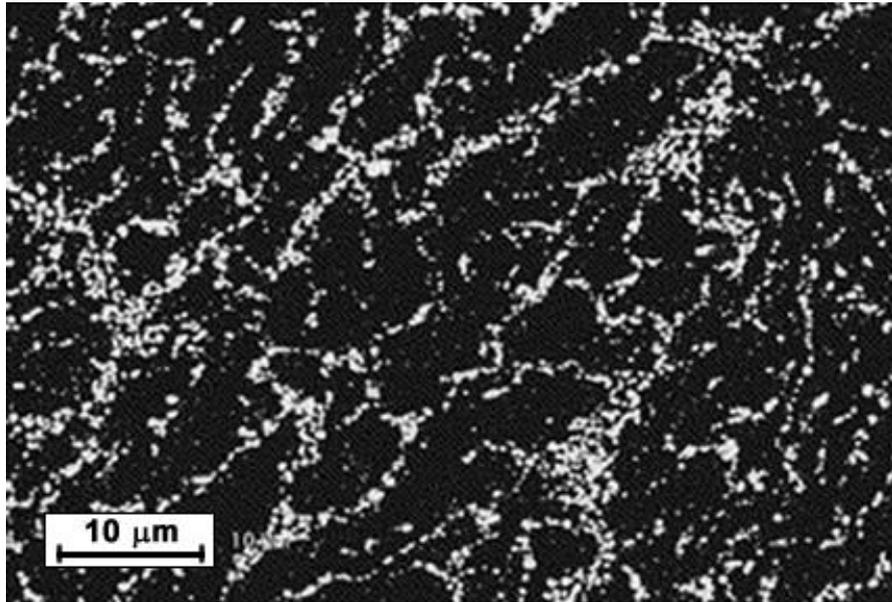


Figura 2.3 - Micrografia de MEV da liga Ni47Ti44Nb9 solubilizada [3].

Adicionalmente, He et al. (2004) [3] verificam que o teor de Nb tem grande efeito sobre a microestrutura da liga NiTiNb, de forma que na liga Ni_{50.1}Ti_{46.9}Nb₃, constata-se a predominância da fase NiTi. Nessa liga, a presença das partículas de β -Nb é detectada apenas através dos espectros de difração de raios-X, o que implica que elas estão presentes apenas em pequena quantidade.

Ying et al. (2011) [53], em seu estudo sobre o comportamento mecânico de ligas NiTiNb com baixos teores de Nb (3,5 %, 4,5 % e 5 % at.), analisam as microestruturas de ligas como fundidas (em forno a arco), e tratadas conforme a sequência: homogeneizadas a 880 °C por 2 horas, laminadas a quente (870 °C) até 1,2 mm de espessura, e solubilizadas a 860 °C por 40 minutos. As micrografias são apresentadas na Figura 2.4, em que se observa a presença de pequena quantidade de finas partículas de β -Nb distribuídas nos contornos de grão em ligas com 3,5% e 4,5% de Nb. Quando o teor de Nb atinge 5%, evidencia-se o aumento das partículas de β -Nb, indicando que o Nb não pode ser completamente dissolvido na matriz de NiTi nessa liga, gerando, assim, o microconstituente eutético na microestrutura. A microestrutura da liga com 5% de Nb laminada a quente após solubilização apresenta partículas de β -Nb alongadas, dispostas em faixas descontínuas ao longo da direção de laminação.

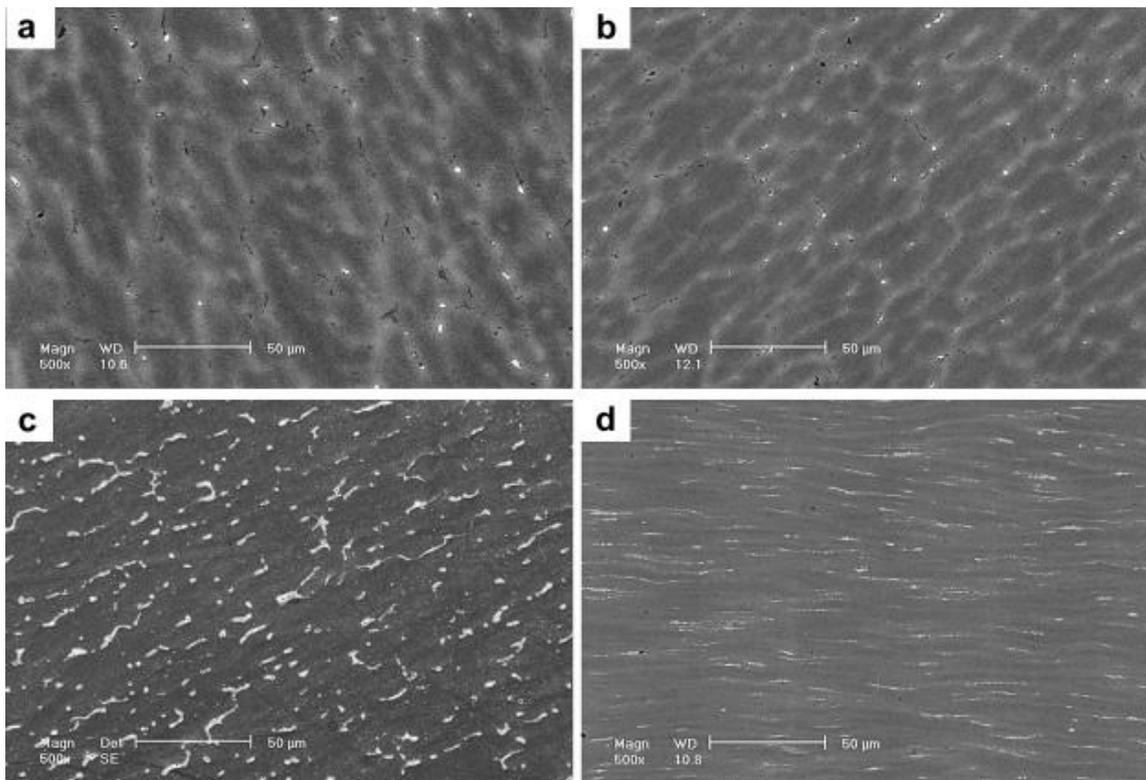


Figura 2.4 - Micrografias de MEV das ligas de NiTiNb: (a) $\text{Ni}_{50,2}\text{Ti}_{46,3}\text{Nb}_{3,5}$, (b) $\text{Ni}_{49,9}\text{Ti}_{45,6}\text{Nb}_{4,5}$, (c) $\text{Ni}_{49,8}\text{Ti}_{45,2}\text{Nb}_{5,0}$, (d) $\text{Ni}_{49,8}\text{Ti}_{45,2}\text{Nb}_{5,0}$ laminada e solubilizada [53].

Zhao et al. (2006) [8] ressaltam que, além do teor de Nb, a razão entre os teores de Ni e Ti também provoca modificações na microestrutura da liga. Os autores demonstram existir uma dependência substancial e inversamente proporcional entre a quantidade de fase β -Nb nas microestruturas e a razão Ni/Ti, até um valor de 1,08 para Ni/Ti, em que a fase β -Nb desaparece, conforme se observa na Figura 2.5. Além disso, a relação dos teores de Ni e Ti afeta proporcionalmente a quantidade de Nb dissolvido na matriz de NiTi [8].

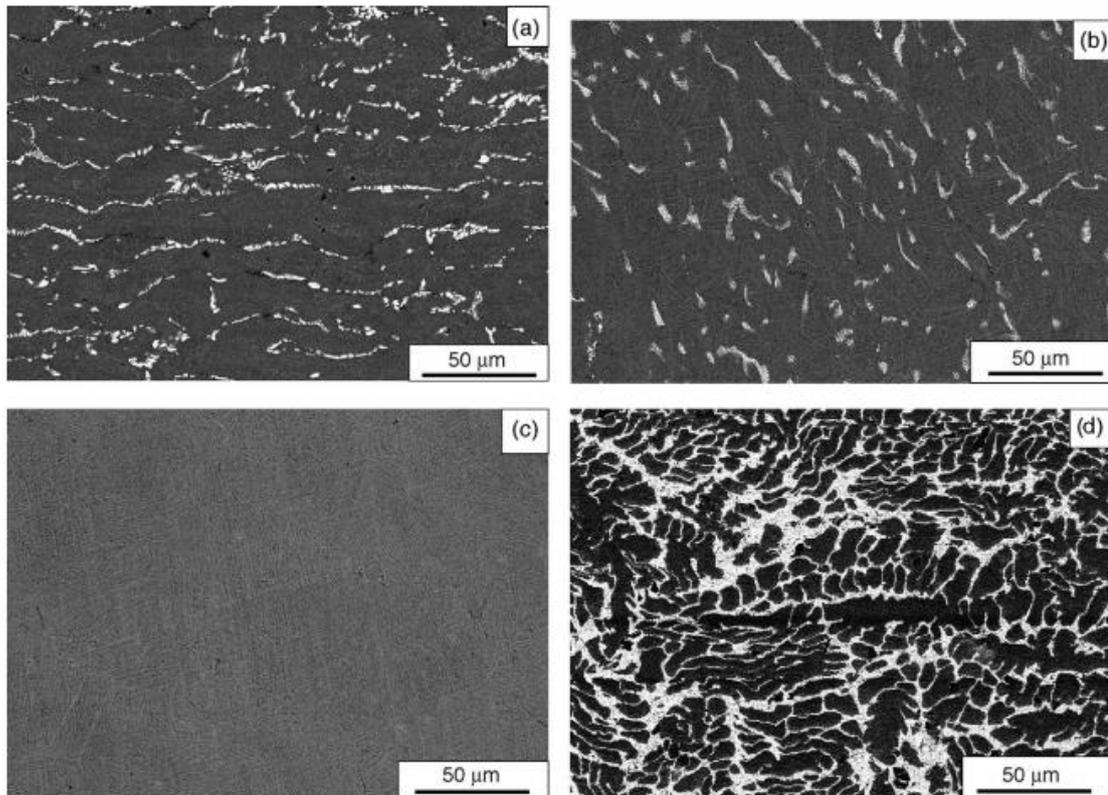


Figura 2.5 - Microestruturas das ligas laminadas (a) $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{47,5}\text{Nb}_{4,5}$, (b) $\text{Ni}_{49,3}\text{Ti}_{46,2}\text{Nb}_{4,5}$, (c) $\text{Ni}_{49,6}\text{Ti}_{45,9}\text{Nb}_{4,5}$, (d) $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ [8].

Do ponto de vista das temperaturas características de transformação, Uchida et al. (2007) [27] mostram que as temperaturas decrescem com o aumento do teor de Nb para ligas contendo a razão Ni/Ti = 1, e também com o aumento da razão Ni/Ti para as ligas com teor constante de Nb (6% atômico). Resultado semelhante é apresentado por Zhao et al. (2006) [8].

He et al. (2006) [54], investigando o comportamento de transformação martensítica de ligas $(\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$ ($x = 3, 9, 15, 20, 30$ at.%) observam que as temperaturas de transformação são alteradas de maneira inversamente proporcional ao teor de Nb na liga, conforme dados mostrados na Tabela 2.1 [54].

Tabela 2.1 - Temperaturas de transformação de ligas $(\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$ obtidas no primeiro ciclo térmico [54].

$(\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$	$M_i(^{\circ}\text{C})$	$M_f(^{\circ}\text{C})$	$A_i(^{\circ}\text{C})$	$A_f(^{\circ}\text{C})$
x=3	-59,3	-82,6	-49,0	-3,2
x=9	-61,1	-96,1	-37,3	5,5
x=15	-72,0	-110,4	-42,5	-2,1
x=20	-117,4	-135,2	-51,7	-25,6
x=30	<-170	<-170	----	----

De acordo com Cai, Meng e Zhao (2005) [2], as ligas de NiTiNb, após deformação apropriada, exibem além de ampla histerese de transformação, características de extensa deformação recuperável e alta tensão de recuperação [2]. Segundo a literatura, a ampliação (expansão) da histerese e o desenvolvimento dessas características, devem-se à deformação plástica irreversível dos precipitados ricos em Nb (partículas de β -Nb), que provoca um deslocamento nas temperaturas de início de transformação, aumentando a temperatura de transformação reversa no aquecimento [6, 7, 55].

Essa proposição é análoga à feita por Lin et al. (1991) [40] de que as discordâncias e outros defeitos produzidos pela deformação plástica provocariam a inibição da transformação reversa, causando assim a estabilização da martensita. No entanto, em investigações posteriores, Liu e Galvin [56] demonstram que estes defeitos não contribuem de maneira eficaz para a estabilização da martensita.

Adicionalmente, Zhao et al. (2006) [8] ao analisarem o comportamento de transformação de fases em ligas NiTiNb com 4,5 % atômico de Nb, em comparação com o da tradicional liga com 9 % atômico de Nb, indicam que a presença de partículas de β -Nb não é o principal fator responsável pela expansão da histerese de transformação. Isso porque a liga com 4,5 % de Nb, que apresenta reduzida quantidade de partículas da fase β -Nb em relação à liga de 9% de Nb, conforme mostrado anteriormente na Figura 2.5, exibe o intervalo de temperaturas semelhante, quando submetida a mesma deformação. Nesse caso, a adição de Nb dissolvido na matriz de NiTi é apontada como o aspecto

predominante que estabelece o controle das características de transformação martensítica dessas ligas, e conseqüentemente a ampliação da histerese.

Wang et al. (2005) [18] argumentam que, em determinada extensão, há uma relação direta entre a ampliação da histerese de transformação e a taxa de deformação, sendo que o intervalo de temperaturas de transformação, em que se define a histerese, aumenta com uma maior deformação, porém, a taxa de recuperação de forma diminui com uma deformação total maior.

Sobre isso, Zhang et al. (1990) [51] expõem que na liga $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ há uma temperatura de deformação característica ($M_i + 30\text{ °C}$) e um intervalo crítico de deformação (entre 14 e 16%) em que efetivamente aumenta a histerese de transformação ao mesmo tempo que é mantida uma taxa de recuperação suficientemente elevada, conforme pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 2.5 abaixo.

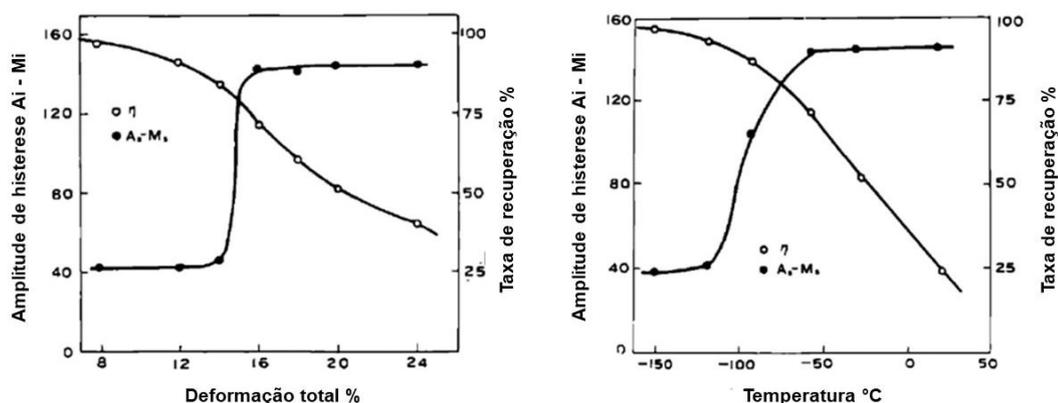


Figura 2.6 – Efeito da deformação e da temperatura de deformação na histerese ($A_i - M_i$) e na taxa de recuperação (η) de uma liga $NiTiNb$ [51].

Shu et al. (2014) [37] e Zheng et al. (1998) [57], de forma equivalente, investigam o efeito de tratamentos térmicos na temperatura de transformação de fase $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$. Em ambos os trabalhos, observa-se que o aumento da temperatura de tratamento e a taxa de resfriamento, resultam em um aumento de M_i , identificando como principal razão a substituição do Ti pelo Nb em solução sólida e o conseqüente aumento da relação Ni/Ti na composição da matriz NiTi.

De acordo com a literatura, outro fator que pode alterar a histerese de transformação é a geometria e as dimensões do componente (do material).

Wang et al. (2005) [18] observam que o comportamento da transformação reversa de juntas de tubulação se altera conforme a espessura da parede da junta, de forma que a temperatura de início da transformação reversa decresce com o aumento da espessura. Portanto, o intervalo de temperatura de transformação reversa ($A_f - A_i$) aumenta com o aumento da espessura da parede. Além disso, os resultados apresentados por estes autores demonstram que, em uma junta de tubulação pré-deformada, a deformação no interior e na superfície da junta não é homogênea, sendo que a deformação interna é mais elevada. Dessa forma, os autores sugerem que a amplitude da histerese de transformação também não seja homogênea ao longo da espessura, do interior para a superfície.

Segundo He et al. (2004) [3], embora a utilização das ligas NiTiNb contendo 9 % at. de Nb, em relação às demais, seja mais representativa, sua elaboração é considerada complexa, devido ao fato de que o ponto de fusão (TF) do nióbio é muito mais elevado do que o de Ni e Ti, dificultando a obtenção de uma mistura homogênea dos componentes da liga durante a fusão, sendo necessário refundir repetidas vezes para uma perfeita homogeneização. Nesse sentido, alguns pesquisadores têm considerado a diminuição do teor de nióbio nessas ligas, justificando que a diminuição do teor de Nb pode representar certa economia, tendo em vista as aplicações de engenharia. A perspectiva das pesquisas têm sido a avaliação do impacto provocado pela redução do teor de Nb nas características de EMF e nas propriedades das ligas [2, 3, 8, 53].

He et al. (2004) [3] ao avaliar a dependência das características de EMF e o comportamento de transformação de fases com o teor de nióbio em uma liga $Ni_{50,1}Ti_{46,9}Nb_3$, em comparação com a liga $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$, verificam que as ligas exibem comportamento de transformação similar, embora a liga com adição de 3% de Nb tenha apresentado histerese de transformação térmica aproximadamente 60% menor, valor que aumenta de maneira considerável após deformação, mas ainda quase 25% inferior ao da liga com 9% de Nb.

Apesar disso, os autores constatam que a liga com 3% de Nb apresenta desempenho de recuperação de forma superior em 15% para uma deformação total de 16,5%. E mesmo após uma deformação total de 24% a liga com 3% de

Nb mantém uma boa performance quanto ao EMF, exibindo uma taxa de recuperação de 55%. Os autores sugerem que, para a liga com 9% at. Nb, a deformação plástica das partículas β -Nb aumenta com a deformação total, conduzindo a uma rápida diminuição da taxa de recuperação da deformação na liga devido à grande quantidade de partículas β -Nb.

Nesse sentido, Uchida et al. (2007) [27], com intuito de desenvolver juntas de tubulações a partir de ligas de NiTiNb, investigam os efeitos do teor de Nb, da razão Ni/Ti, de tratamento térmico e de trabalho a frio nas temperaturas de transformação martensítica e em propriedades mecânicas dessas ligas. Os autores apontam que, conforme requisitos referentes às propriedades de resistência mecânica para a aplicação proposta, algumas condições como, teor de Nb inferior a 9%, proporção de Ni/Ti menor que 1,05 e taxas de trabalho a frio inferiores a 10% antes do tratamento de solubilização devem ser satisfeitas.

Nessa mesma linha, Fu et al. (2009) [43] estudam o efeito do teor de Nb no limite de escoamento de ligas NiTiNb em estado martensítico, verificando que essa característica varia inversamente com a quantidade de átomos de Nb dissolvidos na matriz de NiTi, para as ligas com baixos teores de Nb. Além disso, a partir de análise conjunta com resultados anteriores, supõe-se que o limite de escoamento dessas ligas está sujeito a atuação de dois mecanismos, conforme o teor de Nb na liga: fragilização (ou enfraquecimento) por solução sólida de Nb, em ligas com baixo teor do elemento, e de endurecimento por partículas β -Nb, em ligas com teor mais elevado. Os autores também avaliam que quanto maiores a quantidade de Nb dissolvido na matriz de NiTi e a razão Ni/Ti, menores tornam-se as temperaturas de transformação martensítica.

De modo semelhante, Ying et al. (2011) [53] investigam o efeito da adição de Nb no comportamento mecânico das ligas de NiTiNb com baixos teores de Nb (3,5%, 4,5% e 5% at.), porém no estado austenítico. Nesse caso, em temperatura ambiente ou em baixa temperatura, o limite de escoamento e a resistência à fratura das ligas seguem a mesma tendência, aumentando com o aumento da adição de Nb, incremento atribuído ao endurecimento por solução sólida de Nb dissolvido na matriz de NiTi. Todas as ligas mostram excelente ductilidade, sendo que a liga com 5% de Nb apresenta o pior resultado entre as

três ligas, devido ao aumento da quantidade de partículas β -Nb na sua microestrutura.

Com relação à propriedade de memória de forma, os autores observam que é danificada pelo excesso de partículas β -Nb, dado que a recuperação de forma máxima da liga tradicional, com 9% de Nb, é inferior à 5%, enquanto que a da liga com 5% de Nb pode chegar a 7,4%, mesmo nível de ligas de NiTi. Ou seja, a liga com 5% de Nb, aparentemente, tem melhor característica de recuperação [53].

2.3 Corrosão em ligas de NiTiNb

Ponderando que são numerosos os fatores que interferem na resistência à corrosão e biocompatibilidade de ligas metálicas, de forma geral, com base em dados e relatos da literatura, Rondelli (1996) [58] avalia que tais características das ligas do sistema NiTi são consideradas suficientemente boas. Isso porque, de acordo com Duerig, Pelton e Stöckel (1999) [59], a camada de óxido de titânio (TiO_2), formada em todos os metais que contém Ti, devido à alta afinidade do titânio com o oxigênio, aumenta a estabilidade superficial do material e impede o processo corrosivo. Assim, de acordo com a literatura, a resistência da liga NiTi a diferentes formas de corrosão é atribuída à formação espontânea do filme passivo superficial composto principalmente de TiO_2 [46, 58, 60–62].

De acordo com Es-Souni e Fischer-Brandies (2002) [63], no caso de ligas baseadas no sistema NiTi, os fatores que influenciam a resistência à corrosão são: composição química (teor de Ni, Ti, elementos de liga e impurezas), o grau de homogeneidade das microestruturas e a presença de resíduos na superfície.

Com o desenvolvimento generalizado e o potencial de diversificação para utilização das LMF baseadas no sistema NiTi, as características de corrosão, bem como a abordagem para melhorar a resistência ao ataque corrosivo destas ligas emergem como questões cada vez mais importantes, seja na sua aplicação como biomaterial ou como material de engenharia.

Conforme extensamente relatado na literatura, considerando a aplicação das ligas do sistema NiTi como biomateriais, tem-se que a resistência à corrosão é uma das propriedades mais importantes que determinam sua biocompatibilidade. Nesse caso, a estabilidade da camada protetora de óxido é crítica, configurando-se uma barreira física e química contra a oxidação do Ni, elemento que potencialmente pode causar efeitos biológicos adversos provocando reações alérgicas, tóxicas e cancerígenas quando em contato prolongado com fluidos e tecidos corpóreos [14, 59, 60, 64].

De acordo com Zhao et al. (2011) [65], promover alterações superficiais de forma a suprimir o teor de Ni na superfície de ligas NiTi tem sido uma preocupação recorrente para melhorar suas propriedades mecânicas e eletroquímicas, seja através de tratamento de oxidação, revestimentos, fusão a laser ou implantação de íons. No entanto, segundo Bolat et al. (2013) [66], a adição de elementos de liga ternários à liga NiTi também tem sido considerada com o intuito de melhorar as suas propriedades tanto mecânicas como de corrosão.

Conforme expõem Sun (2013) [67], Wang et al. (2005) [18] e Rovere (2011) [68], LMF à base de Fe, assim como ligas baseadas no sistema NiTi, têm sido amplamente utilizadas para compor o processo de acoplamento de tubos sem solda em muitos campos. Devido às suas propriedades especiais, essas ligas apresentam desempenho apropriado e instalação conveniente para esse tipo de aplicação, proporcionando uma junção confiável a prova de vazamentos. Além disso, tais dispositivos podem ser convenientemente transportados e rapidamente aplicados ou removidos sem uso de equipamentos volumosos e complexos, não sendo necessária, inclusive, habilidades de especialização por parte dos operadores, quando comparado aos procedimentos de soldagem convencionais.

Para esse tipo de aplicação, Uhlig e Revie (2011) [60] advertem que a composição e a estabilidade do filme passivo dos materiais utilizados também são fatores críticos, especialmente quando expostos a determinados meios contendo espécies aniônicas agressivas, e em presença de agentes oxidantes

em elevados potenciais que favorecem a corrosão localizada, como no caso de soluções ácidas contendo cloreto.

Isso porque, de acordo com Sato (1990) [69], a corrosão localizada ocorre em heterogeneidades químicas e físicas da microestrutura do material, como inclusões, discordâncias, segregações de soluto em contornos de grão, partículas de segunda fase e defeitos mecânicos. Expostos a ambientes corrosivos, nesses locais a camada de óxido pode se romper mais facilmente e deixar a liga suscetível ao ataque corrosivo.

Conforme analisam Uhlig e Revie (2011) [60], o íon cloreto atua sobre a superfície da liga NiTi removendo seletivamente o níquel e promovendo a ruptura localizada por pites ou por frestas. Esse tipo de corrosão é perigosa, pois, como observa Santos (2007) [70], gera uma perda de massa que pode induzir o material à fratura ou ocasionar falhas de diversas origens, como corrosão sob tensão e fadiga relacionada à corrosão, gerando vazamentos em tubulações, recipientes ou tanques.

A corrosão por pites é definida na literatura como o ataque localizado, em forma de cavidade, em materiais passivados expostos a meios que contém principalmente íons cloreto. Esses íons possuem capacidade de romper de maneira localizada o filme passivo protetor, provocando a formação do pite. Esse é um processo auto catalítico e caracteriza-se pela existência de um potencial de eletrodo a partir do qual tem início a nucleação e crescimento de pites e abaixo do qual o pite não ocorre. O potencial de nucleação de pite ou potencial de pite (E_{pite}) é o que ocorre quando há a quebra da película passivante e origina o pite. Quanto maior seu valor, mais resistente à corrosão por pite será o material. Seu valor pode ser determinado por métodos eletroquímicos de ensaio (potenciodinâmicos e potenciostáticos) [71, 72].

Conforme pode ser constatado na literatura, a maioria das investigações já relatadas sobre o assunto se concentram na avaliação do comportamento eletroquímico e de resistência à corrosão da liga binária NiTi [58, 61, 73–76], sendo que praticamente a totalidade se dedica a compreender o comportamento desse material em meios que simulam fluidos corpóreos. Contudo, a literatura

apresenta poucos estudos que discutem o efeito da adição de elementos ternários em ligas baseadas no sistema NiTi.

Como é o caso da liga NiTiNb, na qual, conhecidamente, o Nb atua ampliando a histerese de transformação e melhorando as características de memória de forma da liga em comparação com a liga binária NiTi [3, 8, 10, 36, 47, 77, 78]. Porém, embora alguns trabalhos tenham verificado que o Nb pode desempenhar também um papel importante na melhoria da resistência à corrosão [14, 15, 66], assim como ocorre com as propriedades mecânicas e de memória de forma [38, 43, 53, 79, 80], ainda existem muitos aspectos que precisam ser melhor esclarecidos sobre o efeito do teor de Nb sobre o comportamento eletroquímico dessas ligas.

Bolat et al. (2013) [66], através dos métodos de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica, estimam a resistência à corrosão de uma liga NiTiNb com 14,5% em peso de Nb (37,8% de Ti e Ni balanceado) em solução fisiológica de 0,9% em peso de NaCl, utilizando uma liga equiatômica como material de referência. Os autores sugerem que o papel que o Nb desempenha como elemento de liga é o de promover a resistência à corrosão localizada da liga de NiTi, facilitando o processo de passivação. Isso porque, de acordo com os resultados, nota-se que a liga NiTiNb, apresentando comportamento passivo, exibe melhor resistência à corrosão do que a liga NiTi, que caracteristicamente apresenta comportamento de corrosão por pite.

De forma mais abrangente, Chelariu et al. (2015) [16] investigam comparativamente a resistência à corrosão do Ti puro e de ligas Ni_{45%}Ti e Ni_{37,8%}Ti_{14,5%}Nb (% em peso) por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em saliva artificial, em condições variadas de pH (5,6 e 3,4), concentração de NaF (0,05%, 0,1% e 0,2% em peso), e adição de proteína albumina (0,6% em peso). Os autores constatam que ligar o Ni ao Ti leva a um aumento da resistência de polarização, e, como consequência, da resistência à corrosão, tendência que se mantém quando adicionado o Nb à liga NiTi, embora a melhoria tenha sido apenas discreta.

Os resultados que os autores apresentam demonstram que a resistência à corrosão variou com as interações entre pH, concentração de NaF e presença

de proteína albumina na solução de saliva artificial. Todas as amostras exibem a formação de filmes passivos na presença de íons fluoreto na solução, sendo que em pH de 5,6 a resistência aumenta com o decréscimo da concentração de NaF, e em solução acidificada (pH 3,4) o comportamento é oposto. As amostras de NiTi e NiTiNb em solução acidificada apresentam a formação de produtos de corrosão localizada com o aumento da concentração de NaF, demonstrando que a camada de óxido passiva pode ser atacada por íons fluoreto, levando à susceptibilidade à corrosão das ligas [16].

Adicionalmente, comparado com a solução sem adição da proteína albumina, observa-se que a presença da proteína albumina, em saliva artificial acidificada fluoretada com 0,05% e 0,1% de NaF, pode prevenir o ataque corrosivo das amostras pelos íons fluoreto. Os autores sugerem que, possivelmente, o aumento da resistência à corrosão nestes casos tenha sido devido à adsorção de moléculas da proteína na superfície das ligas, restringindo a dissolução do metal. Nas soluções com maior concentração de NaF a resistência decresce, fato atribuído à competição entre a adsorção da proteína albumina na superfície e a dissolução do filme passivo.

Tao et al. (2006) [17] examinam a resistência à corrosão de acoplamentos da LMF Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ (% atômica) em solução de NaCl a 35 °C e 90 °C, por meio de ensaios eletroquímicos. Os dispositivos apresentam elevada resistência à corrosão em solução corrosiva e alta temperatura devido à formação de um filme de TiO₂ contínuo e compacto sobre a superfície da liga. A avaliação dos potenciais característicos identificados pelas curvas de polarização mostra que o potencial de corrosão é deslocado positivamente com a diminuição da temperatura da solução, indicando, segundo os autores, que a proteção da película formada é melhorada. O espectro de impedância eletroquímica consiste apenas de um único semicírculo, evidenciando a alta resistência à reação de transferência de carga e elevada resistência à corrosão da liga.

Mareci et al. (2011) [15] em estudo sobre o comportamento de corrosão de uma liga NiTiNb com composição de Ni (47,7% em peso), Ti (37,8% em peso) e Nb (14,5% em peso) utilizam métodos de avaliação eletroquímicos em solução de saliva artificial a 37 °C, comparando-o com o de uma liga equiatômica NiTi. A

liga estudada exibe um comportamento passivo típico, baixas densidades de corrente anódica, maior zona passiva, e, portanto, melhor resistência à corrosão, em contraste com a liga NiTi, que exibe quebra de passividade em um baixo valor de potencial e em cuja superfície há formação de pites.

Nesse caso, os autores concluem que o Nb, como elemento de liga, desempenha o papel de aprimorar a resistência à corrosão localizada da liga NiTi. Isso porque a adição de Nb provoca o deslocamento da curva de polarização anódica para potenciais mais nobres (mais positivos). Além disso, conforme indicam os resultados de EIE a liga NiTiNb exibe a formação de um filme passivo de alta estabilidade em saliva artificial, com alta resistência em todos os potenciais testados (circuito aberto, 400 mV_{ECS} e 700 mV_{ECS}) [15].

A resistência à corrosão da liga Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ é investigada por Li, Zheng e Zhao (2006) [14] aplicando ensaios eletroquímicos em soluções que simulam fluidos corpóreos (0,9% NaCl, Hank e saliva artificial) a 37 °C, com diferentes valores de pH (2,4, 5,4 e 7,4). Com o objetivo de revelar o mecanismo de corrosão da liga, os autores também determinam a composição e a profundidade de distribuição do filme passivo, bem como as suas alterações composicionais antes e depois das medidas de polarização pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os resultados mostram que de maneira geral o comportamento anticorrosivo da liga NiTi é aprimorado mediante a adição de Nb, apresentando poucas variações, tanto em circuito aberto como na polarização, conforme a variação das soluções empregadas e seus valores de pH. A análise por XPS da estrutura da camada passiva, após a realização das medidas de polarização linear, demonstra que os espectros obtidos para o Nb (3d) apresentam características especiais de Nb⁵⁺, o que sugere que a camada superficial da liga é constituída de Nb₂O₅, além do composto TiO₂.

De forma complementar, é interessante citar também dois trabalhos dedicados ao desenvolvimento e à caracterização tanto composicional como de resistência à corrosão de camadas superficiais modificadas contendo Nb em ligas de NiTi. Ng, Man e Yue (2011) [64] investigam a viabilidade da aplicação de Nb (pó) ligado na superfície da liga por tratamento a laser (de CO₂) para melhorar a resistência à corrosão da liga NiTi em solução de fluido corporal

simulado. A camada superficial apresenta uma microestrutura fina e homogênea, constituindo-se de Nb e NbTi₄, e exibindo uma redução de 10% de Ni na superfície. A resistência à corrosão melhora significativamente, como evidenciado pelo expressivo aumento do potencial de pite (E_{pite}) e redução da densidade de corrente passiva, observados nas curvas de polarização mostradas na Figura 2.6 abaixo.

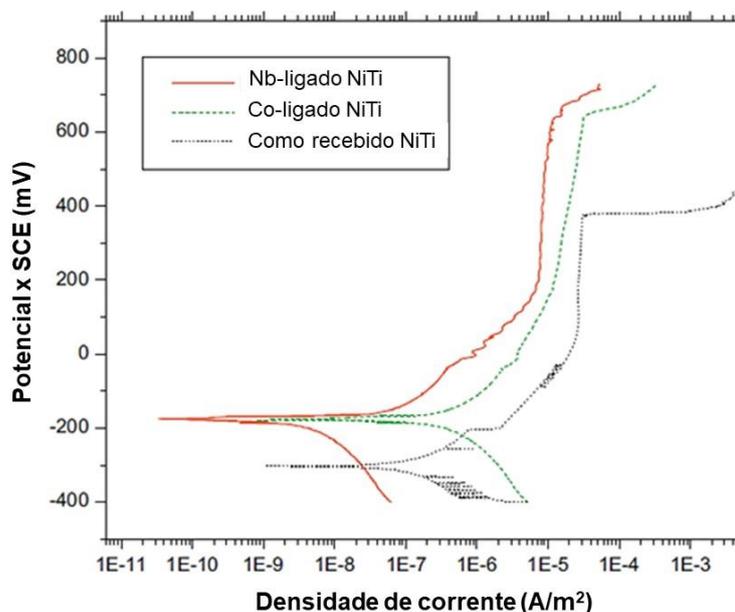


Figura 2.7 - Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de Hanks [64].

De forma semelhante, o efeito da implantação de Nb na superfície da liga NiTi sobre sua capacidade de resistência à corrosão em solução de Hank, com pH de 7,4 e temperatura de 37 °C, é investigada por Zhao et al. (2011) [65] por meio de ensaios eletroquímicos. A modificação da superfície da liga NiTi com Nb realizada utilizando a técnica MEVVA (do inglês: *metal vacuum vapor arc*) que significa vapor metálico produzido por arco em vácuo. Os resultados demonstram que a implantação de Nb induziu a formação de uma camada fina e compacta de Nb₂O₅/TiO₂ sobre a superfície da liga NiTi, o que levou à diminuição da concentração superficial de Ni e à melhoria significativa da resistência à corrosão da liga em solução de Hank.

Adicionalmente, considera-se pertinente também citar o trabalho de Zhao et al. (2007) [12], que, com o objetivo de examinar o efeito exclusivo da adição de Nb sobre o comportamento de oxidação em alta temperatura de ligas NiTiNb, avaliaram ligas com teores entre 0 e 7% de Nb, preparadas com razão Ni/Ti controlada. Observou-se que a resistência à oxidação em alta temperatura das ligas foi aprimorada proporcionalmente com a adição de Nb, apresentando menor perda de massa. A liga com maior teor de Nb exibiu melhor resistência à oxidação em temperatura elevada.

Isso porque a cinética de oxidação e a estrutura da camada de óxido formada nas ligas foram alteradas. Compostos não-estequiométricos ricos em Nb, no lugar do NiTiO_3 , produto de oxidação da liga binária NiTi, passaram a compor a microestrutura da camada de óxido abaixo da camada mais externa de TiO_2 . Os autores argumentaram que a presença desse composto rico em Nb tenha efetivamente impedido a interdifusão de íons metálicos e de oxigênio durante o processo de oxidação, o que explica a melhoria da resistência à oxidação das ligas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e os procedimentos experimentais que foram utilizados para execução deste trabalho. A Figura 3.1 apresenta de forma esquemática as etapas experimentais.

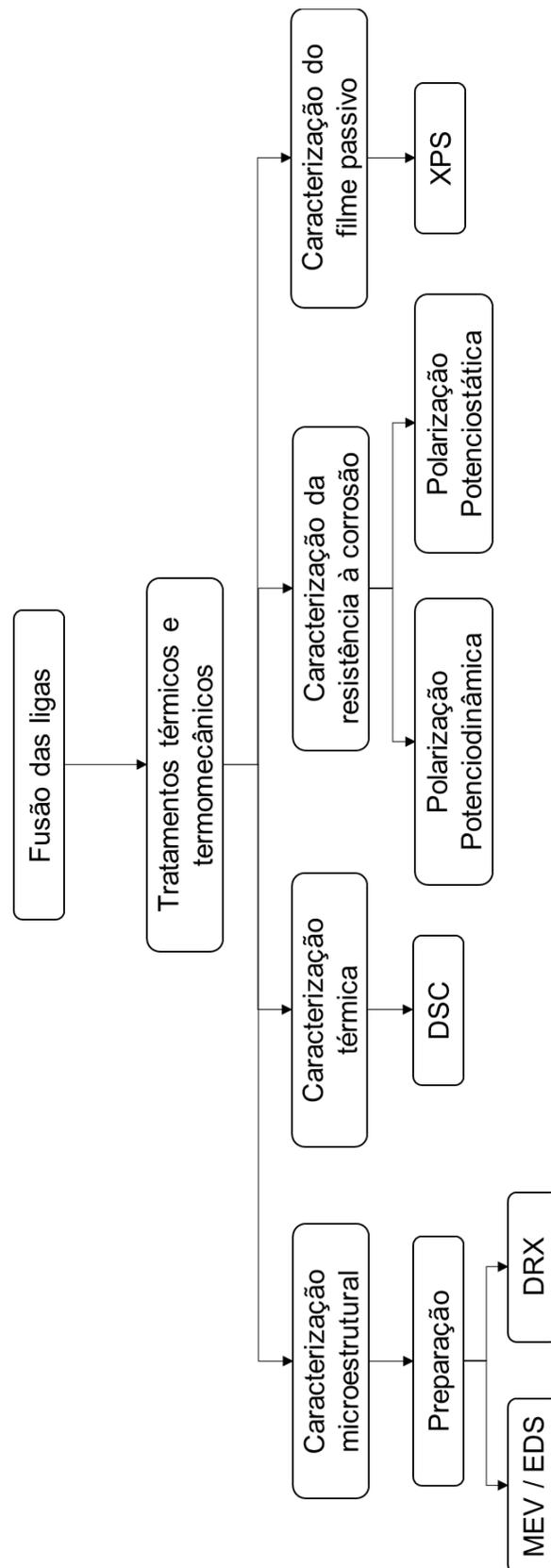


Figura 3.1 - Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados na execução do trabalho.

3.1 Materiais

Os estudos foram realizados em ligas do sistema Ni-Ti-Nb de seis composições distintas: $Ni_{50-x/2}Ti_{50-x/2}Nb_x$ e $(Ni_{47}Ti_{44})_{100-x}Nb_x$, ($x = 3, 6$ e 9). Assim, as ligas são divididas em dois grupos, cujas composições exibem proporção entre os teores de Ni e Ti igual a 1,00 e 1,07, variando-se o teor de Nb adicionado em 3%, 6% e 9% atômico.

Por uma questão de conveniência, a partir deste ponto as ligas serão denominadas (identificadas) simplesmente considerando o seu teor de Nb, seguida da indicação, entre parênteses, da razão Ni/Ti em sua composição. Por exemplo, a liga com adição de 3% at. de Nb, cuja razão Ni/Ti na sua composição é igual a 1,00, será designada liga 3Nb (1,00).

Além disso, o estudo foi realizado também em uma liga binária equiatômica, NiTi, para efeito de comparação. A composição nominal das ligas é indicada na Tabela 3.1 e a composição química das ligas fundidas, obtida através de análises por espectrometria de energia dispersiva (EDS), é apresentada na Tabela 3.2, que exhibe as médias das medidas realizadas para cada composição em três regiões distintas.

Tabela 3.1 - Composição nominal das ligas estudadas em % atômica.

Liga	Ni	Ti	Nb
NiTi	50,0	50,0	-
3Nb (1,00)	48,5	48,5	3,0
6Nb (1,00)	47,0	47,0	6,0
9Nb (1,00)	45,5	45,5	9,0
3Nb (1,07)	50,0	47,0	3,0
6Nb (1,07)	49,0	45,0	6,0
9Nb (1,07)	47,0	44,0	9,0

Tabela 3.2 - Composição química das ligas fundidas, obtida por EDS, em % atômica.

Liga	Ni	Ti	Nb
NiTi	49,04 (\pm 1,84)	50,96 (\pm 0,64)	-
3Nb (1,00)	49,04 (\pm 1,95)	47,69 (\pm 0,99)	3,27 (\pm 0,96)
6Nb (1,00)	48,85 (\pm 0,41)	45,17 (\pm 0,89)	5,98 (\pm 0,75)
9Nb (1,00)	46,85 (\pm 1,56)	43,81 (\pm 3,48)	9,34 (\pm 0,42)
3Nb (1,07)	50,38 (\pm 0,20)	46,51 (\pm 0,12)	3,11 (\pm 0,08)
6Nb (1,07)	49,04 (\pm 0,30)	45,18 (\pm 0,34)	5,78 (\pm 0,61)
9Nb (1,07)	47,69 (\pm 1,19)	42,56 (\pm 2,03)	9,76 (\pm 1,42)

3.1.1 Elaboração das ligas

A partir de elementos de alta pureza (Nb 99,8%, Ni 99,9% e Ti 99,3%), as ligas, em forma de botões de aproximadamente 30 g (exemplificado na Figura 3.2), foram produzidas pelo processo de fusão em forno a arco eletro-voltaico (*arc-melter*) da Bühler, modelo AM, com câmara a vácuo, utilizando eletrodo de tungstênio e cacinho de cobre arrefecido com água, em atmosfera inerte (Ar). Neste processo, as ligas foram refundidas repetidamente 4 vezes para homogeneização.

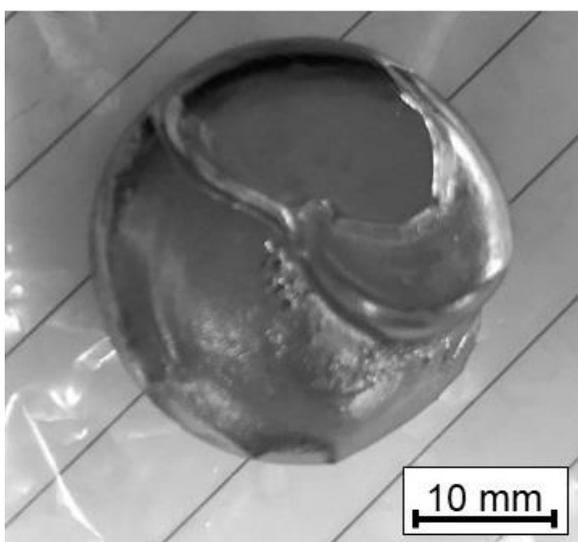


Figura 3.2 – Fundido de aproximadamente 30 g da liga 6Nb(1,07).

Os cálculos para pesagem dos elementos foram realizados de maneira a se obter as razões Ni/Ti constantes e iguais a 1,00 e 1,07, variando-se o teor de Nb em 3%, 6% e 9% atômico. Também foi produzida uma liga binária NiTi equiatômica como base para comparação.

Após a fusão, as ligas ainda foram submetidas a um tratamento térmico em forno a vácuo a uma temperatura de 850 °C por 2 horas, laminadas a 850 °C até uma espessura de aproximadamente 5 mm, e em seguida solubilizadas a 850 °C por 60 minutos [3, 9, 53].

Das ligas foram retiradas amostras em forma de cilindros de 5 mm de diâmetro por eletroerosão, que foram embutidos em resina poliéster de cura a frio, lixadas com lixas de granulometrias variando de 150 a 600 mesh e polidas com suspensão de alumina de 1,0 µm, seguido de ataque químico para revelar a microestrutura com reagente químico (10 ml de HF, 30 ml de HNO₃, 50 ml de H₂O) [81].

3.2 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural das ligas foi realizada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com espectrometria de energia dispersiva (EDS), além da técnica de difração de raios X (DRX), de forma a analisar a presença de fases e microconstituintes, observando a porcentagem em peso dos elementos de liga de que são compostos, a morfologia e as características de cada um.

3.2.1 Preparação das amostras para microscopia

O procedimento de preparação dos corpos de prova para realizar a caracterização microestrutural das ligas envolveu as etapas de corte por meio de eletroerosão, embutimento em resina poliéster de cura a frio, lixamento com lixas de granulometrias variando de 180 a 2000 mesh e polimento com

suspensão de alumina de 1,0 μm , seguida de ataque químico para revelar a microestrutura com reagente químico (1 ml de HF, 14 ml de HNO_3 , 85 ml de H_2O).

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS)

As análises morfológicas das microestruturas bem como a identificação da composição química dos microconstituintes, em análise semiquantitativa, foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca FEI modelo Inspect S50, acoplado a um detector de EDS (energy dispersive spectrometry) da marca EDAX, modelo ApolloX.

3.2.3 Quantificação das frações volumétricas de fases e microconstituintes

A fração volumétrica das fases e microconstituintes presentes nas microestruturas das ligas foi determinada com auxílio do software Quantikov versão 16.01. Para cada amostra, foram realizadas análises de 4 a 7 micrografias obtidas por MEV, com aumentos de 500x e 1000x. A partir do histograma das imagens, as fases e microconstituintes foram identificados considerando seus diferentes níveis de cinza, desde 0 até 255, sendo o valor zero corresponde ao preto e 255 ao branco, possibilitando, assim a determinação de suas frações volumétricas, conforme demonstrado na Figura 3.3.

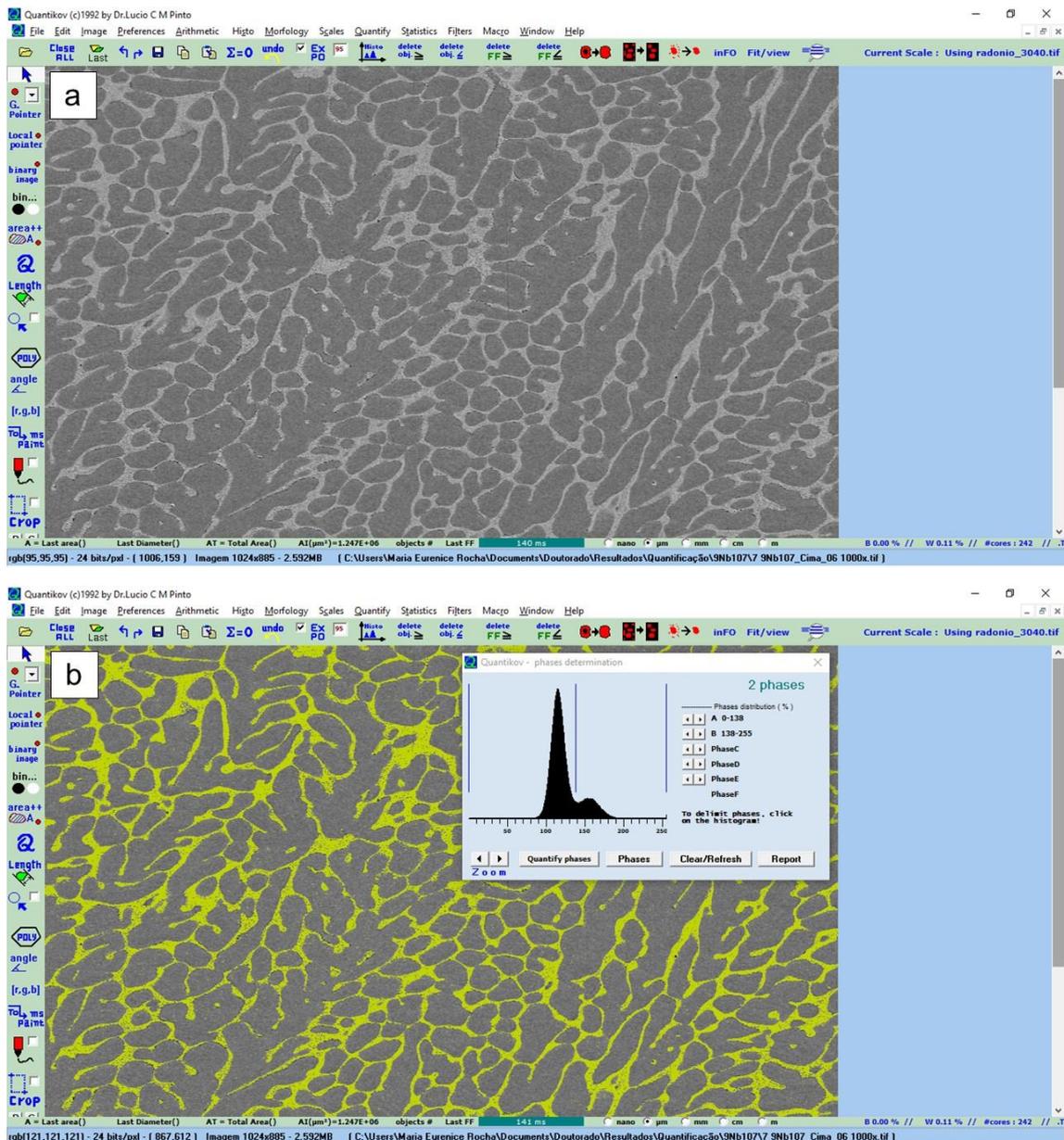


Figura 3.3 – Exemplo do tratamento realizado nas imagens para identificação das fases e microconstituintes presentes nas ligas e quantificação das respectivas frações volumétricas, a partir do histograma e das diferenças entre os níveis de cinza de cada um: (a) imagem original e (b) imagem tratada.

3.2.4 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para verificar a presença dos microconstituintes existentes nas ligas. As análises foram feitas no difratômetro

Rigaku Rotaflex, modelo RU200B, utilizando radiação de Cu $K\alpha$, tensão de 40 kv e 60 mA, ânodo de Cu, intervalo de varredura de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, passo de $0,02^\circ$ por segundo, e velocidade de $1^\circ/\text{minuto}$. A preparação das amostras foi efetuada de maneira convencional, com lixamento seguido de polimento.

3.3 Caracterização térmica

As temperaturas de transformação das ligas foram verificadas por meio de ensaios de calorimetria diferencial de varredura, DSC (do inglês *differential scanning calorimetry*), utilizando corpos de prova de aproximadamente 40 mg, extraídos por eletroerosão das ligas laminadas e solubilizadas. As amostras foram submetidas a um ciclo térmico de 150°C a -80°C , a uma taxa de aquecimento e resfriamento (utilizando gás N) de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, seguindo a norma ASTM F2004-05 [82]. Para cada liga estudada, foram determinadas, quando possível, as temperaturas de início e final da transformação martensítica, identificadas como M_i e M_f , as temperaturas de início e final da transformação reversa, A_i e A_f , além dos picos de temperatura de transformação, M_p e A_p , representando os picos de temperatura da transformação martensítica e reversa, respectivamente. As temperaturas de transformação foram determinadas a partir das interseções das tangentes para os picos de resfriamento e aquecimento tomando os pontos inflexão, como mostrado na Figura 3.4 [82].

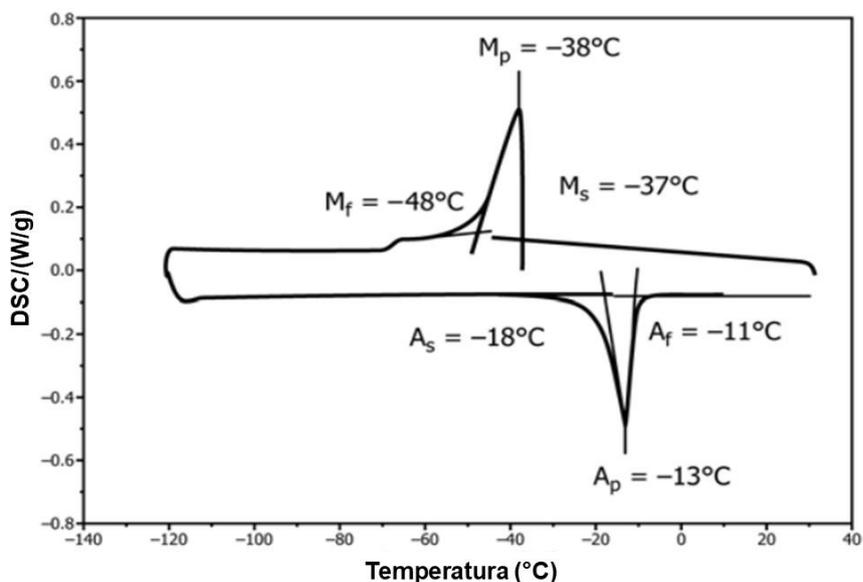


Figura 3.4 - Curva de DSC para liga NiTi [82].

Antes de realizar as medidas de DSC, os corpos de prova tiveram a camada de óxido superficial extraída por meio da sua imersão em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$), e em seguida foram lixados e imersos em ultrassom para remover qualquer partícula ou impureza.

Os dados foram registrados em um microcomputador acoplado a um calorímetro da marca Netzsch, modelo DSC 200F3 e o tratamento dos dados será realizado utilizando-se o programa *Netzsch Proteus Thermals Analysis*.

3.4 Ensaios Eletroquímicos

O comportamento eletroquímico das ligas do sistema Ni-Ti-Nb foi estudado com o intuito de caracterizar o filme passivo e avaliar sua resistência à corrosão em solução contendo cloretos, simulando água do mar (3,5% NaCl). O desempenho das ligas foi comparado com o de uma liga equiatômica NiTi. As técnicas eletroquímicas aplicadas na verificação das características das ligas são descritas a seguir.

Para a realização dos ensaios foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, composta por contra eletrodo de platina, eletrodo

de referência de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) e eletrodo de trabalho construído com amostras das ligas.

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados partindo do embutimento das amostras em resina de poliéster de cura a frio, após o estabelecimento de contato elétrico do corpo de prova com um fio de cobre. Antes de cada ensaio, os eletrodos de trabalho foram cuidadosamente lixados com lixas d'água de granulometrias variando entre 220 e 600 mesh, e limpos com água destilada.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostatos da marca Gamry, modelo Reference 3000, em conjunto com os softwares DC 105TM DC Corrosion, para aquisição dos dados, e Echem AnalystTM, para a visualização e tratamento dos dados, e da marca Solartron (potenciostato/galvanostato) modelo 1287, acoplado a um analisador de resposta em frequência, modelo 1260A, em conjunto com os softwares Corrware e Zplot, para aquisição dos dados, e Corrview e Zview, para visualização e tratamento dos dados.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em soluções naturalmente aeradas e em temperaturas próximas a 25°C.

3.4.1 Polarização potenciodinâmica

A técnica de polarização potenciodinâmica possibilita efetuar o levantamento, em determinado meio (solução), da curva de polarização do metal, através da qual são determinados os principais parâmetros eletroquímicos, como os potenciais de corrosão (E_{corr}) e de pite (E_{pite}). Consiste em realizar a varredura contínua do potencial em função do tempo, enquanto a corrente é medida com a variação do potencial.

As curvas de polarização das ligas do sistema Ni-Ti-Nb estudadas foram levantadas para determinação de parâmetros eletroquímicos e estudo do seu comportamento anódico em meio contendo cloretos, sendo obtidas e avaliadas conforme critérios e procedimentos estabelecidos pelas normas ASTM G61-86 (2014) e ASTM G3-14 (2014).

Todas as medidas foram programadas para iniciar após 1 hora de

estabilização do potencial de circuito aberto ou após 180 segundos sem variação de potencial maior que $1 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Este potencial foi definido como o potencial de corrosão, E_{corr} .

As medidas foram realizadas em solução de 3,5% de NaCl, no sentido anódico, com velocidade de varredura constante e igual a 1 mV/s , partindo de um potencial $300 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ abaixo do potencial de circuito aberto até atingir uma corrente anódica de 5 mA ou até alcançar um potencial de $1500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Foram feitas pelo menos 3 medidas para cada eletrodo de trabalho.

Os valores de E_{pite} foram tomados no potencial em que a densidade de corrente sofreu um aumento brusco e repentino excedendo $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os valores de E_{corr} e I_{corr} foram obtidos aplicando-se o método de extrapolação da reta de Tafel, com auxílio do software *Gamry Echem Analyst*, que identifica o potencial de corrosão, adota os declives de Tafel ajustados e determina o valor numérico da densidade de corrente de corrosão, entre outros parâmetros eletroquímicos. Os declives de Tafel foram obtidos através de ajuste linear das curvas de polarização na região de $250 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ em torno do potencial de circuito aberto (E_{oc}).

3.4.2 Polarização potencioestática

A técnica de polarização potencioestática consiste na aplicação de um determinado potencial a um sistema eletroquímico, registrando-se a densidade de corrente em função do tempo de aplicação do potencial.

As medidas foram realizadas em solução de 3,5% de NaCl, programadas para iniciar após 5 minutos de estabilização do potencial de circuito aberto. Os ensaios tiveram duração de 15 minutos, em cada potencial estabelecido, sendo interrompidos antes do tempo final caso a densidade de corrente excedesse $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Para cada amostra, tomando como referência o seu potencial de pite, foram realizadas medidas em potenciais estáticos, com intervalos de 50 mV entre cada potencial, iniciando em 50 mV abaixo do potencial de pite. Caso não

ocorresse aumento de corrente ao longo do tempo de ensaio, seriam adotados potenciais crescentes. Caso contrário, os potenciais adotados seriam decrescentes. Assim, a definição dos potenciais em que foram realizados os ensaios potencioestáticos levou em consideração os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica, apresentados em seção subsequente.

Para potenciais inferiores ao potencial de pite, espera-se que a corrente decaia continuamente com o tempo, enquanto que no potencial de pite e superiores, após um decaimento inicial, a corrente passe a aumentar com o tempo, conforme mostrado na Figura 3.5. O instante em que a corrente passa a aumentar é chamado de tempo de indução [72].

Após a realização dos ensaios, foram feitas imagens de MEV para observar o aspecto e a morfologia dos pites e/ou frestas, além de análises de EDS para mapeamento elementar no interior do pite/fresta.

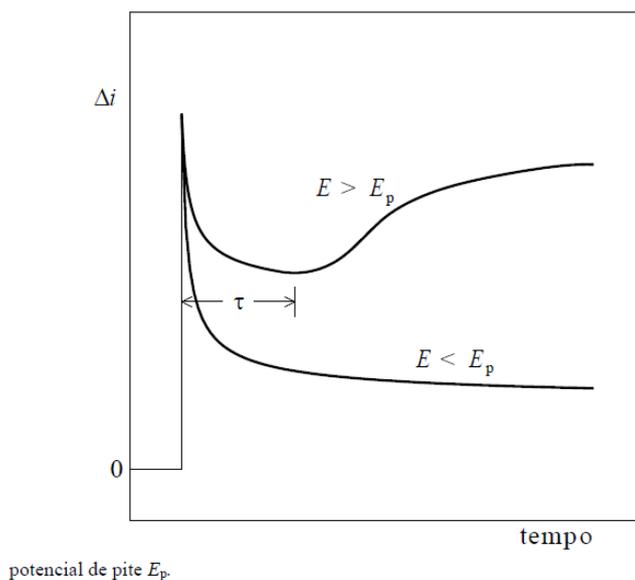


Figura 3.5 – Curvas de decaimento de corrente típicas, obtidas empregando-se a técnica de polarização potencioestática para a determinação do potencial de pite (E_{pite}) [72].

3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (“x-ray photoelectron spectroscopy” - XPS) é uma técnica de análise de superfícies que consegue indicar quais elementos estão na superfície, além de seus estados químicos e suas quantidades.

A composição dos filmes passivos foi analisada através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), utilizando-se um espectrômetro ScientaOmicron ESCA+ (EAC2000) com uma fonte monocromática de raios X $K\alpha$ de Al ($h\nu = 1486,6$ eV) instalado no Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais do Instituto de Física de São Carlos, operado e gerenciado pelo Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NACa-CDMF/IFSC). O espectrômetro foi calibrado com as energias de ligação de referência (BEs) das amostras de Cu (Cu 2p_{3/2} a 932,6 eV), Ag (Ag 3d_{5/2} a 368,2 eV) e Au (Au 4f_{7/2} a 84,0 eV). A área analisada das amostras possui diâmetro de cerca de 500 μm . Os espectros foram adquiridos a um ângulo de 90°, com uso de ultra alto vácuo no interior da câmara de análise para evitar a contaminação superficial da amostra.

Além do espectro exploratório, foram obtidos também os espectros de alta resolução de: C 1s, O 1s, Ni 2p, Ti 2p e Nb 3d. Os efeitos de carregamento eletrostático na superfície foram corrigidos utilizando-se o pico de C 1s do carbono adventício do ambiente rico em hidrocarbonetos como padrão a uma energia de ligação de 284.8 eV. As análises dos dados foram realizadas empregando-se o programa CasaXPS ©.

A preparação dos corpos de prova consistiu em, inicialmente, realizar o polimento em alumina 1 μm , seguido de limpeza com água destilada e com acetona. Os corpos de prova, então, foram polarizados potenciostaticamente a 100 mV_{Ag/AgCl} por 60 minutos em solução de 3,5% NaCl, de forma a promover o crescimento dos filmes. Para seleção do potencial no qual seriam realizadas as polarizações, considerou-se um valor comum dentro da região passiva das amostras das ligas estudadas. Após as polarizações, foi realizada nova limpeza dos corpos de prova com a utilização de ultrassom, primeiro imersos em água

com detergente, por 15 minutos, lavados em água corrente para remoção de todo o detergente e depois em ultrassom imersos em acetona por 15 minutos e secagem com ar quente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados, inicialmente, os resultados experimentais da caracterização térmica e microestrutural das ligas estudadas. A seguir, são apresentados os resultados experimentais dos ensaios eletroquímicos, que são discutidos com base na composição química e na microestrutura de cada liga.

4.1 Caracterização térmica

A Figura 4.1 mostra as curvas resultantes dos ensaios de DSC, a partir das quais observa-se o comportamento de transformação induzida termicamente de amostras das ligas avaliadas. O pico exotérmico no resfriamento representa a transformação de austenita para martensita, e o pico endotérmico no aquecimento está relacionado à transformação reversa de martensita para austenita. As temperaturas de início e final da transformação martensítica, M_i e M_f , e as temperaturas de início e final da transformação reversa, A_i e A_f , das ligas foram determinadas a partir das interseções das tangentes para os picos de resfriamento e aquecimento tomando os pontos inflexão [82], e são mostradas na Tabela 4.1.

Verifica-se que o comportamento térmico da liga binária é alterado com a adição de Nb, assim como a variação do teor de Nb nas ligas ternárias também provoca alterações nas temperaturas de transformação. No entanto, a avaliação dos resultados apresentados não permite estabelecer uma relação direta entre a variação da composição das ligas com o comportamento térmico manifestado, diferente do que evidenciam, por exemplo, He et al. (2006) [54], demonstrando que quanto maior o teor de Nb nas ligas $(Ni_{47}Ti_{44})_{100-x}Nb_x$ ($x = 3, 9, 15, 20$ e 30% at.), mais a temperatura M_i diminui.

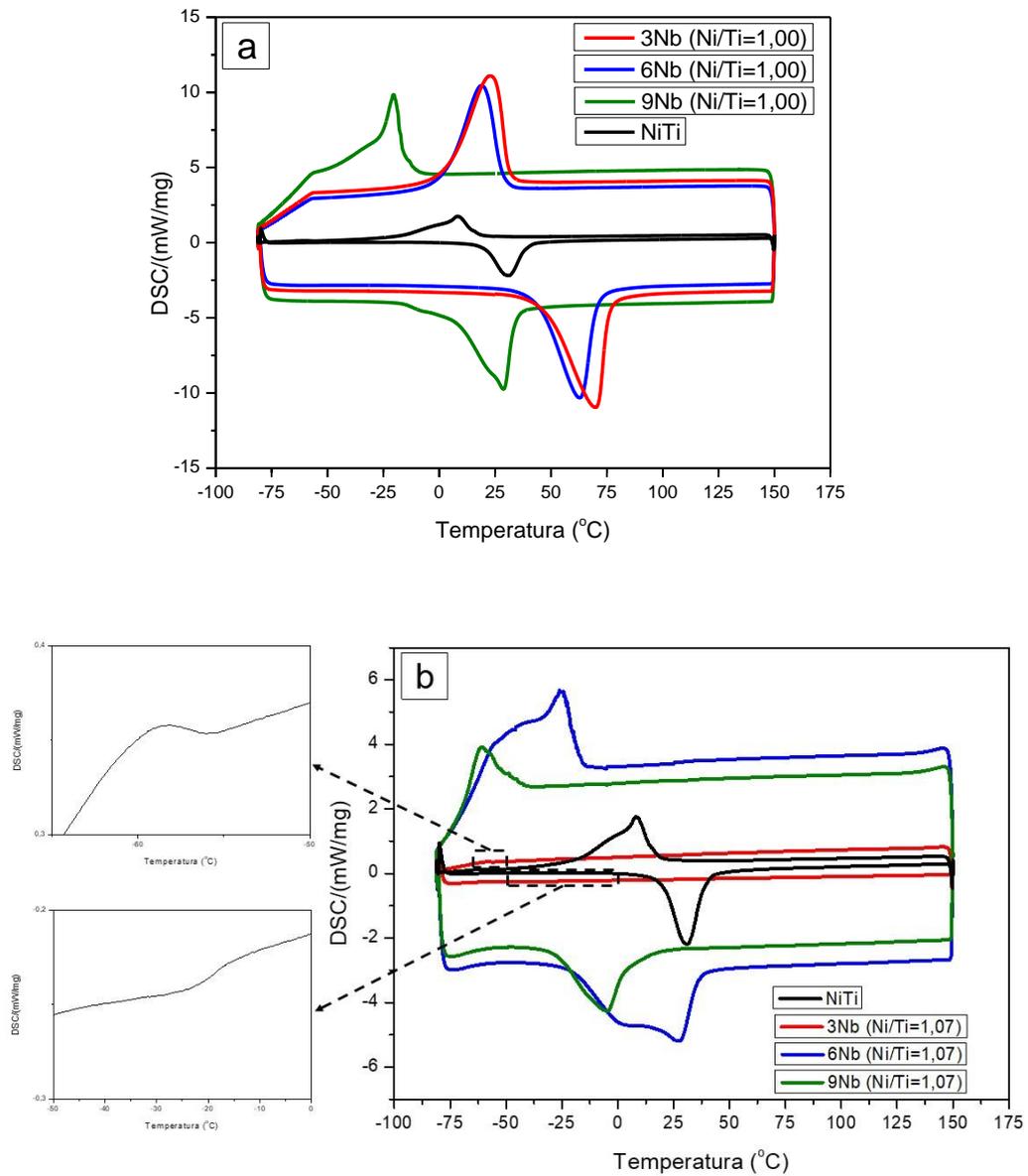


Figura 4.1 Curvas resultantes das análises de DSC das amostras das ligas NiTi e NiTiNb: cuja razão (a) Ni/Ti = 1,0 e (b) Ni/Ti = 1,07, com diferentes teores de Nb.

Tabela 4.1 - Temperaturas de transformação (em °C) obtidas através de curvas de DSC.

TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS	Mi	Mf	Mp	Ai	Af	Ap	(Ai-Mi)
NiTi	5	-16	8	20	39	31	15
3Nb (1,00)	32	3	23	46	76	70	14
6Nb (1,00)	29	3	19	44	71	63	15
9Nb (1,00)	-15	-25	-21	9	35	29	25
3Nb (1,07)	-55	-61	-58	-25	-16	-20	30
6Nb (1,07)	-16	-33	-25	17	37	28	33
9Nb (1,07)	-53	-70	-61	-28	2	-5	25

Por outro lado, Uchida et al. (2007) [27], observam que, para ligas com razão Ni/Ti = 1,00, com adições de 3, 6, 9, 12 e 15 % atômica de Nb, as temperaturas de transformação diminuem com o aumento do teor de Nb, e em comparação também com uma liga binária. Da mesma forma, Jiang et al. (2016) [79] apresentam evidências de que Mi, Mf, Ai e Af decrescem com o aumento do teor de Nb para ligas Ni₄₉Ti₄₉Nb₂, Ni₄₈Ti₄₈Nb₄ e Ni₄₇Ti₄₇Nb₆.

Resultados anteriormente relatados por Fu et al. (2009) [43] também apresentam semelhanças ao mostrarem que com maior teor de Nb, as temperaturas de transformação martensítica decrescem, em uma comparação entre as ligas Ni₅₀Ti₄₈Nb₂ e Ni_{49,5}Ti_{46,5}Nb₄. Os autores ainda consideram que uma maior proporção entre os teores de Ni e Ti na composição também colaboram para o decréscimo das temperaturas de transformação. Isso corrobora com os resultados obtidos neste trabalho, principalmente quando se nota os valores de Mi para ligas com razão Ni/Ti = 1,07. Da mesma forma, Uchida et al. (2007) [27] notam que todas as temperaturas de transformação, Mi, Mf, Ai e Af, diminuem linearmente, mas com taxas diferentes, com o aumento da razão Ni/Ti (= 1, 1,025, 1,05, 1,075, 1,088, 1,1), para ligas com teor de 6 mol% de Nb.

Conforme Shi et al. (2014) [1], a diminuição da temperatura de início da transformação martensítica é devida, em parte, ao fato de que os átomos de Nb tendem a substituir os átomos de Ti, modificando a proporção Ni/Ti para a matriz, sendo essa alteração a responsável pela queda de M_i , o que está de acordo com o observado para os resultados de EDS apresentados em sessão subsequente.

Para o caso das ligas ternárias em que os teores de Ni e Ti são mantidos na mesma proporção ($Ni/Ti = 1,00$), ao comparar as temperaturas de transformação com as da liga binária equiatômica, nota-se que, adições de 3% e 6% at. de Nb provocam, de forma aproximadamente equivalente, o aumento simultâneo de M_i e A_i , enquanto que, para a adição de 9% at. de Nb, essas temperaturas diminuem. Já para as ligas cuja composição apresenta razão $Ni/Ti = 1,07$, quaisquer das adições de Nb ocasionam a redução de M_i e A_i , ocorrendo diminuição menos acentuada para a da liga 6Nb(1,07), comparadas às temperaturas de transformação da liga NiTi.

Com exceção da liga 6Nb(1,07), todas as ligas estudadas exibem transformações de fase características de transformação em um passo ($B2 \rightarrow B19'$), em que o pico exotérmico no resfriamento representa a transformação da austenita, B2, para martensita, B19', e o pico endotérmico no aquecimento está relacionado com a transformação inversa de martensita, B19', para austenita, B2, assim como observado na literatura [3, 43, 53]. Diferente da curva que representa o comportamento térmico da liga 6Nb(1,07), em que são evidenciados dois picos, tanto durante o processo de resfriamento, como no processo de aquecimento, o que sugere que a amostra dessa liga exhibe características de transformação em dois passos ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$). O primeiro pico, no resfriamento, representa a transformação $B2 \rightarrow R$ e o segundo pico na temperatura mais baixa indica a transformação $R \rightarrow B19'$ [83].

Segundo Kim, Liu e Miyazaki (2004) [84], há diversas razões que podem levar à ocorrência da transformação da fase R em ligas do sistema NiTi, tanto relacionadas à composição, como com a realização de tratamentos mecânicos e/ou térmicos. Corroborando com o exposto por estes autores, Wang et al. (2016) [85] apontam que para ligas NiTiNb existem vários fatores que influenciam a transformação da matriz B2 para a fase R, citando como um exemplo, a falta

de homogeneidade na matriz, assinalada por Zheng et al. (2008) [86] como fator de origem dessa transformação.

Por outro lado, Tong et al. (2014) [42] consideram que, para o caso da liga ternária, a ausência de transformação da fase intermediária (fase R) pode estar relacionada ao fato de haver uma quantidade significativa de Nb em solução sólida na matriz, aumentando a barreira de energia da transformação da fase intermediária. Portanto, para o caso desse estudo, mais investigações são necessárias para esclarecer o fato de a liga 6Nb(1,07) ter apresentado comportamento distinto das demais ligas, necessitando de outras evidências experimentais que contribuam para justificá-lo.

Adicionalmente, a histerese de transformação induzida termicamente ($A_i - M_i$) das ligas estudadas não é alterada significativamente com a adição ou variação do teor de Nb na composição, como também observam Jiang et al. (2016) [79]. Para as amostras em que se manteve a proporção entre os teores de Ni e Ti igual a 1,00, comparadas à liga binária, nota-se que a histerese só é alterada com a adição de 9% at. de Nb, resultando em um aumento de 10 °C. Considerando as composições em que a razão Ni/Ti foi mantida em 1,07, o aumento da histerese é de aproximadamente 15 °C para as ligas com adição de 3% e 6% at. de Nb, e 10 °C para a liga com adição de 9% at. de Nb. Além disso, analisando o efeito da proporção entre os teores de Ni e Ti, é possível relacionar o aumento da histerese em 15 °C com o aumento da razão Ni/Ti para as ligas com 3% e 6% at. de Nb. Dessa forma, conclui-se que a adição ou a variação do teor de Nb não tem influência significativa na histerese de transformação das ligas.

Conforme exposto por Jiang et al. (2016) [79], para aumentar a histerese de transformação da liga de NiTi, é necessário não apenas diminuir a temperatura de início da transformação martensítica (M_i), mas simultaneamente aumentar a temperatura de início da transformação reversa (A_i). Isso não ocorre com as ligas estudadas, que, contrariamente, apresentam ou acréscimo simultâneo de M_i e A_i , como no caso das ligas 3Nb(1,00) e 6Nb(1,00), ou decréscimo concomitante das temperaturas de transformação para as demais ligas.

Conforme relata Lin et al. (1991) [40], embora a temperatura de transformação martensítica seja fortemente dependente da composição química, o controle da histerese térmica pode se dar também pela combinação da alteração dessa composição com a aplicação de tratamentos termomecânicos, como ciclagem térmica, envelhecimento em ligas com alto teor de Ni, e encruamento seguido ou não de recozimento.

Zhao et al. (1990) [55] propõem que a deformação plástica das partículas de Nb desempenha um papel significativo no aumento da histerese de transformação da liga NiTiNb, mesmo para pequenas deformações. Os autores sugerem que a presença dessas partículas decompõe a deformação da estrutura martensítica em uma componente reversível (a matriz de NiTi) e uma componente irreversível (fase contendo Nb), que dificulta a transformação reversa da martensita, pela manutenção da deformação das partículas de β -Nb, assim como também indicam outros autores [51, 52, 67, 87].

Por outro lado, Wei e Xinqing (2009) [19] notam que a deformação da fase β -Nb pode não ser o único mecanismo para aumentar a histerese de transformação em ligas sujeitas à deformação. Ao observarem o comportamento das ligas Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ e Ni_{49,8}Ti_{45,2}Nb₅, para uma mesma pré-deformação aplicada, os autores apontam que o Nb em solução sólida na matriz NiTi pode alterar a cinética da transformação martensítica ou reversa, proporcionando um maior armazenamento de energia de deformação elástica e levando à expansão da histerese induzida por pré-deformação no estado martensítico. Isso porque os autores expõem que, nessa situação, ligas binárias NiTi também exibem expansão de histerese, embora seja inferior à de ligas NiTiNb com maior ou menor quantidade de fase β -Nb, como é o caso das ligas com adição de 9% e 5% at. de Nb, respectivamente.

Wang et al. (2012) [88] sugerem que a ampliação da histerese térmica de ligas de memória de forma NiTiNb seja predominantemente atribuído ao Nb dissolvido na matriz NiTi, em lugar da fase β -Nb precipitada. Isso porque os autores observam que as ligas NiTiNb com baixo teor de Nb e reduzida quantidade de fase β -Nb na microestrutura ainda apresentam ampla histerese de transformação, após pré-deformação adequada. Os autores argumentam que

a adição de Nb na matriz altera a cinética da transformação martensítica termoelástica, o que resulta na estabilização da martensita, e estabelecem uma correlação entre relaxação da energia elástica com a expansão da histerese [88].

Para o caso do presente trabalho, sugere-se que o fato de as amostras das ligas estudadas terem sido submetidas ao tratamento de solubilização após a laminação, pode ter levado ao relaxamento da energia de deformação plástica das partículas de β -Nb, armazenada na interface da martensita, impedindo o aumento da temperatura de início da transformação reversa. O tratamento de solubilização foi realizado com a expectativa de, idealmente, atingir uma microestrutura homogênea, além de proporcionar o alívio de tensões provenientes da laminação.

A Figura 4.2 apresenta os mesmos resultados já apresentados na Figura 4.1, porém são exibidos de maneira a evidenciar e facilitar a comparação do efeito da razão atômica Ni/Ti da composição das ligas nas temperaturas de transformação. Nota-se que com o aumento da razão Ni/Ti, de 1,00 para 1,07, para um mesmo teor de Nb, as temperaturas de transformação martensítica e reversa são deslocadas simultaneamente para valores menores, assim como relatado na literatura [8, 27].

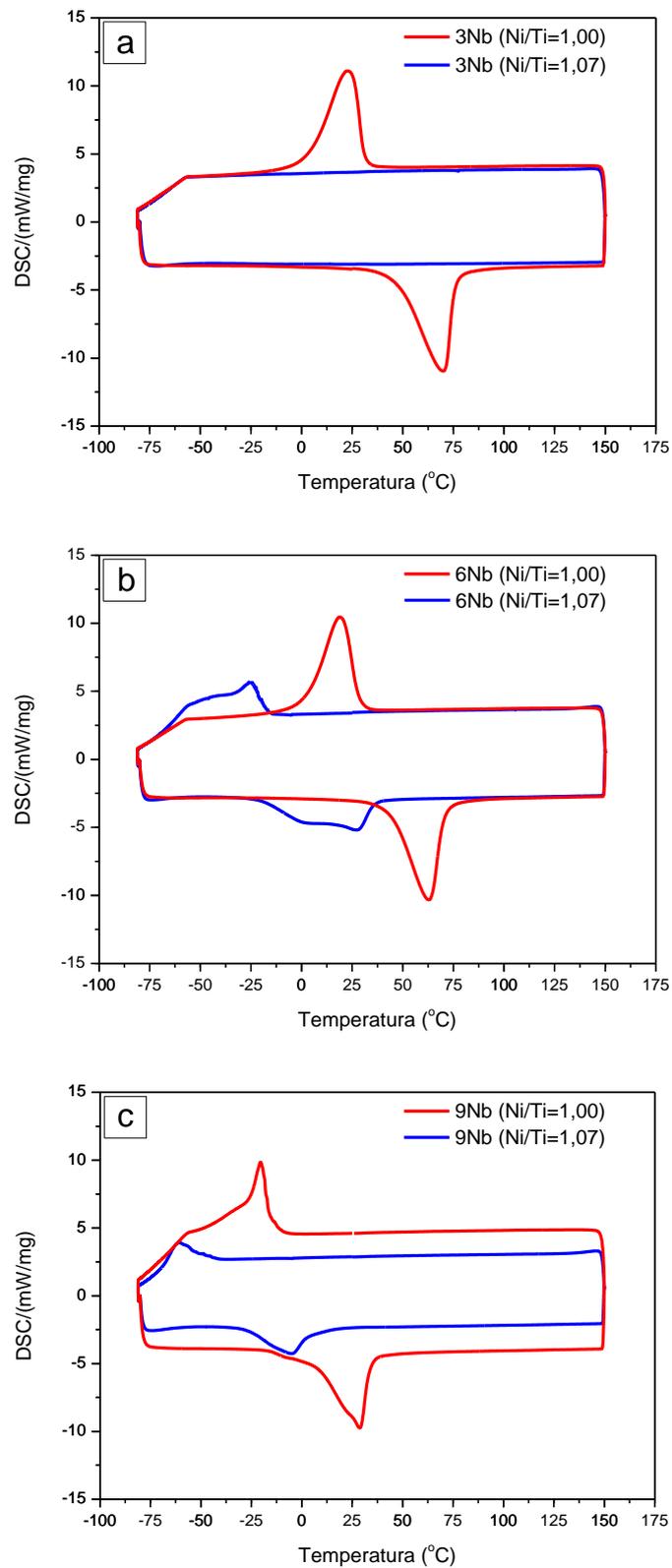


Figura 4.2 - Curvas resultantes das análises de DSC das amostras das ligas NiTiNb para comparar a contribuição da razão Ni/Ti nas temperaturas de transformação para ligas com adição de: (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb.

Para complementar a discussão, o comparativo da variação das temperaturas de transformação das ligas é mostrado na Figura 4.3, o que permite sumarizar o comportamento térmico das ligas. A partir da representação gráfica dos resultados obtidos é possível visualizar que, com relação ao comportamento térmico das ligas cuja composição apresenta razão Ni/Ti = 1,07, a histerese de transformação induzida termicamente ($A_i - M_i$) não é alterada significativamente em função da adição de Nb, em comparação com a liga binária, aumentando de forma inexpressiva e permanecendo aproximadamente constante com o aumento do teor nas ligas ternárias.

Analisando as temperaturas de início da transformação martensítica e início da transformação reversa, M_i e A_i , nota-se que não há regularidade no comportamento térmico das ligas com relação ao teor de Nb adicionado. As temperaturas decrescem consideravelmente com a adição de 3% at. de Nb, aumentam para valores próximos aos da liga binária com a adição de 6% at. de Nb, e voltam a diminuir de maneira apreciável com a adição de 9% at. de Nb, semelhante às temperaturas da liga 3Nb(1,07).

Já as ligas cuja composição apresenta razão Ni/Ti = 1,00, quando comparadas com a liga binária, exibem aumento das temperaturas M_i e A_i para valores aproximados com a adição de 3% e 6% at. de Nb, enquanto a histerese permanece praticamente inalterada, e com a adição de 9% at. de Nb, M_i e A_i diminuem, enquanto a histerese aumenta de forma inexpressiva. Porém, é possível estabelecer uma correlação do efeito da variação do teor de Nb nas temperaturas de transformação, realizando a comparação apenas entre as ligas ternárias. Nesse caso, nota-se que, o aumento do teor de Nb provoca alterações que apontam para a diminuição de M_i e A_i , tendendo a aumentar a histerese térmica.

Finalmente, observa-se que, com o aumento da razão atômica entre Ni e Ti, para um mesmo teor de Nb, M_i e A_i diminuem. A histerese térmica aumenta com o aumento da razão Ni/Ti para as ligas contendo adição de 3% e 6% at. de Nb e permanece praticamente constante para as ligas contendo adição de 9% de Nb.

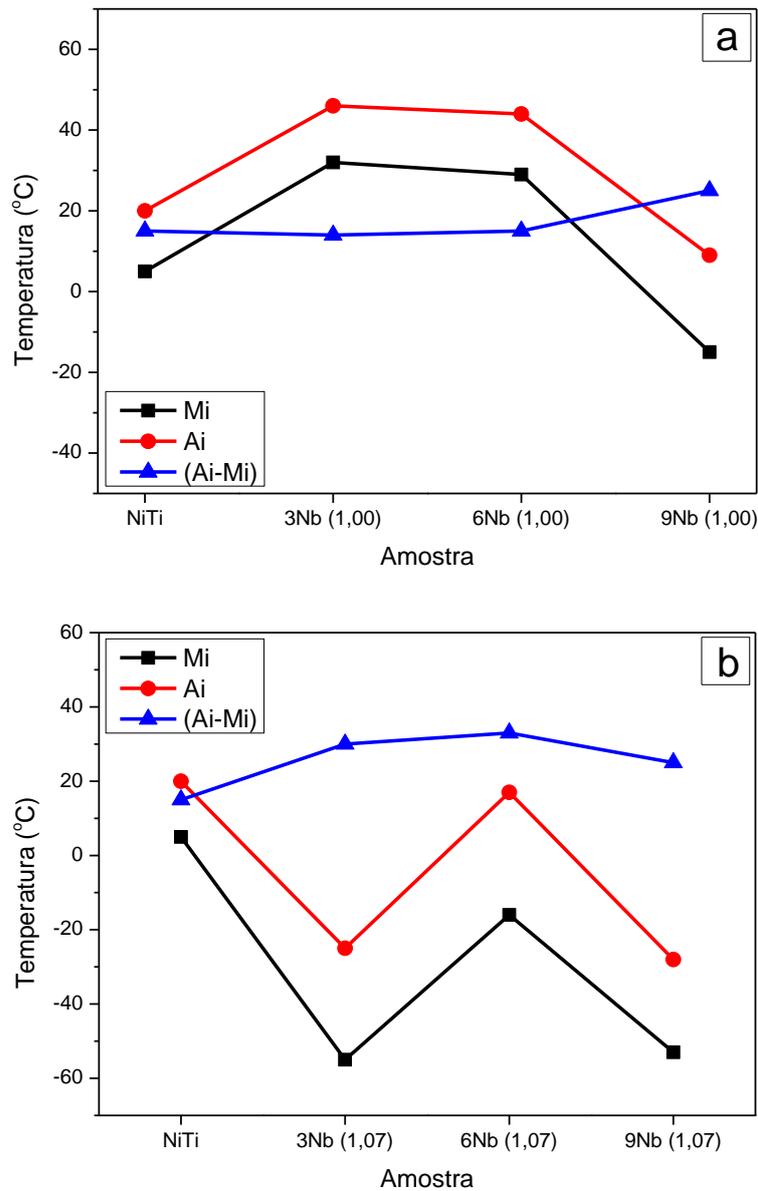


Figura 4.3 - Variação das temperaturas de início da transformação martensítica (Mi), início da transformação reversa (Ai) e da histerese de transformação induzida termicamente (Ai - Mi) das amostras das ligas NiTi e NiTiNb com diferentes teores de Nb e razão (a) Ni/Ti = 1,00 e (b) Ni/Ti = 1,07.

4.2 Caracterização microestrutural

Segundo Xu et al. (2007) [89] devido à sua natureza intermetálica, as microestruturas e propriedades das ligas binárias NiTi são muito sensíveis à

relação dos teores de Ni e Ti. Portanto, desvios na estequiometria, como na adição de elementos ternários, substituindo Ti ou Ni, podem ocasionar a precipitação de fases secundárias, durante a solidificação ou tratamento térmico em altas temperaturas, por exemplo.

A micrografia obtida por MEV exibida na Figura 4.4 proporciona a observação da microestrutura da liga binária NiTi.

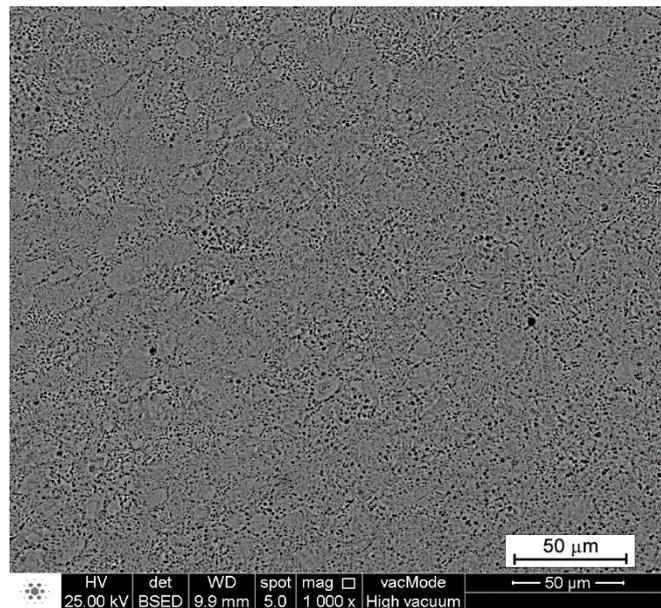


Figura 4.4 - Micrografia da liga binária NiTi obtida por MEV.

Nas Figuras 4.5 e 4.6 são observadas as microestruturas das ligas ternárias NiTiNb, cujas composições apresentam razões Ni/Ti = 1,00 e Ni/Ti = 1,07, respectivamente, contendo 3%, 6% e 9% at. de Nb, além das regiões onde foram realizadas as análises de EDS nas amostras: (α) matriz, ($\alpha+\beta$) microconstituente eutético, (β) partícula β -Nb; bem como os resultados dessas análises organizados em tabelas contidas nas Figuras citadas.

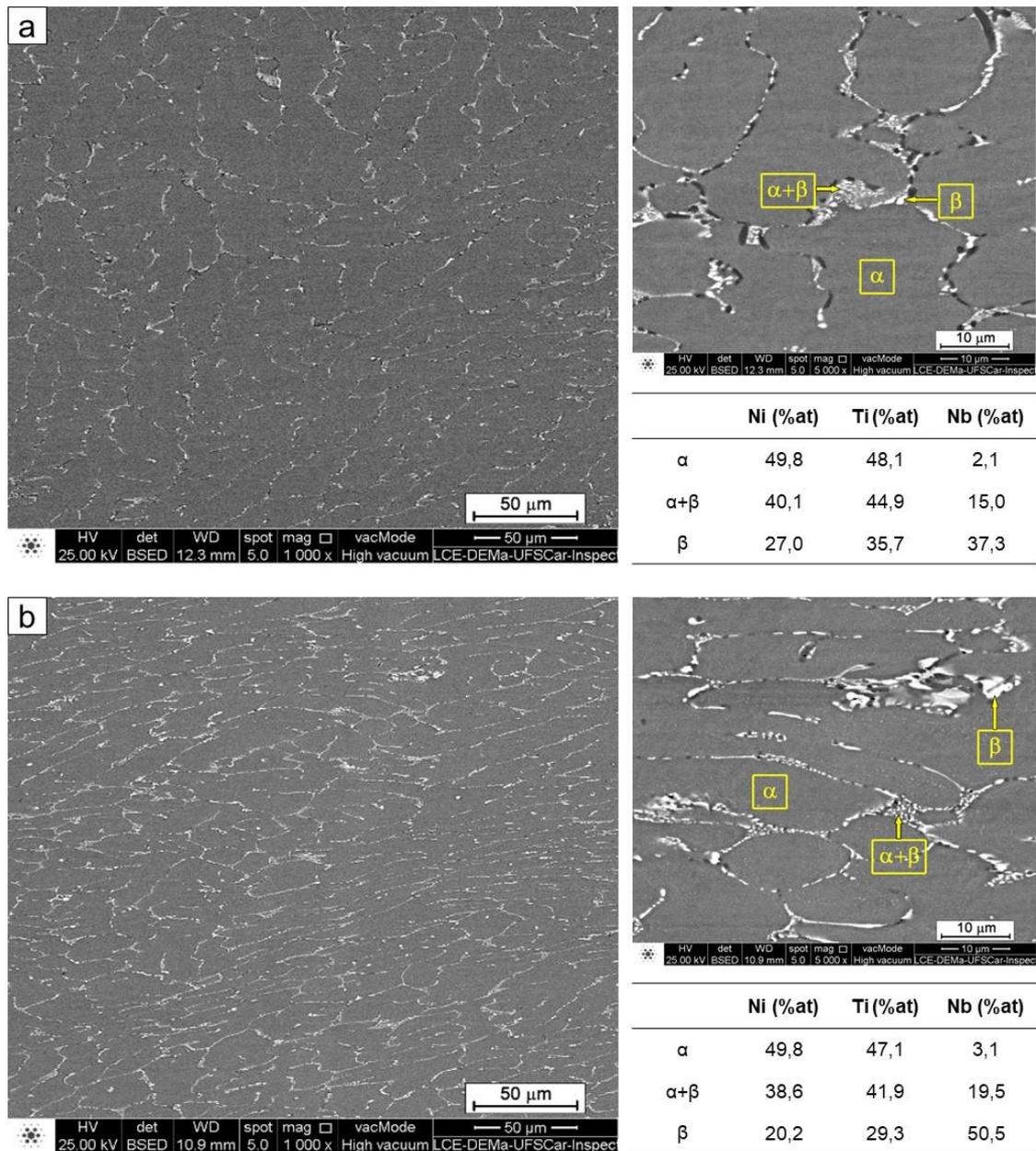


Figura 4.5 - Micrografias das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,00) com teores de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb, obtidas por MEV, nas quais se observam as microestruturas das ligas e são indicados fases e microconstituintes, regiões onde foram realizadas as análises de EDS: (α) matriz, (α+β) microconstituente eutético, (β) partícula β-Nb; bem como os resultados dessas análises.

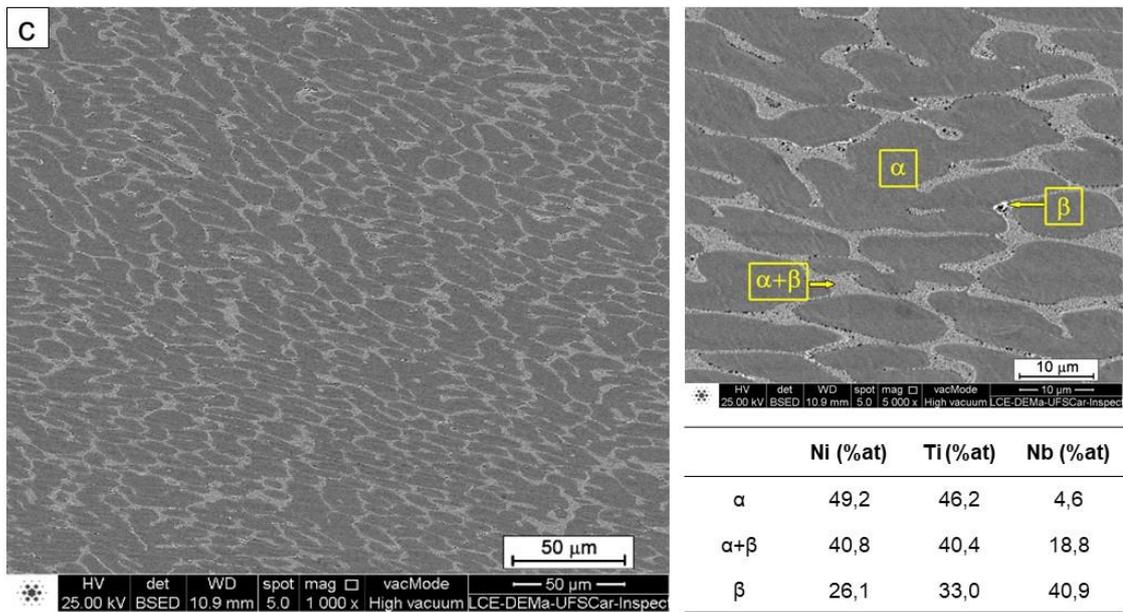


Figura 4.5 (continuação) - Micrografias das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,00) com teores de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb, obtidas por MEV, nas quais se observam as microestruturas das ligas e são indicados fases e microconstituintes, regiões onde foram realizadas as análises de EDS: (α) matriz, ($\alpha+\beta$) microconstituente eutético, (β) partícula β -Nb; bem como os resultados dessas análises.

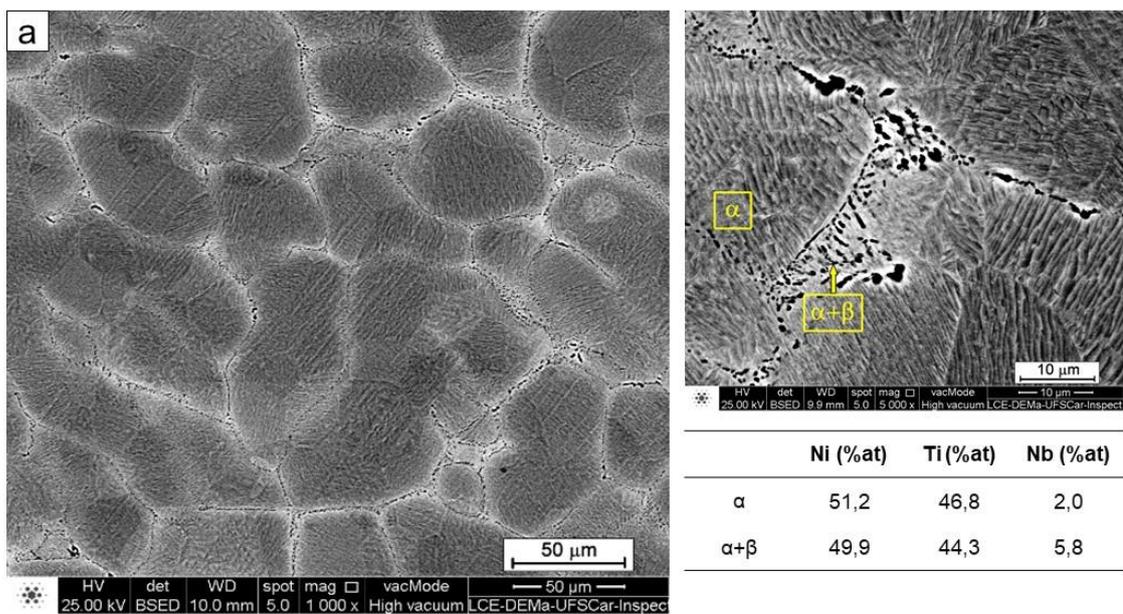


Figura 4.6 - Micrografias das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,07) com teores de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb, obtidas por MEV, nas quais se observam as

microestruturas das ligas e são indicados fases e microconstituintes, regiões onde foram realizadas as análises de EDS: (α) matriz, ($\alpha+\beta$) microconstituente eutético, (β) partícula β -Nb; bem como os resultados dessas análises.

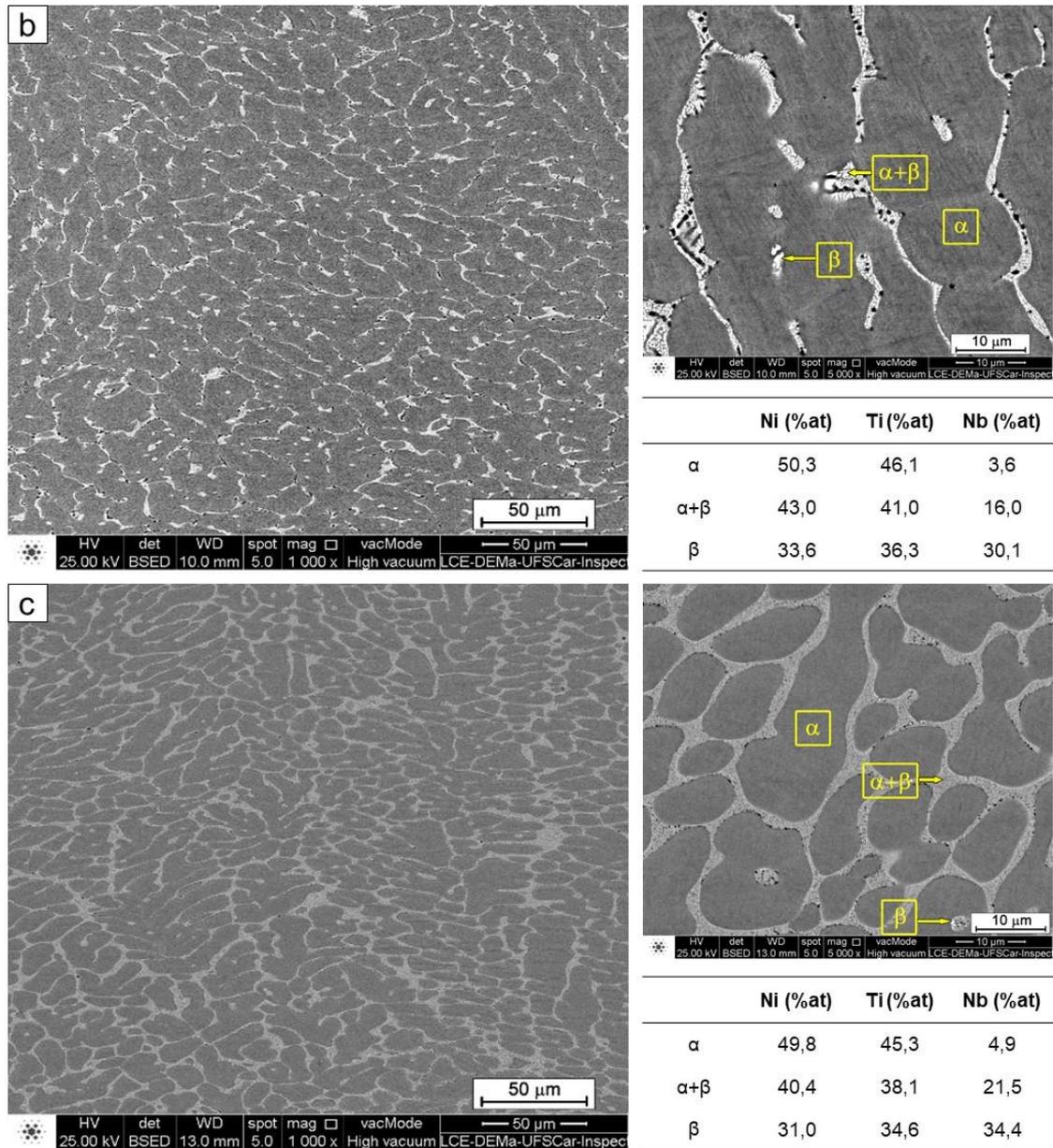


Figura 4.6 (continuação) - Micrografias das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,07) com teores de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb, obtidas por MEV, nas quais se observam as microestruturas das ligas e são indicados fases e microconstituintes, regiões onde foram realizadas as análises de EDS: (α)

matriz, ($\alpha+\beta$) microconstituente eutético, (β) partícula β -Nb; bem como os resultados dessas análises.

As ligas NiTiNb exibem microestrutura marcadamente diferente da liga binária. Trata-se de uma microestrutura hipoeutética característica, coerente com o diagrama pseudo-binário proposto por Piao et al. (1992) [52], composta por uma matriz de NiTi (α), que é observada nas micrografias como a região com coloração cinza escuro, envolvida por uma estrutura eutética interdendrítica ($\alpha+\beta$ -Nb), identificada como a região mais clara, assim como amplamente relatado na literatura [3, 11, 19, 37, 42, 43, 52].

Vale ressaltar que as microestruturas exibidas pelas ligas estudadas, que foram homogeneizadas, laminadas a quente e tratadas termicamente, são bastante coerentes com as microestruturas observadas, por exemplo, por Tong et al. (2014) [42] para uma liga Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ (at.%) apenas solubilizada (a 850 °C por 1 h, após a fusão), e por Shu et al. (2014) [37] para uma liga semelhante, porém solubilizada em diferentes temperaturas (750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C) por 15 horas, após forjamento e laminação, ambos a quente.

Por outro lado, analisando outros trabalhos da literatura, nota-se que as microestruturas das ligas NiTiNb são alteradas conforme se compara seu aspecto na liga como fundida e na condição como laminada, de forma que, neste caso, o microconstituente eutético apresenta aspecto alongado, ao longo da direção de laminação, indicando que tanto a matriz como a fase β -Nb são dúcteis [10, 11, 43, 53, 77, 80]. Assim, sugere-se que o tratamento de solubilização posterior à laminação nas ligas estudadas tenha contribuído para que suas microestruturas não apresentem aparência alongada, tendo sido laminadas.

De maneira complementar, nota-se, através dos resultados da quantificação de fases e microconstituintes, mostrados na Tabela 4.2, um aumento da fração volumétrica da estrutura eutética com o aumento do teor de Nb nas ligas. Esse resultado se assemelha ao obtido por Jiang et al. (2016) [79], analisando ligas Ni₄₉Ti₄₉Nb₂, Ni₄₈Ti₄₈Nb₄ e Ni₄₇Ti₄₇Nb₆, e Zhao et al. (2006) [8], comparando ligas cujas composições apresentam razões Ni/Ti = 1,01, 1,07 e 1,08 e adição 4,5% at. de Nb com uma liga Ni₄₇Ti₄₄Nb₉. De acordo com Li et al. (2014) [38] é bastante evidente que a composição de fases das ligas

Ti50Ni50, Ti50Ni47,5Nb2,5, Ti50Ni45Nb5, Ti50Ni42,5Nb7,5 e Ti50Ni40Nb10 é sensível ao teor de Nb, ocorrendo a retenção da matriz, fase predominante, e variação do conteúdo de Nb.

Tabela 4.2 – Variação das frações volumétricas médias das fases e microconstituintes das ligas em função do teor de Nb, em % absoluta.

LIGA	α (%)	$(\alpha+\beta)$ (%)
3Nb(1,00)	96,3 (\pm 0,8)	3,7 (\pm 0,8)
6Nb(1,00)	94,8 (\pm 0,6)	5,2 (\pm 0,8)
9Nb(1,00)	85,3 (\pm 2,0)	14,7 (\pm 2,6)
3Nb(1,07)	96,7 (\pm 0,9)	3,3 (\pm 1,0)
6Nb(1,07)	92,7 (\pm 1,1)	7,3 (\pm 1,1)
9Nb(1,07)	82,7 (\pm 1,7)	17,3 (\pm 1,9)

Isso indica que o Nb não pode ser completamente dissolvido na matriz de NiTi, gerando, portanto, o microconstituente eutético, conforme analisado por Ying et al. (2011) [53]. Wang et al. (2016) [90] expõem que a solubilidade do Nb em ligas com efeito de memória de forma $Ti_{50-x/2}Ni_{50-x/2}Nb_x$ ($X \leq 15\%$ at.) é inferior a 5%, resultando na formação da fase dúctil β -Nb. Isso está de acordo com os dados obtidos nas análises de EDS para as ligas estudadas, mostrados nas tabelas contidas nas Figuras 4.5 e 4.6, que exibem as médias das análises em cada ponto: (α) matriz; ($\alpha+\beta$) microconstituente eutético; e (β) partículas β -Nb, de 3 regiões selecionadas para cada composição distinta.

Vale ressaltar que a temperatura de tratamento térmico é um fator que pode determinar a solubilidade do Nb, conforme demonstram Shu et al. (2014) [37], constatando que, com o aumento da temperatura de recozimento, as regiões ricas em Nb são atenuadas, se dissolvendo completamente na matriz de NiTi quando aplicada uma temperatura de 950 °C, aproximando das composições nominais da liga.

Além disso, Zhao et al. (2006) [8] ainda relatam que além do teor de Nb, também a razão Ni/Ti influencia na quantidade de fase β -Nb contida na microestrutura, que diminui com o aumento da relação Ni/Ti, enquanto o teor de Nb dissolvido na matriz aumenta. Wei e Xinquing (2009) [19], em estudo

comparativo de ligas com adição de 5% e 9% at. de Nb, também fazem referência a esse efeito do aumento da razão Ni/Ti, avaliando que, nesse caso, a formação da fase β -Nb pode ser inibida. No entanto, os autores advertem que o aumento da razão Ni/Ti pode resultar na diminuição da temperatura de transformação martensítica. No caso das amostras analisadas neste estudo, diferente do que é relatado na literatura [8, 19], a fração volumétrica da estrutura eutética ($\alpha+\beta$) aumenta com o aumento da razão entre os teores de Ni e Ti, conforme dados apresentados na Tabela 4.2.

Adicionalmente, os resultados demonstram que a matriz NiTi (α) contém determinada quantidade de Nb dissolvido, que aumenta com o aumento do teor de Nb nas ligas, assim como observado por Piao et al. (1992) [52]. A estrutura eutética ($\alpha+\beta$), mostrada em destaque com maior resolução na Figura 4.7, como exemplo, também se torna mais enriquecida em Nb, ou seja, a quantidade de Nb contido nessa estrutura também aumenta com o aumento do teor desse elemento na liga, conforme relatado na literatura [43, 79]. Analogamente, Zhang et al. (1991) [11], He et al. (2004) [3] e Zhao et al. (2006) [8] mostram resultados de análise por EDS em ligas com composição nominal 47 Ni – 44 Ti – 9 Nb (%at.) bastante coerentes demonstrando que, de fato, existe solubilidade mútua tanto de Nb na matriz de NiTi quanto de Ni e de Ti na fase β -Nb. As análises de EDS na região identificada como (β) confirmam que as regiões mais claras do microconstituente eutético são partículas de β -Nb (partículas enriquecidas em Nb).

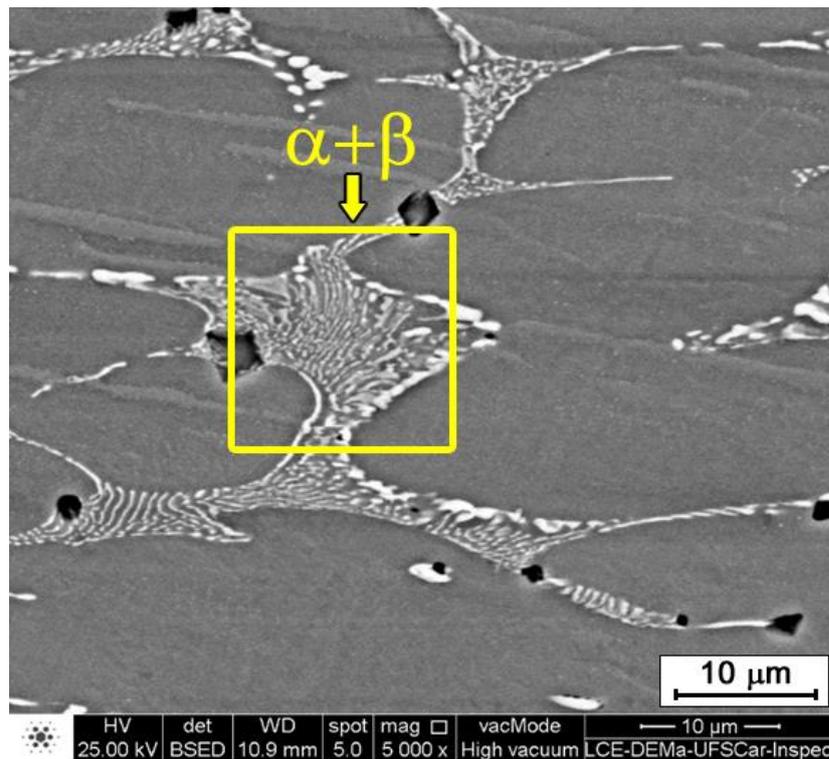


Figura 4.7 – Micrografia obtida por MEV da liga 9Nb(1,00) mostrando detalhe da estrutura eutética, formada por lamelas das fases NiTi (α) e β -Nb (β).

Além das fases predominantes mencionadas, nota-se nas micrografias a presença de algumas partículas escuras (em preto) de natureza ainda controversa, mas que podem ser identificadas como compostos contendo Ti, Ni e Nb, formados, possivelmente, devido à introdução de oxigênio durante a fusão [91], que com o processo de polimento, são retirados, deixando alguns poros em torno dos contornos de grão [83]. Alguns trabalhos anteriores apontam como sendo partículas de óxidos, $(\text{Ti}, \text{Nb})_4\text{Ni}_2\text{O}$ [8, 19, 43], enquanto outros como precipitados de $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ [39, 42].

Os espectros obtidos nas análises de DRX para as diferentes composições estudadas são apresentados na Figura 4.8, cujos picos foram identificados adotando como referência dados da literatura [4, 38, 52, 79]. Para a liga binária NiTi, além da fase primária NiTi, austenítica (B2) e martensítica (B19'), são identificadas duas fases secundárias, incluindo Ni_4Ti_3 rica em Ni e Ti_2Ni rica em Ti, assim como observado também por Chu, Chung e Chu (2006) [92]. Com a adição de Nb, exceto para a amostra 6Nb(1,00), o pico da fase Ni_4Ti_3 é

suprimido, sendo observado nos espectros das amostras 3Nb(1,00) e 3Nb(1,07) o pico da fase Ti_2Ni com baixa intensidade e maior intensidade na amostra 6Nb(1,00), o que Li et al. (2014) [38] também constataram.

Já para as demais amostras não são identificadas fases secundárias, o que sugere que a microestrutura das ligas se torna mais homogênea. Nestes casos, além da matriz de NiTi (B2 e B19'), observa-se apenas o pico de reflexão da fase β -Nb, como também relatado na literatura [4, 38, 52, 79], ainda que com baixa intensidade para a maioria das amostras, possivelmente devido ao seu pequeno volume relativamente ao volume da matriz, ou é encoberto pelos ruídos decorrentes da análise. Isso sugere que as partículas ricas em Nb estão presentes apenas na composição do microconstituente eutético ($\alpha+\beta$ -Nb), assim como observado nas micrografias. He et al. (2004) [3] em análise de DRX observaram apenas picos de baixa intensidade para uma liga $Ti_{47}Ni_{50}Nb_3$, sendo que não observaram partículas de β -Nb por MEV.

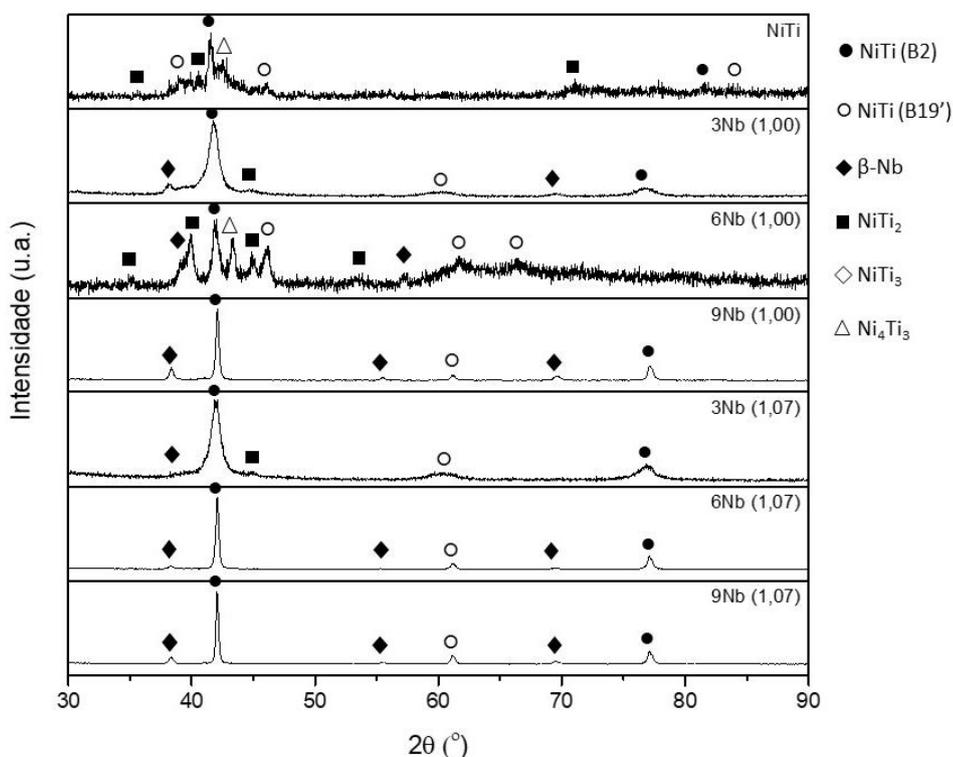


Figura 4.8 - Espectros de DRX das ligas NiTi e NiTiNb (1,00 e 1,07) com diferentes teores de Nb [4, 38, 52, 79].

Finalmente, não é detectada presença de carbonetos, óxidos ou Ti e Ni livres, assim como nas análises apresentadas por Li et al. (2014) [38], portanto, sugere-se que as partículas escuras (em preto) identificadas como possíveis partículas de óxidos ou precipitados, como proposto acima, devem estar presentes em uma fração volumétrica muito pequena, e não serão consideradas.

4.3 Ensaios eletroquímicos

4.3.1 Polarização Potenciodinâmica em solução de 3,5% NaCl

A Figura 4.9 apresenta as curvas representativas da variação do potencial de circuito aberto (E_{oc}) medido antes dos ensaios de polarização potenciodinâmica, para cada uma das amostras das ligas estudadas, imersas em solução de 3,5% de NaCl durante 3600 s.

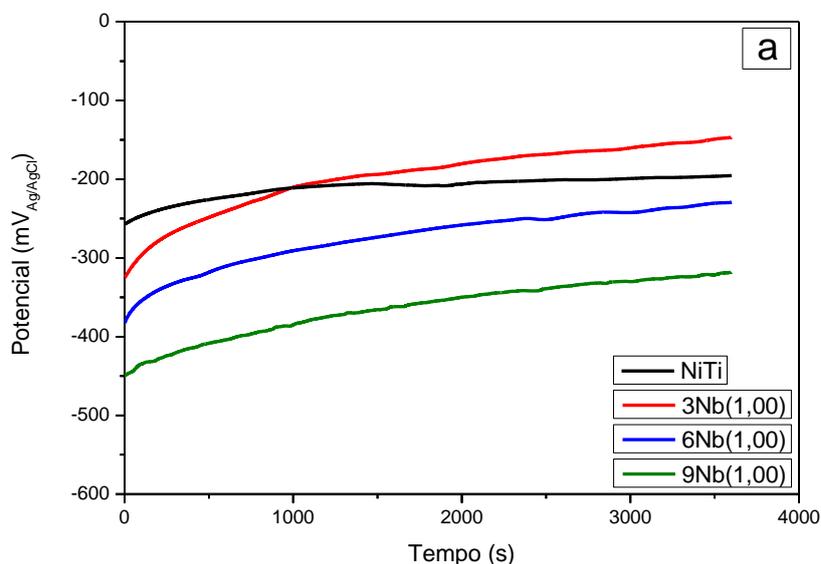


Figura 4.9 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) das amostras NiTiNb cujas composições apresentam razão Ni/Ti (a) igual a 1,00 e (b) igual a 1,07,

comparados ao da liga binária equiatômica, NiTi, medidos durante 3600 s de imersão em solução de 3,5% de NaCl.

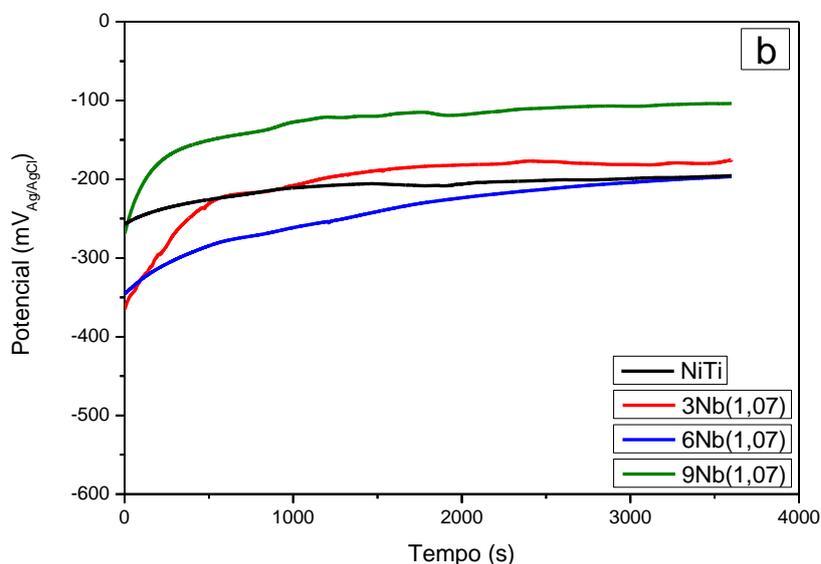


Figura 4.9 (continuação) - Potencial de circuito aberto (E_{oc}) das amostras NiTiNb cujas composições apresentam razão Ni/Ti (a) igual a 1,00 e (b) igual a 1,07, comparados ao da liga binária equiatômica, NiTi, medidos durante 3600 s de imersão em solução de 3,5% de NaCl.

Nota-se, após a imersão dos eletrodos de trabalho, um deslocamento dos potenciais na direção de potenciais mais positivos, que permanece lentamente aumentando durante todo o período de teste, claramente tendendo à estabilização. Segundo Oliveira et al. (2005) [93], este comportamento é característico de metais que apresentam formação espontânea de filme passivo sobre a superfície metálica, ou seja, que sofrem passivação, podendo controlar e reduzir a dissolução da liga. Saebnoori et al. (2015) [94] esclarecem que, durante a imersão em um eletrólito, os íons de oxigênio dissolvidos adsorvem na superfície do eletrodo e reagem com íons da liga metálica para formar uma camada de óxido, que inibe a condutividade de íons na interface eletrodo/eletrólito, configurando-se, portanto, um filme protetor. Como resultado, tem-se a diminuição da corrente de dissolução anódica, como indicado pelo

aumento de E_{oc} , atingindo uma condição estável após concluída a formação do filme passivo [94].

As curvas que representam o comportamento do potencial de circuito aberto das amostras estudadas apresentam perfis análogos, porém, os valores de E_{oc} observados ao final das medidas não variam uniformemente com a variação de composições das ligas, não sendo possível, portanto, propor que haja uma tendência no seu comportamento relacionado ao teor de Nb. Embora no caso das ligas com composição de razão Ni/Ti = 1,00, o acréscimo no teor de Nb tenha resultado em valores de E_{oc} decrescentes, enquanto que para as ligas com composição de razão Ni/Ti = 1,07 ocorre aproximadamente o inverso.

Em estudo recente, Li et al. (2017) [95] obtiveram resultados distintos ao analisar filmes finos de NiTiNb depositados por pulverização catódica (*sputtering*) em substratos de silício (Si) e recozidos a 600 °C para cristalização, com composição nominal aproximada: Ti₄₂Ni₄₉Nb₉; Ti₄₁Ni₄₇Nb₁₂; Ti₃₇Ni₄₄Nb₁₉ (at.%). Os autores mostram que, em solução de 3,5% de NaCl a 25 °C, uma tendência geral pode ser obtida, de maneira que os potenciais de circuito aberto dos filmes aumentam à medida que o teor de Nb aumenta, apresentando, inclusive, valores mais altos em comparação com o do filme de NiTi. Os autores ainda ressaltam que o aumento de E_{oc} na direção de valores mais positivos indica a formação de uma camada de passivação mais espessa e quimicamente mais estáveis, enquanto que o decaimento no potencial, na direção de valores mais negativos, indica a dissolução da camada passiva [95], assim como também discutem Li, Zheng e Zhao (2006) [14], Kassab et al. (2014) [96] e Saebnoori et al. (2015) [94].

Por outro lado, de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de polarização, que são mostrados na Figura 4.10, de onde foram obtidos os parâmetros eletroquímicos apresentados na Tabela 4.3, em linhas gerais, comparadas à liga binária equiatômica NiTi, em solução de 3,5% de NaCl, é possível relacionar as alterações no comportamento anódico das ligas à sua composição e à microestrutura resultante.

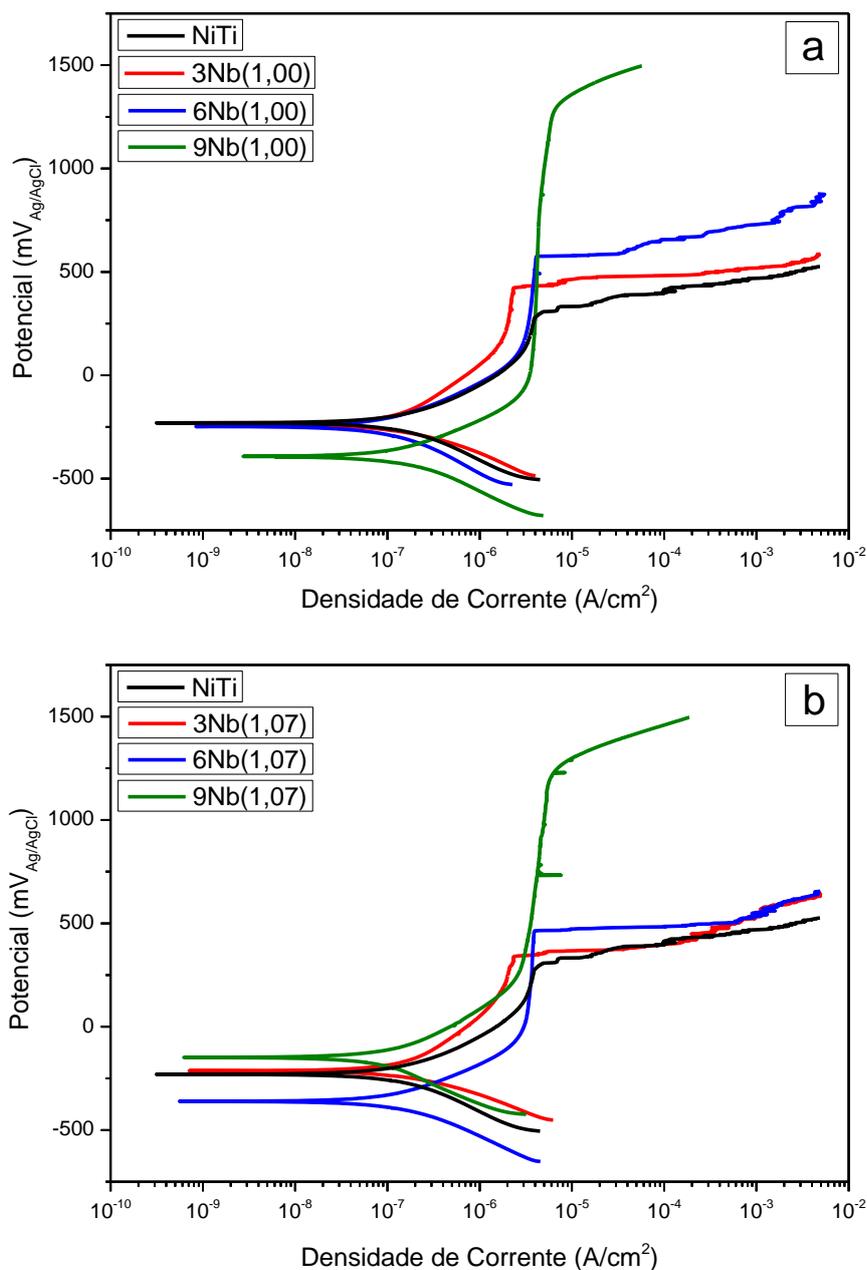


Figura 4.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de 3,5% de NaCl para as ligas NiTiNb (a) com razão atômica Ni/Ti = 1,00 e (b) com razão atômica Ni/Ti = 1,07, comparadas à liga binária equiatômica.

Tabela 4.3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização em solução de 3,5% de NaCl das ligas NiTi e NiTiNb com diferentes composições.

Amostra	E_{oc} (mV _{Ag/AgCl})	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	I_{corr} (μA/cm ²)	E_{pite} (mV _{Ag/AgCl} em 100μA/cm ²)*	$E_{pite}-E_{corr}$ (mV _{Ag/AgCl})
NiTi	-207,9 ± 14	-233,3 ± 3	0,16 ± 0,03	372,3 ± 37	605,7 ± 34
3Nb(1,00)	-154,2 ± 30	-194 ± 40	0,21 ± 0,09	428,3 ± 72	622,3 ± 93
6Nb(1,00)	-209,4 ± 53	-238,3 ± 46	0,17 ± 0,06	601,9 ± 56	840,2 ± 93
9Nb(1,00)	-280,8 ± 123	-310,7 ± 100	0,12 ± 0,01	n. d.	n. d.
3Nb(1,07)	-178,9 ± 28	-221,3 ± 25	0,15 ± 0,05	433,1 ± 78	654,5 ± 102
6Nb(1,07)	-226,8 ± 78	-278,3 ± 53	0,16 ± 0,00	669,8 ± 49	948,2 ± 6
9Nb(1,07)	-111,7 ± 11	-181 ± 62	0,19 ± 0,06	n. d.	n. d.

* Valores tomados para uma densidade de corrente igual a 100 μA.cm⁻²

n.d.: não determinado

As curvas de polarização das ligas estudadas apresentam aspectos semelhantes em relação à região de ativação, trecho catódico, e início do trecho anódico, na região de passivação, com valores de I_{corr} bastante aproximados, conforme abordado adiante.

No entanto, em potenciais mais elevados, há um aumento acentuado na densidade de corrente para as amostras das ligas NiTi, 3Nb e 6Nb, comportamento característico que sugere a ocorrência de corrosão por pites. Vale lembrar que os valores de potencial de pite das amostras foram atribuídos em função do aumento da densidade de corrente ao exceder 100 μA.cm⁻², como uma forma de padronizar a apresentação dos resultados. Nesse sentido, é necessária a observação da ocorrência de pites para ratificar essa determinação. Isso justifica a realização dos ensaios para definição do potencial de pite também através da técnica de polarização potenciostática, cujos resultados são apresentados em sessão posterior, pois em alguns casos observa-se também a ocorrência de corrosão por frestas.

Por outro lado, para as curvas das amostras das ligas 9Nb, verifica-se um aumento da densidade de corrente em potenciais bem mais elevados (acima de 1000 mV_{Ag/AgCl}). Isso, aliado ao fato de não serem constatados pites, de acordo com Shabalovskaya et al. (2009) [74], não está associado à corrosão localizada, mas à transpassivação do filme de óxido (Ti/Nb) ou é atribuído, possivelmente, a uma reação de evolução de oxigênio, na eletrólise da água. Portanto, nesse caso não é possível determinar um valor para o E_{píte} dessas amostras, conforme apontado na Tabela 4.3.

Conforme citado, todas as amostras exibem valores análogos de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), o que mostra que, independentemente da variação da composição e da microestrutura, a taxa de corrosão generalizada é semelhante para todas as ligas e permanece aproximadamente inalterada. A plotagem dos dados é mostrada de forma simplificada na Figura 4.11.

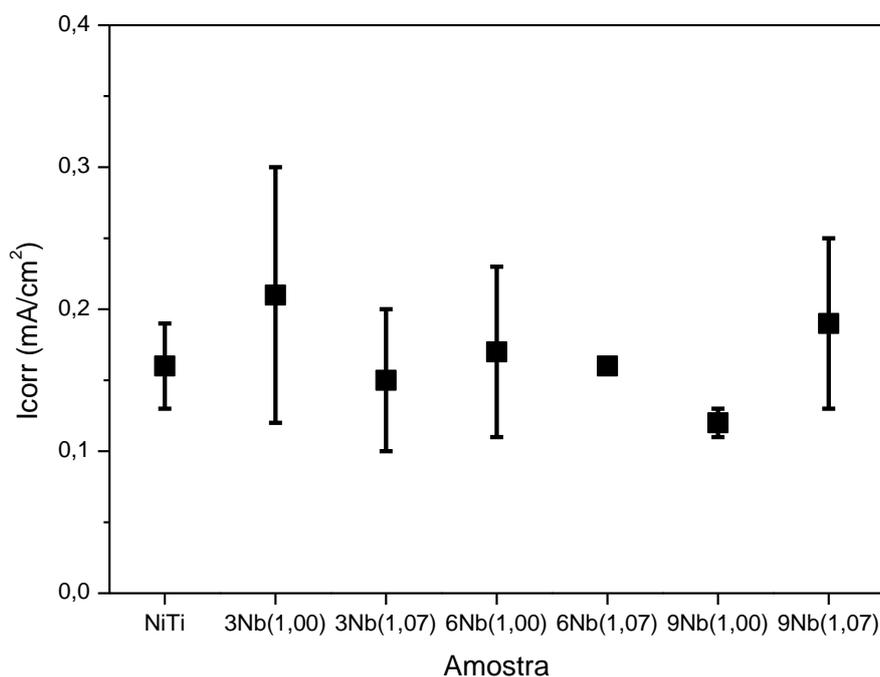


Figura 4.11 - Densidade de corrente de corrosão em função da composição das ligas estudadas.

Além disso, os valores de I_{corr} apresentados são baixos, da ordem de μA , o que evidencia que as ligas apresentam uma taxa de corrosão baixa, revelando, portanto, a eficácia protetora da camada passiva para o meio. Li et al. (2017) [95]

ao estudarem filmes finos de NiTiNb depositados por pulverização catódica em substratos de silício, em solução de 3,5% de NaCl, obtiveram resultados semelhantes para I_{corr} . Assim como também Zhao et al. (2011) [65] em análise sobre o comportamento de uma liga de NiTi com superfície modificada por implante de Nb por *metal vapor vacuum arc plasma* (MEVVA), em solução de Hank.

Adicionalmente, nota-se que, para todas as amostras das ligas estudadas, os potenciais de corrosão (E_{corr}) são diferentes de seus E_{oc} correspondentes, assim como constatado por Li et al. (2017) [95], ainda que seja uma variação pouco significativa. De acordo com Saebnoori et al. (2015) [94], essa variação pode ser atribuída principalmente à estabilização incompleta da camada passiva formada na superfície das amostras e à realização da polarização catódica antes de atingir a completa estabilização do potencial de circuito aberto.

Os valores médios de E_{oc} , E_{corr} e E_{pite} são plotados em função da composição das ligas na Figura 4.12.

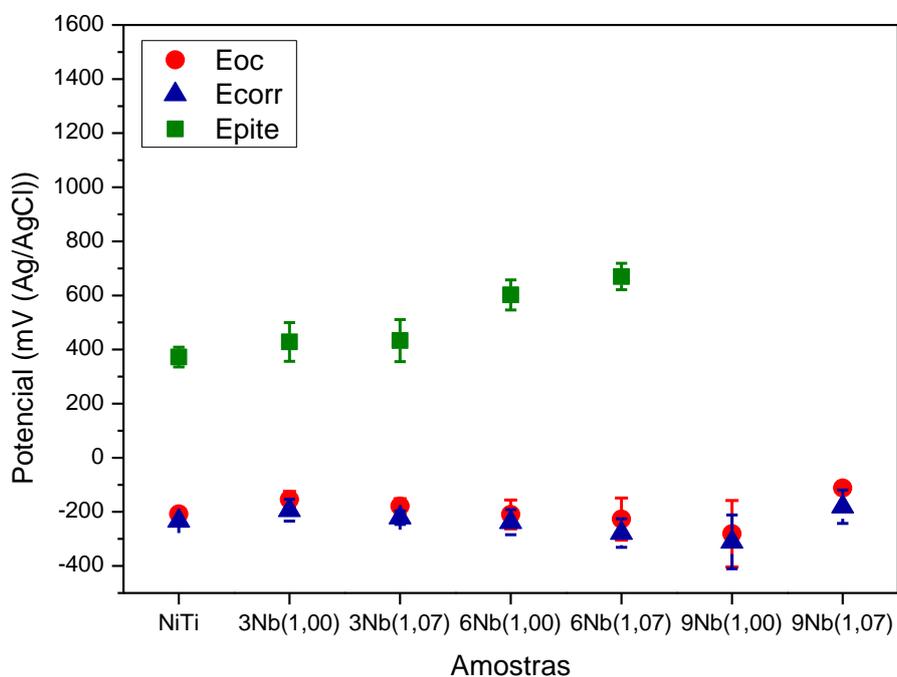


Figura 4.12 - Potencial de circuito aberto (E_{oc}), potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de pite (E_{pite}) em função da composição das ligas estudadas.

Os valores de E_{oc} e E_{corr} não apresentam variações significativas com a variação das composições e das microestruturas das ligas, assim como observaram Li et al. (2017) [95]. Em contrapartida, os resultados revelam que o potencial no qual o filme passivo se quebra pontualmente (E_{pite}), dando origem a um processo de dissolução ativa localizada, é marcadamente alterado pela adição de Nb, embora essa variação não tenha ocorrido de forma linear.

As ligas apresentam comportamento de polarização semelhante, exibindo uma faixa passiva estável até atingir um determinado potencial identificado como potencial de pite (E_{pite}). Esta constatação revela que, após a passivação inicial, o rápido aumento da densidade de corrente passiva pode indicar a formação e crescimento de pites estáveis.

Nota-se que o potencial de pite determinado se desloca para potenciais mais nobres à medida que aumenta o teor de Nb nas ligas, demonstrando que a estabilidade do óxido formado se torna comparativamente mais evidente. No entanto, vale ressaltar que o aumento da densidade de corrente em potenciais acima de 1300 mV_{Ag/AgCl} para as amostras contendo adição de 9% at. de Nb, não pode ser associado à quebra localizada da camada passiva, pois não há constatação da ocorrência de pites nessas amostras após a realização dos testes de polarização. Sendo assim, não são determinados os valores de E_{pite} para essas amostras, conforme Tabela 4.3.

Nesse caso, como também avaliam Mareci et al. (2011) [15] em estudo comparativo das ligas equiatômica NiTi e Ni_{47,7}Ti_{37,8}Nb_{14,5} (% em peso) imersas em saliva artificial a 37 °C, o aumento da densidade de corrente para a amostra da liga ternária é associado à oxidação da água para formar oxigênio.

Ainda assim, é interessante notar que a curva de polarização que representa o comportamento anódico da liga 9Nb(1,07) apresenta pequenas flutuações de corrente em potenciais em torno de 750 mV_{Ag/AgCl}, que são reveladas por Park e Kwon (2010) [97] como uma característica típica de nucleação e subsequente passivação de pites metaestáveis, o que segundo Tang, Zuo e Zhao (2008) [98] pode fornecer informações úteis sobre o estágio de iniciação da corrosão por pites.

Bolat et al. (2013) [66] também relatam a maior estabilidade do filme passivo em uma liga Ni_{47,7}Ti_{37,8}Nb_{14,5} (% peso) comparada à uma liga NiTi, em solução fisiológica de 0,9% (em peso) de NaCl, ao demonstrarem que a adição de Nb na liga de NiTi desloca a curva de polarização na direção positiva, exibindo menor valor de densidade de corrente passiva e ampla região passiva, sem sinal de ruptura do filme passivo até um potencial de 500 mV_{ECS}. Segundo os autores, isso prova claramente que a liga contendo Nb tem uma resistência à corrosão melhor que a da liga binária, em que a ruptura do filme passivo é evidenciada a partir do aumento acentuado da corrente anódica, em torno de 170 mV_{ECS}.

Resultados análogos já haviam sido publicados anteriormente por Mareci et al. (2011) [15] para uma liga NiTiNb (de composição idêntica ao trabalho mencionado acima), comparada a uma liga NiTi, em solução de saliva artificial a 37 °C. Nesse caso, a liga ternária exibe um comportamento passivo até um potencial de 1000 mV_{ECS}, enquanto a liga binária apresenta potencial de ruptura em 250 mV_{ECS}.

Da mesma forma, Li et al. (2017) [95], avaliando as curvas de polarização potenciodinâmica de filmes finos de NiTiNb depositados sobre substrato de Si, em solução de NaCl a 3,5% (em peso) a 25 °C, também não observaram sinal de ruptura do filme passivo, para uma varredura de potencial entre -500 mV_{ECS} e 500 mV_{ECS}.

O comportamento de polarização e a resistência à corrosão localizada associado à adição de Nb são relatados também na literatura para outras ligas, como, por exemplo, no estudo conduzido por Lee et al. (2017) [99] sobre ligas FeCrMnCN com adição de Nb e livres de Ni, em solução de 0,6 M de NaCl a 25 °C. Os autores demonstram que, com adições entre 0,1% e 0,5% (em peso) de Nb, os valores de E_{pite} são deslocados na direção de potenciais mais positivos, em comparação com o E_{pite} da liga sem adição do elemento. Contudo, essa variação não ocorre de forma linear e proporcional, sendo o maior valor obtido para a liga contendo 0,2% (em peso) de Nb, devido à formação de uma camada passiva mais espessa e menos defeituosa, além de exibir um tamanho de grão mais refinado. Por outro lado, o menor E_{pite} para a liga de 0,3% (em peso) de Nb

é atribuído pelos autores à maior fração volumétrica de precipitados Nb(C, N) que servem como locais de nucleação de pites.

Corroborando com o exposto, de acordo com Zhao et al. (2011) [65] adota-se o potencial de pite como indicação para avaliar a suscetibilidade à corrosão localizada, e um aumento no seu valor implica um aumento na resistência à corrosão por pite. Todas as amostras das ligas de NiTiNb estudadas mostram valores de E_{pite} mais altos do que o da liga de NiTi, de aproximadamente 370 mV_{Ag/AgCl}. Isso confirma que as adições de Nb têm uma influência positiva na resistência à corrosão localizada de ligas de NiTiNb, com valores de E_{pite} entre 430 mV_{Ag/AgCl} e 670 mV_{Ag/AgCl}, aproximadamente.

Esse resultado se assemelha ao observado por Ng, Man e Yue (2011) [64] ao estudar o comportamento, em solução de Hank a 37 °C, de amostra da liga Ni55Ti (% peso) com Nb depositado na superfície (espessura de 0,3 mm). O Nb é ligado por processamento à laser, resultando em uma camada aderente livre de porosidade, com espessura em torno de 400-500 µm, que forma uma fase dendrítica com a matriz de NiTi na camada. De acordo com os resultados de EDS apresentados, próximo à superfície, o teor de Ni é de cerca de 10%, de Ti, 40%, enquanto o de Nb é de aproximadamente 50%, aumentando com a distância da superfície até um valor máximo ($\pm 75\%$) perto de 200 µm, e segue reduzindo até a interface, que consiste principalmente de NiTi. Os autores notam um aprimoramento na resistência à corrosão, evidenciado por um grande aumento do potencial de pite de 364 mV_{ECS} para a liga NiTi como recebida, para 634 mV_{ECS}, para a amostra da liga com Nb implantado.

Conforme expõem Kassab et al. (2014) [96], a suscetibilidade à corrosão localizada de um filme passivo pode ser determinada pela avaliação da diferença entre o potencial de pite e o potencial de corrosão, ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$). Por essa avaliação, conforme demonstram os resultados plotados na Figura 4.13, comparadas à liga binária equiatômica, observa-se que a adição de 3% at. de Nb não provoca alteração significativa na susceptibilidade à corrosão localizada da liga, pois as ligas ternárias com menor teor de Nb exibem uma diferença entre E_{pite} e E_{corr} idêntica à da liga NiTi.

Entretanto, acima de 3%, nota-se que teores crescentes de Nb provocam uma variação também crescente na diferença entre E_{pite} e E_{corr} , indicando que a susceptibilidade à corrosão localizada é reduzida com o aumento do teor de Nb nas ligas. As ligas com maior adição de Nb são as que apresentam melhor comportamento, ou seja, são menos suscetíveis à corrosão localizada, em solução de 3,5% de NaCl.

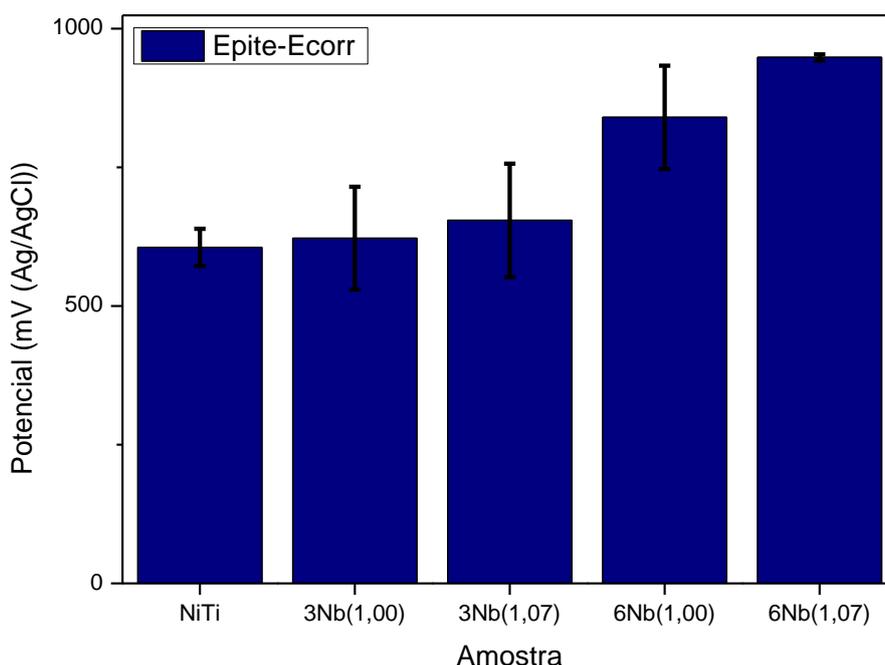


Figura 4.13 – Avaliação da susceptibilidade à corrosão localizada em função da composição das ligas estudadas.

Além disso, os valores de $(E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}})$, também permitem aferir o trecho/patamar passivo. Nesse sentido, os resultados sugerem que a adição de Nb expande o patamar passivo das ligas, melhorando a estabilidade do filme passivo formado. E sobre o papel do Nb no aprimoramento da estabilidade da camada passiva, alguns trabalhos da literatura valem ser mencionados.

Wang et al. (2018) [100] ao compararem filmes finos de CrNbN e CrN implantados sobre substratos de AISI 440C por pulverização catódica, investigam os efeitos do teor de Nb (de 5,1 a 19,5 at.%) na microestrutura e no comportamento de corrosão em solução de NaCl a 3,5%. Os autores atribuem à adição de Nb a melhoria acentuada da resistência à corrosão do revestimento

de CrNbN, contendo um teor de até 10,9 at.% de Nb, em comparação com o revestimento de CrN puro. Segundo os autores, o Nb modifica a estrutura colunar uniforme observada para o filme de CrN puro, representando, assim, uma barreira física para a difusão de substâncias corrosivas, como íons cloro.

Metikoš-Huković, Kwokal e Piljac (2003) [101] também sugerem que o efeito do Nb na liga Ti6Al6Nb é benéfico, pois melhora sua estabilidade à corrosão, comparada a uma liga Ti6Al4V. Os autores atribuem essa melhoria ao fato de os cátions de Nb provocarem a diminuição da concentração de vacâncias aniônicas na estrutura cristalina do óxido de titânio, geradas pela presença de estados de oxidação menores do Ti (Ti^{+3} e Ti^{+2}), tornando assim, o filme de óxido na liga Ti6Al6Nb mais estequiométrico e resistente à corrosão.

Analogamente, Li et al. (2017) [95] avaliam que as variações na resistência à corrosão de diferentes amostras de filmes finos de NiTiNb, depositados por pulverização catódica em substratos de silício, podem ser interpretadas como o efeito de estabilização da camada passiva na superfície dos filmes, que, devido ao fato de conterem óxido de Nb, apresentam baixa solubilidade e maior estabilidade. Os autores verificam que, do ponto de vista estequiométrico, os cátions de Nb provocam a redução de vacâncias aniônicas nas redes cristalinas, tornando a camada passiva mais estequiométrica e consolidada, o que favorece o aumento da sua resistência à corrosão.

Por outro lado, Mariano et al. (2003) [102] propõem analisar o efeito do Nb no aumento da resistência à corrosão por pites de ligas amorfas Fe73.5Si13.5B10Cu1, Fe73.5Si13.5B7Nb3Cu1 e Fe73.5Si13.5B5Nb5Cu1, produzidas por *melt-spinning*, polarizadas potenciostaticamente em solução NaCl (0.1 M)+NaOH (pH 13.0), segundo a teoria de Sato (1982) [103], que sugere uma relação entre o potencial de pite e o comportamento de bandas de energia. Fundamentados nessa teoria, os autores explicam que quando a amostra é imersa em solução contendo íons cloreto, a adsorção desses íons no filme passivo, que atua como um óxido semiconductor tipo n, nucleiam um nível de acceptor de elétrons, na parte inferior do gap de energia do óxido da matriz.

Se o potencial anódico aplicado é grande, a banda de valência é deslocada para cima, e sendo o deslocamento suficientemente grande, a posição do nível

do acceptor de elétrons pode aumentar acima do nível de Fermi, e o tunelamento de elétrons ocorre com a consequente formação de pite. Portanto, os autores ponderam que os íons de Nb levam a um aumento do gap de energia entre o nível de energia de Fermi e a banda de valência, e, conseqüentemente, aumenta o potencial em que o nível de energia de transferência de elétrons atinge os níveis de energia de Fermi (potencial de pite) [102].

Segundo Mahmood et al. (2011) [104] o ponto de carga zero (PCZ) é um importante parâmetro na caracterização superficial de óxidos/hidróxidos metálicos, pois determina com que facilidade um substrato pode absorver íons potencialmente nocivos. O PCZ é definido pelos autores como o pH da suspensão em que a carga líquida na superfície de um óxido/hidróxido insolúvel é zero [104].

Zhao et al. (2011) [65], ao explorar os resultados de polarização potenciodinâmica de amostras de uma liga NiTi com superfície modificada por implante de Nb através da técnica MEVVA, em solução de Hank (37 °C, pH 7,4), comentam a existência de uma correlação negativa entre o potencial de pite de um metal coberto com óxido e o ponto de carga zero (PCZ) de seu óxido. De acordo com os autores, um PCZ menor do óxido sugere um potencial de pite maior, indicando sua capacidade de resistência à corrosão por pites. Nesse sentido, o óxido Nb₂O₅/TiO₂ formado na liga Nb-NiTi, apresentaria um PCZ intermediário entre o PCZ do Nb₂O₅ (2,8) e do TiO₂ (5,1), o que explica a melhora do potencial de pite da liga.

Considerando o exposto e avaliando os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que a melhoria na passividade das ligas está associada à incorporação e ao enriquecimento de Nb no filme passivo. Como na literatura sobre ligas NiTiNb não há trabalhos que oferecem essa elucidação, mais investigações são necessárias para interpretar os resultados e apresentar explicações teóricas apropriadas. Com o intuito de esclarecer como o Nb determina essa maior estabilidade do filme passivo formado nas amostras das ligas estudadas e para confirmar a hipótese levantada, justifica-se a realização das medidas de XPS, cuja discussão é apresentada posteriormente.

Diferentemente da variação do teor de Nb, a variação da razão entre os teores de Ni e Ti não demonstra exercer qualquer influência significativa sobre o comportamento eletroquímico das ligas estudadas, conforme ilustram as curvas de polarização apresentadas na Figura 4.14 de forma e reafirmar o observado.

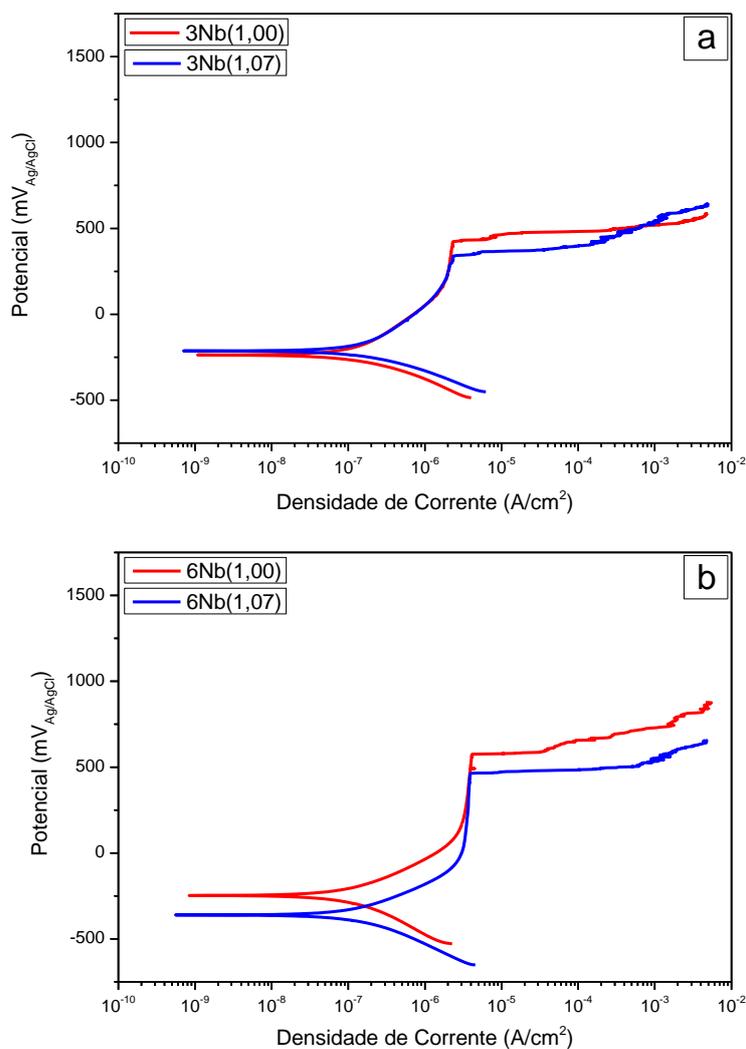


Figura 4.14 - Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas NiTiNb com adição de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb, em solução de 3,5% de NaCl.

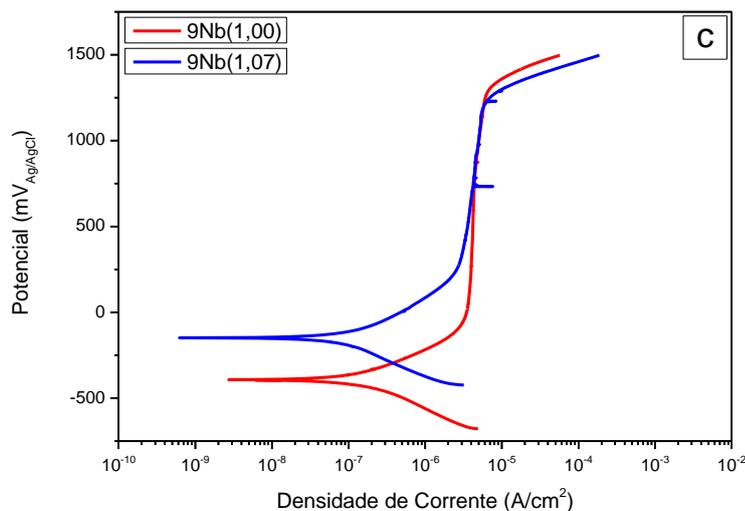


Figura 4.14 (continuação) - Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas NiTiNb com adição de (a) 3%, (b) 6% e (c) 9% at. de Nb, em solução de 3,5% de NaCl.

4.3.2 Polarização Potenciostática em solução de 3,5% NaCl

As curvas de polarização potenciostática obtidas para as amostras das ligas NiTi e NiTiNb nas suas seis composições estudadas, em solução de NaCl 3,5%, são mostradas nas Figuras de 4.15 a 4.21. As amostras foram submetidas a potenciais estáticos em torno do potencial de pite, determinado anteriormente através da técnica de polarização potenciodinâmica.

Nota-se que a amostra da liga NiTi equiatômica não exhibe aumento de densidade de corrente quando testada a um potencial de $250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, enquanto que para um potencial de $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, exhibe um tempo de indução de aproximadamente 400 segundos, sendo que esse tempo reduz para aproximadamente 7 segundos em um potencial de $350 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, conforme Figura 4.15.

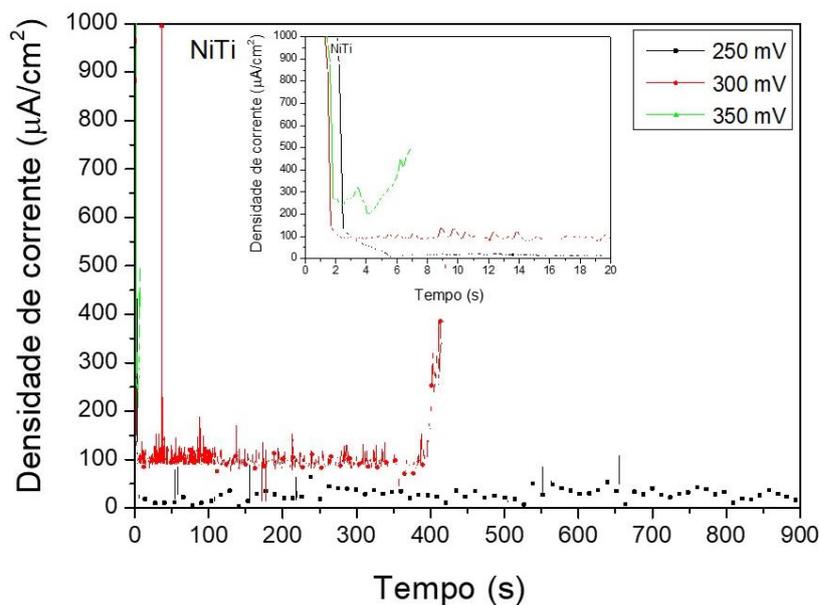


Figura 4.15 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga NiTi em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).

Para a amostra da liga 3Nb(1,00), Figura 4.16, em potenciais de 400 e 450 $mV_{Ag/AgCl}$, não se observa aumento contínuo da densidade de corrente no tempo total de ensaio (15 minutos), havendo, nesses casos, apenas flutuações na densidade de corrente que são atribuídas à formação de pites metaestáveis, que nucleiam e repassivam. No entanto, para o potencial de 500 $mV_{Ag/AgCl}$, o tempo de indução da amostra é de aproximadamente 140 segundos. O mesmo ocorre com a amostra da liga 3Nb(1,07), Figura 4.17, porém nota-se que, tanto o tempo de indução, de aproximadamente 440 segundos, como o potencial em que ocorre o aumento contínuo da densidade de corrente, 600 $mV_{Ag/AgCl}$, são maiores para a liga com maior razão Ni/Ti na composição.

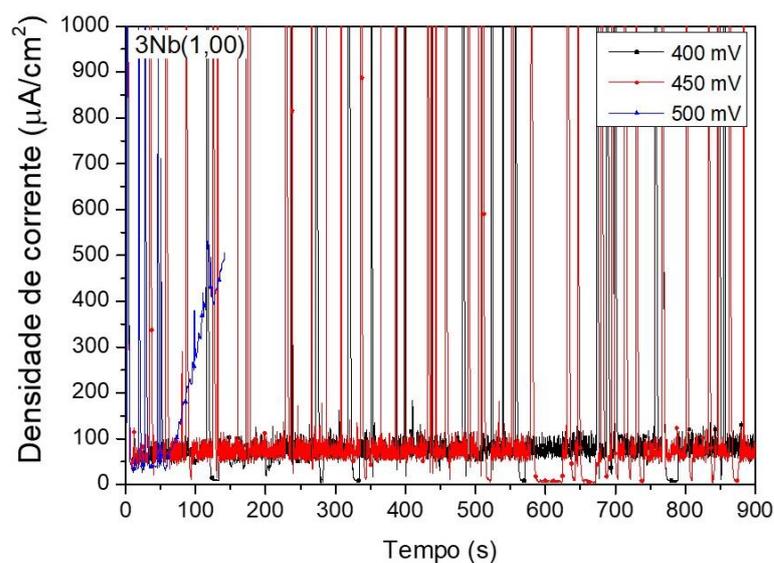


Figura 4.16 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 3Nb(1,00) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).

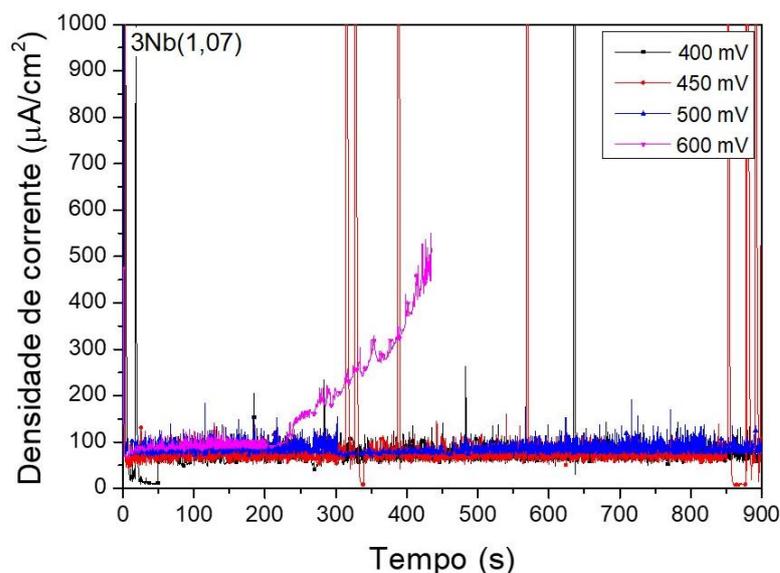


Figura 4.17 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 3Nb(1,07) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).

A adição de 6% at. de Nb, pela avaliação dos resultados obtidos, é bastante prejudicial para a resistência à corrosão localizada dessas ligas. As amostras dessas ligas apresentaram grande dispersão nos resultados tanto das análises de polarização potenciodinâmica, quanto de polarização potencioestática. A liga com razão Ni/Ti = 1,00 exibe a formação de pites metaestáveis a um potencial de 500 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, e acima deste potencial, o tempo de indução é de

aproximadamente 15 segundos, inferior ao das ligas com 3% de Nb. O caso dos resultados da liga com razão Ni/Ti = 1,07, é ainda mais crítico, pois a partir de um potencial de 450 mV_{Ag/AgCl}, bem inferior ao potencial de pite determinado nas medidas de polarização potenciodinâmica (669,8 ± 49 mV_{Ag/AgCl}), a amostra da liga já apresenta um tempo de indução de aproximadamente 30 segundos.

É esperado que o potencial em que ocorre a quebra do filme passivo das amostras nas medidas potencioestáticas seja menor do que o potencial de pite determinado pelos resultados das medidas potenciodinâmicas, dadas as diferentes características dos ensaios, pois quando o potencial é mantido constante, as condições para nucleação de pite são favorecidas. Nesse sentido, nota-se que tais condições também favorecem a suscetibilidade à corrosão por frestas das ligas, pelo fato de grande parte das amostras terem exibido esse tipo de corrosão. Sugere-se que esse fato seja resultado do efeito da preparação das amostras, dado que seja muito difícil obter um contato perfeito entre a amostra e a resina de montagem, estabelecendo a propensão a defeitos e à tendência à corrosão por frestas, assim como também avaliam Figueira et al. (2009) [105].

No entanto, a preparação de todas as amostras é idêntica, e nesse caso, também os resultados de polarização potencioestática levam a inferir que o Nb tem um papel importante na melhoria da resistência à corrosão localizada das ligas, pois as amostras das ligas com adição de 9 %at. de Nb não exibem corrosão por pites ou por frestas. Ou seja, oposto ao que ocorre com as demais amostras, mesmo para potenciais acima de 1300 mV_{Ag/AgCl} até 1500 mV_{Ag/AgCl}, as amostras das ligas 9Nb exibem a formação de pites metaestáveis, mas não o aumento contínuo da densidade de corrente para o tempo de ensaio (15 minutos), quaisquer que sejam a razão Ni/Ti na composição das ligas.

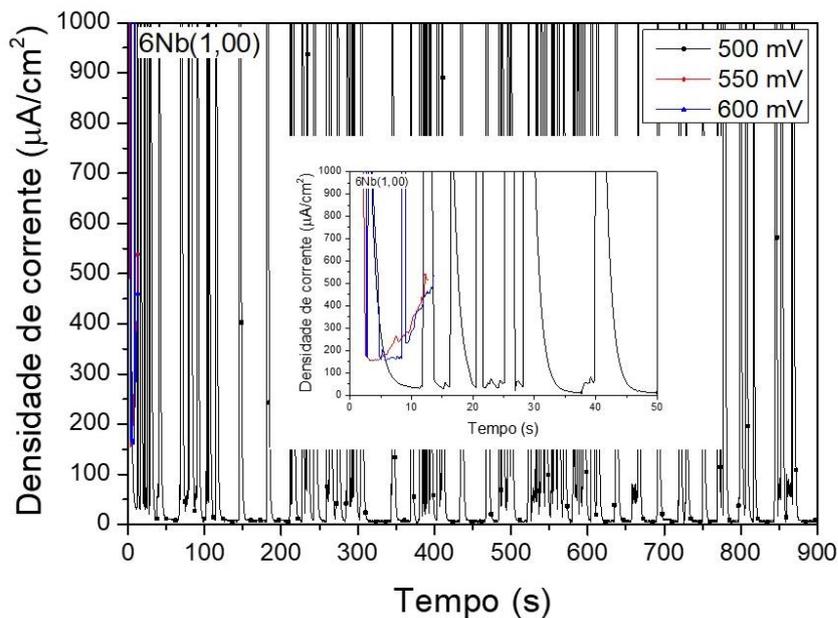


Figura 4.18 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 6Nb(1,00) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).

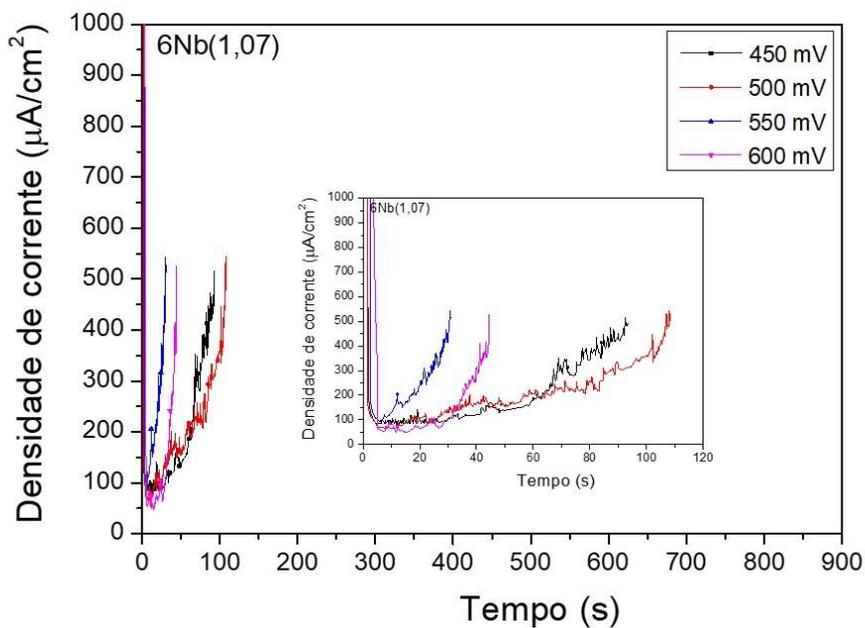


Figura 4.19 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 6Nb(1,07) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).

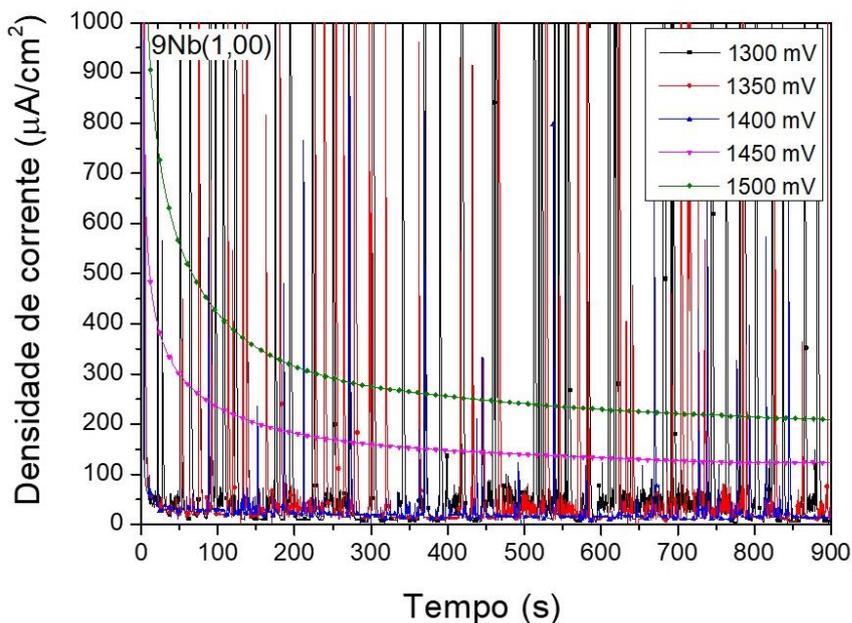


Figura 4.20 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 9Nb(1,00) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).

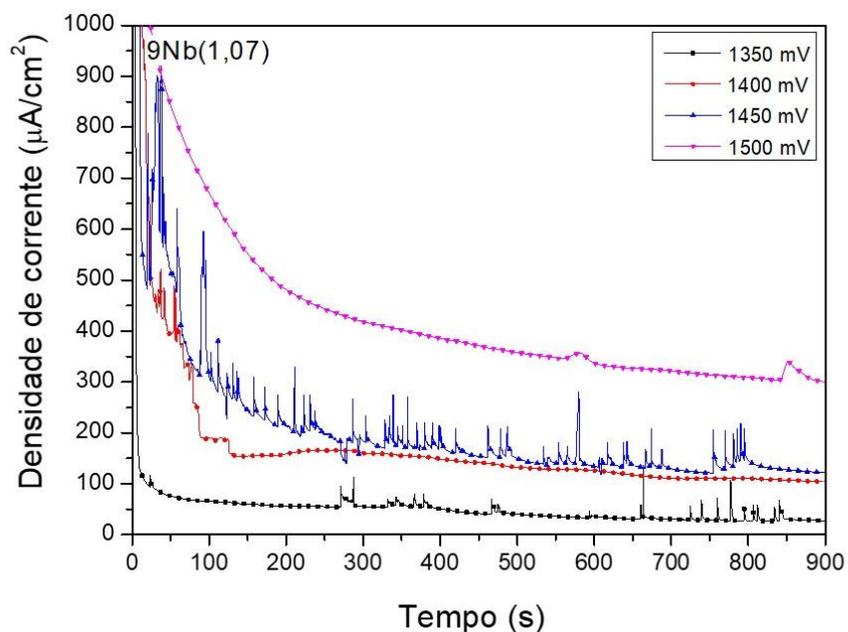


Figura 4.21 - Curvas de polarização potencioestática obtidas para a amostra da liga 9Nb(1,07) em solução de NaCl 3,5% e diferentes potenciais (Ag/AgCl).

As imagens de MEV feitas após a realização dos ensaios para registrar a presença de prováveis pites (e/ou frestas) formados, assim como algumas análises de EDS para mapeamento elementar no interior do pite (e/ou fresta) são

mostradas nas Figuras de 4.22 a 4.36, a partir das quais é proposto um mecanismo para explicar a morfologia e as características da corrosão localizada nas ligas NiTiNb. Exceto para a amostra da liga 3Nb(1,07), em que não se observa a presença de pites, apenas de frestas, e para as amostras das ligas com adição de 9 %at. de Nb, que não exibem qualquer dos tipos de corrosão localizada, todas as amostras se mostram suscetíveis à corrosão por pites e à corrosão por frestas.

A Figura 4.22 apresenta as micrografias obtidas por MEV em que se observam em destaque o aspecto da corrosão por pites e por fresta na superfície da amostra da liga NiTi equiatômica, após o ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%. Nota-se que, diferentemente da amostra da liga binária, as ligas ternárias exibem um aspecto de corrosão por pites e por frestas distinto, como pode ser observado na Figura 4.23, que apresenta as micrografias obtidas por MEV da amostra da liga 3Nb(1,00) e demais imagens apresentadas na sequência. Para as ligas ternárias é possível notar uma morfologia singular dos pites e frestas, em que se configura um esqueleto enriquecido em Nb, como revelado pelo mapeamento elementar por EDS realizado no interior do pite da amostra 3Nb(1,00), e apresentado na Figura 4.24.

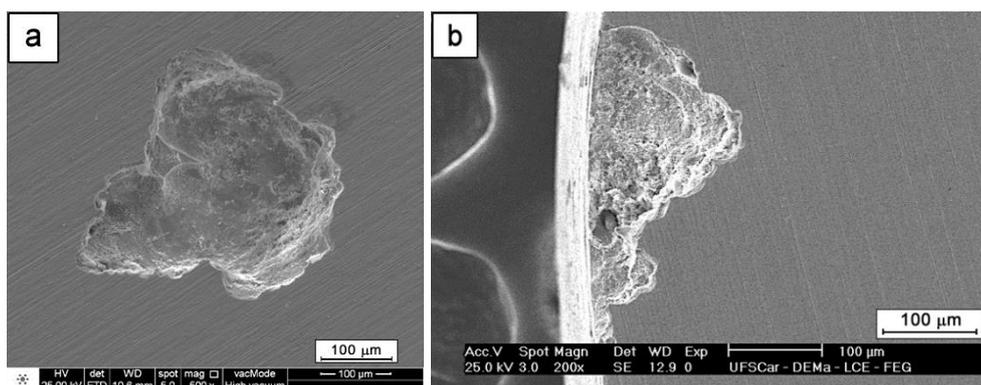


Figura 4.22 - Micrografias obtidas por MEV da amostra da liga NiTi após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe: (a) pite, (b) fresta.

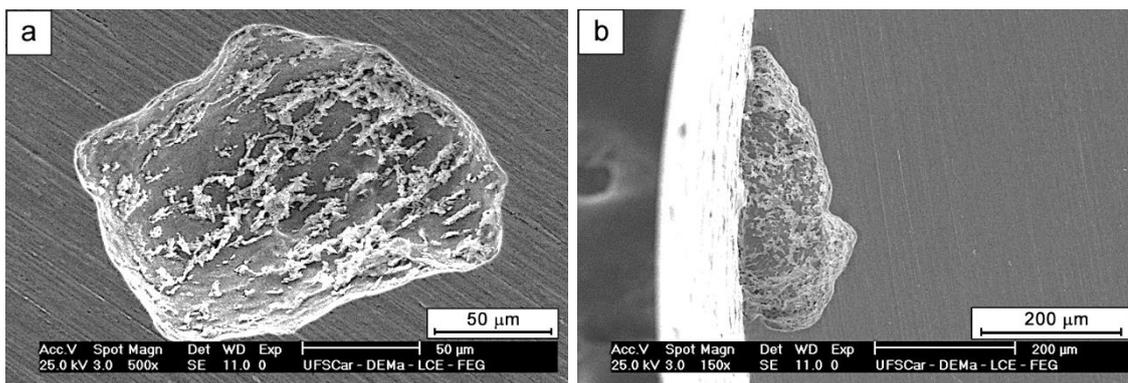


Figura 4.23 - Micrografias obtidas por MEV da amostra da liga 3Nb(1,00) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe: (a) pite, (b) fresta.

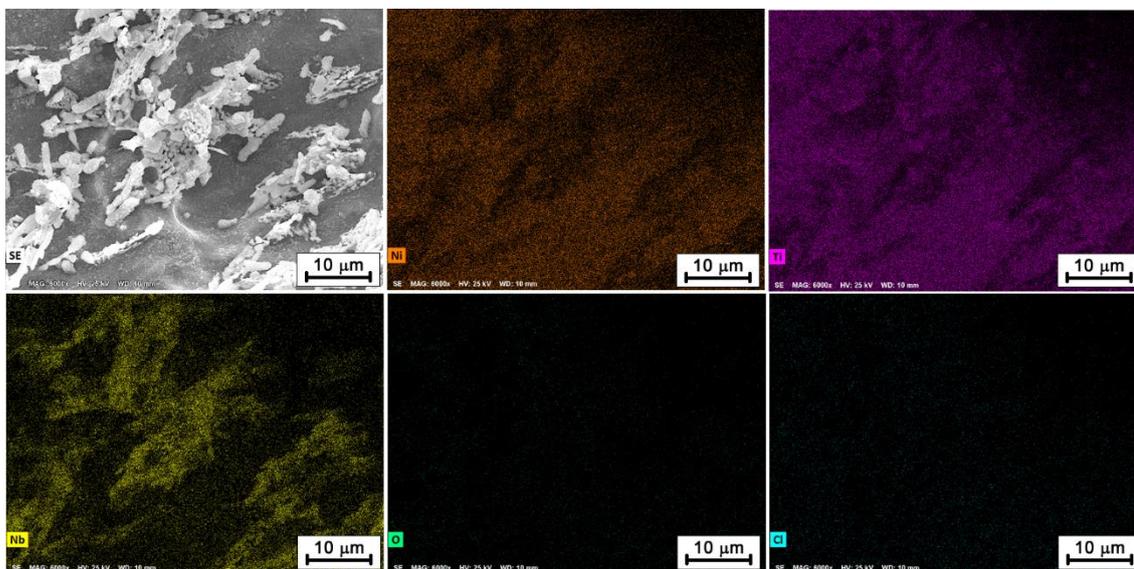


Figura 4.24 - Mapeamento elemental por EDS realizado no interior de um pite, da amostra 3Nb(1,00).

De maneira semelhante, a amostra da liga 6Nb(1,00), cujas micrografias são apresentadas na Figura 4.25, também exibem corrosão por pite e por fresta, que analogamente, revelam o aspecto de uma estrutura essencialmente formada pelo microconstituente eutético da liga, enriquecida em Nb, o que se confirma com a realização do mapeamento elemental por EDS no interior do pite, apresentado na Figura 4.26.

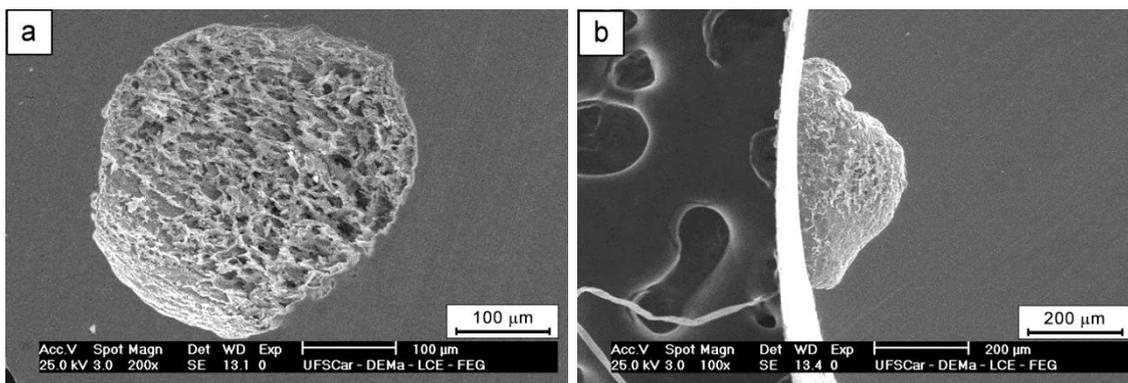


Figura 4.25 - Micrografias obtidas por MEV da amostra da liga 6Nb(1,00) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe: (a) pite, (b) fresta.

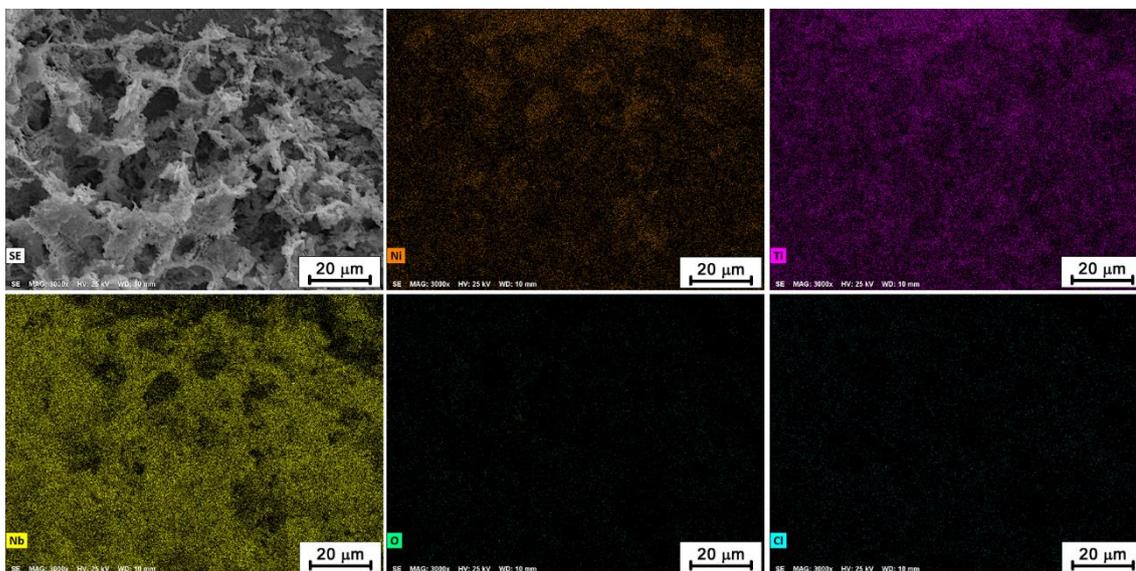


Figura 4.26 - Mapeamento elemental por EDS no interior de um pite, para a amostra 6Nb(1,00)

Por outro lado, para a amostra da liga 9Nb(1,00), cuja micrografia obtida por MEV é mostrada na Figura 4.27, não é observada a ocorrência de corrosão localizada. A região registrada representa o aspecto geral exibido pela amostra, e o mapeamento elemental realizado por EDS nessa região, mostrado na Figura 4.28, corrobora com o exposto em sessão anterior, demonstrando a presença de Nb em solução sólida na fase matriz e em maior concentração no microconstituente eutético.

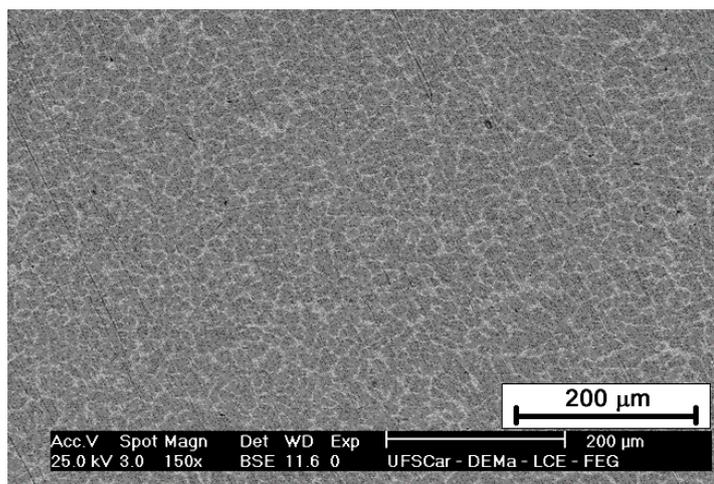


Figura 4.27 - Micrografia obtida por MEV da amostra da liga 9Nb(1,00) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando a ausência de pites e/ou frestas.

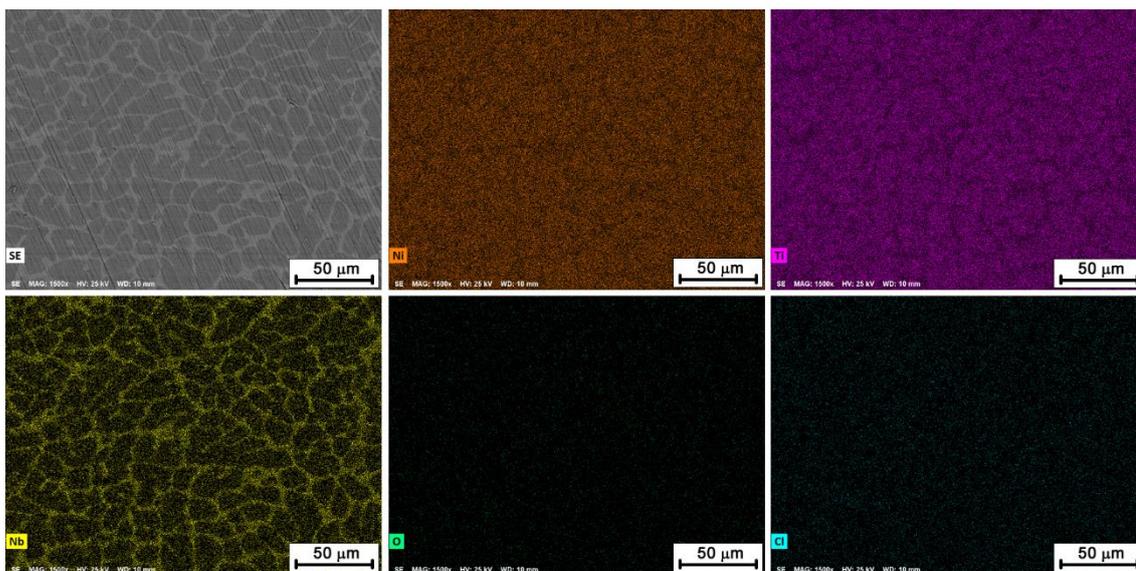


Figura 4.28 - Mapeamento elementar por EDS em uma região da amostra da liga 9Nb(1,00).

Para a amostra da liga 3Nb(1,07) não é detectada a ocorrência de corrosão por pites, tendo sido observada apenas a ocorrência de corrosão por fresta, conforme mostrado na Figura 4.29, que apresenta a micrografia da amostra.

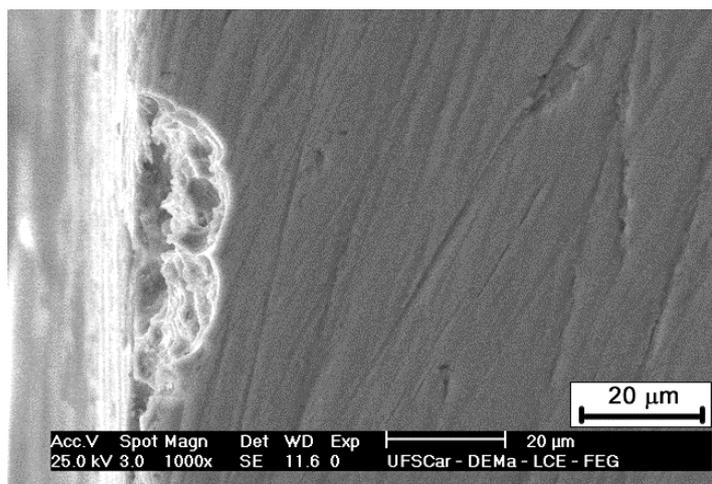


Figura 4.29 - Micrografia obtida por MEV da amostra da liga 3Nb(1,07) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe a presença de fresta.

As amostras das ligas 6Nb(1,07) e 9Nb(1,07) demonstram comportamento semelhante ao abordado para o caso das amostras contendo os mesmos teores de Nb, 6Nb(1,00) e 9Nb(1,00), respectivamente.

A liga 6Nb(1,07) exibe susceptibilidade à corrosão por pite e por fresta, como se observa nas micrografias mostradas na Figura 4.30, cujo mapeamento elementar por EDS no interior da fresta, mostrado na Figura 4.31, novamente confirma a existência de uma estrutura enriquecida em Nb. Essa estrutura, citada como uma morfologia singular dos pites e frestas, em que se configura um esqueleto enriquecido em Nb, evidenciada para todas as amostras das ligas ternárias que exibem esses tipos de corrosão, pode ser observada em detalhe na Figura 4.32, registrada para a amostra da liga 6Nb(1,07), como exemplo.

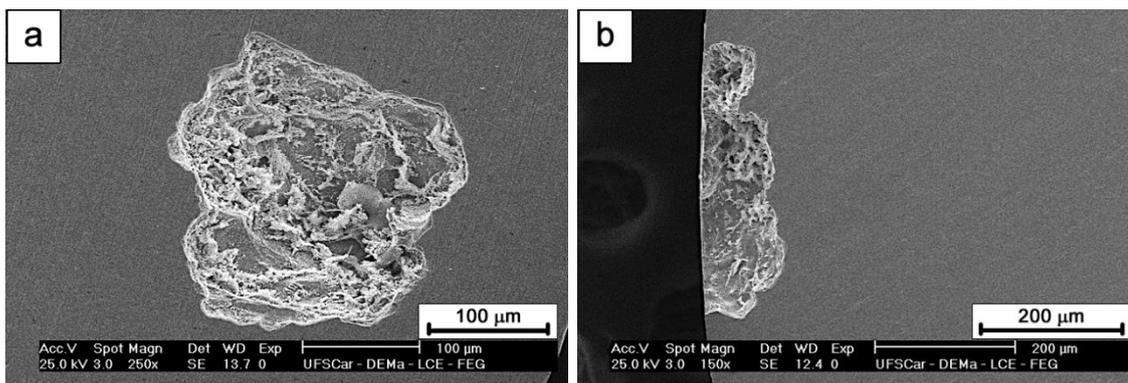


Figura 4.30 - Micrografias obtidas por MEV da amostra da liga 6Nb(1,07) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe: (a) pite, (b) fresta.

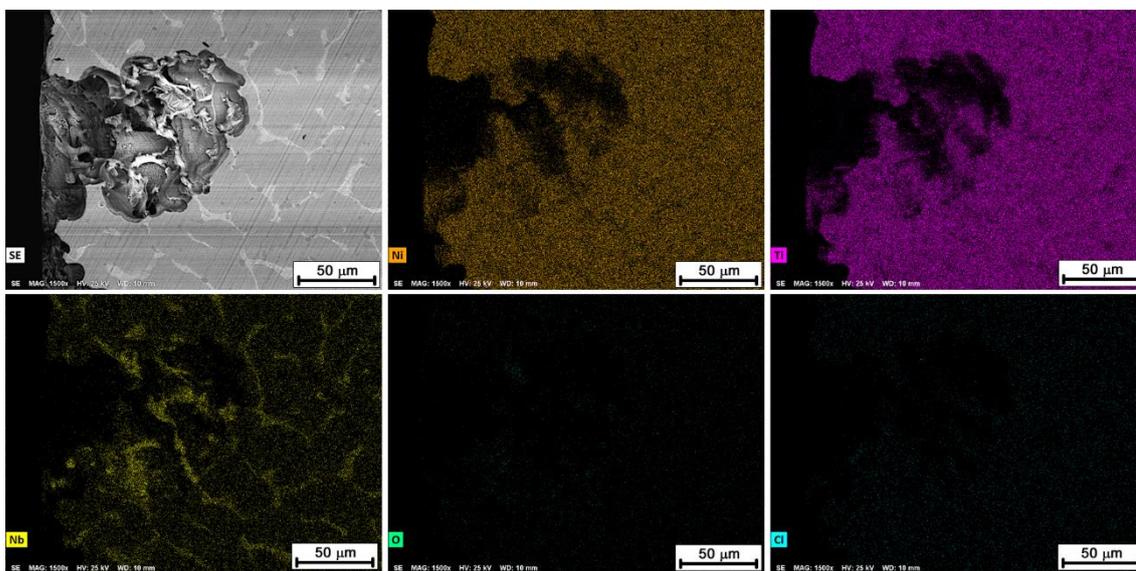


Figura 4.31 - Mapeamento elemental por EDS no interior de uma fresta, para a amostra 6Nb(1,07).

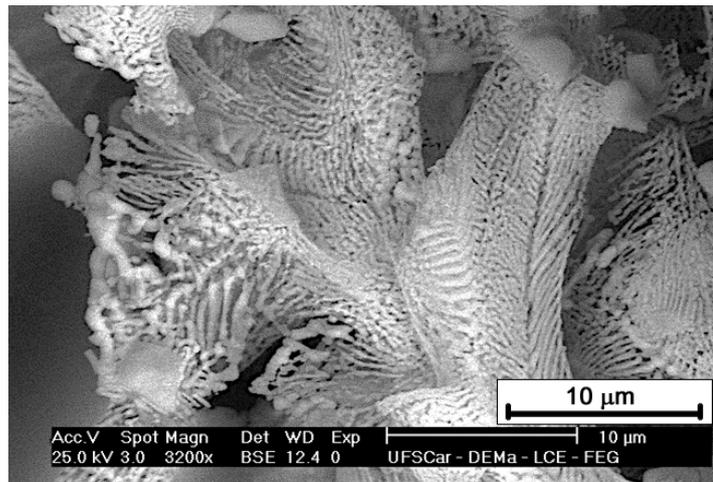


Figura 4.32 - Micrografias obtidas por MEV da amostra da liga 6Nb(1,07) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe o interior do pite.

A amostra da liga 9Nb(1,07) não exibe nenhum tipo de corrosão localizada, conforme se observa na micrografia obtida por MEV, que apresenta o aspecto geral da superfície da amostra após o ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrada na Figura 4.33. O mapeamento elementar realizado na região, mostrado na Figura 4.34, assim como no caso da amostra da liga 9Nb(1,00), revela a presença de Nb em solução sólida na fase matriz e em maior concentração no microconstituente eutético.

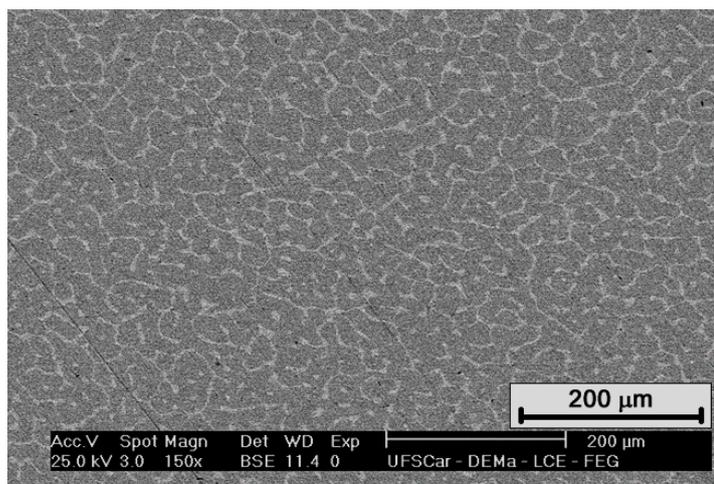


Figura 4.33 - Micrografia obtida por MEV da amostra da liga 9Nb(1,07) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando ausência de pites e/ou frestas.

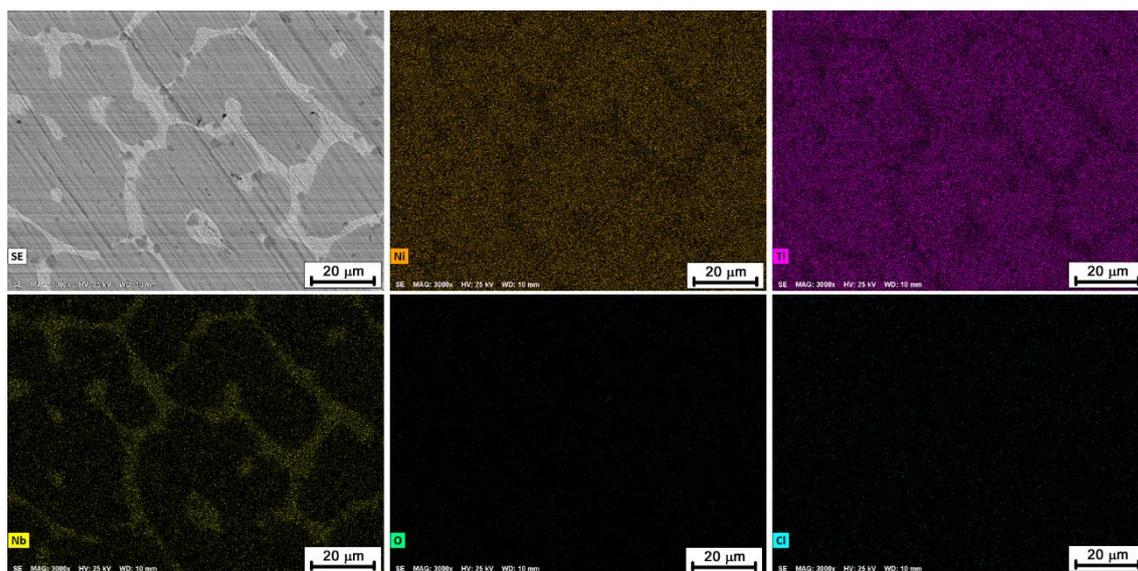


Figura 4.34 - Mapeamento elemental por EDS em uma região da amostra da liga 9Nb(1,07).

Finalmente, com base nos resultados, a partir da avaliação dos aspectos da corrosão por pites e por frestas nas ligas em estudo, nota-se que a corrosão acontece essencialmente da matriz NiTi, ou seja, há um ataque preferencial a essa fase, enquanto o microconstituente eutético, rico em Nb, é conservado, ficando a sua estrutura remanescente no interior do pite e/ou fresta. Isso é

evidenciado na micrografia obtida por MEV apresentada na Figura 4,35 e no resultado do mapeamento elemental por EDS, mostrado na Figura 4.36.

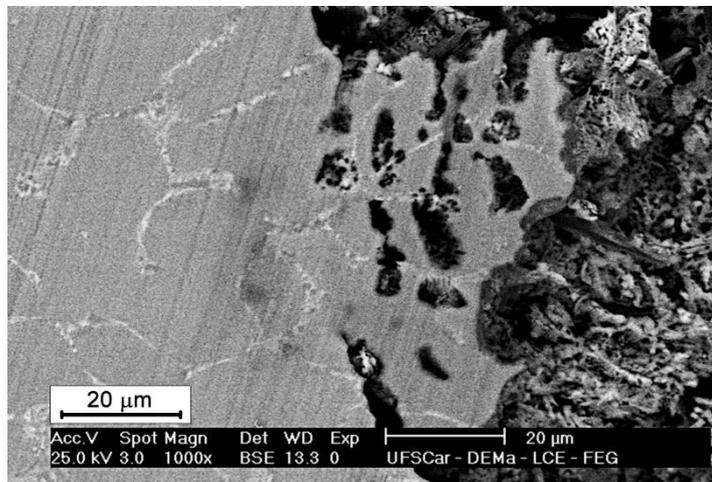


Figura 4.35 - Micrografia obtida por MEV da amostra da liga 6Nb(1,00) após ensaio de polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%, mostrando em detalhe o ataque preferencial da matriz NiTi.

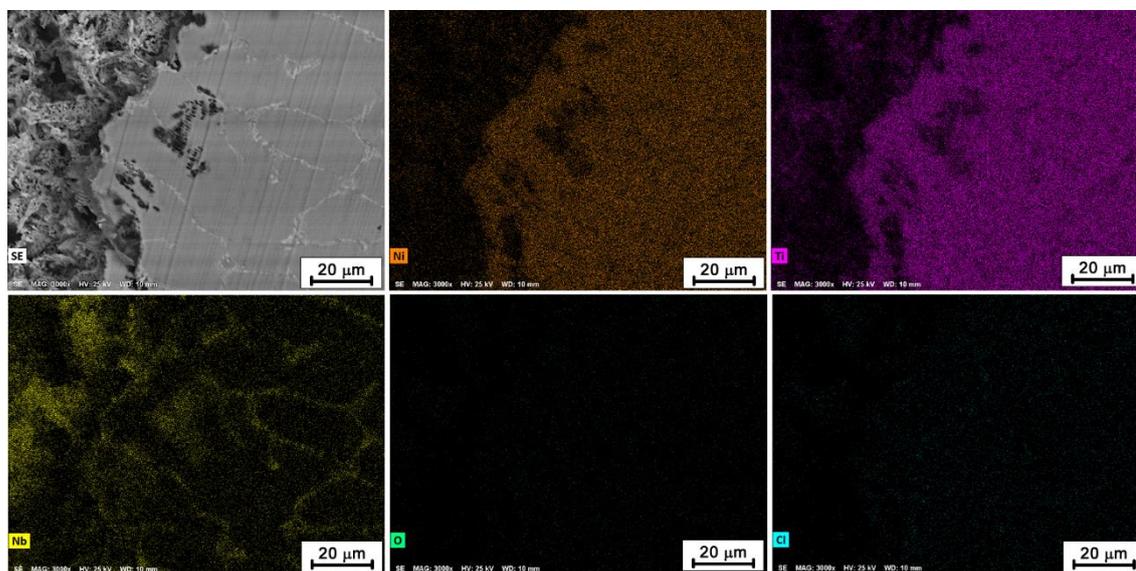


Figura 4.36 - Mapeamento elemental por EDS na borda de um pite, para a amostra da liga 6Nb(1,00)

A partir dessas observações, sugere-se que após a formação de corrosão localizada em ligas NiTiNb, pode haver um mecanismo galvânico atuando no crescimento dos pites e/ou no aumento das frestas. No entanto, mais

investigações precisariam ser conduzidas para aprimorar a hipótese e esclarecer o mecanismo.

4.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A Figura 4.37 apresenta os espectros exploratórios de XPS realizados nas ligas NiTiNb estudadas após crescimento potencioestático do filme passivo a 100 mV_{Ag/AgCl} em solução de 3,5% de NaCl.

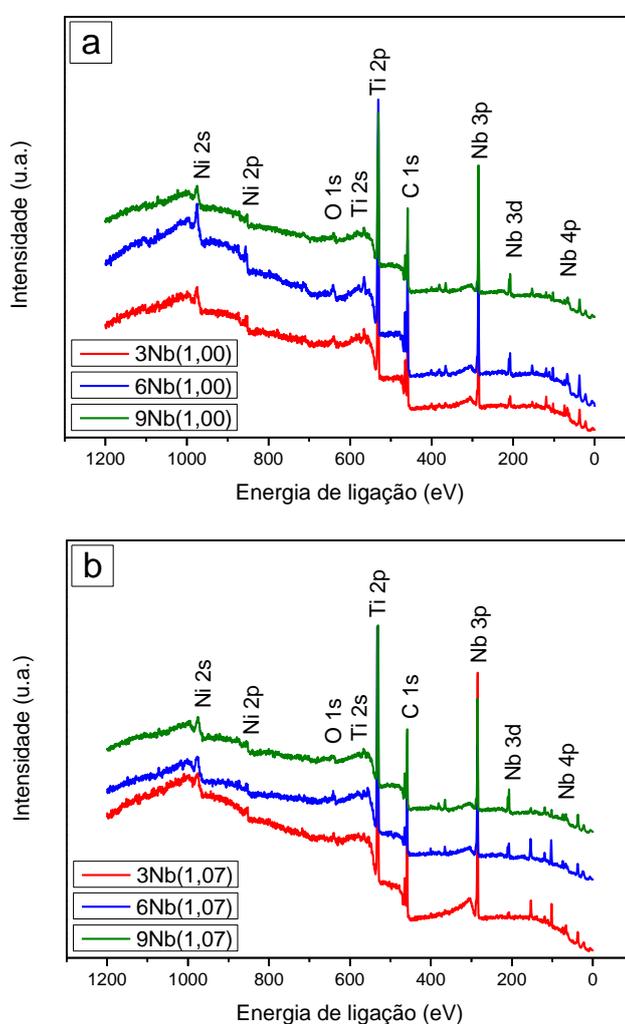


Figura 4.37 - Espectros exploratórios de XPS das ligas NiTiNb com razão (a) Ni/Ti = 1,00 e (b) Ni/Ti = 1,07, após crescimento potencioestático do filme a 100 mV_{Ag/AgCl} em solução de 3,5% de NaCl por 1 hora.

Observa-se a presença dos elementos Ni, Ti, Nb, O e C na superfície das amostras, supostamente presentes na forma de óxidos metálicos e provável contaminação por carbono [95], devido à inevitável adsorção de CO, CO₂ e hidrocarbonetos provenientes do ambiente e/ou do solvente usado na limpeza das amostras.

Para elucidar a natureza e o papel dos elementos de liga nos filmes passivos das amostras das ligas ternárias, foram adquiridos espectros de alta resolução correspondentes aos níveis de energia 2p para Ni e Ti e 3d para Nb, assim como 1s para C e O, como mostrado na Figura 4.38, juntamente com as curvas de ajuste empregadas.

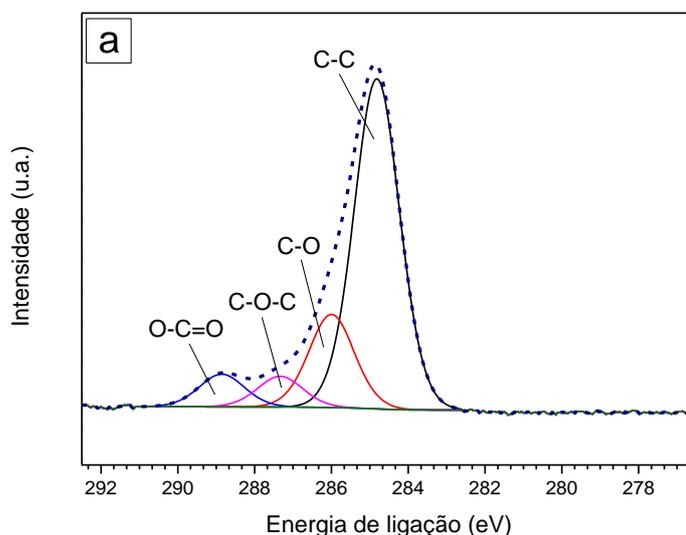


Figura 4.38 - Espectros de alta resolução de liga NiTiNb após crescimento potencioestático do filme a 100 mV_{Ag/AgCl} em solução de 3,5% de NaCl por 1 hora. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Ni 2p; (d) Ti 2p; (e) Nb 3d. Liga 6Nb(1,00), como exemplo.

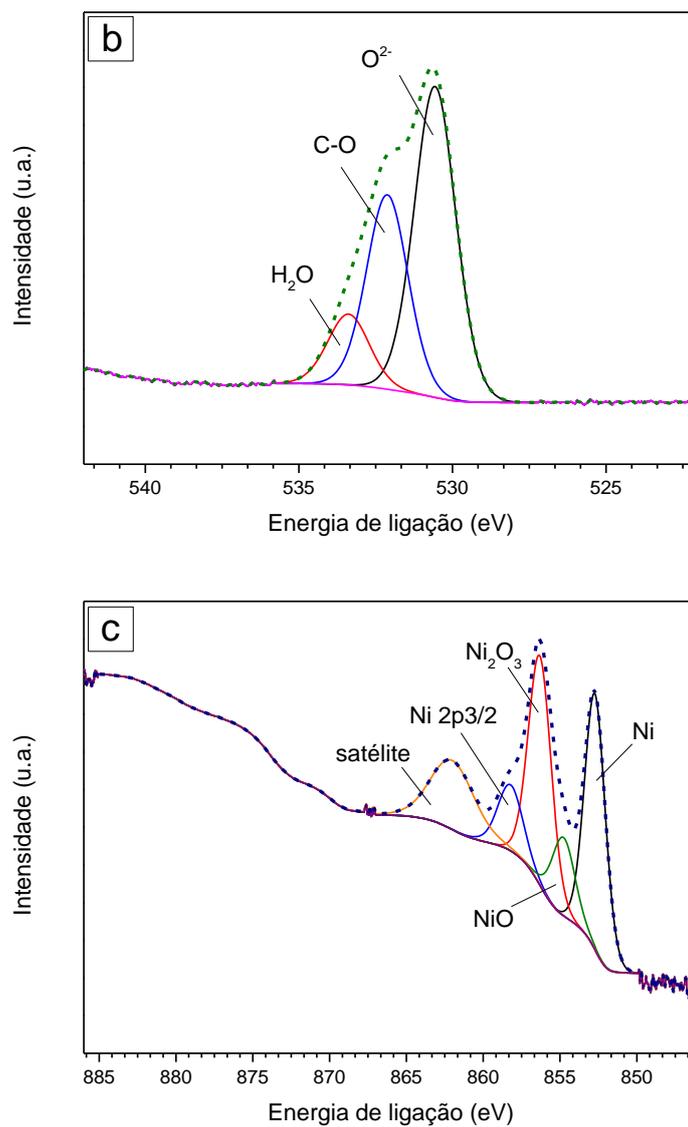


Figura 4.38 (continuação) - Espectros de alta resolução de liga NiTiNb após crescimento potencioestático do filme a 100 mV_{Ag/AgCl} em solução de 3,5% de NaCl por 1 hora. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Ni 2p; (d) Ti 2p; (e) Nb 3d. Liga 6Nb(1,00), como exemplo.

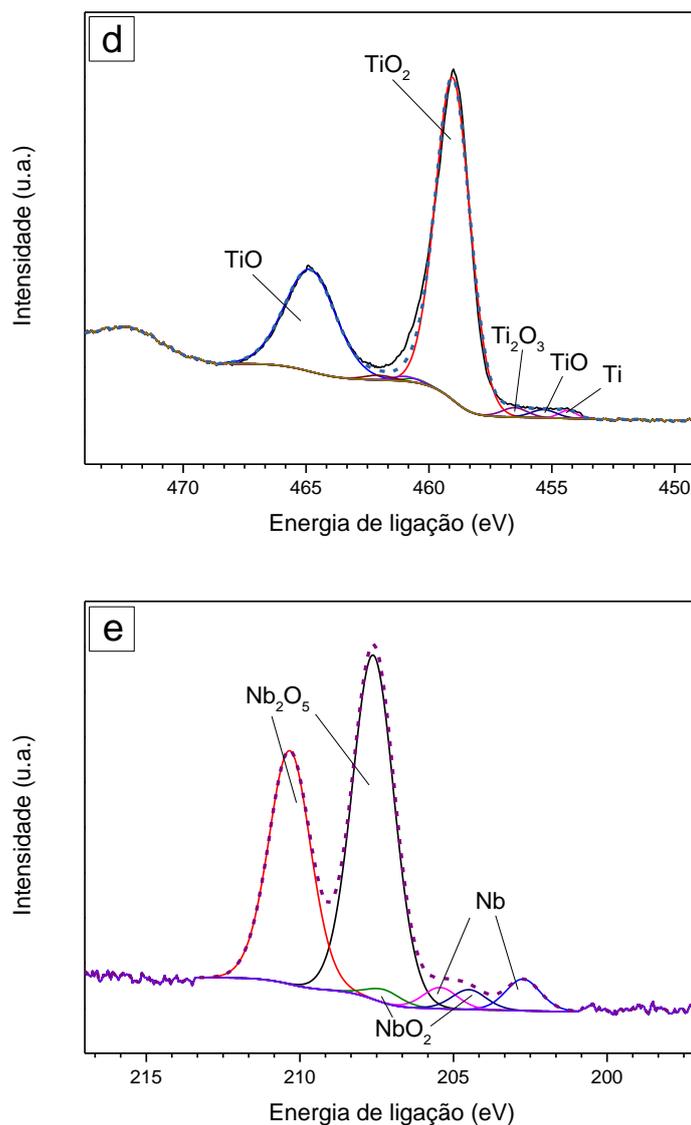


Figura 4.38 (continuação) - Espectros de alta resolução de liga NiTiNb após crescimento potencioestático do filme a $100 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ em solução de 3,5% de NaCl por 1 hora. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Ni 2p; (d) Ti 2p; (e) Nb 3d. Liga 6Nb(1,00), como exemplo.

Decompondo-se o espectro de C 1s [Figura 4.38 (a)] identificam-se os componentes correspondentes a C-C a 284,8 eV, C-O a 285,9 eV, O-C=O a 288,8 eV e C-O-C a 287,3 eV. Para o espectro de O 1s [Figura 4.38 (b)], um pico dominante a 530,5 eV é atribuído ao oxigênio presente nos óxidos metálicos, enquanto que o pico a 532,1 eV é atribuído a C-O, resultado de adsorção

química, e a 533,3 eV atribuído à água e a hidróxidos absorvidos na superfície [65, 94].

Para o Ni [Figura 4.38 (c)], com base nos espectros de alta resolução de Ni 2p, identificam-se os estados químicos a partir dos picos a 852,7 eV atribuído ao Ni metálico (Ni^0), a 854,7 eV atribuído ao NiO (Ni^{+2}), e a 856,3 eV atribuído ao Ni_2O_3 (Ni^{+3}). O pico localizado em 858 eV com o satélite em 862 eV correspondente, é associado ao estado intermetálico $\text{Ni}_x\text{-Ti}$, tomando como referência o exposto nos trabalhos de Zhao et al. (2011) [65] e Saebnoori et al. (2015) [94], e de acordo com os estados de spins relatados por Sharma e Mohan (2013) [106] e Wang et al. (2007) [107].

No caso do Ti [Figura 4.38 (d)] , pelos espectros de alta resolução de Ti 2p, identificam-se os estados químicos coexistentes do titânio, correspondentes ao Ti metálico (Ti^0) a 460,5 eV e 454,3 eV, e aos óxidos TiO_2 (Ti^{+4}) a 464,8 eV e 459,0 eV, Ti_2O_3 (Ti^{+3}) a 462,0 eV e 456,5 eV, e TiO (Ti^{+2}) a 460,9 eV e 455,3 eV [94]. Como mostra o espectro, o pico de TiO_2 (Ti^{+4}) é significativamente mais evidente, sendo essa a espécie que se encontra em maior quantidade na superfície da amostra, devido ao fato de ser termodinamicamente mais estável.

Para o Nb [Figura 4.38 (e)], a partir da decomposição dos picos Nb 3d, identificam-se os estados químicos associados ao Nb metálico (Nb^0) a 205,4 eV e 202,8 eV, ao Nb_2O_5 (Nb^{+5}) a 210,3 eV e 207,6 eV, e ao NbO_2 (Nb^{+4}) a 207,2 eV e 204,4 eV [65, 95, 108]. Semelhante ao observado para o Ti, no caso do Nb, o Nb_2O_5 apresenta o pico mais evidente e, portanto, se encontra em maior quantidade, uma vez que este óxido de nióbio é o mais estável.

A partir dos resultados obtidos nas análises de XPS, foram calculadas as porcentagens relativas estimadas de componentes metálicos e óxidos que constituem os filmes passivos, como apresentado nas Figuras 4.39 e 4.40 para as ligas cujas composições apresentam razão Ni/Ti igual a 1,00 e 1,07 respectivamente. Foram considerados Ni, Ti e Nb nos estados metálico e oxidado. A porcentagem do estado oxidado foi obtida pela soma dos estados de oxidação encontrados para cada elemento.

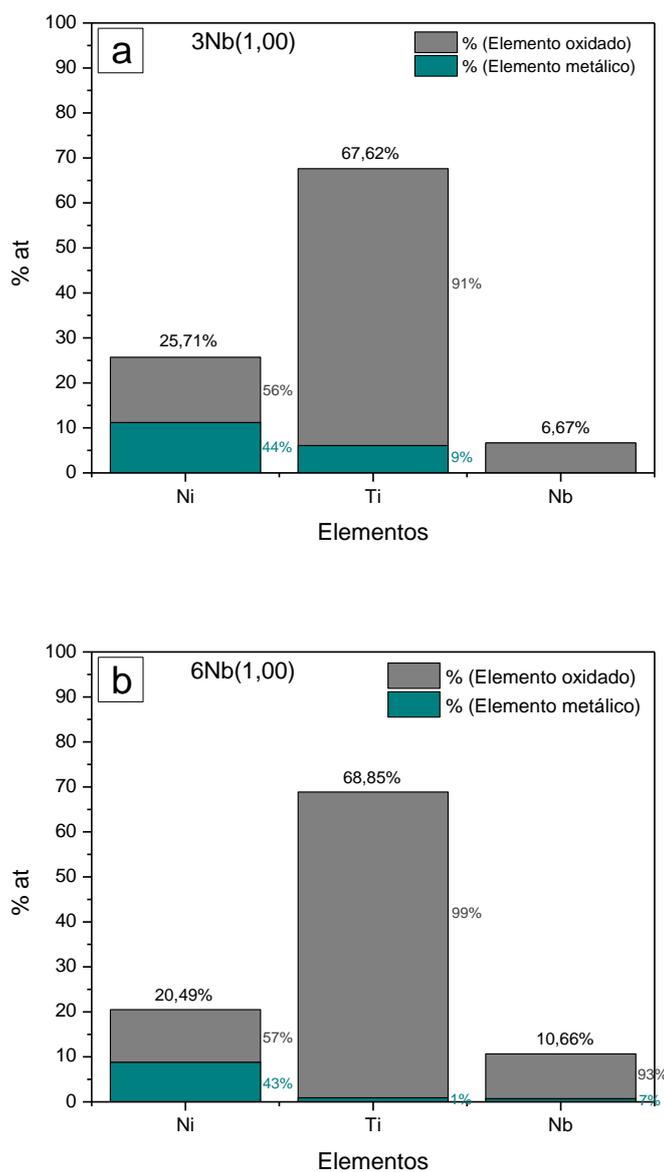


Figura 4.39 - Composição da camada superficial das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,00) obtida por XPS após crescimento de filme passivo por 1 hora, considerando-se Ni, Ti e Nb: (a) liga 3Nb; (b) liga 6Nb e (c) liga 9Nb.

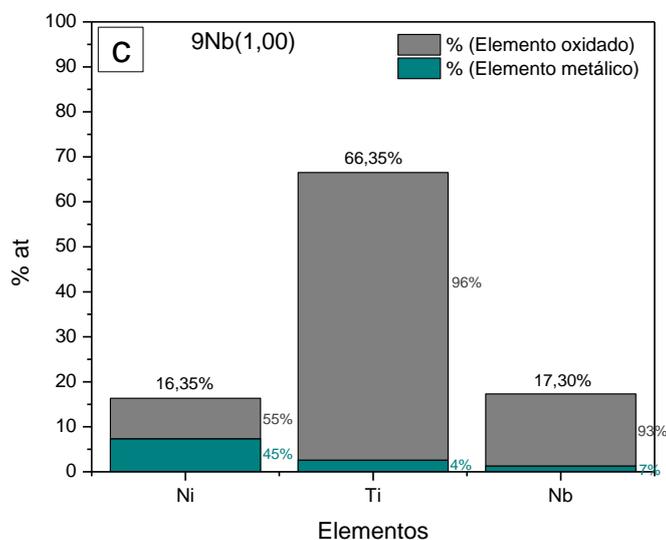


Figura 4.39 (continuação) - Composição da camada superficial das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,00) obtida por XPS após crescimento de filme passivo por 1 hora, considerando-se Ni, Ti e Nb: (a) liga 3Nb; (b) liga 6Nb e (c) liga 9Nb.

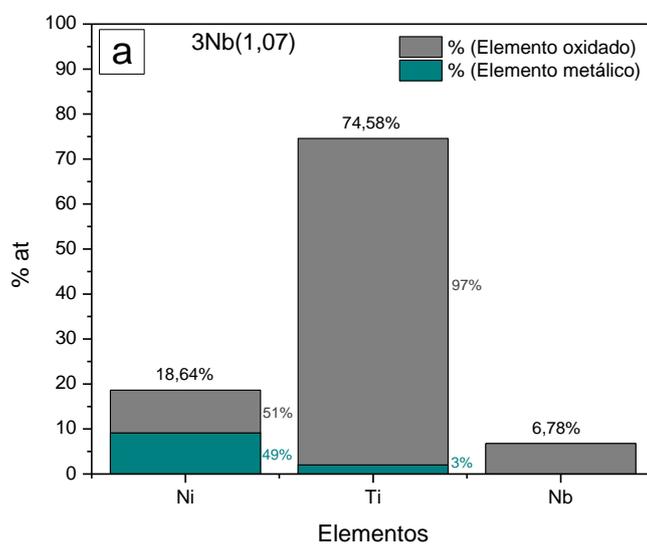


Figura 4.40 - Composição da camada superficial das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,07) obtida por XPS após crescimento de filme passivo por 1 hora, considerando-se Ni, Ti e Nb: (a) liga 3Nb; (b) liga 6Nb e (c) liga 9Nb

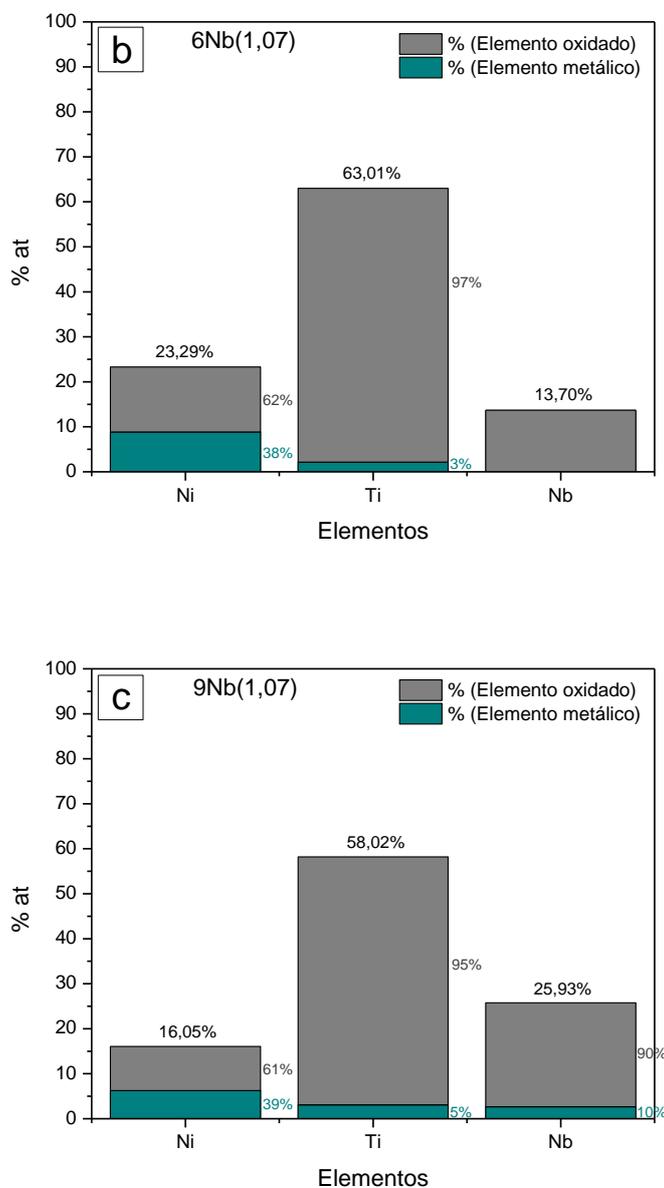


Figura 4.40 (continuação) - Composição da camada superficial das ligas NiTiNb (Ni/Ti = 1,07) obtida por XPS após crescimento de filme passivo por 1 hora, considerando-se Ni, Ti e Nb: (a) liga 3Nb; (b) liga 6Nb e (c) liga 9Nb.

Nota-se que os elementos que compõem a camada superficial das ligas encontram-se em grande parte na forma oxidada, sendo o Ni o elemento que se apresenta, relativamente, em maior parcela no estado metálico. Além disso, para todas as ligas, a concentração de Ti contida no filme passivo é consideravelmente maior que a de Ni e Nb, como constataram também Li et al.

(2017) [95], representando uma porcentagem total de Ti entre aproximadamente 58 e 75%.

Para efeito de comparação, observam-se os resultados de XPS apresentados por Sharma e Mohan (2013) [106] para uma liga NiTi solubilizada. Nota-se que superfície é composta de oxigênio a 42,43%, titânio a 32,89% e carbono a 24,68%, revelando, assim, a formação de uma camada de óxido de Ti (TiO_2) na superfície, sendo a presença de C atribuída à contaminação da superfície por partículas adsorvidas, provenientes do ambiente.

Alqarni et al. (2018) [109] também avaliam por XPS a composição química da camada passiva formada na superfície de uma liga NiTi imersa por 7 dias em solução de 0,9% de NaCl, a 37 °C. Os resultados mostram que a exposição à solução salina influencia o estado passivo pela formação de uma camada predominantemente de TiO_2 e, em menor extensão de Ti_2O_3 , com uma composição de O (59,3%), TiO_2 (24,6%), Ti_2O_3 (2,6%), Ti metálico (3,7%), Ni metálico (4,5%), Ni(OH)_2 (2,8%) e Cl (2,5%).

Em uma análise alternativa, os elementos encontrados no estado metálico foram atribuídos ao substrato metálico e o cálculo da composição química do filme passivo foi feito considerando-se os cátions de Ni, Ti e Nb com suas respectivas porcentagens catiônicas. Como resultado, as Figuras 4.41 e 4.42 mostram a composição química dos filmes passivos crescidos sobre as ligas.

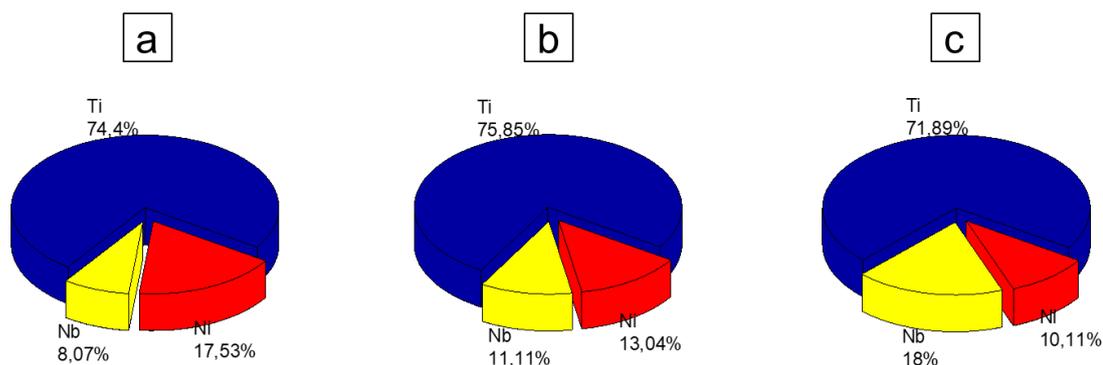


Figura 4.41 - Porcentagens catiônicas de Ni, Ti e Nb após crescimento potencioestático do filme passivo a 100 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ em solução de 3,5% de NaCl

por 1 hora para as ligas NiTiNb com razão Ni/Ti = 1,00: (a) liga 3Nb; (b) liga 6Nb e (c) liga 9Nb.

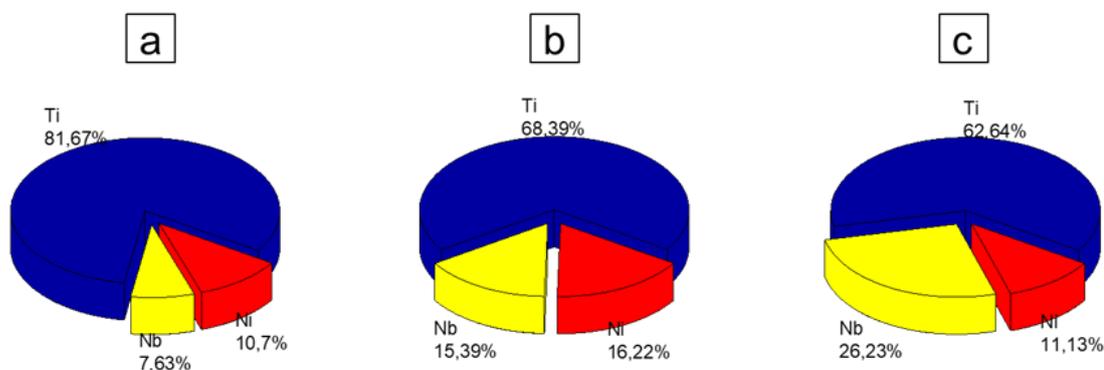


Figura 4.42 - Porcentagens catiônicas de Ni, Ti e Nb após crescimento potencioestático do filme passivo a 100 mV_{Ag/AgCl} em solução de 3,5% de NaCl por 1 hora para as ligas NiTiNb com razão Ni/Ti = 1,07: (a) liga 3Nb; (b) liga 6Nb e (c) liga 9Nb.

Essa análise revela que o principal constituinte dos filmes passivos é o TiO₂ (Ti⁴⁺), espécie que se encontra em maior quantidade na camada superficial, de acordo com os espectros de alta resolução obtidos, conforme também notaram Li, Zheng e Zhao (2006) [14], para a liga Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ após ensaios de polarização linear em solução de 0,9% NaCl e Hank. De acordo com a literatura, esse resultado é comum para ligas binárias NiTi, que exibem formação de um filme protetor de óxido constituído principalmente por TiO₂, normalmente sem a presença de Ni, porém com alguns trabalhos relatando limitados traços de óxidos de Ni ou Ni metálico [94, 96, 106, 110].

Contudo, fica evidente que a composição do filme passivo é alterada com a variação da composição das ligas. Nota-se que, com o aumento do teor de Nb nas ligas, a camada superficial das amostras é consideravelmente enriquecida com óxidos de Nb, principalmente Nb₂O₅, conforme mostram os espectros de alta resolução, enquanto a concentração de óxidos de Ni regride, apesar de ainda aparecer em quantidade comparativamente significativa.

Resultados semelhantes são relatados por Zhao et al. (2011) [65] que demonstram que ligas NiTi com superfície modificada por implantação de Nb

através da técnica MEVVA, em comparação com a liga de NiTi não tratada, em solução de Hank a 37 °C e pH 7,4, exibem mudanças notáveis nas distribuições dos elementos na superfície (aproximadamente 30 nm de espessura do filme), revelando uma camada de óxido híbrido que consiste em TiO_2 e Nb_2O_5 , em que a concentração de Ni é suprimida. Os autores ao investigarem a resistência à corrosão das ligas, mostram que, de acordo com resultados de testes eletroquímicos, o implante de Nb melhora o comportamento de corrosão da liga NiTi, modificando a composição e a distribuição dos elementos na camada de óxido da superfície.

Analisando os resultados apresentados por Li et al. (2017) [95], em solução de 3,5% de NaCl, os filmes de NiTiNb depositados em substrato de Si não mostram a mesma tendência que as ligas analisadas neste estudo, exibindo maior quantidade de Nb metálico, enquanto a concentração de Nb_2O_5 na superfície diminui com o aumento do teor Nb na composição. Entretanto, os autores constataam que, comparados com os resultados de XPS em filmes de NiTi apresentados por Sharma e Mohan (2013) [106], a diferença entre os filmes de NiTiNb e filmes de NiTi é a existência de Nb_2O_5 , que pode ter um papel chave no comportamento de corrosão dos filmes Nb, o que está de acordo como o constatado nos ensaios de polarização potenciodinâmica apresentados no presente estudo.

O aumento da resistência à corrosão associado à adição de Nb é relatado também na literatura para outras ligas, como, por exemplo, no estudo conduzido por Milošev, Kosec e Strehblow (2008) [111] sobre ligas TiAl com adição de Nb, em solução fisiológica de Hank. Os autores avaliam que as medidas de EIS correlacionam-se bem com os dados de XPS, demonstrando que o óxido predominantemente formado é o TiO_2 . Porém, a incorporação de óxidos de Nb em sua forma mais estável, primariamente Nb_2O_5 , na camada passiva reflete no aumento da sua resistência em altos potenciais anódicos e tempos de imersão mais longos, tendo consequências benéficas para a estabilidade geral e alta resistência à corrosão da liga TiAlNb sob condições fisiológicas.

Kassab et al. (2014) [96] demonstram não ocorrer o mesmo para ligas de NiTi com adição de outros elementos como Cu e Pd, em solução de 0,9% de

NaCl, a 37 °C. Segundo os autores, apesar da formação da camada externa de TiO₂, as ligas NiTiCu e NiTiPd apresentam maior suscetibilidade à corrosão localizada, comparadas à liga binária NiTi, provavelmente devido à presença de Cu e Pd metálicos dentro da camada de óxido, confirmada pelas análises de XPS.

Li et al. (2014) [112], utilizando-se da técnica de XPS, em combinação com ensaios eletroquímicos, investigam a composição do filme passivo formado em ligas Ti₂₄Nb₄Zr₈Sn (% em peso) com granulometria grosseira (GG) e nanoestruturadas (NE) em solução de 0,9% de NaCl a 37 ° C, comparando a resistência à corrosão do filme passivo das ligas. Os resultados sugerem que o filme passivo formado na liga NE fornece proteção mais eficaz contra a corrosão que na liga GG, devido à sua estrutura de grãos, levando à formação de um filme passivo amorfo, mais espesso, mais denso e com menos defeitos. Além disso, os autores observam que o filme passivo na liga NE contem mais Ti e Nb do que na liga GG, ressaltando que o Nb é favorável à resistência à corrosão em ligas de Ti, por provocar a extinção de vacâncias aniônicas na rede cristalina do óxido de titânio. Adicionalmente, os resultados apresentados revelam uma distribuição mais uniforme de óxidos no filme passivo da liga NE, o que também aumenta a resistência à corrosão localizada.

Os autores, então, propõem um mecanismo, com base no modelo de defeito pontual, para explicar as diferenças na formação do filme passivo nas ligas. Em um estágio inicial, sugere-se que a formação do filme ocorre mais rapidamente na liga NE, o que se atribui a sua nanoestrutura, que, com contornos de grão em maior fração e mais finamente distribuídos, favorece os processos preferenciais de difusão de Ti, Nb e O, fornecendo um grande número de locais de nucleação altamente concentrados. Segundo os autores, as diferentes taxas de crescimento do filme nas ligas estabelecem as diferenças na morfologia da camada superficial [112].

Em um segundo estágio, resultante dos efeitos de bloqueio da camada amorfa protetora formada no primeiro estágio, a deficiência de oxigênio abaixo da camada superficial favorece a formação de subóxidos, indicando que as superfícies mais externas das ligas NE e GG contêm apenas óxidos mais

estáveis, com espessuras de 1 nm. Em um terceiro estágio, uma maior proporção de subóxidos é gerada na interface filme/metal, sendo na liga NE mais espessa e mais densa que na liga GG devido ao fato de os grãos da liga NE serem mais quimicamente ativos, o que promove a formação de subóxidos mais densos dentro do ambiente deficiente em oxigênio [112].

Avaliando a composição da matriz NiTi das ligas, tem-se um teor máximo de Nb próximo de 2, 3 e 5%, para as ligas 3Nb, 6Nb e 9Nb respectivamente. Já o filme passivo formado nas amostras apresenta quantidades de Nb em uma média de 8, 13 e 22% para as mesmas ligas. Nesse sentido, considera-se que há um enriquecimento em Nb considerável do filme passivo. Portanto, infere-se que as análises por XPS atestam que a superior proteção dos filmes passivos formados anodicamente nas ligas NiTiNb em 3,5% de NaCl, resultam da presença de óxidos de Nb, principalmente Nb₂O₅, em combinação com óxidos de Ti, em especial TiO₂ na superfície das ligas.

A discussão apresentada permite inferir que, além de diminuir a concentração de vacâncias aniônicas na rede cristalina, proporcionando a formação de um filme passivo mais coerente, sugere-se que a instauração do microconstituente eutético, com a adição e o aumento do teor de Nb nas ligas, também contribui para a melhoria da resistência à corrosão dos filmes passivos por conceberem uma configuração microestrutural abundante em contornos de grãos, o que favorece a formação de um filme com maior capacidade de proteção.

5 CONCLUSÕES

1. As adições de Nb na liga binária NiTi e as variações do teor de Nb nas ligas ternárias provocam alterações nas temperaturas de transformação martensítica e reversa de forma aleatória, impossibilitando estabelecer uma correlação direta entre os parâmetros.
2. A histerese de transformação térmica não é alterada significativamente com a adição ou variação do teor de Nb na composição, demonstrando que não há variação considerável no efeito de memória de forma.
3. Com o aumento da razão entre os teores de Ni e Ti, as temperaturas de transformação das ligas apresentam apenas uma tendência a reduzir e a histerese a aumentar.
4. As ligas NiTiNb exibem microestrutura hipoeutética característica, composta por uma matriz de NiTi envolvida por uma estrutura eutética, cuja fração volumétrica aumenta com o aumento do teor de Nb nas ligas.
5. Tanto a fase primária NiTi como o microconstituente eutético são enriquecidas em Nb com o aumento do teor desse elemento nas composições das ligas.
6. O aumento da razão Ni/Ti na composição das ligas aparentemente resulta na diminuição da quantidade de fase β -Nb na microestrutura e provoca, conseqüentemente, um aumento atenuado da solubilidade do Nb na matriz, que, por sua vez, torna a proporção Ni/Ti para a matriz maior, pois o Nb tende a substituir o Ti.
7. Todas as ligas exibem passividade em solução de NaCl 3,5%, no entanto, tanto a extensão do patamar passivo como o valor de potencial de pite (E_{pite}) das

ligas têm suas respectivas magnitudes aumentadas com o aumento do teor de Nb adicionado.

8. Os valores de densidade de corrente de corrosão das ligas são aproximados, demonstrando que a taxa de corrosão generalizada é semelhante para todas as ligas e permanece aproximadamente inalterada com a variação da composição e da microestrutura.

9. As ligas com adição de 9% at. de Nb apresentam excelente resistência à corrosão localizada. As ligas com teores de Nb inferiores a 9% apresentam susceptibilidade à corrosão por pites e à corrosão por frestas, porém, exibem melhor resistência à corrosão localizada em comparação com a liga binária, o que corrobora para a hipótese de que a adição de Nb aumenta a capacidade protetora do filme passivo formado na superfície das ligas.

10. As análises por XPS revelam que, com o aumento do teor de Nb nas ligas, a camada superficial das amostras é consideravelmente enriquecida com óxidos de Nb, principalmente Nb_2O_5 , que em combinação com óxidos de Ti, em especial TiO_2 , resultam em uma superior proteção dos filmes passivos formados anodicamente nas ligas NiTiNb em 3,5% de NaCl.

11. O aumento do teor de Nb nas ligas tem grande influência na sua resistência à corrosão localizada, devido à incorporação e ao enriquecimento de Nb no filme passivo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar o estudo das ligas pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para obtenção das características resistivo-capacitivas do filme formado no potencial de corrosão e crescido em um potencial dentro do patamar passivo.
2. Realizar o estudo dos filmes passivos formados nas ligas pela técnica de Mott-Schottky para avaliar as propriedades semicondutoras do filme em função do teor de Nb.
3. Estudar o comportamento anódico e a taxa de corrosão da matriz e do microconstituente eutético individualmente por meio de medidas microeletroquímicas, para determinar a diferença de potencial entre as fases para confirmar a hipótese do mecanismo galvânico proposto.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Shi, J. Frenzel, G. T. Martinez, S. Van Rompaey, A. Bakulin, S. Kulkova, S. Van Aert, and D. Schryvers, *Site occupation of Nb atoms in ternary Ni-Ti-Nb shape memory alloys*, **Acta Mater.**, 2014.
- [2] W. Cai, X. L. Meng, and L. C. Zhao, *Recent development of TiNi-based shape memory alloys*, vol. 9, no. 6. 2005, pp. 296–302.
- [3] X. M. He, L. J. Rong, D. S. Yan, and Y. Y. Li, *TiNiNb wide hysteresis shape memory alloy with low niobium content*, **Mater. Sci. Eng. A**, 2004.
- [4] X. Q. Yin, X. Mi, Y. Li, and B. Gao, *Microstructure and properties of deformation processed polycrystalline Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy*, **J. Mater. Eng. Perform.**, vol. 21, no. 12, pp. 2684–2690, 2012.
- [5] K. Uchida, N. Shigenaka, T. Sakuma, Y. Sutou, and K. Yamauchi, *Effects of Pre-Strain and Heat Treatment Temperature on Phase Transformation Temperature and Shape Recovery Stress of Ti-Ni-Nb Shape Memory Alloys for Pipe Joint Applications*, **Mater. Trans.**, vol. 49, no. 7, pp. 1650–1655, 2008.
- [6] M. Piao, S. Miyazaki, and K. Otsuka, *Characteristics of deformation and transformation in Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ shape memory alloy*, **Mater. Trans.**, vol. 33, no. 4, pp. 346–353, 1992.
- [7] H. Shi, S. Pourbabak, J. Van Humbeeck, and D. Schryvers, *Electron microscopy study of Nb-rich nanoprecipitates in Ni-Ti-Nb and their influence on the martensitic transformation*, **Scr. Mater.**, 2012.
- [8] X. Zhao, X. Yan, Y. Yang, and H. Xu, *Wide hysteresis NiTi(Nb) shape memory alloys with low Nb content (4.5 at.%)*, **Mater. Sci. Eng. A**, 2006.
- [9] J. P. Tosetti, G. A. da Silva, and J. Otubo, *Microstructure Evolution during Fabrication of Ni-Ti-Nb SMA Wires*, **Mater. Sci. Forum**, vol. 775–776, pp. 534–537, 2014.
- [10] K. N. Melton, J. L. Proft, and T. W. Duerig, *Wide hysteresis shape memory alloys based on the Ni-Ti-Nb system*, **MRS Int'l. Mig. on AlJv. Mats**, vol. 9, pp. 165–170, 1989.
- [11] C. S. Zhang, Y. Q. Wang, W. Chai, and L. C. Zhao, *The study of constitutional phases in a Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy*, *Materials Chemistry and Physics*. 1991.
- [12] X. Zhao, J. Xu, L. Tang, and S. Gong, *High temperature oxidation behavior of NiTiNb intermetallic alloys*, **Intermetallics**, vol. 15, no. 8, pp. 1105–1115, 2007.
- [13] W. Pilarczyk, R. Nowosielski, A. Pilarczyk, and P. Sakiewicz, *A production attempt of Ni₅₀Ti₅₀ and Ni₅₂Ti₄₁Nb₇ alloys by mechanical alloying method*, **Arch. Mater. Sci. Eng.**, 2011.
- [14] C. Li, Y. F. Zheng, and L. C. Zhao, *Electrochemical corrosion behaviour of Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ alloy in simulated body fluids*, **Mater. Sci. Eng. A**, 2006.

- [15] D. Mareci, R. Chelariu, a. Cailean, and D. Sutiman, *Electrochemical characterization of Ni_{47.7}Ti_{37.8}Nb_{14.5} shape memory alloy in artificial saliva*, **Mater. Corros.**, no. 9, p. n/a-n/a, 2011.
- [16] R. Chelariu, G. D. Suditu, D. Mareci, G. Bolat, N. Cimpoesu, F. Leon, and S. Curteanu, *Prediction of Corrosion Resistance of Some Dental Metallic Materials with an Adaptive Regression Model*, **Jom**, vol. 67, no. 4, pp. 767–774, 2015.
- [17] B. Tao, S. Li, J. Liu, J. Li, and J. Shi, *Corrosion resistance of NiTiNb shape memory alloy as pipe coupling*, **Acta Metall. Sin.**, vol. 42, no. 1, pp. 99–102, 2006.
- [18] L. Wang, L. J. Rong, D. S. Yan, Z. M. Jiang, and Y. Y. Li, *DSC study of the reverse martensitic transformation behavior in a shape memory alloy pipe-joint*, **Intermetallics**, vol. 13, no. 3–4, pp. 403–407, 2005.
- [19] L. Wei and Z. Xinqing, *Mechanical Properties and Transformation Behavior of NiTiNb Shape Memory Alloys*, **Chinese J. Aeronaut.**, 2009.
- [20] V. Y. Abramov, N. M. Aleksandrova, D. V. Borovkov, I. Y. Khmelevskaya, A. V. Korotitskiy, S. Y. Makushev, N. A. Polyakova, N. N. Popov, and S. D. Prokoshkin, *Martensitic transformations and functional properties of thermally and thermomechanically treated Ti-Ni-Nb-based alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, 2006.
- [21] B. Piotrowski, T. Ben Zineb, E. Patoor, and a. Eberhardt, *A finite element-based numerical tool for Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ SMA structures design: Application to tightening rings*, **J. Intell. Mater. Syst. Struct.**, vol. 23, no. 2, pp. 141–153, 2012.
- [22] R. F. P. Júnior, *Nióbio*. Departamento Nacional de Produção Mineral, pp. 129–147.
- [23] J. M. G. de Lima, *Relatório técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio.*, Ministério de Minas e Energia, 2010.
- [24] C. M. Jackson, H. J. Wagner, and R. J. Wasilewski, *55-Nitinol - The alloy with a memory: its physical metallurgy, properties, and applications*, Washington D.C., 1972.
- [25] K. Otsuka and X. Ren, *Physical metallurgy of Ti – Ni-based shape memory alloys*, **Prog. Mater. Sci.**, vol. 50, no. 5, pp. 511–678, 2005.
- [26] A. Sato, Y. Yamaji, and T. Mori, *Physical properties controlling shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys*, **Acta Metall.**, vol. 34, no. 2, pp. 287–294, 1986.
- [27] K. Uchida, N. Shigenaka, T. Sakuma, Y. Sutou, and K. Yamauchi, *Effect of Nb Content on Martensitic Transformation Temperatures and Mechanical Properties of Ti-Ni-Nb Shape Memory Alloys for Pipe Joint Applications*, **Mater. Trans.**, vol. 48, no. 3, pp. 445–450, 2007.
- [28] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*. 1998.
- [29] H. Funakubo, *Shape memory alloys*. **University of Tokyo**, 1987.
- [30] J. Otubo, *Otubo*, Jorge. Campinas, p. 212, 1996.

- [31] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), *F2005: Standard Terminology for Nickel-Titanium Shape Memory Alloys 1*. 2015.
- [32] C. M. Wayman and T. W. Duerig, *An introduction to martensite and shape memory*, **Butterworth-Heinemann, Eng. Asp. Shape Mem. Alloy**. 1990, pp. 3–20, 1990.
- [33] S. A. Thompson, *An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry.*, **Int. Endod. J.**, vol. 33, no. 4, pp. 297–310, 2000.
- [34] T. Duerig and A. Pelton, *Ti-Ni shape memory alloys*, **Mater. Prop. Handb. Titan. Alloy.**, pp. 1035–1048, 1994.
- [35] Y. Liu, X. Chen, and P. G. McCormick, *Effect of low temperature ageing on the transformation behaviour of near-equiatomic NiTi*, **J. Mater. Sci.**, vol. 32, no. 22, pp. 5979–5984, 1997.
- [36] Melton and Simpson, *A New Wide Hysteresis NiTi Based Shape Memory Alloy and its Applications*, in *Proceeding of The International Conference on Martensitic Transformations*, 1986, vol. 683, pp. 1053–1058.
- [37] X. Y. Shu, S. Q. Lu, G. F. Li, J. W. Liu, and P. Peng, *Nb solution influencing on phase transformation temperature of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ alloy*, **J. Alloys Compd.**, vol. 609, pp. 156–161, 2014.
- [38] J. Li, H. Wang, J. Liu, and J. Ruan, *Effects of Nb addition on microstructure and mechanical properties of TiNiNb alloys fabricated by elemental powder sintering*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 609, pp. 235–240, 2014.
- [39] F. Zhang, L. Zheng, F. Wang, and H. Zhang, *Effects of Nb additions on the precipitate morphology and hardening behavior of Ni-rich Ni₅₅Ti₄₅alloys*, **J. Alloys Compd.**, vol. 735, pp. 2453–2461, 2018.
- [40] H. C. Lin, S. K. Wu, T. S. Chou, and H. P. Kao, *The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy*, **Acta Metall. Mater.**, vol. 39, no. 9, pp. 2069–2080, 1991.
- [41] S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, and Y. Suzuki, *CHARACTERISTICS OF DEFORMATION AND TRANSFORMATION PSEUDOELASTICITY IN Ti-Ni ALLOYS*, **Le J. Phys. Colloq.**, vol. 43, no. C4, pp. C4-255-C4-260, 1982.
- [42] Y. X. Tong, P. C. Jiang, F. Chen, B. Tian, L. Li, Y. F. Zheng, D. V. Gunderov, and R. Z. Valiev, *Microstructure and martensitic transformation of an ultrafine-grained TiNiNb shape memory alloy processed by equal channel angular pressing*, **Intermetallics**, vol. 49, pp. 81–86, 2014.
- [43] X. Fu, M. Guojun, Z. Xinqing, and X. Huibin, *Effects of Nb Content on Yield Strength of NiTiNb Alloys in Martensite State*, **Chinese J. Aeronaut.**, 2009.
- [44] X. Zhang and H. Sehitoglu, *Crystallography of the B₂ - R - B₁₉' phase transformations in NiTi*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 374, no. 1–2, pp. 292–302, 2004.
- [45] M. Kusagawa, T. Nakamura, and Y. Asada, *Fundamental Deformation*

- and Recovery Behaviors of Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloy.*, **JSME Int. J. Ser. A**, vol. 44, pp. 57–63, 2001.
- [46] T. Duerig, K. Melton, D. Stockel, and C. Wayman, *Engineering aspects of shape memory alloys*. 1990.
- [47] L. M. Wang, X. L. Meng, W. Cai, and L. C. Zhao, *Two-way shape memory effect in a Ti-Ni-Nb shape memory alloy with wide hysteresis*, **J. Mater. Sci. Technol.**, vol. 17, no. 1, pp. 13–14, 2001.
- [48] X. Meng, F. Chen, W. Cai, L. Wang, and L. Zhao, *Two-Way Shape Memory Effect and Its Stability in a Ti-Ni-Nb Wide Hysteresis Shape Memory Alloy*, **Mater. Trans.**, vol. 47, no. 3, pp. 724–727, 2006.
- [49] B. Erbstoesz, B. Armstrong, M. Taya, and K. Inoue, *Stabilization of the shape memory effect in NiTi: an experimental investigation*, **Scr. Mater.**, vol. 42, no. 12, pp. 1145–1150, 2000.
- [50] W. Cai, C. Zhang, and L. Zhao, *Recovery Stress in a Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloy with Wide Transformation Hysteresis*, **Mater. Sci. Technol.**, vol. 10, pp. 27–30, 1994.
- [51] C. S. Zhang, L. C. Zhao, T. W. Duerig, and C. M. Wayman, *Effects of deformation on the transformation hysteresis and shape memory effect in a Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ alloy*, *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1990.
- [52] M. Piao, S. Miyazaki, K. Otsuka, and N. Nishida, *Effects of Nb addition on the microstructure of Ti-Ni alloys*.pdf, **Mater. Trans.**, vol. 33, no. 4, pp. 337–345, 1992.
- [53] C. Ying, J. Hai-Chang, R. Li-Jian, X. Li, and Z. Xin-Qing, *Mechanical behavior in NiTiNb shape memory alloys with low Nb content*, **Intermetallics**, 2011.
- [54] X. M. He, D. S. Yan, L. J. Rong, and Y. Y. Li, *Effect of Thermal Cycling on Martensitic Transformation Characteristics of (Ni₄₇Ti₄₄)_{100-x}Nb_x Shape Memory Alloys*, **AIP Conf. Proc.**, vol. 824, pp. 11–18, 2006.
- [55] L. C. Zhao, T. W. Duerig, S. Just, K. N. Melton, J. L. Proft, W. Yu, and C. M. Wayman, *The study of niobium-rich precipitates in a Ni-Ti-Nb shape memory alloy*, *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1990.
- [56] Y. Liu and S. P. Galvin, *Criteria for pseudoelasticity in near-equiatomic NiTi shape memory alloys*, **Acta Mater.**, vol. 45, no. 11, pp. 4431–4439, 1997.
- [57] Y. Zheng, W. Cai, Y. Wang, Y. Luo, and L. Zhao, *Effects of heat treatment on the transformation temperature and the microstructure of Ni-Ti-Nb shape memory alloy*, **J. Mater. Sci. Technol.**, vol. 14, no. 1, pp. 37–40, 1998.
- [58] G. Rondelli, *Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy.*, **Biomaterials**, vol. 17, no. 20, pp. 2003–2008, 1996.
- [59] T. Duerig, A. Pelton, and D. Stöckel, *An overview of nitinol medical applications*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 273–275, pp. 149–160, 1999.
- [60] H. H. Uhlig and R. W. Revie, *Uhlig's corrosion handbook*, vol. 51. 2011.

- [61] D. J. Wever, A. G. Veldhuizen, J. De Vries, H. J. Busscher, D. R. A. Uges, and J. R. Van Horn, *Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy*, **Biomaterials**, vol. 19, no. 7–9, pp. 761–769, 1998.
- [62] V. Schroeder, *Evolution of the passive film on mechanically damaged Nitinol*, **J. Biomed. Mater. Res. - Part A**, vol. 90, no. 1, pp. 1–17, 2009.
- [63] M. Es-Souni and H. Fischer-Brandies, *On the properties of two binary NiTi shape memory alloys. Effects of surface finish on the corrosion behaviour and in vitro biocompatibility*, **Biomaterials**, vol. 23, no. 14, pp. 2887–2894, 2002.
- [64] K. W. Ng, H. C. Man, and T. M. Yue, *Characterization and corrosion study of NiTi laser surface alloyed with Nb or Co*, **Appl. Surf. Sci.**, 2011.
- [65] T. Zhao, Y. Li, Y. Xiang, X. Zhao, and T. Zhang, *Surface characteristics, nano-indentation and corrosion behavior of Nb implanted NiTi alloy*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 205, no. 19, pp. 4404–4410, Jun. 2011.
- [66] G. Bolat, D. Mareci, S. Iacoban, N. Cimpoesu, and C. Munteanu, *The estimation of corrosion behavior of NiTi and NiTiNb alloys using dynamic electrochemical impedance spectroscopy*, **J. Spectrosc.**, vol. 1, no. 1, 2013.
- [67] G. A. Sun, X. L. Wang, Y. D. Wang, W. C. Woo, H. Wang, X. P. Liu, B. Chen, Y. Q. Fu, L. S. Sheng, and Y. Ren, *In-situ high-energy synchrotron X-ray diffraction study of micromechanical behavior of multiple phases in Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 560, pp. 458–465, 2013.
- [68] C. A. Della Rovere, *Caracterização da resistência à corrosão de ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com efeito de memória de forma*. São Carlos, p. 162, 2011.
- [69] N. Sato, *An overview of the passivity of metals*, **Corros. Sci.**, vol. 31, pp. 1–19, 1990.
- [70] F. S. Santos, *Investigação sobre a passividade do aço SAF 2205 envelhecido em baixas temperaturas*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- [71] S. D. Cramer and B. S. Covino, *ASM Metals Handbook. Volume 13. Corrosion*, 2005.
- [72] S. Wolyneec, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, 1^a ed. **São Paulo**, 2003.
- [73] D. Vojtěch, M. Voděrová, J. Fojt, P. Novák, and T. Kubásek, *Surface structure and corrosion resistance of short-time heat-treated NiTi shape memory alloy*, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 257, no. 5, pp. 1573–1582, Dec. 2010.
- [74] S. A. Shabalovskaya, G. C. Rondelli, A. L. Undisz, J. W. Anderegg, T. D. Burleigh, and M. E. Rettenmayr, *The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces*, **Biomaterials**, vol. 30, no. 22, pp. 3662–3671, 2009.

- [75] F. Widu, D. Drescher, R. Junker, and C. Bourauel, *Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires*, **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, vol. 10, no. 5, pp. 275–281, 1999.
- [76] G. Rondelli, B. Vicentini, and a. Cigada, *The corrosion behaviour of nickel titanium shape memory alloys*, **Corros. Sci.**, vol. 30, no. 8–9, pp. 805–812, 1990.
- [77] T. W. Duerig and K. N. Melton, *Wide Hysteresis NiTiNb Alloys, Martensitic Transform.* **Sci. Technol.**, pp. 191–198, 1989.
- [78] X. M. He, L. J. Rong, D. S. Yan, and Y. Y. Li, *Temperature memory effect of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ wide hysteresis shape memory alloy*, **Scr. Mater.**, vol. 53, no. 12, pp. 1411–1415, 2005.
- [79] S. Jiang, Y. Liang, Y. Zhang, Y. Zhao, and C. Zhao, *Influence of Addition of Nb on Phase Transformation, Microstructure and Mechanical Properties of Equiatomic NiTi SMA*, **J. Mater. Eng. Perform.**, vol. 25, no. 10, pp. 4341–4351, 2016.
- [80] P. V. Tosetti, *Ampliação de histerese de transformação de fase em ligas Ni-Ti-Nb com efeito de memória de forma*. ITA, São José dos Campos, SP, p. 252, 2015.
- [81] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), *E407: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*, ASTM International. 2015.
- [82] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), *F2004: Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by thermal analysis*. 2017.
- [83] Y. Chen, H. C. Jiang, S. W. Liu, L. J. Rong, and X. Q. Zhao, *The effect of Mo additions to high damping Ti-Ni-Nb shape memory alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, 2009.
- [84] J. I. Kim, Y. Liu, and S. Miyazaki, *Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti - 50.9at.%Ni*, **Acta Mater.**, vol. 52, no. 2, pp. 487–499, 2004.
- [85] L. Wang, C. Wang, L. C. Zhang, L. Chen, W. Lu, and D. Zhang, *Phase transformation and deformation behavior of NiTi-Nb eutectic joined NiTi wires*, **Sci. Rep.**, vol. 6, no. July 2015, pp. 1–11, 2016.
- [86] H. X. Zheng, J. Mentz, M. Bram, H. P. Buchkremer, and D. Stöver, *Powder metallurgical production of TiNiNb and TiNiCu shape memory alloys by combination of pre-alloyed and elemental powders*, **J. Alloys Compd.**, vol. 463, no. 1–2, pp. 250–256, 2008.
- [87] M. Piao, K. Otsuka, S. Miyazaki, and H. Horikawa, *Mechanism of the As temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys*, **Mater. Trans. JIM**, vol. 34, no. 10, pp. 919–929, 1993.
- [88] M. Wang, M. Jiang, G. Liao, S. Guo, and X. Zhao, *Martensitic transformation involved mechanical behaviors and wide hysteresis of NiTiNb shape memory alloys*, pp. 130–138, 2012.

- [89] H. B. Xu, L. J. Meng, J. Xu, Y. Li, and X. Q. Zhao, *Mechanical properties and oxidation characteristics of TiNiAl(Nb) intermetallics*, **Intermetallics**, vol. 15, no. 5–6, pp. 778–782, 2007.
- [90] G. C. Wang, K. P. Hu, Y. X. Tong, B. Tian, F. Chen, L. Li, Y. F. Zheng, and Z. Y. Gao, *Influence of Nb content on martensitic transformation and mechanical properties of TiNiCuNb shape memory alloys*, **Intermetallics**, vol. 72, pp. 30–35, 2016.
- [91] J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy, and G. Eggeler, *Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations*, **Acta Mater.**, vol. 50, no. 17, pp. 4255–4274, 2002.
- [92] C. L. Chu, J. C. Chung, and P. K. Chu, *Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique*, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)**, vol. 16, no. 1, pp. 49–53, 2006.
- [93] A. G. De Oliveira, F. C. Giacomelli, C. Giacomelli, and A. Spinelli, *Microstructure and surface composition effects on the transpassivation of NiTi wires for implant purposes*, vol. 16, no. 2, pp. 131–138, 2005.
- [94] E. Saebnoori, T. Shahrabi, S. Sanjabi, M. Ghaffari, and Z. H. Barber, *Surface characteristics and electrochemical behaviour of sputter-deposited NiTi thin film*, **Philos. Mag.**, vol. 95, no. 15, pp. 1696–1716, 2015.
- [95] K. Li, Y. Li, X. Huang, D. Gibson, Y. Zheng, J. Liu, L. Sun, and Y. Q. Fu, *Surface microstructures and corrosion resistance of Ni-Ti-Nb shape memory thin films*, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 414, pp. 63–67, 2017.
- [96] E. Kassab, L. Neelakantan, M. Frotscher, S. Swaminathan, B. Maaß, M. Rohwerder, J. Gomes, and G. Eggeler, *Effect of ternary element addition on the corrosion behaviour of NiTi shape memory alloys*, **Mater. Corros.**, vol. 65, no. 1, pp. 18–22, 2014.
- [97] K. J. Park and H. S. Kwon, *Effects of Mn on the localized corrosion behavior of Fe-18Cr alloys*, **Electrochim. Acta**, vol. 55, no. 9, pp. 3421–3427, 2010.
- [98] Y. M. Tang, Y. Zuo, and X. H. Zhao, *The metastable pitting behaviors of mild steel in bicarbonate and nitrite solutions containing Cl⁻*, **Corros. Sci.**, vol. 50, no. 4, pp. 989–994, 2008.
- [99] C.-G. Lee, H.-Y. Ha, T.-H. Lee, and K.-M. Cho, *Effects of Nb on Pitting Corrosion Resistance of Ni-Free FeCrMnCN-Based Stainless Steels*, **J. Electrochem. Soc.**, vol. 164, no. 9, pp. C591–C597, 2017.
- [100] D. Wang, Y. Fu, M. Hu, D. Jiang, X. Gao, Q. Wang, J. Yang, J. Sun, and L. Weng, *Effect of Nb content on the microstructure and corrosion resistance of the sputtered Cr-Nb-N coatings*, **J. Alloys Compd.**, vol. 740, pp. 510–518, 2018.
- [101] M. Metikoš-Huković, A. Kwokal, and J. Piljac, *The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution*, **Biomaterials**, vol. 24, no. 21, pp. 3765–3775, 2003.

- [102] N. A. Mariano, C. A. C. Souza, J. E. May, and S. E. Kuri, *Influence of Nb content on the corrosion resistance and saturation magnetic density of FeCuNbSiB alloys*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 354, no. 1–2, pp. 1–5, 2003.
- [103] N. Sato, *Anodic Breakdown of Passive Films on Metals*, **J. Electrochem. Soc.**, vol. 129, no. 2, pp. 255–260, 1982.
- [104] T. Mahmood, M. T. Saddique, A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, and A. Alum, *Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 50, no. 17, pp. 10017–10023, 2011.
- [105] N. Figueira, T. M. Silva, M. J. Carmezim, and J. C. S. Fernandes, *Corrosion behaviour of NiTi alloy*, **Electrochim. Acta**, vol. 54, no. 3, pp. 921–926, 2009.
- [106] S. K. Sharma and S. Mohan, *Influence of annealing on structural , morphological , compositional and surface properties of magnetron sputtered nickel – titanium thin films*, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 282, pp. 492–498, 2013.
- [107] R. M. Wang, C. L. Chu, T. Hu, Y. S. Dong, C. Guo, X. B. Sheng, P. H. Lin, C. Y. Chung, and P. K. Chu, *Surface XPS characterization of NiTi shape memory alloy after advanced oxidation processes in UV/H₂O₂ photocatalytic system*, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 253, no. 20, pp. 8507–8512, 2007.
- [108] C. O. A. Olsson and D. Landolt, *Atmospheric oxidation of a Nb-Zr alloy studied with XPS*, **Corros. Sci.**, vol. 46, no. 1, pp. 213–224, 2004.
- [109] N. D. Alqarni, J. Wysocka, N. El-Bagoury, J. Ryl, M. A. Amin, and R. Boukherroub, *Effect of cobalt addition on the corrosion behavior of near equiatomic NiTi shape memory alloy in normal saline solution: Electrochemical and XPS studies*, **RSC Adv.**, vol. 8, no. 34, pp. 19289–19300, 2018.
- [110] S. Miyazaki, Y. Q. Fu, and W. M. Huang, *Overview of sputter-deposited TiNi based thin films*. 2009.
- [111] I. Milošev, T. Kosec, and H. H. Strehblow, *XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution*, **Electrochim. Acta**, vol. 53, no. 9, pp. 3547–3558, 2008.
- [112] J. Li, S. J. Li, Y. L. Hao, H. H. Huang, Y. Bai, Y. Q. Hao, Z. Guo, J. Q. Xue, and R. Yang, *Electrochemical and surface analyses of nanostructured Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloys in simulated body solution*, **Acta Biomater.**, vol. 10, no. 6, pp. 2866–2875, 2014.