

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

COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS DE
LIGAS NiTiNb COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Claudio Beserra Martins Júnior

São Carlos-SP
2021

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

COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS DE
LIGAS NiTiNb COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Claudio Beserra Martins Júnior

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

Orientador: Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Coorientador: Dr. Piter Gargarella

Agência Financiadora: (01/01/2020 a 30/06/2020 - CAPES - Processo:
88887.474414/2020-00) / (01/07/2020 a 31/08/2021 - FAPESP - Processo:
2019/23610-5)

São Carlos-SP
2021

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Cariri
(2018).



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

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Claudio Beserra Martins Júnior, realizada em 10/09/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. Franciso Gil Coury - (UFSCar)

Prof. Dr. Artur Mariano de Sousa Malafaia - (UFSJ)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Deus.

Aos meus familiares, por terem sempre me incentivado e me dado condições para me dedicar integralmente aos estudos.

À minha namorada, Aline, por todo o amor e apoio durante esse período.

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

Ao Prof. Dr. Piter Gargarella, pelas importantes contribuições de sua coorientação.

Aos Prof. Dr. Francisco Gil Coury e Prof. Dr. Artur Mariano de Sousa Malafaia, por aceitarem compor a banca de defesa e pelas excelentes sugestões de melhoria do trabalho.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Corrosão e do DEMa, em especial Rodrigo, Cristie, Guilherme e Bertácia, pelas discussões científicas e pelos momentos de descontração.

À UFSCar, ao DEMa e ao LCE, pela estrutura.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa de estudos, processo nº 88887.474414/2020-00.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa de estudos, processo 2019/23610-5.

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

RESUMO

As ligas com efeito memória de forma (EMF) do sistema Níquel-Titânio (NiTi) são as de maior importância comercial atualmente, por conta de suas excelentes propriedades mecânicas, alta recuperação de forma e biocompatibilidade. Tal conjunto único de propriedades fez com que esta classe de materiais encontrasse uma vasta gama de aplicações em diversos setores industriais. Entretanto, a obtenção destas ligas com baixo custo de produção ainda é um grande desafio para a indústria, muito por conta da oxidação durante o processamento, fato que pode prejudicar o EMF. Desta forma, medidas para melhorar a resistência à oxidação destas ligas merecem atenção. Apesar de ser pouco explorada, a adição de Nb, em teores atômicos de até 7%, já se mostrou muito efetiva em reduzir as taxas de oxidação. Estudos com maiores teores não foram encontrados na literatura. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de Nb em teores atômicos entre 9% e 12% no comportamento de oxidação em temperaturas elevadas de ligas NiTi com EMF, através de análises termogravimétricas por até 100 h nas temperaturas de 800 °C, 900 °C e 1.000 °C. Foi visto que, em todas as temperaturas estudadas, as ligas seguiram a lei de velocidade parabólica de oxidação, e a adição de Nb reduziu as constantes de velocidade (k_p) em pelo menos 8 vezes. A camada de óxido formada foi analisada através de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com sistema de análise por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (MEV/EDS). A melhoria na resistência à oxidação foi explicada em termos da formação de regiões ricas em Nb na camada oxidada, onde a substituição de Ti^{4+} por Nb^{5+} reduz a quantidade de defeitos que influenciam as taxas de oxidação. Também foi visto que a adição de Nb melhora a aderência da camada.

Palavras-chave: Oxidação em temperaturas elevadas; Ligas NiTi; Efeito memória de forma; Caracterização microestrutural; Nióbio.

ABSTRACT

HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR OF NiTiNb SHAPE MEMORY ALLOYS

Shape memory alloys (SMA) of the Nickel-Titanium (NiTi) system are currently the most commercially important, due to their excellent mechanical properties, high shape recovery and biocompatibility. Such a unique set of properties has led this class of materials to find a wide range of applications in various industrial sectors. However, obtaining these alloys at a low production cost is still a major challenge for the industry, largely due to oxidation during the processing, which can negatively affect the shape memory effect (SME). Thus, investigations to improve the oxidation resistance of these alloys deserve attention. Despite being little explored, the Nb addition, up to 7 at.%, has proven to be very effective in reducing oxidation rates. Research with higher contents has not been found in the literature. Therefore, the aim of this work was to evaluate the influence of Nb addition at contents between 9 at.% and 12 at.% on the high temperature oxidation behavior of NiTi SMA, by means of thermogravimetric analyses for up to 100 h at temperatures of 800 °C, 900 °C, and 1,000 °C. It was found that at all the studied temperatures, the alloys followed the parabolic oxidation rate law, and the Nb addition reduced the rate constants (k_p) by at least 8 times. The formed oxide layer was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy analysis system (SEM/EDS). The improvement in oxidation resistance was explained in terms of Nb rich regions forming in the oxidation product layer, where the replacement of Ti^{4+} by Nb^{5+} reduces the number of defects that influence oxidation rates. It was also seen that the addition of Nb improves the adhesion of the layer.

Keywords: High temperature oxidation; NiTi alloys; Shape memory effect; Microstructural characterization; Niobium.

PUBLICAÇÕES

VACCHI, G .S.; SILVA, R.; KUGELMEIER, C. L.; **MARTINS JÚNIOR, C. B.**; DAINEZI, I.; ALANO, J. H.; MENDES FILHO, A. A.; OSÓRIO, W. R. R.; DELLA ROVERE, C. A. Corrosion Behavior of CW6MC Nickel Cast Alloy (Inconel 625) Welded by Shielded Metal Arc Welding. **Metals**. v. 11, n. 8, p. 1286, 2021. <https://doi.org/10.3390/met11081286>

SILVA, R.; KUGELMEIER, C. L.; VACCHI, G. S.; **MARTINS JÚNIOR, C. B.**; DAINEZI, I.; AFONSO, C. R. M.; MENDES FILHO, A. A.; DELLA ROVERE, C. A. A comprehensive study of the pitting corrosion mechanism of lean duplex stainless steel grade 2404 aged at 475 °C. **Corrosion Science**. v. 191, 109738, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109738>

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Oxidação de metais em temperaturas elevadas	5
2.1.1 Termodinâmica da oxidação	7
2.1.2 Cinética de oxidação.....	9
2.1.3 Mecanismos de transporte.....	12
2.1.4 Regras de Hauffe para a oxidação.....	15
2.1.5 Camadas de óxido protetoras e não-protetoras.....	17
2.2 Efeito memória de forma e pseudoelasticidade	19
2.3 Ligas com memória de forma do sistema NiTi	22
2.3.1 Oxidação das ligas NiTi	24
2.3.2 Influência da adição de elementos ternários na oxidação das ligas NiTi.....	27
2.3.3 Ligas NiTi com adição de Nb	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Obtenção das ligas	33
3.2 Testes de oxidação	35
3.3 Caracterização microestrutural	37
3.3.1 Microscopia óptica	38
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	38
3.3.3 Difração de Raios-X.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Caracterização microestrutural das ligas	41

4.2	Análises termogravimétricas	48
4.2.1	Oxidação a 800 °C	48
4.2.2	Oxidação a 900 °C	52
4.2.3	Oxidação a 1.000 °C	56
4.3	Energia de ativação aparente	60
4.4	Caracterização microestrutural da camada de óxido	62
4.4.1	DRX da camada de óxido	62
4.4.2	MEV/EDS após oxidação a 800 °C	70
4.4.3	MEV/EDS após oxidação a 900 °C	77
4.4.4	MEV/EDS após oxidação a 1.000 °C	82
4.5	Discussão geral sobre a influência da adição de Nb no comportamento de oxidação em temperaturas elevadas das ligas NiTi.	87
5	CONCLUSÃO	89
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	91
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Tipos de óxidos semicondutores e principais características [18, 24].	13
Tabela 2.2 - Regras de Hauffe para a oxidação [18].	17
Tabela 2.3 - Razão PB para os óxidos de muitos metais comuns [19].	18
Tabela 3.1 - Composição química nominal das ligas (% atômica e % em peso)	34
Tabela 4.1 - Valores de k_p para oxidação a 800 °C das diferentes composições.	51
Tabela 4.2 - Valores de k_p para oxidação a 900 °C das diferentes composições.	55
Tabela 4.3 - Valores de k_p para oxidação a 1.000 °C das diferentes composições.	60
Tabela 4.4 - Composição química por EDS das diferentes regiões formadas após oxidação da liga Nb9 a 800 °C por 100 h.	74

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Formação da camada de óxido durante o processo de oxidação [21].	6
Figura 2.2 - Diagrama de Ellingham para os óxidos de vários metais [18].	8
Figura 2.3 - Ilustração das três principais leis de velocidade de oxidação [18]. .	9
Figura 2.4 - Ilustração da difusão intersticial de cátions [18].	14
Figura 2.5 - Ilustração da difusão de ânions por meio de lacunas [18].	14
Figura 2.6 - Representação esquemática das etapas do EMF [5].	20
Figura 2.7 - Curva tensão x deformação para uma liga Cu-39,8%Zn que exhibe o efeito de pseudoelasticidade [4].	21
Figura 2.8 - Vista esquemática do acoplamento de tubos com o uso de bucha fabricada com uma LMF [6].	22
Figura 2.9 - Diagrama de fases binário Níquel-Titânio [32].	23
Figura 2.10 - Representação esquemática do mecanismo de oxidação das ligas NiTi [31].	25
Figura 2.11 - Imagem de MEV da seção transversal de um fio de Ti-50,5at%Ni, exposto ao ar a 950 °C por 4h, mostrando a região em multicamadas produto da oxidação [31].	26
Figura 2.12 - Diagrama de fases pseudo-binário NiTi-Nb [46].	30
Figura 2.13 - Curvas de oxidação para as ligas NiTi e NiTiNb a 800 °C [14]. ..	32
Figura 3.1 - Fluxograma com as principais etapas desenvolvidas na pesquisa.	33
Figura 3.2 - Aspecto das ligas após fusão em forno a arco eletro-voltaico.	35
Figura 3.3 - Aspecto das ligas após laminação a quente e solubilização.	35
Figura 3.4 - Conjuntos cadinho/suporte/amostra dispostos sobre o refratário.	37
Figura 4.1 - Micrografias ópticas com ampliação de 200 X da seção transversal das ligas (a) Nb0, (b) Nb9, (c) Nb10 e (d) Nb12. Ataque com reagente Kroll. .	41
Figura 4.2 - Micrografias ópticas com ampliação de 500 X da seção transversal das ligas (a) Nb0, (b) Nb9, (c) Nb10 e (d) Nb12. Ataque com reagente Kroll. .	42

Figura 4.3 - Micrografias de MEV-BSE com ampliação de 500 X da seção transversal, no estado polido, das ligas (a) Nb0, (b) Nb9, (c) Nb10 e (d) Nb12.	43
Figura 4.4 - Micrografias de MEV-BSE com ampliação de 2.000 X da seção transversal, no estado polido, das ligas (a) Nb9, (b) Nb10 e (c) Nb12.	44
Figura 4.5 - Micrografia de MEV-BSE com ampliação de 5000 X da seção transversal, no estado polido, da liga Nb12, mostrando os elementos da microestrutura hipoeutética, juntamente com suas respectivas composições químicas.	46
Figura 4.6 - Padrões de DRX da seção transversal, no estado polido, das ligas obtidas.	47
Figura 4.7 - Curvas de ganho de massa para a oxidação a 800 °C das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.	49
Figura 4.8 - Curvas do quadrado do ganho de massa para a oxidação a 800 °C das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.	50
Figura 4.9 - Curvas de ganho de massa para a oxidação a 900 °C das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.	53
Figura 4.10 - Curvas do quadrado do ganho de massa para a oxidação a 900 °C das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.	55
Figura 4.11 - Curvas de ganho de massa para a oxidação a 1.000 °C das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.	57
Figura 4.12 - Destacamento da camada de óxido após oxidação a 1.000 °C. Obs.: Amostras 7 e 8 - Nb10 após 48 h; amostras 9 e 10 - Nb12 após 48 h e; amostra 5 - Nb9 após 24 h.	58
Figura 4.13 - Curvas do quadrado do ganho de massa para a oxidação a 1.000 °C das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.	59
Figura 4.14 - Curvas de Arrhenius e cálculo da energia de ativação para as diferentes composições.	61
Figura 4.15 - Padrões de DRX da camada de óxido formada sobre a superfície das amostras após oxidação a 800 °C por 100 h.	63
Figura 4.16 - Diagrama de fases NiO-TiO ₂ [63].	64

Figura 4.17 - Estabilidade termodinâmica dos óxidos de elementos relevantes para sistemas de ligas de alta entropia refratárias [64].	65
Figura 4.18 - Padrões de DRX da camada de óxido formada sobre a superfície das amostras após oxidação a 900 °C por 100 h.	66
Figura 4.19 - Diagrama de fases Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ [65].	67
Figura 4.20 - Padrões de DRX da camada de óxido formada sobre a superfície das amostras após oxidação a 1.000 °C por 100 h.	69
Figura 4.21 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti e O da liga Nb0 oxidada a 800 °C por 100 h.	70
Figura 4.22 - Diferentes camadas da liga Nb0 oxidada a 800 °C por 100 h.	71
Figura 4.23 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb9 oxidada a 800 °C por 100 h.	72
Figura 4.24 - Diferentes camadas da liga Nb9 oxidada a 800 °C por 100 h.	73
Figura 4.25 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb10 oxidada a 800 °C por 100 h.	76
Figura 4.26 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb12 oxidada a 800 °C por 100 h.	76
Figura 4.27 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti e O da liga Nb0 oxidada a 900 °C por 100 h.	77
Figura 4.28 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb12 oxidada a 900 °C por 100 h.	78
Figura 4.29 - Diferentes camadas da liga Nb12 oxidada a 900 °C por 100 h.	79
Figura 4.30 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb9 oxidada a 900 °C por 100 h.	81
Figura 4.31 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb10 oxidada a 900 °C por 100 h.	82
Figura 4.32 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti e O da liga Nb0 oxidada a 1.000 °C por 100 h.	83
Figura 4.33 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb9 oxidada a 1.000 °C por 100 h.	84
Figura 4.34 - Camada de óxido formada sobre a superfície da liga Nb9 oxidada por 100 h a (a) 800 °C, (b) 900 °C e (c) 1.000 °C.	85

Figura 4.35 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb10 oxidada a 1.000 °C por 100 h.	86
Figura 4.36 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb12 oxidada a 1.000 °C por 100 h.	87

1 INTRODUÇÃO

O Efeito Memória de Forma (EMF) foi observado e relatado pela primeira vez no ano de 1951, em uma liga de $Au_{52,5}Cd_{47,5}$, mas não chamou a atenção dos pesquisadores da época. Tal efeito só ganhou popularidade científica no ano de 1963, com a descoberta das Ligas com Memória de Forma (LMF) do sistema Níquel-Titânio (NiTi), onde ligas binárias equiatômicas foram apresentadas por Buehler *et al.* (1963) [1]. Esse interesse por parte dos pesquisadores se deu por conta das propriedades mecânicas, capacidade de recuperação de forma, em torno de 8%, e biocompatibilidade adequadas para várias aplicações das ligas NiTi [2].

O EMF é a capacidade que certos materiais possuem de recuperar sua forma original após serem deformados além do limite elástico. Este fenômeno ocorre em materiais que apresentam transformação reversível entre as fases austenita e martensita. O material deformado no estado martensítico, ou seja, em temperaturas relativamente baixas, consegue recuperar sua forma durante a transformação de fase, ao ser aquecido até uma temperatura onde a fase austenita seja a mais estável, acontecendo, assim, a transformação reversa [3].

Outro fenômeno interessante que acontece em ligas com essa característica de transformação martensítica reversível é a pseudoelasticidade (PE). A PE consiste na recuperação de forma do material após o mesmo sofrer deformações superiores à do limite elástico, sem necessidade de variação na temperatura. Tal fenômeno ocorre, pois, durante a deformação, o material austenítico sofre transformação martensítica induzida por deformação. Como a martensita é menos resistente, maiores deformações são alcançadas. Com o descarregamento, a transformação é revertida e a forma é recuperada [4].

Por conta destas propriedades únicas de EMF e PE, essa classe de materiais encontrou uma vasta gama de aplicações nos setores industriais, aeronáutico, naval, automotivo, engenharia civil, biomédico, odontológico, etc. [2, 3, 5–7]. Um exemplo de grande importância para a área de engenharia é o seu uso no acoplamento de tubos sem solda.

Além de ter sido o primeiro sistema de LMF que chamou grande atenção da comunidade científica, as ligas NiTi também são as de maior importância comercial até os dias atuais. Mas, embora a popularidade e entendimento de suas propriedades e metalurgia tenha crescido rapidamente, a compreensão de alguns fenômenos não acompanhou o mesmo ritmo, permanecendo não totalmente claros. Um destes fenômenos é a oxidação.

Sabe-se que as propriedades dessas ligas são fortemente dependentes da sua composição química e de seu tratamento termomecânico. A reação de oxidação em temperatura elevada altera a composição química das regiões próximas à superfície, o que prejudica o EMF nesta área [2, 3].

Outro fenômeno prejudicial ocasionado pela oxidação é a nucleação de óxidos do tipo $Ni_2Ti_4O_x$ no *bulk* metálico. O mecanismo de formação deste tipo de óxido ainda não é completamente compreendido, mas há relatos na literatura que eles estão associados à degradação das propriedades de fadiga e à fratura de lingotes [7–12].

A obtenção das ligas NiTi passa por várias etapas que utilizam temperaturas elevadas, necessitando do uso de atmosferas inertes ou de vácuo para evitar a oxidação, por conta dos problemas relatados. Desta forma, a fabricação de componentes dessas ligas com baixo custo de produção ainda é um grande desafio para a indústria. Com isso, são necessários estudos para melhor compreender e aumentar a resistência à oxidação das ligas NiTi.

O uso de elementos ternários se mostra como uma alternativa promissora. Um estudo conduzido recentemente no Laboratório de Corrosão do DEMa-UFSCar, pesquisando ligas com adições de nióbio (Nb) variando entre 3 at.% e 9 at.%, demonstrou que a adição de 9 at.% de Nb torna a liga NiTi imune à corrosão eletroquímica por pites em meio aquoso contendo íons cloreto [13]. Entretanto, não há muitos estudos sobre a influência deste elemento de liga no comportamento de oxidação em temperaturas elevadas de ligas do sistema NiTi, e os poucos que existem tratam de teores de Nb menores ou iguais a 7 at.%.

Zhao *et al.* (2007) [14] elaboraram ligas com até 7 at.% Nb e verificaram uma melhoria na resistência à oxidação proporcional ao aumento do teor de

Nb, em temperaturas de 600 °C e 800 °C ao ar. Contudo, há uma escassez de trabalhos estudando esse comportamento em temperaturas acima de 800 °C, e para teores atômicos mais elevados de Nb, como por exemplo 9%, 10,5% e 12%, que é um dos objetivos do trabalho em questão. Outro fato, já conhecido, é que a adição de Nb como elemento ternário aumenta a histerese térmica, o que é favorável para várias aplicações do EMF [2, 15].

Além da melhoria no comportamento de corrosão eletroquímica, na resistência à oxidação em temperaturas elevadas e na histerese térmica, a adição de Nb se mostra como um fator de alto impacto econômico para o Brasil, pois o país possui a maior reserva de Nb do mundo. Segundo o Ministério de Minas e Energia [16], das 2.700.000 toneladas em reservas de Nb existentes no mundo no ano de 2007, 2.600.000 estavam no Brasil.

Com base nas questões abordadas sobre os pontos de vista científico, tecnológico e econômico, pode-se perceber a grande importância de se estudar a influência da adição de Nb, em teores superiores a 7%, no comportamento de oxidação em temperaturas elevadas das ligas NiTi, buscando expandir o seu campo de aplicações e viabilizar economicamente a sua produção.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi verificar a influência da adição de Nb no comportamento de oxidação em temperaturas elevadas de ligas NiTi com efeito memória de forma. Para tanto, os objetivos específicos foram:

- Elaborar e caracterizar ligas NiTiNb com diferentes teores de Nb (9 at.%, 10,5 at.% e 12 at.);
- Realizar testes de oxidação em temperaturas de 800 °C, 900 °C e 1000 °C por até 100 h;
- Verificar o ganho de massa após os testes de oxidação para as diferentes composições de liga;

- Determinar os parâmetros termodinâmicos (energia de ativação aparente) e cinéticos (constante de velocidade) em função do teor de Nb.
- Caracterizar a camada de óxido formada após 100 h de oxidação em função da composição e temperatura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O presente capítulo traz a síntese de conceitos fundamentais relacionados ao projeto de pesquisa: o fenômeno de oxidação em temperaturas elevadas, o efeito memória de forma e algumas considerações metalúrgicas relacionadas às ligas NiTi. Além disto, também é apresentado o estado da arte em relação à oxidação das ligas NiTi e à influência da adição de Nb neste sistema de ligas.

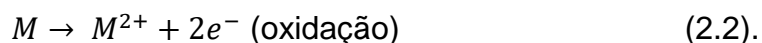
2.1 Oxidação de metais em temperaturas elevadas

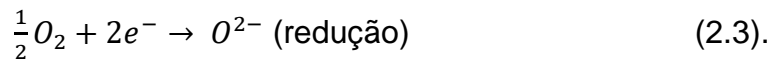
O termo oxidação é usado de forma genérica para descrever qualquer reação química que aumente o estado de oxidação de um metal pela formação de compostos, tais como óxidos, sulfetos, carbetos, etc. A expressão oxidação em temperaturas elevadas se refere aos processos que ocorrem pelo contato direto do metal com uma atmosfera de gás oxidante em altas temperaturas, sem a presença de um eletrólito líquido. Este fenômeno muitas vezes é chamado de corrosão seca, em contraste ao termo corrosão aquosa utilizado para a corrosão com a presença de um eletrólito líquido. A atmosfera oxidante pode ser de gases como dióxido de carbono, vapor de água, dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio, mas o mais comum é o gás oxigênio (O_2) [17–19].

De forma geral, a oxidação de um metal divalente em exposição a O_2 é representada por uma reação do tipo:



Esta é a reação global das reações de oxidação e redução que acontecem simultaneamente:





A reação se inicia com a adsorção química de ânions O^{2-} na superfície metálica, gerando um campo elétrico que vai promover a intrusão de átomos metálicos oxidados (cátions) neste plano de O^{2-} adsorvido. A reação entre cátions e ânions forma uma estrutura bidimensional, que se torna um filme de óxido. A reação prossegue com o crescimento do filme, mas para isso tanto os íons como os elétrons devem de movimentar através do óxido. Desta forma, as propriedades físicas e químicas do óxido serão de fundamental importância para o prosseguimento do processo de oxidação [19, 20]. A Figura 2.1 esquematiza o processo de formação da camada de óxido.

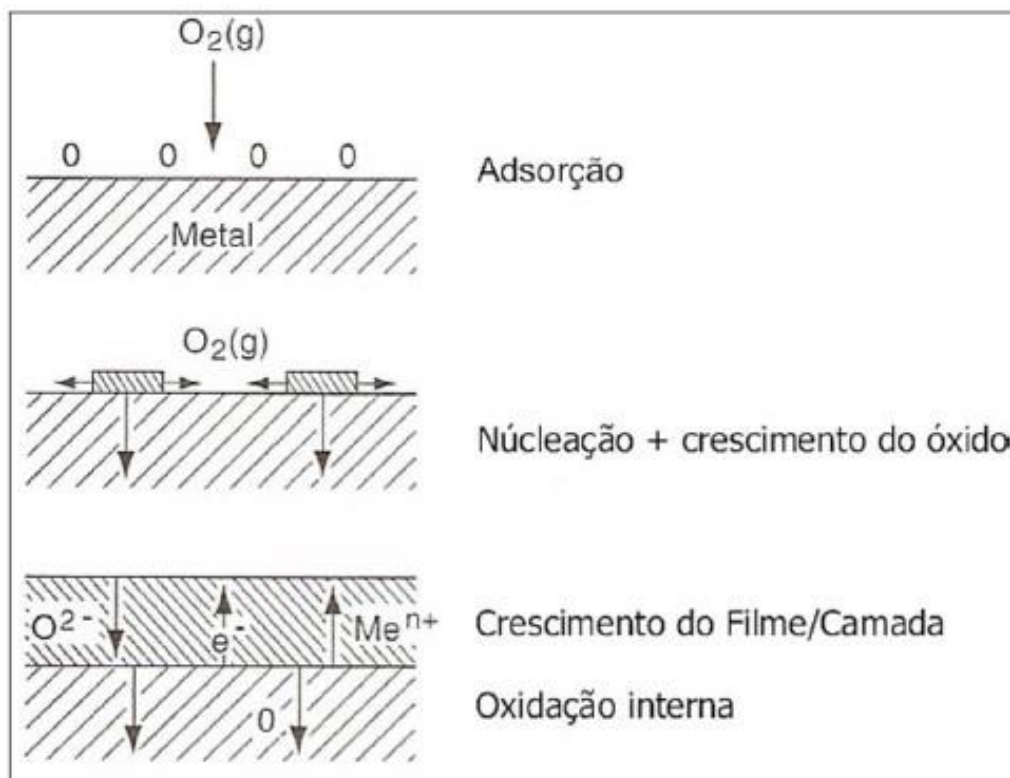


Figura 2.1 - Formação da camada de óxido durante o processo de oxidação [21].

2.1.1 Termodinâmica da oxidação

Em uma reação química do tipo:



onde a, b, c, e d são os coeficientes estequiométricos da reação, A e B são os reagentes e C e D são os produtos, a variação de energia livre padrão (ΔG°) é dada por

$$\Delta G^\circ = [c \Delta Gf^\circ(C) + d \Delta Gf^\circ(D)] - [a \Delta Gf^\circ(A) + b \Delta Gf^\circ(B)] \quad (2.5),$$

onde ΔGf° é a energia livre de formação padrão. O valor de ΔGf° é nulo para elementos puros. Desta forma, em casos como a equação (2.1), aplicando a equação (2.5):

$$\Delta G^\circ = \Delta Gf^\circ(MO) - \left[\Delta Gf^\circ(M) + \frac{1}{2} \Delta Gf^\circ(O_2) \right] \quad (2.6),$$

$$\Delta Gf^\circ(M) = \Delta Gf^\circ(O_2) = 0 \quad (2.7),$$

$$\Delta G^\circ = \Delta Gf^\circ(MO) \quad (2.8),$$

obtem-se que ΔG° para a reação de oxidação é o valor de ΔGf° do óxido formado (MO), pois este composto está sendo um produto da reação de elementos puros. Os valores de ΔG° e ΔGf° , dados em kJ/mol, variam com a temperatura. Para a grande maioria dos óxidos, ΔGf° é negativo, o que vai levar a um ΔG° negativo na reação de oxidação, indicando que a sua ocorrência é espontânea. Naturalmente, diferentes óxidos possuem diferentes ΔGf° , assim, com a normalização de ΔG° para a unidade de kJ/mol(O_2), pode-se comparar a susceptibilidade à oxidação para diferentes metais [18]. É exatamente nisto que consistem os diagramas de Ellingham, como o exemplo mostrado na Figura 2.2.

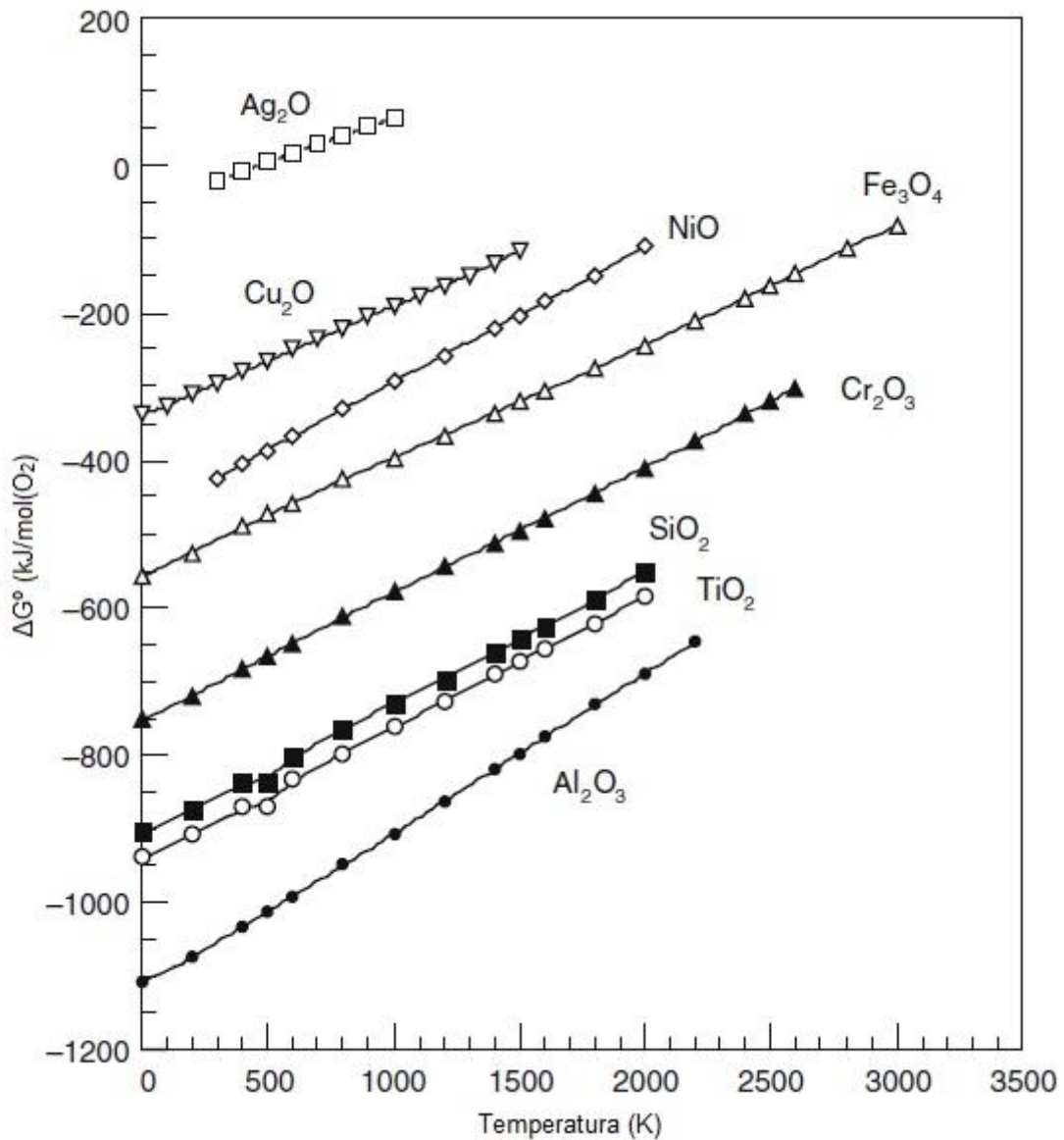


Figura 2.2 - Diagrama de Ellingham para os óxidos de vários metais [18].

A análise do diagrama de Ellingham permite determinar quais os metais que formam óxidos termodinamicamente mais estáveis, ou seja, os que possuem ΔG° mais negativo. Dentre os óxidos mostrados na Figura 2.2, pode-se perceber que o alumínio (Al) forma o óxido mais estável de todos, pois sua curva está abaixo de todas as outras, enquanto que a prata (Ag) forma o menos estável. Seguindo este raciocínio, para as ligas NiTi, pode-se esperar que durante a reação de oxidação, seja formado TiO₂ em vez de NiO.

Contudo, o diagrama de Ellingham possui limitações. Para sua construção, são calculados os valores de energia para a formação de óxidos em elementos puros e, nas ligas, as reações são afetadas pela presença de outros elementos. Além disso, este diagrama representa a tendência termodinâmica das reações, mas não leva em consideração os fatores cinéticos, que é o ponto mais importante na oxidação de metais em temperaturas elevadas.

2.1.2 Cinética de oxidação

A cinética da oxidação em temperaturas elevadas é, normalmente, estudada através de experimentos que verificam o ganho de massa da amostra metálica quando o óxido é formado. Este ganho de massa é proporcional à espessura da camada de óxido formada. A taxa desta reação depende de fatores como a temperatura, pressão parcial de oxigênio, tipo de metal, pré-tratamento do metal, etc. Desta forma, a camada de óxido pode seguir diferentes leis de velocidade de crescimento, as mais comuns são: parabólica, linear e logarítmica [22,23]. A Figura 2.3 traz uma comparação entre estas três principais leis.

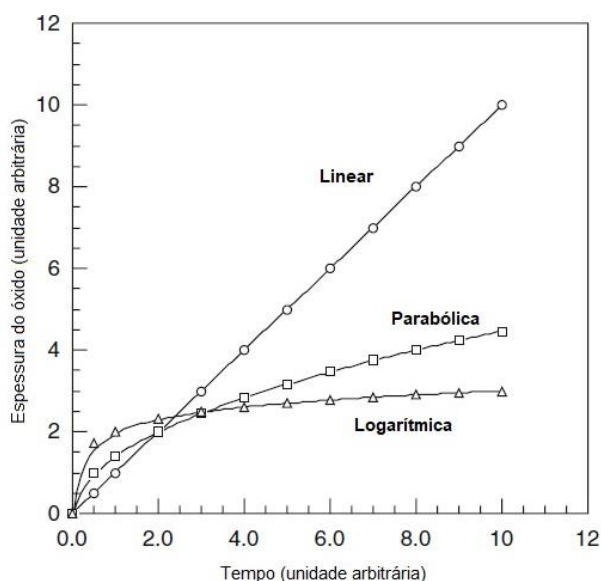


Figura 2.3 - Ilustração das três principais leis de velocidade de oxidação [18].

2.1.2.1 Lei de velocidade parabólica e a teoria de Wagner.

Como já mencionado anteriormente, após a formação do filme de óxido na superfície do metal, para que a oxidação continue, deve haver transporte de íons e elétrons através da camada de óxido, que atua como uma barreira física entre o metal e o gás. Este crescimento da camada de óxido é descrito pela teoria da oxidação de Wagner [22].

De acordo com esta teoria, a camada de óxido cresce tanto a partir da interface metal/óxido, como a partir da interface óxido/gás. Os átomos de metal são oxidados a cátions no substrato metálico e se difundem para fora através da camada de óxido, juntamente com os elétrons resultantes da reação de oxidação. Na interface óxido/gás, o gás O_2 é reduzido a ânions O^{2-} , que se difundem para dentro através da camada de óxido. A condutividade eletrônica do óxido é muito maior do que a condutividade iônica. Desta forma, a difusão iônica é o fator controlador da taxa da reação. Além disso, a facilidade de difusão dos cátions e dos ânions é diferente, então ou um ou outro que vai efetivamente controlar esta taxa. Para metais como Fe, Ni, Cu, Cr e Co, a taxa é controlada pela difusão catiônica, enquanto que para Ta, Nb, Hf, Ti e Zr, é a difusão de O^{2-} que controla a taxa [17, 23].

Considere a primeira lei da difusão de Fick:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.9),$$

onde, J é o fluxo da espécie em difusão, D é o coeficiente de difusão, C é a concentração da espécie em difusão e x a distância a ser percorrida [5]. Analisando a equação (2.9), pode-se perceber que o fluxo difusional é inversamente proporcional à distância, e como a taxa de oxidação é controlada pela difusão, ela também será inversamente proporcional à distância, ou seja, à espessura da camada de óxido. Desta forma, considerando y como sendo a espessura da camada de óxido, a taxa de oxidação (dy/dt) será dada por:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} \quad (2.10).$$

Reorganizando e integrando a equação (2.10):

$$y^2 = 2kt + c \rightarrow y^2 = k_p t + c \quad (2.11),$$

onde, k_p é a constante de velocidade parabólica e c é uma constante de integração. Esta é a equação que representa a lei de crescimento parabólico, válida quando é formado um óxido com características protetoras e observada na maioria dos metais, quando expostos a temperaturas relativamente elevadas, incluindo Cu, Ni, Fe, Cr, Co, etc. [18, 21, 23].

2.1.2.2 Lei de velocidade linear

Na lei de velocidade linear, a taxa de crescimento da camada de óxido é constante, ou seja, $\frac{dy}{dt} = k$. Fazendo a integração:

$$y = k_L t + c \quad (2.12),$$

onde, k_L é a constante de velocidade linear. Esta lei é válida quando a difusão iônica através da camada de óxido não é o fator controlador da reação. Isto ocorre quando o óxido formado não tem características protetoras e possui trincas, poros ou fissuras, possibilitando o contato direto entre o metal e o gás durante toda a reação [18, 21, 23]. Esta cinética linear também pode ser chamada de oxidação catastrófica em alguns casos, pois se um metal sofre oxidação com lei de velocidade linear em taxa suficientemente alta, pode haver o total consumo do metal para formação de óxido em um período relativamente curto de tempo. Exemplos de metais que podem passar por oxidação catastrófica são molibdênio (Mo), tungstênio (W) e vanádio (V), o que está associado com a formação de óxidos voláteis [19].

2.1.2.3 Lei de velocidade logarítmica

A lei de velocidade logarítmica é observada em temperaturas mais baixas (~400 °C) com a formação de uma película de óxido muito fina (< 100 nm). Nestes casos, a espessura da camada de óxido apresenta o seguinte crescimento:

$$y = k' \log(ct + 1) \quad (2.13),$$

onde k' é a constante de velocidade logarítmica e c é uma constante determinada a partir de dados experimentais. Para esta lei, no início do processo, a taxa de crescimento é muito rápida, formando esta película de óxido muito fina que recobre a superfície do metal. Na sequência, esta taxa cai consideravelmente, mantendo a espessura da camada de óxido praticamente constante. Esta é uma lei de crescimento empírica, observada nos estágios iniciais da oxidação de vários metais, sem haver nenhum mecanismo subjacente fundamentado [18–20].

2.1.3 Mecanismos de transporte

Os óxidos de metais são sólidos cristalinos de natureza iônica. Todo sólido cristalino possui imperfeições reticulares [5]. Algumas das imperfeições observadas nos óxidos são responsáveis pelo transporte de carga através do sólido. Estas imperfeições podem ser lacuna de cátion, lacuna de ânion, cátion intersticial ou ânion intersticial. Este último caso é bastante raro, pois é causada uma grande distorção na rede cristalina por conta do tamanho do ânion. Estes compostos iônicos podem possuir uma natureza semicondutora, que pode ser do tipo p (portadores de carga positivos) ou do tipo n (portadores

de carga negativos) [23]. A Tabela 2.1 apresenta os tipos de semicondutores e suas principais características, que são explicadas na sequência.

Tabela 2.1 - Tipos de óxidos semicondutores e principais características [18, 24].

Tipo de óxido semicondutor	Imperfeição	Requerimento para neutralidade de cargas	Portadores de carga	Transporte iônico	Exemplos
Tipo n	Cátion intersticial [Carga (+) extra]	Adição de elétrons	Elétrons	Intersticial	ZnO, CdO
Tipo n	Lacuna de ânion [Deficiência de carga (-)]	Adição de elétrons	Elétrons	Lacunas	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Nb ₂ O ₅
Tipo p	Lacuna de cátion [Deficiência de carga (+)]	Adição de buracos eletrônicos	Buracos eletrônicos	Lacunas	NiO, FeO, Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
Tipo p	Ânion intersticial [Carga (-) extra]	Adição de buracos eletrônicos	Buracos eletrônicos	Intersticial	UO ₂

Um exemplo de semicondutor do tipo n é encontrado com o excesso de metal. Este metal extra é acomodado na forma de cátions intersticiais e, para manter a eletroneutralidade, um excesso de elétrons (portadores de carga negativos) é necessário na banda de condução. Nesta estrutura, os cátions intersticiais são gerados na interface metal/óxido e se difundem através dos interstícios, como mostrado na Figura 2.4, para a interface óxido/gás, juntamente com os elétrons da banda de condução, onde ocorre a reação de redução do O₂. Assim, o crescimento da camada de óxido acontece na interface oxido/gás [20].

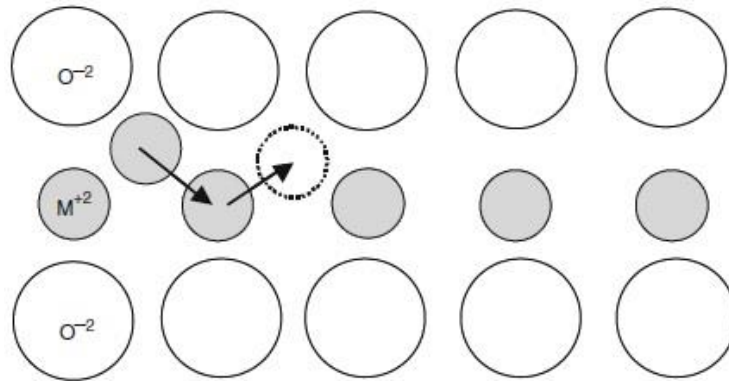


Figura 2.4 - Ilustração da difusão intersticial de cátions [18].

Um semicondutor do tipo n também pode ser ocasionado pela deficiência de não-metal. Esta deficiência se traduz na forma de lacunas de ânions e, para manter a eletroneutralidade do cristal, é necessária a entrada de elétrons na banda de condução. Estes elétrons migram para a interface óxido/gás, onde ocorre a redução do O_2 para O^{2-} . Estes ânions gerados se difundem através do cristal pela troca de posição com as lacunas (Figura 2.5) até a interface metal/óxido, onde irão reagir com os cátions formados pela oxidação do metal. Assim, o crescimento da camada de óxido se dá na interface metal/óxido. O óxido predominante formado na oxidação das ligas NiTi, o TiO_2 , é um semicondutor do tipo n com lacunas de ânion [20].

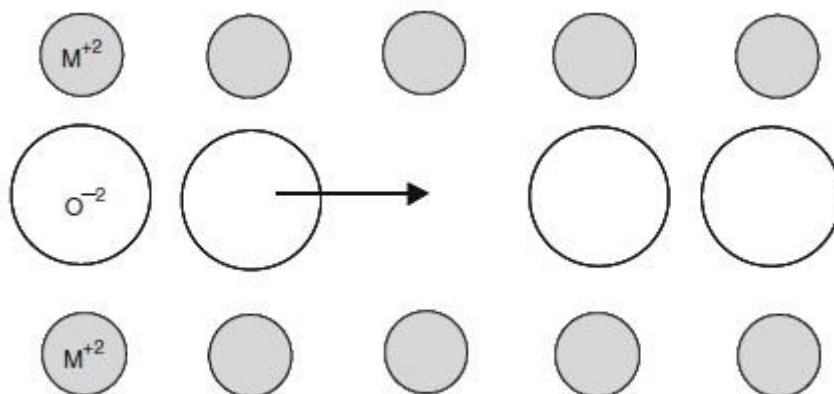


Figura 2.5 - Ilustração da difusão de ânions por meio de lacunas [18].

Semicondutores do tipo p surgem com a deficiência de metal, ou seja, na presença de lacunas de cátions. Para manter a eletroneutralidade do cristal,

elétrons devem ser retirados, formando os chamados buracos eletrônicos (portadores de carga positivos). Os cátions metálicos gerados pelas reações de oxidação na interface metal/óxido se difundem para a interface óxido/gás através da troca de posição com lacunas de cátion. Os elétrons necessários para a reação de redução do O_2 se difundem para a interface óxido/gás pelo movimento de buracos eletrônicos no sentido inverso. Assim, o crescimento da camada de óxido acontece na interface óxido/gás [20].

Como já foi explanado, a mobilidade iônica é o principal fator controlador da taxa de oxidação. Esta mobilidade depende da presença dos defeitos citados em cada tipo de semicondutor, sendo medidas diretamente proporcionais. Ou seja, quanto maior a quantidade de defeitos, maior será a taxa de oxidação. A presença de íons de impurezas pode afetar as taxas de oxidação através da variação na concentração dos defeitos. O conjunto de efeitos de diferentes íons de impurezas nas taxas de oxidação em temperaturas elevadas é chamado de regras de Hauffe para a oxidação [25]. Uma breve explicação sobre estas regras é dada a seguir.

2.1.4 Regras de Hauffe para a oxidação

Considere um óxido de natureza semicondutora do tipo p com deficiência de metal, como é o caso do Cr_2O_3 . Neste tipo de semicondutor, o transporte de carga se dá através da troca de cátions metálicos com lacunas de cátions, como explicado na seção anterior. Os cátions de Cr presentes possuem estado de oxidação +3, ou seja, são íons Cr^{3+} . Suponha que sejam adicionados cátions Ti^{4+} (estado de oxidação mais elevado) como impureza. Quando esta impureza substitui um cátion Cr^{3+} na rede cristalina, a carga global do óxido passa a ser +1. Porém, o sólido precisa manter a eletroneutralidade de cargas. Desta forma, cargas positivas precisam ser removidas. Isto se traduz na formação de uma nova lacuna de Cr^{3+} para cada 3 substituições por Ti^{4+} , pois assim as 3 substituições elevaram a carga para +3 e a formação da lacuna de Cr^{3+} removeu uma carga +3, eletroneutralizando o

crystal. Se foi formada uma nova lacuna, significa que a adição de íons de impureza com estado de oxidação mais elevado aumenta a taxa de oxidação do Cr_2O_3 [18, 25].

Ainda considerando o Cr_2O_3 , suponha agora a adição de cátions de impureza de Ni^{2+} (estado de oxidação inferior). Quando Ni^{2+} substitui Cr^{3+} no cristal, a carga global passa a ser -1. Para eletroneutralizar a rede cristalina, cargas positivas precisam ser adicionadas, de modo que para cada 3 substituições de Cr^{3+} por Ni^{2+} , uma lacuna de cátion é preenchida com um cátion Cr^{3+} . Desta forma, a adição de íons de impureza com estado de oxidação inferior reduz a taxa de oxidação do Cr_2O_3 , através da redução da concentração de defeitos móveis [18, 25].

Já o TiO_2 apresenta natureza semicondutora do tipo n com deficiência de não-metal, ou seja, lacunas de ânions. Quando há a substituição de Ti^{4+} por Nb^{5+} (estado de oxidação superior), por exemplo, a carga global aumenta. Assim, para cada 2 substituições (carga global +2), uma lacuna de ânion é preenchida com O^{2-} para eletroneutralizar o sólido, o que acarreta na diminuição da taxa de oxidação com a adição de impurezas com maior estado de oxidação, já que o transporte de cargas acontece pela troca de ânions com lacunas. Se for adicionado Cr^{3+} (estado de oxidação inferior) em substituição ao Ti^{4+} , a carga global fica negativa, de tal modo que, para cada duas substituições (carga global -2), um ânion O^{2-} precisa ser removido para eletroneutralizar o cristal. Ou seja, é formada uma nova lacuna de ânion e a taxa de oxidação é aumentada com a adição de íons de impureza com estado de oxidação inferior [18, 25].

Como visto, o TiO_2 e o Cr_2O_3 apresentam respostas opostas frente à adição de impurezas com estado de oxidação superior ou inferior. Isto acontece devido às diferentes naturezas semicondutoras que eles apresentam. A Tabela 2.2 resume as regras de Hauffe para a oxidação dos diferentes tipos de semicondutores.

Tabela 2.2 - Regras de Hauffe para a oxidação [18].

Tipo de óxido semiconductor	Imperfeição	Exemplo	Número de oxidação da impureza em comparação ao hospedeiro	Mudança na concentração de defeitos e na taxa de oxidação
Tipo n	Cátion intersticial	ZnO	Menor	Aumenta
			Maior	Diminui
	Lacuna de ânion	TiO ₂	Menor	Aumenta
			Maior	Diminui
Tipo p	Lacuna de cátion	NiO	Menor	Diminui
			Maior	Aumenta
	Ânion intersticial	UO ₂	Menor	Diminui
			Maior	Aumenta

Vale destacar que o efeito das regras de Hauffe são, frequentemente, observados apenas em baixos teores de adições de impureza. Por exemplo, foi mostrado que a adição de Cr³⁺ como impureza aumenta a taxa de oxidação de Ti⁴⁺. Desta forma, seria esperado que quanto maior a adição de Cr³⁺, maior seria a taxa de oxidação. Para adições tão baixas como 1 at.% Cr, de fato, a taxa de oxidação de ligas de Ti aumenta consideravelmente. Entre 1 e 5 at.% Cr, a taxa vai caindo, mas continua maior que a da liga sem adição de Cr. Em adições acima deste valor (> 5 at.% Cr), a taxa já se encontra igual ou inferior. Isto acontece porque, além da substituição do íon hospedeiro pelo íon de impureza, há também a influência da impureza na formação de novas fases de óxido [26–29].

2.1.5 Camadas de óxido protetoras e não-protetoras

As propriedades físicas e químicas da camada de óxido formada determinarão a taxa de oxidação. Quando esta taxa obedece à lei parabólica ou à logarítmica, diz-se que a camada é protetora, pois retarda a oxidação. Quando a taxa obedece à lei linear, diz-se que a camada é não-protetora, pois a reação de oxidação continua com taxa constante.

Uma das principais características que tornam uma camada de óxido protetora é a relação de Pilling-Bedworth (PB). Esta relação é a razão entre o volume de óxido formado e o volume do metal oxidado. Se $PB < 1$, significa

que a camada de óxido é incapaz de recobrir a superfície do metal e estará sobre tração, tendendo a fraturar e tendo a característica de ser não-protetora. Portanto, para a camada ser protetora, deve apresentar $PB > 1$, conseguindo preencher toda a superfície metálica e atuando como uma barreira física entre o metal e o gás. Entretanto, valores de PB muito maiores que a unidade fazem com que a camada esteja sob forte compressão, tendendo a se deformar e fraturar, não conseguindo ser protetora [19, 30]. A Tabela 2.3 apresenta os valores da razão PB para os óxidos de muitos metais comuns.

Tabela 2.3 - Razão PB para os óxidos de muitos metais comuns [19].

Óxido	Razão PB	Óxido	Razão PB
K₂O	0,45	TiO₂	1,70-1,78
MgO	0,81	CoO	1,86
Na₂O	0,97	Cr₂O₃	2,07
Al₂O₃	1,28	Fe₃O₄ (α-Fe)	2,10
ThO₂	1,30	Fe₂O₃ (α-Fe)	2,14
ZrO₂	1,56	Ta₂O₅	2,50
Cu₂O	1,64	Nb₂O₅	2,68
NiO	1,65	V₂O₅	3,19
FeO (α-Fe)	1,68	WO₃	3,30

Outras características importantes para a camada ser protetora são:

- i. O óxido não pode volatilizar na temperatura em que está acontecendo a oxidação. Se ele volatilizar, a lei de crescimento será linear;
- ii. O óxido deve ter uma boa resistividade elétrica e iônica, para dificultar a difusão destas espécies, retardando a oxidação;
- iii. Quanto menor a quantidade de defeitos cristalinos móveis (lacunas e intersticiais), menor será a mobilidade das espécies envolvidas, e assim a taxa de oxidação será menor;
- iv. A camada de óxido deve ser aderente à superfície do metal. Este fator depende da semelhança entre as estruturas cristalinas do metal e do óxido;
- v. A camada de óxido deve possuir boa plasticidade para evitar sua fratura;

vi. Quanto menos porosa a camada de óxido for, menor será a difusão através dela, então melhor será sua ação protetora.

vii. A geometria da peça oxidada afeta a distribuição de tensão na camada de óxido, o que pode ajudar ou prejudicar na presença de trincas.

Aqui se encerra a revisão sobre conceitos relacionados à oxidação em temperaturas elevadas. Agora serão apresentados conceitos sobre o EMF e as ligas NiTi.

2.2 Efeito memória de forma e pseudoelasticidade

O EMF é a capacidade que determinados materiais possuem de recuperar sua forma ou geometria original após serem deformados além do seu regime elástico. Este fenômeno está relacionado à transformação cristalograficamente reversível entre as fases austenita e martensita [2, 3].

A Figura 2.6 ilustra as etapas do processo para o EMF. Partindo do estado austenítico (1), a liga, sob resfriamento, inicia sua conversão para o estado martensítico ao ser atingida a temperatura M_i (temperatura de início da transformação martensítica). Esta transformação é concluída quando a temperatura chega em M_f (temperatura de fim da transformação martensítica), onde a microestrutura será composta totalmente pela fase martensita (2). No estado martensítico, a liga, altamente maclada, sofre deformação plástica através da movimentação dos contornos de macla e, com isso, adquire uma nova forma, que não é recuperada após a remoção da tensão mecânica aplicada (3). Com posterior aquecimento, quando for atingido o valor de temperatura A_i (Temperatura de início da transformação reversa), tem-se início a reversão da martensita para a austenita, onde a interface entre estas duas fases vai se movimentar pelo caminho reverso que percorreu durante a transformação martensítica, resultando na recuperação da forma original. Este processo vai acontecendo gradualmente com o aumento da temperatura e se completa em A_f (Temperatura de fim da transformação reversa) (4) [5]. Vale

ressaltar que existe um valor limite de deformação que consegue ser recuperado, que varia de liga para liga. Este valor, dependente da composição, é de aproximadamente 8% para as ligas NiTi [3].

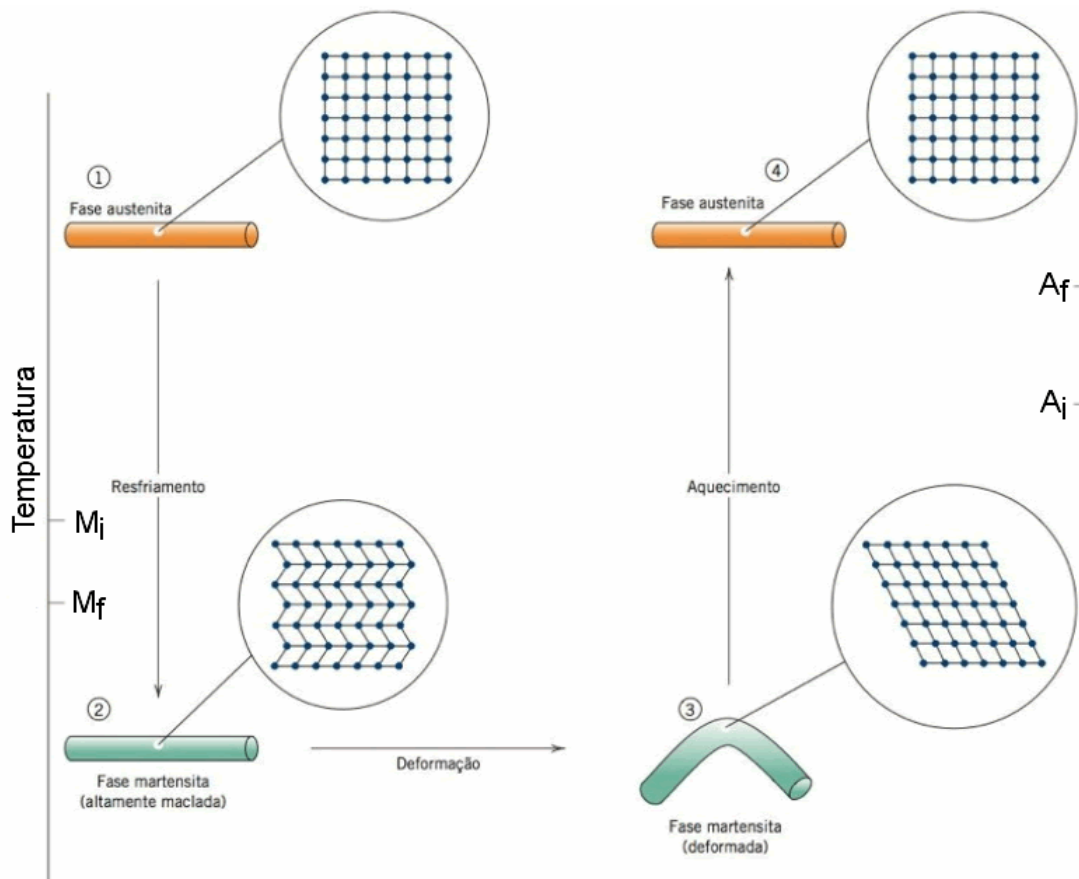


Figura 2.6 - Representação esquemática das etapas do EMF [5].

No caso das ligas NiTi, a austenita apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo B2, enquanto que a martensita apresenta estrutura monoclinica do tipo B19'. Esta martensita B19' é a mais comum, porém, em determinadas composições e/ou condições, pode haver um outro tipo de martensita, como por exemplo a fase B19 ortorrômbica [3].

Para aplicações práticas, o material com EMF pode passar por um processo denominado de memorização de forma. Inicialmente, o material com composição adequada é fundido e trabalhado a quente, sendo obtido em algum formato convencional, como por exemplo barra ou chapa. Em seguida, este material é moldado e inserido em um gabarito com o formato desejado que vai

ser memorizado. Na sequência, o material é mantido em uma temperatura acima de A_f por um determinado período de tempo. Após o tempo adequado, o material é, então, resfriado, geralmente em água, e ao passar por um processo de deformação e posterior aquecimento, será capaz de recuperar a sua forma memorizada [6].

Outro fenômeno interessante que acontece em ligas com essa característica de transformação martensítica reversível é a pseudoelasticidade (PE), também chamada de superelasticidade. A PE consiste na recuperação da forma do material após o mesmo sofrer deformações superiores à do limite elástico em temperaturas acima de M_i . Tal fenômeno ocorre, pois, durante a deformação, o material sofre transformação martensítica induzida por deformação. Com o descarregamento, a transformação é revertida e a forma é recuperada. A Figura 2.7 exibe um comportamento típico de tensão deformação para uma liga Cu-Zn que apresenta PE [4].

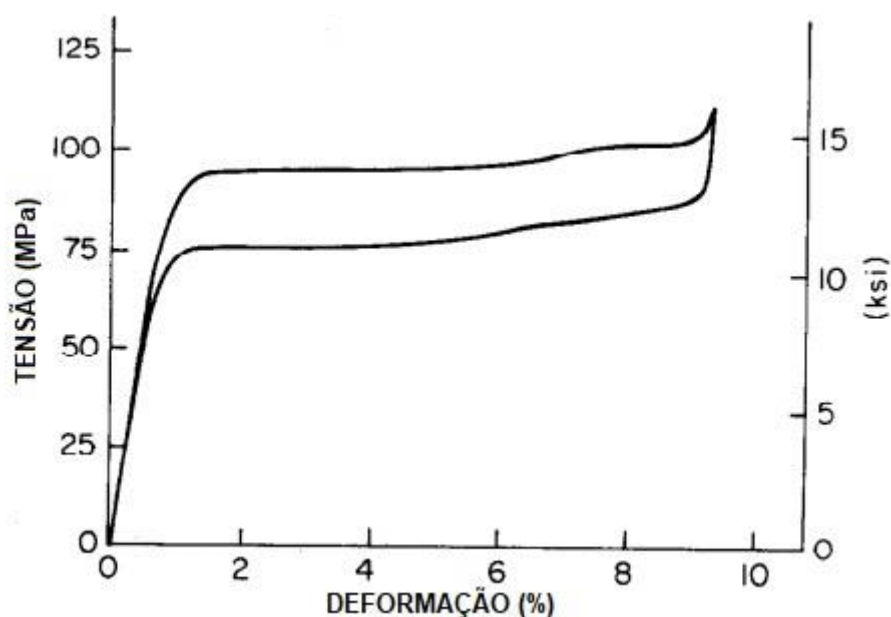


Figura 2.7 - Curva tensão x deformação para uma liga Cu-39,8%Zn que exibe o efeito de pseudoelasticidade [4].

Por conta destas propriedades únicas de EMF e PE, essa classe de materiais encontrou uma vasta gama de aplicações. Uma aplicação de grande interesse tecnológico é o acoplamento de tubos sem solda. Para isto, o

material com EMF é fabricado em forma de bucha com o diâmetro interno menor que o diâmetro externo dos tubos a serem acoplados. A bucha é, então, resfriada ao estado martensítico e tem seu diâmetro alargado por deformação, de forma que alcance um diâmetro maior que os tubos. Na sequência, os tubos são inseridos dentro da bucha, que, com o aquecimento controlado, vai recuperar sua forma (de menor diâmetro que os tubos) e selar a emenda. A Figura 2.8 traz uma representação esquemática do processo.

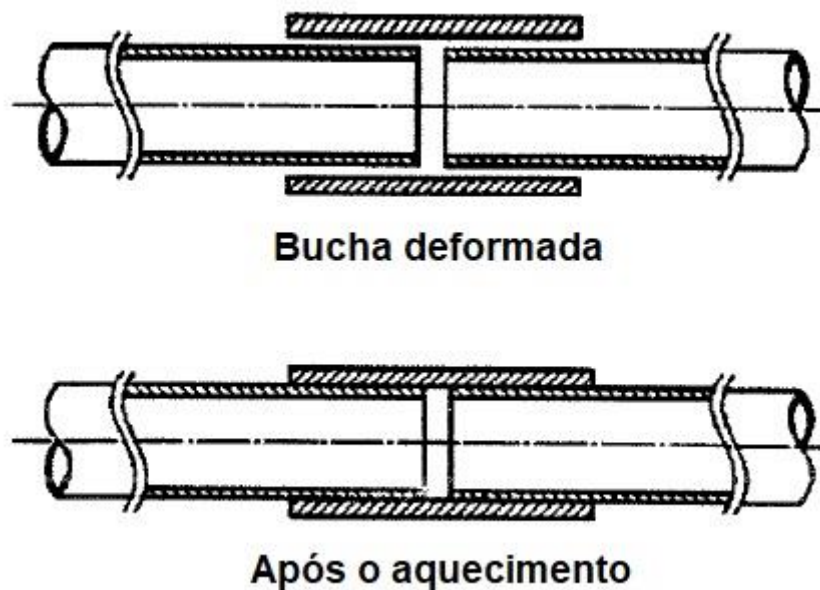


Figura 2.8 - Vista esquemática do acoplamento de tubos com o uso de bucha fabricada com uma LMF [6].

2.3 Ligas com memória de forma do sistema NiTi

As LMF do sistema NiTi foram as primeiras a chamar grande atenção por parte dos pesquisadores e continuam sendo as mais importantes comercialmente até a atualidade. Isto se dá por conta do seu conjunto único de propriedades, tais como boa resistência mecânica, alta ductilidade, resistência à corrosão, biocompatibilidade, boa capacidade de recuperação de forma, etc. [2].

Sabe-se que as propriedades especiais de recuperação de forma destas ligas são fortemente dependentes da transformação martensítica cristalograficamente reversível, a qual, por sua vez, está intimamente ligada à sua composição química e ao seu tratamento termomecânico. A fase NiTi, responsável por essas propriedades, está em um campo muito estreito no diagrama de fases Ni-Ti em temperaturas abaixo de 800 °C (Figura 2.9). Então, com pequenas variações na concentração dos elementos, serão obtidas partículas das fases Ti_2Ni (aumentando a at.% Ti) ou $TiNi_3$ (aumentando a at.% Ni), o que vai influenciar diretamente nas propriedades da liga. Por exemplo, com o aumento de 1% no teor atômico de níquel, a temperatura de transformação martensítica é diminuída em cerca de 100 °C [3, 31]. Assim, pode-se perceber que o EMF e a PE podem ser melhorados alterando-se a composição da liga.

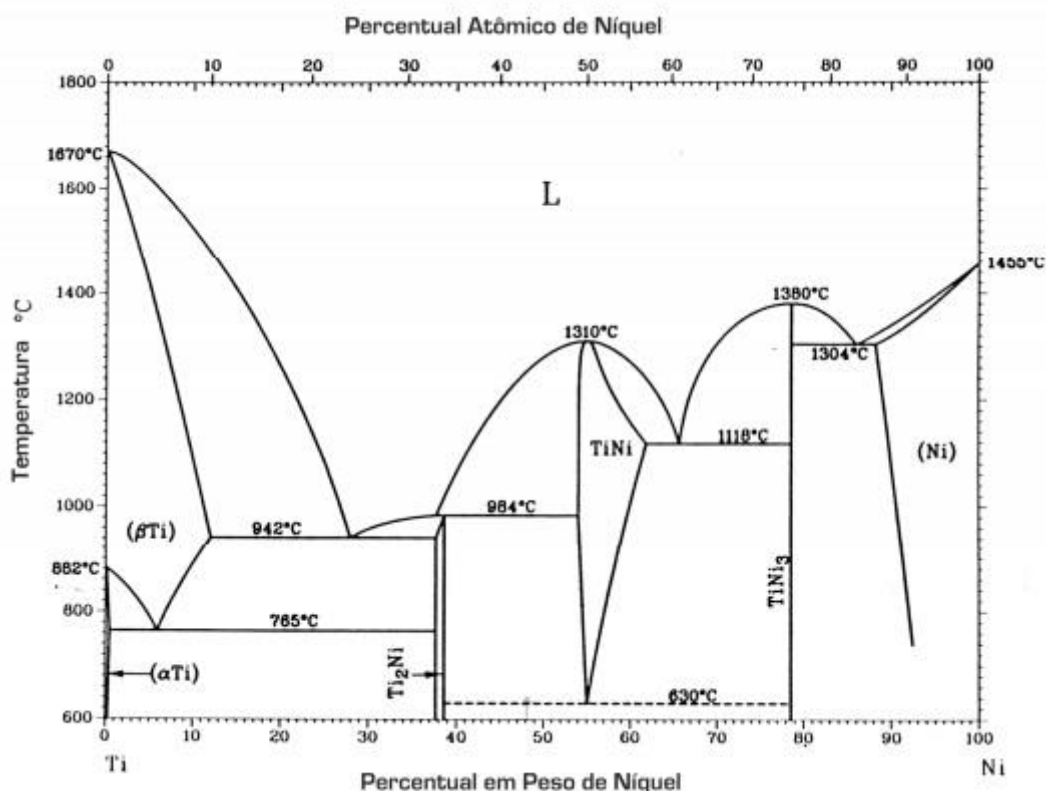


Figura 2.9 - Diagrama de fases binário Níquel-Titânio [32].

Por conta desta forte dependência da composição, todos os processos para obtenção das ligas NiTi com EMF devem ser rigidamente controlados. Este material deve ser fundido em vácuo ou em atmosfera inerte para evitar a oxidação, pois este fenômeno altera a composição química das regiões próximas da superfície, o que vai atrapalhar o EMF nestes pontos. Mas, além da fusão, as ligas passam por outros processos que necessitam de elevadas temperaturas, como a conformação a quente, que para este tipo de material só é viável em temperaturas acima de 800 °C. Portanto, torna-se válido entender os processos de oxidação que este material sofre [2, 6].

2.3.1 Oxidação das ligas NiTi

A Figura 2.10 ilustra esquematicamente o mecanismo de oxidação das ligas NiTi expostas a elevadas temperaturas, onde é possível ver os diferentes estágios do processo, com os respectivos perfis de concentração.

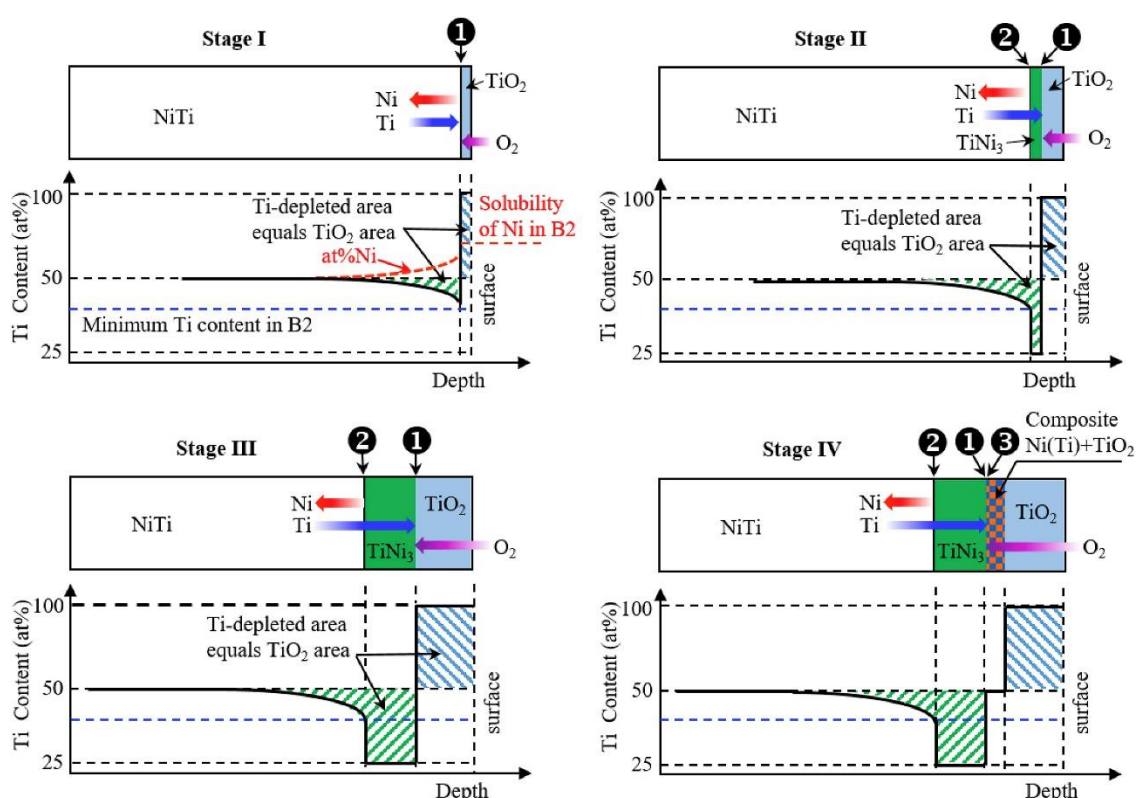


Figura 2.10 - Representação esquemática do mecanismo de oxidação das ligas NiTi [31].

O Ti tem uma maior afinidade química pelo oxigênio (O) do que o Ni, como pode ser observado no diagrama de Ellingham (Figura 2.2). Com isso, átomos de Ti de regiões próximas se difundem para a superfície para reagir com o O e formar uma camada de TiO_2 sobre a superfície metálica (Estágio I). Estas reações originam uma zona empobrecida em Ti abaixo da camada de óxido, e, conseqüentemente, uma região enriquecida em Ni. Ao se atingir a proporção atômica de 3:1 entre Ni e Ti, uma camada de TiNi_3 é formada abaixo da camada externa de TiO_2 (Estágios II e III). A difusão de Ti do metal base para alimentar a reação de formação de TiO_2 é dificultada através desta camada de TiNi_3 , de tal modo que torna-se mais favorável esta camada se decompor, onde o Ti reagirá com o O e restarão partículas de Ni CFC com Ti em solução sólida, que são chamadas de Ni(Ti) . Este conjunto de reações origina uma camada composta de TiO_2 e Ni(Ti) localizada entre as camadas de TiO_2 mais externa e de TiNi_3 mais interna (Estágio IV). Esta decomposição da camada de TiNi_3 acontece na interface camada composta/ TiNi_3 e diminui a sua

espessura, facilitando a difusão de Ti do metal base para a camada composta. Com isso, a região abaixo da camada $TiNi_3$ vai atingir a composição estequiométrica 3:1, proporcionando o crescimento desta camada na interface $TiNi_3$ /metal base. Estes processos de decomposição e crescimento da camada de $TiNi_3$ acontecem na mesma taxa, o que faz com que tal camada apresente uma espessura aproximadamente constante, e muito pequena, durante o processo de oxidação. Desta forma, a continuidade da reação de oxidação é dada pelo crescimento da camada composta $Ni(Ti) + TiO_2$ [31, 33–35]. A Figura 2.11 mostra uma imagem de MEV da seção transversal de uma amostra da liga $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ exposta ao ar a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

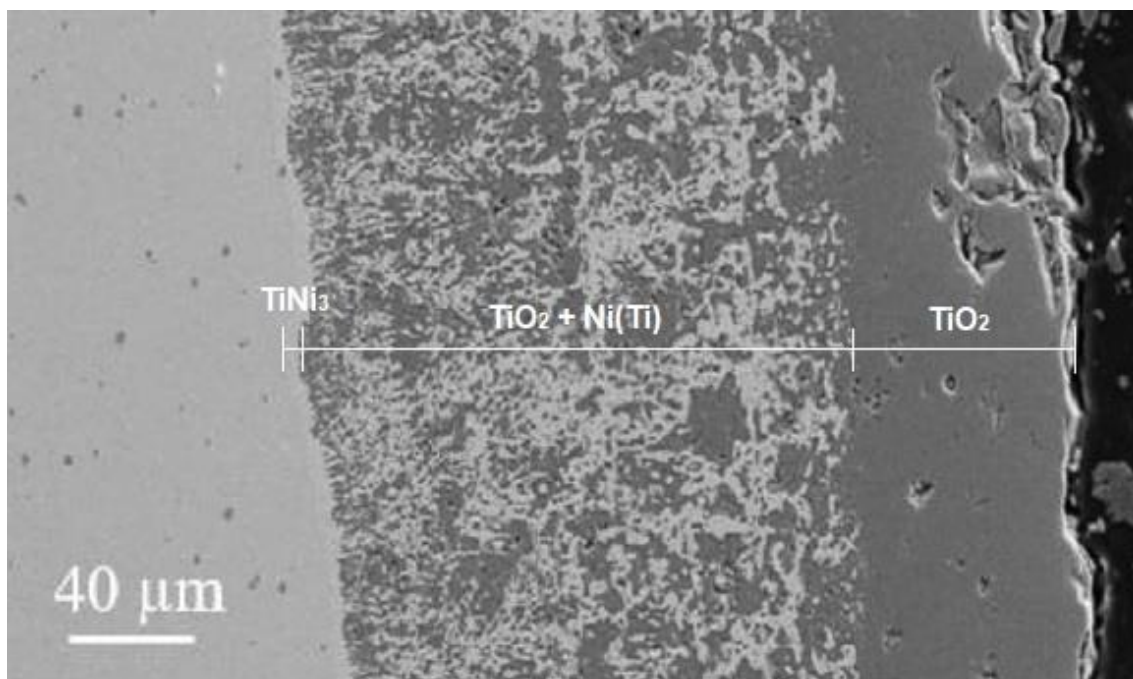


Figura 2.11 - Imagem de MEV da seção transversal de um fio da liga $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$, exposto ao ar a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h, mostrando a região em multicamadas, produto da oxidação [31].

Além dessa região em multicamadas decorrente da oxidação, que é prejudicial para o EMF por conta da variação da composição química, pesquisas recentes demonstram a existência de óxidos frágeis do tipo $Ni_2Ti_4O_x$ no interior do metal, o que indica que ânions O^{2-} estão conseguindo se difundir além da região das reações de oxidação. Isto se torna um problema porque há

relatos na literatura da fratura de lingotes devido à presença deste tipo de óxido na microestrutura das ligas [7, 36]. Outro problema causado pelo mesmo tipo de óxido é a degradação das propriedades de fadiga, pois eles atuam como sítios preferenciais para nucleação de trincas [7, 9–12, 36].

Já foi mencionado anteriormente que uma das propriedades atrativas das LMF do sistema NiTi é a biocompatibilidade, porém, não é a fase metálica NiTi que confere esta característica. Na realidade, é a camada de TiO_2 formada durante a oxidação que é biocompatível, desta forma, para seu uso como biomaterial, as ligas NiTi precisam ser previamente oxidadas. Entretanto, este processo de oxidação precisa ser rigidamente controlado para evitar a liberação de Ni para a superfície, já que este elemento apresenta alta toxicidade e gera reações alérgicas em contato com o corpo humano [37–40].

Estes fatores encarecem a fabricação, e a obtenção de componentes dessas ligas com baixo custo de produção ainda é um grande desafio para a indústria. Desta forma, estudos para melhor compreender e aumentar a resistência à oxidação das ligas NiTi merecem uma atenção especial.

2.3.2 Influência da adição de elementos ternários na oxidação das ligas NiTi

Vários estudos têm sido realizados para avaliar a influência de elementos ternários nas propriedades de oxidação em temperaturas elevadas das ligas NiTi com EMF. Lin e Wu (2009) [41] estudaram o comportamento de oxidação para uma liga com adição de cobre (Cu) $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ em temperaturas entre 700 °C e 1.000 °C por períodos de tempo de até 6 h. Este trabalho não estabeleceu uma comparação com o comportamento da liga binária, mas as curvas de ganho de massa *versus* tempo de exposição para diferentes temperaturas podem ser comparadas com as curvas obtidas por Chu *et al.* (1996) [33], que realizaram o experimento para a liga binária com as mesmas temperaturas durante o mesmo intervalo de tempo. Comparando os resultados dos dois trabalhos, a adição deste teor de Cu fez com que a taxa de

oxidação crescesse. Por exemplo, após 6 h de oxidação em 925 °C, o ganho de massa para a liga $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ foi de aproximadamente 7 mg/cm², enquanto que para a liga binária o ganho de massa ficou em torno dos 5 mg/cm².

Na camada produto da oxidação para esta liga, os autores observaram que a camada mais externa era composta por Cu_2O , pois o Cu é mais facilmente oxidado que o Ti. Este é um exemplo claro sobre a limitação dos diagramas de Ellingham (Figura 2.2). Foi visto que o TiO_2 possui uma estabilidade termodinâmica consideravelmente maior que o Cu_2O , porém, por fatores cinéticos, o Cu é oxidado mais facilmente nesta liga. Isto está atrelado às maiores taxas de difusão para este elemento nestas condições [41].

Smialek *et al.* (2012) [42] compararam o comportamento de oxidação entre uma liga $Ni_{51}Ti_{49}$ e uma $Ni_{20}Pt_{30}Ti_{50}$ e obtiveram uma taxa de oxidação 4 vezes menor para a segunda liga. Os autores observaram grandes semelhanças na estrutura em multicamadas dos óxidos e atribuíram esse aumento na resistência à oxidação a uma camada rica em Pt metálica, que se formou na região empobrecida em Ti abaixo da interface metal/óxido, que aparenta ser uma barreira efetiva contra a difusão das espécies envolvidas no processo de oxidação.

Kim *et al.* (2014) [43] realizaram um estudo comparativo entre as ligas $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ e $Ti_{39}Ni_{49}Hf_{12}$. Como resultado, eles obtiveram que a adição de Hf melhorou a resistência à oxidação da liga NiTi. O valor de k_p (mg²cm⁻⁴h⁻¹) com a adição de Hf foi de 0,56 para 0,05 a 800 °C, de 7,73 para 0,58 a 900 °C e de 18,77 para 5,62 a 1000 °C. Essa resistência se deu por conta que a camada que mais cresceu durante as reações de oxidação foi uma camada de óxido rica em Hf, localizada abaixo da camada mais externa de TiO_2 . Esta camada se mostrou como uma barreira bastante eficiente para a difusão de íons, resultando nesta melhoria notável.

Como demonstrado, a adição de Cu não melhorou a resistência à oxidação das ligas NiTi, enquanto que o elevado preço do Hf e da Pt torna estes elementos maus candidatos para melhorar a viabilidade econômica da sua produção. Então, pesquisas por novos elementos ternários para tal

aplicação são necessárias. A adição de Nb tem alcançado resultados promissores neste aspecto. Portanto, a seção seguinte trata sobre estas ligas.

2.3.3 Ligas NiTi com adição de Nb

As ligas NiTiNb foram desenvolvidas para contornar um problema conhecido das ligas binárias: sua baixa faixa de histerese térmica, ou seja, o intervalo de temperatura entre M_i e A_i . Isto faz com que A_i esteja em valores abaixo da temperatura ambiente. Sabe-se que a adição de 9 at.% Nb como elemento ternário aumenta a histerese térmica, o que é favorável para várias aplicações do EMF. Isto faz com que a temperatura A_i se desloque para valores de temperatura acima da temperatura ambiente. Com isso, o material só precisa ser resfriado até o estado martensítico (geralmente abaixo da temperatura ambiente) durante a deformação, mantendo o estado deformado quando submetido à temperatura ambiente, e só recuperando a forma no momento desejado com o aquecimento programado. Caso A_i esteja abaixo da temperatura ambiente, o material necessita ser armazenado em temperaturas sub ambientes para não recuperar sua forma equivocadamente, o que acarreta um aumento nos custos de aplicação deste material [2, 15, 44].

Durante a sua aplicação como material estrutural, estas ligas devem estar no estado austenítico, pois esta fase possui propriedades mecânicas bem mais satisfatórias que a martensítica. O alargamento na histerese térmica, então, contribui também para garantir a permanência da liga no estado austenítico, pois diminui a temperatura M_i para valores bem abaixo da temperatura ambiente, garantindo o bom desempenho mecânico da estrutura durante a sua utilização [45].

Para entender a origem deste aumento na histerese térmica, é necessário compreender a microestrutura destas ligas. A Figura 2.12 traz o diagrama de fases pseudo-binário NiTi-Nb, proposto por Piao *et al.* (1992) [46]. Analisando o diagrama, espera-se para a liga fundida com composição de 9 at.% Nb uma microestrutura composta por uma matriz da fase NiTi com regiões

eutéticas compostas pelas fases NiTi e β -Nb. Segundo He *et al.* (2004) [47], após sofrer trabalho a quente, a microestrutura desta liga é caracterizada pela dispersão de finas partículas de β -Nb em uma matriz de NiTi.

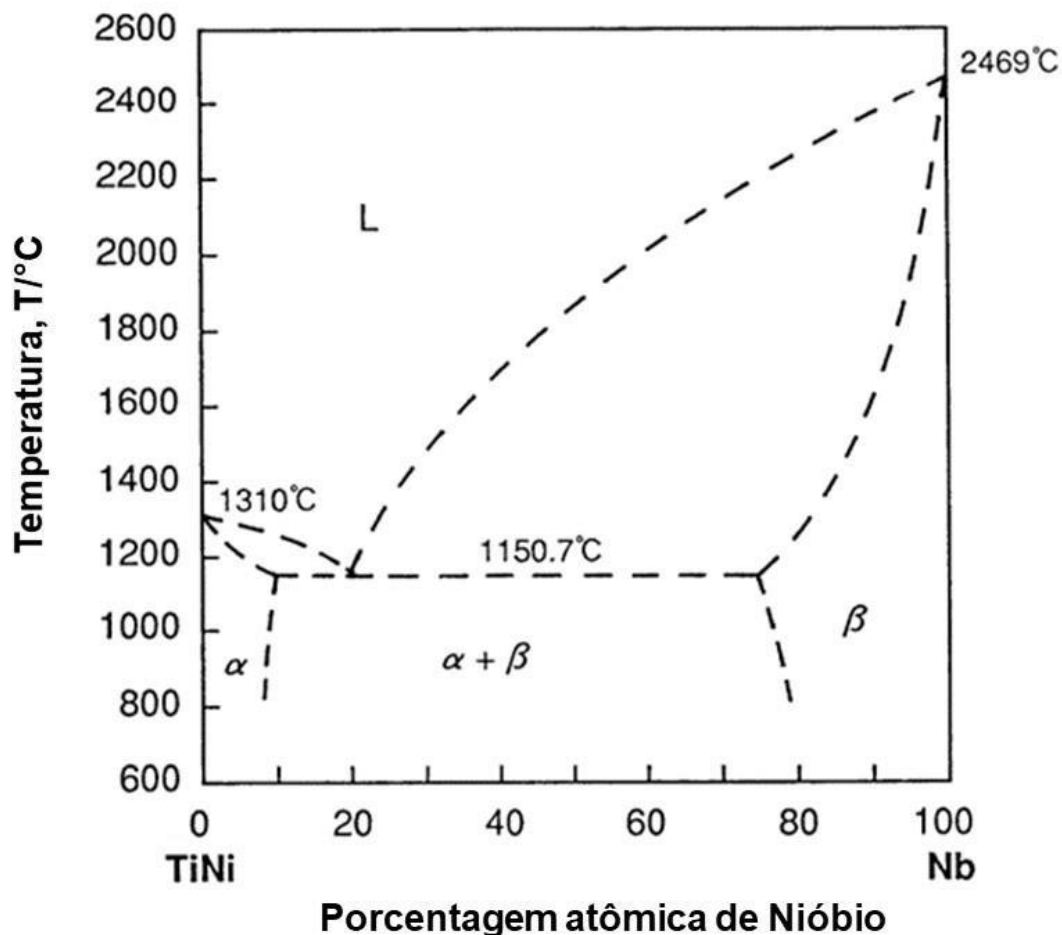


Figura 2.12 - Diagrama de fases pseudo-binário NiTi-Nb [46].

A tensão de escoamento da fase β -Nb é similar à da fase NiTi martensítica. Isto faz com que as partículas de β -Nb sofram deformação plástica considerável durante a deformação da liga no estado martensítico. De acordo com Otsuka e Wayman (1998) [2], esta partição da deformação plástica em uma parte reversível (matriz NiTi) e uma parte irreversível (partículas de β -Nb) é apontada como o motivo para o alargamento na histerese térmica.

Porém, há outros estudos que mostram que diferentes composições de ligas, com diferenças consideráveis na fração de partículas β -Nb, apresentam

intervalos de temperatura semelhantes, mostrando que a presença das partículas de β -Nb não é o principal fator responsável para o alargamento na histerese térmica [48]. Shi *et al.* (2014) [44] apontam que os átomos de Nb em solução sólida são os responsáveis por essa alteração. Sua hipótese é que os átomos de Nb dissolvidos na matriz substituem preferencialmente os átomos de Ti, ocasionando um aumento na razão Ni/Ti, o que leva à variação nas temperaturas de transformação, como já explicado.

Além desta já consagrada melhoria na histerese térmica, a adição de Nb tem mostrado resultados positivos na melhoria da resistência à oxidação das ligas NiTi. Zhao *et al.* (2007) [14] realizaram testes de oxidação em temperaturas de 600 °C e 800 °C, com ligas variando o teor atômico de Nb entre 0 e 7%. Eles mostraram que o ganho de massa foi sendo reduzido gradualmente com o aumento do teor de Nb. Por exemplo, para a temperatura de 800 °C, o ganho de massa após 100h foi de aproximadamente 7 mg/cm² para a liga binária, valor que caiu para algo em torno de 2,4 mg/cm² para a liga com 7 at.% Nb. A Figura 2.13 traz as curvas de ganho de massa a 800 °C para todas as composições estudadas.

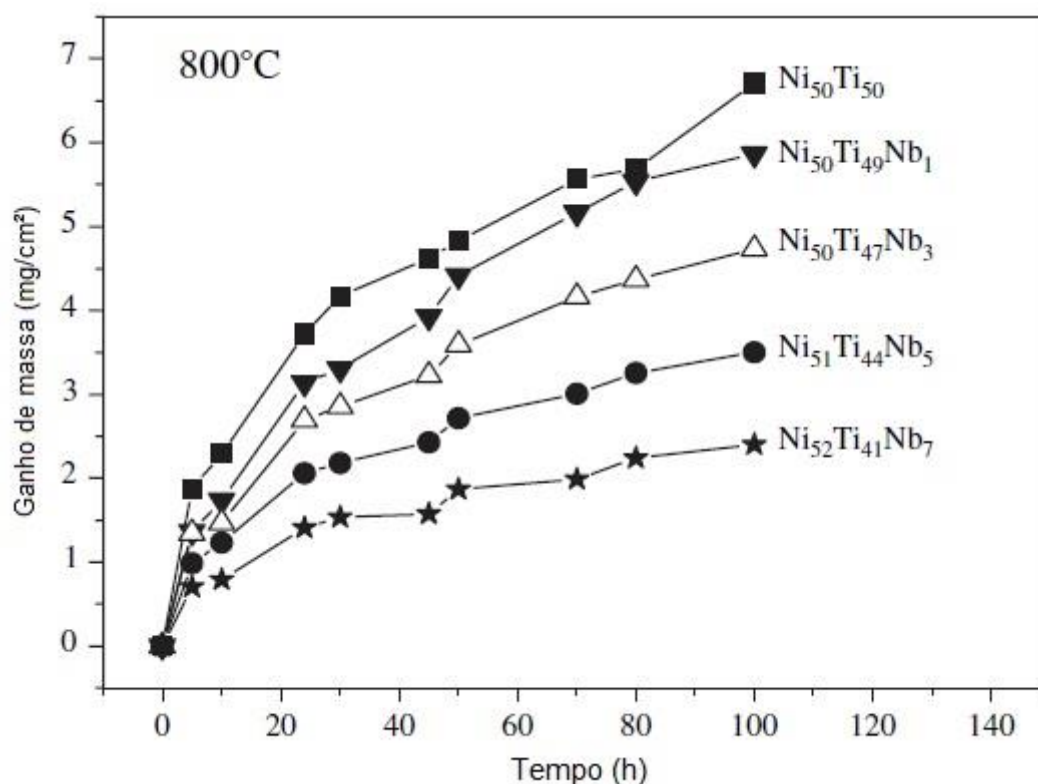


Figura 2.13 - Curvas de oxidação para as ligas NiTi e NiTiNb a 800 °C [14].

A adição de Nb fez com que uma camada de óxido não estequiométrica rica em Nb surgisse abaixo da camada mais externa de TiO₂ durante o processo de oxidação. Segundo os autores, esta camada agiu como uma barreira física impedindo a interdifusão do oxigênio e dos cátions metálicos, resultando em um aprimoramento considerável na resistência à oxidação em temperaturas elevadas. Conforme o teor de Nb foi sendo aumentado, esta camada de óxido rica em Nb foi se tornando mais espessa, o que explica o aumento da resistência à oxidação com o aumento da quantidade de Nb [14].

Contudo, há uma escassez na literatura de estudos sobre o comportamento de oxidação em temperaturas elevadas de ligas NiTiNb com teores atômicos de Nb superiores a 7%. Diante disto, o presente trabalho tem como objetivo estudar este comportamento para ligas com teores entre 9 at.% e 12 at.% de Nb.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo trata dos materiais que foram utilizados e procedimentos empregados para alcançar os objetivos do trabalho. O fluxograma da Figura 3.1 traz um resumo das principais etapas desenvolvidas na pesquisa.

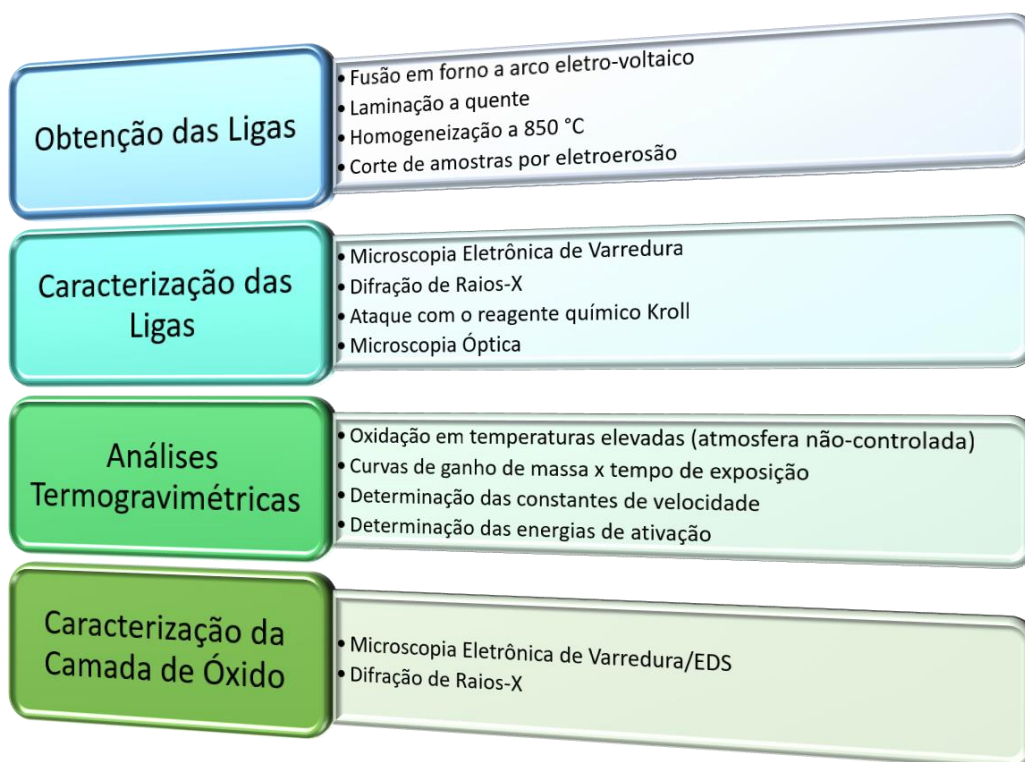


Figura 3.1 - Fluxograma com as principais etapas desenvolvidas na pesquisa.

3.1 Obtenção das ligas

As ligas para este estudo foram fundidas a partir de matérias-primas de elevada pureza. O Ni (99,99%) e o Ti (99,95%) foram obtidos a partir de metais puros e o Nb através de uma liga NiNb (99%). Para verificar a influência do Nb no comportamento de oxidação, 3 ligas ternárias com razão Ni/Ti = 1 e diferentes concentrações de Nb foram elaboradas, além de uma liga binária NiTi para comparação. As composições nominais das ligas estão

demonstradas na Tabela 3.1. As ligas foram chamadas de Nb0 (0 at.% Nb), Nb9 (9 at.% Nb), Nb10 (10,5 at.% Nb) e Nb12 (12 at.% Nb), em função do teor de nióbio.

Tabela 3.1 - Composição química nominal das ligas (% atômica e % em peso)

Liga	at.% Ni	at.% Ti	at.% Nb	p.% Ni	p.% Ti	p.% Nb
Nb0	50,00	50,00	0,00	55,08	44,92	0,00
Nb9	45,50	45,50	9,00	46,98	38,31	14,71
Nb10	44,75	44,75	10,50	45,73	37,29	16,98
Nb12	44,00	44,00	12,00	44,50	36,29	19,21

Duas amostras com 25 g de cada composição foram fundidas em forno a arco eletro-voltaico, de marca Edmund Bühler GmbH, modelo Arc Melter LSG 400, utilizando atmosfera de argônio, eletrodo de tungstênio e uma base de cobre refrigerada a água, no Laboratório de Metais Amorfos e Nanocristalinos (LabNano/UFSCar). Para evitar a segregação de elementos, as ligas foram refundidas 4 vezes em cada face. Após a fusão, as ligas foram pesadas e a massa ficou praticamente coincidente com o somatório das matérias-primas (diferença inferior a 0,04%), indicando que não houve perda significativa de material, tornando possível supor que a composição alvo foi atingida. Depois, as ligas foram solubilizadas a 850 °C por 2 h em atmosfera não controlada, com posterior resfriamento em água. A Figura 3.2 mostra o aspecto das amostras após as fusões.



Figura 3.2 - Aspecto das ligas após fusão em forno a arco eletro-voltaico.

Na sequência, as ligas, com espessura inicial variando entre 9 e 10 mm, foram laminadas a 850 °C até a espessura final de aproximadamente 2 mm, com redução de espessura de cerca de 10% a cada passe de laminação. Este procedimento foi realizado em um laminador FENN NEWINGTON CONN, no Laboratório de Tratamentos Termomecânicos da UFSCar. Em seguida, as ligas foram novamente solubilizadas a 850 °C por 2 h, com posterior resfriamento em água. Na Figura 3.3, pode-se observar o aspecto das ligas após laminação e solubilização. É possível ver que, em algumas ligas, houve a presença de pequenas trincas próximo das bordas.



Figura 3.3 - Aspecto das ligas após laminação a quente e solubilização.

3.2 Testes de oxidação

O comportamento de oxidação em temperaturas elevadas das ligas foi estudado através de ensaios de oxidação isotérmica, que são análises termogravimétricas. Para os testes, foram obtidas, a partir das ligas laminadas, 30 amostras de 10 mm x 5 mm x 2 mm de cada composição, utilizando o corte por eletroerosão. As temperaturas escolhidas para os testes de oxidação foram 800 °C, 900 °C e 1.000 °C. Em cada temperatura, os períodos de exposição foram de 4, 8, 24, 48 e 100 h. As análises foram realizadas em duplicata.

Para garantir que não houvesse uma camada de óxido pré-existente decorrente da laminação a quente e solubilização, previamente à análise, as superfícies das amostras foram lixadas com lixas d'água até a granulometria 1200. Para eliminar resíduos orgânicos das superfícies, as amostras foram limpas em acetona.

Na sequência, cada amostra teve sua área superficial medida e foi disposta em um conjunto contendo um cadinho e um suporte, ambos de alumina. A função do cadinho é garantir que todo o produto da oxidação seja pesado, já que pode haver destacamento da camada de óxido, e a função do suporte é manter as amostras em pé para maximizar a área superficial exposta ao ambiente. Este destacamento mencionado é chamado de *spalling* ou *spallation* pela literatura técnica especializada internacional [17, 18, 20, 23], ao longo deste trabalho, foi utilizado o termo destacamento, como tradução livre. Cada conjunto foi pesado em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Após isso, os conjuntos foram colocados sobre um refratário (Figura 3.4) e levados ao forno mufla, de marca EDG equipamentos, modelo EDGCON 3P. As amostras ficaram expostas ao ar ambiente, ou seja, em atmosfera não controlada. Este procedimento foi realizado nas três temperaturas indicadas.



Figura 3.4 - Conjuntos cadinho/suporte/amostra dispostos sobre o refratário.

Após os períodos de exposição determinados, os conjuntos foram retirados do forno e resfriados ao ar. Ao atingir a temperatura ambiente, houve uma nova pesagem, na mesma balança, para verificar o ganho de massa de cada amostra.

3.3 Caracterização microestrutural

A microestrutura das ligas obtidas foi caracterizada através de Microscopia óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura, com análise de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (MEV/EDS) e Difração de Raios-X (DRX). Já as camadas de óxido, formadas sobre a superfície das amostras após os testes de oxidação por 100 h, foram caracterizadas através de DRX e MEV/EDS.

3.3.1 Microscopia óptica

Amostras de cada composição das ligas obtidas foram embutidas em baquelite, deixando à mostra a seção transversal em relação ao sentido de laminação. Estas amostras foram lixadas em lixas d'água até a granulometria 1200 e polidas com uma suspensão de partículas de alumina de 1 μm . Na sequência, estas amostras foram atacadas com o reagente Kroll [10 mL de ácido fluorídrico (HF), 30 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 50 mL de água destilada (H_2O)] durante 25 segundos. Após preparadas, as amostras foram analisadas em microscópio óptico, de marca Olympus, modelo BX41M-LED, com uma câmera acoplada de marca Lumenera Corporation e modelo Infinity 1. Foram capturadas imagens com ampliações de 200 X e 500 X da região central das amostras, ou seja, longe das bordas de laminação.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para analisar tanto a microestrutura das ligas obtidas quanto a camada de óxido formada após 100 h de oxidação em cada temperatura, amostras foram embutidas a frio em resina poliéster, com a seção transversal (em relação ao sentido de laminação) à mostra. A preparação metalográfica seguiu as mesmas condições de lixamento e polimento descritas para a microscopia óptica. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura Phillips XL-30 FEG, equipado com sistema de EDS de marca Bruker.

Na análise da microestrutura das ligas, foram capturadas imagens também na região central das amostras. Para as amostras oxidadas por 100 h, a imagem foi capturada próximo à interface metal/óxido, de modo a enquadrar toda a camada de óxido e o início do *bulk* metálico não oxidado. Para entender a distribuição dos elementos ao longo da camada de óxido, nesta mesma região, foram realizados mapeamentos de composição química por EDS de Ni, Ti e O, além de Nb para as ligas Nb9, Nb10 e Nb12.

3.3.3 Difração de Raios-X

Para identificar as fases presentes na microestrutura das ligas obtidas e na camada de óxido formada após oxidação por 100 h, foi empregada a técnica de DRX. Foi utilizado um difratômetro de raios-X de marca Bruker, modelo D8 Advance ECO. A operação aconteceu com as seguintes condições:

Radiação: $K\alpha$ -Cu (0,154 nm);

Potência: 1 kW (40 kV x 25 mA);

Faixa de varredura em 2θ ($^\circ$): 20 a 75 $^\circ$;

Passo de varredura: 0,02 $^\circ$;

Velocidade de varredura: 4 $^\circ$ /min.

Para a microestrutura das ligas, uma seção transversal à direção de laminação foi lixada e polida, nas mesmas condições relatadas anteriormente, para ser analisada. No caso da identificação de fases na camada de óxido formada, aconteceram duas situações: (1) A camada de óxido ficou totalmente aderida na superfície metálica, ou aconteceu destacamento desprezível. Neste caso, a análise aconteceu na superfície da amostra oxidada. Isto aconteceu para todas as ligas oxidadas a 800 $^\circ$ C e a 900 $^\circ$ C, com exceção da liga Nb0 oxidada a 900 $^\circ$ C; (2) Houve destacamento significativo da camada de óxido. Nesta situação, o óxido destacado foi coletado e triturado na forma de pó para ser analisado. Foi o caso da liga Nb0 oxidada a 900 $^\circ$ C e de todas as ligas oxidadas a 1.000 $^\circ$ C. Porém, para a liga Nb0 oxidada a 1.000 $^\circ$ C, foi despreendida uma camada muito espessa e rígida, a qual foi analisada. A identificação dos picos de difração foi realizada através da comparação com bancos de dados e com resultados existentes na literatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos, juntamente com as respectivas discussões. Inicialmente, é apresentada a microestrutura das ligas obtidas e, na sequência, os resultados da oxidação em temperaturas elevadas, tanto as análises termogravimétricas quanto a caracterização microestrutural da camada de óxido formada.

4.1 Caracterização microestrutural das ligas

As Figuras 4.1 e 4.2 exibem micrografias ópticas típicas das ligas obtidas, com barras de escala de 100 μm e 40 μm , respectivamente.

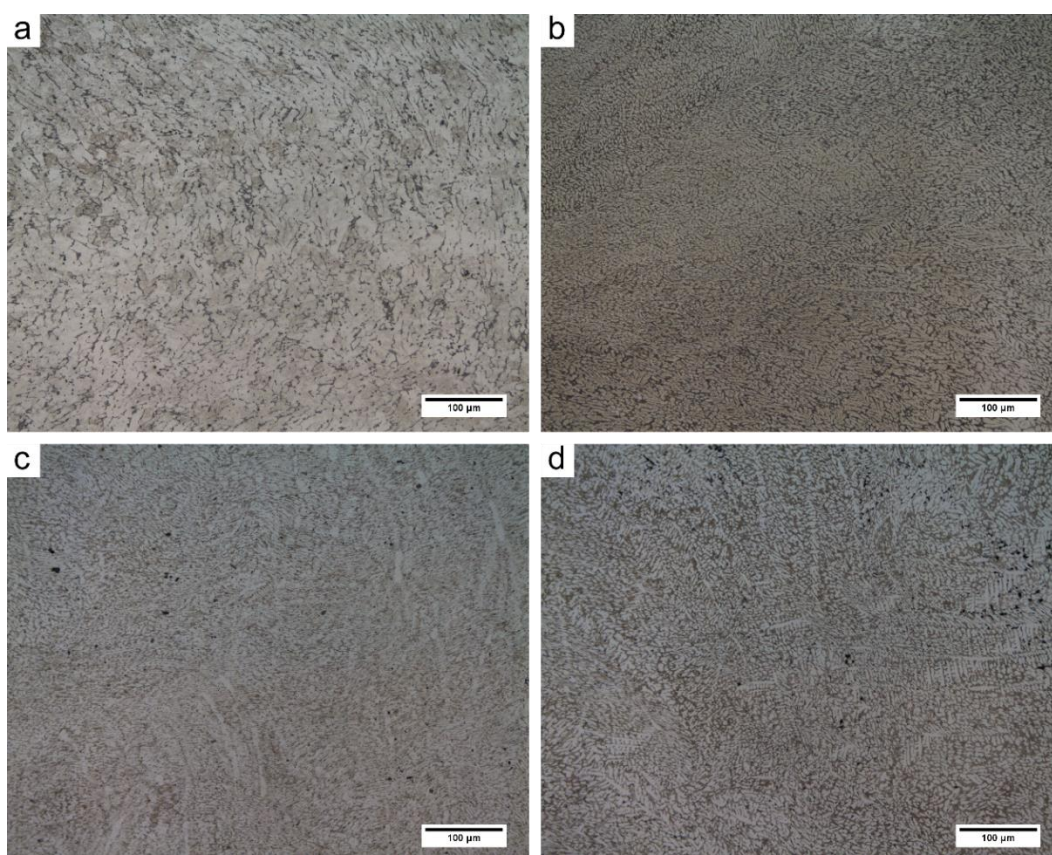


Figura 4.1 - Micrografias ópticas com barra de escala de 100 μm da seção transversal das ligas laminadas e solubilizadas. (a) Nb0, (b) Nb9, (c) Nb10 e (d) Nb12. Ataque com reagente Kroll.

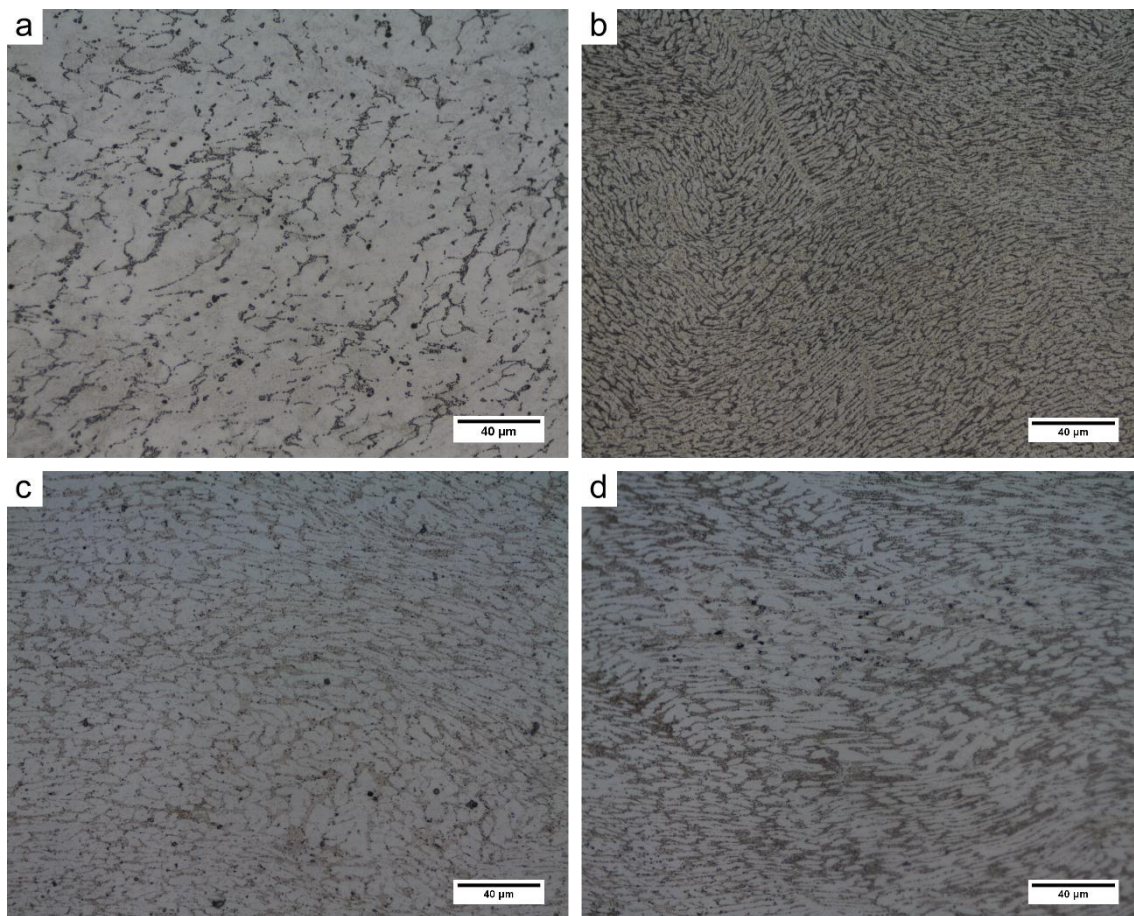


Figura 4.2 - Micrografias ópticas com barra de escala de 40 µm da seção transversal das ligas laminadas e solubilizadas. (a) Nb0, (b) Nb9, (c) Nb10 e (d) Nb12. Ataque com reagente Kroll.

Através das imagens, pode ser percebida uma diferença significativa entre as microestruturas da liga binária e das ligas ternárias. Para a liga binária, a microestrutura se apresenta bastante homogênea na forma de grãos dendríticos uniformemente distribuídos, com a presença de algumas pequenas partículas, que apenas podem ser vistas claramente com a maior ampliação [Figura 4.2 (a)]. As ligas ternárias apresentam uma microestrutura heterogênea com grãos visualmente mais refinados quando comparadas à liga binária. Além disso, para as microestruturas estas ligas, que também são formadas por grãos dendríticos, é observada a formação de troncos dendríticos mais alongados em determinadas regiões, e estes troncos se tornam maiores e mais frequentes com o aumento do teor de Nb, como visto com a ampliação menor [Figura 4.1

(b)-(d)], indicando que a presença deste elemento está sendo o fator responsável por promover este tipo de crescimento. Com exceção destas regiões dendríticas maiores e mais frequentes, as 3 ligas ternárias apresentam aspecto bastante semelhante.

A Figura 4.3 traz micrografias de MEV no modo de elétrons retroespalhados (BSE) das 4 ligas, com barra de escala de 50 μm .

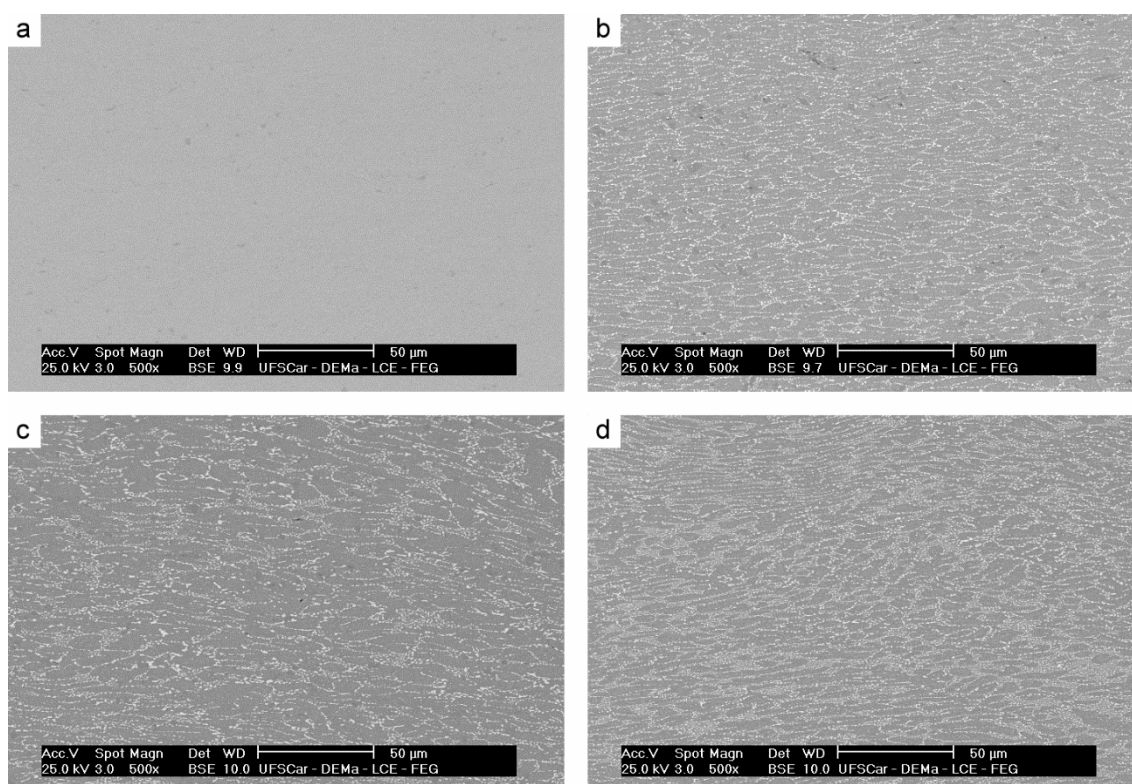


Figura 4.3 - Micrografias de MEV-BSE com barra de escala de 50 μm da seção transversal, no estado polido, das ligas (a) Nb0, (b) Nb9, (c) Nb10 e (d) Nb12.

O modo BSE do MEV contrasta, principalmente, a composição química. Para a liga Nb0 [Figura 4.3 (a)], mais uma vez, pode ser observada uma microestrutura bastante homogênea, com a presença de algumas pequenas partículas. Estas partículas podem ser óxidos do tipo $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}_x$ formados devido à introdução de oxigênio durante o processamento, ou podem ser partículas metálicas de outra fase mais rica em Ti, como por exemplo Ti_2Ni , dado que o Ti apresenta uma coloração mais escura que o Ni em micrografias de MEV-BSE. Entretanto, os padrões de DRX, que serão mostrados mais adiante, não

identificaram picos característicos de nenhuma das duas hipóteses, o que pode ter acontecido pela baixa fração volumétrica destas partículas.

Para as ligas ternárias [Figura 4.3 (b)-(d)], percebe-se que os teores de Nb adicionados não possuem solubilidade total na matriz NiTi e é vista claramente uma microestrutura característica de ligas hipoeutéticas, consistindo da matriz NiTi (mais escura) com diversas regiões eutéticas, ou seja, lamelas alternadas das fases NiTi e β -Nb (mais clara). Esta observação está de acordo com o esperado pelo diagrama de fases pseudo-binário (Figura 2.12) proposto por Piao *et al.* (1992) [46], já que a composição eutética proposta fica em torno dos 20 at.% Nb, e todas as ligas estudadas apresentam teor inferior de Nb. A Figura 4.4, a seguir, apresenta micrografias de MEV-BSE das ligas NiTiNb com barra de escala de 10 μ m.

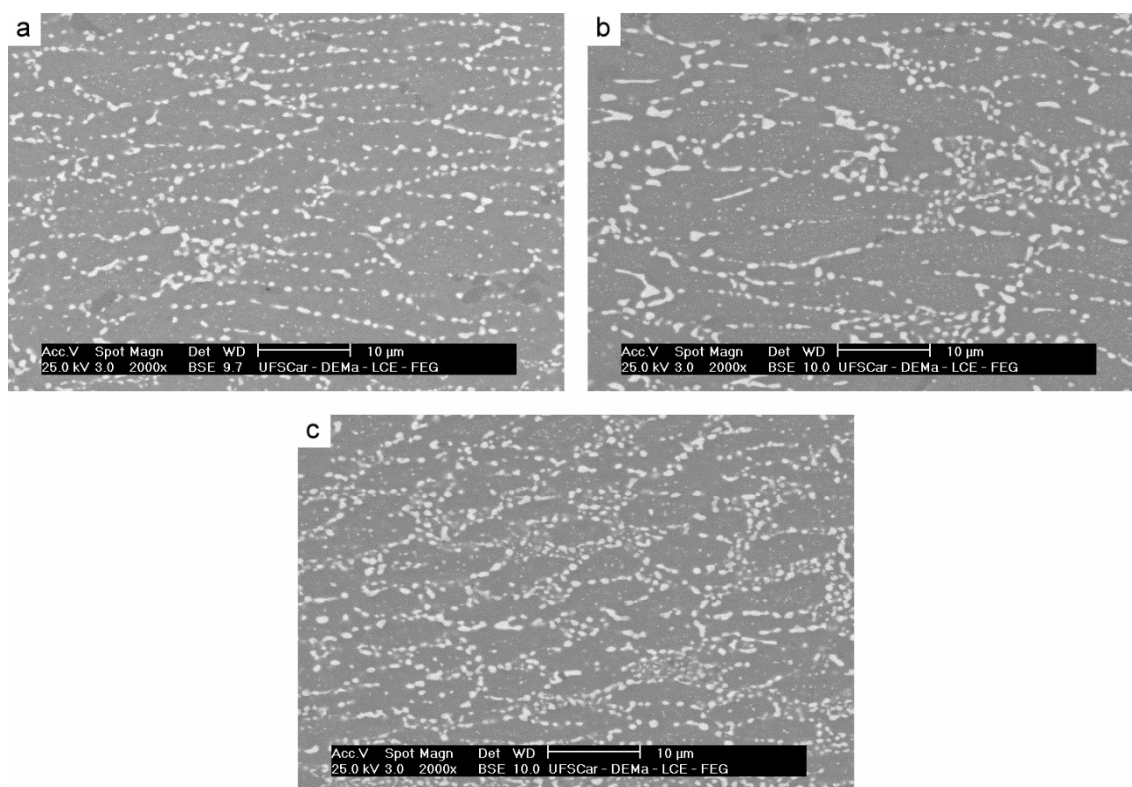


Figura 4.4 - Micrografias de MEV-BSE com barra de escala de μ m da seção transversal, no estado polido, das ligas (a) Nb9, (b) Nb10 e (c) Nb12.

A partir da Figura 4.4, pode-se perceber que a fração volumétrica das regiões eutéticas aumenta consideravelmente com o aumento do teor de Nb.

Para a liga Nb9 [Figura 4.4 (a)], são vistas apenas finas regiões lamelares, o que pode ser explicado pelo fato de o teor de Nb desta liga (9 at.% Nb) estar bem próximo do limite de solubilidade deste elemento na matriz NiTi proposto pelo diagrama pseudo-binário mencionado. Na liga Nb10 [Figura 4.4 (b)], estas regiões eutéticas já se encontram bem mais largas e na liga Nb12 [Figura 4.4 (c)], a fração volumétrica da matriz NiTi e das regiões eutéticas é praticamente igual. Com o uso do *software* ImageJ e utilizando 3 campos para cada composição, foi calculada a fração volumétrica média da fase β -Nb em cada uma das 3 ligas ternárias, obtendo-se $17,16 \pm 1,55\%$ para a liga Nb9, $18,99 \pm 2,23\%$ para a liga Nb10 e $26,81 \pm 2,26\%$ para a liga Nb12. Como esperado, a fração volumétrica desta fase aumentou com o aumento do teor de Nb.

Na Figura 4.5, uma micrografia de MEV-BSE com barra de escala de 5 μm é mostrada, identificando os diferentes elementos microestruturais presentes na liga Nb12, os quais são semelhantes aos das ligas Nb9 e Nb10. Também é fornecida a composição química, obtida por EDS, de cada região destacada, confirmando a identificação feita.

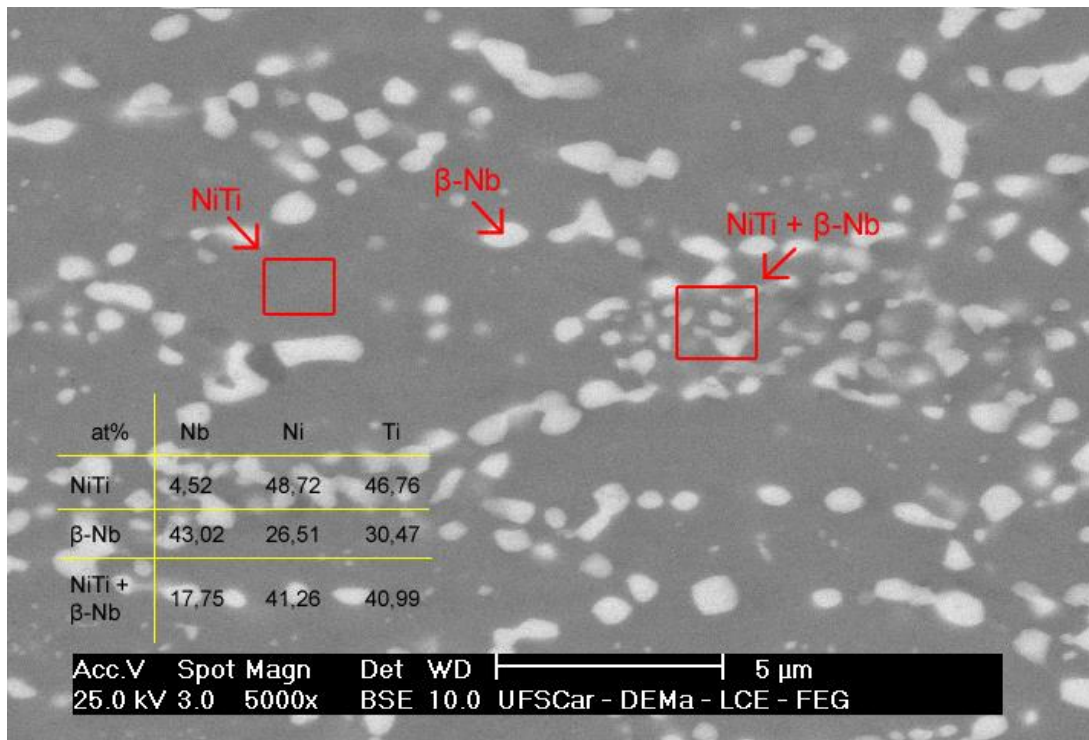


Figura 4.5 - Micrografia de MEV-BSE com barra de escala de 5 μ m da seção transversal, no estado polido, da liga Nb12, mostrando os elementos da microestrutura hipoeutética, juntamente com suas respectivas composições químicas.

A Figura 4.6 exibe os padrões de DRX de cada uma das 4 ligas.

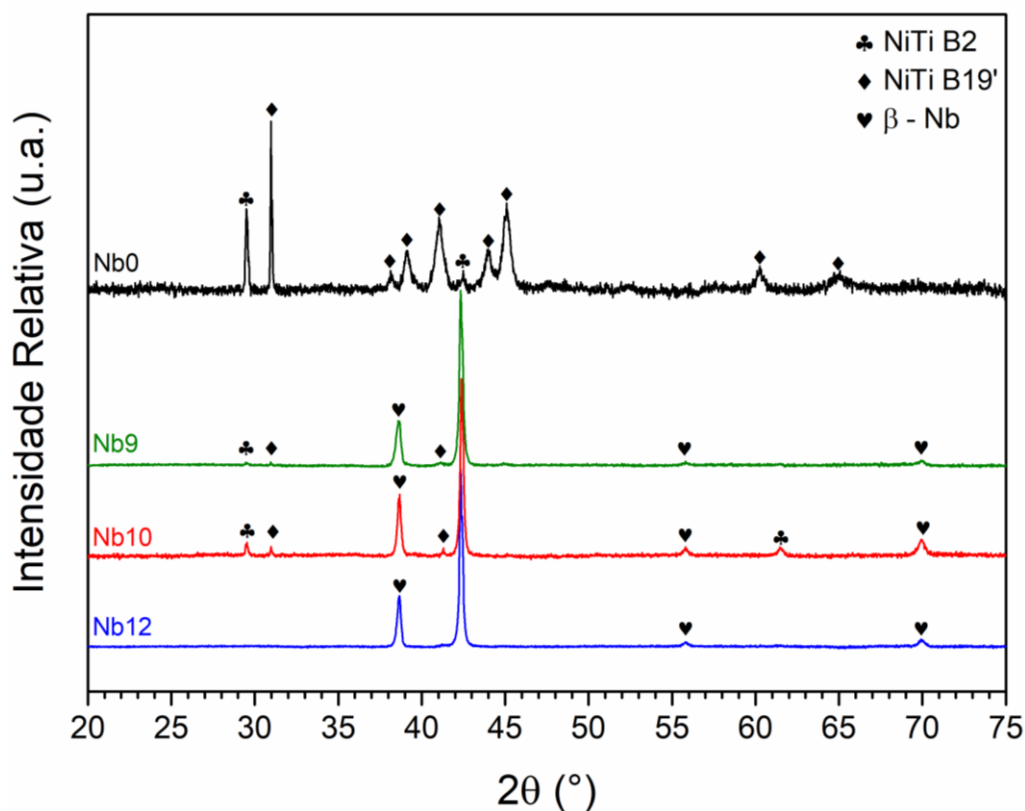


Figura 4.6 - Padrões de DRX da seção transversal, no estado polido, das ligas obtidas.

Para a liga Nb0, foram identificados picos cristalinos com intensidade significativa tanto da fase austenita B2 quanto da martensita B19'. Porém, através da comparação entre as intensidades relativas dos picos das duas fases, fica evidente que a fase presente em maiores proporções é a martensita. Já para as ligas ternárias, o pico cristalino dominante é o da austenita, sendo identificados, também, dois picos característicos da martensita, com intensidades muito baixas, em 30,95° e 41,14°, indicando que há apenas resquícios desta fase. Vale ressaltar que na liga Nb12, estes picos não aparecem nem com baixa intensidade. Além disso, estão presentes, com intensidade considerável, os picos relativos à fase β-Nb. Estas observações são explicadas pelo aumento na histerese térmica, já citada, que é causada pela adição de Nb. Como os valores de M_i são deslocados para temperaturas sub ambiente na presença do Nb, a fase austenita é a mais estável, enquanto que a baixa histerese térmica da liga binária faz com que já tenha ocorrido uma

grande quantidade de transformação martensítica na temperatura ambiente. Tanto as microestruturas mostradas como os padrões de DRX estão em concordância com dados vastamente publicados na literatura para estas ligas [15, 49–56].

4.2 Ensaios de oxidação isotérmica

4.2.1 Oxidação a 800 °C

A Figura 4.7 apresenta as curvas de ganho de massa *versus* tempo de exposição para as 4 ligas oxidadas a 800 °C por até 100 h. Como pode ser visto, a redução no ganho de massa após a adição de Nb foi tão significativa que a liga binária e as ligas ternárias precisaram ser colocadas em gráficos com escalas diferentes, caso contrário, não seria possível observar com clareza as curvas das ligas com adições de Nb. Após 100 h de oxidação a 800 °C, a liga Nb0 [Figura 4.7 (a)] apresentou ganho de massa de 14,75 mg/cm², enquanto que todas as ligas com Nb [Figura 4.7 (b)] ganharam um valor menor que 2,85 mg/cm² de massa. Zhao *et al.* (2007) [14] reportaram uma diminuição no ganho de massa proporcional ao teor de Nb até 7 at.% durante oxidação a 800 °C. No presente trabalho, as composições contendo entre 9 e 12 at.% Nb apresentaram ganho de massa muito próximo nos diferentes tempos de oxidação medidos a 800 °C, o que indica que, a partir de 9 at.%, o teor de Nb não aparenta ter mais influência sobre o ganho de massa nesta temperatura.

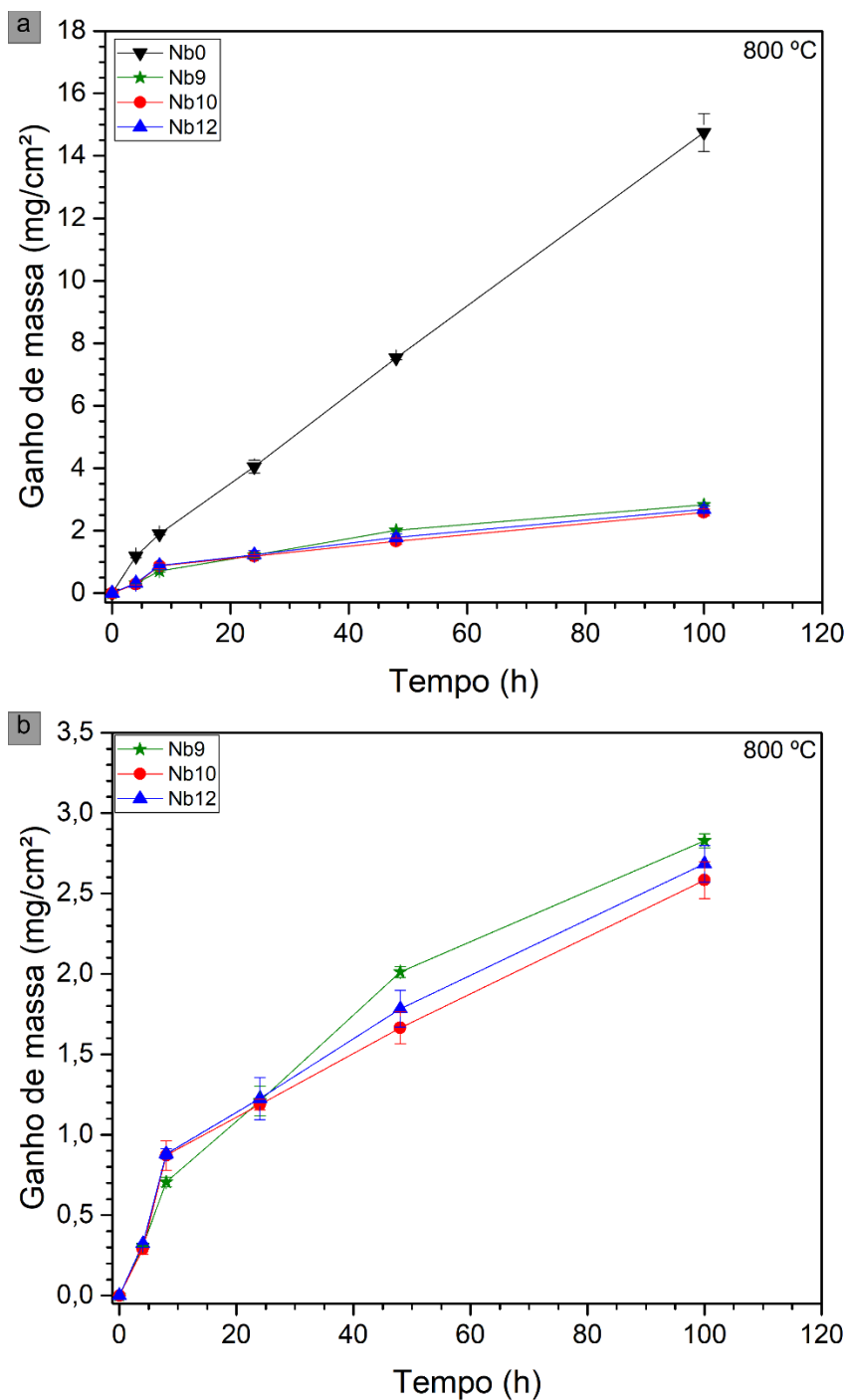


Figura 4.7 - Curvas de ganho de massa para a oxidação a 800 °C das ligas (a) Nb0, Nb9, Nb10 e Nb12 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.

As curvas do quadrado do ganho de massa *versus* tempo de exposição são vistas na Figura 4.8. A partir destas curvas, é possível calcular os valores de k_p , que, de acordo com a equação 2.11, é a inclinação destas curvas. Os valores de k_p para cada composição são mostrados na Tabela 4.1, juntamente

com os coeficientes de correlação R^2 . Os altos valores de R^2 encontrados são um forte indicativo que, de fato, estas ligas seguem a lei de velocidade de oxidação parabólica a 800 °C, ou seja, a taxa de oxidação é inversamente proporcional à espessura da camada de óxido, típico de um processo controlado por difusão.

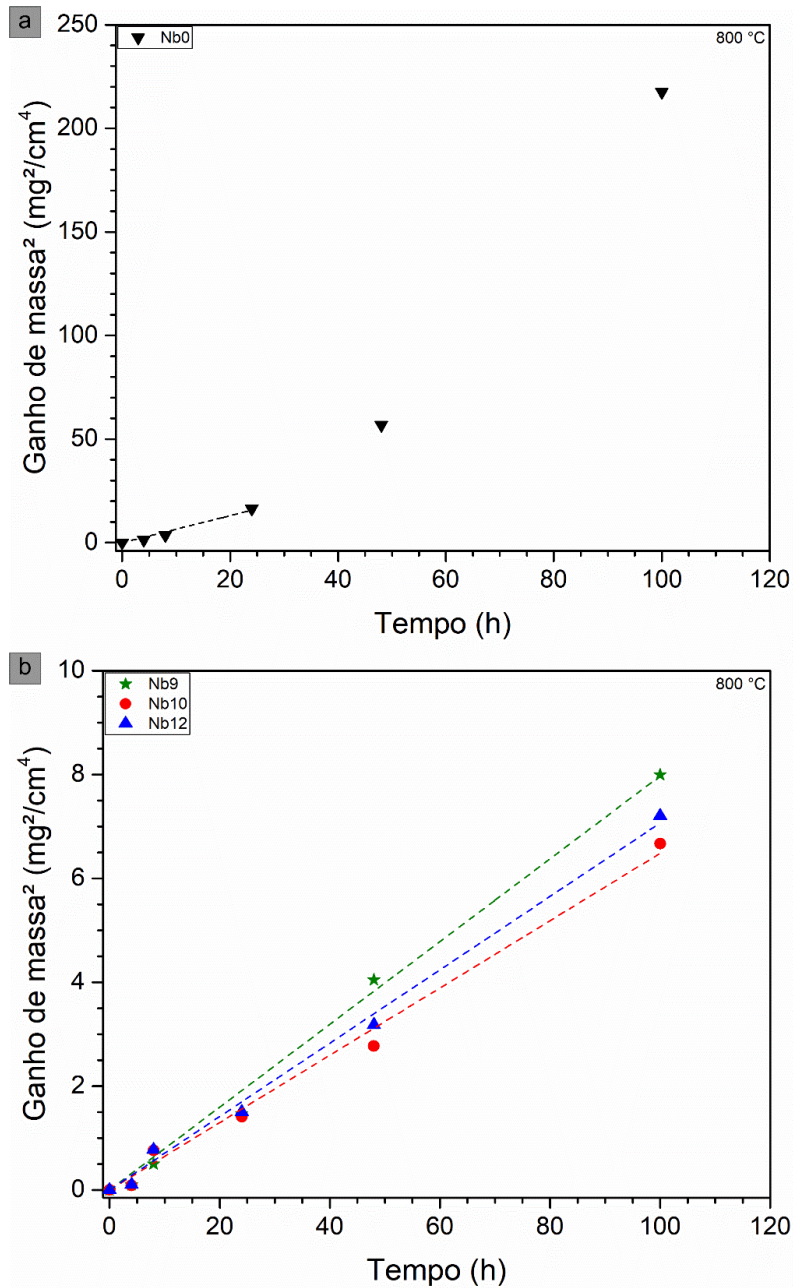


Figura 4.8 - Curvas do quadrado do ganho de massa para a oxidação a 800 °C das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.

Tabela 4.1 - Valores de k_p para oxidação a 800 °C das diferentes composições.

Composição	Nb0	Nb9	Nb10	Nb12
K_p (mg ² cm ⁻⁴ h ⁻¹)	0,653 ^a	0,080	0,065	0,071
R ²	0,98382	0,99611	0,99525	0,99726

^a - Valor de k_p considerando apenas até 24 h de oxidação.

A partir da Figura 4.8 (a), percebe-se que a liga binária NiTi segue essa lei parabólica apenas até 24 h de oxidação a 800 °C, pois a curva do quadrado do ganho de massa só é linear até este ponto. Isto significa que após 24 h de exposição à oxidação, o mecanismo de oxidação é alterado. Vale ainda ressaltar que este novo mecanismo de oxidação apresenta taxas de oxidação mais elevadas. Analisando a Figura 4.7 (a), é possível observar que de 24 h a 100 h de oxidação, a curva de ganho de massa aparenta estar seguindo a lei de velocidade de oxidação linear. Este fato já foi reportado para outras ligas a base de Ti (Ti puro [57] e Ti-4,32Nb [58]), e é explicado através do valor relativamente alto da relação PB para o TiO₂ (1,70-1,78), que leva à perda de proteção a longo prazo, através da formação de trincas pelo acúmulo de tensões de crescimento na interface metal/óxido, o que permite o contato direto entre o gás e o metal, condição para a taxa de oxidação linear.

Pela Tabela 4.1, pode-se perceber que as adições de Nb estudadas reduziram o valor de k_p em uma ordem de grandeza, ou seja, diminuíram significativamente a taxa de oxidação. Este valor ficou bem próximo para as 3 composições ternárias. O valor de k_p para a liga binária NiTi oxidada a 800 °C está de acordo com outros valores reportados na literatura, 0,56 mg²cm⁻⁴h⁻¹ [43] e 0,844 mg²cm⁻⁴h⁻¹ [14], por exemplo. Já para as ligas com adição de Nb, não foram encontrados na literatura trabalhos estudando a oxidação de ligas de mesma composição. O mais próximo é a liga Ni₅₂Ti₄₁Nb₇ estudada por Zhao *et al.* (2007) [14], que apresentou k_p de 0,078 mg²cm⁻⁴h⁻¹ durante oxidação a 800 °C. Vale destacar que estes autores utilizaram a expressão (ganho de massa)ⁿ = k*t, e calcularam os valores de n e k que melhor se adequavam aos dados, desta forma, o valor de k não é k_p propriamente dito. Porém, como os valores de n ficaram muito próximos de 2, o valor de k calculados pelos autores pode ser comparado com os valores de k_p obtidos no presente trabalho. Este valor está bem próximo dos valores calculados para as ligas Nb9, Nb10 e Nb12,

mais uma vez indicando que maiores adições de Nb, nestas proporções, não têm maior influência sobre a taxa de oxidação.

4.2.2 Oxidação a 900 °C

As curvas de ganho de massa *versus* tempo de exposição para as 4 ligas oxidadas a 900 °C por até 100 h são mostradas na Figura 4.9. Novamente, a liga binária e as ligas ternárias foram colocadas em gráficos separados devido à grande diferença de escala de ganho de massa. Nesta temperatura, o Nb continua mostrando grande impacto no comportamento de oxidação das ligas NiTi. Após 100 h, o ganho de massa caiu quase 10 vezes para as ligas Nb9 e Nb12 e mais de 10 vezes para a liga Nb10 em relação à liga Nb0.

Até 24 h de oxidação, as 3 ligas ternárias exibiram praticamente o mesmo comportamento na curva de ganho de massa [Figura 4.9 (b)]. Porém, ao chegar em 100 h, o ganho de massa foi notavelmente menor para a liga Nb10 do que para as ligas Nb9 e Nb12 (que apresentaram valores bastante próximos). Isto é um indicativo de que, sob exposição a 900 °C por longos períodos, a taxa de oxidação cai até a adição de aproximadamente 10,5 at.% Nb e em teores maiores que isso volta a subir. Vale a menção que, em 800 °C, a liga Nb10 também obteve ganho de massa inferior às outras 2 ligas ternárias, porém, como os valores estiveram bem próximos, foi considerado que todas apresentaram comportamento semelhante. Um ponto a ser destacado que ressalta o efeito benéfico do Nb é que o ganho de massa foi menor para as ligas NiTiNb oxidadas a 900 °C do que para a liga NiTi oxidada a 800 °C.

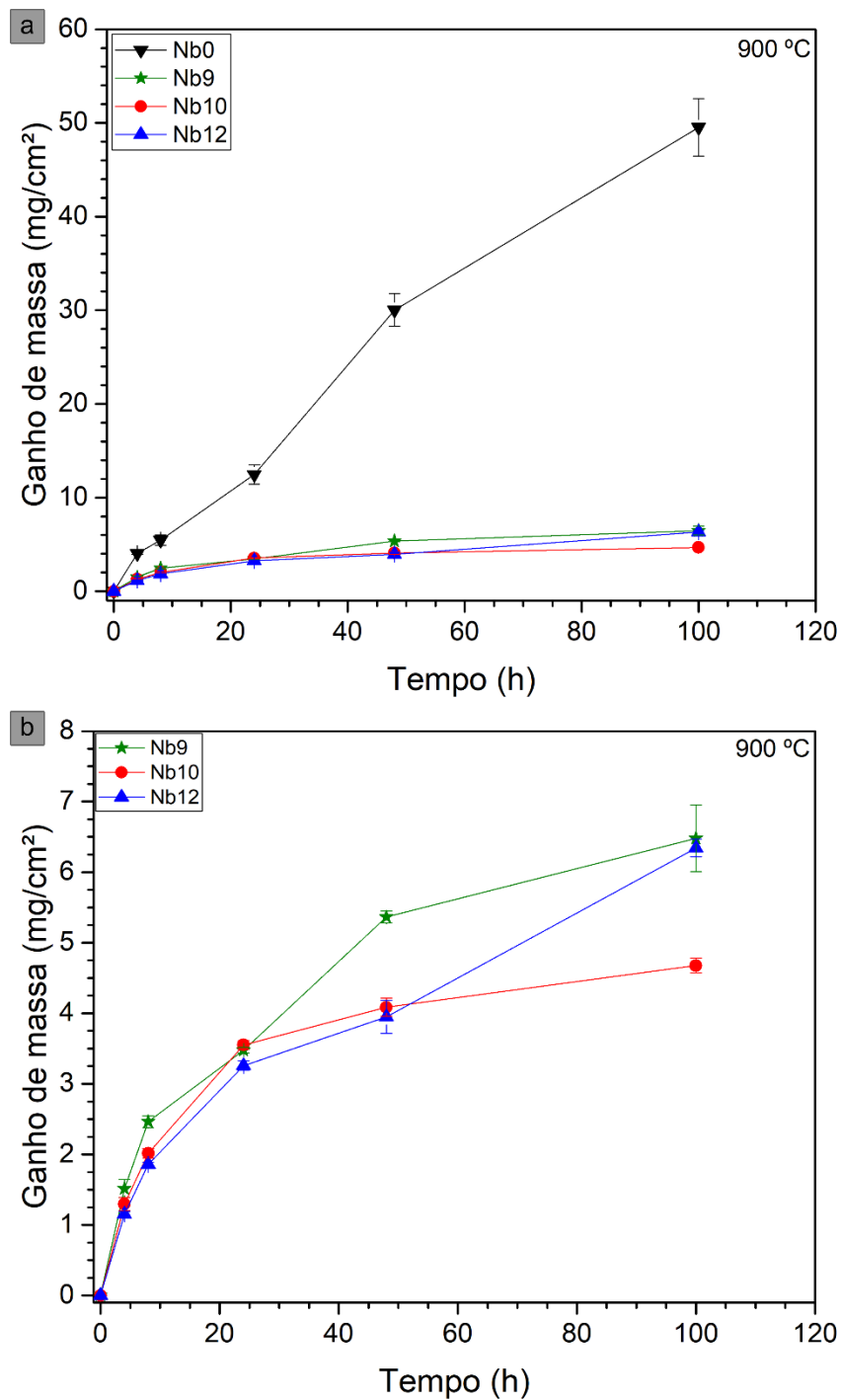


Figura 4.9 - Curvas de ganho de massa para a oxidação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.

Esta constatação da melhoria na resistência à oxidação em temperaturas elevadas com adição de Nb até determinado teor, e posterior piora com teores mais elevados já foi vista para outros sistemas de liga a base

de Ti. Yoshihara e Miura (1995) [59] encontraram o valor de 10 at.% Nb como o ponto de mínimo tanto para ligas Ti-Nb quanto para ligas TiNb-50Al, Jiang *et al.* (2002) [60] encontraram 10 at.% Nb para a liga Ti-Nb, 15 at.% Nb para Ti₃Al-Nb e 20 at.% Nb para TiAl-Nb e Parida *et al.* (2008) [61] reportaram o valor de 15 at.% Nb em ligas Ti-Nb. O valor de 10,5 at.% Nb encontrado neste trabalho está dentro desta faixa observada por diferentes autores.

Em todos os casos, este comportamento é explicado pelo limite de solubilidade do Nb₂O₅ no TiO₂. Enquanto há solubilidade, a resistência à oxidação vai sendo aumentada com o teor de Nb por conta da diminuição de defeitos após Nb⁵⁺ substituir Ti⁴⁺ na rede cristalina (regras de Hauffe). Após o teor de Nb superar o limite de solubilidade, acontece a formação de uma nova fase de óxido (TiNb₂O₇), que é bastante volumosa e insere maiores tensões na estrutura, levando à formação de trincas e maiores taxas de oxidação [59–61].

O maior volume desta fase pode ser visto através da razão PB (Tabela 2.3) para os dois óxidos envolvidos. Enquanto que para o TiO₂ a razão PB vale 1,70-1,78, para o Nb₂O₅ este valor é de 2,68. Quando o Nb₂O₅ está em solução, não há grande alteração de volume, porque a estrutura cristalina do TiO₂ não é alterada. Porém, a fase TiNb₂O₇ apresenta estrutura cristalina intermediária entre os dois óxidos, ou seja, com volume bastante superior ao da fase TiO₂. Essa questão da solubilidade entre as 2 fases será mostrada mais adiante.

A Figura 4.10 traz as curvas de quadrado de ganho de massa e a Tabela 4.2 apresenta os valores de k_p para a oxidação a 900 °C.

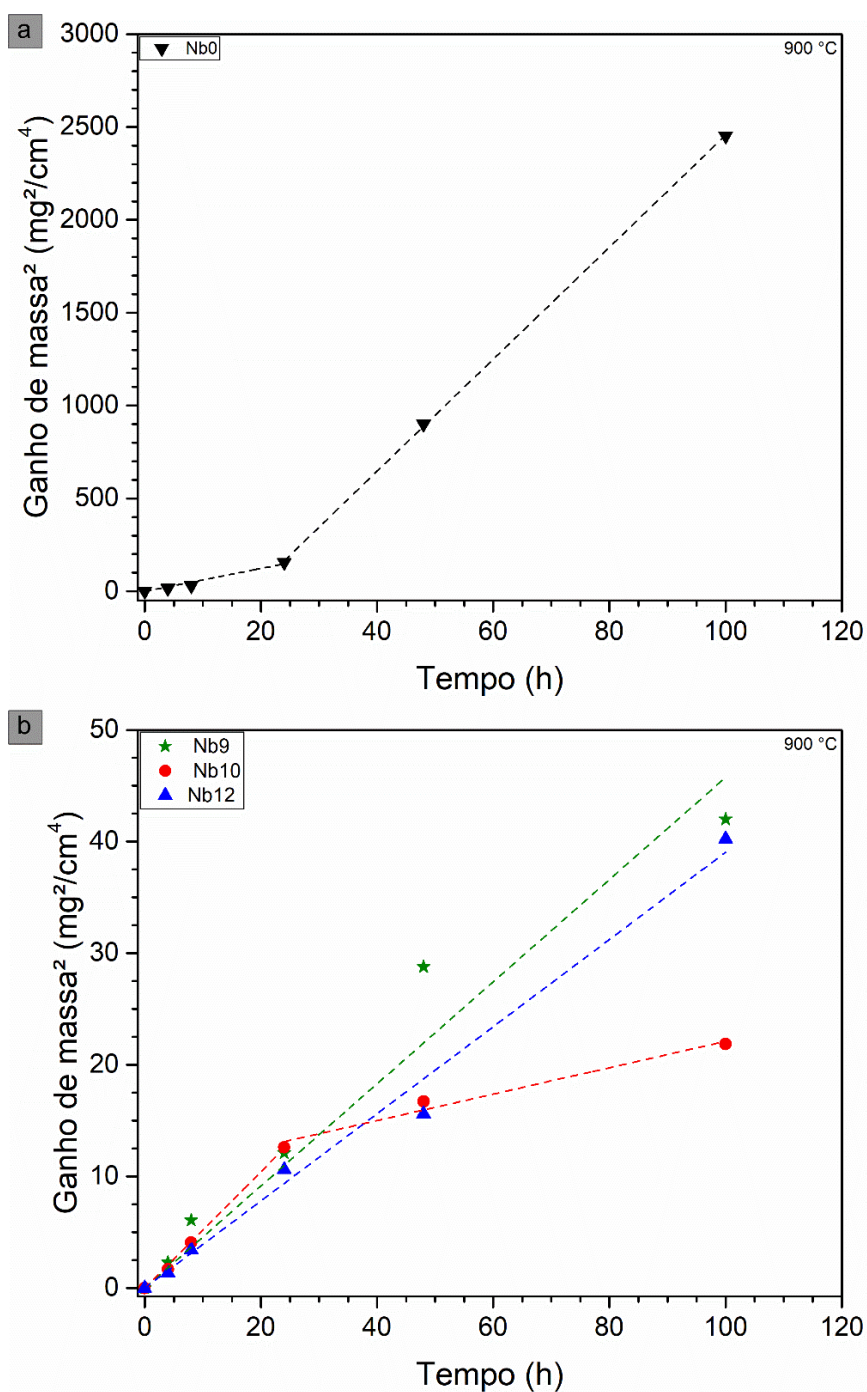


Figura 4.10 - Curvas do quadrado do ganho de massa para a oxidação a 900 °C das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.

Tabela 4.2 - Valores de k_p para oxidação a 900 °C das diferentes composições.

Composição	Nb0	Nb9	Nb10	Nb12
K_p (mg ² cm ⁻⁴ h ⁻¹)	6,152 ^a	0,458	0,521 ^a	0,390
R^2	0,98025	0,97558	0,99897	0,99348

^a - Valor de k_p considerando apenas até 24 h de oxidação.

Também em 900 °C, R^2 apresenta valores elevados (Tabela 4.2), então, aparentemente, as ligas continuam seguindo a lei de velocidade de oxidação parabólica. A redução proporcional nos valores de k_p foi ainda maior do que aquela observada em 800 °C. Pela Figura 4.10 (a), é visto que após 24 h de exposição, o mecanismo de oxidação da liga NiTi foi alterado. Como é formada uma nova região linear na curva do quadrado do ganho de massa, significa que esse novo mecanismo também aparenta ser parabólico, porém com uma taxa significativamente maior, dada a maior inclinação desta nova região linear. O valor de k_p para este novo mecanismo foi calculado, obtendo-se o valor de $30,158 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$, com R^2 de 0,99991. O k_p inicial ($6,152 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$) está próximo do reportado por Kim *et al.* (2014) [43] para a mesma composição e mesma temperatura ($7,73 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$).

A liga Nb10 [Figura 4.10 (b)] também apresenta uma mudança para um novo mecanismo após 24 h de exposição. Este novo mecanismo de oxidação também aparenta ser parabólico, porém com uma taxa bem menor (k_p de $0,118 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$ com R^2 de 0,98003), aumentando a resistência à oxidação a 900 °C. Esta mudança de mecanismo não foi observada para as ligas Nb9 e Nb12, o que pode explicar o menor ganho de massa final da liga Nb10. Já foi mostrado e justificado que a liga binária NiTi passa por alteração do mecanismo de oxidação com o tempo, mas vale destacar que também é comum acontecerem mudanças de mecanismo em ligas ternárias após determinado período de exposição à oxidação, seja para um de maior taxa ou menor. Para exemplificar, Kim *et al.* (2014) [43] verificaram uma mudança no mecanismo após 20 h de oxidação em diferentes temperaturas para ligas NiTi-12Hf.

4.2.3 Oxidação a 1.000 °C

A Figura 4.11 exhibe o comportamento de oxidação a 1.000 °C das ligas estudadas. O Nb continua sendo muito efetivo em retardar as taxas de oxidação até esta temperatura, pois as ligas ternárias [Figura 4.11 (b)]

apresentaram ganho de massa consideravelmente inferior ao da liga binária [Figura 4.11 (a)].

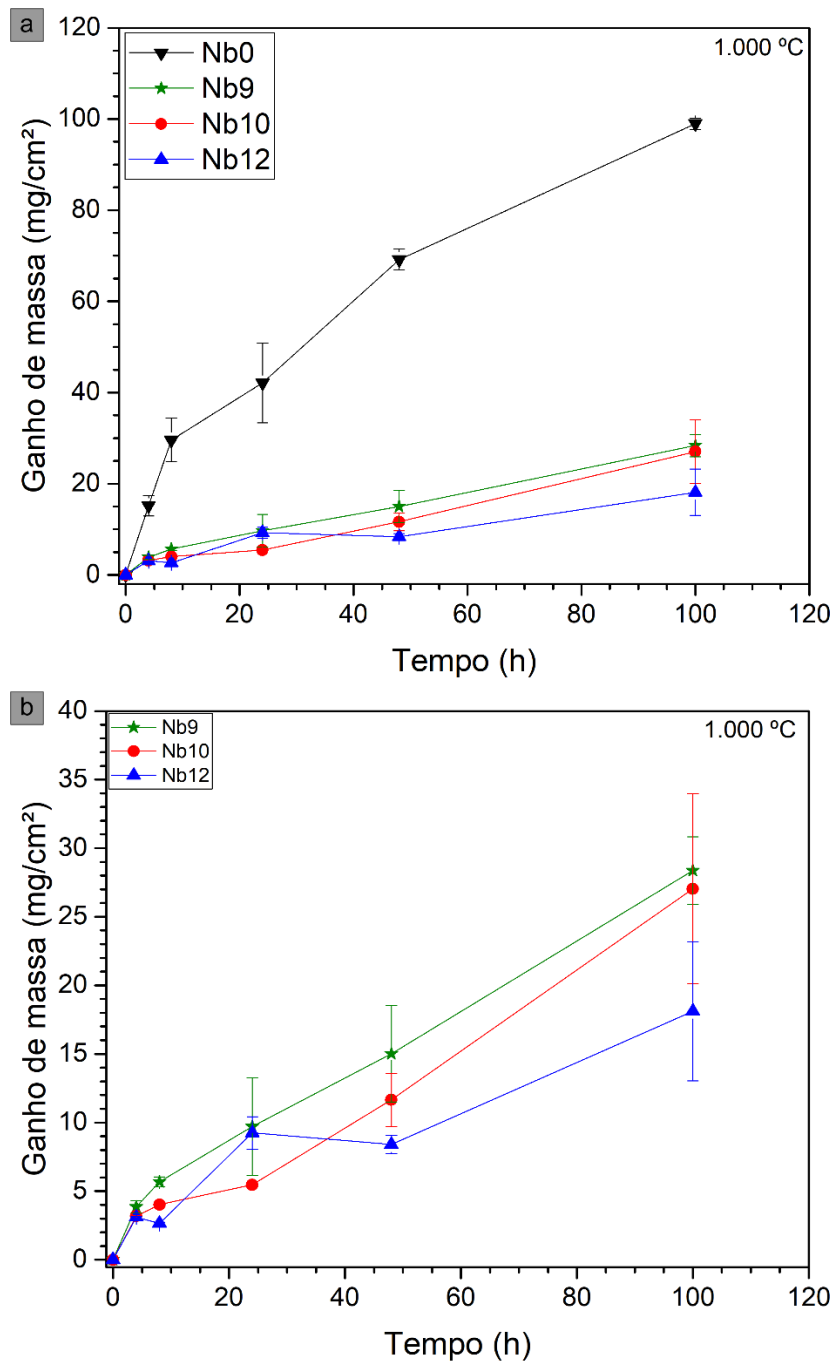


Figura 4.11 - Curvas de ganho de massa para a oxidação a 1.000 °C das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.

Nesta temperatura, houve destacamento considerável da camada de óxido para todas as ligas a partir de 8 h de exposição à oxidação, sendo que na liga Nb0 foi destacada uma camada bastante espessa, e para as demais ligas apenas uma camada muito fina, como pode ser visto na Figura 4.12. Ao sair do forno, a camada estava compacta, porém, durante o resfriamento ao ar, a camada foi sendo destacada aos poucos, chegando até a haver arremessos de pedaços para fora do cadinho de alumina em alguns casos nas ligas ternárias, não sendo possível pesar todo o produto da oxidação, o que explica o fato do ganho de massa da liga Nb12 ser menor em 48 h do que em 24 h. Esse destacamento (e os arremessos) pode ser explicado tanto pela diferença no coeficiente de dilatação térmica entre o óxido e o metal, o que gera tensões térmicas durante o resfriamento, quanto pelas tensões geradas pela variação volumétrica do óxido em relação ao metal de origem (razão PB).



Figura 4.12 - Destacamento da camada de óxido após oxidação a 1.000 °C. Obs.: Amostras 7 e 8 - Nb10 após 48 h; amostras 9 e 10 - Nb12 após 48 h e; amostra 5 - Nb9 após 24 h.

Um ponto a ser reportado é que na temperatura de 900 °C também houve destacamento da camada de óxido nas ligas NiTi e NiTiNb. Para a liga binária, o destacamento foi no nível das ligas ternárias oxidadas a 1.000 °C, como mostrado na Figura 4.12. Porém, para as ligas ternárias, aconteceu em níveis praticamente insignificantes e não houve arremesso de óxido para fora do cadinho.

As curvas do quadrado do ganho de massa *versus* tempo de exposição para as ligas oxidadas a 1.000 °C estão ilustradas na Figura 4.13 abaixo. Na sequência, a Tabela 4.3 traz os valores de k_p com os respectivos R^2 .

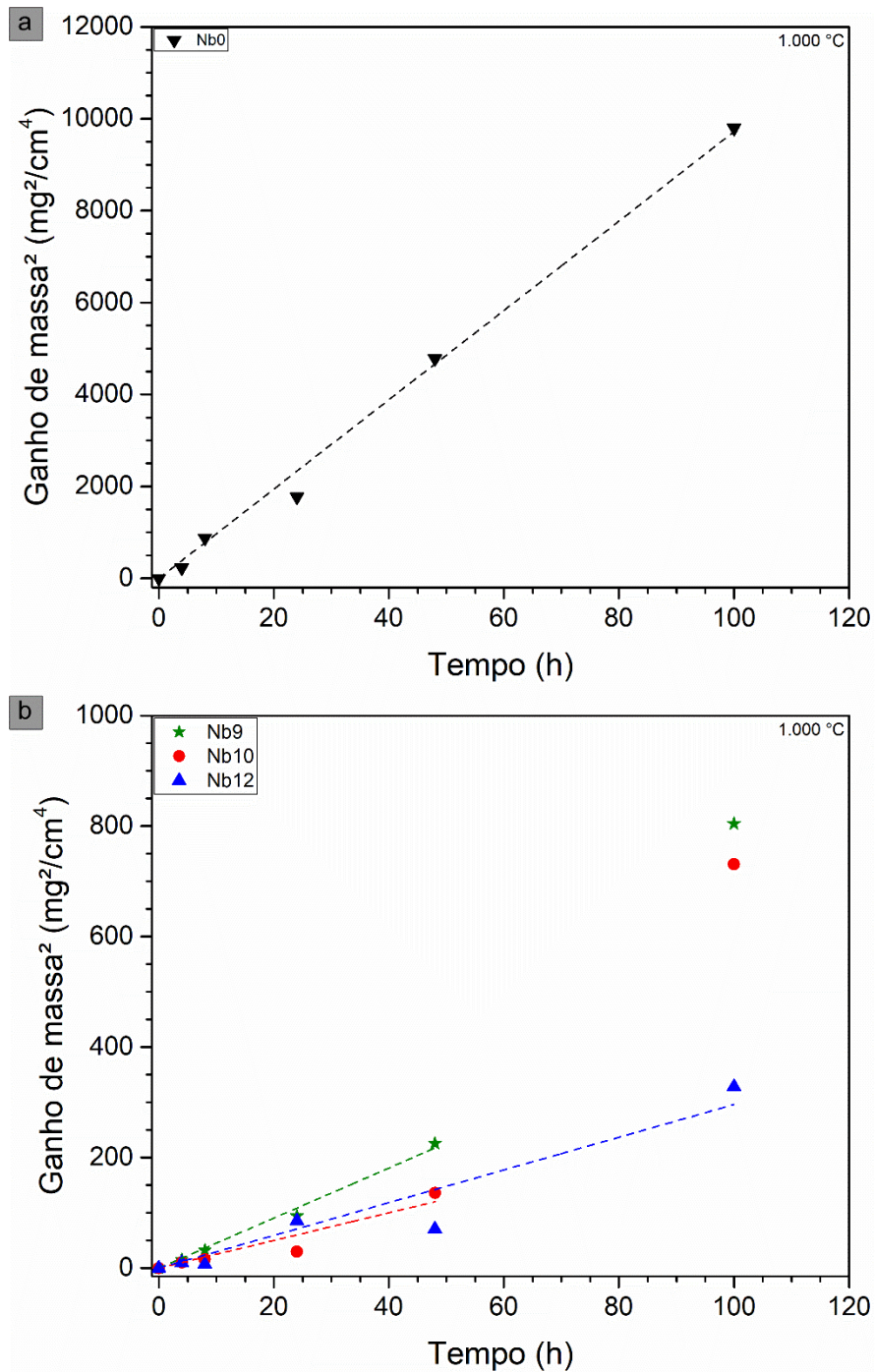


Figura 4.13 - Curvas do quadrado do ganho de massa para a oxidação a 1.000 °C das ligas (a) Nb0 e (b) Nb9, Nb10 e Nb12.

Tabela 4.3 - Valores de k_p para oxidação a 1.000 °C das diferentes composições.

Composição	Nb0	Nb9	Nb10	Nb12
K_p (mg ² cm ⁻⁴ h ⁻¹)	97,181	4,527 ^b	2,502 ^b	2,960
R^2	0,99701	0,99509	0,9404	0,94479

^b - Valor de k_p considerando apenas até 48 h de oxidação.

Pode ser visto que as ligas Nb0 e Nb12 seguiram a lei de velocidade de oxidação parabólica durante todo o período, dada a linearidade da curva e os elevados valores de R^2 , enquanto que as ligas Nb9 e Nb10 seguiram esta lei apenas até 48 h de exposição, pois o ponto de 100 h ficou muito fora da curva. É observado que o valor de k_p foi reduzido em uma proporção ainda maior do que nas temperaturas de 800 °C e 900 °C para todas as ligas com Nb.

Com os valores de k_p para as diferentes temperaturas, é possível calcular a energia de ativação aparente de cada liga estudada.

4.3 Energia de ativação aparente

Sabe-se que o valor de k_p aumenta com a temperatura seguindo a equação de Arrhenius demonstrada a seguir:

$$k_p = k_0 e^{\frac{-Q_{ox}}{RT}} \quad (4.1),$$

onde: k_0 é uma constante pré-exponencial; Q_{ox} é a energia de ativação aparente, R é a constante dos gases e; T é a temperatura absoluta. Linearizando esta equação:

$$\ln k_p = \frac{-Q_{ox}}{R} * \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (4.2).$$

Ou seja, ao plotar a curva de $\ln k_p$ versus $1/T$, a inclinação da reta será igual a $-Q_{ox}/R$, então multiplicando este valor por R e invertendo o sinal,

encontra-se o valor de Q_{Ox} . As curvas de Arrhenius e os cálculos de energia de ativação aparente são mostrados na Figura 4.14.

Pode ser visto que a energia de ativação aparente cai com o aumento do teor de Nb até 10,5 at.%, sendo 282,42 kJ/mol para Nb0, 227,81 kJ/mol para Nb9 e 207,65 kJ/mol para Nb10. De 10,5 at.% até 12 at.%, seu valor permanece praticamente constante, sendo 210,97 kJ/mol para a Nb12.

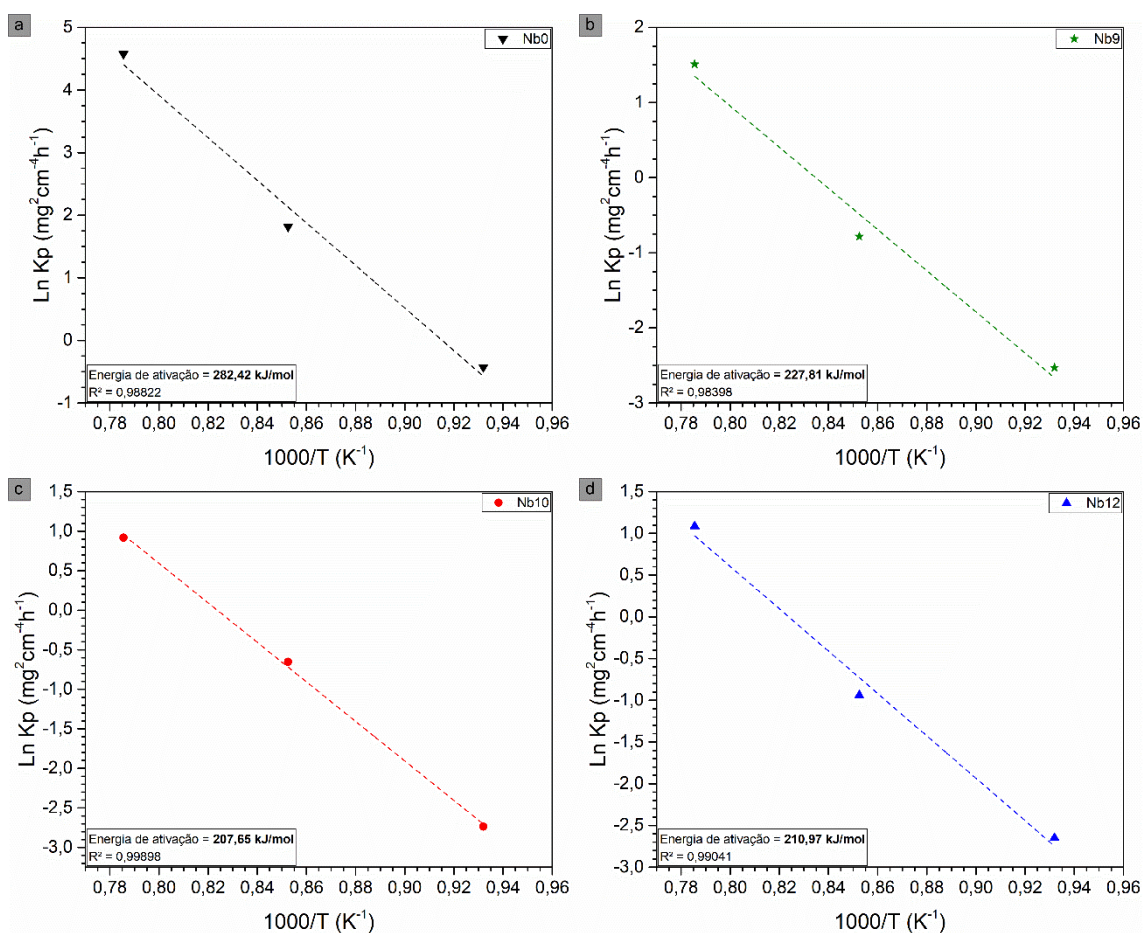


Figura 4.14 - Curvas de Arrhenius e cálculo da energia de ativação para as diferentes composições.

A energia de ativação aparente da liga Nb0 está próxima de valores reportados para liga de aproximadamente mesma composição (242 kJ/mol [43]) e para Ti puro (246,4 kJ/mol para uma compilação de dados em [58]). Isto indica que a energia de ativação aparente para oxidação das ligas NiTi é igual ao do Ti puro, e está relacionado com a energia para formação do TiO_2 . Tanto

em ligas à base de Ti [58, 61] como em ligas de outros sistemas, muitas vezes há uma má interpretação da equação de Arrhenius para a oxidação, o que leva a conclusões precipitadas e também a abstenções, onde alguns estudos apenas relatam os valores de Q_{Ox} , mas não entram em discussão sobre os resultados obtidos. Os autores, geralmente, associam apenas o valor de Q_{Ox} com a resistência à oxidação, de tal forma que concluem que os materiais com maior Q_{Ox} são mais resistentes, o que nem sempre é verdade, como está sendo mostrado nesse estudo, onde as ligas ternárias apresentam valores de k_p uma ordem de grandeza menor do que a liga NiTi, mesmo possuindo energia de ativação aparente significativamente menor. Analisando matematicamente o significado de Q_{Ox} na eq 4.2, percebe-se que essa grandeza representa a sensibilidade dos valores de k_p com a temperatura, o que é de grande importância. Mas além desta grandeza, o valor de k_0 também é determinante para os valores de k_p . Enquanto Q_{Ox} está relacionada com mecanismos difusionais, k_0 está relacionada com outros fatores cinéticos, tais como a morfologia dos produtos da reação ou a fração volumétrica das fases presentes. Claramente, grandes mudanças em k_0 podem sobrepor as variações de Q_{Ox} e ditar as taxas de oxidação. Este é justamente o caso em questão, onde o valor de k_0 foi de $3,2 \cdot 10^{13} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$ para a liga Nb0, $8,7 \cdot 10^9 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$ para a liga Nb9, $8,7 \cdot 10^8 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$ para a liga Nb10 e $1,2 \cdot 10^9 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}$ para a liga Nb12.

4.4 Caracterização microestrutural da camada de óxido

4.4.1 DRX da camada de óxido

A Figura 4.15 traz os padrões de DRX da camada de óxido mais externa das ligas oxidadas a 800 °C por 100 h.

Nesta condição, o padrão de DRX de todas as 4 ligas indica que a fase presente majoritariamente é a de TiO_2 , com apenas alguns traços quase desprezíveis de NiTiO_3 . Embora a maioria dos picos desta segunda fase citada seja coincidente com os da primeira, o pico isolado nos entornos de $33,10^\circ$

confirma a presença da fase NiTiO_3 . Muitos trabalhos disponíveis na literatura não reportaram a presença desta fase após oxidação de ligas NiTi [31, 33, 62], porém, isto pode ter acontecido por conta dos reduzidos períodos de oxidação. Zhao *et al.* (2007) [14], que também oxidaram por 100 h, identificaram essa fase claramente através de DRX e Firstov *et al.* (2002) [34] identificaram através de espectroscopia Raman.

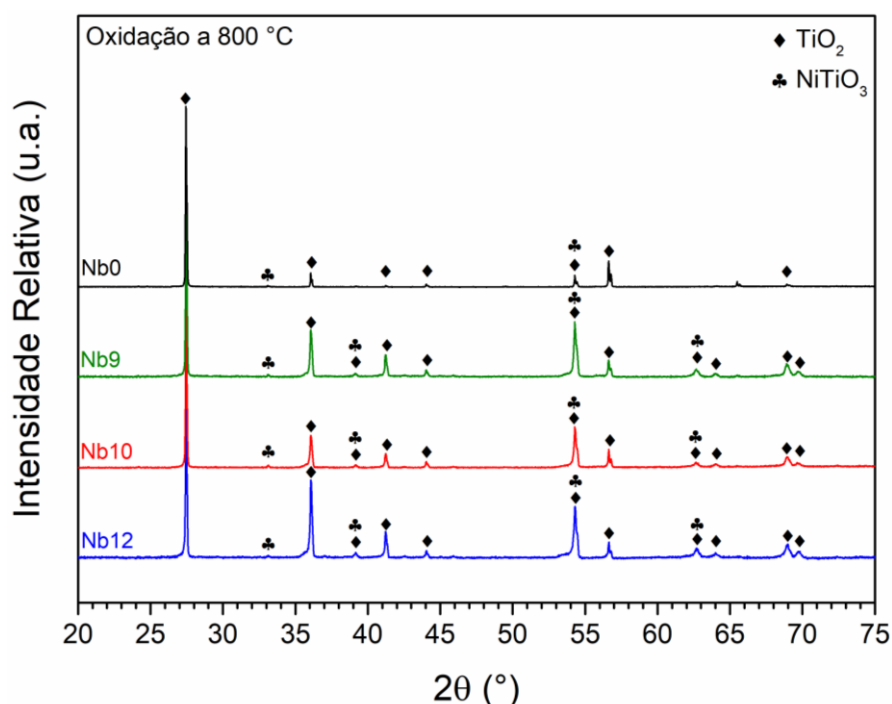


Figura 4.15 - Padrões de DRX da camada de óxido formada sobre a superfície das amostras após oxidação a 800 °C por 100 h. Obs.: Material analisado: óxido aderido na superfície das amostras.

Observando o diagrama de fases para o sistema NiO-TiO_2 (Figura 4.16), pode ser visto que o NiO não apresenta solubilidade no TiO_2 . Desta forma, embora toda a camada mais externa seja de TiO_2 , quando é atingida uma escassez de Ti abaixo desta camada, pode acabar sendo favorecida a formação de NiO , que, pela falta de solubilidade, vai reagir com o TiO_2 e formar NiTiO_3 .

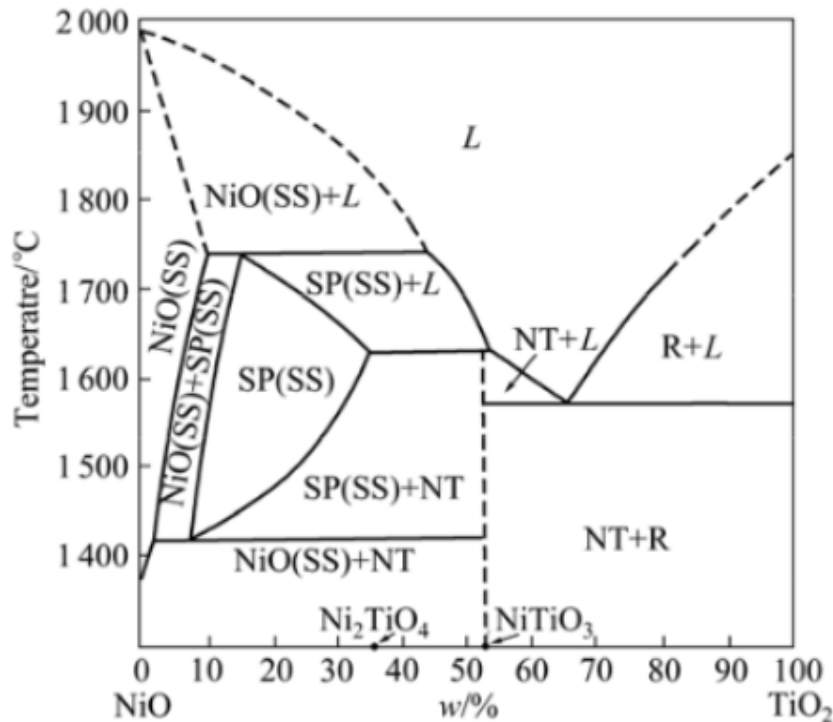


Figura 4.16 - Diagrama de fases NiO-TiO₂ [63]. (SP - espinélio; NT - NiTiO₃; R - rutilo/TiO₂; L - líquido; SS - solução sólida).

Não houve uma distinção clara, como por exemplo a adição ou remoção de algum pico cristalino, após a adição de Nb, em nenhum dos teores estudados, embora tenha havido mudança na intensidade relativa de alguns picos. Este fato está de acordo com a estabilidade termodinâmica reportada por Gorr *et al.* (2021) [64] (Figura 4.17), que mostra que o TiO₂ é mais estável que o Nb₂O₅, não sendo prevista, portanto, a formação preferencial do óxido de Nb. Zhao *et al.* (2007) [14] também não notificaram a presença de novos picos após a oxidação a 800 °C de ligas com até 7 at.% Nb.

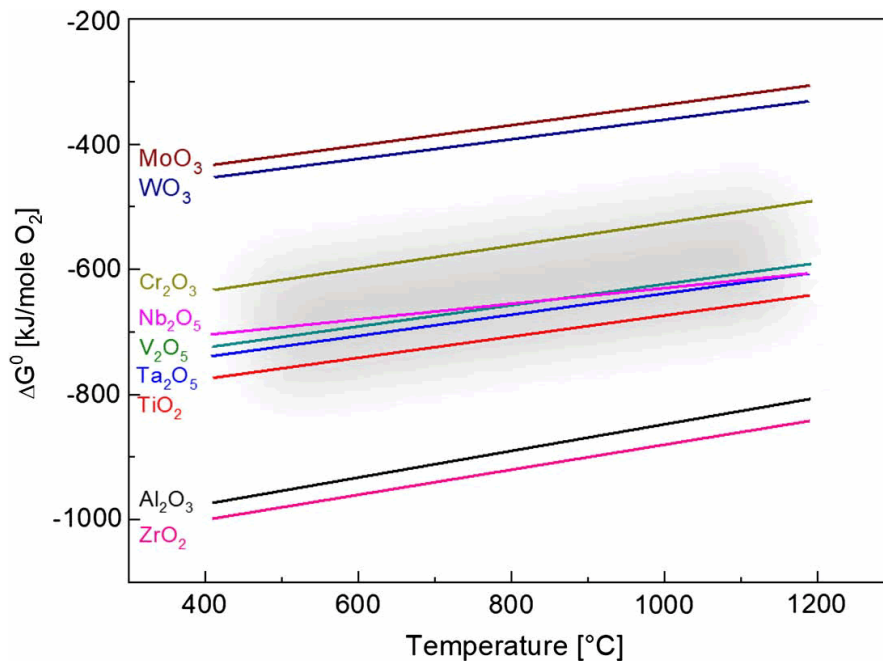


Figura 4.17 - Estabilidade termodinâmica dos óxidos de elementos relevantes para sistemas de ligas de alta entropia refratárias [64].

A Figura 4.18 mostra os padrões de DRX da camada de óxido mais externa formada sobre as superfícies das ligas com diferentes teores de Nb oxidadas por 100 h a 900 °C. Pela figura, é possível observar que as ligas Nb0 e Nb10 continuam apresentando os mesmos picos cristalinos no padrão de DRX, ou seja, majoritariamente picos de TiO₂ e resquícios de NiTiO₃. Já as ligas Nb9 e Nb12, além dos mesmos picos, apresentaram também picos característicos das fases TiNb₂O₇ e Ni₂Ti₄O, com uma intensidade bastante considerável.

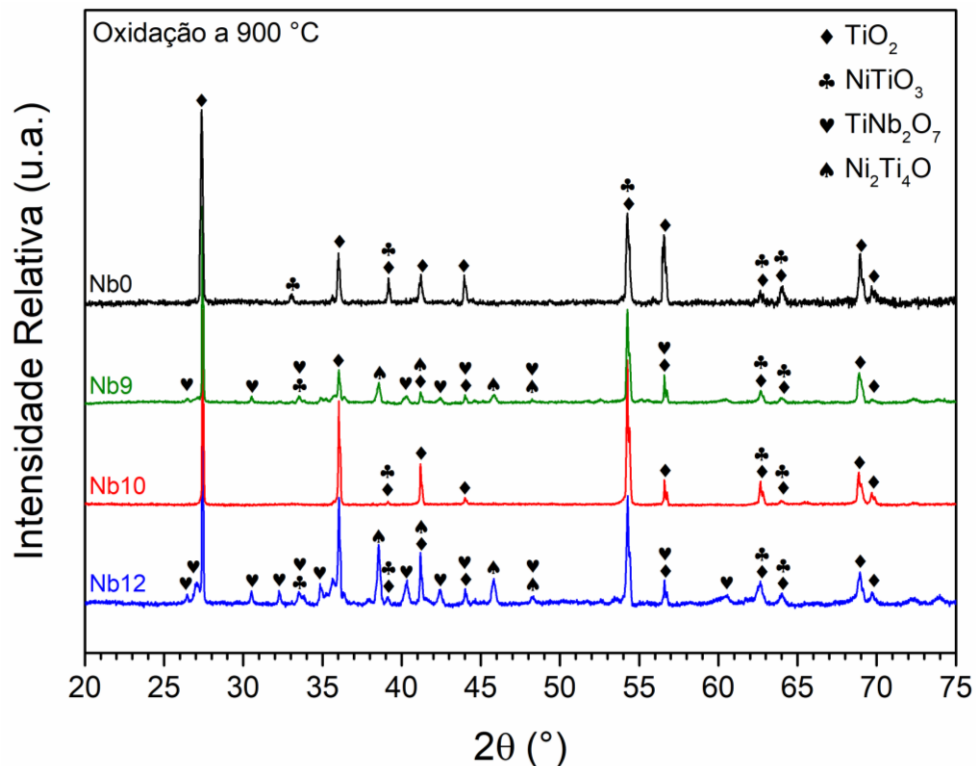


Figura 4.18 - Padrões de DRX da camada de óxido formada sobre a superfície das amostras após oxidação a 900 °C por 100 h. Obs.: Material analisado: Nb0 - pó do óxido destacado e triturado; Nb9, Nb10 e Nb12 - óxido aderido na superfície das amostras.

Como relatado anteriormente, após a oxidação em 900 °C, houve um certo descolamento da camada de óxido da liga Nb0, de tal modo que esse óxido descolado é que foi analisado pelo DRX, e sabe-se que a camada mais externa é o TiO_2 . Assim, não dá pra afirmar se nesta liga não houve a formação da fase $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ na camada de óxido mais interna. Nas ligas ternárias, também houve descolamento, porém, em proporções desprezíveis, e a análise foi feita nas próprias amostras. De toda forma, seguindo o mesmo raciocínio, não é possível afirmar se na liga Nb10 não houve formação de TiNb_2O_7 e $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$, pois é possível que essas fases sejam formadas abaixo da camada de TiO_2 e tenham sido identificadas por conta de pequenos pontos de descolamento na região da análise das ligas Nb9 e Nb12. Entretanto, vale lembrar que a liga Nb10 apresentou menor ganho de massa do que as ligas Nb9 e Nb12 após 100 h de oxidação a 900 °C, então a presença das fases TiNb_2O_7 e $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$

pode ser o fator responsável por essa diferença e, de fato, elas não estariam presentes na liga Nb10.

Como já relatado anteriormente, a fase TiNb_2O_7 é vista em vários sistemas de ligas a base de Ti e é apontada como a responsável pelo aumento nas taxas de oxidação após uma concentração crítica de Nb. Para entender este fenômeno, é necessária uma análise do diagrama de fases Nb_2O_5 - TiO_2 mostrado abaixo, na Figura 4.19.

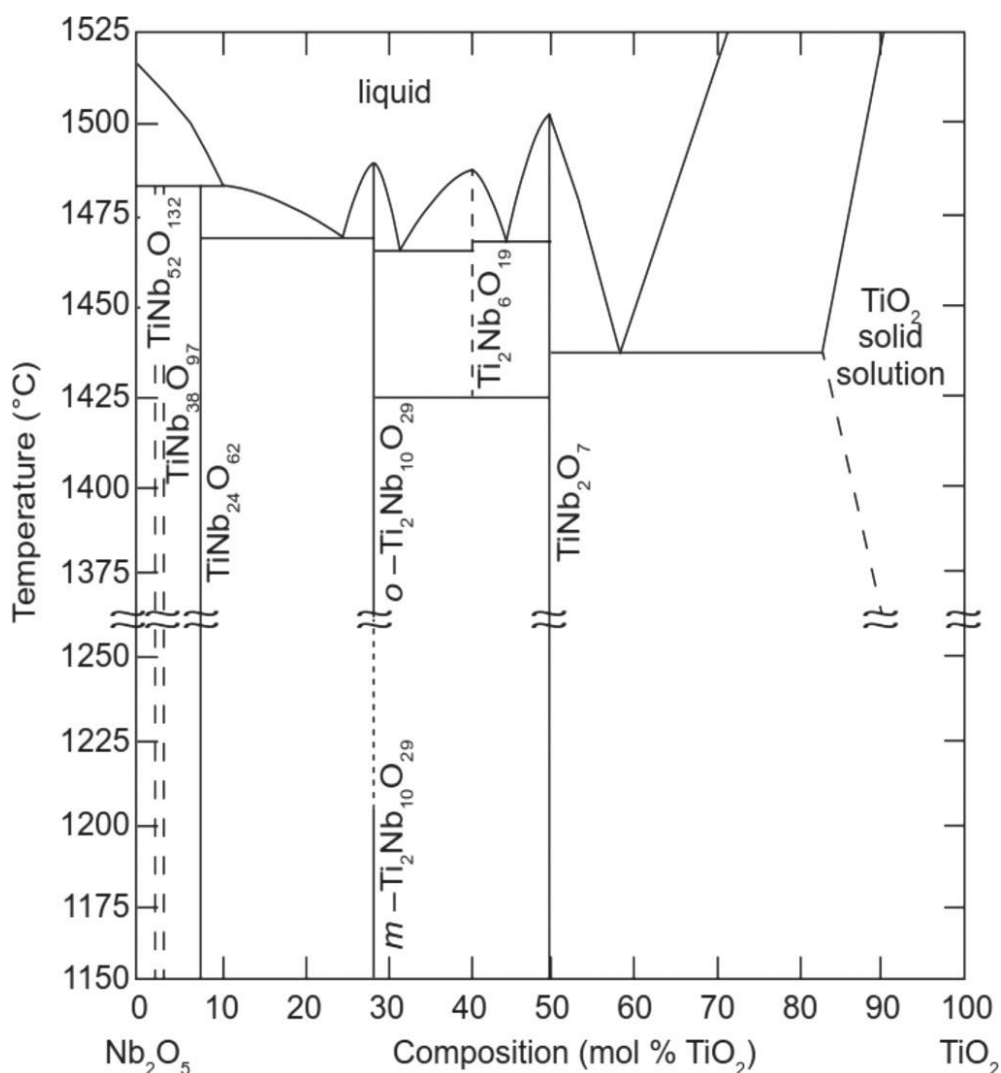


Figura 4.19 - Diagrama de fases Nb_2O_5 - TiO_2 [65].

Como visto, o Nb_2O_5 possui solubilidade em certo nível no TiO_2 (cerca de 10 at.% abaixo de 1200 °C). Quando este valor é ultrapassado, a tendência é que se forme TiNb_2O_7 , com conseqüente redução na resistência à oxidação

em temperaturas elevadas. Este valor de 10 at.% Nb é o mais reportado como sendo o ponto de mudança da influência da adição de Nb no comportamento de oxidação de ligas a base de Ti [59, 60]. Mesmo em ligas ternárias este valor é observado, onde o teor de Nb em relação ao Ti é maior que o teor de Nb na liga. Por exemplo, Yoshihara e Miura (1995) [59] encontraram este valor de 10 at.% Nb para uma liga $Al_{50}Ti_{40}Nb_{10}$. Neste caso, comparando Nb e Ti, a proporção é de 20 at.% Nb e 80 at.% Ti, já bem acima do limite de solubilidade do Nb_2O_5 no TiO_2 . Isto acontece por causa da influência do terceiro elemento, neste caso o Al, sobre o equilíbrio termodinâmico.

Porém, no presente trabalho, pode ser visto, pela Figura 4.18, que a liga com 9 at.% Nb desenvolveu a fase $TiNb_2O_7$, enquanto que a liga com 10,5 at.% Nb não apresentou esta fase e a liga com 12 at.% Nb voltou a apresentar. Uma hipótese para isto é apresentada a seguir.

Como será mostrado mais adiante através das análises de MEV/EDS, na camada mais externa de TiO_2 não há presença significativa de Nb, este elemento se concentra em uma camada mais interna. Desta forma, para a formação de $TiNb_2O_7$, é necessária a difusão de quantidade suficiente de O^{2-} até esta camada mais interna, o que acontece na liga Nb9. Quando o teor de Nb é aumentado (liga Nb10), o número de defeitos na camada de TiO_2 é menor e a difusão de O^{2-} é mais lenta, não havendo condições (teores suficientemente altos de O^{2-} e Nb na mesma região) para a formação de $TiNb_2O_7$. Com o aumento do teor de Nb para 12 at.%, a concentração já está tão elevada que é estabelecida uma condição para a formação de $TiNb_2O_7$. Vale ressaltar que esta é apenas uma hipótese, e que análises mais profundas seriam necessárias para um entendimento melhor deste fenômeno.

Na Figura 4.20, são vistos os padrões de DRX da camada de óxido mais externa formada sobre as superfícies das ligas de diferentes composições oxidadas por 100 h a 1.000 °C. A partir da Figura 4.20, é possível observar que os padrões de DRX voltaram a identificar picos cristalinos das fases TiO_2 e $NiTiO_3$ após 100 h de oxidação a 1.000 °C em todas as ligas, além de 2 dos principais picos característicos da fase $TiNb_2O_7$ para as 3 ligas ternárias, com intensidades relativas muito baixas, podendo indicar uma baixa fração

volumétrica desta fase. Neste caso, foram analisadas apenas as camadas de óxido que se destacaram das superfícies das amostras, e se entra no mesmo fator da incerteza se há a presença da fase $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ e se há uma maior proporção da fase TiNb_2O_7 nas camadas mais internas. Como não há estudos disponíveis na literatura pesquisando ligas similares nesta faixa de temperatura, análises adicionais ainda são necessárias para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos.

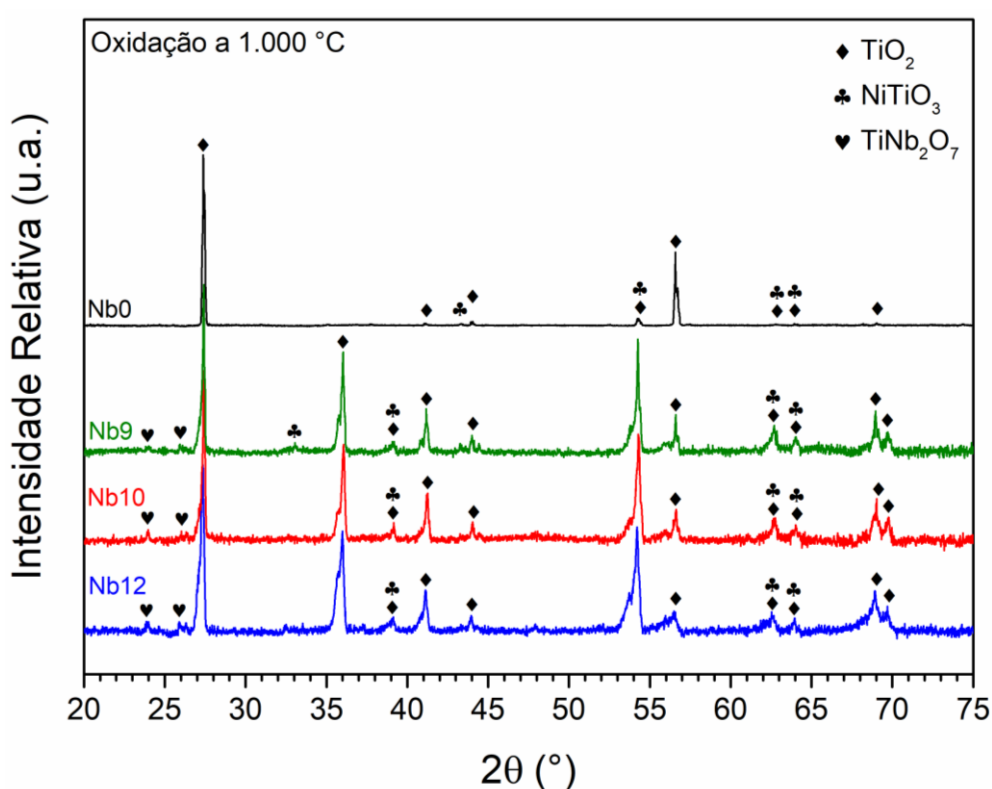


Figura 4.20 - Padrões de DRX da camada de óxido formada sobre a superfície das amostras após oxidação a 1.000 °C por 100 h. Obs.: Material analisado: Nb0 - superfície da camada espessa que se despreendeu da amostra; Nb9, Nb10 e Nb12 - pó do óxido destacado e triturado.

Como o DRX só identifica as fases em uma pequena profundidade abaixo da superfície, para melhor compreender a distribuição das fases presentes ao longo da camada de óxido, foi realizada uma observação e um mapeamento elementar da seção transversal das ligas oxidadas através de análises de MEV/EDS.

4.4.2 MEV/EDS após oxidação a 800 °C

Embora o mapeamento por EDS não seja preciso em análises quantitativas de elementos leves como o oxigênio, esta técnica se mostra muito útil na determinação de quantidades relativas de elementos como Ni, Ti e Nb, o que pode ajudar a identificar as fases presentes abaixo da superfície, além do limite de detecção do DRX. A Figura 4.21 é uma micrografia de MEV-BSE/EDS da liga Nb0 oxidada a 800 °C por 100 h.

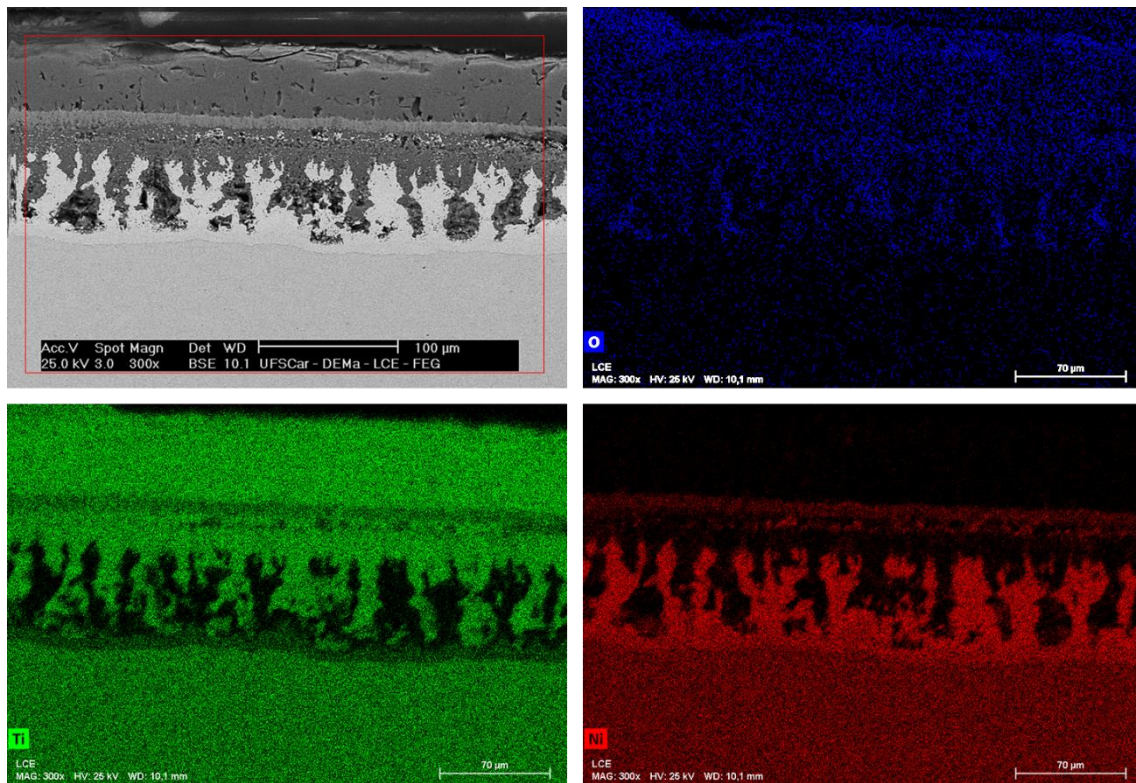


Figura 4.21 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti e O da liga Nb0 oxidada a 800 °C por 100 h.

A partir da análise conjunta deste mapeamento e dos padrões de DRX, as diferentes camadas podem ser identificadas como descrito a seguir:

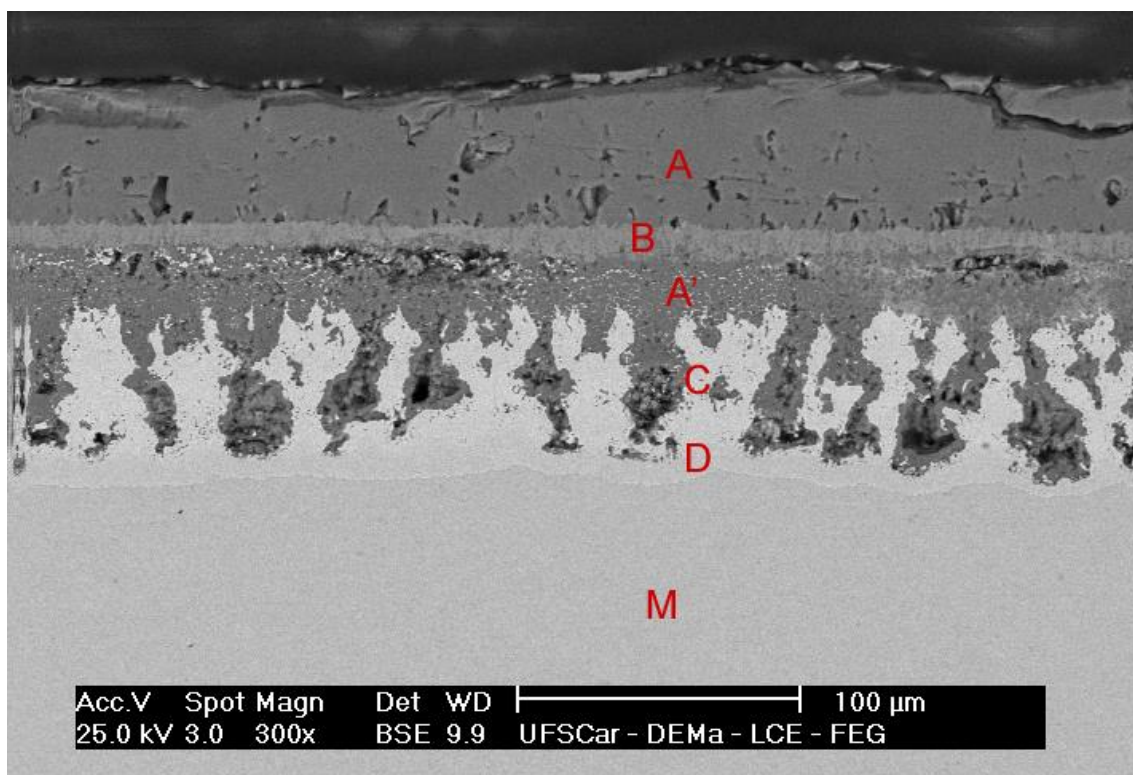


Figura 4.22 - Diferentes camadas da liga Nb0 oxidada a 800 °C por 100 h. A - TiO_2 ; B - NiTiO_3 ; A' - TiO_2 com a presença de partículas de Ni; C - Camada composta $\text{Ni}(\text{Ti})$; D - TiNi_3 ; M - *Bulk* metálico.

A região “A” é o TiO_2 , que foi identificado de forma muito intensa pelo DRX por ser a camada mais externa. O mapeamento por EDS mostra a grande concentração de Ti e a ausência de Ni nesta região. Abaixo dela, está a região “B”, identificada como NiTiO_3 , fase indexada pelo DRX e agora confirmada pelo EDS, dada a concentração de Ni e o sinal menos intenso do Ti nesta região. Em seguida, há a formação de uma espécie de sanduíche da fase NiTiO_3 com mais uma porção de TiO_2 (identificada como A' porque há a presença de algumas pequenas partículas ricas em Ni), antes de se adentrar na região composta de $\text{TiO}_2 + \text{Ni}(\text{Ti})$, a “C”. Nesta região, observa-se claramente a presença de camadas alternadas de TiO_2 (ricas em Ti com praticamente nada de Ni) e $\text{Ni}(\text{Ti})$ (ricas em Ni e praticamente isentas de Ti). A região “D” pode ser identificada como sendo TiNi_3 , dada a pequena presença de Ti e grande concentração de Ni. Abaixo desta fina camada “D”, está o *bulk* metálico (não oxidado) “M”. Este crescimento em multicamadas do óxido está de acordo com

a literatura, debatido na seção 2.3.1. Também pode ser observado na camada “A” mais externa a presença de muitos defeitos como poros e trincas, o que ajuda a explicar o fato da liga Nb0 ter apresentado um ganho de massa linear a partir de 24 h de oxidação a 800 °C.

A Figura 4.23 apresenta uma micrografia de MEV-BSE e o mapeamento elemental por EDS da liga Nb9 oxidada a 800 °C por 100 h. Na sequência, a Figura 4.24 ilustra as diferentes regiões da camada de óxido formada, identificadas através do DRX e do EDS.

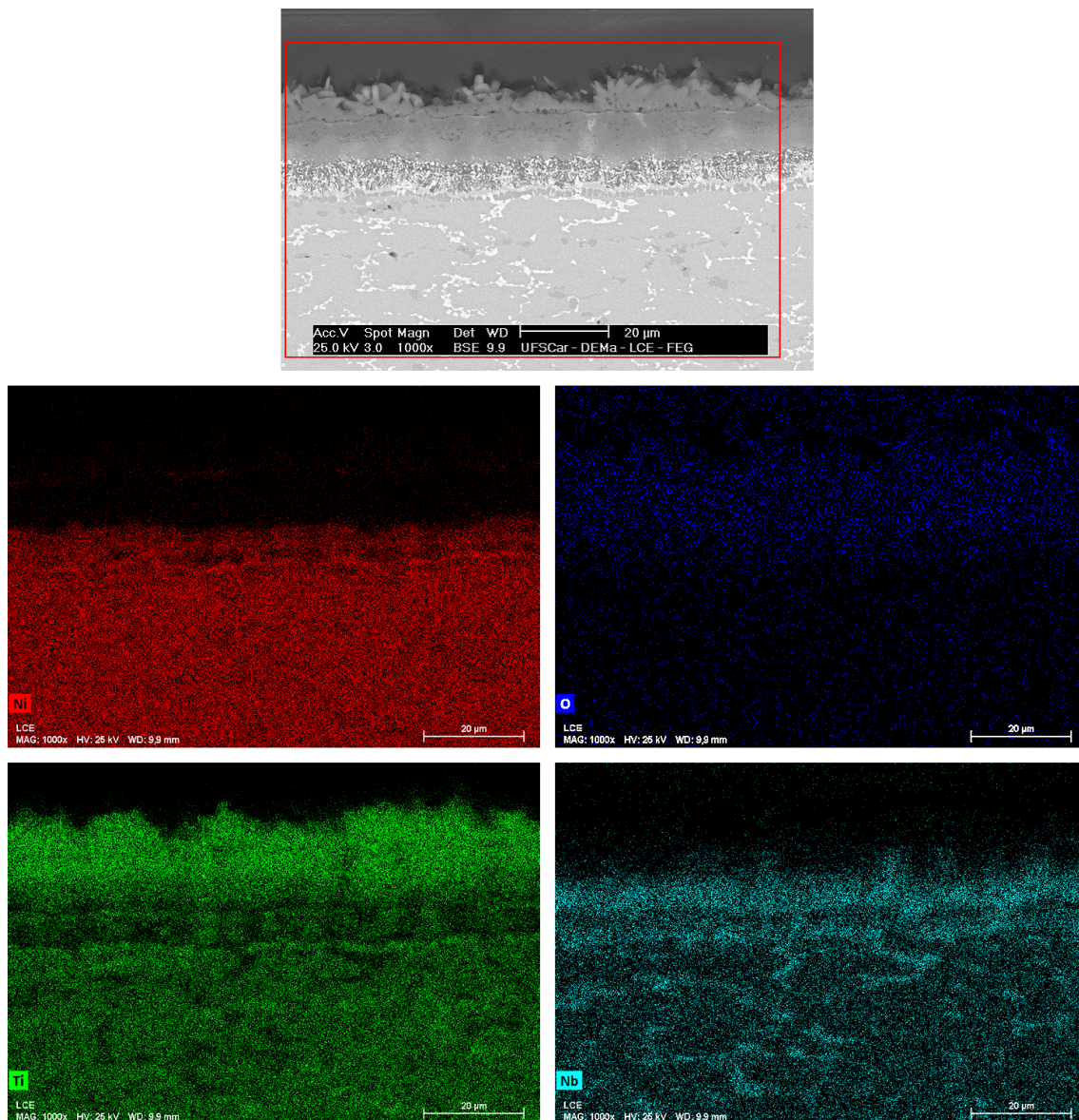


Figura 4.23 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb9 oxidada a 800 °C por 100 h.

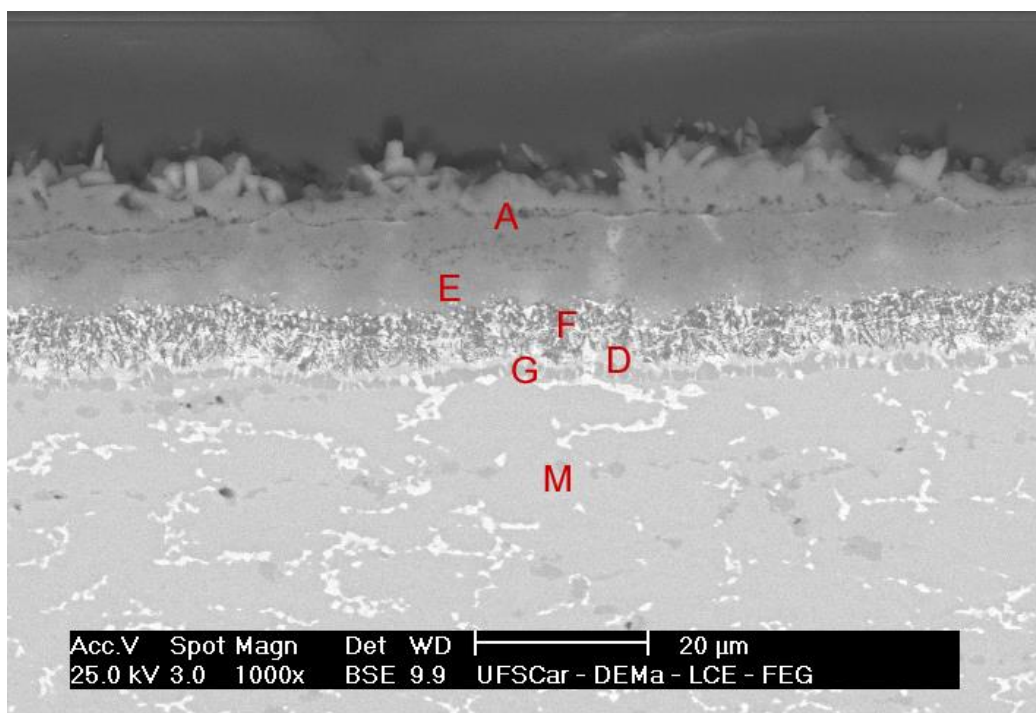


Figura 4.24 - Diferentes camadas da liga Nb9 oxidada a 800 °C por 100 h. A - TiO_2 ; E - TiO_2 com Nb em solução; F - Camada não estequiométrica rica em Ti, Ni e Nb; D - $(\text{Ti,Nb})\text{Ni}_3$; G - Camada não estequiométrica empobrecida em Ni; M - *Bulk* metálico.

Antes das diferentes regiões encontradas, o primeiro ponto a ser destacado é a grande diferença na espessura das camadas das ligas Nb0 e Nb9. Através do *software* ImageJ, a espessura estimada calculada da região afetada pela oxidação a 800 °C por 100 h na liga Nb0 foi $158,16 \pm 4,86 \mu\text{m}$, enquanto que para a liga Nb9 foi $28,45 \pm 1,86 \mu\text{m}$. Como foi visto nas curvas de análise termogravimétrica, o ganho de massa da liga Nb0 foi muito superior, e a espessura da camada é diretamente proporcional ao ganho de massa, o que explica essa diferença. Através dos dados, constatou-se que esta proporcionalidade foi seguida, dado que o ganho de massa da liga Nb0 foi 5,22 vezes maior e a espessura da camada foi 5,56 vezes mais alta quando comparada com a liga Nb9. Também é visto que a camada “A” mais externa aparenta ser bem mais compacta e menos defeituosa na liga Nb9 do que na liga Nb0.

A Tabela 4.4 apresenta as composições químicas obtidas por EDS das diferentes regiões vistas na Figura 4.24.

Tabela 4.4 - Composição química por EDS das diferentes regiões formadas após oxidação da liga Nb9 a 800 °C por 100 h.

Região	at.% Ti	at.% Ni	at.% Nb	at.% O
A	35,16	0,45	0,89	63,51
E	31,71	0,72	8,43	59,15
F	28,01	25,54	10,79	35,66
D	24,47	64,85	4,00	5,69
G	45,80	31,09	9,41	13,70

Também nesta liga, a região mais externa “A” é de TiO₂, como visto no EDS, já que Ti é o único elemento metálico presente em grandes proporções nesta região. Entre as regiões “A” e “E”, percebe-se uma diferença de coloração, sendo a região “E” mais clara devido à grande presença de Nb, vista pelo EDS. Ainda na região “E”, vê-se uma menor concentração de Ti em relação à “A”. Como não há grandes diferenças na visualização da estrutura das regiões “A” e “E”, a “E” pode ser identificada como sendo TiO₂ mesmo, porém, com grande quantidade de Nb em solução. A região “F” continua sendo rica em Nb, mas com menos Ti do que nas camadas superiores e mais enriquecida em Ni. Na sequência, está uma fina camada da região “D”, identificada como TiNi₃ na liga binária, e aqui identificada como (Ti,Nb)Ni₃, onde pode ser vista a alta concentração de Ni, e as baixas concentrações de Ti e Nb. A região “G” já apresenta aspecto parecido com o *bulk* metálico, e se mostra levemente enriquecida em Nb e Ti. A região “M” é o *bulk* metálico. Esta estrutura em multicamadas é semelhante à reportada por Zhao *et al.* (2007) [14], após oxidarem uma liga com 7 at.% Nb por 100 h a 800 °C. É interessante notar que ao analisar as regiões por ordem de profundidade abaixo da superfície, o teor atômico de O vai sendo reduzido até a camada “D”, e da “D” para a “G”, este valor sobe.

Um fato a ser notado é que a presença de Ni nas camadas mais externas é consideravelmente inferior na liga Nb9 do que na Nb0, o que é bastante benéfico para a aplicação desta liga como biomaterial, pois, como foi

discutido anteriormente, a liberação de Ni para o organismo apresenta efeitos adversos. Entretanto, vale ressaltar que este tipo de análise é apenas um indicativo, e ensaios de liberação de Ni deveriam ser conduzidos para certificar esta característica.

As ligas Nb10 e Nb12 apresentaram camada de óxido bastante similares à da liga Nb9, em termos de espessura ($31,81 \pm 3,45 \mu\text{m}$ para Nb10 e $27,55 \pm 2,65 \mu\text{m}$ para Nb12) e região multicamadas, o que indica mecanismos de oxidação semelhantes. As mesmas podem ser vistas nas Figuras 4.25 e 4.26, respectivamente.

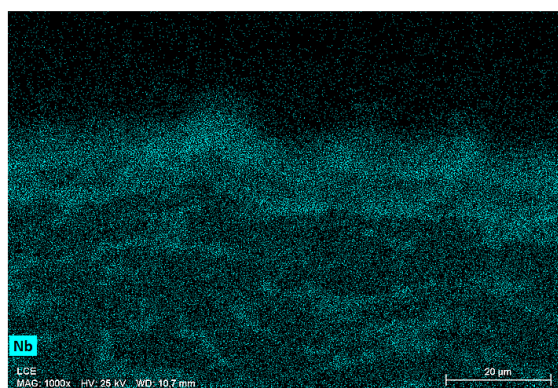
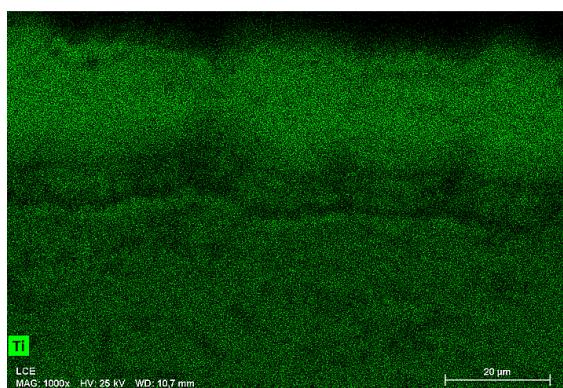
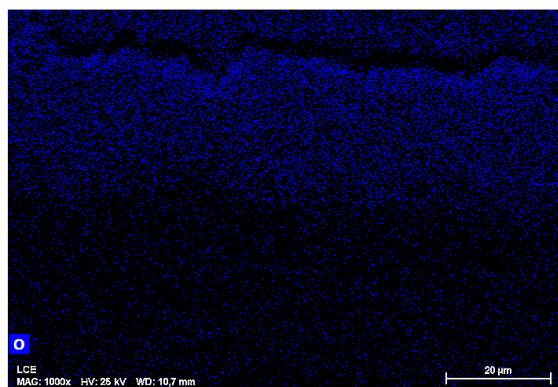
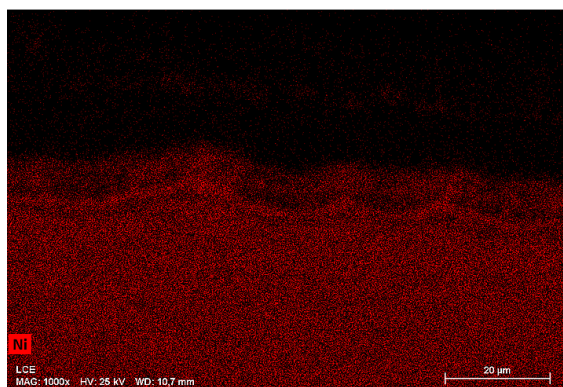
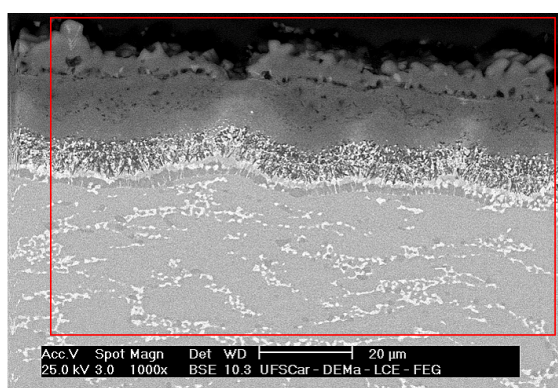


Figura 4.25 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb10 oxidada a 800 °C por 100 h.

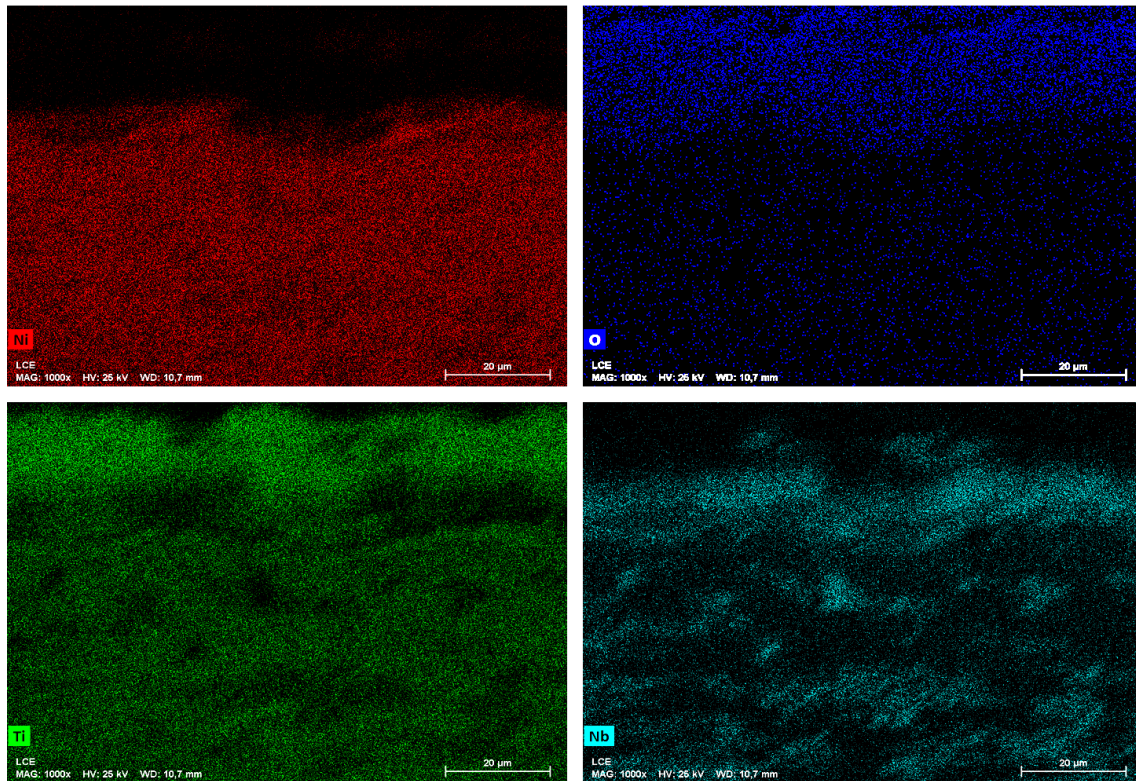
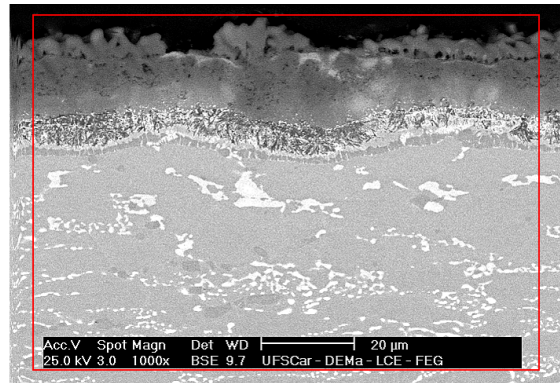


Figura 4.26 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb12 oxidada a 800 °C por 100 h.

A discussão sobre a camada é a mesma apresentada para a liga Nb9. Este fato é, ainda, suportado pelas curvas de ganho de massa nesta temperatura, que ficaram muito próximas.

4.4.3 MEV/EDS após oxidação a 900 °C

A Figura 4.27 mostra a região em multicamadas resultado de 100 h de oxidação a 900 °C da liga Nb0. Como reportado anteriormente, nesta condição, a liga sofreu destacamento da camada de óxido. Isto pode ser visto pela ausência da camada mais externa de TiO_2 na Figura 4.27, onde apenas um pequeno resquício no canto superior esquerdo é observado. Porém, como foi analisado o óxido destacado no DRX, e foram identificados picos de TiO_2 e NiTiO_3 , é possível concluir que a camada destacada era composta por estas duas fases, provavelmente na mesma estrutura sanduíche vista para a oxidação a 800 °C. Na Figura 4.27, vê-se claramente a região composta $\text{TiO}_2 + \text{Ni}(\text{Ti})$, que está bem mais espessa e mais bem definida do que na temperatura anterior. Abaixo desta região, está a fina camada de TiNi_3 , que aparenta não mudar de espessura com a temperatura, da mesma forma que ela não muda de espessura com o tempo, conforme discutido na seção 2.3.1.

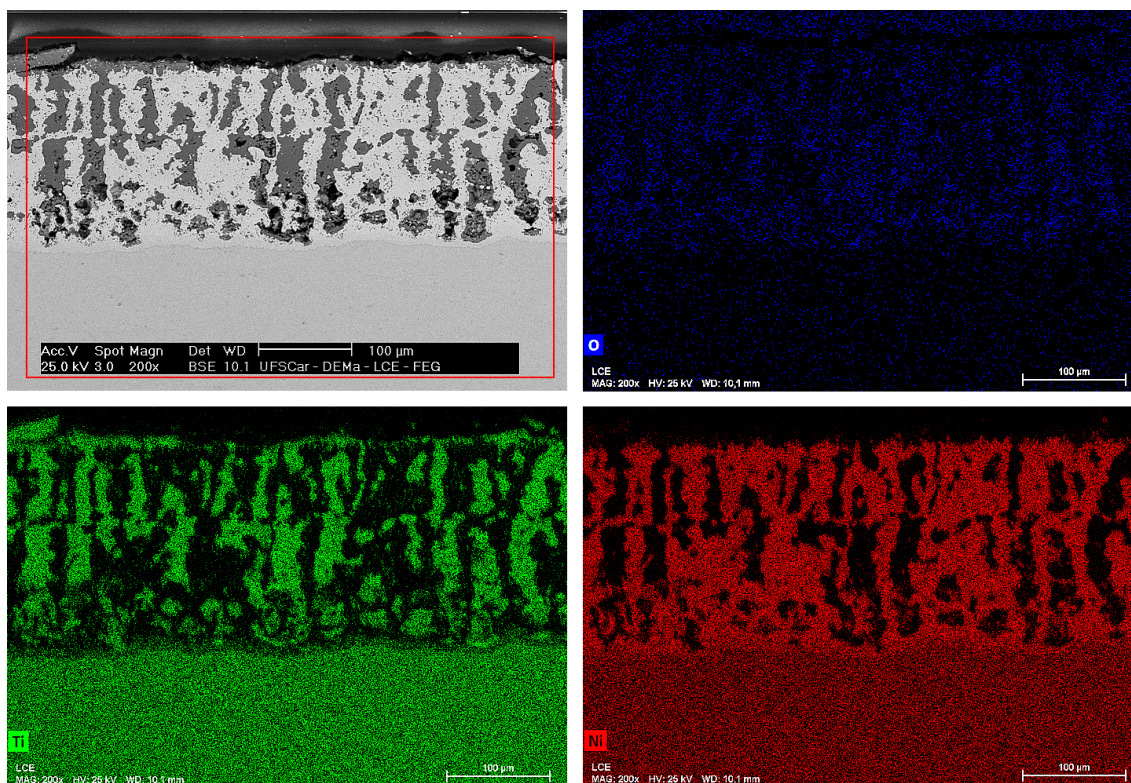


Figura 4.27 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti e O da liga Nb0 oxidada a 900 °C por 100 h.

A região em multicamadas da liga Nb12 após oxidação a 900 °C por 100 h é apresentada na Figura 4.28. Em seguida, a Figura 4.29 identifica as diferentes regiões vistas na camada.

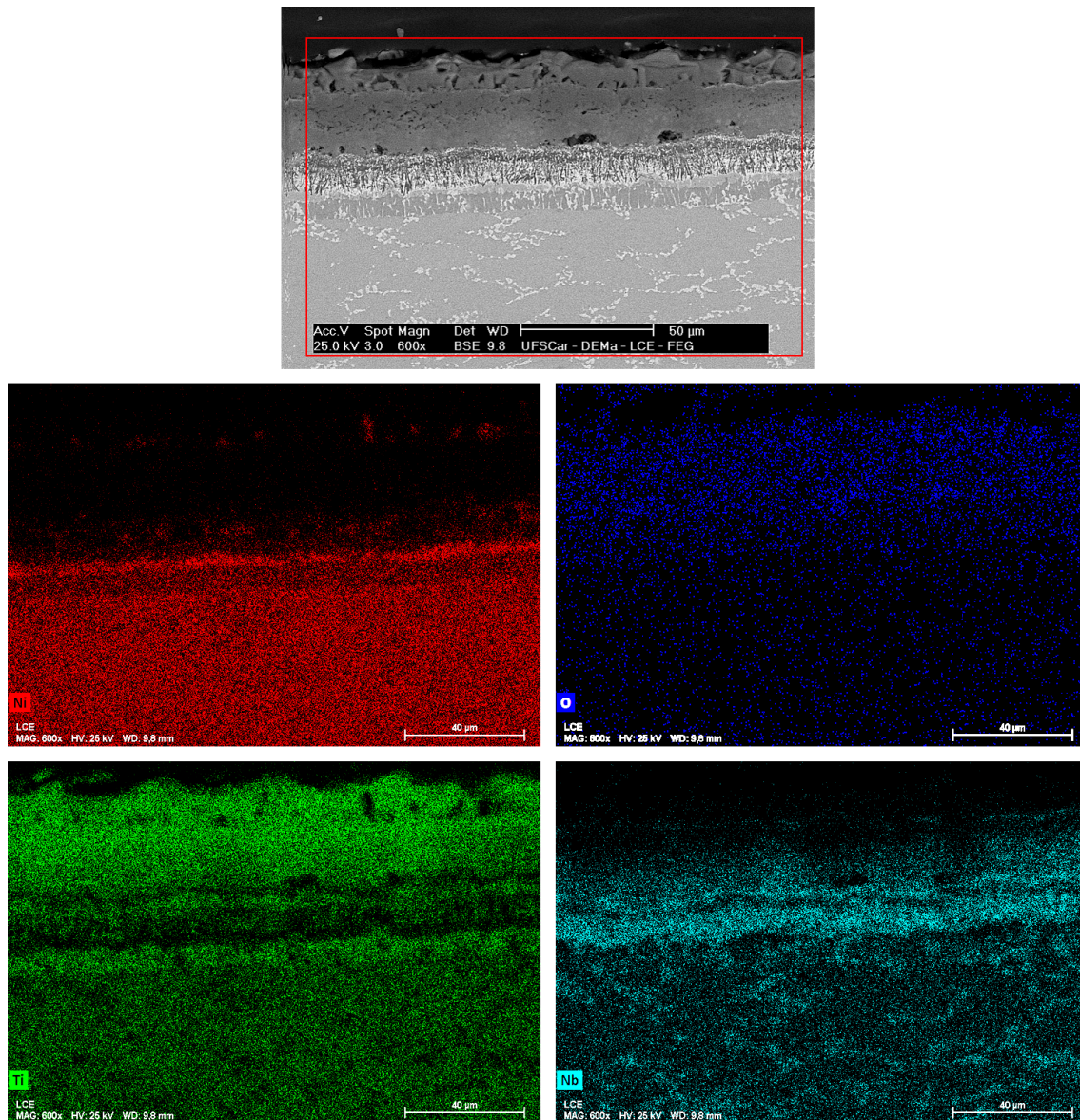


Figura 4.28 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb12 oxidada a 900 °C por 100 h.

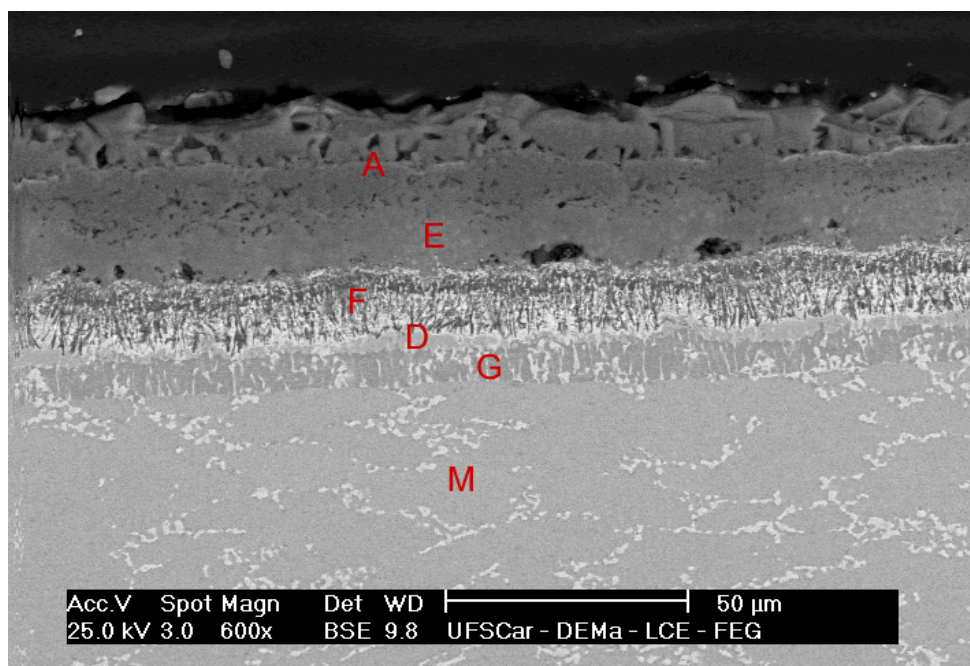


Figura 4.29 - Diferentes camadas da liga Nb12 oxidada a 900 °C por 100 h. A - TiO_2 ; E - TiO_2 com Nb em solução; F - Camada não estequiométrica rica em Ti, Ni e Nb; D - $(\text{Ti,Nb})\text{Ni}_3$; G - Camada não estequiométrica empobrecida em Ni; M - *Bulk* metálico.

Comparando as Figuras 4.24 e 4.29, é visto que, para as ligas NiTiNb, embora a espessura total da camada seja maior agora, a proporção entre as diferentes camadas aparenta ser a mesma, pois a imagem após oxidação a 900 °C é praticamente igual à após oxidação a 800 °C, com diferença apenas na escala da imagem. São vistas as mesmas regiões “A” (TiO_2), “E” (TiO_2 com bastante Nb em solução), “F” (Rica em Nb e com mais Ni e menos Ti que as camadas superiores), “D” [$(\text{Ti,Nb})\text{Ni}_3$], “G” (Enriquecida em Ti e Nb e empobrecida em Ni) e “M” (*bulk* metálico). É visto que no EDS da região “F”, há a presença de regiões com uma certa concentração de Ni, o que pode ser a fase $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ que foi identificada pelo DRX. Já nas regiões “E” e “G”, por serem ricas tanto em Ti quanto em Nb, podem estar presentes partículas da fase TiNb_2O_7 , também identificada pelo DRX.

Embora tenha seguido a mesma sequência de diferentes camadas, é possível notar que, na temperatura de 900 °C, as regiões ricas em Nb apresentam uma maior concentração deste elemento do que na liga oxidada a

800 °C. Também é observada uma maior quantidade de defeitos nas camadas mais externas. Além disso, são vistas regiões com grande concentração de Ni e empobrecidas em Ti na camada mais externa, próximo da superfície. Como para o TiO_2 , o crescimento acontece na interface metal/óxido, pois o O^{2-} é a espécie com mobilidade, estas regiões mais externas, provavelmente, foram formadas no início do processo de oxidação. Entretanto, no DRX, as únicas fases com Ni em sua composição identificadas foram o NiTiO_3 e o $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$, e como essas regiões enriquecidas em Ni são empobrecidas em Ti, é pouco provável que seja a fase $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$. A fase NiO não foi identificada pelo DRX, então não foi possível identificar qual fase está presente nestas regiões.

Mais uma vez, as 3 diferentes composições de ligas NiTiNb formaram camadas de óxido semelhantes. Tais camadas para as ligas Nb9 e Nb10 são mostradas nas Figuras 4.30 e 4.31, respectivamente. Como pode ser visto, a liga Nb9 (Figura 4.30) também apresentou estas regiões ricas em Ni na camada mais externa próximo da superfície. Já na liga Nb10 (Figura 4.31), isto não pode ser observado, pois na região que foi analisada por MEV/EDS, houve destacamento da camada mais externa de TiO_2 .

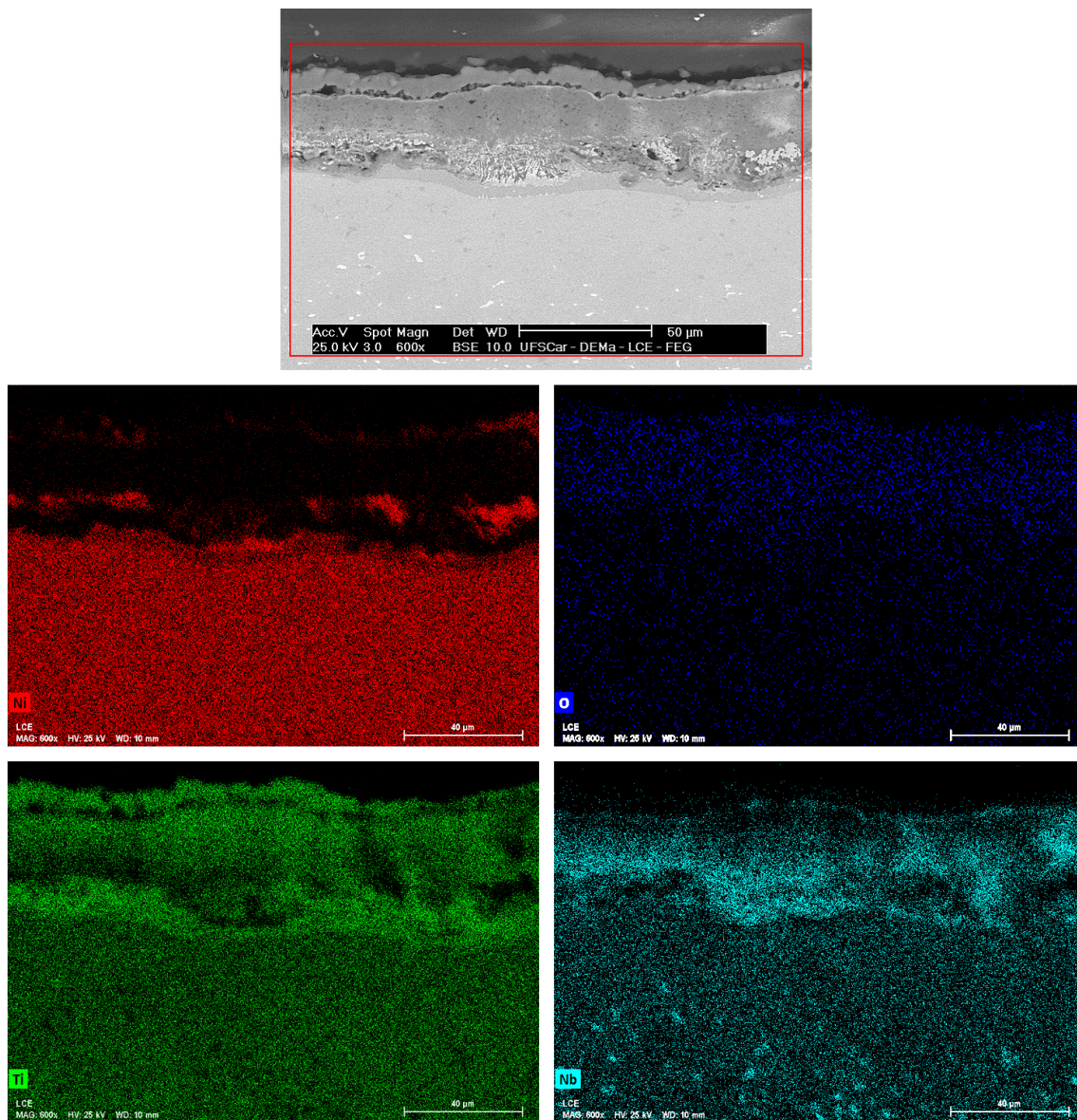


Figura 4.30 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb9 oxidada a 900 °C por 100 h.

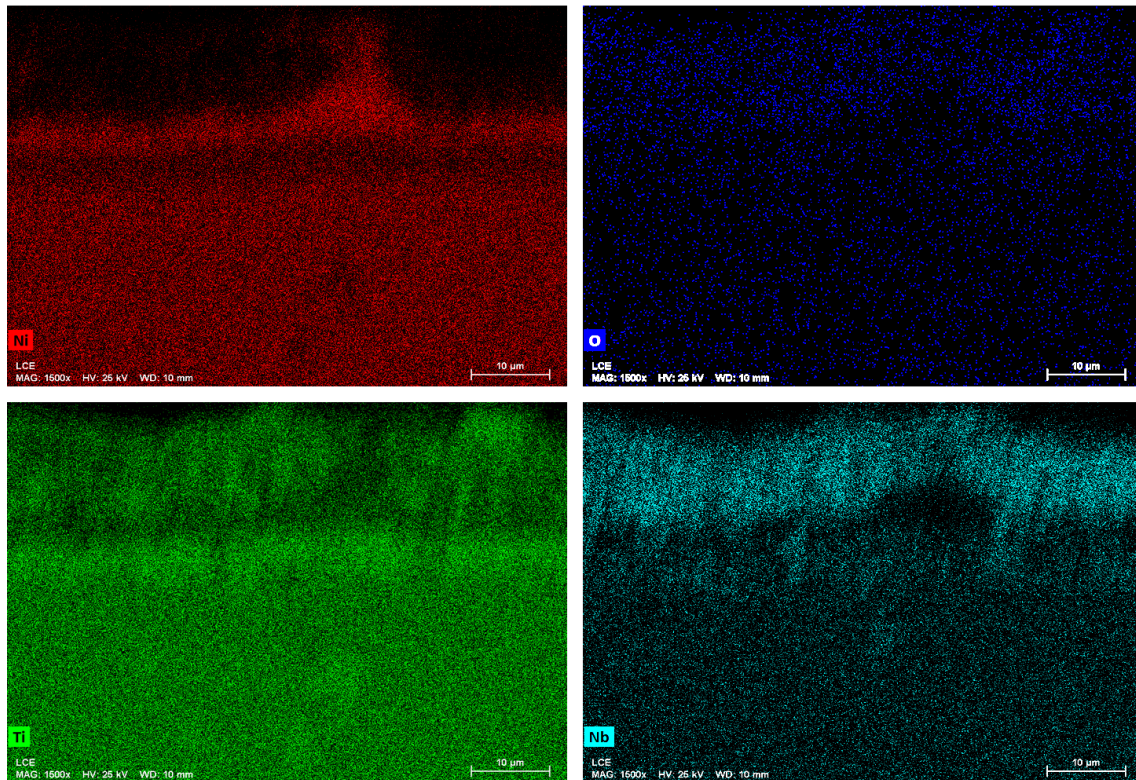
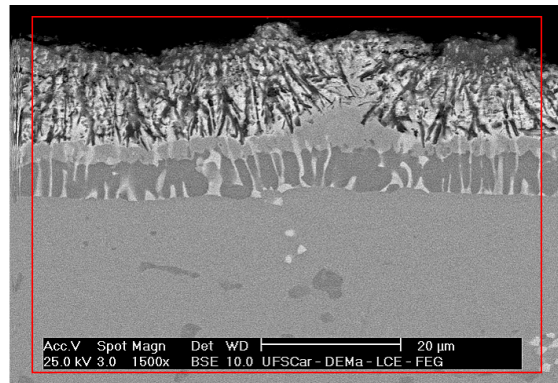


Figura 4.31 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb10 oxidada a 900 °C por 100 h.

4.4.4 MEV/EDS após oxidação a 1.000 °C

Na Figura 4.32, pode ser observada a camada de óxido da liga Nb0 oxidada durante 100 h a 1.000 °C. Nesta condição, a camada produto da oxidação tomou praticamente toda a amostra, não restando regiões que não foram afetadas pela oxidação, indicando a má resistência à oxidação desta liga a 1.000 °C. Também houve grande destacamento da camada mais externa de

TiO₂, por isso ela não aparece nas imagens de MEV. Apenas é observada a região composta TiO₂ + Ni(Ti), que se estendeu até o centro da amostra. Assim, também não foi observada a fina camada de TiNi₃, que se forma normalmente abaixo da camada composta.

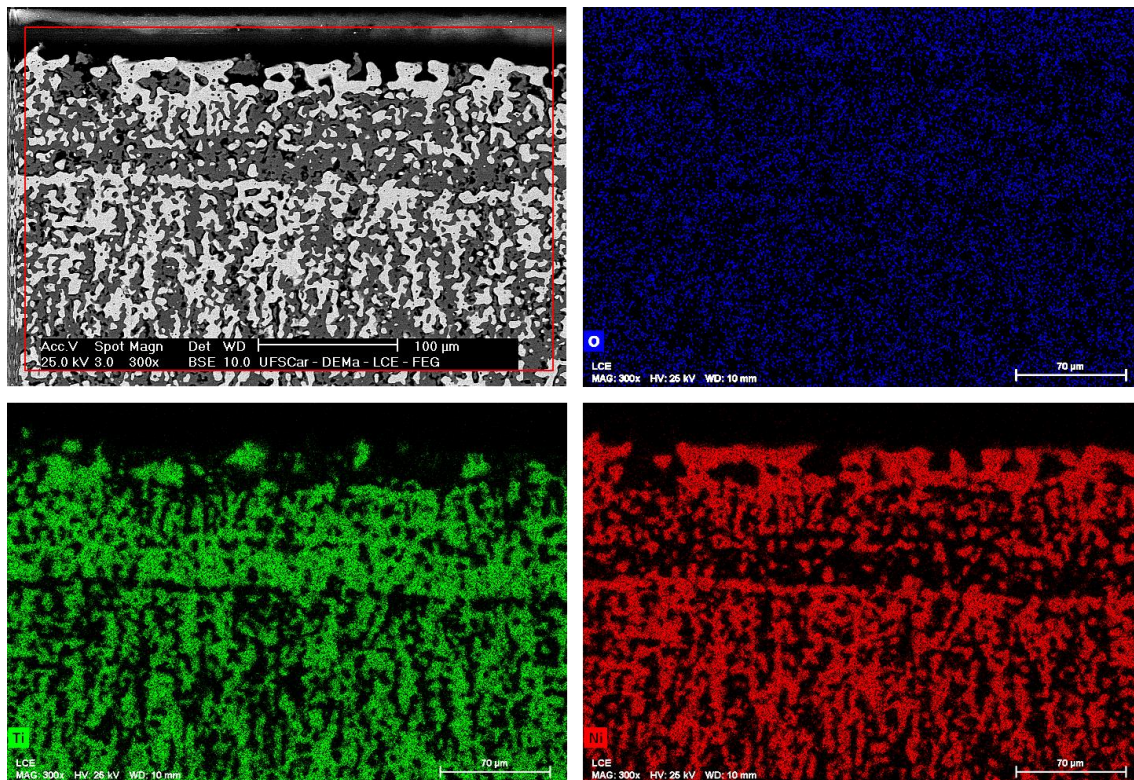


Figura 4.32 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti e O da liga Nb0 oxidada a 1.000 °C por 100 h.

Para ilustrar a camada de óxido formada após 100 h de oxidação a 1.000 °C das ligas NiTiNb, a Figura 4.33 traz uma micrografia da liga Nb9.

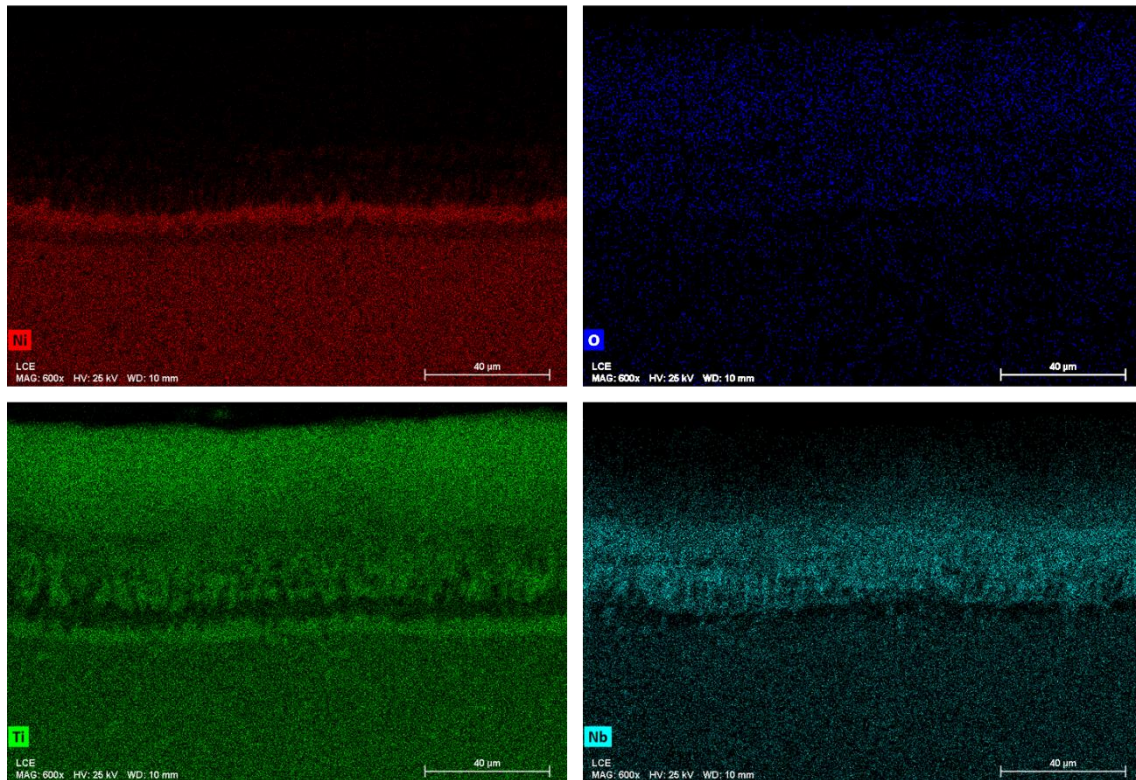
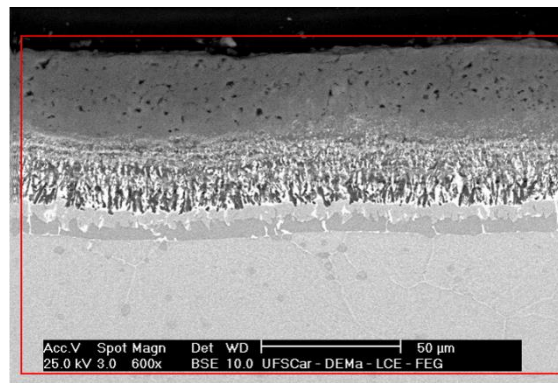


Figura 4.33 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb9 oxidada a 1.000 °C por 100 h.

Percebe-se que a liga segue a mesma estrutura em multicamadas apresentada nas temperaturas anteriores. É notado que a camada mais externa de TiO_2 apresenta uma grande quantidade de defeitos e não são mais vistas as regiões ricas em Ni próximo da superfície. Também é visto que a camada rica em Nb está com uma concentração bem mais homogênea deste elemento, enquanto que o *bulk* metálico abaixo da camada de óxido não apresenta mais as partículas de $\beta\text{-Nb}$ que fazem parte da microestrutura da liga e que continuaram aparecendo após oxidação a 800 °C e a 900 °C. Isto indica

que, por conta da elevada temperatura, os átomos de Nb se difundiram em larga escala para compor a camada de óxido. Para melhor ilustrar esse fenômeno, a Figura 4.34 traz uma comparação da camada produto de oxidação, bem como o *bulk* metálico adjacente, da liga Nb9 nas 3 temperaturas estudadas. Na Figura, é possível ver que a quantidade de partículas de β -Nb já havia sofrido uma redução passando de 800 °C para 900 °C.

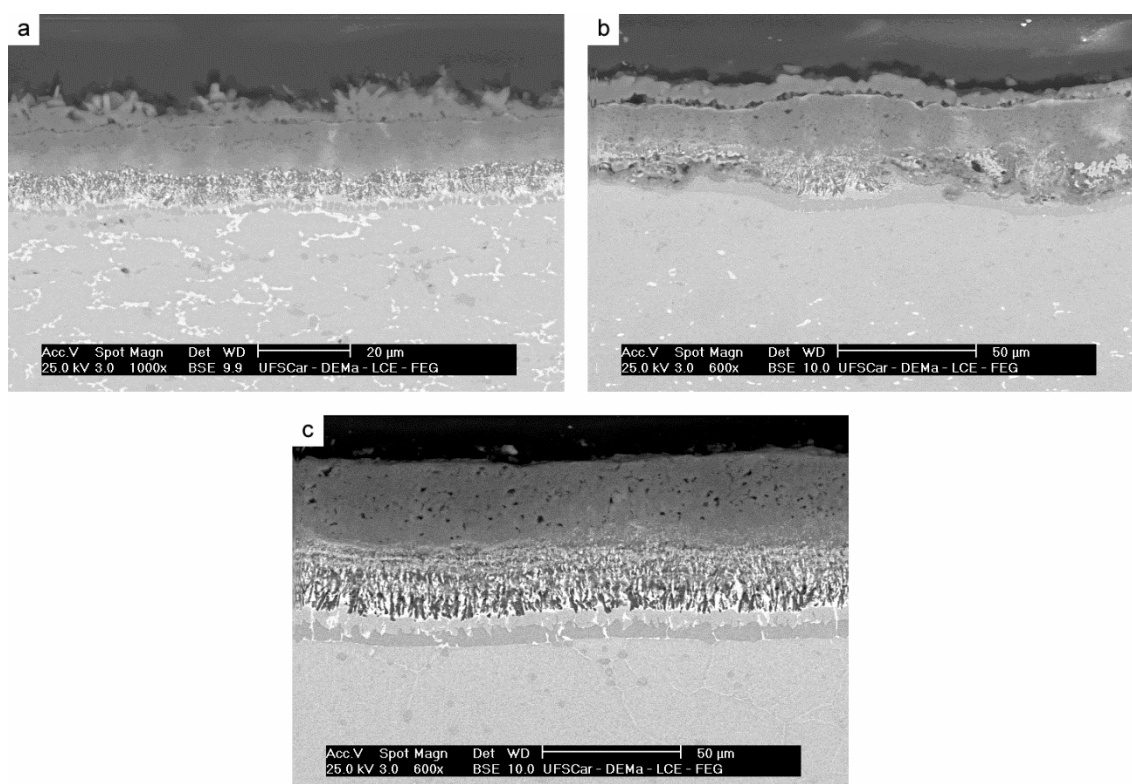


Figura 4.34 - Camada de óxido formada sobre a superfície da liga Nb9 oxidada por 100 h a (a) 800 °C, (b) 900 °C e (c) 1.000 °C.

Este comportamento de completa dissolução das partículas de β -Nb também foi observado nas ligas Nb10 e Nb12. As Figuras 4.35 e 4.36 mostram a camada de óxido formada nestas ligas após 100 h de oxidação a 1.000 °C, em conjunto com os mapeamentos elementares por EDS. É visto que em ambos os casos, a região analisada apresentou destacamento da camada mais externa de TiO_2 .

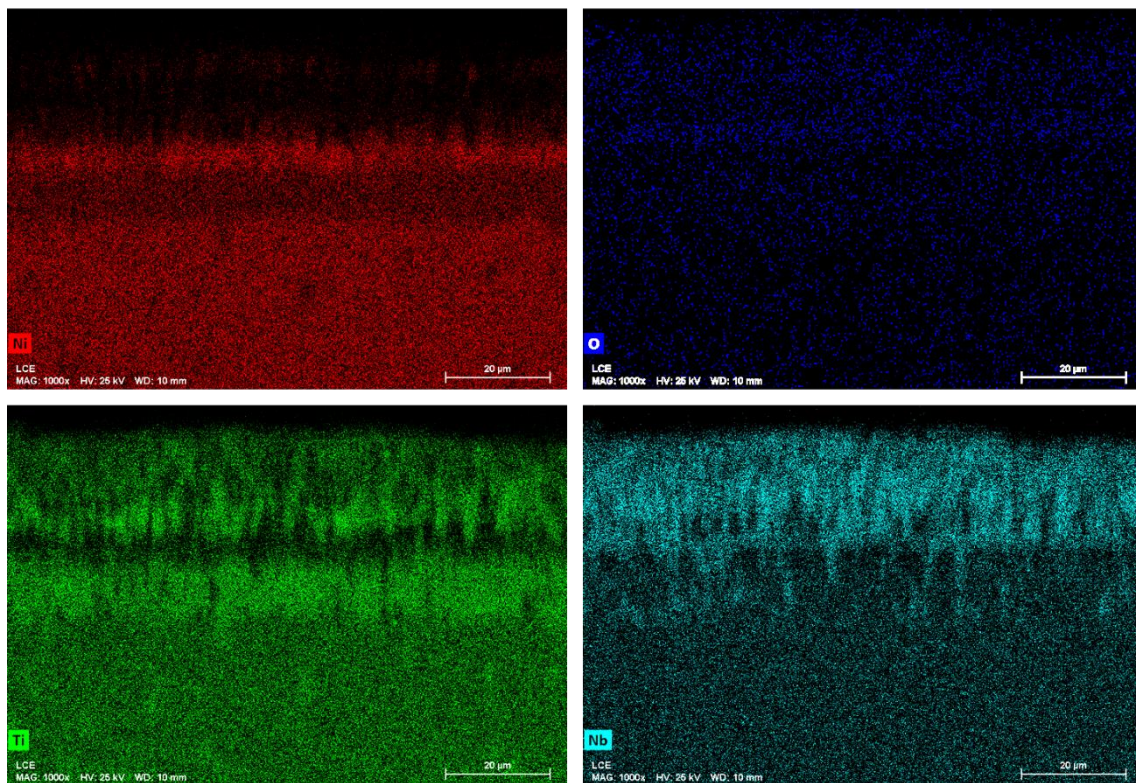
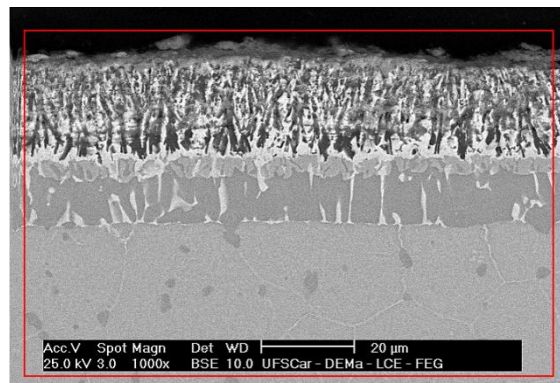


Figura 4.35 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb10 oxidada a 1.000 °C por 100 h.

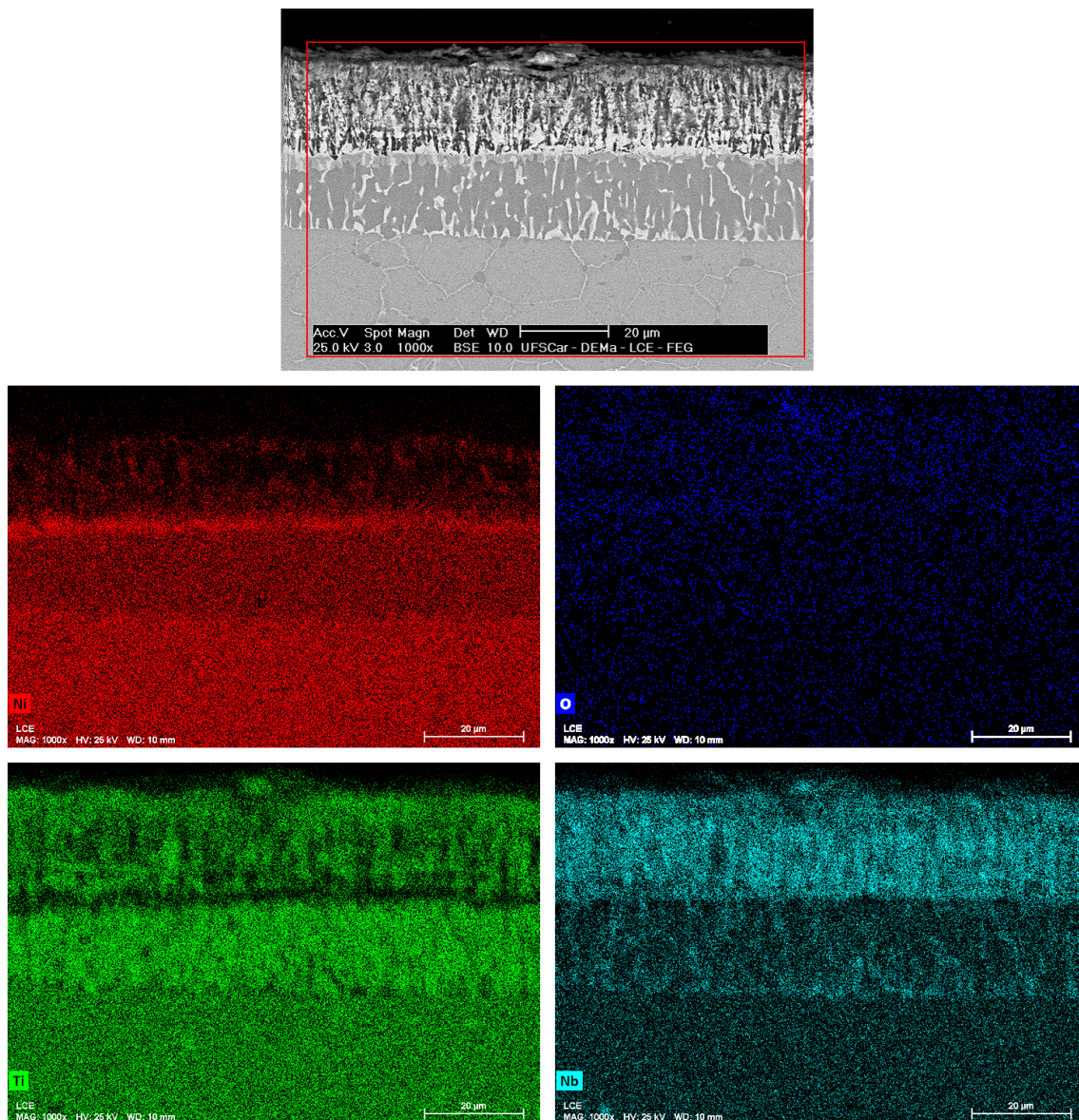


Figura 4.36 - Micrografia de MEV-BSE com mapeamento por EDS de Ni, Ti, Nb e O da liga Nb12 oxidada a 1.000 °C por 100 h.

4.5 Discussão geral sobre a influência da adição de Nb no comportamento de oxidação em temperaturas elevadas das ligas NiTi.

Embora seja escassa a literatura investigando a influência do Nb no comportamento de oxidação em temperaturas elevadas das ligas NiTi, há uma grande quantidade de estudos deste tipo sobre outras ligas a base de Ti, que também formam TiO_2 como principal produto da oxidação, sempre mostrando a

grande efetividade do Nb, a partir de teores tão baixos como 0,2 p% [58, 60, 61, 66–72].

Neste trabalho, foi observado que, nas ligas NiTi, há uma tendência de perda de proteção da camada de óxido após exposição a longos períodos de oxidação, o que está ligado à quebra da camada de TiO_2 por conta de a razão PB ser relativamente alta. Com adição de Nb, as ligas conseguiram manter o caráter parabólico (protetor) por maiores períodos de tempo e em maiores temperaturas. A explicação para esta melhor resistência ao destacamento está tanto na redução das taxas de oxidação quanto pela melhor adesão da camada após a adição de Nb [66, 73].

A adição de Nb reduziu drasticamente as taxas de oxidação. Este resultado foi visto tanto pela queda acentuada nas curvas de ganho de massa como pela espessura da camada de óxido significativamente menor. Este resultado está atribuído à alta quantidade de Nb em solução no TiO_2 (Regras de Hauffe). Como já destacado, o TiO_2 é um óxido com natureza semicondutora do tipo n, que tem como característica a deficiência de não-metal, ou seja, lacunas de ânions O^{2-} . Assim, esta é a espécie com maior mobilidade, que se transporta através da troca de ânions com lacunas. Desta forma, quanto maior a quantidade destes defeitos, maior a taxa de difusão e, conseqüentemente, a taxa de oxidação. O cátion do Ti é o Ti^{4+} , e o do Nb é o Nb^{5+} , com isso, quando Nb substitui Ti, a carga global do óxido aumenta em +1. Sabe-se que compostos iônicos precisam manter a eletroneutralidade de cargas, então para cada duas substituições de Ti por Nb (carga global +2), uma lacuna de O^{2-} é preenchida, contribuindo com -2 de carga e neutralizando o cristal. Com o preenchimento de lacunas, a mobilidade de O^{2-} diminui e este é o motivo para a redução na taxa de oxidação.

Também foi observado que os teores de Nb estudados são suficientemente altos para formar a fase TiNb_2O_7 , responsável por diminuir a resistência à oxidação, por conta do seu elevado volume, que resulta em quebra da camada. Em 900 °C, nas ligas Nb9 e Nb12, esta fase foi identificada, enquanto que não foi vista na liga Nb10. Isto pode explicar o fato da liga Nb10 ter apresentado o melhor desempenho após 100 h de oxidação a 900 °C.

5 CONCLUSÃO

A partir do que foi exposto ao longo do presente trabalho, as seguintes conclusões puderam ser alcançadas:

- A microestrutura da liga binária NiTi é composta majoritariamente por martensita B19', enquanto que, nas ligas ternárias NiTiNb, a fase NiTi está no estado austenítico B2 e há a presença de β -Nb.

- Durante os testes de oxidação, em todas as elevadas temperaturas estudadas, a adição de Nb reduziu o ganho de massa e a constante de velocidade das amostras significativamente.

- O principal fator que contribuiu para a melhoria na resistência à oxidação foi a substituição de Ti^{4+} por Nb^{5+} no TiO_2 , o que reduz a quantidade de defeitos e, conseqüentemente, a taxa de oxidação.

- Para todas as composições, o principal óxido formado foi o TiO_2 , mas também foi identificado $NiTiO_3$. Com a adição de Nb, a estrutura em multicamadas produto da oxidação se tornou mais complexa, com a presença de diferentes regiões ricas em Nb.

- Na oxidação a 800 °C, as três ligas ternárias analisadas apresentaram ganho de massa semelhante após 100 h de oxidação, indicando que, acima de 9 at.% Nb, o teor de Nb não aparenta ter mais influência sobre o comportamento de oxidação nesta temperatura.

- Nesta temperatura, as 3 ligas ternárias seguiram um comportamento parabólico ao longo de todo o ensaio de oxidação, enquanto que a liga binária apresentou este comportamento apenas até 24 h de exposição, assumindo velocidade linear em períodos de tempo superiores.

- Na oxidação a 900 °C, o ganho de massa após 100 h caiu com o aumento do teor de Nb de 9 at.% para 10,5 at.% e depois subiu com o aumento para 12 at.%.

- Em 900 °C, a fase $TiNb_2O_7$, prejudicial para a resistência à oxidação, foi identificada nas ligas Nb9 e Nb12, sendo este o fator apontado como responsável para o melhor desempenho da liga Nb10 nesta temperatura.

- A partir de 900 °C, houve destacamento considerável da camada de óxido para a liga NbO, enquanto que para as ligas ternárias, um destacamento de proporções significáveis só passou a ser observado em 1.000 °C.

- Em 900 °C e 1.000 °C, todas as ligas apresentaram comportamento parabólico de oxidação, havendo variação no mecanismo de oxidação após determinado período de tempo em alguns casos.

- A adição de Nb acarretou em uma diminuição na energia de ativação aparente, calculada através da equação de Arrhenius, o que indica uma menor sensibilidade de k_p à temperatura para estas ligas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Caracterizar o comportamento de oxidação em temperaturas elevadas das ligas NiTi com adição de Nb através de espectroscopia Raman *in situ*;

2. Realizar análises de DRX nas camadas com diferentes profundidades, através da remoção gradual dos produtos de oxidação;

3. Caracterizar mais profundamente a interface metal/óxido através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), realizada em amostras cuidadosamente preparadas por feixe de íon focalizado (FIB);

4. Analisar mais precisamente o comportamento de oxidação das ligas NiTi com adição de Nb nas primeiras horas de exposição, com o uso de analisador termogravimétrico com sistema de termobalança;

5. Estudar o comportamento de oxidação cíclica de ligas NiTi com adição de Nb.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BUEHLER, W. J.; GILFRICH, J. V.; WILEY, R. C. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi. **Journal of Applied Physics**. v. 34, n. 5, p. 1475–1477, 1963.
- [2] OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. 1ª ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [3] OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. **Progress in Materials Science**. v. 50, n. 5, p. 511–678, 2005.
- [4] SCHROEDER, T. A.; WAYMAN, C. M. Pseudoelastic effects in Cu-Zn single crystals. **Acta Metallurgica**. v. 27, n. 3, p. 405–417, 1979.
- [5] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [6] OTUBO, J. **Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- [7] ELAHINIA, M. H. *et al.* Manufacturing and processing of NiTi implants: A review, **Progress in Materials Science**. v. 57, n. 5, p. 911–946, 2012.
- [8] KAI, W. Y. *et al.* Formation mechanism of Ni₂Ti₄O_x in NITi shape memory alloy. **Materialia**. v. 5, 2019.
- [9] TORO, A. *et al.* Characterization of Non-Metallic Inclusions in Superelastic NiTi Tubes. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 18, n. 5–6, p. 448–458, 2009.
- [10] RAHIM, M. *et al.* Impurity levels and fatigue lives of pseudoelastic NiTi shape memory alloys. **Acta Materialia**. v. 61, n. 10, p. 3667–3686, 2013.
- [11] ROBERTSON, S. W.; PELTON, A. R.; RITCHIE, R. O. Mechanical fatigue and fracture of Nitinol. **International Materials Review**. v. 57, n. 1, p. 1–37, 2012.
- [12] STEEGMÜLLER, R. *et al.* Analysis of New Nitinol Ingot Qualities. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 23, n. 7, p. 2450–2456,

- 2014.
- [13] CRONEMBERGER, M. E. R. **Estudo da resistência à corrosão em ligas de memória de forma NiTiNb com diferentes teores de Nb**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
- [14] ZHAO, X. *et al.* High temperature oxidation behavior of NiTiNb intermetallic alloys. **Intermetallics**, v. 15, n. 8, p. 1105–1115, 2007.
- [15] FAN, Q. C. *et al.* Influence of Ni/Ti ratio and Nb addition on martensite transformation behavior of NiTiNb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 790, p. 1167–1176, 2019.
- [16] J. M. G. Lima, Relatório Técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio, 2010.
- [17] YOUNG, D. **High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals**. Cambridge: Elsevier Corrosion Series, 2016.
- [18] MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York, NY: Springer New York, 2010.
- [19] ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 2^a ed. New York: McGraw-Hill Education, 2012.
- [20] BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT F. S. **Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [21] JONES, D. **Principles and Prevention of Corrosion**. 2^a ed. Saddle River: Prentice Hall, 1996.
- [22] WAGNER, C. Diffusion and high temperature oxidation of metals. **Atom movements**, p. 153–173, 1951.
- [23] KHANNA, A. S. **Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion**. Delhi: ASM International, 2002.
- [24] KOFSTAD, P. Comment on the defect structure of α -Nb₂O₅. **Journal of Less-Common Metals**. v. 14, p. 153–156, 1968.
- [25] HAUFFE, K. **Oxidation of Metals**. Boston, MA: Springer US, 1995.
- [26] TANG, Z. Effect of Cr addition on oxidation behavior of Ti–48Al–2Ag alloys. **Intermetallics**, v. 11, n. 1, p. 1–8, 2003.

- [27] TANG, Z.; WANG, F.; WU, W. Effect of a sputtered TiAlCr coating on the oxidation resistance of TiAl intermetallic compound. **Oxidation of Metals**. v. 48, n. 5–6, p. 511–525, 1997.
- [28] BRADY, M. The role of Cr in promoting protective alumina scale formation by γ -based Ti-Al-Cr alloys — I. Compatibility with alumina and oxidation behavior in oxygen. **Acta Materialia**. v. 45, n. 6, p. 2357–2369, 1997.
- [29] KIM, B. G.; KIM, G. M.; KIM, C. J. Oxidation behavior of TiAl-X (X = Cr, V, Si, Mo or Nb) intermetallics at elevated temperature. **Scripta Metallurgica et Materialia**. v. 33, n. 7, p. 1117–1125, 1995.
- [30] GENTIL, V. **Corrosão**. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [31] MAHMUD, A. *et al.* Surface oxidation of NiTi and its effects on thermal and mechanical properties. **Intermetallics**. v. 103, p. 52–62, 2018.
- [32] MASSALSKI, T. B. *et al.* **Binary Alloy Phase Diagrams**. v. 2. Ohio: American Society for Metals, 1986.
- [33] CHU, C. L.; WU, S. K.; YEN, Y. C. Oxidation behavior of equiatomic TiNi alloy in high temperature air environment. **Materials Science and Engineering: A**. v. 216, n. 1–2, p. 193–200, 1996.
- [34] FIRSTOV, G. *et al.* Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. **Biomaterials**. v. 23, n. 24, p. 4863–4871, 2002.
- [35] WU, Z. *et al.* Surface oxidation of NiTi during thermal exposure in flowing argon environment. **Materials & Design**. v. 140, p. 123–133, 2018.
- [36] KAI, W. Y. *et al.* Formation mechanism of Ni₂Ti₄O in NiTi shape memory alloy. **Materialia**. v. 5, 2019.
- [37] OHTSU, N. *et al.* Pulsed anodization of NiTi alloy to form a biofunctional Ni-free oxide layer for corrosion protection and hydrophilicity. **Surface and Coatings Technology**. v. 412, 2021.
- [38] ŠEVČÍKOVÁ, J. *et al.* On the Ni-Ion release rate from surfaces of binary NiTi shape memory alloys. **Applied Surface Science**. v. 427, p. 434–443, 2018.
- [39] MCNAMARA, K. *et al.* Tantalum coating inhibits Ni-migration from titanium out-diffusion in NiTi shape memory biomedical alloy. **Applied Surface Science**. v. 535, 2021.

- [40] NAGARAJA, S. *et al.* Impact of nitinol stent surface processing on in-vivo nickel release and biological response. **Acta Biomaterialia**. v. 72, p. 424–433, 2018.
- [41] LIN, K. N.; WU, S. K. Oxidation Behavior of Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀ Shape-Memory Alloy in 700–1,000 °C Air. **Oxidation of Metals**. v. 71, n. 3–4, p. 187–200, 2009.
- [42] SMIALEK, J. L. *et al.* Oxide Scales Formed on NiTi and NiPtTi Shape Memory Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 43, n. 7, p. 2325–2341, 2012.
- [43] KIM, K. M. *et al.* High temperature oxidation behavior of Ti–Ni–Hf shape memory alloy. **Thermochimica Acta**. v. 583, p. 1–7, 2014.
- [44] SHI, H. *et al.* Site occupation of Nb atoms in ternary Ni–Ti–Nb shape memory alloys, **Acta Materialia**. v. 74, p. 85–95, 2014.
- [45] KUSAGAWA, M.; NAKAMURA, T.; ASADA, Y. Fundamental Deformation and Recovery Behaviors of Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloy. **JSME International Journal Series A**. v. 44, n. 1, p. 57–63, 2001.
- [46] PIAO, M. *et al.* Effects of Nb Addition on the Microstructure of Ti-Ni Alloys **Materials Transactions, JIM**. v. 33, n. 4, p. 337–345, 1992.
- [47] HE, X. M. *et al.* TiNiNb wide hysteresis shape memory alloy with low niobium content. **Materials Science and Engineering: A**. v. 371, n. 1–2, p. 193–197, 2004.
- [48] ZHAO, X. *et al.* Wide hysteresis NiTi(Nb) shape memory alloys with low Nb content (4.5at.%). **Materials Science and Engineering: A**. v. 438–440, p. 575–578, 2006.
- [49] SUN, M. *et al.* Influence of annealing temperature on microstructure and shape memory effect in austenite-martensite duplex Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ rolled sheets. **Materials Characterization**. v. 178, 2021.
- [50] LIU, S. *et al.* Compressive properties and microstructure evolution in NiTiNb alloy with mesh eutectic phase. **Materials Science and Engineering: A**. v. 801, 2021.
- [51] POLOZOV, I.; POPOVICH, A. Microstructure and Mechanical Properties of NiTi-Based Eutectic Shape Memory Alloy Produced via Selective Laser

- Melting In-Situ Alloying by N., **Materials**. v. 14, n. 10, 2021.
- [52] YANG, Z. W. *et al.* Microstructure evolution of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ shape memory alloy in high-temperature deformation. **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture**. v. 3, n. 4, p. 376–386, 2020.
- [53] LIU, S. *et al.* Strengthening mechanism and micropillar analysis of high-strength NiTi–Nb eutectic-type alloy prepared by laser powder bed fusion. **Composites Part B: Engineering**. v. 200, 2020.
- [54] SUN, M. *et al.* {111}<110> Orientation Induced Anisotropy of Shape Memory Effect in NiTiNb Pipe Joints. **Metals**. v. 10, n. 6, 2020.
- [55] FAN, Q. C. *et al.* Phase Transformation and Recovery Stress of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ Alloy During Constrained Heating and Cooling. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 51, n. 1, p. 390–399, 2020.
- [56] FAN, Q. C. *et al.* Influence of precipitation on phase transformation and mechanical properties of Ni-rich NiTiNb alloys. **Materials Characterization**. v. 154, p. 148–160, 2019.
- [57] PÉREZ, P.; HAANAPPEL, V. A. C.; STROOSNIJDER M. F. The Effect of Niobium on the Oxidation Behavior of Titanium in Ar/20% O₂ Atmospheres. **Oxidation of Metals**. v. 53, n. 5/6, p. 481–506, 2000.
- [58] CHEN, Y. S.; ROSA C. J. High-Temperature Oxidation of Ti-4.32 wt.% Nb Alloy. **Oxidation of Metals**. v. 14, p. 147–165, 1980.
- [59] YOSHIHARA, M.; MIURA, K. Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl. **Intermetallics**, v. 3, n. 5, p. 357–363, 1995.
- [60] JIANG, H. *et al.* Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti–(0–50 at.%)Al. **Scripta Materialia**. v. 46, n. 9, p. 639–643, 2002.
- [61] PARIDA, S. C. *et al.* High-Temperature Oxidation of β -NbTi Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 39, n. 9, p. 2020–2025, 2008.
- [62] XU, C. *et al.* Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450–750°C. **Materials Science and Engineering: A**. v. 371, n. 1–2, p. 45–50, 2004.
- [63] MUAN, A. Equilibrium Relations in the System NiO-TiO₂ in the

- Temperature Range 1300 to 1750 °C. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 75, n. 6, p. 1357–1360, 1992.
- [64] GORR, B. *et al.* Current Status of Research on the Oxidation Behavior of Refractory High Entropy Alloys. **Advanced Engineering Materials.** v. 23, n. 5, 2021.
- [65] GRIFFITH, K. J.; SENYSHYN, A.; GREY, C. P. Structural Stability from Crystallographic Shear in TiO₂–Nb₂O₅ Phases: Cation Ordering and Lithiation Behavior of TiNb₂₄O₆₂. **Inorganic Chemistry.** v. 56, n. 7, p. 4002–4010, 2017.
- [66] CUI, Y. *et al.* Effect of niobium addition on tensile properties and oxidation resistance of a titanium-based alloy. **Corrosion Science.** v. 180, 2021.
- [67] SHAABAN, A.; HAYASHI, S.; TAKEYAMA, M. A comparative study on the oxidation behaviours of a TiNb alloy in argon and oxygen atmospheres at 650 °C. **Corrosion Science.** v. 185, 2021.
- [68] ANIOŁEK, K. Structure and properties of titanium and the Ti-6Al-7Nb alloy after isothermal oxidation. **Surface Engineering.** v. 36, n. 8, p. 847–858, 2020.
- [69] PAN, Y. *et al.* Effect of Sn addition on the high-temperature oxidation behavior of high Nb-containing TiAl alloys. **Corrosion Science.** v. 166, 2020.
- [70] XU, J. Y. *et al.* Significant enhancement of high temperature oxidation resistance of pure titanium via minor addition of Nb and Si. **Corrosion Science.** v. 166, 2020.
- [71] SONG, Y. *et al.* Effect of Nb Content on Cyclic Oxidation Behavior of As-Cast Ti-1100 Alloys. **Materials.** v. 13, n. 5, 2020.
- [72] SONG, X. *et al.* Oxidation Behavior of NiTi-Al Based Alloy with Nb and Mo Additions. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.** v. 250, 2017.
- [73] LEYENS, C. Oxidation and Protection of Titanium Alloys and Titanium Aluminides. in **Titanium and Titanium Alloys.** Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.